

Nahinfrarot-Ultrakurzzeitspektroskopie an einwandigen
Kohlenstoffnanoröhren in dotierten Dünnschichten und
Polymermatrizen



Fakultät für Chemie und Pharmazie
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

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

vorgelegt von

Pascal Gerhard Kunkel

aus Würzburg

Würzburg, im **Dezember** 2021

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

am _____

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums: _____

Doktorurkunde ausgehändigt am _____

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | V |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 5 |
| 2.1 Nanoröhren | 5 |
| 2.1.1 SWCNT-Nomenklatur und -Geometrie | 5 |
| 2.1.2 Elektronische Eigenschaften | 6 |
| 2.1.3 Exzitonen in SWCNTs | 8 |
| 2.1.4 Dynamik von Exzitonen | 9 |
| 2.2 Polarisationsanisotropie | 11 |
| 2.3 Optik | 13 |
| 2.3.1 Elektromagnetische Strahlung | 13 |
| 2.3.2 Polarisation | 14 |
| 2.3.3 Lichtbrechung | 15 |
| 2.3.4 Reflexion | 16 |
| 2.3.5 Brechungsindex | 17 |
| 2.3.6 Absorption | 19 |
| 2.3.7 Ausbreitung von Strahlung | 19 |
| 2.3.8 Spektrometer und Optiken | 21 |
| 2.4 Ultrakurzzeitspektroskopie | 25 |
| 2.4.1 Prinzip der transienten Absorption | 25 |
| 3 Experimententeil | 29 |
| 3.1 Verwendete Materialien und Geräte | 29 |
| 3.1.1 Materialien | 29 |
| 3.1.2 Geräte | 30 |
| 3.2 Probenpräparation | 31 |
| 3.2.1 Isolierung von SWCNTs | 31 |
| 3.2.2 Filmherstellung | 32 |
| 3.2.3 Dotierung von SWCNT-Filmen | 34 |
| 3.2.4 Charakterisierung | 35 |
| 3.3 Das Femtosekunden-Lasersystem zur Messung der transienten Absorption | 36 |
| 3.3.1 Aufbau | 36 |
| 3.3.2 Messung der transienten Absorption | 41 |
| 3.3.3 Messung der transienten Absorptionsanisotropie | 42 |
| 3.3.4 Korrektur der Rohdaten | 42 |
| 3.4 Allgemeine Auswertungen von Daten | 44 |
| 4 Transiente Absorptionsanisotropie in Nanorohr-Polymermatrizen | 45 |
| 4.1 Stand der Forschung | 45 |
| 4.2 Experimentelle Ergebnisse | 47 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.3 | Simulation der Anregungsanisotropie | 54 |
| 4.3.1 | SWCNT-Dichte | 54 |
| 4.3.2 | SWCNT-Abstände | 58 |
| 4.3.3 | SWCNT-Anisotropie bei Energietransfer | 63 |
| 4.3.4 | Vergleich mit experimentellen Befunden | 69 |
| 4.3.5 | Beschränkungen der Anisotropie-Simulation | 70 |
| 4.4 | Zusammenfassung | 71 |
| 5 | Das Experiment zur Messung der transienten Absorption im NIR | 73 |
| 5.1 | Stand der Forschung | 73 |
| 5.2 | Vorteile | 74 |
| 5.3 | Prinzip des Aufbaus | 75 |
| 5.4 | Experimentelle Realisierung | 81 |
| 5.4.1 | Weißlichterzeugung | 81 |
| 5.4.2 | Prismenspektrometer | 83 |
| 5.5 | Datenaufnahme | 88 |
| 5.5.1 | Datenaufnahme von Einzelspektren | 88 |
| 5.5.2 | Datenaufnahme transiente Absorption | 89 |
| 5.5.3 | Programmstruktur | 93 |
| 5.6 | Erstellung einer Kalibrierung | 95 |
| 5.7 | Auswertung der Messergebnisse | 98 |
| 5.8 | Direktes Referenzieren | 98 |
| 5.9 | Zusammenfassung NIR-Aufbau | 100 |
| 6 | Transiente Absorptionsmessungen an dotierten SWCNT-Dünnschichten | 101 |
| 6.1 | Stand der Forschung | 101 |
| 6.2 | Absorptionsstudien an p -dotierten SWCNTs in Dünnschichten | 103 |
| 6.2.1 | Lineare Absorption von p -dotierten SWCNTs | 104 |
| 6.2.2 | Transiente Absorption von p -dotierten SWCNTs | 107 |
| 6.3 | Zusammenfassung | 116 |
| 6.4 | Ausblick | 117 |
| 7 | Zusammenfassung | 119 |
| 8 | Summary | 121 |
| A | Anhang | 123 |
| A.1 | Bestimmung des Nanorohrvolumens und Filmvolumens | 123 |
| A.2 | Tabellen zu Abschnitt 4.3 | 126 |
| A.3 | Skalierungsverhalten im NIR | 126 |
| | Literaturverzeichnis | 131 |
| | Abbildungsverzeichnis | 143 |
| | Tabellenverzeichnis | 146 |
| | Danksagung | 147 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------|--|
| BBO | β -Bariumborat ($Ba(BO_2)_2$) |
| B-Feld | magnetisches Feld |
| BGR | Renormalisierung der Bandlücke (<i>engl.: band gap renormalization</i>) |
| CAN | Cer(IV)-ammoniumnitrat ($(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$) |
| CCD | ladungsgekoppeltes Bauteil (<i>engl.: charge-coupled device</i>) |
| CNT | Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.: carbon nanotube</i>) |
| CPA | Verstärkung gechirpter Impulse (<i>engl.: chirped pulse amplification</i>) |
| DLCQ | diffusionslimitiertes Kontaktlöschen (<i>engl.: diffusion limited contact quenching</i>) |
| DOS | Zustandsdichte (<i>engl.: density of states</i>) |
| EEA | Exziton-Exziton-Annihilation |
| E-Feld | elektrisches Feld |
| ET | Energietransfer |
| FRET | Förster-Resonanz-Energietransfer |
| F₄TCNQ | 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyan-chinodimethan ($C_{12}F_4N_4$) |
| IC | interne Konversion (<i>engl.: internal conversion</i>) |
| InGaAs | Indiumgalliumarsenid |
| IR | infraroter Spektralbereich |
| ISC | Interkombination (<i>engl.: intersystem crossing</i>) |
| ITO | Indium-Zinnoxid (<i>engl.: indium tin oxide</i>) |
| LA | lineare Absorption |
| MeCN | Acetonitril (Methylcyanid) |
| MPD | Multiphononenzerfall (<i>engl.: multiphonon decay</i>) |
| mSWCNT | metallische einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.: metallic single-walled carbon nanotube</i>) |
| MWCNT | mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.: multi-walled carbon nanotube</i>) |
| ND | Neutraldichte |
| NIR | nahinfraroter Spektralbereich |
| NIR-TA | transientes Absorptionsexperiment für den Nahinfrarotbereich |
| OPA | optisch parametrischer Verstärker (<i>engl.: optical parametric amplifier</i>) |
| PA | Photoabsorption |
| PAIEI | phononenunterstützte indirekte Exzitonionisation (<i>engl.: phonon-assisted indirect exciton ionization</i>) |
| PB | Photobleichen |
| PFO-BPy | Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)] |
| PL | Photolumineszenz |
| PLE | Photolumineszenz-Anregung (<i>engl.: photoluminescence excitation</i>) |
| PS | Polystyrol |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| RegA | regenerativer Verstärker (<i>engl.: regenerative amplifier</i>) |
| RMS | quadratischer Mittelwert (<i>engl.: root mean square</i>) |
| SE | stimulierte Emission |
| SEM | Rasterelektronenmikroskopie (<i>engl.: scanning electron microscope</i>) |
| SHG | Frequenzverdopplung (<i>engl.: second harmonic generation</i>) |
| sSWCNT | halbleitende einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.: semiconducting single-walled carbon nanotube</i>) |
| SWCNT | einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.: single-walled carbon nanotube</i>) |
| TA | transiente Absorption |

| | |
|--------------|--|
| Ti:Sa | Titan-Saphir-Oszillator |
| vdW | Van-der-Waals |
| VHS | Van-Hove-Singularität |
| VIS | sichtbarer Spektralbereich (<i>engl.: visible</i>) |
| WL | Weißlicht |
| 1D | eindimensional |
| 2D | zweidimensional |
| 3D | dreidimensional |

1 Einleitung

Gegenwärtig steht die moderne Gesellschaft vor zahlreichen Herausforderungen, die von Klimawandel, Energiekrise, Pandemien und Terror zu den allgemeinen Problemen einer wachsenden und alternden Weltbevölkerung reichen. Aus diesem Grund wurden von den Vereinten Nationen 17 Ziele für eine nachhaltige Entwicklung der Menschheit definiert [1].

Zum Erreichen dieser Ziele kann die wissenschaftliche Gemeinschaft wirkungsvolle Lösungen in Form von neuen Materialien und Technologien liefern. Zum Erfüllen zahlreicher Ziele wie z.B. der Forderung nach sauberer Energie, reinem Wasser, wirkungsvollem Klimaschutz und Gesundheit, werden neuartige Technologien benötigt. Für eine praktikable Umsetzung der Ziele müssen diese jedoch auf günstigen und einfach zu produzierenden Materialien mit neuartigen Eigenschaften basieren.

Hierbei ist die Klasse der kohlenstoffbasierten Materialien auch mit einem Blick auf eine „grüne Chemie“ interessant. Neben den bekannten Kohlenstoffallotropen Graphen und den Fullerenen, deren Entdeckung und Untersuchung jeweils mit einem Nobelpreis bedacht wurden [2, 3], stellen die Kohlenstoffnanoröhren ein weiteres Kohlenstoffallotrop dar. Diese Materialklasse mit ihrem einzigartigen Verhalten und Besonderheiten sind Gegenstand dieser Arbeit. Die erste Beobachtung dieser Art von Nanoröhren wird Radushkevich und Lukyanovich [4] zugeschrieben, die 1952 die Röhren mittels Transmissionselektronenmikroskopie beobachten konnten. Nach der Wiederentdeckung der Nanoröhren 1991 durch Iijima [5] begann deren genauere Erforschung weltweit [6], die bis heute anhält.

Neben einzigartigen mechanischen Eigenschaften [7, 8] besitzen Nanoröhren besondere elektronische Eigenschaften wie z.B. eine für Halbleiter außergewöhnliche hohe Ladungsträgermobilität [9, 10]. Weiterhin ist auch das optische Verhalten der Röhren bemerkenswert und vielfältig. Beispielsweise ermöglichen sie ein schnelles optisches Schalten für die optische Datenübertragung [11], erlauben eine reversible Fluoreszenzlöschung [12], zeigen eine optische Verstärkung [13] und besitzen eine breite, intensive Lichtabsorption [14]. Weiterhin kann durch die Verwendung von Nanoröhren mit unterschiedlichem Durchmesser der Absorptions- und Emissionsbereich der Röhren in einem weiten Bereich angepasst werden [15]. Für optoelektronische Zwecke werden zumeist einwandige Röhren genutzt, deren Herstellung 1993 in zwei voneinander unabhängigen Aufsätzen [16, 17] beschrieben wurde. Seitdem können die nanoskaligen Zylinder aus Kohlenstoff prinzipiell in zahlreichen Anwendungen verwendet werden. Die Beispiele hierfür reichen von Transistoren [18, 19], Kondensatoren [20] und Elektrodenmaterialien [21–23] über Sensoren [24, 25], Photovoltaikzellen [26] und Thermoelektrika [27] bis hin zu Computern [28], die auf Nanoröhrelektronik basieren. Ein weiteres Vorteil von ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren ist, dass Kohlenstoff als Grundmaterial der Röhren billig und in großen Mengen verfügbar ist. Das Interesse an kohlenstoffbasierter Elektronik wurde bereits 2000 durch die Vergabe des Chemienobelpreises „für die Entdeckung und Entwicklung von leitenden Polymeren“ [29] untermauert. Weiterhin kann bei der Synthese sogar auf nachwachsende Rohstoffe zurückgegriffen werden [30, 31].

Trotz der zahlreichen Vorteile gegenüber herkömmlicher siliziumbasierter Halbleitertechnologie und dem damit verbundenen immensen Potential und Forschungsinteresse sind Nanorohrtechnologien noch nicht Standard in der heutigen Gesellschaft. Lediglich vereinzelte Spezialanwendungen wie nanorohrbasierte Kabel sind derzeit auf dem Markt [32]. Die Gründe für die geringe Produktanzahl sind vielfältig und liegen beispielsweise in der Herstellung und Isolierung der Röhren. Außerdem sind die für elektronische Anwendungen benötigten, monochiralen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren teuer und noch nicht in einem industriellen Maßstab in angemessener Reinheit produzierbar [33]. Ein weiteres Problem stellen Schäden an Röhren dar, die durch die Aufreinigung und Entbündelung der Röhren verursacht werden und die Leistungsfähigkeit der Röhren beeinträchtigen [34, 35].

Neben den die Röhrensynthese und Aufreinigung betreffenden Herausforderungen gibt es noch weitere bezüglich ihrer elektronischen Anwendungen. Um gewünschte optoelektronische Eigenschaften zu erreichen, sind ein tiefgreifendes Verständnis des ablaufenden Energietransfers und der Energietransportprozesse in diesen Röhren notwendig. Des Weiteren muss die gezielte Veränderung ihres elektronischen und optischen Verhaltens durch entsprechende Dotierung detaillierter verstanden werden. Vor allem ist in diesem Bereich über das Verhalten der Röhren mit hohen Dotierungsgraden nur sehr wenig bekannt. Aus diesem Grund beschäftigt sich diese Arbeit hier mit den folgenden grundlegenden Fragen und Zielstellungen:

- Welche Reichweite besitzt der Energietransfer (ET) zwischen Nanoröhren?
- Wie hängt der ET von der Orientierung der Röhren zueinander ab?
- Wie beeinflusst der ET die Zerfallsdauern angeregter Zustände?
- Welchen Einfluss hat eine Dotierung auf die Lebensdauern angeregter Zustände?
- Wie verändert eine Dotierung das Spektrum angeregter Nanoröhren?

Zur Klärung dieser Fragen wurden in dieser Arbeit Ultrakurzzeitmessungen im nahinfraroten Spektralbereich an Nanorohrfilmen durchgeführt. Hierbei wurden zum einen gezielte Änderungen der Abstände zwischen den Röhren durchgeführt und zum anderen wurden verschiedene Dotierungsgrade eingestellt.

Mit Hilfe der transienten Absorptionsspektroskopie konnte auf diese Weise der Energietransfer zwischen Nanoröhren in einer Polymermatrix untersucht und genauer verstanden werden. Ebenso wurden das Verhalten von Nanoröhren bei einer redoxchemischen Dotierung analysiert und die Abhängigkeit ihres Verhaltens vom Dotierungsgrad untersucht und erklärt. Um hierbei auch die spektralen Signaturen im nahinfraroten Spektralbereich unter 1.2 eV betrachten zu können, wurde ein transientes Absorptionsspektrometer geplant und aufgebaut. In Abbildung 1.1 sind die Schwerpunkte dieser Arbeit, die in Kapitel 4 - 6 behandelt werden, schematisch dargestellt.

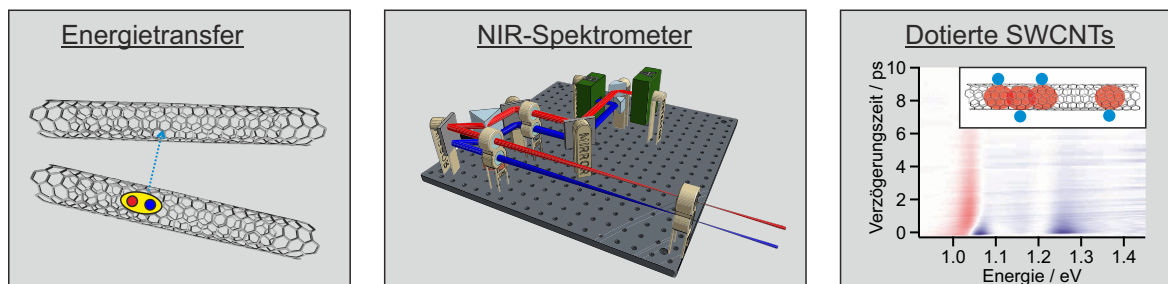


Abbildung 1.1: Thematische Schwerpunkte in dieser Arbeit. Kapitel 4: Untersuchung des Energietransfers zwischen Kohlenstoffnanoröhren in Polymermatrizen. Kapitel 5: Aufbau des Nahinfrarotspektrometers. Kapitel 6: Transiente Absorptionmessungen an dotierten Kohlenstoffnanoröhren.

Gliederung der Arbeit

Kapitel 2 stellt die Grundlagen vor, die für ein Verständnis der Arbeit und der darin gezeigten Experimente benötigt werden. Neben der Beschreibung der Nanoröhren mit Hinblick auf deren strukturelle und photophysikalische Eigenschaften, wird die Thematik der Polarisationsanisotropie behandelt. Im Anschluss daran werden die Grundlagen der Optik aufgezeigt. Die Beschreibung der Messmethode der transienten Absorption beendet schließlich dieses Kapitel.

Kapitel 3 gibt zuerst einen Überblick über die verwendeten Geräte und Materialien. Im Anschluss wird auf die Präparation der Nanorohrfilme sowie deren Dotierung eingegangen. Weiterhin werden die transienten Absorptionsmessungen und deren Auswertung beschrieben.

Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Untersuchungen des Energietransfers von Kohlenstoffnanoröhren in Matrixfilmen. Um die Abstandsabhängigkeit des Energieübertrags detailliert verstehen zu können, werden die Röhrenverteilung im Film durch eine Simulation untersucht und die Ergebnisse mit den experimentellen Messungen der transienten Anisotropie verglichen.

Kapitel 5 stellt das transiente Nahinfrarotspektrometer vor. Hierbei wird zum einen auf die theoretische Beschreibung des Geräts eingegangen. Zum anderen werden der experimentelle Aufbau und die Bedienung des Spektrometers beschrieben. Die Funktionsweise und das Potential des Spektrometers werden anschließend an einer Beispielmessung dargestellt.

Kapitel 6 stellt das Verhalten von Kohlenstoffnanoröhren bei einer fortschreitenden p -Dotierung mit Gold(III)-chlorid vor. Hierbei werden Messungen der linearen und transienten Absorption ausgewertet, um sowohl die spektralen Veränderungen als auch die charakteristischen Zerfallszeiten der auftretenden Signalbeiträge zu bestimmen. Um auch den wenig erforschten Bereich stark dotierter Filme betrachten zu können, wird hierbei im Film gemessen. Das Kapitelende gibt einen Ausblick auf das Themengebiet der Nanoröhren mit modifizierten optoelektronischen Eigenschaften.

Kapitel 7 und **Kapitel 8** fassen die Arbeit in deutscher und englischer Sprache zusammen. Im **Anhang** werden vertiefende Informationen zu den Kapiteln 4 und 5 gegeben.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Konzepte kurz vorgestellt, auf denen die vorliegende Arbeit aufbaut. Hierbei werden zunächst Kohlenstoffnanoröhren und ihre speziellen photophysikalischen Eigenschaften behandelt. Anschließend werden die Grundlagen der Polarisationsanisotropie erläutert, die zentral für das Kapitel 4 ist. Des Weiteren werden die für den Spektrometernaufbau benötigten Grundzüge der Optik kurz beschrieben, bevor das Kapitel mit der Erklärung der Messmethode der transienten Absorption abgeschlossen wird.

2.1 Nanoröhren

Neben den klassischen und natürlich vorkommenden Kohlenstoffallotropen Graphit und Diamant gibt es noch weitere Formen des Kohlenstoffs wie z.B. Graphen und Fullerene [36]. Des Weiteren können sich durch Lichtbogenentladungen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) bilden [5, 16]. Diese können mehrlagig sein (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs)) oder auch lediglich aus einer Kohlenstoffschicht bestehen. Letztere werden als einwandige Kohlenstoffnanoröhren (SWCNTs) bezeichnet. Diese Nanoröhren besitzen spezifische mechanische und photophysikalische Eigenschaften, die nicht nur für die Grundlagenforschung sondern auch für die Entwicklung neuer Materialien und Technologien interessant sind.

2.1.1 SWCNT-Nomenklatur und -Geometrie

Zahlreiche Eigenschaften der SWCNTs einschließlich ihrer Struktur leiten sich von Graphen ab. Führt man ein Gedankenexperiment durch, bei dem man eine einzelne Graphenlage nimmt und diese aufrollt, so erhält man eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre. Das Aufrollen des hexagonalen Graphengitters ist auf zahlreiche Arten möglich und führt zu verschiedenen Röhrentypen und unterschiedlichen Durchmessern. Hierbei wird stets entlang des chiralen Vektors \vec{C}_h aufgerollt. Dieser ist im hexagonalen Graphengitter durch Gleichung 2.1 gegeben [37]. Gemeinsam mit dem Translationsvektor \vec{T} spannt der Aufrollvektor die Einheitszelle der Nanoröhre auf.

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

Mithilfe der Indizes (n, m) werden dabei die verschiedenen Nanorohrgeometrien beschrieben. Der Winkel zwischen den beiden Vektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 beträgt 60° . Durch eine beliebige Aneinanderreihung dieser können verschiedene Nanorohrchiralitäten gebildet werden. In Abbildung 2.1 ist dies für eine (6,5)-SWCNT gezeigt. Mittels Vektoraddition lässt sich die Länge des Aufrollvektors berechnen. Sie entspricht dem Röhrenumfang und kann in den Röhrendurchmesser D_t umgerechnet werden.

$$D_t = \frac{\sqrt{3}a_{CC}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

Der Abstand zwischen zwei Kohlenstoffatomen a_{CC} von 144 pm liefert für die gezeigte Röhre einen Durchmesser von 757 pm. Röhrenlängen im Bereich von einigen hundert Nanometern bis weit darüber [38, 39] führen zu hohen Aspektverhältnissen. Eine weitere zur Charakterisierung der Röhre herangezogene Größe ist der chirale Winkel θ_C , der zwischen den Vektoren \vec{C}_h und \vec{a}_1 vorliegt. Dieser Winkel kann Werte im Bereich $0 \leq |\theta_C| \leq 30^\circ$ annehmen und gibt dadurch den Querschnitt der Röhre wieder. Für (n,n) -SWCNTs wird dieser Winkel maximal und der Querschnitt entspricht der *cis*-Art. Daher werden diese Röhren als Lehnstuhl-Röhren bezeichnet. Den anderen Extremfall bilden die $(n,0)$ -Röhren, die als Zickzack-Röhren bezeichnet werden. Der chirale Winkel beträgt null und der Röhrenquerschnitt entspricht der *trans*-Art. Chirale Nanoröhren wie die $(6,5)$ -SWCNT besitzen einen chiralen Winkel, der dazwischen liegt. Der Querschnitt dieser Röhre wird in Abbildung 2.1 gezeigt und entspricht einer Mischung der in orange markierten *cis*-Art und der in blau eingezeichneten *trans*-Art [40].

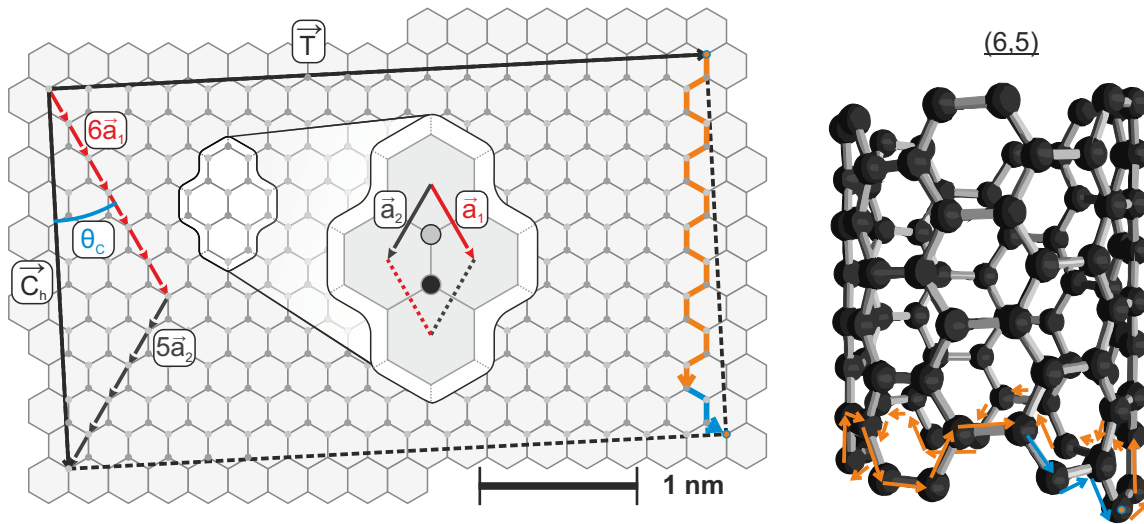


Abbildung 2.1: Die Nomenklatur von Nanoröhren ergibt sich aus den Einheitsvektoren. Dies wird hier anhand der rechts dargestellten $(6,5)$ -SWCNT erläutert. Im hexagonalen Gitter ist die Einheitszelle mit zwei äquivalenten C-Atomen vergrößert dargestellt. Da es sich bei der $(6,5)$ -Röhre um eine chirale Röhre handelt, entspricht der Querschnitt der Röhre einer Mischung aus *trans*- (blau) und *cis*-Art (orange).

2.1.2 Elektronische Eigenschaften

Analog zur Röhrengometrie lassen sich auch die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren von denen des Graphen ableiten. Die aus Abschnitt 2.1.1 bekannten Vektoren $\vec{a}_{1/2}$ spannen die Einheitszelle im Realraum. Durch den Zusammenhang $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$ ergeben sich unter Einbeziehung des Kronecker Deltas δ_{ij} die Vektoren $\vec{b}_{1/2}$. Sie spannen in analoger Weise die Brillouin-Zone im reziproken Raum auf.

Die Schrödingergleichung liefert die Energieeigenwerte $E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ mit dem Hamiltonoperator \hat{H} . Beschränkt man sich auf die π -Elektronen, so kann ein Tight-Binding-Ansatz die Band-

struktur des Graphens sowie die der Nanoröhren liefern. Für Graphen ergibt sich dabei folgende Energieverteilung $E_{g2D}(\vec{k})$ [40]:

$$E_{g2D} = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})} \quad (2.3)$$

$$\text{mit } w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.4)$$

Mit der Wahl der Parameter $\varepsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033 \text{ eV}$ sowie $s = 0.129$ ergibt sich die in Abbildung 2.2a gezeigte Bandstruktur von Graphen. Die Gitterkonstante von Graphen a skaliert die Bandstruktur in der x-y-Ebene. Γ , M , K und K' bezeichnen dabei die Punkte hoher Symmetrie. Nahe den K -Punkten kann die Bandstruktur durch Dirac-Kegel beschrieben werden, wie in Abbildung 2.2b zu sehen ist.

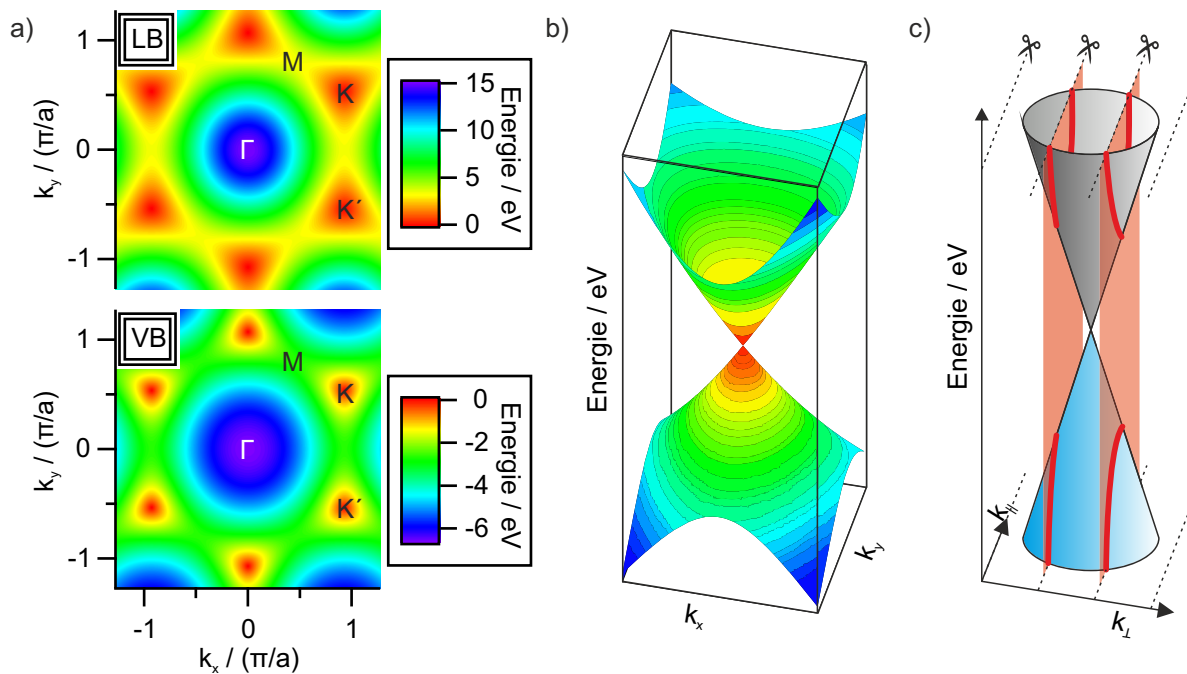


Abbildung 2.2: a) Mittels eines Tight-Binding-Ansatz berechnete Bandstruktur von Graphen. b) In der Nähe der K -Punkte bilden sich Dirac-Kegel aus. c) Beim Übergang von Graphen zu Nanoröhren wird eine Randbedingung eingeführt, die nur bestimmte Werte für k_{\perp} erlaubt.

Das formale Aufrollen der Graphenschicht führt eine Randbedingung ein. Daher sind nur gewisse Werte für k_{\perp} erlaubt, während für k_{\parallel} keine Quantisierung erfolgt. Bildlich entspricht dies dem Schneiden des Dirac-Kegels entlang k_{\parallel} , wie in Abbildung 2.2c dargestellt ist. Da sich die Spitzen der Dirac-Kegel in den K -Punkten berühren, treffen sich auch die Bänder der Nanoröhren hier, falls der Schnitt durch einen dieser Punkte erfolgt. Dies ist immer dann der Fall, wenn für die Deskriptoren (n,m) folgende Beziehung gilt:

$$(n - m) \pmod{3} = 0 \quad (2.5)$$

Es handelt sich dabei um metallische Nanoröhren (mSWCNT). Alle anderen SWCNTs weisen eine Bandlücke auf und sind daher Halbleiter (sSWCNT). Die aus einem Tight-Binding-Ansatz

berechnete Bandstruktur ist in Abbildung 2.3a gezeigt. Die Bandstruktur besteht aus zahlreichen einzelnen Zuständen. Die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall wird als Zustandsdichte (DOS) bezeichnet [41]. Berechnet man die DOS für gezeigte Bandstruktur, so ergibt sich die in Abbildung 2.3b dargestellte Zustandsdichte. Es ergeben sich dabei die für eindimensionale 1D Halbleiter typischen Van-Hove-Singularitäten (VHS) [42]. Zwischen diesen können die in blau eingezeichneten elektronischen Übergänge stattfinden [15].

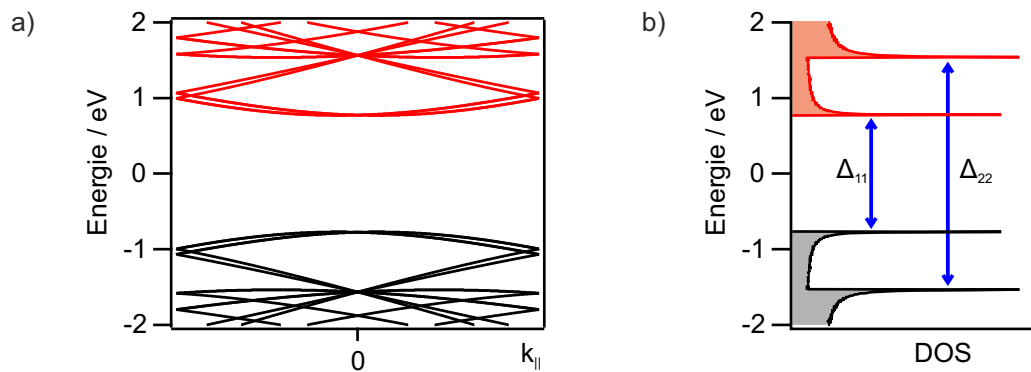


Abbildung 2.3: a) Die Berechnung mit einem Tight-Binding-Ansatz liefert die Bandstruktur der Kohlenstoffnanoröhren. b) In der Zustandsdichte (DOS) bilden sich die für 1D-Systeme typischen Van-Hove-Singularitäten aus. Zwischen Subbändern mit identischen Indizes Δ_{ii} werden elektronische Übergänge erwartet.

2.1.3 Exzitonen in SWCNTs

Die photophysikalischen Eigenschaften von SWCNTs können nicht korrekt mit dem Einteilchenbild des Tight-Binding-Ansatzes erklärt werden, sondern erfordern die Berücksichtigung exzitonischer Zustände [43–45]. Eine Anregung der Übergänge Δ_{ij} zwischen Subbändern mit gleichen Indizes ($i = j$) erfolgt durch Licht, das parallel zur Nanorohrachse polarisiert ist. Für Übergänge mit $\Delta(ij) = 1$ wird eine senkrechte Lichtpolarisation benötigt. Diese Übergänge sind jedoch aufgrund von Depolarisationseffekten nur schwach [46–49]. Mittels Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen können die Zustände der zugehörigen kreuzpolarisierten Exzitonen jedoch erfasst werden [50, 51].

Die niedrige Dimensionalität der Röhren führt zu einer geringeren dielektrischen Abschirmung im Vergleich zu höherdimensionalen Halbleitern [52]. Durch Elektron-Elektron-Abstoßung vergrößert sich die Energie der Bandlücke. Dies wird als Renormalisierung der Bandlücke (BGR) bezeichnet und ist in Abbildung 2.4a dargestellt. Im Vergleich zu mehrdimensionalen Festkörpern steigt beim Übergang zu eindimensionalen Festkörpern auch die Bindungsenergie der gebunden Elektronen-Lochzustände, die als Exzitonen bezeichnet werden. Der Energieanstieg durch die BGR mit steigender Coulombwechselwirkung wird durch die ebenfalls steigende Exzitonenbindungsenergie E_B teilweise kompensiert. Außerdem erfolgt eine Umverteilung von der Oszillatorstärke hin zu den exzitonischen Zuständen [44, 47, 53–55], die in Abbildung 2.4b zu sehen ist. Die Anregungsenergie ist dabei abhängig von der Nanorohrumgebung [56, 57]. Aufgrund der Größe der Exzitonen sind diese dem wasserstoffähnlichen Wannier-Mott-Typ zuzuordnen [58–61]. Die Bindungsenergie für das helle Exziton auf der (6,5)-Röhre beträgt ca. 400 meV [54, 62].

Aufgrund von jeweils zweifacher Entartung des Valenz- und Leitungsbandes sowie der Berücksichtigung des Spins der Elektronen und Löcher, handelt es sich bei den exzitonischen

Zuständen nicht um einzelne Zustände für jeden Δ_{ii} -Übergang. Stattdessen bilden sich vier Singulettzustände und $3 \cdot 4 = 12$ Triplettzustände aus. Jedoch ist nur ein einzelner Singulettzustand optisch aktiv (= hell) [47, 63–68]. Die anderen Zustände sind optisch inaktiv (= dunkel). Ein Überblick über die Zustände zeigt das Energieschema in Abbildung 2.4c. In dieser Arbeit wird der helle Singulettzustand als X_1 bezeichnet, um hervorzuheben, dass es sich dabei um einen exzitonischen Zustand handelt. In der Literatur werden jedoch oft die Benennung als S_1 verwendet, um die Multiplizität zu berücksichtigen und auch die Bezeichnungen E_{11} und $EX1$ sind geläufig [69–71]. Energetisch tiefer als der helle Singulettzustand liegt ein weiterer, jedoch dipolverboteener Singulettzustand sowie Triplettzustände. Energetisch höher liegen zwei exzitonische Singulettzustände, die indirekten Bandlückenübergängen zugeordnet werden und somit aufgrund fehlender Impulserhaltung dunkel sind [47, 72–75]. Für höhere Subbandübergänge Δ_{ii} ergeben sich die höheren exzitonischen Übergänge X_2, X_3 usw. Ab $i = 3$ nimmt die Bindungsstärke der Exzitonen ab [76–78].

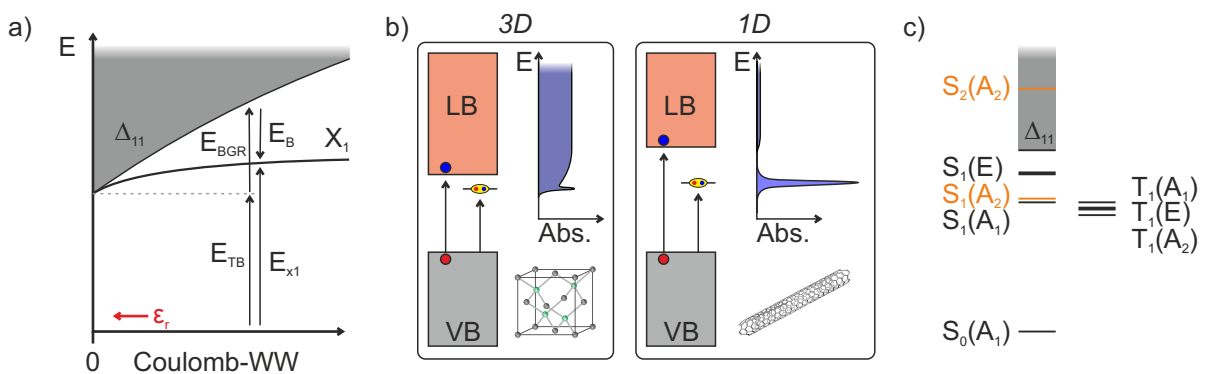


Abbildung 2.4: Exzitonen in SWCNTs gezeichnet nach [44, 47]. a) Beim Übergang von dreidimensionalen hin zu eindimensionalen Halbleitern wird Oszillatorstärke vom freien Elektronen-Loch-Kontinuum hin zu exzitonischen Zuständen verschoben. b) Die aus der Tight-Binding-Rechnung erhaltenen Energien unterschätzen die Bandlücke. Eine Renormalisierung der Bandlücke (BGR) führt mit sinkender elektronischer Abschirmung zu einem Anstieg von Δ_{11} . Da die Exzitonенbindungenergie ebenfalls steigt, fällt der Einfluss auf die Energie des Exzitons geringer aus. c) Schematisches Energiediagramm der exzitonischen Zustände. Angegeben ist jeweils die Multiplizität und die Symmetrie der Zustände. Lediglich die orange markierten Zustände sind optisch aktiv.

2.1.4 Dynamik von Exzitonen

Der optisch aktive Zustand des X_1 -Exzitons kann neben einer direkten Absorption von Licht der entsprechenden Energie auch aus dem höherliegenden exzitonischen Zustand X_2 bevölkert werden. Durch interne Konversion (IC) zerfällt der zweite exzitonische Zustand rasch (Zeitkonstante $\tau \approx 40$ fs) und effizient ($> 90\%$) in den X_1 -Zustand [71, 79, 80]. Die Photolumineszenz (PL) erfolgt auch dabei gemäß der Kasha-Regel aus dem X_1 -Zustand [81]. Abbildung 2.5a zeigt sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum der (6,5)-SWCNTs. Die darin markierten exzitonischen Übergänge dominieren die Spektren. Mit Quanteneffizienzen Φ_{PL} der PL des X_1 -Zerfalls in der Größenordnung von ca. 1% und weniger, ist der Anteil des strahlenden Zerfalls sehr gering und zusätzlich auch von dem die Nanoröhren umgebenden Medium abhängig [63, 80, 82–84]. Die Quanteneffizienz entspricht dabei dem Verhältnis zwischen emittierten N_{PL} und absorbierten N_{Abs} Photonen. Die Berechnung kann aus den Zerfallsraten von

strahlenden k_{rad} und nicht strahlenden k_{nr} Prozessen bzw. aus der strahlenden Lebensdauer τ_{rad} und der PL-Lebensdauer τ_{PL} erfolgen:

$$\Phi_{\text{PL}} = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{Abs}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{rad}} + \sum_i k_{i,\text{nr}}} = \frac{\tau_{\text{PL}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (2.6)$$

Die niedrige Quanteneffizienz entstammt dabei nicht aus einer Kopplung zwischen einem hellem und einem dunklen exzitonischen Zustand [85]. Der nichtstrahlende Zerfall wird stattdessen durch einen Multiphononenzerfall (MPD) bzw. eine phononenunterstützte indirekte Exzitonionisation (PAIEI) beschrieben [86]. Der MPD-Mechanismus ist aufgrund der Emission mehrerer Phononen langsam, während der PAIEI-Mechanismus schneller abläuft. Dieser Prozess erfordert jedoch eine Dotierung. Der Zerfall eines Exzitons geschieht zumeist mit einer Lebensdauer in der Größenordnung von 10–50 ps, während die strahlende Lebensdauer im Nanosekundenbereich liegt [87–91].

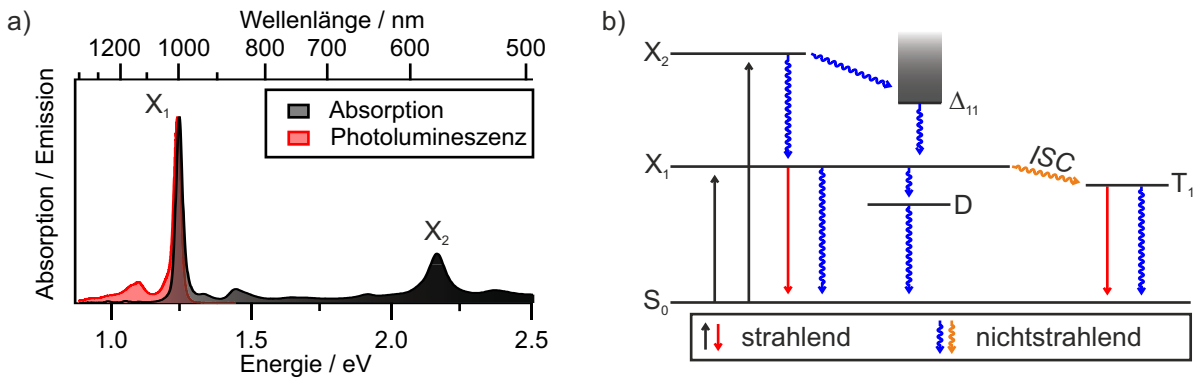


Abbildung 2.5: a) Allgemeines Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von (6,5)-SWCNTs. Eingezeichnet sind die exzitonischen Übergänge X_1 und X_2 . In der Nähe des X_1 -Zustandes finden sich in der PL die bathochrom verschobenen und in der Absorption hypsochrom verschobenen Übergänge, die Phononenseitenbanden zugeordnet werden [92–94]. b) Vereinfachtes Energiediagramm von SWCNTs. Dargestellt sind Zerfallskanäle nach einer Anregung der exzitonischen Zustände X_1 und X_2 . Neben der Relaxation des zweiten Subbandexzitons in den Zustand X_1 ist auch eine Relaxation über das freie Ladungsträgerkontinuum Δ_{11} möglich. Über Interkombination (ISC) können Triplettzustände erreicht werden und zu Phosphoreszenz führen. Neben dem strahlenden Zerfall kann der X_1 -Zustand auch nichtstrahlend oder durch die Beteiligung von Defekten (D) entvölkert werden. Gezeichnet nach [47].

Ein auf der Nanoröhre generiertes Exziton ist jedoch nicht ortsfest. Durch Diffusion entlang der Nanoröhre kann dieses zu einem Defekt oder zu dem Ende der Röhre wandern und nichtstrahlend zerfallen [95]. Das Modell wird als diffusionslimitiertes Kontaktlösch (DLCQ) bezeichnet und bildet die Grundlage für die Beschreibung von Zerfallsdynamiken durch eine gestreckt-exponentielle Funktion (Kohlrausch-Funktion) [34, 95–97]:

$$[A^*](t) = [A_0^*] \cdot e^{-\sqrt{\frac{t}{\tau}}} \quad (2.7)$$

Hierbei berechnet sich die Konzentration $[A^*]$ der angeregten Zustände an einem Zeitpunkt t aus der Konzentration $[A_0^*]$ nach der Anregung sowie der Zerfallsdauer τ . Für die Zerfallsdauer gelten folgende Zusammenhänge:

$$l_d = \sqrt{2D\tau} = d_q\sqrt{\pi} \quad (2.8)$$

Mithilfe der Diffusionskoeffizient D lässt sich auf diese Weise die Diffusionslänge l_d berechnen sowie der Abstand d_q zwischen zwei Löschtzentren. Das vereinfachte Energiediagramm von SWCNTs in Abbildung 2.5b liefert einen Überblick über den Zerfall der exzitonischen Zustände.

2.2 Polarisationsanisotropie

Der Begriff „Anisotropie“ stammt von den griechischen Wörtern für „ungleich“ und „Richtung“ ab und beschreibt die Richtungsabhängigkeit verschiedener Eigenschaften. In Kapitel 4 wird die Polarisationsanisotropie verwendet, um Energietransferprozesse zwischen Kohlenstoffnanoröhren detailliert zu studieren. Daher sollen in diesem Kapitel die zugehörigen theoretischen Grundlagen der Fluoreszenzanisotropie betrachtet werden. Die Basis für diese Diskussion liefert das Lehrbuch von Lakowicz [98]. In dieser Arbeit soll lediglich der Fall von Molekülen in ihrer dreidimensionalen Umgebung präsentiert werden. Messungen der Anisotropie behandeln dabei stets die Orientierungen von Anregungspolarisation und Emissionspolarisation. Die zugehörigen Intensitäten werden mit I_{\perp} für eine Betrachtung von senkrecht zueinander stehenden Anregungs- und Emissionspolarisation beschrieben. Eine parallele Anordnung beider Polarisationen entspricht der Intensität I_{\parallel} .

Der Intensitätsanteil der polarisierten Komponente an der Gesamtintensität I_T wird durch die Anisotropie r in Gleichung 2.9 und 2.10 wiedergegeben. Betrachtet man hierzu eine Anregungspolarisation entlang der z -Achse, dann würde das angeregte Molekül gleich stark in x - und y -Richtung abstrahlen ($I_x = I_y$) und in z -Richtung mit einer höheren Intensität I_z . Dies wird auch als PhotoSelektion bezeichnet.

$$r = \frac{I_z - I_y}{I_x + I_y + I_z} \quad (2.9)$$

$$r = \frac{I_z - I_y}{I_T} \quad (2.10)$$

$$\text{mit } I_T = I_x + I_y + I_z \quad (2.11)$$

Durch eine Einteilung in lediglich parallele ($I_z = I_{\parallel}$) und senkrechte Anteile ($I_x = I_y = I_{\perp}$) kann Gleichung 2.9 in die bekannte Form der Gleichung 2.12 umgewandelt werden.

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{2I_{\perp} + I_{\parallel}} \quad (2.12)$$

Betrachtet man nun ein einzelnes Molekül, ist dessen bekannte Orientierung im Raum notwendig für die korrekte Beschreibung von parallelen und senkrechten Anteilen der Fluoreszenz. Hierbei wird zunächst von einer gleichen Ausrichtung der Übergangsdipolmomente für Absorption und Emission ausgegangen. Da die Dipolstrahlung senkrecht zur Dipolachse erfolgt, kann eine bildliche Beschreibung mit Hilfe von Projektionen dieser Achse auf die Raumachsen erfolgen. Dies ist in Abbildung 2.6a schematisch gezeigt. Die Quadrate der Intensitätsgleichungen (Gleichung 2.13 und 2.14) ergeben sich aus der zugrundeliegenden quadratischen Beziehung zwischen elektrischem Feld und Intensität.

$$I_{\parallel}(\theta, \phi) = \cos^2(\theta) \quad (2.13)$$

$$I_{\perp}(\theta, \phi) = \sin^2(\theta) \sin^2(\phi) \quad (2.14)$$

Der Winkel θ bezeichnet den Polarwinkel und ϕ den Azimutalwinkel. Beide sind ebenfalls in der Abbildung 2.6a sichtbar. Wird im nächsten Schritt nun nicht mehr ein räumlich definierter

molekularer Dipol betrachtet sondern zufällig orientierte Dipole, so müssen gemittelte Winkel verwendet werden. Während der Azimutalwinkel bei Anregung gleichmäßig verteilt wird und zu $\langle \sin^2 \phi \rangle = \frac{1}{2}$ führt, ist dies bei dem Polarwinkel nicht möglich. Als Zwischenschritt seien hierbei Gleichung 2.15 und Gleichung 2.16 zu nennen.

$$I_{\parallel}(\theta) = \cos^2(\theta) \quad (2.15)$$

$$I_{\perp}(\theta) = \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \quad (2.16)$$

Zusammen mit der Umformung $\sin^2 \theta = 1 - \cos^2 \theta$ und der Gleichung 2.12 ergibt sich daraus die folgende Gleichung:

$$r = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2.17)$$

Aus dieser Gleichung (2.17) können nun verschiedene Spezialfälle abgeleitet werden. Im Ensemble ist es zwar nicht möglich, lediglich Strahler eines Winkels anzuregen. Bei der Betrachtung einzelner Moleküle ist dies jedoch möglich [99]. So würde $\theta = 0$ einer kollinearen Ausrichtung von Übergangsdipolmoment mit Anregungspolarisation entsprechen. Das Resultat wäre ein Anisotropiewert von $r = 1$. Ebenso lässt sich für senkrecht zueinander stehender Absorption und Emission ($\theta = 90^\circ$) ein Anisotropiewert von $r = -\frac{1}{2}$ liefern. Allerdings ist es dafür notwendig, dass sich Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment unterscheiden. Für $\theta = 54.7^\circ$ verschwindet die Anisotropie ($r = 0$) komplett. Daher sind Messungen unter diesem sogenannten „magischen Winkel“ interessant, da sie depolarisierende Effekte herausmitteln. Der Winkel entspricht dem Winkel zwischen einer Kante und Raumdiagonalen in einem Würfel (Abbildung 2.6b).

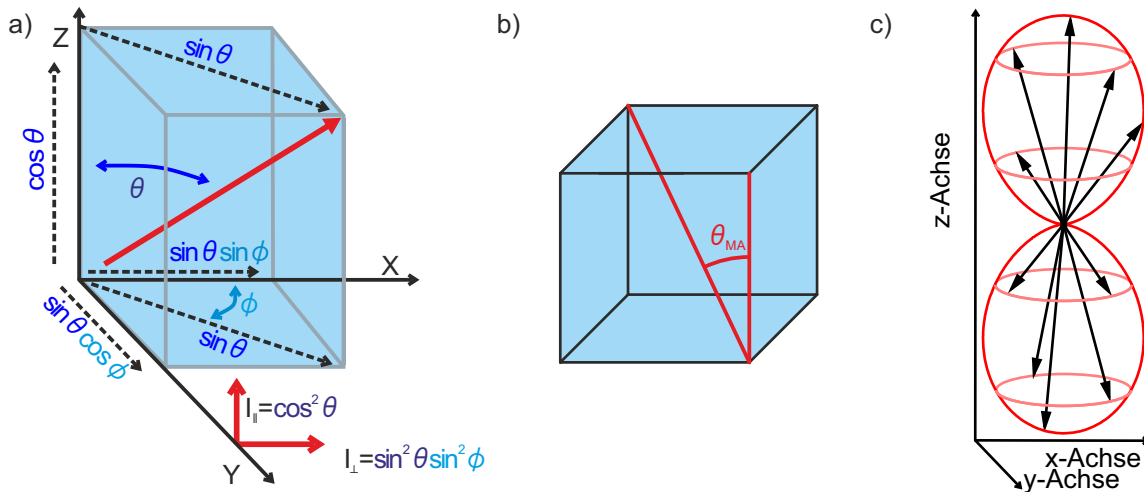


Abbildung 2.6: a) Das Intensitätsverhältnis von paralleler und orthogonaler Polarisation lassen sich aus dem Polarwinkel θ und dem Azimutalwinkel ϕ berechnen. Gezeichnet nach [98]. b) Der magische Winkel entspricht dem Winkel zwischen der Raumdiagonalen und einer Kante eines Würfels. c) Anregungsverteilung bei einer Anisotropie von $r = 0.4$.

In Ensembles wird die Anisotropie durch den Winkel zwischen Absorptions- und Emissionsübergangsdipolmoment β bestimmt. Es ergibt sich mit Gleichung 2.18 eine Anisotropie von $r_0 = 0.4$ für den kollinearen Fall ($\beta = 0$). In Abbildung 2.6c ist die dazugehörige, hantelförmige Anregungsverteilung zu sehen. Wird Licht eingestrahlt, dessen Polarisation parallel zur z-

Achse liegt, so werden ebenfalls parallel zu z-Achse orientierte Dipole bevorzugt angeregt. Mit steigender Verkippung zu z-Achse sinkt die Anregungswahrscheinlichkeit.

$$r_0 = \frac{2}{5} \left(\frac{3\langle \cos^2 \beta \rangle - 1}{2} \right) \quad (2.18)$$

Mit dem Index „0“ der Anisotropie in Gleichung 2.18 soll hierbei verdeutlicht werden, dass es sich um die Anisotropie nach der Anregung handelt. Depolarisierende Effekte wie Energietransfer zwischen einzelnen Molekülen sind hier nicht enthalten und würden r lediglich mit zunehmender Zeit ändern. Für Nanoröhren kann ein Wert von $\beta = 0$ angenommen werden. Die Dipolmomente der zu den Subbandübergängen Δ_{ii} gehörenden exzitonischen Übergänge liegen parallel zu der Nanorohrachse [100].

Eine Änderung der Anisotropie ist gleichbedeutend mit einer Umverteilung der Anregungspolarisationen. Eine derartige Umverteilung kann beispielsweise durch molekulare Rotation geschehen. Für den einfachen Fall sphärischer Moleküle kann dies durch die Perrin-Gleichung in 2.19 beschrieben werden [101]. Sie leitet sich aus der zeitabhängigen Beschreibung des Anisotropiezerfalls in 2.20 ab.

$$\frac{r_0}{r} = 1 + 6D\tau \quad (2.19)$$

$$r(t) = r_0 e^{-6Dt} \quad (2.20)$$

Hier bezeichnet τ die Anregungslebensdauer und D den Rotationsdiffusionskoeffizienten. Geringe Werte von τ und D führen dazu, dass die Rotation keinen Einfluss auf die gemessene Anisotropie hat. Rechnungen ergeben, dass sich eine 500 nm lange Nanoröhre mit ca. 20°ms^{-1} in Wasser dreht [102]. Fluoreszenzlebensdauern auf der Picosekundenzeitskala weisen darauf hin, dass Rotationsprozesse keinen Beitrag bei Anisotropieuntersuchungen an SWCNTs liefern.

2.3 Optik

Für den Spektrometere Aufbau in Kapitel 5 sollen hier die wichtigsten Grundlagen der Optik zusammengefasst werden, die ausführlich in verschiedenen Lehrbüchern [103–107] erläutert sind. Neben der Beschreibung von Grundzügen der Optik sollen auch für den Aufbau des Experiments wichtige Optiken näher beschrieben werden.

2.3.1 Elektromagnetische Strahlung

Licht ist elektromagnetische Strahlung. Es breitet sich wellenförmig aus und ist eine Störung des elektromagnetischen Feldes. Wie in Abbildung 2.7a gezeigt, stehen die Ebenen, in denen das elektrische Feld (E-Feld, \vec{E}) und das magnetische Feld (B-Feld, \vec{B}) schwingen, senkrecht zueinander. Bei Lichtwellen handelt es sich um Transversalwellen im Gegensatz zum Schall, der sich als Longitudinalwelle ausbreitet (Abbildung 2.7b). Dabei schwingt das elektrische Feld senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Mathematisch kann das E-Feld durch die Gleichungen 2.21 und 2.22 beschrieben werden. In Abbildung 2.7c ist die Beschreibung in Form einer zweidimensionalen Karte gezeigt. Schnitte geben die Beschreibung der Welle bei konstanten Zeitpunkten ($t = \text{const.}$) bzw. an konstanten Orten ($\vec{z} = \text{const.}$) wieder.

$$\vec{E}(t, \vec{z}) = \vec{E}_0 \cdot \cos(\omega t - k\vec{z} + \varphi) \quad (2.21)$$

$$\vec{E}(t, \vec{z}) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - k\vec{z} + \varphi)} \quad (2.22)$$

Gleichung 2.22 entspricht der komplexen Schreibweise durch Verwendung der eulerschen Formel. Charakterisiert wird die Lichtwelle dabei durch die maximale Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E}_0 , die Kreisfrequenz ω sowie der Wellenzahl k . Die Kreisfrequenz kann als Frequenz $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ angegeben werden. Aus der Wellenzahl erhält man die Wellenlänge λ durch $\lambda = \frac{2\pi}{k}$. Mit dem Phasenwinkel φ lassen sich zeitliche und räumliche Verschiebungen der Welle beschreiben. Die Wellenlänge und die Frequenz sind nicht unabhängig voneinander, sondern über die Beziehung $\nu = \frac{c}{\lambda}$ verknüpft. Dabei bezieht sich die Lichtgeschwindigkeit c auf das Medium, in dem sich die Welle ausbreitet. Bei einem Wechsel des Mediums ändert sich auch die Wellenlänge der Lichtwelle.

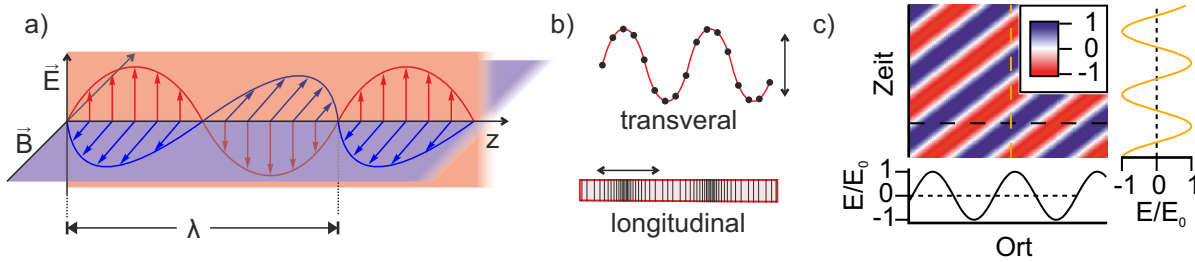


Abbildung 2.7: a) Elektromagnetische Strahlung besteht aus dem elektrischen Feld \vec{E} (rot) und dem magnetischen Feld \vec{B} (blau). Die Schwingungsebenen beider Wellen stehen senkrecht zueinander. Eingezeichnet ist die Wellenlänge λ . b) Bei Transversalwellen liegt die Schwingung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung; bei Longitudinalwellen liegt sie in der Ausbreitungsrichtung. c) 2D-Karte zur Veranschaulichung der Gleichung 2.21. Das elektrische Feld schwingt zwischen $\pm E_0$. Schnitte zeigen die Beschreibung bei einem konstanten Zeitpunkt (schwarz) bzw. Ort (gelb).

Im Vakuum breitet sich eine Lichtwelle mit einer Geschwindigkeit $c_0 = 299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$ aus. In der Tabelle 2.1 sind Beispiele für Strecken angegeben, die Licht in einer bestimmten Zeit zurücklegt. Mit Hinblick auf die Ultrakurzzeitspektroskopie, zeigt sich hierbei das trotz der hohen Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht Laserimpulse eine sehr geringe räumliche Länge haben können. Die verwendeten Laserimpulse mit einer Impulsdauer von einigen Femtosekunden, besitzen eine Länge in der Größenordnung von einigen Mikrometern.

Tabelle 2.1: Ausbreitung von Licht.

| Strecke | 299 792 km | 300 km | 300 m | 300 mm | 300 μm | 300 nm |
|---------|------------|--------------------|-----------------|---------|-------------------|--------|
| Zeit | 1 s | 1 ms | 1 μs | 1 ns | 1 ps | 1 fs |
| Strecke | 1000 km | 1 km | 1 m | 1 mm | 1 μm | |
| Zeit | 3.34 ms | 3.34 μs | 3.34 ns | 3.34 ps | 3.34 fs | |

2.3.2 Polarisation

Da es sich bei Licht um Transversalwellen handelt, spannt die Richtung, in der das elektrische Feld oszilliert, gemeinsam mit der Ausbreitungsrichtung z eine Ebene auf. Diese wird als Polarisations Ebene bezeichnet und kann in zwei orthogonal aufeinander stehende Wellen $\vec{E}_x(z, t)$ und $\vec{E}_y(z, t)$ zerlegt werden. Diese lassen sich durch Gleichung 2.21 beschreiben, können jedoch verschiedene Phasenwinkel aufweisen. Unterscheiden sich die Phasenwinkel um ein geradzahliges Vielfaches von π , ist das Licht linear polarisiert (\mathcal{P}), wie in Abbildung 2.8a gezeigt ist. Für andere Unterschiede der Phasenwinkel ist das Licht zirkular (\mathcal{R}/\mathcal{L}) bzw. elliptisch (\mathcal{E}) polarisiert. Zirkular polarisiertes Licht entspricht dabei dem Spezialfall, dass die maximalen Amplituden beider orthogonalen Felder gleich sind ($E_{0,x} = E_{0,y}$) und die Maxima um $\frac{\pi}{2}$ zueinander verschoben sind. Ist die y-Komponente um $\Delta\varphi = -\frac{\pi}{2} + 2m\pi$ versetzt (m ganzzahlige

positive oder negative Zahl), so handelt es sich um rechtszirkular polarisiertes Licht (\mathcal{R}), wie in Abbildung 2.8b dargestellt ist. Entlang der Ausbreitungsrichtung zirkulieren \vec{E} und \vec{B} im Uhrzeigersinn. Linkszirkular polarisiertes Licht (\mathcal{L}) wird für $\Delta\varphi = +\frac{\pi}{2} + 2m\pi$ erhalten. Linear und elliptisch polarisiertes Licht können durch Superpositionen von \mathcal{R} und \mathcal{L} beschrieben werden.

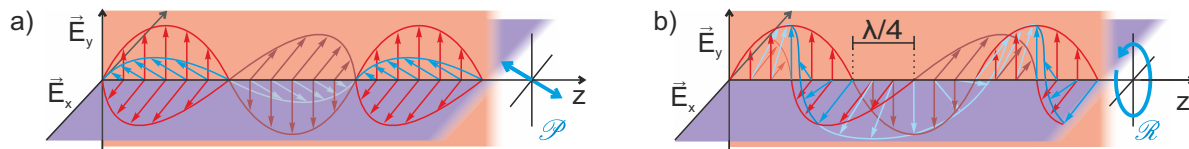


Abbildung 2.8: a) Linear (\mathcal{P}) und b) rechtszirkular (\mathcal{R}) polarisiertes Licht kann durch zwei senkrecht aufeinander stehende Komponenten \vec{E}_x und \vec{E}_y beschrieben werden.

2.3.3 Lichtbrechung

Die Ausbreitung von Licht kann durch sphärische Wellen beschrieben werden. Jeder Punkt auf der Wellenfront der Lichtwelle dient als Ausgangspunkt einer neuen Elementarwelle. Diese als Huygens'sches Prinzip bekannte Tatsache hilft, die Lichtbrechung zu verstehen. Eine Wellenfront bezeichnet dabei eine Ebene mit konstanter Phase φ . Die Lichtbrechung behandelt den Übergang eines Lichtstrahls von einem Medium in ein anderes. Verschiedene Medien besitzen unterschiedliche Brechungsindizes. Der Brechungsindex eines Mediums n_{Medium} beschreibt, um wie viel geringer die Lichtgeschwindigkeit c_{Medium} darin im Vergleich zur Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 ist:

$$n_{\text{Medium}} = \frac{c_0}{c_{\text{Medium}}} \quad (2.23)$$

Trifft der Lichtstrahl unter einem Einfallswinkel $\theta_i \neq 0$ auf ein anderes Medium, so erreichen auch die einzelnen Wellenfronten die Grenzfläche zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Wie in Abbildung 2.9a gezeigt wird, sind die einzelnen Wellen des Strahls an der Wellenfront phasengleich. Durch die veränderte Lichtgeschwindigkeit c_2 bewegen sich die Wellenfronten unterschiedlich schnell. Deren Abstände im Medium werden gestreckt ($n_2 < n_1$) oder gestaucht ($n_2 > n_1$). An der Grenzfläche ist die Wellenfront geknickt. Hierdurch wird die Richtung des Lichtstrahls gemäß Gleichung 2.24 abgelenkt. Abbildung 2.9b zeigt dies anhand des Übergangs des Lichtstrahls in ein optisch dichteres Medium ($n_2 > n_1$). Hierbei kann die Lichtbrechung durch das Snellius'sche Brechungsgesetz beschrieben werden:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.24)$$

Der Einfallswinkel θ_1 sowie der Ausfallswinkel θ_2 sind dabei die Winkel zwischen den Strahlen und dem Lot der Grenzfläche. Sie entsprechen auch den Winkeln, die von den Wellenfronten mit der Grenzfläche eingenommen werden.

Alternativ lässt sich das Brechungsgesetz auch über das Prinzip von Fermat ermitteln. Dieses besagt, dass Licht den kürzesten Weg nimmt. Zwischen zwei Punkten in unterschiedlichen Medien ist dies der Weg, der durch das Snellius'sche Brechungsgesetz gegeben ist.

Bei einem Übergang von einem optisch dichten Medium in ein optisch dünneres wird das Licht vom Lot der Grenzfläche weggebrochen und rechnerisch kann θ_2 größer als 90° werden. Aus diesem Grund tritt ab einem bestimmten Winkel Totalreflexion auf und der Lichtstrahl tritt

nicht mehr in das zweite Medium ein. Dieser Winkel wird als kritischer Winkel ε_g bezeichnet und ist folgendermaßen gegeben:

$$\varepsilon_g = \arcsin \frac{n_2}{n_1} \quad \text{mit} \quad n_2 < n_1 \quad (2.25)$$

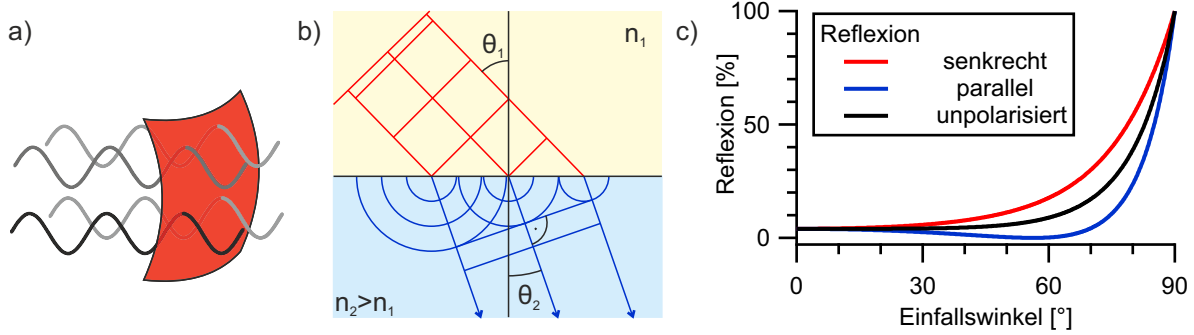


Abbildung 2.9: a) Wellenfront einer Welle als Ebene mit einer konstanten Phase. b) Lichtbrechung beim Übergang in ein optisch dichteres Medium. Gezeichnet nach [107]. c) Winkelabhängige Reflexion am Übergang von Luft ($n_1 = 1$) in Glas ($n_2 = 1.5$). Unter dem Brewsterwinkel $\theta_1 = \theta_B = 56.3^\circ$ ist $R_{\parallel} = 0$.

2.3.4 Reflexion

Die Reflexion und Transmission von Licht findet nicht unabhängig voneinander statt. Während ein Teil des Lichtes reflektiert wird, wird ein anderer Teil transmittiert. Das Reflexions- $R_{\parallel/\perp}$ und Transmissionsvermögen $T_{\parallel/\perp}$ bei der entsprechenden Polarisation ist hierbei durch die Fresnel'schen Formeln gegeben. Zusammen mit den Definitionen der Reflexions- $r_{\parallel/\perp}$ und Transmissionskoeffizienten $t_{\parallel/\perp}$ sind diese in den Gleichungen 2.26 bis 2.29 gezeigt. Die Verwendung der Koeffizienten r_{\parallel} und t_{\parallel} liefert dabei die Reflexionsgrade, die bei einer parallel zur Einfallsebene des Lichts orientierten Polarisation auftreten. Bei senkrecht dazu liegenden Polarisationen erfolgt die Berechnung über r_{\perp} und t_{\perp} .

$$R_{\parallel/\perp} = r_{\parallel/\perp}^2 \quad (2.26)$$

$$T_{\parallel/\perp} = t_{\parallel/\perp}^2 \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1} \quad (2.27)$$

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad r_{\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.28)$$

$$t_{\parallel} = \frac{2n_2 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2}, \quad t_{\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \quad (2.29)$$

Es gilt dabei $R + T = 1$. Die Winkelabhängigkeit der Reflexion ist in Abbildung 2.9c gezeigt. Diese skizziert den Übergang des Lichtstrahls aus Luft ($n_1 = 1$) in Glas ($n_2 = 1.5$). Der Fall von unpolarisiertem Licht entspricht dem arithmetischen Mittel von senkrechter und paralleler Polarisation. Bei einem Einfallswinkel von 56.3° hat die Reflexion der parallelen Komponente R_{\parallel} ein Minimum mit $R = 0$. Dieser Winkel ist abhängig vom Brechungsindex und wird als Brewsterwinkel θ_B bezeichnet, der aus Gleichung 2.30 erhalten werden kann. Das gesamte Licht, das unter diesem Winkel reflektiert wird, ist senkrecht polarisiert.

$$\theta_B = \arctan \frac{n_2}{n_1} \quad (2.30)$$

2.3.5 Brechungsindex

Der bereits in Gleichung 2.23 beschriebene Brechungsindex ist eine Materialeigenschaft, die genutzt wird, um verschiedene Substanzen zu identifizieren. Hierzu werden Refraktometer verwendet, die den Brechungsindex messen. Da dieser jedoch wellenlängenabhängig ist, werden oft Amici'sche Prismen verwendet, um eine Spektralfarbe zu selektieren [108]. Durch die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex werden bei der Lichtbrechung verschiedene Lichtfarben unterschiedlich stark gebrochen. Die unterschiedliche Lichtbrechung wird in Prismen ausgenutzt. Die entsprechende Wellenlängenabhängigkeit kann durch die empirische Sellmeier-Gleichung 2.31 beschrieben werden [109, 110].

$$n^2 - 1 = + \frac{K_1 \lambda^2}{\lambda^2 - L_1} + \frac{K_2 \lambda^2}{\lambda^2 - L_2} + \frac{K_3 \lambda^2}{\lambda^2 - L_3} \quad (2.31)$$

$$= \sum_{i=1}^3 \frac{K_i \lambda^2}{\lambda^2 - L_i} \quad (2.32)$$

Hier sind K_i und L_i Parameter, die aus durch einer Anpassung von Gleichung 2.31 an Messdaten ermittelt werden. Die Parameter K_i sind einheitslos, während L_i die Einheit einer Fläche besitzt (μm^2).

Der Brechungsindex hat eine weiterreichende Aussagekraft, die im Folgenden dargelegt werden soll. Bei der Wechselwirkung einer Lichtwelle mit einem Medium führt dies zu einer gedämpften Schwingung der Elektronen:

$$m_e \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + b \frac{dx(t)}{dt} + kx(t) = -eE(t) \quad (2.33)$$

Hierbei bezeichnet r_0 den Ort des Atoms, dessen Elektronen um $x(t)$ ausgelenkt werden. Der zweite Term mit $b = 2\gamma m_e$ beschreibt die Dämpfung. Hierbei entspricht m_e der Elektronenmasse, γ ist die Dämpfungskonstante und k ist die Federkonstante, die über $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}}$ zur Eigenfrequenz ω_0 führt. Das elektrische Feld der Lichtwelle $E(r_0, t)$ kann als komplexe Funktion beschrieben werden, wie in Gleichung 2.34 ersichtlich ist. Dabei ist die Kreisfrequenz durch $\omega = 2\pi\nu$ gegeben.

$$E(r_0, t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.34)$$

Ein Lösungsansatz von Gleichung 2.33 mit $x = x_0 e^{i\omega t}$ führt zu folgendem Ausdruck:

$$x_0 = \frac{eE_0}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (2.35)$$

Durch Einsetzen in den Lösungsansatz sowie Multiplikation mit der Elementarladung wird das entstehende, induzierte Dipolmoment $p_{\text{el}} = e \cdot x(t)$ beschrieben. Für eine makroskopische Betrachtung muss noch die Anzahl der Oszillatoren pro Volumeneinheit N berücksichtigt werden. Für die entsprechende Polarisation P gilt:

$$P = N e x_0 e^{i\omega t} \quad (2.36)$$

Die Polarisierbarkeit ist über die Gleichungen 2.37 und 2.38 mit dem Brechungsindex n verknüpft. Für Stoffe, die nicht ferromagnetisch sind, ist die Permeabilitätszahl $\mu = 1$. Der

Brechungsindex selbst berechnet sich aus der Wurzel der relativen Dielektrizitätskonstante ε . Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums entspricht ε_0 .

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E \quad (2.37)$$

$$n = \sqrt{\varepsilon\mu} \quad (2.38)$$

Aus den Gleichungen 2.36 bis 2.38 kann eine komplexe Schreibweise des Brechungsindex erfolgen, die in Gleichung 2.39 dargestellt ist. Diese Gleichung zerlegt den Brechungsindex $n(\omega)$ in einen realen Teil n' und imaginären Teil κ . Bei den Gleichung 2.40 und 2.41 handelt es sich um Näherungen für $n' \approx 1$ und $\kappa \ll 1$.

$$n(\omega) = n'(\omega) - i\kappa(\omega) \quad (2.39)$$

$$n'(\omega) \approx 1 + \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m_e} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.40)$$

$$\kappa(\omega) \approx \frac{Ne^2}{2\varepsilon_0 m_e} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.41)$$

Während der Realteil der Gleichung 2.39 die Lichtdispersion beschreibt, geben die Maxima des imaginären Teils die Resonanzfrequenzen des Mediums an. Hier wird Energie der Welle an das Medium übertragen; Licht wird absorbiert. Für die meisten transparenten Medien liegen die Resonanzfrequenzen elektronischer Übergänge energetisch oberhalb des sichtbaren Spektralbereichs (VIS). Daher steigt der Brechungsindex gewöhnlich mit der Energie an. Allerdings ändert sich dies für Frequenzen, die nahe der Resonanzfrequenz ω_0 liegen. Daher werden sie auch als Bereiche anormaler Dispersion bezeichnet. In Abbildung 2.10 ist der allgemeine Verlauf von Real- und Imaginärteil nach Gleichung 2.39 bis 2.41 gezeichnet. Der eingezeichnete Pfeil symbolisiert die Lage des sichtbaren Spektralbereichs.

