

Exzitonengröße und -dynamik in (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren

Transiente Absorptions- und Photolumineszenzmessungen



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
CHRISTOPH MANN
aus Bad Königshofen i. Gr.

Würzburg 2015

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am _____

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am _____

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1 Herstellung und Aufreinigung	5
2.2 Struktur und Nomenklatur	7
2.3 Reziproker Raum	9
2.4 Elektronische Bandstruktur	11
2.5 Exzitonen	13
3 Zeitaufgelöste Spektroskopie	17
3.1 Nichtlineare Optik und Frequenzkonversion	17
3.2 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen	21
3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie	22
4 Experimentelles Vorgehen	27
4.1 Probenpräparation	27
4.1.1 Isolierung von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren	27
4.1.2 Herstellung der Gelatine-Filme	29
4.2 Der Kryostat	30
4.3 Das Femtosekunden-Lasersystem	33
4.3.1 Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems	33
4.3.2 Der regenerative Verstärker	34
4.3.3 Der optisch-parametrische Verstärker	36
4.4 Das Anrege-Abfrage-Experiments	37
4.4.1 Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments	37
4.4.2 Spektrale Interferenz	40
4.4.3 Strahlprofil und Fluenzbestimmung	40
4.5 Das Photolumineszenz-Experiment	42

4.6	Verbrauchsmaterial und Geräte	44
4.6.1	Verbrauchsmaterial	44
4.6.2	Geräte	45
5	Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs	47
5.1	Grundlagen	47
5.1.1	Phasenraumfüllmodell	48
5.1.2	Einfluss der Polarisierung von Anrege- und Abfrageimpuls	52
5.2	Diskussion der Ergebnisse	56
5.3	Literaturvergleich	62
5.3.1	Theoretische Bestimmung	62
5.3.2	Experimentelle Bestimmung	64
5.4	Fehlerdiskussion	68
5.4.1	Absorptionsquerschnitt	68
5.4.2	Fluenzbestimmung	69
5.5	Zusammenfassung	70
6	Temperaturabhängige PL- und TA-Messungen an (6,5)-SWNTs	71
6.1	Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren	72
6.2	Stationäre Photolumineszenz	74
6.2.1	Grundlagen und Stand der Forschung	75
6.2.2	Diskussion der Ergebnisse	78
6.3	Zeitaufgelöste Photolumineszenz	81
6.3.1	Grundlagen und Stand der Forschung	81
6.3.2	Diskussion der Ergebnisse	82
6.4	Spektral- und zeitaufgelöste Photolumineszenz	89
6.5	Transiente Absorption und Vergleich mit der Photolumineszenz	93
6.6	Zusammenfassung und Ausblick	98
7	Umgebungsabhängiges Sättigungsverhalten von (6,5)-SWNTs	101
8	Zusammenfassung	105
9	Summary	109
	Literaturverzeichnis	112
	Abbildungsverzeichnis	125
	Tabellenverzeichnis	127

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
APD	Lawinenphotodiode (<i>engl.</i> avalanche photodiode)
BBO	β -Bariumborat
CCD	ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>engl.</i> charge-coupled device)
CoMoCAT	Cobalt-Molybdän-Katalysator (<i>engl.</i> cobalt molybdenum catalyst)
CPA	Verstärkung gechirpter Impulse (<i>engl.</i> chirped pulse amplification)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> chemical vapor deposition)
cw	Dauerstrich (<i>engl.</i> continuous wave)
CWL	Zentralwellenlänge (<i>engl.</i> central wavelength)
DFG	Differenzfrequenzerzeugung (<i>engl.</i> difference frequency generation)
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DLCQ	diffusionslimitiertes Kontaktlöschen (<i>engl.</i> diffusion limited contact quenching)
DOC	Natriumdeoxycholat (<i>engl.</i> sodium deoxycholate)
EEA	Exziton-Exziton-Annihilation
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.</i> full width at half maximum)
GZB	Grundzustandsbleichen
HiPCO	Hochdruck-Abscheidung von Kohlenstoffmonoxid (<i>engl.</i> high pressure catalytic decomposition of carbon monoxide)
IC	interne Konversion (<i>engl.</i> internal conversion)
IR	infrarot
IRF	Gerätefunktion (<i>engl.</i> instrument response function)
ISC	Interkombination (<i>engl.</i> intersystem crossing)
JDOS	kombinierte Zustandsdichte (<i>engl.</i> joint density of states)
MWNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> multi-wall carbon nanotube)
OD	optische Dichte
OPA	optisch-parametrischer Verstärker (<i>engl.</i> optical parametric amplifier)

PA	Photoabsorption
PB	Photobleichen
PFO	poly(9,9-dioctylfluoren)
PL	Photolumineszenz
RegA	regenerativer Verstärker (<i>engl.</i> regenerative amplifier)
rms	quadratischer Mittelwert (<i>engl.</i> root mean square)
SC	Natriumcholat (<i>engl.</i> sodium cholate)
SCG	Weißlichterzeugung (<i>engl.</i> super continuum generation)
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfat (<i>engl.</i> sodium dodecylbenzenesulfonate)
SDS	Natriumdodecylsulfat (<i>engl.</i> sodium dodecyl sulfate)
SE	stimulierte Emission
SFG	Summenfrequenzerzeugung (<i>engl.</i> sum frequency generation)
SHG	Frequenzverdopplung (<i>engl.</i> second harmonic generation)
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> single-wall carbon nanotube)
TA	transiente Absorption
TCSPC	zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (<i>engl.</i> time-correlated single photon counting)
UV	ultraviolett
Vis	sichtbar (<i>engl.</i> visible)
w%	Gewichtsprozent (<i>engl.</i> weight)

1 Einleitung

„*There's Plenty of Room at the Bottom*“ - mit einer Rede diesen Titels legte Richard Feynman 1959 den Grundstein für die Nanotechnologie, ohne diesen Terminus in seinen Ausführungen überhaupt zu gebrauchen.¹ Dies war Norio Taniguchi vorbehalten, der die Nanotechnologie 1974 als die Veränderung von Materialien auf Atom- oder Molekülebene definierte.² Den technologischen Durchbruch ermöglichte jedoch erst das einige Jahre später entwickelte Rastertunnelmikroskop. Dessen Entwicklung markierte einen Meilenstein in der experimentellen Forschung, da nun zum ersten Mal die Möglichkeit gegeben war, Atome und Moleküle abzubilden.^{3,4} Seitdem hat sich die Nanowissenschaft rasant entwickelt und gilt mittlerweile als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts. Innerhalb dieses Forschungsgebiets nehmen die nanoskaligen Kohlenstoffallotrope Graphen, Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren eine herausragende Stellung ein, was sich nicht zuletzt in der Verleihung zweier Nobelpreise für die Entdeckung der beiden erstgenannten Modifikationen widerspiegelt.^{5,6}

Kohlenstoffnanoröhren besitzen neben ihren außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften - zu nennen sind hier unter anderem die hohe Zugfestigkeit, Elastizität und Wärmeleitfähigkeit - auch einzigartige elektronische und optische Eigenschaften, die sie für zahlreiche Anwendungen interessant machen. Mit dem sogenannten „*Carbon nanotube computer*“ - einem einfachen, auf halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren basierenden Computer - wurde kürzlich ein Durchbruch auf dem Gebiet der Nanoelektronik erzielt.⁷ Verglichen zu den herkömmlichen Siliciumtransistoren bieten Transistoren aus Kohlenstoffnanoröhren eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit bei niedrigerer Schaltenergie und gleichzeitig geringerem Platzbedarf.^{8,9}

Diese Arbeit fokussiert sich auf das photophysikalische Verhalten von Kohlenstoffnanoröhren, das von Exzitonen - das sind gebundene Elektronen-Loch-Paare - dominiert wird.¹⁰⁻¹² Ein tief greifendes Verständnis der exzitonischen Dynamik kann nicht nur wertvolle Einblicke in fundamentale photophysikalische Prozesse eindimensionaler Systeme liefern, sondern ist auch eine Grundvoraussetzung für den effizienten Einsatz von Kohlenstoffnanoröhren in verschiedenen optoelektronischen Anwendungsbereichen. Da verschiedene Prozesse in Kohlenstoffnanoröhren auf der Femtosekundenzeitskala ablaufen, benötigt man zu deren Un-

tersuchung Messverfahren mit entsprechender Zeitauflösung. Elektronische Geräte wie Photodioden oder Photoelektronenvervielfacher sind aufgrund ihrer begrenzten Zeitauflösung nicht geeignet. Stattdessen werden hierfür ultrakurze Laserimpulse herangezogen. Durch Kombination zweier Laserimpulse, von denen der erste Impuls zur Anregung des Systems dient, während der zweite Impuls den angeregten Zustand abfragt, wird eine Zeitauflösung erreicht, die allein durch die Impulslänge determiniert wird. Abgeleitet von der Herangehensweise wird diese Technik als Anrege-Abfrage- oder transiente Absorptionsspektroskopie bezeichnet, die in dieser Arbeit Experimente mit einer Zeitauflösung von bis zu 60 fs erlaubte.

Aufgebaut ist diese Dissertation wie folgt: Zu Beginn werden in Kapitel 2 elementare Grundlagen zu Kohlenstoffnanoröhren kurz dargelegt, was ebenso wie Kapitel 3, in dem die relevanten zeitaufgelösten Messmethoden vorgestellt sowie wichtige nichtlineare Prozesse erläutert werden, zum grundlegenden Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente beitragen soll. Auf das eigene experimentelle Vorgehen sowie die verwendeten Messaufbauten wird in Kapitel 4 näher eingegangen, bevor in den folgenden Kapiteln die durchgeführten Messungen vorgestellt und deren Ergebnisse diskutiert werden.

Kapitel 5 widmet sich der Exzitonengröße in (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren. Im Gegensatz zu Volumenhalbleitern, in denen exzitonische Zustände aufgrund der schwachen Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, während bei höheren Temperaturen eine Dissoziation in freie Elektronen und Löcher erfolgt, liegen Elektron und Loch in Kohlenstoffnanoröhren aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur auch bei Raumtemperatur gebunden vor.¹³ Der Bindungsabstand stellt dabei ein Maß für die Exzitonengröße dar. Diese verkörpert ein fundamentales photophysikalisches Charakteristikum von Kohlenstoffnanoröhren, ihre Bestimmung erfolgt durch transiente Absorptionsspektroskopie mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells. Ein verlässlicher Wert für die Exzitonengröße erleichtert das Verständnis zahlreicher optischer Eigenschaften, wie beispielsweise der Oszillatorstärke, der strahlenden Lebensdauer und der exzitonischen Bindungsenergie.^{14,15}

Kapitel 6 befasst sich mit der Lebensdauer der Exzitonen und ihrer Dynamik im angeregten Zustand. Die Quantenausbeute der Photolumineszenz von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren beträgt typischerweise um 1%.¹⁶ Teilweise wird dieser niedrige Wert mit diffusionslimitiertem Löschen der mobilen Exzitonen an Defektstellen begründet, die während der Herstellung oder der Probenpräparation eingeführt werden können.¹⁷ Daneben geht man aber auch davon aus, dass das komplexe Zusammenspiel verschiedener exzitonischer Zustände eine Rolle spielt.¹⁸ Um Informationen über diese Dynamik zu gewinnen, wurden Messungen zur stationären und zeitaufgelösten Photolumineszenz sowie zur transienten Absorption tem-

peraturabhängig durchgeführt. Mit den Ergebnissen wurden gängige Modelle, die in der Literatur zur Interpretation des Photolumineszenz-Zerfalls dienen, auf ihre Plausibilität hin überprüft.

Diffusionslimitiertes Löschen von Exzitonen kann nicht nur durch Defektstellen verursacht werden, sondern auch durch andere Exzitonen. Dieser Prozess scheint limitierend für die Signalintensität der transienten Absorption zu sein. Aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen erfahren eindimensionale Systeme wie Kohlenstoffnanoröhren eine starke Beeinflussung durch die Umgebung, die durch verschiedene Lösungs- bzw. Dispersionsmittel variiert werden kann. Inwieweit sich dies auf das Sättigungsverhalten der transienten Absorption von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren auswirkt, wird in Kapitel 7 untersucht.

In den Kapiteln 8 und 9 findet sich schließlich eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse in deutscher und englischer Sprache.

2 Kohlenstoffnanoröhren

Zum besseren Verständnis der folgenden Problematik erscheint es zunächst sinnvoll, auf einige grundlegende physikalische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren einzugehen sowie verschiedene Begrifflichkeiten einzuführen. Da bereits in zahlreichen Arbeiten¹⁹⁻²¹ die unterschiedlichen Aspekte dieser Thematik ausführlich dargelegt wurden, erfolgt an dieser Stelle nur eine kurze Zusammenfassung der wesentlichen Inhalte. Weiterhin beschränkt sich dieses Kapitel im Allgemeinen auf einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* single-wall carbon nanotube, SWNT) und im Speziellen auf halbleitende (6,5)-SWNTs, die in dieser Arbeit ausschließlich untersucht wurden. Zur Theorie der mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* multi-wall carbon nanotube, MWNT) sei ebenso wie zu den metallischen SWNTs auf die Literatur verwiesen.^{19,22} Sofern nicht anders vermerkt, beruhen die Ausführungen zur Struktur und Nomenklatur, zum reziproken Raum und zur elektronischen Bandstruktur (s. Kap. 2.2 - 2.4) auf einem Textbuch von Saito,²³ während ein Buchkapitel von Hertel¹³ sowie ein Übersichtsartikel von Dresselhaus¹² als Quelle für die Abhandlung zu Exzitonen in Kapitel 2.5 dienen. Für allgemeine festkörperphysikalische Grundlagen wurde ein Textbuch von Kopitzki und Herzog zu Rate gezogen.²⁴ Zu Beginn werden in Kapitel 2.1 verschiedene Herstellungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt.

2.1 Herstellung und Aufreinigung

Seit vor mehr als 20 Jahren erstmals Kohlenstoffnanoröhren im Labor synthetisiert wurden, haben sich drei grundlegende Verfahrensprinzipien zu deren Herstellung etabliert: Das Lichtbogenverfahren, die Laserablation und die chemische Gasphasenabscheidung. Den beiden erstgenannten Verfahren ist gemeinsam, dass als Kohlenstoffquelle Graphit dient, welcher unter Schutzgasatmosphäre, hohen Temperaturen und Unterdruck verdampft wird. Während beim Lichtbogenverfahren die Sublimation durch Bogenentladung zwischen einer Graphitelektrode und einer Anode, die aus einem Graphit-Metallkatalysator-Komposit besteht, erfolgt, wird bei der Laserablation die Oberfläche einer Metall-Graphit-Platte durch kurzgepulstes Laserlicht hoher Leistung verdampft. Der gasförmige Kohlenstoff scheidet

sich bei beiden Verfahren an Katalysatorpartikeln ab. Die kommerzielle Bedeutung der beiden Prozesse ist jedoch relativ gering; zwar weisen die mittels Laserablation hergestellten Nanoröhren nur wenig Defekte und eine enge Durchmesser-Verteilung auf, jedoch sprechen der hohe Energieverbrauch und eine sehr geringe Ausbringungsmenge gegen dieses Verfahren. Obwohl im Vergleich zur Laserablation die Ausbeute beim Lichtbogenverfahren deutlich höher liegt, kann auch dieses Verfahren nicht mit der chemischen Gasphasenabscheidung konkurrieren, wenn es darum geht, kostengünstig größere Mengen an Nanoröhren herzustellen.^{25,26}

Die chemische Gasphasenabscheidung ist das derzeit wohl wichtigste Verfahren zur Herstellung von SWNTs. Als Kohlenstoffquelle dienen hierbei Kohlenwasserstoffe oder Kohlenstoffmonoxid, welche in einem auf 500 °C bis 1200 °C geheizten Reaktionsraum eingeleitet werden, wobei sich elementarer Kohlenstoff an einem festen Katalysator-Trägersubstrat abscheidet. Ausgehend von diesen Katalysatorpartikeln wachsen die Röhren analog dem Lichtbogenverfahren und der Laserablation. Zwei der wichtigsten CVD-Prozesse sind das HiPCO- und das CoMoCAT-Verfahren. Als Kohlenstoffquelle dient jeweils Kohlenstoffmonoxid, welches bei einem Druck zwischen 1 bar und 10 bar und einer Temperatur im Bereich von 700 °C bis 950 °C gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht in Kohlenstoffdioxid und elementarem Kohlenstoff disproportioniert. Beim HiPCO-Prozess wird ein auf Eisenpentacarbonyl basierender Katalysator verwendet; die resultierenden Kohlenstoffnanoröhren besitzen einen Durchmesser zwischen 1.0 nm und 1.4 nm bei einer Länge um 1 μm .²⁷ Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete SWNT-Rohmaterial wird ausschließlich nach dem CoMoCAT-Prozess hergestellt. In Anwesenheit eines entsprechenden Katalysatorgemischs aus Cobalt und Molybdän werden bei entsprechenden Reaktionsbedingungen nach Angaben des Herstellers *SouthWest NanoTechnologies* Nanoröhren mit einem Durchmesser zwischen 0.7 nm und 0.9 nm erhalten. Der Anteil an (6,5)-Röhren beträgt dabei mehr als 50 % bei einem Kohlenstoffgehalt von über 90 %.²⁸

Abhängig vom Herstellungsverfahren weisen die Kohlenstoffnanoröhren noch zahlreiche Verunreinigungen wie Katalysatorpartikel, amorphen Kohlenstoff oder fragmentierte Polyaromaten auf. Eine entsprechende Nachbehandlung zur Entfernung dieser Verunreinigungen ist daher zwingend erforderlich. Metallische Katalysatorreste können durch den Einsatz verschiedener Mineralsäuren entfernt werden, wobei stark oxidierende Säuren zum Einbau sauerstoffhaltiger Gruppen auf der Röhrenoberfläche führen können. Kohlenstoffhaltige Verunreinigungen können aufgrund ihrer höheren Reaktivität im Vergleich zu Nanoröhren oxidativ entfernt werden.²⁹

2.2 Struktur und Nomenklatur

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren können formal als aufgerollte Graphenebene betrachtet werden, welche durch die beiden Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beschrieben wird. Diese spannen die primitive Einheitszelle der wabenförmigen Graphenstruktur auf. Die Gitterkonstante a der Graphenschicht und damit der Betrag der beiden Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ergibt sich aus dem Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsabstand von 0.144 nm und geometrischen Überlegungen:²³

$$a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3} \cdot 0.144 \text{ nm} = 0.249 \text{ nm} \quad (2.1)$$

In einem x-y-Koordinatensystem werden die beiden Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 wie folgt dargestellt:²³

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a \\ \vec{a}_2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a \end{aligned} \quad (2.2)$$

Je nach Durchmesser und Orientierung der Graphenschicht entstehen beim Aufrollen einer Graphenebene eine Vielzahl von unterschiedlichen Röhrentypen. Um diese eindeutig klassifizieren zu können, bedient man sich einer von Dresselhaus eingeführten Nomenklatur. Durch Linearkombination von Vielfachen der beiden Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 wird der chirale Aufrollvektor \vec{C} definiert:²³

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad n \geq m \quad (n, m \in \mathbb{N}_0) \quad (2.3)$$

Die Benennung der Röhren erfolgt dabei nach dem (n, m) -Schema. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wird die Graphenschicht entlang des chiralen Vektors \vec{C} aufgerollt, der daher auch dem Umfang der Nanoröhre entspricht. Für den Durchmesser d der Röhre ergibt sich folglich:²³

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2.4)$$

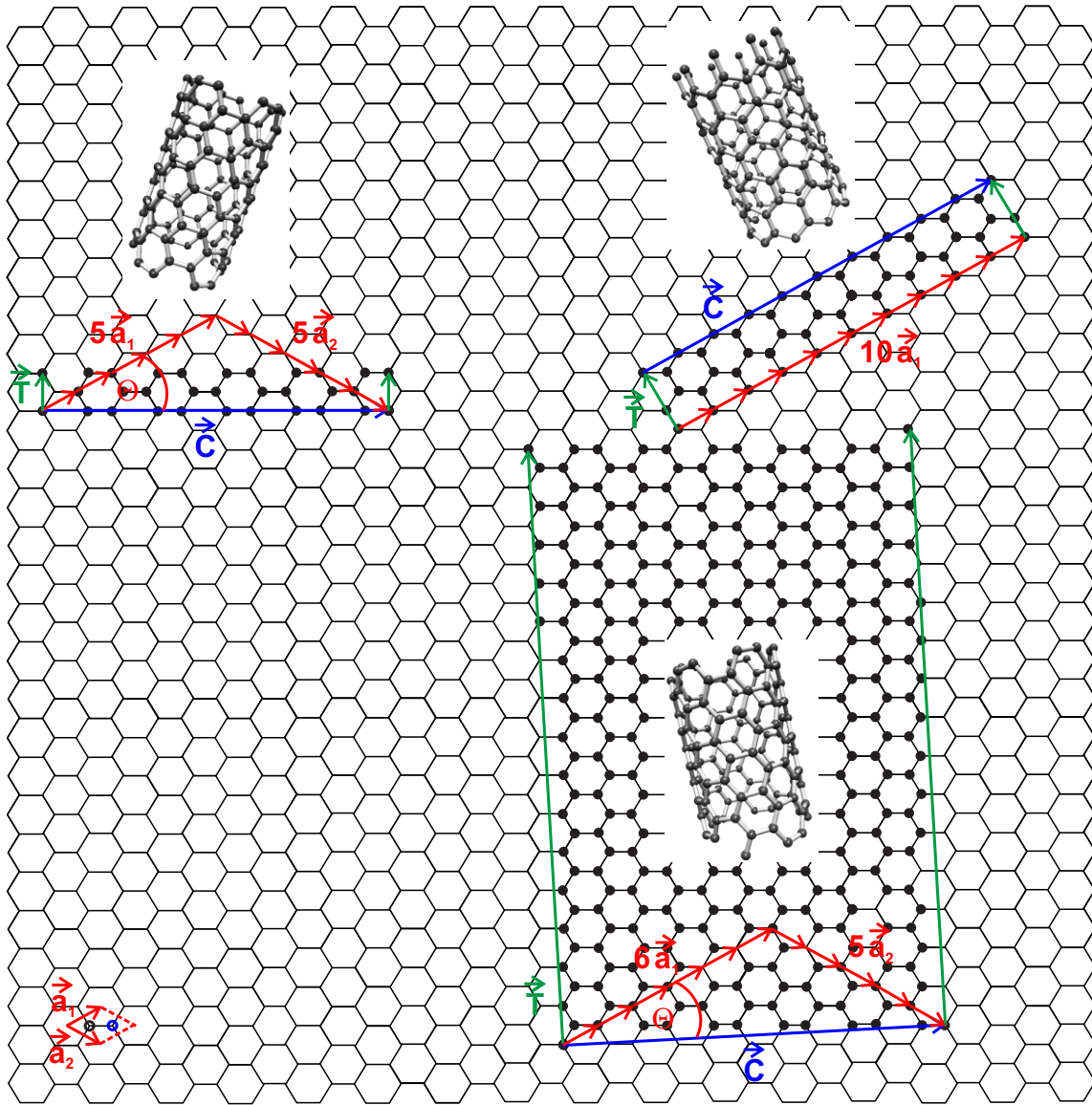


Abbildung 2.1: Konstruktion und Systematik verschiedener Kohlenstoffnanoröhren. Es sind eine armchair (5,5)-, eine zigzag (10,0)- und eine chirale (6,5)-Röhre gezeigt. Die primitive Einheitszelle ist jeweils durch schwarz markierte Kohlenstoffatome hervorgehoben. Links unten ist die Einheitszelle von Graphen dargestellt, die beiden nicht äquivalenten Kohlenstoffatome sind schwarz bzw. blau hervorgehoben.

Neben dem Aufrollvektor \vec{C} wird die primitive Einheitszelle einer Kohlenstoffnanoröhre mit dem Translationsvektor \vec{T} aufgespannt:²³

$$\vec{T} = \frac{2m+n}{\text{ggT}} \vec{a}_1 - \frac{2n+m}{\text{ggT}} \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

Mit ggT wird dabei der größte gemeinsame Teiler von $(2m+n)$ und $(2n+m)$ bezeichnet. Durch Aneinanderreihen vieler Elementarzellen kann eine Nanoröhre gebildet werden. SWNTs können Längen bis in den Mikrometerbereich annehmen, während ihr Durchmes-

ser abhängig von den Deskriptoren n und m meist weniger als 2 nm beträgt. Aufgrund dieses großen Aspektverhältnisses gelten SWNTs als eindimensionale Nanokristalle, was unmittelbare Auswirkungen auf ihre optischen und elektronischen Eigenschaften hat.¹²

Die Anzahl der Kohlenstoffatome N_C einer Einheitszelle lässt sich aus der entsprechenden Anzahl der Sechsecke N_{hex} berechnen; da jedes Kohlenstoffatom am Aufbau von drei Sechsecken beteiligt ist, lässt sich N_C nach folgender Beziehung berechnen:²³

$$N_C = 2N_{\text{hex}} = \frac{4(n^2 + m^2 + nm)}{ggT} \quad (2.6)$$

Eine weitere wichtige Struktureigenschaft von Kohlenstoffnanoröhren ist der chirale Winkel θ . Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ist er als Winkel zwischen dem Aufrollvektor \vec{C} und dem Einheitsvektor \vec{a}_1 definiert. Er kann Werte zwischen 0° und 30° annehmen.²³

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.7)$$

Mithilfe des chiralen Winkels θ können Kohlenstoffnanoröhren in drei Klassen unterteilt werden: armchair-SWNTs mit $\theta = 30^\circ$ ($n = m$), chirale SWNTs mit $0^\circ < \theta < 30^\circ$ ($n \neq m$) und zigzag-SWNTs mit $\theta = 0^\circ$ ($m = 0$). In Abbildung 2.1 ist ein Beispiel für jede der drei Röhrenklassen gezeigt. Während armchair- und zigzag-Röhren Spiegelebenen besitzen und somit achiral sind, zeigen chirale Röhren helikale Chiralität.²³

2.3 Reziproker Raum

Zum besseren Verständnis der im nächsten Kapitel vorgestellten elektronischen Bandstruktur sei eine Einführung über das reziproke Gitter vorangestellt. Aufgrund der Periodizität des Kristallgitters im Realraum sind nicht alle Elektronenwellen im Kristall ausbreitungsfähig. Die Menge aller Wellen, die die gleiche Periodizität wie das zugrundeliegende Kristallgitter aufweisen und daher in diesem ausbreitungsfähig sind, bilden das reziproke Gitter. Anstelle der Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des Graphengitters im Realraum benutzt man im reziproken Raum die Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . Im Gegensatz zu den Vektoren im Kristallgitter, die die Dimension einer Länge besitzen, ist die Dimension der Vektoren im reziproken Gitter die reziproke Länge:²³

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a} \\ \vec{b}_2 &= \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Die Basisvektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 definieren die erste Brillouin-Zone, die als Analogon zur Einheitszelle im Realraum angesehen werden kann. Im 2D-Graphengitter kann der reziproke Wellenvektor \vec{k} jeden Wert in der zweidimensionalen Brillouin-Zone annehmen. Nanoröhren besitzen ein großes Aspektverhältnis, sie können im Realraum als quasi unendlich lang betrachtet werden. Aufgrund der durch den Vektor \vec{T} des Realraums gegebenen Translationsymmetrie parallel zur Röhrenachse kann der entsprechende Anteil des Wellenvektors \vec{k} - also k_{\parallel} - ebenfalls kontinuierliche Werte innerhalb des Intervalls $[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}]$ annehmen. Hingegen sind die Werte für seinen senkrechten Anteil - k_{\perp} - wegen des diskreten Röhrenumfangs quantisiert:²³

$$k_{\perp}^{\vec{}} = \frac{2\pi p}{\vec{C}} \quad \text{mit } p = \frac{-N_{\text{hex}}}{2} + 1, \dots, \frac{N_{\text{hex}}}{2} \quad (2.9)$$

Es existieren also N_{hex} Werte für \vec{k} , die auf parallelen Linien der Länge $\frac{2\pi}{\vec{T}}$ mit Abstand $\frac{2\pi}{\vec{C}}$ liegen.

Die Einheitszelle der Nanoröhren im Realraum wird durch den chiralen Aufrollvektor \vec{C} und den Translationsvektor \vec{T} aufgespannt. Analog dazu existieren im reziproken Raum die Vektoren \vec{K}_1 und \vec{K}_2 .²³

$$\begin{aligned} \vec{K}_1 &= \frac{2\pi}{\vec{C}}, & \vec{K}_1 \vec{T} &= 0 \\ \vec{K}_2 &= \frac{2\pi}{\vec{T}}, & \vec{K}_2 \vec{C} &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.4 Elektronische Bandstruktur

Eine einfache Beschreibung der elektronischen Bandstruktur von Kohlenstoffnanoröhren kann ausgehend von der im vorherigen Kapitel eingeführten Brillouin-Zone erfolgen. Hierbei geht man von der ersten Brillouin-Zone von Graphen aus, deren Energiedispersion sich im Rahmen eines Tight-Binding-Ansatzes berechnen lässt:²³

$$E_G(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad (2.11)$$

Abhängig vom Vorzeichen erhält man das π -Valenz- oder das π^* -Leitungsband. Für die Berechnung der in Abbildung 2.2 gezeigten Energiedispersion wurden die Werte $\epsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033$ eV und $s = 0.129$ verwendet. Die Funktion $w(\vec{k})$ ist durch folgenden Term gegeben:²³

$$w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}\vec{k}_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\vec{k}_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\vec{k}_y a}{2}\right)} \quad (2.12)$$

Die Bandstruktur von Kohlenstoffnanoröhren ergibt sich, indem man die Energiedispersion des Graphens auf die für die Nanoröhre erlaubten N_{hex} \vec{k} -Werte beschränkt. Erlaubte \vec{k} -Werte, die außerhalb der ersten Brillouin-Zone liegen, werden durch Zonenfaltung in diese zurückgeschoben. Auftragung dieser Werte gegen k_{\parallel} liefert die entsprechende Bandstruktur der Nanoröhre mit jeweils N_{hex} Bändern für Valenz- und Leitungsband.²³

Graphen ist ein Halbmetall bzw. „zero-gap“-Halbleiter, da sich Valenz- und Leitungsband am K-Punkt (s. Abb. 2.2) berühren. Nanoröhren sind immer dann metallisch, wenn einer der erlaubten \vec{k} -Werte einen K-Punkt schneidet, was für ein Drittel der Nanoröhren der Fall ist. Alle anderen Röhren besitzen eine Bandlücke und weisen daher halbleitenden Charakter auf. Formal kann eine Unterteilung in metallisch bzw. halbleitend durch folgende Beziehung erfolgen:²³

$$\frac{n - m}{3} = q \quad \begin{cases} q \in \mathbb{N}_0 \Rightarrow \text{metallisch} \\ q \notin \mathbb{N}_0 \Rightarrow \text{halbleitend} \end{cases} \quad (2.13)$$

Aufgrund von Krümmungseffekten weisen metallische Nanoröhren mit $m \neq n$ ebenfalls eine Bandlücke auf, die bei Raumtemperatur aber vernachlässigt werden kann.³⁰

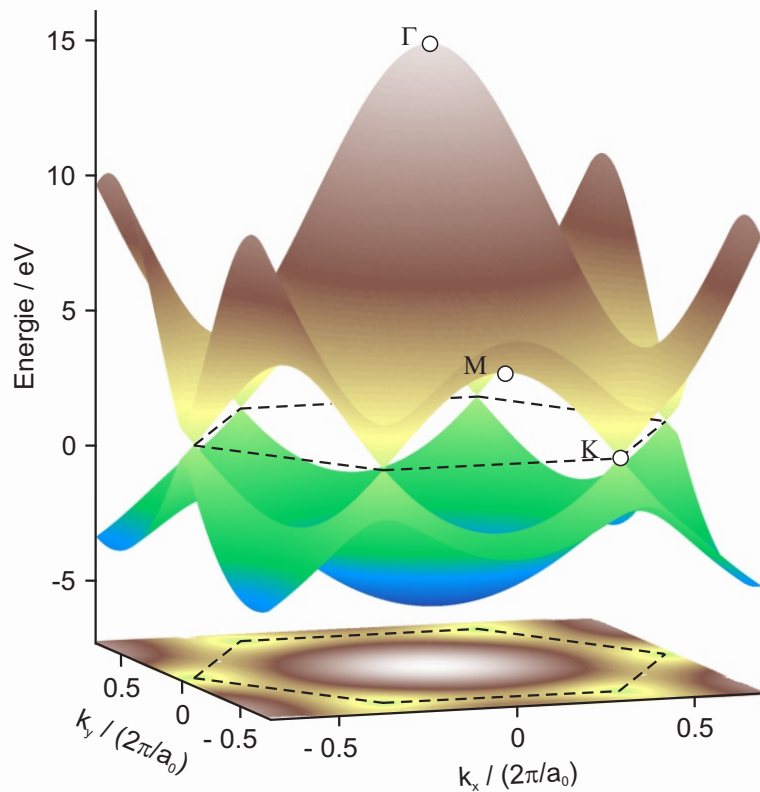


Abbildung 2.2: Nach Saito *et al.*²³ Energiedispersion von Graphen in der ersten Brillouin-Zone mit den Hochsymmetriepunkten Γ , K und M.

Für optische Übergänge ist die kombinierte Zustandsdichte (*engl.* joint density of states, JDOS) von entscheidender Bedeutung. Diese stellt die Anzahl der verfügbaren Zustände in einem Energieintervall dar und ergibt sich aus der Bandstruktur durch Summation über eben diese Zustände. Im Bereich der Maxima bzw. Minima der Valenz- bzw. Leitungsbänder wird die Zustandsdichte unendlich groß. Dies ist eine für eindimensionale Elektronensysteme typische Eigenschaft. Die Maxima der Zustandsdichte werden als van-Hove-Singularitäten bezeichnet. In einem einfachen Modell findet optische Anregung elektronischer Übergänge in halbleitenden Nanoröhren fast ausschließlich zwischen diesen van-Hove-Singularitäten statt. Bei einem Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband, die von derselben Schnittlinie der Brillouin-Zone erzeugt werden (E_{ii} -Übergang), ist die Änderung von \vec{k}_{\perp} gleich null. Die Änderung von \vec{k}_{\parallel} ist vom Wellenvektor des parallel zur Nanorohrachse \vec{z} einfallenden Lichts abhängig. Es findet also nur eine Wechselwirkung mit den Anteilen des Lichtes statt, die parallel zu \vec{z} polarisiert sind. Bei einem E_{ij} -Übergang hingegen ändert sich \vec{k}_{\perp} , da Valenz- und Leitungsband von verschiedenen Schnittlinien der Brillouin-Zone gebildet werden. Da die Änderung von \vec{k}_{\perp} viel größer ist als die von \vec{k}_{\parallel} , wechselwirkt dieser Übergang mit den Anteilen des Lichts, die senkrecht zu \vec{z} polarisiert sind. Absorption von senkrecht zur Nanorohrachse polarisiertem Licht wird allerdings aufgrund

von Depolarisationseffekten sehr stark unterdrückt. Das einfallende Lichtfeld erzeugt wegen des geringen Röhrendurchmessers entgegengesetzte Ladungen am Rand der Nanoröhre, die ein Gegenfeld zum Anregungslicht bilden und dieses somit abschirmen. Im Gegensatz zu E_{ii} - werden E_{ij} -Übergänge experimentell daher nicht beobachtet.³¹

2.5 Exzitonen

Bei optischer Anregung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren werden keine freien, sondern hauptsächlich gebundene Elektronen-Loch-Paare, sogenannte Exzitonen, erzeugt.¹⁰⁻¹² Aufgrund des großen Bindungsabstands zwischen Elektron und Loch im Vergleich zum Abstand der Gitteratome handelt es sich dabei um Wannier-Mott-Exzitonen. Frenkel-Exzitonen hingegen sind durch kleine Bindungslängen gekennzeichnet.²⁴ Wannier-Mott-Exzitonen können als wasserstoffähnliches System betrachtet werden, bei dem Elektron und Loch um den gemeinsamen Schwerpunkt kreisen. Mit einem entsprechend modifizierten Hamiltonoperator kann man die Energieeigenwerte E_n des n -ten Eigenzustands, die der jeweiligen exzitonischen Bindungsenergie E_b entsprechen, berechnen:³²

$$E_n = \frac{\mu}{m_e \epsilon^2} \left(n + \frac{\alpha - 3}{2} \right)^{-2} E_R \quad (2.14)$$

Dabei ist μ die effektive Masse des Exzitons, m_e die Elektronenmasse, ϵ die dielektrische Konstante, α die Dimensionalität des betrachteten Systems und E_R die Rydberg-Konstante. Gemäß Gleichung 2.14 ist eine Abnahme der Dimensionalität mit einer Zunahme der exzitonischen Bindungsenergie verbunden. Dieser rein geometrische Effekt, der in Abbildung 2.3 a) veranschaulicht ist, ist ein Grund für die Stabilität von Exzitonen in den näherungsweise eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhren. Während die Bindungsenergie in Volumenhalbleitern wie Galliumarsenid lediglich 10 meV bis 20 meV beträgt und Exzitonen daher nur bei tiefen Temperaturen beobachtet werden können,^{33,34} nimmt E_b in Kohlenstoffnanoröhren Werte bis zu 1 eV an.^{35,36} Weiterhin besteht nach obiger Beziehung ein reziproker quadratischer Zusammenhang zwischen der exzitonischen Bindungsenergie E_b und der dielektrischen Konstante ϵ . Anschaulich bedingt ein kleiner Wert für ϵ - wie bei Kohlenstoffnanoröhren - eine schwache dielektrische Abschirmung und damit starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, was letztendlich zu einer großen Bindungsenergie führt. Genauer wird dieser Zusammenhang in Kapitel 5.3.1 diskutiert. Die kleine dielektrische Konstante für SWNTs hat ihre Ursache in dem der niedrigen Dimensionalität geschuldeten starken Einfluss der Umgebung. Da ϵ bei dieser typischerweise kleinere Werte annimmt als beim Halbleiter selbst, resultiert für eindimensionale Halbleiter eine kleinere

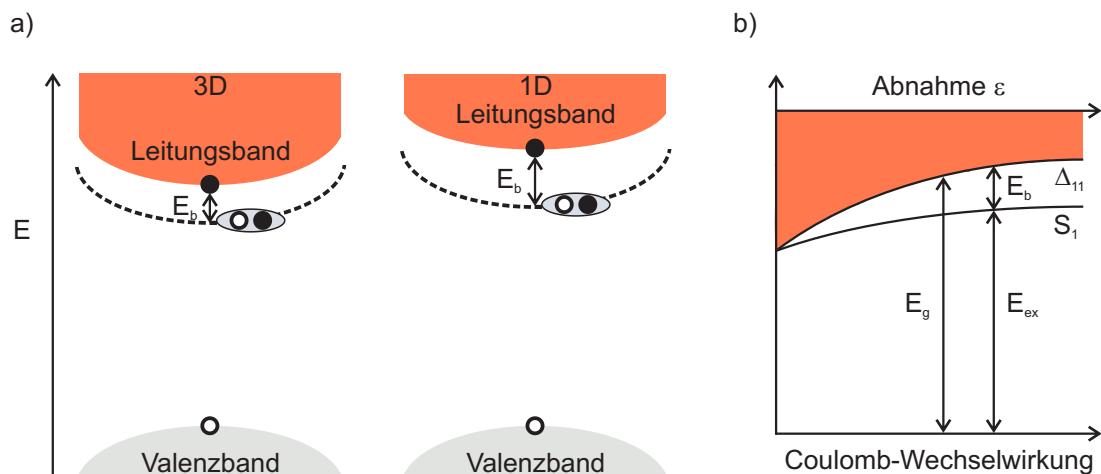


Abbildung 2.3: Frei nach Ando,¹⁰ Ogawa^{37,38} und Hertel.¹³ Schematische Darstellung des Einflusses der Dimensionalität (a) sowie der dielektrischen Konstante (b) auf die exzitonische Anregungs- und Bindungsenergie.

dielektrische Konstante als für Volumenhalbleiter. Der inverse Zusammenhang zwischen dielektrischer Konstante ϵ und Coulomb-Wechselwirkung bzw. exzitonischer Bindungsenergie E_b ist in Abbildung 2.3 b) exemplarisch am ersten exzitonischen Subband S_1 dargestellt. Eine Abnahme von ϵ geht außerdem mit einer Zunahme der exzitonischen Anregungsenergie E_{ex} einher. Die Exzitonen erfahren zwar durch die größer werdende Bindungsenergie E_b eine stärkere Stabilisierung gegenüber dem Kontinuum freier Ladungsträger Δ_{11} , diese wird jedoch durch die gleichzeitig zunehmende Bandlücke E_g und die damit verbundene energetische Anhebung von Δ_{11} überkompensiert.¹⁰

Aufgrund der Entartung von Valenz- und Leitungsband sowie des Elektronen- bzw. Lochspins existieren zu jedem Subbandübergang mehrere Exzitonen.¹² In Abbildung 2.4 a) ist die Bandstruktur der chiralen (6,5)-Nanoröhre gezeigt. Valenz- und Leitungsband sind jeweils zweifach entartet, so dass durch entsprechende Kombination der Bänder vier verschiedene exzitonische Übergänge resultieren, von denen zwei vertikal mit $k_e = k_h$, was aufgrund der Impulserhaltung gleichzeitig eine Bedingung für optische Aktivität ist, ablaufen.³⁹ Mit k_e bzw. k_h ist dabei die zentrale Position der Wellenfunktion des Elektrons bzw. Lochs im k -Raum bezeichnet. Die Energiedispersion der vier Exzitonen ist in Abbildung 2.4 b) zu sehen; die optisch inaktiven Exzitonen, die den sich kreuzenden Übergängen quer durch die Brillouin-Zone aus Abbildung 2.4 a) entsprechen, besitzen $\mathbb{E}_{\pm\bar{\mu}}$ -Symmetrie, während die Exzitonen, bei denen $k_e = k_h$ erfüllt ist, $A_{1,2}$ -symmetrisch sind und ihr Minimum am Γ -Punkt der Brillouin-Zone haben. Aufgrund der A_1 -Symmetrie des Grundzustands sind nur Exzitonen mit A_2 -Symmetrie, deren Energiedispersion in 2.4 b) rot gezeichnet ist, optisch aktiv.³⁹ Genauere Angaben zu den Auswahlregeln für exzitonische Übergänge in Kohlenstoffnanoröhren sowie zum Formalismus zur Symmetrieklassifizierung können

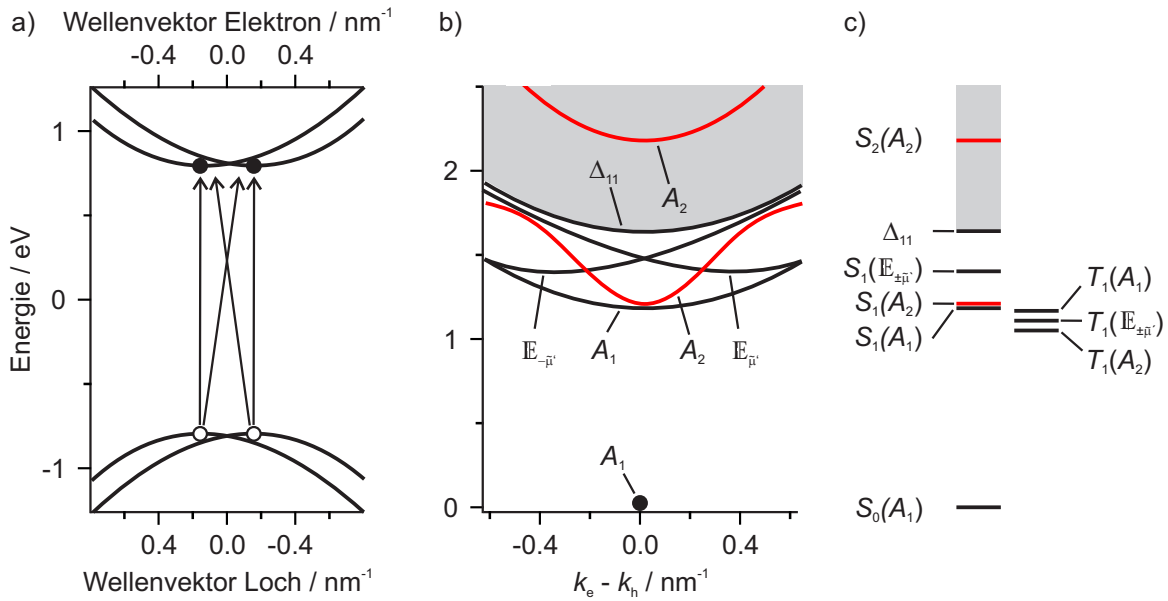


Abbildung 2.4: Nach Barros,³⁹ Ando⁴⁵ und Hertel.¹³ Schematische Darstellung der möglichen E_{11} -Übergänge in einer chiralen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre (a) mit entsprechender Energiedispersion der Singulettexzitonen (b) sowie Energieniveaudiagramm der Singulett- und Triplettzustände (c). Der helle A_2 -Zustand ist jeweils rot hervorgehoben.

der Literatur entnommen werden.³⁹ Als optisch aktiv bzw. hell werden in diesem Zusammenhang Zustände bezeichnet, die durch Einphotonenabsorption angeregt werden oder strahlend zerfallen können. Der dunkle A_1 -Zustand ist hingegen experimentell durch Zweiphotonenabsorption zugänglich; Zweiphotonenexperimente^{11,40} gelten neben phononischen Seitenbanden^{41–44} auch als experimenteller Nachweis für Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren. Bei Letzteren erfolgt die Wechselwirkung des Phonons nicht mit dem hellen A_2 -Exziton, sondern mit einem energetisch höher liegenden dunklen Zustand.⁴⁴ Berücksichtigt man den Spin des Elektrons bzw. Lochs, resultieren für jeden der vier Singulettzustände drei weitere Triplettzustände, die aufgrund des Spinverbots optisch inaktiv sind. Von den 16 verschiedenen Zuständen des ersten exzitonischen Subbands, deren energetische Lage in Abbildung 2.4 c) schematisch skizziert ist, ist also lediglich der rot markierte Singulettzustand mit A_2 -Symmetrie optisch aktiv.³⁹ Die energetisch tiefer liegenden Triplettzustände können durch Interkombination (*engl.* intersystem crossing, ISC) populiert werden.