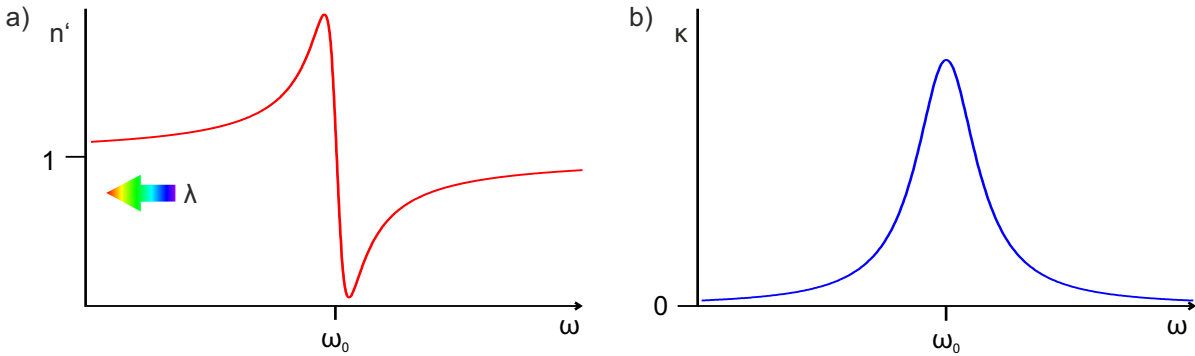


Abbildung 2.10: a) Der Realteil und b) der Imaginärteil des komplexen Brechungsindex $n(\omega) = n'(\omega) - i\kappa(\omega)$. Die elektronischen Resonanzen ω_0 liegen für transparente Materialien meist energetisch höher als der sichtbare Spektralbereich (Pfeil).

Wie bereits erwähnt, bleibt die Frequenz der Lichtwelle unabhängig vom Medium konstant. Für die Kreisfrequenz des Lichts im Medium gilt $\omega_{\text{Medium}} = \omega$. Da sich jedoch die Wellenlänge beim Eintritt in das Medium ändert, verändert sich auch die Wellenzahl zu $k_{\text{Medium}} = k_0 \cdot n$. Hierbei wird die Vakuumwellenzahl k_0 benötigt, die bei einem Brechungsindex von $n = 1$ vorliegt. Ein Einsetzen von Gleichung 2.39 in Gleichung 2.22 ergibt mit $i^2 = -1$ Gleichung 2.42, die das Verhalten der Welle in diesem Medium beschreibt:

$$\vec{E}(t, z) = E_0 \cdot e^{-k_0 \kappa z} \cdot e^{i(\omega t - n' k_0 z)} \quad (2.42)$$

2.3.6 Absorption

Gleichung 2.42 zeigt, dass der Term $e^{-k_o \kappa z}$ die Abnahme von \vec{E} und damit die Absorption des einfallenden Lichtes beschreibt. Anstelle eine Abnahme des Feldes zu beschreiben, ist es besser, die Abnahme der ursprünglichen Intensität I_0 darzustellen. Nach dem Durchgang durch ein Medium der Dicke z sinkt die Intensität auf $I(z)$ ab. Mit $I \propto E_0^2$ und dem Absorptionskoeffizienten $\alpha = 2k\kappa = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$ ergibt sich das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz in Gleichung 2.43:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (2.43)$$

Eine übliche Beschreibung ist eine dekadische logarithmische Darstellung [111], die auch in dieser Arbeit genutzt wird:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_\lambda [C] z} \quad (2.44)$$

$$OD = -\varepsilon_\lambda [C] z = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2.45)$$

Dabei wird die optische Dichte OD aus dem molaren, dekadischen Absorptionskoeffizienten ε_λ , der Konzentration $[C]$ sowie der Weglänge berechnet. Bei hohen Konzentrationen überschätzt Gleichung 2.45 die optische Dichte, da deren Verhalten sublinear abweicht [112]. Für hohe Anregungsleistungen können Übergänge gesättigt werden. Unter diesen Umständen weicht die gemessene Absorption ebenfalls vom Lambert-Beer Absorptionsgesetz ab [106].

2.3.7 Ausbreitung von Strahlung

Für die Beschreibung von optische Aufbauten bietet sich das geometrisch-optische Abbildungsmodell an. Um den Wellencharakter von Licht zu berücksichtigen und Laserstrahlung exakter zu beschreiben, wird zumeist das Modell der gaußschen Strahlen genutzt. Basierend auf verschiedenen Lehrbüchern [104, 105, 107, 113–115] sollen hier kurz die Grundlagen beider Modelle beschrieben werden.

Geometrische Optik Das Abbildungsmodell der geometrischen Optik ermöglicht eine Konstruktion des Strahlengangs bei dem Durchgang durch eine Linse anhand von drei einzelnen Strahlen, die als Parallelstrahl, Hauptstrahl und Brennpunktstrahl bezeichnet werden. Weiterhin ist es notwendig, die Brennweite f bzw. die Lage des Brennpunktes F zu kennen. In Abbildung 2.11a ist zu erkennen, dass der Parallelstrahl (rot) parallel zur optischen Achse verläuft und von der Linse so gebrochen wird, dass er durch den bildseitigen Brennpunkt F' verläuft. Die Linse wird dabei als so dünn angenommen, dass ihre Dicke den Strahlengang nicht beeinflusst. Der Brennpunktstrahl (blau) verläuft durch den objektseitigen Brennpunkt und wird von der Linse zu einem Parallelstrahl umgewandelt. Der Hauptstrahl (schwarz) passiert die Linse ohne Ablenkung. Alle drei Strahlen starte in selben Punkt des Objektes in der Objekthöhe G und der Objektweite g . In der Bildweite b treffen alle drei Strahlen in der Bildhöhe B wieder zusammen. Hierbei gilt:

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{g} + \frac{1}{b} \quad (2.46)$$

$$m = \frac{B}{G} = \frac{b}{g} \quad (2.47)$$

Der Abbildungsmaßstab m gibt an, ob das Objekt vergrößert oder verkleinert wird.

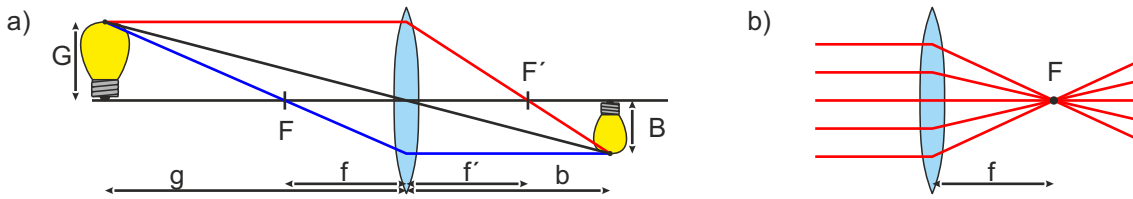


Abbildung 2.11: a) Abbildungsmodell der geometrischen Optik. Die Konstruktion des Bildes erfolgt mit dem Parallelstrahl (rot), dem Brennpunktstrahl (blau) sowie dem Hauptstrahl (schwarz). Gezeichnet nach [107, 115]. b) Fokussierung eines kollimierten Laserstrahls in den Brennpunkt F .

Für die Betrachtung von Laseraufbauten reicht oftmals die vereinfachte Darstellung in Abbildung 2.11b aus, um die Strahleigenschaften zu beschreiben. Zumeist werden kollimierte Laserstrahlen mit Linsen in den Brennpunkt fokussiert. Dahinter divergieren die Strahlen. Diese Darstellung wird jedoch nur der entfernten Betrachtung gerecht. Betrachtet man den Brennpunkt näher, würde die geometrische Optik zu einem Fokus ohne Ausdehnung führen. Zur korrekten Beschreibung eignet sich die Betrachtung mittels der gaußschen Optik besser.

Gaußsche Optik Bei der gaußschen Optik wird der Strahlung ein gaußförmiges Intensitätsprofil zugrunde gelegt. Die bei der Verwendung von Laserstrahlung zumeist genutzte Transversalmode TEM_{00} lässt sich gut hierdurch beschreiben. Im Fokus wird die Strahltaile ω_0 als der Radius beschrieben, an dem das elektrische Feld von seiner maximalen Amplitude E_0 auf $\frac{E_0}{e}$ abgefallen ist. Die Intensität ist an diesem Abstand bereits auf $\frac{1}{e^2}$ des Wertes auf der optischen Achse abgefallen. In Abbildung 2.12a ist die Ausbreitung eines gaußschen Strahls entlang der optischen Achse z gezeichnet.

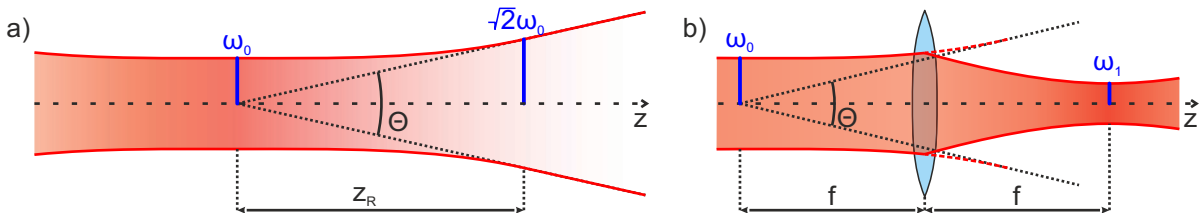


Abbildung 2.12: a) Abbildungsmodell der gaußschen Optik. Eingezeichnet sind die Strahltaile ω_0 sowie der Rayleigh-Bereich z_R . Gezeichnet nach [115]. b) Fokussierung eines gaußschen Strahls. Gezeichnet nach [114].

Dabei ist zu erkennen, dass dieser divergent ist. Die Strahltaile $\omega(z)$ lässt sich mittels Gleichung 2.48 beschreiben. Dabei hängt sie von der Wellenlänge λ des Lichtstrahls ab.

$$\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0} \right)^2} \quad (2.48)$$

Für große Abstände ergibt sich die Divergenz des Strahls aus dem Vollwertswinkel θ . Für kürzerer Abstände kann sie durch die Länge des Rayleigh-Bereiches z_R beschrieben werden. Dieser gibt die Strecke an, die der Strahl benötigt, um seinen Querschnitt zu verdoppeln. Die

Strahltaile vergrößert sich dabei um einen Faktor von $\sqrt{2}$. Die Gleichungen 2.49 und 2.50 geben die Formeln zur Bestimmung von θ und z_R wieder.

$$\theta = \frac{2\lambda}{\pi\omega_0} \quad (2.49)$$

$$z_R = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda} \quad (2.50)$$

Hierbei führt eine große Strahltaile bzw. eine kleine Wellenlänge zu wenig divergenter Strahlung. *Vice versa* führen geringe Werte von ω_0 und langwellige Lichtstrahlen zu einer hohen Strahldivergenz. Die Fokussierung eines gaußschen Strahls, wie sie in Abbildung 2.12b gezeichnet ist, liefert keinen ausdehnungslosen Fokuspunkt. Stattdessen ergibt sich im Fokus eine Strahltaile ω_1 die von der Brennweite f abhängt:

$$\omega_1 = \frac{f\lambda}{\pi\omega_0} \quad (2.51)$$

Je größer der Laserstrahl vor der Linse und je geringer die Brennweite der Linse ist, desto kleiner wird der Fokus. Ein typischer Laserstrahl mit einer Energie von 1.55 eV (800 nm), sowie einer Strahltaile von $\omega_0 = 1$ mm besitzt einen Rayleigh-Bereich mit einer Länge von 3.93 m. Würde man diese Strahlung analog zu Abbildung 2.12b fokussieren, würde eine Linse mit einer Brennweite von $f = 50$ mm zu einer Strahltaile im Fokus von $\omega_1 = 12.7$ μ m führen.

2.3.8 Spektrometer und Optiken

Der Aufbau eines Spektrometers und seine Anwendung im Bereich von Nanoröhren sind Schwerpunkte dieser Arbeit. Aus diesem Grund werden hier die wesentlichen Grundzüge des Spektrometers und seiner wichtigsten optischen Elemente präsentiert und näher erläutert. Grundlage hierfür bilden die Lehrbücher [103, 116]. Für einen detaillierteren Einblick sei auch auf diese Bücher verwiesen.

Spektrometer Multifrequentes Licht muss in seine spektralen Anteile aufgespalten werden, um diese Anteile getrennt untersuchen zu können. In Spektrometern werden hierzu meist Prismen oder Gitter verwendet. In Abbildung 2.13 ist der prinzipielle Aufbau eines Spektrometers dargestellt. Das Licht tritt durch den Eingangsspalt in das Spektrometer ein, wird kollimiert und spektral aufgespalten. Neben Linsen werden auch Hohlspiegel verwendet, um das Licht im Spektrometer zu kollimieren. Mithilfe von asphärischen Korrekturplatten kann ein dabei auftretender Astigmatismus korrigiert werden. Die Aufbauten werden als Czerny-Turner- bzw. Schmidt-Czerny-Turner-Spektrometer bezeichnet [117, 118]. Bei der Aufspaltung des Lichtes werden die Wellenlängen in unterschiedlichen Winkeln abgelenkt. Die Stärke der Ablenkung wird dabei durch die Winkeldispersion $\frac{d\theta}{d\lambda}$ beschrieben. Zwei Wellenlängen, die sich um $\Delta\lambda$ unterscheiden, treffen im Abstand Δx auf die Fokusebene auf. Dieser Abstand kann mit Hilfe der Gleichung 2.52 berechnet werden. [105].

$$\Delta x = f \frac{d\theta}{d\lambda} \Delta\lambda = \frac{dx}{d\lambda} \Delta\lambda \quad (2.52)$$

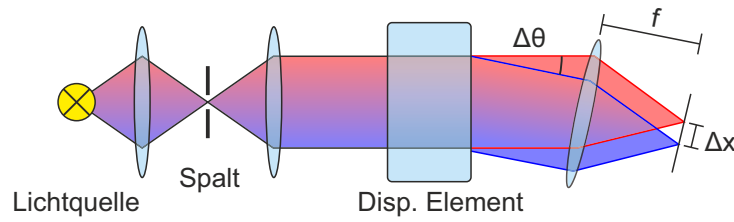


Abbildung 2.13: Prinzip eines Spektrometers. Nach der Einkopplung wird der Lichtstrahl kollimiert und durch ein dispersives Element spektral aufgespalten. Die einzelnen Spektralkomponenten laufen mit unterschiedlichen Winkeln auseinander. Nach der Fokussierung liegen die Fokuspunkte spektral getrennt vor. Gezeichnet nach [116].

Befindet sich in der Fokusebene ein Ausgangsspalt, so handelt es sich bei dem Aufbau um einen Monochromator. Durch die Breite des Ausgangsspalts wird ein Spektralbereich $\Delta\lambda$ selektiert und auf einen Detektor geleitet. Neben thermischen Detektoren, die Licht durch eine bei Strahlungsabsorption auftretenden Wärmeänderung registrieren, gibt es auch direkte Photodetektoren. Diese benutzen den äußeren Photoeffekt (Emission von Elektronen bei Strahlung), den inneren Photoeffekt (Änderung der Leitfähigkeit) oder den photovoltaischen Effekt (Erzeugung einer Spannung bei Lichteinfall). Im Gegensatz zu Monochromatoren wird in Spektrometern ein breiteres Spektrum detektiert anstatt nur einer einzelnen Wellenlänge. Hierzu wird in der Fokusebene ein Array aus Photodioden oder ein ladungsgekoppeltes Bauteil (CCD) verwendet [119]. In dem resultierenden Spektrum können zwei unterschiedliche Wellenlängen im Abstand von $\Delta\lambda$ dann noch getrennt aufgelöst werden, falls folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\Delta\lambda \geq \frac{3f\lambda}{a} \frac{d\lambda}{dx} \quad (2.53)$$

Hierbei wird von einem Spektrometer ausgegangen, bei dem beide Linsen (bzw. Hohlspiegel) die gleiche Brennweite f besitzen. Die Breite der Apertur a wird durch eine Blende im Spektrometer festgelegt. Dies kann einer Linsenfassung o.ä. entsprechen. In Gleichung 2.53 wird hierbei von der kleinstmöglichen Spaltgröße ausgegangen. Wird die Spaltgröße erhöht, steigt auch der Wert von $\Delta\lambda$ an. Ist im Gegensatz die Spaltbreite geringer als $\frac{2\lambda f}{a}$, würden zu starke Beugungen am Spalt auftreten. Weiterhin ist zu beachten, dass bei geringen Spaltgrößen weniger Licht in das Spektrometer eintritt. Für das Auflösungsvermögen $\frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ gilt zusätzlich:

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{a}{3} \frac{d\theta}{d\lambda} \quad (2.54)$$

Dispersionsprismen Ein Dispersionsprisma wird benutzt, um Licht in seine Spektralkomponenten zu zerlegen. Das Licht durchläuft das Prisma und wird dabei zweimal gebrochen, wie in Abbildung 2.14a gezeigt ist. Das Prisma wird dabei durch seinen Scheitelwinkel γ sowie den Brechungsindex n charakterisiert. Der Lichtstrahl tritt unter dem Einfallswinkel θ_{11} in das Prisma ein und verlässt dieses unter dem Ausfallswinkel θ_{22} wieder. Der Winkel zwischen Einfalls- und Ausfallsstrahl wird als Ablenkungswinkel δ bezeichnet. Er berechnet sich wie folgt:

$$\delta = \theta_{11} + \theta_{22} - \gamma \quad (2.55)$$

Ist der Einfallswinkel θ_{11} in Gleichung 2.55 bekannt, so verbleibt der Winkel θ_{22} als einzige Unbekannte. Er ergibt sich durch Anwendung des Snelliusschen Brechungsgesetz (Gleichung 2.24) aus dem inneren Einfallswinkel θ_{21} . Ebenso lässt sich auch der innere Ausfallswinkel θ_{12} über

das Snelliussche Brechungsgesetz aus dem Winkel θ_{11} berechnen. Für die Winkel θ_{12} und θ_{21} gilt der Zusammenhang:

$$\delta = \theta_{12} + \theta_{21} - \gamma \quad (2.56)$$

Somit lässt sich mit den Beziehungen in Gleichung 2.55 und 2.56 sowie der Anwendung der Snelliusschen Brechungsgesetze der Ausfallswinkel als Funktion des Einfallswinkels beschreiben. Die resultierende Funktion ist in Gleichung 2.57 zusammengefasst.

$$\delta = \theta_{11} - \gamma + \arcsin \left(\sin \gamma \sqrt{n^2 - \sin^2(\theta_{11})} - \cos \gamma \sin \theta_{11} \right) \quad (2.57)$$

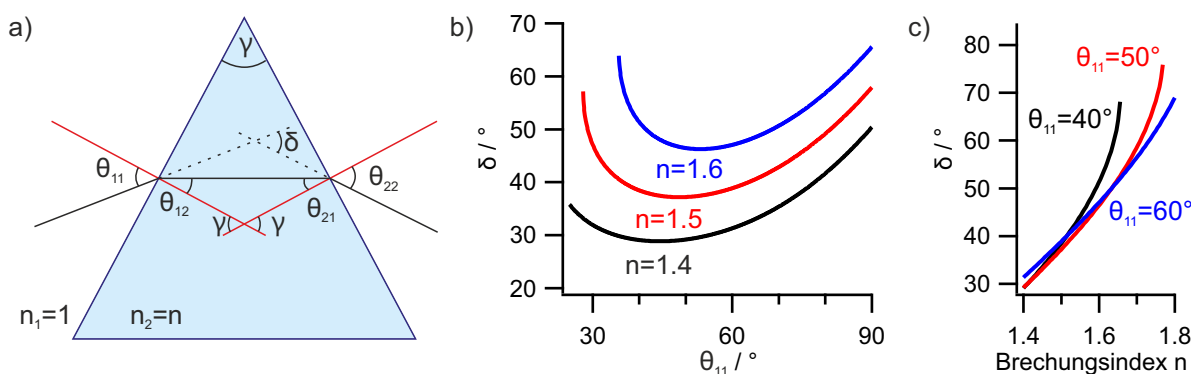


Abbildung 2.14: a) Die Winkel zur Beschreibung des Strahlverlaufs durch ein Prisma. Gezeichnet nach [103]. b) Der Ablenkungswinkel δ als Funktion des Einfallswinkels θ_{11} bei einem Scheitelwinkel von $\gamma = 60^\circ$ und verschiedenen Brechungsindizes. c) Ein unterschiedlicher Brechungsindex führt zu unterschiedlichen Ablenkungswinkeln. Der Lichtstrahl wird dadurch spektral aufgespalten.

Das dispersive Verhalten des Prismas entsteht dadurch, dass der Brechungsindex, wie in Abbildung 2.10a zu sehen ist, eine Frequenzabhängigkeit besitzt. In Abbildung 2.14b ist der Ablenkungswinkel δ für verschiedene Brechungsindizes als Funktion des Einfallswinkels gezeichnet. Der Ablenkungswinkel steigt stets mit der Größe des Brechungsindex. Dabei weist die Kurve ein Minimum δ_m auf. An diesem Minimum sind Einfalls- und Ausfallswinkel gleich.

Für die Dispersion des Lichtes ist jedoch nicht der Ablenkungswinkel selbst an sich wichtig, sondern die Differenz des Winkels bei unterschiedlichen Brechungsindizes. In Abbildung 2.14c ist der Ablenkungswinkel als Funktion des Brechungsindex bei verschiedenen Einfallswinkeln gezeichnet. Je steiler die Kurve ansteigt, desto stärker ist die spektrale Trennung der Farbkomponenten mit dem entsprechenden Brechungsindex. In Abbildung 2.14b,c wurde jeweils ein Scheitelwinkel von $\gamma = 60^\circ$ gewählt.

Achromaten Betrachtet man eine dünne sphärische Linse, so wird deren Brennweite f durch die folgende Linsengleichung beschrieben:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.58)$$

Die Radien R_1 und R_2 bestimmen, wie stark das Licht gebrochen wird. Da die Gleichung 2.58 jedoch auch vom Brechungsindex abhängt, gilt dies auch für die Brennweite. Da zumeist der

Brechungsindex mit der Frequenz des Lichtstrahls ansteigt, sinkt die Brennweite mit dem Brechungsindex. Ein nicht-monochromatischer Lichtstrahl erfährt daher einen Fehler in der Abbildung. Dieser Fehler wird als chromatische Aberration bezeichnet.

Zur Korrektur dieses Fehlers können achromatische Linsen verwendet werden. Bei diesen Linsen handelt es sich um eine Anordnung mehrerer Linsen aus verschiedenen Materialien. Im einfachsten Fall besteht ein Achromat aus der Kombination einer Sammellinse und Zerstreuungslinse. Für das Verhältnis der Brennweiten f_{2G} und f_{1G} beider Linsen gilt hierbei der folgende Zusammenhang:

$$\frac{f_{2G}}{f_{1G}} = -\frac{V_1}{V_2} \quad (2.59)$$

Die Werte V_1 und V_2 geben die Abbe'schen Zahlen der Materialien an und basieren auf dem Brechungsindex:

$$V_1 = \frac{n_{1G} - 1}{n_{1B} - n_{1R}} \quad (2.60)$$

$$V_2 = \frac{n_{2G} - 1}{n_{2B} - n_{2R}} \quad (2.61)$$

Hierbei wird durch die Ziffern 1 und 2 das entsprechende Material bezeichnet. Die Indizes B , G und R beziehen sich auf die Lichtfarbe (blau, gelb, rot). Die Energie von G wird so gewählt, dass sie in der Mitte zwischen der zu B und R zugehörigen Energie liegt [103]. Die Brennweiten bei den Energien von B und R sind identisch. Aufwändigere Achromaten können aus mehr als zwei Linsen bestehen und so bei mehr als zwei Lichtfarben dieselbe Brennweite aufweisen, wie das beispielsweise bei Apochromaten der Fall ist [120].

2.4 Ultrakurzzeitspektroskopie

Eine klassische Einführung in die zeitaufgelöste Spektroskopie zeigen die Studien von Muybridge [121] aus dem Jahr 1878. Hier sollten die schnellen Bewegungen von Pferden photographisch soweit zeitlich aufgelöst werden, um die Frage zu beantworten, ob Pferde im Galopp zeitweise mit allen Beinen gleichzeitig vom Boden abheben oder ob immer ein Bein Bodenberührung hat. Um dies zu erreichen, war eine Art der Beobachtung nötig, die schneller war als die Bewegung selbst. Einzelne Bilder, die mit einer schnellen Kamera aufgenommen wurden, waren in der Lage, die Bewegung eines Pferdes entsprechend zeitlich aufzulösen, um diese Frage zu beantworten. Analog verhält es sich mit der Ultrakurzzeitspektroskopie. Sie soll Prozesse wie beispielsweise den Zerfall angeregter Zustände aufklären (ps - ns) obwohl diese viel schneller ablaufen als das menschliche Auge auflösen kann (≈ 50 ms). Hierfür werden Laserimpulse mit einer Dauer auf der Femtosekundenzeitskala verwendet und diese bilden die Dynamik mithilfe von mehreren Momentaufnahmen ab [122].

2.4.1 Prinzip der transienten Absorption

Bei der transienten Absorptionsspektroskopie handelt es sich um eine Spektroskopiertechnik, bei der mit zwei Laserimpulsen gearbeitet wird. Hierzu zeigt Abbildung 2.15a schematisch ein transientes Absorptionsexperiment, während der zweite Abbildungsteil die dabei ablaufenden Prozesse zeigt.

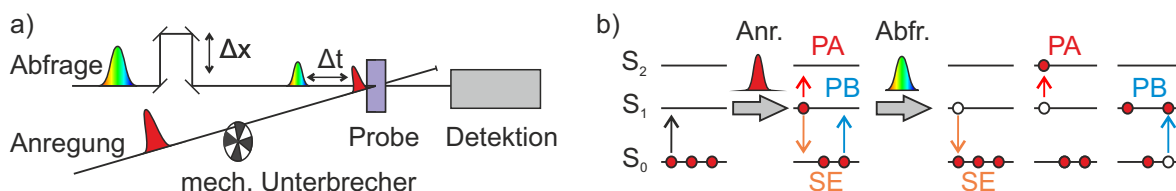


Abbildung 2.15: a) Grundprinzip eines transienten Absorptionsexperiments. Zwei Laserimpulse werden hierbei in die Probe eingestrahlt. Durch einen mechanischen Unterbrecher kann der Anregungsstrahl geblockt werden. Hierdurch können Transmissionsspektren mit und ohne Anregung aufgenommen werden. Durch eine Verlängerung des Abfragestrahlengangs kann das Auftreffen des Abfragestrahls zeitlich verzögert werden. b) Die verschiedenen Elementarakte bei der transienten Absorption. Ein angeregter Zustand kann durch stimulierte Emission (SE) zerfallen. Weiterhin können durch Photoabsorption (PA) höhere Zustände angeregt werden. Da der Grundzustand bereits teilweise entvölkert ist, kann durch das Photobleichen (PB) weniger Licht absorbiert werden.

Ein Anregungsimpuls überführt die Probe in einen elektronisch angeregten Zustand ($S_1 \leftarrow S_0$). Ein weiterer, zumeist spektral breiter Abfrageimpuls kann verschiedene Elementarakte auslösen. So kann ein angeregter Zustand durch stimulierte Emission (SE) deaktiviert werden ($S_1 \rightarrow S_0$). Ebenso kann ein höherer energetischer Zustand mittels Photoabsorption (PA) angeregt werden ($S_2 \leftarrow S_1$). Ein weiterer Prozess ist das Photobleichen (PB). Da der Anregungsimpuls den Grundzustand bereits teilweise entvölkert hat, können weniger Anregungen stattfinden und die Absorption sinkt. PA, PB sowie SE sind energieabhängig und können simultan auftreten. Die Signale werden immer im Verhältnis auf die Transmission oder Absorption ohne vorherige Anregung bezogen. Um diese zu messen, ist im Experiment ein mechanischer Unterbrecher des Anregungsimpulses eingebaut. Für das transiente Signal bzw. die differentielle Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ gilt die Berechnung in Gleichung 2.62.

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{an}} - T_{\text{aus}}}{T_{\text{aus}}} \quad (2.62)$$

Hierbei werden Transmissionsspektren mit vorheriger Anregung durch T_{an} , Spektren ohne Anregungsimpuls mit T_{aus} gekennzeichnet. Die Signalbeiträge von PA, PB und SE unterscheiden sich in ihrem Vorzeichen. Während für das Photobleichen sowie die stimulierte Emission bei gewissen Energien eine erhöhte Transmission im Vergleich zu dem Transmissionsspektrum ohne vorherige Anregung entsteht, wird durch zusätzliche Absorption bei dem PA-Prozess das Signal bei der entsprechenden Energie verringert.

Wird das Signal anstelle der differentiellen Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ als transiente Absorption ΔOD angegeben, kehren sich die Vorzeichen der Beiträge um:

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda, \Delta t) = +SE(\lambda, \Delta t) - PA(\lambda, \Delta t) + PB(\lambda, \Delta t) \quad (2.63)$$

$$\Delta OD(\lambda, \Delta t) = -SE(\lambda, \Delta t) + PA(\lambda, \Delta t) - PB(\lambda, \Delta t) \quad (2.64)$$

Die Umrechnung ineinander erfolgt durch $\frac{\Delta T}{T} = 10^{-\Delta OD} - 1$ bzw. $\Delta OD = -\log(\frac{\Delta T}{T} + 1)$. Für kleine Werte der transienten Absorption ($\Delta OD \ll 1$) kann dies durch eine lineare Funktion angenähert werden [60]:

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -2.3\Delta OD \quad (2.65)$$

Durch strahlende sowie nichtstrahlende Desaktivierung des angeregten Zustands wird dieser zeitabhängig (Δt) entvölkert und die Probe kehrt in den Grundzustand zurück. Die Zeit bezieht sich dabei auf die Differenz zwischen Anregung und Abfrage. Um diese Verzögerungszeit verändern zu können, ist in transienten Absorptionsexperimenten üblicherweise eine Verzögerungsstrecke eingebaut. Durch das Verschieben eines Retroreflektors wird der Strahlengang des Abfrageimpulses um Δs verlängert. Durch die Lichtgeschwindigkeit in Luft $c \approx c_0$ ergibt sich für die zeitliche Verschiebung Δt der in Gleichung 2.67 gegebene Zusammenhang. Zu beachten ist, dass für eine Verschiebung eines Retroreflektors um Δx das Licht die doppelte Streckenänderung erfährt ($\Delta s = 2\Delta x$).

$$c = \frac{s}{t} \quad (2.66)$$

$$\Delta t = \frac{\Delta s}{c} = \frac{2\Delta x}{c} \quad (2.67)$$

In der Praxis entsteht durch die Nutzung einer Verzögerungsstrecke eine Begrenzung auf einen Zeitverzug von wenigen Nanosekunden, da die Strecken ansonsten zu lange würden. Für transiente Absorptionsexperimente auf der Millisekundenzeitskala können mittels Blitzlichtphotolyse Messungen durchgeführt werden [123, 124].

Bei TA-Experimenten werden zumeist transiente Spektren in einem bestimmten Zeitbereich gemessen und können als Karte mit Falschfarbendarstellung übersichtlich gezeigt werden. Abbildung 2.16 erklärt dies anhand einer Simulation. In Abbildung 2.16a ist ein Weißlichtspektrum gezeigt. Das Einbringen einer Probe in den Strahlengang führt zu einer Lichtabsorption. Bei Anregung ändert sich die Absorption und damit auch das detektierte Spektrum. Positive Abweichungen für PB/SE-Prozesse sowie negative für PA-Prozesse sind sichtbar. Diese Änderungen geschehen zumeist auf einer geringen Skala, weshalb die transienten Spektren als Änderung wie in Abbildung 2.16b angegeben werden. Die Darstellung in Abbildungsteil c zeigt die transiente Karte. Rote Signale sind dabei negative Abweichungen der Transmission; positive Signalbeiträge werden in blau dargestellt. Horizontale Schnitte der Karte entsprechen den transienten Spektren. Senkrechte Schnitte geben die differentielle Transmission einer bestimmten Energie zeitabhängig an. Sie werden als Transienten bezeichnet. In Abbildung 2.16d ist beispielhaft die Transiente des PA-Signals gezeigt.

Bei einer genaueren Betrachtung der Transienten ist ein unverzüglicher Signalanstieg bei $\Delta t = 0$ zu sehen. Dies ist der Simulation geschuldet. Durch photophysikalische Prozesse wie interne Konversion aus einem höheren Zustand sowie durch die Anregung mit einem Gaußimpuls wird die Form der Transienten verändert. Die Anregung mit einem Gaußimpuls $G(\Delta t)$ kann bei der Analyse der Transiente $T(\Delta t)$ durch eine Faltung berücksichtigt werden. Es ergibt sich das Signal $F(\Delta t)$:

$$F(\Delta t) = T(\Delta t) * G(\Delta t) \quad (2.68)$$

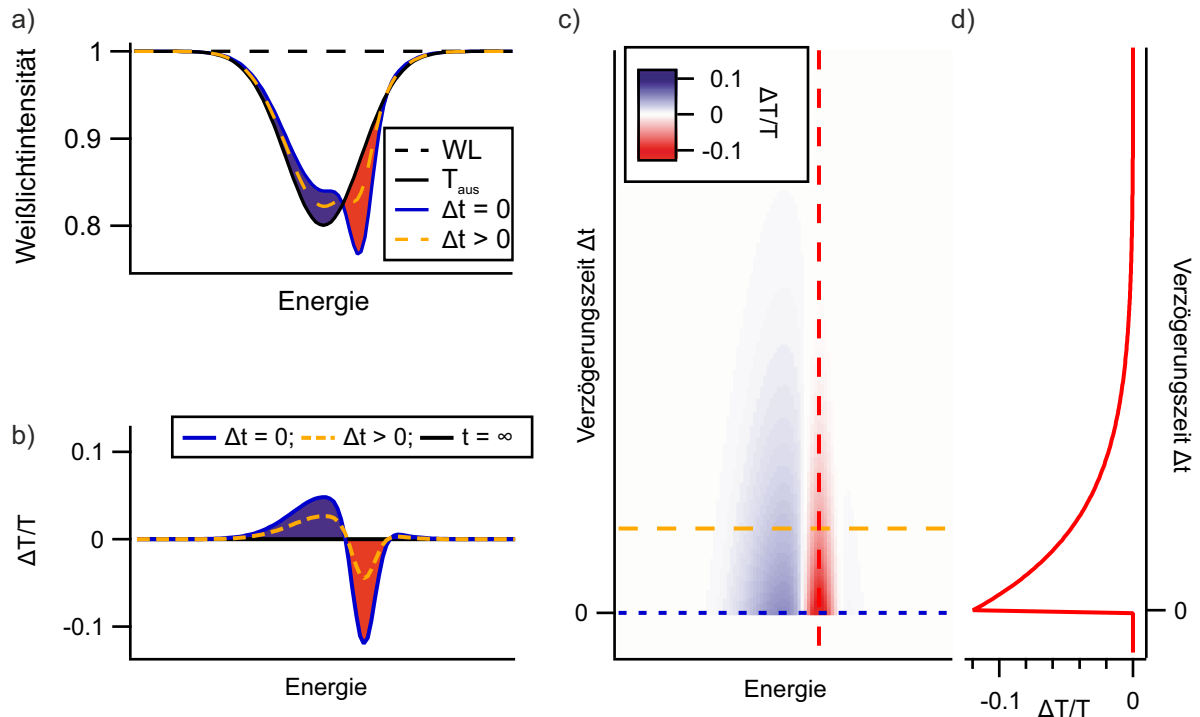


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung einer transienten Messung. a) Weißlichtspektren, b) transiente Spektren, c) transiente Karte als Falschfarbenvorstellung, d) Transiente. Ein Weißlichtspektrum, in das eine Probe eingesetzt wird, weist eine Absorption auf. Deshalb wird eine geringere Intensität erhalten. Bei einer Anregung der Probe ändert sich das Weißlicht entsprechend. Aus den Weißlichtspektren lassen sich mit Gleichung 2.62 die transienten Spektren berechnen. In der transienten Karte entsprechen diese horizontalen Schnitte. Der zeitliche Verlauf eines Signals ist durch die Transiente gegeben und entspricht einem senkrechten Schnitt durch das Spektrum.

Auch ist die Lage des zeitlichen Nullpunkts nicht trivial. Die Flanke der Transienten verschiebt sich abhängig davon, ob im inkohärenten Grenzfall eine schnelle Dephasierung der bei der Anregung beteiligten Zustände auftritt oder ob die Dephasierungszeit im kohärenten Grenzfall viel größer ist als die Impulsdauer. Für beide Fälle ist dies in Abbildung 2.17a bei Anregung mit einem Gaußimpuls dargestellt. Im inkohärenten Grenzfall wird bei der Anregung die Hälfte des transienten Signals im Maximum des Gaußimpulses erreicht. Im kohärenten Grenzfall verschiebt sich der halbe Anstieg um $0.327 \times FWHM$ in Richtung späterer Zeiten. Hierbei bezeichnet $FWHM$ die zeitliche Breite des Impuls, gemessen bei 50% der maximalen Intensität. Die Abbildung 2.17b zeigt die verstimmte Anregung eines Zweiniveausystems und die kohärente Anregung eines Quasikontinuums. Die Kontinuumsanregung kann dabei wie der inkohärente Grenzfall des Zweiniveausystems betrachtet werden. Die Unterscheidung der Fälle und dem damit verbunden verzögerten Signalanstieg beeinträchtigt vor allem die Bestimmung von sehr kurzen Lebensdauern, die unterhalb der Dauer des Anregungsimpulses liegen [125, 126].

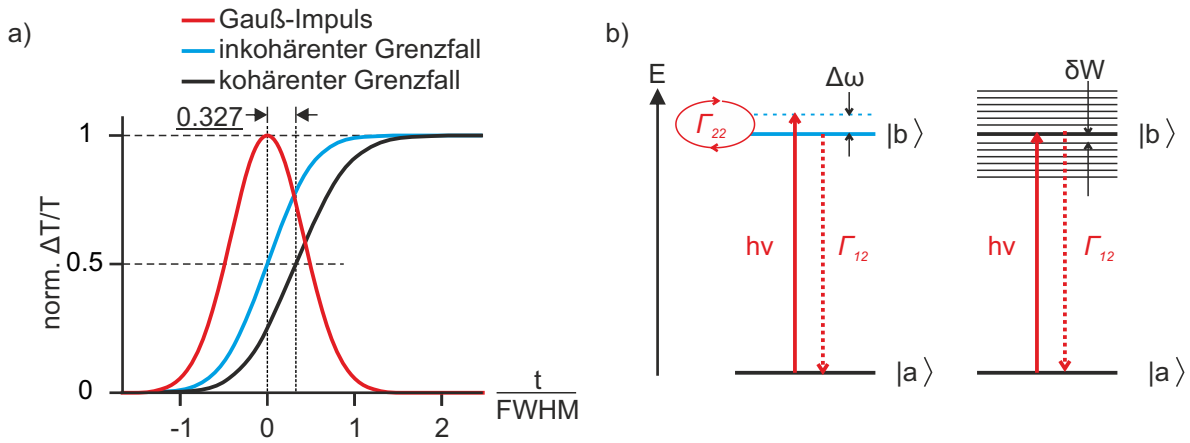


Abbildung 2.17: a) Schematische Darstellung des inkohärenten und kohärenten Grenzfalls bei der Anregung mit einem gaußförmigen Laserimpuls. Abhängig davon, ob der kohärente oder inkohärente Fall vorliegt, verschiebt sich der halbe Anstieg des transienten Signals um bis zu $0.327 \cdot FWHM$ b) Die kohärente Anregung eines Kontinuums (Energieabstand $\delta W \rightarrow 0$) kann dabei wie der inkohärente Grenzfall der Anregung eines Zweiniveausystems behandelt werden. Eingezeichnet sind die Anregung $h\nu$ inklusive Verstimmung $\Delta\omega$ sowie die Zerfallsrate Γ_{12} und Dephasierungsrate Γ_{22} . Gezeichnet nach [125, 126].

3 Experimenterteil

In diesem Kapitel werden die Experimente vorgestellt, deren Auswertung in den Kapiteln 4 und 6 erfolgt. Der Aufbau des Nahinfrarotspektrometers wird zusammen mit dem zugehörigen Umbau des transienten Absorptionsexperiments in Kapitel 5 dargelegt.

3.1 Verwendete Materialien und Geräte

3.1.1 Materialien

In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Chemikalien sowie Materialien gegeben. Auf die Angabe von grundlegenden Verbrauchsmaterialien wird verzichtet.

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien.

*Bei Nanorohrmaterialien ist der Kohlenstoffanteil angegeben.

†Bezug über die Chemikalienausgabe

| Chemikalie | Hersteller | Reinheit |
|--------------------------|--|-----------------------------|
| PFO-BPy | American Dye Source, Inc. | - |
| Toluol | Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific Inc.) | ≥99.8% |
| Acetonitril | -† | pa. |
| Chlorbenzol | Bernd Kraft GmbH | >99% |
| Nanorohrmaterial | Sigma-Aldrich, Inc. | SG65: <90%* SG65i: ≥95%* |
| Goldchlorid | Acros Organics (Thermo Fisher Scientific Inc.) | >99.99% |
| Aceton | -† | pa. |
| Polystyrol | Sigma-Aldrich, Inc. | - |
| Filter VCWP02500, 0.1 μm | Merck KGaA | - |
| Filter LSWP01300 5.0 μm | Merck KGaA | - |
| Filter Whatman 0.1 μm | Cytiva | - |
| Saphirsubstrate | Groh + Ripp OHG | - |

3.1.2 Geräte

In Tabelle 3.2 sind die zur Probenpräparation und ihrer Charakterisierung genutzten Geräte zusammenstellt. Für die Geräte, die zum Betreiben der Laserspektroskopie benutzt werden, wird auf Tabelle 3.3 verwiesen.

Tabelle 3.2: Geräte zur Probenpräparation und Charakterisierung.

| Gerät | Modell | Hersteller |
|---------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| Ultraschalldesintegrator | Sonifier II W-450 | Branson Ultrasonics Corporation |
| Absorptionsspektrometer | Cary5000 | Varian, Inc. |
| Rasterelektronenmikroskop | Ultra Plus; GEMINI e-Beam | Carl Zeiss AG |
| Tischzentrifuge | Biofuge 15 | Heraeus Sepatech GmbH |
| Ultraschallbad | Sonorex Super 10P | BANDELIN electronic GmbH & Co. KG |
| Lichtmikroskop | - | AK-Eigenbau |
| Mikroskopokular | M Plan Apo 20X | Mitutoyo Corporation |
| Mikroskopkamera | acA4112-20uc | Basler AG |

Tabelle 3.3: Geräte der optischen Experimente.

| Gerät | Modell | Hersteller |
|---|----------------------|---|
| Titan-Saphir-Oszillator | Vitesse | Coherent, Inc. |
| Laserimpuls-Kompressor/ Strecker-Einheit | - | Coherent, Inc. |
| regenerativer Verstärker | RegA 9050 | Coherent, Inc. |
| Nd:YVO ₄ -Laser | Verdi V10 | Coherent, Inc. |
| optisch parametrischer Verstärker | OPA9450 | Coherent, Inc. |
| Autokorrelator | PulseScope | APE Angewandte Physik und Elektronik GmbH |
| Leistungsmessgerät I | Vega; 10A | Ophir Optronics Solutions Ltd. |
| Leistungsmessgerät II | PM100A; S130C | Thorlabs, Inc. |
| mechanischer Unterbrecher | MC1000, MC2000B-EC | Thorlabs, Inc. |
| Verzögerungsstrecke | M-521 | Physik Instrumente (PI) GmbH & Co. KG |
| Gitterspektrometer | Shamrock 303i | Andor Technology Ltd. |
| Silizium-CCD-Detektor | Newton DU 920P-BR-DD | Andor Technology Ltd. |
| CMOS- Monochromkamera | DMK 72BUC02 | The Imaging Source Europe GmbH |

3.2 Probenpräparation

3.2.1 Isolierung von SWCNTs

Für die Herstellung der Nanorohrproben wurden ausschließlich organische Dispersionen verwendet. Basierend auf den Arbeiten von Nish et al. [83], Chen et al. [127] und Ozawa et al. [128] können Nanoröhren mithilfe von Polyfluorenen stabilisiert werden. Dabei ist die Wahl des Polymeren entscheidend für die bevorzugt dispergierte Nanorohrspezies [129]. Abbildung 3.1a zeigt eine typische, mittels Polymerseparation hergestellte Dispersion. Zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten isolierten (6,5)-SWCNTs wurde zur Dispergierung das Copolymer Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)] (PFO-BPy) verwendet, dessen molekulare Grundstruktur in Abbildung 3.1b zu sehen ist. Das Vorgehen entspricht im wesentlichen dem in der Literatur beschriebenen Verfahren [129, 130].

Zur Isolierung der gewünschten (6,5)-Nanoröhren wird PFO-BPy in einer Konzentration von 1 mg mL^{-1} zusammen mit 0.5 mg mL^{-1} ComoCAT[®]-Rohmaterial verwendet. Das Rohmaterial ist herstellerseitig bereits aufgereinigt und besitzt einen erhöhten (6,5)-SWCNT Anteil. Diese Aufreinigung kann oxidativ und mithilfe von Säuren durchgeführt werden [131]. In dieser Arbeit wurde das Rohmaterial sowohl in der SG65- als auch in der SG65i-Variante verwendet, die erhöhte Ausbeuten ermöglicht. Zu dem Polymer und Rohmaterial werden in einem konischen Zentrifugenröhrchen 20 mL Toluol hinzugefügt. Anschließend wird diese Mischung für sieben Stunden mithilfe eines Ultraschalldesintegrators beschallt. Hierbei wird die Leistungsstufe 4.5 sowie ein gepulster Modus mit 50% Einschaltdauer verwendet. Eine Abdeckung der Probe, bestehend aus einem durchbohrten Flachdeckel, sowie die Kühlung mittels Eisbads verhindern das übermäßige Abdampfen des Lösungsmittels. Im Anschluss an die Beschallung werden die Proben auf 1.5 mL Mikroreaktionsgefäße aufgeteilt und bei $14\,000 \text{ U min}^{-1}$ für 5 min zentrifugiert. Die einzelnen Überstände werden abgenommen und vereinigt. Die überbleibenden pelletierten Nanorohraggregate und Verunreinigungen werden verworfen. Eine weitere Abtrennung von verbleibenden Schwebstoffen ist durch die Filtration durch einen Filter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einem Porendurchmesser von $5 \mu\text{m}$ möglich, der als Spritzenfilter eingesetzt wird. Durch die Messung der Absorption wird die Probe auf Verunreinigungen wie z.B. andere Nanorohrchiralitäten überprüft. Ein entsprechendes Absorptionsspektrum ist bereits in Abbildung 2.5b zu sehen. Die Abwesenheit von exzitonischen Signalen, die andere Röhrenchiralitäten anzeigen würden, weist auf den überwiegend monochiralen Charakter der Probe hin. Des Weiteren erklärt der Übergang bei 2.16 eV (X_2) die Färbung der Dispersion. Aufgrund der Absorption der Komplementärfarbe (gelb) erscheint diese violett.

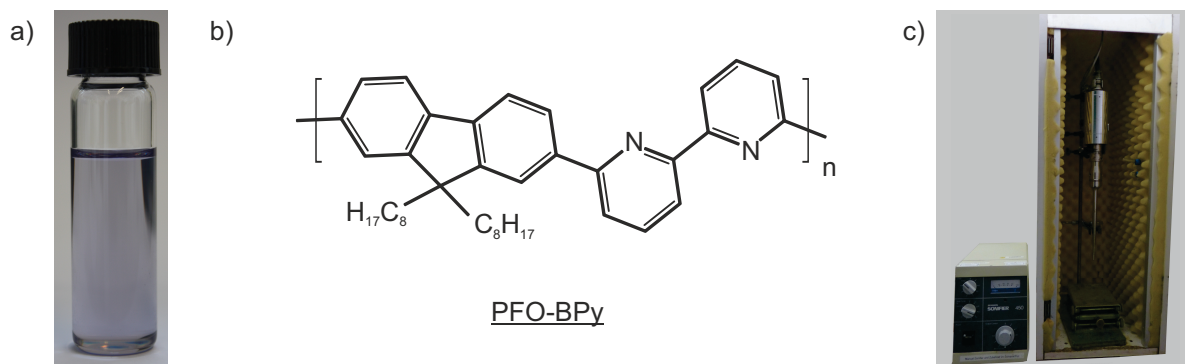


Abbildung 3.1: a) (6,5)-SWCNT Dispersion. b) Strukturformel von Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)] (PFO-BPy) c) Aufbau des Ultraschalldesintegrators zur Isolierung der Nanoröhren.

Aus dem Absorptionsspektrum der Nanoröhren lässt sich deren Konzentration bestimmen. Die hierzu von Schöppler et al. [132] bestimmte Gleichung 3.1 berücksichtigt die spektrale Form der Absorptionssignale, indem sie nicht nur die optische Dichte OD , sondern auch die Halbwertsbreite der Signale $FWHM$ verwendet. Die in Gleichung 3.1 gegebene Form liefert die Konzentration $[C_C]$ der Kohlenstoffatome, die als SWCNTs vorliegen.

$$[C_C] = B \cdot \frac{FWHM \cdot OD}{f \cdot d} \quad (3.1)$$

$$[C] = \frac{n}{V}, \quad M = \frac{m}{n} \quad (3.2)$$

$$m_{\text{SWCNT}} = M_C \cdot V \cdot [C_C] \quad (3.3)$$

Die Konstante B ist mit einem Wert von $5.1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ cm nm}^{-1}$ festgesetzt. Die dabei verwendeten Einheiten der Konstante sind laborüblich für die Küvettendicke d (in Zentimetern) und für die Halbwertsbreite (in Nanometern). Bei Berechnung der Kohlenstoffmenge unter Nutzung des Signalbeitrags des X_1 -Übergangs wird eine Oszillatorstärke f von 0.01 genutzt. Alternativ ist eine Berechnung über die Signale des X_1 -Übergangs mit $f = 0.006$ möglich. Unter Verwendung der allgemeinen Zusammenhänge zwischen Konzentration $[C]$, Stoffmenge n , Volumen V sowie der molaren Masse M (Gleichung 3.2) kann durch Gleichung 3.3 die Masse der Nanoröhren m_{SWCNT} berechnet werden. Die dafür benötigte molare Masse des Kohlenstoffs beträgt 12.0 g mol^{-1} . Für typische Werte von Nanorohrdispersionen mit einer optischen Dichte des X_1 -Zustandes von $OD(X_1) = 5.0$ bei einer Schichtdicke von einem Zentimeter und einer Halbwertsbreite von $FWHM = 22 \text{ nm}$ ergibt sich auf diese Weise eine Konzentration von $[C_C] = 714 \mu\text{mol L}^{-1}$. In einem Liter dieser Dispersion befinden sich demnach 8.57 mg (6,5)-SWCNTs. Für die Herstellung werden 500 mg Rohmaterial verwendet. Unter der Vernachlässigung der Volumensverluste durch ein Abdampfen des Lösungsmittels bzw. den Zentrifugationsschritt ergibt sich letztendlich eine Ausbeute von 1.7% (6,5)-SWCNTs bezogen auf die Masse des Rohmaterials.

3.2.2 Filmherstellung

Sowohl für die Messungen der transienten Anisotropie in Kapitel 4 als auch für die Dotierungsexperimente in Kapitel 6 wurden Nanorohrproben in Form von Filmen verwendet.

3.2.2.1 Herstellung der Nanorohr-Polymermatrixfilme

Um die Abstände der Nanoröhren zueinander einstellen zu können, werden diese in Polymermatrizen eingebettet. Das Verhältnis zwischen Röhren und eingesetztem Polymer bestimmt den Abstand zwischen den einzelnen SWCNTs. Das generelle Vorgehen besteht im Einengen der Dispersion, dem Vermischen mit einem Polymer sowie dem Produzieren der Filme. Beim Durchführen der einzelnen Schritte ist auf eine möglichst schnelle Verarbeitung der eingengten Nanoröhren zu achten, um eine Aggregation dieser zu vermeiden. In Abbildung 3.2a ist die Herstellung der Filme skizziert.

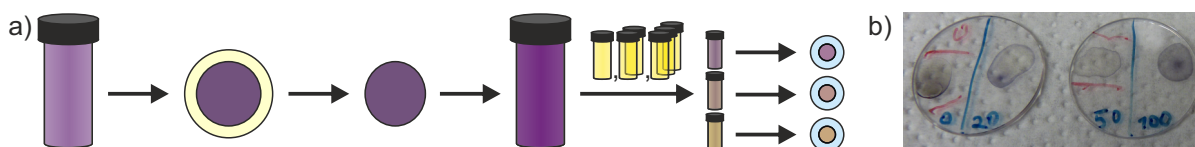


Abbildung 3.2: a) Schema der Herstellung der Nanorohr-Polymermatrixfilme. b) Nanorohr-Polymermatrixfilme mit 0 bis 100-fachem Polymerüberschuss (PFO-BPy).

Einengen der Dispersion Zum Einengen der Dispersion werden zuerst 15 mL der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen (6,5)-SWCNT-Dispersion durch einen Filter aus Zellulosemischester abfiltriert. Da die einzelnen Nanoröhren und der entstehende Film die Poren und Kanäle des Filters zunehmend blockieren, ist ein Filtrieren mittels Unterdruck notwendig. Nach der Filtration wird mit 10 mL Toluol nachgespült, um möglichst viel von dem restlichen, im entstandenen Film vorhandenen Polymer zu entfernen. Der getrocknete Film wird vom Filter entfernt, indem der Filter mit Aceton aufgelöst wird. Hierzu wird der Film schwimmend in das Lösungsmittel eingelegt. Das Aceton wird fünfmal in sechsstündigen Abständen getauscht, um alle Filterreste zu entfernen. Im Anschluss wird der Film in ein Elementaranalysegefäß überführt und mit 500 μL Chlorbenzol versetzt. Das verschlossene Gefäß wird mithilfe des Badaufsatzes des Ultraschallgeräts zwei Stunden beschallt. Hierfür wird die Leistungsstufe 4.5, sowie eine kontinuierliche Einschaltdauer eingestellt. Aufgrund der sehr hohen optischen Dichte dieser eingengten Dispersion erfolgt die Charakterisierung über die Vermessung einer verdünnten Probe.

Herstellung der Matrixfilme Zur weiteren Verarbeitung der Redispersion ist die Bestimmung der Kohlenstoffmasse notwendig. Aus den Absorptionsdaten sowie mithilfe der Gleichungen 3.1 und 3.3 kann diese erhalten werden. Hierauf basierend wird die Lösung auf 6 Teile aufgeteilt und mit unterschiedlichen Volumina einer Polymerlösung vermischt. Auf diese Weise können definierte Überschüsse an Polymer eingestellt werden. Als Polymerlösung wird PFO-BPy verwendet, das mit einer Konzentration von 25 mg mL^{-1} in Chlorbenzol gelöst wird. Die hierbei eingestellten Polymerüberschüsse beziehen sich dabei stets auf das zusätzliche Polymer. Polymere, die noch in der redispergierten Nanorohrprobe vorhanden sind, werden dabei nicht beachtet. Im Anschluss an das Mischen der Nanorohr-Polymerproben werden diese 10 min mittels Ultraschallbad beschallt und auf Saphirsubstrate aufgetropft. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bildeten sich die einzelnen Matrixfilme, die in Abbildung 3.2b zu sehen sind.

3.2.2.2 Herstellung von Dünnschichten

Analog zu dem in Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Verfahren wird auch hier die Nanorohrdispersion mittels Vakuumfiltration durch Filter aus Zellulosemischester gesaugt. Ein verengter Ansaugtrichter mit einem Durchmesser von 5 mm ermöglicht die Herstellung kleiner Filme mit entsprechend hohen optischen Dichten. Hierzu wird 1 mL Dispersion mit einer OD von 5.2 (bei 1.24 eV) verwendet. Der dabei entstehende Film wird von überstehendem Filtermaterial befreit, mit Toluol befeuchtet und auf die Innenseite einer 10 mm-Küvette für 2 min aufgepresst. Die Küvette wird in Aceton eingelegt, um den Filter aufzulösen. Um den Film komplett von Filterrückständen zu befreien, wird dafür das Aceton fünfmal in 6 h Abständen ausgetauscht.

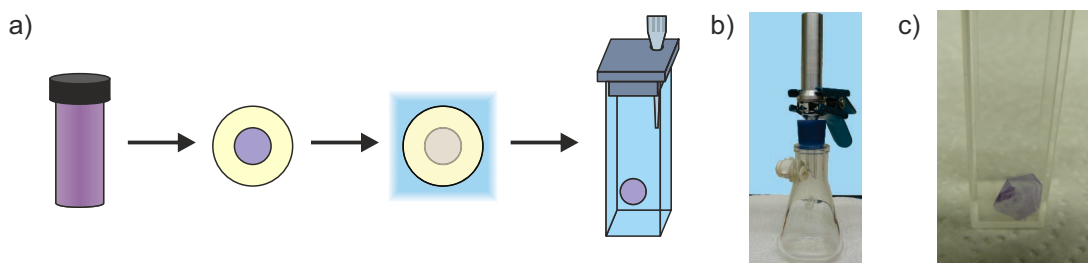


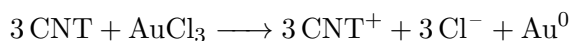
Abbildung 3.3: a) Prinzip der Herstellung von Dünnschichten. Die Dispersion wird durch einen Filter aus Zellulosemischester gesaugt und auf das Substrat (die Innenseite einer Fluoreszenzküvette mit einer Dicke von 10 mm) aufgedrückt. Mit Aceton wird das Filtermaterial aufgelöst und entfernt. b) Absaugapparatur zur Filmherstellung. c) Fertiger SWCNT-Dünnschicht auf der Innenseite einer Küvette.

3.2.3 Dotierung von SWCNT-Filmen

Dünnschichten lassen sich elektrochemisch mit Gold(III)-chlorid (AuCl_3) dotieren. Hierzu wird zu den Schichten, die auf der Innenseite einer Zelle befestigt sind, 2 mL eines Lösungsmittelgemisches gegeben. Dieses Gemisch besteht aus fünf Teilen Toluol sowie einem Teil Acetonitril (MeCN). Dieses Gemisch wird gewählt, da Toluol generell zu geringen Linienbreiten in den Absorptionsspektren der Nanoröhren führt. Acetonitril wird beigemischt, da das Dotierungsmittel Gold(III)-chlorid in Toluol alleine nur eine sehr geringe Löslichkeit besitzt [133].

Das Gold(III)-chlorid wird unter einer Schutzgasatmosphäre aus Argon abgewogen, um eine Verfälschung des Gewichts aufgrund der Hygroskopie des Stoffes zu verhindern. Anschließend wird das Oxidationsmittel mit einer Konzentration von 10 mg mL^{-1} in dem Lösungsmittelgemisch gelöst. Für schwache Dotierungen muss diese Oxidationslösung verdünnt werden. Die hohe Konzentration der Lösung ermöglicht eine starke Dotierung der Nanoröhren mit geringen Volumenzugaben. Dies ist nötig, um einen zu hohen Füllgrad der Zelle zu vermeiden.

Die Dotierung der Nanoröhren kann hierbei vereinfacht durch die folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Jedoch erlaubt der Mechanismus, der vergleichbar bei der Dotierung von Graphen abläuft, neben oxidierten Nanoröhren und elementarem Gold weitere Zwischenstufen und Nebenprodukte wie AuCl_4^- und AuCl_2^- , die diese Reaktion beeinflussen können [134, 135]. Die Strukturformel von Gold(III)-chlorid ist in Abbildung 3.4 gegeben. Durch eine schrittweise Zugabe des Dotierungsmittels lassen sich verschiedene Dotierungsgrade der Nanoröhren erzielen. Diese werden jedoch nicht instantan nach der Zugabe des Dotierungsmittels sondern erst innerhalb von ca. 15 min erreicht. Die Kontrolle des Dotierungsgrades erfolgt über das Absorptionsspektrum.

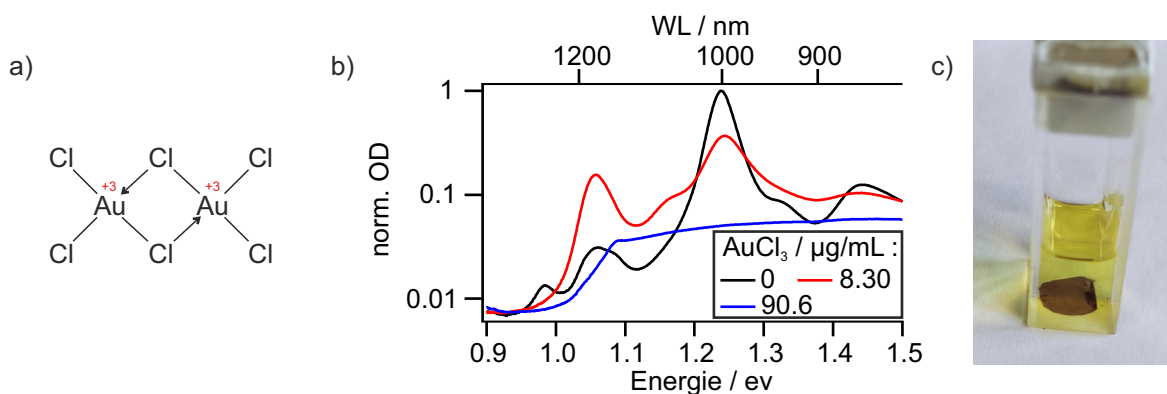


Abbildung 3.4: a) Die Strukturformel von Gold(III)-chlorid nach [136]. b) Absorptionsspektren eines Nanoröhrenfilms bei verschiedenen Dotierungsmittelkonzentrationen. Bei moderater Dotierung (rot) bildet sich der trionische Zustand (1.06 eV) aus und die Absorption des X_1 -Zustands (1.24 eV) sinkt. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration sinkt dessen Absorption und das Spektrum wird durch die breite H-Bande bestimmt. In dem Absorptionsspektrum der undotierten Nanoröhren ist ebenfalls ein Trionsignal sowie ein weiteres Signal zu erkennen. Dieses kann einer Minoritätsspezies von (9,5)-/(10,5)-Röhren zugeordnet werden. c) Ein Nanoröhrenfilm in Gold(III)-chloridlösung.

3.2.4 Charakterisierung

Wie bereits beschrieben, erfolgt die hauptsächliche Probencharakterisierung über die Messung des linearen Absorptionsspektrums. Die Datenaufnahme erfolgt mittels eines kommerziell erhältlichen Absorptionsspektrometers. Für die Charakterisierung der Nanorohrdispersionen werden Küvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm genutzt. Die Proben, die eine für das Spektrometer zu hohe optische Dichte aufweisen, werden mit dem entsprechenden Lösungsmittel verdünnt. Für alle Absorptionsspektren werden separate Messungen des Hintergrunds an reinem Lösungsmittel bzw. Dotierungsmittel im Falle der Dotierungsexperimente gemessen und von den Messdaten subtrahiert. Für weitere Charakterisierungen wird die Photolumineszenz durch einen Aufbau gemessen, der in analoger Weise in [137] beschrieben ist. Durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) werden Nanorohrfilme näher untersucht. Hierbei werden die Filme auf Substrate aus Indium-Zinnoxid (ITO) aufgebracht und mit einer 50 000-fachen Vergrößerung bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV mit einem Inlens-Detektor vermessen. Der Arbeitsabstand beträgt dabei 0.8 - 1 mm.

3.3 Das Femtosekunden-Lasersystem zur Messung der transienten Absorption

3.3.1 Aufbau

In diesem Kapitel soll das verwendete Lasersystem zur Erzeugung der Laserimpulse im Detail erläutert werden. Des Weiteren soll hier auch der Aufbau des in der Arbeit verwendeten transienten Absorptionsexperiments vorgestellt werden. Zum Abschluss dieses Kapitels werden die Durchführung der Messungen und die notwendigen Datenkorrekturen umfassend beschrieben.

3.3.1.1 Lasersystem

Das verwendete und in Abbildung 3.5a schematisch dargestellte Ultrakurzzeit-Lasersystem besteht aus fünf einzelnen Geräten der Marke *Coherent, Inc.* Es funktioniert nach dem Prinzip der Verstärkung gechirpter Impulse (CPA) [138, 139]. Hierbei wird während der Verstärkung der ultrakurzen Laserimpulse deren Dauer durch das Einbringen eines Chirps verlängert, um optische Komponenten vor zu hohen Spitzenintensitäten zu schützen. Die Fotografie in Abbildung 3.5b zeigt die einzelnen Geräte des Aufbaus. Schematisch ist die Breite und Intensität der Laserimpulse in Abbildung 3.5c gegeben.

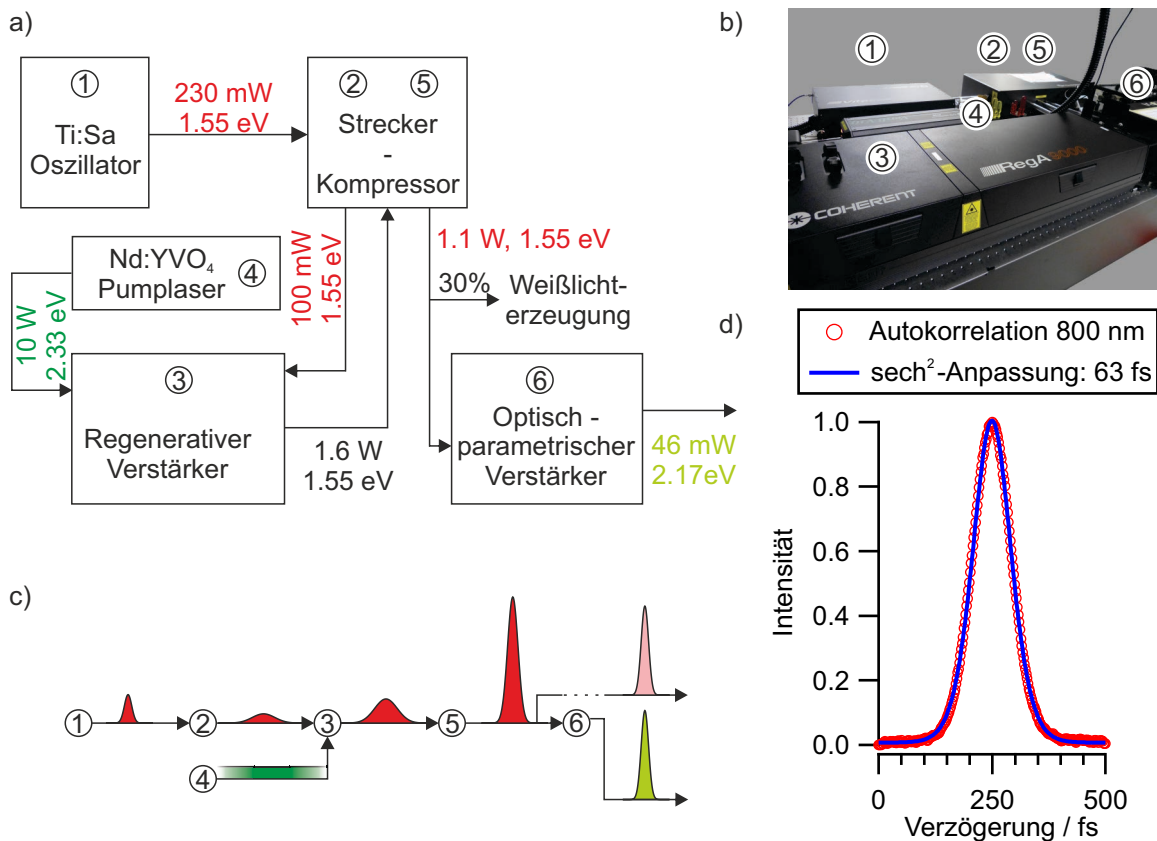


Abbildung 3.5: a) Aufbau des verwendeten Lasersystems zur Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse. b) Fotografie des Lasersystems. c) Skizze der Impulsbreiten im Verlauf der Verstärkung. d) Die Anpassung der Autokorrelation des Laserimpuls mittels sech²-Funktion liefert eine Impulsdauer von 63 fs.

Die einzelnen Komponenten des Aufbaus sind:

- ein Titan-Saphir-Oszillator (Ti:Sa) ①
- eine Laserimpuls-Kompressor/Strecker-Einheit ②/⑤
- ein regenerativer Verstärker (RegA) ③
- ein frequenzverdoppelter Neodym-Yttriumvanadat-Laser ④
- ein optisch parametrischer Verstärker (OPA) ⑥

Der Oszillator besteht aus einem frequenzverdoppelten Neodym-Yttriumvanadat-Laser, der einen Titan-Saphir-Kristall optisch pumpst und bei 1.55 eV (800 nm) Laserstrahlung emittiert. Durch die Benutzung einer Kerrlinse und einer Blende als sättigbarem Absorber kann eine passive Modenkopplung [140, 141] erreicht werden, die zu einem gepulsten Betrieb führt. Spiegel mit negativer Dispersion sorgen hierbei für Laserimpulse mit einer Dauer von weniger als 100 fs.

Um bei der späteren Verstärkung die Optiken durch zu hohe Spitzenleistungen nicht zu beschädigen, wird der Laserimpuls zeitlich getreckt. Dies geschieht mittels eines goldbeschichteten 1200 lmm^{-1} -Gitters, das einen kontrollierbaren Chirp einführt. Später kann der erzeugte Chirp wieder entfernt werden, um kurze Impulsdauern zu erzeugen.

Im nächsten Schritt werden diese Saat-Laserimpulse in den regenerativen Verstärker eingekoppelt. Dieser Verstärker eine eigene Laserkavität, in der durch den externen Neodym-Yttriumvanadat-Laser eine Besetzungsinversion in einem weiteren Titan-Saphirkristall erzeugt wird. Die Saatimpulse bewirken eine stimulierte Emission der bevölkerten angeregten Zustände, wodurch die Impulse verstärkt werden. Um die Laserleistung noch weiter zu erhöhen, wird der Laserstrahl 26 mal durch die Kavität geleitet. Ein akustooptischer Modulator koppelt die Laserimpulse aus der Kavität aus. Um kürzere Impulsdauern und eine Erhöhung der Laserleistung zu erreichen, ist ein weiterer akustooptischer Modulator verbaut. Dieser unterbindet mittels Güteschaltung ein spontanes Lasen der Kavität. In den akustooptischen Modulatoren werden Kristalle aus Siliziumdioxid (SiO_2) zur Auskopplung beziehungsweise Tellurdioxid (TeO_2) im Falle der Güteschaltung verwendet.

Um den nun verstärkten, jedoch zeitlich aufgeweiteten Laserimpuls zu kürzen, wird der Impuls in den Gitterkompressor geleitet und der vor dem regenerativen Verstärker kontrolliert eingeführte Chirp wird entfernt. Die Spitzenleistung steigt erneut an und der Laserimpuls kann nun für die für photospektroskopischen Experimente verwendet werden. Die Impulsdauer wird durch die Messung einer Autokorrelation unter Frequenzverdopplung (SHG) bestimmt. Die SHG-Autokorrelation des Laserimpulses ist in Abbildung 3.5d gezeigt und kann einer Impulsbreite von 63 fs zugeordnet werden. Da bisher lediglich die zeitliche Impulsbreite sowie die Leistung angepasst wurden, besitzt der Laserimpuls noch immer die ursprüngliche Wellenlänge von 800 nm (1.55 eV). Für die Weißlichterzeugung werden 30% abgespalten. Dieses Vorgehen wird in Abschnitt 3.3.1.2 sowie Abschnitt 5.4.1 näher beschrieben. Die restlichen 70% des 800 nm Lichtes werden in einen optisch-parametrischen Verstärker geleitet und die Wellenlänge kann von 500-700 nm (1.77 - 2.48 eV) und 940 - 2400 nm (0.52 - 1.32 eV) eingestellt werden. Dies geschieht durch die Überlagerung von Weißlicht mit einem frequenzverdoppelten Laserimpuls (3.10 eV / 400 nm) in einem Kristall aus β -Bariumborat (BBO). Durch den Prozess der optisch parametrischen Verstärkung erhöht der 3.10 eV-Impuls selektiv die Intensität eines Teils des Weißlichtspektrums. Es wird Licht einer Frequenz gemäß $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ generiert. Das Symbol ω_p entspricht der Kreisfrequenz des 3.10 eV-Anregungslichts, das in Signal- (ω_s) und Idlerstrahlung (ω_i) zerlegt wird.

Signal- und Idlerstrahlung können durch dichroitische Spiegel getrennt werden. Da lediglich die Impulse der Signalstrahlung benötigt werden, kann die infrarote Idlerstrahlung, sowie das 1.55 eV-Licht der Fundamentalstrahlung durch Kurzpassfilter mit einer Transmissionskante bei 650 nm bzw. 750 nm (1.91 eV bzw. 1.65 eV) abgetrennt werden. Die Kontrolle der Anregungswellenlänge erfolgt über das Spektrum. Zu diesem Zweck wird ein Teil des Anregungslichts durch eine Glasplatte abgetrennt.

3.3.1.2 Messaufbau

In Abbildung 3.6a ist der Aufbau zur Messung der transienten Absorption vereinfacht dargestellt. Anhand dieser Abbildung soll das System für Messungen mit der Silizium-CCD-Kamera und dem Gitterspektrometer erläutert werden. Die Umbauten für die Messung mit dem InGaAs-Detektor und dem Prismenspektrometer sind in Kapitel 5 beschrieben.

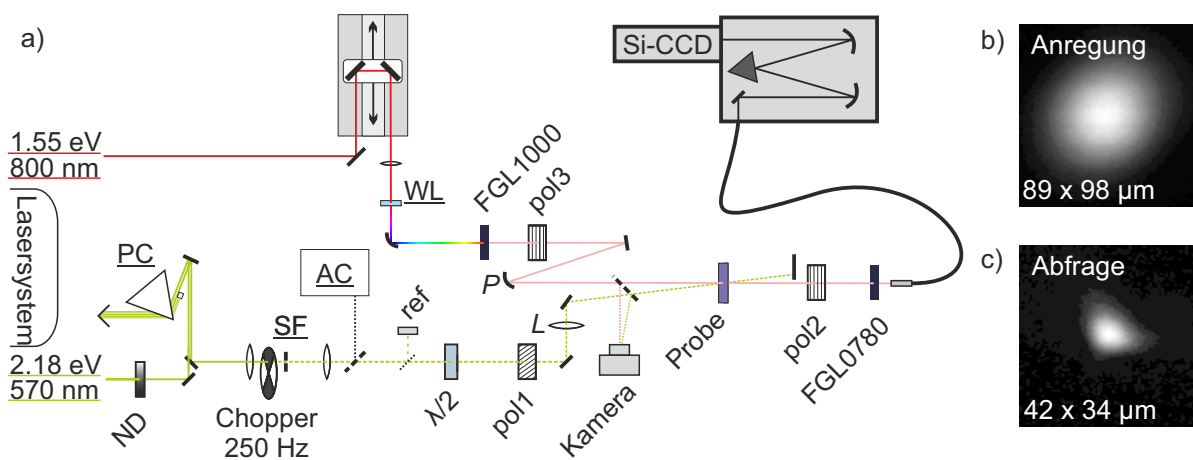


Abbildung 3.6: a) Aufbau für die Messung der transienten Absorption mit Gitterspektrometer und Silizium-CCD-Kamera. Die eingezeichneten Baugruppen sind die Weißlichterzeugung (WL), der Prismenkompressor (PC), der Raumfilter (SF) sowie der Autokorrelator (AC). Mittels Referenzmessung ref der Laserleistung kann die Anregungsleistung konstant gehalten werden. Der Parabolspiegel P sowie die mit L gekennzeichnete Linse fokussieren in die Probe. Für die Polarisatoren gilt: $\text{pol2} \parallel \text{pol3}$. b) Kameraaufnahme des Anregungsstrahls. c) Kameraaufnahme des Abfragestrahls.

Aus dem Lasersystem (Abschnitt 3.3.1) werden zwei Laserstrahlen zum Experiment geleitet. Dies ist zum einen der Laserstrahl mit 1.55 eV-Laserimpulsen, die nach dem Kompressor zur Weißlichterzeugung abgetrennt wurden. Dieser Strahlengang wird als Abfragestrahlengang bezeichnet. Zum anderen wird der Anregungsstrahlengang aus dem OPA zu dem Experiment geleitet. In dieser Arbeit wurden hierzu 2.18 eV-Impulse (570 nm) verwendet.

Der Anregungsstrahl durchläuft im optisch parametrischer Verstärker zahlreiche transmissive Optiken. Hierdurch wird ein Chirp eingeführt, der den Laserimpuls verlängert. Eine Korrektur erfolgt mittels Einzelprismen-Impulskompressors gemäß Akturk et al. [142]. In einem Autokorrelator kann die Impulsdauer durch eine SHG-Autokorrelation kontrolliert werden. Für die zeitliche Beschreibung der Impulse wird dabei eine Gaußform zugrunde gelegt. Eine bessere Strahlform wird mittels räumlichen Filtern [143] erreicht. Hierbei fokussiert eine Linse mit $f = 100 \text{ mm}$ auf eine $50 \mu\text{m}$ -Lochblende. Durch eine weitere Linse $f = 60 \text{ mm}$ wird der Anregungsstrahl kollimiert. Um ein Schalten der Anregung zu ermöglichen, ist ein mechanisches Unterbrecherrad eingebaut. Damit die Anregungsleistung während einer Messung konstant bleibt, kann mit Hilfe einer Glasplatte ein Referenzsignal abgezweigt werden. Die dazugehörige

Messelektronik steuert einen Neutraldichte-Gradientenfilter und kann auf diese Weise das Referenzsignal und damit auch die Anregungsleistung konstant halten. Mittels einer $\frac{\lambda}{2}$ -Wellenplatte (nullte Ordnung, 633 nm) und eines Polarisators wird die Anregungspolarisation eingestellt. Eine Linse mit $f = 250$ mm fokussiert den Strahl in die Probe.

Im Abfragestrahlengang wird der Laserimpuls durch eine Verzögerungsstrecke mit einem Retroreflektor geleitet. Hierdurch wird der Laserimpuls des Abfragestrahls zeitlich in Bezug auf den Anregungsimpuls verschoben. Gemäß Gleichung 2.67 ergibt sich für eine Länge der Verfahrsstrecke von 204 mm eine maximale Verzögerung von 1.36 ns.

Die Weißlichterzeugung ist daran anschließend positioniert. Dieses, auch Superkontinuums-generation genannte Phänomen basiert auf einer Vielzahl an Effekten der nichtlinearen Optik. So sind beispielsweise Selbst- und Kreuzphasenmodulation, stimulierte Ramanstreuung sowie Vierwellenmischen beteiligt [114]. Für die Erzeugung des Weißlichts wird der Laserimpuls mit einer $f = 50$ mm Linse in ein 1.0 mm-Saphirplättchen fokussiert. Das auf diese Weise entstandene, divergente Weißlicht wird durch einen Parabolspiegel mit $f = 100$ mm kollimiert. Für Nahinfrarotmessungen werden die spektralen Anteile im Sichtbaren sowie das Fundamentallicht mit 800 nm mittels eines optischem Filterglases (RG1000; Langpass) aus dem Spektrum entfernt. Ein Polarisator filtert eine einzelne Polarisationsrichtung heraus und der Laserimpuls wird mit einem Parabolspiegel ($f = 200$ mm) in die Probe fokussiert.

Hinter der Probe wird der Anregungsstrahl per Blende geblockt und restliches Streulicht wird mittels Langpassfilter (FGL0780) herausgefiltert. Eine 45 mm-Linse fokussiert in einem 2f-Aufbau das divergente Signal des Abfragestrahls auf eine 200 μ m Glasfaser. Diese leitet das Licht zur spektralen Analyse in einen Czerny-Turner Spektrografen, der mit einer Silizium-CCD-Kamera ausgestattet ist. Zur Einstellung der Intensität des Weißlichts sind vor dessen Fokussierung Neutraldichtefilter vorhanden und ebenfalls nach der Probe.

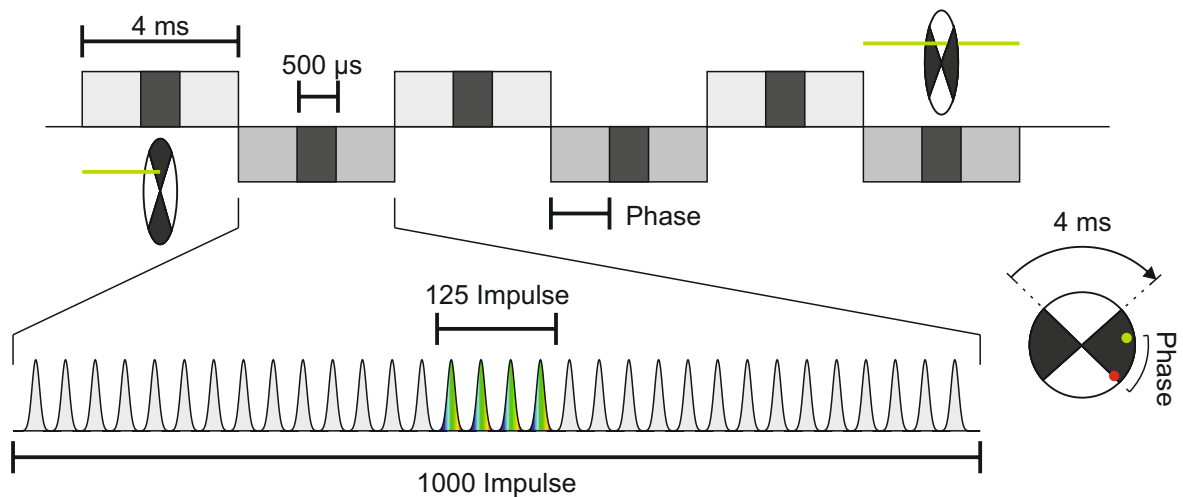


Abbildung 3.7: Die Frequenz des mechanischen Unterbrechers legt die Zeitdauer der Anregung auf 4 ms fest. Es wird jedoch lediglich mit einer Integrationsdauer von 500 μ s gemessen. Daher passieren pro Unterbrecherzustand 125 Weißlichtimpulse die Probe, die auch detektiert werden. Um ein Herausmitteln des transienten Signals zu verhindern, muss die Phase des mechanischen Unterbrechers entsprechend angepasst werden, um eine gemeinsame Akkumulation von Spektren mit und ohne Anregung zu vermeiden (grüner Punkt in Skizze des Unterbrechers).

Der mechanische Unterbrecher ist auf das Auslesen des Spektrometers abgestimmt. Jede Sekunde werden 250 Spektren mit Anregung sowie 250 Spektren ohne vorherige Probenanregung

abwechselnd gemessen, da der Detektor mit 500 Hz ausgelesen wird und der Unterbrecher mit 250 Hz den Anregungsstrahl unterbricht. Da das Lasersystem jedoch mit einer Impulsrepetitionsrate von 250 kHz arbeitet, geben die gemessenen Signale keine Einzelimpulse wieder, sondern stellen Impulszüge dar. Es werden jedoch nicht alle Laserimpulse berücksichtigt. Während jeder Phase des Unterbrechers (geblockt/ungeblockt) wird für eine Zeitdauer von 500 μs gemessen. Auf diese Weise besteht jedes gemessene Spektrum aus einem Impulszug von 125 Einzelimpulsen. Die Zeitabstimmung des mechanischen Unterbrechers und der Detektorsteuerung sind in Abbildung 3.7 illustriert. Außerdem ist in dieser Abbildung auch die Phase des Choppers schematisch dargestellt. Sie muss passend gewählt werden, damit bei der Spektrenakkumulation nicht am Übergang der Anregungsunterbrechung gemessen wird. Dies würde zu einer Herausmittlung der transienten Signale führen. Die Einstellung erfolgt je nach verwendetem Modell des Unterbrechers über die Höhenverstellung des Unterbrecherrads oder kann in der Steuerungselektronik eingestellt werden.

Zeitauflösung Die zeitliche Auflösung des transienten Absorptionsexperiments kann über ein kohärentes Artefakt bestimmt werden. Sie gibt Auskunft über die Größenordnung der noch auflösbaren Zerfallskomponenten und kann zur Entfaltung der Signale genutzt werden [144]. Die zeitabhängige Beschreibung des kohärenten Artefakts kann mittels Gaußfunktionen und deren Ableitungen ($G'(t)$, $G''(t)$) erfolgen [145, 146]:

$$A(t) = a_1 G(t) + a_2 G'(t) + a_3 G''(t) \quad (3.4)$$

Hierbei sind $a_1 - a_3$ die entsprechenden Wichtungsfaktoren. Ein transienter Hintergrund kann durch Addieren einer Konstante berücksichtigt werden. Die aus der Anpassung erhaltenen gaußschen Halbwertsbreite $FWHM$ entspricht der Zeitauflösung. Es gilt hierbei die Beziehung $FWHM = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$, wobei σ die Gauß-Standardabweichung bezeichnet. In Abbildung 3.8a ist beispielhaft die Anpassung einer Transienten des kohärenten Artefakts gezeigt und Abbildung 3.8b präsentiert die resultierenden Zeitaufösungen im Energiebereich von 1.18-1.5 eV (827-1050).

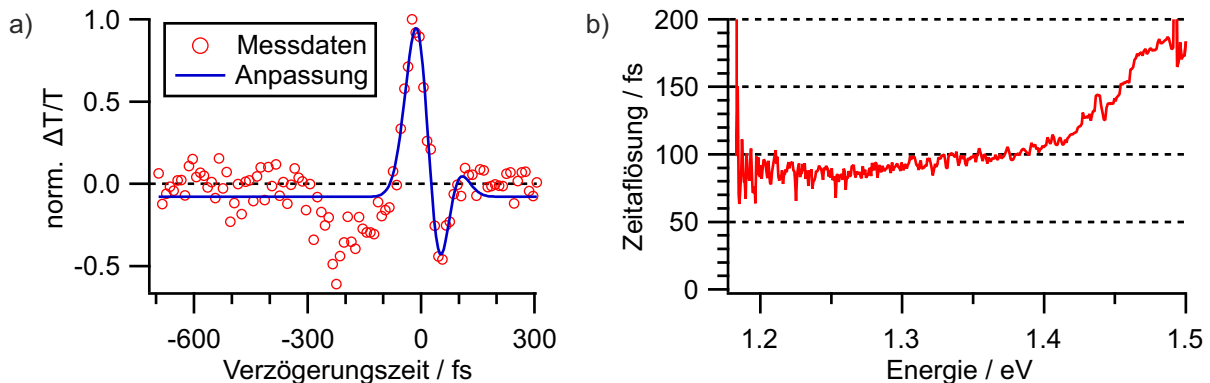


Abbildung 3.8: a) Anpassung einer Transienten mit des kohärenten Artefakts. b) Die Halbwertsbreite der genutzten Gaußfunktion entspricht der Zeitauflösung des transienten Absorptionsexperiments. Im Spektralbereich unter 1.4 eV ergibt sich eine Zeitauflösung von unter 100 fs.

Für das transiente Absorptionsexperiment erfolgt somit eine sub-100 fs-Zeitauflösung im nahinfraroten Spektralbereich unter 1.4 eV bei einer Anregung mit 2.18 eV (570 nm). Aufgrund von schlechter Detektoreffizienz und geringer Weißlichtintensität wird unterhalb von 1.2 eV nur ein schwaches kohärentes Artefakt gemessen.

3.3.2 Messung der transienten Absorption

3.3.2.1 Strahlüberlappung und Anregungsfluenz

Um eine räumliche Überlagerung von Anregungs- und Abfragestrahl in der Probe zu erzielen, können beide Strahlen mit einer einzigen Kamera beobachtet werden. In der Skizze des Aufbaus in Abbildung 3.6a ist diese Kamera eingezeichnet. Durch das Einklappen eines Spiegels werden beide Laserstrahlen nacheinander auf den Detektor der Kamera gelenkt. Die Position der Kamera entlang der Strahlachse wird auf den Fokus des Abfragestrahls eingestellt. Mit einem Spiegel, der sich zwischen der Fokussierlinse und dem Klappspiegel befindet, wird der Anregungsstrahl auf die Position des Abfragestrahls gestellt. Damit das Überlappen der Strahlen auch innerhalb der Probe liegt, wird deren Position entlang der optischen Achse auf das maximale transiente Signal eingestellt.

Für die Vergleichbarkeit von gemessenen Dynamiken ist es notwendig, dass keine zusätzlichen Zerfallskanäle erzeugt werden. Bei zu hohen Anregungsleistungen ist es möglich, dass zwei Exzitonen auf einer Nanoröhre gebildet werden. In diesem Fall wäre es möglich, dass ein Zerfall nicht nur an den Röhrenden und -defekten auftritt. Wie in Abbildung 3.9a gezeigt, können sich dann beide Exzitonen treffen und durch Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) zerfallen [147–151]. In dem Schema in 3.9 ist dieser Zerfallsprozess dargestellt. Die Auger-Rekombination zweier Exzitonen führt zur Auslöschung eines Exzitons [152]. Dieser zusätzliche Zerfallskanal führt zu einer schnelleren Relaxation in den Grundzustand und verfälscht so die gemessenen Dynamiken.

Entscheidend ist hier jedoch nicht die absolut eingestrahlte Laserleistung, sondern die Photonenfluenz. Diese bezieht die Anregungsleistung auf Anzahl der Impulse und auf die Fläche, in der angeregt wird. Sie gibt die Anzahl an Photonen an, die bei einem Laserimpuls pro Fläche auftreffen. Die Fluenz lässt sich bei bekannter Anregungsleistung, Repetitionsrate und Wellenlänge des Lasers aus den Bildern bestimmen, die bei der Einstellung der Strahlüberlappung aufgenommen werden. In Abbildung 3.6b und 3.6c sind Kameraaufnahmen beider Strahlen gezeigt; die Anregungsleistung wird entsprechend der Intensitätsprofile gewichtet.

Als Teil dieser Dissertation wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit [153] auch das Sättigungsverhalten einer Nanorohrdispersion untersucht. Die Anregung der Röhren erfolgte in den X_2 -Zustand. Durch das Verschieben eines Neutraldichte-Gradientenfilters wurden unterschiedliche Fluenzen erhalten. In Abbildung 3.9a ist die erhaltene Abhängigkeit des Photobleichsignals bei einer Verzögerungszeit von $\Delta t = 0$ von der durchschnittlich abgefragten Photonenfluenz gezeigt. Angepasst ist eine Ursprungsgerade, die an die Datenpunkte bis zu einer Fluenz von $4.2 \cdot 10^{12}$ Photonen angelegt wurde. Bis etwa $2 \cdot 10^{13}$ Photonen beschreibt diese Gerade die Daten soweit ausreichend, dass von einem linearen Skalierungsverhalten ausgegangen werden kann. Mit weiter zunehmender Fluenz wird das sublineare Verhalten aufgrund ansteigender EEA immer deutlicher. Bei dem Versuch wies der Anregungsfokus einen Durchmesser von ca. $140 \mu\text{m}$ auf und der Abfragefokus ca. $40 \mu\text{m}$. Hierbei entsprach die kritische Fluenz von $2 \cdot 10^{13}$ Photonen einer Anregungsleistung von $272 \mu\text{W}$, die bei Betrieb des mechanischen Unterbrechers gemessen wurde.

Alle in dieser Arbeit präsentierten Messungen wurden ebenfalls unter Anregung des X_2 -Zustandes durchgeführt. Die verwendeten Leistungen wurden dabei so gewählt, dass sie im linearen Bereich der Signalskalierung lagen.

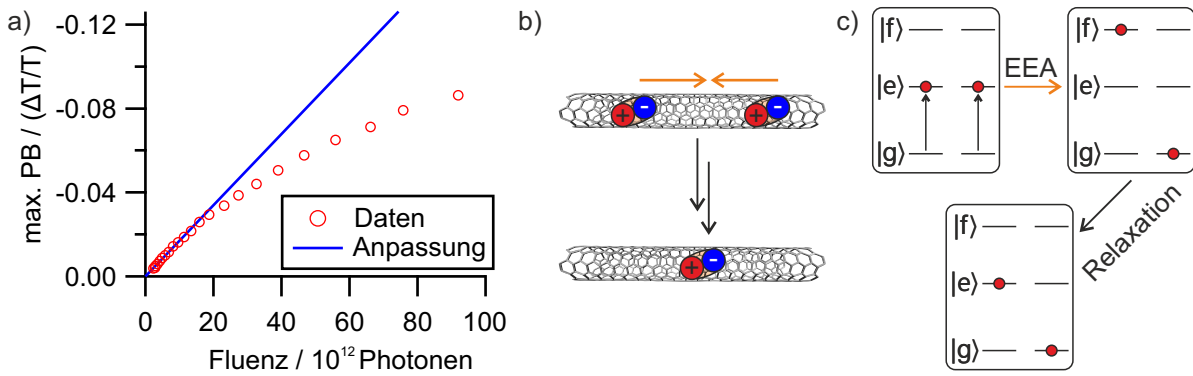


Abbildung 3.9: a) Transientes Signal als Funktion der Fluenz [153]. b) Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) führt zu verkürzten Lebensdauern der transienten Signale. c) Energiediagramm mit Grundzustand $|g\rangle$, sowie zwei angeregten Zuständen $|e\rangle$, $|f\rangle$. Gezeichnet nach [154].

3.3.3 Messung der transienten Absorptionsanisotropie

Für die Messung der transienten Anisotropie, werden zwei einzelne Messungen einer transienten Karte durchgeführt. Zwischen beiden Messungen wird lediglich die Polarisation des Anregungsimpulses um 90° gedreht. Alle anderen Parameter bleiben unverändert. Da bei der Vermessung von Filmen deren Dicken nicht konstant über die gesamte Fläche sind, muss die gleiche Position verwendet werden. Dies ist vor allem wichtig bei Matrixfilmen, die größere Variationen in ihrer Filmdicke aufweisen können. Um die Anregungsleistungen konstant zu halten, wird diese bei der Aufnahme der transienten Karte dauerhaft mitgemessen und mit einem variablen Neutraldichtefilter nachgeregelt.

Diese Regelung erfolgt automatisch, sobald die Leistungsschwankung über 2% beträgt. Die Orientierungen der Polarisatoren im Abfragestrahlengang (pol2 und pol3 in Abbildung 3.6a) werden gleich gehalten. Mit der $\frac{\lambda}{2}$ -Wellenplatte wird die Polarisation gekippt und mit dem dahinterliegenden Polarisator eingestellt. Die Messungen erfolgen mit Schrittweiten von 20 fs und 10 Akkumulationen pro Zeitschritt. Für eine bessere Signalqualität wird ebenfalls mit 30 Akkumulationen gemessen. Die Bestimmung der Anisotropie erfolgt über Gleichung 2.12.

3.3.4 Korrektur der Rohdaten

Die Rohdaten, die bei den Messungen der transienten Absorption erhalten wurden, werden bei deren Auswertung in mehreren Schritten korrigiert. Auf diese Korrekturen soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

Durch langlebige Signalbeiträge oder sonstige Störbeiträge kann das transiente Spektrum ungewollte Signalbeiträge aufweisen. Diese Signale sind auch vor dem zeitlichen Nullpunkt vorhanden und können deswegen durch die Subtraktion eines transienten Hintergrundspektrums bei $\Delta t = -30$ ps entfernt werden. Bei der Verwendung des Gitterspektrometers muss dies manuell erfolgen. Das Messprogramm des Nahinfrarotspektrometers liefert bereits Daten, die durch den Abzug des transienten Hintergrunds bereits korrigiert sind.

Weiterhin wird bei der Messung der zeitliche Nullpunkt nicht genau eingestellt. Die Korrektur erfolgt bei der Auswertung, indem der halbe Anstieg des Photobleichsignals auf den Nullpunkt

gelegt wird. Wie in Abbildung 2.17 zu sehen ist, entspricht dies dem inkohärenten Grenzfall einer Anregung eines einzelnen Zustandes [126]. Die exakte Lage des Nullpunktes ist für die durchgeführten Experimente jedoch weniger bedeutend als deren Vergleichbarkeit. Für die Bestimmungen der transienten Anisotropie erfolgte die Verschiebung der Messungen bei paralleler und orthogonaler Polarisierung gleichermaßen. Ausgangspunkt für deren Bestimmung bildet jeweils die Messung bei paralleler Orientierung der Polarisierungen.

Der Nullpunkt besitzt jedoch auch zusätzlich eine spektrale Abhängigkeit. Der Abfrageimpuls durchläuft mehrere transmissive Optiken, deren Brechungsindex zumeist für die energiereichen Spektralkomponenten höher ist als für die niederfrequenten Komponenten. Da ein höherer Brechungsindex gemäß Gleichung 2.23 zu einer geringeren Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichtes führt, treffen die höherfrequenten Spektralkomponenten erst später auf die Probe auf. Der Laserimpuls besitzt einen positiven Chirp, daher treten die Signalbeiträge der energiereichen Spektralkomponenten bei früheren Zeitpunkten auf. Die Bestimmung des Chirps erfolgt über die Messung eines kohärenten Artefakts, das sich unter anderem aus Beiträgen von Kreuzphasenmodulation, Zweiphotonenabsorption und stimulierter Raman Verstärkung zusammensetzt [146, 155]. Unter hohen Anregungsdichten wird in dem reinem Lösungsmittel bzw. reinem Substrat eine transiente Karte im Bereich des Zeitnullpunktes gemessen. Für die Transiente jedes Detektorpixels wird die zeitliche Position des Artefakts aus der Lage des Signalminimum- oder -maximums bestimmt. Eine polynomiale Anpassung liefert den Chirp. In Abbildung 3.10a ist ein so gemessenes Chirpsignal gezeigt. Die Sterne markieren die Auswahl der Maxima, die zur Bestimmung des Chirps genutzt wurden. Eine Chirpkorrektur liefert die transiente Karte in Abbildung 3.10b, deren zeitlicher Nullpunkt auf die Position des Signalmaximums gesetzt wurde.

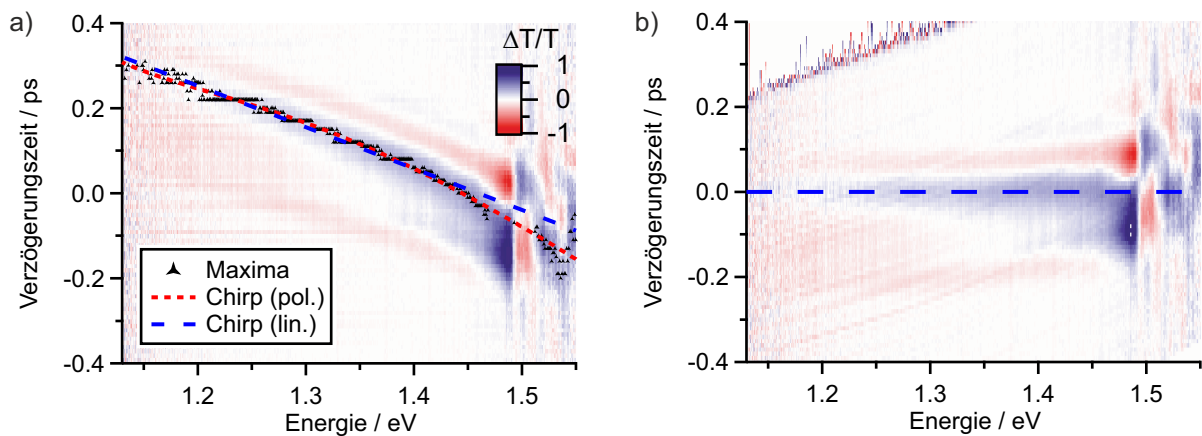


Abbildung 3.10: a) Bestimmung des Weißlichtchirps. Im Bereich der zeitlichen Überlappung von Anregungs- und Abfragestrahl werden transiente Spektren gemessen. Der zeitliche Nullpunkt wird für jeden Detektorpixel aus dem Maximum/Minimum der zugehörigen Transienten erhalten. Eine lineare bzw. polynomiale Anpassung liefert die Chirp-Korrektur. b) Gezeigt sind die Daten aus Abbildungsteil a); jedoch ist hier der Chirp entfernt.

Für die Spektren des Nahinfrarotspektrometers wurde kein separates Signal gemessen. Die Messungen an reinem Lösungsmittel ergaben keine Signale. Daher wurde der Chirp durch Extrapolation des mit dem Siliziumdetektor bestimmten Chirps erstellt. Hierzu wurden die Artefaktpositionen, wie in Abbildung 3.10a zu sehen ist, linear auf der Energieskala angepasst. Die Geradensteigung liefert den Chirp.

3.4 Allgemeine Auswertungen von Daten

Die Auswertung aller Daten erfolgte mittels der Analysesoftware Igor Pro 8 der Firma WaveMetrics, Inc (USA). Das Programm liefert eine Möglichkeit zur Darstellung und Analyse unterschiedlichster Daten. Die Untersuchung der Daten kann sowohl durch programminterne als auch durch eigens erstellte Funktionen erfolgen.

4 Transiente Absorptionsanisotropie in Nanorohr-Polymermatrizen

4.1 Stand der Forschung

Im Jahr 2006 zeigten Torrens et al. [156], dass zwischen Nanoröhren Energietransferprozesse (ET-Prozesse) stattfinden können. Sie konnten in ihren Photolumineszenz-Anregungsspektren (PLE-Spektren) von wässrigen Nanorohrproben erkennen, dass Nanoröhren mit einer kleinen Bandlücke auch dann Licht emittieren, falls gleichzeitig vorhandene Röhren mit einer größeren Bandlücke angeregt werden. Die effiziente Energieübertragung, die bei Messungen der Photolumineszenz (PL) zwischen Nanoröhren beobachtet wurde, konnte später durch Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) erklärt werden [157, 158]. Die Effizienz des FRET-Prozesses kann ausgedrückt werden als das Verhältnis der PL-Intensitäten von der Akzeptorröhre I_A zu der Intensität der Donorröhre I_D . Ebenso lässt sich die Effizienz aus den Lebensdauern des strahlungslosen Anregungszerfalls des Akzeptors $\tau_{nr,A}$ sowie der des Energietransfers τ_{DA} ermitteln [157]:

$$\frac{I_A}{I_D} \approx \frac{\tau_{nr,A}}{\tau_{DA}} \quad (4.1)$$

Durch PL-Mikroskopie an Einzelröhren und kleinen Heterobündeln wurde die Reichweite des Energieübertrags auf wenige Nanometer (< 10 nm) bestimmt und für die Rate des Energietransfers wurde ein Wert von $k_{ET} = 0.5 \text{ ps}^{-1}$ erhalten [159]. Die bestimmten Reichweiten sind typisch für FRET-Prozesse. Die entsprechenden Raten für den Energietransfer lassen sich üblicherweise mittels einer Punkt-Dipol-Näherung berechnen. Allerdings überschätzt diese Näherung die Raten deutlich, da die Geometrie der SWCNTs dabei nicht korrekt berücksichtigt wird [160].

Auch transiente Absorptionsmessungen bestätigten, dass Energietransfer zwischen Nanoröhren stattfinden kann [69, 161]. Die dabei erhaltenen, hohen Energietransferraten konnten jedoch nicht durch FRET-Prozesse erklärt werden. Messungen der transienten Absorption an dispergierten Röhren mit steigenden Anteilen an Nanorohrbündeln ergaben eine Beschleunigung des Signalzerfalls und lieferten damit Hinweise auf einen stattfindenden ET in Bündeln [162]. Kato und Hatakeyama [163] konnten einen stattfindenden ET in Bündeln ebenfalls mit PLE-Messungen nachweisen. Untersuchungen an freihängenden Nanoröhren zeigten, dass der ET in SWCNTs wesentlich schneller abläuft als die Rekombination der Exzitonen. Daher besteht auch die Möglichkeit, dass durch den thermischen Rücktransport mit einer Rate $k \propto \exp \frac{\Delta E}{k_B T}$ nicht nur Energie von der Donor- zu der Akzeptorröhre übertragen wird, sondern auch, dass dieser Prozess umgekehrt stattfinden kann [164]. Weiterhin spielt die Umgebung der Nanoröhren eine wichtige Rolle für deren Wechselwirkungen. So kann beispielsweise durch deren Dispergierung in ionischen Flüssigkeiten die Effizienz des Energietransfers zwischen den SWCNTs gesteigert werden [165].

Bindl et al. [166] benutzten polychirale SWCNTs, die mittels Polymeren separiert wurden, um Solarzellen mit unterschiedlichen Anreicherungsgraden an SWCNTs zu produzieren. Den

Energietransfer in diesen Filmen beschrieben sie durch das Springen von Exzitonen zwischen einzelnen Röhren sowie durch ein Modell, das den Exzitonentransfer entlang einer Röhre hin zu der Filmoberfläche („Docht“-Modell) erklärte. Für die Reichweiten der Exzitonendiffusion erhielten sie damit Längen unterhalb von 10 nm. An mono- und bidispersen Filmen aus (6,5)- und (7,5)-SWCNTs führte Schilling [167] weitere Studien des Energietransfers mittels transienter Absorption durch. Im Vergleich zur X_1 Anregung ergab sich für eine Anregung des zweiten Subbandexzitons der (6,5)-SWCNTs ein deutlich schnellerer Energietransfer. Ein ET von einer (7,5)- zur (6,5)-Röhre, die eine höhere Bandlücke aufweist, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Für die transienten Anisotropieuntersuchungen an SWCNTs ergab sich das Problem, dass Photobleich- und Anregungssignale sich überlagern. Trotz dieses Problems konnte jedoch gezeigt werden, dass neben einer schnellen Zerfallskomponente auch eine weitere, langsame Komponente existiert. Die meisten Energietransferprozesse fanden bei Röhren unterschiedlicher Chiralität auf Zeitskalen unterhalb einer Picosekunde statt. Bei identischen Röhrentypen ergeben sich 1-2 ps. Die längeren Transferzeiten bei monodispersen Röhren lassen sich durch einen Rücktransfer der Energie auf die angeregte Röhre erklären. In polydispersen Proben ist der ET zur Akzeptorröhre favorisiert. In Abbildung 4.1 sind die entsprechenden Prozesse und Transferzeiten dargestellt.

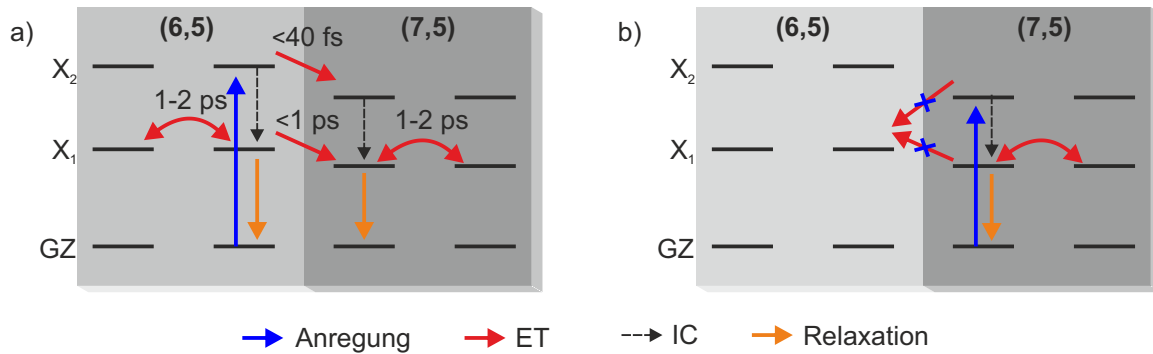


Abbildung 4.1: Die Energietransferprozesse sind für die Anregung des 2. Subbandexzitons der a) (6,5)-SWCNTs bzw. b) (7,5)-SWCNTs. Eingezeichnet sind die Prozesse des Energietransfers (ET) sowie der Relaxation und internen Konversion (IC) nach einer Anregung. Schematisch gezeichnet nach [167].

Auch Mehlenbacher et al. [168] fanden keinen Hinweis auf einen Energietransfer von Röhren mit kleinerer Bandlücke zu Röhren mit größerer Bandlücke. Hierbei führten sie transiente Absorptionsmessungen an polychiralen Proben durch und konnten aus den erhaltenen Anisotropiezerfällen einen Wert von 2 ET-Schritten nach Anregung der Röhren bestimmen. Durch ein Einbringen der Röhren in eine Polymermatrix war es ihnen möglich, den ET zu unterdrücken. Später wurde ein Modell erstellt, das den Energietransfer in Filmen als eine Mischung aus ET zwischen Röhren in einem Bündel und ET zwischen Bündeln beschrieb [169]. Für einen Energieübertrag zwischen den einzelnen Bündeln können dabei durch Exzitonendiffusion die Kreuzungspunkte der Bündel erreicht werden. Dieses Modell ist in Abbildung 4.2 schematisch gezeigt. Mit Hilfe der 2D-Spektroskopie wurde dieser Energietransfer näher untersucht. Dabei wurde erkannt, dass andere ET-Prozesse, wie beispielsweise Dexter-ET, als geschwindigkeitsbestimmende Schritte beitragen [170, 171]. Weitere Messungen zeigten, dass der ET zwischen parallelen Röhren mit $<100\text{ fs}</math> deutlich schneller abläuft als der ET zwischen nicht-parallelen Röhren der auf Zeitskalen im Bereich von 350 - 500 fs stattfindet [172]. Theoretische Berechnungen lieferten vergleichbare Ergebnisse mit Transferzeiten von 10 fs für parallele bzw. 1 ps für nicht-parallele SWCNTs [173].$

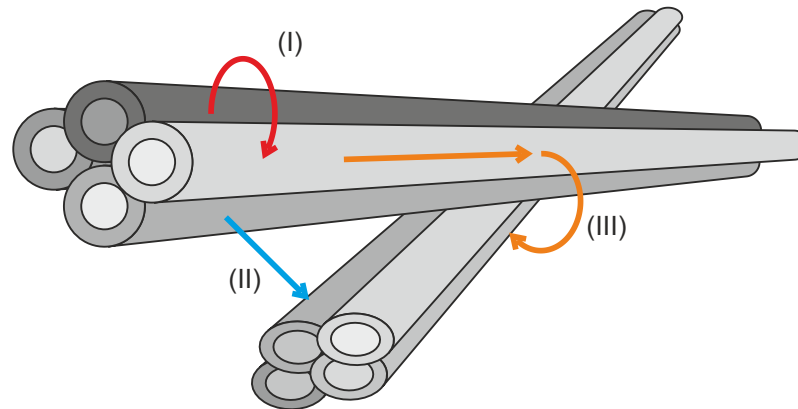


Abbildung 4.2: Ein Modell für Nanorohrfilme, gezeichnet nach Grechko et al. [169]. Der Energietransfer kann zwischen Röhren einer Faser stattfinden (I). Der Energieübertrag zwischen zwei Fasern muss dabei nicht durch den freien Raum erfolgen (II). Ebenso ist ein diffusiver Prozess zu einer Kreuzungstelle möglich, an der ein Energieübertrag stattfindet (III).

Der Energietransfer zwischen Nanoröhren ist essentiell für deren zukünftige Anwendungen in der Photovoltaik. Zu diesem Zwecke sind jedoch defektfreie, lange Nanoröhren notwendig. Ansonsten werden durch ET und Exzitonendiffusion zu viele Defekte erreicht und dadurch die Effizienz der Solarzelle reduziert [174]. Im Vergleich zu einem Beschallen der Röhren führt eine mildere Dispergierung mittels Schermischens zu deutlich längeren Nanoröhren. Diese weisen einen um ca. 20% effizienteren Energietransfer auf im Vergleich zu Nanoröhren, die mittels Ultraschall dispergiert wurden [34, 35]. Neben einem ET zwischen den Nanoröhren besteht auch die Möglichkeit von Energietransferprozessen mit Polymeren, die zur Dispergierung der Röhren eingesetzt werden [175]. Ebenfalls wurde in Nanorohrkomplexen mit eingekapselten Farbstoffen Hinweise auf einen schwachen ET zwischen Farbstoff und SWCNT gefunden [176, 177].

Im Folgenden soll die Abstandsabhängigkeit des Energietransfers detailliert untersucht werden. Während in der Literatur [168, 169] zumeist nur die Grenzfälle von gekoppelten bzw. vollständig entkoppelten Nanoröhren betrachtet werden, soll in dieser Arbeit auch der Zwischenbereich genauer betrachtet werden. Zu diesem Zwecke werden Simulationen von Nanorohrverteilungen, sowie Messungen der transienten Absorption und Anisotropie an Filmen durchgeführt, um auf diese Weise den ET in zunehmend entkoppelten Nanorohrfilmen grundlegend zu verstehen.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Um die Abstandsabhängigkeit des Energietransfers zwischen Nanoröhren zu verstehen, werden in diesem Kapitel transiente Absorptionsmessungen an Kohlenstoffnanoröhren in Polymermatrizen durchgeführt und analysiert. Zu diesem Zweck wird der Abstand zwischen den einzelnen Röhren mit Hilfe des Polymergehalts gesteuert. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch zwei polarisationsabhängige Messungen an einer Probe mit einem 200-fachen Massenüberschuss des Polymers bezogen auf die Masse des SWCNT-Kohlenstoffs.

Die beiden gezeigten, transienten Karten unterscheiden sich lediglich in der Anregungspolarisation des Lasers. In 4.3a ist eine parallele Orientierung von Anregungsimpuls und Weißlichtabfrage gewählt und in 4.3b eine senkrechte Orientierung zueinander. Aufgrund der identischen Skalierung der differentiellen Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ erkennt man, dass bei paralleler

Orientierung die Signalstärke höher ist. Die Karten bestehen aus jeweils zwei Signalen. Bei 1.28 eV (= 969 nm) ist ein negativer Signalbeitrag vorhanden. Hierbei handelt es sich um ein Photoabsorptionssignal, das der Anregung eines dunklen, höherliegenden exzitonischen Zustands zugeordnet werden kann [89]. Der größte Signalbeitrag ist bei 1.23 eV zu finden. Hierbei handelt es sich um das Photobleichsignal der (6,5)-Nanoröhre. Eine Anregung der Röhren dünnt die Bevölkerung des Grundzustands aus und es wird weniger Licht absorbiert. Sowohl das PA-Signal wie auch das PB-Signal unterliegen dabei einer hypsochromen Verschiebung mit ansteigender Verzögerungszeit. Dies kann jedoch auch aus der Überlagerung beider Signalbeiträge resultieren [60, 61].

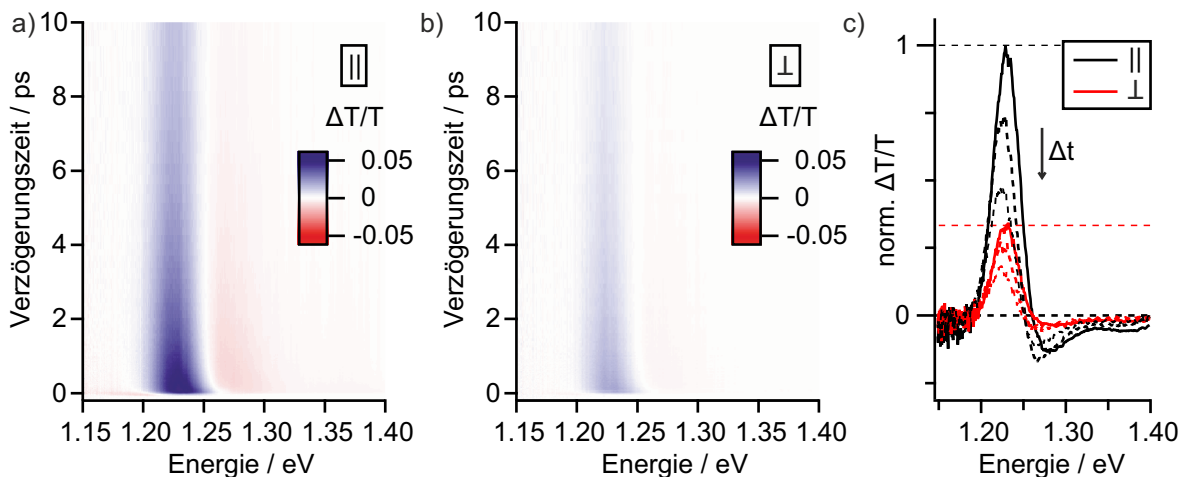


Abbildung 4.3: Exemplarische Karten für die Messung der transienten Absorption bei a) paralleler und b) orthogonaler Polarisation von Anregungs- und Abfrageimpuls. c) Zugehörige transiente Spektren bei $\Delta t = 100$ fs sowie nach 1 ps und 3 ps.

In Abbildung 4.3c ist eine Auswahl transienter Spektren gezeigt, die aus den Karten in Abbildung 4.3a und Abbildung 4.3b entnommen sind. Gewählt ist das maximale Signal bei $\Delta t = 100$ fs sowie Spektren, die nach 1 ps und 3 ps erhalten wurden. Während das PB-Signal nach dem ersten Spektrum stets abklingt, steigt das PA-Signal erst verzögert an. Ein Vergleich beider PB-Signale bei $\Delta t = 100$ fs liefert ein Verhältnis von 3:1. Mit Gleichung 2.12 zeigt dies, dass es sich um eine anisotrope Verteilung mit $r = 0.4$ handelt.

Um das zeitliche Verhalten der Anregung zu verstehen, müssen beide Karten (Abbildung 4.3a und 4.3b) zusammen betrachtet werden, da depolarisierende Effekte das Messsignal stören. Bei einer Messung unter dem magischen Winkel (vgl. Abbildung 2.6c) werden diese herausgemittelt. Hierzu ist jedoch keine weitere Messung erforderlich, sondern das Signal unter dem magischen Winkel I_{MA} kann aus den parallelen I_{\parallel} und orthogonalen I_{\perp} Signalen bestimmt werden:

$$I_{MA} = I_{\parallel} + 2I_{\perp} \quad (4.2)$$

Die transienten Karten können gemäß der Gleichung 4.2 aufsummiert werden. In Abbildung 4.4a bis 4.4e sind die erhaltenen Karten für Polymerüberschüsse von 0, 20, 50, 100 sowie 200-fach präsentiert. Dargestellt ist dabei jeweils der Bereich mit Verzögerungszeiten bis 10 ps. Alle Karten sind auf das maximale Photobleichsignal bei ca. 100 fs normiert. Die zugehörigen transienten Spektren sind in 4.4f dargestellt. Auffallend an den Spektren ist vor allem die deutlich höhere Breite des PB-Signals für Röhren ohne zusätzliche Polymerzugabe. Die spektrale Breite weist auf eine Aggregation der Röhren hin, die durch die fehlende zusätzliche Polymerstabilisierung auftritt. Jedoch ist die zu erwartende bathochrome Verschiebung [60, 178] nicht

beobachtbar. Eine Veränderung der dielektrischen Umgebung ist auch in den weiteren Spektren sichtbar. Je mehr Polymer zugesetzt ist, desto weiter verschieben sich PB- und PA-Signale in Richtung niedriger Energien. Auch die Breite des PB-Signals nimmt fortlaufend ab.

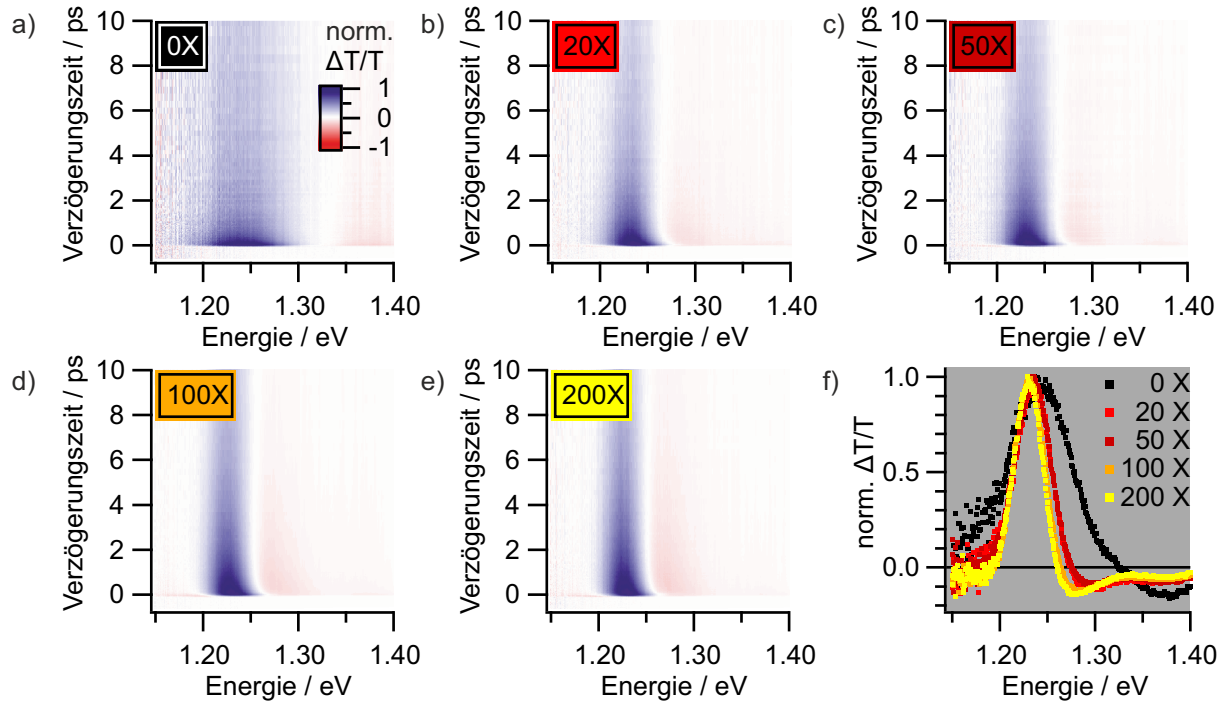


Abbildung 4.4: a)-e) Transiente Karten für einen 0-, 20-, 50-, 100- sowie 200-fachen Überschuss an Polymer. Das Signal entspricht dem transienten Signal bei einer Anregungs- und Abfrage-Polarisationsanordnung unter dem magischen Winkel und ist auf das maximale Photobleichsignal normiert. f) Zugehörige, normierte transiente Spektren bei maximalem transientem Signal. Die Verzögerungszeit Δt beträgt ca. 100 fs.

Um die einzelnen Dynamiken zu vergleichen, werden die transienten Signale entlang der Position des maximalen PB-Signals analysiert. Diese sind in Abbildung 4.5 bis zu einer Verzögerungszeit von 10 ps angegeben. Für rauschärmere Signale erfolgte jeweils eine Mittlung über 3 benachbarte Datenpunkte. Die Anpassung wurde mit einer gestreckt exponentiellen Funktion durchgeführt um den diffusiven Prozess des Exzitonlöschens zu beschreiben [34, 95–97].

$$y(\Delta t) = A \cdot e^{-\sqrt{\frac{\Delta t - t_0}{\tau}}} \quad (4.3)$$

Um die Relaxation aus dem 2. Subband sowie die Zeitauflösung des Experiments zu berücksichtigen, erfolgte eine Faltung mit einer Gaußfunktion $g(\Delta t)$. Eine genauere Beschreibung der Relaxationsprozesse würde die Faltung der Gaußfunktion mit einer weiteren Funktion erfordern. Beschreibt man die Relaxation monoexponentiell und geht von einer im Vergleich zur Zeitauflösung schnellen Relaxation aus, so kann die resultierende gefaltete Funktion näherungsweise einer leicht asymmetrischen Gaußfunktion entsprechen. Aufgrund einer Zeitauflösung in der Größenordnung von 90 fs sowie einer Zerfallszeit von ca. 40 fs für den X_2 [71] erfolgt deshalb die vereinfachte Beschreibung durch lediglich eine Gaußfunktion.

$$g(\Delta t) = \frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t}{\sigma}\right)^2} \quad (4.4)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = g(\Delta t) * y(\Delta t) \quad (4.5)$$

Sowohl die Gaußfunktion als auch die gestreckt exponentielle Funktion sind von der Verzögerungszeit Δt abhängig. Der Parameter t_0 passt die Position des Zeitnullpunkts an. Die Standardabweichung σ der Gaußfunktion entspricht einer Zeit, die sowohl die Zeitauflösung des Experiments als auch den Relaxation aus dem 2. Subband beschreibt. Da $g(\Delta t)$ auf eine Fläche von eins normiert ist, gibt der Parameter A die Skalierung der gesamten Funktion wieder. Durch eine Anpassung wird auf diese Weise die Zerfallszeit τ erhalten. Für die Auswertung der Transienten wurden die Messpunkte bis zu einer Verzögerungszeit von 25 ps berücksichtigt. Da diese nicht durchgehend linear skaliert sind, wird der Bereich früher Verzögerungszeiten stärker gewichtet. Für die Anpassung der Transiente für Röhren ohne Polymerüberschuss würde hierbei der Verlauf schlecht wiedergegeben werden. Deshalb wurden bei dieser Anpassung lediglich die Messpunkte bis 3 ps berücksichtigt. Die Daten der Anpassungen sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Auf eine separate Angabe von den Werten der Skalierung A und der Verschiebung t_0 wird aufgrund einer besseren Übersicht verzichtet. Durch die Festlegung der zeitlichen Null ist der Wert von t_0 jeweils nahe Null. Die Größe des Skalierungsfaktors ist ungefähr eins aufgrund der Verwendung normierter Transienten.

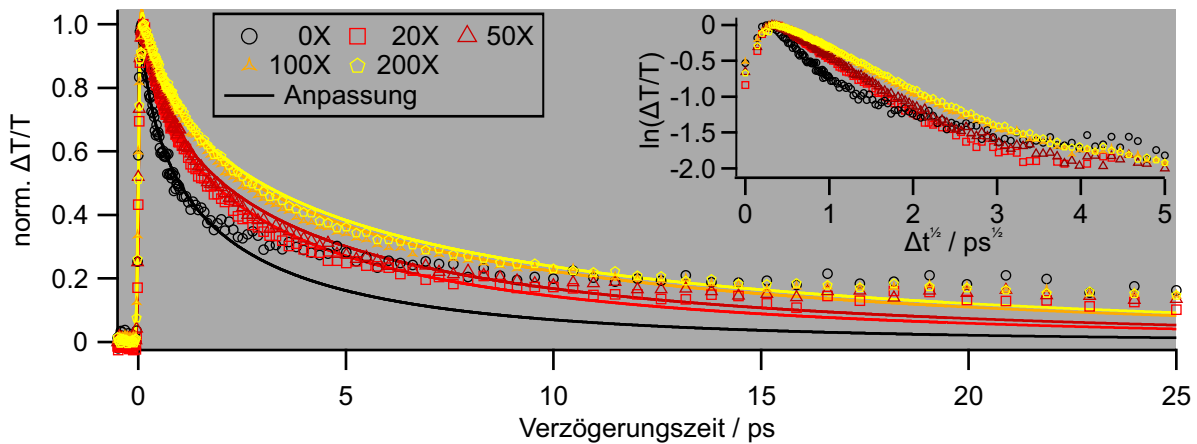


Abbildung 4.5: Dynamiken für einen 0-, 20-, 50-, 100- sowie 200-fachen Überschuss an Polymer. Die spektrale Position entspricht dem maximalen Photobleichsignal und die Anregungspolarisation derjenigen unter dem magischen Winkel. Die eingezeichneten Anpassungen erfolgten durch eine gestreckt-exponentielle Funktion, um den diffusiven Prozess des Exzitonlöschens zu beschreiben. Mit steigendem Polymergehalt steigen ebenfalls die Zerfallsdauern. Im Bildeinsatz ist der natürliche Logarithmus der Signalstärke gegen die Quadratwurzel der Verzögerungszeit aufgetragen. Hierdurch wird die gestreckt-exponentielle Funktion in ihre linearisierte Form überführt. Ein linearer Zusammenhang ist dabei für alle Polymergehalte zu erkennen, jedoch flacht das Signal der polymerfreien Probe über $1.4 \text{ ps}^{1/2}$ ab.

Es zeigt sich, dass die Transienten für Verzögerungszeiten mit $\Delta t < 15 \text{ ps}$ gut wiedergegeben werden. Lediglich die Messung ohne Polymerzusatz lässt sich hierdurch unzureichend beschreiben. Allerdings wird für Verzögerungszeiten bis 3 ps auch diese Messung zufriedenstellend beschrieben. Im Bildeinsatz von Abbildung 4.5 ist der natürliche Logarithmus der Daten gegen die Wurzel der Verzögerungszeit aufgetragen. Aus Gleichung 4.3 folgt hierbei ein linearer Zusammenhang. Nach dem Erreichen des Maximums lassen sich die Funktionen linear beschreiben. Eine Ausnahme bildet erneut die Messung ohne Polymerzusatz. Ab $1.4 \text{ ps}^{1/2}$ ist hierbei ein deutliches Abflachen zu erkennen. Hingegen tritt ein Abflachen des Signals für die Proben mit Polymerzusatz erst nach ca. $3 \text{ ps}^{1/2}$ auf.

Die Transienten in Abbildung 4.5 zeigen, dass die Dynamik mit zunehmendem Polymergehalt langsamer wird. Dies zeigt sich in der ermittelten Zerfallsdauer τ . Beim Übergang von der

Messung an der polymerfreien Probe zu der stark polymerangereicherten Probe mit einem 200-fachen Überschuss an PFO-BPy verdreifachen sich die Zerfallsdauern von 1.21 ps auf 3.76 ps. Der Anstieg erfolgt dabei scheinbar stufenweise. So liegen die Zerfallsdauern bei einem 20- und 50-fachen Überschuss mit 2.14 ps und 2.54 ps nahe beieinander. Ebenso ist die Zerfallsdauer der Probe mit 100-fachem Polymerüberschuss mit 3.43 ps nahe dem Wert von 3.76 ps, der bei einem 200-fachen Überschuss erhalten wurde. Die Ursache könnte jedoch auch zufällig sein aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten. Wie in Tabelle 4.1 ersichtlich, ist für die Standardabweichung σ ein klarer Trend zu erkennen. Der Parameter σ beschreibt die Breite einer Gaußfunktion, die zur Berücksichtigung von Relaxationsprozessen sowie der Zeitauflösung dient. Und dieser Parameter steigt mit zunehmendem Polymergehalt der Proben an; von 25.1 fs im polymerfreien Fall auf 39.9 fs bei hohen (200X) Polymergehalten. Da von einer gleichbleibenden Zeitauflösung ausgegangen werden kann, könnte dieser Anstieg entweder durch die Art der Anpassung verursacht sein oder aufgrund von Änderungen der dominierenden Relaxationsprozesse.

Tabelle 4.1: Parameter der gestreckt-exponentiellen Anpassungen der Transienten durch das Photobleichsignal des X_1 -Zustands bei steigendem Polymerüberschuss X . Neben der Zerfallsdauer τ ist die Standardabweichung σ der zur Faltung genutzten Gaußfunktion präsentiert. Für die Parameter sind die aus der Anpassung erhaltenen Standardabweichungen σ_τ bzw. σ_σ angegeben.

| Überschuss | τ / ps | σ_τ / ps | σ / fs | σ_σ / fs |
|------------|-------------|--------------------|---------------|----------------------|
| 0X | 1.21 | 1.12e-3 | 25.1 | 3.86e-2 |
| 20X | 2.14 | 1.83e-3 | 33.1 | 5.41e-2 |
| 50X | 2.54 | 2.11e-3 | 34.4 | 5.37e-2 |
| 100X | 3.43 | 1.93e-3 | 37.2 | 3.90e-2 |
| 200X | 3.76 | 1.98e-3 | 39.9 | 3.77e-2 |

Bei einem diffusiven Prozess des Exzitonenlöschens kann die Zerfallsdauer τ direkt umgerechnet werden in eine Diffusionslänge l_d , die das Exziton vor der Löschung zurücklegt [95].

$$l_d = \sqrt{2D\tau} \quad (4.6)$$

Für den Diffusionskoeffizient D wird hierbei ein Wert von $D = 10.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen [95]. Aus den erhaltenen Werten der Zerfallsdauern ergeben sich Diffusionslängen zwischen 51 nm bei Röhren ohne Polymerzugabe und 90 nm bei Röhren mit 200-fachem Polymerüberschuss.

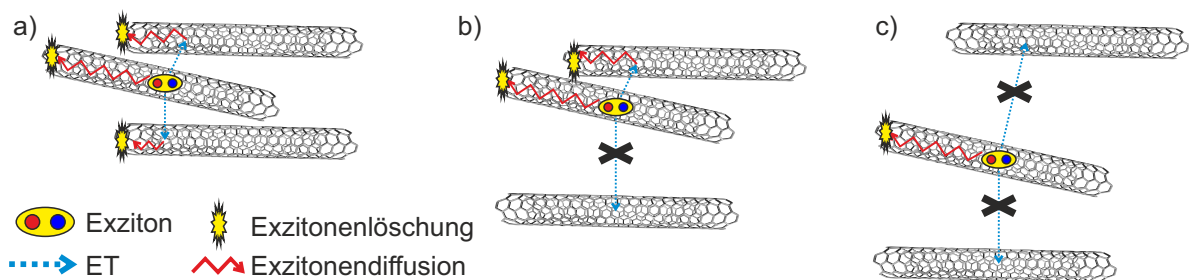


Abbildung 4.6: a)-c) Modell zur Beschreibung der transienten Signale mit höheren Zerfallsdauern als Funktion ansteigender Röhrenabstände. Je weiter die Röhren voneinander entfernt sind, desto weniger Löschtzentren (Röhrenenden und Defekte) sind durch ET und Exzitonendiffusion erreichbar. a), b) Die Löschtzentren sind per Energietransferprozess schnell erreichbar. c) Bei hohen Abständen muss das Exziton weit (= lange) auf der Röhre diffundieren, um gelöscht zu werden.

Mit einem steigenden Polymergehalt der Filme nehmen die mittleren Abstände zwischen den Röhren zu. Damit nimmt der Anteil an Röhren, die zu einem Energietransfer beitragen ab. Der Zerfall eines Exzitons kann durch seine Migration zu einem Löschtzentrum erklärt werden [95].

150]. Der Abfall der Zerfallsdauern kann dadurch verstanden werden, dass zusätzliche Röhren weitere Löschzentren wie Röhrenenden und Defekte zur Verfügung stellen. Daher führt ein Energietransfer dazu, dass eine größere Anzahl an Löschzentren erreichbar ist und auf diese Weise führt ein Energietransfer zu einer schnelleren Wiederbevölkerung des Grundzustands. In Abbildung 4.6a bis 4.6c ist dies für fortschreitende Röhrenabstände skizziert. Aus den Daten der Lebensdauern zeigt sich, dass dies ein fortlaufender Prozess ist.

Neben der Zerfallsdauer der Anregung lassen sich aus den Daten auch Informationen über die Orientierung der Röhren gewinnen. Mit Hilfe von Gleichung 2.12 können aus den Messungen bei orthogonaler und paralleler Polarisation des Anregungs- und Abfrageimpuls die Polarisationsanisotropien r bestimmt werden. Für die Energien der Maxima des Photobleichsignals sind die zeitlichen Verläufe der Anisotropien in Abbildung 4.7a gezeichnet. Die ausgefüllten Messpunkte entstammen einer Messung mit einer höheren Anzahl an Akkumulationen. Daher sind diese weniger verrauscht. Für die Messung der transienten Anisotropie einer Probe ohne Polymerüberschuss liegen die Daten beider Messungen gut übereinander. Die Messungen bei einem 20-fachen Überschuss unterscheiden sich dagegen deutlich. Während die erste Messung keine Änderung, bzw. einen leichten Anstieg für $\Delta t > 4$ ps zeigt, ist für die zweite Messung eine klare Abnahme der Anisotropie zu erkennen. Diese Abnahme ist vergleichbar mit Anisotropiezerfall, der bei einem 50-fachen Polymerüberschuss gemessen wurde. Der Unterschied in beiden Messungen könnte auf einer Instabilität der Strahlüberlappung beruhen. Ändert sich diese während einer Messung, führt die Berechnung der Anisotropie zu fehlerhaften Ergebnissen. Da sowohl die Messungen ohne Polymerüberschuss sowie mit 50- und 100-fachem Überschuss alle einen Zerfall der Anisotropie zeigen, wird für die Messung mit 20-fachem Überschuss ebenfalls ein Anisotropiezerfall erwartet. Die erste Messung mit 20-fachem Überschuss wird daher bei den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt. Bei einer Probe mit 100-fachem Polymerüberschuss ist nur ein leichter, bei Proben mit 200-fachem Überschuss ist kein Anisotropiezerfall zu erkennen. Die eingezeichneten, blauen Kurven dienen als optische Führung, um den Zerfall zu verdeutlichen. Dabei ist klar zu erkennen, dass ein Großteil des Zerfalls sehr früh bei Verzögerungszeiten unter 2 ps erfolgt. Vernachlässigt man die erste Messung bei einem 20-fach Polymerüberschuss, so ist mit steigendem Polymergehalt auch ein Anstieg des Wertes zu erkennen, den die transiente Anisotropie für längere Zeiten anstrebt. Ohne Polymerzusatz beträgt die finale Anisotropie 0.17. Bereits bei den Messungen mit 20- und 50-fachem Polymerüberschuss steigt diese auf 0.30 an. Für einen 100-fachen Überschuss findet sich ein Wert von 0.34 und für die polymerreichste Probe mit einem Massenüberschuss von 200 bleibt die Anisotropie konstant bei 0.4.

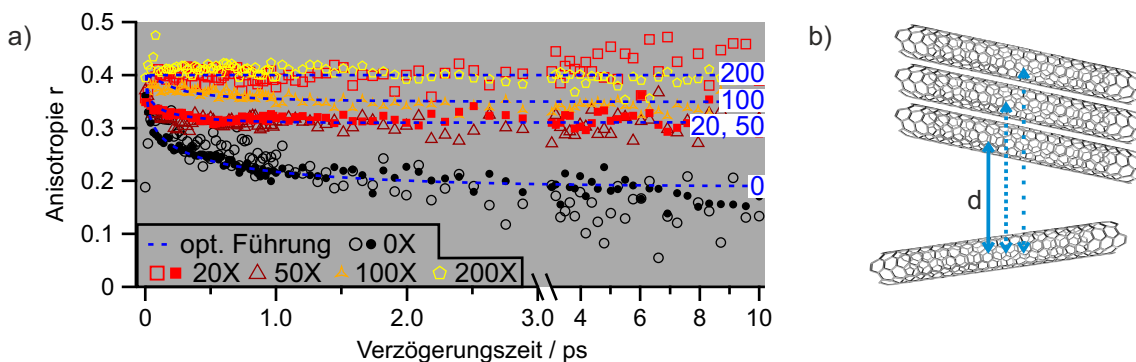


Abbildung 4.7: a) Aus den transienten Absorptionsmessungen erhaltene Werte der transienten Anisotropie. Für Polymerüberschüsse von 0X bzw. 20X sind zwei Messungen gezeigt. Bei den in Blau eingezeichneten Kurven handelt es sich um optische Führungen. Sie stellen keine Anpassungen dar. b) Der Energietransfer ist abstandsabhängig. Daher ist auch die Stärke des Anisotropiezerfalls abhängig vom Röhrenabstand.

Für eine Interpretation der erhaltenen Werte der Anisotropie werden in Abschnitt 4.3 die Nanorohrverteilungen theoretisch behandelt. Durch Simulationen ihrer Anregungsverteilungen soll der beobachtete Anisotropiezerfall erklärt werden. Auf diese Weise soll ein Modell erstellt werden, das Informationen über die zum Energietransfer beitragenden SWCNTs enthält und die Anzahl der Energieüberträge nach erfolgter Anregung bestimmen kann. Des Weiteren sollen die Simulationen Informationen darüber liefern, welche Nanorohrdichten in den Filmen vorliegen und welche Abstandsverteilungen zwischen den Röhren existieren.

Allerdings hängt es nicht nur vom Abstand der Röhren zueinander ab (Abbildung 4.7b), ob ein Energietransfer möglich ist. Ebenfalls spielt die Orientierung der Übergangsdipolmomente der beteiligten Nanoröhren eine entscheidende Rolle. Ist die Orientierung beider Momente parallel zueinander, kann ein Energieübertrag effizient stattfinden. Grechko et al. [169] beschreiben die Nanorohrfilme als Fasern, die aus jeweils mehreren parallelen Röhren (= parallele Dipolmomente) bestehen. Dieses Modell ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Parallele Nanoröhren liefern zwar die Möglichkeit für einen wirksamen Energietransfer, jedoch hat dieser keinen depolarisierenden Effekt auf die Anregungsverteilung. Somit bleibt bei Energietransferprozessen innerhalb der Fasern die Anisotropie konstant. Um herauszufinden, ob die Nanoröhren in den Filmen in Form von komplett isolierten Röhren oder als Fasern vorliegen, wurden Nanorohr-Polymermatrizen auf Indium-Zinnoxid (ITO) hergestellt. Diese Proben wurden dann mittels SEM untersucht. Von den oben beschriebenen Filmen unterscheiden sich diese hier verwendeten Filme lediglich durch den Austausch von PFO-BPy durch Polystyrol (PS) als Polymer für die Erzeugung des Polymerüberschusses. In Abbildung 4.8 sind die Bilder zu sehen, die für Filme ohne beziehungsweise mit 50- und 200-fachem Polymerüberschuss erhalten wurden. Alle drei Aufnahmen sind mit einer 50 000-fachen Vergrößerung sowie identischer Beschleunigungsspannung aufgenommen.

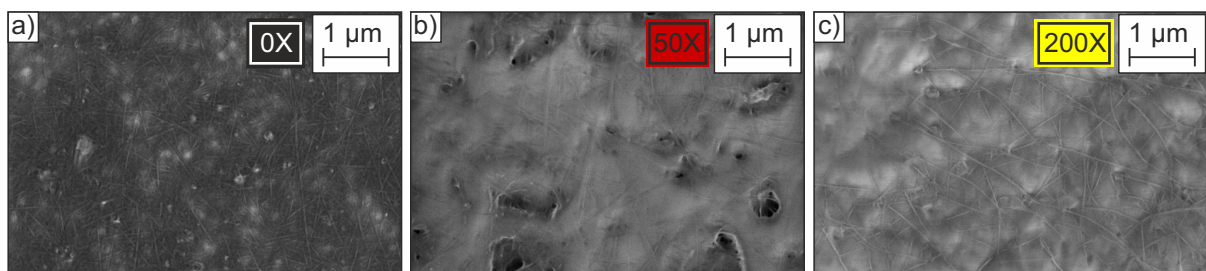


Abbildung 4.8: Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop von Nanorohr-Polymermatrizen mit Massenverhältnissen von a) 0X b) 50X und c) 100X bezogen auf die Masse des SWCNT-Kohlenstoff. Als Polymer dient dabei Polystyrol. Die großen Längen sowie die inhomogenen Breiten der Nanorohrobjekte weisen auf eine faserige Struktur des Films hin.

Zwar erhält man durch die Messung der Sekundärelektronen vor allem Informationen für die obersten Schichten der Probe, jedoch lassen sich daraus bereits wesentliche Erkenntnisse gewinnen. Bei einer Betrachtung der Aufnahmen aller Polymergehalte sind zahlreiche Objekte zu erkennen, die deutlich länger als $1\ \mu\text{m}$ sind. Für beschallte Röhren mit einer mittleren Röhrenlängen von $310\ \text{nm}$ treten Röhren mit mehr als einem Mikrometer Länge kaum auf, da ein Großteil der Röhren kürzer als $300\ \text{nm}$ ist und über $40\ \%$ sogar kürzer als $200\ \text{nm}$ sind [34]. Diese Beobachtungen zusammen mit der unterschiedlich Breite der einzelnen Objekte legen nahe, dass es sich nicht ausschließlich um isolierte Nanoröhren handelt, sondern auch faserartige Strukturen gebildet werden. Weiterhin sind in den Aufnahmen die unterschiedlichen Abstände zwischen den Röhren und Fasern deutlich. Für Filme ohne Polymerüberschuss sind die Röhren dicht beieinander, bei einem 200-fachen Überschuss sind die Röhren und Fasern jedoch deutlich separiert. In Abbildung 4.8b sind einige Perforierungen in der Polymerschicht zu sehen, während der polymerreichere Film in 4.8c homogener erscheint.

4.3 Simulation der Anregungsanisotropie

In diesem Kapitel sollen die Änderung in der Anregungsanisotropie, die beim Energietransfer zwischen einzelnen Röhren auftreten, genauer betrachtet und quantitativ beschrieben werden. Zu diesem Zweck müssen die Dichten der Nanorohrfilme bestimmt werden, um mit deren Hilfe die Abstände zwischen den einzelnen, zufällig im Raum ausgerichteten SWCNTs zu ermitteln. Aus den Häufigkeiten der auftretenden Abstände kann auf diese Weise der Anteil an Nanoröhren bestimmt werden, die zu einem ET beitragen. Hieraus sollen die Anregungsanisotropien bestimmt werden, die nach einem ET vorliegen. Die erhaltenen Werte können dann zur detaillierten Interpretation der Experimente in 4.2 benutzt werden.

4.3.1 SWCNT-Dichte

Die Bestimmung der Anzahl an Nanoröhren pro Volumeneinheit ist in den Nanorohrfilmen, die in Abschnitt 3.2.2.1 beschrieben sind, aus verschiedenen Gründen nicht trivial. Zwar kann durch Gleichung 3.1 die Anzahl an SWCNTs-Kohlenstoffatomen in einem Film bestimmt werden, da das Absorptionsspektrum und das bei der Herstellung aufgetropfte Volumen bekannt sind. Der Film ist jedoch weder in seiner Dicke noch in seiner Form homogen. Aus diesem Grund ist eine einfache Bestimmung des Filmvolumens mittels Messung nicht möglich. Im Folgenden sollen verschiedenen Möglichkeiten zur Abschätzung des Volumens aufgezeigt werden. Um das Filmvolumen ohne Berücksichtigung eines Exzessvolumens [111] zu berechnen, kann man folgendermaßen verfahren:

$$V_{\text{Film}} = V_{\text{Polymer}} + V_{\text{SWCNT}} \quad (4.7)$$

Hierbei setzt sich das Filmvolumen V_{Film} additiv aus dem Volumen des Polymeranteils V_{Polymer} und dem Nanorohrvolumen V_{SWCNT} zusammen.

Bestimmung des Polymervolumens: Die Berechnung des Polymervolumens kann über die Dichte erfolgen. Auch wenn die exakte Dichte des verwendeten Polymers PFO-BPy nicht bekannt ist, kann eine Abschätzung über die Dichte eines vergleichbaren Polymers durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird PS mit einer Dichte von $\rho_{\text{PS}} = 1050 \text{ kg m}^{-3}$ verwendet [179]. Die Berechnung erfolgt über:

$$\rho_{\text{PS}} = \frac{m_{\text{Polymer}}}{V_{\text{Polymer}}} \quad (4.8)$$

Die Masse des Polymers m_{Polymer} ergibt sich aus dem Polymerüberschuss X :

$$m_{\text{Polymer}} = m_{\text{SWCNT}} \cdot X \quad (4.9)$$

Und das dazugehörige Polymervolumen zu:

$$V_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot X}{\rho_{\text{PS}}} \quad (4.10)$$

Da die Masse an SWCNTs bekannt ist, kann in Gleichung 4.7 das Polymervolumen eingesetzt werden.

Bestimmung des Nanorohr- und Gesamtvolumens: Das Volumen der Nanoröhren kann über verschiedene Ansätze abgeschätzt werden:

1. Die Dichte der SWCNTs und des Polymer sind identisch.
2. Das Nanorohrvolumen wird vernachlässigt.
3. Über einen Füllfaktor von 10 % [129] wird das Volumen der Röhren im polymerfreien Film bestimmt.
4. Unter der Benutzung der Van-der-Waals-Radien wird das Volumen bestimmt.

Für eine bessere Übersicht werden hier nur die Ergebnisse der einzelnen Ansätze vorgestellt. Deren ausführlichere Beschreibung und Herleitung findet sich im Anhang unter A.1. Da sowohl Kohlenstoffnanoröhren als auch ihre Polymermatrix hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind, wird in einem ersten Ansatz die Dichte der SWCNTs ρ_{SWCNT} mit der Dichte des Polymers ρ_{PS} gleichgesetzt. Für die Berechnung des Filmvolumen V_{Film} erfolgt mittels des Polymerüberschusses X sowie der Masse der Nanoröhren im Film m_{SWCNT} :

$$V_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot (X + 1)}{\rho_{\text{PS}}} \quad (4.11)$$

Aus der Gleichung 4.11 kann man direkt erkennen, dass für große Polymerüberschüsse das Eigenvolumen der Nanoröhren vernachlässigbar klein ist. Der zweite Berechnungsansatz für das Filmvolumen ergibt sich unter Vernachlässigen des Nanorohrvolumens zu:

$$V_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot X}{\rho_{\text{PS}}} \quad (4.12)$$

Eine Beschreibung von Filmen ohne Polymerüberschuss ist mit Hilfe der Gleichung 4.12 jedoch nicht möglich, da sich für $X = 0$ kein Filmvolumen ergibt. Aus diesem Grund wird in den weiteren Ansätzen das Volumen des Films aus der Nanorohrgeometrie abgeschätzt. Das Volumen der Nanoröhre $V_{\text{Röhre}}$, das mithilfe des in Gleichung 2.2 bestimmten Nanorohrdurchmesser D_t erhalten wird, macht nur einen Anteil des von den Nanoröhren eingenommen Volumens V_{SWCNT} aus. Der Rest lässt sich mit Gleichung 4.13 über einen Füllfaktor FF beschreiben. In Abbildung 4.9a sind die zugrundeliegenden Modellen dieser Ansätze 3 und 4 skizziert. Die auf diese Weise bestimmten Volumina dieser Röhren werden in Bildabschnitt b mit einem einfachen Polymervolumen verglichen.

$$V_{\text{SWCNT}} = V_{\text{Röhre}} \cdot FF \quad (4.13)$$

Ein Füllfaktor von $FF = 10$ wurde von Namal [129] für Filme ermittelt, die mittels Filtration hergestellt wurden. In diesem Fall macht das Volumen, das die Röhren einnehmen, 10 % des Films aus. Für einen Film mit Polymerüberschuss ergibt sich folgendes Volumen:

$$V_{\text{Film}} = m_{\text{SWCNT}} \cdot \left(\frac{\pi D_t^2 \cdot FF}{4 N_C M_C} + \frac{X}{\rho_{\text{PS}}} \right) \quad (4.14)$$

Hierzu wird die Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Nanometer Röhrenlänge N_C sowie die molare Masse des Kohlenstoffs $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ benötigt. Die verwendeten (6,5)-SWCNTs enthalten 88 Kohlenstoffatomen pro Nanometer Röhrenlänge ($N_C = 88 \text{ nm}^{-1}$).