3 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Im Folgenden werden die beiden zeitaufgelösten Messverfahren vorgestellt, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen. Sofern im Text nicht anders vermerkt, stützt sich die Abhandlung zum zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen (s. Kap. 3.2) auf verschiedene Textbücher sowie die Dissertation von Schöppler,^{46–48} während die Ausführungen zur transienten Absorptionsspektroskopie in Kapitel 3.3 grundsätzlich auf den Dissertationen von Stich, Kullmann und Rützel beruhen.^{19,49,50} Da bei beiden Methoden Laserimpulse zum Einsatz kommen, verlieren die Gesetze der linearen Optik aufgrund der hohen herrschenden Feldstärken ihre Gültigkeit. Daher werden in Kapitel 3.1 zuerst einige grundlegende Prozesse der nichtlinearen Optik vorgestellt, die in dieser Arbeit von Bedeutung sind. Sofern nicht anders im Text vermerkt, dient das Textbuch von Demtröder dabei als Quelle.⁵¹

3.1 Nichtlineare Optik und Frequenzkonversion

Trifft eine elektromagnetische Welle E auf ein Dielektrikum, induziert sie auf atomarer bzw. molekularer Ebene aufgrund von Ladungsverschiebung ein elektrisches Dipolmoment (Prozess erster Ordnung). Diese Ladungsverschiebung erzeugt nun ihrerseits eine elektromagnetische Welle mit definiertem Frequenzspektrum, die wiederum Quelle für ein elektrisches Dipolmoment ist (Prozess zweiter Ordnung). Aus den induzierten Dipolmomenten kann man die dielektrische Polarisation $P(E)$ berechnen. Die unterschiedlichen Ordnungen der Prozesse bzw. der Polarisation spiegeln sich in einer Potenzreihenentwicklung wider:⁵¹

$$P(E) = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (3.1)$$

Dabei ist ϵ_0 die dielektrische Konstante und $\chi^{(n)}$ die Suszeptibilität n -ter Ordnung. Bei geringen Feldstärken muss nur der lineare $\chi^{(1)}$ -Term in Gleichung 3.1 berücksichtigt werden, da die Suszeptibilität mit der Ordnung stark abnimmt ($\chi^{(n)} \gg \chi^{(n+1)}$). Herrschen aber hohe Feldstärken - wie beispielsweise bei Laserimpulsen - dürfen die nichtlinearen Terme nicht mehr vernachlässigt werden. Viele für diese Arbeit wichtige nichtlineare Prozesse basieren

auf einer dielektrischen Polarisierung zweiter Ordnung $P^{(2)}$. Wenn sich zwei Laserimpulse mit der Frequenz ω_1 bzw. ω_2 an einem festen Ort überlagern, beträgt die Feldstärke E des resultierenden elektrischen Felds:⁵¹

$$E = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \quad (3.2)$$

Mit $\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos 2x)$ gilt für den $\chi^{(2)}$ -Term aus Gleichung 3.1:⁵¹

$$\begin{aligned} P^{(2)}(\omega) &= \epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1^2 \cos^2(\omega_1 t) + E_2^2 \cos^2(\omega_2 t) + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t)] \\ &= \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1^2 + E_2^2) + E_1^2 \cos(2\omega_1 t) + E_2^2 \cos(2\omega_2 t)] \\ &\quad + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 + \omega_2)t + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 - \omega_2) \end{aligned} \quad (3.3)$$

Die nichtlineare Polarisierung $P^{(2)}$ enthält drei verschiedene Terme: Zum einen einen zeitunabhängigen Term, der ein statisches Feld beschreibt (optische Gleichrichtung). Zum anderen jeweils einen Term, der mit der doppelten Frequenz der einfallenden Wellen ($2\omega_1$ und $2\omega_2$) schwingt (*engl.* second harmonic generation, SHG). Schließlich findet sich in Zeile drei von Gleichung 3.3 noch jeweils ein Term, der mit der Summe (*engl.* sum frequency generation, SFG) bzw. der Differenz der Frequenzen ω_1 und ω_2 (*engl.* difference frequency generation, DFG) oszilliert. Diese Prozesse sind schematisch in Abbildung 3.1 a) - c) dargestellt. Experimentell wird oft mit $\omega_1 = \omega_2$ gearbeitet; neben der optischen Gleichrichtung wird zwar lediglich frequenzverdoppelte Strahlung beobachtet, deren Signalintensität dafür aber verstärkt ist. Die Suszeptibilität zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$ beträgt für isotrope Medien wie Flüssigkeiten, Gase sowie Kristalle mit Inversionssymmetrie null. Um nichtlineare Prozesse zweiter Ordnung wie SHG oder SFG beobachten zu können, müssen die elektromagnetischen Wellen daher in einem anisotropen Material - beispielsweise einem BBO-Kristall (BBO, β -Bariumborat) - überlagert werden.^{51,52}

Ein weiterer für diese Arbeit wichtiger $\chi^{(2)}$ -Prozess ist die optisch-parametrische Verstärkung (s. Abb. 3.1 d), bei der es sich um eine Differenzfrequenzerzeugung handelt. Dabei wird ein schmaler Frequenzbereich des spektral breiten Signalimpulses durch Überlagerung mit einem intensiven Pumpimpuls kleinerer Wellenlänge verstärkt. Aufgrund der Energieerhaltung entsteht noch der sogenannte Idlerimpuls. Bei diesem Prozess findet also ein Energietransfer vom Pumpimpuls zum Signal- sowie Idlerimpuls statt. Einfache Anpassung des experimentellen Aufbaus erlaubt es, den zu verstärkenden Wellenlängenbereich des Signalimpulses und damit auch die Wellenlänge des Idlerimpulses zu variieren, so dass Laserimpulse innerhalb eines breiten Spektralbereichs erzeugt werden können.⁵¹⁻⁵³

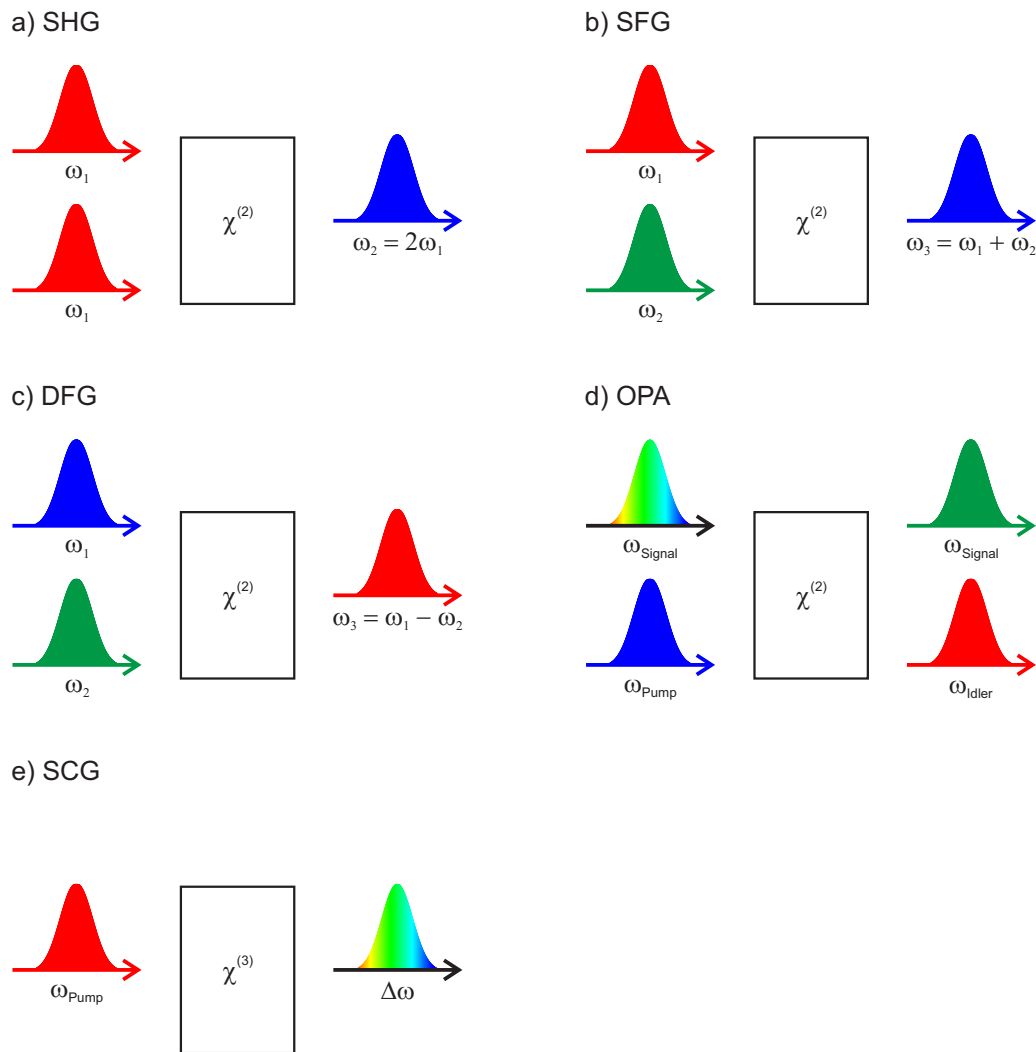


Abbildung 3.1: Nach Kullmann.⁴⁹ Darstellung der für diese Arbeit wichtigen Frequenzkonversionsprozesse: a) Frequenzverdopplung, b) Summenfrequenzerzeugung, c) Differenzfrequenzerzeugung, d) optisch-parametrische Verstärkung, e) Weißlichterzeugung.

Bei der Diskussion der nichtlinearen Prozesse wurde die Ortsabhängigkeit der elektromagnetischen Wellen bisher vernachlässigt. Um destruktive Interferenz zwischen einfallenden und erzeugten Wellen zu vermeiden und den entsprechenden Frequenzkonversionsprozess möglichst effektiv zu gestalten, muss die Phasenanpassungsbedingung erfüllt sein. Bei den meisten hier beschriebenen Frequenzkonversionsprozessen sind drei Wellen mit k als Wellenzahl beteiligt. Aufgrund der Impulserhaltung gilt in diesem Fall:^{51,53}

$$k_3 = k_1 + k_2 \quad (3.4)$$

Die beiden einfallenden Wellen werden dabei mit den Indices 1 und 2, die erzeugte Welle mit dem Index 3 bezeichnet. Mit $k_i = \frac{n_i \omega_i}{c_0}$ erhält man (c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit):^{51,53}

$$\frac{n_3 \omega_3}{c_0} = \frac{n_1 \omega_1}{c_0} + \frac{n_2 \omega_2}{c_0} \quad (3.5)$$

Da $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ist, kann Gleichung 3.5 bei normaler Dispersion - das heißt bei einer Zunahme des Brechungsindex n mit der Frequenz - nicht erfüllt werden. Daher müssen doppelbrechende Kristalle als nichtlineare Medien verwendet werden. In doppelbrechenden Kristallen ist der Brechungsindex abhängig von der Polarisation des Lichts. Senkrecht zur optischen Achse des Kristalls polarisiertes Licht - auch als ordentlicher Strahl bezeichnet - erfährt eine andere Brechung als ein außerordentlicher Lichtstrahl, der parallel zur optischen Achse polarisiert ist. Da die Brechung des außerordentlichen Lichtstrahls außerdem noch vom Winkel zwischen Wellenvektor und optischer Achse des Kristalls abhängig ist, kann durch Variation des Kristallwinkels die Phasenanpassungsbedingung erfüllt werden.^{51,53}

Im Gegensatz zu $\chi^{(2)}$ -Prozessen können $\chi^{(3)}$ -Prozesse sowohl in isotropen als auch in anisotropen Medien stattfinden.⁵² Einer der wichtigsten $\chi^{(3)}$ -Prozesse ist die Weißlicht- bzw. Superkontinuumserzeugung (*engl.* super continuum generation, SCG), die in Abbildung 3.1 e) dargestellt ist. Durch SCG wird bei der optisch-parametrischen Verstärkung der Signalimpuls (s. Kap. 4.3.3) und beim Anrege-Abfrage-Experiment das Abfragelicht (s. Kap. 4.4.1) generiert. Hierzu wird ein vergleichsweise schmalbandiger Laserimpuls hoher Intensität in ein nichtlineares Medium - beispielsweise Saphir oder Calciumfluorid - fokussiert und so ein spektral stark verbreiteter Impuls erzeugt. In dieser Arbeit fungiert Saphir als nichtlineares Medium, das von Laserimpulsen mit einer Zentralwellenlänge (*engl.* central wavelength, CWL) von 800 nm gepumpt wird. Unter diesen Bedingungen kann ein Superkontinuum von 450 nm bis hin zum nahinfraroten Wellenlängenbereich generiert werden.⁵⁴ Zwar erstrecken sich mit Calciumfluorid erzeugte Weißlichtspektren bis über das kurzwellige Ende des sichtbaren Spektralbereichs hinaus,⁵⁵ da in dieser Arbeit jedoch ausschließlich der nahinfrarote Wellenlängenbereich abgefragt wird, spielt dies keine Rolle. Als nachteilig erweist sich bei der Verwendung von Calciumfluorid als nichtlineares Medium, dass es während der SCG zur Vermeidung irreversibler Schäden kontinuierlich bewegt werden muss.⁵⁰ Welche Prozesse der Weißlichterzeugung zugrunde liegen, wurde noch nicht endgültig geklärt; man nimmt jedoch an, dass Selbstphasenmodulation und Ramanstreuung eine wichtige Rolle spielen.^{52,56,57}

3.2 Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Mit zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (*engl.* time-correlated single photon counting, TCSPC) kann die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände mittels der von ihnen ausgehenden Photolumineszenz (PL) - im Folgenden kurz als Lebensdauer der Photolumineszenz bezeichnet - bestimmt werden. Dabei wird der Emittor mit einem Lichtimpuls angeregt und die Zeitverzögerung bis zur Detektion des PL-Photons gemessen. Da die Zeitverzögerung zwischen Absorption und Emission des Photons statistisch verteilt ist, muss dieser Zyklus oftmals wiederholt werden, um eine gültige Aussage über die PL-Lebensdauer treffen zu können. Dies gelingt durch Verwendung eines gepulsten Lasers mit hoher Repetitionsrate als Anregungslichtquelle. Trägt man die detektierten Photonen in einem Histogramm gegen die Zeit auf, kann man aus diesem die Lebensdauer der Photolumineszenz ablesen. Zuvor muss allerdings noch der Einfluss der Gerätefunktion (*engl.* instrument response function, IRF) berücksichtigt werden, da das aufgenommene Histogramm eine Überlagerung des tatsächlichen PL-Zerfalls mit der IRF darstellt. Die IRF kann durch Bestrahlung eines streuenden Mediums mit Anregungslicht bestimmt werden. Die Photonen des Anregungslichts werden instantan gestreut und detektiert („zero lifetime sample“), so dass die Gerätefunktion das kürzeste Zeitprofil darstellt, das mit dem verwendeten Detektor und der zugehörigen Elektronik gemessen werden kann. Die aufgenommenen Daten I_{exp} stellen mathematisch eine Faltung der eigentlichen PL-Lebensdauer I_{real} und der Gerätefunktion IRF dar:^{46,47}

$$I_{\text{exp}}(t) = \int_0^t I_{\text{real}}(t - \tau) * \text{IRF}(\tau) d\tau \quad (3.6)$$

Sind PL-Lebensdauer und Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM) der IRF vergleichbar groß, muss die IRF durch Faltung mit einer Funktion, in der sich das physikalische Modell des PL-Zerfalls widerspiegelt, in die Datenauswertung miteinbezogen werden. In Abhängigkeit der Halbwertsbreite der IRF kann man nur eine Lebensdauer bis zu einer unteren Grenze auflösen. Aufgrund äußerer Faktoren wie Quantenausbeute, Zerfallskinetik oder Dunkelrauschen ist es schwierig, ein allgemeingültiges Detektionslimit anzugeben; unter optimalen Bedingungen beträgt dieses aber bis zu einem Zehntel der Halbwertsbreite der IRF.⁵⁸ Obwohl das minimale Zeitinkrement des in dieser Arbeit verwendeten Systems eine Pikosekunde ist - die Zeitverzögerung, mit der die Photonen auf den Detektor auftreffen, also mit der Genauigkeit von einer Pikosekunde gemessen werden kann - kann man keine Lebensdauer dieser Zeit auflösen, da die Halbwertsbreite der aufgenommenen IRF ca. 40 ps beträgt.

Bei TCSPC-Experimenten werden oft Lawinenphotodioden (*engl.* avalanche photo diode, APD) als Detektor verwendet, da mit diesen einzelne Photonen registriert werden können. Prinzipielle Funktionsweise von APDs ist, dass auftreffende Photonen durch den inneren photoelektrischen Effekt Ladungsträger erzeugen, die durch Stoßionisation wiederum Sekundärladungsträger generieren, die schließlich zu messbaren Strömen führen. Im Experiment muss darauf geachtet werden, dass die Detektionsrate von einem Photon pro 100 Anregeimpulsen nicht überschritten wird, da es nach Auftreffen eines Photons auf die APD eine durch die Elektronik bedingte Totzeit gibt, innerhalb derer keine weiteren Photonen detektiert werden können. Bei zu großen Zählraten der APD ist die PL-Lebensdauer daher zu kürzeren Zeiten verzerrt.⁴⁶⁻⁴⁸

3.3 Transiente Absorptionsspektroskopie

Während die Zeitauflösung beim zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen im Bereich von Pikosekunden liegt,^{46,47} können mittels transientser Absorptionsspektroskopie (TA-Spektroskopie) - im Folgenden auch als Anrege-Abfrage-Spektroskopie bezeichnet - Prozesse auf einer Femtosekunden-Zeitskala untersucht werden. Die Zeitauflösung wird dabei durch die Länge der Laserimpulse bestimmt und nicht durch ein elektronisches Detektionslimit. Das Grundprinzip beruht dabei darauf, dass zwei Laserimpulse räumlich überlagert und zeitlich variabel verzögert werden. Wie in Abbildung 3.2 dargestellt ist, wird die zeitliche Verzögerung Δt durch eine Veränderung der Wegstrecke L variiert. Der Anregeimpuls versetzt das Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand, der vom zweiten, spektral breiten Impuls abgefragt wird. Um auszuschließen, dass der Abfrageimpuls einen signifikanten Beitrag zur Anregung des Systems leistet, empfiehlt es sich, mit im Vergleich zum Anregeimpuls leistungsschwachen Abfrageimpulsen zu arbeiten.^{49,50}

Gemessen wird bei der Anrege-Abfrage-Spektroskopie nicht die absolute Absorption, sondern deren Änderung im Bezug auf das unangeregte System. Die transiente Absorption ΔA ist folgendermaßen definiert:¹⁹

$$\Delta A = -\log\left(\frac{I_{\text{on}}}{I_{\text{off}}}\right) \quad (3.7)$$

I_{on} bzw. I_{off} stehen dabei für die Intensität des Abfragestrahls nach Durchtritt durch die Probe mit bzw. ohne Anregeimpuls. Mit der transienten Absorption eng verwandt ist die differentielle Transmission $\frac{\Delta T}{T}$:¹⁹

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{I_{\text{on}} - I_{\text{off}}}{I_{\text{off}}} \quad (3.8)$$

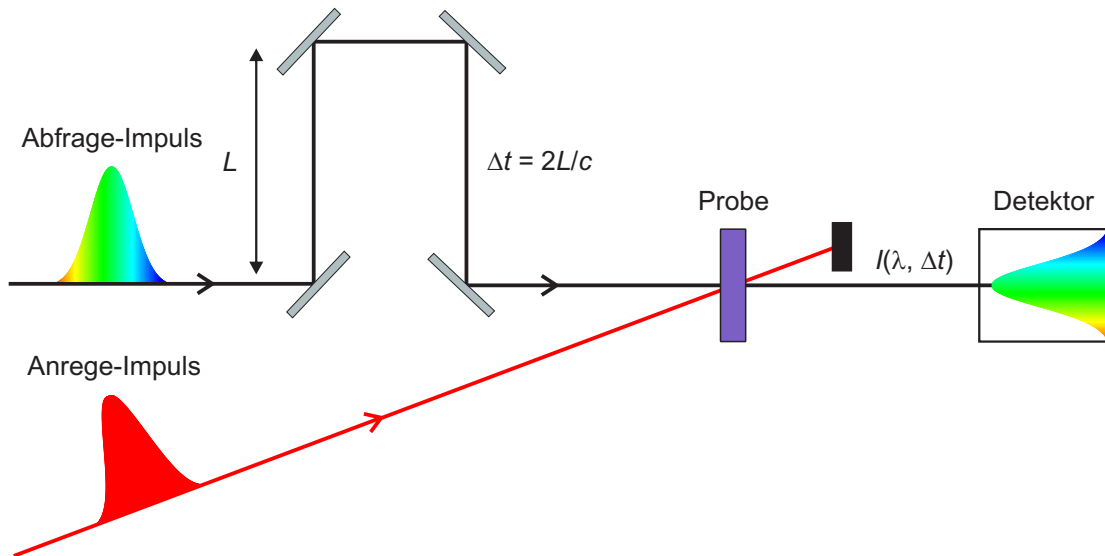


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau einer transienten Absorptionsmessung.

Zwischen transienter Absorption und differentieller Transmission besteht folgender Zusammenhang:¹⁹

$$\Delta A = -\log\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta T}{T} = 10^{-\Delta A} - 1 \quad (3.9)$$

Für $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$ gilt vereinfacht:¹⁹

$$\frac{\Delta T}{T} = -2.3 \Delta A \quad (3.10)$$

Sofern nicht explizit anders geschrieben, bezieht sich das Signal der transienten Absorption in dieser Arbeit immer auf die differentielle Transmission $\frac{\Delta T}{T}$. Wie aus Beziehung 3.10 hervorgeht, entspricht ein negativer Wert für die transiente Absorption ΔA einem positiven Wert für die differentielle Transmission $\frac{\Delta T}{T}$. Die zeitliche Entwicklung des Signals bei einer bestimmten Wellenlänge wird als Transiente bezeichnet, das Gegenteil dazu ist das frequenz aufgelöste transiente Spektrum bei einer festen Zeit.

Prinzipiell existieren in einem Experiment zur transienten Absorption drei verschiedene Signalbeiträge, die in Abbildung 3.3 dargestellt sind. Nach Anregung der Probe durch den ersten Laserimpuls ist die Population des Grundzustands verringert, der Abfrageimpuls wird bei der Wellenlänge des Anregeimpulses im Vergleich zum unangeregten Zustand weniger abgeschwächt, was sich in einem positiven Signalbeitrag - dem Grundzustandsbleichen (GZB) oder Photobleichen (PB) - äußert. Die zeitliche Entwicklung des Grundzustandsbleichens ist ein Maß für die Repopulation des Grundzustands, unabhängig davon,

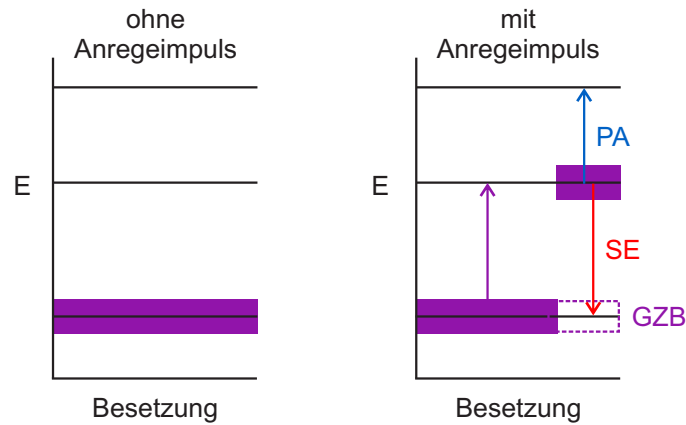


Abbildung 3.3: Darstellung der verschiedenen Signalbeiträge bei der transienten Absorption.

ob dies strahlend oder nichtstrahlend geschieht. Beobachtet man ein GZB, obwohl unterschiedliche Zustände angeregt und abgefragt wurden, bedeutet dies, dass die betrachteten Zustände denselben Grundzustand besitzen. Ein weiterer positiver Signalbeitrag zur differentiellen Transmission ist die stimulierte Emission (SE). Photonen entsprechender Energie des Abfrageimpulses induzieren die Emission von Photonen derselben Energie durch Entvölkerung des angeregten Zustands. Bei den jeweiligen Wellenlängen ist die Intensität des Abfrageimpulses im angeregten System also größer als im unangeregten System. Im Gegensatz zum GZB ist die Ursache des positiven Signalbeitrags aber nicht darauf zurückzuführen, dass im angeregten System weniger Photonen des Abfrageimpulses absorbiert werden, sondern dass zusätzliche Photonen emittiert werden. In beiden Fällen gilt aber:⁴⁹

$$I_{\text{on}} > I_{\text{off}} \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} > 0 \quad (3.11)$$

Verglichen zum Grundzustandsbleichen ist die stimulierte Emission aufgrund von Schwingungsrelaxation oftmals rotverschoben; da Nanoröhren aber nur eine geringe Stokes-Verschiebung aufweisen, treten stimulierte Emission und Grundzustandsbleichen bei nahezu derselben Wellenlänge auf und können daher kaum unterschieden werden. Eine Absorption vom angeregten Zustand aus - dies wird als Photoabsorption (PA) bezeichnet - führt hingegen zu einem negativen Signalbeitrag:⁴⁹

$$I_{\text{on}} < I_{\text{off}} \Rightarrow \frac{\Delta T}{T} < 0 \quad (3.12)$$

Ein in der zeitlichen Entwicklung nicht verschwindendes PA-Signal deutet genau wie ein permanentes GZB auf die Bildung eines stabilen Photoprodukts hin.

Neben den oben genannten Effekten spielt auch die Rotation der zu untersuchenden Moleküle eine Rolle für den Signalzerfall bei der transienten Absorption. Ein Anregimpuls mit definierter Polarisierung regt in einer isotropen Probe bevorzugt die Moleküle an, deren Übergangsdipolmoment parallel zur Polarisierung des Anregestrahls ist. Dieses inhomogene Subensemble relaxiert auf einer entsprechenden Zeitskala, die von der Rotationskonstante der Probemoleküle abhängig ist, wieder zu einer homogenen Verteilung. Läuft die Rotationsrelaxation auf einer ähnlichen Zeitskala wie der Signalzerfall ab, wird dieser durch die Rotation der angeregten Moleküle beeinflusst. Um dieses Problem zu umgehen, werden Anrege-Abfrage-Experimente oftmals unter sogenannten „magic angle“-Bedingungen durchgeführt; das bedeutet, dass der Winkel zwischen der Polarisierung des Anrege- und Abfragestrahls 54.7° beträgt. Unter diesem Winkel ist der Signalbeitrag der zur Polarisierung des Anregimpulses senkrechten Anteile unabhängig von der Molekülrotation doppelt so groß wie der Signalbeitrag der parallelen Anteile. Somit sind gemessenes und tatsächliches Signal identisch. Eine exakte Herleitung hierfür findet sich in der Literatur.^{47,59} Sofern - wie fast ausschließlich in dieser Arbeit - Nanorohrproben untersucht werden, die in Gelatinefilmen eingebettet und somit immobilisiert sind, ist es nicht notwendig, unter „magic angle“-Bedingungen zu arbeiten. Selbst in einer Suspension findet die Rotation von Nanoröhren aufgrund ihres großen Trägheitsmoments auf einer Mikro- bis Millisekunden-Zeitskala statt, so dass der Signalzerfall bei Verzögerungszeiten im Nanosekundenbereich und darunter nahezu unbeeinflusst von der Molekülrotation ist.⁶⁰

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Probenpräparation

4.1.1 Isolierung von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren

Je nach Herstellungsverfahren weist der kommerziell erhältliche Nanorohrruß eine gewisse Durchmesser- und Verteilung an Kohlenstoffnanoröhren auf und ist mit Katalysatorrückständen und verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verunreinigt. Als Ausgangsmaterial für alle Experimente dieser Arbeit dient CoMoCAT-Ruß, der nach Angaben des Herstellers *SouthWest NanoTechnologies* Nanoröhren mit einem Durchmesser zwischen 0.7 und 0.9 nm enthält.²⁸ Aufgrund der großen van-der-Waals-Kräfte längs der Röhren lagern sich mehrere hundert SWNTs zu einem unlöslichen Bündel zusammen und liegen daher als filzartige Aggregate vor.^{61,62} Um diese Bündelstruktur aufzubrechen, wird der Nanorohrruß einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Hierzu werden ca. 2 mg des Rohmaterials in einer wässrigen Lösung, die mit 1 w% Natriumdeoxycholat (*engl.* sodium deoxycholate, DOC) versetzt ist, für zwei Stunden im Ultraschallbad (Betriebszyklus 30%, Stufe 3) unter Eisbadkühlung gepulst beschallt. Der hydrophobe Teil des Tensids bindet dabei nichtkovalent an die ebenfalls hydrophobe Nanoröhroberfläche, während der hydrophile Teil von einer Solvathülle umgeben ist. Diese ist für die Löslichkeit in Wasser verantwortlich und verhindert gleichzeitig eine Reaggregation durch elektrostatische Abstoßung zwischen zwei tensidstabilisierten Nanoröhren. Eine durchmesserselektive Auftrennung der Nanoröhren gelingt anschließend mit Hilfe einer Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU), bei der man sich die unterschiedlichen Schwimmdichten der Kohlenstoffnanoröhren zunutze macht. Mathematisch wird die Sedimentation von Partikeln im Schwerfeld einer Ultrazentrifuge mit der Lammschen Differentialgleichung beschrieben.⁶³

Nanoröhren gleichen Durchmessers sammeln sich am sogenannten isopyknischen Punkt innerhalb des Dichtegradienten, an dem ein Kräftegleichgewicht zwischen Zentripetal-, Auftriebs- und Reibungskraft herrscht. Zum Herstellen des Dichtegradienten eignet sich Iodixanol ($C_{35}H_{44}I_6N_6O_{15}$), das als 60 w/V%-ige wässrige Lösung mit Namen Optiprep von

Schicht	Gesamtvolumen [mL]	Iodixanolgehalt [(w/V) %]	Wasser/Optiprep [mL]	SC/SDS [mg]
D	4.00	20	2.67/1.33	49.48
C	1.50	25	0.89/0.61	17.10
B	1.50	30	0.75/0.75	6.25
A	4.00	40	1.33/2.67	37.12

Tabelle 4.1: Zusammensetzung des Dichtegradienten zur Isolierung von (6,5)-SWNTs. In Schicht B wird anstelle von Wasser die beschallte Probenflüssigkeit eingebracht.

Sigma-Aldrich vertiebt wird. Durch entsprechendes Mischen mit Wasser wird ein geeigneter Stufengradient aufgebaut (s. Tab. 4.1), der nach zweistündigem horizontalem Lagern nahezu linear ist. Schematisch ist der Gradient in Abbildung 4.1 dargestellt. Nach der anschließenden, 18-stündigen Ultrazentrifugation bei 41000 Umdrehungen pro Minute haben sich die Röhren gleicher Geometrie in einer Bande des Zentrifugenröhrchens gesammelt und können mit einer Spritzenpumpe in 100 μ L-Schritten fraktioniert werden. Als Hydraulikflüssigkeit wird dabei Fluorinert verwendet, das von unten in das Zentrifugenröhrchen gepumpt wird. Mittels Absorptionsspektroskopie können die einzelnen Fraktionen nun auf ihre Reinheit und optische Dichte (OD) untersucht werden.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Dichtegradienten zur Isolierung von (6,5)-SWNTs und Zentrifugenröhrchen nach erfolgreicher DGU. Die (6,5)-SWNTs befinden sich dabei im Bereich der violetten Bande, deren Farbe vom entsprechenden S_2 -Übergang herrührt.

4.1.2 Herstellung der Gelatine-Filme

Bei allen hier beschriebenen Experimenten kamen bei tiefen Temperaturen Gelatinefilme zum Einsatz. Das Verfahren zur Herstellung temperaturstabiler Gelatinefilme wurde im Rahmen dieser Arbeit zusammen mit Schilling entwickelt. Filme sind einer Suspension vorzuziehen, da alle Messungen im selben Aggregatzustand durchgeführt werden können. Der Gefrierpunkt einer Nanorohrsuspension kann zwar durch Zugabe von Glycol auf ca. 200 K gesenkt werden, beim Phasenübergang wird aber trotzdem eine abrupte Verschiebung der Absorptionsbanden beobachtet, die durch äußere Spannungen bedingt ist. Bei der Herstellung der Gelatinefilme für die Tieftemperaturmessungen müssen allerdings Iodixanol und Natriumdodecylsulfat (*engl.* sodium dodecyl sulfate, SDS) aus der Lösung entfernt werden, da diese Reagenzien zum Reißen der Filme führen. Während Iodixanol schon bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck eine Rissbildung und ein Ablösen der Gelatinefilme vom Substrat verursacht, sind Filme mit SDS bei Raumtemperatur stabil. Erst beim Abkühlen führt ein zu hoher SDS-Anteil zum Reißen der Filme. Dies ist möglicherweise auf die von Tensidmolekülen und Nanoröhre gebildete Mizellenstruktur zurückzuführen. Natriumcholat (*engl.* sodium cholate, SC) hingegen bildet mit den Nanoröhren eine flächenartige Struktur aus,⁶⁴ die für die Stabilität der Filme günstiger zu sein scheint. Die Entfernung von Iodixanol und SDS gelingt durch Dialyse gegen jeweils 50 mL 1.5 w% SC-Lösung. Die Molekulargewichtstrenngrenze der verwendeten Dialyseschläuche beträgt dabei 50 kDa. Nach fünfmaliger Dialyse (zunehmende Dauer zwischen zwei und zwölf Stunden) verschwindet im Absorptionsspektrum des Dialysewassers die Iodixanol-Bande um 245 nm nahezu vollständig, während die spektrale Position des S_1 -Absorptionsmaximums bei 983 nm ein Indikator dafür ist, dass die Röhren ausschließlich mit SC stabilisiert sind. Von dieser Nanorohrlösung werden nun 30 μ L entnommen und mit 20 μ L 15 w% Gelatinelösung, die 2 w% SDS enthält und zuvor im Wasserbad auf 60 °C erhitzt wurde, vermischt. Bei diesem Vorgehen ist ein zu starkes Erhitzen der Gelatinelösung zu vermeiden, da sonst durch thermische Energie die elektrostatische Abstoßung zwischen zwei tensidstabilisierten Röhren überwunden werden kann und die Nanoröhren so wieder aggregieren können. Anschließend wird die Lösung (6.0 w% Gelatine, 0.9 w% SC, 0.8 w% SDS) auf das Substrat aufgetragen und für mindestens drei Stunden an der Luft ausgehärtet. Um letzte Wasserspuren zu entfernen, die im Hochvakuum des Kryostaten zu einer Rissbildung führen können, ist der Film im Vakuumexsikkator über Silicagel für mindestens zwölf Stunden zu trocknen. Der Zusatz einer definierten Menge SDS zur Gelatinelösung ist notwendig, da reine SC-Filme eine Trübung aufweisen. Dies führt zu großen Streulichteffekten, die vor allem die Messungen zur transienten Absorption erschweren. Durch Zugabe von SDS wird der resultierende Film klarer; allerdings muss darauf geachtet werden, dass die SDS-Konzentration nicht zu hoch ist, da dies wie beschrieben zum Reißen des Films beim Abkühlen führen kann.

Die Herstellung von aggregierten Filmen gelingt durch Zusatz von MgCl_2 zur entsprechenden Nanorohrlösung. Die Mg^{2+} -Ionen schirmen die negative Ladung der die SWNTs stabilisierenden Tenside soweit ab, dass sich die Nanoröhren nahe genug aneinander annähern können, um zu reaggregieren. Die Mg^{2+} -Konzentration im Film beträgt dabei 3 mmol. Rühl⁶⁵ und Schöppler⁴⁸, die sich ebenfalls mit der Aggregation von Kohlenstoffnanoröhren durch Salzzugabe beschäftigten, arbeiteten mit einer wesentlich höheren Ionenkonzentration. Eine zu hohe Salzkonzentration führt bei der Filmherstellung allerdings zum sofortigen Ausfallen der Nanoröhren, da durch die heiße Gelatine-Lösung ausreichend thermische Energie vorhanden ist, um die durch die Mg^{2+} -Ionen herabgesetzte Potenzialbarriere in großem Maße zu überwinden. Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch ein Absorptionsspektrum eines mit individualisierten sowie aggregierten (6,5)-SWNTs angereicherten Gelatinefilms.

4.2 Der Kryostat

Die Tieftemperaturmessungen erfolgten in dieser Arbeit mit einem Refrigerator-Kryostat des Typs *Compressor SC* der Firma *CTI Cryogenics*, mit dem eine Temperatur von bis zu 13 K bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden kann. Es ist darauf zu achten, dass der extra angefertigte Probenhalter (s. Abb. 4.2) möglichst fest mit dem Kühlkopf verschraubt wird, da der Wärmeübertrag mit dem Anpressdruck korreliert. Die Kühlung der Probe wird durch die adiabatische Expansion des Betriebsgases Helium erreicht. Dieses wird zunächst mittels eines Kompressors bei einem Druck von 20 bar über die Hochdruckleitung zum Kühlkopf gepumpt, Rückführung zum Kompressor erfolgt anschließend über eine Niederdruckleitung, so dass ein geschlossener Heliumkreislauf gebildet wird. Um Kondensation der Luftfeuchtigkeit auf der Probe zu vermeiden, wird mit Hilfe eines *TSH 060* Pumpsystems der Firma *Pfeiffer-Balzer*, welches aus einer Ölschieber-Vorpumpe Typ *Duo 1.5 A* und einer Turbomolekularpumpe *Modell TMH 064* besteht, ein Isolationsvakuum erzeugt. Das Anlegen eines Vakuums hat außerdem eine Verringerung des Wärmeübertrags zum Ziel, der prinzipiell auf drei unterschiedliche Arten - Wärmeleitung, Wärmeströmung und Wärmestrahlung - erfolgen kann. Wärmeleitung und Wärmeströmung können durch Druckminderung minimiert werden. Im Gegensatz dazu kann Wärmestrahlung auch im Vakuum erfolgen. Diese ist materialabhängig, so dass ihr Einfluss durch Anlegen eines geeigneten Wärmeschilds mit niedrigem Emissionsgrad - im verwendeten System besteht dieser aus Aluminium - verringert werden kann. Da vor allem der Kompressor eine Vibration des kompletten Systems einschließlich Kühlkopf mit eingebauter Probe verursacht, besteht die Gefahr, dass diese auf den Lasertisch übertragen wird und zu einer Dejustage des gesamten Aufbaus führt. Um die Auflagefläche zwischen Kühlkopf und Lasertisch zu minimieren, wird der Kühlkopf

T_{Diode} [K]	T_{Element} [K]	ΔT [K]
296.9	296.2	- 0.7
266.5	266.7	0.2
229.6	228.2	-1.4
186.2	184.9	-1.3
139.3	139.9	0.6
101.3	101.4	0.1
85.0	84.5	-0.5
71.0	72.2	1.2
65.0	67.5	2.5
56.5	59.9	3.4
21.0	28.2	7.2

Tabelle 4.2: Vergleich der Temperaturmessung mit der Diode und dem Thermoelement.

auf zwei schmale Aluminiumlatten gestellt, die wiederum auf Schaumstoffstreifen aufliegen. Neben einer geringeren Auflagefläche besitzt der Schaumstoff eine schwingungsdämpfende Wirkung. Für die Messung und Regulierung der Temperatur kommt der Temperaturregler 320 von *LakeShore* zum Einsatz. Wie beschrieben, erfolgt die Kühlung der Probe durch adiabatische Expansion des Kühlgases Helium, durch Gegenheizen mit elektrischem Strom kann die gewünschte Temperatur eingestellt werden. Die Temperatur selbst wird mit einer Temperaturdiode aus dotiertem Silicium gemessen, Kontaktierung zum Probenhalter erfolgt dabei durch eine Kupfer-Grenzfläche. Hierbei nutzt man den Effekt, dass die bei Stromfluss an der Diode abfallende Spannung temperaturabhängig ist. Zur Überprüfung der Diode wurde die Temperatur parallel mit einem Nickel-Chrom/Nickel-Aluminium Thermoelement gemessen. Die entsprechenden Messwerte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet, die außer bei 20 K gut übereinstimmen. Im Gegensatz zur Temperaturdiode nutzt man bei der Temperaturmessung mit dem Thermoelement aus, dass an der Verbindungsstelle unterschiedlicher Metalle eine von der Temperatur abhängige Spannung erzeugt wird. Die Erklärung hierfür liefert der thermoelektrische Effekt. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung des Thermoelements ist, dass mit diesem die Temperatur näher an der Probe gemessen werden kann. In Abbildung 4.2 ist der für die TA-Messungen verwendete Probenhalter zu sehen. Das Substrat wird in die Vertiefung der Deckplatte eingebracht, die mit dem Probenhalter verschraubt wird. Das Thermoelement wird dabei zwischen Deckplatte und Probenhalter eingeklemmt, die exakte Position ist in Abbildung 4.2 mit einem blauen Kreis markiert. Mit der Temperaturdiode hingegen wird die Temperatur zum einen weiter entfernt von der Probe gemessen - in Abbildung 4.2 mit einem roten Kreis gekennzeichnet - und zum anderen können durch die externe Verschraubung der Temperaturdiode mit dem Probenhalter die Messwerte verfälscht werden.

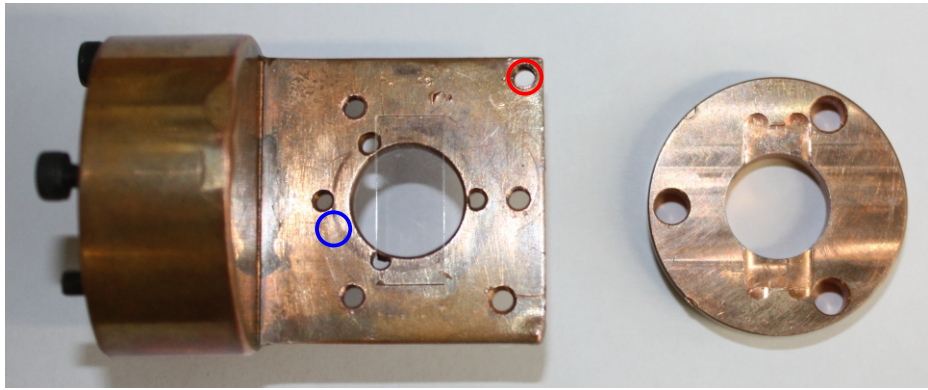


Abbildung 4.2: Probenhalter für die TA-Tieftemperaturmessungen mit aufgelegtem Saphirsubstrat. Die Position der Temperaturdiode bzw. des Thermoelements ist mit einem roten bzw. blauen Kreis gekennzeichnet.

Als Substrat wurden bei Messungen mit dem Kryostat stets Saphirplatten der Firma *Groh & Ripp* verwendet, da Saphir eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen besitzt. Aus demselben Grund wurde der Probenhalter aus Kupfer angefertigt. Mit dem in Abbildung 4.2 gezeigten Probenhalter wurden nur die Messungen zur transienten Absorption durchgeführt, während für die PL-Experimente ein Probenhalter mit einer Schiene zum Einsatz kam. Durch die Schiene kann der Abstand zwischen Probe und Fenster des Kühlkopfs verringert werden, so dass die Detektion der in alle Raumrichtungen emittierten PL möglich ist.

4.3 Das Femtosekunden-Lasersystem

4.3.1 Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems

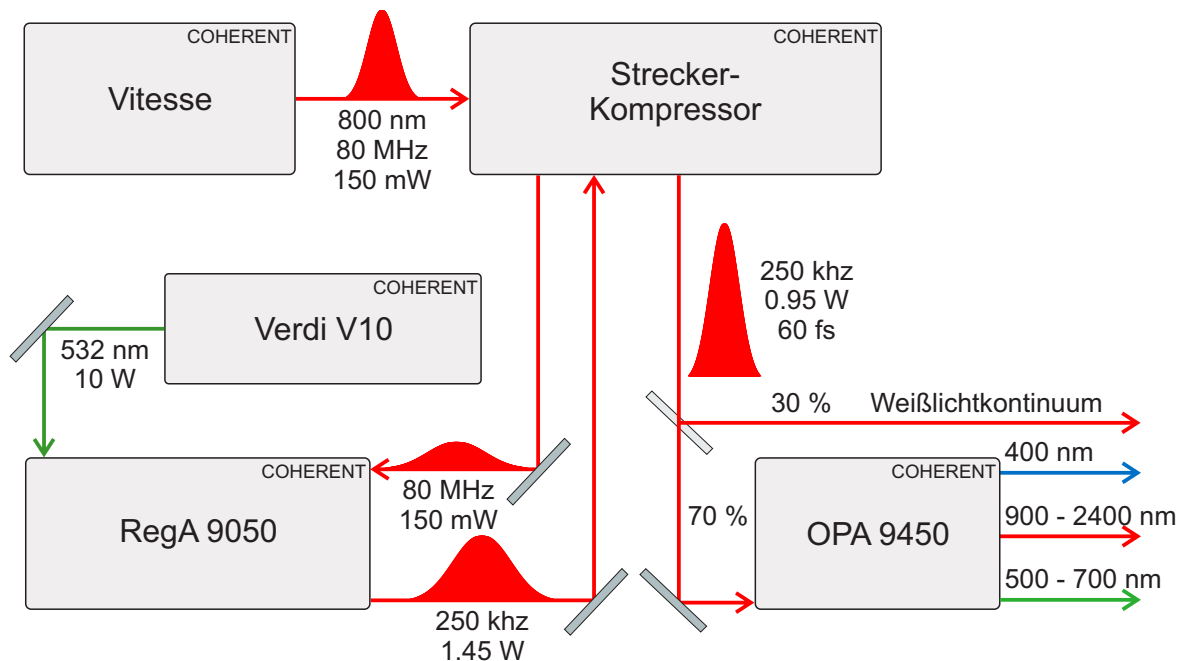


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems.