Ein weiterer Ansatz berechnet das von den Röhren eingenommene Volumen aus den Atomabständen sowie aus den Van-der-Waals-Radien (vdW-Radien) in Analogie zu früherer Literatur [180]. Dabei wird von einer Nanoröhre ausgegangen, die mit einer einzelnen Polymerschicht

überzogen ist. Die Größe des Polymers wird dabei durch die Oktylketten des PFO-BPy angenähert, die senkrecht zu der Röhrenachse stehen. Der Durchmesser der Nanoröhre D_{SWCNT} ergibt sich dabei zu:

$$D_{\text{SWCNT}} = D_t + 2 \cdot vdW_{\text{SWCNT}} + 2 \cdot l_{\text{C}_8} = 3.53 \text{ nm} \quad (4.15)$$

Für den vdW-Radius der SWCNTs kann ein Wert von $vdW_{\text{SWCNT}} = 172 \text{ pm}$ und für die Länge der Oktylkette ein Wert von $l_{\text{C}_8} = 1.22 \text{ nm}$ angenommen werden. Das Gesamtfilmvolumen lässt sich hierbei erneut mit Gleichung 4.13 berechnen, jedoch beträgt der Füllfaktor in diesem Ansatz $FF = 22.4$ und ist damit größer als der von Namal [129] bestimmte Faktor.

Um das Volumen der Nanoröhren mit denen des Polymers vergleichen zu können, sind schematisch in Abbildung 4.9b drei entsprechende Zylinder dargestellt. Alle Zylinder besitzen die gleiche Länge und unterscheiden sich lediglich in ihrem Durchmesser. Der mit $X = 1$ gekennzeichnete Zylinder entspricht einem einfachen Polymerüberschusses. Daneben sind die Modelle gezeigt, die das Volumen geometrisch abschätzen. Es zeigt sich, dass die Dichte der Nanoröhren bei diesen Modellen deutlich geringer ist als die Dichte des Polymers.

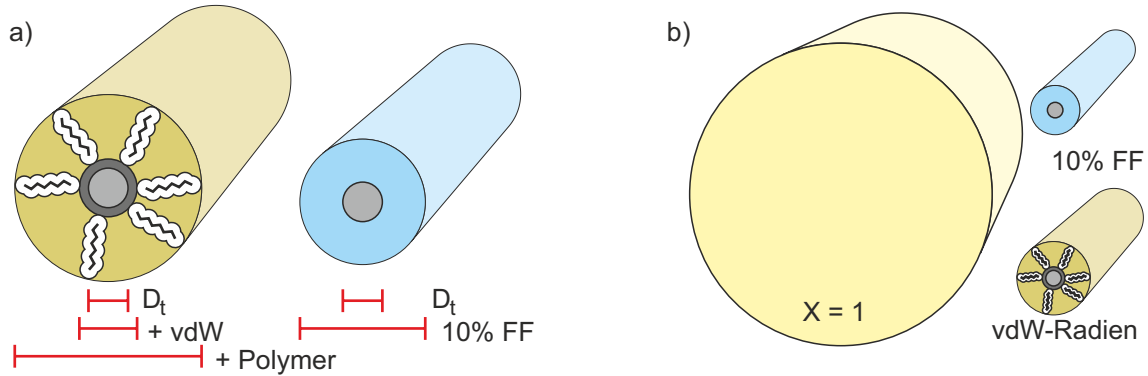


Abbildung 4.9: a) Berechnung des Nanorohrvolumens aus dem Durchmesser der Röhre D_t , der Größe des Polymers und den vdW-Radien. Daneben ist direkt eine Abschätzung aus dem Durchmesser durch einen Füllfaktor von 10 % gezeigt [129]. b) Vergleich eines Polymerüberschusses von $X = 1$ mit den Modellen aus a). Die gezeichneten Zylinder besitzen dabei gleiche Länge und unterscheiden sich lediglich in ihrem Durchmesser.

Anzahl der Röhren pro Volumen: Der vorherige Abschnitt lieferte vier verschiedene Ansätze, um das Volumen der Filme zu bestimmen. Daraus lässt sich die Kohlenstoffmasse bei bekanntem Volumen berechnen. Diese ist direkt über die Masse einer einzelnen Röhre m_1 mit der Anzahl der Röhren n_{SWCNT} im betrachteten Volumen verbunden. Die Masse einer Röhre m_1 kann aus der Länge einer Röhre l , der Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Nanometer Röhrenlänge N_C sowie der molaren Masse von Kohlenstoff M_C erhalten werden:

$$m_1 = n_{\text{C,SWCNT}} \cdot M_C \quad (4.16)$$

$$l = \frac{n_{\text{C,SWCNT}}}{N_C} \quad (4.17)$$

$$m_1 = l \cdot N_C \cdot M_C \quad (4.18)$$

Für die Anzahl an Röhren im Film n_{SWCNT} gilt daher:

$$n_{\text{SWCNT}} = \frac{m_{\text{SWCNT}}}{m_1} \quad (4.19)$$

Durch den Bezug auf das Filmvolumen V_{Film} , das je nach Berechnungsansatz durch Gleichung 4.11, 4.12 oder 4.14 (mit $FF = 10$ bzw. $FF = 22.4$) erhalten wird, ergibt sich die Dichte der Nanoröhren ϱ_{SWCNT} zu:

$$\varrho_{\text{SWCNT}} = \frac{n_{\text{SWCNT}}}{V_{\text{Film}}} \quad (4.20)$$

Die Anzahl der Röhren pro Kubikmikrometer ist in Abbildung 4.10 für die einzelnen Berechnungsansätze gezeigt. Dabei wird von Röhren mit einer Länge von 150 nm ausgegangen. Dieser Wert entspricht etwa dem Maximum der Längenverteilung von stark beschallten Nanoröhren [34]. Auf einen Einfluss der Röhrenlänge auf die Simulationen wird in Abschnitt 4.3.5 eingegangen. Die Darstellung in Abbildung 4.10 erfolgte auf einer doppelt logarithmischen Skala, um die Unterschiede der einzelnen Berechnungsansätze zu verdeutlichen. Die Werte der eingezeichneten Punkte sind im Anhang in Tabelle A.2 gelistet.

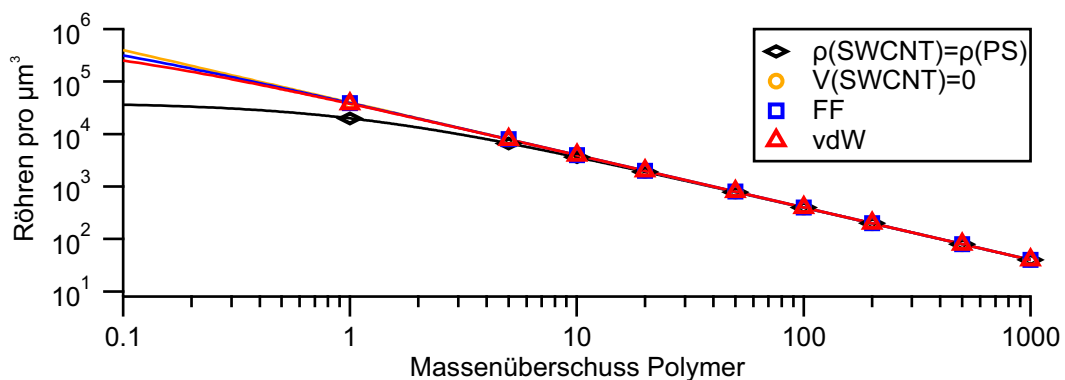


Abbildung 4.10: Doppelt logarithmische Darstellung der Röhrendichte als Funktion des Massenüberschusses an Polymer. Ist der Polymerüberschuss größer als 1, trägt das Eigenvolumen der Röhren kaum noch zu dem Gesamtvolumen bei. Daher sind die erhaltenen Dichten nahezu identisch.

Am deutlichsten unterscheidet sich der Berechnungsansatz, falls gleiche Dichten für die Nanoröhren und das Polymer angenommen werden. Hierbei ergibt sich bei einem Film ohne zusätzliches Polymervolumen ein Wert von $39\,000\ \mu\text{m}^{-3}$. Die Berechnung mit einem Füllfaktor von 10 % liefert mit $1\,520\,000\ \mu\text{m}^{-3}$ einen Wert, der fast 40-fach höher ist. Die Berechnung unter Vernachlässigung des Nanorohrvolumens ist nicht möglich, da die Röhrenanzahl gegen unendlich strebt, wenn der Polymerüberschuss auf Null abfällt. Aber bereits bei gleicher Masse an zugegebenem Polymer und Nanorohr-Kohlenstoffmaterial sinkt der Unterschied auf einen Faktor von weniger als zwei. Ab einem zehnfachen Überschusses an Polymer sind die Unterschiede geringer als 10 % und bei einem hundertfachen Überschuss betragen sie lediglich 1 %.

Auf diese Weise zeigt sich, dass das Eigenvolumen der Nanoröhren keinen großen Einfluss auf die Dichte hat. Es kann vernachlässigt werden, sofern die Filme höhere Polymeranteile besitzen. Näherungsweise gilt für die Dichte der Röhren ein Zusammenhang von:

$$\varrho_{\text{SWCNT}} = \frac{40\,000\ \mu\text{m}^{-3}}{X} \quad (4.21)$$

Bei längeren Nanoröhren reduzieren sich die Dichten umgekehrt proportional mit der Röhrenlänge.

4.3.2 SWCNT-Abstände

Nachdem in Abschnitt 4.3.1 die Anzahl an Röhren pro Volumeneinheit bestimmt wurde, wird hier nun eine Vorgehensweise beschrieben, wie man die Abstände zwischen benachbarten Röhren ermitteln kann. Betrachtet man dabei die Röhren lediglich als punktförmige Objekte, die keine Ausdehnung besitzen und identische Abstände zueinander einnehmen, dann kann dieser Abstand d aus der Anzahl der Röhren n_{SWCNT} , die sich im Volumen V befinden, berechnet werden:

$$d = \sqrt[3]{\frac{V}{n_{\text{SWCNT}}}} = \frac{1}{\sqrt[3]{\rho_{\text{SWCNT}}}} \quad (4.22)$$

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel dargelegt wurde, ergeben sich bei einer Vernachlässigung des Röhrenvolumens die in Tabelle 4.2 gelisteten Abstandswerte. Da die Berechnung für einen Ansatz ohne Polymeranteile eine unendliche Anzahl an Röhren liefert, ergibt sich kein Abstand zwischen den Röhren.

Tabelle 4.2: Nanorohrlichten und Abstände für ausgewählte Polymerüberschüsse bei gleichmäßiger Verteilung der SWCNTs. Das Eigenvolumen der Röhren wird vernachlässigt.

| Überschuss | 0 | 1 | 5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 | 500 | 1000 |
|--|----------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| $\rho_{\text{SWCNT}} / \mu\text{m}^{-3}$ | ∞ | 39900 | 7980 | 3990 | 2000 | 798 | 399 | 200 | 79.8 | 39.9 |
| d / nm | 0 | 29.3 | 50.0 | 63.0 | 79.4 | 108 | 136 | 171 | 232 | 293 |

Die Berechnung nach Gleichung 4.22 vernachlässigt jedoch die Ausdehnung der Nanoröhren. Vor allem aufgrund ihrer Länge überschätzt die Berechnung die Abstände zwischen den Röhren. Außerdem entsprechen die gleichmäßigen Abstände nicht der Realität.

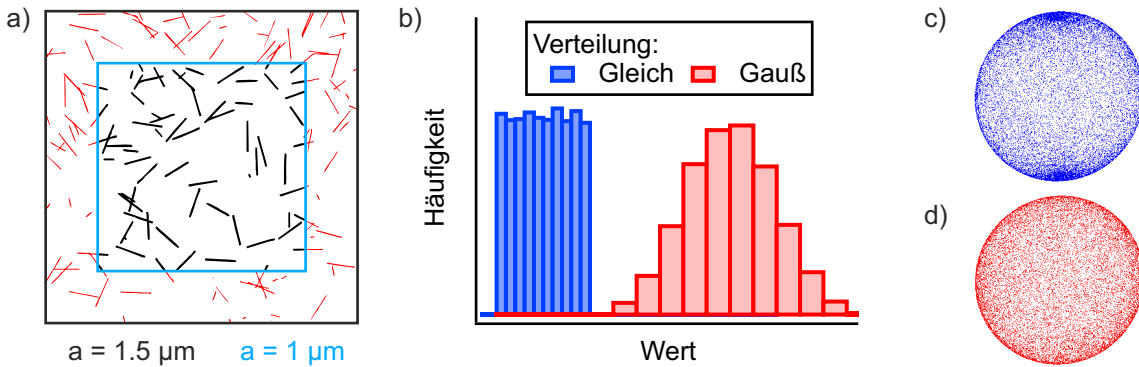


Abbildung 4.11: a) Um Randeffekte bei der Simulation zu verhindern, werden zusätzliche Nanoröhren generiert (rot). b) Unterschied zwischen einer Gleich- und einer Gaußverteilung. c) Nutzt man eine Gleichverteilung zur Generierung der Zufallsrichtungen, werden die Richtungen zu den Polen bevorzugt. d) Bei der Nutzung einer Gaußverteilung werden die Richtungen gleichmäßig verteilt.

Die Berechnung der Röhrenabstände erfolgt daher mithilfe von Simulationen. Diese berücksichtigen, dass die Röhren willkürlich im Raum positioniert sind und eine zufällige Orientierung besitzen. Für die Röhren wird dabei eine Länge von 150 nm angenommen (s. auch Abschnitt 4.3.1). Weiterhin werden Röhren betrachtet, die sich in einem Würfel befinden, der ein Volumen von $V = 1 \mu\text{m}^3$ aufweist. Der Röhrendurchmesser wird aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der Röhren vernachlässigt. Ein Kreuzen der Röhren ist daher möglich. Zur Generierung der Röhren wird zuerst ein Startpunkt zufällig erzeugt. Dieser ergibt sich dabei aus 3 gleichverteilten Zufallszahlen für die Koordinaten x, y, z . Um Randeffekte bei der späteren Berechnung der

Röhrenabstände zu verhindern, werden die Startpunkte der Röhren in einem Würfel mit der Seitenlänge $a = 1.5 \mu\text{m}$ erzeugt. In Abbildung 4.11a ist ein Schnitt durch eine Nanorohrverteilung gezeigt. Die in schwarz eingezeichneten Röhren entsprechen denen, für die der Abstand zu einer Nachbarröhre berechnet wird. Für die in rot eingezeichneten Röhren wird keine Nachbarröhre gesucht.

Für die willkürliche Orientierung der Röhre im Raum muss zusätzlich eine Zufallsrichtung erzeugt werden. Dies entspricht bildlich der Wahl eines zufälligen Punktes auf der Oberfläche einer Kugel. Durch die Generation von gaußverteilten Zufallszahlen für die einzelnen Richtung x_R, y_R, z_R können gleichmäßig verteilte, zufällige Richtungen erhalten werden [181]. Die Normierung auf eine einheitliche Länge r sowie die Umrechnung von kartesischen Koordinaten zu Polarkoordinaten und *vice versa* erfolgt mit Hilfe der Gleichungen in 4.23 und 4.24. Bei Polarkoordinaten ist die Richtung durch den Polarwinkel θ sowie den Azimutalwinkel φ gegeben.

$$x = r \cdot \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \cdot \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cdot \cos \theta \quad (4.23)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \theta = \arccos \frac{z}{r}, \quad \varphi = \arctan2(y, x) \quad (4.24)$$

Die Funktion $\arctan2$ ist dabei die Arkustangensfunktion, die hier den kompletten Wertebereich bis 360° abdeckt. Würden anstelle gaußverteilter Zufallszahlen gleichverteilte genutzt werden (Abbildung 4.11b), wären verhältnismäßig viele Röhren entlang der z -Achse ausgerichtet. In Abbildung 4.11c und d ist dies anhand der Punktverteilung auf einer Kugeloberfläche zu sehen. Diese Verteilung entsteht dadurch, dass eine Fläche mit $d\theta, d\varphi$ an den Polen kleiner ist, jedoch genauso viele Punkte erhalten würde wie am Äquator der Kugel.

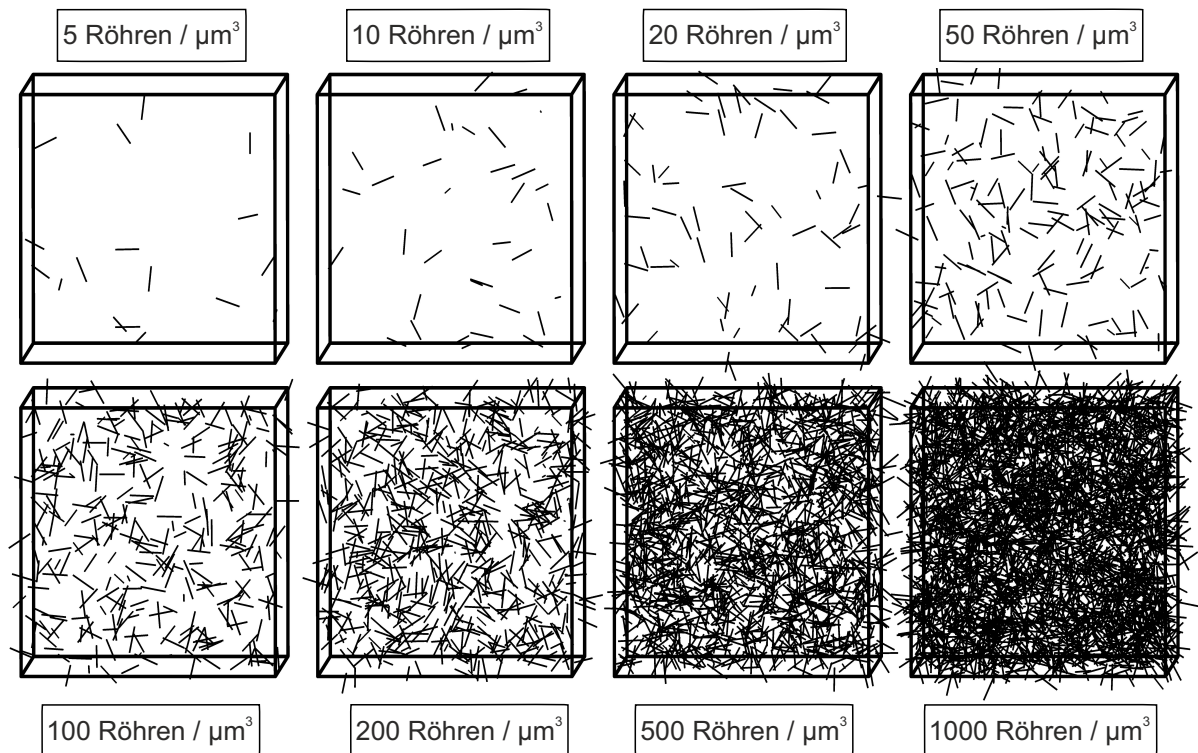


Abbildung 4.12: Darstellung simulierter Nanorohrverteilungen. Gezeigt ist eine Auswahl an Verteilungen zwischen 5 und 1000 Röhren pro μm^3 . Jeder Würfel besitzt eine Kantenlänge von $1.5 \mu\text{m}$ und jede Nanoröhre eine Länge von 150 nm .

Da die Positionen und die Richtungen der Röhren nun bekannt sind, sind die Röhren vollständig definiert. In Abbildung 4.12 sind die entsprechend erzeugten Verteilungen im Bereich von 5 bis 1000 Röhren pro μm^3 gezeigt. Dargestellt sind diese jeweils in einem Würfel, dessen Kantenlänge $1.5\ \mu\text{m}$ beträgt. Hier ist deutlich zu sehen, dass einige Röhren aus dem Würfel herausragen. Der Grund dafür liegt darin, dass zwar die Startpunkte der Röhren innerhalb des Würfels liegen, die zufällig gewählte Richtung jedoch dazu führt, dass Endpunkte außerhalb des Würfels liegen können.

Der nächste Schritt besteht darin, den geringsten Abstand zu der nächsten Röhre zu bestimmen. Der Abstand zwischen zwei Geraden d kann dabei folgendermaßen berechnet werden:

$$g : \vec{x} = \vec{p} + r\vec{u} \quad (4.25)$$

$$h : \vec{x} = \vec{q} + s\vec{v} \quad (4.26)$$

$$d = \frac{|(\vec{p} - \vec{q}) \cdot \vec{n}|}{|\vec{n}|} \quad (4.27)$$

$$\vec{n} = \vec{u} \times \vec{v} \quad (4.28)$$

Hierbei legen die Gleichungen 4.25 und 4.26 die Geraden mit den Aufpunkten \vec{p} und \vec{q} , den Richtungsvektoren \vec{u} und \vec{v} sowie den Skalierungsfaktoren r und s fest. Für die Berechnung des Abstands in Gleichung 4.27 wird das Kreuzprodukt \vec{n} benötigt. Die Rechnung berücksichtigt jedoch nicht, dass die simulierten Nanoröhren keine unendlich langen Geraden sind. Der berechnete Abstand d kann deshalb auch außerhalb der Röhrenlänge eingenommen werden, wie in Abbildung 4.13a zu sehen ist.

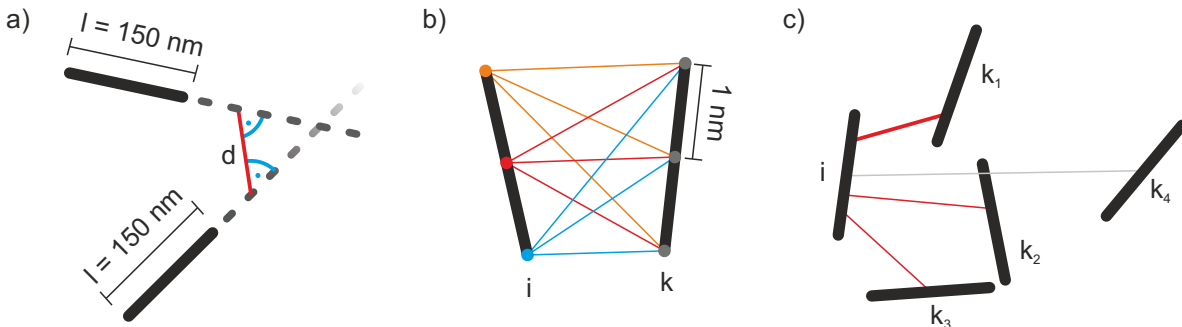


Abbildung 4.13: a) Aufgrund der endlichen Länge der Nanoröhren kann deren Minimalabstand nicht aus den Geradengleichungen bestimmt werden. b) In der Simulation wird die Nanoröhre in Segmente von $1\ \text{nm}$ unterteilt. Die Abstände zwischen den Punkten werden berechnet, um den Minimalabstand numerisch zu bestimmen. c) Die einzelnen Minimalabstände werden verglichen, um lediglich den nächsten Nachbarn zu finden. Zugunsten einer Einsparung von Rechenzeit prüft der Algorithmus sehr weit entfernte Röhren nicht komplett. So muss der in grau eingezeichnete Abstand nicht bestimmt werden, da diese Nanoröhre deutlich weiter entfernt liegt als andere.

Um dies zu verhindern, erfolgt die Bestimmung des Abstands nicht analytisch sondern numerisch. Die Abbildungen 4.13b und c illustrieren dieses Vorgehen. Jede Nanoröhre wird in 151 Punkte zerlegt, die jeweils einen Abstand von $1\ \text{nm}$ zueinander haben. Eine von diesen Nanoröhren $SWCNT_i$ wird dann ausgewählt. Die Abstände d_{ik} werden zuerst zwischen allen Punkten dieser und einer weiteren Nanoröhre $SWCNT_k$ bestimmt. Der geringste Abstand wird mit dem zu anderen Röhren verglichen. Lediglich der geringste Abstand von $SWCNT_i$ zu einer anderen Röhre wird betrachtet und trägt zum Ergebnis bei. Bei der Nanoröhre $SWCNT_i$ werden alle Punkte betrachtet, die in dem $1\ \mu\text{m}^3$ -Würfel sitzen. Bei den Zielnanoröhren $SWCNT_k$ werden

alle Röhren berücksichtigt, jedoch müssen die Abstände für weit entfernte Röhren nicht für jeden Punkt berechnet werden. Die Lage der Endpunkte der Röhren schließt viele Röhren als nächsten Nachbar aus. In Abbildung 4.11a) entsprechen die in Schwarz eingezeichneten Röhren denen, die zu den Röhren $SWCNT_i$ gehören. Die Gesamtmenge der schwarzen und roten Röhren entspricht den Röhren $SWCNT_k$. Für den Abstand der Nanoröhren d_{ik} zwischen zwei Punkten P und Q gilt:

$$\vec{PQ} = \begin{pmatrix} x_Q \\ y_Q \\ z_Q \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x_P \\ y_P \\ z_P \end{pmatrix} \quad (4.29)$$

$$d_{ik} = |\vec{PQ}| = \sqrt{(x_Q - x_P)^2 + (y_Q - y_P)^2 + (z_Q - z_P)^2} \quad (4.30)$$

Der geringste Abstand, den eine Röhre zu einem beliebigen Nachbar einnimmt, wird in einem Histogramm gespeichert. Dieses listet die Abstände in Intervallen mit je 1 nm Breite auf. Um eine aussagekräftige Verteilung zu erhalten, werden Histogramme aus mehreren Nanorohrverteilungen aufsummiert. Insgesamt wurden die Simulationen so oft wiederholt, bis jede Verteilung mindestens 5000 Zählereignisse im Maximum enthielt. In Abbildung 4.14 sind die erhaltenen Simulationsergebnisse dargestellt. Abbildungsteil a zeigt dabei für eine bessere Übersichtlichkeit lediglich eine Auswahl der Verteilungen, die inklusive zugehöriger Anpassungsfunktion (Gaußfunktion) gezeichnet sind. In Abbildung 4.14a sind die simulierten Verteilungen in Form einer Falschfarbenvorstellung dargestellt. Hierbei sind die gelb eingefärbten Abstände häufig vorhanden, während diese bei einem Übergang zu blau immer seltener werden. Die Daten im Bildteil b entsprechen horizontalen Schnitten dieser Karte.

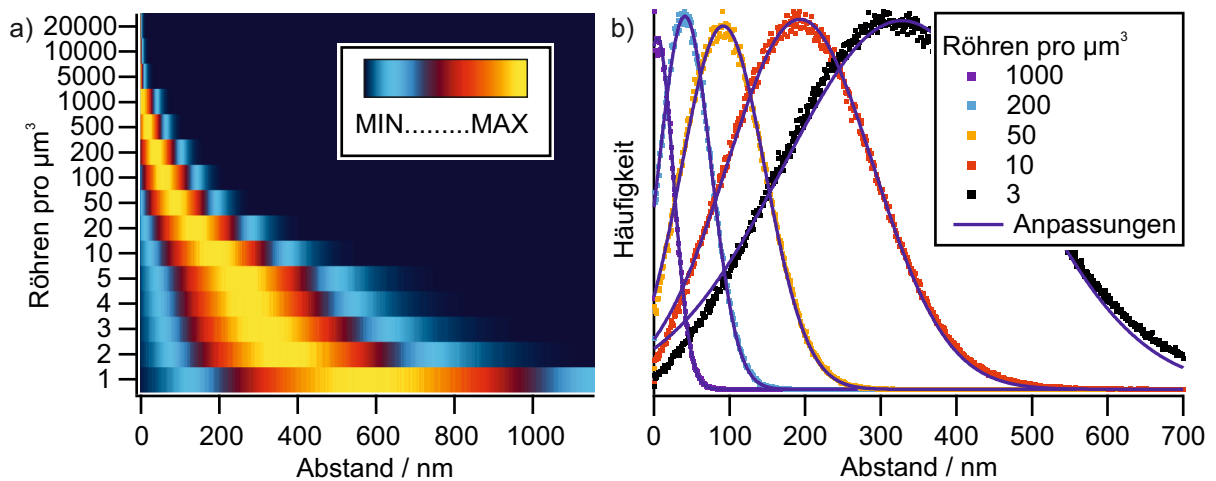


Abbildung 4.14: Verteilungen der SWCNT-Abstände. a) Darstellung der Simulationsergebnisse als Falschfarbenvorstellung. Mit dem Übergang von Blau nach Gelb steigt die Häufigkeit der Abstände. Zu erkennen ist, dass die Röhrenverteilungen sich mit steigender Röhrenzahl zu geringeren Abständen verschieben und schmaler werden. In b) ist lediglich eine Auswahl der Verteilungen gezeigt. In Blau sind die Anpassungen mittels einer Gaußfunktion eingezeichnet.

Die Verteilungen zeigen deutlich zwei Tendenzen. Zum einen verschiebt sich das Maximum der Verteilungen in Richtung kürzere Abstände bei steigender Röhrendichte. Zum anderen wird die Breite der Verteilung um so schmaler, je mehr Röhren vorhanden sind. Die aus den Simulationen erhaltenen Verteilungen haben eine glockenförmige Struktur. Daher werden für eine quantitative

Analyse die einzelnen Histogramme durch eine Gaußfunktion angepasst, wie in Abbildung 4.14b zu sehen ist. Für diese Anpassung gilt dabei:

$$f(x) = A \cdot e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (4.31)$$

$$\sigma = \frac{FWHM}{2\sqrt{2 \ln 2}} \quad (4.32)$$

Hierbei ist die Funktion abhängig von einem Skalierungsparameter A , der Position des Maximums x_0 und der Standardabweichung σ . Diese gibt die Breite der Verteilung an und kann durch Gleichung 4.32 in die Halbwertsbreite $FWHM$ umgerechnet werden. Da die Datenpunkte der Histogramme für einen Abstandwert von 0 nm deutlich vom Verteilungsverlauf abweichen, werden diese bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Wie in Abbildung 4.14b zu erkennen ist, beschreibt die Gaußfunktion die Verteilungen mit Röhrendichten von weniger als 50 Röhren pro Kubikmikrometer für geringe Abstände nicht optimal. Hierbei überschätzt die Anpassung stets die simulierte Verteilung. Jedoch werden die gefundenen Abweichungen bei steigenden Werten für die Dichten geringer. Bei höheren Röhrendichten ist keine systematische Abweichung zu beobachten. Zusätzlich werden für sehr niedrige Nanorohrkonzentrationen ($< 5 \mu\text{m}^{-3}$) die Maxima der Verteilungen leicht überschätzt. Die Abweichungen betragen dabei ca. 5%. Die Halbwertsbreiten und Positionen der einzelnen Gaußfunktionen sind im Anhang in Tabelle A.3 gegeben. Deren Verlauf ist in Abbildung 4.15 im Detail zu sehen. Auf eine Angabe von A wird dabei verzichtet, da dieser Parameter nicht notwendig ist, um die Form der Verteilung zu beschreiben.

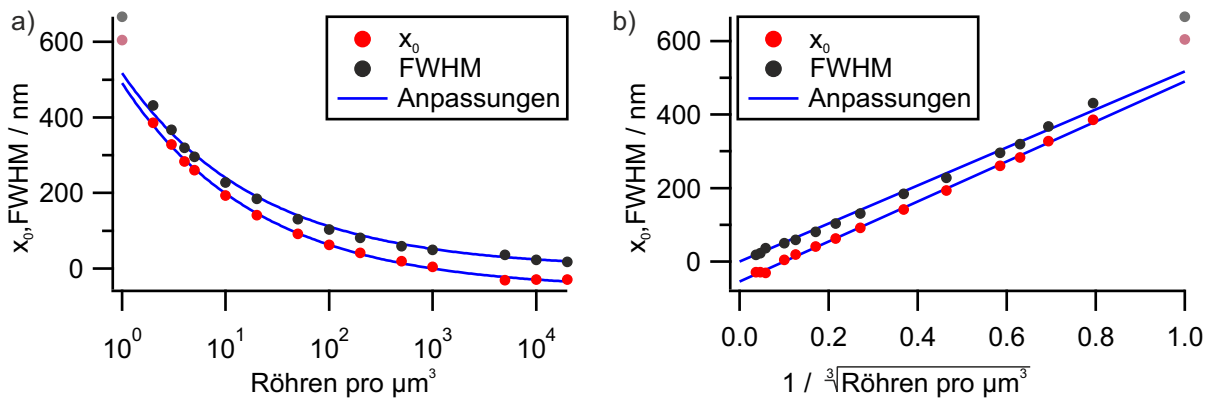


Abbildung 4.15: a),b) Anpassung der Halbwertsbreite und der Position einer Gaußfunktion, die für die Beschreibung der Röhrenverteilung benutzt wird. Die Auftragung gegen die Raumwurzel der Röhrendichte liefert einen linearen Zusammenhang. Die heller dargestellten Datenpunkte wurden in der Anpassung nicht berücksichtigt.

Man erkennt deutlich, dass die Parameter für eine Röhrendichte mit $1 \mu\text{m}^{-3}$ sich signifikant von denen für höhere Dichten unterscheiden. Dieser Unterschied kann darauf beruhen, dass die Anzahl der Röhren, die zur Berechnung der einzelnen Verteilungen benutzt wurden, zu gering ist. Daher wird dieser Messpunkt für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt. Auch werden für Verteilungen mit 5000 Röhren und mehr negative Werte für x_0 erhalten. Mit den ermittelten Werten kann die Verteilung jedoch für Abstände $d > 0$ nachgebildet werden. Diese Verteilungen erstrecken sich allerdings auf wenige Datenpunkte und bilden lediglich einen Anteil der Gaußfunktion ab. Daher konvergiert die Anpassungsfunktion hierbei für verschiedene Werte. Der Verlauf von x_0 und $FWHM$ ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Stellt man wie in Abbildungsteil

b die Werte gegen die inverse Raumwurzel der Röhrendichte dar (vs. $\frac{1}{\sqrt[3]{\varrho_{\text{SWCNT}}}}$), so ergeben sich folgende linearen Zusammenhänge:

$$FWHM = m_{FWHM} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{\varrho_{\text{SWCNT}}}} \quad (4.33)$$

$$x_0 = b_{x_0} + m_{x_0} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{\varrho_{\text{SWCNT}}}} \quad (4.34)$$

Die Werte der Steigungen m_{FWHM} und m_{x_0} sowie der Achsenabschnitt b_{x_0} sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst, einschließlich der Standardabweichung der Anpassungsfunktion. Die Anpassung der Halbwertsbreite wurde ohne Achsenabschnitt durchgeführt. Mit Ausnahme der nicht berücksichtigten Punkte für $\varrho_{\text{SWCNT}} = 1$ werden die Daten gut durch die Geraden beschrieben. Dies ist auch an den niedrigen Standardabweichungen vor allem für die Steigungen der Geraden zu erkennen.

Tabelle 4.3: Parameter zur Berechnung der Röhrendichte.

| Parameter | Wert | Fehler | Einheit |
|------------|---------|------------|--------------------|
| m_{FWHM} | 517.04 | ± 5.97 | nm · μm |
| b_{x_0} | -54.636 | ± 2.28 | nm |
| m_{x_0} | 545.13 | ± 5.53 | nm · μm |

Auf diese Weise lassen sich für eine beliebige Anzahl an Röhren die zugehörigen Verteilungen bestimmen. Anhand dieser Abstände können Rückschlüsse auf die Anteile der Röhren gezogen werden, die zu einem Energietransfer beitragen. Bei der Betrachtung des von den Nanoröhren eingenommenen Volumens besteht eine verhältnismäßig große Unsicherheit bei polymerarmen Filmen mit $X < 1$. Da sich die Verteilungen in diesen Bereichen nur noch wenig ändern, sind die Einflüsse hierbei gering. Bei diesen Röhrendichten sind die Röhren so eng beieinander dass nahezu jede Röhre zu einem Energietransfer beitragen kann. In Abschnitt 4.3.3 wird dies näher untersucht.

4.3.3 SWCNT-Anisotropie bei Energietransfer

Die Polarisationsanisotropie der Nanoröhren soll auf numerische Weise bestimmt werden, wie das bereits für ihre dreidimensionale Verteilung erfolgte. Für diese Bestimmung ist lediglich eine Zufallsverteilung an Polarisationsrichtungen notwendig. Dies geschieht analog zu der Verfahrensweise, die bereits im Abschnitt 4.3.2 beschrieben wurde. Unter Zuhilfenahme gaußverteilter Zufallszahlen für die einzelnen Raumrichtungen können durch die Gleichungen in 4.24 zufällige Richtungen erhalten werden.

Führt man mit einem vertikal polarisierten Lichtstrahl eine Anregung eines Ensembles an zufällig orientierten Dipolen durch, so ist die resultierende Anregungswahrscheinlichkeit l_0 folgendermaßen gegeben:

$$l_0 = \cos^2 \theta \quad (4.35)$$

Der Winkel θ entspricht dabei dem Polarwinkel. Wie in Abbildung 2.6 dargestellt ist, müssen für die Berechnung der Anisotropie r die Projektionen auf die Raumachsen I_{\perp} und I_{\parallel} betrachtet werden [98]:

$$I_{\perp} = \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \phi \cdot l_0 \quad (4.36)$$

$$I_{\parallel} = \cos^2 \theta \cdot l_0 \quad (4.37)$$

$$r = \frac{\overline{I_{\parallel}} - \overline{I_{\perp}}}{\overline{I_{\parallel}} + 2\overline{I_{\perp}}} \quad (4.38)$$

Hierbei wird durch Gleichung 4.38 die Anisotropie bestimmt. Im Vergleich zur allgemeinen Form in Gleichung 2.12 muss jedoch über alle Elemente der Verteilung gemittelt werden. Dies wird durch einen Überstrich bei $\overline{I_{\parallel}}$ und $\overline{I_{\perp}}$ dargestellt. Die Anisotropie liefert einen Wert von 0.4 wie für die Anregung einer gleichförmigen Verteilung zu erwarten ist [98]. Mit Gleichung 2.18 lässt sich dies berechnen.

Überträgt eine Röhre ihre Anregung in einem Energietransferprozess an eine weitere, so geschieht dies mit einer zu Gleichung 4.35 analogen Wahrscheinlichkeit l_1 . Jedoch ist zusätzlich die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der ersten Röhre (l_0) zu beachten. Der entscheidende Winkel für den Energietransfer Θ_{ET} entspricht dem Winkel zwischen beiden Dipolen. Es gilt:

$$l_1 = \cos^2 \Theta_{\text{ET}} \cdot l_0 \quad (4.39)$$

Die Berechnung des Winkels zwischen zwei Geraden \vec{u} und \vec{v} kann über das Kreuzprodukt in Gleichung 4.40 oder der alternativen Formulierung über das Skalarprodukt in Gleichung 4.41 erfolgen.

$$\sin \Theta_{\text{ET}} = \frac{|\vec{u} \times \vec{v}|}{|\vec{u}| |\vec{v}|} \quad (4.40)$$

$$\cos \Theta_{\text{ET}} = \frac{\vec{u} \cdot \vec{v}}{|\vec{u}| |\vec{v}|} \quad (4.41)$$

Da in Gleichung 4.39 der Kosinus benötigt wird, ist die Verwendung von Gleichung 4.41 für die Berechnungen von Vorteil. In der Simulation wird jedoch nicht der Energietransfer zwischen zwei Röhren betrachtet, sondern zwischen allen Röhren n und m . Durch die Verwendung von Matrizen kann dies bei der Berechnung berücksichtigt werden. Die Matrix $\underline{\underline{\cos \Theta_{\text{ET}}}}$ beschreibt den Kosinus des Winkels zwischen den Röhren n und m :

$$\underline{\underline{\cos \Theta_{\text{ET}}}} = \frac{\vec{x} \otimes \vec{x} + \vec{y} \otimes \vec{y} + \vec{z} \otimes \vec{z}}{\vec{l}_0 \otimes \vec{l}_0} \quad (4.42)$$

Das Symbol \otimes bezeichnet das diadysche Produkt der Vektoren. Die Vektoren \vec{x}, \vec{y} und \vec{z} sind die Ortsvektoren, die durch die zufällig erzeugten Winkel sowie deren Länge l_0 bestimmt werden. Die Gleichungen in 4.23 liefern die Umrechnung aus den Polarkoordinaten. Die Quadrierung jedes Einzelelementes der Matrix $\underline{\underline{\cos \Theta_{\text{ET}}}}$ liefert $\underline{\underline{\cos^2 \Theta_{\text{ET}}}}$. Das Matrix-Vektorprodukt aus $\underline{\underline{\cos^2 \Theta_{\text{ET}}}}$ und l_0 liefert eine relative Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Anregungsverteilung nach einem erfolgten Energietransferschritt. Die Wechselwirkungen eines Dipols mit allen anderen werden dabei für jedes Element aufsummiert. Daher muss für vergleichbare Werte eine Skalierung N durchgeführt werden, damit die Bedingung $\sum \vec{l}_0 = \sum \vec{l}_1$ erfüllt ist.

$$\vec{l}_1 = N \cdot \underline{\underline{\cos^2 \Theta_{\text{ET}}}} \cdot \vec{l}_0 \quad (4.43)$$

Durch den Ersatz von l_0 in Gleichung 4.36 und 4.37 durch l_1 und Einsetzen in Gleichung 4.38 kann die Anisotropie r_1 bestimmt werden. Diese beschreibt nun die Anregungsverteilung nach einem Energietransferschritt. Durch Wiederholung dieser Prozesse wird die Anregungsverteilung und die Anisotropie nach weiteren Energietransferschritten erhalten.

In Abbildung 4.16 sind die Anregungsverteilungen ohne ET und nach 1, 2 und 3 Transfer-schritten sowie eine Gleichverteilung der Anregungswahrscheinlichkeit gezeigt. Zusätzlich sind die Anisotropien der Verteilungen angegeben. Diese sind nach Gleichung 4.47 bestimmt. Man erkennt, dass bereits nach 3 Energietransferschritten die Anregungsverteilung nahezu identisch zu einer Gleichverteilung ist. Mit zunehmendem Energietransfer wandert Anregung von den Polen ab und die Hantelform der Verteilung nähert sich zunehmend einer Kugel an.

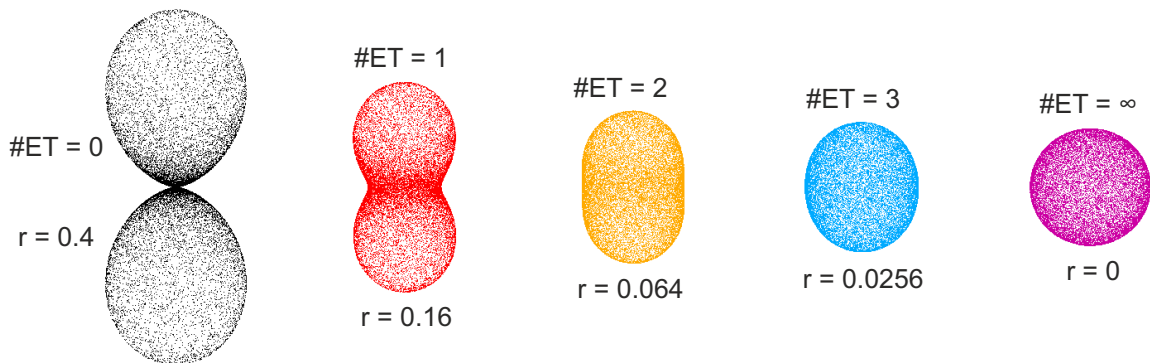


Abbildung 4.16: Anregungsverteilungen nach 0-3 Schritten des Energietransfers (#ET) sowie einer unendlichen Anzahl an Schritten. Der Abstand eines Punktes vom jeweiligen Ursprung gibt die Wahrscheinlichkeit einer Anregung in dieser Richtung wieder. Alle Verteilungen besitzen die identische Menge an Anregung. Zusätzlich sind die zugehörigen Anisotropiewerte (r) angegeben.

Deutlicher sind diese Unterschiede in Abbildung 4.17 erkennbar. Hier sind die Anregungsverteilungen der simulierten Punkte gegen den Polarwinkel aufgetragen.

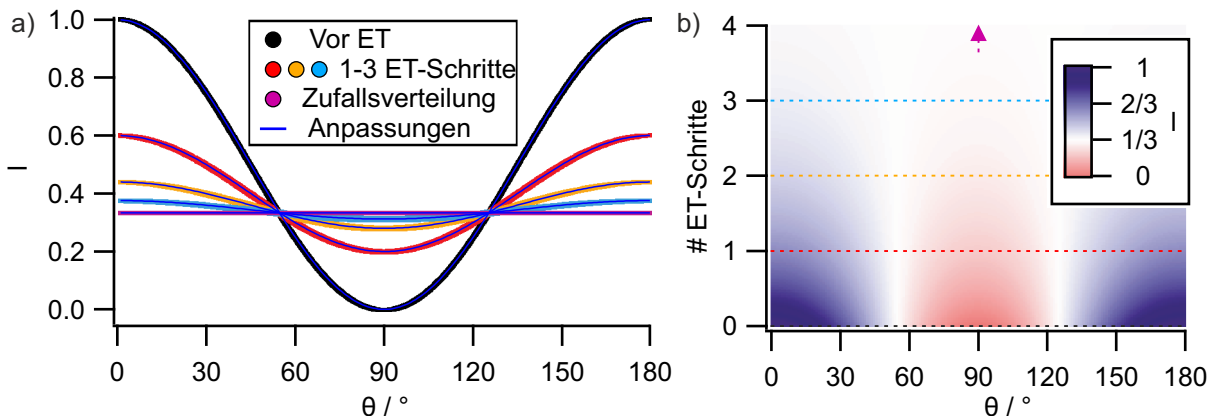


Abbildung 4.17: Anregungsverteilung als Funktion des Polarwinkels θ : a) Durch Simulation erzeugte Verteilungen inklusive Anpassungsfunktion. b) Falschfarbenvorteilung der berechneten Anregungsverteilung. Eingezeichnet sind die Positionen der Verteilungen aus a).

Hier ist klar zu erkennen, dass bei allen Verteilungen zwei Winkel einen konstanten Verteilungswert beibehalten. Diese konstanten Werte werden für die Winkel 54.7° und 125.3° erhalten und weisen jeweils den Wert einer Gleichverteilung auf. Deren Wert beträgt ein Drittel dessen, was für eine Verteilung ohne Energietransfer parallel zur Anregung ($\theta = 0$) erhalten wird.

54.7° entspricht dem magischen Winkel, 125.3° entspricht dem gespiegelten Fall (180° – 54.7°). Senkrecht zur Anregung, also bei 90° ist vor dem Auftreten von Energietransferprozessen keine Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass ein Dipol angeregt wird. Mit jedem ET-Schritt steigt diese Wahrscheinlichkeit jedoch an. Nach einem Transferschritt beträgt das Verhältnis zwischen den Extrempunkten ein Drittel, nach zwei Schritten beträgt er über 60% und nach drei schon über 80%. Wie bereits erläutert, lässt sich die Verteilung direkt nach Anregung durch $l = \cos^2 \theta$ beschreiben. Aber auch die Verteilungen nach Energietransferprozessen lassen sich durch Kosinus-Quadrat-Funktionen beschreiben:

$$l = y_0 + A \cdot \cos^2 \theta \quad (4.44)$$

Die Werte für den Versatz y_0 sowie den Vorfaktor A sind für die einzelnen Verteilungen in Tabelle 4.4 gezeigt. Die untersuchten Verteilungen enthalten jeweils 20 000 Einzelpunkte.

Tabelle 4.4: Parameter zur Berechnung der Anregungsverteilung.

| #ET | 0 | 1 | 2 | 3 | ∞ |
|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| y_0 | 0 | 0.200 | 0.280 | 0.312 | 0.333 |
| A | 1.000 | 0.400 | 0.160 | 0.0637 | 0 |

Einen funktionalen Zusammenhang der Parameter erhält man, indem man die Parameter gegen die Anzahl der Schritte (Abbildung 4.18a) oder gegen die Anisotropien der Verteilungen aufträgt (Abbildung 4.18b). In diesen Abbildungen ist auch die Abhängigkeit der Anisotropie von der Anzahl der ET-Schritte $\#ET$ und umgekehrt eingezeichnet.

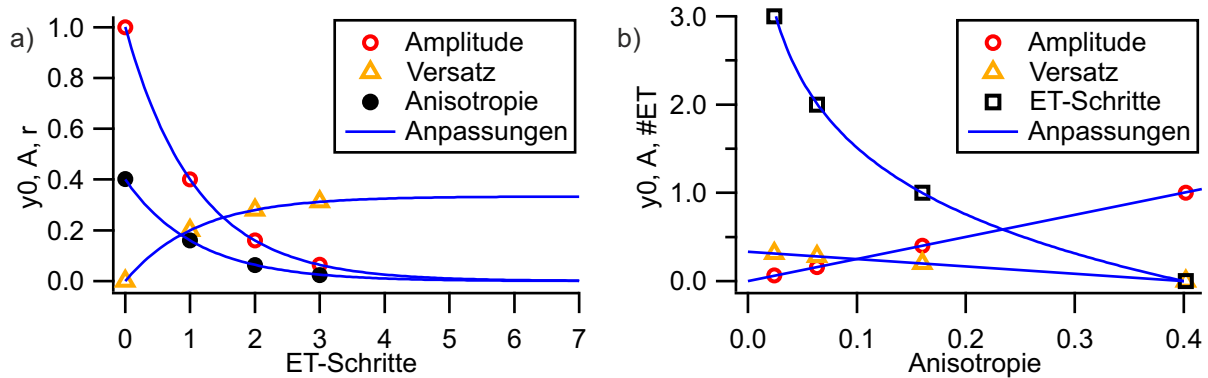


Abbildung 4.18: Beschreibung der Parameter der Anregungsverteilung als Funktion der Anzahl an Energietransferschritten a) und der Anisotropie b). Die eingezeichneten Punkte entstammen den Simulationen. Die Anpassungen sind durch die Gleichungen 4.45 bis 4.48 gegeben.

Empirisch ergeben sich daraus die folgenden Zusammenhänge, die eine Bestimmung der Parameter A und y_0 aus der Anzahl der ET-Schritte oder aus der Anisotropie ermöglichen:

$$A(ET) = 2.5^{-ET} \quad A(r) = 2.5 \cdot r \quad (4.45)$$

$$y_0(ET) = \frac{1}{3} - \frac{1}{3} \cdot 2.5^{-ET} \quad y_0(r) = \frac{1}{3} - \frac{5}{6} \cdot r \quad (4.46)$$

Ebenso können die Anisotropie und die Anzahl der ET-Schritte ineinander umgerechnet werden:

$$r = \frac{1}{2.5} \cdot 2.5^{-ET} \quad (4.47)$$

$$ET = \frac{-\ln(2.5r)}{\ln(2.5)} = -\log_{2.5}(2.5r) \quad (4.48)$$

Auf diese Weise lässt sich die Anisotropie einer Dipolverteilung aus der Anzahl an Energietransferschritten und *vice versa* bestimmen. Aus den gemessenen Anisotropien lassen sich so Rückschlüsse auf die Anzahl der Energieübertragungen ziehen. Jedoch geht die Berechnung von der Annahme einer Beteiligung aller Röhren aus. Wie im vorangehenden Abschnitt 4.3.2 gezeigt, sind Abstände zwischen Nanoröhren in hochverdünnten Filmen für einen Teil der Röhren zu groß, um Energietransferprozesse per FRET zu ermöglichen. Durch die großen Abstände zwischen den Röhren kann der ET in den SWCNT-Filmen unterbunden werden [168, 169]. Dies muss bei der Auswertung der Anisotropien berücksichtigt werden.

Aus den in Abschnitt 4.3.2 simulierten Verteilungen lässt sich hierzu auch direkt ein Anteil χ der Röhren bestimmen, die einen Nachbarn in einem Abstand besitzen, der einen Energietransfer ermöglicht. Hierzu muss lediglich das Histogramm H bis zu dem gewünschten Abstand d_n aufsummiert werden und durch die Gesamtzahl der betrachteten Abstände dividiert werden.

$$\chi_n = \frac{\sum_{i=0}^{d_n} H(i)}{\sum H(i)} \quad (4.49)$$

Mit typischen FRET-Reichweiten bis 10 nm [98, 182, 183] kann d_n dementsprechend gewählt werden. Abbildung 4.19a zeigt für eine Röhrenverteilung mit $200 \mu\text{m}^{-3}$ die Abstände zur jeweils nächsten Röhre an. Der Anteil der Röhren, die einen Nachbarn im Abstand von weniger als 5 nm, 10 nm und 15 nm haben, ist entsprechend farbig markiert. Man erkennt, dass für diese Verteilung lediglich ein geringer Anteil der Röhren einen Nachbarn besitzt, der nah genug ist, um einen Energieaustausch mittels FRET zu ermöglichen. Da die Simulation die Röhren als Geraden ohne Volumen annimmt, werden die Abstände zwischen den Mittellinien der Nanoröhren ermittelt. Abbildung 4.19b zeigt, dass der tatsächliche Röhrenabstand geringer ist, da diese eine räumliche Ausdehnung besitzen.

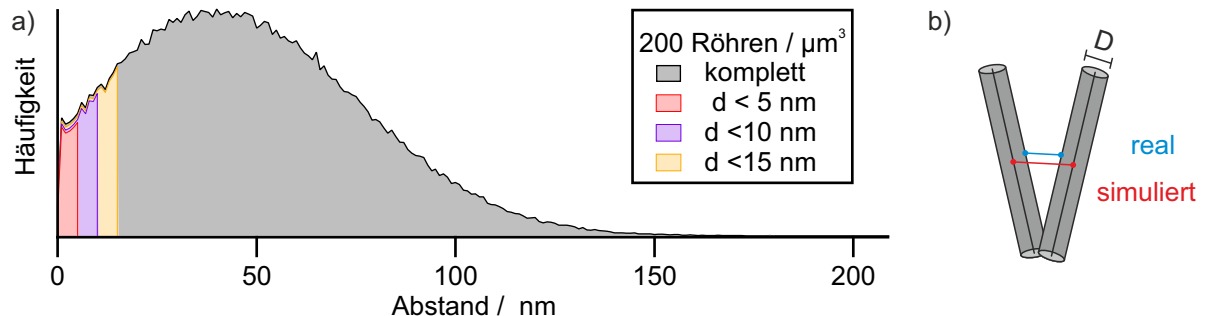


Abbildung 4.19: a) Abstandsverteilung von 200 Nanoröhren in einem Kubikmikrometer. Eingezeichnet ist der Anteil der Röhren, die eine Nachbarröhre in 5, 10 oder 15 nm besitzen. b) Da die Simulation die Röhren als ausdehnungslos annimmt, werden die Abstände leicht überschätzt.

Für die weiteren Verteilungen sind in Abbildung 4.20 die Anteile der Röhren, die Abstände von 5, 10 oder 15 nm zu einer Nachbarröhre aufweisen, gezeigt. Der Bildteil 4.20a stellt diese Anteile linear dar, um den Verlauf korrekt wiederzugeben. Die logarithmische Darstellung der Daten in 4.20b gibt das Verhalten bei niedrigen Röhrendichten besser wieder. Mit steigender Röhrendichte nimmt der Anteil χ zu. Wird der Bereich der betrachteten Abstände vergrößert, so steigt der Anteil der für FRET-Prozesse in Frage kommenden SWCNTs noch weiter an. Da diese Verteilungen jedoch nicht gleichmäßig sind, ist dieser Anstieg nicht linear. Vor allem bei niedrigeren Verteilungen sind die Unterschiede stärker ausgeprägt. So ergeben sich bei einer Verteilung von $200 \mu\text{m}^{-3}$ Anteile im Bereich von 3.61 - 12.3 %. Der Wert streut hierbei um einen Faktor von mehr als 3.

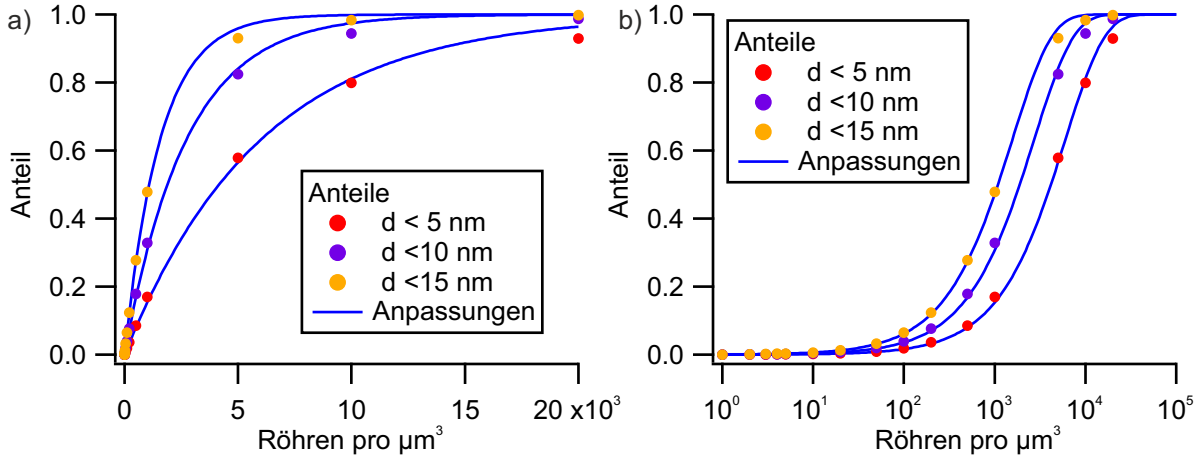


Abbildung 4.20: a) Anteile der Nanoröhren, die eine benachbarte Röhre im Abstand von 5, 10 oder 15 nm aufweisen. b) Die Daten entsprechen denen in Bildteil a); jedoch ist die Skalierung der x-Achse logarithmisch gewählt, um das Verhalten bei niedrigen Röhrendichten besser wiederzugeben.

Bei einer hohen Anzahl an Röhren sind diese so nahe beieinander, dass für einen Großteil von ihnen FRET möglich ist. Daher streben alle Kurven in Abbildung 4.20 gegen 100%. Das Verhalten lässt sich exponentiell durch Gleichung 4.50 beschreiben:

$$\chi_n = 1 - e^{k_n \cdot \rho_{\text{SWCNT}}} \quad (4.50)$$

Der einzig freie Parameter ist dabei k_n . Die dazugehörigen ermittelten Werte sind inklusive Standardabweichung σ in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Parameter zur Berechnung der zu FRET beitragender Anteile.

| Betrachteter Abstand | $k_n / \mu\text{m}^3$ | $\sigma / \mu\text{m}^3$ |
|----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 5 nm | $-166 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 3.65 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 nm | $-367 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 9.81 \cdot 10^{-6}$ |
| 15 nm | $-638 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 1.28 \cdot 10^{-6}$ |

Der Anteil χ_n beschreibt den Anteil der Röhren, die zu ET beitragen und die Anisotropie ändern. Für die restlichen Röhren ($= 1 - \chi_n$) bleibt die Anregungsverteilung unverändert. Die mittlere Anisotropie \bar{r} kann additiv aus den Anisotropien der beteiligten Spezies r_i bestimmt werden [98]. Diese sind dabei entsprechend ihrer Anteile f_i gewichtet:

$$\bar{r} = \sum_i f_i r_i \quad (4.51)$$

Die Nanorohrverteilungen entsprechen dem expliziten Fall von zwei beteiligten Spezies. Die erste Spezies sind Nanoröhren, die nicht zu einem Energietransfer beitragen und daher eine Anisotropie von $r_0 = 0.4$ besitzen. Die zweite Spezies trägt zu einem Energietransfer bei. Dabei ist die Anisotropie r_{ET} abhängig von der Anzahl an Energietransferschritten und kann über Gleichung 4.47 bestimmt werden. Aus der allgemeinen Form von Gleichung 4.51 ergibt sich:

$$\bar{r}_{\text{SWCNT}} = (1 - \chi_n) \cdot r_0 + \chi_n \cdot r_{\text{ET}} \quad (4.52)$$

Die Gleichung 4.52 ist linear abhängig von dem Röhrenanteil χ_n . Dies zeigt sich in der linearisierten Form der Gleichung:

$$\bar{r}_{\text{SWCNT}} = r_0 - \chi_n \cdot (r_0 - r_{\text{ET}}) \quad (4.53)$$

Die Geradensteigung liefert dabei die Anzahl an Energietransferschritten. Für den Extremfall von keinerlei beteiligten Röhren ($\chi_n = 0$) gilt $\bar{r}_{\text{SWCNT}} = r_0$. Sind alle Röhren beteiligt ($\chi_n = 1$), ergibt sich $\bar{r}_{\text{SWCNT}} = r_{\text{ET}}$. In Abbildung 4.21a ist die Anisotropie zu sehen, die für ein bis drei Energietransferschritte in Abhängigkeit von dem Anteil χ_n erhalten wird. Die Abbildung 4.21b hingegen zeigt die Anisotropien, die sich für verschiedenen Polymerüberschüsse X ergeben. Hierbei berücksichtigt die Abbildung FRET-Reichweiten von 5-15 nm und eine Beschränkung auf 1-3 Energietransferschritte. Die Berechnung des Polymerüberschusses aus den Röhrendichten erfolgte dabei durch Gleichung 4.21. In der Abbildung wurden die Anisotropien für FRET-Reichweiten von 10 nm sowie zwei Energietransferschritte in Schwarz eingezeichnet. Die Anzahl an ET-Schritten entspricht derjenigen, die auch in [168] bestimmt wurden. Zusätzlich sind die Bereiche größerer und kleinerer FRET-Reichweiten sowie für unterschiedliche Anzahlen an Energietransferschritten eingezeichnet. Begrenzt man sich auf die Kurve für eine Reichweite von 10 nm und zwei ET-Schritten, so ist zu erkennen, dass lediglich bei niedrigen Polymerkonzentrationen von $r_0 = 0.4$ abweichende Anisotropien zu erwarten sind. So liegt beispielsweise bei einem Polymerüberschuss von $X = 100$ die zu erwartende Anisotropie bei 0.354. Somit liegen die zu erwartenden beobachtbaren Veränderungen in einem Bereich von 11.5 %. Bei weiterer Erhöhung des Polymergehalts nähert sich dieser Wert immer weiter 0.4 an. Deshalb ist bei höheren Nanorohrverdünnungen keine Veränderung der Anisotropie während der Messung zu erwarten.

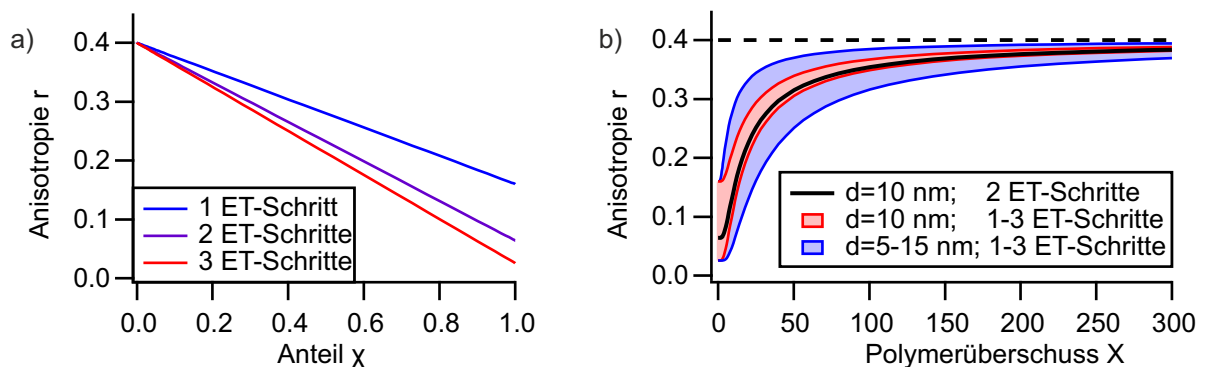


Abbildung 4.21: a) Änderung der Anisotropie als Funktion der beteiligten Röhren für 1-3 ET-Schritte. b) Abhängigkeit des Erwartungswertes der Anisotropie vom Polymerüberschuss. Eingezeichnet ist in Schwarz die Kurve für FRET-Reichweiten von 10 nm und 2 ET-Schritten. Abweichende Reichweiten bzw. Anzahl an ET-Schritten werden durch die roten und blauen Bereiche gekennzeichnet.

4.3.4 Vergleich mit experimentellen Befunden

Die Simulationen liefern für die im Experiment betrachteten Polymerüberschüsse die Nanorohrdichten (Abbildung 4.10) und Abstandsverteilungen (Abbildung 4.14); und somit auch die Anteile an Nanoröhren (Abbildung 4.20), die zu einem Energietransfer beitragen. Bei FRET-Reichweiten bis 10 nm ergeben sich deshalb Anteile, die stetig von ca. 100 % für Röhren ohne Polymerzusatz auf 7 % bei einem 200-fachen Massenüberschuss des Polymers sinken. So tragen bei einem 20-fachen Überschuss lediglich 53 % der Röhren zum FRET-Prozess bei. Dieser Anteil reduziert sich auf 26 % bei einem 50-fachen Überschuss, auf 14 % bei einem 100-fachen Überschuss und schließlich auf 7 % bei einem 200-fachen Überschuss. Für höhere Polymerüberschüsse ist daher nur noch ein geringer Anstieg der Zerfallsdauern zu erwarten.

In Abschnitt 4.3.3 wurden Simulationen benutzt, um die zu erwartende Anisotropien nach einer bestimmten Anzahl an Energietransferschritten zu ermitteln. Diese Werte, die in Ab-

bildung 4.21b dargestellt sind, lassen sich mit den Messungen der transienten Anisotropie in Abschnitt 4.2 vergleichen (Abbildung 4.7a).

Die Simulation für eine Röhrenverteilung ohne Polymerzugabe ergab, dass nahezu alle Nanoröhren eine Nachbarröhre besitzen, die für einen Energietransfer in Frage kommt. Wendet man einen Literaturwert von zwei Energietransferschritten [168] an, so wäre mit Gleichung 4.53 eine Anisotropie von 0.064 zu erwarten, falls alle Röhren an dem ET beteiligt sind. Mit 0.17 liegt die Anisotropie nach 10 ps bei der Probe ohne Polymerzusatz jedoch deutlich höher. Der im Vergleich zur Theorie gemessenen höheren Werte der Anisotropie können auf einem geringeren Anteil an beteiligten Röhren beruhen oder auf einer geringeren Anzahl an Energietransferschritten. Ebenso könnten auch nicht depolarisierenden Energietransferprozesse, wie sie in Fasern vorkommen (vgl. Abbildung 4.8), zu diesen höheren Werten beitragen. Die Aufnahmen von Filmen mittels Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 4.8) zeigen deren faserige Struktur. Weiterhin wurde der Literaturwert von zwei Energietransferschritten [168] zwischen Röhren unterschiedlicher Chiralität ermittelt, während es sich hierbei um monochirale Proben handelt. Bei diesen dauert ein Energietransfer aufgrund von einem ermöglichten Rücktransport der Energie länger.

Für Filme mit zugesetztem Polymer werden geringere Zerfälle der Anisotropie beobachtet, da hier die Röhren bereits so weit voneinander entfernt sind, dass nicht mehr alle Nanoröhren zu einem Energietransfer beitragen können. Aus den Filmmessungen werden für Polymerüberschüsse von $X = 20$ bzw. $X = 50$ Anisotropien von $r = 0.30$ erhalten. Geht man von typischen FRET-Reichweiten von 10 nm [98, 182, 183] aus, wird für den 20-fachen Überschuss erneut ein geringerer Zerfall der Anisotropie gemessen, als aus der Simulation zu erwarten wäre ($r = 0.23$). Für den 50-fachen Überschuss stimmt die Messung gut mit dem zu erwartenden Wert von $r = 0.31$ überein.

Aus den Simulationen werden für Filme mit 100- und 200-fachem Überschuss Anisotropien von 0.35 und 0.38 erhalten. Auch diese Werte geben die gemessenen Anisotropien gut wieder.

4.3.5 Beschränkungen der Anisotropie-Simulation

Die Simulationen liefern zahlreiche Informationen über die Struktur der Matrixfilme aus Nanoröhren und Polymer sowie deren Energietransferprozessen. Da es sich um eine Simulation handelt, fließen jedoch Annahmen ein, die einen Einfluss auf die Ergebnisse haben können. Daher soll hier eine Fehlerbetrachtung erfolgen.

In den Simulationen der Röhrenverteilungen wird stets von Nanoröhren ausgegangen, die eine Länge von 150 nm besitzen. In der Realität werden für die Länge der Nanoröhren auch Verteilungen erhalten, die durch eine logarithmische Normalverteilung oder eine Weibull-Verteilung beschrieben werden können [34, 184]. Auch wird bei der Länge von verhältnismäßig kurzen Röhren ausgegangen. Werden die Röhren sanft dispergiert, ergeben sich längere Röhren. Eine größere Röhrenlänge würde das Ergebnis der Simulation ebenfalls verändern, da bei identischer Anzahl an SWCNT-Kohlenstoffatomen die Anzahl der Röhren sinkt. Hierzu erfolgt in Abbildung 4.22a der Vergleich von drei Simulationen. Die schwarze und die blaue Kurve entsprechen dabei jeweils Simulationen mit einer Röhrenlänge von 150 nm, während die rote Kurve einer Simulation mit 200 nm langen SWCNTs entstammt. Als Röhrendichten werden 30 nm^{-1} und 40 nm^{-1} gewählt. Dadurch stimmen die Verteilungen der schwarzen Kurve und die der roten in der aufsummierten Länge aller Röhren und somit in der Gesamtmasse bzw. der Anzahl an SWCNT-Kohlenstoffatomen überein. Die in blau gezeichnete Verteilung besitzt eine identische

Anzahl an Röhren wie die rote. Das Maximum der 200 nm-Verteilung befindet sich bei höheren Abständen als das Maximum der 150 nm-Verteilung mit identischer Kohlenstoffmenge. Ebenso wird die Verteilung breiter und ähnelt einer Verteilung einer identischen Anzahl an kürzeren Röhren. Das Maximum der blau eingezeichneten Verteilung ergibt sich jedoch bei größeren Abständen.

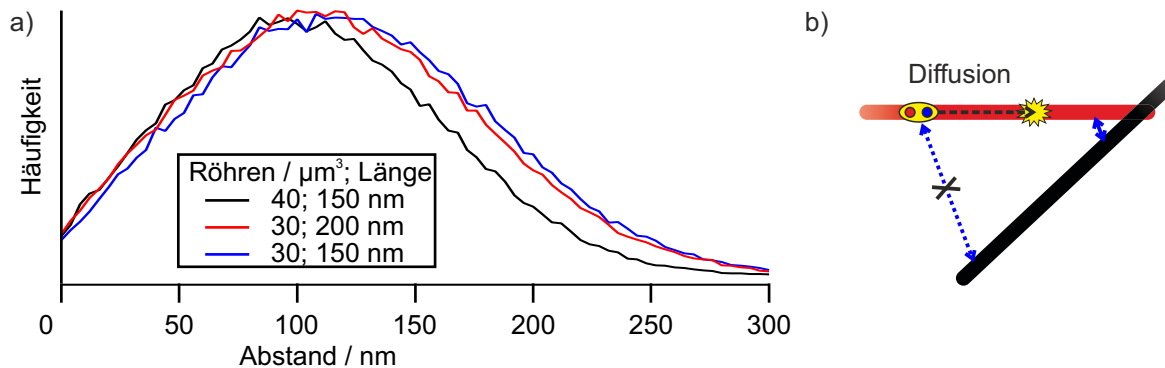


Abbildung 4.22: a) Abhängigkeit der Simulationen von der Länge der Nanoröhren. b) Falls ein Exziton weit entfernt von der Kreuzungsstelle zweier Nanoröhren generiert wird, kann dieses nicht zu einem ET beitragen.

Weiterhin werden in den Simulationen die Nanoröhren frei im Raum verteilt. Eine Wechselwirkung der Röhren untereinander und damit eine bevorzugte Anordnung zueinander wird hier vernachlässigt. Abhängig von der Herstellungsart der Filme können sich die Nanoröhren parallel zueinander anordnen oder auch faserige Filmstrukturen ausbilden, in denen jeweils wenige Röhren parallel zueinander ausgerichtet sind [166, 168, 169, 185]. Durch die Ausrichtungen würden sich sowohl die Verteilungen wie auch die Orientierungen benachbarter Röhren zueinander ändern. So wäre der nächste Nachbar näher und vorzugsweise parallel orientiert.

Ebenfalls wird in der Simulation die Lokalisierung des Exzitons vernachlässigt. Falls das Exziton zu weit von der Kreuzungsstelle entfernt ist (s. Abbildung 4.22b), kann kein ET stattfinden, auch wenn benachbarte Nanoröhren einen Abstand aufweisen, der FRET ermöglichen sollte. Die Zerfallsdauer des Exzitons bestimmt die Strecke, die es diffundieren kann. Dadurch zeigt sich, dass der Zerfall der Anisotropie nicht augenblicklich nach der Anregung erfolgt, sondern eine Zeitabhängigkeit besitzt. Die Simulationen geben über die Geschwindigkeit keine Auskunft, berücksichtigen jedoch durch eine limitierte Anzahl an Energietransferschritten die endliche Zerfallsdauer der Exzitonen.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Energietransfer zwischen Nanoröhren untersucht, die in Polymermatrizen eingebettet sind. Durch Variation der Massenverhältnisse zwischen den Nanoröhren und dem die Matrix bildenden Polymer konnte der Abstand der Röhren zueinander gezielt verändert werden. Aus Modellberechnungen ergab sich, dass das Eigenvolumen der Nanoröhren zumeist vernachlässigbar ist und lediglich bei Filmen ohne Polymerzusatz berücksichtigt werden muss. Ansonsten kann die Nanoröhrendichte durch $\rho_{\text{SWCNT}} = \frac{40\,000\ \mu\text{m}^{-1}}{X}$ direkt aus dem Massenüberschuss X abgeschätzt werden.

An den Nanoröhrenfilmen wurden transiente Absorptionsmessungen durchgeführt und ausgewertet. Die Messungen in orthogonaler und paralleler Orientierung der Polarisation von Anregungs-

und Abfragestrahl ermöglichten zum einen die Untersuchung der Dynamiken ohne depolarisierende Anteile als auch die Bestimmung der transienten Anisotropie. Die Dynamiken des Photobleichsignals konnten durch einen diffusiven Prozess des Exzitonlöschens ($\propto e^{-\sqrt{\frac{x}{\tau}}}$) beschrieben werden und die dabei erhaltenen Zerfallsdauern von 1.21 - 3.76 ps stiegen dabei mit dem Polymergehalt des Films kontinuierlich an. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das Exziton in polymerarmen Filmen, in denen mehr ET stattfindet, geringere Strecken vor einer Löschung zurücklegt. Auch die transienten Anisotropien zeigten eindeutige Hinweise auf den Energietransferprozess. Je geringer die Abstände zwischen den Röhren waren, desto deutlicher war der Anisotropiezerfall ausgeprägt. Zur näheren Untersuchung wurden Simulationen von Nanorohrverteilungen durchgeführt. Hierbei wurden diese zufällig im Raum verteilt und ihre Abstände zu den nächsten Nachbarröhren ermittelt. Für die Abstandsverteilungen ergaben sich gaußförmige Verteilungen, deren Breite und Position linear von der inversen Raumwurzel der Nanorohrdichte (ρ_{SWCNT}^{-3}) abhängt:

$$FWHM = 517 \text{ nm } \mu\text{m} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{\rho_{\text{SWCNT}}}} \quad (4.54)$$

$$x_0 = -55 \text{ nm} + 545 \text{ nm } \mu\text{m} \cdot \frac{1}{\sqrt[3]{\rho_{\text{SWCNT}}}} \quad (4.55)$$

Aus den Simulationen von Dipolverteilungen wurde die Anregungsverteilung und Anisotropie ermittelt, die nach einer beliebigen Anzahl an Energietransferschritten vorliegt. Die Anregungsverteilung kann durch $l = y_0 + A \cdot \cos^2 \theta$ beschrieben werden. Aus den ermittelten Abständen zwischen den Röhren konnte geschlossen werden, dass nicht alle Nanoröhren zu einem Energietransfer beitragen. Aus den ermittelten Anisotropien von zufällig orientierten Dipolen und den Abstandsverteilungen von Nanoröhren konnte die Anisotropie der Anregungsverteilung in den Filmen abgeschätzt werden. Für die Filme mit höheren Polymerkonzentrationen ($X \geq 50$) stimmten die ermittelten Anisotropien von Simulation und Experiment gut überein für einen Wert von zwei Energietransferschritten sowie FRET-Reichweiten von unter 10 nm. Die gefundene Schrittanzahl und FRET-Reichweiten entsprachen übereinstimmend Werten aus der Literatur [98, 168, 182, 183]. Abweichungen der Anisotropie konnten durch nicht-depolarisierenden Energietransfer erklärt werden. Dieser konnte auf die faserige Struktur der Filme zurückgeführt werden, wie auf SEM-Aufnahmen klar ersichtlich war.

Anhand der Messungen und Simulationen wurde der mit dem steigendem Röhrenabstand sinkende Energietransfer genauer charakterisiert. Aufgrund ansteigender Abstände stehen weniger Röhren zur Verfügung, auf die Energie übertragen werden kann. Die Simulationen liefern ein besseres Verständnis der Nanorohrverteilungen in Filmen. Sowohl Filmvolumina als auch Abstände zwischen einzelnen Röhren können auf diese Weise einfach aus der Kohlenstoffmasse erhalten werden. Zum weiteren Verständnis können auch Studien an polydispersen Proben durchgeführt werden, um ET-Prozesse, die innerhalb von Fasern stattfinden, detaillierter zu verstehen. Hierzu müssten die Simulationen weiterhin berücksichtigen, dass die Nanoröhren nicht gleichmäßig, sondern faserartig angeordnet sind. Um präzisere Daten für die Anisotropie zu erhalten, wäre zudem eine bessere Stabilisierung von Anrege- und Abfragestrahl nötig.

5 Das Experiment zur Messung der transienten Absorption im NIR

Dieses Kapitel behandelt den Aufbau eines Spektrometers zur Messung der transienten Absorption (TA) im nahinfraroten Spektralbereich (NIR). Neben dem Aufbau des Spektrometers, das zur Lichtdetektion zwei Detektorzeilen aus Indiumgalliumarsenid (InGaAs) nutzt, werden in dem Kapitel ebenfalls die nötigen Erweiterungen des Aufbaus sowie dessen Bedienung beschrieben. Das ursprünglich von Stich [186] aufgebaute und als Grundlage dienende Experiment wurde im Wesentlichen in Abschnitt 3.3 beschrieben.

5.1 Stand der Forschung

In der Literatur wurden bereits einige Beispiele für transiente Absorptionsexperimente für den Nahinfrarotbereich (NIR-TA) vorgestellt. Eine Auswahl wird im Folgenden präsentiert.

Towrie et al. [187] zeigten 2005 einen Aufbau zur Messung der transienten Absorption im NIR. Als Detektoren dienten zwei InGaAs-Detektorzeilen mit einer Sensitivität im Spektralbereich von 0.729 bis 1.38 eV (900-1700 nm) und jeweils 256 Pixeln. Zur Lichtaufspaltung wurden Gitter verwendet. Während ein Detektor das Messsignal der angeregten bzw. nicht angeregten Probe erfasste, diente der zweite Detektor als Referenz zum Ausgleich von Laserinstabilitäten. Auf diese Weise wurde mit Hilfe von Integrationszeiten von 2 s transiente Absorptionsspektren an solvatisierten Elektronen gemessen. Zur Erzeugung von Weißlicht (WL) im NIR wurde ein CaF₂-Fenster verwendet. Mit einer Repetitionsrate von 1 kHz sowie einer Photonenenergie von 1.57 eV (790 nm) konnte das Lasersystem Weißlicht bis 827 nm (1500 nm) erzeugen. Für Untersuchungen im VIS-Bereich konnten anstelle der InGaAs-Zeilen Silizium-Detektoren verwendet werden [188]. Deutlich kürzere Integrationszeiten erreichten Schmidhammer et al. [189] mit einem 1 kHz-Lasersystem, das Einzelschussmessungen ermöglichte. Mittels eines eigens gebauten Prismenspektrometers wurde das Licht aufgespalten. Als Detektor wurde ein G11608-InGaAs-Detektor des *Entwicklungsbüro Stresing* verwendet. Es handelt sich um den gleichen Detektor, der auch in dem dieser Doktorarbeit zugrunde liegenden Spektrometer verwendet wird, dessen Aufbau in diesem Kapitel ausführlich präsentiert wird. Schmidhammer et al. [189] konnten für langsame Repetitionsraten (10 Hz) mit einem zweiten Detektor das transiente Signal A gemäß Gleichung 5.1 referenzieren.

$$A(\lambda, t) = -\log \left(\left(\frac{S(\lambda, t)}{R(\lambda)} \right) \left(\frac{R_0(\lambda)}{S_0(\lambda)} \right) / n \right) \quad (5.1)$$

Hier bezeichnet S das Signal und R die Referenz. Eine indizierte Null kennzeichnet die Aufnahmen ohne vorherige Anregung. Eine detaillierte Auswertung der Referenzierung erfolgte durch Dobryakov et al. [190], indem sie die Korrelation des Messsignals mit der Referenz untersuchten.

Abudulimu [191] beschrieb einen weiteren Aufbau, der ähnlich zu dem dieser Dissertation zugrunde liegenden ist. Ebenso wie in [189] verwendete auch Abudulimu [191] ein Kilohertzsystem.

Die Laserstrahlung mit einer Photonenenergie von 1.60 eV (775 nm) lieferte durch Fokussierung in ein Saphirsubstrat Weißlicht im Spektralbereich von 0.775 - 2.60 eV (477 - 1600 nm). Zur Lichtdetektion wird ein Prismenspektrometer von dem *Entwicklungsbüro Stresing* mit zwei InGaAs-Detektoren, die je 256 Pixel besitzen, verwendet.

Mit dem Aufbau eines transienten Absorptionsspektrometers mit NIR-Detektion soll der Zugang zur gezielten Erforschung der optoelektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren geschaffen werden. Eine Zusammenstellung der möglichen Anwendungsgebiete findet sich in dem nachfolgenden Kapitel.

5.2 Vorteile

Das in Abschnitt 3.3 beschriebene transiente Absorptionsexperiment wurde im Rahmen einer Dissertation [186] aufgebaut und konnte für zahlreiche Experimente genutzt werden [60, 61, 167, 192–194]. Die dabei als Detektor verwendete Siliziumkamera beschränkte die Anwendung des Aufbaus jedoch auf einen detektierbaren Energiebereich bis ca. 1.15 eV (1078 nm). Hierzu sind in Abbildung 5.1a die normierten Quanteneffizienzen des Siliziumdetektors gezeigt. Die Daten entstammen dem Datenblatt [195] und sind für eine Temperatur von 25 °C angegeben. Unterhalb von 1.15 eV beträgt die Quanteneffizienz weniger als 3% des Maximalwertes. Bei dem Betrieb der Detektorkühlung sinken die Quanteneffizienzen im NIR weiter [137].

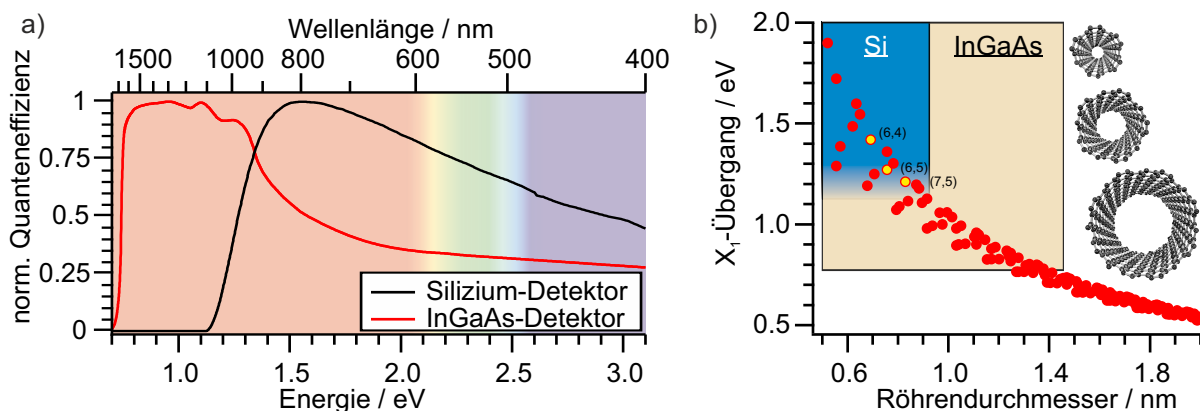


Abbildung 5.1: a) Normierte Quanteneffizienzen eines Siliziumdetektors (Andor Newton 920, Oxford Instruments plc.) und der verwendeten InGaAs-Detektorzeile (G11608, Hamamatsu Photonics K.K.). Die InGaAs-Zeile besitzt eine deutlich bessere Effizienz im Nahinfrarotbereich. Sie ist ebenfalls in der Lage, sichtbares Licht zu detektieren. Die Daten entstammen [195, 196]. b) Die weitreichende Effizienz ermöglicht die spektroskopische Untersuchung von Nanoröhren mit größerem Durchmesser als den eingezeichneten (6,4)-, (6,5)- und (7,5)-Chiralitäten. Aber auch für (6,5)- und (7,5)-SWCNTs bietet das Spektrometer Vorteile aufgrund der höheren Effizienz.

Zum Vergleich ist die normierte Quanteneffizienz der für den Aufbau verwendeten InGaAs-Detektoren angegeben. Die Daten entstammen den zugehörigen Datenblättern [196]. Hierfür wurden die Angaben in den Datenblättern ($\frac{\text{Strom}}{\text{Leistung}}$) auf eine Quanteneffizienz umgerechnet. Vergleicht man die so erhaltenen Quanteneffizienzen miteinander, zeigt sich, dass der InGaAs-Detektor auch oberhalb von 1.15 eV eine hohe Quanteneffizienz besitzt und so Messungen ermöglicht. Erst bei Energien unter 712 meV (1741 nm) fällt diese vergleichbar ab. Auch bei höheren Energien bis über 3 eV (413 nm) besitzt der InGaAs-Detektor noch Quanteneffizienzen von über 25% des Maximalwertes. Mit diesem im Nahinfraroten deutlich größeren nutzbaren Spektralbereich ergeben sich zahlreiche Anwendungen für das Spektrometer. Ein Beispiel hierzu

zeigt Abbildung 5.1b. Abgebildet sind die Energien des ersten exzitonischen Übergangs für zahlreiche Nanorohrchiralitäten [197]. Der Siliziumdetektor ist lediglich in der Lage, Röhren mit einem Durchmesser von weniger als einem Nanometer zu detektieren. Größere Röhren kann er jedoch nicht detektieren. Die Lage des exzitonischen Übergangs der verwendeten (6,5)-Röhre liegt an der Kante der Detektoreffizienz. Für die Energie von 1.24 eV beträgt die Effizienz ca. ein Drittel des Maximums. Die experimentell ebenfalls gut zugängliche (7,5)-Röhre besitzt eine X_1 -Energie von 1.21 eV; die Quanteneffizienz ist hier bereits auf unter 25 % des Maximalwertes gesunken.

Aber nicht nur die Erweiterung auf größere Nanorohrchiralitäten ist ein Vorteil des Aufbaus, der im Rahmen dieser Dissertation erfolgte. Zahlreiche, in den letzten Jahren in den Fokus der Aufmerksamkeit gerückten spektralen Signaturen liegen bei niedrigeren Energien als der exzitonische Übergang. Beispiele hierfür sind Banden, die Defekten [198–202] und trionischen Zuständen [194, 203–206] zugeordnet werden.

5.3 Prinzip des Aufbaus

Der Aufbau des NIR-TA lässt sich in folgende Hauptschritte aufgliedern, wie in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt ist. Im ersten Schritt wird Weißlicht im nahinfraroten Spektralbereich erzeugt. Anschließend wird eine Referenz des Weißlichtes abgezweigt und beide Strahlen werden in das Spektrometer eingekoppelt. Dessen Aufbau sowie die Erweiterungen des transienten Absorptionsexperiments werden in Abschnitt 5.4 beschrieben. Die Bedienung der Messprogramme wird in Abschnitt 5.5 erläutert.

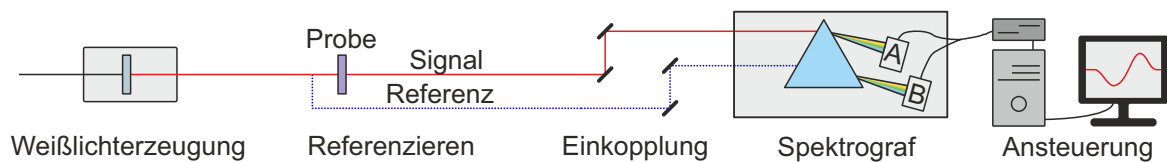


Abbildung 5.2: Prinzipielle Schritte für die Erweiterung des TA-Experiments. Für eine Verwendung im NIR wird zunächst niederenergetisches Weißlicht erzeugt und für die Messungen verwendet. Das Messsignal wird durch eine Referenz stabilisiert und in einem Eigenbauspektrometer werden die Daten erfasst. Für die Ansteuerung dient ein selbst geschriebenes Messprogramm.

Bei dem gewählten Aufbau des Spektrometers handelt es sich um einen Prismenspektrometer mit zwei Strahlengängen. Ein Strahlengang wird dabei als Signalstrahl verwendet, während der zweite ein Referenzsignal für ein stabileres Signal liefert. Als Detektoren werden InGaAs-Zeilen genutzt. Wie in Abbildung 5.1a gezeigt, weisen diese eine Quanteneffizienz auf, die wesentlich weiter in den nahinfraroten Spektralbereich reicht als die zumeist genutzten Siliziumdetektoren.

Spektrometer Nutzt man ein Spektrometer, das auf der Lichtbeugung mit einem Gitter basiert, wird Licht nahezu linear auf einer Wellenlängenskala gebeugt. Bei der Verwendung eines Prismas wird das Licht annähernd linear auf einer Energieskala verteilt. Auf diese unterschiedlichen Skalierungen wird im Anhang in Abschnitt A.3 näher eingegangen. Bei der Verwendung eines optischen Gitters wird auf dem Detektor eine lineare Zuordnung von Pixeln und Wellenlänge erhalten. Durch die inverse Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Photonenenergie wird deshalb eine große Anzahl an Pixeln für niedrige Energien genutzt. Dadurch verteilt sich jedoch auch die Lichtintensität auf mehrere Pixel. Dies hat zur Folge, dass die maximale Intensität

in energiearmen Spektralbereichen gering ist, wie in Abbildung 5.3 verdeutlicht wird. Hier ist ein Lichtspektrum gezeigt, das zwei identische spektrale Signaturen besitzt, die sich auf der energiereichen und -armen Seite des Spektrums befinden. Darunter sind die Spektren dargestellt, die erhalten werden, wenn das Licht linear auf der Wellenlängenachse (rot, Gitter) bzw. auf der Energieachse (blau, Prisma) aufgespalten wird. Da beide Signale auf einer Energieachse dargestellt werden, steigt der Bereich, den ein Pixel bei linearer Wellenlängenskalerung abdeckt, mit der Energie an. Für die Abbildung wurde eine Aufspaltung des Spektrums auf 100 Pixel gewählt. Für eine höhere Anzahl an Pixel verstärkt sich der Effekt und die relative Intensität des Signals auf der energiearmen Seite des Spektrums sinkt weiter ab. Damit auch diese Beiträge korrekt detektiert werden, wurde die Verwendung eines Prismas gewählt. Ein weiterer Vorteil der Verwendung eines Prismas ist, dass das Licht nicht wie bei Gittern auf mehrere Interferenzen aufgeteilt wird und auf diese Weise die Leistung reduziert wird. Jedoch fallen auch bei der Verwendung eines Prismas Leistungsverluste durch Absorption und Reflexion an.

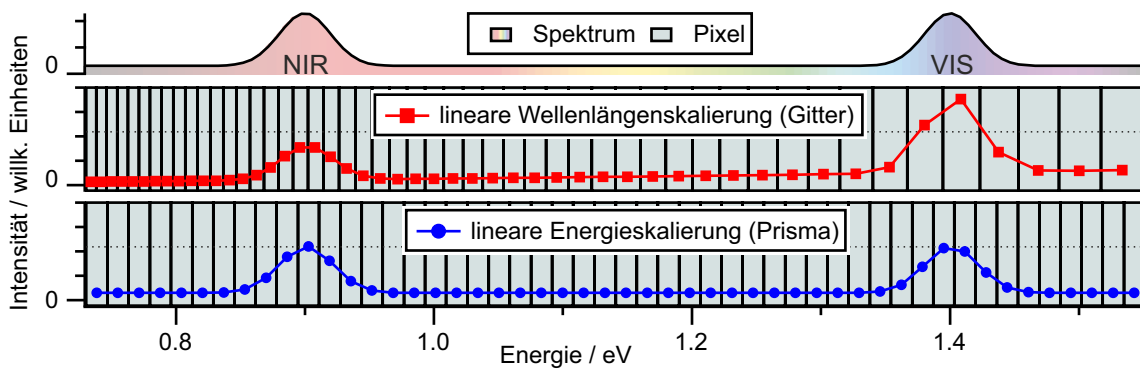


Abbildung 5.3: Vergleich der Detektion eines Spektrums (oben) mit Gitter- bzw. Prismenspektrometer. Durch die lineare Wellenlängenskalerung eines Gitterspektrometers wird der IR-Anteil auf eine größere Anzahl an Pixeln verteilt, als es der Fall wäre für einen vergleichbaren Spektralbereich im VIS. Signale im NIR können daher leichter im Untergrund verschwinden. Daher ist der Aufbau als Prismenspektrometer ausgelegt.

Das Spektrometer soll den Nahinfrarotbereich im Bereich von ca. 827 meV (1500 nm) bis 1.46 eV (850 nm) detektieren. Als Prismenmaterial wurde das Glas F2 gewählt. Dessen Brechungsindex beträgt an den Grenzen $n_1 = 1.6068$ bzw. $n_2 = 1.59554$. Aus Gleichung 2.57 lassen sich damit die Ablenkungswinkel der Grenzen berechnen. Die Differenz beider Winkel β gibt die Trennung der spektralen Komponenten wieder. Aufgrund des niedrigen Unterschieds des Brechungsindex ist die spektrale Trennung gering. Um eine ausreichend hohe Auflösung zu erhalten, muss das dispergierte Licht auf den Detektor fokussiert werden. Werden dabei Linsen mit einer kurzen Brennweite f verwendet, so wird der Detektor nicht komplett ausgeleuchtet, wie in Abbildung 5.4a zu sehen ist. Eine längere Strecke vor der Linse, in der sich die einzelnen spektralen Anteile voneinander trennen, löst dieses Problem nicht, da die Ausleuchtung auf dem Detektor von der Linse bestimmt wird. Die Ausleuchtung in 5.4b ist genau so groß wie im Abbildungsteil a. Ersichtlich wird dies bei Betrachtung der Strahlen, die durch den Mittelpunkt der Linse gehen. Der Winkel β zwischen diesen ist identisch zu dem Winkel, der nach dem Prisma bzw. Gitter vorliegt. Deshalb kann hier die spektrale Trennung Δx berechnet werden. Es gilt:

$$\Delta x = 2f \cdot \tan \frac{\beta}{2} \quad (5.2)$$

Um den Detektor vollständig auszuleuchten, müssen deswegen entweder Linsen mit einer langen Brennweite (Abbildung 5.4c) oder ein Prisma verwendet werden, das für einen größere spektrale

Trennung sorgt (Abbildung 5.4d). In dem Aufbau werden daher Linsen mit einer langen Brennweite ($f = 300\text{ mm}$) verwendet. Diese werden auch für die Kollimation des Strahls vor dem Prisma benötigt, da die Verwendung von Linsen mit identischer Brennweite dafür sorgt, dass der Eingangsspalt 1:1 auf dem Detektor abgebildet wird.

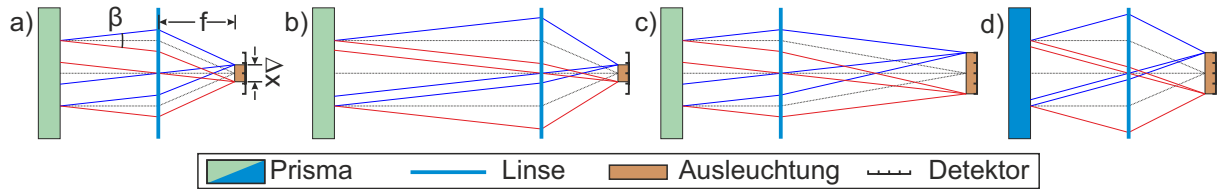


Abbildung 5.4: In Rot bzw. Blau sind die Strahlgänge der Grenzen des zu betrachtenden Spektrums eingezeichnet. In Schwarz ist der Strahlengang eingezeichnet, der parallel zur optischen Achse verläuft. Nach einem Prisma divergieren sie mit einem Winkel β und werden mit einer Linse der Brennweite f auf einen Detektor fokussiert. Das Lichtspektrum leuchtet hier den Bereich Δx aus. a) Ist die Brennweite zu gering, wird der Detektor nicht vollständig ausgeleuchtet. b) Eine Verlängerung des Wegstrecke zwischen Prisma und Linse korrigiert dieses Problem nicht, da die Ausleuchtung davon unabhängig ist. c) Eine längere Brennweite führt dazu, dass der Detektor vollständig ausgeleuchtet werden kann. d) Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der spektralen Ausleuchtung ist die Einbau eines Prismas, das aufgrund eines steileren Verlauf des Brechungsindex zu einem größeren Winkel β führt.

Wie bereits dargelegt, kann man den Differenzwinkel β berechnen, der zwischen den Strahlrichtungen der spektralen Grenzen vorliegt. Für die Grenzen von 827 meV (1500 nm) und 1.46 eV (850 nm) wird dies in Abbildung 5.5 näher betrachtet. In Bildteil 5.5a ist die Abhängigkeit des Differenzwinkels von dem Einfallswinkel α_1 gezeigt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieser stets als Winkel zum Lot der Oberfläche definiert ist. Es wird ersichtlich, dass sich bei Verringerung des Einfallswinkels α_1 der Differenzwinkel β erhöht. Wird jedoch ein kritischer Punkt bei 36.5° unterschritten, werden nicht mehr alle spektralen Anteile ausgekoppelt. Die höherenergetischen Anteile verschwinden zunehmend aus dem ausgekoppelten Spektrum. In Abbildung 5.5b ist die Lichtbrechung des Prismas für drei unterschiedliche Winkel dargestellt. Das Licht trifft dabei auf ein Prisma, das sich im Ursprung des Koordinatensystems befindet. Man erkennt dabei, dass bei kleinerem α_1 die in Blau eingezeichnete Spektralkomponente sich der Ausfallseite des Prismas annähert. Der Einfallswinkel muss daher zur Erfassung eines vollständigen Spektrums so gewählt werden, dass das Licht ausreichen stark dispersiert wird, jedoch keine spektralen Komponenten verloren gehen.

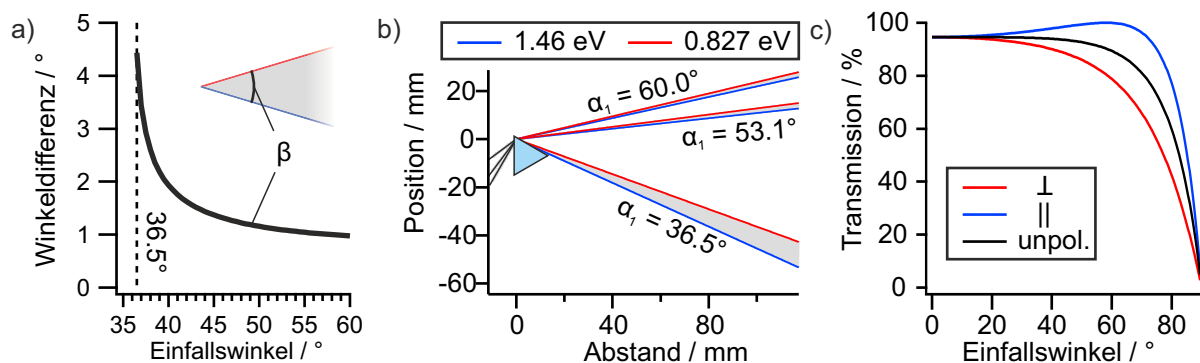


Abbildung 5.5: a) Differenzwinkel β zwischen Lichtstrahlen mit einer Energie von 827 meV (1500 nm) und 1.46 eV (850 nm) nach dem Durchlaufen eines Prismas aus F2-Glas. Je höher der zum Lot gemessene Einfallswinkel ist, desto weniger divergieren die Lichtfarben. b) Die Lichtbrechung am Beispiel von drei verschiedenen Einfallswinkeln. c) Bei niedrigen Einfallswinkeln ist die Transmission in das Prisma hoch und signifikante Leistungsverluste sind nicht zu erwarten.

In Abbildungsteil 5.5c ist die winkelabhängige Transmission in das Prisma gezeigt. Diese ist mit den Fresnel'schen Formeln (siehe Gleichung 2.26 bis 2.29) für den Brechungsindex des F2-Materials bei 1.46 eV (850 nm) gezeichnet. Durch die geringen Unterschiede des Brechungsindexes weichen jedoch auch die energetisch tieferliegenden Spektralkomponenten nur wenig von diesem Verlauf ab. Im Bereich der niedrigen Einfallswinkel bis 55° sind die Kurven in Abhängigkeit von der Lichtpolarisation stets im Bereich von 80 - 100 %. Auf diese Weise sind die zu erwartenden Verluste durch das Prisma gering.

Vor dem Prisma muss der Laserstrahl kollimiert werden. Da das Spektrometer mit zwei Strahlen arbeitet, muss dies für beide Strahlen durchgeführt werden. Dies kann durch zwei einzelne Linsen oder mit einer einzelnen Linse [189, 207] geschehen. Um die Lichtdispersion auf die horizontale Raumachse zu beschränken, wurde ein symmetrischer Aufbau mit zwei achromatischen Linsen gewählt. Zu diesem Zweck muss der Detektor lediglich korrekt positioniert werden. Ein Rotation um die Strahlachse ist nicht erforderlich, um eine Verkippung des fokussierten, dispergierten Lichtes auszugleichen.

Einkopplung Zumeist ist die Einkopplung des Lichts in ein Spektrometer einfach mit einer Glasfaser zu realisieren. Auf diese Weise kann das Spektrometer frei auf der optischen Bank positioniert werden. Schmidhammer et al. [189] nutzten dies, um das Spektrometer getrennt von dem Experiment aufbauen zu können. Auch das in Abschnitt 3.3 beschriebene TA-Experiment verwendet eine Glasfaser, um das Licht in das Spektrometer einzukoppeln. Des Weiteren ermöglicht die Strahleinkopplung mit einer Glasfaser eine gleichbleibende Einkopplung, die unabhängig von dem Experiment ist. Für den Spektrometernaufbau ist dies aufgrund der benötigten langen Brennweiten der Linsen nicht möglich. Das in Abschnitt 3.3 beschriebene Gitterspektrometer nutzt sehr große Optiken, um eine Glasfasereinkopplung zu ermöglichen. Das in der Literatur [189] beschriebene Spektrometer hingegen benötigte geringere Brennweiten, da das Licht schwächer dispergiert wurde.

Glasfasern werden durch ihre numerische Apertur NA charakterisiert. Diese gibt an, in welchem Winkel θ_{\max} die Glasfaser Licht einfangen kann. In diesem Winkel strahlt sie das Licht dann auch wieder aus. Es gilt [103]:

$$NA = n \cdot \sin \theta_{\max} \quad (5.3)$$

Da sich das Spektrometer in Luft als Medium befindet, gilt für den Brechungsindex $n = 1$. Die Aufweitung des Strahls nach einer Auskopplung aus einer Glasfaser ist in Abbildung 5.6a für verschiedene numerische Aperturen gezeichnet. Die Auswahl der Werte für NA entspricht handelsüblichen Glasfasern. In 5.6b sind die Strahldurchmesser dargestellt, die bei den benötigten langen Brennweiten von $f = 300$ mm vorliegen. Selbst bei der kleinsten numerischen Apertur von 0.1 liegt der Strahldurchmesser hier bei 60.3 mm und ist damit mehr als doppelt so groß wie die verwendeten Linsen mit einem Durchmesser von 25.4 mm. Bei einer Verwendung von Blenden wäre der Intensitätsverlust zu hoch. Ein weiteres Problem bei sehr großen Strahldurchmessern ist die Ausleuchtung des Prismas. Dies ist in 5.6c für verschiedene Einkopplungswinkel gezeigt. Ist der Strahldurchmesser zu groß und das Prisma auf einen hohen Einfallswinkel eingestellt, kann die horizontale Strahlbreite, die auf der Fläche des Prismas auftrifft (rot eingezeichnet), zu groß werden und nicht in das Prisma eintreten. Das Gleiche gilt für die Auskopplung aus dem Prisma. In Abbildung 5.6d sind hierzu die horizontalen Strahlbreiten für Strahlen mit 0.3-0.7 mm dargestellt. Die Strahlbreite steigt mit dem Strahldurchmesser an und wird bei großen Durchmessern limitierend.

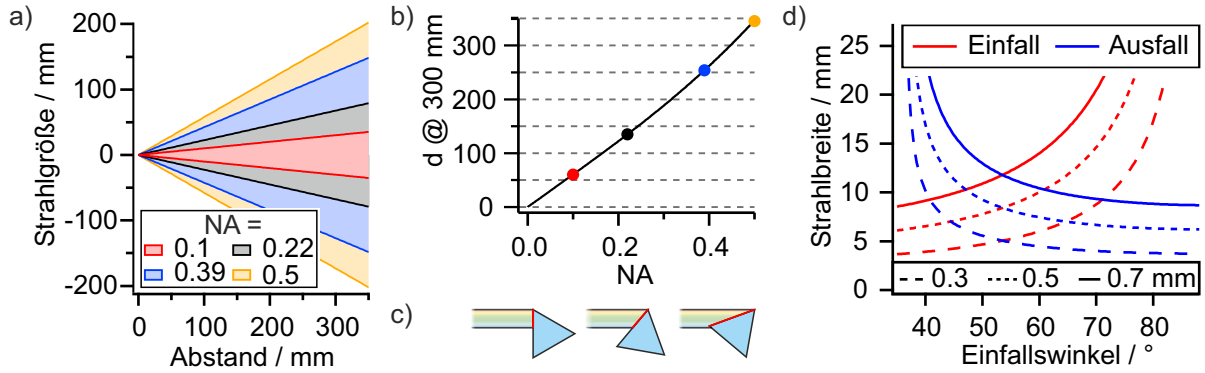


Abbildung 5.6: a) Die Strahlgröße als Funktion des Abstandes zu einer Glasfasereinkopplung. Gezeichnet sind die Strahlgrößen für verschiedene numerische Aperturen. b) Zugehörige Strahlgröße bei dem für das Spektrometer benötigten Abstand von 300 mm. Bei einer geringen numerischen Apertur von 0.1 beträgt der Strahldurchmesser hier über 60 mm und würde über die Optiken hinausstrahlen. Die schwarze Linie dient als optische Führung. c) Ein großer Strahldurchmesser führt dazu, dass bei einer Verdrehung des Prismas die Strahlbreite (rot) zu groß wird und auf der Einfalls- oder Ausfallsseite des Prismas Strahlanteile abgeschnitten werden. Das Problem vergrößert sich mit dem Strahldurchmesser. d) Strahldurchmesser für Strahlbreiten von 0.3-0.7 mm auf der Einfalls- und Ausfallsseite des Prismas bei der Dispersion von Licht mit 0.827-1.55 eV (800-1500 eV).

Aufgrund des Strahldurchmessers ist eine Einkopplung mittels Glasfaser nicht möglich. Daher erfolgt diese per Freistrah. Dies hat den Vorteil, dass Verluste beim Einkoppeln und Durchlaufen der Glasfaser ausbleiben; jedoch muss das Spektrometer öfters nachjustiert werden.

Referenzieren Betrachtet man in Abbildung 5.7a mehrere aufeinanderfolgende Weißlichtspektren, so erkennt man direkt, dass diese sich in ihrer Intensität unterscheiden. Gezeigt sind hier exemplarisch eine Auswahl von 20 aufeinanderfolgenden Spektren, die einer Messreihe von 1000 Einzelspektren entstammt, die über den Zeitraum von 1.25 min mit einer Integrationszeit von je 1 ms aufgenommen wurden. Betrachtet man die Intensität am Maximum (Pixel 320), so beträgt der maximale Unterschied ca. 15%. Da für die Messung der transienten Absorption aufeinanderfolgende Spektren miteinander verrechnet werden, kann dies zu großen Fehlern führen. Das Signal $S_{\text{Signal}}(E)$ kann stabilisiert werden, indem es auf ein Referenzsignal $R_{\text{Signal}}(E)$ bezogen wird. Die Referenzierung erfolgt nach dem Abzug des jeweiligen Hintergrundspektrums $S_{\text{HG}}(E)$ bzw. $R_{\text{HG}}(E)$. Für das referenzierte Signal $S_{\text{Ref}}(E)$ gilt:

$$S_{\text{Ref}}(E) = \frac{S_{\text{Signal}}(E) - S_{\text{HG}}(E)}{R_{\text{Signal}}(E) - R_{\text{HG}}(E)} \quad (5.4)$$

Für die rot markierten Spektren sind in Abbildung 5.7 die zugehörigen Referenzspektren des zweiten Detektors in Blau eingezeichnet. Eine Berechnung des referenzierten Spektrums mit Gleichung 5.4 liefert die in 5.7b gezeichneten Daten. Die Intensitätsunterschiede der vorher stark abweichenden, in rot dargestellten Spektren beträgt nun an der Position des Maximums aus Abbildung 5.7a (Pixel 320) weniger als ca. 1%. Die Referenzierung funktioniert jedoch nicht für jedes Spektrum gleich gut, wie an den Abweichungen der anderen Kurven voneinander zu erkennen ist. Eine detailliertere Betrachtung des Nutzens der Referenzierung erfolgt in 5.8. Die Referenzierung mittels Gleichung 5.4 erfolgt spektral aufgelöst. In Abbildung 5.8a-c sind die Intensitäten an einer Auswahl an Detektorpixeln während der 1000 Einzelmessungen gegeneinander aufgetragen. Dabei ist zu erkennen, dass mit sinkendem Pixelabstand die Beziehung zwischen den Intensitäten linear wird.

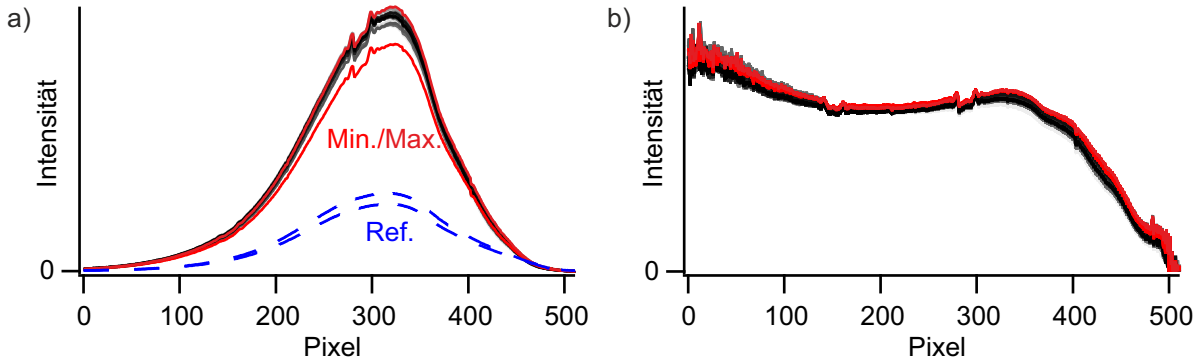


Abbildung 5.7: a) Für jedes Signalspektrum wird zusätzlich ein Referenzspektrum aufgenommen. Intensitätsschwankungen treten in dem Signal und der Referenz auf, wie anhand eingezeichneten Spektren in Rot und Blau zu sehen ist. b) Durch ein Teilen von dem Signalspektrum mit dem Referenzspektrum wird das Signal stabilisiert.

Um den Grad der Korrelation der Intensität zwischen den Pixeln zu erhalten, wird der Korrelationskoeffizient nach Bravais-Pearson r_{BP} bestimmt [208]:

$$r_{BP} = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (5.5)$$

Hierzu werden die Messpunkte X_i und Y_i an der Stelle i , sowie die arithmetischen Mittelwerte \bar{X} und \bar{Y} benötigt. Die Anzahl aller Datenpunkte n bei der Auswertung beträgt 1000. Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten sind in den Abbildungen 5.8a-c für die entsprechenden Beispiele angegeben. Für alle Pixelkombinationen sind die Koeffizienten in Abbildung 5.8d in Form einer Falschfarbenkarte präsentiert. Der Korrelationskoeffizient kann Werte von -1 bis 1 annehmen. Beträgt er ± 1 so sind die Werte positiv bzw. negativ korreliert. Für $r_{BP} = 0$ sind die Werte unkorreliert. Aus Abbildung 5.8d ist zu erkennen, dass eine hohe Korrelation lediglich für solche Pixel vorliegt, die nahe beieinander liegen. Weiter entfernt voneinander liegende Pixel sind weniger stark korreliert. Daher ist es nötig, das jeweilige Spektrum auf ein komplettes Spektrum und nicht nur einen einzelnen Wert zu referenzieren. Die Auswertung hier zeigt, dass eine geringer Versatz zwischen Signal- und Referenzspektrum nur zu geringen Fehlern führt.

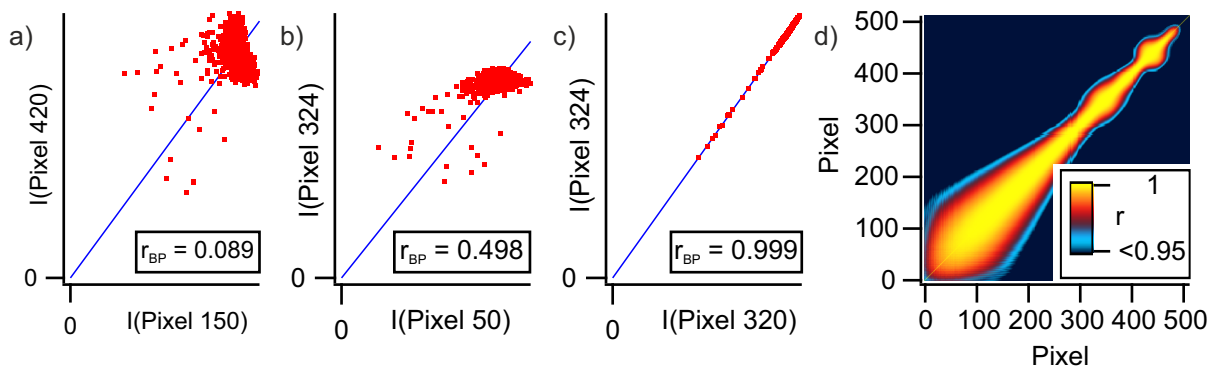


Abbildung 5.8: Ergebnis einer Messung von 1000 Weißlichtspektren. a)-c) Die Intensitäten an ausgewählten Pixeln sind gegeneinander aufgetragen. Je näher diese beieinander liegen, desto höher ist der Korrelationsfaktor nach Bravais-Pearson r_{BP} . c) Angabe aller Korrelationsfaktoren über 0.95 in Form einer Falschfarbenkarte.

5.4 Experimentelle Realisierung

Für die spektroskopischen Messungen im Nahinfraroten muss der in Abschnitt 3.3 beschriebene Aufbau modifiziert werden. Zum einen ist eine Veränderung der Weißlichtquelle nötig und zum anderen ist der Detektor des Gitterspektrometers unempfindlich im nahinfraroten Spektralbereich. Daher wurde ein neues Spektrometer benötigt, dessen grundlegendes Konzept und Aufbau im Folgenden beschrieben werden.

5.4.1 Weißlichterzeugung

Die Stokes-Antistokes-Asymmetrie bei der Superkontinuumserzeugung führt dazu, dass eine geringere spektrale Breite auf die rotverschobene Wellenlängen abfällt [209]. Da jedoch auch das Medium zur Weißlichterzeugung die spektrale Breite beeinflusst, kann durch die Wahl des Mediums das Spektrum angepasst werden [210, 211]. Aus diesem Grund wurde Calciumfluorid (CaF_2) für eine höhere Weißlichtintensität im nahinfraroten Spektralbereich gewählt.

Aufbau zur Weißlichterzeugung Calciumfluoridkristalle müssen kontinuierlich senkrecht zur Strahlrichtung bewegt werden, um durch die Lasereinstrahlung nicht beschädigt zu werden. Aufgrund der linearen Polarisierung des Laserstrahls ist eine Rotation nicht möglich [212]. Wegen der erforderlichen Bewegung des Kristalls sowie unterschiedlicher Fokusslängen im Vergleich zu der Weißlichterzeugung in Saphir (s. Abschnitt 3.3.1.2) ist ein einfacher Austausch des Saphirkristalls durch eine CaF_2 -Platte nicht möglich. Weiterhin soll für Messungen im sichtbaren Spektralbereich sowie Nahinfrarotmessungen mit der Silizium-Kamera die Weißlichterzeugung in Saphir erhalten bleiben. Der Aufbau ist in Abbildung 5.9a skizziert.

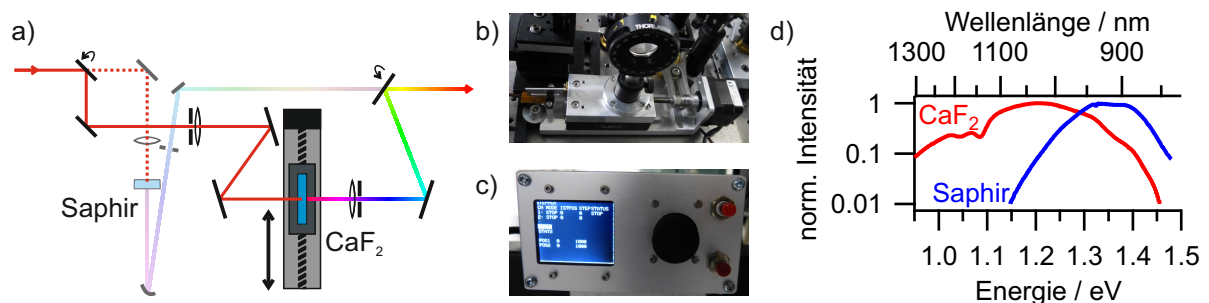


Abbildung 5.9: a) Umbau der Weißlichterzeugung. Ausgegraut ist der ursprüngliche Strahlengang des Saphir-WL eingezeichnet. Durch Klappspiegel kann der Strahlengang des CaF_2 -WL auf den ursprünglichen Weißlichtstrahlengang gelegt werden. Zur Anpassung des Spektrums dienen Blenden, die vor der in den Kristall fokussierenden Linse sowie hinter der kollimierenden Linse befestigt sind. b) Um Schäden am Kristall zu verhindern, muss dieser dauerhaft senkrecht zum Strahlengang bewegt werden. c) Die Steuerung zur Regelung von Geschwindigkeit und Beschleunigung der Kristallbewegung. d) Das resultierende Weißlichtspektrum bei der Erzeugung mit CaF_2 im Vergleich zur Erzeugung in einer Saphirplatte.

Ein Klappspiegel ermöglicht das Umleiten des 1.55 eV -Lichts (800 nm). Eine Linse mit $f = 250\text{ mm}$ fokussiert das Licht in eine 5 mm dicke CaF_2 -Platte. Der konvergierende Laserstrahl wird über zwei Spiegel umgelenkt, um die gesamte Weißlichterzeugung kompakt zu halten. Für die Bewegung der Calciumfluoridplatte ist diese auf einem senkrecht zu Strahlrichtung stehenden Schlitten befestigt. Ein Schrittmotor mit zugehöriger Steuerung verfährt den Schlitten mittels Gewindetrieb. Die Motorisierung und Steuerung sind in Abbildung 5.9b und 5.9c gezeigt. Um

Schäden am CaF_2 -Kristall gering zu halten, sollte die Platte langsam bewegt werden außer an den Umkehrpunkten. Hier sollte eine hohe Beschleunigung gewählt werden. Eine Linse mit $f = 250 \text{ mm}$ kollimiert das Licht nach der Weißlichterzeugung. Vor der fokussierenden Linse sowie nach der Kollimationslinse sind Blenden angebracht. Erstere kann zur Regelung von Anregungsleistung und -profil genutzt werden. Die hintere Blende dient zum Blockieren der Ränder des Weißlichts. Diese können abgeschnitten werden, da sie nicht zum infraroten Spektrum beitragen. Das resultierende Weißlichtspektrum ist in Abbildung 5.9d gezeigt. Zu beachten ist die logarithmische Skalierung der Intensität. Das Spektrum reicht deutlich weiter in den infraroten Spektralbereich. Während das in Saphir erzeugte Weißlicht unterhalb von 1.15 eV keine Intensität mehr aufweist, werden mit dem CaF_2 -Weißlicht Energien unterhalb von 1.0 eV erreicht. An der hochenergetischen Flanke weist das Saphirspektrum eine höhere Intensität auf.

Ergebnisse Weißlichterzeugung Wie in Abbildung 5.9d zu sehen ist, hat auch das Calciumfluorid-Weißlicht für Energien unterhalb von 1.0 eV eine deutlich geringere Intensität als im Maximum bei 1.21 eV . Für Messungen führt dies zu Problemen, da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis steigt. Eine Erhöhung der Weißlichtintensität hilft, da bei einer Steigerung n der Intensität, das Untergrundrauschen lediglich um \sqrt{n} steigt. Möglichkeiten zur Erhöhung der Intensität werden im Folgenden kurz präsentiert. Allerdings waren diese jedoch zu einer erfolgreichen Durchführung der Messungen dieser Arbeit nicht notwendig.

Nach Bradler et al. [210] werden spektrale Komponenten, die entfernt von der Anregung liegen, dadurch erreicht, indem große Fokuslängen sowie hohe Anregungsleistungen verwendet werden. Ein Austausch der Linse vor der Calciumfluoridplatte ist in Abbildung 5.10a gezeigt. Es führt zu einem entgegengesetzten Verhalten. Mit steigender Brennweite verschiebt sich das Spektrum zu höheren Energien. Das Maximum verschiebt von 1.32 eV bei $f = 50 \text{ mm}$ über 1.34 eV ($f = 250 \text{ mm}$) und 1.40 eV ($f = 300 \text{ mm}$) hin zu 1.43 eV bei $f = 350 \text{ mm}$. Zu beachten ist dabei, dass die Spektren mittels Silizium-CCD-Detektor aufgenommen wurden. Aufgrund dessen Quanteneffizienz im Nahinfraroten werden die Spektren verfälscht. Da dies jedoch alle Spektren gleichermaßen betrifft, bleibt die Rotverschiebung des Spektrums bei kurzen Brennweiten bestehen.

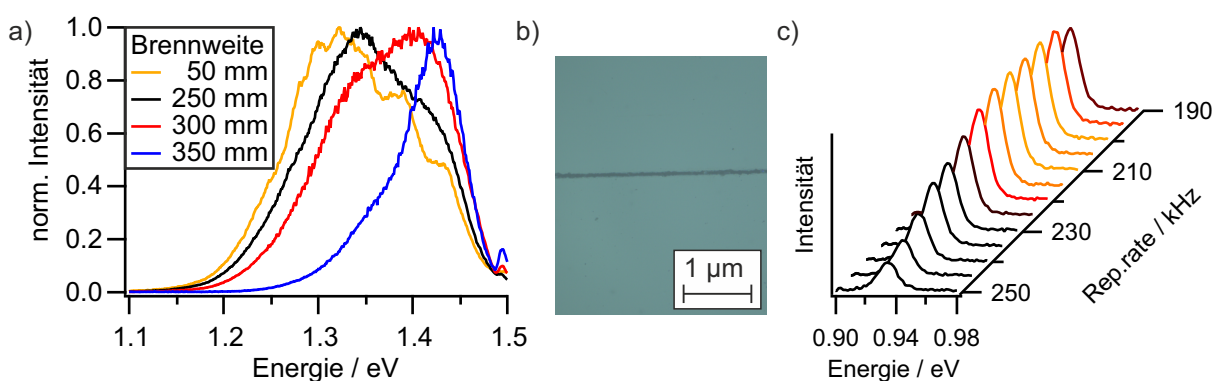


Abbildung 5.10: a) Mit steigender Brennweite der Fokussierung in die Calciumfluoridplatte verschiebt sich das Spektrum hin zu höheren Energien. b) Eine zu harte Fokussierung führt zu Schäden an der Platte. c) Die Weißlichtintensität im Nahinfraroten kann durch eine Reduzierung der Repetitionsrate des Lasers gesteigert werden. Die Bandpasstransmissionsspektren bei 932 meV (1330 nm) weisen im Bereich von $200 - 215 \text{ kHz}$ die höchste Intensität auf.

Ein zu hartes Fokussieren in den Kristall kann diesen beschädigen, wie in der mikroskopischen Aufnahme in Abbildung 5.10b zu sehen ist. Die Aufnahme zeigt deutliche Schäden der Calcium-

fluoridplatte entlang der Bewegungsrichtung. Um ein dauerhaft stabiles Weißlicht zu erhalten, muss das Auftreten derartiger Schäden durch eine weichere Fokussierung vermieden werden.

Einen anderen Ansatz zur Verstärkung der Weißlichtintensität im Nahinfraroten bildet die Erhöhung der Impulsleistung. Diese kann im verwendeten Lasersystem erhöht werden, indem der regenerative Verstärker auf eine geringere Repetitionsrate der Laserimpulse eingestellt wird. In Tabelle 5.1 ist die Repetitionsrate f und die Leistung P des Lasers an ausgewählten Punkten gezeigt. Über den Zusammenhang $\frac{P}{f} = E$ wird die Impulsenergie E bestimmt. Trotz sinkender Leistung steigt die Energie mit abnehmender Repetitionsrate. Mit dem InGaAs-Detektor wurden WL-Transmissionsspektren eines Bandpassfilters (FB1330-12) bei unterschiedlichen Repetitionsraten aufgenommen. Ein Maximum der Weißlichtintensität ergibt sich für Repetitionsraten von 200-215 kHz. Hier ist die Weißlichtintensität bei 932 meV mit einem Faktor von 3.6 bedeutend höher als bei 250 kHz.

Tabelle 5.1: Laserleistung und Impulsenergie bei ausgewählten Repetitionsraten des Lasersystems.

| Rep.rate / kHz | Leistung / W | Impulsenergie / μJ |
|----------------|--------------|-------------------------------|
| 250 | 1.538 | 6.15 |
| 240 | 1.521 | 6.34 |
| 230 | 1.499 | 6.52 |
| 220 | 1.472 | 6.69 |
| 210 | 1.443 | 6.87 |
| 200 | 1.411 | 7.06 |
| 190 | 1.374 | 7.23 |

Für weiter den infraroten Bereich abdeckende Spektren können dickere Kristalle genutzt werden. Außerdem bieten sich weitere Kristallmaterialien wie Yttrium-Aluminiumgranat (YAG) an [210]. Dieses Material weist für die Weißlichterzeugung eine geringere Leistungsschwelle auf als Saphir und Calciumfluorid. Auf diese Weise könnten die vergleichsweise niedrigen Impulsenergien des 250 kHz-Systems gegebenenfalls kompensiert werden.

5.4.2 Prismenspektrometer

Im Folgenden soll der Aufbau des Spektrometers näher betrachtet werden. Dieser basiert im Prinzip auf Aufbauten, die in [189, 191] beschrieben sind. Die Verwendung des Aufbaus wird in Abschnitt 5.5 vorgestellt. Eine Liste der verwendeten Optiken ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Tabelle 5.2: Optiken des Spektrometeraufbaus. Die gelistete Detektorzeile ist durch das Entwicklungsbüro Stresing in den Messköpfen verbaut worden. Bei dem mit * gekennzeichneten Spiegel handelt es sich um einen Spiegel, der als Substrat ein rechtwinkliges Prisma besitzt. Alle Spiegel sind mit einer Schutzbeschichtung gegen Oxidation versehen. Die Achromaten besitzen eine Antireflexbeschichtung, die für den Bereich von 0.73-1.18 eV optimiert ist.

| Optik | Bezeichnung | Eigenschaft | Hersteller |
|---------------|-----------------|----------------------------|-----------------------------|
| Achromat | AC254-300-C | f=300 mm, d=25.4 mm | Thorlabs, Inc |
| Prisma | PS854 | F2-Glas | Thorlabs, Inc |
| Lochblende | P200D | 200 μm | Thorlabs, Inc |
| Spiegel* | 89-630 | rechth. Kathete 25.0 mm | Edmund Optics Inc. |
| Spiegel | PFSQ20-03-P01 | 50.8 x 50.8 mm | Thorlabs, Inc |
| Detektor | - | - | EB Stresing |
| Detektorzeile | G11608-512DA-01 | InGaAs-Zeile, 512 Pixel | Hamamatsu Photonics K.K. |

Der Aufbau ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Bei dem Spektrometer handelt es sich um ein Prismenspektrometer, durch das zwei Lichtstrahlen simultan geleitet werden können. Zur Lichtdetektion dienen zwei Zeilendetektoren aus Indiumgalliumarsenid (InGaAs). Der obere Strahlengang dient zur Messung des eigentlichen Messsignals, während der darunterliegende Strahlengang für die Referenzmessung genutzt wird.

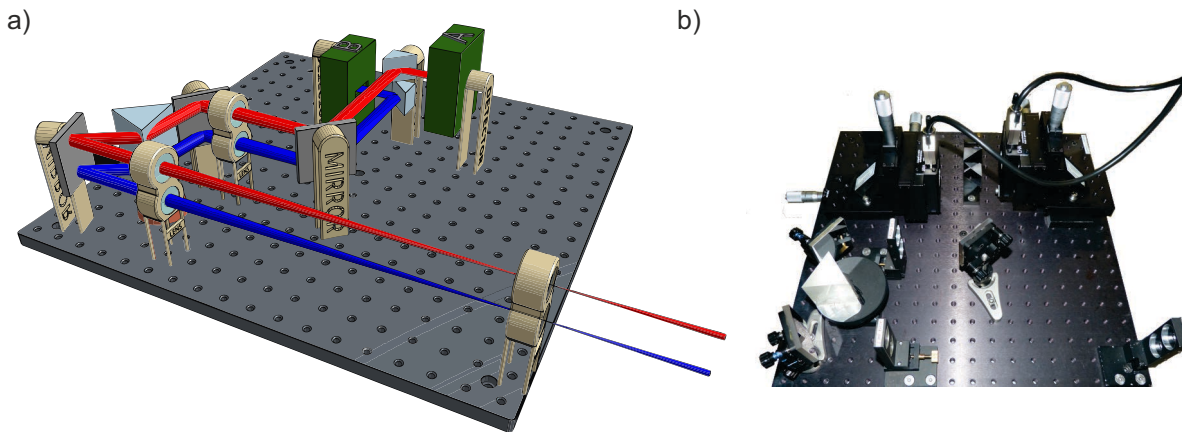


Abbildung 5.11: a) 3D-Skizze des Nahinfrarotspektrometers. Die Strahlengänge des Signals sind in Rot eingezeichnet und für die Referenz in Blau. b) Fotografie des Aufbaus.

Im Folgenden soll das Spektrometer beschrieben und seine Einstellmöglichkeiten erläutert werden. Die Optiken werden dabei entsprechend der Skizze in Abbildung 5.12a bezeichnet. Alle Optiken des Spektrometers sind auf einer Lochplatte befestigt, um den Aufbau als komplette Einheit bewegen zu können. Als Eingangsspalt *ES* dient für jeden Strahlengang eine Lochblende mit einem Durchmesser von $200\ \mu\text{m}$. Die Halterung des Eingangsspalts ist dabei komplett starr ausgelegt und bietet daher keine Möglichkeit einer Änderung der Einstellung. Dadurch wird die Höhe oberen Strahlengangs auf $88.5\ \text{mm}$ über der Grundplatte festgelegt. Der tieferliegende Referenzstrahlengang befindet sich in einer Höhe von $58.5\ \text{mm}$. Der Abstand von $30\ \text{mm}$ zwischen den Strahlen ist nicht veränderbar. Alle weiteren Optiken sind ebenfalls auf die festgelegte Strahlhöhe ausgerichtet. Die Breite des Eingangsspalts kann durch den Austausch der Lochblenden verändert werden. Das hinter dem Spalt divergierende Licht wird durch ein Paar achromatische Linsen *L1* mit einer Brennweite von jeweils $f = 300\ \text{mm}$ kollimiert. Wie in Abbildung 5.11b zu erkennen ist, steht für die Feineinstellung der Fokusposition eine Translationshalterung zur Verfügung. Mit dem Spiegel *S1* werden beide Strahlen auf das Prisma *P* gelenkt. Durch die Wahl eines Spiegels für beide Strahlen wird dabei verhindert, dass diese gegeneinander verkippen können. Die Lichtstrahlen müssen dabei parallel zur Bodenplatte umgeleitet werden, um eine Verkipfung des Stahlprofils auf dem Detektor zu vermeiden.

Durch das Prisma wird das Licht dispergiert. Für die Einstellung des gewünschten Spektralbereichs ist das Prisma auf eine Rotationshalterung montiert. Eine Drehung des Prismas - von oben gesehen im Uhrzeigersinn - führt zu einer Verkleinerung des Einfallswinkel α_1 und damit zu einer Vergrößerung der spektralen Aufspaltung. Für die Brechungsindizes $n_{\text{F2}}(1.46\ \text{eV}) = 1.607$ und $n_{\text{F2}}(0.826\ \text{eV}) = 1.595$ ist der Ablenkungswinkel δ in Abbildung 5.12b gezeichnet. Die Differenz der Ablenkungswinkel $\Delta\delta$ bestimmt den auf dem Detektor detektierten Spektralbereich. Um das Prisma mit dem Lichtstrahl möglichst in der Nähe der Spitze zu treffen, ist bei einer Drehung des Prismas eine Anpassung des davorstehenden Spiegels *S1* nötig.

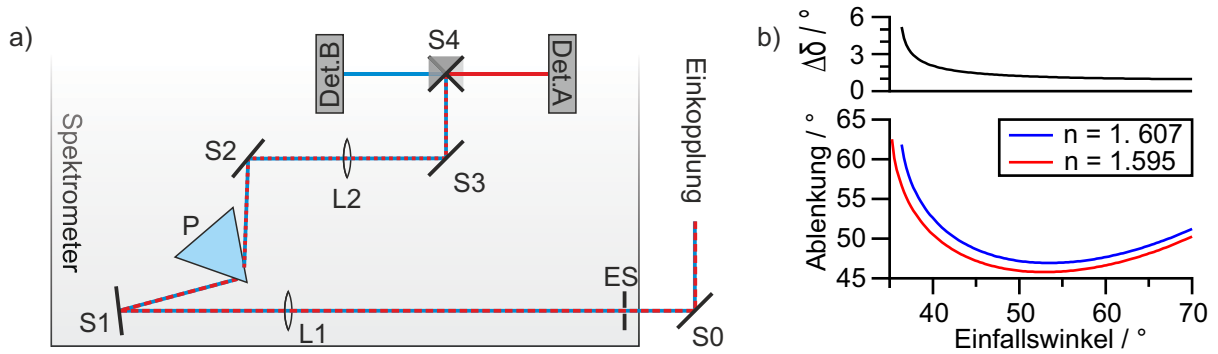


Abbildung 5.12: a) 2D-Skizze des Aufbaus. Spiegel werden dabei mit S bezeichnet und fortlaufend numeriert. Bei den Linsen $L1$ und $L2$ handelt es sich um Achromaten mit 300 mm Brennweite. Weiterhin sind der Eingangsspalt ES sowie das gleichseitige Prisma P eingezeichnet. Bei $S4$ handelt es sich um zwei übereinanderliegende Spiegel, die auf Rechtecksprismen befestigt sind. Der Detektor A dient als Signaldetektor, während B für die Referenzierung genutzt wird. b) Der berechnete Ablenkungswinkel δ ist für Licht einer Energie von 1.46 eV bzw. 0.826 eV als Funktion des Einfallswinkels in das F2-Prisma dargestellt. Die Differenz der Winkel $\Delta\delta$ bestimmt den Spektralbereich der auf den Detektor trifft. Ist die Differenz groß, wird ein schmaler Spektralbereich über die Detektorfläche dispersiert.

Wie in Abbildung 5.12b zu erkennen ist, kann der Ablenkungswinkel δ durch ein Drehen des Prismas verändert werden. Zu diesem Zweck muss der Spiegel $S2$ hinter dem Prisma neu positioniert werden. Er dient dazu, die nun dispersierten Lichtstrahlen zentral auf ein zweites Paar achromatische Linsen $L2$ zu lenken. Da auch diese eine Brennweite von $f = 300$ mm besitzen, wird im Falle von monochromatischem Licht der Eingangsspalt in gleicher Größe auf die Detektoren abgebildet. Beide Strahlen werden mit einem einzelnen Spiegel $S3$ umgelenkt. Zwei zueinander verdrehte Spiegel $S4$ trennen die Strahlen voneinander ab. Der obere Strahl wird nach rechts auf den ersten Detektor A geleitet, während der untere Strahl nach links auf Detektor B umgelenkt wird. Beide Detektoren sind an 3-Achsen-Translationshalterungen befestigt. Die Bewegung des Detektors senkrecht zur Tischebene (y -Richtung) dient dazu, die aktive Fläche des Detektors mittig auf die Höhe der Fokusebene auszurichten. Eine Verschiebung, die parallel zur Tischebene und senkrecht zur Strahlrichtung (x -Richtung) erfolgt, kann zur Verschiebung des gemessenen Spektralbereichs genutzt werden. Eine Verschiebung entlang der Strahlrichtung (z -Richtung) dient zur Einstellung des Fokus. Dabei ist es vorteilhaft, den Detektor zur Einstellung des Fokus um 90° zu drehen. Dadurch gibt dieser keine spektrale Information wieder, sondern zeigt lediglich die Breite des Strahlprofils. Im Idealfall ist diese identisch mit der Breite des Eingangsspalts. In Abbildung 5.13a ist dies für verschiedene Detektorpositionen dargestellt. Die Detektordaten wurden mit Hilfe einer Gaußfunktion angepasst. Die Fokusposition entspricht der Messung mit der geringsten Breite. Trifft der Weißlichtstrahl nicht vollkommen senkrecht auf den Detektor auf, wandert der Strahl. Für die Abbildung 5.13a wurde dies korrigiert. Aus diesem Grund liegen die Messpunkte nicht an ganzzahligen Pixelpositionen. Selbst bei einer Verschiebung von 16 mm beträgt die Verschiebung des Maximums weniger als einen Pixel.

In Abbildung 5.13b ist die Problematik bei der Justage eines spektral aufgespaltenen Signals gezeigt. Während bei einem einzelnen Lichtstrahl (schwarz) die Fokusposition der geringsten Strahlbreite entspricht, muss bei der Verwendung eines spektral aufgespaltenen Signals der Strahldurchmesser vor dem Fokus geringer sein. Durch die Drehung des Detektors wird das Licht nicht entlang des Detektors dispersiert.

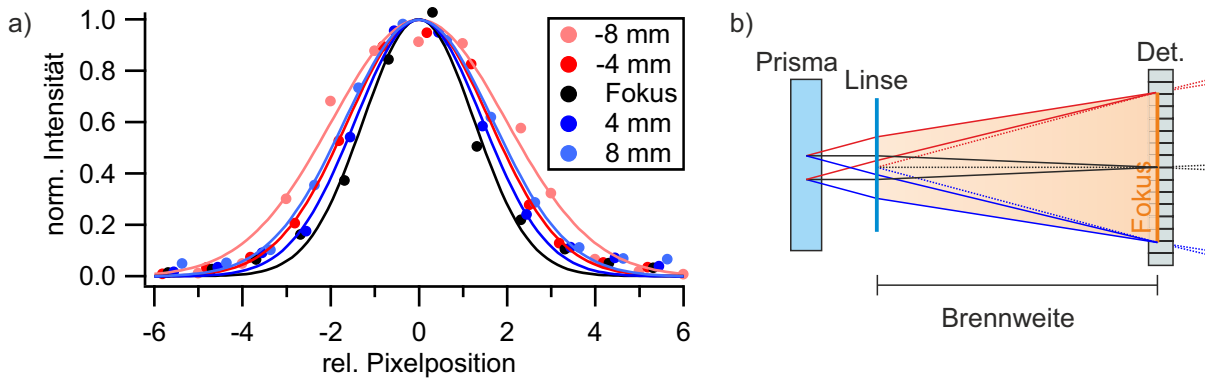


Abbildung 5.13: a) Die Fokussuche bei dem InGaAs-Detektor erfolgt durch Verdrehung der Spektrometerzeile um 90° . Das schmalste Signal wird mit einer Gaußanpassung ermittelt. Die angegebenen Strecken beziehen sich auf die Verschiebung des Detektors: Ein negativer Wert entspricht einem geringeren Abstand zu der Linse $L2$, während ein positiver Wert einer Position hinter dem Fokus entspricht. b) Der Strahldurchmesser eines spektral aufgespaltenen Signals kann entlang der Aufspaltung vor dem Fokus kleiner sein als im Fokus selbst. Die Konstruktion der Zeichnung erfolgte mittels geometrischer Optik.

5.4.2.1 Einkopplung des Laserstrahls in das Prismenspektrometer

Aufgrund der hohen Brennweite der Linsen $L1$ (s. auch Abbildung 5.12a) ist eine Strahleinkopplung in das Spektrometer per Glasfaser nicht möglich. Daher muss der Lichtstrahl per Freistrahle eingekoppelt werden. Für die Verwendung der direkten Strahlreferenzierung muss ein zweiter Strahl von dem Weißlicht zum Spektrometer geleitet werden. Die dabei verwendeten Optiken der Einkopplung sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.

Tabelle 5.3: Optiken der Strahleinkopplung. Alle Spiegel sind mit einer Schutzbeschichtung gegen Oxidation versehen. Die Achromaten besitzen eine Antireflexbeschichtung, die für den Bereich von 0.73-1.18 eV optimiert ist.

| Optik | Bezeichnung | Eigenschaft | Hersteller |
|-----------|---------------|-------------------------|---------------|
| Achromat | AC254-300-C | $f=300$ mm, $d=25.4$ mm | Thorlabs, Inc |
| Achromat | AC254-075-C | $f=75$ mm, $d=25.4$ mm | Thorlabs, Inc |
| Spiegel | PFSQ20-03-P01 | 50.8x50.8 mm | Thorlabs, Inc |
| Spiegel | PF10-03-P01 | $d=25.4$ mm | Thorlabs, Inc |
| ND-Filter | NDW03B | ND=0.3, keilförmig | Thorlabs, Inc |

Da die Einkopplung per Freistrahle deutlich aufwendiger ist und eine umfangreichere Nachjustierung benötigt im Gegensatz zur Verwendung von Glasfasern, wird hier diese Justage kurz erläutert:

Der Strahlengang der Einkopplung ist in Abbildung 5.14a gegeben. Die bei der Justage benutzten Bezeichnungen beziehen sich auf die in der Darstellung. Grundsätzlich wird vor der zu vermessenden Probe ein Referenzsignal abgetrennt. Direkt vor dem Spektrometerspalt werden beide Strahlen parallel zueinander ausgerichtet, damit der Signalstrahl 30 mm über dem Referenzstrahlengang verläuft. Die beiden Optiken $L2$ und $S6$ interagieren mit beiden Strahlen. Während es sich bei dem Linsenpaar $L2$ um zwei separate Achromaten handelt, wurde der Spiegel $S6$ so groß dimensioniert, dass beide Strahlen auf ihn auftreffen.

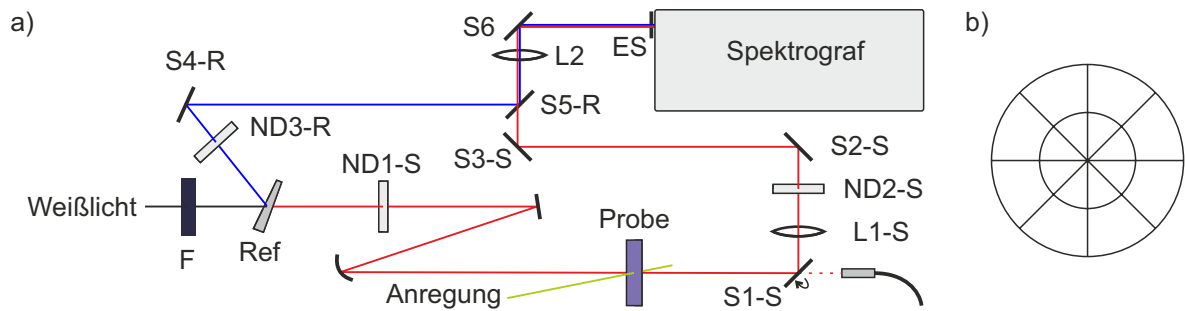


Abbildung 5.14: a) Strahlengang zur Strahleinkopplung in das Spektrometer. Die Spiegel S sind durchnummeriert, wobei ein nachgestelltes R eine Optik des Referenzstrahlengangs (blau) und ein S eine Optik des Signalstrahlengangs (rot) markiert. Weiterhin ist der Filter F zur Einstellung des Spektralbereichs eingezeichnet und ebenso die Neutralfilter ND zur Intensitätssteuerung. Bei Ref handelt es sich um einen keilförmigen Neutralfilter, der einen Anteil des Lichtes für die Referenz abtrennt. Bei den Linsen L handelt es sich um Achromaten, wobei $L2$ ein Paar übereinanderliegender Achromaten kennzeichnet. Weiterhin ist die Glasfasereinkopplung skizziert, die für die Einkopplung des Strahls in das Gitterspektrometer mit Si-Kamera dient. b) Justageziel zur Zentrierung des Strahls auf den Spalten und Linsen.

Signalstrahl: Nach der zu vermessenden Probe des TA-Experiments sind mit Hilfe von positionsgetreuen Magnethalterungen ein Spiegel $S1-S$ und anschließend ein Achromat $L1-S$ mit $f = 75$ mm befestigt. Dadurch ist eine Entnahme der Strahlumlegung jederzeit möglich und erlaubt einen einfachen Umbau für die Verwendung des Gitterspektrometers mit dem Si-CCD-Detektor. Der Spiegel lenkt den Abfragestrahl des Experiments auf den Achromaten, der den Strahl kollimiert. Zwei weitere Spiegel $S2-S$ und $S3-S$ im Anschluss ermöglichen die Einstellung von Winkel und Richtung des Strahls und leiten diesen auf einen Achromaten $L2$ mit $f = 300$ mm. Die Höhe der achromatischen Linse ist durch die Halterung fest auf 101.2 mm eingestellt. Auf diese Weise befindet sie sich auf der gleichen Höhe wie der obere Strahlengang im Spektrometer. Ein weiterer Spiegel $S6$ leitet den fokussierenden Strahl auf den Eingangsspalt des Spektrometers. Der im Vergleich zur Glasfasereinkopplung des Gitterspektrometers deutlich längere Weg zwischen Spektrometereinkopplung und Probe führt dazu, dass der Anregungsstrahl weiter vom Abfragestrahl abgetrennt wird. Daher gelangt auch weniger Streulicht der Anregung in das Spektrometer. Die Weißlichtintensität kann durch das Einsetzen eines Neutralfilters $ND1-S$ vor der Probe herabgesetzt werden. Hinter der Probe ist dies ebenfalls durch das Einsetzen eines Neutralfilters $ND2-S$ möglich.

Referenzstrahl: Nach dem spektralen Filter F , der zur Einstellung des Spektralbereichs dient, wird der Referenzstrahl durch einen reflektierenden Neutralfilter Ref mit einer optischen Dichte von $ND=0.3$ abgespalten. Der Filter ist dabei keilförmig mit einem Winkel von 0.5° ausgelegt. Hierdurch wird verhindert, dass ein Reflex sowohl von der Vorderseite als auch von der Rückseite in das Spektrometer eingekoppelt wird. Dies würde zu einem Doppelsignal auf dem Detektor führen. Zur Regelung der Weißlichtintensität wird ein Neutralfilter $ND3-R$ in den Strahlengang gesetzt. Zwei dahinterliegende Spiegel $S4-R$ und $S5-R$ ermöglichen die Einstellung von Strahlposition und Winkel auf die gleiche Weise wie beim Signalstrahlengang. Weiterhin setzen sie die Strahlhöhe auf die Höhe des unteren Achromats $L2$ herab und platzieren den Strahl mittig auf diesem. Die achromatische Linse fokussiert über den Spiegel $S6$ auf den unteren Eingangsspalt. Die Höhe der achromatischen Linse ist fest und beträgt 71.2 mm.

Justage: Die fokussierenden, achromatischen Linsen $L2$ können nur gemeinsam entlang der Strahlachse verschoben werden. Ebenso interagiert der Spiegel $S6$ mit beiden Strahlen gemeinsam. Daher müssen sowohl der Signal- als auch der Referenzstrahl mit den Spiegelpaaren $S2-S/S3-S$ bzw. $S4-R/S5-R$ zentral und senkrecht auf die Achromaten $L2$ gelenkt werden. Um den jeweiligen Eingangsspalt ES mittig zu treffen, ist es hilfreich, den Spalt auszubauen und gegen ein Justageziel auszutauschen, wie es in Abbildung 5.14b abgebildet ist. Mit einem Infrarotsichtgerät ist der Strahl auf den Zielen zu erkennen. Die Ziele können ebenfalls an den Linsen befestigt werden, um die dortige Lage des Strahls zu erfassen. Nach einem Wiedereinbau des Eingangsspalts kann eine Kontrolle der Einkopplung über eine Leistungsmessung erfolgen. Hinter dem Eingangsspalt muss das erste Linsenpaar des Spektrometers ($L1$ in Abbildung 5.12a) von jedem Strahl mittig getroffen werden. Auf diese Weise wird eine senkrechte Einkopplung gewährleistet. Durch eine iterative Justage auf die einzelnen Optiken wird ein mittiger Strahldurchgang für alle Optiken erreicht.