Alle im Rahmen dieser Arbeit genutzten Laserimpulse wurden mit einem Lasersystem der Firma *Coherent* erzeugt, das in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Zentrales Element des Systems ist ein regenerativer Verstärker *RegA 9050* (*engl.* regenerative amplifier, RegA), der von einem diodengepumpten cw-Festkörperlaser *Verdi V10* (*engl.* continuous wave, cw) mit zehn Watt Ausgangsleistung bei 532 nm gepumpt wird. Als Signalimpulse dienen die Laserimpulse eines *Vitesse* Titan-Saphir-Oszillators mit 80 MHz Repetitionsrate, die bei gleichzeitiger Zunahme der Impulsleistung durch den regenerativen Verstärker auf 250 kHz verringert wird. Um die optischen Elemente des Verstärkers nicht zu beschädigen, werden die Signalimpulse vor der Einkopplung in diesen durch ein Strecker-Kompressor-System zeitlich gestreckt und nach Auskopplung aus dem regenerativen Verstärker wieder komprimiert. Die Impulse besitzen nach der Kompression eine Leistung von 0.95 W bei 250 kHz Repetitionsrate und einer Impulslänge von ca. 60 fs. Mittels eines Strahlteilers wird der Laserstrahl nun im Leistungsverhältnis 70:30 aufgeteilt. Der schwächere Teilstrahl dient zur Erzeugung eines Weißlichtkontinuums, das für die Experimente zur transienten Absorption als Abfragestrahl verwendet wird, während mit dem stärkeren Teilstrahl ein optisch-parametrischer Verstärker *OPA 9450* (*engl.* optical parametric amplifier, OPA) betrieben wird, der die Anregimpulse für alle Messungen liefert.

4.3.2 Der regenerative Verstärker

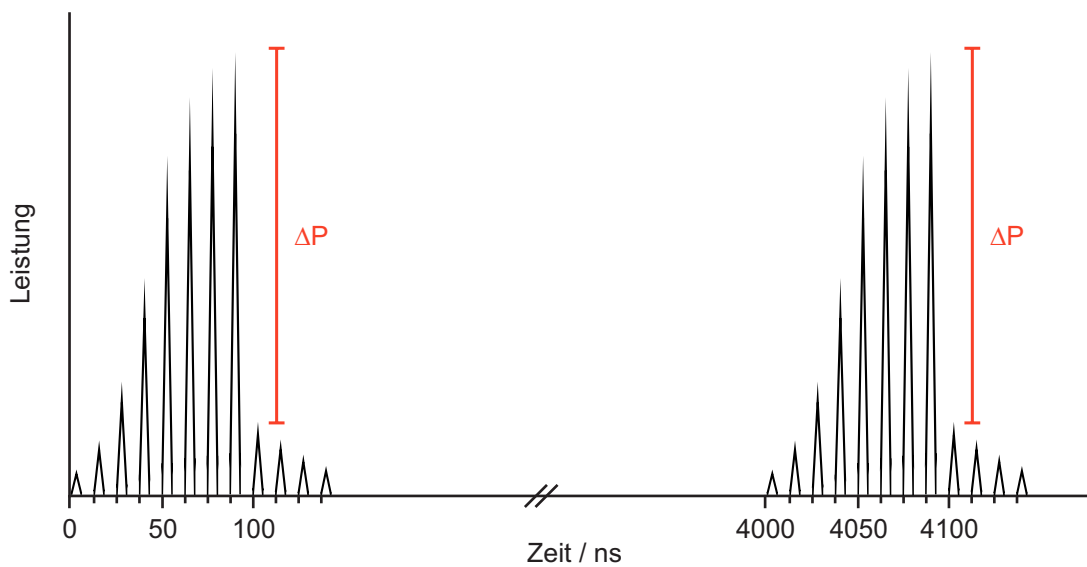


Abbildung 4.4: Verstärkungsprofil eines Signalimpulses im regenerativen Verstärker. ΔP entspricht der ausgekoppelten Impulsleistung.

Mit einem regenerativen Verstärker kann die Leistung ultrakurzer Laserimpulse unter gleichzeitiger Verringerung der Repetitionsrate vervielfacht werden. Die Verstärkung der Laserimpulse kann durch die Methode der „chirped pulse amplification“ (Verstärkung gechirpter Impulse, CPA) erreicht werden. Grundsätzlich wird dabei in einem Verstärkungsmedium durch einen Pumplaser eine Besetzungsinversion aufgebaut. Im verwendeten System findet hierfür ein Titan-Saphir-Kristall und ein cw-Festkörperlaser *Verdi V10* Verwendung. Der zu verstärkende Signalimpuls wird - nachdem er vom Strecker-Kompressor-System gestreckt wurde - in den Verstärker eingekoppelt und verbleibt für einige Durchgänge im Resonator. Bei jedem Durchgang durch den Titan-Saphir-Kristall wird die Besetzungsinversion in diesem abgebaut und der Signalimpuls dadurch verstärkt, bis die Impulsleistung sättigt. Dieser Vorgang wiederholt sich alle $4 \mu\text{s}$, so dass Impulse mit einer Frequenz von 250 kHz ausgekoppelt werden. Schematisch ist das Verstärkungsprofil eines Signalimpulses in Abbildung 4.4 dargestellt. Die Anzahl der Durchgänge durch den Resonator kann mit einem elektronischen Steuerungselement festgelegt werden. Da der Signalimpuls bei jedem Durchgang durch die verschiedenen optischen Elemente einen zeitlichen Chirp erfährt, empfiehlt es sich, den Impuls maximal 25 mal durch den Resonator laufen zu lassen, da er sonst vom Strecker-Kompressor-System nicht mehr ausreichend komprimiert werden kann. Um zu gewährleisten, dass die Besetzungsinversion im aktiven Medium nur vom Signalimpuls abgebaut werden kann, bedient man sich eines Güteschalters. Dies ist im verwendeten Verstärker ein TeO_2 -Kristall, in dem mit Schallwellen ein optisches Gitter gebildet wird, an dem der Laserstrahl gebeugt wird. Die Frequenz der Schallwellen

und damit der akusto-optischen-Modulation entspricht dabei der Frequenz des Signallasers. Durch diese frequenzabhängige Auskopplung des Pumplasers aus der Kavität wird cw-Lasen verhindert und es wird nur der eingekoppelte Impuls des Signallasers verstärkt. Die Ein- bzw. Auskopplung der Signalimpulse in den Resonator erfolgt dabei mittels eines Cavity Dumpers, hier ein SiO_2 -Kristall, der ebenfalls als akusto-optischer Modulator arbeitet. Separierung des zu verstärkenden Signalimpulses und des bereits verstärkten Impulses gelingt mittels eines Faraday-Isolators. Dessen Funktionsweise basiert darauf, dass die Polarisation der Laserimpulse abhängig von der Richtung, aus der sie auf diesen treffen, gedreht wird. Die in den Verstärker eingekoppelten bzw. auszukoppelnden Impulse weisen somit eine unterschiedliche Polarisation auf. Eine detailliertere Beschreibung der Funktionsweise des regenerativen Verstärkers sowie eine Abbildung des schematischen Aufbaus findet sich im entsprechenden Handbuch.⁶⁶

Vor allem für die Messungen zur transienten Absorption ist es essenziell, dass die Leistung der aus dem regenerativen Verstärker ausgekoppelten Laserimpulse stabil ist. Ein Indikator für Leistungsschwankungen des Verstärkers ist ein oszillierendes Verstärkungsprofil. Bei instabiler Leistung empfiehlt es sich zuerst, die elektronische Ein- bzw. Auskopplung der Impulse mit der Kontrollbox des Verstärkers zu optimieren. Eine einfache Möglichkeit, den Strahlengang des Pumplasers nachzujustieren ohne die Abdeckung des regenerativen Verstärkers entfernen zu müssen, bieten die Pumpoptiken, die im Handbuch⁶⁶ mit P0 - P4 bezeichnet sind. Besonders das erste Horizontal/Vertikal-Paar der Pumpspiegel sollte hierfür genutzt werden. Die Einkopplung und damit der Strahlengang des Signallasers kann mit dem Spiegel zwischen dem Strecker-Kompressor-System und dem Verstärker nachoptimiert werden. Dieser ist allerdings hochsensitiv. Eine Möglichkeit, den Strahlengang im System durch mechanische Belastung zu verändern, bietet das Öffnen und Schließen der seitlichen Klappe an dem Ende des Verstärkers, an dem der Pumplaser eingekoppelt wird. Besonders bei plötzlichen, drastischen Leistungseinbrüchen verspricht dies Besserung. Einen vergleichsweise schwerwiegenden Eingriff in das System stellt das Reinigen der optischen Elemente im Verstärker dar. Eine eventuelle Dejustage hierdurch kann in der Regel durch die Endspiegel der Kavität (im Handbuch⁶⁶ mit M0/M1 und M8 bezeichnet) behoben werden. Eine weitere Erfolg versprechende Maßnahme bei Leistungsschwankungen bzw. Leistungseinbrüchen des Verstärkers stellt das Wechseln des Kühlwassers dar. Erfahrungsgemäß ist dies mehrmals im Jahr nötig. Als Kühlwasser darf nur HPLC-Wasser verwendet werden.

4.3.3 Der optisch-parametrische Verstärker

Mit dem optisch-parametrischen Verstärker *OPA 9450* können ultrakurze Laserimpulse zwischen 500 und 700 nm (Signalimpulse), zwischen 940 und 2400 nm (Idlerimpulse) und bei 400 nm generiert werden. Hierfür wird der Signalimpuls, dessen Spektrum die zu verstärkende Wellenlänge beinhalten muss, mit einem intensiven Pumpimpuls größerer Photonenenergie in einem BBO-Kristall oder allgemein einem Kristall ohne Inversionssymmetrie räumlich und zeitlich überlagert. Vom Pumpimpuls wird dabei Energie zu einem schmalbandigen Teil des Signalimpulses transferiert. Die Bezeichnung Signalimpuls wird in diesem Zusammenhang sowohl für den einfallenden spektral breiten Impuls als auch für dessen schmalbandigen, verstärkten Teil verwendet. Aus dem energiereicheren Pumpimpuls entsteht aufgrund der Energieerhaltung neben dem Signalimpuls noch der Idlerimpuls, der in dieser Arbeit ausschließlich genutzt wird.⁶⁷

$$\frac{1}{\lambda_{\text{Pump}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{Idler}}} \quad (4.1)$$

Eine Darstellung des schematischen Aufbaus des optisch-parametrischen Verstärkers findet sich in der Diplomarbeit von Schilling.⁶⁸ Die Eingangsimpulse mit der Wellenlänge 800 nm werden im Leistungsverhältnis 75:25 aufgespalten. Der schwächere Teilstrahl dient zur Erzeugung eines zeitlich gestreckten Weißlichtkontinuums, das beim Verstärkungsprozess als Signalimpuls dient. Hierzu wird das Strahlprofil des 800 nm-Lichts mit einer Blende, deren Öffnungsweite und Position senkrecht zur Strahlrichtung die Ausgangsleistung des OPAs entscheidend beeinflusst, beschnitten und in ein Saphirplättchen fokussiert. Der stärkere Teilstrahl wird in einem BBO-Kristall frequenzverdoppelt. Das so erzeugte 400 nm-Licht, das Pumplicht, wird in einen weiteren BBO-Kristall fokussiert und mit dem Signallicht räumlich und zeitlich zum Überlapp gebracht. Das nicht konvertierte Weißlicht durchläuft zusammen mit dem konvertierten Teil eine Verzögerungsstrecke und wird anschließend mit dem ebenfalls zeitverzögerten Rest des 400 nm-Lichts im BBO-Kristall erneut überlagert. Durch zwei motorisierte Schienen kann das Weißlicht bzw. der Rest des 400 nm-Lichts zeitlich variabel verzögert werden. Welche spektralen Anteile des Weißlichts mit dem 400 nm-Licht beim ersten bzw. zweiten Kristalldurchgang zeitlich überlappen und damit verstärkt werden, ist also abhängig von der jeweiligen Phasenanpassung. Neben der zeitlichen Verzögerung der jeweiligen Impulse spielt auch der Winkel des Kristalls, in dem das Weißlicht mit dem 400 nm-Licht überlagert wird, eine entscheidende Rolle für den Verstärkungsprozess. Genauer wird dies im Kapitel 3.1 unter dem Stichwort Phasenanpassungsbedingung erläutert. Der Kristallwinkel sowie die Länge der beiden Verzögerungsstrecken kann mittels Schrittmotoren variiert werden; ein Simplex-Algorithmus erlaubt dabei einfaches Verstellen der Signal- bzw. Idlerwellenlänge.⁶⁹

4.4 Das Anrege-Abfrage-Experiments

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments vorgestellt, mit dem alle TA-Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Außerdem wird das Phänomen der spektralen Interferenz und die daraus resultierenden Auswirkungen auf den Messaufbau erläutert, bevor detailliert beschrieben wird, wie die Impulsfluenz in dieser Arbeit bestimmt wurde. Nicht eingegangen wird dagegen auf die Spektrenaufnahme sowie erforderliche Synchronisationsprozesse. Hierfür sei auf die Arbeit von Stich¹⁹ verwiesen. Die Messsoftware wurde im Rahmen der Dissertation von Stich mit dem Programmiersystem LabVIEW geschrieben¹⁹ und von Schilling teilweise modifiziert.

4.4.1 Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments

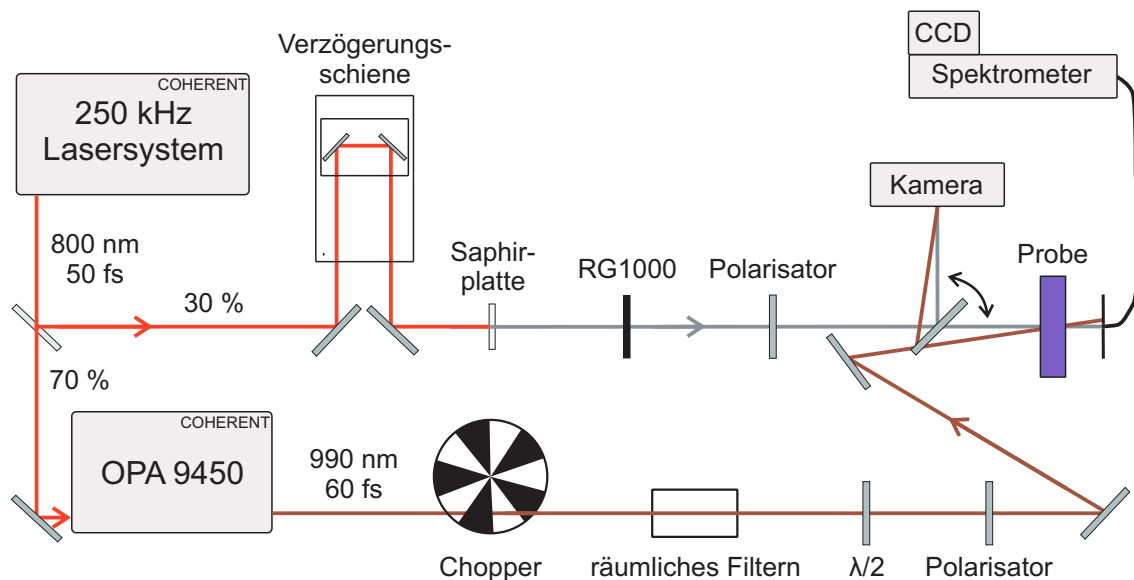


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments.

Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments, aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die wichtigsten optischen Elemente dargestellt. Die aus dem 250 kHz-System stammenden Laserimpulse werden von einem Strahlteiler im Leistungsverhältnis 70:30 aufgespalten. Der schwächere Teilstrahl dient dabei als Abfragestrahl und kann mit einer motorisierten Schiene zeitlich variabel verzögert werden. Die minimale Schrittweite beträgt $1 \mu\text{m}$ bzw. 0.66 fs , der maximale Stellweg der Schiene erlaubt eine Verzögerung von mehr als einer Nanosekunde. Durch Fokussierung in eine Saphirplatte wird aus dem 800 nm-Licht das als Abfragelicht verwendete Weißlichtkontinuum erzeugt. Da für diesen Prozess eine gewisse Energiedichte erforderlich ist, empfiehlt es sich, mit einer

Linse kurzer Brennweite zu arbeiten. Die immer noch vorhandenen Reste des 800 nm-Lichts werden mit einem Farbglasfilter abgeschwächt; da in dieser Arbeit ausschließlich der nahinfrarote Wellenlängenbereich abgefragt wird, empfiehlt sich die Verwendung eines RG1000-Langpassfarbglasfilters. Aufgrund von spektraler Interferenz zwischen Anrege- und Abfragelicht (s. Kap. 4.4.2) ist bei den meisten entarteten TA-Messungen der Einsatz eines Polarisators notwendig. Die Leistung der Anregeimpulse, deren Wellenlänge ausschließlich in einem Bereich zwischen 980 und 1003 nm liegt, wird mit einem Neutraldichtegradientenfilter unmittelbar nach dem Austritt aus dem OPA eingestellt. Der Gradientenfilter befindet sich dabei auf einer motorisierten Schiene, so dass Leistungsschwankungen im Anregelicht korrigiert werden können und eine konstante Anregungsfluenz während der Messungen gewährleistet ist. Hierzu wird vor der Probe mittels eines Objektträgers ein kleiner Teil des Anregungslichts abgelenkt und dessen Leistung während der laufenden Messung aufgenommen. Der Gradientenfilter wird dabei kontinuierlich so verfahren, dass die gemessene Leistung konstant bleibt. Es empfiehlt sich, die Leistung möglichst in Probennähe zu messen, da die Leistungsschwankungen abhängig vom Messort sind. Bei allen Experimenten zur transienten Absorption wird eine solche Leistungskontrolle durchgeführt, die maximal tolerierte Schwankung der Laserleistung beträgt dabei stets unter 2%. Hinter dem Gradientenfilter befindet sich ein 950 nm-Langpassfilter, der nicht frequenzkonvertiertes 800 nm-Licht abschwächt. Mit einem Chopper werden die Anregeimpulse periodisch geblockt, so dass das Weißlicht abwechselnd den angeregten bzw. unangeregten Zustand abfragt. Durch räumliches Filtern erhält man ein nahezu gaußförmiges Strahlprofil des Anregungslichts, ein Foto des räumlich gefilterten Idlerimpulses findet sich in Abbildung 4.7 a). Dahinter befindet sich bei den meisten Messungen eine $\frac{\lambda}{2}$ -Platte, die die Polarisation des Anregungslichts um 90° dreht, und ein Polarisator. Diesen können genau wie beim Abfragelicht nur Impulse einer definierten Polarisation passieren; durch entsprechende Einstellungen kann so gewährleistet werden, dass Anrege- und Abfrageimpulse senkrecht zueinander polarisiert sind. Aufgrund von spektraler Interferenz zwischen Anrege- und Abfragelicht (s. Kap. 4.4.2) ist diese Herangehensweise meist notwendig. Wie in Abbildung 4.5 gezeigt ist, befindet sich unmittelbar vor der Probe ein Klappspiegel, mit dem die beiden Strahlen anstatt auf die Probe auf eine Digitalkamera (*The Imaging Source DMK 72BUC02*, Pixelgröße 2.2 μm · 2.2 μm) gelenkt werden können. Mit dieser kann der räumliche Überlapp zwischen Anrege- und Abfragestrahl eingestellt sowie die Impulsfluenz bestimmt werden. In Kapitel 4.4.3 wird die Herangehensweise bei der Fluenzbestimmung erläutert. Nach Passieren der Probe wird das Abfragelicht durch ein weiteres Filterrad mit Neutraldichtefiltern abgeschwächt und mittels einer Glasfaser in ein Gitterspektrometer (*Andor Shamrock 303i*) eingekoppelt. Anschließend erfolgt die Spektrenaufnahme mit einem gekühlten CCD-Chip (*engl.* charge-coupled device, CCD) einer Kamera (*Andor Newton DU 920P-BR-DD*). Die Funktion des

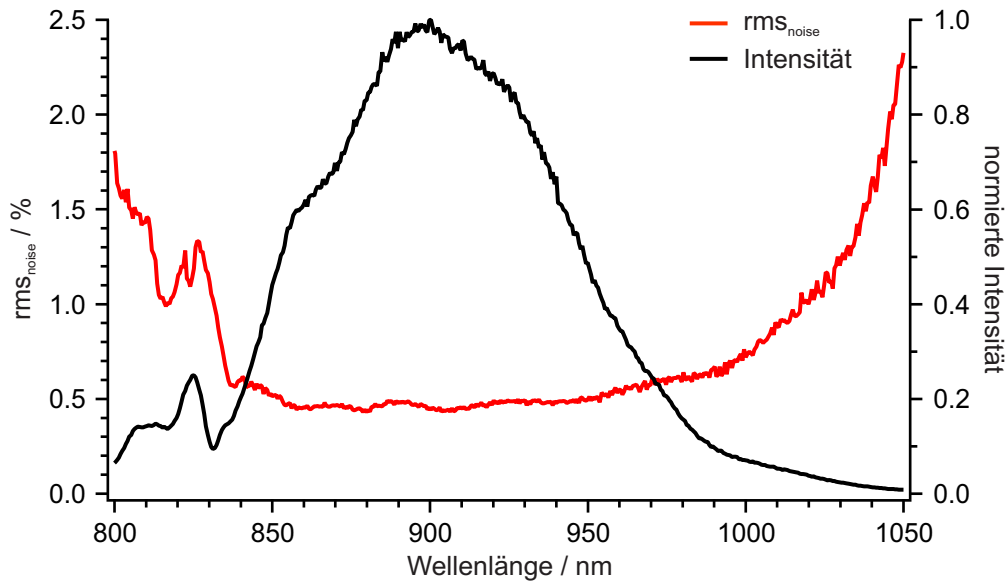


Abbildung 4.6: rms-Rauschen mit entsprechendem Weißlichtspektrum.

Polarisators und der Blende, die sich ebenfalls nach der Probe befinden, wird im nächsten Kapitel näher erläutert. Prinzipiell ist mit diesem Aufbau auch eine Kompression der Anregimpulse mit einem Prismenkompressor möglich, da die Pulslänge des Idlerimpulses aber nur ca. 60 fs beträgt, wird darauf verzichtet. Nähere Informationen zur Theorie und zum Aufbau eines Prismenkompressors finden sich in der Arbeit von Stich.¹⁹

Für die Messungen zur transienten Absorption ist stabiles Abfragelicht essenziell. Ein Maß für die Stabilität des Abfragelichts ist das wellenlängenabhängige rms-Rauschen $\text{rms}_{\text{noise}}$. Zur Bestimmung von $\text{rms}_{\text{noise}}$ werden jeweils mehrere hundert aufeinanderfolgende Abfragespektren A aufgenommen und die Standardabweichung s bei einer bestimmten Wellenlänge durch den quadratischen Mittelwert (*engl.* root mean square, rms) dieses Messpunkts geteilt:

$$\text{rms}_{\text{noise}}(\lambda) = \frac{s(A(\lambda))}{\text{rms}(A(\lambda))} \quad (4.2)$$

Abbildung 4.6 zeigt das rms-Rauschen $\text{rms}_{\text{noise}}$ sowie das entsprechende Spektrum des mit dem RG1000-Langpassfarbglasfilter abgeschwächten Abfragelichts im nahinfraroten Wellenlängenbereich. Bei Messungen zur transienten Absorption sollte $\text{rms}_{\text{noise}}$ im relevanten Wellenlängenbereich nicht mehr als 1% betragen. Wenn ein Gelatinefilm als Probe verwendet wird, ist der rms-Wert teilweise sehr stark von der Position des Abfragelichts im Film abhängig. Der rapide Anstieg des rms-Rauschens jenseits von 1000 nm ist auf die geringe Intensität des Weißlichts sowie die stark abnehmende Sensitivität des verwendeten Siliziumdetektors in diesem Wellenlängenbereich zurückzuführen.

4.4.2 Spektrale Interferenz

Messungen zur transienten Absorption werden durch spektrale Interferenz zwischen Anrege- und Abfrageimpuls erschwert. Spektrale Interferenz äußert sich in einem Interferenzmuster, das mehrere hundert Femtosekunden um den Zeitnullpunkt auftritt und mit dem eigentlichen Signal überlagert. Abhängig von der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls ändert sich über einen inversen Zusammenhang ihre Periodendauer. In der Literatur wird die spektrale Interferenz zwischen Anrege- und Abfrageimpuls daher auch dazu genutzt, den Zeitnullpunkt - das ist der Zeitpunkt des maximalen Überlapps der beiden Impulse - zu bestimmen. Voraussetzung für spektrale Interferenz ist spektraler Überlapp sowie parallele Polarisierung der Lichtimpulse und gestreutes Anregungslicht auf dem Detektor.⁷⁰ In dieser Arbeit wurden alle Messungen zur transienten Absorption mit entarteten Anrege- und Abfrageimpulsen durchgeführt, spektraler Überlapp der beiden Impulse ist also immer gegeben. Um die spektrale Interferenz zu minimieren, wurde daher meist mit senkrecht zueinander polarisierten Lichtimpulsen gearbeitet. Dies gelingt durch den Einbau entsprechender Polarisatoren und einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte in den Strahlengang. Sofern durch diese Maßnahme die spektrale Interferenz nicht vollständig unterdrückt wird, muss die Streuung des Anregungslichts auf den Detektor minimiert werden. Dies gestaltet sich vor allem bei einem Gelatinefilm als Probe sehr schwierig; es empfiehlt sich daher auf jeden Fall, mit einer Blende nach der Probe einen Großteil des Anregungslichts zu blocken. Durch einen entsprechend eingestellten Polarisator vor dem Fasereingang kann die Detektion von gestreutem Anregungslicht weiterhin minimiert werden. Bei einem Film bietet es sich außerdem an, die Probenposition zu variieren, da das Anregungslicht innerhalb des gesamten Films nicht gleich stark gestreut wird.

4.4.3 Strahlprofil und Fluenzbestimmung

Für die Optimierung des räumlichen Überlapps zwischen Anrege- und Abfragestrahl sowie für die Berechnung der Impulsfluenz kam in dieser Arbeit eine Digitalkamera (*The Imaging Source DMK 72BUC02*, Pixelgröße $2.2 \mu\text{m} \cdot 2.2 \mu\text{m}$) zum Einsatz. Die Linse, die zur Fokussierung des Anregestrahls in die Probe bzw. die Kamera dient, befindet sich dabei auf einer manuell verfahrbaren Schiene, so dass der Strahldurchmesser in der Probe variiert werden kann. Typischerweise besitzt der Strahldurchmesser des Anregeimpulses die doppelte Größe des Abfrageimpulses. Die aufgenommenen Strahlprofile - in Abbildung 4.7 a) und b) gezeigt - werden mit einer zweidimensionalen Gaußfunktion angepasst. In dieser Arbeit beträgt die Halbwertsbreite der Anpassung beim Anregeimpuls meist $80 \mu\text{m} \cdot 80 \mu\text{m}$ und beim Abfrageimpuls $40 \mu\text{m} \cdot 40 \mu\text{m}$. Zur Bestimmung der

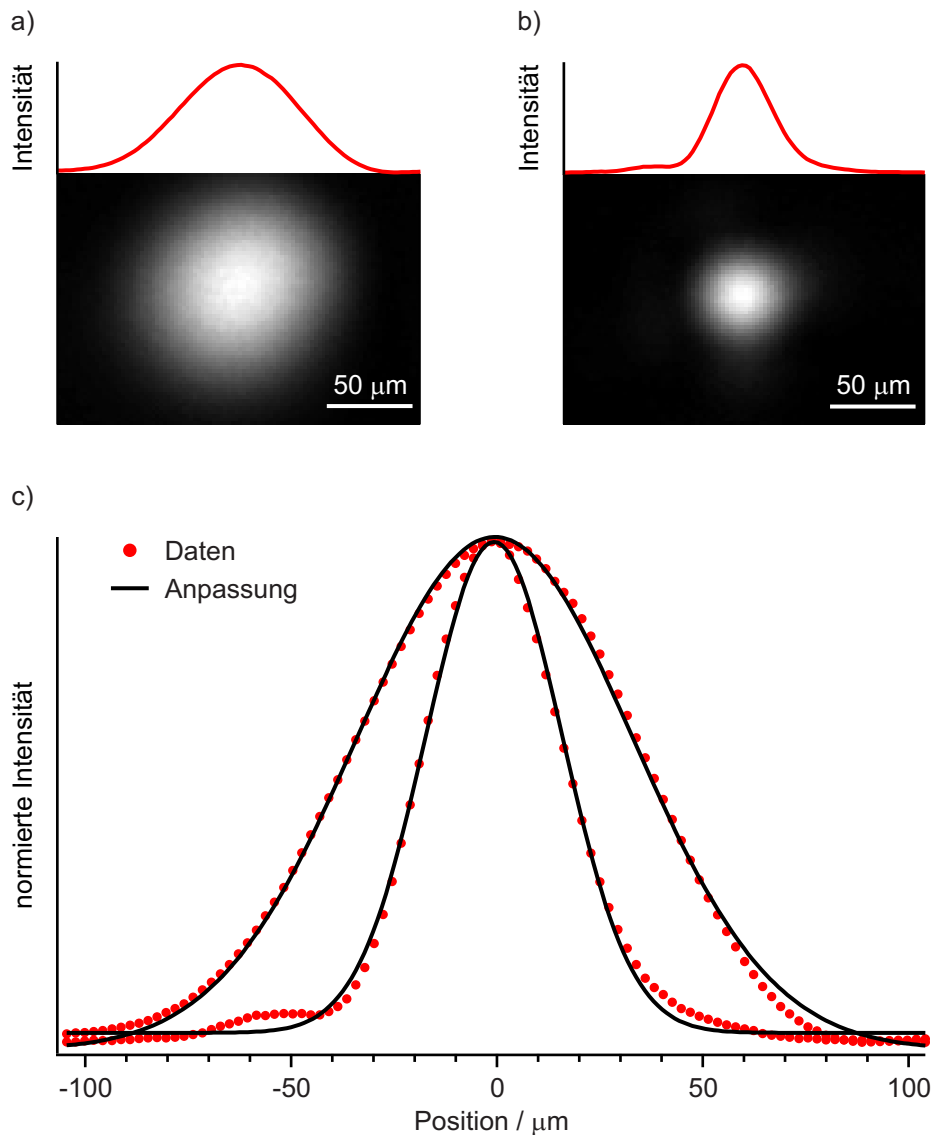


Abbildung 4.7: Foto des Anrege- bzw. Abfrageimpulses mit transversaler Fokus-Intensitätsverteilung in a) bzw. b) sowie entsprechende mit einer Gaußverteilung angepasste Intensitätsverteilungen in c).

durchschnittlich abgefragten Fluenz des Anregeimpulses wird über den gesamten Bereich des Abfrageimpulses unter Beachtung seiner Intensitätsverteilung gemittelt. In der Literatur wird häufig nur die Impulsfluenz innerhalb der Halbwertsbreite oder der doppelten Standardabweichung des Abfrageimpulses nach der sogenannten Rasierklingenmethode berechnet.^{14,71} Dabei wird ein Teil des Anregeimpulses geblockt und die Leistung des nicht geblockten Teils gemessen. Die Blockposition wird senkrecht zur Strahlrichtung variiert, die aufgenommene Leistung stellt das Integral des Intensitätsprofils dar. Anpassung mit einer gaußschen Fehlerfunktion mit der Standardabweichung s liefert unter Annahme eines kreisförmigen Strahlprofils den Strahlradius r . Bei gleichem Strahldurchmesser von Anrege- und Abfrageimpuls wird als durchschnittlich abgefragte Anregungsfluenz die Hälfte der ma-

ximalen Fluenz angenommen. Bezugspunkt ist dabei eine Kreisfläche mit Radius $r = s$.¹⁴ Bei dieser Herangehensweise werden einige Näherungen gemacht, wie beispielsweise die Annahme kreisförmiger, gleichgroßer Strahlprofile, sowie mögliche Messfehler beim Bestimmen des Integrals des Intensitätsprofils in Kauf genommen. Daher ermöglicht die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Fluenzbestimmung genauere Ergebnisse. Weiterhin gehen dabei auch Asymmetrien im Strahlprofil mit ein, während dies bei Mittelung der Fluenz innerhalb der Halbwertsbreite des Abfrageimpulses nicht der Fall ist. Wenn die Anregungsfluenz innerhalb der gesamten Fläche des Abfrageimpulses und nicht nur innerhalb dessen Halbwertsbreite betrachtet wird, nehmen die Fluenzen kleinere Werte an. Die äußeren, schwächeren Anteile des Anregimpulses erfahren aber eine geringe Gewichtung durch den in diesem Bereich ebenfalls intensitätsschwächeren Abfrageimpuls, so dass der Unterschied der beiden Methoden diesbezüglich gering ist.

4.5 Das Photolumineszenz-Experiment

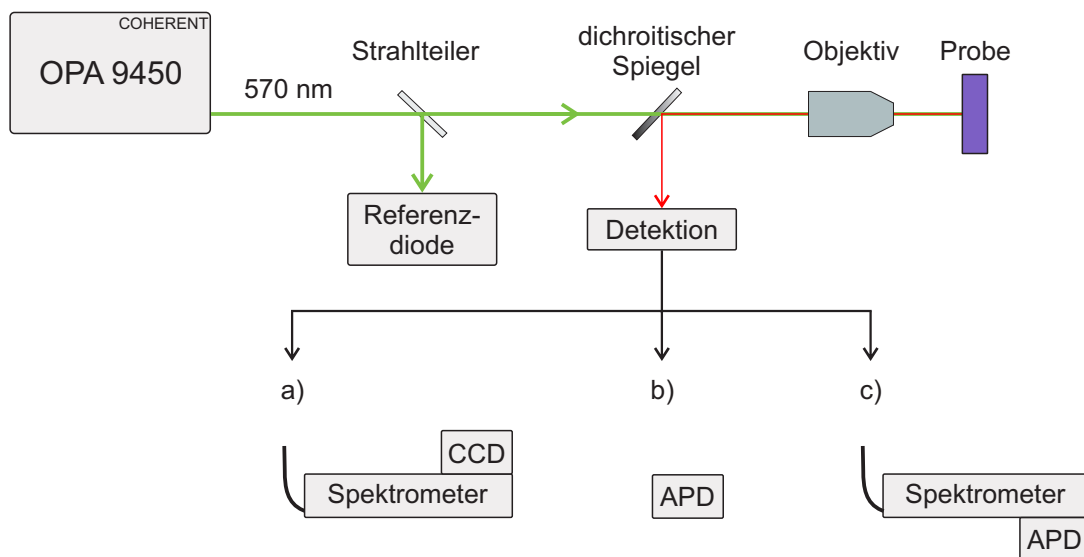


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau des PL-Experiments mit den verschiedenen Möglichkeiten der Detektion in a), b) und c).

Abbildung 4.8 zeigt den Aufbau des PL-Experiments mit den wichtigsten optischen Elementen. Bei allen PL-Messungen wurde der S_2 -Übergang der (6,5)-SWNTs mit Licht der Wellenlänge 570 nm angeregt und die Photolumineszenz in Reflexion gemessen. Anregungs- bzw. PL-Licht sind in Abbildung 4.8 als grüner bzw. roter Strahl dargestellt. Prinzipiell ist es auch möglich, die Photolumineszenz in Transmission zu messen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten PL-Messungen spricht aber die hohe optische Dichte der untersuchten Filme

und die damit verbundenen Reabsorptionseffekte gegen diese Methode. Außerdem gestaltet sich das experimentelle Vorgehen zur Detektion in Reflexion einfacher, wenn die Probe für temperaturabhängige Messungen in den Kryostat eingebaut wird. Unmittelbar nach dem mit dem 250 kHz-System betriebenen OPA wird mit einem motorisierten Neutraldichtegradientenfilter die gewünschte Anregungsleistung eingestellt. Ein 570 nm-Bandpass- oder ein 650 nm-Kurzpassfilter dient dazu, nicht frequenzkonvertiertes 800 nm-Licht abzuschwächen. Mit einem Strahlteiler wird bei den zeitaufgelösten PL-Messungen ein kleiner Teil des Anregungslichts auf eine Referenzdiode gelenkt, wodurch der Start-Zeitpunkt der Messung definiert wird. Als Messelektronik findet ein *Hydraharp 400*-System von *Picoquant* Verwendung. Der Großteil des Anregungslichts transmittiert durch einen dichroitischen Spiegel (Reflexionskante bei 738 nm) und wird mit einem 10× Objektiv von *Olympus* in die Probe fokussiert. Das Photolumineszenzlicht wird vom Objektiv in Reflexion gesammelt und kollimiert, bevor es vom dichroitischen Spiegel auf einen 950 nm-Langpassfilter gelenkt und von einer Linse zur Detektion fokussiert wird. Um das System vor Raumlicht zu schützen, befindet sich die Filter-Linsen-Kombination in einem Röhrensystem. Die Vorgehensweise zur Detektion der Photolumineszenz hängt davon ab, ob eine spektral- oder zeitaufgelöste Messung durchgeführt wird. Während für die zeitaufgelösten PL-Messungen (s. Abb. 4.8 b) die APD (*MPD PDM Series*) direkt auf das Röhrensystem mit der Filter-Linsen-Kombination geschraubt wird, benötigt man für die Messung der stationären (s. Abb. 4.8 a) sowie der spektral- und zeitaufgelösten PL (s. Abb. 4.8 c) eine spektrale Aufspaltung. Hierzu wird das PL-Licht mit einer Glasfaser in ein Gitterspektrometer (*Andor Shamrock 303i*) eingekoppelt. Die stationäre PL wird mittels eines gekühlten CCD-Chips einer Kamera (*Andor Newton DU 920P-BR-DD*) am Ausgang 1 des Spektrometers aufgenommen. Für die spektral- und zeitaufgelöste Detektion der PL wird Ausgang 2 des Spektrometers genutzt. Das divergierende PL-Licht tritt dabei durch einen Spalt aus und wird anschließend mit zwei Linsen auf den Sensor der APD fokussiert. Durch ein weiteres Röhrensystem wird die APD vor Raumlicht geschützt. Abhängig von der Breite des Ausgangsspalts sowie der eingestellten Zentralwellenlänge kann der gewünschte Wellenlängenbereich detektiert werden. Aufgrund der Einkopplung des PL-Lichts in die Glasfaser und das Spektrometer muss für diesen Messaufbau eine eigene IRF aufgenommen werden.

Generell muss bei der spektralen Aufspaltung mit einem Gitterspektrometer beachtet werden, dass die Auflösengenauigkeit des Spektrometer durch die Breite des Eingangsspalts b begrenzt ist. Das kleinste noch auflösbare Wellenlängenintervall $\Delta\lambda$ berechnet sich nach folgender Formel:⁵¹

$$\Delta\lambda = \left(b + \frac{f\lambda}{a}\right) \frac{d\lambda}{dx} \quad (4.3)$$

Bei Einkopplung mit einer Glasfaser ist die Eingangsspaltbreite b durch den Durchmesser d der Faser gegeben, f bezeichnet die Brennweite der Konkavspiegel des Spektrometers, a die Apertur und $\frac{d\lambda}{dx}$ die reziproke lineare Dispersion. Mit den Parametern des Gitterspektrometers *Andor Shamrock 303i* und einer Glasfaser mit $d = 200 \mu\text{m}$ ergibt sich für $\Delta\lambda$ ein Wert von 0.98 nm bei der Wellenlänge $\lambda = 1000 \text{ nm}$.

4.6 Verbrauchsmaterial und Geräte

4.6.1 Verbrauchsmaterial

Verbrauchsmaterial	Hersteller	Reinheit
CoMoCAT-SWNTs	<i>South West Nano Technologies</i>	$\geq 90\%$ Kohlenstoff
Dialyseschlauch, 50 kDa	<i>Spectrum Laboratories</i>	-
DOC	<i>Sigma-Aldrich</i>	$\geq 97\%$
Fluorinert FC-40	<i>Sigma-Aldrich</i>	-
Gelatine	<i>Fluka (Sigma-Aldrich)</i>	-
HPLC-Wasser	<i>Sigma-Aldrich</i>	-
Optiprep	<i>Sigma-Aldrich</i>	-
Saphirplatten	<i>Groh & Ripp</i>	-
SC	<i>Sigma-Aldrich</i>	$\geq 99\%$
SDS	<i>Sigma-Aldrich</i>	$\geq 99\%$
Zentrifugenröhrchen	<i>Beckmann</i>	-

Tabelle 4.3: Übersicht über die verwendeten Verbrauchsmaterialien.

4.6.2 Geräte

Gerät	Modell	Hersteller
APD	<i>PDM series</i>	<i>MPD</i>
Autokorrelator	<i>PulseScope</i>	<i>APE Angewandte Physik und Elektronik GmbH</i>
CCD-Chip	<i>Newton DU 920P-BR-DD</i>	<i>Andor</i>
Digitalkamera	<i>DMK 72BUC02</i>	<i>The Imaging Source</i>
Festkörperlaser, cw	<i>Verdi V10</i>	<i>Coherent</i>
Gitterspektrometer	<i>Shamrock 303i</i>	<i>Andor</i>
Kryostat	<i>Compressor SC</i>	<i>CTI Cryogenics</i>
Messelektronik	<i>HydraHarp 400</i>	<i>Picoquant</i>
OPA	<i>OPA 9450</i>	<i>Coherent</i>
Powermeter	<i>PM100A mit Sensor S132A</i>	<i>Thorlabs</i>
Powermeter	<i>Vega mit Sensor 10A-V1.1ROHS</i>	<i>Ophir</i>
Pumpsystem für Kryostat	<i>TSH 060</i>	<i>Pfeiffer-Balzors</i>
Referenzdiode	-	<i>Picoquant</i>
Regenerativer Verstärker	<i>RegA 9050</i>	<i>Coherent</i>
Spritzenpumpe	<i>KDS-100-CE</i>	<i>kdScientific</i>
Strecker-Kompressor	-	<i>Coherent</i>
Temperaturregler für Kryostat	<i>320</i>	<i>Lakeshore</i>
Titan-Saphir-Oszillator	<i>Vitesse</i>	<i>Coherent</i>
Ultraschallsonotrode	<i>Sonifier S-450 A</i>	<i>Branson</i>
Ultrazentrifuge	<i>Optima L-90K mit Rotor SW 41</i>	<i>Beckmann Coulter</i>
Absorptionsspektrometer (UV-Vis-NIR)	<i>Cary 5000</i>	<i>Varian</i>
Vakuumeter für Kryostat	<i>TPG 300</i>	<i>Balzors</i>

Tabelle 4.4: Übersicht über die verwendeten Geräte.

Die Datenverarbeitung und -analyse erfolgte mit der Software *Igor Pro* von *Wavemetrics*.

5 Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs

Aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur werden in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren wie der (6,5)-SWNT durch optische Anregung hauptsächlich Exzitonen generiert.¹⁰⁻¹² In Exzitonen liegen Elektron und Loch nicht frei, sondern als gebundenes Quasiteilchen vor.²⁴ Die Exzitonengröße kann bei fixierter Lochposition mit Hilfe der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons bestimmt werden. Experimentell wird dies durch intensitätsabhängige Anrege-Abfrage-Messungen realisiert. Die Auswertung der Daten stützt sich dabei auf das Phasenraumfüllmodell, das in Kapitel 5.1.1 vorgestellt wird. Die erzielten Ergebnisse werden schließlich in Kapitel 5.2 näher diskutiert. Bei der Durchführung der Experimente wurde besonderes Augenmerk auf niedrige Anregungsfluenzen und deren exakte Bestimmung gelegt. In den bisherigen Veröffentlichungen erfolgte die Bestimmung der Exzitonengröße experimentell oft an aggregierten oder polydispersen Proben. In dieser Arbeit wurden daher sowohl individualisierte als auch aggregierte Röhrenproben untersucht, um den Einfluss der Aggregation auf die Exzitonengröße abschätzen zu können sowie den Literaturvergleich in Kapitel 5.3 zu erleichtern. Bei der Datenanalyse wurden zum ersten Mal stimulierte Emission sowie spektraler Überlapp von PA- und PB-Bande berücksichtigt. Da die Experimente sowohl mit paralleler als auch mit senkrechter Polarisierung von Anrege- und Abfrageimpuls durchgeführt wurden, wird in Kapitel 5.1.2 der Einfluss der Polarisierung erläutert. Bei der Fehlerdiskussion in Kapitel 5.4 wird besonders Bezug auf den Absorptionsquerschnitt und die Bestimmung der Anregungsfluenz genommen.

5.1 Grundlagen

Wie bereits dargelegt, lässt sich die Exzitonengröße mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells ermitteln. Lürer *et al.* benutzten 2009 dieses Modell, um erstmalig experimentell die Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs zu bestimmen.¹⁴ Die Theorie geht dabei auf Schmitt-Rink *et al.* aus dem Jahr 1985 zurück und gilt nicht nur für Kohlenstoffnanoröhren, sondern allgemein für Exzitonen in Halbleitern.⁷² Im Folgenden werden ausgehend von der Publikation von Schmitt-Rink *et al.* die zur Bestimmung der Exzitonengröße notwendigen Gleichungen her-

geleitet, bevor erläutert wird, welche Rolle die Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls dabei spielt.

5.1.1 Phasenraumfüllmodell

Beim Phasenraumfüllmodell wird die anregungsdichtenabhängige Änderung der Oszillatorstärke eines Übergangs mit der Exzitonengröße in Beziehung gesetzt. Ausgangspunkt ist die folgende Gleichung:⁷²

$$\frac{\delta f}{f} = -\frac{N}{N_S} \quad (5.1)$$

Hierbei ist f bzw. δf die Oszillatorstärke des jeweiligen Übergangs bzw. deren Änderung bei einer definierten Anregungsdichte, N die Exzitonendichte pro Längeneinheit und N_S die theoretisch erreichbare exzitonische Sättigungsdichte bei komplett gebleichtem Grundzustand. Die Oszillatorstärke wird durch zwei Prozesse verändert: Zum einen besitzen Nanoröhren nur eine definierte Anzahl von Zuständen im Phasenraum, in denen Exzitonen angeregt werden können. Wenn einige der Zustände bereits von Exzitonen besetzt sind, stehen diese Zustände aufgrund des Pauli-Prinzips für andere Exzitonen nicht mehr zur Verfügung. Das Pauli-Prinzip besitzt hier Gültigkeit, da die Exzitonen durch Linearkombination von einzelnen Elektronen und Löchern - also Fermionen - gebildet werden. Ein Teil des Phasenraums ist somit für eine weitere Anregung blockiert und die Oszillatorstärke des Übergangs wird daher verringert, wie in Abbildung 5.1 a) veranschaulicht ist. Zum anderen wird die Elektron-Loch-Wechselwirkung und somit die exzitonische Wellenfunktion durch andere Exzitonen modifiziert. Da derartige Modifikationen nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Änderung der Oszillatorstärke haben, werden sie in der weiteren Betrachtung vernachlässigt. Die relative Änderung der Oszillatorstärke durch Füllen des Phasenraums ist durch folgenden Zusammenhang gegeben:⁷²

$$\frac{\delta f}{f} = -\sum_k [f_e(k) + f_h(k)] \frac{\Psi(k)}{\Psi(x=0)} \quad (5.2)$$

Die Verteilung der Elektronen f_e bzw. Löcher f_h im Phasenraum kann folgendermaßen beschrieben werden:⁷²

$$f_e(k) = f_h(k) = \frac{N}{2} |\Psi(k)|^2 \quad (5.3)$$

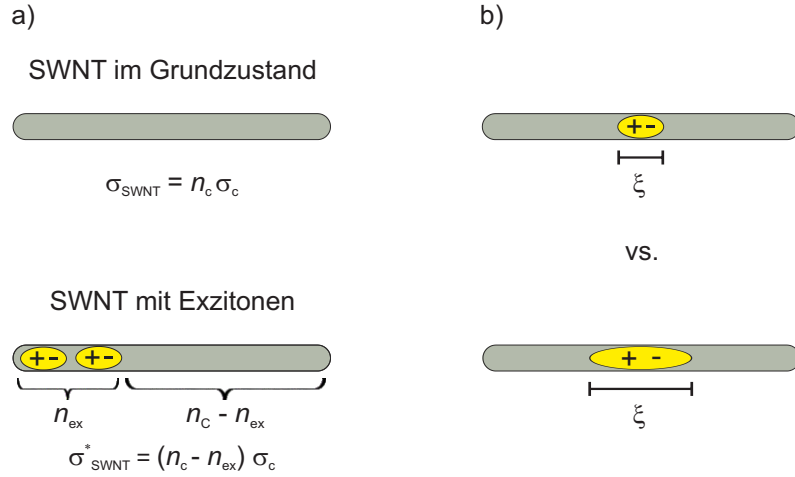


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Phasenraum-Füllmodells. In a) ist zu sehen, wie durch Besetzen des Phasenraums mit Exzitonen der hypothetische Absorptionsquerschnitt der Nanoröhre - der im Modell ein Maß für die Oszillatorstärke des Übergangs ist - abnimmt. Dabei ist σ_{SWNT} bzw. σ_{SWNT}^* der Absorptionsquerschnitt der Röhre im Grund- bzw. angeregten Zustand, σ_c der Absorptionsquerschnitt eines Kohlenstoffatoms, n_c die Gesamtanzahl der Kohlenstoffatome der Nanoröhre und n_{ex} die Anzahl der Kohlenstoffatome, die bereits von Exzitonen besetzt sind. Je größer das Exziton ist, desto mehr Kohlenstoffatome werden blockiert. Dies ist in b) gezeigt. Vereinfacht ist die Exzitonengröße ξ und die Exzitonendichte pro Längeneinheit N über folgende Gleichung mit dem Absorptionsquerschnitt der Röhre σ_{SWNT} bzw. dessen Änderung $\Delta\sigma_{\text{SWNT}}$ verknüpft:

$$\frac{\Delta\sigma_{\text{SWNT}}}{\sigma_{\text{SWNT}}} = \frac{\sigma_{\text{SWNT}}^* - \sigma_{\text{SWNT}}}{\sigma_{\text{SWNT}}} = -\frac{n_{\text{ex}}}{n_c} = -N\xi.$$

Der Vorfaktor $\frac{1}{2}$ rührt von den beiden verschiedenen Spin-Zuständen her, $\Psi(k)$ ist die Exzitonwellenfunktion im Phasenraum:⁷²

$$\Psi(k) = \sqrt{2\xi\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}k^2\xi^2\right) \quad (5.4)$$

Diese ergibt sich durch Fourier-Transformation der Wellenfunktion $\Psi(x)$ mit x als Elektron-Loch-Abstand, die im eindimensionalen Raum näherungsweise durch eine Gaußfunktion beschrieben wird:^{14,73}

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{\xi\sqrt{\pi}}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\xi^2}\right) \quad (5.5)$$

ξ ist die Elektronen-Loch-Korrelationslänge, die der Exzitonengröße entspricht. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist als Betragsquadrat der Wellenfunktion definiert (s ist dabei die Standardabweichung):

$$\Psi^2(x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2s^2}\right) \quad (5.6)$$

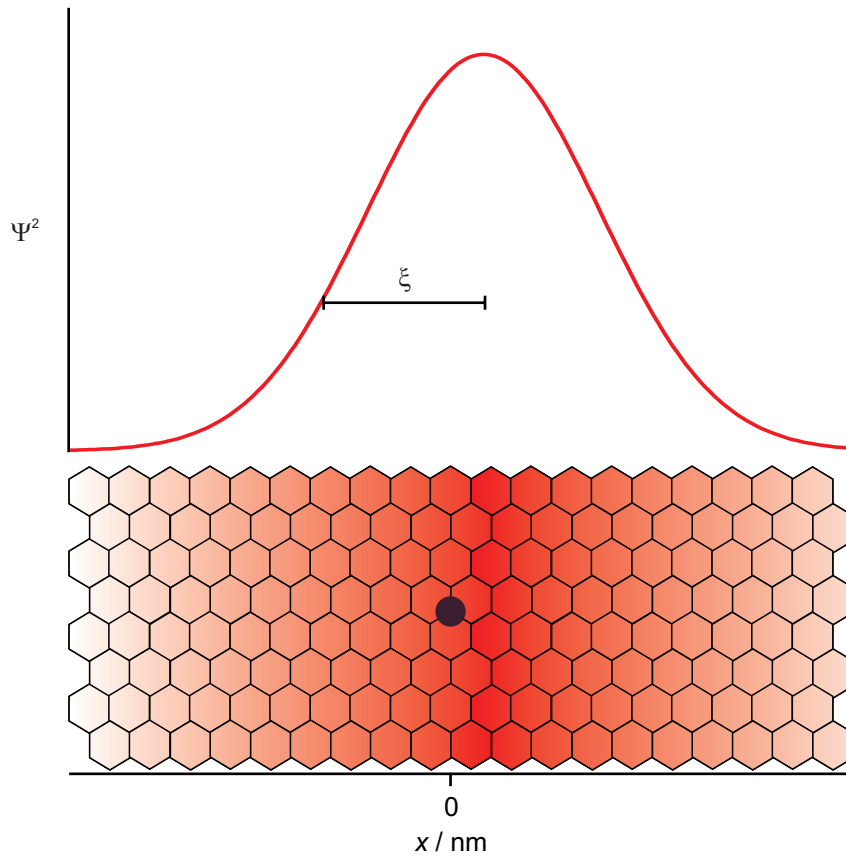


Abbildung 5.2: Nach Capaz *et al.*⁷³ Gaußsche Exziton-Wellenfunktion. x ist der Elektron-Loch-Abstand, die Lochposition (schwarzer Punkt) wird festgehalten. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nimmt bei einem kleinen x -Wert $\neq 0$ ihren größten Wert an.

In dieser Herleitung ist die Exzitonengröße ξ also $\sqrt{2}s$ (s. Abb. 5.2). Während die Standardabweichung s den Punkt markiert, bei dem die Gaußfunktion auf $\frac{1}{\sqrt{e}}$ ihres Maximums abgefallen ist, entspricht $\sqrt{2}s$ der Breite, bei der der Gauß $\frac{1}{e}$ seines Maximalwerts annimmt. Einsetzen der Gleichungen 5.3 - 5.5 in Gleichung 5.2 ergibt:¹⁴

$$\frac{\delta f}{f} = -2.05N\xi \quad (5.7)$$

Der Vorfaktor 2.05 rührt also von der Beschreibung der exzitonischen Wellenfunktion mit einer Gaußkurve her. Die relative Verringerung der Oszillatorstärke $\frac{\delta f}{f}$ entspricht dem relativen Grundzustandsbleichen $\frac{\Delta A}{A}$ und ist aus dem Experiment bekannt:¹⁴

$$\frac{\delta f}{f} = \frac{\Delta A}{A} \quad (5.8)$$

Zur Berechnung der Exzitonengröße ξ benötigt man also nur noch die Exzitonendichte pro Längeneinheit N , die durch folgende Formel gegeben ist:¹⁴

$$N = \frac{n}{\eta} \quad (5.9)$$

Die Exzitonendichte pro Flächeneinheit im Fokus wird mit n bezeichnet, während η die Länge aller zu untersuchender Nanoröhren im Fokus ist. Bei geringen Anregungsfluenzen entspricht n der Anzahl der absorbierten Photonen pro Flächeneinheit n_{abs} und kann daher bei bekannter optischer Dichte der Probe aus der Anregungsleistung berechnet werden. Die Größe η ergibt sich aus der Anzahl der Kohlenstoffatome pro Flächeneinheit im Fokus n_C geteilt durch die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Längeneinheit ζ_C der entsprechenden Nanoröhre:¹⁴

$$\eta = \frac{n_C}{\zeta_C} \quad (5.10)$$

Mit Hilfe des Absorptionsquerschnitts pro Kohlenstoffatom σ_C und der Grundzustandsabsorption A lässt sich n_C berechnen:¹⁴

$$n_C = \frac{A}{\sigma_C} \quad (5.11)$$

Setzt man die Beziehungen 5.8 - 5.11 in Gleichung 5.7 ein und löst nach der Exzitonengröße ξ auf, erhält man:¹⁴

$$\xi = -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{1}{2.05 \zeta_C \sigma_C} \quad (5.12)$$

Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Nanometer ζ_C einer (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre lässt sich mit den in Kapitel 2.2 vorgestellten Formeln berechnen und beträgt $88 \frac{1}{\text{nm}}$:

$$\xi = -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{\text{nm}}{2.05 \cdot 88 \sigma_C} \quad (5.13)$$

5.1.2 Einfluss der Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls

An dieser Stelle ist zu diskutieren, wie die Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls die Signalintensität bei der transienten Absorption beeinflusst. In den untersuchten Gelatinefilmen liegen die Nanoröhren isotrop verteilt vor. Ein Anregeimpuls mit definierter Polarisation erzeugt aber ein anisotropes Ensemble von angeregten Zuständen, da die Größe des Übergangsdipolmoments von der Orientierung der Röhrenachse zur Polarisation des Lichtfelds abhängt. Ist der Abfrageimpuls parallel zum Anregeimpuls polarisiert, werden bevorzugt die angeregten Zustände abgefragt. Das Signal ist daher verglichen mit einer isotropen Verteilung von angeregten Zuständen zu groß, die gemessene transiente Absorption muss durch einen Korrekturfaktor r_{\parallel} größer eins geteilt werden:¹⁴

$$r_{\parallel} = \frac{\Delta A_{\parallel}^{\text{ani}}}{\Delta A_{\parallel}^{\text{iso}}} > 1 \quad (5.14)$$

Bei zueinander senkrecht stehender Polarisation der Impulse werden bevorzugt Zustände abgefragt, die durch den ersten Impuls nicht angeregt wurden. Das gemessene Signal ist daher kleiner als bei einer isotropen Verteilung der angeregten Zustände, die transiente Absorption muss durch einen Korrekturfaktor r_{\perp} kleiner eins dividiert werden:

$$r_{\perp} = \frac{\Delta A_{\perp}^{\text{ani}}}{\Delta A_{\perp}^{\text{iso}}} < 1 \quad (5.15)$$

Quantitativ ergeben sich folgende Zusammenhänge (vgl. Abb. 5.3):^{14,47} In der untersuchten Probe sind die Nanoröhren und damit die Orientierung der einzelnen Übergangsdipolmomente isotrop verteilt. Die entsprechenden Beiträge zur Verteilungsfunktion im Grundzustand $F_{\text{gs}}(\Theta)$ sind proportional zur Fläche des sphärischen Segments $\sin\Theta d\Theta$:¹⁴

$$F_{\text{gs}}(\Theta)d\Theta = c_{\text{gs}} \sin\Theta d\Theta \quad (5.16)$$

Θ ist der Winkel zwischen der Röhrenachse und der Polarisation des Anregeimpulses. Durch Integration dieses Ausdrucks von null bis $\frac{\pi}{2}$ ergibt sich die Konzentration im Grundzustand c_{gs} . Für die isotrope Verteilungsfunktion des angeregten Zustands $F_{\text{es}}^{\text{iso}}(\Theta)$ gilt analog (c_{es} ist dabei die Konzentration im angeregten Zustand):¹⁴

$$F_{\text{es}}^{\text{iso}}(\Theta)d\Theta = c_{\text{es}} \sin\Theta d\Theta \quad (5.17)$$

Erfolgt die Anregung der isotropen Nanorohrprobe mit einem Impuls definierter Polaris-

tion, resultiert aber eine anisotrope Verteilung im angeregten Zustand $F_{\text{es}}^{\text{ani}}(\Theta)$:¹⁴

$$F_{\text{es}}^{\text{ani}}(\Theta)d\Theta = 3c_{\text{es}} \cos^2\Theta \sin\Theta d\Theta \quad (5.18)$$

Die quadratische Kosinusfunktion ist dabei in der Projektion der Röhrenachse auf den elektrischen Feldvektor \vec{E} des Anregeimpulses begründet. Das Übergangsdipolmoment nimmt seinen maximalen bzw. minimalen Wert an, wenn die Polarisation des Anregeimpulses parallel bzw. senkrecht zur Röhrenachse ist. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist wiederum proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments. Durch einen weiteren quadratischen Kosinusterm erhält man die transiente Absorption mit isotroper $\Delta A_{\parallel}^{\text{iso}}$ bzw. anisotroper Verteilung $\Delta A_{\parallel}^{\text{ani}}$ im angeregten Zustand für Abfrageimpulse, deren Polarisation parallel zum Anregeimpuls und damit parallel zur Röhrenachse der bevorzugt angeregten SWNTs ist (s. Abb. 5.3 a). Wiederum ist also die Projektion der Röhrenachse auf den elektrischen Feldvektor des entsprechenden Impulses entscheidend:¹⁴

$$\begin{aligned} \Delta A_{\parallel}^{\text{iso}} &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\Theta F_{\text{es}}^{\text{iso}}(\Theta)d\Theta = \frac{1}{3}c_{\text{es}} \\ \Delta A_{\parallel}^{\text{ani}} &= \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2\Theta F_{\text{es}}^{\text{ani}}(\Theta)d\Theta = \frac{3}{5}c_{\text{es}} \end{aligned} \quad (5.19)$$

Bildet man aus den ermittelten Werten den Quotienten, erhält man den Korrekturfaktor r_{\parallel} :¹⁴

$$r_{\parallel} = \frac{\Delta A_{\parallel}^{\text{ani}}}{\Delta A_{\parallel}^{\text{iso}}} = 1.8 \quad (5.20)$$

Misst man mit parallel zueinander polarisierten Anrege- und Abfrageimpulsen, erhält man ein um den Faktor 1.8 zu großes Signal verglichen mit einer hypothetischen isotropen Verteilung im angeregten Zustand.¹⁴

Ist der Abfrageimpuls in x-Richtung und damit senkrecht zum Anregeimpuls polarisiert, muss zusätzlich noch die Abhängigkeit vom Winkel Φ berücksichtigt werden. Φ ist der Winkel zwischen Röhren- und x-Achse (s. Abb. 5.3 b). Die transiente Absorption mit senkrecht zueinander polarisierten Impulsen ΔA_{\perp} ist also sowohl von Θ als auch von Φ abhängig:⁴⁷

$$\Delta A_{\perp} \sim \sin^2\Theta \cos^2\Phi \quad (5.21)$$

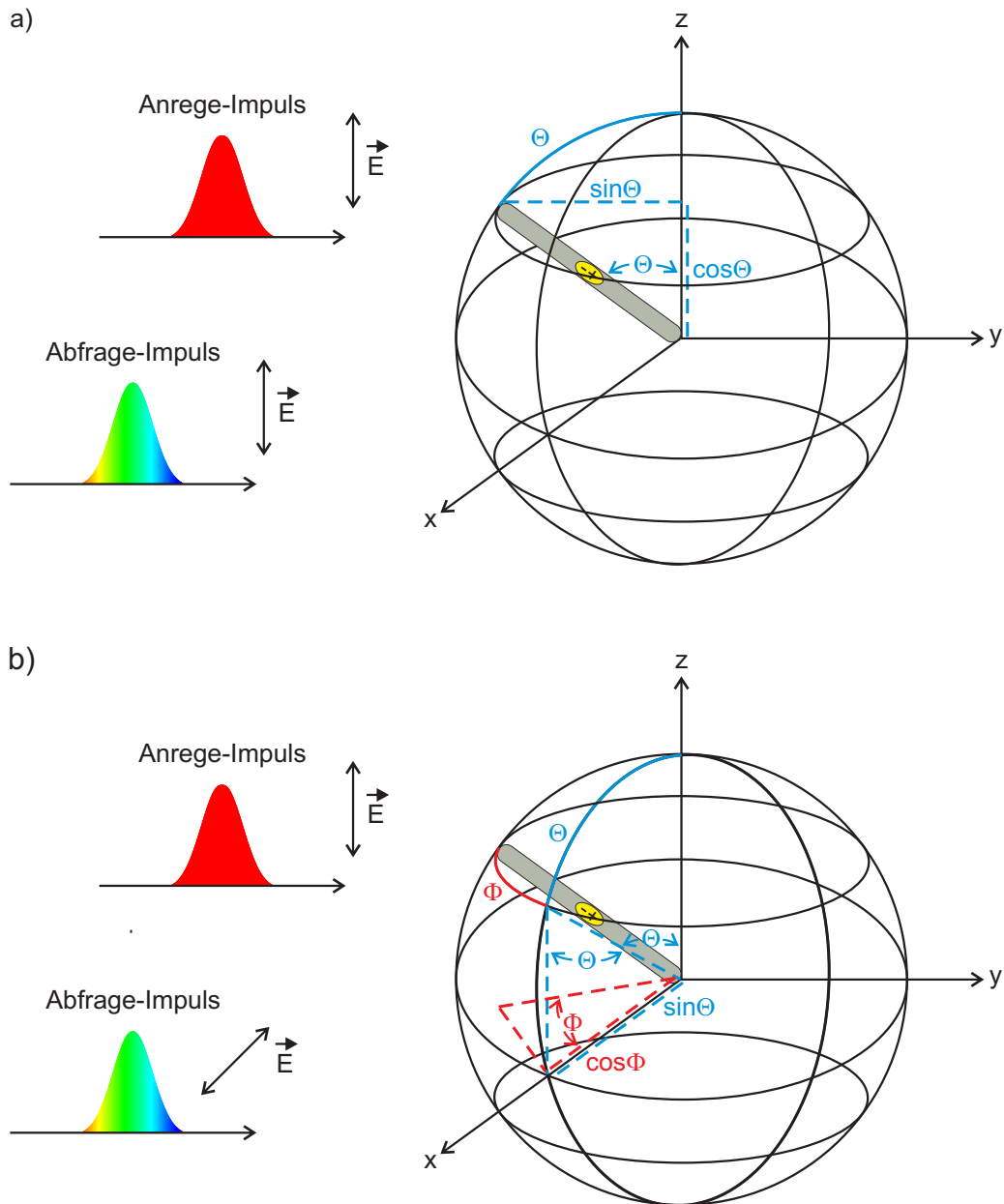


Abbildung 5.3: Anisotropieeffekte bei Anrege-Abfrage-Experimenten an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren für parallel (a) und senkrecht zueinander polarisierte Impulse (b). Θ bzw. Φ geben den Winkel zwischen Röhren- und z- bzw. x-Achse an, \vec{E} die Polarisation der sich in y-Richtung ausbreitenden Impulse.

Aufgrund der Polarisation des Anregeimpulses parallel zur z-Achse sind die angeregten Röhren symmetrisch um diese verteilt. Der Winkel Φ kann daher mit gleicher Wahrscheinlichkeit Werte zwischen 0 und 2π annehmen. Der Erwartungswert von $\cos^2\Phi$ berechnet sich zu:⁴⁷

$$\langle \cos^2\Phi \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2\Phi d\Phi}{\int_0^{2\pi} d\Phi} = \frac{1}{2} \quad (5.22)$$

Die Abhängigkeit der transienten Absorption ΔA_{\perp} in Gleichung 5.21 von Φ kann daher beseitigt werden:

$$\begin{aligned}\Delta A_{\perp}^{\text{iso}} &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \Theta F_{\text{es}}^{\text{iso}}(\Theta) d\Theta = \frac{1}{3} c_{\text{es}} \\ \Delta A_{\perp}^{\text{ani}} &= \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^2 \Theta F_{\text{es}}^{\text{ani}}(\Theta) d\Theta = \frac{1}{5} c_{\text{es}}\end{aligned}\tag{5.23}$$

Durch Division beider Werte erhält man - analog zur Berechnung von r_{\parallel} - den Korrekturfaktor r_{\perp} :

$$r_{\perp} = \frac{\Delta A_{\perp}^{\text{ani}}}{\Delta A_{\perp}^{\text{iso}}} = 0.6\tag{5.24}$$

Bei Anrege-Abfrage-Experimenten mit senkrecht zueinander polarisierten Impulsen zeigt das gemessene Signal also nur 60 % der Intensität, die ein Experiment mit einer isotropen Verteilung im angeregten Zustand aufweist bzw. nur 33 % der Intensität verglichen mit einem Experiment mit parallel zueinander polarisierten Impulsen. Unter Berücksichtigung der Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls zueinander ergibt sich für die Exzitonengröße ξ folgende Beziehung:¹⁴

$$\begin{aligned}\xi_{\parallel} &= -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{\text{nm}}{3.69 \cdot 88 \sigma_{\text{C}}} \\ \xi_{\perp} &= -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{\text{nm}}{1.23 \cdot 88 \sigma_{\text{C}}}\end{aligned}\tag{5.25}$$

5.2 Diskussion der Ergebnisse

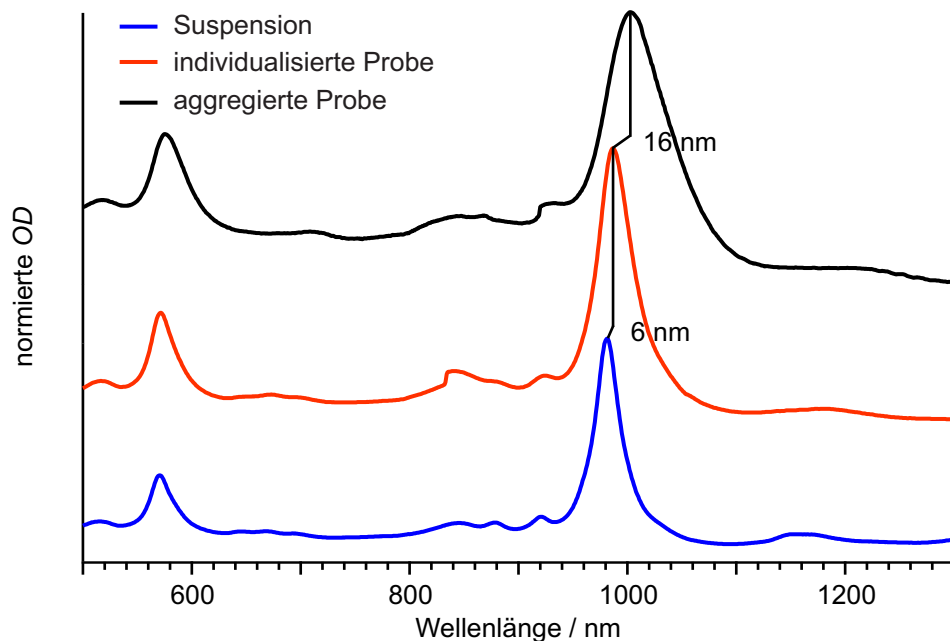


Abbildung 5.4: Normierte Absorptionsspektren eines mit individualisierten bzw. aggregierten (6,5)-SWNTs angereicherten Gelatinefilms und dazugehöriger Suspension.

Bei den Anrege-Abfrage-Messungen zur Bestimmung der Exzitonengröße wurden tensidstabilisierte Gelatinefilme mit individualisierten bzw. aggregierten (6,5)-Nanoröhren - im Folgenden auch als individualisierte bzw. aggregierte Probe bezeichnet - untersucht. In Abbildung 5.4 ist jeweils ein typisches Absorptionsspektrum der Filme sowie der wässrigen SC-Suspension, aus der die Filme hergestellt wurden, dargestellt. Die erkennbare Verbreiterung bzw. bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden verglichen mit der Nanoröhrensuspension sind bei der individualisierten Probe vor allem auf eine veränderte dielektrische Umgebung zurückzuführen, während bei der aggregierten Probe die Aggregation die Hauptursache hierfür ist. Gemäß Formel 5.25 benötigt man zur Bestimmung der Exzitonengröße nach dem Phasenraum-Füllmodell den Quotienten aus transienter Absorption und absorbiertes Photonenflussdichte $\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}}$. Als Wert für die transiente Absorption ΔA wählt man dabei das Maximum des Photobleich-Signals, das sich nach Formel 3.9 aus der im Experiment gemessenen differentiellen Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ berechnen lässt. Abbildung 5.5 a) zeigt exemplarisch transiente Spektren der individualisierten bzw. aggregierten Probe bei der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls, bei der das PB-Signal seinen maximalen Wert annimmt. Wie bei allen TA-Messungen dieser Arbeit wurde der S_1 -Übergang resonant angeregt und abgefragt. Die rotverschobenen und verbreiterten Banden der aggregierten Probe im TA-Spektrum sind konsistent mit dem entsprechenden Absorptionsspektrum (s. Abb. 5.4). Weiterhin ist die der Photoabsorption zugeordnete

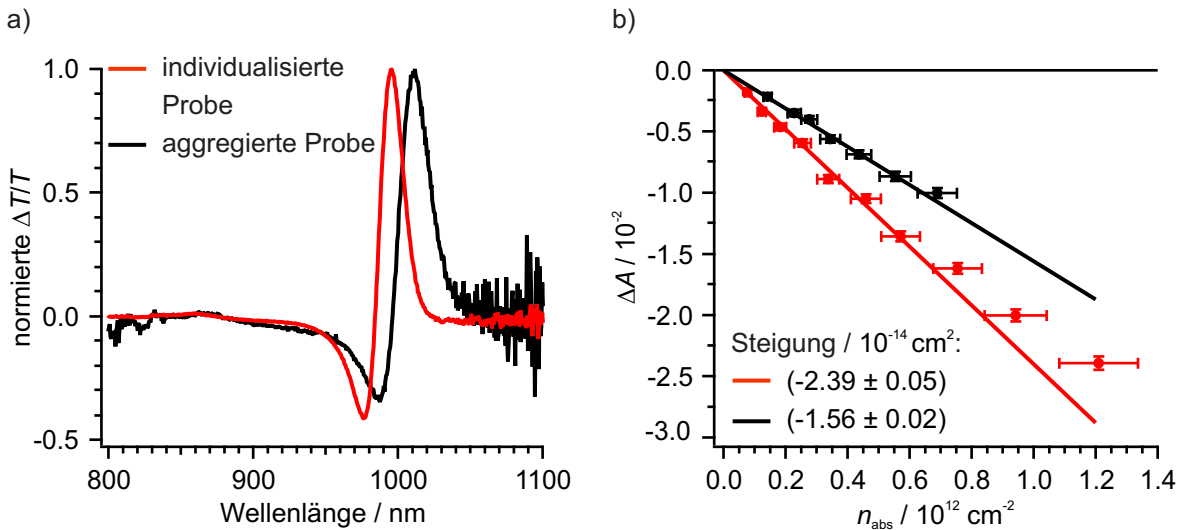


Abbildung 5.5: Normierte transiente Spektren einer individualisierten bzw. aggregierten Röhrenprobe bei einer Impulsfluenz von $1.2 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 (a) und entsprechende Auftragung der transienten Absorption ΔA gegen die absorbierte Photonendichte n_{abs} (b).

Bande bei der aggregierten Probe weniger ausgeprägt. Trägt man die bei verschiedenen Anregungsfluenzen gemessene transiente Absorption ΔA gegen die Anzahl der pro Flächeneinheit absorbierten Photonen n_{abs} auf, erhält man $\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}}$ aus der Steigung der Kurve im linearen Bereich (s. Abb. 5.5 b) und kann somit die Exzitonengröße ξ berechnen. Aggregierte Röhrenproben weisen dabei generell eine geringere Steigung und damit kleinere Exzitonengröße auf als individualisierte Röhrenproben.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse alle Messungen zusammengefasst, die im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Exzitonengröße durchgeführt wurden. Die Messungen 1 und 2, bei denen mit paralleler Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls gearbeitet wurde, werden der besseren Vergleichbarkeit wegen auf senkrechte Polarisation umgerechnet. Man erhält $(-2.58 \pm 0.05) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ bzw. $(-2.45 \pm 0.02) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ für Messung 1 bzw. 2. Bildet man anschließend den Durchschnittswert für die individualisierte bzw. aggregierte Probe, ergibt sich $\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}}$ zu $(-2.49 \pm 0.06) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$ bzw. $(-1.49 \pm 0.07) \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$. Mit Formel 5.25 und einem Absorptionsquerschnitt pro Kohlenstoffatom σ_{C} von $(1.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ⁷⁴ berechnet sich die Exzitonengröße $\bar{\xi}$ für die individualisierte Probe zu $(13.3 \pm 3.1) \text{ nm}$. Für die aggregierte Probe erhält man $(8.0 \pm 1.9) \text{ nm}$ (s. Tab. 5.2). Da hierbei der S_1 -Zustand angeregt und abgefragt wurde, handelt es sich um die S_1 -Exzitonengröße.

Bei der Berechnung der Exzitonengröße wird für die transiente Absorption ΔA der Maximalwert des Photobleichsignals verwendet; wie in Kapitel 3.3 erläutert, besteht das gemessene Signal aber sowohl aus Photobleichen als auch aus stimulierter Emission. Aufgrund der geringen Stokes-Verschiebung bei Nanoröhren sind diese beiden Signalbeiträge nur schwer

Messung	Probe	OD_{Probe}	Polarisation	$\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} / 10^{-14} \text{ cm}^2$
1	1	0.19	p	(-7.73 ± 0.14)
2	1	0.19	p	(-7.36 ± 0.06)
3	2	0.18	s	(-2.25 ± 0.01)
4	2	0.18	s	(-2.59 ± 0.02)
5	2	0.18	s	(-2.79 ± 0.02)
6	3	0.32	s	(-2.40 ± 0.01)
7	4	0.14	s	(-2.46 ± 0.03)
8	4	0.14	s	(-2.39 ± 0.05)
9	4_{agg}	0.11	s	(-1.56 ± 0.02)
10	4_{agg}	0.11	s	(-1.42 ± 0.02)

Tabelle 5.1: Ergebnisse der einzelnen Messungen zur Bestimmung der Exzitonengröße. Die Proben 4 und 4_{agg} stammen aus derselben Nanorohrsuspension. Die Deskriptoren p bzw. s stehen für parallele bzw. senkrechte Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls zueinander.

zu unterscheiden. Für Systeme, in denen durch den Anregeimpuls nur ein exzitonischer Zustand populiert wird, kann angenommen werden, dass Photobleichen und stimulierte Emission bei kurzen Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfrageimpuls dieselbe Intensität besitzen.⁷⁵ Die transiente Absorption und damit auch die Exzitonengröße müssen bei Berücksichtigung der stimulierten Emission daher durch den Faktor zwei geteilt werden (s. Tab. 5.2). Ein weiterer Aspekt, den es bei der Berechnung der Exzitonengröße zu berücksichtigen gilt, ist, dass das gemessene Photobleichsignal eine Überlagerung zwischen Photobleichen und Photoabsorption darstellt. Aufgrund dieser Überlagerung ist das gemessene Photobleichen kleiner als das eigentliche Bleichsignal. Diese Problematik ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Mit Hilfe einer Anpassung kann die Signalintensität des reinen PB-Signals abgeschätzt werden. PA- und PB-Banden sind sowohl homogen als auch inhomogen - beispielsweise aufgrund einer unterschiedlichen Belegung der Röhren mit Tensiden und einer damit verbundenen unterschiedlichen dielektrischen Umgebung - verbreitert. Daher wird ein Voigt-Profil zur Anpassung verwendet.⁶⁸ Transiente Spektren mit den entsprechenden Anpassungen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Mittelung über die einzelnen Messungen liefert den Faktor (1.8 ± 0.1) bzw. (1.4 ± 0.1) für die individualisierte bzw. aggregierte Probe, um den das eigentliche Photobleichen unterschätzt wird. In Abbildung

Probe	$\bar{\xi} / \text{nm}$	$\bar{\xi} \text{ mit SE} / \text{nm}$	$\bar{\xi} \text{ mit } \ddot{U}\text{L} / \text{nm}$
individualisiert	(13.3 ± 3.1)	(6.7 ± 1.6)	(12.0 ± 3.0)
aggregiert	(8.0 ± 1.9)	(4.0 ± 1.0)	(5.6 ± 1.5)

Tabelle 5.2: Exzitonengröße $\bar{\xi}$ für die individualisierte und aggregierte Probe unter Berücksichtigung von stimulierter Emission ($\bar{\xi}$ mit SE) und unter Berücksichtigung von stimulierter Emission sowie Überlapp von PA- und PB-Bande ($\bar{\xi}$ mit $\ddot{U}\text{L}$).

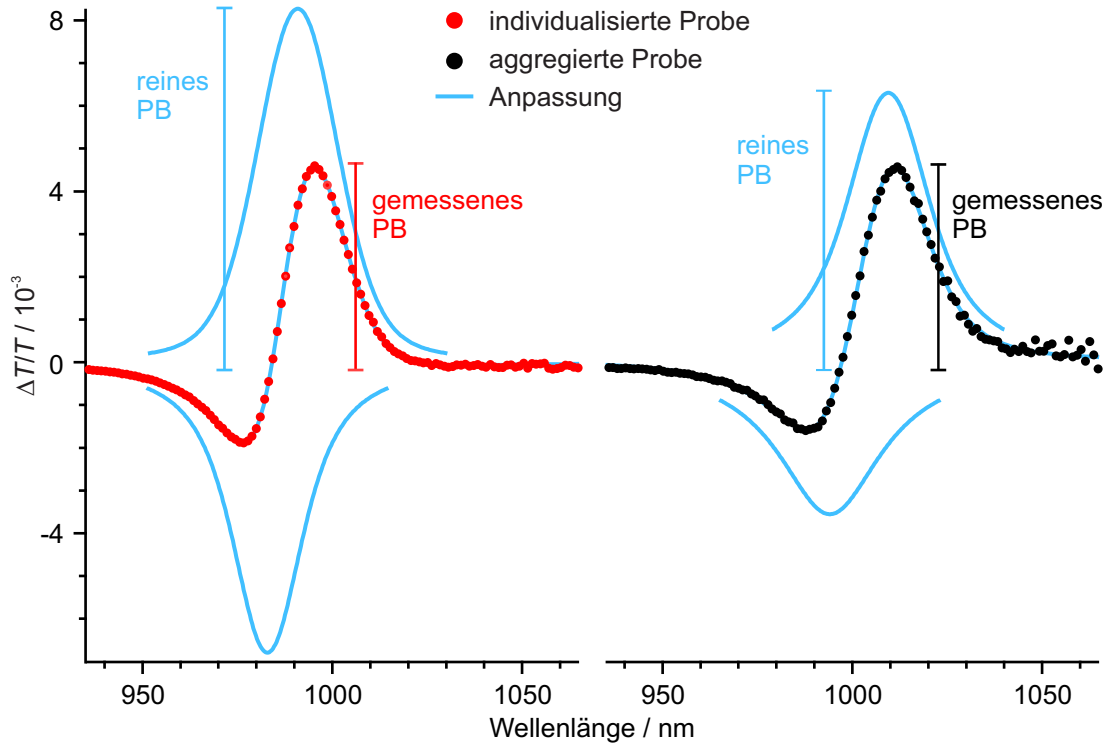


Abbildung 5.6: Anpassung der transienten Spektren einer individualisierten bzw. aggregierten Röhrenprobe mit einer Voigt-Funktion.

5.6 ist wie auch im folgenden Teil der Arbeit $\frac{\Delta T}{T}$ gegen die Wellenlänge aufgetragen; bei der Ermittlung des Korrekturfaktors aufgrund der Superposition von PA und PB wurde für die x-Achse eine Energieskala verwendet. Für die Exzitonengröße $\bar{\xi}$ der individualisierten Röhrenprobe erhält man unter Berücksichtigung von stimulierter Emission sowie Überlapp von PA- und PB-Bande (12.0 ± 3.0) nm. Für die aggregierte Probe berechnet sich $\bar{\xi}$ zu (5.6 ± 1.5) nm (s. Tab. 5.2).

An dieser Stelle muss auch der Einfluss des Absorptionsquerschnitts diskutiert werden. Durch Aggregation verbreiterte Banden bedingen einen phänomenologischen Transfer von Oszillatorstärke des Übergangs, was eine Verringerung des Absorptionsquerschnitts mit sich bringt. Bei der Berechnung der Exzitonengröße fand aber sowohl für die individualisierte als auch für die aggregierte Probe ein Literaturwert für individualisierte Röhren Verwendung. Im Folgenden wird die Verringerung des Absorptionsquerschnitts durch Aggregation und der dadurch bedingte Einfluss auf die Exzitonengröße abgeschätzt. Hierfür muss zuerst die optische Dichte definiert werden:⁷⁶

$$OD = -\lg \frac{I}{I_0} \quad (5.26)$$

I_0 bzw. I stehen für die Lichtintensität vor bzw. nach Durchgang durch die Probe. Der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt σ_λ steht mit I_0 und I in folgendem Zusammenhang:⁷⁶

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \sigma_\lambda dN \quad (5.27)$$

N ist die Anzahl der absorbierenden Teilchen pro Volumeneinheit und d die Schichtdicke der Probe. Da die Filme 4 und 4_{agg} aus Tabelle 5.1 nach identischem Rezept aus derselben Nanorohrsuspension hergestellt wurden, kann in Näherung angenommen werden, dass die Werte für d und N bei beiden Filmen gleich sind. Die geringere OD des aggregierten Films kann also ausschließlich auf einen kleineren Absorptionsquerschnitt der aggregierten Röhren σ_{agg} zurückgeführt werden. Mit Formel 5.26 und der bekannten OD der individualisierten bzw. aggregierten Probe von 0.14 bzw. 0.11 lässt sich das Ergebnis für $(-\ln \frac{I}{I_0})$ aus Gleichung 5.27 zu 0.32 bzw. 0.25 berechnen. Bei gleichem d und N verhält sich der Absorptionsquerschnitt für individualisierte Röhren σ_{ind} zum Absorptionsquerschnitt für aggregierte Röhren σ_{agg} demnach wie 0.32 : 0.25. Bei bekanntem σ_{ind} kann die Exzitonengröße der aggregierten Probe mit einem entsprechend korrigierten Absorptionsquerschnitt σ_{agg} bestimmt werden. Mit $\sigma_{ind} = 1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ und entsprechender Korrektur beträgt die Exzitonengröße der aggregierten Probe 7.2 anstelle 5.6 nm, es ist also eine Zunahme von ca. 30 % zu verzeichnen. Verglichen mit der Exzitonengröße der individualisierten Nanorohrprobe von 12.0 nm sind die Exzitonen der aggregierten Probe aber immer noch fast um den Faktor zwei kleiner. Die Diskrepanz der beiden Probenwerte kann also nur zu einem kleinen Teil auf eine Änderung des Absorptionsquerschnitts zurückgeführt werden. Was sind also die Gründe für die kleineren Exzitonen der aggregierten Probe? Zum einen ändert sich durch die Aggregation der Röhren die dielektrische Konstante. Auf den Zusammenhang zwischen dielektrischer Konstante und Exzitonengröße wird in Kapitel 5.3.1 näher eingegangen. Zum anderen liegt eine Ursache für den Unterschied zwischen individualisierter und aggregierter Probe in der Dimensionalität des betrachteten Systems. Individualisierte Röhren stellen ein eindimensionales System dar; bei der aggregierten Probe lagern sich mehrere Röhren zu einem Bündel zusammen. Inwiefern dieses Röhrenbündel noch ein 1D-System darstellt oder als 2D- bzw 3D-System betrachtet werden muss, kann nicht beurteilt werden. Zwischen ein- und höherdimensionalen Systemen bestehen jedoch fundamentale Unterschiede hinsichtlich exzitonischer Eigenschaften wie Bindungsenergie oder Oszillatorstärke (vgl. Abb. 2.3), was direkte Auswirkungen auf die Exzitonengröße und -stabilität hat.

Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurde vor allem darauf geachtet, mit niedrigen Fluenzen zu arbeiten; außerdem fanden fast ausschließlich Filme mit einer geringen optischen Dichte Verwendung (s. Tab. 5.1). Durch Messen mit niedrigen Fluenzen

konnte sichergestellt werden, dass sich die Messpunkte, für die eine Anpassung mit Ausgleichsgeraden vorgenommen wurde, im linearen Bereich befinden. Inwieweit in der entsprechenden Literatur hierauf geachtet wurde, wird in Kapitel 5.3.2 diskutiert, während die exakte Herangehensweise bei der Fluenzbestimmung, die für die Bestimmung der Exzitonengröße essenziell ist, in Kapitel 5.4.2 erläutert wird. In Abbildung 5.5 b) liegen die Messpunkte innerhalb des linearen Bereichs bei der individualisierten Probe zwischen einer absorbierten Photonenflußdichte von $7.72 \cdot 10^{10}$ bis $5.71 \cdot 10^{11}$ Photonen pro cm^2 und bei der aggregierten Röhrenprobe zwischen $1.42 \cdot 10^{11}$ und $5.54 \cdot 10^{11}$ Photonen pro cm^2 , was einem Fluenzbereich von $2.79 \cdot 10^{11}$ bis $2.07 \cdot 10^{12}$ und $6.00 \cdot 10^{11}$ bis $2.34 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 entspricht. In diesem Zusammenhang bezeichnet die Fluenz immer die Impulsfluenz. Generell erstreckt sich der lineare Bereich der in Tabelle 5.1 aufgelisteten Messungen nicht wesentlich über eine Fluenz von $2 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 hinaus. Ein weiteres Argument für das Arbeiten mit niedrigen Fluenzen ist, dass Gelfilme bei zu hohen Laserleistungen beschädigt werden, was eine geringere Signalintensität bei Anrege-Abfrage-Experimenten zur Folge hat. Durch Messen sowohl mit zu- als auch mit abnehmender Fluenz wurde sichergestellt, dass die in dieser Arbeit genutzten Anregungsfluenzen keine Degeneration der Probe verursachen. Die Filme, die zur Bestimmung der Exzitonengröße verwendet wurden, besitzen fast ausnahmslos eine optische Dichte zwischen 0.1 und 0.2; Filme mit geringer optischer Dichte zu verwenden ist bei leistungsabhängigen Messungen generell sinnvoll, da mit der OD die Abnahme der Fluenz innerhalb der Probe in Strahlrichtung zunimmt und Röhren in oberen bzw. unteren Probenschichten daher sehr unterschiedlichen Fluenzen ausgesetzt sind. In Kombination mit den niedrigen Anregungsfluenzen im linearen Bereich resultieren sehr geringe Signalintensitäten, weshalb bis zu 250 Sekunden pro transientem Spektrum integriert wurde. Die geringste Fluenz, mit der gemessen wurde, beträgt $7.12 \cdot 10^{10}$ Photonen pro cm^2 bei einem Wert für die differentielle Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ von $2.2 \cdot 10^{-3}$. Bei Messungen mit senkrechter Polarisation von Anrege- und Abfrageimpuls zueinander - dies ist aufgrund von spektraler Interferenz meist notwendig (s. Kap. 4.4.2) - sind derart niedrige Fluenzen aufgrund der um den Faktor drei geringeren Signalintensität nicht möglich.