5.5 Datenaufnahme

Für den Betrieb des Spektrometers wurden zwei Programme mit LabVIEW erstellt. Das erste Programm steuert neben den Detektoren auch die anderen Komponenten an, die zur Messung der transienten Absorption benötigt werden. Der Betrieb wird in Abschnitt 5.5.2 beschrieben. Bei dem zweiten Programm handelt es sich um ein einfacheres Ausleseprogramm. Es dient zur Aufnahme von Weißlichtspektren und ist in Abschnitt 5.5.1 genauer beschrieben.

5.5.1 Datenaufnahme von Einzelspektren

In Abbildung 5.15 ist die Benutzeroberfläche zur Messung von Einzelspektren und Spektrenserien gezeigt. Im Folgenden soll das Programm kurz erklärt werden.

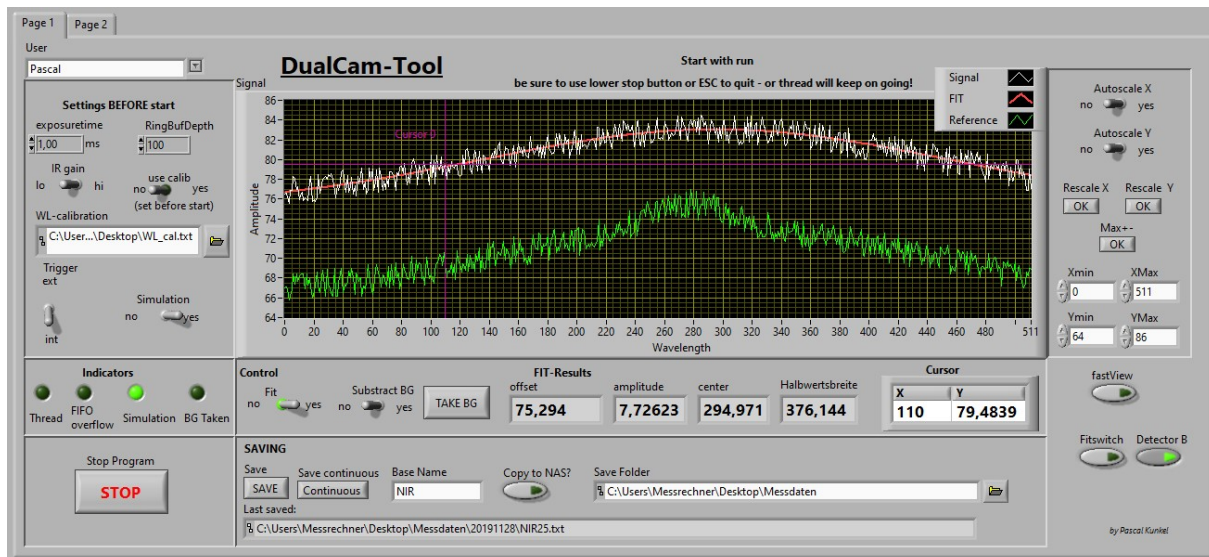


Abbildung 5.15: Benutzeroberfläche des Messprogramms zur Spektrenaufnahme. Die Daten des Signaldetektors sind hier in Weiß präsentiert und das Signal des Referenzdetektors in Grün. Die rote Kurve entspricht einer Gaußanpassung der Signaldaten.

Zum einen personalisiert die Auswahl von *User* Spektren, indem der Benutzername in die Datendokumentation geschrieben wird. Zum anderen bestimmt sie den Speicherort. Bevor das

Programm gestartet wird, müssen die Einstellungen des Bereichs *Settings BEFORE start* gewählt werden. Hierbei muss zunächst entschieden werden, ob die Integrationszeit der Spektren intern geregelt werden soll (*Trigger=int*). Die Integrationsdauer lässt sich unter *exposuretime* einstellen. Alternativ kann das Spektrometer über ein externes Signal gesteuert werden. Eine elektronische Verstärkung des gemessenen Signals kann durch die Einstellung *IR gain=hi* erreicht werden. *RingBufDepth* steuert den Spektrenpuffer, aus dem jeweils das letzte Spektrum ausgelesen wird. Der Wert kann auf 100 gestellt werden. Die Auswahl *Simulation=no* ist unbedingt zu wählen, da sonst Zufallswerte generiert werden. Die Simulationsfunktion dient zur Unterstützung bei der Programmierung von neuen Programmfunktionen und ist lediglich für Programmtests nützlich. Durch das Wählen einer Wellenlängenkalibrierung und der Aktivierung *use calib=yes* werden die Voreinstellungen beendet und das Programm kann über das LabVIEW-Pfeilsymbol gestartet werden.

In dem Indikatorenfeld befinden sich Anzeigen, die auf einen laufenden Messzyklus (*Thread*), auf ein Überlaufen des internen Speichers (*FIFO overflow*), auf eine Simulation oder auf das Vorhandensein eines Hintergrunds (*BG taken*) hinweisen. Mit dem Bedienelement *Stop* oder der Escape-Taste der Tastatur wird das Programm beendet. Eine andere Art des Programmabbruchs führt zu einem fortlaufenden Messzyklus der Detektoren und sollte daher unbedingt vermieden werden. Unterhalb der Spektrenanzeige, die sich mit den rechts daneben liegenden Knöpfen steuern lässt, befindet sich ein Schalter (*Fit*), der eine Gaußanpassung gemäß Gleichung 5.6 über die Messdaten legt.

$$y[i] = offset + amplitude \cdot \exp \left[\frac{(x[i] - center)^2}{(2.355 \cdot FWHM)^2} \right] \quad (5.6)$$

Die Ausgabe der Parameter für die Anpassung erfolgt unterhalb der Spektrenanzeige. Mit *Take BG* wird die aktuelle Messung programmintern gespeichert und kann mittels *Subtract BG* von den Spektren in der Anzeige abgezogen werden. Die Rohdaten bleiben dabei unverändert. Im rechten unteren Teil des Messprogramms gibt es drei weitere Einstellungsmöglichkeiten. *Detector B* aktiviert die Anzeige der Daten, die aus dem Referenzdetektor stammen und mittels *Fitswitch* wechselt die Anpassung auf diese Daten. Durch *fastview* wird die Wartezeit zwischen der Anzeige der einzelnen Spektren minimiert. Dies sollte bei der Aufnahme von Serien genutzt werden, da andernfalls mehrfach dasselbe Spektrum gespeichert werden kann.

Im Speicherabschnitt des Programms können Einzelspektren (*Save*) oder Serien (*Save continuous*) abgespeichert werden. Die Dateinamen setzen sich aus dem Eintrag in *Base Name* sowie einer fortlaufenden Zahl für den jeweiligen Messtag zusammen. Im angegebenen Dateipfad wird ein Datenordner für den jeweiligen Nutzer sowie den Messtag erstellt. Mit *copy to NAS* können bei Programmende die Daten auf den Onlinespeicher kopiert werden.

5.5.2 Datenaufnahme transiente Absorption

Das Messprogramm zur Aufnahme transienter Absorptionsspektren ist in Abbildung 5.16 gezeigt. Das Programm ist dabei deutlich umfangreicher als das soeben vorgestellte Einzelspektrenprogramm. Neben dem Auslesen des Detektors übernimmt es auch die Ansteuerung der Verzögerungsstrecke.

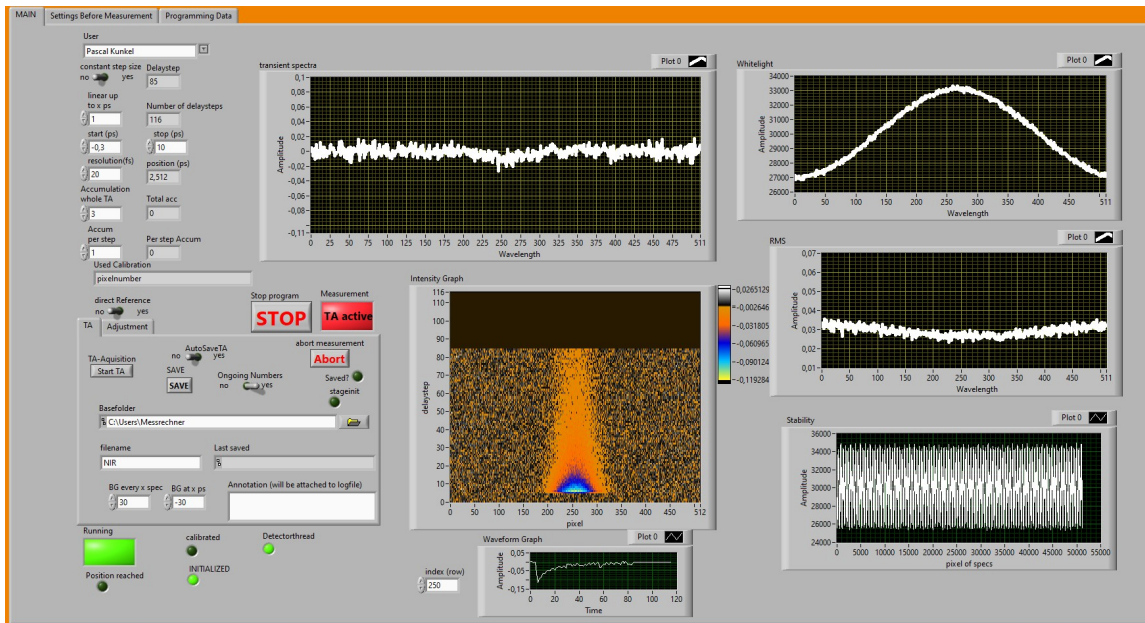


Abbildung 5.16: Benutzeroberfläche des Programms zur Messung der transienten Absorption. Neben der Darstellung von u.a. dem aktuellen transienten Spektrum wird die momentan gemessene transiente Karte aufgebaut.

Vor einem Start des Programms werden einige Parameter eingestellt. Die entsprechenden Schaltflächen sind in Abbildung 5.17b gezeigt. Unter *Settings before Measurement* müssen die Initialisierung von Verzögerungsstrecke ($INIT\ Stage=yes$) und Detektor ($INIT\ Detector=yes$) bestätigt werden. Wie in Abschnitt 5.5.1 sind Schaltflächen für eine externe Ansteuerung, eine elektronische Verstärkung und für die Programmsimulation vorhanden. Da zur Messung der transienten Absorption jedoch eine Abstimmung von Messung und Lasersystem essentiell ist, sollte diese immer mit Hilfe eines externen Signals geregelt werden ($Trigger=ext$). Daher hat die Einstellung einer Belichtungszeit zumeist keinen Einfluss. Das Feld *DAT* regelt die Totzeit des Detektors nach dem externen Signal und beginnt anschließend direkt mit der Aufnahme. Ein Wert von 7000 ($\cong 70\ \mu s$) erwies sich als zuverlässig für die Abstimmung auf das externe Signal. Unter *BNC-Output* können verschiedene interne Detektorsignale ausgewählt werden. Das ausgewählte Signal wird auf den BNC-Ausgang der Computer-Detektorschchnittstelle gelegt und kann mit einem Oszilloskop ausgelesen werden. Die übrigen Parameter *RingBufDepth*, *Start* und *Stop* steuern die Auswahl der Detektordaten aus dem internen Spektrenpuffer. Die Parameter legen den Platz, den der Pufferspeicher bietet, die Nummer des ersten Spektrums nach dem Messbefehl und die der letzten Aufnahme fest. Die Werte können auf 110, 0, 100 gesetzt werden. Hierdurch ist die Pufferkapazität ausreichend groß und es werden nur Signale verwendet, die nach dem Messbefehl detektiert werden. Zuletzt muss noch unter *WL-calibration* die TXT-Datei mit der aktuellen Kalibrierung ausgewählt werden. Mit der Wahl *use calib=yes* wird sie für die Messung angewandt. Sie dient zum einen der Skalierung der Graphen in Abbildung 5.16 zum anderen werden Kopien den TA-Messdaten zugeordnet. Alternativ kann auch ohne Auswahl einer Kalibrierkurve gemessen werden. Die Skalierung entspricht dann dem Detektorpixel. Damit sind die Voreinstellungen abgeschlossen und das Programm kann per Klick auf den Start-Pfeil gestartet werden.

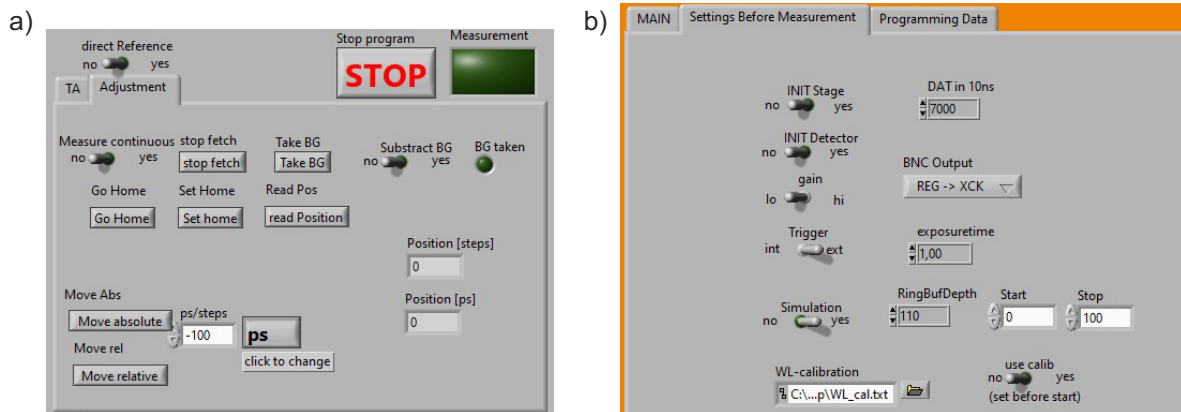


Abbildung 5.17: a) Bedienfeld zur Justage vor transienten Absorptionsmessungen. b) Bedienfeld der Einstellungen, die vor dem Programmstart gesetzt werden müssen.

Für die gesamte Messung muss nur der Abschnitt *MAIN* des Programms genutzt werden. Die Benutzerzuordnung *User* regelt den Speicherort und wird in die Dokumentation geschrieben. In dem Feld *Adjustment* (Abbildung 5.17a) sind die grundsätzlichen Bedienelemente für die Signalsuche der transienten Absorption zu sehen. Zuerst sollte ein Hintergrundspektrum mit geblocktem Eingangsspalt des Spektrometers aufgenommen werden. Das Drücken von *Take BG* speichert intern ein Spektrum für jeden Detektor als Hintergrund ab. Die virtuelle Kontrollleuchte *BG Taken* signalisiert, dass seit dem Start des Programms Hintergrundspektren aufgenommen wurden, durch *Substract BG* werden die Detektordaten um diese korrigiert. Mit dem Taster *stop fetch* wird eine Einzelmessung durchgeführt. Diese besteht aus den Spektren des Spektrenpuffer, der mit *RingBufDepth*, *Start* und *Stop* definiert wurde. Zu Justagezwecken können mit *Measure continuous* dauerhaft neue Messungen ausgelesen werden. Die Daten werden auf verschiedene Arten angezeigt. Die Anzeige erfolgt als transientes Signal $\frac{\Delta T}{T}$ gemäß Gleichung 2.62 sowie als Weißlichtspektrum. Zur Beurteilung der Signalqualität wird das RMS-Signal sowie eine Aneinanderreihung der Spektren aus dem Puffer präsentiert. Die weiteren Taster dienen zur Ansteuerung der Verzögerungsstrecke und können auch während dem kontinuierlichen Messbetrieb verwendet werden. Mit *Go Home* wird die interne Referenzposition angefahren, *Set Home* setzt diese auf die aktuelle Position. Die Position kann mittels *read Position* ausgelesen werden. Absolute und relative Bewegungen können mit den *Move absolute* und *Move relative* Tasten ausgeführt werden. Die Verfahrstrecke kann mit *ps*-Skalierung sowie *steps*-Skalierung verschoben werden. Durch den *ps/steps*-Taster kann die gewünschte Skala ausgewählt werden. Die aktuelle Auswahl wird dabei jeweils auf dem Taster gezeigt. Für die verwendete Verfahrstrecke gilt $1 \text{ ps} \hat{=} 1500 \text{ steps}$.

Für die Messung der transienten Karten wird in das *TA*-Menü gewechselt. Die Programmoberfläche entspricht der in Abbildung 5.16. Alle nötigen Schalter sind auf der linken Seite des Programms angeordnet. Zusätzlich werden die Einstellungen in Abbildung 5.18a illustriert. *start (ps)* und *stop (ps)* definieren die zeitlichen Positionen an denen die Messung beginnt beziehungsweise endet. Die Werte beziehen sich dabei auf den festgelegten Referenzpunkt (*Set Home*). Durch *resolution* wird die Schrittweite festgelegt. Ist *constant step size=yes* gewählt, so wird die Schrittweite bis zum letzten Messpunkt angewandt. Ist hierbei *no* ausgewählt, gilt die Schrittweite nur bis zu der in *linear up to x ps* angegebenen Position. Darüber wird eine logarithmische Skala gewählt, die in jede dezimale Größenordnung dieselbe Anzahl an Datenpunkten legt. Ausgangspunkt bildet die Anzahl an Messpunkten zwischen 0 und 1 ps. In Abbildung 5.18b ist hierzu die Nummer des Messpunktes bei einer Verzögerungszeit bis 10 ps mit einer eingestellten Schrittweite von 100 fs gezeichnet. Bis zu einer Verzögerungszeit von 1 ps sind die Zeitabstände identisch und steigen darüber an.

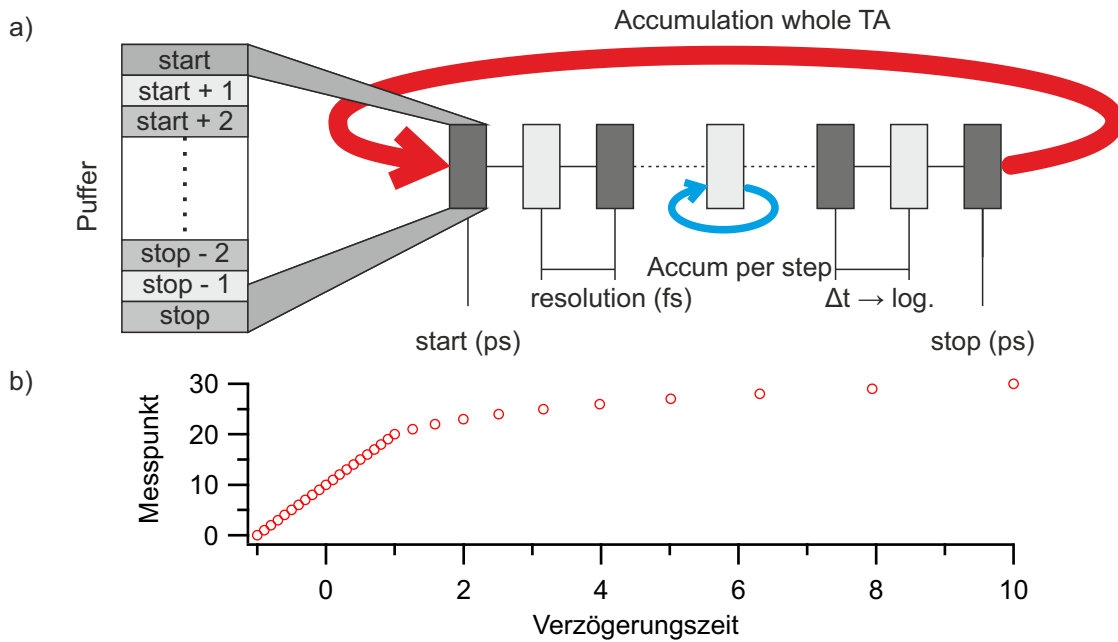


Abbildung 5.18: a) Ein einzelner Messpunkt besteht aus den Messdaten des Detektorpuffers. Für jeden Zeitschritt werden mehrere Messpunkte gemittelt. Des Weiteren werden mehrere transiente Karten gemittelt. Die Benennung entspricht den entsprechenden Einstellungsfeldern. b) Während zu Beginn der Messung mit linearen Zeitabständen gemessen wird, können bei längeren Zeiten größere Abstände zwischen den Messpunkte gewählt werden.

Mit *Accumulation whole TA* und *Accum per step* wird die Anzahl an Messpunkten eingestellt. Hierbei steuert *Accum per step* wie oft am gleichen Verzögerungsschritt direkt hintereinander aufgenommen wird. Der Wert in *Accumulation whole TA* gibt an, wie oft die ganze transiente Karte gemessen wird. Hierdurch sollen Fehler, die durch die Laufzeit der Messung entstehen, auf alle Punkte verteilt werden und nicht nur die späteren Messpunkte zu betreffen. Am Beginn jeder einzelnen transienten Karte wird ein transientes Hintergrundspektrum gemessen. Die Position kann unter *BG at x ps* eingestellt werden. Durch die Schaltfläche *BG every x spec* können weitere Hintergrundmessungen gemacht werden. Es wird jeweils der aktuelle transiente Hintergrund abgezogen. Durch das Auswählen von *direct Reference=yes* kann das direkte Referenzieren durchgeführt werden. Dabei werden die Messdaten des Detektors durch die Daten des Referenzdetektors geteilt.

Durch Drücken der Schaltfläche *Start TA* wird die Aufnahme der transienten Karte gestartet; *Abort* bricht die Aufnahme ab. Durch die rote Anzeige *TA active* wird signalisiert, dass aktuell gemessen wird. Die transiente Karte kann manuell mit *Save* gespeichert werden. *AutoSave TA* speichert nach dem Abschluss der Messung diese automatisch ab. Unter *Basefolder* kann der Speicherort angegeben werden. An dieser Stelle wird für jeweiligen Benutzer und Messtag ein Unterordner angelegt. Ist *Ongoing numbers=yes* angewählt, erfolgt die Namensgebung aus dem unter *Filename* angegebenen Namen sowie einer fortlaufenden Zahl. Ansonsten wird nur unter dem Namen gespeichert. Unter *Annotation* lassen sich Anmerkungen erstellen, die zusammen mit der transienten Karte abgespeichert werden.

Der Fortschritt der Messung kann direkt verfolgt werden, da die Anzeige der transienten Karte nach jedem Messschritt aktualisiert wird. Einzelne Transienten können dabei auch ausgewählt und getrennt betrachtet werden. Unter *Delaystep* und *position* wird der aktuelle Messschritt angezeigt. Die Gesamtzahl der pro transienter Karte benötigten Messschritte wird in *Number of delaysteps* gezeigt. Ebenso werden die Messungen pro Zeitschritt und Gesamtakkumulationen unter *Per step Accum* und *Total acc* hochgezählt.

5.5.3 Programmstruktur

Im Folgenden soll die Struktur des TA-Messprogramms erklärt werden. Das Programm ist dabei in LabVIEW programmiert. Die Ansteuerung des Detektors erfolgt durch die Auslagerung der benötigten Funktionen in eine dynamische Programmbibliothek [213].

Bei dem Programmstart wird zuerst die Zuordnung von Detektorpixeln und Wellenlänge/Energie durchgeführt. Hierzu werden die Daten der Kalibrierung eingelesen. Alternativ erfolgt eine Nummerierung der Pixel. Als Nächstes werden die Verfahrstrecke und die Detektor initialisiert. Bei der Detektorinitialisierung wird bestimmt, ob diese mittels eines internen oder externen Auslösesignals angesteuert werden und wie lange die Wartezeit nach dem Signal ist. Des Weiteren kann eine elektronische Verstärkung aktiviert werden. Dazu wird ein interner Kondensator getauscht und es erfolgt eine zehnfache Verstärkung des Messsignals [214]. Erfolgt die Initialisierung fehlerfrei, startet die eigentliche Messschleife. Die Messelektronik beginnt nun mit dem konstanten Auslesen beider Detektoren.

Der Detektor liefert die Daten dabei nicht als einzelne Spektren ab. Er speichert mehrere Spektren temporär in einem Pufferspeicher ab und gibt diese als Block weiter. Aus diesem Grund wird bei jedem Durchlauf der Messschleife ein zweidimensionales Datenarray erstellt, das in der Zeilendimension die Einzelspektren enthält. Dabei werden jeweils zwei benachbarte Pixel als ein Wert abgespeichert. Wie in Abbildung 5.19 gezeigt ist, müssen die Daten erst getrennt und anschließend aneinandergereiht werden. Weiterhin werden die Daten noch auf die zwei Detektoren aufgeteilt. Die einzelnen Spektren enthalten jedoch nicht nur die 512 physisch vorhandenen Pixel. Zusätzlich werden Leerpixel verwendet und digitale Pixel, auf die ein externes Signal gespeichert werden kann. Das TA-Programm kann auf diese Weise das Referenzsignal des mechanischen Unterbrechers erfassen. Mit den in Abschnitt 5.5.2 gewählten Parametern für das Feld *Start* und *Stop* werden 101 Spektren aufgenommen. Das Messprogramm prüft das Unterbrechersignal bei dem ersten Spektrum des Datenarrays. Falls der Unterbrecher den Anregungsstrahl blockt, so wird diese Zeile gelöscht. Ist der Anregungsstrahl frei, wird die letzte Zeile des Datenblocks entfernt. So wird sichergestellt, dass das Signal stets korrekt berechnet wird und nicht das Vorzeichen tauscht. Auf diese Weise wird vermieden, dass Spektren mit und ohne vorherige Anregung vertauscht werden.

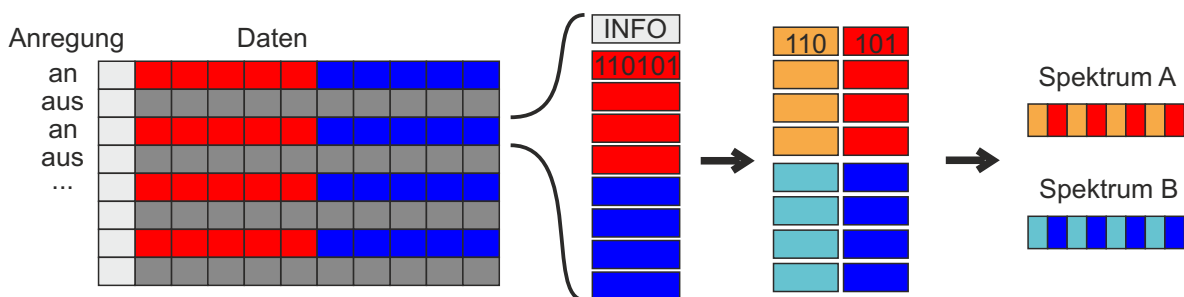


Abbildung 5.19: Übersicht über die Datenstruktur des TA-Programms. Die Messdaten werden in Form eines zweidimensionalen Datenarrays erhalten. Die Zeilen entsprechen den einzelnen Messungen, die aufgrund der Synchronisation mit dem mechanischen Unterbrecher abwechselnd Aufnahmen mit vorheriger und ohne vorheriger Anregung entsprechen. Neben optischen Messdaten werden auch Informationen in den Datenblock geschrieben. Eine Auftrennung der Daten und eine anschließende Aneinanderreihung liefern die separaten Spektren.

Ohne weitere Steuerungen durch das Programm verfallen diese Daten jedoch ungenutzt. Lediglich bei einem Messbefehl (*stop fetch*) werden die Daten weiter verwendet. So können die nach

Detektoren aufgetrennte Daten unverändert als Hintergrund zwischengespeichert werden. Das entsprechende Hintergrundspektrum für jeden Detektor kann von danach gemessenen Daten abgezogen werden, um Dunkelrauschen und Raumlicht auszugleichen. Die Daten des zweiten Detektors dienen im TA-Programm dazu, die Daten des Signaldetektors zu stabilisieren. Unabhängig davon, ob eine direkte Referenzierung erfolgt, wird nur ein Signal weitergegeben. Dabei handelt es sich entweder um die Daten des ersten Detektors oder um den Quotienten der Daten des ersten und zweiten Detektors. Bei den Daten handelt es sich immer um ein zweidimensionales Datenarray. Diese Datenarrays können auf vier verschiedenen Arten weiterverarbeitet werden:

- Berechnung eines transienten Absorptionsspektrums
- Erzeugung eines Weißlichtspektrums
- Aneinanderreihung der Spektren
- Erzeugung des Rauschsignal des quadratischen Mittelwerts RMS

Alle vier Varianten der Auswertung werden angezeigt. Die Berechnung des transienten Signals in Form der transienten Transmission $\frac{\Delta T}{T}$ erfolgt über den aus Gleichung 2.62 bekannten Zusammenhang $\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{an}} - T_{\text{aus}}}{T_{\text{aus}}}$. Im Datenarray entspricht das erste Spektrum einem Spektrum mit vorheriger Anregung T_{an} . Das nächste Spektrum entspricht einer Aufnahme ohne vorherige Anregung T_{aus} . Danach wechseln sich T_{an} und T_{aus} weiter ab. Aus jedem T_{an} -Spektrum wird zusammen mit dem darauf folgenden T_{aus} -Signal das transiente Spektrum berechnet. Die T_{aus} -Spektren werden anschließend aus dem Datenarray entfernt, sodass dieses Array lediglich aus 50 transienten Spektren besteht. Eine arithmetische Mittlung dieser Spektren liefert ein Einzelspektrum, das in dem entsprechenden Graphen gezeigt wird.

Für die Anzeige des Weißlichtspektrums erfolgt ebenfalls eine Mittlung der Daten, jedoch ohne vorherige Umrechnung. Zusätzlich werden die Daten ohne Mittlung aneinandergereiht, um Instabilitäten anzuzeigen. Um die Stabilität zu quantifizieren, wird analog zu [146, 186] das spektral aufgelöste RMS-Rauschsignal $\text{RMS}_{\text{Rausch}}$ aus der Standardabweichung $\sigma(S(E))$ der Messdaten und ihrem quadratischem Mittelwert $\text{RMS}(S(E))$ mit Hilfe von Gleichung 5.7 bestimmt. Ein beispielhaftes RMS-Rauschsignal einer Messung wird in Abbildung 5.20a vorgestellt.

$$\text{RMS}_{\text{Rausch}} = \frac{\sigma(S(E))}{\text{RMS}(S(E))} \quad (5.7)$$

Die Ansteuerung der Verfahrstrecke und die Aufnahme einer transienten Karte sind in einer von der Messung unabhängigen Schleifenstruktur ausgelagert. In Abbildung 5.20b ist diese schematisch gezeigt. Bei der Erstellung einer transienten Karte wird zunächst programmseitig eine Tabelle mit den Positionen angelegt, an denen die TA-Spektren gemessen werden sollen. Das Programm setzt 3 Datenarrays auf. Zwei Datenarrays sind dreidimensional mit den Dimensionen der Pixelanzahl, der Anzahl an Verzögerungsschritten sowie der Anzahl an Wiederholungen der Karte. In einem davon werden die transienten Spektren gespeichert, in dem zweiten die Messungen des transienten Hintergrunds. Die Länge der Dimension der Pixelanzahl beträgt aufgrund der verwendeten Detektoren 512. Die Länge der anderen Dimensionen wird durch die gewählten Messeinstellungen bestimmt. Das zweidimensionale Datenarray wird für die komplette transiente Karte benötigt, die einer Mittlung aller Kartenwiederholungen entspricht. Dieses Array wird stetig mit dem Messverlauf aufgebaut. Der Ablauf des Programms ist nun für jeden Messpunkt identisch. Zuerst wird geprüft, ob der Verzögerungspunkt einem Punkt entspricht, an dem ein Hintergrund gemessen werden soll. Ist dies der Fall, wird die Verfahrstrecke angesteuert,

sodass sie zu der eingestellten Position des transienten Hintergrund fährt. An die Detektormessschleife wird nun so oft ein Messbefehl geschickt, wie auch pro Verzögerungsschritt gemessen werden soll. Das arithmetische Mittel dieser Daten wird als transientes Hintergrundspektrum zwischengespeichert und zusätzlich in das dreidimensionale Array der Hintergrunddaten an der entsprechenden Position geschrieben. Ist für den Verzögerungsschritt kein vorherige Neumessung des transienten Hintergrunds vorgesehen, so wird die Messung übersprungen und es wird direkt die Position des Messpunktes angefahren. Analog zur Hintergrundmessung findet hier die Messung des Spektrums statt. Die gemittelten Daten werden zum einen unverändert in das dreidimensionale (3D) Array der Messdaten geschrieben. Zum anderen werden sie für das zweidimensionale Array benötigt. Hierzu muss zuerst der transiente Hintergrund abgezogen werden und daran anschließend wird das gemessene Spektrum der kompletten Karte hinzugefügt. Da diese Karte mehrere Einzelkarten einschließt, müssen die Daten noch gewichtet werden. Dabei wird das Spektrum $S_{\text{ges}}(E)$ folgendermaßen berechnet.

$$S_{\text{ges}}(E) = \frac{S_v(E) \cdot n + S_a(E)}{n + 1} \quad (5.8)$$

Hierbei besteht das bisherige Spektrum $S_v(E)$ aus n Einzelspektren und wird dementsprechend gegenüber dem aktuell gemessenen Spektrum $S_a(E)$ gewichtet. Das berechnete gewichtete Spektrum ersetzt das alte im zweidimensionalen Array. Nach der Aktualisierung der Anzeige werden für den nächsten Verzögerungspunkt die Messungen durchgeführt.

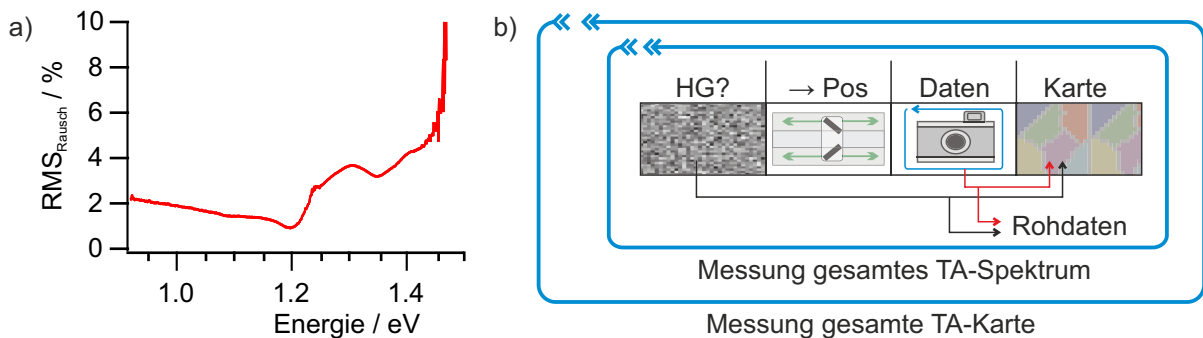


Abbildung 5.20: a) Beispielhaftes RMS-Rauschsignal einer Messung. b) Prinzipieller Programmablauf bei der transienten Absorptionsmessung. Nach der Prüfung, ob eine Hintergrundmessung durchgeführt werden soll und gegebenenfalls deren Durchführung, wird die Verzögerungsstrecke zu dem der Verzögerungszeit entsprechenden Abstand verfahren. Entsprechend der gewählten Anzahl an Messungen werden die Daten aufgenommen und in die transiente Karte integriert. Der Messablauf wird für jeden Verzögerungspunkt wiederholt, bis die komplette Karte aufgenommen wurde. Ist die Karte komplett erstellt, wird die gesamte Messung entsprechend der gewählten Anzahl an Akkumulationen wiederholt. Die Daten werden als Rohdaten, in denen die Messdurchläufe separat gespeichert sind, und auch als komplette transiente Karte gespeichert.

5.6 Erstellung einer Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt mit Hilfe von spektralen Filtern, da sich eine Einkopplung von Licht aus Kalibrierlampen als unpraktisch erwies. Hierzu müssen im betrachteten Spektralbereich Einzelspektren der Weißlichtquelle aufgenommen werden. Es wird das Messprogramm aus Abschnitt 5.5.1 genutzt. Um den Strahlversatz und damit verbundenen Intensitätsabfall zu vermeiden, werden die entsprechenden Bandpassfilter direkt vor dem Spektrometereingang befestigt. Die nutzbaren Filter im Bereich von 800-1480 nm (0.84-1.55 eV) und ihre zugehörigen

Transmissionsspektren sind in Abbildung 5.21 zusammengefasst. Auffällig ist hierbei das Spektrum, das bei der Verwendung des 800 nm-Bandpass erhalten wird. Das Spektrum liegt genau an der Stelle des Detektorwechsels des Absorptionsgeräts. Aus diesem Grund ist im Maximum ein sprunghafter Anstieg der Transmission sichtbar. Des Weiteren sind unterhalb von 900 nm weitere Transmissionsbanden des Filters zu sehen.

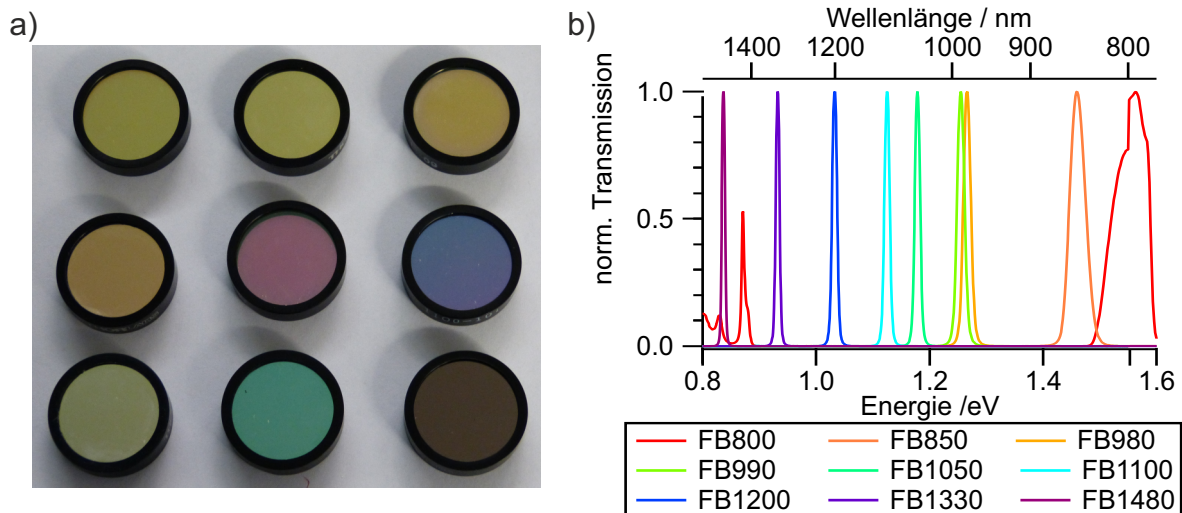


Abbildung 5.21: a) Bandpassfilter zur Wellenlängenkalibrierung. Die Anordnung entspricht der nebenstehenden Legende. b) Zu den Bandpassfilter zugehörige normierte Transmissionsspektren. Die Bandpassfilter decken den nahinfraroten Wellenlängenbereich von 800 - 1480 nm (0.84 - 1.55 eV) ab.

Durch Anpassungen der Transmissionsdaten mit Hilfe von Gaußfunktionen konnten die spektralen Eigenschaften der Bandpässe genauer charakterisiert werden. In Tabelle 5.4 sind die ermittelten Zentralwellenlängen sowie deren Genauigkeit aufgelistet. Die höhere Standardabweichung σ des FB800 kann durch den Detektorwechsel erklärt werden.

Tabelle 5.4: Charakterisierung der Bandpassdaten mittels Gaußanpassung. Bei der Angabe 1422* handelt es sich um eine Transmissionsbande des FB800-Filters.

| Angabe | Wellenlänge / nm | σ / nm | Energie / eV | σ / eV |
|--------|------------------|---------------|--------------|---------------|
| FB800 | 796.7 | 8.149e-01 | 1.556 | 1.59e-03 |
| FB850 | 848.7 | 1.46e-02 | 1.461 | 2.52e-05 |
| FB980 | 979.3 | 6.65e-03 | 1.266 | 8.60e-06 |
| FB990 | 987.9 | 6.20e-03 | 1.255 | 7.88e-06 |
| FB1050 | 1052.0 | 4.86e-03 | 1.179 | 5.44e-06 |
| FB1100 | 1102.0 | 5.91e-03 | 1.125 | 6.04e-06 |
| FB1200 | 1200.7 | 7.93e-03 | 1.033 | 6.82e-06 |
| FB1330 | 1330.0 | 5.25e-03 | 0.932 | 3.68e-06 |
| FB1480 | 1481.9 | 6.34e-03 | 0.837 | 3.58e-06 |
| 1422* | 1422.0 | 1.01e-01 | 0.872 | 6.17e-05 |

Die eigentliche Erstellung der Kalibrierung erfolgt durch ein eigens hierfür geschriebenes Auswertprogramm in IGOR. Hierzu werden die geladen Detektorenspektren den Absorptionsdaten der Bandpässe zugeordnet. Die Detektorspektren werden mithilfe einer Gaußanpassung analysiert, damit aus jedem Spektrum eine Pixelposition erhalten wird. Auf diese Weise kann jeder Pixelposition eine entsprechende Energie aus den Transmissionsdaten der Filter zugeordnet werden.

Eine Auftragung der Energien gegen die Pixelnummer liefert einen linearen Zusammenhang. Eine Erklärung hierfür wird im Anhang in Abschnitt A.3 gegeben. Prinzipiell reichen zwei Bandpassspektren für die Durchführung der Kalibrierung. Bei einer Verkippung der Bandpässe mit Bezug auf die optische Achse werden von den Transmissionsdaten abweichende Energien gemessen. Allerdings kann durch die Verwendung zusätzlicher Messpunkte die Genauigkeit der Kalibrierung mittels linearer Anpassung erhöht werden. Aus den Daten der Ausgleichsgerade lässt sich für jeden Pixel die zugehörige Energie berechnen. Für eine Kalibrierkurve mit Wellenlängenskalierung müssen die Werte einfach mittels $\lambda = \frac{hc}{E}$ umgerechnet werden. Das Programm speichert beide Skalen ab.

In Abbildung 5.22a sind die Bandpassspektren dargestellt, die mit dem Nahinfrarotspektrometer aufgenommen wurden. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind sie auf ihre maximale Intensität normiert. Als Lichtquelle diente dabei CaF_2 -Weißlicht. Das Spektrum, das für den FB850-Filter erhalten wurde, besitzt ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu anderen Spektren, da in diesem Spektralbereich nur eine geringe Intensität vorhanden war. Einige Messpunkte der Kurve wurden daher in der Darstellung maskiert. Die angelegten Gaußanpassungen stimmen mit den Spektren jeweils gut überein. Lediglich am Fuß der Gaußglocke ist die Beschreibung ungenauer; hier sind die gemessenen Spektren zumeist breiter. Dies liegt daran, dass auch die Transmissionspektren hier breiter sind als die dazugehörige Gaußanpassung. Für die Qualität der Kalibrierung spielt dies keine Rolle, da nur die Position des Maximums benötigt wird. Diese Position wird in allen Spektren gut durch die Gaußfunktion bestimmt.

Wie im Anhang in Abschnitt A.3 erläutert wird, besteht eine lineare Beziehung zwischen Detektorpositionen und Photonenenergie. Die zugehörige Kalibriergerade ist in Abbildung 5.22b gezeigt. Hier sind die Energien gegen die in Abbildung 5.22a ermittelten Pixelpositionen aufgetragen. Das Residuum bestätigt, dass die lineare Anpassung eine gute Beschreibung der zugehörigen Punkte liefert. Ebenfalls ist in der Abbildung das entsprechende 95 %-Konfidenzintervall gezeigt. Es bestätigt, dass die Energien im mittleren Detektionsbereich sicherer beschrieben werden als im Randbereich. Aber auch hier beträgt die Energieabweichung weniger als 10 meV.

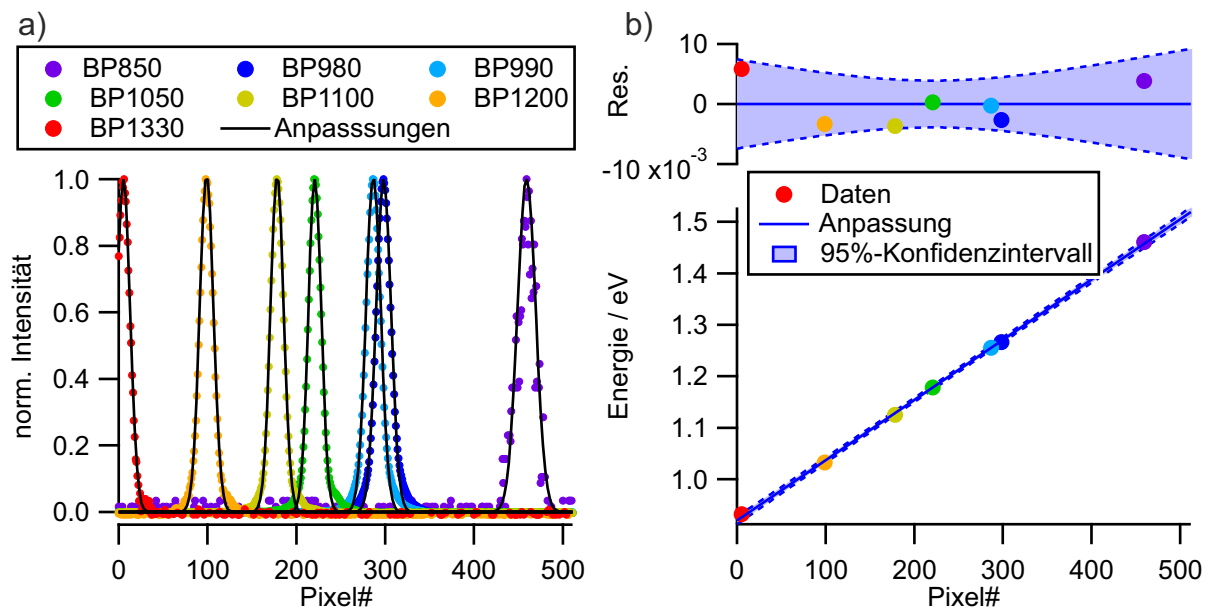


Abbildung 5.22: a) Darstellung der aufgenommenen Bandpassspektren für eine Kalibrierung des InGaAs-Detektors. Die zugehörigen Gaußanpassungen sind in Schwarz eingezeichnet. b) Die resultierende Kalibriergerade mit Residuum und 95 %-Konfidenzintervall.

5.7 Auswertung der Messergebnisse

Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit Igor Pro analog zu den Daten des Gitterspektrographens. Die Messdaten werden im gleichen Datenformat gespeichert. Da jedoch die Korrektur eines transienten Hintergrundspektrums bereits in LabVIEW erfolgt, entfällt diese für das Einlesen der Daten. Ist eine Hintergrundkorrektur nicht erwünscht, können die gemessenen Rohdaten verwendet werden. Weiterhin können die Parameter wie Schrittweite, Anzahl der Akkumulationen etc. aus der Informationsdatei ausgelesen werden. Da das Spektrometer eine gelegentliche Neukalibrierung erfordert, ist darauf zu achten, dass hierbei auch die Daten zur Korrektur des Chirps angepasst oder neu aufgenommen werden müssen.

5.8 Direktes Referenzieren

Während in Abschnitt 5.3 bereits auf das Prinzip und die Notwendigkeit eines Referenzsignals eingegangen wurde, wird hier diese Referenzierung näher betrachtet. Hierzu wird zum einen eine Serie von Weißlichtspektren in Bezug auf deren Signalstabilität untersucht. Zum anderen werden anhand von TA-Messungen die Unterschiede zwischen Verwendung und Verzicht auf die Referenzierung gezeigt.

In Analogie zu Abbildung 5.7 wurden 1000 Weißlichtspektren aufgenommen und auf das Referenzsignal des zweiten Detektors korrigiert. In Abbildung 5.23 ist hierzu repräsentativ eine Auswahl an Spektren zu sehen, die sich am deutlichsten voneinander unterscheiden. In 5.23a sind die unkorrigierten Spektren vom Signalstrahl als auch vom Referenzstrahl gegeben. Da an der Probenposition eine Küvette mit Nanorohrdispersion befestigt wurde, ist ein Minimum im Spektrum bei 1.23 eV. Die referenzierten Daten in 5.23b zeigen dieses Minimum ebenfalls, da der Referenzstrahl die Küvette nicht durchläuft. Während die referenzierten Daten hier um bis 23% absinken, ist für die zugehörigen referenzierten Daten ein Abfall von lediglich 8.1% zu beobachten. Die Abweichung wird jedoch nicht für alle Kurven gleichermaßen gut korrigiert. So unterscheiden sich die referenzierten Daten hier bis zu 12% von der höchsten Kurve. Bei den referenzierten Daten ist für hohe Energien zu erkennen, dass die Signale negativ werden. Da bei diesen Energien keine Weißlichtintensität vorliegt, kann durch den Abzug des Hintergrundspektrums das Signal negativ werden.

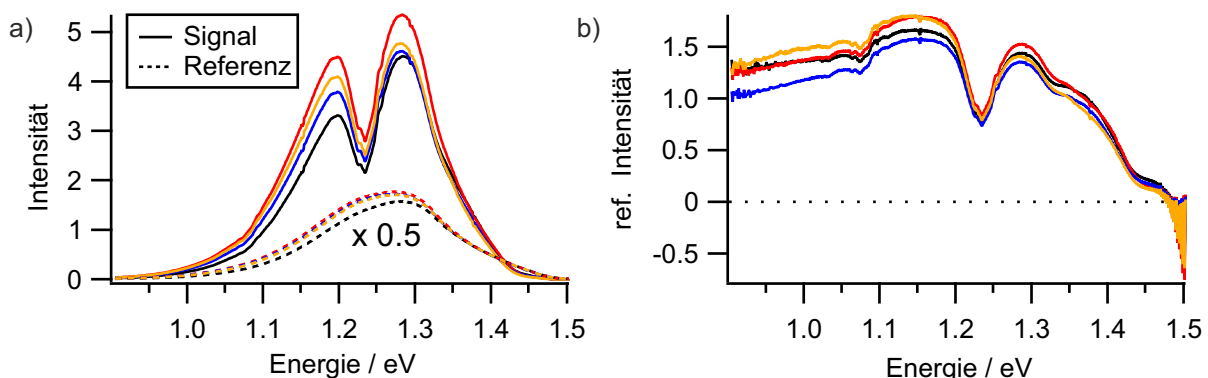


Abbildung 5.23: a) Signal- und Referenzdaten aus einer WL-Spektrenserie von 1000 Spektren. Gezeigt sind die Spektren die vor bzw. nach der Referenzierung die größten Unterschiede aufweisen. Das Minimum bei 1.23 eV ist auf Lichtabsorption durch Nanoröhren zurückzuführen. b) Zugehörige referenzierte Spektren, die aus den Daten in a) berechnet wurden. Die direkte Referenzierung führt zu stabileren Signalen.

Eine Betrachtung aller 1000 Spektren erfolgt in Abbildung 5.24. Hierzu wurden Spektren im Bereich von 1.15-1.33 eV integriert. Hier sind deutlich die relativen Abweichungen vom arithmetischen Mittelwert zu sehen. Eine Analyse der Daten liefert als quadratischer Mittelwert (RMS) 0.0392 für den unreferenzierten Fall, und 0.0282 für die referenzierten Daten. Dies zeigt eindeutig, dass die Referenzierung der Daten einwandfrei funktioniert. Der Bezug auf ein Referenzsignal führt zu stabileren Signalen. Bei der Auswertung ist jedoch zu beachten, dass eine systematische Abweichung des Signals vorhanden ist. Diese zeigt sich an dem sinusförmigen Verlauf der Datenkurve. Diese Abweichung kann durch ein Störsignal erklärt werden, das lediglich einen Detektor betrifft. Ein Beispiel hierfür wäre der Streulichteinfall auf einen Detektor. Weiterhin zeigt Abbildung 5.24, dass die starken Signalabweichungen, die zackenartig in der schwarzen Messkurve vorkommen, korrigiert werden können. Ein Grund für diese Abweichungen ist die Weißlichtinstabilität bei fortschreitender Abnutzung des Calciumfluoridkristalls.

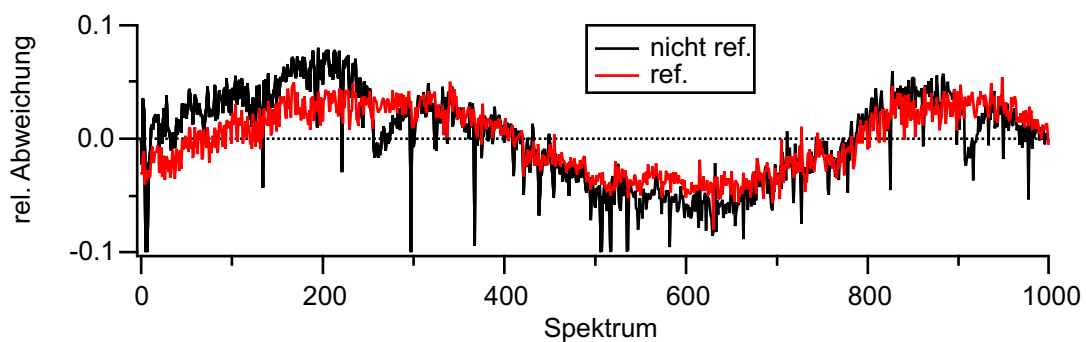


Abbildung 5.24: Abweichung von der mittleren WL-Intensität einer Messreihe von 1000 Spektren. Durch die Verwendung der direkten Referenzierung werden die Abweichungen geringer. Vor allem zackenartige Signalschwankungen können korrigiert werden.

Während bisher eine Bewertung der Referenzierung anhand einzelner Spektren erfolgte, soll diese Diskussion durch die Abbildungen 5.25 und 5.26 spezifischer auf TA-Messungen ausgeweitet werden. In Abbildung 5.25 sind zwei Messungen gezeigt, die an einer SWCNT-Dispersion in Toluol durchgeführt wurden. Während die Messung in 5.25a ohne Referenzierung erfolgte, wurde bei der Messung in 5.25b die direkte Referenzierung verwendet.

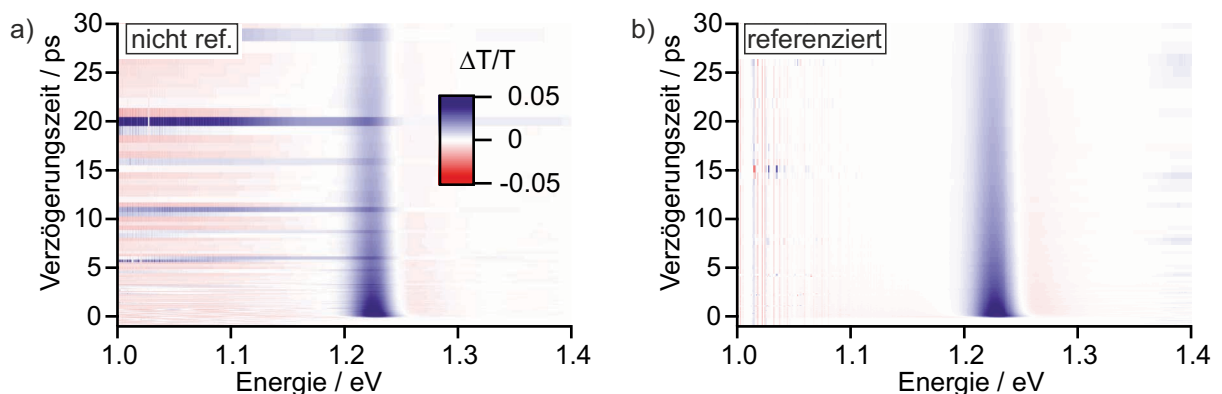


Abbildung 5.25: Transiente Absorptionsmessung einer SWCNT-Dispersion. a) Ohne direkte Signalreferenzierung, b) mit direkter Signalreferenzierung. Die Referenzierung führt zu glatteren Spektren und deutlich erkennbaren Signalen. Intensitätsschwankungen im Weißlicht können ohne direkte Referenzierung einzelne Spektren so verfälschen, dass diese als streifenartige Artefakte in der transienten Karte auftreten.

Aufgrund von Intensitätsschwankungen im Weißlicht sind deutlich streifenartige Artefakte in der nicht referenzierten Messung zu erkennen. Diese unerwünschten, waagerechten Signalbeiträge sind teilweise so stark, dass sich das Vorzeichen des Signals ändert. Diese störenden Signalbeiträge sind in der referenzierten Messung nicht mehr sichtbar. Lediglich eine geringe Störung ist noch erkennbar bei 1.02 eV und 15.1 ps. Auf der energiearmen Seite des Spektrums (< 1.18 eV) ist das Signal negativ. Während dieses Signal in Abbildung 5.25a stark schwankt und eher als Hintergrundsignal erscheint, wird bei der Referenzierung eine Dynamik sichtbar. In Abbildung 5.26a sind die normierten Transienten des Photobleichsignals bei 1.225 eV gezeigt; und in 5.26b die entsprechenden Transienten des Photoabsorptionssignals bei 1.140 eV. Die referenzierten Daten weisen im Maximum der PB-Transiente eine Signalstärke von $\frac{\Delta T}{T} = 0.044$ auf und im Minimum der PA-Transiente lediglich $\frac{\Delta T}{T} = 0.003$ auf. Während die Dynamik im Fall des PB-Signals mit beiden Messmethoden erfasst werden kann, verschwindet das PA-Signal bei der Messung ohne Weißlichtreferenzierung im Rauschen. Aus diesem Grund ist das Spektrometer dank der direkten Referenzierung nicht nur in der Lage, rauschärmere Daten zu produzieren, sondern vermag auch schwache Signalbeiträge zu erfassen.

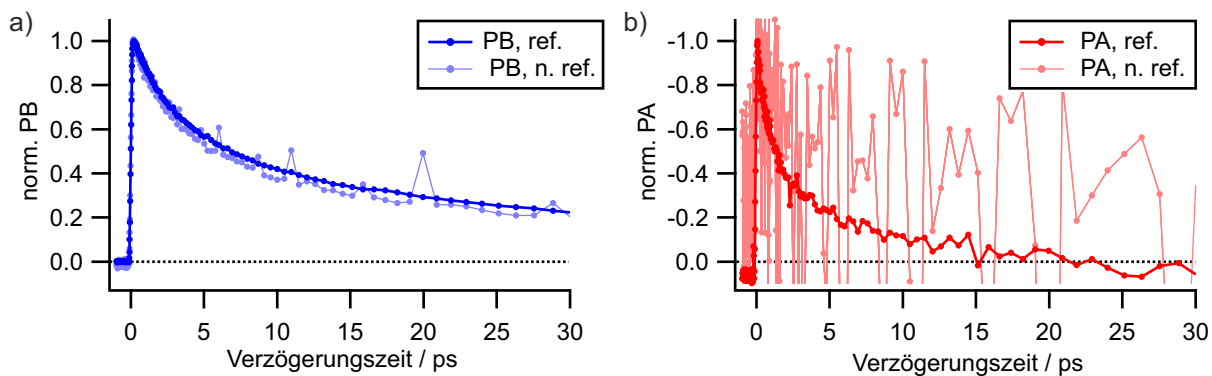


Abbildung 5.26: a) Normierte Darstellung des Photobleichsignals bei 1.225 eV. Die Dynamik ist sowohl bei Verwendung der direkten Referenzierung als auch ohne diese gut zu erkennen. Ohne direkte Referenzierung ist das Signal jedoch verrauschter und weist an einzelnen Stellen starke Signalabweichungen in Form von Zacken auf. b) Normierte Darstellung des Photoabsorptionssignals bei 1.140 eV. Während unter Verwendung der direkten Referenzierung klar eine Dynamik zu erkennen ist, verschwindet diese bei der unreferenzierten Messung im Untergrund der Transienten. Eine Ursache hierfür ist die bedeutend geringere Signalstärke.

5.9 Zusammenfassung NIR-Aufbau

Das Kapitel beschreibt den Aufbau eines Experiments zur Messung der transienten Absorption im nahinfraroten Spektralbereich. Basierend auf dem vorhandenen Aufbau [186] wurden Umbauten vorgenommen, die eine Detektion in energieärmeren Spektralbereichen ermöglichen. Hierzu wurde ein komplett neues Spektrometer aufgebaut und dessen Ansteuerung mittels LabVIEW realisiert. Um eine lineare Dispersion auf der Energieskala zu erreichen, wurde zur spektralen Aufspaltung ein Prisma verwendet. Die Detektion des Lichts erfolgte mittels zwei InGaAs-Zeilen, wobei eine als Referenz zur Stabilisierung der Signalstärke diente. Weiterhin wurde in dem Kapitel die Verwendung des Aufbaus sowie die Kalibrierung mittels Bandpassfiltern beschrieben. Da für die NIR-Spektroskopie Weißlicht benötigt wurde, das diesen Spektralbereich abdeckt, wurde die Erzeugung des Weißlichtes auf die Verwendung von CaF_2 umgebaut. Anhand einer Beispielmessung wurden die Vorzüge der Signalreferenzierung gezeigt. Durch aussagekräftige Messungen ermöglicht das Spektrometer zahlreiche weitere Forschungen im nahinfraroten Spektralbereich, die mit dem bisher vorhandenen System nicht möglich waren.

6 Transiente Absorptionsmessungen an dotierten SWCNT-Dünnschichten

Dieses Kapitel präsentiert lineare und transiente Absorptionsmessungen, die an redoxchemisch dotierten (6,5)-SWCNTs erfolgten. Das Kapitel baut thematisch auf Untersuchungen von Eckstein [192] auf. Allerdings ist es mit Hilfe des in Kapitel 5 beschriebenen Aufbaus nun möglich, optische Signale zu untersuchen, deren Energie weiter im nahinfraroten Spektralbereich liegen und sich daher nicht im Detektionsbereich üblicher Siliziumkameras befinden.

6.1 Stand der Forschung

Werden Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe von Ozon (O_3) oxidiert, kann man neben der Emission des X_1 -Zustands auch das Auftreten einer weiteren Emissionsbande beobachten. Diese Bande wurde von Ghosh et al. [215] beschrieben und ihr Auftreten damit erklärt, dass Röhrendefekte in Form von Ozoniden, Epoxiden und Etherverbindungen entstanden. Generell kann bei der Kombination eines Exzitons mit einer positiven oder negativen Ladung ein neues Quasiteilchen erzeugt werden [216]. Dieser als Trion bezeichnete Zustand konnte in Kohlenstoffnanoröhren sowohl in positiv geladener als auch in negativ geladener Form beobachtet werden [204, 205, 217, 218].

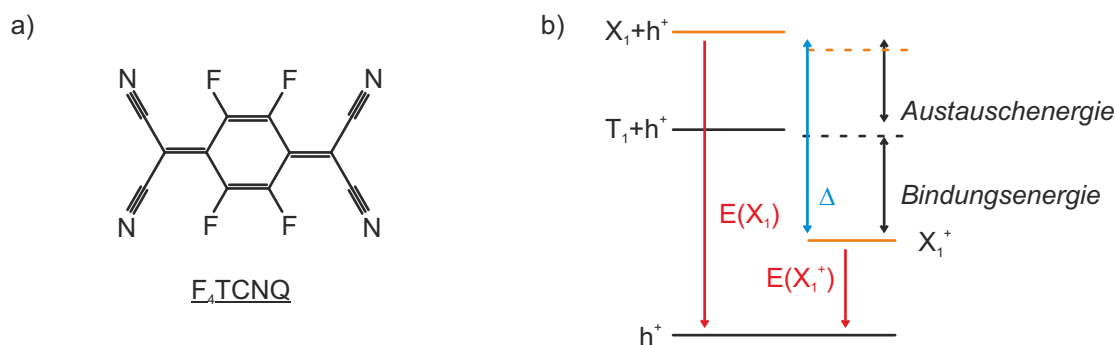


Abbildung 6.1: a) Strukturformel des Dotierungsmittels 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (F_4TCNQ). b) Schematisches Energiediagramm der exzitonen Singulett- (X_1) und Triplettzustände (T_1). Weiterhin sind der Zustand des positiv geladenen Trions (X_1^+) und eines freien Lochs (h^+) markiert. Die Energiedifferenz Δ der optisch aktiven Zustände (orange) setzt sich aus der Austauschenergie zwischen Singulett- und Triplettzustand sowie der Bindungsenergie des Trions zusammen. Gezeichnet nach [204].

Während Santos et al. [205] Trionen durch hohe Anregungsleistungen erzeugten, präparierten Matsunaga et al. [204] diesen Zustand redoxchemisch, indem sie durch *p*-Dotierungsmittel wie 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (F_4TCNQ ; Strukturformel in Abbildung 6.1a) die Nanoröhren oxidierten. An diesen Röhren wurden dann Absorptions- und

Emissionsbanden beobachtet, die eine bathochrome Verschiebung zum X_1 -Zustand zeigten. Für (6,5)-SWCNTs betrug diese Verschiebung $\Delta \approx 177$ meV, während sie sich für größere Röhrendurchmesser D_t verringerte [204]:

$$\Delta = \frac{70 \text{ nm}}{D_t^2} + \frac{60 \text{ nm}}{D_t} \text{ meV} \quad (6.1)$$

Die Stabilisierung des trionischen Zustands gegenüber des Triplettexzitons konnte durch die Beziehung $\frac{60 \text{ nm}}{D_t} \text{ meV}$ beschrieben werden [204, 219, 220]. Für (6,5)-SWCNTs beträgt diese Stabilisierung ($\hat{=}$ Bindungsenergie des Trions) ≈ 79 meV. Ein Überblick über die beteiligten Zustände ergibt sich aus dem schematischen Energiediagramm in Abbildung 6.1b.

Park et al. [217] konnten p - und n -Dotierungen an Nanoröhren erzeugen, indem sie ein Potenzial anlegten. In beiden Fällen konnten durch Photolumineszenzmessungen Trionen detektiert werden. Die Verschiebung Δ war dabei für beide Arten von Trionen nahezu identisch, da diese aufgrund ähnlicher Massen von Elektron und Loch gleich stark gebunden sind [221]. Durch das Anlegen eines Potentials konnte ein Nanoröhrenfilm auch direkt Elektrolumineszenz zeigen, wobei in den zugehörigen Spektren ebenfalls ein Trionsignal detektiert wurde [218]. Temperaturabhängige Messungen der PL von dotierten Kohlenstoffnanoröhren ergaben für die Intensität der Strahlung aus dem X_1 eine $T^{-1/2}$ -Abhängigkeit, während die Intensität des Trions nahezu unverändert blieb [222]. Dieses Verhalten konnte durch das Konzept einer Lokalisierung der Trionen verstanden werden.

Transiente Absorptionsexperimente an Nanoröhren, die entweder elektrochemisch oder mit Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) dotiert wurden, zeigten einen mit steigendem Dotierungsgrad beschleunigten Zerfall des PB-Signals. Ebenso nahm die Signalstärke des PB-Signals ab und das PA-Signal verschwand komplett [223]. In weiteren Absorptionsstudien an redoxchemisch dotierten SWCNTs untersuchten Eckstein et al. [194] eine mögliche Lokalisierung der durch die Dotierung eingebrachten Ladungen detailliert. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Ladungen lokalisiert sind und dabei aufgrund von Wechselwirkungen mit adsorbierten Gegenionen einen Bereich Δ von ca. 4 nm einnehmen. Mithilfe dieser Segmentierung der Röhren konnten sowohl die dotierungsbedingte hypsochrome Verschiebung als auch die asymmetrische Verbreiterung des X_1 -Signals erklärt werden [194]. Das entsprechende Modell ist in Abbildung 6.2a dargestellt.

In weiteren Studien wurde der Bereich hoher Dotierungen genauer untersucht. Hierbei wurde die Absorption in den X_1 bzw. X_1^+ Zustand stark reduziert und es bildete sich eine ca. 1 eV breite Absorptionsbande aus, die als H-Bande bezeichnet wird. Diese Absorptionsbande konnte der Anregung in das freie Ladungsträgerkontinuum zugeordnet werden [192]. Weiterhin konnte an geringer dotierten Filmen das Trion in der transienten Absorption beobachtet werden. Das hierbei auftretende PA-Signal wurde durch ein bathochromes Verschieben der H-Bande bei einer Photoanregung erklärt [192]. Die Dotierung von SWCNTs lässt sich abhängig von der Ladungsträgerkonzentration n_{LT} beschreiben. Bis zu einer Grenze von 0.2 nm^{-1} konnte diese aus der Reduktion der Oszillatorstärke des Exzitons $\frac{\Delta f}{f}$ ermittelt werden [224]:

$$n_{LT} = -0.27 \text{ nm}^{-1} \frac{\Delta f}{f} \quad (6.2)$$

Abweichend von früheren Arbeiten [194] wurde hierbei von einer homogenen Dotierung ausgegangen. Die Reduktion der Oszillatorstärke erfolgt aufgrund der geringer besetzten Valenzbandzustände [224]. Eine Berechnung der Ladungsträgerkonzentration einer inhomogenen Dotierung liefert jedoch mit Gleichung 6.2 vergleichbare Ergebnisse.

Über eine Delokalisierung der Ladungsträger entscheidet der Dotierungsgrad, wie in Abbildung 6.2b schematisch präsentiert ist. Bei einer schwachen Dotierung mit einer Reduktion der

X_1 -Absorption um ca. 20 % (ca. 0.02 nm^{-1}) kann von einzelnen lokalisierten Ladungsträgern ausgegangen werden. Bei höheren Ladungsträgerdichten (X_1 -Absorption ca. 50 % gebleicht, $n_{\text{LT}} \approx 0.1 \text{ nm}^{-1}$) ist die Dotierung in einzelnen Bereichen delokalisiert. Steigt die Dotierung noch weiter an, wird die X_1 -Absorption vollständig gebleicht und es erfolgt eine Delokalisierung der Dotierung über die ganze Röhre [225].

Zeitabhängige Messungen an dotierten Kohlenstoffnanoröhren zeigten einen schnellen Zerfall des trionischen Zustands. Bei direkter optischer Anregung besaß dieser eine Zerfallszeit in einer Größenordnung von 0.5 - 1.5 ps [226–228]. Wurde nicht resonant mit dem trionischen Zustand angeregt, wurde dieser von den exzitonischen Zuständen aus bevölkert und es erfolgte ein Anstieg der Zerfallszeit [228]. Da bei der Dotierung von Nanoröhren ein neuer Zerfallskanal entsteht, verkürzt sich die Zerfallszeit des Exzitons [227].

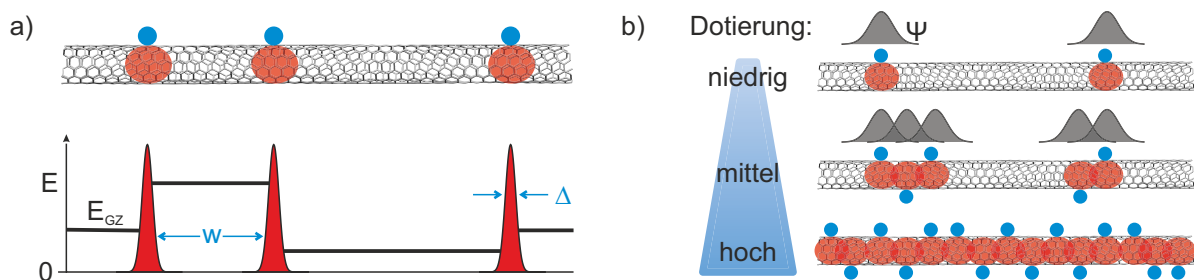


Abbildung 6.2: Modelle der Dotierung von SWCNTs. a) Die Ladungsträger (rot) und Gegenionen (blau) führen Beschränkungen einer Breite Δ für die Exzitonendiffusion ein. Die Grundzustandsenergie E_{GZ} des Exzitons hängt dabei von dem Ladungsträgerabstand w ab. Das Modell erklärt das Bleichen der X_1 -Absorption sowie deren Blauverschiebung und zunehmende Asymmetrie. Gezeichnet nach [194]. b) Mit zunehmendem Dotierungsgrad ist die Wellenfunktion der Ladungsträger Ψ nicht mehr lokalisiert, sondern über Bereiche oder die komplette Röhre delokalisiert. Gezeichnet nach [225].

Im Folgenden soll der Einfluss der Dotierung auf die transienten Spektren dotierter Kohlenstoffnanoröhren genauer erforscht werden. Es erfolgt eine Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften der Signalbeiträge im NIR, indem ihre Zerfallszeiten und spektrale Signaturen in Abhängigkeit des Dotierungsgrade umfassend untersucht werden. Darauf aufbauend wird ein tiefgreifenderes Verständnis des dynamischen Verhaltens von Trionen entwickelt.

6.2 Absorptionsstudien an *p*-dotierten SWCNTs in Dünnschichten

Die in Abschnitt 3.2.3 beschriebene Dotierung führt zu einer deutlichen Veränderung der optischen Eigenschaften von Dünnschichten, die aus Kohlenstoffnanoröhren bestehen. Diese Änderungen werden hier anhand linearer und transienter Absorptionsmessungen grundlegend untersucht. Die Messungen werden dabei am gleichen Film durchgeführt, der zunehmend mit Gold(III)-chlorid (AuCl_3) *p*-dotiert wurde. Auf diese Weise können die linearen und transienten Absorptionsmessungen gut miteinander verglichen werden. Für die einzelnen Messschritte sind die eingestellten Konzentrationen der Dotierungsmittel zusammen mit den Volumina in der Küvette sowie der Gesamtmenge an Gold(III)-chlorid in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Zusätzlich ist die aus den linearen Absorptionsspektren ermittelte Ladungsträgerkonzentration n gegeben. Der Dotierungsschritt #0 entspricht jeweils der Messung am undotierten Film. Anschließend wird in zehn Schritten die Konzentration des Gold(III)-chlorid auf bis zu $1820 \mu\text{g mL}^{-1}$ erhöht.