5.3 Literaturvergleich

In der Literatur finden sich zahlreiche sowohl theoretisch^{15,35,73,77,78} als auch experimentell^{11,14,19,71,74} ermittelte Werte für die Exzitonengröße von (6,5)-SWNTs oder Röhren vergleichbaren Durchmessers, die im Folgenden vorgestellt und mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Im Verlauf der Diskussion der theoretisch bestimmten Werte wird auch der Einfluss der dielektrischen Konstante sowie der Zusammenhang zwischen Exzitonengröße und -bindungsenergie näher beleuchtet, bevor bei den experimentell bestimmten Werten besonderes Augenmerk auf die Arbeit von Lürer *et al.* - vor allem hinsichtlich Probenqualität und Anregungsfluenzen - gelegt wird.

5.3.1 Theoretische Bestimmung

Beim Vergleich mit Theoriewerten muss generell darauf geachtet werden, für welche dielektrische Konstante diese berechnet wurden und wie die Exzitonengröße definiert ist. Eine große dielektrische Konstante bedingt eine verstärkte Abschirmung und damit verringerte Coulomb-Anziehung zwischen Elektron und Loch; die Exzitonengröße ist daher im Vakuum am kleinsten und nimmt nahezu linear mit der dielektrischen Konstante zu.¹⁵ Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 5.7 nach Perebeinos *et al.* dargestellt. Die Exzitonengröße von zigzag-SWNTs mit einem Durchmesser d von 1.0 nm beträgt bei einer dielektrischen Konstante von fünf und weniger nicht mehr als zwei Nanometer. Allerdings definiert Perebeinos die Exzitonengröße als quadratischen Mittelwert (rms-Wert) des Abstands zwischen Elektron und Loch. Für Verteilungen, bei denen der Mittelwert null ist, entspricht der rms-

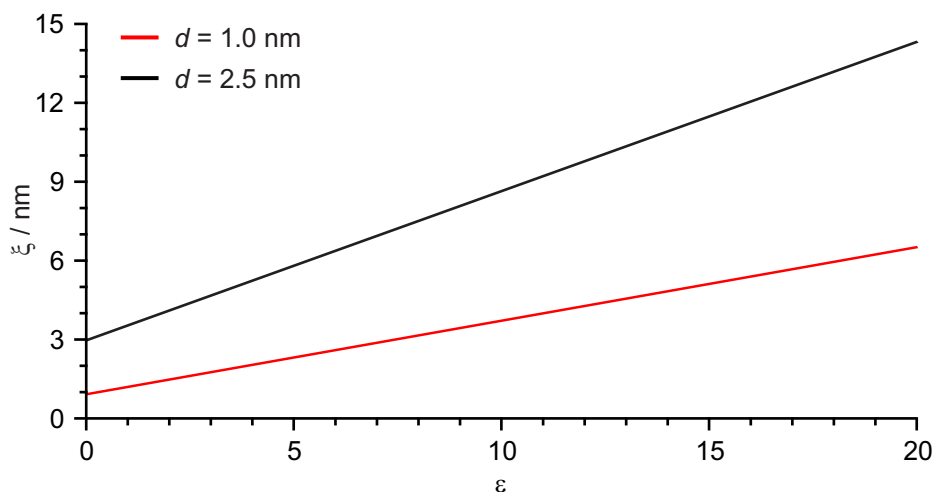


Abbildung 5.7: Nach Perebeinos *et al.*¹⁵ Auftragung der Exzitonengröße ξ von zigzag-SWNTs mit verschiedenem Durchmesser d gegen die dielektrische Konstante ϵ .

Wert der Standardabweichung s .⁷⁹ Dies ist für die Gaußverteilung des Elektrons um das Loch nahezu der Fall (s. Abb. 5.2). Die von Perebeinos *et al.* publizierte Exzitonengröße muss also noch mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden, um sie mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert vergleichen zu können. Für die Exzitonengröße von zigzag-SWNTs mit $d = 1.0$ nm ergibt sich also bei einer dielektrischen Konstante kleiner fünf ein Wert von maximal 2.8 nm. Aufgrund des geringeren Durchmessers von (6,5)-SWNTs sind für diese noch kleinere Exzitonengrößen zu erwarten, da die Exzitonengröße mit dem Durchmesser der Röhre skaliert.⁷³ Anschaulich wird die direkte Abhängigkeit der Exzitonengröße vom Röhrendurchmesser mit der geringeren Krümmung und einer damit einhergehenden besseren π -Elektronen-Konjugation und -Mobilität bei Röhren größeren Durchmessers begründet.⁷⁷ Capaz *et al.* definieren die Exzitonengröße als $\sqrt{2}s$ und bestimmen sie in (6,5)-SWNTs zu 1.3 nm bei einer Permittivität von 1.85.⁷³ Die in derselben Veröffentlichung berechneten Bindungsenergien E_b stimmen unter Annahme einer dielektrischen Konstante von drei und dem Zusammenhang $E_b \propto \epsilon^{-1.4}$,¹⁵ der streng genommen nur für $\epsilon \geq 4$ gilt, sehr gut mit experimentellen Werten^{40,80} überein. Laut einer anderen Publikation skaliert die Bindungsenergie mit $\epsilon^{-1.2}$.⁸¹ Mit einer dielektrischen Konstante von drei berechnet sich die Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs bei Capaz anstelle von 1.3 nm zu 2.1 nm, sofern der Zusammenhang $\xi \propto \epsilon$ gilt. Chiralitätseffekte spielen für die Exzitonengröße mit einer Streuung von etwa 20 % nur eine vergleichsweise untergeordnete Rolle, wobei die Exzitonengrößen der Nanorohrfamilie $(2n + m) \bmod 3 = 2$ - der auch die (6,5)-SWNT angehört - generell größer sind.⁷³ Spataru *et al.* publizierten im Jahr 2004 eine Exzitonengröße von 2.5 nm für (8,0)-SWNTs im Vakuum.³⁵ Die Berechnung der Exzitonengröße von Tretiak *et al.* bezieht sich ebenfalls auf Vakuum; für eine (7,6)-Nanoröhre wird ein Wert von 4 nm bzw. 7 nm in Abhängigkeit davon angegeben, ob die exzitonische Wellenfunktion auf 50 % oder 10 % ihres Maximalwerts abgefallen ist.⁷⁸ In dieser Arbeit wird die Exzitonengröße als $\sqrt{2}s$ definiert; dies entspricht einem Abfall der Wellenfunktion auf $\frac{1}{e}$ oder ca. 37 % ihres Maximums.

Die theoretisch bestimmte Exzitonengröße von (6,5)-SWNTs bzw. Nanoröhren ähnlichen Durchmessers liegt also meist in einem Bereich zwischen 1 nm und 4 nm. Wie eben dargelegt, wurden zwar einige dieser Werte für Vakuum berechnet; dies vermag aber die Abweichung von der in dieser Arbeit ermittelten Exzitonengröße von 12.0 nm nicht zu erklären. Ein anderer Ansatz ist, die Exzitonengröße ξ mit der exzitonischen Bindungsenergie E_b in Zusammenhang zu setzen. Prinzipiell verhalten sich Exzitonengröße und Bindungsenergie invers. Mit $\xi \propto \epsilon^{15}$ und $E_b \propto \epsilon^{-1.4}$ ¹⁵ bzw. $E_b \propto \epsilon^{-1.2}$ ⁸¹ kann man folgende Beziehung aufstellen:

$$\left(\frac{\xi_{\text{exp}}}{\xi_{\text{theo}}} \right)^{-1.4 \text{ bzw. } -1.2} = \left(\frac{E_{b, \text{exp}}}{E_{b, \text{theo}}} \right) \quad (5.28)$$

Die Subskripte (exp) bzw. (theo) beziehen sich dabei auf experimentell bzw. theoretisch für Vakuum bestimmte Werte. Mit der in dieser Arbeit ermittelten Exzitonengröße ξ_{exp} von 12.0 nm und dem Theoriewert ξ_{theo} von 4.0 nm⁷⁷ ergibt sich der linke Teil von Gleichung 5.28 je nach Exponent zu 0.21 bzw. 0.27. In der Literatur finden sich für (6,5)-SWNTs bzw. Nanoröhren ähnlichen Durchmessers Werte für $E_{\text{b, theo}}$ um 1 eV,^{35,36} so dass $E_{\text{b, exp}}$ nach Gleichung 5.28 zwischen 0.21 eV und 0.27 eV betragen müsste. Mittels Zweiphotonenexperimenten wurden Werte für $E_{\text{b, exp}}$ zwischen 0.37 eV und 0.42 eV abgeschätzt.^{11,40,80} Dabei wurde allerdings ein vereinfachtes Modell zugrunde gelegt, in dem sich Elektron und Loch auf einer Zylinderoberfläche bewegen.

5.3.2 Experimentelle Bestimmung

Wie bereits ausgeführt, wurde in dieser Arbeit für die Exzitonengröße ξ von individualisierten (6,5)-SWNTs mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells ein Wert von 12.0 nm ermittelt. Lüer *et al.* bestimmten 2009 ebenfalls für (6,5)-SWNTs mit demselben Ansatz und einem Absorptionsquerschnitt σ_{C} von $0.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ⁸² einen Wert von 2.0 nm für ξ .¹⁴ Mit dem in dieser Arbeit verwendeten Absorptionsquerschnitt von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ⁷⁴ ergibt sich für die Exzitonengröße bei Lüer *et al.* anstelle von 2.0 nm ein Wert von 0.8 nm, also eine um den Faktor 15 kleinere Exzitonengröße als in dieser Arbeit. Zu klären sind die Gründe für diese auffällige Diskrepanz, obwohl die Ergebnisse auf der Basis derselben experimentellen Methode erzielt wurden. Als wesentliche Ursachen können Unterschiede in der Probenqualität hinsichtlich Aggregation und Monodispersität sowie in den genutzten Anregungsfluenzen ausgemacht werden. Abbildung 5.8 a) zeigt normierte transiente Spektren von Lüer *et al.* und dieser Arbeit. Die sehr stark verbreiterte PB-Bande sowie die nicht vorhandene PA-Bande deuten auf eine Aggregation der Probe von Lüer hin. Wie in dieser Arbeit gezeigt, bedingt eine aggregierte Probe eine kleinere Signalintensität und damit auch eine kleinere Exzitonengröße. Eine quantitative Abschätzung, um welchen Faktor die Exzitonengröße durch die Aggregation der Probe von Lüer *et al.* verringert wird, fällt schwer; verglichen mit den transienten Spektren der aggregierten Probe dieser Arbeit scheint die Probe von Lüer *et al.* aber bedeutend aggregierter. Es kann daher angenommen werden, dass die Exzitonengröße bei Lüer *et al.* aufgrund der Probenaggregation mindestens um den Faktor zwei unterschätzt wird. Alternativ bietet sich auch der Vergleich mit der aggregierten Probe dieser Arbeit an, die Exzitonengröße beträgt hier lediglich 5.6 nm. Weiterhin ist beim transienten Spektrum von Lüer *et al.* jenseits von 1000 nm eine Schulter zu erkennen, was auf eine Überlagerung mit einer anderen Röhrenchiralität schließen lässt und die beobachtete Signalintensität ebenfalls beeinträchtigt. Ein weiterer wesentlicher Unterschied der beiden Experimente ist in Abbildung 5.8 b) zu sehen. Während bei allen Messungen dieser Arbeit

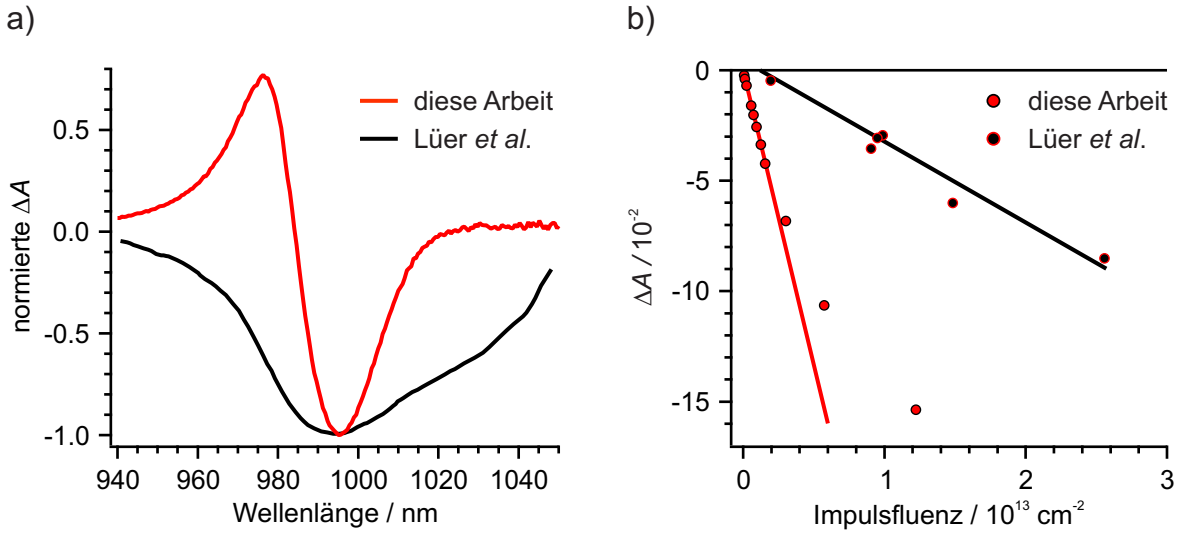


Abbildung 5.8: Normierte transiente Spektren bei maximalem PB-Signal von Lüer *et al.*¹⁴ und dieser Arbeit (a) sowie entsprechende Auftragung der transienten Absorption ΔA gegen die Impulsfluenz (b). Als x-Achse wird in b) die Impulsfluenz und nicht die absorbierte Photonenflußdichte gewählt, da so ein direkter Vergleich der beiden Proben unabhängig von ihrer *OD* möglich ist.

der lineare Bereich bei einer Fluenz von $2.0 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 endet, arbeiteten Lüer *et al.* mit Fluenzen ab $2.0 \cdot 10^{12}$ bis hin zu $2.5 \cdot 10^{13}$ Photonen pro cm^2 . Lediglich der erste Messpunkt von Lüer *et al.* liegt also innerhalb des in dieser Arbeit ermittelten linearen Bereichs. Mit Hilfe der folgenden Gesetzmäßigkeit und unter der Annahme, dass eine Poisson-Verteilung der Exzitonen auf die Nanoröhren vorliegt, kann die Exzitonenzahl pro Nanoröhre n_{ex} bei einer gegebenen Fluenz fl abgeschätzt werden:

$$n_{\text{ex}} = \sigma_{\text{C}} \cdot \bar{l} \cdot fl \cdot 88 \text{ nm}^{-1} \quad (5.29)$$

Der Zahlenwert 88 nm^{-1} steht dabei für die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Nanometer einer (6,5)-SWNT und \bar{l} für die durchschnittliche Länge der Nanoröhren, für die ein Wert von 260 nm ¹⁷ angenommen wird. Mit einem Absorptionsquerschnitt σ_{C} von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ⁷⁴ und bei der in dieser Arbeit maximal genutzten Fluenz von $2.0 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 lässt sich ableiten, dass 85 % bzw. 96 % der Röhren mit nicht mehr als zwei bzw. nicht mehr als drei Exzitonen besetzt sind. Bei der von Lüer *et al.* maximal genutzten Fluenz von $2.5 \cdot 10^{13}$ Photonen pro cm^2 hingegen werden bei weniger als 1 % der Nanoröhren drei oder weniger Exzitonen generiert, aber bei 98 % bzw. 59 % der Röhren mindestens fünf bzw. zehn Exzitonen. Selbst bei Vernachlässigung diffusiver Prozesse verursacht diese hohe Exzitonendichte durch Blockieren des Phasenraums eine Abweichung vom linearen Verhalten, wie in Abbildung 5.8 b) anhand der eigenen Daten ab einer Fluenz von $2.0 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 deutlich wird. Aufgrund fehlender Messungen bei kleinen Fluenzen wur-

den von Lüer *et al.* möglicherweise Fluenzen, die weit außerhalb des eigentlichen linearen Bereichs liegen, für die lineare Anpassung verwendet. Die so ermittelte Ausgleichsgerade weist daher eine zu geringe Steigung auf, was in der Auswertung zu zu kleinen Exzitonengrößen führt. Ein weiteres Argument dafür, dass die von Lüer *et al.* genutzten Fluenzen nicht mehr im linearen Bereich liegen, findet sich in der Literatur: Bei leistungsabhängigen Messungen der stationären PL wird eine Abweichung vom linearen Verhalten ab einer Fluenz von $6 \cdot 10^{11}$ ⁸³ bzw. ca. $4 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 ⁸⁴ beobachtet. Die Experimente sind zwar nicht direkt miteinander vergleichbar, da bei der stationären PL ohne Zeitauflösung gearbeitet wird und die Sättigung vor allem durch Diffusion bedingte Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) verursacht wird, während beim Phasenraumfüllmodell das Besetzen des Phasenraums entscheidende Bedeutung hat, aber es ist ein Indikator dafür, dass die von Lüer *et al.* genutzten Fluenzen außerhalb des linearen Bereichs liegen. Weiterhin verwendeten Lüer *et al.* eine Probe mit einer optischen Dichte von 0.69; bei Proben mit derart hoher *OD* ist eine exakte Fluenzangabe schwierig, da die Fluenz innerhalb der Probe in Strahlrichtung sehr stark abnimmt und Röhren in oberen Probenschichten somit sehr viel größeren Fluenzen ausgesetzt sind als in unteren Probenschichten. Experimentelle Unterschiede der beiden Messungen, die vermutlich keine Rolle spielen, sind die Zeitauflösung und eine leicht unterschiedliche dielektrische Umgebung. Während die Zeitauflösung bei Lüer *et al.* unter 15 fs liegt,¹⁴ beträgt sie in dieser Arbeit ca. 60 fs. In beiden Fällen ist sie aber bedeutend kürzer als die Zerfalldynamik des S_1 -Zustands, dessen Photolumineszenzlebensdauer im Pikosekundenbereich liegt.⁸⁵⁻⁸⁹ Eine unterschiedliche dielektrische Umgebung ist darauf zurückzuführen, dass Lüer *et al.* mit einem Xerogel-Film arbeiteten, während in dieser Arbeit Gelatine-Filme verwendet wurden. Da beide Filme aber aus einer wässrigen Nanorohrsuspension hergestellt wurden, ist dieser Unterschied vermutlich als gering einzustufen. Zusammenfassend kann man sagen, dass ein direkter Vergleich dieser Arbeit mit der Publikation von Lüer *et al.* aufgrund der aggregierten Probe von Lüer und der unterschiedlichen Anregungsfluenzen schwierig ist. Selbst beim Vergleich der Exzitonengröße von Lüer ($\xi = 2.0$ nm) mit der in dieser Arbeit ermittelten Exzitonengröße für die aggregierte Probe ($\xi = 5.6$ nm) scheint die Probe von Lüer aggregierter; daneben bedingen auch die hohen Anregungsfluenzen von Lüer eine Unterschätzung der Exzitonengröße. Diese Faktoren genauer zu quantifizieren fällt schwer; nichtsdestotrotz haben sie entscheidenden Einfluss auf die Exzitonengröße. Ein weiterer Aspekt, der noch diskutiert werden muss, ist der jeweils verwendete Absorptionsquerschnitt. Wie bereits erwähnt, rechnen Lüer *et al.* mit einem Absorptionsquerschnitt σ_C von $0.7 \cdot 10^{-17}$ cm^2 , während in dieser Arbeit ein Wert für σ_C von $1.7 \cdot 10^{-17}$ cm^2 Verwendung findet. Da der Absorptionsquerschnitt probenabhängig ist und eine Aggregation eine Verringerung des Absorptionsquerschnitts nach sich zieht, scheint es gerechtfertigt, dass Lüer *et al.* mit einem kleineren Absorptions-

querschnitt arbeiten. Inwiefern der jeweils verwendete Absorptionsquerschnitt aber dem tatsächlichen Absorptionsquerschnitt der Probe entspricht, kann nicht geklärt werden.

Eine weitere Veröffentlichung, in der die Exzitonengröße mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells bestimmt wurde, stammt von Koyama *et al.* aus dem Jahr 2013.⁷¹ Zwar wurde in diesem Experiment der S_2 -Zustand angeregt, aber durch interne Konversion (*engl.* internal conversion, IC) wird der S_1 -Zustand innerhalb einiger Femtosekunden effektiv besetzt, so dass dies keine Rolle spielen sollte.^{90,91} Für (6,4)-SWNTs - also Röhren vergleichbaren Durchmessers - wird ein Wert von 2.2 nm angegeben. Aufgrund von Chiralitätseffekten werden für (6,4)-Nanoröhren kleinere Exzitonen als für (6,5)-Nanoröhren erwartet,⁷³ allerdings stimmen die Werte von Lürer *et al.* und Koyama *et al.* dennoch sehr gut überein. Experimentelle Unsicherheiten, die gegen die Arbeit von Koyama *et al.* sprechen, sind wiederum die Probenqualität sowie die genutzten Fluenzen. Das in der Publikation gezeigte Absorptionsspektrum ist extrem polydispers, die gemessenen TA-Signale stellen vermutlich eine Überlagerung verschiedener Röhrenchiralitäten dar. Durch spektralen Überlapp von PA- und PB-Banden verschiedener Röhrenchiralitäten kann die Signalintensität sehr stark verringert werden, was eine Unterschätzung der Exzitonengröße nach sich zieht. TA-Spektren sind in der Veröffentlichung nicht gezeigt. Die genutzten Anregungsfluenzen sind noch höher als bei Lürer *et al.* und liegen im Bereich von $2.4 \cdot 10^{13}$ bis $1.2 \cdot 10^{14}$ Photonen pro cm^2 . Wie bereits diskutiert, bedingen zu hohe Fluenzen einen zu kleinen Wert für die Exzitonengröße. Stich ermittelte in seiner Dissertation ebenfalls mit dem Phasenraumfüllmodell einen Wert für die Exzitonengröße von 7.2 nm, die Messungen wurden dabei an einer tensidstabilisierten, wässrigen (6,5)-SWNT-Suspension mit demselben Lasersystem wie in dieser Arbeit durchgeführt.¹⁹ Stimulierte Emission sowie spektraler Überlapp von PA- und PB-Signal wurden nicht in die Überlegungen miteinbezogen, als Absorptionsquerschnitt wurde wie in dieser Arbeit ein Wert von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ verwendet. Experimentelle Unsicherheiten, die gegen die Messungen von Stich sprechen, sind nicht bekannt.

Die bisher vorgestellten experimentell ermittelten Werte für die Exzitonengröße wurden alle mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells bestimmt; die exzitonische Wellenfunktion wird dabei durch eine Gaußverteilung genähert und die Exzitonengröße wird als $\sqrt{2}s$ definiert (s. Abb. 5.2). Im Gegensatz dazu wurde von Schöppler *et al.* die Exzitonengröße gleich der Standardabweichung s der gaußschen Einbettungsfunktion gesetzt und ein Wert von 3.2 nm angegeben.^{48,74} Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten kann dieser Wert mit $\sqrt{2}$ multipliziert werden, man erhält 4.5 nm. Grundgedanke bei der Arbeit von Schöppler *et al.* ist, dass mit Hilfe der strahlenden Lebensdauer die gesamte Oszillatorstärke eines Übergangs ermittelt werden kann. Bei bekannter Oszillatorstärke eines einzelnen Kohlenstoffatoms kann damit berechnet werden, wieviele Kohlenstoffatome am Übergang beteiligt sind;

hieraus ergibt sich die Exzitonengröße.^{48,74} Ein Wert von 1.2 nm für die Exzitonengröße stammt aus einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2005 von Wang *et al.* Die gaußsche Verteilungsfunktion wird dabei mit der experimentell bestimmten exzitonischen Bindungsenergie und der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch berechnet; als Halbwertsbreite ergibt sich ein Wert von 1.2 nm, dies entspricht einem Wert für $\sqrt{2}s$ von 0.7 nm.¹¹

5.4 Fehlerdiskussion

5.4.1 Absorptionsquerschnitt

Auf den Einfluss des Absorptionsquerschnitts auf die Exzitonengröße wurde in den Kapiteln 5.2 sowie 5.3.2 bereits eingegangen. Besonders bei nach dem Phasenraumfüllmodell bestimmten Werten ist der verwendete Absorptionsquerschnitt von Bedeutung, da Exzitonengröße ξ und Absorptionsquerschnitt σ_C gemäß Formel 5.25 indirekt proportional zueinander sind. In diesem Kapitel werden die für den Absorptionsquerschnitt veröffentlichten Werte aufgelistet, dessen Probenabhängigkeit diskutiert sowie begründet, wieso in dieser Arbeit mit einem Wert von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ gerechnet wurde.

Die veröffentlichten Werte für σ_C unterscheiden sich um mehr als eine Größenordnung. Für den S_1 -Übergang reichen die publizierten Werte für σ_C von (6,5)-SWNTs von $0.3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bis $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ ^{74,82,92,93} und für den S_2 -Übergang von $0.025 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bis $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.^{18,94-97} In einer Veröffentlichung aus dem Jahr 2013 werden sogar Werte für den S_1 -Absorptionsquerschnitt zwischen $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ und $6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ angegeben; allerdings beziehen sich diese auf Röhren größeren Durchmessers.⁹⁸ Die einzelnen Werte sind auf Anregung mit unpolarisiertem Licht umgerechnet; dies entspricht Anregung von isotrop verteilten Nanoröhren mit linear polarisiertem Licht und damit den experimentellen Bedingungen dieser Arbeit. Bei Anregung mit parallel zur Röhrenachse polarisiertem Licht verdoppelt sich σ_C .⁷⁴ Ihre Ursache hat die große Streuung der für den Absorptionsquerschnitt veröffentlichten Werte in dessen Probenabhängigkeit. Durch Aggregation verbreiterte Banden verursachen durch den phänomenologischen Transfers von Oszillatorstärke eine Verringerung des Absorptionsquerschnitts. Aufgrund immer besserer Probenpräparation findet man die größten Werte für σ_C daher in den jüngsten Veröffentlichungen: $2.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ für den S_1 -Absorptionsquerschnitt aus dem Jahr 2014⁹³ und $1.6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ bzw. $1.8 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ für den S_2 -Absorptionsquerschnitt jeweils aus dem Jahr 2013.^{96,97} Es handelt sich dabei sowohl um Messungen am Ensemble^{93,97} als auch an Einzelröhren.⁹⁶ Bei gleicher Oszillatorstärke - für den S_1 -Übergang wurde diese in zwei neueren Veröffentlichungen zu 0.010 pro Kohlenstoffatom bestimmt -^{74,93} können unterschiedliche Proben

verglichen werden, indem man die Linienbreite betrachtet. Aufgrund ähnlicher Probenpräparation fand in dieser Arbeit der Absorptionsquerschnitt für den S_1 -Übergang von $1.7 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ aus dem Jahr 2011 von Schöppler *et al.* Verwendung.⁷⁴ Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch, dass von Schöppler *et al.* in Suspension gemessen wurde, hier jedoch im Film. Da die Banden im Film breiter sind als in Suspension (vgl. Abb. 5.4), stellt der verwendete Absorptionsquerschnitt eine obere und die damit berechnete Exzitonengröße eine untere Grenze dar.

5.4.2 Fluenzbestimmung

Ebenso wie der Einfluss des Absorptionsquerschnitts wurde auch die Bedeutung der Anregungsfluenz für die Exzitonengröße in Kapitel 5.3.2 diskutiert. In diesem Kapitel soll vor allem das experimentelle Vorgehen bei der Bestimmung der absorbierten Photonenflussdichte und damit der Fluenz dargelegt werden, außerdem werden die wesentlichen Unterschiede zur Fluenzbestimmung in der Literatur aufgezeigt.

Zur Berechnung der Exzitonengröße nach dem Phasenraumfüllmodell benötigt man den Quotient aus transientser Absorption und absorbiertes Photonenflußdichte $\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}}$. Während sich die transiente Absorption leicht aus der gemessenen differentiellen Transmission berechnen lässt und nur aufgrund des Untergrundrauschens bzw. der Auflösungsgenauigkeit des Spektrometers fehlerbehaftet ist, gestaltet sich die exakte Bestimmung der Fluenz weitaus schwieriger. Zuerst ist eine genaue Leistungsmessung und -kontrolle während der Messung notwendig. Dies erfolgte wie in Kapitel 4.4.1 beschrieben. Der räumliche Überlapp zwischen Anrege- und Abfrageimpulse wurde mittels Kamera vor und nach den einzelnen Messungen kontrolliert, etwaige Abweichungen in der Fehlerrechnung berücksichtigt. Durch räumliches Filtern der Anregeimpulse erhält man ein gaußförmiges Strahlprofil (s. Abb. 4.7), die Fluenzbestimmung an sich ist in Kapitel 4.4.3 beschrieben. Im selben Kapitel wird auch die sogenannten Rasierklingenmethode vorgestellt, nach der die Fluenz in der Literatur ermittelt wird.^{14,71} Wie erläutert, ist die in dieser Arbeit genutzte Methode zur Fluenzbestimmung genauer, man erhält jedoch kleinere Werte für die Fluenz und damit größere Werte für die Exzitonengröße, da die Anregungsfluenz innerhalb der gesamten Fläche des Abfrageimpulses und nicht nur innerhalb dessen Halbwertsbreite betrachtet wird. Dies ist möglicherweise eine Ursache für die Diskrepanz zwischen der eigenen Messung und den Ergebnissen von Lüer *et al.*¹⁴ bzw. Koyama *et al.*⁷¹

5.5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Exzitonengröße von individualisierten bzw. aggregierten Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells bestimmt. Unter Berücksichtigung von stimulierter Emission sowie spektralem Überlapp von PA- und PB-Bande wird für individualisierte Röhren ein Wert von (12.0 ± 3.0) nm ermittelt, während die Exzitonen der aggregierten Probe lediglich (5.6 ± 1.5) nm groß sind. Wenn man in einer einfachen Näherung berücksichtigt, dass sich der Absorptionsquerschnitt durch Aggregation verringert, ergibt sich für die Exzitonengröße der aggregierten Probe in dieser Arbeit ein Wert von (7.2 ± 1.9) nm. Nichtsdestotrotz ist eine starke Probenabhängigkeit der Exzitonengröße zu beobachten. Diese erschwert den Vergleich mit experimentell ermittelten Literaturwerten, die sich fast ausschließlich zwischen 1 nm und 4.5 nm befinden, teilweise aber an stark aggregierten bzw. polydispersen Proben bestimmt wurden.^{11,14,19,71,74} Daneben spielen bei nach dem Phasenraumfüllmodell ermittelten Werten auch die genutzten Anregungsfluenszen sowie deren exakte Bestimmung eine entscheidende Rolle. In einigen Veröffentlichungen^{14,71} wurden vermutlich Fluenszen außerhalb des linearen Bereichs für die lineare Anpassung verwendet, was zu zu kleinen Werten für die Exzitonengröße führt. Während die Abweichung von den experimentell ermittelten Literaturwerten also begründet werden kann, ist die große Diskrepanz zu den theoretisch berechneten Werten für die Exzitonengröße, die meist in einem Bereich zwischen 1 nm und 4 nm liegen,^{15,35,73,77,78} überraschend. Da einige der Berechnungen für Vakuum durchgeführt wurden, resultieren aufgrund der geringeren dielektrischen Konstante kleinere Werte als bei einer experimentellen Bestimmung; allerdings erscheint auch unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Exzitonengröße und dielektrischer Konstante¹⁵ die Abweichung von der in dieser Arbeit ermittelten Exzitonengröße von 12.0 nm groß. Stellt man eine einfache Beziehung zwischen Exzitonengröße und Bindungsenergie auf, kann man mit theoretisch für Vakuum berechneten Werten abschätzen, dass Exzitonen mit einer Größe von 12.0 nm eine Bindungsenergie zwischen 0.21 eV und 0.27 eV besitzen. In der Literatur wurde die Bindungsenergie von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren mit Zweiphotonenexperimenten zu 0.37 eV bzw. 0.42 eV bestimmt;^{11,40,80} allerdings ging dabei die Näherung ein, dass sich Elektron und Loch auf einer Zylinderoberfläche bewegen. Durch weitere Untersuchungen sollte geprüft werden, ob eine exzitonische Bindungsenergie zwischen 0.21 eV und 0.27 eV für (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren plausibel ist.

6 Temperaturabhängige PL- und TA-Messungen an (6,5)-SWNTs

Im Folgenden werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zur Photolumineszenz und transienten Absorption, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden, vorgestellt. Ziel dabei ist, Erkenntnisse über die exzitonische Dynamik in Kohlenstoffnanoröhren zu gewinnen. Der betrachtete Temperaturbereich erstreckt sich von Raumtemperatur bis zum Minimum bei 13 K. Die Temperaturabhängigkeit der stationären^{99–106} und zeitaufgelösten Photolumineszenz^{85,103,107,108}, die in den Kapiteln 6.2 und 6.3 näher behandelt werden, wurde schon mehrfach untersucht, wobei sich die Ergebnisse der jeweiligen Veröffentlichungen teilweise recht stark unterscheiden. Ein Grund hierfür ist wahrscheinlich die unterschiedliche Probenqualität hinsichtlich Monodispersität und Aggregation der Röhren in den einzelnen Publikationen. Schöppler untersuchte in seiner Dissertation die Photolumineszenzeigenschaften aggregierter Kohlenstoffnanoröhren und beobachtete beträchtliche Unterschiede in den photophysikalischen Eigenschaften von monomeren SWNTs und Aggregaten.⁴⁸ Um einen Einfluss der Probenbeschaffenheit auszuschließen und die einzelnen Messergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurden die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente daher alle mit identisch präparierten Proben durchgeführt. Daneben hat auch die dielektrische Konstante der Umgebung oft entscheidenden Einfluss auf die photophysikalischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren. Inwieweit dieser bei der Lebensdauer der Photolumineszenz zum Tragen kommt, wird in Kapitel 6.3 anhand zweier verschiedener Proben untersucht. Die Ergebnisse der spektral- und zeitaufgelösten PL-Messungen werden in Kapitel 6.4 vorgestellt und sollen Aufschluss über die Bedeutung der Exzitonendiffusion für den Zerfall der Photolumineszenz bei verschiedenen Temperaturen geben. In Kapitel 6.5 werden die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen zur transienten Absorption präsentiert. Transiente Absorption und zeitaufgelöste Photolumineszenz sind in gewisser Weise komplementär, so dass durch Kombination dieser beiden Methoden wertvolle Informationen über die Rekombinationsdynamik in Kohlenstoffnanoröhren gewonnen werden können. Begonnen wird aber in Kapitel 6.1 mit der Erläuterung einiger Grundlagen zur Photolumineszenz von SWNTs. Weiterhin werden verschiedene Mo-

delle diskutiert, die es erlauben, die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zur stationären und zeitaufgelösten Photolumineszenz näher zu interpretieren.

6.1 Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren

Strahlender Zerfall von Exzitonen wurde in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren erstmals 2002 beobachtet.¹⁰⁹ Während erste Messungen eine Quantenausbeute von 0.01 bis 0.1 % ergaben,^{109,110} wird in jüngeren Publikationen von einer Ausbeute von ca. 1 % berichtet.¹⁶ Begründet ist die Zunahme der Quantenausbeute vermutlich durch monodispersere und mit weniger Aggregaten verunreinigte Proben. Die Quantenausbeute Φ ist durch den Quotienten aus emittierten Photonen N_{PL} und absorbierten Photonen N_{ab} gegeben oder alternativ durch das Verhältnis von strahlender Rate k_{rad} zur Summe aller Raten. Sie ist daher proportional zur Intensität der stationären PL $I_{\text{stat. PL}}$.¹³

$$I_{\text{stat. PL}} \propto \Phi = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{ab}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i, \text{nrad}}} \quad (6.1)$$

In $\sum_i k_{i, \text{nrad}}$ sind dabei alle nichtstrahlenden Zerfallswege vom angeregten Zustand in den Grundzustand zusammengefasst. Mit der zeitaufgelösten Photolumineszenz hingegen sammelt man Informationen über die Besetzungsänderung des Zustands, von dem aus strahlender Zerfall erfolgt. In einem einfachen 2-Niveau-Modell (s. Abb. 6.1 a) wird die Lebensdauer der PL τ_{PL} durch die Summe aller Zerfallsraten in den Grundzustand - unabhängig davon, ob strahlend oder nichtstrahlend - bestimmt:

$$\tau_{\text{PL}} = \frac{1}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i, \text{nrad}}} \quad (6.2)$$

Für die Intensität der stationären PL ergibt sich daher (mit $k_{\text{rad}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}}$):

$$I_{\text{stat. PL}} \propto \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (6.3)$$

In einem 2-Niveau-System kann man also durch Kombination von stationären und zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen Informationen über die strahlende Lebensdauer τ_{rad} erhalten. Bei Kohlenstoffnanoröhren ist jedoch nicht von einem einfachen 2-Niveau-System auszugehen, da die Dynamik im angeregten Zustand ein Zusammenspiel zwischen verschiedenen exzitonischen Zuständen reflektieren.^{18,104,111,112} Bei der Interpretation von stationären bzw. zeitaufgelösten PL-Messungen bedient man sich daher oft eines 3-Niveau-

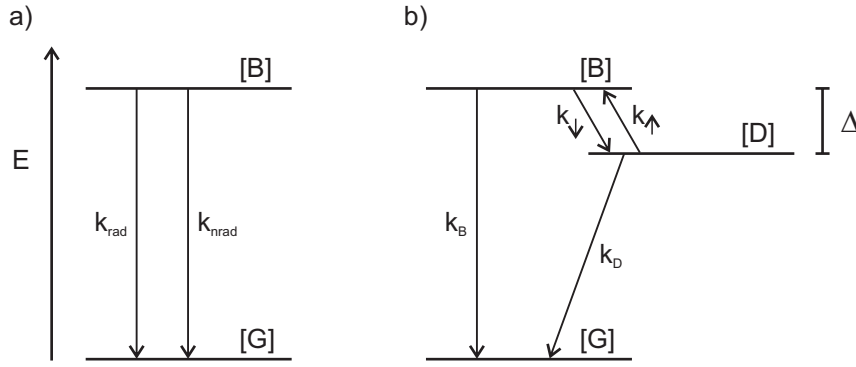


Abbildung 6.1: 2-Niveau-Modell in a) und 3-Niveau-Modell nach Berciaud *et al.*¹⁸ in b).

Systems,^{18,86–88,101,102,105,113} das erstmals 2008 von Berciaud *et al.* vorgestellt wurde¹⁸ und in Abbildung 6.1 b) dargestellt ist: [B] und [D] sind exzitonische Singulettzustände, von denen aus Rückkehr in den Grundzustand [G] mit den entsprechenden Raten k_B und k_D erfolgt. Strahlende Rückkehr in den Grundzustand ist dabei nur vom Zustand [B] aus möglich, der dominierende Zerfallsweg ist aber nichtstrahlend. In k_B sind also strahlende und nichtstrahlende Zerfälle zusammengefasst, während k_D sich nur aus nichtstrahlenden Zerfällen zusammensetzt. Die Zustände [B] und [D] sind über die Raten k_{\downarrow} und k_{\uparrow} durch Streuung an akustischen Phononen entsprechender Energie gekoppelt:¹⁸

$$\begin{aligned} k_{\downarrow} &= k_0(n + 1) \\ k_{\uparrow} &= k_0 n \end{aligned} \quad (6.4)$$

Die Rate k_0 ist die Übergangsrate zwischen den Zuständen [B] und [D], die unabhängig von der Temperatur ist, und n steht für die temperaturabhängige Bose-Einstein-Verteilung der Phononen, über die die exzitonischen Zustände gekoppelt sind. Die unterschiedliche Besetzung von [B] und [D] bei verschiedenen Temperaturen hat in vorliegendem Modell ihre Ursache also in der Temperaturabhängigkeit von n :¹⁸

$$n(T) = \frac{1}{e^{\frac{\Delta}{kT}} - 1} \quad (6.5)$$

Die zeitliche Entwicklung in der Besetzung der Zustände [B] und [D] wird durch folgende Differentialgleichungen beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= -(k_B + k_{\downarrow})[B] + k_{\uparrow}[D] \\ \frac{d[D]}{dt} &= -(k_D + k_{\uparrow})[D] + k_{\downarrow}[B] \end{aligned} \quad (6.6)$$

Im Gegensatz zu einem 2-Niveau-System misst man beim hier beschriebenen 3-Niveau-System mit der zeitaufgelösten PL also nicht nur die Summe der Zerfallsraten vom strahlenden Zustand in den Grundzustand, sondern auch die De- bzw. Repopulation durch Wechselwirkung mit einem energetisch tiefer liegenden dunklen Zustand. Nur unter der Annahme, dass die durch k_{\downarrow} verursachte Depopulation von [B] genauso groß ist wie die durch k_{\uparrow} bedingte Repopulation, stellt τ_{PL} wie bei einem 2-Niveau-System ein Maß für die Summe der Zerfallsraten vom strahlenden Zustand in den Grundzustand dar. Abhängig von der Größe der Energieaufspaltung Δ zwischen den beiden Zuständen ist aber zu erwarten, dass vor allem bei tiefen Temperaturen die Depopulation des Zustands [B] durch Streuung in den dunklen Zustand [D] sehr viel größer ist als die Repopulation durch Streuung von [D] nach [B]. Nach Berciaud *et al.* entspricht in chiralen Nanoröhren wie der (6,5)-SWNT [B] dem hellen A_2 - und [D] dem dunklen A_1 -Exzitonenzustand, die Energieaufspaltung Δ der beiden Zustände beträgt ca. 5 meV.^{104,111,112} Das Modell behält aber unabhängig von der Natur des dunkeln Zustands seine Gültigkeit. Alternativ wurde 2007 von Mortimer und Nicholas¹⁰⁴ ein Modell vorgeschlagen, das vom selben 3-Niveau-System ausgeht. Wesentlicher Unterschied zu Berciaud *et al.* ist, dass eine thermische Verteilung der Exzitonen auf die Zustände [B] und [D] vorliegt und strahlende Rekombination sowohl von [B] als auch von [D] aus möglich ist.

6.2 Stationäre Photolumineszenz

Strahlende Rekombination kann in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren nur vom S_1 -Zustand aus erfolgen. Da Anrege- und Emissionswellenlänge aber nur eine geringe Stokes-Verschiebung aufweisen, wird bei PL-Messungen in der Regel der S_2 -Zustand angeregt, um die Detektion von gestreutem Anregungslicht zu vermeiden. Vom S_2 -Zustand aus relaxieren die Exzitonen innerhalb einiger Femtosekunden nahezu vollständig in den S_1 -Zustand.⁹⁰ Die temperaturabhängigen PL-Messungen wurden in dieser Arbeit alle an einem mit (6,5)-SWNTs angereicherten Gelatinefilm durchgeführt, dessen Herstellung in Kapitel 4.1.2 beschrieben ist. Exemplarisch ist ein Absorptionsspektrum in Abbildung 5.4 gezeigt. Bei den Messungen zur stationären Photolumineszenz an Gelatinefilmen muss generell mit sehr niedrigen Anregungsfluenzen gearbeitet werden, um eine Degeneration der Probe während der Messung auszuschließen. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass durch die Temperaturverringerung eine Kontraktion des Probenhalters verursacht wird. Um zu gewährleisten, dass sich die Probe im Fokus befindet, muss die Position des Probenhalters in Strahlrichtung für jede Messung bei geänderter Temperatur neu optimiert werden.

6.2.1 Grundlagen und Stand der Forschung

Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Abhängigkeit der stationären PL-Intensität von der Temperatur^{99–103} bzw. von Temperatur und Magnetfeld^{104–106} beschäftigen. Der Zusammenhang zwischen PL-Intensität und Temperatur ist dabei immer derselbe: Beim Gang von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen nimmt die Intensität der Photolumineszenz erst zu, erreicht abhängig von der Röhrenchiralität ihr Maximum bei einer Temperatur zwischen 10 K und 70 K und wird bei noch tieferen Temperaturen wieder rasch kleiner, fällt dabei aber in keiner veröffentlichten Messung auf null ab. Die anfängliche Zunahme der PL-Intensität von Raumtemperatur auf den jeweiligen Maximalwert variiert in den verschiedenen Publikationen zwischen dem Faktor 1.3 und 5, eine Korrelation mit der Röhrenchiralität ist dabei nicht festzustellen. Ebenso unterscheidet sich in verschiedenen Veröffentlichungen die Zunahme der PL-Intensität für dieselbe (n,m)-SWNT. Die Temperatur, bei der die PL-Intensität ihr Maximum erreicht, ist aber typisch für die jeweilige Röhrenchiralität und ein Maß für die energetische Aufspaltung Δ zwischen hellem A_2 - und dunklem A_1 -Exziton.¹⁰⁴ Wie stark der Abfall nach Durchlaufen des Maximums ausgeprägt ist bzw. ob die Intensität bei tiefen Temperaturen größer oder kleiner ist als bei Raumtemperatur, ist wiederum von Veröffentlichung zu Veröffentlichung verschieden. Eine Abhängigkeit von der Röhrenchiralität ist dabei nicht zu beobachten. Nach Duque *et al.* spielen Wechselwirkungen mit der Umgebung eine entscheidende Rolle, da diese Streuung in den dunklen Zustand begünstigen.⁸⁷ Dagegen spricht allerdings, dass verschiedene Röhrenchiralitäten in der gleichen Probe eine unterschiedlich starke Intensitätsabnahme zeigen.¹⁰⁴ Durch Anlegen eines Magnetfelds kann die Intensität der Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen bis um das Sechsfache gesteigert werden. Dies gilt als ein erster experimenteller Beweis für dunkle Zustände, in denen sich die Exzitonen bei tiefen Temperaturen anreichern, da durch ein externes Magnetfeld die Symmetrie des Systems gebrochen wird und so von ehemals dunklen Zuständen aus strahlende Rückkehr in den Grundzustand möglich ist.^{104,106} Die anfängliche Zunahme der PL-Intensität bei Temperaturverringering zeigt eine $T^{-\frac{1}{2}}$ -Abhängigkeit und wird in der Literatur einvernehmlich mit der Abnahme der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} mit sinkender Temperatur begründet; für eindimensionale, einzelne Exzitonenzonen mit parabolischer Dispersion gilt:^{114,115}

$$\tau_{\text{rad}} \propto T^{\frac{1}{2}} \quad (6.7)$$

Abbildung 6.2 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Strahlender Zerfall ist nur für Exzitonen mit κ als Wert für den Wellenvektor k möglich. Bei Temperaturen größer γ nimmt k für die meisten Exzitonen Werte größer κ an. Wenn die Temperatur verringert wird,

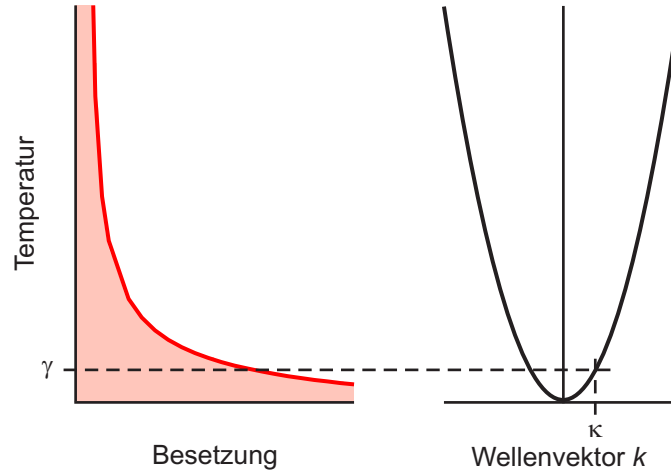


Abbildung 6.2: Nach Shaver und Kono.¹¹⁶ Thermische Verteilung der Exzitonen im 1D-System mit entsprechender Energiedispersion.

konzentriert sich die Exzitonenpopulation im unteren Teil des Bandes und der Anteil der Exzitonen, die strahlend zerfallen können, wird größer. Daher nimmt mit abnehmender Temperatur die strahlende Rate k_{rad} zu bzw. die strahlende Lebensdauer τ_{rad} ab. Die Zahl $\frac{1}{2}$ als Exponent ist in der Dimensionalität des Systems begründet.¹¹⁶ Für Temperaturen kleiner γ ist in diesem Modell eine Zunahme von τ_{rad} zu erwarten, da sich die Exzitonen am Boden des Bandes anreichern und der Wellenvektor k in diesem Fall kleiner κ ist. Eigenen Berechnungen zufolge beträgt γ für (6,5)-SWNTs 1.8 K. Aufgrund der exzitonenischen Feinstruktur von Kohlenstoffnanoröhren und dem Zusammenspiel der verschiedenen Zustände kann das Verhalten der Photolumineszenz allerdings nicht allein mit diesem Ansatz befriedigend erklärt werden. Stattdessen bedient man sich der in Kapitel 6.1 vorgestellten Modelle von Berciaud *et al.*¹⁸ bzw. Mortimer und Nicholas¹⁰⁴, um den plötzlichen Abfall der PL-Intensität ab einer bestimmten Temperatur sowie die Photolumineszenz bei Temperaturen nahe 0 K zu erklären. Nach der Vorstellung von Berciaud *et al.*¹⁸ ist strahlende Rekombination nur vom hellen Zustand aus möglich. Da aber selbst bei Temperaturen gegen 0 K noch PL-Intensität zu beobachten ist, befindet sich also auch dann ein signifikanter Teil der Exzitonen im hellen Zustand, es liegt also keine thermische Verteilung der Exzitonen auf die verschiedenen Zustände vor. Hierfür ist eine schwache Kopplung zwischen [B] und [D] nötig, verglichen zu k_{B} bzw. k_{D} ist k_{\downarrow} bzw. k_{\uparrow} also gering.^{101,102,105} Matsunaga *et al.* haben sich näher mit dem Verhältnis zwischen k_{D} und k_0 bei verschiedenen Temperaturen befasst. Ausgehend von der Ratengleichung für den dunklen Zustand (s. Gleichung 6.6) ergibt sich für die Intensität der Photolumineszenz:¹⁰⁵

$$I \propto e^{\frac{-\Delta}{kT}} + \frac{k_{\text{D}}}{k_0} (1 - e^{\frac{-\Delta}{kT}}) \quad (6.8)$$

Wie aus Gleichung 6.8 hervorgeht, ist die PL-Intensität I bei einer gegebenen Temperatur T nur vom Quotienten $\frac{k_D}{k_0}$ abhängig. In dessen Temperaturentwicklung spiegelt sich die Temperaturabhängigkeit von k_D wider, da man davon ausgeht, dass k_0 temperaturunabhängig ist. Bei Temperaturen unterhalb 20 K gelingt bei Matsunaga *et al.* mit einem Wert von 0.06 für $\frac{k_D}{k_0}$ eine gute Anpassung an die Daten. Beim Gang zu höheren Temperaturen nimmt der Quotient und damit k_D linear zu, so dass er bei Raumtemperatur Werte größer als eins annimmt.¹⁰⁵ Berciaud *et al.* geben einen Wert für $\frac{k_D}{k_0}$ von zwei bei Raumtemperatur an,¹⁸ während in einer weiteren Veröffentlichung ein Wert von 40 zu finden ist.⁸⁸ Ausgehend davon, dass die Zerfallsrate für den hellen Zustand k_B bedeutend größer ist als k_D (in der Literatur um den Faktor zehn),^{18,105} zeigen diese Zahlenwerte, dass aufgrund der schwachen Kopplung zwischen [B] und [D] keine thermische Verteilung der Exzitonen auf die beiden Zustände vorliegt. Bei tiefen Temperaturen nimmt der Quotient $\frac{k_D}{k_0}$ zwar einen Wert kleiner als eins an, da n mit sinkender Temperatur aber sehr stark abnimmt (s. Gleichung 6.5), ist k_B bzw. k_D auch hier größer als k_\downarrow bzw. k_\uparrow . Duque *et al.* beobachten für SWNT-Aerogele nur eine geringe Abnahme der PL-Intensität nach Durchlaufen des Maximums und führen dies auf schwache Wechselwirkungen der Nanoröhren mit der dispersionsmittelfreien Umgebung zurück, wodurch die Streuung zwischen hellem und dunklem Zustand effizient unterdrückt wird.¹⁰¹ Möglicherweise ist die unterschiedliche Beschaffenheit der einzelnen Proben auch ein Grund dafür, warum Nanoröhren gleicher Chiralität in verschiedenen Veröffentlichungen eine unterschiedliche Zu- bzw. Abnahme der PL-Intensität zeigen.

Das von Mortimer und Nicholas vorgeschlagene Modell geht vom selben 3-Niveau-System aus, allerdings sind die Exzitonen zwischen den Zuständen [B] und [D] thermisch verteilt. Da sich die Exzitonen bei niedrigen Temperaturen im energetisch tieferen Zustand [D] anreichern, muss strahlende Rekombination von diesem aus möglich sein. Der Verlauf der PL-Intensität I gegen die Temperatur T wird mit folgender Formel angepasst (k ist dabei die Boltzmannkonstante):¹⁰⁴

$$I \propto \frac{1}{(T^2 + T_0^2)^{\frac{1}{4}}} \frac{m + e^{\frac{-\Delta}{kT}}}{1 + e^{\frac{-\Delta}{kT}}} \quad (6.9)$$

Der erste Teil von Beziehung 6.9 spiegelt die $T^{-\frac{1}{2}}$ -Abhängigkeit der PL-Intensität wider, T_0 trägt dabei der temperaturbedingten Änderung der Bandenform Rechnung. Dies ist notwendig, da in der entsprechenden Literatur als Wert für I das Maximum der PL-Bande verwendet wird. Durch den zweiten Quotienten wird die thermische Besetzung der verschiedenen exzitonischen Zustände berücksichtigt.¹¹² Der Parameter m entspricht dabei der relativen Wahrscheinlichkeit, dass strahlende Rekombination vom Zustand [D] aus erfolgt und nimmt für einige Nanoröhrenchiralitäten Werte bis 0.3 an.¹⁰⁴ In diesem Modell

stammt die Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen also fast ausschließlich vom nominell dunklen Zustand [D]. Allerdings gibt es keinen experimentellen Beweis dafür, dass ohne magnetisches Feld strahlende Rückkehr von [D] aus in den Grundzustand möglich ist.¹⁰⁵

6.2.2 Diskussion der Ergebnisse

Neben der Intensität der Photolumineszenz zeigen auch die Zentralwellenlänge und die Halbwertsbreite der entsprechenden Banden eine Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abb. 6.3 b). Bei Temperaturverringern von 280 K auf 16 K ist eine insgesamt Rotverschiebung der Zentralwellenlänge von weniger als 2 nm bzw. eine maximale Rotverschiebung von weniger als 3 nm zu beobachten, was knapp 3 meV bzw. 4 meV entspricht. In der Literatur wird diese Verschiebung mit dem Einfluss der bei Temperaturverringern auftretenden äußeren Spannung auf die Nanoröhren begründet; abhängig davon, ob eine Nanoröhre der Familie $(2n + m) \bmod 3 = 2$ - wie die (6,5)-SWNT - oder $(2n + m) \bmod 3 = 1$ vorliegt, tritt beim Gang zu tiefen Temperaturen eine Rot- bzw. Blauverschiebung der CWL auf.^{117,118} Der in dieser Arbeit beobachtete Trend bestätigt die Trends aus der Literatur, auch wenn er vergleichsweise schwach ausgeprägt ist.¹¹⁸ Weiterhin findet man in einer älteren Veröffentlichung unabhängig von der Röhrenfamilie eine Blauverschiebung der Zentralwellenlänge.⁹⁹ Für die Halbwertsbreite ist bis zu einer Temperatur von 60 K eine nahezu lineare Abnahme von knapp 32 nm (38.9 meV) auf 26 nm (32.0 meV) mit der Temperatur zu verzeichnen, bevor sie bis 30 K konstant bleibt und bei 16 K wieder auf 28 nm (33.3 meV) ansteigt. Ein ähnliches Verhalten mit einer vergleichbaren Abnahme der Halbwertsbreite wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben,⁹⁹ eine Interpretation der Zunahme der FWHM bei tiefen Temperaturen ist aber nicht bekannt. In einer anderen Publikation findet sich aber auch eine Abnahme der Halbwertsbreite von bis zu 50%.¹¹⁸ Der in Abbildung 6.3 c) dargestellte Verlauf der PL-Intensität ist konsistent mit der Literatur.⁹⁹⁻¹⁰⁶ Die anfängliche Zunahme der Intensität ausgehend von Raumtemperatur auf den Maximalwert um den Faktor 1.4 ist verglichen zur Literatur (Faktor 1.3 bis 5) nur schwach ausgeprägt. Eine plausible Erklärung für die unterschiedlich starke Zunahme der PL-Intensität in den verschiedenen Veröffentlichungen kann nicht gegeben werden. Das Maximum wird bei einer Temperatur von 60 K erreicht. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von 16 K ist die PL-Intensität etwa halb so groß wie am Maximum; ebenso wie in der Literatur scheint die Photolumineszenz auch bei Temperaturen gegen 0 K nicht zu verschwinden. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 erläutert, lässt sich dies sowohl mit dem von Berciaud *et al.*¹⁸ als auch mit dem von Mortimer und Nicholas¹⁰⁴ vorgeschlagenen Modell erklären.

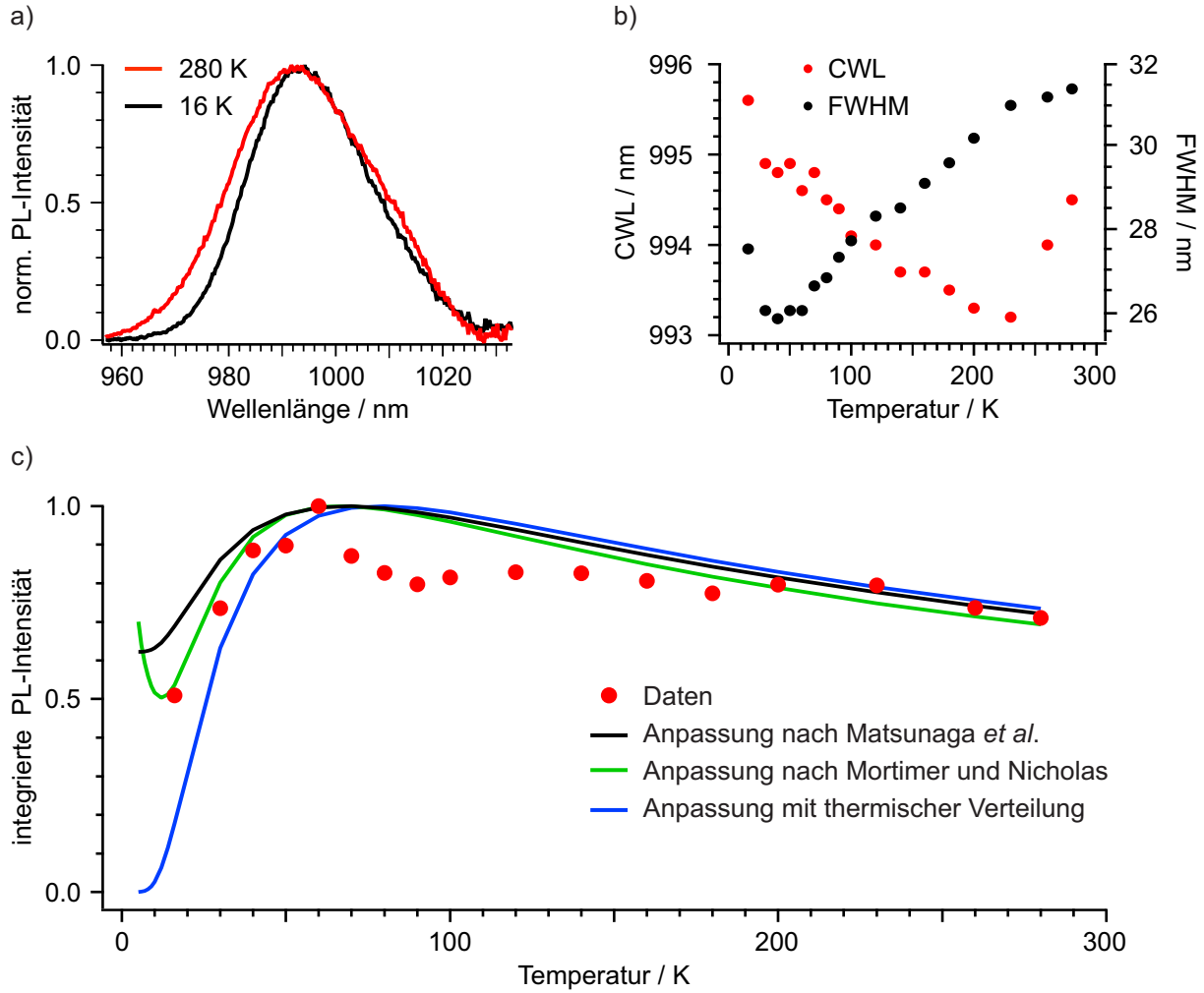


Abbildung 6.3: Ergebnisse der stationären PL-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur. In a) sind die um die Gittereffizienz und Detektorsensitivität korrigierten PL-Spektren dargestellt; die in b) aufgetragenen Werte für die Zentralwellenlänge bzw. Halbwertsbreite entstammen einer Anpassung mit einer Gaußfunktionen. Die PL-Intensität in c) wird durch Integration über den gesamten in a) dargestellten Wellenlängenbereich ermittelt und auf den Maximalwert normiert.

Abbildung 6.3 c) zeigt drei verschiedene Kurvenverläufe: Zum ersten die Anpassung nach Matsunaga *et al.*, die auf dem von Berciaud *et al.* vorgestellten Modell basiert:¹⁰⁵

$$I \propto e^{\frac{-\Delta}{kT}} + \frac{k_D}{k_0} (1 - e^{\frac{-\Delta}{kT}}) \quad (6.10)$$

Mit einem von der Temperatur unabhängigen Wert von 0.05 für den Quotienten $\frac{k_D}{k_0}$ können die in dieser Arbeit gemessenen Daten am besten reproduziert werden. In der entsprechenden Literatur wird mit einem Wert von 0.06 bei 20 K gearbeitet. Dieser steigt allerdings linear mit der Temperatur an und nimmt bei Raumtemperatur Werte größer eins an.¹⁰⁵ Da mit zunehmender Temperatur der Einfluss des Quotienten jedoch stark abnimmt und

bei hoher Temperatur einen vernachlässigbaren Effekt auf die Anpassung hat, scheint es gerechtfertigt, für den ganzen Temperaturbereich denselben Wert für $\frac{k_D}{k_0}$ zu verwenden. Die zweite Anpassung beruht auf dem Modell von Mortimer und Nicholas, in dem strahlende Rekombination auch vom nominell dunklen Zustand aus möglich ist. Dies wird durch den Faktor m berücksichtigt.¹⁰⁴ Da sich in dieser Arbeit die PL-Intensität durch Integration über die gesamte Bande ergibt und nicht nur - wie in der entsprechenden Literatur - deren Maximum betrachtet wird, benötigt man den Faktor T_0 nicht:

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \frac{m + e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta}{kT}}} \quad (6.11)$$

Mit einem Wert für m von 0.07 stimmen Anpassung und Datenpunkte am besten überein. In der Literatur findet man für verschiedene Röhren Werte zwischen 0.07 und 0.27, eine Korrelation mit dem Durchmesser oder der Nanorohrfamilie ist nicht festzustellen.¹⁰⁴ Schließlich ist noch eine dritte Anpassung gezeigt, in dem wie bei Mortimer und Nicholas eine thermische Verteilung der Exzitonen auf die Zustände vorliegt, strahlende Rekombination aber nur vom hellen Zustand aus möglich ist:

$$I \propto \frac{1}{\sqrt{T}} \frac{e^{-\frac{\Delta}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\Delta}{kT}}} \quad (6.12)$$

Hierbei geht die PL-Intensität nach Durchlaufen des Maximums allerdings gegen null, da sich die Exzitonen bei tiefen Temperaturen im dunklen Zustand anreichern, von dem aus sie nicht mehr strahlend zerfallen können. Ein Modell, in dem die beiden Zustände thermisch besetzt sind und strahlender Zerfall nur vom energetisch höheren Zustand aus möglich ist, scheidet also aus, da auch bei Temperaturen gegen 0 K Photolumineszenz vorhanden zu sein scheint. Mit den beiden anderen Modellen, die auf den Vorstellungen von Berciaud *et al.* bzw. von Mortimer und Nicholas basieren, kann aber jeweils eine gute Anpassung an die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten erzielt werden (vgl. Abb. 6.3 c). Der Wert für $\frac{k_D}{k_0}$ bzw. m liegt dabei jeweils am Rand des in der Literatur angegebenen Wertebereichs. In beide Anpassungen geht ein Wert von 5 meV für die energetische Aufspaltung Δ zwischen den Zuständen [B] und [D] ein, was die Vermutung nahelegt, dass es sich beim dunklen Zustand um den A_1 -Zustand handelt (s. Abb. 2.4). Da in den stationären PL-Spektren zwar eine Rotverschiebung mit sinkender Temperatur beobachtet wird, diese aber nur vergleichsweise schwach ausgeprägt ist und mit äußeren Spannungen auf die Nanoröhre begründet wird, scheint das Modell von Berciaud *et al.* wahrscheinlicher. Nach Mortimer und Nicholas stammt bei tiefen Temperaturen ein signifikanter Teil der Photolumineszenz vom dunklen Zustand, so dass mit abnehmender Temperatur eine Veränderung der Bandenform bzw. eine größere bathochrome Verschiebung der Zentralwellenlänge zu erwarten wäre.

6.3 Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Ebenso wie die Messungen zur stationären Photolumineszenz wurden auch die zeitaufgelösten PL-Messungen an einem mit (6,5)-SWNTs angereicherten Gelatinefilm unter Anregung des S_2 -Zustands durchgeführt. Um einen etwaigen Einfluss des Herstellungsprozesses bzw. der dielektrischen Umgebung quantifizieren zu können, wurden daneben in einer poly(9,9-dioctylfluoren)-Bipyridin-Matrix (PFO-BPy) eingebettete Nanoröhren untersucht. Bei den zeitaufgelösten Messungen wurde mit bis zu fünfmal höheren Anregungsfluenzen als bei der stationären PL gearbeitet, da das Zerfallsverhalten in diesem Leistungsbereich unabhängig von der Fluenz ist und auch durch eine etwaige Probedegeneration nicht beeinflusst wird, wie in separaten Messungen gezeigt wurde.

6.3.1 Grundlagen und Stand der Forschung

Das Verhalten der zeitaufgelösten PL von (6,5)-SWNTs oder Röhren vergleichbaren Durchmessers wurde sowohl bei Raumtemperatur^{18,48,86–89,113,119} als auch bei tiefen Temperaturen^{85,103,107,108} vielfach untersucht. Die aufgenommenen Daten wurden dabei meist biexponentiell angepasst.^{18,86,87,103,107,108,113,119} In einigen Publikationen finden sich aber auch monoexponentielle^{85,89} bzw. abhängig von der Probe mono- oder biexponentielle Anpassungen.^{48,88} Schöppler arbeitete in seiner Dissertation ausschließlich mit aus CoMoCat-Rohmaterial hergestellten (6,5)-SWNTs und passte den PL-Zerfall von Einzelröhren monoexponentiell an, während bei Ensemblemessungen eine biexponentielle Abhängigkeit zu beobachten war.⁴⁸ Laut Gokus *et al.* spiegelt das biexponentielle Verhalten der Ensemblemessungen die verschiedenen Beiträge von Zerfällen unterschiedlicher Röhren wider,⁸⁹ im Widerspruch dazu stehen aber zahlreiche Untersuchungen an Einzelröhren, bei denen ebenfalls eine biexponentielle Anpassung Verwendung fand.^{18,86,87,113} Eine andere Erklärung ist, dass die zweite Zerfallskomponente abhängig vom Herstellungsverfahren der Röhren zu schwach ist, um sie bei der Untersuchung von Einzelröhren detektieren zu können.⁸⁸ Diese These wird dadurch gestützt, dass das spektrale Gewicht der zweiten Komponente weniger als 10 %^{86,88,103,108,113} bzw. maximal 30 %^{18,119} beträgt. Das biexponentielle Verhalten wird in der Regel mit dem 3-Niveau-Modell von Berciaud *et al.* begründet (s. Kap. 6.1). Um die PL-Zerfälle im Rahmen dieses Modells erklären zu können, muss - genau wie bei der stationären Photolumineszenz - die Kopplung zwischen [B] und [D] sehr viel langsamer sein als der Zerfall in den Grundzustand, es liegt also keine effektive Thermalisierung der beiden Zustände vor.^{18,86–88,113} Ganz vereinzelt wird in der Literatur auch davon ausgegangen, dass sich die beiden Zustände im thermischen Gleichgewicht befinden.¹⁰⁷ Die Lebensdauer der PL τ_{PL} variiert in der Literatur zwischen 1 ps und 200 ps. Dieser relativ große Wertebereich ist unter

anderem darin begründet, dass dielektrische Umgebung und Probenqualität den PL-Zerfall beeinflussen. Gemessen wird dabei allerdings nicht die strahlende, sondern näherungsweise die sehr viel größere nichtstrahlende Zerfallsrate. Die strahlende Lebensdauer befindet sich im Nanosekundenbereich.^{17,111,112} Streuung in den dunklen Zustand scheint nicht die Hauptursache für den schnellen nichtstrahlenden Zerfall zu sein, da Übergänge zwischen exzitonischen Zuständen unterschiedlicher Parität Prozesse erfordern, die die Symmetrie des Systems brechen. Dies kann zwar durch Defekte oder störende Umgebungseinflüsse geschehen, laut Theorie sind diese Effekte aber nur schwach ausgeprägt,^{111,112} was durch die kleinen Werte für k_0 experimentell bestätigt scheint. Um die großen Werte für die nichtstrahlende Zerfallsrate zu erklären, werden stattdessen zwei andere Mechanismen vorgeschlagen: Entweder zerfallen Exzitonen, die sich in aufgrund von Umgebungseinflüssen entstehenden Potenzialminima oder Störstellen befinden, strahlungslos durch mehrere Phononen oder aus einem Exziton entsteht in Anwesenheit freier Ladungsträger ein Elektron-Loch-Paar im Valenzband und ein Phonon.¹²⁰ Beide Zerfallsprozesse werden durch eine hohe Defektdichte begünstigt. In einer Veröffentlichung von Gokus *et al.* weisen CoMoCAT-Nanoröhren einen monoexponentiellen Zerfall mit einer Lebensdauer von 10 ps bis 30 ps auf, während HiPCO-Röhren anhängig von der Umgebung mono- oder biexponentiell zerfallen. Beim biexponentiellen Zerfall beträgt die kürzere der beiden Lebensdauern zwischen 35 ps und 60 ps.⁸⁸ Begründen kann man dies mit der höheren Defektdichte, die nach dem CoMoCAT-Verfahren hergestellte Nanoröhren besitzen.¹²¹ Neben einer hohen Defektdichte begünstigt die hohe Mobilität der Exzitonen ihren schnellen nichtstrahlenden Zerfall. Vereinzelt wird der PL-Zerfall in der Literatur auch mit einem gestreckten Exponenten angepasst.¹⁷

6.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Um das komplexe Zusammenspiel der angeregten Zustände in Kohlenstoffnanoröhren aufzuklären, wurden neben den in Kapitel 6.2.2 vorgestellten Messungen zur stationären Photolumineszenz auch zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Fast alle in dieser Arbeit aufgenommenen PL-Zerfälle wurden biexponentiell angepasst:

$$y = a_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + a_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (6.13)$$

τ_1 bzw. τ_2 stehen dabei für die jeweilige Lebensdauer mit dem entsprechenden Wichtungsfaktor a_1 bzw. a_2 . Verglichen mit einer monoexponentiellen Funktion wird mit einer biexponentiellen Funktion eine bessere Anpassung an die Daten erzielt. Bei Verwendung einer triexponentiellen Funktion ist keine weitere Verbesserung zu beobachten. Durch Integration

der Gleichung 6.13 von null bis unendlich kann man das spektrale Gewicht f_1 bzw. f_2 der beiden Komponenten berechnen:

$$\begin{aligned} f_1 &= \frac{a_1\tau_1}{a_1\tau_1 + a_2\tau_2} \\ f_2 &= \frac{a_2\tau_2}{a_1\tau_1 + a_2\tau_2} \end{aligned} \quad (6.14)$$

Anschaulich beziffert das spektrale Gewicht den jeweiligen Anteil der beiden Zerfallswege an den insgesamt detektierten Zerfällen. Die durchschnittliche Lebensdauer der Photolumineszenz τ_{PL} wird mit folgender Formel ermittelt:⁴⁷

$$\tau_{\text{PL}} = \frac{a_1\tau_1^2 + a_2\tau_2^2}{a_1\tau_1 + a_2\tau_2} \quad (6.15)$$

In Abbildung 6.4 sind τ_{PL} , τ_1 , τ_2 sowie f_1 und f_2 für zwei verschiedene Nanorohrproben gegen die Temperatur aufgetragen: Zum einen wurde ein tensidstabilisierter Gelatinefilm untersucht und zum anderen Nanoröhren, die in einer PFO-Bipyridin-Matrix eingebettet sind. Die beiden Proben werden im Folgenden als wässrige bzw. organische Probe bezeichnet. Die durchschnittliche Lebensdauer der PL τ_{PL} für die wässrige bzw. organische Probe beträgt bei Raumtemperatur 23.2 ps bzw. 21.5 ps, erreicht ihren Maximalwert von 64.2 ps bei 35 K bzw. von 70.9 ps bei 30 K an und fällt dann auf 33.2 ps bei 14.5 K bzw. 50.8 ps bei 16 K ab (s. Abb. 6.4 a). Bei Raumtemperatur nimmt τ_{PL} durchaus typische Werte für aus CoMoCAT-Rohmaterial hergestellten (6,5)-SWNTs an - Literaturwerte liegen zwischen 10 ps und 30 ps^{87,88} - und auch die anfängliche Zunahme mit sinkender Temperatur stimmt mit der Literatur überein. Die Abnahme bei Temperaturen kleiner 35 K bzw. 30 K steht jedoch im Widerspruch zu den bisherigen Veröffentlichungen. Selbst bei Messungen bis 4 K bzw. 5 K wird eine kontinuierliche Zunahme der gemessenen Zerfallszeit um den Faktor 1.5 bis 2.5 verglichen zu Raumtemperatur beobachtet.^{103,108} In einer älteren Veröffentlichung, in der allerdings nur Messungen bis zu einer Temperatur von 48 K durchgeführt wurden, wird eine Sättigung der Lebensdauer beobachtet.⁸⁵ Wie in Abbildung 6.4 b) zu sehen ist, nimmt die bei Raumtemperatur dominierende Lebensdauer τ_1 Werte um 15 ps an und zeigt in erster Näherung keine signifikante Temperaturabhängigkeit, während die Zerfallszeit der längerlebigen Komponente τ_2 ausgehend von 55.1 ps bzw. 49.2 ps bei Raumtemperatur bis auf 130.8 ps bei 25 K bzw. 123.8 ps bei 20 K für die wässrige bzw. organische Probe ansteigt. In veröffentlichten Messungen wurde bereits ein ähnliches Temperaturverhalten der beiden Komponenten beschrieben.^{103,108} Wie Abbildung 6.4 zu entnehmen ist, sind die in dieser Arbeit beobachteten Unterschiede zwischen wässriger und organischer Probe ins-

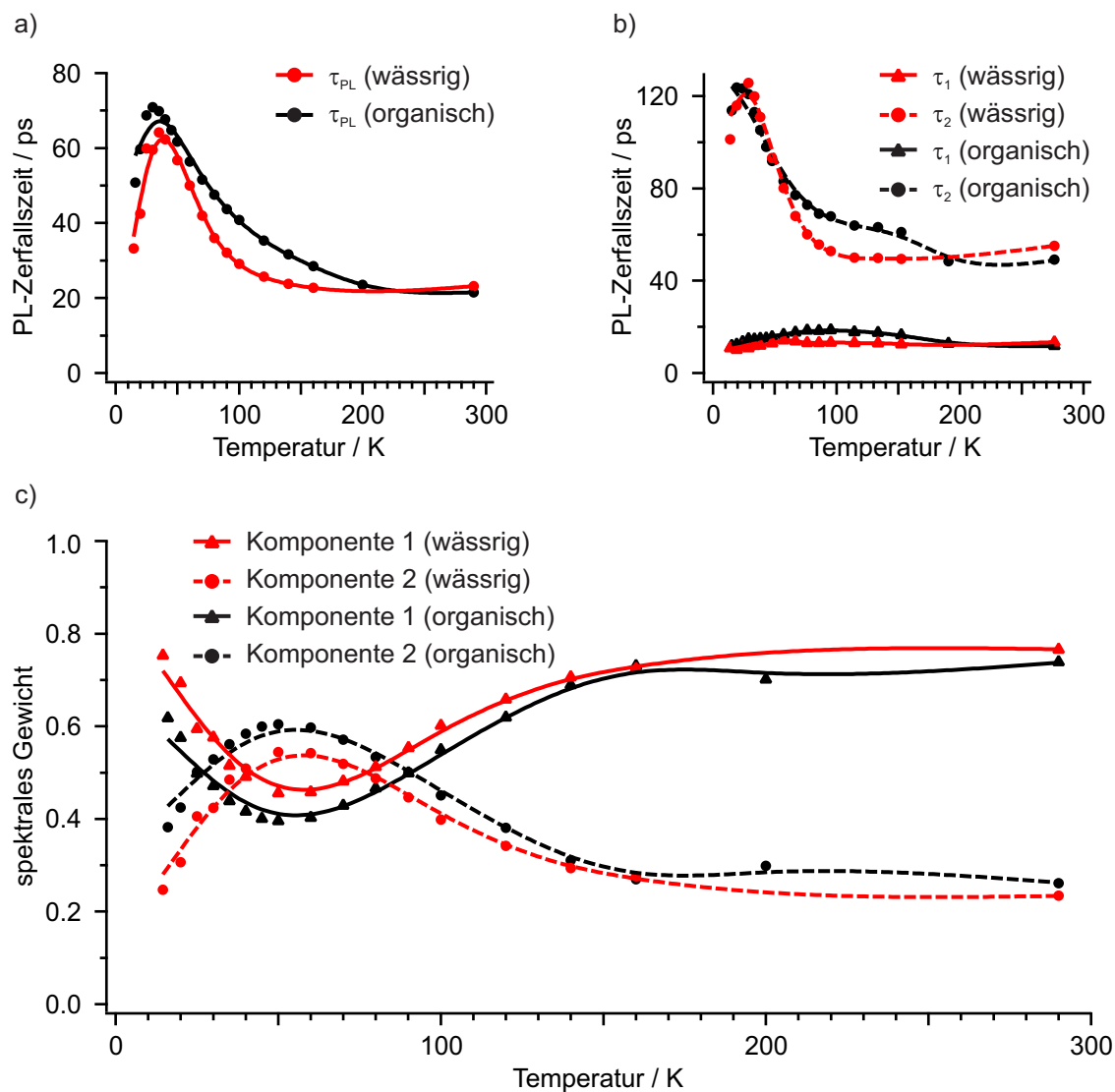


Abbildung 6.4: Ergebnisse der temperaturabhängigen TCSPC-Messungen. Wässrig bzw. organisch bezeichnen die im Gelatinefilm bzw. der PFO-Bipyridin-Matrix eingebetteten Nanorohrproben und leiten sich von der Suspension ab, aus der die Filme hergestellt wurden. Die durchgezogenen bzw. gestrichelten Linien dienen lediglich zur besseren Veranschaulichung der Trends.

gesamt nur schwach ausgeprägt. In einer Publikation von Kanemitsu wird eine mit PFO dispergierte Nanorohrprobe in Toluol und eine wässrige Nanorohrprobe mit Natriumdodecylbenzolsulfat (*engl.* sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS) als Dispersionsmittel bei Raumtemperatur untersucht; für Röhren vergleichbaren Durchmessers ist die Lebensdauer der organischen Probe um den Faktor zwei größer, was mit einer kleineren nichtstrahlenden Rate - diese ist für die Lebensdauer der Photolumineszenz in Nanoröhren maßgeblich - begründet wird.¹²² Wenn man davon ausgeht, dass nichtstrahlender Zerfall hauptsächlich durch Löschen an Defektstellen oder Röhrenenden erfolgt, wird dieser durch eine hohe Mobilität der Exzitonen sowie eine hohe Defektdichte begünstigt. Aufgrund der intensiveren

Beschallung während des Herstellungsprozesses¹²³ ist für die organische Probe eine höhere Defektdichte zu erwarten; eine genauere Quantifizierung hierfür fällt allerdings schwer. Wie in Kapitel 7 noch diskutiert wird, besitzen die Exzitonen in der organischen Probe die größte Mobilität, was sich auch in den schmalsten Banden im Absorptionsspektrum äußert (s. Abb. 7.1 a). In Kapitel 7 handelt es sich zwar um flüssige Proben, die bei der zeitaufgelösten PL untersuchten Filme werden aber aus diesen Suspensionen hergestellt und zeigen denselben Trend im Absorptionsspektrum. Eigentlich wäre also zu erwarten, dass die organische Probe aufgrund der höheren Defektdichte sowie der größeren Mobilität der Exzitonen eine größere nichtstrahlende Zerfallsrate und damit eine kürzere PL-Lebensdauer aufweist, was jedoch in dieser Arbeit nicht beobachtet wird. In der Literatur wird sogar von einem gegensätzlichen Trend berichtet.¹²²

In Kapitel 6.1 wurden die Modelle von Berciaud *et al.* sowie von Mortimer und Nicholas vorgestellt. Nach dem Modell von Mortimer und Nicholas¹⁰⁴ ist strahlender Zerfall sowohl von [B] als auch von [D] aus möglich; die relative Zerfallswahrscheinlichkeit ist von [B] aber größer als von [D] aus (vgl. den Wert des Parameters m in Kapitel 6.2.2). Bei Raumtemperatur sind [B] und [D] aufgrund der geringen energetischen Aufspaltung annähernd gleich populiert, das spektrale Gewicht des vom Zustand [B] aus stattfindenden Zerfalls dominiert daher. Bei tiefen Temperaturen reichern sich die Exzitonen im energetisch tieferen Zustand [D] an, so dass mit sinkender Temperatur der Anteil der Zerfälle von [D] aus - der bei Raumtemperatur schwächer ausgeprägten Komponente - immer mehr zunimmt, bis schließlich alle Zerfälle von [D] aus erfolgen und das spektrale Gewicht der bei Raumtemperatur dominierenden Komponente gegen null geht. In Abbildung 6.4 c) ist die Temperaturentwicklung des spektralen Gewichts dargestellt, der Kurvenverlauf widerspricht grundlegend den im Rahmen des Modells von Mortimer und Nicholas erwarteten Ergebnissen.

Beim von Berciaud *et al.* vorgestellten Modell¹⁸ kann man für die Zustände [B] und [D] folgende Ratengleichungen aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= -(k_B + k_{\downarrow})[B] + k_{\uparrow}[D] \\ \frac{d[D]}{dt} &= -(k_D + k_{\uparrow})[D] + k_{\downarrow}[B] \end{aligned} \tag{6.16}$$

Die Raten k_{\uparrow} und k_{\downarrow} können durch k_0 ausgedrückt werden (s. Formel 6.4), so dass in Gleichung 6.16 nur drei Unbekannte stehen, nämlich k_B , k_D und k_0 . Da man aus der biexponentiellen Anpassung des PL-Zerfalls Werte für vier Parameter - τ_1 , τ_2 , a_1 , a_2 - erhält, kann man die Ratengleichungen lösen. Im *Supporting Material* der Publikation von Gokus

Quelle	$\frac{1}{k_B}$ / ps	$\frac{1}{k_D}$ / ps	$\frac{1}{k_0}$ / ps
diese Arbeit ($N_B = N_D = 0.5$)	14	68	1247
diese Arbeit ($N_B = 1$)	18	111	356
Gokus <i>et al.</i> ⁸⁸ ($N_B = N_D = 0.5$)	50	500	20000
Berciaud <i>et al.</i> ¹⁸ ($N_B = 1$)	60	600	1300

Tabelle 6.1: Vergleich der Werte bei Raumtemperatur für die Lebensdauer $\frac{1}{k_B}$, $\frac{1}{k_D}$ und $\frac{1}{k_0}$ dieser Arbeit und der Literatur. Die generell längere Lebensdauer in der Literatur ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass HiPCO-Rohmaterial verwendet wurde.

et al. aus dem Jahr 2010 findet sich eine ausführliche Beschreibung des Lösungswegs.⁸⁸ Bei der Berechnung der drei Raten spielt auch das Besetzungsverhältnis zwischen hellem und dunklem Zustand zur Zeit $t = 0$ eine Rolle. Nach Anregung des S_2 -Zustands relaxieren die Exzitonen mittels interner Konversion in den S_1 -Zustand. Wie meist in der Literatur wird auch hier davon ausgegangen, dass heller und dunkler Zustand durch IC gleichermaßen populiert werden ($N_B = N_D = 0.5$ für $t = 0$),^{86,88} es finden sich aber auch Publikationen, die von einer alleinigen Besetzung des hellen Zustands zur Zeit $t = 0$ ausgehen ($N_B = 1$, $N_D = 0$).¹⁸ In Tabelle 6.1 sind die eigenen Ergebnisse sowie Vergleichswerte aus der Literatur für $\frac{1}{k_B}$, $\frac{1}{k_D}$ und $\frac{1}{k_0}$ aufgelistet. Für den in dieser Arbeit aufgenommenen PL-Zerfall wurden die Ratengleichungen für beide Fälle ($N_B = N_D = 0.5$ und $N_B = 1$) gelöst. Allen Messungen gemein ist, dass die Lebensdauer für einen Übergang zwischen [B] und [D], die sich aus $\frac{1}{k_0}$ berechnet und bei Raumtemperatur ca. fünfmal kleiner ist als diese (s. Formel 6.4), bedeutend größer ist als für Rekombination vom hellen Zustand aus. Wie bei der stationären PL sind die Exzitonen im Rahmen dieses Modells also nichtthermisch auf die Zustände [B] und [D] verteilt. Berechnet man mit den bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen PL-Zerfällen Werte für die Lebensdauer $\frac{1}{k_0}$, so nehmen diese beim Gang von Raumtemperatur zu 15 K um den Faktor 96 für $N_B = N_D = 0.5$ ab (für $N_B = 1$ um den Faktor 36). In das Modell von Berciaud *et al.* geht aber zwingend die Annahme ein, dass k_0 für eine exzitonische Bindungsenergie im Bereich von einigen 100 meV temperaturunabhängig sein muss.¹²⁴ Die in dieser Arbeit beobachtete Temperaturabhängigkeit der PL-Lebensdauer kann daher so nicht modelliert werden.

Weder das Modell von Mortimer und Nicholas noch das von Berciaud *et al.* können eine Erklärung für das Verhalten der zeitaufgelösten Photolumineszenz liefern. Ein alternativer Ansatz ist, den PL-Zerfall nicht mit einem Biexponenten, sondern mit einem gestreckten Exponenten anzupassen:

$$y = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{0.5}} \quad (6.17)$$

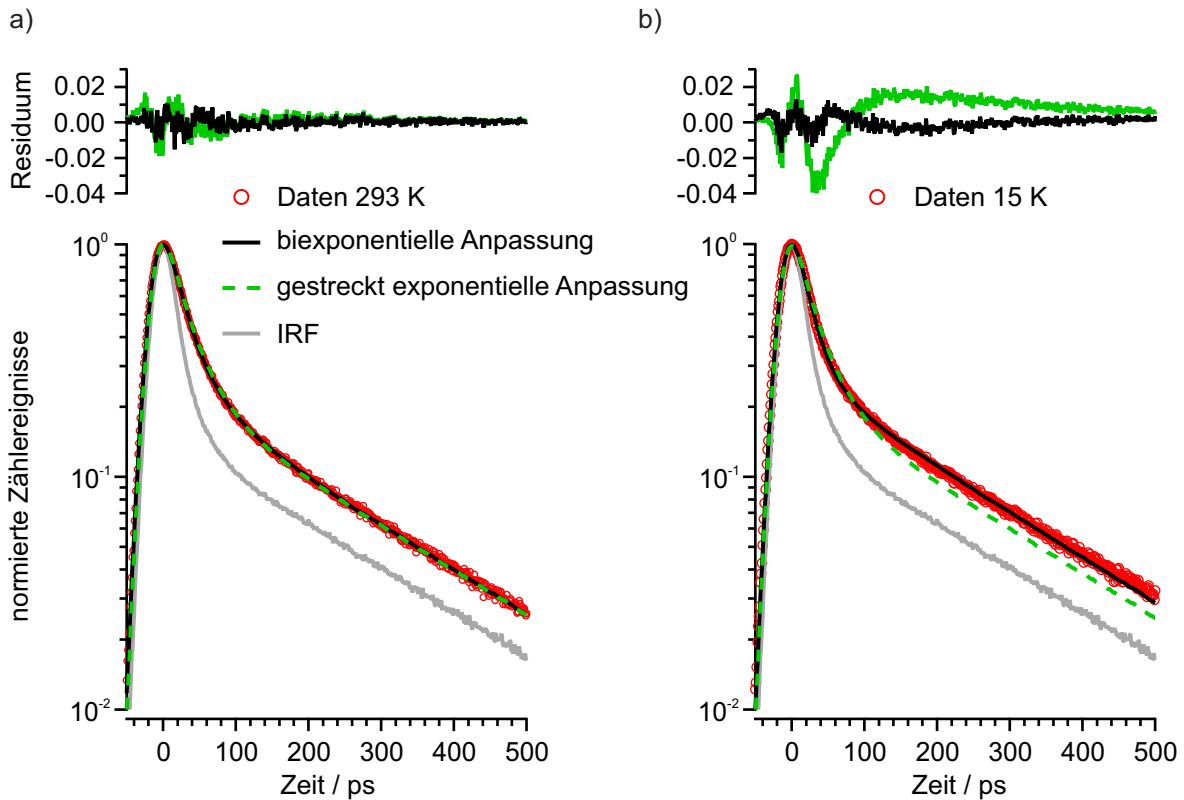


Abbildung 6.5: Biexponentiell und gestreckt exponentiell angepasste TCSPC-Zerfallskurven bei 293 K und 15 K mit zugehöriger IRF.