Tabelle 6.1: Konzentration $[C]$, Füllvolumen V und Masse m des Dotierungsmittels für die jeweiligen Dotierungsschritte #0 bis #10. Zusätzlich sind die mit Hilfe von Gleichung 6.2 berechneten Ladungsträgerkonzentrationen gegeben. Die Berechnung der mit * gekennzeichneten Ladungsträgerkonzentration liefert Werte, die außerhalb des gültigen Wertebereichs bis 0.2 nm^{-1} liegen.

| # | Konzentration $[C] / \mu\text{g mL}^{-1}$ | Volumen $V / \mu\text{L}$ | Dotierungsmittelmasse $m / \mu\text{g}$ | Ladungsträgerkonzentration n / nm^{-1} |
|----|--|------------------------------|--|--|
| 0 | 0 | 2000 | - | 0 |
| 1 | 1.00 | 2020 | 2.02 | 0.0200 |
| 2 | 3.48 | 2072 | 5.18 | 0.0816 |
| 3 | 8.30 | 2182 | 10.9 | 0.173 |
| 4 | 18.2 | 2204 | 22.0 | * |
| 5 | 42.8 | 2261 | 56.5 | * |
| 6 | 90.6 | 2379 | 119 | * |
| 7 | 190 | 2403 | 240 | * |
| 8 | 435 | 2464 | 616 | * |
| 9 | 913 | 2594 | 1300 | * |
| 10 | 1820 | 2882 | 2880 | * |

6.2.1 Lineare Absorption von p-dotierten SWCNTs

Die linearen Absorptionsspektren des Nanorohrdünnschichtfilms sind bei einer steigenden p-Dotierung mit Gold(III)chlorid in Abbildung 6.3 zu sehen. Eingezeichnet sind die jeweiligen Dotierungsschritte #. Die Daten sind normiert und beziehen sich auf die X_1 -Absorption des undotierten Films (#0). Um das starke Absinken der optischen Dichte zu kompensieren, wurde der Film im Vergleich zu anderen optischen Messungen an Nanorohrproben mit großer Filmdicke hergestellt. So betrug dessen optische Dichte im undotierten Fall 3.52 im Maximum der X_1 -Absorption. An der gleichen spektralen Position (1.24 eV) betrug im maximal dotierten Film #10 die optische Dichte noch 72.1 mOD.

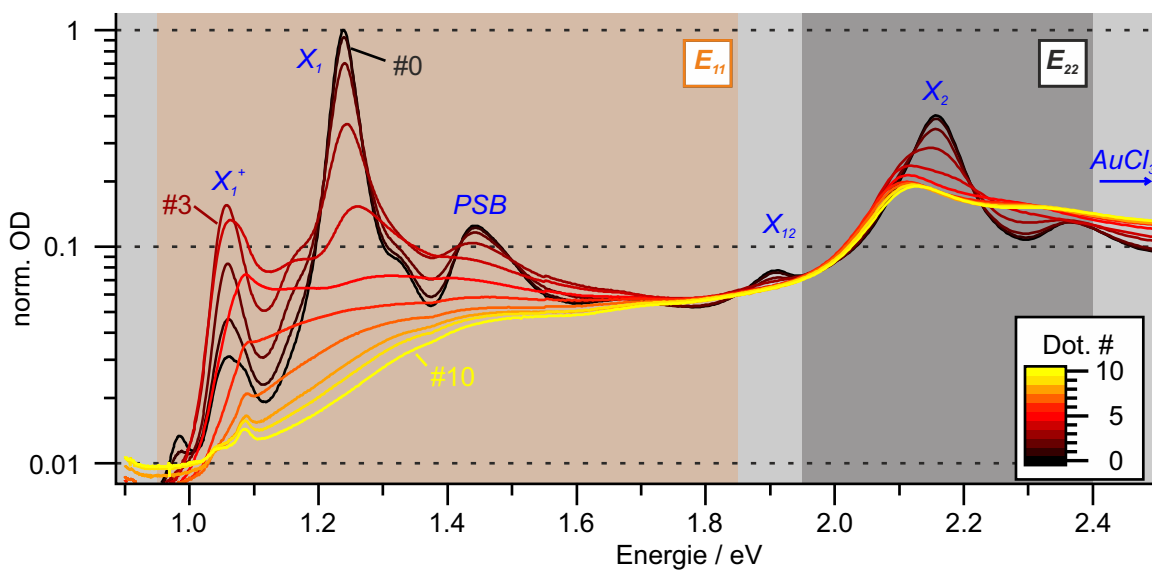


Abbildung 6.3: Absorption eines Kohlenstoffnanorohr-Dünnschichtfilms bei steigender p-Dotierung mit Gold(III)-chlorid. Eingezeichnet sind die im Text diskutierten Absorptionsbanden (blau). Weiterhin ist der Auswertebereich für die einzelnen Subbänder entsprechend farbig hinterlegt.

Mit einer steigenden Dotierung sind verschiedene Veränderungen des Spektrums zu erkennen. Diese betreffen:

- 1.06 eV: Trion X_1^+
- 1.24 eV: Exziton 1. Subband X_1
- 1.44 eV: Phononenseitenbande PSB
- 1.91 eV: kreuzpolarisiertes Exziton X_{12}
- 2.16 eV: Exziton 2. Subband X_2
- >2.40 eV: Gold(III)-chlorid $AuCl_3$

Die Signalbeiträge bei 1.44 eV sowie 1.91 eV können einer Phononenseitenbande [64, 93] bzw. der Absorption eines kreuzpolarisierten Exzitons [50] zugeordnet werden. Mit steigender *p*-Dotierung verschwinden beide Signalbeiträge. Während das Signal des kreuzpolarisierten Exzitons kontinuierlich abfällt, ist für die Absorption der Phononenseitenbande zusätzlich ein Anstieg des Hintergrunds bis zu einer Dotierung von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ (#4) zu beobachten. Das Signal verschwindet im Hintergrund und die Absorption im Bereich von 1.4-1.5 eV wird schwächer. Im Spektralbereich über 2.40 eV steigt die Absorption stetig an. Da in diesem Bereich das Dotierungsmittel absorbiert, gibt hier der gemessene Absorptionswert die steigende Dotierungsmittelkonzentration wieder. Die Spektren wurden zwar um einen Absorptionshintergrund bei der entsprechenden Konzentration korrigiert, jedoch kann ein Signal bei der Anlagerung von Gold(III)-chlorid an den Nanorohrfilm verbleiben.

Der Übergang des zweiten Subbandexzitons befindet sich im undotierten Fall bei 2.16 eV. Bis zu einer Dotierungsmittelkonzentration von $90.6 \mu\text{g mL}^{-1}$ (#6) zeigt er eine bathochrome Verschiebung bis hin zu 2.11 eV. Danach verschiebt er zu höheren Energien und befindet sich bei der maximalen Dotierung bei 2.13 eV. Eine Erklärung für die Verschiebung in Richtung niedrigerer Energien zu Beginn der Dotierung kann die Beteiligung weiterer Absorptionsbanden sein [192, 194]. Im Verlauf der Dotierung sinkt die optische Dichte am Maximum auf ca. 50 % der Signalstärke im undotierten Fall ab. Jedoch ist hierbei zu beachten, dass zusätzlich zur Absorption in den X_2 auch ein breiter Hintergrund vorhanden ist.

Im Gegensatz zum zweiten Subbandexziton verschiebt sich die X_1 -Bande mit steigender Dotierung hypsochrom. Während das Maximum der Absorption im undotierten Film bei 1.24 eV detektiert wird, verlagert sich dieses auf 1.31 eV bei einer Gold(III)-chloridkonzentration von $42.8 \mu\text{g mL}^{-1}$. Für höhere Konzentration ist keine einzelne Absorptionsbande erkennbar. Die Absorption im Maximum ist jedoch bereits bei diesem Dotierungsschritt (#5) um mehr als 90 % reduziert. Betrachtet man lediglich die Absorption bei 1.24 eV so sinkt diese bis zum Dotierungsschritt #5 auf 7 % und fällt bei maximaler Dotierung (#10) auf 2 % ab. Zusätzlich wird das Signal mit steigender Dotierung zunehmend asymmetrisch. Hierbei ist die hypsochrome Signalfanke stärker ausgeprägt als die energiearme Flanke. Die Effekte des hypsochromen Verschiebens, der Signalabnahme sowie die asymmetrische Form lassen sich durch das in Abbildung 6.2 gezeigte Modell der Nanorohrsegmentierung erklären [194]. Hierbei kommt kann die Blauverschiebung dadurch erklärt werden, dass sich das Exziton nach der Einbringung von Barrieren (Ladungsträger) in einem geringeren Bereich aufhalten kann. Analog zum Teilchen im Kasten steigt mit einer Reduzierung der Kastenlänge die Energie E_{GZ} des Grundzustands.

$$E_{GZ} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2Mw^2} \quad (6.3)$$

Hierbei ist die Energie abhängig von der Kastenlänge w und der effektiven Exzitonenmasse M . Die Asymmetrie der Banden ist auf die Verteilung der Ladungsträger zurückzuführen. Die X_1 -Signalstärke sinkt aufgrund der räumlichen Ausdehnung der Defekten und dem damit verbunden Blockieren der Röhre. Gemäß Gleichung 6.2 lässt sich aus der Reduktion der Absorption des Exzitons die Konzentration an Ladungsträgern n bestimmen. In Tabelle 6.1 sind die resultierenden Ladungsträgerkonzentrationen zu sehen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass diese ab Dotierungsschritt #4 eine Konzentration aufweisen, die höher ist als der Gültigkeitsbereich von Tabelle 6.1.

Betrachtet man die Absorption des Trions, so ist bereits für die undotierte Probe ein schwaches Signal bei 1.06 eV zu erkennen. Ein Grund hierfür kann eine intrinsische p -Dotierung durch das Redoxpaar Sauerstoff/Wasser sein [229]. Mit steigender Dotierung steigt auch die Absorption an, bis diese bei $8.30 \mu\text{g mL}^{-1}$ ihr Maximum erreicht. Im Vergleich zur Absorption des exzitonen Übergangs im undotierten Fall ist sie jedoch gering. Im Maximum erreicht die optische Dichte lediglich 16 % der maximalen X_1 -Absorption. Aufgrund des Ausbleichens des X_1 -Signals sind die Absorption von Exziton und Trion für eine Goldchloridkonzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ nahezu identisch. Ab dieser Dotierungsmittelkonzentration sinkt jedoch auch die Absorption des trionischen Zustands wieder. Eine Erklärung für den, dem Signalanstieg folgenden Bleichen der Absorptionsbande bietet das in Abbildung 6.2b gezeichnete Modell der Delokalisierung von Ladungsträgern [225]. Während die Ladungsträger bei niedrigen Dotierungsgraden lokalisierte Zustände ausbilden, ist für höhere Dotierungsmittelkonzentrationen eine Delokalisierung der Zustände zu erwarten. Somit bilden sich nur bei den niedrigeren Dotierungsgraden lokalisierte trionische Zustände, die zu einem Absorptionssignal bei 1.06 eV beitragen. Je stärker die Dotierung wird, desto mehr Zustände werden delokalisiert und tragen nicht mehr zu der Absorptionsbande bei.

In Abbildung 6.4a wird der Verlauf der Absorption für den X_1 -, X_2 - und X_1^+ -Zustand miteinander verglichen. Alle Datensätze sind dabei auf ihren Maximalwert normiert und geben jeweils den Verlauf der Absorption bei 1.06 eV, 1.24 eV bzw. 2.16 eV wieder. Allgemein fällt auf, dass die Absorptionsspektren sich stark ändern, wenn die Konzentration an Dotierungsmittel auf über $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ansteigt. Der gesamte Bereich des ersten Subbandes verändert sich dahingehend, dass die bisherigen Absorptionsbanden von Trion, Exziton sowie die Phononenseitenbande komplett in der breiten Absorption der H-Bande untergehen. Mit steigender Dotierung ändert sich auch diese Absorptionsbande, da sich ihre Flanke immer mehr zum energiereichen Spektralbereich hin verschiebt. Weiterhin flacht die Kante der H-Bande mit ansteigender Dotierung ab. Während der Spektralbereich des ersten Subbandes sich mit der dem Grad der Dotierung stark verändert, fällt diese Veränderung für das zweite Subband deutlich geringer aus. Hierzu wurden die Absorptionsspektren in den Bereichen 0.95-1.95 eV (E_{11}) und 1.95-2.4 eV (E_{22}) integriert und liefern so die entsprechenden Oszillatorstärken. Die auf den Wert ohne Dotierung normierten Verläufe sind in Abbildung 6.4b gezeigt. Während sich bei geringen Dotierungsmittelkonzentrationen bis $8.30 \mu\text{g mL}^{-1}$ kaum Unterschiede ergeben, fällt die Oszillatorstärke des ersten Subbandes bei höheren Konzentrationen sehr stark ab. Die Oszillatorstärke des zweiten Subbandes bleibt jedoch zu fast 90 % erhalten. Eine Erklärung hierfür liefert Eckstein [192] durch das Modell des Phasenraumfüllens. Während die Dotierung das erste Subband stark entvölkert, wird das zweite Subband kaum beeinflusst.

Der Vergleich der linearen Absorptionsdaten liefert eine gute Übereinstimmung mit einer von Eckstein [192] durchgeführten Redoxtitration mit Gold(III)-chlorid an einer SWCNT-Dispersion. In beiden Experimenten wird mit einer Dotierungsmittelkonzentration von ca. $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ die höchste Trionenabsorption erhalten und das Bleichen des ersten Subbandexzitons verläuft ähnlich.

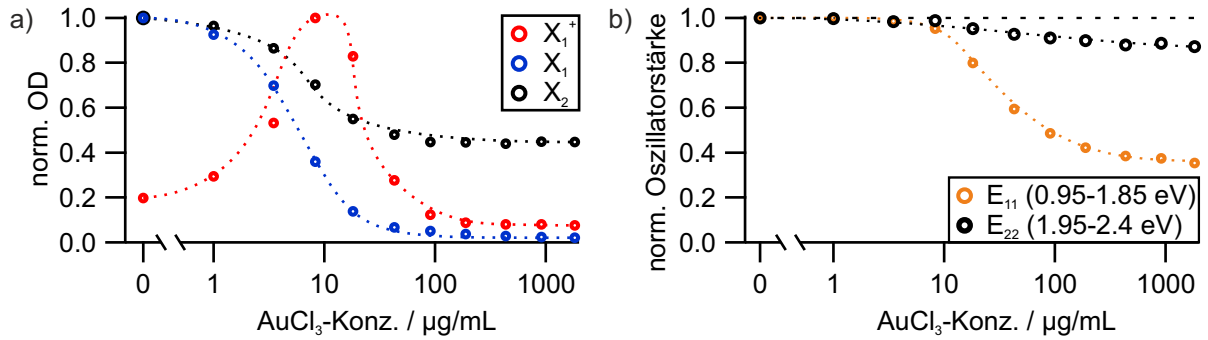


Abbildung 6.4: a) Verlauf der Absorbanz des ersten und zweiten Subbandexzitons sowie des Trions. b) Normierte Oszillatorstärke aus der Integration der Absorptionsspektren im angegebenen Bereich. Alle eingezeichneten Linien stellen optische Führungen dar.

6.2.2 Transiente Absorption von *p*-dotierten SWCNTs

In Abbildung 6.5 sind die transienten Absorptionsmessungen bei einer steigenden *p*-Dotierung des Nanorohrdünnschichtes gezeigt. Die Aufnahme der transienten Karten erfolgte jeweils mit dem in Kapitel 5 beschriebenen TA-Experiment. Mit Hilfe dieses Experiments konnten auch niederenergetischen Signalbeiträge unterhalb von 1.1 eV gemessen werden. Die Anregung der Filme erfolgte jeweils resonant in den X_2 -Zustand.

Bei allen Aufnahmen wurde der gleiche Film verwendet und es wurde mit identischen Anregungsfluenszen ($6.90 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) gemessen. Aus diesem Grund sind störende Einflüsse gering. Alle Spektren sind auf das Photobleichsignal der Messung mit einer Dotierungsmittelkonzentration von $1.00 \mu\text{g mL}^{-1}$ normiert, da hier das stärkste transiente Signal gemessen wurde. Der Faktor für die Umrechnung in absolute Werte beträgt hierbei 0.0820. Aufgrund der niedrigen Signalstärken bei höheren Dotierungsgraden sind die Signale fünffach bzw. zehnfach verstärkt.

Ein Vergleich der einzelnen Messungen zeigt, dass sich die Spektren mit einer steigenden Röhrendotierung stark verändern. Die transienten Karten undotierter Röhren und mit $1.00 \mu\text{g mL}^{-1}$ dotierter Röhren, zeigen das Photobleichsignal des Exzitons und auch das PA-Signal für die Anregung in höhere Zustände [89]. Das Intensitätsverhältnis von PA zu PB sinkt mit steigender Dotierung. Die geringere Intensität des Photoabsorptionssignals kompensiert die Signalstärke des PB-Signals schwächer, wodurch bei diesem Schritt eine höhere Gesamtintensität dieses Signal ermöglicht wird. Ab Dotierungsschritt #2 tritt ein neuer Signalbeitrag bei 1.06 eV für das PB-Signal des Trions auf. Während dieser Beitrag für eine Dotierung von $8.30 \mu\text{g mL}^{-1}$ stärker ausgeprägt ist, taucht bereits hier an der bathochromen Signalfanke ein weiteres PA-Signal auf. Die Signalstärke des X_1 -PB-Signals reduziert sich stetig ab einer Dotierungsmittelkonzentration von $1.00 \mu\text{g mL}^{-1}$. Ab Dotierungsschritt #5 ist das Signal nicht mehr getrennt zu sehen. Als einziges Signal verbleibt hier das PA-Signal, das neben dem Signal des Trions neu entstanden ist. Mit dem Fortschreiten des Dotierungsgrades ist zum einen eine Verbreiterung sowie eine Blauverschiebung des Signals zu beobachten. Ebenso sinkt dessen Signalstärke ab.

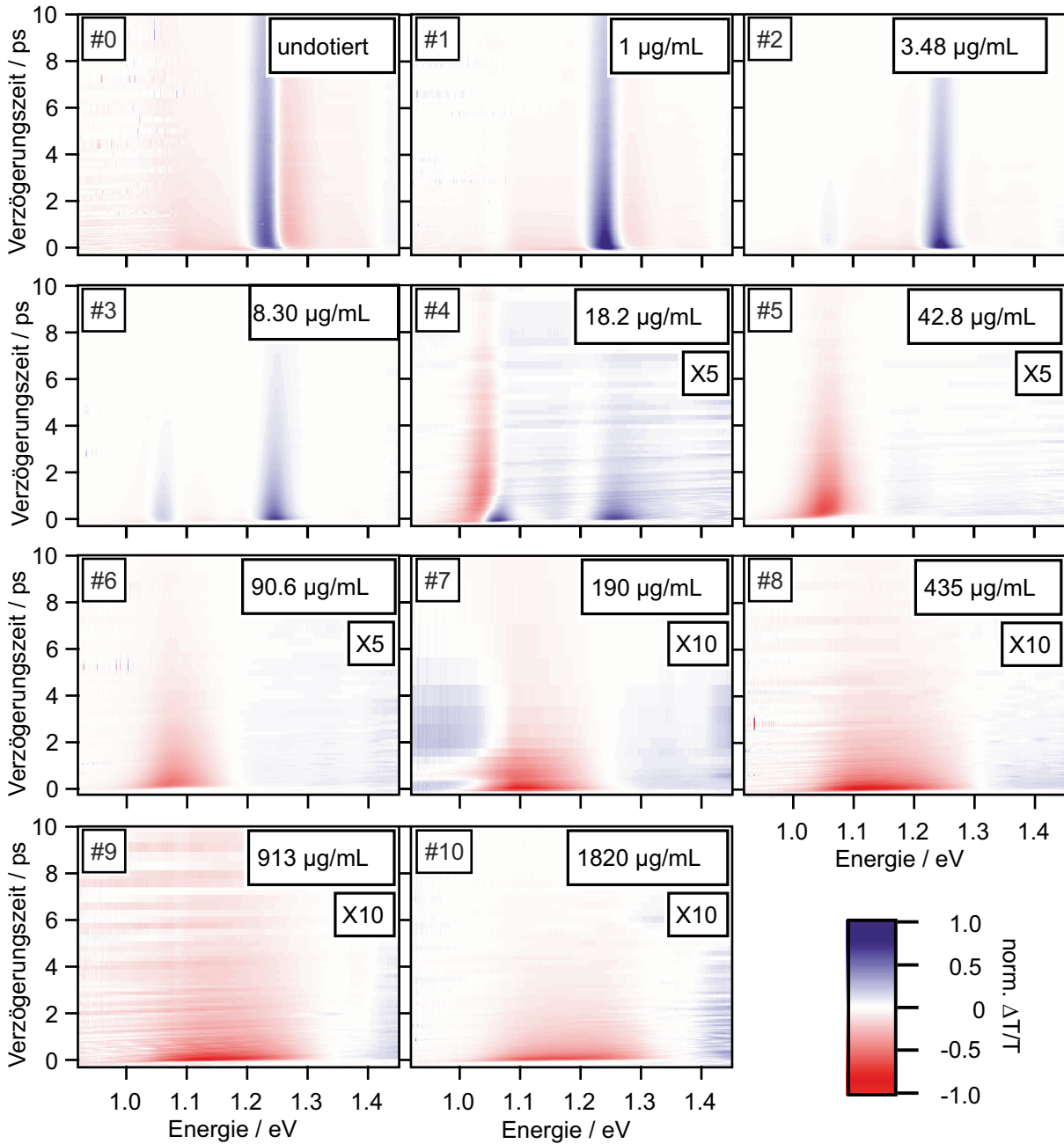


Abbildung 6.5: Transiente Absorptionsmessungen bei unterschiedlichen Konzentrationen an Dotierungsmittel. Angegeben ist jeweils der Dotierungsschritt # sowie die Konzentration des Gold(III)-chlorids. Aus Gründen der Übersicht ist jeweils lediglich der Bereich bis 10 ps dargestellt. Alle Daten sind auf das Photobleichsignal der Messung bei $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ normiert. Die Signale der transienten Karten ab Dotierungsschritt #4 sind um den angegebenen Faktor verstärkt.

Im Folgenden sollen die einzelnen Signale näher untersucht werden und die Zerfallszeiten bestimmt werden. Da die Signale nicht instantan auftreten, sondern unterschiedlicher Anstiegszeiten aufweisen, werden die gewählten Anpassungsfunktionen jeweils mit einer Gaußfunktion gefaltet. Diese Gaußfunktionen berücksichtigen Zeitaufösungen der Messungen. Eine genauere Auswertung würde ein Modell für die Bevölkerung des jeweiligen Zustands erfordern, was außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

X₁-Photobleichsignal: Für die Messungen der Dotierungsschritte bis 18.2 µg mL⁻¹ Gold(III)-chlorid sind in Abbildung 6.6a die transienten Spektren bei einer Verzögerungszeit von 260 fs gegeben. Die Spektren sind jeweils auf das X₁-Photobleichsignal normiert, das mit steigender Dotierung eine Blauverschiebung von 1.23 eV hin zu 1.26 eV durchführt. Die zugehörigen, durch das Signalmaximum gehenden Transienten sind in Abbildung 6.6b präsentiert und sind mit einer gestreckt exponentiellen Funktion (blau, Gleichung 2.8, 4.3 - 4.5) angepasst. Die erhaltenen Zerfallsdauern τ werden in Abbildung 6.6c miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass schon im ersten Dotierungsschritt eine deutliche Beschleunigung des Zerfalls erfolgt. Während die Zerfallsdauer des Photobleichsignals im undotierten Film 6.87 ps beträgt, verringert sich diese auf 2.74 ps bei einer Dotierungsmittelkonzentration von 1.00 µg mL⁻¹. Für höhere Dotierungsgrade beschleunigt sich der Zerfall weiter. Die Messung bei 18.2 µg mL⁻¹ entspricht dem letzten Dotierungsschritt, an dem ein Photobleichsignal des X₁-Zustands beobachtet werden kann. Hierbei wird mit 0.732 ps der schnellste Signalzerfall erhalten. Neben einer langen Zerfallsdauer zeigt die Transiente der undotierten Probe auch einen langsameren Signalanstieg als die Messungen nach erfolgter Dotierung. Hierbei ist die Halbwertsbreite der zur Anpassung genutzten Gaußfunktion bei der undotierten Probe mit 100 fs mehr als doppelt so breit im Vergleich zu den bei dotierten Proben ermittelten Werten (42.2 - 47.4 fs).

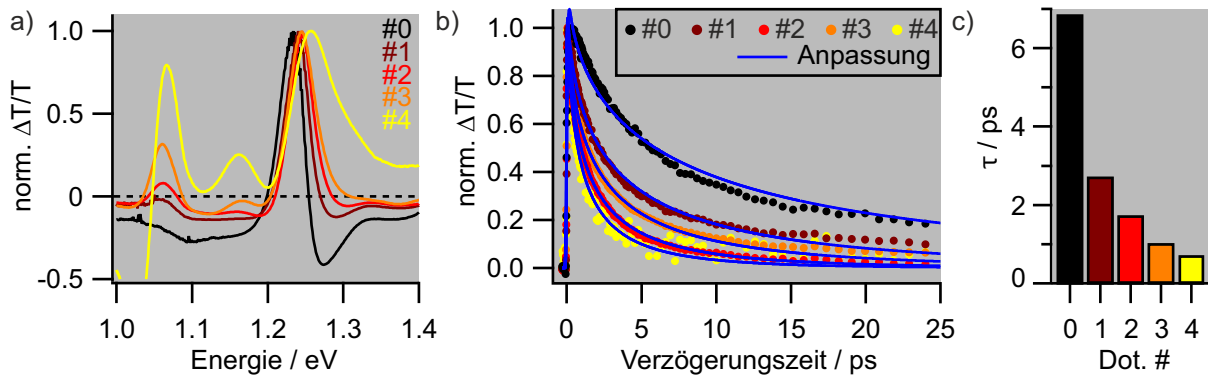


Abbildung 6.6: a) Transiente Spektren bei den Dotierungsschritten #0 bis #4 im Bereich der exzitonen und trionischen Absorptionsbanden. Die Spektren sind auf das maximale PB-Signal normiert. b) Zugehörige Transienten im Maximum des Photobleichsignals. Die Anpassungen in Blau entsprechen gestreckt-exponentiellen Funktionen. c) Die aus den Anpassungen erhaltenen Zerfallsdauern sinken mit dem Dotierungsgrad.

Der beschleunigte Signalzerfall lässt sich durch das Modell von Eckstein et al. [194] erklären. Das Einbringen von lokalisierten Ladungen, wie in Abbildung 6.2a gezeigt, führt zu einer Segmentierung der Röhren. Hierdurch sinkt die Weglänge, die ein Exziton vor seiner Löschung zurücklegen kann, und es zerfällt schneller. Durch den Zusammenhang $l_d = \sqrt{2D\tau}$ kann mit dem Diffusionskoeffizient $D = 10.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ die Diffusionslänge l_d bestimmt werden [95]. Die erhaltenen Diffusionslängen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Aus dem PB-Signal bestimmte Diffusionslängen.

*Ladungsträgerkonzentration zu hoch für Berechnung nach Gleichung 6.2.

| # | Konzentration [C] / µg mL ⁻¹ | Diffusionslänge l_d / nm | Ladungsträgerkonzentration ⁻¹ n^{-1} / nm |
|---|--|-------------------------------|---|
| 0 | 0 | 121 | - |
| 1 | 1.00 | 76.6 | 50.0 |
| 2 | 3.48 | 61.13 | 12.3 |
| 3 | 8.30 | 47.19 | 5.78 |
| 4 | 18.2 | 39.6 | < 5.00* |

Im Bereich des beobachtbaren Photobleichsignals sinkt die ermittelte Diffusionslänge auf ein Drittel des Wertes bei undotierten Röhren ab und erklärt so den kürzeren Zerfall. Bei der Annahme einer Gleichverteilung der Defekte würden diese einen Abstand von n^{-1} aufweisen. Mit den Werten der Ladungsträgerkonzentrationen n aus Tabelle 6.1 ergeben sich die in Tabelle 6.2 gezeigten Werte. Diese Abstände sind jedoch geringer als die Diffusionslängen. Daher ist von einer abweichenden Konzentration oder Verteilung an Ladungsträgern auszugehen. Bei einer zufälligen Ladungsträgerverteilung kann eine Poissonverteilung angenommen werden [194, 230].

X_1^+ -Photobleichsignal: Neben dem Photobleichsignal des X_1 -Zustands ist in den transienten Spektren in Abbildung 6.6a auch ein weiteres Photobleichsignal zu erkennen. So ist bei den Dotierungsschritten #2 bis #4 bei ca. 1.06 eV das PB-Signal des Trions zu sehen. Die zugehörigen Transienten sind in Abbildung 6.7a gegeben. Diese lassen sich mit der in Gleichung 6.4 gegebenen Faltung aus einer Gaußfunktion und einer Exponentialfunktion beschreiben. Die in blau eingezeichneten Anpassungen wurden an die Transienten bis zu einer Verzögerungszeit von $\Delta t = 10$ ps angelegt. Die Verwendung einer monoexponentiellen Anpassung für die Signalbeschreibung des Trions steht im Einklang mit der Literatur [226–228, 231].

$$\frac{\Delta T}{T} = \left[\frac{2}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta t}{\sigma}\right)^2} \right] * \left[A \cdot e^{-\frac{\Delta t - t_0}{\tau}} \right] \quad (6.4)$$

Die Abbildungen 6.7b,c geben die ermittelte Zerfallsdauer des Signals sowie die Halbwertsbreite $FWHM$ der Gaußfunktion wieder. Diese lässt sich durch den Zusammenhang $FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} \sigma$ aus der Standardabweichung σ der Gaußfunktion bestimmen. Die Parameter t_0 und A dienen lediglich einer Verschiebung bzw. einer Skalierung der Funktion.

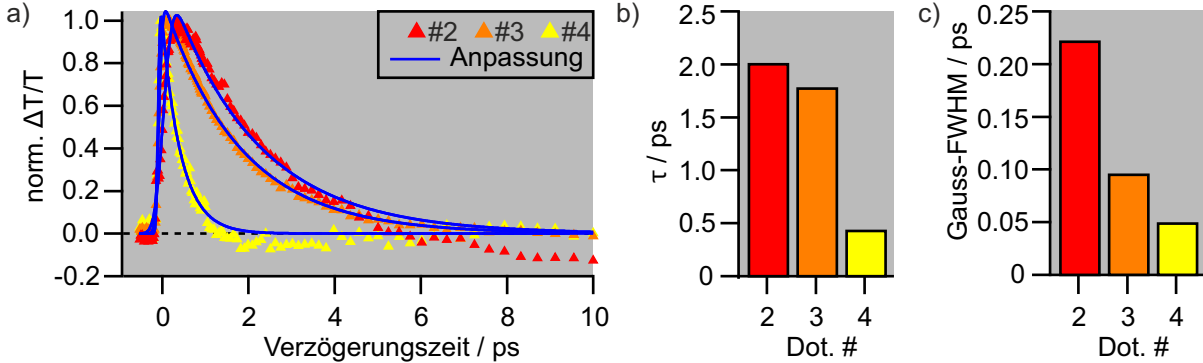


Abbildung 6.7: a) Transienten des dem Trion zugehörigen PB-Signals bei Dotierungsstufe #2 bis #4. Die Anpassung erfolgte durch die Faltung einer Gauß- mit einer Exponentialfunktion. b) Die aus den Anpassungen erhaltenen Zerfallsdauern sinken mit einem Anstieg des Dotierungsgrades. c) Die Halbwertsbreite der zur Anpassung genutzten Gaußfunktion sinkt mit dem Dotierungsgrad.

Wie bereits bei dem Signalzerfall des X_1 -PB, beschleunigt auch der Zerfall des Trionsignals von 2.02 ps bei Dotierungsschritt #2 auf 1.79 ps (#3) und schließlich 0.440 ps (#4). Vor allem im letzten Schritt sinkt die Zerfallsgeschwindigkeit stark ab. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das bathochrom zum trionischen PB-Signal erscheinende Photoabsorptionssignal bereits stark ausgeprägt ist und mit dem Signal überlagert. Daher ist der starke Abfall der Zerfallszeit in diesem Messschritt vor allem auf das Auftreten des neuen Signalbeitrags zurückzuführen. Weiterhin sinkt nicht nur die Abklingzeit des Signals mit steigender Dotierung, sondern auch der Signalanstieg verläuft steiler. Die gewählte Anpassung berücksichtigt dieses Verhalten durch den freien Parameter der Breite der Gaußfunktion. In Abbildung 6.7c ist ein klarer Trend zu einer geringeren Halbwertsbreite zu erkennen. Eine detailliertere Analyse des

Signalanstiegs würde jedoch zusätzliche Parameter erfordern, die eine Bevölkerung des Zustands beschreiben. Eine Erklärung des schnelleren Signalanstiegs liefert die kürzere Zerfallsdauer des Exzitons. Der trionische Zustand kann aus dem ersten Subbandexziton bevölkert werden und PL-Experimente zeigten ebenfalls einen schnelleren Signalanstieg des trionischen Signals [226]. Durch den schnelleren Zerfall des X_1 -Exzitons aufgrund eines steigenden Dotierungsgrades kann der trionische Zustand nur kurzzeitig bevölkert werden und der Signalanstieg des Trion-PB-Signals wird steiler. In Abbildung 6.8 ist hierzu die Relaxation dotierter Nanoröhren nach einer exzitonischen Anregung schematisch dargestellt. Die Abbildung vernachlässigt die Beteiligung dunkler Zustände bei der Bildung des Trions [222, 227]. Es ist jedoch zu beachten, dass das Trion, wie in der linearen Absorption ersichtlich ist, auch direkt resonant angeregt werden kann. Die Bildung ist nicht nur durch Zerfallsprozesse aus dem X_1 -Exziton möglich und zeigt bei resonanter Anregung einen schnelleren Signalzerfall [228].

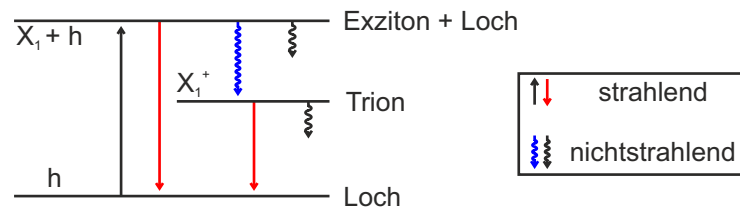


Abbildung 6.8: Relaxationsprozesse von einer *p*-dotierten Kohlenstoffnanoröhre nach exzitonischer Anregung. Neben einem strahlenden Zerfall können die Zustände des Trions und Exzitons auch nichtstrahlend deaktiviert werden. Gezeichnet nach [226].

Photoabsorptionssignal: Nach dem vierten Dotierungsschritt ändert sich das transiente Absorptionsspektrum der SWCNTs deutlich. Während für eine Dotierungsmittelkonzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ sowohl ein Photobleichsignal des Trions als auch des Exzitons gemessen werden kann, verschwinden diese Signalbeiträge bei der Verwendung von höheren Gold(III)-chloridkonzentrationen. Die transienten Spektren bestehen aus einem PA-Signal, das sich mit fortschreitender Dotierung spektral verbreitert und zu höheren Energien hin verschoben wird. Auf das maximale Photoabsorptionssignal normierte transienten Absorptionsspektren sind in Abbildung 6.9a für die Dotierungsschritte #4 bis #10 präsentiert. Die Verschiebung des Signals zeigt sich anhand der Position des Maximums, wie in Abbildung 6.9b zu sehen ist. Während sich das PA-Signal beim Dotierungsschritt #4 noch bei 1.03 eV befindet, ist es beim Schritt #10 um 170 meV hypsochrom verschoben. Auch die in Abbildung 6.9c dargestellte Halbwertsbreite *FWHM* des Signals verändert sich entsprechend. Ausgehend von 44.8 meV (#4) steigt diese im zehnten Dotierungsschritt auf 229 meV an. Beim Dotierungsschritt #4 ist sowohl für die Signalposition als auch für die Halbwertsbreite das Signal des Trions zu berücksichtigen, dass noch im entsprechenden transienten Spektrum vorhanden ist. Die Überlagerung dieses PB-Signals mit dem PA-Signal führt zu einer geringeren Halbwertsbreite sowie einer rotverschobenen Position des Maximums. Die Position der maximalen Signalstärke und die Halbwertsbreite wurden direkt aus den Daten ermittelt. In Abbildung 6.9a ist dies für den Dotierungsschritt #4 exemplarisch eingezeichnet. Der hellblaue Pfeil entspricht der spektralen Position des Signals, während die dunkelblauen Pfeile die *FWHM* wiedergeben.

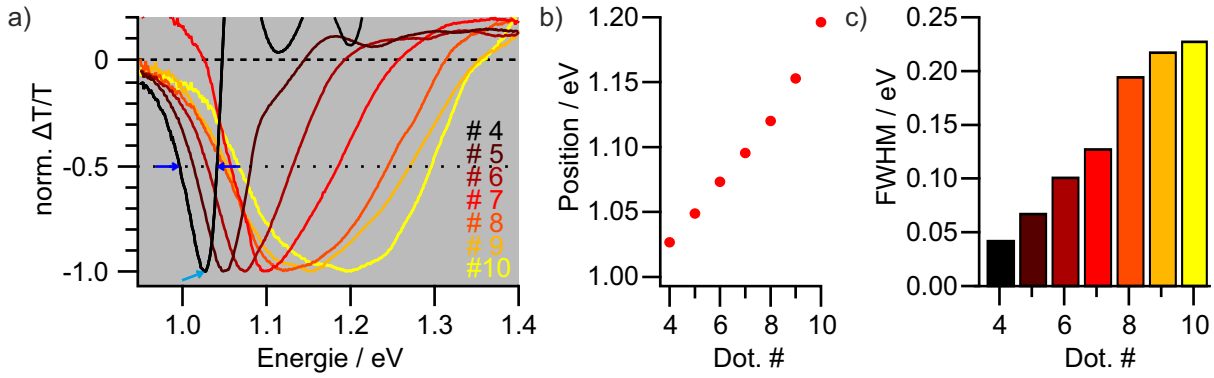


Abbildung 6.9: a) Die transienten Spektren der Messungen bei den Dotierungsschritten #4 bis #10 zeigen das Auftreten eines PA-Signals. Die Spektren sind auf dessen Maximum normiert. b) Die Position des PA-Signals. c) Die Halbwertsbreite des PA-Signals.

Da in den linearen Absorptionsspektren die H-Bande ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung mit steigender Dotierung aufweist, kann mit hoher Sicherheit angenommen werden, dass auch das Photoabsorptionssignal seinen Ursprung in dieser Bande hat. Die Verschiebung der H-Bande in der linearen Absorption erfolgt gemeinsam mit einer Verschiebung und Verbreiterung des PA-Signals in der transienten Absorption. Dieses Verhalten lässt darauf schließen, dass der Ursprung des PA-Signals aus einer Deformation der H-Bande entstammt. Eckstein [192] zeigte, dass ein Photoabsorptionssignal durch eine Rotverschiebung der Bandkante bei einer Photoanregung erhalten werden kann. Ein Grund hierfür kann eine Renormalisierung der Bandlücke bei diesem Vorgang sein. Eine weitere Erklärung ist, dass hierbei eine Sättigung der Dotierung auftritt. Wird bei Photoanregung an der Stelle eines Ladungsträgers ein Trion erzeugt, so kann hier bei einer erneuten Wechselwirkung mit Licht kein weiteres Trion gebildet werden, da der Ladungsträger nicht mehr in seiner ursprünglichen Form vorhanden ist. Folglich entsprechen hierbei auch die zu erwartenden Absorptionsspektren denen von Röhren, die weniger Ladungsträger besitzen. Dieses Modell ist in Abbildung 6.10 für eine *p*-dotierte Nanoröhre schematisch dargestellt. Die bathochrome Verschiebung der H-Bande bei einem sinkenden Dotierungsgrad ist in den linearen Absorptionsspektren in Abbildung 6.3 zu erkennen.

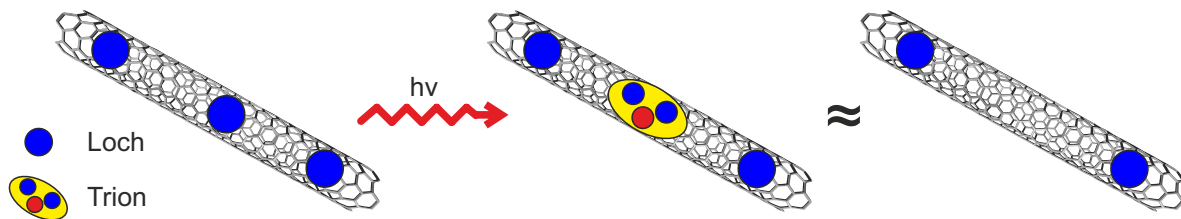


Abbildung 6.10: Die Sättigung von Ladungsträgern bildet ein Erklärungsmodell für das bei der transienten Absorption an dotierten Kohlenstoffnanoröhren auftretende Photoabsorptionssignal. Werden bei einer Absorption von Licht Trionen gebildet, stehen bei einer erneuten Wechselwirkung mit Licht die Ladungsträger nicht mehr zu Verfügung und es wird das Absorptionsspektrum einer schwächer dotierten Nanoröhre erwartet.

Das transiente Absorptionsspektrum ΔOD entspricht der Differenz des angeregten Spektrums OD_{an} und des Spektrums ohne vorherige Anregung OD_{aus} . Die näherungsweise lineare Beziehung zwischen transienter Absorption und differentieller Transmission (Gleichung 2.65) tauscht das Vorzeichen. Daher können die normierten transienten Spektren mit der negativen und normierten transienten Absorption verglichen werden. In Abbildung 6.11 wird das Entstehen des PA-Signals am Beispiel des Dotierungsschrittes #10 gezeigt. Hierzu sind im Abbildungsteil

6.11a neben dem zugehörigen linearen Absorptionsspektrum (schwarz) die Spektren der Dotierungsschritte #6 (blau) und #8 (hellblau) sowie um -30 meV (hellrot) bzw. -250 meV (rot) bathochrom verschobene Spektren von #10 im Energiebereich von 0.9 - 1.5 eV wiedergegeben. Bei der Berechnung der differentiellen Transmission gemäß $\frac{\Delta T}{T} \propto -1(OD_{\text{an}} - OD_{\text{aus}})$ entspricht das lineare Absorptionsspektrum vom Dotierungsschritt #10 stets dem OD_{aus} -Spektrum. Die verschobenen Spektren bzw. die Spektren niedrigerer Dotierungsstufen entsprechen OD_{an} . Die daraus resultierenden transienten Signale sind in Abbildung 6.11b zu sehen. Hierbei fällt auf, dass bei der Verwendung des leicht verschobenen Spektrum ($\Delta = -30$ meV, hellrot) oder der Verwendung eines Spektrums mit einer geringfügigen Reduzierung des Dotierungsgrades (#8, hellblau) ein PA-Signal erhalten wird, das bei höheren Energien liegt als das tatsächlich gemessene Signal. Um die spektrale Position des gemessenen Photoabsorptionssignals korrekt wiederzugeben, muss für das OD_{an} -Spektrum das lineare Absorptionsspektrum einer deutlich schwächer dotierten Probe (#6, blau) verwendet werden oder das Absorptionsspektrum bedeutend stärker ($\Delta = -250$ meV, rot) verschoben werden. Während beide Ansätze die Signalstärke der energiereicheren Flanke überschätzen, zeigt die Berechnung unter der Verwendung des Absorptionsspektrums aus Dotierungsschritt #6 eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Somit ist generell eine Erklärung des PA-Signals durch eine Verschiebung des Spektrums bzw. einer Sättigung der Dotierung möglich. Jedoch werden hierbei starke Änderungen des Spektrums in Form einer hohen Verschiebung oder einer starken Unterdrückung der Dotierung benötigt.

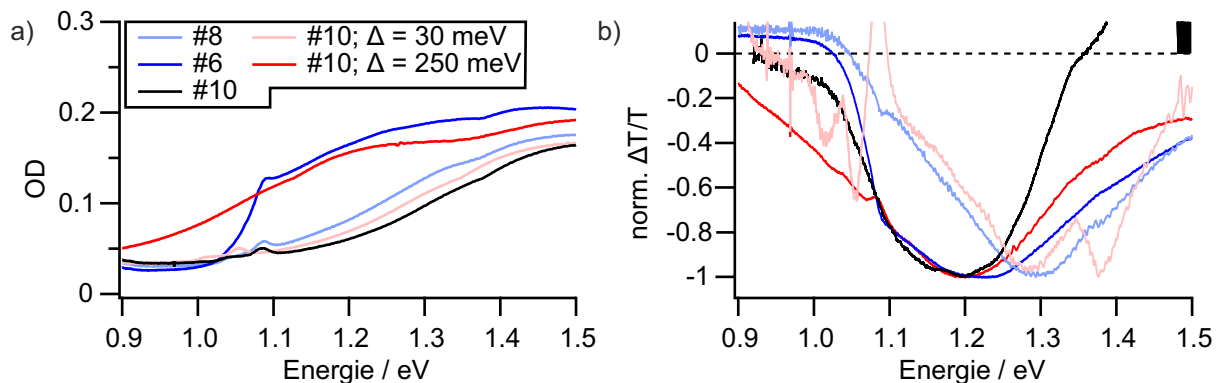


Abbildung 6.11: a) Lineare Absorptionsspektren zur Modellierung des transienten Absorptionsspektrums von SWCNT-Dünnschichten nach Dotierungsschritt #10. Bei den in blau eingezeichneten Spektren handelt es sich um die Absorptionsspektren niedrigerer Dotierungsgrade (#6, #8) und bei den roten jeweils um das Absorptionsspektrum von #10. Diese wurden um 30 meV bzw. 250 meV bathochrom verschoben. b) Gemessenes transientes Spektrum des Dotierungsschrittes #10 im Vergleich zu berechneten Spektren. Die Spektren ergeben sich aus der Differenz des schwarz eingezeichneten linearen Absorptionsspektrum (#10) zu den anderen in Abbildungsteil a) gezeigten Spektren. Alle Spektren wurden auf das PA-Signal normiert.

Für die niedrigen Dotierungsstufen kann lediglich eine Analyse durch eine spektrale Verschiebung der Absorptionsspektren erfolgen. In Abbildung 6.12 wurden hierzu die Spektren der Dotierungsstufen #5 und #6 ausgewertet. Auf die Analyse des Spektrums von Schritt #4 wurde verzichtet, da hier noch ein deutliches Photobleichsignal des Trions mit dem PA-Signal überlagert. In Abbildung 6.12a ist das gemessene transiente Spektrum von Dotierungsschritt #5 mit den aus dem zugehörigen Absorptionsspektrum berechneten Signalen verglichen. Wird das Absorptionsspektrum um 1 meV bathochrom verschoben, wird die Signalstärke gut wiedergegeben. Allerdings befindet sich die Position des PA-Signals bei zu hohen Energien. Die spektrale Position des Signals wird hingegen für eine Verschiebung um 25 meV gut wiedergegeben. Allerdings werden hier die Signalstärken um mehr als eine Größenordnung überschätzt.

Das in Blau dargestellte Signal wurde daher für eine bessere Übersicht mit einem Faktor von 0.1 multipliziert. Eine weitere Herausforderung bei der Signalanalyse ist, dass vor allem bei geringen spektralen Verschiebungen Artefakte in den berechneten Spektren auftreten. In Abbildung 6.12b ist dies anhand des schmalen asymmetrischen Signals zu erkennen und in Abbildung 6.11b äußert sich dies durch das doppelte Minimum bei dem berechneten transienten Spektrum von Dotierungsschritt #10 mit einer spektralen Verschiebung von -30 meV. Um diese Artefakte zu vermeiden, kann der Verlauf der H-Bande durch eine Sigmoidfunktion angenähert werden. In Abbildung 6.12c wurde das lineare Absorptionsspektrum von Dotierungsschritt #6 auf diese Weise im Bereich von 0.886 eV bis 1.37 eV angepasst. Der hierzu in Gleichung 6.5 gegebene funktionelle Zusammenhang ist von dem Basiswert y_0 , dem Maximalwert A , der Position des halben Anstiegs x_0 und dem Anstieg r abhängig. Für die Anpassung $y(x)$ wurden die Werte $y_0 = 0.0208$, $A = 0.162$, $x_0 = 1.09$ eV und $r = 0.0392$ eV erhalten.

$$y(x) = y_0 + \frac{A}{1 + \exp((x_0 - x)/r)} \quad (6.5)$$

Nutzt man die Sigmoidfunktion zur Errechnung des transienten Spektrums, so ergibt sich für eine spektrale Verschiebung von 4 meV die in Blau eingezeichnete Kurve in Abbildung 6.12b. Sie gibt sowohl die Position als auch die Intensität der Bande gut wieder. Das berechnete Spektrum unterschätzt jedoch die Signalbreite. Die Ursache dafür kann die verwendete Sigmoidfunktion sein, da diese die lineare Absorption nur näherungsweise wiedergibt.

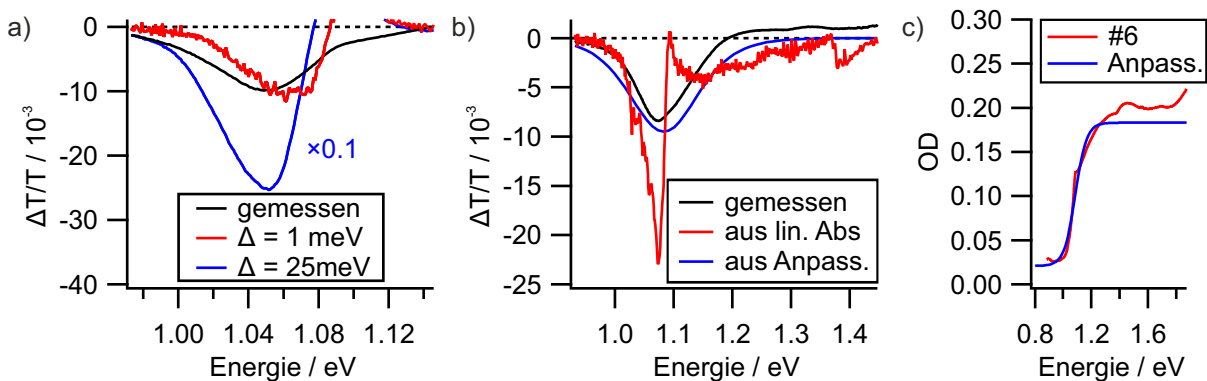


Abbildung 6.12: a) Das transiente Spektrum für Dotierungsschritt #5 wurde für spektrale Verschiebungen von 1 meV und 25 meV berechnet. Während eine geringe Verschiebung die Signalstärken gut wiedergibt, wird bei einer höheren Verschiebung die spektrale Position gut wiedergegeben. b) Bei der Berechnung des transienten Spektrums für Dotierungsschritt #6 führt die geringe spektrale Verschiebung zu Artefakten. Um die Spektren und Signalstärken besser zu beschreiben, wurde in c) das lineare Absorptionsspektrum des Dotierungsschrittes im Bereich von 0.886 eV bis 1.37 eV durch eine Sigmoidfunktion angepasst und für die Berechnung des in Blau dargestellten Spektrums in b) verwendet.

Zusammengefasst kann das PA-Signal nur unvollständig durch eine Verschiebung des Spektrums oder eine Sättigung von Ladungsträgern erklärt werden. So wird bei der Berechnung der transienten Spektren nicht die korrekte Signalstärke erhalten, die berechneten transienten Absorptionsspektren weisen Artefakte auf und bei der Beschreibung von hohen Dotierungsgraden muss die H-Bande sehr stark verschoben werden.

Neben der spektralen Analyse des Photoabsorptionssignals bei hohen Dotierungen wurden auch die dazugehörigen Dynamiken detailliert untersucht. Die den PA-Signalen der einzelnen Dotierungsstufen zugehörigen Transienten sind bis zu einer Verzögerungszeit von 5 ps in Abbildung 6.13a dargestellt. Hierbei wurden diese jeweils im Signalmaximum angelegt. Die

jeweiligen Positionen sind in Abbildung 6.9b zu sehen. Während die Transienten bei niedrigen Konzentrationen an Dotierungsmittel langsame Anstiegszeiten bis zum maximalen Signal aufweisen, steigt das PA-Signal bei hohen Konzentrationen bedeutend schneller an. Für die Anpassung erfolgt die Faltung der Anpassungsfunktion mit einer Gaußfunktion variabler Breite. Diese gibt den verzögerten Anstieg qualitativ wieder. Eine genauere Beschreibung würde jedoch ein detaillierteres Modell erfordern. Zur Beschreibung des Zerfalls wurde deshalb erneut eine gestreckt-exponentielle Funktion gewählt. Bei niedrigen Gold(III)-chloridkonzentrationen wird der Zerfall hierbei stärker abweichend beschrieben. Bei höheren Konzentrationen jedoch weicht die Anpassung bedeutend weniger von den Messdaten ab als bei der Verwendung einer Exponentialfunktion. In Abbildung 6.13b ist hierzu exemplarisch der Zerfall bei den Dotierungsschritten #5 und #10 gezeigt. Dazu wurden beide Datensätze durch eine gestreckt-exponentielle Funktion (dunkelblau) und eine Exponentialfunktion (hellblau, gestrichelt) angepasst.

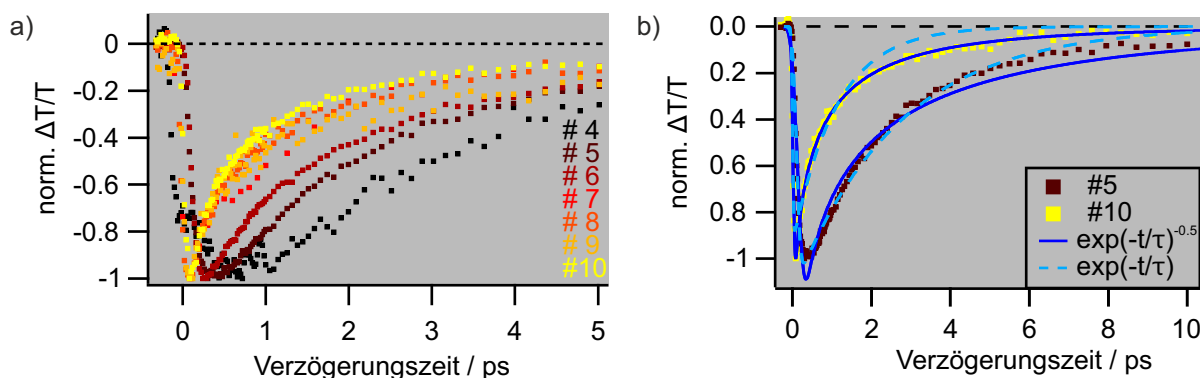


Abbildung 6.13: a) Normierte Transienten am maximalen PA-Signal bei den Dotierungsschritten #4 bis #10. b) Eine Anpassung der niedrigen Dotierungsschritte mit einer Exponentialfunktion liefert gute Ergebnisse. Für höhere Dotierungsgrade liefert eine gestreckt-exponentielle Funktion gute Anpassungen.

Die bei der Anpassung der Transienten mit einer gestreckt-exponentiellen Funktion erhaltenen Parameter sind in Abbildung 6.14 zusammengefasst. Die ermittelten Zerfallsdauern sinken dabei mit steigender Dotierung. Für eine Dotierungsmittelkonzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ beträgt die Zerfallsdauer 1.62 ps und sinkt bis zu einer Konzentration von $1820 \mu\text{g mL}^{-1}$ auf 0.520 ps ab. Zeitgleich sinkt die Halbwertsbreite der zur Anpassung verwendeten Gaußfunktion von 380 fs auf 50 fs . Wie bereits für den Signalanstieg des Trions geschehen, kann auch der beschleunigende Signalanstieg der Photoabsorption durch eine kürzer andauernde Bevölkerung aus dem ersten Subbandexziton erklärt werden. Für die Messung bei Dotierungsschritt #9 weicht die Zerfallsdauer von dem generellen Trend sinkender Zerfallszeiten ab und auch die Halbwertsbreite der Gaußfunktion ist hier geringer als die bei Schritt #10 erhaltene Breite. Eine mögliche Erklärung ist die in Abbildung 6.5 erkennbare, schlechtere Qualität des Signals.

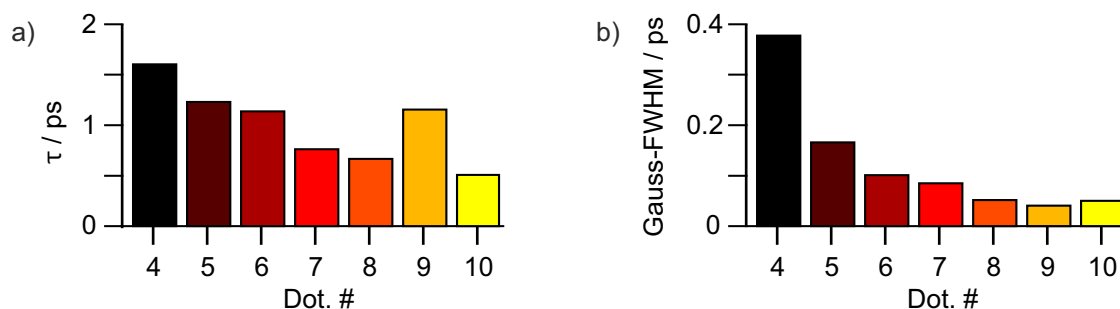


Abbildung 6.14: a) Zerfallsdauern aus einer gestreckt-exponentiellen Anpassung der PA-Transienten. b) Halbwertsbreite der zur Faltung genutzten Gaußfunktion.

6.3 Zusammenfassung

Die Messungen der linearen Absorption (LA) und der transienten Absorption erfolgten an dem gleichen SWCNT-Dünnschicht bei verschiedenen Dotierungsgraden. Daher ließen sich die Daten beider Messverfahren gut miteinander vergleichen. Eine Auswahl der linearen und transienten Absorptionsspektren ist in Abbildung 6.15 gegeben. Gewählt wurden hier die Spektren, die den größten Unterschied zueinander aufwiesen. Sowohl in der linearen als auch in der transienten Absorption bildete sich mit fortschreitender Dotierung ein Trionsignal aus. In der undotierten Messung, die in Abbildung 6.15a präsentiert ist, war dieses Signal nicht zu erkennen. Bei einer Gold(III)-chloridkonzentration von $8.30 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Abbildung 6.15b) befand sich in beiden Messungen die maximale Signalstärke des Trions. Danach sank diese wieder und bei den Messpunkten oberhalb einer Konzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ ist das trionische Signal in beiden Messungen verschwunden. Ebenso war zusätzlich kein getrenntes Signal des Exzitons mehr beobachtbar. Bei den Messungen oberhalb von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ war in der linearen Absorption die H-Bande zu erkennen, während in der transienten Absorption ein neues PA-Signal auftauchte. Mit steigender Dotierung verschob sowohl die Kante der H-Bande in der LA als auch die Position des PA-Signals in der TA zu höheren Energien. Zusätzlich war für die Spektren der TA eine Signalverbreiterung des PA-Signals auf über 200 meV zu sehen. Eine Besonderheit zeigte das Spektrum bei einer Dotierungsmittelkonzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Hier wurden zum einen die Photobleichsignale bei 1.06 eV und 1.24 eV detektiert. Zum anderen konnte das bei hohen Dotierungsgraden auftretende PA-Signal beobachtet werden.

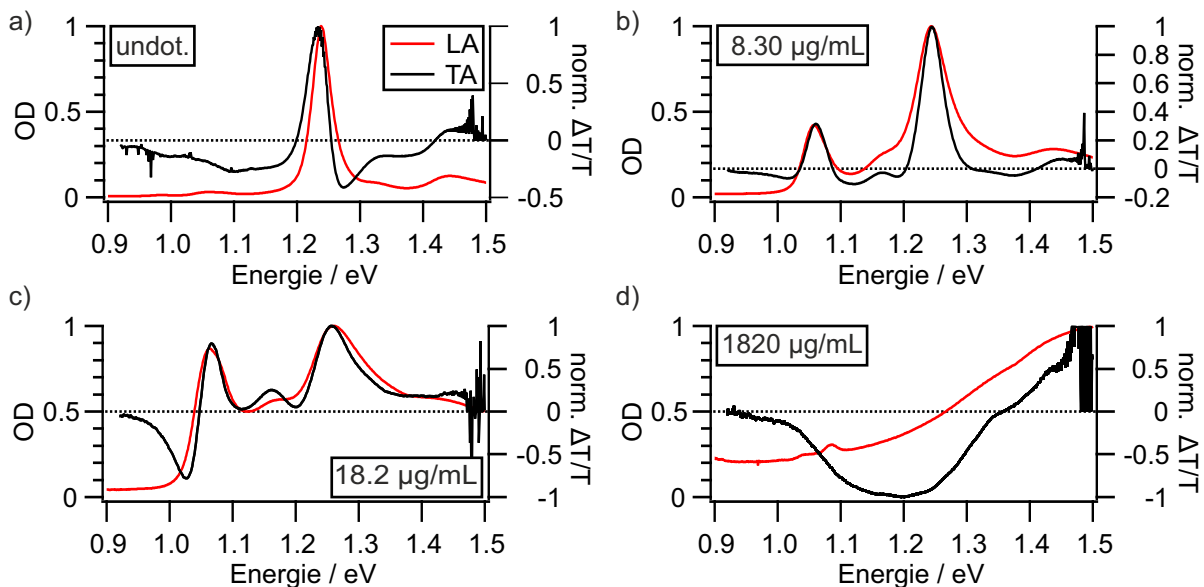


Abbildung 6.15: Lineares (rot) und transientes Absorptionsspektrum (schwarz) eines Nanorohr-dünnschicht. Gezeigt sind die Messungen im a) undotierten Fall sowie bei den Dotierungsstufen b) $8.30 \mu\text{g mL}^{-1}$, c) $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$ und d) $1820 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Neben den Spektren wurden auch die Zerfallszeiten der einzelnen Signale bestimmt. Generell war hierbei mit zunehmender Dotierung auch ein schnellerer Zerfall aller Signale beobachtbar. Mit einer steigenden Dotierung beschleunigte der Zerfall des Exziton-PB-Signals von 6.87 ps im undotierten Zustand auf 0.732 ps bei einer Gold(III)-chloridkonzentration von $18.2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Der Zerfall des Trions beschleunigte von 2.02 ps auf 0.440 ps und die Zerfallsdauer des PA-Signals verkürzte sich von 1.62 ps auf 0.520 ps. Die Zerfälle des Exziton-PB-Signals und der des PA-Signals konnten gut durch eine gestreckt-exponentielle Funktion beschrieben werden,

während für das Signal des Trions eine monoexponentielle Anpassung genutzt wurde. Für das Trion-PB sowie das Photoabsorptionssignal wurden zusätzlich schneller werdende Signalanstiege beobachtet. Mechanistisch konnte dies dadurch erklärt werden, dass die beteiligten angeregten Zustände fortlaufend aus dem exzitonischen Zustand bevölkert werden konnten. Mit steigender Dotierung sank die Zerfallsdauer des X_1 -Zustandes und somit konnten die dem PA-Signal und dem Trion zugrunde liegenden Zustände nur innerhalb einer kürzeren Zeitspanne von dem Exziton aus bevölkert werden. Weiterhin wurde eine Erklärung des PA-Signals durch eine spektrale Verschiebung der H-Bande bzw. eine Sättigung der Ladungsträger bei Photoanregung gegeben. In beiden Fällen wurde ein Photoabsorptionssignal in den Spektren erwartet. Jedoch wurden bei einer quantitativen Analyse stark abweichende Signalstärken erhalten und vor allem für die Beschreibung von hohen Dotierungsgraden waren hohe spektrale Verschiebungen ($\delta E > 200$ meV) bzw. eine starke Sättigung der Ladungsträger notwendig.

6.4 Ausblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten zeitaufgelösten Experimente erfolgten alle unter Anregung des zweiten Subbandexzitons. Durch Anregung in den trionischen Zustand bzw. den ersten exzitonischen Zustand können nähere Erkenntnisse gesammelt werden. So zeigten Studien [228] bereits, dass bei resonanter Anregung des Trions die Zerfallsdauern sinken. Weiterführende Experimente können auf die gezielte Untersuchung von Dispersionen ausgeweitet werden. Dies erfordert die Herstellung einer stabilen Nanorohrdispersion und eine Art der Dotierung, die verhindert, dass Nanoröhren aus der Dispersion ausfallen und Aggregate bilden. Messungen an diesen Dispersionen hätten den Vorteil von schmalen Linienbreiten und größeren Abständen zwischen den einzelnen Röhren. Ebenso würden Experimente mit resonanter Anregung des Trions wichtige Informationen und neue Erkenntnisse über ein Energietransport von dem trionischen in den exzitonischen Zustand liefern.

Eine weitere interessante Fragestellung wäre die Bestimmung der Trionengröße in Anlehnung an Arbeiten zur Untersuchung der Größe von Exzitonen [60, 61]. Die Größe des Exzitons von dotierten Kohlenstoffnanoröhren ist ebenfalls ein wichtiger photophysikalischer Parameter. Alle Studien könnten in Abhängigkeit von der Dotierungsstärke durchgeführt werden, um deren Einfluss auf die einzelnen Eigenschaften festzulegen. Auch wären nähere Untersuchungen des PA-Signals notwendig. Beispielsweise kann eine leistungsabhängige Messreihe Auskunft darüber geben, ob durch Photoanregung Dotierungssignale gesättigt werden und so zu Absorptionsspektren führen, die einer geringeren Dotierung entsprechen.

Weiterhin wäre es interessant, Messungen an Nanoröhren durchzuführen, bei denen die Dotierung mittels Potentialkontrolle erfolgt. In diesem Zusammenhang sollte auch eine Untersuchung weiterer Defekte wie z.B. Arylierungen und Alkylierungen [198, 199, 232] dazu beitragen, die photophysikalischen Eigenschaften dotierter und funktionalisierter Nanoröhren tiefgehend zu verstehen und entsprechende Modelle dafür zu entwickeln. Auf diese Weise würde ein wesentlicher wissenschaftlicher Beitrag geleistet werden, um eine Verwendung von Kohlenstoffnanoröhren in vielen optoelektronischen Bereichen zu ermöglichen und auf diese Weise zukunftssträchtige Technologien der Gesellschaft zur Verfügung stellen.

7 Zusammenfassung

Nanoröhren, die auf dem Element Kohlenstoff basieren, besitzen ein großes Potential für ihre Anwendung als neuartige und nachhaltige Materialien im Bereich der Optoelektronik und weiteren zukunftsweisenden Technologiefeldern. Um jedoch hierfür genutzt werden zu können, ist ein tiefgreifendes Kenntnis über ihre außergewöhnlichen photophysikalischen Eigenschaften notwendig. Kohlenstoffnanoröhren sind als eindimensionale Halbleiter sehr vielseitige Materialien. Jedoch ist der Zusammenhang zwischen ihrer Eignung als Halbleiter und der dafür notwendigen Dotierung nur sehr unzureichend verstanden.

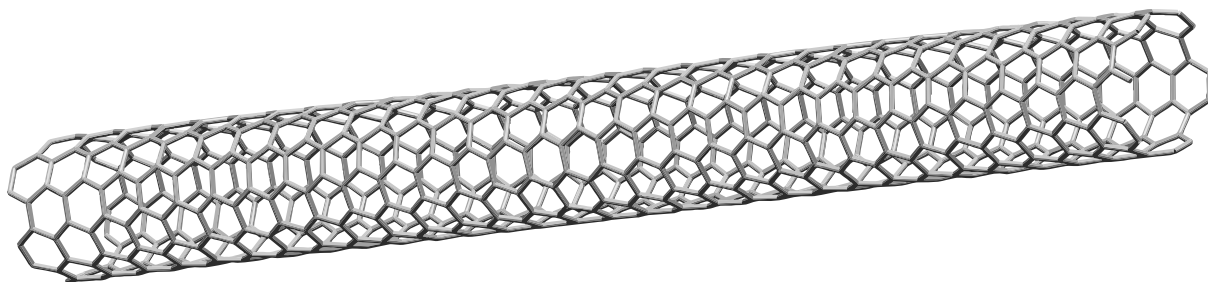
Die Ziele der vorliegenden Dissertation waren deshalb, ein grundlegendes Verständnis der photophysikalischen Energietransferprozesse in Nanoröhren zu erlangen und den Einfluss von gezielten Dotierungen auf diese Prozesse im Hinblick auf ihre Eigenschaften als eindimensionale Halbleiter detailliert zu untersuchen. Die Grundlage für die Experimente bildeten verschiedene Filme aus einwandigen (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren, die durch ein Polyfluoren-Copolymer in einer organischen Lösungsumgebung isoliert wurden. Mit Hilfe der Ultrakurzzeitspektroskopie wurden die auf einer schnellen (ps-ns) Zeitskala ablaufenden photophysikalischen Prozesse an diesen Filmen unter verschiedenen Bedingungen untersucht und analysiert.

In **Kapitel 4** wurde der generelle Energietransfer der Kohlenstoffnanoröhren in Polymermatrizen im Detail studiert. Hierbei wurden durch Simulationen theoretische dreidimensionale Verteilungen von Kohlenstoffnanoröhren erzeugt und die nach einem Energietransfer vorliegenden Polarisationsanisotropien berechnet. Verschiedene Berechnungsansätze ergaben, dass die Nanorohrdichte ρ_{SWCNT} für ein Massenüberschuss X der Matrix nahezu unabhängig von dem Röhrevolumen war und durch $\rho_{\text{SWCNT}} = X^{-1} \cdot 40\,000 \mu\text{m}^{-1}$ angenähert werden konnte. Die Simulationen lieferten von der Röhrendichte abhängige Gaußverteilungen der zwischen den Nanoröhren vorliegenden Abständen. Aus den Verteilungen konnte weiterhin der Anteil an Röhren bestimmt werden, die für einen Energietransfer zur Verfügung stehen. Weitere Simulationen von Nanorohrverteilungen lieferten die Polarisationsanisotropie in Abhängigkeit von der Anzahl an durchgeführten Energietransferschritten. Die Ergebnisse aus den Simulationen wurden zur Interpretation der Ultrakurzzeitmessungen angewandt. Hierbei wurden durch die Variation der Polymermatrix die zwischen den Nanoröhren vorliegenden Abstände verändert und damit die Art und Intensität des Energietransfers kontrolliert. In Messungen der transienten Anisotropie zeigte sich, dass ein Exziton nach seiner Erzeugung zwei depolarisierende Energietransferschritte durchführte. Die Zerfalldynamiken des Exzitons gaben auch klare Hinweise auf weitere nicht depolarisierende Energietransferprozesse, die durch parallel zueinander stehende Übergangsdipolmomente ermöglicht wurden. Eine Erklärung für dieses Verhalten lieferte die faserige Struktur der Filme, die sich in Aufnahmen durch das Elektronenmikroskop zeigte.

Das **Kapitel 5** beschäftigte sich mit dem Aufbau eines transienten Nahinfrarotspektrometers und den nötigen experimentellen Umbauten zur Messung der transienten Absorption für energiearme Signale im Spektralbereich unterhalb von 1.4 eV. Hierzu wurde die Weißlichterzeugung für die Verwendung von Calciumfluorid umgebaut. Das erzeugte Weißlicht wurde in das aufgebaute Prismenspektrometer eingekoppelt, um es weitestgehend linear auf einer Energieskala zu

dispergieren. Auf diese Weise wurden energiearme Spektralkomponenten nicht auf unverhältnismäßig viele Pixel verteilt und konnten mit ausreichender Intensität detektiert werden. Die Lichtdetektion erfolgte mittels zweier Detektorzeilen aus Indiumgalliumarsenid, die das transiente Signal durch eine direkte Referenzierung stabilisierten. Weiterhin wurde in diesem Kapitel die Justage und die programmierte Ansteuerung des Systems detailliert beschrieben. Hierbei wurde auf die Justage der Einkopplung per Freistrahler, die Kalibrierung mittels Bandpassspektren sowie auf die Aufnahme von Weißlichtspektren und transienten Karten detailliert eingegangen. An Nanorohrdispersionen durchgeführten Testmessungen zeigten, dass das transiente Nahinfrarotspektrometer mit direkter Signalreferenzierung einwandfrei funktionierte und daher den beobachtbaren Spektralbereich auf den Bereich von Energien bis unterhalb von 1 eV erweiterte. Damit ermöglichte der Aufbau einen Zugang zu der Beobachtung größerer Nanorohrchiralitäten sowie zu der Untersuchung von energiearmen, spektralen Signaturen von Nanorohrdefekten.

In **Kapitel 6** wurde das transiente Nahinfrarotspektrometer genutzt, um das zeitabhängige Verhalten von redoxchemisch *p*-dotierten Nanoröhren zu charakterisieren und quantitativ zu beschreiben. Hierzu wurden die spektralen Eigenschaften von SWCNT-Dünnschichten als Funktion eines steigenden Dotierungsgrades durch die Messungen der transienten und linearen Absorption studiert. In der linearen Absorption im Bereich von 0.9-2.5 eV vereinfachte sich das Spektrum mit ansteigender Dotierung stark und verlor vor allem im Bereich des ersten Subbandes deutlich an Oszillatorstärke. Bei starker Dotierung verschwanden die Signalbeiträge von X_1 und der Phononenseitenbande. Weiterhin bleichte auch die bei mittleren Dotierungsgraden auftauchende Trionenabsorption aus und ging in die breite Absorptionsbande der H-Bande über. Das Erscheinen und Verschwinden der trionischen sowie exzitonischen Absorption war ebenfalls in der transienten Absorption durch zeitgleich auftretende/verschwindende Photobleichsignale zu erkennen. Sowohl der Zerfall des exzitonischen PB-Signals wie auch des Trions beschleunigte sich mit einer steigenden Dotierung. Die Zerfallszeit des Exzitons im undotierten Film betrug 6.87 ps und verkürzte sich auf 0.732 ps bei höheren Dotierungsgraden. Die Zerfallszeit des Photobleichens des Trions reduzierte sich von 2.02 ps auf 0.440 ps. Auffallend war hierbei, dass das Trion im Vergleich zu dem Exziton exponentiell zerfiel und damit auf eine Lokalisierung dieses Zustandes hinweist. Bei höheren Dotierungsmittelkonzentrationen tauchte in der transienten Absorption ein neuer Signalbeitrag auf. Die Existenz dieses Signals konnte auf die H-Bande zurückgeführt werden und könnte auf einer Verschiebung des linearen Absorptionsspektrums aufgrund einer Renormalisierung der Bandlücke oder der Sättigung von Ladungsträgern beruhen. Das Signal zeigte eine klare Abhängigkeit vom Dotierungsgrad des Nanorohrfilmes. So wies es eine hypsochrome Verschiebung auf, wurde spektral breiter und seine Zerfallsdauer reduzierte sich von 1.62 ps auf 0.520 ps mit steigendem Dotierungsgrad.



8 Summary

Carbon based nanotubes possess a tremendous potential as novel and sustainable materials in application areas such as optoelectronics and other prospective technologies. However to fully exploit it, an in-depth understanding of their unique photophysical features is essential. Carbon nanotubes are one-dimensional semiconductors and are therefore very versatile materials. However, the relationship between their suitability as semiconductors and the required doping for this purpose, is only scarcely understood.