Während eine biexponentielle bzw. allgemein eine exponentielle Anpassung beim Zerfall von stationären Ladungen Verwendung findet, empfiehlt sich für diffusionsdominierte Zerfälle - wie den PL-Zerfall in Nanoröhren^{-17,18,86-88,120} eine Anpassung mit einem gestreckten Exponenten.¹²⁵ Anschaulich wird dadurch berücksichtigt, dass mit fortschreitender Zeit die nichtstrahlende Zerfallsrate kleiner wird, da Exzitonen in der unmittelbaren Umgebung einer Defektstelle bzw. der beiden Röhrenenden vergleichsweise schnell zerfallen. Daher ist auch nur die Angabe einer mittleren Zerfallszeit möglich. In Abbildung 6.5 ist der biexponentiell sowie der gestreckt exponentiell angepasste Photolumineszenz-Zerfall bei 293 K und 15 K gezeigt. Bei 293 K liegen die beiden Funktionen nahezu übereinander, auch das Residuum des Biexponenten ist nur wenig besser als das des gestreckten Exponenten. Die bei 15 K aufgenommenen Daten können mit einer biexponentiellen Anpassung deutlich besser reproduziert werden als mit einer gestreckt exponentiellen Anpassung. Allerdings muss an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass die Anpassung mit einem gestreckten Exponenten für den bei 30 K aufgenommene Zerfall - hier ist τ_{PL} am größten (s. Abb. 6.4 a) - noch schlechter gelingt als bei 15 K. In einem rein diffusionsdominierten Modell sollte die Anpassung mit einem gestreckten Exponenten jedoch umso schlechter funktionieren, je tiefer die Temperatur ist und unabhängig von der Zerfallszeit sein. Vergleicht man die Messun-

gen bei 90 K und 15 K, deren Zerfallszeiten nahezu identisch sind, so beobachtet man, dass bei 90 K geringere Abweichungen zwischen gestreckt exponentieller Anpassung und Daten zu verzeichnen sind als bei 15 K. Inwiefern die in dieser Arbeit aufgenommenen PL-Zerfälle mit einem gestreckten Exponenten angepasst werden können, hängt rein phänomenologisch also sowohl von der Temperatur als auch von der Zerfallszeit ab. Hertel *et al.* stellten 2010 ein Modell für diffusionslimitiertes Kontaktlöschten (*engl.* diffusion limited contact quenching, DLCQ) von Exzitonen in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren vor, mit dem das Verhalten der Quantenausbeute in Abhängigkeit von Röhrenlänge und Defektdichte erklärt werden kann.¹⁷ Der PL-Zerfall bei Raumtemperatur wird dabei mit einem gestreckten Exponenten angepasst. In diesem Modell ist die zeitabhängige Zerfallsrate $k_{\text{nrad}}(t)$ folgendermaßen definiert:^{125,126}

$$k_{\text{nrad}}(t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (6.18)$$

Unter der Annahme einer äquidistanten Verteilung von Löschzentren gilt in 1D-Systemen für die Diffusionskonstante D innerhalb des Drude-Modells:^{17,127,128}

$$D = \frac{kT\tau_\phi}{4\pi m_{\text{eff}}} \quad (6.19)$$

Dabei ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, τ_ϕ die Dephasierungszeit und m_{eff} die effektive Masse eines Exzitons. Das Verhalten von k_{nr} in Abhängigkeit der Temperatur kann also im Rahmen dieses Modells mit folgendem Ausdruck beschrieben werden:

$$k_{\text{nrad}} \propto \sqrt{T\tau_\phi} \quad (6.20)$$

Temperaturabhängige Werte für die Dephasierungszeit können der Literatur entnommen werden oder finden sich in der Dissertation von Schilling.^{129,130} Für τ_{nrad} ergibt sich aber in jedem Fall eine starke Zunahme mit abnehmender Temperatur. Im Rahmen des DLCQ-Modells entspricht τ_{nrad} näherungsweise der gemessenen Lebensdauer der Photolumineszenz τ_{PL} . In Abbildung 6.4 a) ist die Temperaturentwicklung von τ_{PL} aus dem Experiment gezeigt; diese folgt aber nicht dem hier prognostizierten Trend von τ_{nrad} . Das in dieser Arbeit gemessene Verhalten der PL-Lebensdauer in Abhängigkeit der Temperatur kann also auch mit dem DLCQ-Modell nicht erklärt werden.

6.4 Spektral- und zeitaufgelöste Photolumineszenz

Ebenso wie bei allen anderen Messungen zur Photolumineszenz wurden auch bei den spektral aufgelösten TCSPC-Messungen tensidstabilisierte Gelatinefilme verwendet. Die optische Dichte der untersuchten Filme betrug zwischen 0.65 und 0.80. Bei diesem Experiment ist eine derart hohe OD nötig, da zum einen durch die Fasereinkopplung ins Spektrometer ein Teil der PL-Intensität verlorengelht und zum anderen durch die anschließende spektrale Aufspaltung nur ein Bruchteil der Photonen auf die APD fokussiert wird. Bei den einzelnen Messungen des PL-Zerfalls wurden jeweils ca. 1000 Zählereignisse im Maximum angestrebt, dies entspricht einem Signal-Rausch-Verhältnis von $10^3 : 1$; aufgrund der geringen Zählrate musste hierfür in der Regel zwei bis drei Stunden, für einzelne Messungen bei 25 K sogar bis zu sechs Stunden integriert werden. Bis auf die Messreihe bei 25 K wurden alle Messungen mit einer Ausgangsspaltbreite von $1060 \mu\text{m}$ durchgeführt, dies entspricht beim verwendeten Gitter einem Wellenlängenintervall von 5 nm, so dass $\pm 2.5 \text{ nm}$ im Bereich der jeweiligen Zentralwellenlänge gemessen wurde. Lediglich bei der Messreihe für 25 K wurde aufgrund der geringen Intensität der stationären PL bei tiefen Temperaturen (s. Abb. 6.3 c) mit einer doppelt so großen Spaltbreite gearbeitet und somit $\pm 5 \text{ nm}$ im Bereich der jeweiligen Zentralwellenlänge gemessen.

In Abbildung 6.6 sind die Ergebnisse der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen für verschiedene Temperaturen zu sehen. Die durchschnittliche PL-Zerfallszeit ist dabei gegen die entsprechende Zentralwellenlänge des Detektionsintervalls (s. Abb. 6.6 a) und als Differenz zur Zentralwellenlänge ΔCWL des jeweiligen stationären PL-Spektrums (s. Abb. 6.6 b) aufgetragen. Messungen bei noch größeren bzw. kleineren Zentralwellenlängen sind aufgrund der sehr geringen PL-Intensität in diesen Bereichen und den damit einhergehenden extrem niedrigen Zählraten nicht praktikabel. Bis auf die Messreihe bei 50 K, während der sich der Gelatinefilm von der Saphirplatte ablöste und daher zwei Datenpunkte fehlen, wurde über fast 90 % der stationären PL-Intensität gemessen (s. Tab. 6.2). Neben den in Abbildung 6.6 dargestellten Daten wurde eine Messreihe bei 150 K durchgeführt, die nahezu identische Ergebnisse wie die Messung bei Raumtemperatur liefert. Der Übersichtlichkeit wegen fehlt dieser Datensatz daher in Abbildung 6.6. Bei allen Temperaturen ist eine Zunahme der PL-Lebensdauer beim Gang zu größeren Wellenlängen zu beobachten. Während die Lebensdauer bei Raumtemperatur bei der größten Zentralwellenlänge (1005 nm) nur um 16 % größer ist als bei der kleinsten Zentralwellenlänge (970 nm), verdoppelt sich diese bei den anderen Temperaturen nahezu. Auffällig sind die Datenpunkte bei 65 K und 977.5 nm bzw. bei 25 K und 1007.5 nm, die vom generellen Trend abweichen. Möglicherweise ist dies auf das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis bei den entsprechenden Messungen zurückzuführen. Aufgrund der niedrigen PL-Intensität in diesem Wellenlängenbereich wur-

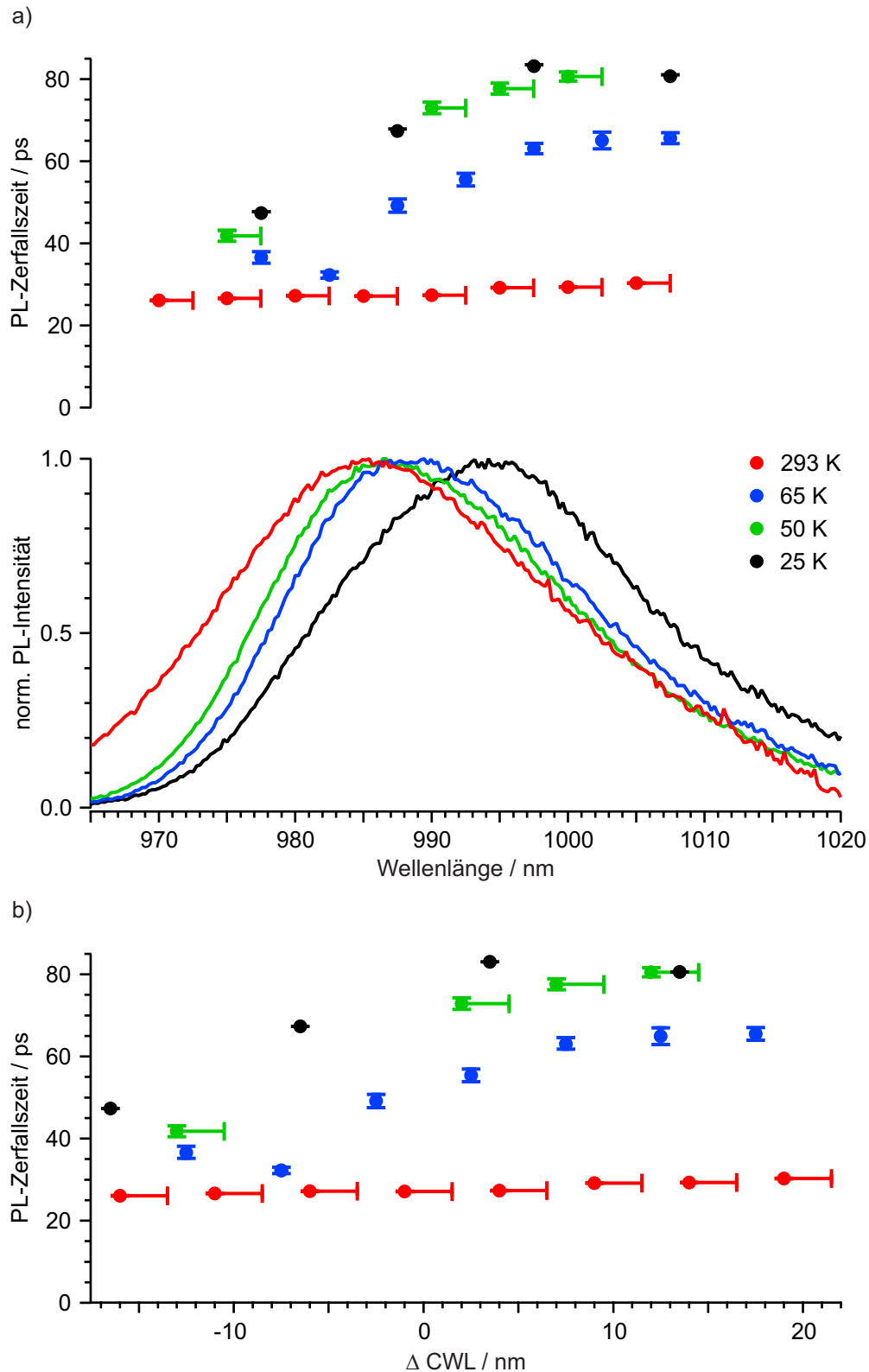


Abbildung 6.6: PL-Zerfallszeit der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen mit den zugehörigen um die Gittereffizienz und Detektorsensitivität korrigierten PL-Spektren als Funktion der Zentralwellenlänge des entsprechenden Detektionsintervalls (a) und als Funktion der Differenz zur Zentralwellenlänge Δ CWL des jeweiligen stationären PL-Spektrums (b). Nach den Messungen bei 293 K und 50 K wurde bei der Durchführung einer Gitterkalibrierung festgestellt, dass die Wellenlänge um 2.5 nm zu klein angegeben wurde. Dies wird durch entsprechende Fehlerbalken in der Abbildung berücksichtigt, ändert aber nichts an der generellen Interpretation der Ergebnisse.

den anstelle der angestrebten 1000 Zählereignisse im Maximum nur 655 Zählereignisse bzw. 599 Zählereignisse registriert. Wenn man diese beiden Datenpunkte nicht berücksichtigt, ergibt sich eine größere prozentuale Zunahme der PL-Lebensdauer bei kleinerem betrachteten Wellenlängenintervall als in Tabelle 6.2 angegeben. In einer linearen Näherung erhält man so bei 65 K eine Zunahme der Lebensdauer um 41 % pro 10 nm und bei 25 K um 38 %. Für 50 K resultiert in diesem Modell nahezu die gleiche Zunahme von 37 % pro 10 nm, während diese bei Raumtemperatur lediglich 5 % pro 10 nm beträgt. Interpretiert wird diese temperaturabhängige Zunahme der PL-Zerfallszeit beim Gang von energiereichen zu energiearmen Zentralwellenlängen mit Hilfe des in Abbildung 6.7 gezeigten diffusionsabhängigen Modells: Die Energie des S_1 -Zustands variiert aufgrund unterschiedlicher Tensidbelegung der Nanoröhre. Der Zerfall von nieder- bzw. höherenergetischen Exzitonen wird dabei selektiv je nach eingestellter Zentralwellenlänge detektiert. Neben dem intrinsischen Zerfall zerfallen Exzitonen an Defektstellen oder Röhrenenden nichtstrahlend. Dieser zusätzliche Zerfallskanal wird durch die hohe Mobilität der Exzitonen in Nanoröhren begünstigt. Die Mobilität bzw. Diffusion der Exzitonen entlang der Nanorohrachse ist wiederum abhängig von der Höhe der Potenzialbarrieren und der zur Verfügung stehenden thermischen Energie kT . Bei Raumtemperatur bzw. 150 K nimmt die PL-Zerfallszeit bei großen und kleinen Zentralwellenlängen - also bei Detektion von nieder- und höherenergetischen Exzitonen - nahezu den gleichen Wert an, während bei den drei Tieftemperaturmessungen eine deutliche Zunahme der Zerfallszeit mit der Zentralwellenlänge zu beobachten ist. Die Diffusion von höherenergetischen Exzitonen entlang des Potenzialgefälles kann unabhängig von der Temperatur stattfinden, während die Diffusion niederenergetischer Exzitonen bei tiefen Temperaturen - also kleiner thermischer Energie - gehemmt ist, da nur kleine Poten-

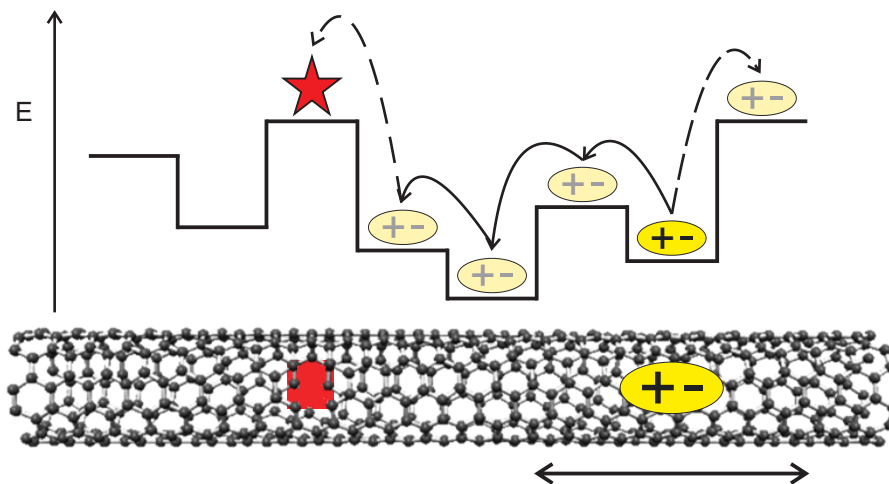


Abbildung 6.7: Nach Schilling.¹³⁰ Exzitonendiffusion entlang der Röhrenachse. Der angeregte Zustand ist als zweidimensionale Energielandschaft dargestellt, eine Defektstelle in der Röhrenstruktur, an der der mit einem roten Stern dargestellte nichtstrahlende Zerfall stattfindet, ist rot hinterlegt.

Temperatur / K	τ_{PL} / ps (spektral breit)	τ_{PL} / ps (spektral aufgelöst)	Bruchteil PL-I / %	Zunahme τ_{av} / %
293	23.2	27.8	88	16 (35 nm)
65	42.0 (70 K) 50.0 (60 K)	51.7	87	79 (30 nm)
50	56.7	71.7	49	93 (25 nm)
25	59.9	73.1	86	70 (30 nm)

Tabelle 6.2: Vergleich der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen untereinander und mit den über einen breiteren Wellenlängenbereich integrierten TCSPC-Messungen.

zialbarrieren - in Abbildung 6.7 mit durchgezogenen Pfeilen gekennzeichnet - überwunden werden können. Für größere Potenzialbarrieren - gestrichelte Pfeile - ist hingegen nur bei ausreichend hoher Temperatur genügend thermische Energie vorhanden. Somit wird nicht-strahlender Zerfall niederenergetischer Exzitonen an Defektstellen oder Röhrenden bei tiefen Temperaturen zumindest teilweise unterdrückt, was zu einer Zunahme der Zerfallszeit mit der Zentralwellenlänge führt. Bei Raumtemperatur bzw. 150 K ist dieser Effekt zwar ebenfalls vorhanden, aber nur vergleichsweise schwach ausgeprägt.

In Tabelle 6.2 finden sich die Werte für die durchschnittliche Lebensdauer τ_{PL} der spektral breiten sowie der spektral aufgelösten Messungen. Da bei der spektral breiten Messung kein Wert für 65 K aufgenommen wurde, sind stattdessen die Ergebnisse für 70 K und 60 K angegeben. Durch Mittelung über die einzelnen Werte der spektral aufgelösten Messung mit entsprechender Gewichtung der PL-Intensität im jeweiligen Wellenlängenintervall wird für jede Temperatur eine durchschnittliche Lebensdauer τ_{PL} berechnet, die mit den Ergebnissen der spektral breiten Messung verglichen werden kann. Bis auf die Messung bei 50 K fließen nahezu 90% der PL-Intensität in die Berechnung von τ_{PL} mit ein. Obwohl sich die vernachlässigten Bereiche vor allem im längerwelligen Bereich des Spektrums befinden und die gemittelten Werte für τ_{PL} der spektral aufgelösten Messung daher eher eine untere Grenze darstellen, sind sie größer als bei der spektral breiten Messung. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass nicht dieselbe Probe verwendet wurde; bei der Reproduktion der spektral breiten TCSPC-Messung an einer anderen, identisch präparierten Probe wurden ebenfalls Abweichungen im Bereich von 20% beobachtet. Die prozentuale Zunahme von τ_{av} bei der spektral aufgelösten Messung findet sich in der letzten Spalte. Bezugspunkte ist dabei jeweils die Lebensdauer bei der kleinsten bzw. größten Zentralwellenlänge, das betrachtete Wellenlängenintervall ist in Klammern angegeben.

Die starke Abnahme der PL-Intensität und die damit verbundenen extrem langen Integrationszeiten nach Durchlaufen des PL-Intensitätsmaximums bei 60 K sind der Grund dafür,

warum keine spektral aufgelösten Messungen bei tieferen Temperaturen als 25 K durchgeführt wurden. Die langen Integrationszeiten sind daneben auch dadurch bedingt, dass die PL-Intensität im Laufe einer Messung kleiner wird. Die Zerfallszeiten bleiben von dieser Probenregeneration aber unbeeinflusst. Das Ausmaß der Intensitätsabnahme ist dabei neben der Impulsfluenz auch von der Temperatur abhängig; während bei Raumtemperatur nach einer zweistündigen Messung eine Abnahme von ca. 50 % zu beobachten ist, beträgt diese bei 50 K beinahe 75 %. Weiterhin kommt es im Laufe einer Messung zu einer Rotverschiebung des stationären PL-Spektrums, so dass der untersuchte Wellenlängenbereich zu Beginn und am Ende einer Messung nicht identisch ist. Der Einfluss dieses Effekts kann aber als gering eingestuft werden, die generelle Interpretation der Ergebnisse bleibt davon unbeeinflusst. Die PL-Zerfälle werden fast alle biexponentiell angepasst, lediglich für die Messungen bei Raumtemperatur und bei 150 K wird eine monoexponentielle Funktion verwendet. Dies hat seine Ursache vermutlich in dem geringeren spektralen Gewicht der zweiten Komponente bei Raumtemperatur und 150 K (vgl. Abb. 6.4 c). Verglichen mit den über einen breiteren Wellenlängenbereich integrierten TCSPC-Messungen mit einem Signal-Rausch-Verhältnis von $10^4 : 1$, die unabhängig von der Temperatur biexponentiell angepasst werden, gelingt bei den spektral aufgelösten TCSPC-Messungen bei Raumtemperatur und 150 K aufgrund des schlechteren Signal-Rausch-Verhältnisses mit einem Biexponenten keine bessere Anpassung an die Daten als mit einem Monoexponenten. Aus der Literatur sind ebenfalls Beispiele bekannt, bei denen aufgrund eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses bzw. eines zu geringen spektralen Gewichts der zweiten Komponente diese nicht mehr detektierbar ist.^{48,88}

6.5 Transiente Absorption und Vergleich mit der Photolumineszenz

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen zur transienten Absorption wurden an einem tensidstabilisierten Gelatinefilm mit einer optischen Dichte von 0.5 und einer Fluenz von $2.0 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 durchgeführt. Angeregt und abgefragt wurde jeweils der S_1 -Zustand, die Verzögerungszeit betrug bis zu einer Nanosekunde.

In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessung dargestellt. In der Literatur wird die zeitliche Entwicklung des PB-Signals oft mit einem gestreckten Exponent^{131,132} oder einem Potenzgesetz^{133–135} angepasst. Physikalischer Hintergrund dabei ist, dass Prozesse, die einem Potenzgesetz folgen, oftmals diffusionslimitiert sind. Erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand durch die Annihilation zweier Partikel - beispielsweise

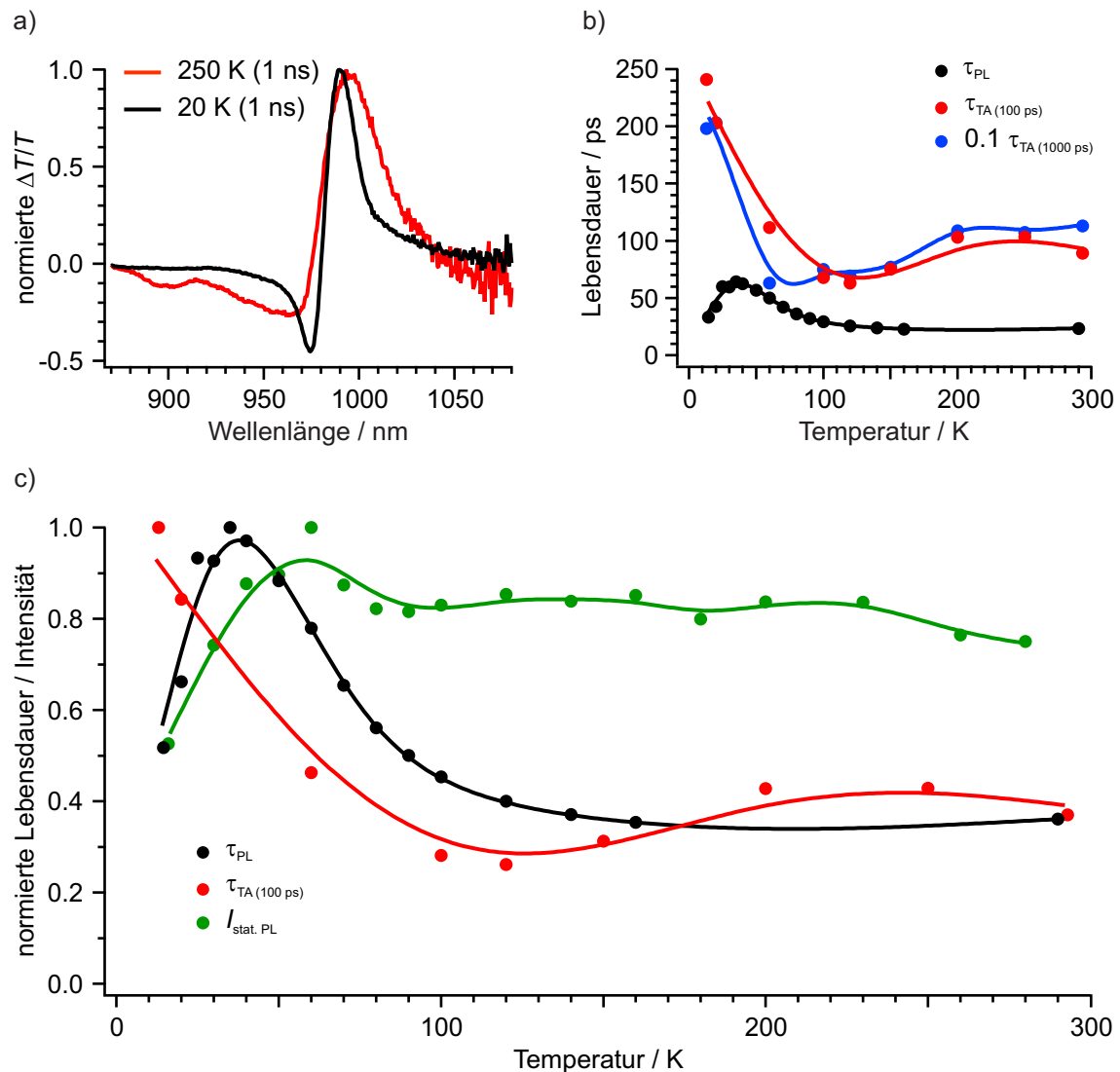


Abbildung 6.8: Ergebnisse der temperaturabhängigen TA-Messungen und Vergleich mit der PL. In a) sind normierte transiente Spektren bei einer Verzögerungszeit von einer Nanosekunde und einer Fluenz von $2 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 zu sehen. Die in b) aufgetragene Lebensdauer der transienten Absorption entstammt einer multiexponentiellen Anpassung, $\tau_{TA(100\text{ ps})}$ und $0.1 \tau_{TA(1000\text{ ps})}$ liegen bei 20 K nahezu übereinander. In c) ist $\tau_{TA(100\text{ ps})}$ normiert aufgetragen und wird mit den ebenfalls normierten Ergebnissen der zeitaufgelösten und stationären PL-Messungen verglichen.

Exzitonen in einem dunklen Singulett-Zustand - erhält man in eindimensionalen Systemen einen Exponenten von 0.25. Partikel-Antipartikel-Annihilationen sind in 1D-Systemen hingegen durch einen Exponenten von 0.5 gekennzeichnet. Ein Beispiel für eine Partikel-Antipartikel-Reaktion ist die Annihilation zweier Triplets mit unterschiedlichem Spin.¹³⁶ Passt man die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Zerfälle des PB-Signals mit einem Potenzgesetz an, so nimmt der Exponent Werte zwischen 0.3 und 0.4 an, wobei keine Korrelation mit der Temperatur festzustellen ist. Eine Klassifizierung als Partikel-Partikel- bzw. Partikel-Antipartikel-Reaktion ist daher nicht möglich. Um eine verlässliche Aussage

über die Lebensdauer treffen zu können, wird die zeitliche Entwicklung des PB-Signals in dieser Arbeit mit einer multiexponentiellen Funktion angepasst. Die Linienform bzw. die unterschiedliche Ausprägung der PA-Bande in Abhängigkeit der Temperatur (s. Abb. 6.8 a) wird dabei vernachlässigt, da dies die generelle Interpretation der Daten nicht beeinflusst. In Abbildung 6.8 b) ist die Lebensdauer der zeitaufgelösten Photolumineszenz τ_{PL} sowie der transienten Absorption τ_{TA} dargestellt. Um diese miteinander vergleichen zu können, empfiehlt es sich, den Zerfall des PB-Signals über eine Verzögerungszeit anzupassen, innerhalb derer auch der überwiegende Teil des PL-Zerfalls stattfindet. Hierfür werden 100 Pikosekunden gewählt, da die PL innerhalb dieser Zeit bei fast allen Temperaturen auf mindestens $\frac{1}{e^2}$ ihres Maximalwerts abgefallen ist. Neben τ_{PL} und $\tau_{\text{TA}(100\text{ ps})}$ findet sich in Abbildung 6.8 b) noch die Lebensdauer $\tau_{\text{TA}(1000\text{ ps})}$, die aus der Anpassung über die insgesamt aufgenommene Verzögerungszeit von einer Nanosekunde resultiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Wert für $\tau_{\text{TA}(1000\text{ ps})}$ um eine Zehnerpotenz verkleinert in Abbildung 6.8 b) aufgenommen. Bei Temperaturen größer als 120 K nimmt $\tau_{\text{TA}(100\text{ ps})}$ um den Faktor 2.5 bis 5 größere Werte an als τ_{PL} . Die relative Zunahme von τ ausgehend von Raumtemperatur auf den jeweiligen Maximalwert ist für die zeitaufgelöste Photolumineszenz und die transiente Absorption etwa gleich stark ausgeprägt (s. Abb. 6.8 c). Im Gegensatz zur zeitaufgelösten Photolumineszenz ist bei der transienten Absorption aber keine Abnahme der Lebensdauer bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur zu verzeichnen. Dieses unterschiedliche Verhalten kann folgendermaßen gedeutet werden: Während mit der transienten Absorption die Repopulation des Grundzustands gemessen wird - unabhängig davon, von welchem Zustand aus dies geschieht - stellt τ_{PL} ein Maß für die Änderung der Besetzung des Zustands dar, von dem aus strahlender Zerfall in den Grundzustand erfolgt. Im für chirale Nanoröhren postulierten 3-Niveau-Modell von Berciaud *et al.* (s. Abb. 6.1) ist strahlende Rekombination nur vom Zustand [B] aus möglich, während die Repopulation des Grundzustands sowohl via [B] mit der Rate k_{B} - strahlend und nichtstrahlend - als auch via [D] mit der Rate k_{D} - nur nichtstrahlend - erfolgen kann. Der für die Lebensdauer der zeitaufgelösten PL maßgebliche Zustand [B] wird also durch strahlenden und nichtstrahlenden Zerfall in den Grundzustand sowie durch Streuung der Exzitonen in den Zustand [D] entvölkert und gleichzeitig durch von [D] nach [B] gestreute Exzitonen repopuliert (s. Gleichung 6.6). Im Rahmen dieses 3-Niveau-Modells, bei dem zusätzlich die Diffusion der Exzitonen eine entscheidende Rolle für den nichtstrahlenden Zerfall spielt, kann die anfängliche Zunahme von τ_{PL} mit abnehmender Temperatur auf eine geringere Diffusion und damit auf eine geringer werdende Wahrscheinlichkeit des nichtstrahlenden Zerfalls an Defektstellen oder Röhrenenden zurückgeführt werden. Daneben wird die Lebensdauer bei tiefen Temperaturen auch massiv durch Streuung zwischen den Zuständen [B] und [D] beeinflusst. Während bei Raumtemperatur Streuung von [D]

nach [B] fast genauso wahrscheinlich ist wie umgekehrt, wird bei tiefen Temperaturen die Streuung von [D] nach [B] - also vom energieärmeren in den energiereicheren Zustand - fast vollständig unterdrückt. Dies hat zur Folge, dass die Exzitonen - sobald sie sich einmal im Zustand [D] befinden - nur noch mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit in den Zustand [B] gelangen können, von dem aus strahlender Zerfall möglich ist. Der längerlebige Zerfall, bei dem die Exzitonen erst zwischen [B] und [D] gestreut werden und anschließend von [B] aus strahlend zerfallen, wird daher bei tiefen Temperaturen effektiv unterdrückt. Dieser Effekt überkompensiert die durch gehemmte Diffusion verursachte Zunahme der Lebensdauer, so dass diese bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur abnimmt. Der Zerfall des PB-Signals bei der transienten Absorption ist hingegen ein Maß für die Wiederbesetzung des Grundzustands, die nicht nur via k_B , sondern auch via k_D erfolgt. Wie bei der zeitaufgelösten PL verursacht die anfängliche Temperaturverringering bei der transienten Absorption eine vergleichbare Zunahme der Lebensdauer, was ebenfalls mit der Hemmung der Diffusion begründet wird. Bei tiefen Temperaturen führt die Anreicherung der Exzitonen in den Zustand [D] bei der transienten Absorption aber nicht zu einer Abnahme von τ_{TA} , da die Repopulation des Grundzustands ebenfalls von diesem Zustand aus erfolgen kann. Die größeren Werte bei der transienten Absorption (s. Abb. 6.8 b) sind dadurch bedingt, dass die Rate k_D , die für die zeitaufgelöste PL nur indirekt eine Rolle spielt, kleiner ist als k_B . Die Lebensdauer der transienten Absorption zeigt sich abhängig von der Verzögerungszeit, über die eine Anpassung vorgenommen wird, der qualitative Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur bleibt davon aber unbeeinflusst. Bei einer Anpassung über die insgesamt aufgenommene Verzögerungszeit von einer Nanosekunde ist die Lebensdauer rund zehnmal größer als über 100 Pikosekunden. Begründet werden kann dies damit, dass die Rückkehr in den Grundzustand in einem 3-Niveau-Modell von zwei verschiedenen angeregten Zuständen aus stattfindet. Bei kurzen Verzögerungszeiten erfolgt die Rückkehr in den Grundzustand hauptsächlich vom kürzerlebigeren Zustand, von dem aus auch die strahlende Rekombination erfolgt. Bei längeren Verzögerungszeiten nimmt hingegen die Repopulation des Grundzustands vom längerlebigen Zustand aus anteilig zu, was eine insgesamt größere Lebensdauer zur Folge hat.

Verglichen zur Lebensdauer der zeitaufgelösten Photolumineszenz und der transienten Absorption ist für die Intensität der stationären PL nur eine schwache Zunahme bei kleiner werdender Temperatur zu verzeichnen. $I_{\text{stat. PL}}$ ist proportional zur Quantenausbeute Φ , die folgendermaßen definiert ist:

$$I_{\text{stat. PL}} \propto \Phi = \frac{k_{\text{rad}}}{k_B + k_D} \quad (6.21)$$

Die Lebensdauer der transienten Absorption τ_{TA} ist indirekt proportional zu den Raten k_B und zu k_D , wobei unklar ist, wie stark der jeweilige Einfluss der beiden Raten auf τ_{TA} ist und vermutlich auch von der betrachteten Verzögerungszeit abhängt. Die Lebensdauer der zeitaufgelösten PL τ_{PL} ist ebenfalls indirekt proportional zur Rate k_B , aber unabhängig von k_D . Stattdessen spielt die effektive Depopulation von [B] durch Streuung eine Rolle für τ_{PL} . Sowohl k_B als auch k_D nehmen anfangs mit abnehmender Temperatur ab, was sich in einer Zunahme der Lebensdauer von zeitaufgelöster PL und transienter Absorption äußert, während die Intensität der stationären PL $I_{stat. PL}$ in diesem Bereich nur vergleichsweise schwach zunimmt (s. Abb. 6.8 c). Nach Beziehung 6.21 ist $I_{stat. PL}$ ebenfalls indirekt proportional zu k_B zu k_D , die vergleichsweise schwache Zunahme der PL-Intensität muss demnach auf eine Abnahme der strahlenden Rate k_{rad} in diesem Temperaturbereich zurückzuführen sein. Dies steht allerdings im Widerspruch zu theoretischen Berechnungen, die eine Zunahme von k_{rad} vorhersagen.^{111,112}

6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Abnahme der PL-Intensität bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur (s. Abb. 6.3 c) lässt vermuten, dass Streuung der Exzitonen zwischen dem optisch aktiven Singulettzustand mit A_2 -Symmetrie und einem energetisch tiefer liegenden dunklen Zustand eine wichtige Rolle für die Photolumineszenz von Nanoröhren spielt. Mit einem Wert von 5 meV für die energetische Aufspaltung Δ der beiden Zustände gelingt eine gute Anpassung an die aufgenommenen Daten der stationären PL, was dafür spricht, dass es sich beim dunklen Zustand um den A_1 -Singulettzustand handelt (s. Abb. 2.4). In der Literatur wird das Maximum der stationären PL-Intensität abhängig von der Röhrenchiralität bei unterschiedlichen Temperaturen beobachtet, wobei sich das Intensitätsmaximum von Röhren mit größerem Durchmesser d bei tieferen Temperaturen befindet.¹⁰⁴ Aufgrund des reziproken Zusammenhangs zwischen Δ und d ^{15,111} scheint dieses Verhalten das beschriebene 3-Niveau-Modell zu bestätigen. Die Ergebnisse der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen zeigen aber, dass die Lebensdauer der Photolumineszenz einer starken Beeinflussung durch die Diffusion der Exzitonen unterliegt. Das 3-Niveau-Modell vernachlässigt aber diffusive Prozesse. Stattdessen geht man von stationären Ladungen aus, was auch durch die Anpassung des PL-Zerfalls mit einem Mono- bzw. Biexponenten zum Ausdruck kommt. Mit einem gestreckten Exponenten, der gewöhnlich für diffusionsdominierte Zerfälle verwendet wird, gelingt bei Raumtemperatur zwar eine vergleichsweise gute Anpassung an die erhaltenen Daten, bei tiefen Temperaturen sind allerdings beträchtliche Abweichungen zu verzeichnen (s. Abb. 6.5). Mit dem von Hertel *et al.* vorgestellten DLCQ-Modell,¹⁷ das den PL-Zerfall durch Löschen von Exzitonen an Defektstellen bzw. Röhrenenden erklärt und den Einfluss der Streuung von Exzitonen in einen energetisch tiefer liegenden Zustand vernachlässigt, können die aus den TCSPC-Messungen gewonnenen Daten aber genauso wenig modelliert werden wie mit dem 3-Niveau-Modell. Für die Interpretation der zeitaufgelösten PL-Messungen muss daher vermutlich ein Modell entwickelt werden, das sowohl die Streuung der Exzitonen zwischen hellem und dunklem Zustand als auch das durch Diffusion bedingte Löschen an Defektstellen oder Röhrenenden berücksichtigt. Im Gegensatz zur Lebensdauer der zeitaufgelösten Photolumineszenz nimmt die Lebensdauer der transienten Absorption bei Unterschreiten einer bestimmten Temperatur nicht ab. Dieses unterschiedliche Verhalten ist ein Beleg dafür, dass strahlender Zerfall und Repopulation des Grundzustands nicht vom selben Zustand aus erfolgen.

Um die Ergebnisse der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen in Kapitel 6.4 zu erklären, bedient man sich eines diffusionsdominierten Modells, in dem der angeregte Zustand als zweidimensionale Energielandschaft dargestellt wird. Unterhalb einer bestimmten Temperatur reicht die thermische Energie nicht mehr aus, damit die Exzitonen die Potenzi-

albarrieren im angeregten Zustand überwinden können. Dies äußert sich in einer unterschiedlichen Diffusionslänge und damit einem signifikanten Unterschied der PL-Zerfallszeit zwischen höher- und niederenergetischen Exzitonen. Während dieser Effekt bei 150 K nur sehr schwach ausgeprägt ist, verdoppelt sich bei 65 K die Zerfallszeit beim Gang von kleinen zu großen Wellenlängen nahezu. Mit einem physikalischen Modell, das die Diffusion der Exzitonen quantitativ beschreibt, und der Schwellentemperatur, ab der die Unterschiede in der Zerfallszeit auftreten, sollte man eine Aussage über die Höhe der Potenzialbarrieren im angeregten Zustand treffen können. Inwiefern die Umgebung hierfür eine Rolle spielt, könnte geklärt werden, indem neben dem tensidstabilisierten Gelatinefilm auch eine organische PFO-Bipyridin-Probe untersucht wird. Ob die Unterschiede zwischen den beiden Proben allerdings signifikant genug sind, um in den Messungen sichtbar zu werden, bleibt abzuwarten.

7 Umgebungsabhängiges Sättigungsverhalten von (6,5)-SWNTs

In diesem Kapitel werden die leistungsabhängigen TA-Messungen vorgestellt, die unter resonanter Anregung des S_1 -Zustands an vier verschiedenen flüssigen Proben durchgeführt wurden, um den Einfluss des Lösungs- bzw. Dispersionsmittels auf das Sättigungsverhalten des Photobleichsignals zu untersuchen. Bei den Proben handelt es sich um drei wässrige Proben, die mit SC, SDS sowie SC und SDS dispergiert wurden und eine organische PFO-Bipyridin-Probe in Toluol. Abbildung 7.1 a) zeigt den Ausschnitt um die S_1 -Bande aus dem jeweiligen Absorptionsspektrum. Die unterschiedlichen Werte für die Halbwertsbreite der Bande resultieren aufgrund unterschiedlich starker inhomogener Verbreiterung und können mit der Darstellung des S_1 -Zustands als Energielandschaft erklärt werden (vgl. Abb. 6.7). Eine schmale Bande im Absorptionsspektrum - wie bei der organischen PFO-Bipyridin-Probe - entspricht dabei einer geringen energetischen Verteilung der Exzitonen im angeregten Zustand bzw. einer Energielandschaft mit niedrigen Potenzialbarrieren. Analog dazu haben breite Banden ihre Ursache in einer breiten energetischen Verteilung der Exzitonen im angeregten Zustand bzw. einer Energielandschaft mit hohen Potenzialbarrieren. Aufgrund der Belegung der Röhrenoberfläche mit zwei unterschiedlichen Tensiden zeigt die mit SC und SDS dispergierte Probe die stärkste inhomogene Verbreiterung. Die Höhe der Potenzialbarrieren beeinflusst die Diffusion der Exzitonen und damit die Signalintensität bei der transienten Absorption. In Abbildung 7.1 c) ist das maximale Photobleichsignal gegen die Impulsfluenz aufgetragen. Da das Sättigungsverhalten der transienten Absorption durch die Exzitonendichte pro Röhre und nicht pro Flächeneinheit bestimmt wird, stellt man die Signalintensität als Funktion der Impulsfluenz und nicht der absorbierten Photonenflussdichte dar. Unter der Annahme, dass der Absorptionsquerschnitt probenunabhängig ist, erlaubt eine Auftragung gegen die Impulsfluenz Proben unterschiedlicher optischer Dichte zu vergleichen. Um die Abhängigkeit der Signalintensität der einzelnen Proben von Linienform bzw. unterschiedlicher Ausprägung der PA-Bande zu beseitigen (vgl. Abb. 7.1 b), wurde die Signalintensität in Abbildung 7.1 c) auf niedrige Anregungsfluenzen normiert, so dass die ersten Messpunkte der verschiedenen Proben

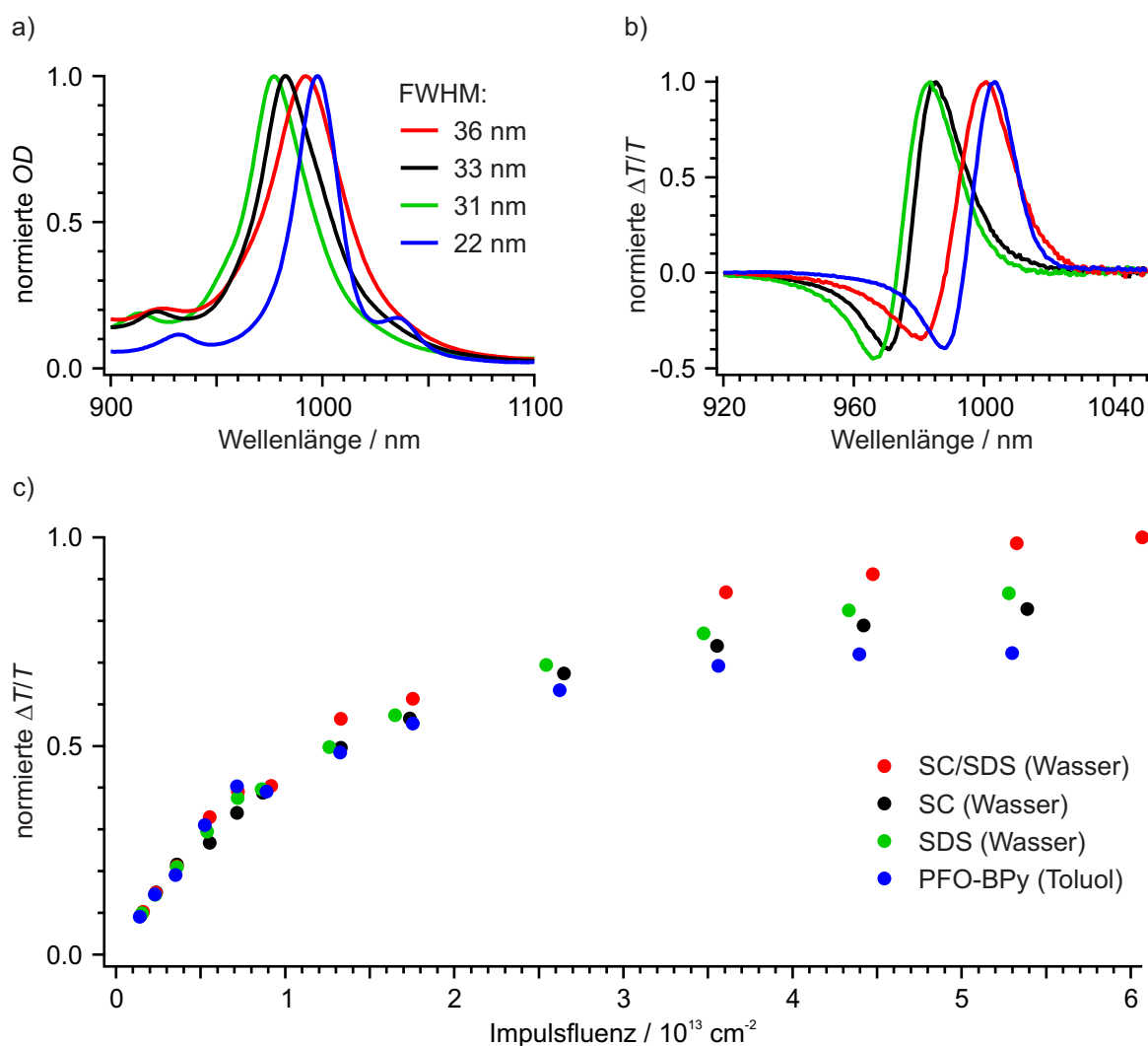


Abbildung 7.1: Ergebnisse der TA-Messungen in Abhängigkeit der Impulsfluenz und des Dispersionsmittels.

auf einer Gerade liegen. Man legt dabei die Annahme zugrunde, dass bei einer niedrigen Impulsfluenz - hier für Impulsfluenzen kleiner $2 \cdot 10^{12}$ Photonen pro cm^2 - die Intensität des Bleichsignals probenunabhängig ist. Unterschiede in der dielektrischen Konstante der Umgebung, die die Exzitonengröße (s. Abb. 5.7) und damit im Rahmen des Phasenraumfüllmodells auch die Signalintensität beeinflussen, werden dabei vernachlässigt. Durch Diffusion bedingte Exziton-Exziton-Annihilation spielt noch keine Rolle, da die in diesem Bereich genutzte Anregungsfluenz maximal einem Exziton pro 400 nm Röhrenlänge entspricht. Verglichen dazu beträgt die am Ensemble gemessene Diffusionslänge bei ähnlicher Probenpräparation um 100 nm.¹⁷ Das bei höheren Anregungsdichten beobachtete Sättigungsverhalten wird aber massiv durch Exziton-Exziton-Annihilation beeinflusst; die niedrigen Potenzialbarrieren der PFO-Bipyridin-Probe ermöglichen eine weitreichende Diffusion und damit eine große Diffusionskonstante D der Exziton, so dass bereits bei einer

verhältnismäßig geringen Exzitonendichte sehr viele EEA-Prozesse stattfinden. Dies hat zur Folge, dass das Signal bereits bei einer verglichen zu den anderen Proben niedrigeren Anregungsfluenz sättigt und daher auch nur eine geringere Signalintensität und damit nur ein geringeres Bleichen des Grundzustands zu beobachten ist. Höhere Potenzialbarrieren im angeregten Zustand - wie bei der mit SC und SDS dispergierten Probe - schränken die Exzitonendiffusion und damit Exziton-Exziton-Annihilationen ein und ermöglichen somit eine größere Exzitonendichte und ein stärkeres Grundzustandsbleichen. Das Sättigungsverhalten der transienten Absorption folgt daher dem Trend der Halbwertsbreite im Absorptionsspektrum, wobei eine große Halbwertsbreite bedeutet, dass die Probe erst bei höheren Anregungsfluenzen sättigt bzw. der Grundzustand stärker gebleicht werden kann. Da die mit SC bzw. SDS dispergierten Nanorohrsuspensionen im Absorptionsspektrum annähernd die gleiche Halbwertsbreite (32.7 nm bzw. 31.2 nm) besitzen, ist auch das Sättigungsverhalten bei der transienten Absorption sehr ähnlich. Die transiente Absorption zeigt aufgrund unterschiedlicher Diffusionskonstanten also eine Abhängigkeit von der Umgebung, eine quantitative Auswertung der Daten, bei der konkrete Zahlenwerte für D ermittelt werden, fällt aber schwer. In der Literatur finden sich Werte für D zwischen $0.1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ und $10 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$.^{14,17,86,137-139} Diese große Streuung ist aber nicht allein in der intrinsischen Umgebungsabhängigkeit der Diffusionskonstante zu begründen, sondern auch in der unterschiedlichen Probenqualität hinsichtlich Monodispersität und Aggregation sowie den verschiedenen für die Bestimmung von D angewandten Methoden.

8 Zusammenfassung

Zahlreiche theoretische und experimentelle Untersuchungen haben erwiesen, dass in halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren durch Absorption von Licht hauptsächlich Exzitonen erzeugt werden.^{10,11,15,35,40,41} Die photophysikalischen Eigenschaften und insbesondere die Prozesse nach der optischen Anregung sind aber gegenwärtig noch nicht vollständig verstanden. Zeitaufgelöste Spektroskopie bietet die Möglichkeit, diese Prozesse zu verfolgen und somit detaillierten Einblick in das photophysikalische Verhalten von Kohlenstoffnanoröhren zu nehmen. Hierbei scheinen auch extrinsische Faktoren - zu nennen sind die Herstellungsmethode, die Art der Probenpräparation, der Aggregationsgrad sowie der durch das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel bedingte Einfluss - eine entscheidende Rolle zu spielen.^{87,89}

In dieser Dissertation wurden die Exzitonengröße sowie die exzitonische Dynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mittels transientser Absorptionsspektroskopie sowie stationärer und zeitaufgelöster Photolumineszenzmessungen untersucht. Alle Experimente fanden dabei an halbleitenden (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren statt, deren chirale Anreicherung durch Dichtegradientenultrazentrifugation gelang. Für die temperaturabhängigen Messungen wurde ein Verfahren zur Herstellung von tensidstabilisierten Gelatinefilmen entwickelt. Diese zeichnen sich durch eine hohe Temperaturstabilität bei gleichzeitiger Minimierung von Streulichteffekten aus.

Die Bestimmung der Exzitonengröße erfolgte mit Hilfe des Phasenraumfüllmodells, das die intensitätsabhängige Änderung der Oszillatorstärke eines Übergangs mit der Exzitonengröße verknüpft.⁷² Hierfür wurden leistungsabhängige Messungen der transienten Absorption durchgeführt und die Signalintensität des Photobleichens gegen die absorbierte Photonenflussdichte aufgetragen. Da diese beiden Größen nur bei geringer Exzitonendichte in einer linearen Beziehung stehen, aus der sich die Exzitonengröße berechnen lässt, wurde im Experiment besonderer Wert auf niedrige Anregungsfluenzen und deren exakte Bestimmung gelegt. Um den Einfluss der Aggregation quantifizieren zu können und den Vergleich mit der Literatur zu erleichtern, fanden die Untersuchungen sowohl an individualisierten als auch an aggregierten Röhrenproben statt. Die Datenanalyse, bei der erstmalig die stimulierte Emission sowie der spektrale Überlapp von Photoabsorptions- und Photobleichbande Berücksichtigung fanden, ergab für individualisierte (6,5)-Nanoröhren einen Wert von 12.0 nm

für die Größe des S_1 -Exzitons, während diese bei der aggregierten Röhrenprobe nur 5.6 nm beträgt. Die Probenabhängigkeit der Exzitonengröße macht den Vergleich mit anderen experimentell ermittelten Werten schwierig. Diese liegen fast ausschließlich zwischen 1 nm und 4.5 nm, ihre Bestimmung fand aber teilweise an stark aggregierten bzw. polydispersen Proben statt.^{11,14,19,71,74} Theoretische Berechnungen liefern für die Exzitonengröße Werte zwischen 1 nm und 4 nm.^{15,35,73,77,78} Zwar gelten einige der Berechnungen für Vakuum, was verglichen zu einer experimentell in Lösung bzw. im Film bestimmten Exzitonengröße einen kleineren Wert mit sich bringt, jedoch kann allein hierdurch die Diskrepanz zu der in dieser Arbeit ermittelten Exzitonengröße von 12.0 nm nicht erklärt werden. Setzt man experimentell und theoretisch für Vakuum bestimmte Werte für die Exzitonengröße und die Bindungsenergie in einen einfachen Zusammenhang, entspricht eine Exzitonengröße von 12.0 nm einer Bindungsenergie zwischen 0.21 eV und 0.27 eV. Die mittels Zweiphotonenexperimenten ermittelten Werte für die Bindungsenergie von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren befinden sich zwischen 0.37 eV und 0.42 eV;^{11,40,80} diese wurden allerdings unter Zuhilfenahme eines vereinfachten zylindrischen Modells abgeschätzt. Weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen könnten klären, inwieweit eine exzitonische Bindungsenergie zwischen 0.21 eV und 0.27 eV für (6,5)-SWNTs in Betracht kommt.

Strahlender und nichtstrahlender Zerfall in den Grundzustand scheinen in (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren durch eine Dynamik zwischen verschiedenen Zuständen sowie durch die Diffusion der Exzitonen beeinflusst zu werden.^{17,18} Um diese für die Rekombination maßgeblichen Prozesse besser zu verstehen, wurden temperaturabhängige Messungen der stationären und zeitaufgelösten Photolumineszenz sowie der transienten Absorption durchgeführt. Die Ergebnisse der stationären PL-Experimente deuten darauf hin, dass die Exzitonen zwischen dem optisch aktiven Singulettzustand mit A_2 -Symmetrie - im Folgenden mit [B] bezeichnet - und einem energetisch tiefer liegenden dunklen Zustand [D] gestreut werden. Mit einem Wert von 5 meV für die energetische Aufspaltung Δ zwischen [B] und [D] gelingt eine gute Anpassung an die Daten, was mit Blick auf die Bandstruktur von (6,5)-SWNTs vermuten lässt, dass es sich bei [D] um den A_1 -Singulettzustand handelt. Außerdem scheint eine nichtthermische Verteilung der Exzitonen auf [B] und [D] vorzuliegen, wobei strahlende Rekombination nur vom Zustand [B] aus möglich ist. Mit diesen Annahmen kann das temperaturabhängige Verhalten der stationären Photolumineszenz modelliert werden, die Ergebnisse der zeitaufgelösten PL-Messungen jedoch nicht. Mit einem rein diffusionsdominierten Modell gelingt dies ebenso wenig, so dass zur Interpretation des PL-Zerfalls vermutlich ein Modell entwickelt werden muss, in dem sowohl die Streuung der Exzitonen zwischen [B] und [D] als auch das durch Diffusion bedingte Löschen an Defektstellen oder Röhrenenden Berücksichtigung findet. Die Bedeutung der Diffusion von Exzitonen zu Defektstellen oder Röhrenenden, an denen bevorzugt nichtstrahlender

Zerfall stattfindet, kann durch spektral- und zeitaufgelöste PL-Messungen belegt werden. Abhängig von der zur Verfügung stehenden thermischen Energie und der Höhe der Potenzialbarrieren des untersuchten Systems kann die Diffusion niederenergetischer Exzitonen, die sich in Potenzialminima befinden, soweit eingeschränkt werden, dass diese eine fast bis um den Faktor zwei längere PL-Lebensdauer aufweisen als höherenergetische Exzitonen. Das unterschiedliche Verhalten von transienter Absorption und zeitaufgelöster Photolumineszenz bei Temperaturen zwischen 14 K und 35 K zeigt, dass die Repopulation des Grundzustands hauptsächlich von einem anderen Zustand aus erfolgt als die strahlende Rekombination. Ob es sich hierbei aber um den mit [D] bezeichneten A_1 -Singulettzustand oder einen anderen dunklen Zustand handelt, kann nicht abschließend geklärt werden.

Aufgrund inhomogener Verbreiterung stellt die Halbwertsbreite der Banden im Absorptionsspektrum ein Maß für die Höhe der Potenzialbarrieren bzw. für die energetische Verteilung der Exzitonen im angeregten Zustand dar. In dieser Arbeit wurde anhand vier verschiedener Nanorohrsuspensionen gezeigt, dass Sättigungsverhalten der transienten Absorption von (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren und Bandenbreite im Absorptionsspektrum demselben Trend folgen. Begründen kann man dies damit, dass das Sättigungsverhalten der transienten Absorption durch Exziton-Exziton-Annihilation bestimmt wird. Aufgrund ihrer eindimensionalen Struktur unterliegen Kohlenstoffnanoröhren einer starken Beeinflussung durch die Umgebung. Abhängig vom Lösungs- bzw. Dispersionsmittel resultiert eine unterschiedliche inhomogene Verbreiterung der Absorptionsbanden und damit unterschiedlich hohe Potenzialbarrieren im angeregten Zustand. Niedrige Potenzialbarrieren erlauben eine weitreichende Diffusion der Exzitonen, sodass effiziente Exziton-Exziton-Annihilation schon bei einer vergleichsweise geringen Exzitonendichte stattfindet und das Signal der transienten Absorption bei einer niedrigen Impulsfluenz sättigt.

9 Summary

Numerous theoretical and experimental studies have proved that in semiconducting carbon nanotubes, mainly excitons are created by light absorption.^{10,11,15,35,40,41} The photophysical properties and in particular the processes after optical excitation are to date not fully understood. Thanks to time-resolved spectroscopy, these processes can be pursued gaining detailed insight into the photophysical behavior of carbon nanotubes. Extrinsic factors like synthesis and preparation method, degree of aggregation as well as environmental effects appear to play a major role in this content.^{87,89}

In this work, exciton size and dynamics in single-wall carbon nanotubes were studied by transient absorption spectroscopy as well as steady-state and time-resolved photoluminescence experiments. All measurements were done with semiconducting nanotubes of the (6,5)-chirality, which were obtained by density gradient ultracentrifugation. For temperature dependent measurements, an optimised surfactant stabilised gelatine film was developed which has a high temperature stability while minimising scattered light effects.

The exciton size was determined by phase space filling analysis, which relates the intensity dependent reduction in oscillator strength of a transition with the size of the corresponding exciton.⁷² Therefore, the transient absorption was measured as a function of the power, and the intensity of the photobleach signal was plotted against the number of absorbed photons. The exciton size was calculated from the linear relationship between these two quantities at low exciton densities. Hence, great emphasis was put on working with high precision at low excitation fluences. In order to quantify the influence of the aggregation and in order to facilitate the comparison with literature, both individualised and aggregated nanotube samples were used in the experiments. From the data, the first subband exciton size was determined to be 12.0 nm and 5.6 nm for the individualised and the aggregated (6,5)-sample, respectively. Here, for the first time, both the stimulated emission and the spectral overlap of the photoabsorption and photobleach signal were taken into account. Thus, the exciton size strongly depends on the sample. This makes it difficult to compare the results with experimental values as shown in literature which almost exclusively lie between 1.0 nm and 4.5 nm but were partially determined using aggregated and polydisperse samples.^{11,14,19,71,74} Theory predicts an exciton size between 1 nm and 4 nm.^{15,35,73,77,78}

In fact, some of these theoretical values were obtained for vacuum conditions leading to a smaller exciton size compared to experimental determination. However, the discrepancy from the exciton size determined in this work can not be explained purely by this effect itself. Relating experimental and theoretical values of the exciton size and binding energy, an exciton size of 12.0 nm corresponds to a binding energy between 0.21 eV and 0.27 eV. Two-photon absorption experiments yield an exciton binding energy between 0.37 eV and 0.42 eV using a simplified cylindrical model.^{11,40,80} Further experimental and theoretical studies might clarify if an exciton binding energy between 0.21 eV and 0.27 eV is a realistic approach.

In (6,5) carbon nanotubes, both radiative and nonradiative decay to the ground state appear to be influenced by multiple excitonic states as well as exciton diffusion.^{17,18} To better understand the relevant recombination processes, the stationary and time-resolved photoluminescence as well as the transient absorption was measured as a function of temperature. The stationary PL experiments suggest an exciton scattering between the optically active singlet state with A_2 symmetry (hereinafter referred to as [B]) and a lower lying dark state [D]. Neglecting radiative recombination from [D], the data is well-explained by a dark-bright excitonic splitting $\Delta = 5$ meV and a nonthermal exciton distribution. With regard to the band structure of (6,5) carbon nanotubes, this gives rise to the presumption that [D] is the dipole forbidden A_1 singlet state. This assumption explains the temperature dependent behaviour of the stationary photoluminescence quite well, but not the behaviour of the time-resolved photoluminescence. A model that is dominated solely by diffusion does not work either. Therefore, to interpret the PL decay, both exciton scattering between [B] and [D] and diffusion limited quenching at defects or tube ends have to be taken into account. The importance of exciton diffusion to defects or tube ends where non-radiative decay preferentially takes place can be proved by spectral- and time-resolved PL measurements. Depending on the available thermal energy and the height of the potential barriers in the considered system, diffusion can be restricted in that way that low energy excitons which are located in minimums of the potential energy landscape exhibit an almost twice longer PL lifetime than high energy excitons. The differences in transient absorption and time-resolved PL between 14 K and 35 K demonstrate that recovery to the ground state occurs from another state, different from the state [B] in radiative recombination. The nature of this dark state remains unclear.

Due to inhomogeneous broadening, the FWHM of the absorption bands is a measurement of the height of the potential barriers and of the energetic exciton distribution in the excited state. In this work, the fact that transient absorption saturation behaviour of (6,5) carbon nanotubes and absorption band width follow the same trend could be shown by

four different nanotube suspensions. The reason for this is that transient absorption saturation behaviour is governed by exciton-exciton annihilation. Due to their one-dimensional structure, carbon nanotubes are strongly influenced by environmental effects, resulting in a varying inhomogeneous broadening of the absorption bands and thus in different excited state potential barriers for various solvents and dispersion agents. Low potential barriers permit a long ranged exciton diffusion. Hence, efficient exciton-exciton annihilation takes place at comparatively low exciton densities and the transient absorption signal saturates at low pulse fluences.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, There's Plenty of Room at the Bottom, *Engineering and Science*, **23(5)**, (1960), 22–36.
- [2] N. Taniguchi, On the basic concept of nanotechnology, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Jap. Soc. Prec. Eng.*
- [3] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, (1982), 57–61.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, (1982), 177–180.
- [5] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/smalley-lecture.pdf (aufgerufen am 21. 2. 2015).
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/novoselov-lecture.html (aufgerufen am 21. 2. 2015).
- [7] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, Carbon nanotube computer, *Nature*, **501**, (2013), 526–530.
- [8] <http://news.stanford.edu/news/2013/september/carbon-nanotube-computer-092513.html> (aufgerufen am 21. 2. 2015).
- [9] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, Carbon-based electronics, *Nat. Nano.*, **2**, (2007), 605–615.
- [10] T. Ando, Excitons in Carbon Nanotubes, *J. Phys. Soc. Jap.*, **66**, (1997), 1066–1073.
- [11] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Exciton, *Science*, **308**, (2005), 838–841.
- [12] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Exciton Photophysics of Carbon Nanotubes, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, (2007), 719–747.
- [13] T. Hertel, *Photophysics*, erschienen in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. M. Guldi, M. Nazario (Hrsg.) (Wiley-VCH, 2010).

- [14] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes, *Nat. Phys.*, **5**, (2009), 54–58.
- [15] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **92(25)**, (2004), 257402–1–257402–4.
- [16] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, Quantum Yield Heterogeneities of Aqueous Single-Wall Carbon Nanotube Suspensions, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, (2007), 858–859.
- [17] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors: Single-Wall Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, **4(12)**, (2010), 7161–7168.
- [18] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, Luminescence Decay and the Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **101(7)**, (2008), 077402–1–077402–4.
- [19] D. Stich, *Zur Exziton- und Ladungsträgerdynamik in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren* (Dissertation, Universität Würzburg, 2012).
- [20] C. Georgi, *Exciton Mobility and Localized Defects in Single Carbon Nanotubes Studied with Tip-Enhanced Near-Field Optical Microscopy* (Dissertation, LMU München, 2011).
- [21] T. Hain, *Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren mit DNA-Oligomeren* (Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2010).
- [22] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien* (B. G. Teubner, 2007).
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, 1998).
- [24] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik* (Teubner Studienbücher Physik, 2007).
- [25] E. G. Rakov, The current status of Carbon Nanotube and Nanofiber Production, *Nanotechnologies in Russia*, **08(3)**, (2008), 575–580.
- [26] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes - Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer, 2008).
- [27] M. Bronikowski, P. Willis, D. Colbert, K. Smith, R. Smalley, Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPCO process: A parametric study, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, (2001), 1800–1805.

- [28] http://www.swentnano.com/tech/docs/Final_SG_65_Data_Sheet.pdf (aufgerufen am 27. 2. 2014).
- [29] M. E. Itkis, D. E. Perea, R. Jung, S. Niyogi, R. C. Haddon, Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **127(10)**, (2005), 3439–3448.
- [30] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, Energy gaps in „metallic“ single-walled carbon nanotubes, *Science*, **292(5517)**, (2001), 702–705.
- [31] H. Ajiki, T. Ando, Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes, *Physica B*, **201**, (1994), 349–352.
- [32] X.-F. He, Excitons in Anisotropic Solids: The Model of Fractional-Dimensional Space, *Phys. Rev. B*, **43**, (1991), 2063–2069.
- [33] W. Wegscheider, L. N. Pfeiffer, M. M. Dignam, A. Pinczuk, K. W. West, S. L. McCall, R. Hull, Lasing from excitons in quantum wires, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, (1993), 4071–4074.
- [34] F. Rossi, E. Molinari, Coulomb-Induced Suppression of Band-Edge Singularities in the Optical Spectra of Realistic Quantum-Wire Structures, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), 3642–3645.
- [35] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **92(7)**, (2004), 077402–1–077402–4.
- [36] C. D. Spataru, S. Ismael-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of small-diameter single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. A*, **78**, (2004), 1129–1136.
- [37] T. Ogawa, T. Takagahara, Interband absorption spectra and Sommerfeld factors of a one-dimensional electron-hole system, *Phys. Rev. B*, **43(17)**, (1991), 14325–14328.
- [38] T. Ogawa, T. Takagahara, Optical absorption and Sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors: An exact treatment of excitonic effects, *Phys. Rev. B*, **44(15)**, (1991), 8138–8156.
- [39] E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **73**, (2006), 241406–1–241406–1.

- [40] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence, *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 241402–1–241402–4.
- [41] H. Htoon, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, V. I. Klimov, Single Carbon Nanotubes Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy: The Role of Phonon-Assisted Transitions, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 127403–1–127403–4.
- [42] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phonon-Assisted Excitonic Recombination Channels Observed in DNA-Wrapped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 127402–1–127402–4.
- [43] Y. Miyauchi, S. Maruyama, Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 035415–1–035415–7.
- [44] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, Energy of K-Momentum Dark Excitons in Carbon Nanotubes by Optical Spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, (2008), 157401–1–157401–4.
- [45] T. Ando, Effects of valley mixing and exchange on excitons in carbon nanotubes with Aharonov Bohm flux, *J. Phys. Soc. Jap.*, **75(2)**, (2006), 024707–1–024707–12.
- [46] D. V. O’Connor, D. Phillips, *Time-correlated single photon counting* (Academic Press, 1984).
- [47] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Springer, 2006).
- [48] F. Schöppler, *Photolumineszenzmikroskopie und -spektroskopie halbleitender Kohlenstoffnanoröhren* (Dissertation, Universität Würzburg, 2012).
- [49] M. Kullmann, *Tracing Excited-State Photochemistry by Multidimensional Electronic Spectroscopy* (Dissertation, Universität Würzburg, 2013).
- [50] S. Rützel, *Multidimensional Electronic Spectroscopy of Ultrafast Photochemistry* (Dissertation, Universität Würzburg, 2014).
- [51] W. Demtröder, *Laserspektroskopie* (Springer, 2007).
- [52] A. Zheltikov, A. L. Huillier, F. Krausz, *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Springer, 2007).

- [53] G. Cerullo, S. D. Silvestri, Ultrafast optical parametric amplifiers, *Rev. Sci. Instrum.*, **74(1)**, (2003), 1–18.
- [54] M. Bradler, P. Baum, E. Riedle, Femtosecond continuum generation in bulk laser host materials with sub- μJ pump pulses, *Appl. Phys. B*, **97(3)**, (2009), 561–574.
- [55] A. Brodeur, S. L. Chin, Band-Gap Dependence of the Ultrafast White-Light Continuum, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998), 4406–4409.
- [56] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, (1970), 592–594.
- [57] I. Buchvarov, A. Trifonov, T. Fiebig, Toward an understanding of white-light generation in cubic media-polarization properties across the entire spectral range, *Opt. Lett.*, **32(11)**, (2007), 1539–1541.
- [58] http://www.picoquant.com/images/uploads/page/files/7253/technote_tcspc.pdf (aufgerufen am 6. 2. 2015).
- [59] J. Buback, *Femtochemistry of Pericyclic Reactions and Advances towards Chiral Control* (Dissertation, Universität Würzburg, 2011).
- [60] T. Ackermann, *Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren durch Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie* (Dissertation, Universität Würzburg, 2009).
- [61] L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, Carbon Nanotubes, buckyballs, ropes and a universalgraphitic potential, *Phys. Rev. B*, **62(19)**, (2000), 13104–13110.
- [62] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions, *Nano Lett.*, **2**, (2002), 25–28.
- [63] O. Lamm, Die differentialgleichung der ultrazentrifugierung, *Arkiv för matematik, astronomi och fysik 21B No. 2*, (1929), 1–4.
- [64] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nat. Nano.*, **1**, (2006), 60–65.
- [65] N. Rühl, *Aggregationsverhalten von Kohlenstoffnanoröhren* (Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2010).
- [66] *Operator's Manual RegA Model 9050 Laser*.
- [67] R. Paschotta, *Encyclopedia of laser physics and technology* (Wiley-VCH, 2008).

- [68] D. Schilling, *Spektrales Lochbrennen an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren* (Diplomarbeit, Universität Würzburg, 2011).
- [69] Z. Zhu, *Ultrafast spectroscopy of single-wall carbon nanotubes* (Dissertation, Vanderbilt University, 2008).
- [70] D. Polli, L. Luer, G. Cerullo, High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, (2007), 103108–1–103108–9.
- [71] T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura, Photophysics in Single-Walled Carbon Nanotubes with (6,4) Chirality at High Excitation densities: Bimolecular Auger Recombination and Phase-Space Filling of Excitons, *J. Phys. Chem. C*, **117**, (2013), 1974–1981.
- [72] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures, *Phys. Rev. B*, **32(10)**, (1985), 6601–6609.
- [73] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. I. Beigi, S. I. Louie, Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 121401–1–121401–4.
- [74] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, T. Hertel, Molar Extinction Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, **115**, (2011), 14682–14686.
- [75] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 6123–6238.
- [76] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry* (University Science Books, 1997).
- [77] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, Excitons and Peierls Distortion in Conjugated Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **7(1)**, (2007), 86–92.
- [78] S. Tretiak, Triplet State Absorption in Carbon Nanotubes: A TD-DFT Study, *Nano Lett.*, **7(8)**, (2007), 2201–2206.
- [79] C. C. Bissel, D. A. Chapman, *Digital Signal Transmission* (Cambridge University Press, 1992).
- [80] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M. Y. Sfeir, T. F. Heinz, L. E. Brus, Structural Depen-

- dence of Excitonic Optical Transitions and Band-Gap Energies in Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **5**, (2005), 2314–2318.
- [81] A. G. Walsh, A. N. Vamivakas, Y. Yin, S. B. Cronin, M. S. Uenlue, B. B. Goldberg, A. K. Swan, Scaling of exciton binding energy with external dielectric function in carbon nanotubes, *Physica E*, **40**, (2008), 2375 – 2379.
- [82] M. Zheng, A. Diner, Solution Redox Chemistry of Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 15490–15494.
- [83] Y.-F. Xiao, T. Q. Nhan, M. W. B. Wilson, J. M. Fraser, Saturation of the Photoluminescence at Few-Exciton Levels in a Single-Walled Carbon Nanotube under Ultrafast Excitation, *Phys. Rev. Lett.*, **104**, (2010), 017401–1–017401–4.
- [84] Y. Murakami, J. Kono, Nonlinear Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Carbon Nanotubes: Exploring the Upper Density Limit of One-Dimensional Excitons, *Phys. Rev. Lett.*, **102**, (2009), 037401–1–037401–4.
- [85] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, A. Hartschuh, Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005), 197401–1–197401–4.
- [86] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, B. Lounis, L. Cognet, S. K. Doorn, Disordered Limited Exciton Transport in Colloidal Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **10**, (2012), 5091–5096.
- [87] J. G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, B. Lounis, Environmental and Synthesis-Dependent Luminescence Properties of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, **3**, (2009), 2153–2156.
- [88] T. Gokus, L. Cognet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, **114**, (2010), 14025–14028.
- [89] T. Gokus, A. Hartschuh, H. Harutyunyan, M. Allegrini, F. Hennrich, M. Kappes, A. A. Green, M. C. Hersam, P. T. Araujo, A. Jorio, Exciton decay dynamics in individual carbon nanotubes at room temperature, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, (2008), 153116–1–153116–3.
- [90] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, Inter-subband Exciton Relaxation Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 207401–1–207401–4.
- [91] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, P. Avouris, Intersubband

- Decay of 1-D Exciton Resonances in Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **8(1)**, (2008), 87–91.
- [92] L. J. Carlson, S. E. Maccagnano, M. Zheng, J. Silcox, T. D. Krauss, Fluorescence Efficiency of Individual Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **7(12)**, (2007), 3698–3703.
- [93] J. K. Streit, S. M. Bachilo, S. Ghosh, C.-W. Lin, R. B. Weisman, Directly Measured Optical Absorption Cross Section for Structure-Selected Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **14**, (2014), 1530–1536.
- [94] J. R. Schneck, A. G. Walsh, A. A. Green, M. C. Hersam, L. D. Ziegler, A. K. Swan, Electron Correlation Effects on the Femtosecond Dephasing Dynamics of E22 Excitons in (6,5) Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. A*, **115(16)**, (2011), 3917–3923.
- [95] D. Y. Joh, J. Kinder, L. H. Herman, S.-Y. Ju, M. A. Segal, J. N. Johnson, G. K.-L. Chan, J. Park, Single-Walled Carbon Nanotubes as Excitonic Optical Wires, *Nat. Nano.*, **6**, (2011), 51–56.
- [96] L. Oudjedi, A. N. G. Parra-Vasquez, A. G. Godin, L. Cagnet, B. Lounis, Metrological Investigation of the (6,5) Carbon Nanotube Absorption Cross Section, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, (2013), 1460–1464.
- [97] F. Vialla, C. Roquelet, B. Langlois, G. Delport, S. M. Santos, E. Deleporte, P. Roussignol, C. Delalande, C. Voisin, J.-S. Lauret, Chirality Dependence of the Absorption Cross Section of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, (2013), 137402–1–137402–5.
- [98] A. Malapanis, V. Perebeinos, D. P. Sinha, E. Comfort, J. U. Lee, Quantum Efficiency and Capture Cross Section of First and Second Excitonic Transitions of Single-Walled Carbon Nanotubes Measured through Photoconductivity, *Nano Lett.*, **13**, (2013), 3531–3538.
- [99] J. Lefebvre, P. Finnie, Y. Homma, Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **70**, (2004), 045419–1–045419–8.
- [100] C. Voisin, S. Berger, S. Berciaud, H. Yan, J.-S. Lauret, G. Cassabois, P. Roussignol, J. Hone, T. F. Heinz, Excitonic signatures in the optical response of single-wall carbon nanotubes, *Phys. Stat. Sol. B*, **249(5)**, (2012), 900–906.
- [101] J. G. Duque, C. E. Hamilton, G. Gupta, S. A. Crooker, J. J. Crochet, A. Mohite, H. Htoon, K. A. D. Obrey, A. M. Dattelbaum, S. K. Doorn, Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes Aerogels in Surfactant-free Environments, *ACS Nano*, **5(8)**, (2011), 6686–6694.

- [102] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, K. Matsuda, Temperature dependence of photoluminescence spectra in hole-doped single-walled carbon nanotubes: Implications of trion localization, *Phys. Rev. B*, **87**, (2013), 045408–1–045408–4.
- [103] W. K. Metzger, T. J. McDonald, C. Engtrakul, J. L. Blackburn, G. D. Scholes, G. Rumbles, M. J. Heben, Temperature-Dependent Excitonic Decay and Multiple States in Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007), 3601–3606.
- [104] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas, Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **98(2)**, (2007), 027404–1–027404–4.
- [105] R. Matsunaga, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Symmetry-induced nonequilibrium distributions of bright and dark exciton states in single carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **80**, (2009), 115436–1–115436–6.
- [106] J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, V. Krstic, G. L. J. A. Rikken, Y. Miyauchi, S. Maruyama, V. Perebeinos, Magnetic Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through Symmetry Breaking, *Nano Lett.*, **7(7)**, (2007), 1851–1855.
- [107] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **7(2)**, (2007), 398–402.
- [108] D. Karaiskaj, A. Mascarenhas, J. H. Choi, R. Graff, M. S. Strano, Temperature behavior of the photoluminescence decay of semiconducting carbon nanotubes: The effective lifetime, *Phys. Rev. B*, **75**, (2007), 113409–1–113409–4.
- [109] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, Band-gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes, *Science*, **297**, (2002), 593–596.
- [110] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 177401–1–177401–4.
- [111] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Radiative lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes, *Nano Lett.*, **5(12)**, (2005), 2495–2499.
- [112] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie, Theory and Ab Initio Calculations of Radiative Lifetime of Excitons in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005), 247402–1–247402–4.

- [113] S. Cambre, M. S. Santos, W. Wenseleers, A. R. T. Nugraha, R. Saito, L. Cognet, B. Lounis, Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes, *ACS Nano*, **6(3)**, (2012), 2649–2655.
- [114] J. Feldmann, G. Peter, E. O. Gobel, P. Dawson, K. Moore, C. Foxon, R. J. Elliott, Linewidth Dependence of Radiative Exciton Lifetimes in Quantum Wells, *Phys. Rev. Lett.*, **59(20)**, (1987), 2337–2340.
- [115] D. S. Citrin, Long Intrinsic Radiative Lifetimes of Excitons in Quantum Wires, *Phys. Rev. Lett.*, **69(23)**, (1992), 3393–3396.
- [116] J. Shaver, J. Kono, Temperature-dependent magneto-photoluminescence spectroscopy of carbon nanotubes: evidence for dark excitons, *Laser & Photon. Rev.*, **1(3)**, (2007), 260–274.
- [117] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes, *Phys. Status Solidi B*, **241**, (2004), 3352–3359.
- [118] D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald, M. J. Heben, A. Mascarenhas, Intrinsic and Extrinsic Effects in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Semiconducting Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006), 106805–1–106805–4.
- [119] Y. Miyauchi, H. Hirori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, Radiative lifetimes and coherence length of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **80**, (2009), 081410–1–081410–4.
- [120] V. Perebeinos, P. Avouris, Phonon and Electronic Nonradiative Decay Mechanisms of Excitons in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, (2008), 057401–1–057401–4.
- [121] T. Hefner, *Einfluss von Dispergierungsmethode und Rohmaterialaufreinigung auf die Beschaffenheit einwandiger Kohlenstoffnanorohr-suspensionen* (Dissertation, Universität Würzburg, 2014).
- [122] Y. Kanemitsu, Excitons in semiconducting carbon nanotubes: diameter-dependent photoluminescence spectra, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, (2011), 14879–14888.
- [123] F. Späth (Dissertation in Arbeit, Universität Würzburg, voraussichtlich 2015).
- [124] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, Electron-Phonon Interaction and Transport in Semiconducting Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 086802–1–086802–4.
- [125] M. Berberan-Santos, E. Bodunov, B. Valeur, Mathematical functions for the analysis

- of luminescence decays with underlying distributions 1. Kohlrausch decay function (stretched exponential), *Chem. Phys.*, **315**(1–2), (2005), 171–182.
- [126] W. M. Nau, X. Wang, Biomolecular and Supramolecular Kinetics in the Submicrosecond Time Range: the Fluorazophore Approach, *ChemPhysChem*, **3**, (2002), 393–398.
- [127] G. Lanzani, *The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics* (Wiley-VCH, 2012).
- [128] P. Drude, Zur Elektronentheorie der Metalle, *Annalen der Physik*, **11**, (1900), 566–613.
- [129] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, A. A. Green, M. C. Hersam, G. R. Fleming, Pure optical dephasing dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Journ. Chem. Phys.*, **134**(3), 034504.
- [130] D. Schilling (Dissertation in Arbeit, Universität Würzburg, voraussichtlich 2015).
- [131] D. M. Harrah, J. R. Schneck, A. A. Green, M. C. Hersam, L. D. Ziegler, A. K. Swan, Intensity-Dependent Exciton Dynamics of (6,5) Single-Walled Carbon Nanotubes: Momentum Selection Rules, Diffusion, and Nonlinear Interactions, *ACS Nano*, **5**(12), (2011), 9898–9906, PMID: 22077149.
- [132] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. M. Bachilo, G. R. Fleming, Temperature effects on femtosecond transient absorption kinetics of semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, (2006), 5689–5693.
- [133] R. M. Russo, E. J. Mele, C. L. Kane, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, D. E. Luzzi, One-dimensional diffusion-limited relaxation of photoexcitations in suspensions of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 041405–1–041405–5.
- [134] J. Allam, M. T. Sajjad, R. Sutton, K. Litvinenko, Z. Wang, S. Siddique, Q.-H. Yang, W. H. Loh, T. Brown, Measurement of a Reaction-Diffusion Crossover in Exciton-Exciton Recombination inside Carbon Nanotubes Using Femtosecond Optical Absorption, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, (2013), 197401–1–197401–5.
- [135] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, T. Hertel, Pump-Probe Spectroscopy of Exciton Dynamics in (6,5) Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(10), (2007), 3831–3835.
- [136] D. Toussaint, F. Wilczek, Particle and antiparticle annihilation in diffusive motion, *J. Chem. Phys.*, **78**(5), (1983), 2642–2647.
- [137] L. Cagnet, D. A. Tsyboulski, J. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman,

- Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions, *Science*, **316**, (2007), 1465–1468.
- [138] A. J. Siitonen, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, Surfactant-Dependent Exciton Mobility in Single-Walled Carbon Nanotubes Studied by Single-Molecule Reactions, *Nano Lett.*, **10**(5), (2010), 1595–1599.
- [139] J. Xie, T. Inaba, R. Sugiyama, Y. Homma, Intrinsic diffusion length of excitons in long single-walled carbon nanotubes from photoluminescence spectra, *Phys. Rev. B*, **85**, (2012), 085434–1–085434–6.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Konstruktion und Systematik verschiedener Kohlenstoffnanoröhren	8
2.2	Energiedispersion von Graphen in der ersten Brillouin-Zone	12
2.3	Schematische Darstellung des Einflusses der Dimensionalität sowie der dielektrischen Konstante auf die exzitonische Anregungs- und Bindungsenergie	14
2.4	Schematische Darstellung der möglichen E_{11} -Übergänge in einer chiralen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhre mit entsprechender Energiedispersion sowie Energieniveaudiagramm	15
3.1	Darstellung der für diese Arbeit wichtigen Frequenzkonversionsprozesse . .	19
3.2	Schematischer Aufbau einer transienten Absorptionsmessung	23
3.3	Darstellung der verschiedenen Signalbeiträge bei der transienten Absorption	24
4.1	Schematische Darstellung des Dichtegradienten zur Isolierung von (6,5)-SWNTs und Zentrifugenröhrchen nach der DGU	28
4.2	Probenhalter für die Tieftemperaturmessungen	32
4.3	Schematischer Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems	33
4.4	Verstärkungsprofil eines Signalimpulses im regenerativen Verstärker	34
4.5	Schematischer Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments	37
4.6	rms-Rauschen mit entsprechendem Weißlichtspektrum	39
4.7	Foto des Anrege- bzw. Abfrageimpulses mit entsprechender Intensitätsverteilung	41
4.8	Schematischer Aufbau des PL-Experiments	42
5.1	Schematische Darstellung des Phasenraum-Füllmodells	49
5.2	Gaußsche Exziton-Wellenfunktion	50
5.3	Anisotropieeffekte bei Anrege-Abfrage-Experimenten an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren	54
5.4	Normierte Absorptionsspektren eines mit individualisierten bzw. aggregierten (6,5)-SWNTs angereicherten Gelatinefilms und dazugehöriger Suspension	56

5.5	Normierte transiente Spektren und Auftragung der transienten Absorption ΔA gegen die absorbierte Photonendichte n_{abs} für eine individualisierte bzw. aggregierte Röhrenprobe	57
5.6	Anpassung der transienten Spektren einer individualisierten bzw. aggregierten Röhrenprobe mit einer Voigt-Funktion	59
5.7	Auftragung der Exzitonengröße ξ gegen die dielektrische Konstante ϵ	62
5.8	Normierte transiente Spektren und Auftragung der transienten Absorption ΔA gegen die Impulsfluenz von Lür <i>et al.</i> und dieser Arbeit	65
6.1	Einfaches 2-Niveau-Modell und 3-Niveau-Modell nach Berciaud <i>et al.</i>	73
6.2	Thermische Verteilung der Exzitonen im 1D-System mit entsprechender Energiedispersion	76
6.3	Ergebnisse der stationären PL-Messungen in Abhängigkeit der Temperatur	79
6.4	Ergebnisse der temperaturabhängigen TCSPC-Messungen	84
6.5	TCSPC-Zerfallskurven bei 293 K und 15 K	87
6.6	Ergebnisse der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen	90
6.7	Exzitonendiffusion entlang der Röhrenachse	91
6.8	Ergebnisse der temperaturabhängigen TA-Messungen und Vergleich mit den Messungen zur Photolumineszenz	94
7.1	Ergebnisse der TA-Messungen in Abhängigkeit der Impulsfluenz und des Dispersionsmittels	102

Tabellenverzeichnis

4.1	Zusammensetzung des Dichtegradienten zur Isolierung von (6,5)-SWNTs	28
4.2	Vergleich der Temperaturmessung mit der Diode und dem Thermoelement	31
4.3	Übersicht über die verwendeten Verbrauchsmaterialien	44
4.4	Übersicht über die verwendeten Geräte	45
5.1	Ergebnisse der einzelnen Messungen zur Bestimmung der Exzitonengröße	58
5.2	Exzitonengröße $\bar{\xi}$ für die individualisierte und aggregierte Probe	58
6.1	Vergleich der Werte für die Lebensdauer $\frac{1}{k_B}$, $\frac{1}{k_D}$ und $\frac{1}{k_0}$ dieser Arbeit und der Literatur	86
6.2	Vergleich der spektral aufgelösten TCSPC-Messungen untereinander und mit den spektral breiten TCSPC-Messungen	92

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei Allen bedanken, die zum Gelingen meiner Dissertation beigetragen haben. An erster Stelle ist hier **Prof. Dr. Tobias Hertel** zu nennen, der mir die Möglichkeit gab, meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Seine Betreuung und das selbstständige Arbeiten in den letzten Jahren haben maßgeblich dazu beigetragen, meine fachlichen Kompetenzen stark zu erweitern. Die großzügige finanzielle Unterstützung, die er mir gewährte, ermöglichte es mir ferner, meine wissenschaftlichen Ergebnisse auf nationalen und internationalen Fachtagungen zu präsentieren. Hierfür bin ich ihm ebenso dankbar wie für die wertvollen Erfahrungen, die ich während meiner Promotion sammeln durfte.

Meinem Laborpartner der letzten Jahre, **Daniel Schilling**, möchte ich für unsere kollegiale Zusammenarbeit im Optiklabor danken. Durch seine gewissenhafte Arbeitsweise, fachliche Kompetenz und große Hilfsbereitschaft konnte so manches Problem gelöst werden - sei es bei der gemeinsamen Justage unseres Lasersystems, beim Programmieren oder bei der Datenauswertung.

Obwohl **Dr. Friedrich Schöppler** nicht mein eigentlicher Betreuer ist, wie er mir des Öfteren scherzhaft sagte, als ich ihn um Hilfe bat, nahm er sich doch fast immer Zeit, mit mir über meine fachlichen Probleme zu diskutieren und mich bei meinen ersten Messungen zur Photolumineszenz zu unterstützen. Seine positive Art machte es mir außerdem leichter, meine beruflichen Aufgaben und Probleme zu bewältigen. Hierfür danke ich ihm.

Florian Späth sei für die Präparation der organischen Nanorohrproben und für seine ansteckend gute Laune gedankt.

Dr. Dominik Stich gebührt Dank für eine erste Einführung in die Welt der zeitaufgelösten Spektroskopie.

Mit **Felix Bergler** und **Frank Brunecker** durfte ich in den letzten Jahren ein Büro teilen, in dem immer eine entspannte und freundschaftliche Atmosphäre herrschte. Neben physikochemischen Fragestellungen wurden auch immer die aktuellen sportlichen Ereignisse eifrig diskutiert. Für die überaus angenehme Zeit bedanke ich mich bei den Beiden.

Pascal Kunkel, dessen Bachelorarbeit ich betreut habe, sei für seine fachlich ausgezeichnete Arbeit gedankt.

Für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich vor allem **Hans-Christian Schmitt** und meinem Vater **Arnulf Mann** danken. Daneben haben sich auch **Daniel Schilling** und meine Schwester **Carolin Mann** mit einzelnen Kapiteln meiner Dissertation beschäftigt.

Kilian Krämer gebührt Dank für seine Hilfe bei der Mitgestaltung meines Deckblatts.

Bei den bisher noch nicht erwähnten aktuellen und ehemaligen Doktoranden **Tilman C. Hain**, **Holger Hartleb**, **Dr. Timo Hefner**, **Matthias Kastner**, **Dr. Kristin Kröker**, **Han Li**, **Kerstin Müller**, **Imge Namal**, **Jinbo Pang** und **Nicolas Rühl** sowie allen namentlich nicht genannten Studenten, die ihre Diplom-, Master- oder Bachelorarbeit im Arbeitskreis Hertel angefertigt haben oder dies gerade tun, bedanke ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die anregenden Diskussionen.

Sabine Walther sei für ihre schnelle und kompetente Hilfe bei bürokratischen Problemen jedweder Art gedankt.

Die technischen Angestellten **Belinda Böhm**, **Sabine Fuchs** und **Sabine Stahl** sowie die Mitarbeiter der Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt **Gerhard Bömmel**, **Reiner Eck**, **Ralf Kohrmann**, **Peter Lang**, **Wolfgang Liebler**, **Katharina Schreckling** und **Jürgen Zimmermann** standen mir immer mit Rat und Tat zur Seite. Vor allem **Reiner Eck** rettete so manchen Messtag, indem er kurzfristig den altersschwachen Temperaturregler des Kryostaten wieder in Stand setzte. **Sabine Stahl** war immer zur Stelle, wenn es darum ging, mich bei der Probenpräparation zu unterstützen. Hierfür bin ich sehr dankbar.

Dr. Jörg Herterich, den ich zu Beginn meines Studiums kennengelernt habe, hat zwar keinen direkten Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. In den letzten neun Jahren haben wir aber unglaublich viel zusammen erlebt, sodass ich mich für die gemeinsame Zeit und die unvergesslichen Erlebnisse, von denen wir wohl noch im Rentenalter sprechen werden, bedanken möchte.

Meinen Eltern **Arnulf** und **Marliese Mann** danke ich für ihre finanzielle und moralische Unterstützung während meines Studiums.