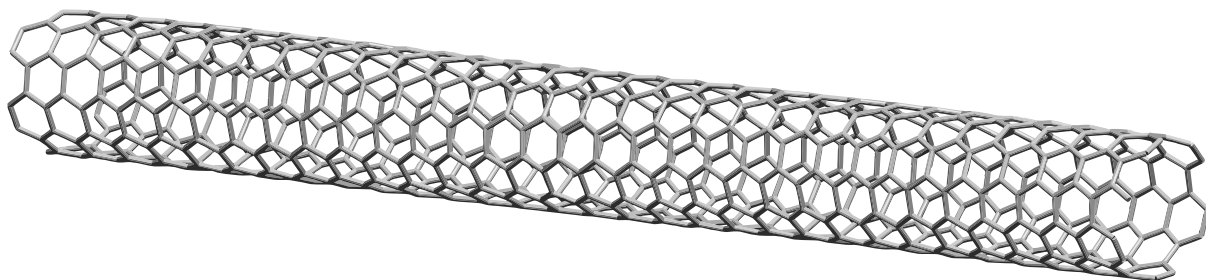
The main aim of this thesis was to provide a fundamental understanding of photophysical events such as energy transfer processes in those nanotubes and to elucidate the impact of controlled doping on those events with respect to their one-dimensional semiconductor properties. The experiments performed were based on films made from single-walled (6,5)-carbon nanotubes isolated by a polyfluorene copolymer in organic solvent. By applying ultrafast laser spectroscopy one was able to monitor and analyse photophysical events occurring on a short (ps-ns) time scale in these films under varying conditions.

Chapter 4 presented an detailed investigation of the general energy transfer occurring in carbon nanotubes embedded into polymeric matrices. For this purpose, simulations were carried out to generate theoretical, three-dimensional distributions of the nanotubes to calculate the corresponding polarization anisotropy upon energy transfer. Varying computational approaches clearly showed that the nanotube density ρ_{SWCNT} for a mass excess X of the matrix was nearly completely independent of the tube volume: The relationship could be approximated with $\rho_{\text{SWCNT}} = X^{-1} \cdot 40\,000 \mu\text{m}^{-1}$. The simulations provided Gaussian distributions of the intertube distances, which were shown to be dependent on the density of the nanotubes in the films. The distributions even provided the fraction of tubes available for energy transfer to occur. Further simulations of nanotube distributions were carried out to establish the relationship between the polarization anisotropy and the number of energy transfer steps taken. These results were then used for a detailed analysis of the measured ultrafast photo-events in those nanotubes. In the corresponding experiments the polymer matrix was varied to alter the intertube distances between the embedded nanotubes in a controlled manner and as a result also control the intensity of the possible energy transfer. The observed transient anisotropy clearly indicated that an exciton was carrying out two depolarizing steps of energy transfer upon its generation. The exciton decay dynamics indicated the presence of addition non-depolarizing energy transfer processes due to the presence of parallel dipole moments in those events. This behavior was caused by the fibrous nature of the films, as clearly seen by electron microscopy.

Chapter 5 presented the experimental setup of the transient near-infrared spectrometer, built and used for this PhD, including the necessary experimental modifications to measure transient absorption for low-energy signals in the spectral range below 1.4 eV. For this purpose a calcium fluoride based white light had to be generated. The generated white light was then coupled into a specifically constructed prism spectrometer to disperse the light on a mostly linear energy scale. By using this principle, low-energy spectral components were not distributed over a disproportionate number of pixels and could therefore be detected with sufficient intensity.

The corresponding detection of light was achieved using two lines of indium gallium arsenide detectors. This setup stabilized the transient signal through direct referencing. Furthermore, this chapter also described in detail the required experimental adjustment and control program, which was written for this purpose. In addition, the adjustment of the coupling of the light into the system via free beam, the calibration via bandpass spectra and the acquisition of white light spectra and transient maps were discussed in-detail. Test measurements carried out on dispersions of nanotubes, confirmed the design and flawless functioning of the transient near-infrared spectrometer with direct signal referencing, extending the observable spectral range to energies below 1 eV. The setup even enabled the study of nanotube samples with low-energy spectral signatures due to nanotube defects and it can even be used to investigate nanotubes with large chiralities.

In **chapter 6**, the time-dependent photophysical behavior of *p*-doped nanotubes (by redox-chemical means) was discussed, based on detailed investigations and quantitative analysis of results obtained by the transient near-infrared spectrometer presented in chapter 5. In particular, the spectral properties of thin films of SWCNT were studied as a function of increasing levels of *p*-doping by monitoring their corresponding transient and linear absorption behavior. In the range of 0.9-2.5 eV the linear absorption spectrum simplified with increasing doping levels. The oscillator strength decreased significantly, especially in the area of the first sub band. In samples doped at high levels, the signal contributions from X_1 and the phonon sidebands disappeared. In addition, the absorption of trions, which appeared at medium doping levels, also bleached and merged into the broad absorption band of the H-band. The appearance and disappearance of trionic and excitonic absorption was also observable in the transient absorption by simultaneously appearance/disappearance of photobleaching signals. Both, the decay of the excitonic and the trionic PB signal accelerated with increasing doping levels. The excitonic decay time of 6.87 ps in the pristine film became only 0.732 ps in nanotube films doped at high levels. The decay time for the trionic photo-bleaching also dropped from 2.02 ps to 0.440 ps. Interestingly, the trionic decay occurred exponentially in contrast to the excitonic decay; a behavior which clearly indicated the localization of this state. At higher concentrations of dopant, a new signal contribution emerged in the transient absorption spectra. The existence of this signal could be attributed to the H-band and could be caused by a shift of the linear absorption spectrum due to a band gap renormalization or by saturation of the charge carriers. The signal exhibited a clear dependence on the doping levels of the nanotube film. It also showed a hypsochromic shift and became spectrally broadened. The decay time also dropped from 1.62 ps to 0.520 ps for samples doped at higher levels.



A Anhang

A.1 Bestimmung des Nanorohrvolumens und Filmvolumens

Ansatz 1 - Die Dichten der SWCNTs und des Polymers sind identisch: Ebenso wie Nanoröhren ist auch das Polymer hauptsächlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut, die bis auf die Seitenketten sp²-hybridisiert sind. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Nanoröhren und Polymer werden ähnliche Dichten für beide Stoffe erwartet. Das Volumen der Nanoröhren V_{SWCNT} ergibt sich aus deren Masse m_{SWCNT} und Dichte ϱ_{SWCNT} . Die Annahme identischer Dichten ermöglicht die Bestimmung des Nanorohrvolumens mit der Dichte des Polymers ϱ_{PS} . Das Volumen der Nanoröhren im Film ergibt sich damit zu:

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{m_{\text{SWCNT}}}{\varrho_{\text{SWCNT}}} \quad (\text{A.1})$$

$$\varrho_{\text{SWCNT}} \stackrel{!}{=} \varrho_{\text{PS}} \quad (\text{A.2})$$

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{m_{\text{SWCNT}}}{\varrho_{\text{PS}}} \quad (\text{A.3})$$

Mit der Gleichung 4.10 lässt sich das Volumen des Polymers V_{Polymer} als Funktion der Nanorohrmasse ausdrücken. Eine Addition von Nanorohr- und Polymervolumen liefert das Gesamtvolumen der SWCNTs:

$$V_{\text{Film}} = V_{\text{Polymer}} + V_{\text{SWCNT}} \quad (\text{A.4})$$

$$V_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot X}{\varrho_{\text{PS}}} + \frac{m_{\text{SWCNT}}}{\varrho_{\text{PS}}} \quad (\text{A.5})$$

$$V_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot (X + 1)}{\varrho_{\text{PS}}} \quad (\text{A.6})$$

Ansatz 2 - Vernachlässigung des Nanorohrvolumens: Da für größere Polymerüberschüsse das Eigenvolumen der Nanoröhren vernachlässigbar klein wird, verzichtet dieser Berechnungsansatz komplett auf das Volumen der Nanoröhren. Das Filmvolumen entspricht damit dem Volumen des Polymers.

$$V_{\text{Film}} = V_{\text{Polymer}} + V_{\text{SWCNT}} \quad (\text{A.7})$$

$$V_{\text{SWCNT}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (\text{A.8})$$

$$V_{\text{Film}} = V_{\text{Polymer}} \quad (\text{A.9})$$

$$V_{\text{Film}} = \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot X}{\varrho_{\text{PS}}} \quad (\text{A.10})$$

Beschreibungen von Filmen ohne Polymerüberschuss sind damit nicht möglich. Für $X = 0$ ergibt sich kein Filmvolumen.

Ansatz 3 - Anwendung eines Füllfaktors: Über einen Füllfaktor von 10% [129] wird das Volumen der Röhren im polymerfreien Film bestimmt.

Das Volumen einer SWCNT wird dabei durch einen Zylinder bestimmt, dessen Durchmesser D_t aus der Gleichung 2.2 erhalten werden kann. Für die (6,5)-SWCNT beträgt der Durchmesser 747 pm. Das Volumen einer Röhre $V_{\text{Röhre}}$ wird mit Gleichung A.11 erhalten.

$$V_{\text{Röhre}} = \frac{\pi}{4} D_t^2 \cdot l \quad (\text{A.11})$$

Für die Berechnung des Volumens wird die Länge l benötigt. Diese Länge kann jedoch aus geometrischen Überlegungen aus den Nanorohrdeskriptoren n und m bestimmt werden, wenn die Anzahl an SWCNT-Kohlenstoffatomen bekannt ist [40].

$$L = \sqrt{3} a_{CC} \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (\text{A.12})$$

$$d_R = \text{ggT}(2m + n, 2n + m) \quad (\text{A.13})$$

$$T = \frac{\sqrt{3}L}{d_R} \quad (\text{A.14})$$

$$N_{Hex} = \frac{2(m^2 + n^2 + mn)}{d_R} \quad (\text{A.15})$$

$$N_C = \frac{2N_{Hex}}{T} \quad (\text{A.16})$$

$$l = \frac{n_{C,SWCNT}}{N_C} \quad (\text{A.17})$$

Zunächst wird die Länge des chiralen Vektors L berechnet. Dessen Länge ist mit dem Röhrendurchmesser über die Beziehung $D_t = \frac{L}{\pi}$ verknüpft. Der Faktor d_R in Gleichung A.13 wird lediglich für die Einzelberechnung der Länge einer Einheitszelle T sowie der Anzahl der Kohlenstoffhexagone pro Einheitszelle N_{Hex} benötigt. Dabei bezeichnet ggT die Verwendung des größten gemeinsamen Teilers. Für die Berechnung der Anzahl der Kohlenstoffatome pro Nanometer N_C in Gleichung A.16 kürzt sich d_R heraus. Der Faktor 2 in dieser Gleichung ergibt sich aus der Tatsache, dass jedes C₆-Hexagon 2 Kohlenstoffe zur Gesamtzahl beiträgt. Für (6,5)-SWCNTs ergibt sich ein Wert von 88 Kohlenstoffatomen pro Nanometer Röhrenlänge ($N_C = 88 \text{ nm}^{-1}$). Die Länge der Nanoröhren berechnet sich aus der Anzahl der vorhandenen SWCNT-Kohlenstoffatomen $n_{C,SWCNT}$. Allerdings ist dabei zu beachten, dass l nicht der Länge einer einzelnen Röhre, sondern der akkumulierten Länge der Nanoröhren entspricht.

Mit Hilfe von Gleichung A.17 kann die Gleichung A.11 für das Nanorohrvolumen als Funktion der Stoffmenge dargestellt werden. Durch einen Füllfaktor FF wird berücksichtigt, dass das berechnete Volumen lediglich einen Anteil des Volumens ausmacht, das von den Nanoröhren eingenommen wird.

$$V_{\text{SWCNT}} = V_{\text{Röhre}} \cdot FF \quad (\text{A.18})$$

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{\pi}{4} D_t^2 \cdot l \cdot FF \quad (\text{A.19})$$

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{\pi}{4} D_t^2 \cdot \frac{n_{C,SWCNT}}{N_C} \cdot FF \quad (\text{A.20})$$

Hier kann die Stoffmenge auch durch die Gesamtmasse an Kohlenstoff m_{SWCNT} sowie der molaren Masse $M_C = 12 \text{ g mol}^{-1}$ beschrieben werden. Mit $n = \frac{m}{M}$ wird Gleichung A.20 zu:

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{\pi}{4} D_t^2 \cdot \frac{m_{\text{SWCNT}}}{N_C M_C} \cdot FF \quad (\text{A.21})$$

Für das Gesamtvolumen des Films wird noch der Polymeranteil berücksichtigt.

$$V_{\text{Film}} = V_{\text{Polymer}} + V_{\text{SWCNT}} \quad (\text{A.22})$$

$$V_{\text{Film}} = \frac{\pi}{4} D_t^2 \cdot \frac{m_{\text{SWCNT}}}{N_C M_C} \cdot FF + \frac{m_{\text{SWCNT}} \cdot X}{\rho_{\text{PS}}} \quad (\text{A.23})$$

$$V_{\text{Film}} = m_{\text{SWCNT}} \cdot \left(\frac{\pi D_t^2 \cdot FF}{4 N_C M_C} + \frac{X}{\rho_{\text{PS}}} \right) \quad (\text{A.24})$$

Für Filme, die mittels Filtration hergestellt wurden, bestimmte Namal [129] ein Filmvolumen das zehnmal höher war als das eigentliche Röhrenvolumen. Der dritte Berechnungsansatz berechnet sich daher aus Gleichung A.24 mit dem Einsetzen eines Füllfaktors von $FF = 10$.

Ansatz 4 - Benutzung der van-der-Waals-Radien: Das von den Röhren eingenommene Volumen wird in Analogie zu [180] aus den Atomabständen sowie aus den Van-der-Waals-Radien (vdW-Radien) berechnet. Der Durchmesser der Nanoröhre setzt sich dabei aus dem Röhrendurchmesser D_t , dem vdW-Radius vdW_{SWCNT} und der Größe des Polymers l_{C_8} zusammen. Das Polymer wird durch die Oktylketten des PFO-BPy angenähert, die senkrecht zu der Röhrenachse stehen. Das Volumen berechnet sich damit aus einem Zylinder mit dem Durchmesser D_{SWCNT} und der Länge l . Die zur Berechnung benötigten Daten sind in der Tabelle A.1 zusammengestellt.

Tabelle A.1: Daten zur Berechnung des Volumens von (6,5)-SWCNTs.

* entspricht dem halben Abstand in Graphit.

| Daten | Variable | Wert |
|--------------------------------------|----------------------|---------|
| Nanorohrdurchmesser | D_t | 747 pm |
| vdW-Radius (SWCNT) | vdW_{SWCNT} | 172 pm* |
| Länge C-C-Abstand (sp ³) | $l_{\text{C-C}}$ | 154 pm |
| Tetraederwinkel | α_{TD} | 109.5° |
| vdW-Radius (C) | vdW_{C} | 170 pm |

Die Berechnung für den Nanorohrdurchmesser wurde bereits in Abschnitt 2.1.1 ausführlicher beschrieben. Als vdW-Radius der Nanoröhre wird der halbe Abstand zweier Graphitschichten angesehen. Bei der Berechnung der Länge der Polymerkette werden lediglich Kohlenstoffatome und deren vdW-Abstand berücksichtigt. Die Länge einer C₈-Kette l_{C_8} ergibt sich bei einem Bindungswinkel von $\angle \text{CCC} = \alpha_{\text{TD}} = 109.5^\circ$ folgendermaßen:

$$l_{\text{C}_8} = l_{\text{C-C}} \cdot \sin \alpha_{\text{TD}} \cdot 7 + 2 \cdot vdW_{\text{C}} = 1.22 \text{ nm} \quad (\text{A.25})$$

Durch Addition aller Bestandteile ergibt sich der Durchmesser des zur Beschreibung aufgebauten Zylinders D_{SWCNT} :

$$D_{\text{SWCNT}} = D_t + 2 \cdot vdW_{\text{SWCNT}} + 2 \cdot l_{\text{C}_8} = 3.53 \text{ nm} \quad (\text{A.26})$$

Aus Gleichung A.26 kann zusammen mit der Nanoröhrenlänge das durch die Nanoröhren eingenommene Volumen ermittelt werden. Auf eine gesonderte Betrachtung der Nanoröhrenden (vgl. [180]) wird dabei aufgrund des hohen Aspektverhältnisses von Nanoröhren verzichtet.

$$V_{\text{SWCNT}} = \frac{\pi}{4} D_{\text{SWCNT}}^2 \cdot l \quad (\text{A.27})$$

Ein Vergleich von Gleichung A.19 mit Gleichung A.27 reduziert den Ansatz auf einen neuen Füllfaktor. Der Zusammenhang $\frac{D_{\text{SWCNT}}^2}{D_t^2} = FF = 22.4$ liefert einen Faktor, der um den Faktor

2.2 höher ist als der von Namal [129] erhaltene. Die Beschreibung des Filmvolumens erfolgt durch Gleichung A.24.

A.2 Tabellen zu Abschnitt 4.3

Tabelle A.2: Berechnete Röhrendichte mit verschiedenen Ansätzen. Ansatz 1 geht von gleicher Dichte des Nanorohr- und Polymeranteils aus. Ansatz 2 vernachlässigt das Polymervolumen. Ansatz 3 geht von einem Füllfaktor von 10 % aus. Der vierte Ansatz berechnet die Nanorohrdichte aus den van-der-Waals-Radien von Polymer und SWCNT.

| Überschuss $\frac{m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{SWCNT}}}$ | Ansatz 1 Röhren μm^3 | Ansatz 2 Röhren μm^3 | Ansatz 3 Röhren μm^3 | Ansatz 4 Röhren μm^3 |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 39 900 | inf | 1 520 000 | 680 000 |
| 1 | 20 000 | 39 900 | 38 900 | 37 700 |
| 5 | 6 650 | 7 980 | 7 940 | 7 890 |
| 10 | 3 630 | 3 990 | 3 980 | 3 970 |
| 20 | 1 900 | 2 000 | 1 990 | 1 990 |
| 50 | 783 | 798 | 798 | 797 |
| 100 | 395 | 399 | 399 | 399 |
| 200 | 199 | 200 | 200 | 200 |
| 500 | 79.7 | 79.8 | 79.8 | 79.8 |
| 1000 | 39.9 | 39.9 | 39.9 | 39.9 |
| 2000 | 19.9 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| 5000 | 7.98 | 7.98 | 7.98 | 7.98 |

Tabelle A.3: Parameter der Verteilungsfunktionen der einzelnen Verteilungen.

| Dichte / Röhren μm^{-3} | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 20 | 50 |
|------------------------------------|------|------|------|-------|-------|--------|--------|------|
| x_0 / nm | 604 | 386 | 328 | 283 | 260 | 193 | 141 | 91.4 |
| FWHM / nm | 666 | 431 | 368 | 319 | 296 | 228 | 184 | 130 |
| Dichte / Röhren μm^{-3} | 100 | 200 | 500 | 1 000 | 5 000 | 10 000 | 20 000 | |
| x_0 / nm | 62.7 | 41.0 | 19.2 | 4.6 | -30.9 | -29.3 | -29.43 | |
| FWHM / nm | 103 | 80.7 | 59.0 | 49.7 | 35.7 | 22.8 | 17.9 | |

A.3 Skalierungsverhalten im NIR

Für die Kalibrierung des Spektrometers wurde eine lineare Energieskalierung verwendet. In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass diese für den Aufbau im Vergleich zu einer linearen Skalierung der Wellenlänge sinnvoller ist. Bei kommerziell erhältlichen Spektrometern handelt es sich zumeist um Aufbauten, die Gitter zur Aufspaltung des Lichts in seine Spektralfarben benutzen. Somit kann diese Lichtbeugung durch die Gittergleichung A.28 beschrieben werden [103]. Umgestellt nach dem Ausfallwinkel δ_G ergibt sich die Arkussinusfunktion in Gleichung A.29. Neben dem Einfallswinkel α hängt der Ausfallswinkel von der Interferenzordnung m sowie der Gitterkonstanten d ab.

$$\sin \alpha + \sin \delta_G = \frac{m\lambda}{d} \quad (\text{A.28})$$

$$\delta_G = \arcsin\left(\frac{m\lambda}{d} - \sin \alpha\right) \quad (\text{A.29})$$

Für Werte von $x < 1$ ist die Funktion $\arcsin(x)$ definiert und lässt sich für $x \ll 1$ gut linear beschreiben, wie auch in Abbildung A.1a illustriert ist. Aus diesem Grund ist $\delta_G \propto \lambda$ und entsprechend Gleichung 2.52 kann eine lineare Wellenlängenskalierung der einzelnen Pixel p angewendet werden. Es gilt $p \propto \lambda$.

Für das vorgestellte Nahinfrarotspektrometer ergibt sich keine lineare Wellenlängenskalierung, da dieser Aufbau ein Prisma verwendet. Die Lichtdispersion von Prismen wird durch A.30 beschrieben und liefert einen funktionellen Zusammenhang für den Ablenkungswinkel δ . Die unterschiedliche Dispersion verschiedener Lichtfarben ergibt sich hierbei aus den verschiedenen Brechungsindizes n des Prismas für die einzelnen Wellenlängen. Das Symbol n bezeichnet dabei den Realteil des Brechungsindex.

$$\delta = \alpha_1 - \gamma + \arcsin \left(\sin \gamma \sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha_1)} - \cos \gamma \sin \alpha_1 \right) \quad (\text{A.30})$$

Hierbei sind der Einfallswinkel α_1 sowie der brechende Winkel des Prismas γ Konstanten. Daher kann Gleichung A.30 vereinfacht werden:

$$\delta = c_1 + \arcsin \left(c_2 \sqrt{n^2 - c_3} - c_4 \right) \quad (\text{A.31})$$

Da nicht der absolute Ablenkungswinkel, sondern nur Winkeldifferenz $\Delta\delta$ entscheidend für die spektrale Aufspaltung ist, fällt Konstante c_1 heraus:

$$\text{mit } f(n) = \arcsin \left(c_2 \sqrt{n^2 - c_3} - c_4 \right) \quad (\text{A.32})$$

$$\Delta\delta = \delta(n_1) - \delta(n_2) \quad (\text{A.33})$$

$$\Delta\delta = c_1 + f(n_1) - (c_1 + f(n_2)) \quad (\text{A.34})$$

$$\Delta\delta = f(n_1) - f(n_2) \quad (\text{A.35})$$

$$\Delta\delta = \arcsin \left(c_2 \sqrt{n_1^2 - c_3} - c_4 \right) - \arcsin \left(c_2 \sqrt{n_2^2 - c_3} - c_4 \right) \quad (\text{A.36})$$

Im Allgemeinen lässt sich die Wurzelfunktion $\sqrt{n^2 - c_3}$ gut durch einen linearen Zusammenhang beschreiben. Es gilt $c_3 = \sin^2(\alpha_1)$ und die Sinusfunktion kann lediglich Werte im Bereich $[-1, 1]$ annehmen. Daher kann die Konstante c_3 maximal einen Wert von 1 erhalten. Dies entspricht dem Fall, dass Licht parallel zur Einfallsebene eingestrahlt wird. Auch in diesem Extremfall ist eine lineare Beschreibung für $n > 1.4$ mit $\sqrt{n^2 - c_3} = c_5 \cdot n - c_6$ passend. Für gängige Prismenmaterialien wie beispielsweise NSF11 oder F2 kann diese Annahme getroffen werden. Für F2 liegt der Brechungsindex im nahinfraroten Spektralbereich nahe 1.6, während er für NSF11 sogar noch höher ist [233]. Die Wurzelfunktion $\sqrt{n^2 - c_3}$ ist in Abbildung A.1b für verschiedene Einfallswinkel gezeichnet. Der eingefügte Bildausschnitt zeigt den linearen Trend beispielhaft anhand der Funktion für $\alpha_1 = 45^\circ$.

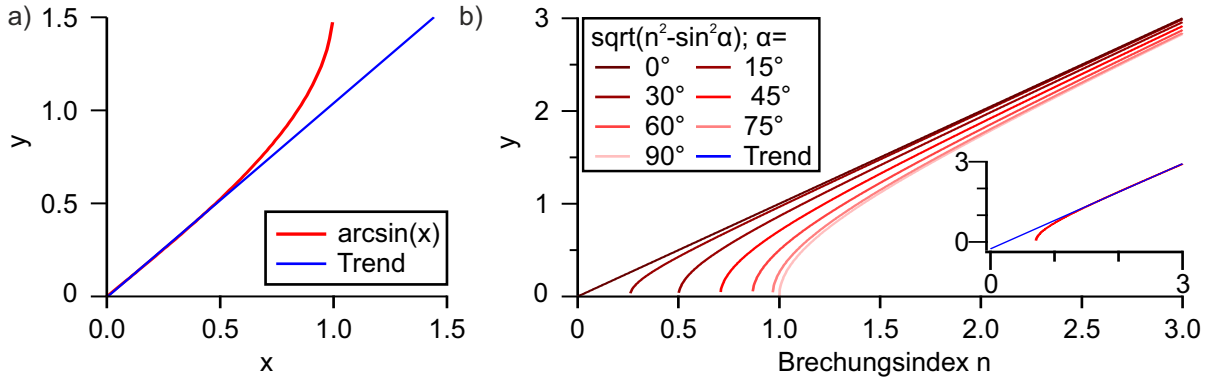


Abbildung A.1: a) Die Funktion $\arcsin x$ ist für $x < 1$ definiert und kann für $x \ll 1$ weitestgehend linear angenähert werden. b) Die Funktion $y(n) = \sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha_1)}$ ist für verschiedene Einfallswinkel gezeichnet. Die Trendlinie im Einsatz rechtfertigt die Linearisierung.

Bei einer Berechnung der Arkussinusfunktion aus Gleichung A.30 mit typischen Werten ergeben sich bei einem Brechungsindex von $n = 1.6$, einem brechenden Winkel $\gamma = 60^\circ$ und einem Einfallswinkel über 40° Werte < 1 für $\arcsin\left(c_2\sqrt{n_1^2 - c_3 - c_4}\right)$. Beschreibt man daher die Arkussinusfunktion durch $\arcsin(x) \approx x$ und ersetzt die Wurzelfunktion, ergeben sich die folgende Ausdrücke:

$$\Delta\delta \approx (c_2(c_5 \cdot n_1 - c_6) - c_4) - (c_2(c_5 \cdot n_2 - c_6) - c_4) \quad (\text{A.37})$$

$$\Delta\delta \approx (c_2c_5 \cdot n_1 - c_2c_5 \cdot n_2) \quad (\text{A.38})$$

$$\text{mit } c_2c_5 = c \quad \Delta\delta \approx c \cdot (n_1 - n_2) \quad (\text{A.39})$$

Aus Gleichung 2.52 folgt, dass die Dispersion auf dem Detektor in linearem Zusammenhang mit dem Winkel $\Delta\delta$ steht. Die einzelnen Pixel sind daher linear mit Bezug auf den Brechungsindex skaliert ($p \propto n$).

Der nächste Schritt besteht in der Betrachtung des Skalierungsverhalten des Brechungsindex. Hierzu ist in Abbildung A.2a der Brechungsindex von F2-Glas als Funktion der Wellenlänge ($n(\lambda)$) und der Photonenenergie ($n(E)$) dargestellt. Die Daten wurden herstellerseitig bereitgestellt [233]. Es handelt sich dabei jedoch um berechnete Werte, die mittels der Sellmeier-Gleichung (2.31) erhalten wurden. Die Parameter sind in Tabelle A.4 zusammengefasst.

Tabelle A.4: Sellmeierkoeffizienten für F2-Glas. Sie beschreiben den Brechungsindex im Wellenlängenbereich von 320 nm bis 2500 nm [233].

| K_1 | K_2 | K_3 | $L_1 / \mu\text{m}^2$ | $L_2 / \mu\text{m}^2$ | $L_3 / \mu\text{m}^2$ |
|-------|----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1.345 | 2.091e-1 | 9.374e-01 | 9.977e-03 | 4.705e-02 | 1.119e02 |

Der Brechungsindex skaliert weder auf der Wellenlängenskala noch auf der Energieskala komplett linear. Betrachtet man jedoch lediglich einen Ausschnitt im nahinfraroten Spektralbereich, so lässt sich der Brechungsindex linear gut beschreiben, wie in Abbildung A.2b gezeigt ist. Der orangefarbene Ausschnitt kennzeichnet hierbei den Spektralbereich von 0.83 eV bis 1.55 eV (800-1500 nm). Dieser Bereich wurde für die Anpassungsgeraden in Abbildungsteil b und c gewählt, da er dem Spektralbereich entspricht, der für den Einsatz des Spektrometers relevant ist. In Abbildung A.2c ist eine - auf der Wellenlängenskala lineare - Anpassung in Rot eingefügt. Sie beschreibt die Daten innerhalb und außerhalb des orangenen Bereiches weniger korrekt als das energieskalierte Gegenstück. Die in Abbildung A.2c gezeigten Residuen belegen dies. Die absolute Fläche der nm-Anpassung im Bereich 0.83 eV bis 1.55 eV ist um einen Faktor von 5 größer als die entsprechende Fläche der eV-Anpassung.

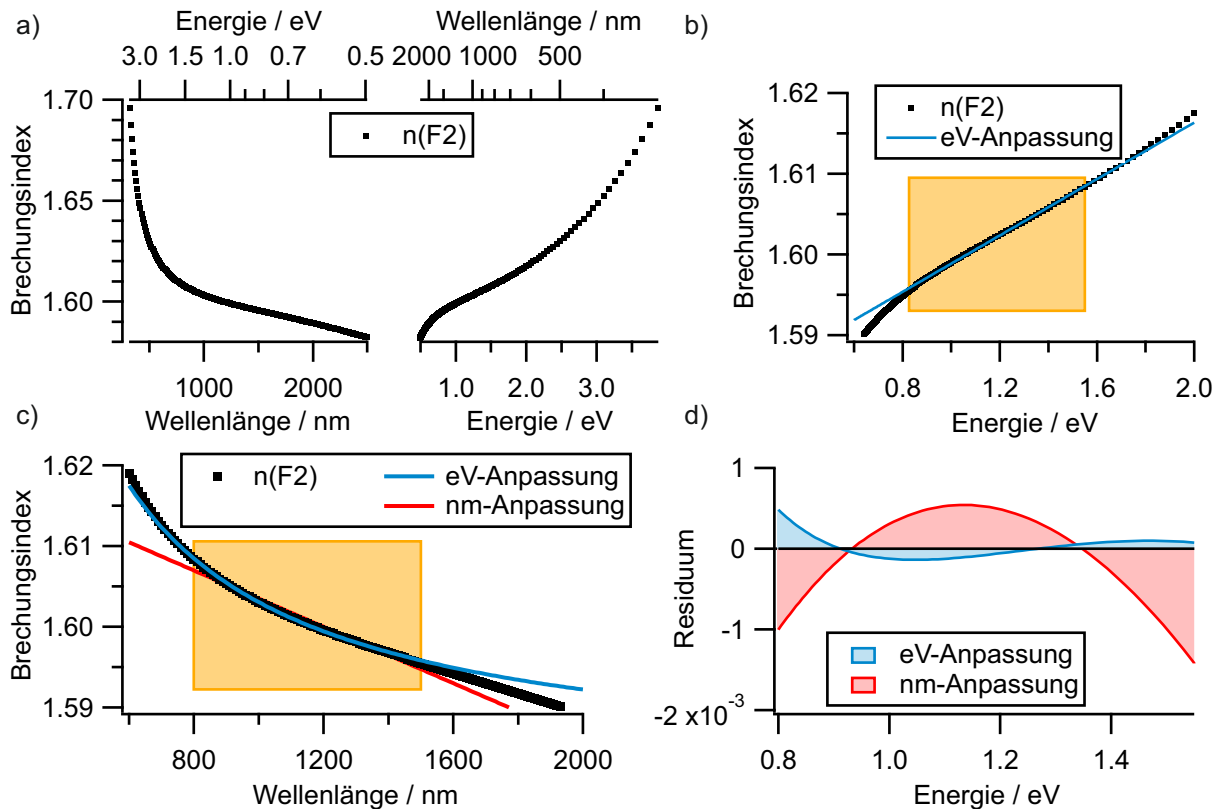


Abbildung A.2: a) Skalierung des Brechungsindex auf einer Wellenlängen- und einer Energieskala. b) Im Nahinfraroten kann der Brechungsindex gut linear auf der Energieachse beschrieben werden (blaue Gerade). c) Vergleich von linearen Anpassungen des Brechungsindex. In Rot ist die lineare Wellenlängenskalingung eingezeichnet. d) Das Residuum zeigt die geringere Abweichung bei einer linearen Energieskalierung.

Zusammengefasst gelten die folgenden Beziehungen:

- Position auf dem Detektor: Pixel $p \propto \delta$
- Ablenkungswinkel: $\delta \propto n$
- Brechungsindex: $n \propto E$

Somit gilt auch $p \propto E$; die Photonenenergie E lässt sich durch eine lineare Abhängigkeit mit der Pixelposition beschreiben. Die Aussagekraft ist mit der einer Wellenlängenskalingung identisch, sofern Absorptionsmessungen durchgeführt werden, da hierbei für den Extinktionskoeffizienten $\epsilon(\lambda) = \epsilon(E)$ gilt [234]. Bei Messungen der Photolumineszenz müssen die Daten allerdings entsprechend korrigiert werden [98].

Literatur

- [1] United Nations, <https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/The-Sustainable-Development-Goals-Report-2020.pdf>.
- [2] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Chemistry 1996, **25.08.2021**, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1996/summary/>.
- [3] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Physics 2010, **25.08.2021**, <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>.
- [4] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn Fisic Chim* **1952**, *26*, 88–95.
- [5] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58, DOI 10.1038/354056a0.
- [6] M. Monthieux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, *44*, 1621–1623, DOI 10.1016/j.carbon.2006.03.019.
- [7] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, *381*, 678–680, DOI 10.1038/381678a0.
- [8] E. W. Wong, *Science* **1997**, *277*, 1971–1975, DOI 10.1126/science.277.5334.1971.
- [9] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer, *Nano Letters* **2004**, *4*, 35–39, DOI 10.1021/nl034841q.
- [10] J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, *Reviews of Modern Physics* **2007**, *79*, 677–732, DOI 10.1103/RevModPhys.79.677.
- [11] Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, X.-C. Zhang, *Applied Physics Letters* **2002**, *81*, 975–977, DOI 10.1063/1.1498007.
- [12] B. C. Satishkumar, L. O. Brown, Y. Gao, C.-C. Wang, H.-L. Wang, S. K. Doorn, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 560–564, DOI 10.1038/nnano.2007.261.
- [13] E. Gaufrès, N. Izzard, X. Le Roux, D. Marris-Morini, S. Kazaoui, E. Cassan, L. Vivien, *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 231105, DOI 10.1063/1.3443634.
- [14] K. Cui, B. L. Wardle, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2019**, *11*, 35212–35220, DOI 10.1021/acsami.9b08290.
- [15] M. S. Dresselhaus, *Handbook of carbon nano materials: A volume dedicated to the memory of Professor Mildred Dresselhaus*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore und Hackensack, NJ, **2019**.
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603–605, DOI 10.1038/363603a0.
- [17] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* **1993**, *363*, 605–607, <http://dx.doi.org/10.1038/363605a0>.
- [18] C. Dekker, S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, *Nature* **1998**, *393*, 49–52, DOI 10.1038/29954.
- [19] E. Artukovic, M. Kaempgen, D. S. Hecht, S. Roth, G. Gruner, *Nano Letters* **2005**, *5*, 757–760, DOI 10.1021/nl050254o.

- [20] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1872–1876, DOI 10.1021/nl8038579.
- [21] D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, M. E. Tompson, C. Zhou, *Nano Letters* **2006**, *6*, 1880–1886, DOI 10.1021/nl0608543.
- [22] J. van de Lagemaat, T. M. Barnes, G. Rumbles, S. E. Shaheen, T. J. Coutts, C. Weeks, I. Levitsky, J. Peltola, P. Glatkowski, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 233503, DOI 10.1063/1.2210081.
- [23] M. W. Rowell, M. A. Topinka, M. D. McGehee, H.-J. Prall, G. Dennler, N. S. Sariciftci, L. Hu, G. Gruner, *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 233506, DOI 10.1063/1.2209887.
- [24] P. W. Barone, S. Baik, D. A. Heller, M. S. Strano, *Nature materials* **2005**, *4*, 86–92, DOI 10.1038/nmat1276.
- [25] K. Chen, W. Gao, S. Emaminejad, D. Kiriya, H. Ota, H. Y. Y. Nyein, K. Takei, A. Javey, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4397–4414, DOI 10.1002/adma.201504958.
- [26] Y. Ye, D. J. Bindl, R. M. Jacobberger, M.-Y. Wu, S. S. Roy, M. S. Arnold, *Small* **2014**, *10*, 3299–3306, DOI 10.1002/smll.201400696.
- [27] A. D. Avery, B. H. Zhou, J. Lee, E.-S. Lee, E. M. Miller, R. Ihly, D. Wesenberg, K. S. Mistry, S. L. Guillot, B. L. Zink, Y.-H. Kim, J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, *Nature Energy* **2016**, *1*, 16033, DOI 10.1038/nenergy.2016.33.
- [28] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, *Nature* **2013**, *501*, 526–530, DOI 10.1038/nature12502.
- [29] NobelPrize.org, The Nobel Prize in Chemistry 2000, **24.08.2021**, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/8940-pressemitteilung-der-nobelpreis-in-chemie-2000/>.
- [30] M. Kumar, Y. Ando, *Journal of Physics: Conference Series* **2007**, *61*, 643–646, DOI 10.1088/1742-6596/61/1/129.
- [31] S. Paul, S. K. Samdarshi, *New Carbon Materials* **2011**, *26*, 85–88, DOI 10.1016/S1872-5805(11)60068-1.
- [32] van den Hul B.V, Carbon Nano Tube, **09.05.2018**, <https://www.vandenhul.com/product/cnt-carbon-nano-tube/>.
- [33] D. R. Barbero, S. D. Stranks, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2016**, 9668–9685, DOI 10.1002/adma.201600659.
- [34] M. J. Shea, J. Wang, J. T. Flach, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *APL Materials* **2018**, *6*, 056104, DOI 10.1063/1.5026853.
- [35] J. T. Flach, J. Wang, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *The journal of physical chemistry letters* **2020**, *11*, 6016–6024, DOI 10.1021/acs.jpcllett.0c01555.
- [36] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, Teubner Studienbücher Chemie, **2007**.
- [37] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99, DOI 10.1016/j.physrep.2004.10.006, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157304004570>.
- [38] L. X. Zheng, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadov, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, Y. T. Zhu, *Nature materials* **2004**, *3*, 673–676, DOI 10.1038/nmat1216.
- [39] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F. Wei, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6156–6161, DOI 10.1021/nl401995z.

- [40] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Reprinted., Imperial College Press, London, **1999**.
- [41] R. Hoffmann, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 871–906, DOI 10.1002/ange.19870990907.
- [42] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204, DOI 10.1063/1.107080.
- [43] C. L. Kane, E. J. Mele, *Physical Review Letters* **2003**, *90*, 207401, DOI 10.1103/PhysRevLett.90.207401.
- [44] T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **1997**, *66*, 1066–1073, DOI 10.1143/JPSJ.66.1066.
- [45] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* **2002**, *298*, 2361–2366, DOI 10.1126/science.1078727.
- [46] H. Ajiki, T. Ando, *Physica B: Condensed Matter* **1994**, *201*, 349–352, DOI 10.1016/0921-4526(94)91112-6.
- [47] T. Hertel in *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications*, (Hrsg.: D. M. Guldi, N. Martín), Wiley, Hoboken, **2010**, S. 77–101, DOI 10.1002/9783527629930.ch4.
- [48] Y. Miyauchi, M. Oba, S. Maruyama, *Physical Review B* **2006**, *74*, DOI 10.1103/PhysRevB.74.205440.
- [49] Y. Miyauchi, H. Ajiki, S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.121415.
- [50] F. Katsutani, W. Gao, X. Li, Y. Ichinose, Y. Yomogida, K. Yanagi, J. Kono, *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, DOI 10.1103/PhysRevB.99.035426.
- [51] S. Kilina, S. Tretiak, S. K. Doorn, Z. Luo, F. Papadimitrakopoulos, A. Piryatinski, A. Saxena, A. R. Bishop, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 6797–6802, DOI 10.1073/pnas.0711646105.
- [52] A. G. Walsh, A. Nickolas Vamvakas, Y. Yin, S. B. Cronin, M. Selim Ünlü, B. B. Goldberg, A. K. Swan, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2008**, *40*, 2375–2379, DOI 10.1016/j.physe.2007.07.007.
- [53] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 257402, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.257402.
- [54] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science (New York N.Y.)* **2005**, *308*, 838–841, DOI 10.1126/science.1110265.
- [55] J. Lefebvre, P. Finnie, *Nano Letters* **2008**, *8*, 1890–1895, DOI 10.1021/nl080518h.
- [56] T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, E. Flahaut, *Nano Letters* **2005**, *5*, 511–514, DOI 10.1021/nl050069a.
- [57] Y. Hirana, Y. Tanaka, Y. Niidome, N. Nakashima, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13072–13077, DOI 10.1021/ja105980a.
- [58] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, DOI 10.1103/PhysRevB.74.121401.
- [59] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Physics* **2009**, *5*, 54–58, DOI 10.1038/nphys1149, <https://www.nature.com/articles/nphys1149>.
- [60] C. Mann, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.

- [61] C. Mann, T. Hertel, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 2276–2280, DOI 10.1021/acs.jpcllett.6b00797.
- [62] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, *Physical Review B* **2005**, *72*, DOI 10.1103/PhysRevB.72.241402.
- [63] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science (New York N.Y.)* **2002**, *297*, 593–596, DOI 10.1126/science.1072631.
- [64] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2495–2499, DOI 10.1021/nl051828s.
- [65] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie, *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 247402, DOI 10.1103/PhysRevLett.95.247402.
- [66] T. Ando, *Journal of the Physical Society of Japan* **2006**, *75*, 024707, DOI 10.1143/JPSJ.75.024707.
- [67] 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, *Physical Review B* **2006**, *73*, DOI 10.1103/PhysRevB.73.241406.
- [68] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physics Reports* **2006**, *431*, 261–302, DOI 10.1016/j.physrep.2006.05.007.
- [69] L. Lüer, J. Crochet, T. Hertel, G. Cerullo, G. Lanzani, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4265–4273, DOI 10.1021/nn100674h.
- [70] N. F. Hartmann, K. A. Velizhanin, E. H. Haroz, M. Kim, X. Ma, Y. Wang, H. Htoon, S. K. Doorn, *ACS Nano* **2016**, *10*, 8355–8365, DOI 10.1021/acsnano.6b02986.
- [71] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 207401, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.207401, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.207401>.
- [72] I. B. Mortimer, R. J. Nicholas, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 027404, DOI 10.1103/PhysRevLett.98.027404.
- [73] P. M. Vora, X. Tu, E. J. Mele, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Physical Review B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.155123.
- [74] K. Aryanpour, S. Mazumdar, H. Zhao, *Physical Review B* **2012**, *85*, DOI 10.1103/PhysRevB.85.085438.
- [75] D. Stich, F. Späth, H. Kraus, A. Sperlich, V. Dyakonov, T. Hertel, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 139–144, DOI 10.1038/nphoton.2013.316.
- [76] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta, A. Jorio, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 067401, DOI 10.1103/PhysRevLett.98.067401.
- [77] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Annual review of physical chemistry* **2007**, *58*, 719–747, DOI 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104628.
- [78] *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, (Hrsg.: A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus), Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**, DOI 10.1007/978-3-540-72865-8, <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10221681>.

- [79] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, P. Avouris, *Nano Letters* **2008**, *8*, 87–91, DOI 10.1021/nl0720915.
- [80] S. Lebedkin, F. Hennrich, O. Kiowski, M. M. Kappes, *Physical Review B* **2008**, *77*, DOI 10.1103/PhysRevB.77.165429.
- [81] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14, DOI 10.1039/df9500900014.
- [82] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, M. M. Kappes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 1949–1956, DOI 10.1021/jp027096z.
- [83] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nature nanotechnology* **2007**, *2*, 640–646, DOI 10.1038/nnano.2007.290.
- [84] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8058–8059, DOI 10.1021/ja071553d.
- [85] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, X. Marie, *Nano Letters* **2007**, *7*, 398–402, DOI 10.1021/nl062609p.
- [86] V. Perebeinos, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 057401, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.057401.
- [87] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 077402, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.077402, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.077402>.
- [88] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 177401, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.177401.
- [89] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 3831–3835, DOI 10.1021/jp0669411.
- [90] Y. Miyauchi, H. Hirori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **2009**, *80*, DOI 10.1103/PhysRevB.80.081410.
- [91] G. Soavi, F. Scotognella, G. Lanzani, G. Cerullo, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 1670–1688, DOI 10.1002/adom.201600361.
- [92] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 027402, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.027402.
- [93] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 157401, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.157401.
- [94] Y. Kadria-Vili, S. M. Bachilo, J. L. Blackburn, R. B. Weisman, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 23898–23904, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b08768.
- [95] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7161–7168, DOI 10.1021/nn101612b.
- [96] M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, B. Valeur, *Chemical Physics* **2005**, *315*, 171–182, DOI 10.1016/j.chemphys.2005.04.006.
- [97] D. M. Harrah, A. K. Swan, *ACS Nano* **2011**, *5*, 647–655, DOI 10.1021/nn1031214.
- [98] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. ed., corr. 4. print, Springer, New York NY u.a., **2010**.
- [99] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 247402, DOI 10.1103/PhysRevLett.104.247402.
- [100] J. Lefebvre, P. Finnie, *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 167406, DOI 10.1103/PhysRevLett.98.167406.

- [101] F. Perrin, *Journal de Physique et le Radium* **1926**, 7, 390–401, DOI 10.1051/jphysrad:01926007012039000.
- [102] D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, A. B. Kolomeisky, R. B. Weisman, *ACS Nano* **2008**, 2, 1770–1776, DOI 10.1021/nn800364r.
- [103] E. Hecht, *Optik*, 5. Aufl., Oldenbourg, München, **2009**, http://sub-hh.ciando.com/book/?bok_id=22613.
- [104] S. Roth, A. Stahl, *Optik: Experimentalphysik – anschaulich erklärt*, 1st ed. 2019, Springer Berlin Heidelberg and Imprint: Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, **2019**, DOI 10.1007/978-3-662-59337-0.
- [105] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 1: Grundlagen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, **2011**.
- [106] W. Demtröder, *Laserspektroskopie 2: Experimentelle Techniken*, 6. neu bearb. und aktualisierte Aufl., Springer, Berlin und Heidelberg, **2013**, DOI 10.1007/978-3-642-21447-9.
- [107] C. Gerhard, *Tutorium Optik: Ein verständlicher Überblick für Physiker, Ingenieure und Techniker*, 2nd ed. 2020, Springer Berlin Heidelberg and Imprint: Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, **2020**, DOI 10.1007/978-3-662-61618-5.
- [108] E. Abbe, *Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens fester und flüssiger Körper*, Mauke's Verlag, **1874**.
- [109] W. Sellmeier, *Annalen der Physik und Chemie* **1872**, 223, 386–403, DOI 10.1002/andp.18722231105.
- [110] W. Bludau, *Lichtwellenleiter in Sensorik und optischer Nachrichtentechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1998**, DOI 10.1007/978-3-642-72066-6.
- [111] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley VCH, **2006**.
- [112] T. G. Mayerhöfer, J. Popp, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2019**, 20, 511–515, DOI 10.1002/cphc.201801073.
- [113] E. Hecht, *Optics*, 4. ed., internat. ed., Addison-Wesley, San Francisco, CA, **2002**.
- [114] F. Träger, *Springer handbook of lasers and optics: With 136 tables*, Springer, New York, NY, **2007**, DOI 10.1007/978-0-387-30420-5.
- [115] J. Hecht, *Optical Engineering* **2010**, 49, 091002, DOI 10.1117/1.3483597.
- [116] W. Demtröder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Fünfte, erweiterte und neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, DOI 10.1007/978-3-540-33793-5, <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-33793-5>.
- [117] M. Czerny, A. F. Turner, *Zeitschrift für Physik* **1930**, 61, 792–797, DOI 10.1007/BF01340206.
- [118] J. McClure, **2014**, <https://patents.google.com/patent/us8773659/en>.
- [119] W. S. Boyle, G. E. Smith, *Bell System Technical Journal* **1970**, 49, 587–593, DOI 10.1002/j.1538-7305.1970.tb01790.x.
- [120] ZEISS Camera Lenses Team, Achromat and Apochromat – What is the Difference?, (Hrsg.: Zeiss), **2000**, <https://lenspire.zeiss.com/photo/en/article/achromat-and-apochromat-what-is-the-difference/>.
- [121] E. Muybridge, The Horse in motion. "Sallie Gardner", owned by Leland Stanford; running at a 1:40 gait over the Palo Alto track, 19th June 1878 / Muybridge, The Library of Congress, **1878**, <https://www.loc.gov/item/97502309/>.

- [122] M. Maiuri, M. Garavelli, G. Cerullo, *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 3–15, DOI 10.1021/jacs.9b10533.
- [123] R. Bresolí-Obach, W. A. Massad, A. Abudulimu, L. Lüer, C. Flors, J. G. Luis, L. I. Rosquete, T. A. Grillo, O. Anamimoghadam, G. Bucher, S. Nonell, *Dyes and Pigments* **2021**, *186*, 109060, DOI 10.1016/j.dyepig.2020.109060, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720820317575>.
- [124] M. Wojdyla, S. A. Gallagher, M. P. Moloney, Y. K. Gun'ko, J. M. Kelly, L. M. Magno, S. J. Quinn, I. P. Clark, G. M. Greetham, M. Towrie, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 16226–16232, DOI 10.1021/jp3023088.
- [125] I. V. Hertel, W. Radloff, *Reports on Progress in Physics* **2006**, *69*, 1897–2003, DOI 10.1088/0034-4885/69/6/R06.
- [126] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*, Springer, Berlin und Heidelberg, **2010**.
- [127] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.-J. Li, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3013–3017, DOI 10.1021/nl071349o.
- [128] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 239–241, DOI 10.1246/c1.2011.239.
- [129] I. Namal, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2017**.
- [130] F. Späth, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [131] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8297–8301, DOI 10.1021/jp0114891.
- [132] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 14682–14686, DOI 10.1021/jp205289h.
- [133] M. M. Achsnich, Masterarbeit, Würzburg, Universität, Würzburg, **2015**.
- [134] K. K. Kim, A. Reina, Y. Shi, H. Park, L.-J. Li, Y. H. Lee, J. Kong, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 285205, DOI 10.1088/0957-4484/21/28/285205.
- [135] S. M. Kim, K. K. Kim, Y. W. Jo, M. H. Park, S. J. Chae, D. L. Duong, C. W. Yang, J. Kong, Y. H. Lee, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1236–1242, DOI 10.1021/nm1028532.
- [136] E. S. Clark, D. H. Templeton, C. H. MacGillavry, *Acta Crystallographica* **1958**, *11*, 284–288, DOI 10.1107/S0365110X58000694.
- [137] T. C. Hain, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [138] D. Strickland, G. Mourou, *Optics Communications* **1985**, *55*, 447–449, DOI 10.1016/0030-4018(85)90151-8, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401885901518>.
- [139] G. Mourou, *Reviews of Modern Physics* **2019**, *91*, DOI 10.1103/RevModPhys.91.030501.
- [140] F. J. McClung, R. W. Hellwarth, *Journal of Applied Physics* **1962**, *33*, 828, DOI 10.1063/1.1777174.
- [141] E. P. Ippen, *Applied Physics Letters* **1972**, *21*, 348, DOI 10.1063/1.1654406.
- [142] S. Akturk, X. Gu, M. Kimmel, R. Trebino, *Optics Express* **2006**, *14*, 10101, DOI 10.1364/OE.14.010101.
- [143] E. O'Neill, *IEEE Transactions on Information Theory* **1956**, *2*, 56–65, DOI 10.1109/TIT.1956.1056785.

- [144] M. Ziólek, M. Lorenc, R. Naskrecki, *Applied Physics B* **2001**, *72*, 843–847, DOI 10.1007/s003400100587, <https://doi.org/10.1007/s003400100587>.
- [145] M. Rasmusson, A. N. Tarnovsky, E. Åkesson, V. Sundström, *Chemical Physics Letters* **2001**, *335*, 201–208, DOI 10.1016/S0009-2614(01)00057-4.
- [146] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. F. Sailer, E. Riedle, *Applied Physics B* **2009**, *96*, 215–231, DOI 10.1007/s00340-009-3610-0.
- [147] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, G. R. Fleming, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 157402, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.157402.
- [148] A. Srivastava, J. Kono, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, DOI 10.1103/PhysRevB.79.205407.
- [149] Y. Murakami, J. Kono, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, DOI 10.1103/PhysRevB.80.035432.
- [150] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, DOI 10.1103/PhysRevB.91.125427.
- [151] X. Ma, O. Roslyak, J. G. Duque, X. Pang, S. K. Doorn, A. Piryatinski, D. H. Dunlap, H. Htoon, *Physical Review Letters* **2015**, *115*, 017401, DOI 10.1103/PhysRevLett.115.017401.
- [152] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Physical Review B* **2004**, *70*, DOI 10.1103/PhysRevB.70.241403.
- [153] R. Fröhlich, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2019**.
- [154] J. Chmeliov, J. Narkeliunas, M. W. Graham, G. R. Fleming, L. Valkunas, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1618–1626, DOI 10.1039/C5NR06853C.
- [155] M. Lorenc, M. Ziólek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Applied Physics B* **2002**, *74*, 19–27, DOI 10.1007/s003400100750.
- [156] O. N. Torrens, D. E. Milkie, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Nano Letters* **2006**, *6*, 2864–2867, DOI 10.1021/nl062071n.
- [157] P. H. Tan, A. G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. I. Milne, A. C. Ferrari, *Physical Review Letters* **2007**, *99*, 137402, DOI 10.1103/PhysRevLett.99.137402.
- [158] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, *27*, 7–17, DOI 10.1039/DF9592700007.
- [159] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny, A. Hartschuh, *Nano Letters* **2008**, *8*, 1363–1367, DOI 10.1021/nl080048r.
- [160] C. Y. Wong, C. Curutchet, S. Tretiak, G. D. Scholes, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 081104, DOI 10.1063/1.3088846.
- [161] G. D. Scholes, *Annual review of physical chemistry* **2003**, *54*, 57–87, DOI 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103746.
- [162] J. J. Crochet, Dissertation, Vanderbilt University, Nashville, **2007**.
- [163] T. Kato, R. Hatakeyama, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 8101–8107, DOI 10.1021/ja802427v.
- [164] J. Lefebvre, P. Finnie, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 7536–7540, DOI 10.1021/jp810892z.
- [165] J. Yang, N. Yang, D. Zhang, X. Wang, Y. Li, Y. Li, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 22028–22035, DOI 10.1021/jp306515a.
- [166] D. J. Bindl, M. J. Shea, M. S. Arnold, *Chemical Physics* **2013**, *413*, 29–34, DOI 10.1016/j.chemphys.2012.08.001.
- [167] D. Schilling, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.

- [168] R. D. Mehlenbacher, M.-Y. Wu, M. Grechko, J. E. Laaser, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *Nano Letters* **2013**, *13*, 1495–1501, DOI 10.1021/nl304591w.
- [169] M. Grechko, Y. Ye, R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M.-Y. Wu, R. M. Jacobberger, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5383–5394, DOI 10.1021/nn4041798.
- [170] M. T. Zanni in Tagungsband SPIE NanoScience + Engineering, (Hrsg.: N. Banerji, S. C. Hayes, C. Silva), SPIE, **2014**, 91650J, DOI 10.1117/12.2063327.
- [171] R. D. Mehlenbacher, T. J. McDonough, M. Grechko, M.-Y. Wu, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *Nature communications* **2015**, *6*, 6732, DOI 10.1038/ncomms7732.
- [172] R. D. Mehlenbacher, J. Wang, N. M. Kearns, M. J. Shea, J. T. Flach, T. J. McDonough, M.-Y. Wu, M. S. Arnold, M. T. Zanni, *The journal of physical chemistry letters* **2016**, *7*, 2024–2031, DOI 10.1021/acs.jpcllett.6b00650.
- [173] A. H. Davoody, F. Karimi, M. S. Arnold, I. Knezevic, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 16354–16366, DOI 10.1021/acs.jpcc.6b04050.
- [174] J. Wang, M. J. Shea, J. T. Flach, T. J. McDonough, A. J. Way, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 8310–8318, DOI 10.1021/acs.jpcc.7b01005.
- [175] L. N. Glanzmann, D. J. Mowbray, A. Rubio, *physica status solidi (b)* **2014**, *251*, 2407–2412, DOI 10.1002/pssb.201451171.
- [176] M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, *Advanced materials (Deerfield Beach Fla.)* **2010**, *22*, 1635–1639, DOI 10.1002/adma.200903527.
- [177] K. Yanagi, H. Kataura, *Nature Photonics* **2010**, *4*, 200–201, DOI 10.1038/nphoton.2010.77.
- [178] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn, M. L. Cohen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2611–2618, DOI 10.1021/nn200427r.
- [179] Kern GmbH Kunststoffwerke, Datenblatt Polystyrol (PS), (Hrsg.: Kern GmbH Kunststoffwerke), **06.04.2021**, <https://www.kern.de/cgi-bin/riweta.cgi?nr=2101&lng=1>.
- [180] S. Himmelein, Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2009**.
- [181] M. E. Muller, *Communications of the ACM* **1959**, *2*, 19–20, DOI 10.1145/377939.377946.
- [182] T. Förster, *Annalen der Physik und Chemie* **1948**, *437*, 55–75, DOI 10.1002/andp.19484370105.
- [183] T. Förster in *Comprehensive Biochemistry : Bioenergetics, Bd. 22*, (Hrsg.: M. Florkin, Stolz, Elmer, H.), Elsevier, **1967**, S. 61–80, DOI 10.1016/B978-1-4831-9712-8.50010-2, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781483197128500102>.
- [184] S. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 634–639, DOI 10.1088/0957-4484/17/3/003.
- [185] X. He, W. Gao, L. Xie, B. Li, Q. Zhang, S. Lei, J. M. Robinson, E. H. Hároz, S. K. Doorn, W. Wang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, W. W. Adams, R. H. Hauge, J. Kono, *Nature nanotechnology* **2016**, *11*, 633–638, DOI 10.1038/nnano.2016.44.
- [186] D. Stich, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2012**.
- [187] M. Towrie, A. W. Parker, K. L. Ronayne, S. Manolopoulos, S. Martin, P. Seller, *CLF Annual Report* **2004**, *2005*, 235–236.

- [188] K. L. Ronayne, M. Towrie, A new ultrafast transient absorption facility in the Ultrafast Spectroscopy Laboratory, **2007**, <https://www.clf.stfc.ac.uk/Pages/2006-07.aspx>.
- [189] U. Schmidhammer, P. Jeunesse, G. Stresing, M. Mostafavi, *Applied spectroscopy* **2014**, *68*, 1137–1147, DOI 10.1366/13-07214.
- [190] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, A. Weigel, J. L. Pérez-Lustres, J. Lange, A. Müller, N. P. Ernsting, *The Review of scientific instruments* **2010**, *81*, 113106, DOI 10.1063/1.3492897.
- [191] A. Abudulimu, Dissertation, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, **2016**.
- [192] K. Eckstein, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2019**.
- [193] D. Schilling, C. Mann, P. Kunkel, F. Schöppler, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 24116–24123, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b06865.
- [194] K. H. Eckstein, H. Hartleb, M. M. Achsnich, F. Schöppler, T. Hertel, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10401–10408, DOI 10.1021/acsnano.7b05543.
- [195] Oxford Instruments plc, Hrsg., Newton CCD: 27 mm wide, 3 MHz Spectroscopy CCD, **2021**, <https://andor.oxinst.com/products/newton-ccd-and-emccd-cameras/newton-920>.
- [196] Hamamatsu Photonics K.K., Hrsg., InGaAs linear image sensors: G11608 series: Wide spectral response range, near infrared image sensors (0.5 to 1.7 μm), **2017**.
- [197] R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1235–1238, DOI 10.1021/nl1034428i.
- [198] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1215–1218, DOI 10.1021/nl1034537x.
- [199] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, *1*, 155–160, DOI 10.1055/s-2003-44983.
- [200] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, Y. Wang, *Nature chemistry* **2013**, *5*, 840–845, DOI 10.1038/nchem.1711.
- [201] Y. Zhang, N. Valley, A. H. Brozena, Y. Piao, X. Song, G. C. Schatz, Y. Wang, *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 826–830, DOI 10.1021/jz400167d.
- [202] A. H. Brozena, J. D. Leeds, Y. Zhang, J. T. Fourkas, Y. Wang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4239–4247, DOI 10.1021/nn500894p.
- [203] M. Zheng, B. A. Diner, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15490–15494, DOI 10.1021/ja0457967.
- [204] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 037404.
- [205] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, B. Lounis, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 187401, DOI 10.1103/PhysRevLett.107.187401.
- [206] H. Hartleb, F. Späth, T. Hertel, *ACS Nano* **2015**, *9*, 10461–10470, DOI 10.1021/acsnano.5b04707.
- [207] G. Stresing, Spectroscopy Systems, (Hrsg.: Entwicklungsbüro G. Stresing), **2020**, <http://www.stresing.de/spectroscopy.html>.
- [208] H.-J. Mittag, K. Schüller, *Statistik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2020**, DOI 10.1007/978-3-662-61912-4.
- [209] A. Brodeur, S. L. Chin, *Journal of the Optical Society of America B* **1999**, *16*, 637, DOI 10.1364/JOSAB.16.000637.
- [210] M. Bradler, P. Baum, E. Riedle, *Applied Physics B* **2009**, *97*, 561–574, DOI 10.1007/s00340-009-3699-1.

- [211] M. Bradler, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **2014**.
- [212] P. J. M. Johnson, V. I. Prokhorenko, R. J. D. Miller, *Optics Express* **2009**, *17*, 21488–21496, DOI 10.1364/OE.17.021488.
- [213] G. Stresing, Manual: for CCD - line scan camera system CCD100 0and for CCD - line scan camera system CCD 2000, (Hrsg.: Entwicklungsbüro G. Stresing), **2017**.
- [214] G. Stresing, Manual: Camera - Control, (Hrsg.: Entwicklungsbüro G. Stresing), **2017**.
- [215] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham, R. B. Weisman, *Science* **2010**, *330*, 1656–1659, DOI 10.1126/science.1196382.
- [216] M. A. Lampert, *Physical Review Letters* **1958**, *1*, 450–453, DOI 10.1103/PhysRevLett.1.450.
- [217] J. S. Park, Y. Hirana, S. Mouri, Y. Miyauchi, N. Nakashima, K. Matsuda, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14461–14466, DOI 10.1021/ja304282j.
- [218] F. Jakubka, S. B. Grimm, Y. Zakharko, F. Gannott, J. Zaumseil, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8477–8486, DOI 10.1021/nn503046y.
- [219] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physics Letters A* **2009**, *373*, 1478–1481, DOI 10.1016/j.physleta.2009.02.049.
- [220] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physical Review B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.205446.
- [221] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, B. Partoens, K. K. Berthelsen, *Physical Review B* **2011**, *84*, DOI 10.1103/PhysRevB.84.035316.
- [222] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, K. Matsuda, *Physical Review B* **2013**, *87*, 045408.
- [223] K. Eckstein, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg, **2015**.
- [224] K. H. Eckstein, F. Oberndorfer, M. M. Achsnich, F. Schöppler, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 30001–30006, DOI 10.1021/acs.jpcc.9b08663.
- [225] K. H. Eckstein, F. Hirsch, R. Martel, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 5700–5707, DOI 10.1021/acs.jpcc.1c00123.
- [226] T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, *Physical Review B* **2013**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevB.87.165430.
- [227] T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano, Y. Kanemitsu, *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 023101, DOI 10.1063/1.4813014.
- [228] K. H. Eckstein, P. Kunkel, M. Voelckel, F. Schöppler, A. Abudulimu, L. Lüer, T. Hertel, Diffusive and Unimolecular Nonradiative Decay of Excited States in Doped Carbon Nanotubes, **2021**, <https://arxiv.org/pdf/2103.15477>.
- [229] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, R. Martel, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3087–3091, DOI 10.1002/adma.200900550.
- [230] B. Y. Balagurov, V. G. Vaks, *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics* **1974**, *38*, 968.
- [231] N. Akizuki, M. Iwamura, S. Mouri, Y. Miyauchi, T. Kawasaki, H. Watanabe, T. Suemoto, K. Watanabe, K. Asano, K. Matsuda, *Physical Review B* **2014**, *89*, DOI 10.1103/PhysRevB.89.195432.
- [232] X. Ma, L. Adamska, H. Yamaguchi, S. E. Yalcin, S. Tretiak, S. K. Doorn, H. Htoon, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10782–10789, DOI 10.1021/nn504553y.
- [233] Thorlabs Inc, Equilateral Dispersive Prisms: Index of Refraction, **2021**, https://www.thorlabs.de/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=148&pn=PS854.

- [234] G. Angulo, G. Grampp, A. Rosspeintner, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, *65*, 727–731, DOI 10.1016/j.saa.2006.01.007.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---------------------------------|----|
| 1.1 | Übersicht | 2 |
| 2.1 | Nanotubenotation | 6 |
| 2.2 | Brillouin-Zone | 7 |
| 2.3 | Van-Hove-Singularitäten | 8 |
| 2.4 | Exzitonenzillatorstärke & BGR | 9 |
| 2.5 | Zerfallskanäle in SWCNTs | 10 |
| 2.6 | Anisotropie | 12 |
| 2.7 | Elektromagnetische Strahlung | 14 |
| 2.8 | Lichtpolarisation | 15 |
| 2.9 | Snellius'sche Brechungsgesetz | 16 |
| 2.10 | Komplexer Brechungsindex | 18 |
| 2.11 | Geometrische Optik | 20 |
| 2.12 | Gaußsche Optik | 20 |
| 2.13 | Spektrometer | 22 |
| 2.14 | Prisma | 23 |
| 2.15 | TA-Prinzip | 25 |
| 2.16 | Transiente Karte | 27 |
| 2.17 | Zeitliche Null | 28 |
| 3.1 | Nanorohrdispersion | 31 |
| 3.2 | Herstellung Matrixfilme | 32 |
| 3.3 | Filmherstellung | 33 |
| 3.4 | Dotierung | 34 |
| 3.5 | Lasersystem | 36 |
| 3.6 | TA-Messaufbau | 38 |
| 3.7 | TA-Zeitabstimmung | 39 |
| 3.8 | TA-Zeitauflösung | 40 |
| 3.9 | Fluenzabhängigkeit | 42 |
| 3.10 | Weißlichtchirp | 43 |
| 4.1 | SWCNT-ET-Prozesse | 46 |
| 4.2 | Modell der SWCNT-Filme | 47 |
| 4.3 | TA-Messung | 48 |
| 4.4 | MA-Karten | 49 |
| 4.5 | Dynamiken | 50 |
| 4.6 | Zerfallsdauermodell | 51 |
| 4.7 | Transiente Anisotropie | 52 |
| 4.8 | SEM-Aufnahmen | 53 |
| 4.9 | SWCNT-Volumenmodelle | 56 |
| 4.10 | SWCNT-Röhrendichte | 57 |
| 4.11 | Verteilungsfunktionen | 58 |
| 4.12 | Simulierte Nanorohrverteilungen | 59 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.13 | SWCNT-Abstandsberechnung | 60 |
| 4.14 | SWCNT-Abstandsverteilung | 61 |
| 4.15 | SWCNT-Verteilungsparameter | 62 |
| 4.16 | SWCNT-Anregungsverteilung | 65 |
| 4.17 | Winkelaufgelöste SWCNT-Anregungsverteilung | 65 |
| 4.18 | Anregungsverteilung - Parameter | 66 |
| 4.19 | Berechnung Anteile ET | 67 |
| 4.20 | Anteile ET | 68 |
| 4.21 | Anisotropiesimulation | 69 |
| 4.22 | Anisotropiesimulation - Einschränkungen | 71 |
| | | |
| 5.1 | Detektoreffizienz | 74 |
| 5.2 | Prinzip der Erweiterung | 75 |
| 5.3 | Prismenverwendung | 76 |
| 5.4 | Detektorausleuchtung | 77 |
| 5.5 | Differenzwinkel | 77 |
| 5.6 | Einkopplung | 79 |
| 5.7 | Prinzip Referenzieren | 80 |
| 5.8 | Pixelkorrelation | 80 |
| 5.9 | Weißlichtumbau | 81 |
| 5.10 | Fokussierung Weißlicht | 82 |
| 5.11 | NIR-Spektrometer | 84 |
| 5.12 | Spektrometer | 85 |
| 5.13 | Fokussierung | 86 |
| 5.14 | Strahleinkopplung | 87 |
| 5.15 | Messprogramm zur Spektrenaufnahme | 88 |
| 5.16 | TA-Messprogramm | 90 |
| 5.17 | Einstellungen | 91 |
| 5.18 | Messungsparameter | 92 |
| 5.19 | Datenstruktur | 93 |
| 5.20 | Messprinzip | 95 |
| 5.21 | Bandpassfilter zur Kalibrierung | 96 |
| 5.22 | Kalibrierung | 97 |
| 5.23 | Referenzierung | 98 |
| 5.24 | Weißlichtintensität Referenzierung | 99 |
| 5.25 | TA-Referenzierung | 99 |
| 5.26 | Signale TA-Referenzierung | 100 |
| | | |
| 6.1 | Stand der Forschung | 101 |
| 6.2 | Modell der Dotierung von SWCNTs | 103 |
| 6.3 | Lineare Absorption dotierter SWCNTs | 104 |
| 6.4 | Lineare Absorption | 107 |
| 6.5 | TA an dot. SWCNTs | 108 |
| 6.6 | Transiente Spektren von Exziton und Trion | 109 |
| 6.7 | Transienten des Trions | 110 |
| 6.8 | Trionpopulation | 111 |
| 6.9 | Transiente Absorptionsspektren des PA-Signals | 112 |
| 6.10 | PA-Signal Ursache | 112 |
| 6.11 | PA-Ursprung | 113 |
| 6.12 | PA-Berechnung | 114 |
| 6.13 | Transienten PA | 115 |

| | |
|---|-----|
| 6.14 PA-Zerfallsdauern. | 115 |
| 6.15 Vergleich von LA und TA Spektren | 116 |
| A.1 Kalibrierungsgeraden | 128 |
| A.2 Lineare Skalierung | 129 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Lichtgeschwindigkeit | 14 |
| 3.1 | Verwendete Chemikalien | 29 |
| 3.2 | Geräte zur Probenpräparation | 30 |
| 3.3 | Geräte der optischen Experimente. | 30 |
| 4.1 | Dynamiken Polymermatrixfilme | 51 |
| 4.2 | Röhrendichte | 58 |
| 4.3 | Röhrendichte-Parameter | 63 |
| 4.4 | Anregungsverteilung - Parameter | 66 |
| 4.5 | FRET-Anteile | 68 |
| 5.1 | Repetitionsrate | 83 |
| 5.2 | Optiken | 83 |
| 5.3 | Optiken der Strahleinkopplung | 86 |
| 5.4 | Bandpasscharakterisierung | 96 |
| 6.1 | Dotierungsmittelkonzentrationen | 104 |
| 6.2 | Diffusionslängen PB | 109 |
| A.1 | (6,5)-SWCNT-Daten | 125 |
| A.2 | Röhrendichte | 126 |
| A.3 | Röhrendichte-Verteilungsparameter | 126 |
| A.4 | Sellmeierkoeffizienten | 128 |

Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung durch zahlreiche Leuten nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich bei all diesen Menschen im Folgenden aufrichtig bedanken.

Mein herzlicher Dank gilt besonders meinem Doktorvater *Prof. Dr. Tobias Hertel*, der mir die Möglichkeit dieser Dissertation in seinem Arbeitskreis gab. Zum einen möchte ich mich für die Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen während meiner Promotion bedanken. Zum anderen möchte ich mich herzlich dafür bedanken, dass er mir den Besuch internationaler Konferenzen während meiner Doktorandenzeit ermöglichte, wie beispielsweise die „XXI International Conference on Ultrafast Phenomena (UP2018)“ in Hamburg, und auch einen Forschungsaufenthalt bei *Prof. Dr. Larry Luer* am IMDEA in Madrid. Bei diesem möchte ich mich für die wertvollen Einblicke in sein Laserlabor bedanken.

Des Weiteren gilt auch mein herzlicher Dank *Dr. Klaus Eckstein* für seine Einführung in das Ultrakurzzeitexperiment und dessen Bedienung, seine fachliche Unterstützung und die zahlreichen Erklärungen, die Hilfe bei dem Durchführen von Experimenten und bei der Auswertung von Daten sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein nächster Dank gilt *Dr. Friedrich Schöppler* für sein offenes Ohr und Unterstützung bei vielen wissenschaftlichen Fragen und für die Durchführung von SEM-Messungen.

Für die angenehme Atmosphäre im Büro möchte ich mich herzlich bei meinem langjährigen Bürokollegen *Florian Oberndorfer* bedanken, der mich auch bei der Bewältigung zahlreicher Computerproblemen einschließlich der Bändigung von Igor Pro und L^AT_EX tatkräftig unterstützte.

Meinen weiteren Bürokollegen *Lucas Fuhl* und *Kolja Thonick* sei ebenfalls für die vielen angenehmen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen und die gemeinsame Zeit gedankt.

Bei *Dr. Imge Namal* möchte ich mich herzlich für die Bereitstellung von zusätzlichen Nanorohrdispersionen bedanken.

Mein nächster Dank gilt meinem Laborkollegen *Markus Voelckel* für all seine Unterstützung im Labor, vor allem bei der RegA-Justage und dem Aufbau der Weißlichterzeugung. Weiterhin möchte ich mich bei ihm auch für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Den von mir während der Dissertation betreuten Praktikanten möchte ich für ihre ausgezeichnete Mitarbeit und die gemeinsame Zeit im Labor danken.

Mein nächster Dank gilt den Mitarbeitern der feinmechanischen und elektronischen Werkstatt, die neben der Wartung und Reparatur der Apparaturen auch zahlreiche Geräte und Halterungen fertigten und anpassten. Hierbei sei *Wolfgang Liebler*, *Katharina Wittmann*, *Ralf Kohrmann*,

Markus Keller, Uwe Reuß und *Rainer Eck* gedankt. Des Weiteren möchte ich mich bei den technischen Mitarbeitern *Ivonne Vollert, Sabine Stahl, Belinda Böhm* und *Sabine Fuchs* für die Unterstützung und Hilfe im Labor bedanken. Außerdem sei *Sabine Walther* für all ihre Hilfe bei der Bewältigung administrativer Probleme gedankt.

Ebenso möchte ich mich auch bei allen anderen aktiven und ehemaligen Doktoranden für die allzeit kollegiale Stimmung im Arbeitskreis und die gemeinsamen Unternehmungen bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Onkel *Prof. Gerhard Gröbner* der mich auf so zahlreichen Weisen während meines Studiums unterstützt hat. Vielen Dank für den moralischen Rückhalt, die wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Diskussionen, die gemeinsamen Reisen und dein Rat bei zahlreichen Fragen.

Abseits von der Welt der physikochemischen Fragestellungen möchte ich mich bei meinen Freunden und meinem Fußballverein dafür bedanken, dass sie mir geholfen haben, den Kopf frei von den Sorgen im Labor zu bekommen.

Zum Schluss gilt mein Dank meiner Familie. Hierbei möchte ich mich bei meinen Eltern *Monika* und *Albrecht Kunkel* sowie meiner Schwester *Vanessa Flegler* und ihrer Familie für all ihre Unterstützung von ganzem ♥ bedanken.