

Zeitaufgelöste Spektroskopie von nanoskaligen Halbleitern und Pyrenderivaten



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Markus Voelckel

aus Lichtenfels

Würzburg 2022

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 _____

Olim meminisse iuvat.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Kohlenstoffnanoröhren	3
2.1.1. Geometrische und elektronische Struktur	3
2.1.2. Photophysikalische Eigenschaften	4
2.1.3. Phasenraumfüllmodell	8
2.2. Dotierung von Halbleitern	10
2.2.1. Dotierung mittels Elektrochemie	10
2.2.2. Dotierung mittels Redoxchemie	11
2.3. Biradikale	12
2.3.1. Napthalimid-substituierte Pyrene	14
2.3.2. Twisted Intramolecular Charge Transfer	16
2.3.3. Voltammetrie	18
3. Experimentelles	23
3.1. Materialien und Geräte	23
3.2. Probenpräparation	24
3.2.1. Herstellung und Dotierung von SWNT-Filmen	24
3.2.2. Herstellung der Lösungen Pyr1 - Pyr3	26
3.3. Absorptionsspektroskopie	26
3.3.1. An SWNTs	26
3.3.2. An Pyrenen	27
3.4. Photolumineszenzspektroskopie	28
3.5. Zeitaufgelöste Spektroskopie	28
3.5.1. Femtosekundenlasersystem	29
3.5.2. Anrege-Abfrage-Spektroskopie	30
3.5.3. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen	38
3.6. Elektrochemie	40
4. Ultrakurzzeitspektroskopische Untersuchungen an dotierten (6,5)-SWNTs	43
4.1. Stand der Forschung	43
4.2. Lokalisierung von Trionen	45

4.3. Moderat dotierte SWNTs	48
4.3.1. Dotierungsschema und lineare Absorption	48
4.3.2. Transiente Absorption	50
4.4. Stark dotierte SWNTs	58
4.5. Zusammenfassung und Ausblick	64
5. Bestimmung der Exzitonen- und Trionengröße in dotierten (6,5)-SWNTs	67
5.1. Stand der Forschung	67
5.2. Dotierungsgradabhängige Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs	68
5.3. Dotierungsgradabhängige Trionengröße in (6,5)-SWNTs	76
5.4. Zusammenfassung und Ausblick	80
6. Potentialabhängige Untersuchung von Naphthalimid-substituierten Pyrenen	83
6.1. Square-Wave- und Cyclovoltammetrie	83
6.2. Absorptionsmessungen	85
6.3. Photolumineszenzmessungen	87
6.4. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen	88
6.5. Zusammenfassung und Ausblick	95
7. Zusammenfassung	97
8. Summary	99
A. Anhang	101
A.1. Exzitonengröße	101
A.2. Trionengröße	102
Literatur	105
Abbildungsverzeichnis	117
Tabellenverzeichnis	121
Danksagung	123

Abkürzungsverzeichnis

1D	Eindimensional
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
APD	Lawinphotodiode (engl. <i>avalanche photodiode</i>)
BP	Bandpass
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. <i>charge coupled device</i>)
CE	Gegenelektrode (engl. <i>counter electrode</i>)
CMOS	Komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter (engl. <i>complementary metal-oxid-semiconductor</i>)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (engl. <i>carbon nanotube</i>)
CPA	Verstärkung gechirpter Impulse (engl. <i>chirped pulse amplification</i>)
CT	Ladungsübertrag (engl. <i>charge transfer</i>)
CV	Cyclovoltammetrie/ -voltammogramm
CW	Dauerstrich (engl. <i>continuous wave</i>)
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i>)
EC	Elektrochemie
ESR/EPR	Elektronenspinresonanz (engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>)
FET	Feldeffekttransistor
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FWHM	Halbwertsbreite (engl. <i>full width at half maximum</i>)
GS	Grundzustand (engl. <i>ground state</i>)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest occupied molecule orbital</i>)
InGaAs	Indiumgalliumarsenid
IR	Infrarot
IRF	Gerätefunktion (engl. <i>instrument response function</i>)
LB	Leitungsband
LE	lokal angeregter Zustand (engl. <i>locally excited state</i>)
LM	Lösemittel
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest unoccupied molecule orbital</i>)
MeCN	Acetonitril

MPD	Mehrphononenzerfall (engl. <i>multi phonon decay</i>)
MU	Mechanischer Unterbrecher
ND	Neutraldichte
NI	Naphthalimid
NIR	Nahinfrarot
OD	Optische Dichte
OLED	Organische lichtemittierende Diode
PA	Photoabsorption
PAK/PAH	Polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff (engl. <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
PB	Photobleichen
PFO-bpy	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)]
PL	Photolumineszenz
PLQY	Photolumineszenzquantenausbeute (engl. <i>photoluminescence quantum yield</i>)
PSF	Phasenraumfüllmodell (engl. <i>phase space filling</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RE	Referenzelektrode
RegA	Regenerativer Amplifizierer
RMS	quadratischer Mittelwert (engl. <i>root mean square</i>)
SE	Stimulierte Emission
SEC	Spektroelektrochemie
SF	Räumliches Filtern (engl. <i>spatial filtering</i>)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (engl. <i>standard hydrogen electrode</i>)
SHG	Zweite Harmonische (engl. <i>second harmonic generation</i>)
SPS	Lösemittelaufreinigungsanlage (engl. <i>solvent purification system</i>)
SWNT	Einwandige Kohlenstoffnanoröhre (engl. <i>single-wall carbon nanotube</i>)
SWV	Square-Wave-Voltammetrie/ -Voltammogramm
TA	Transiente Absorption
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TCSPC	Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (engl. <i>time-correlated single photon counting</i>)
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Verdrehter intramolekularer Ladungsübertrag (engl. <i>twisted intramolecular charge transfer</i>)
TMD	Übergangsmetalldichalcogenid (engl. <i>transition metal dichalcogenide</i>)
UV	Ultravioletter Spektralbereich
Vis	Sichtbarer Spektralbereich
VS	Verzögerungsstrecke
WE	Arbeitselektrode (engl. <i>working electrode</i>)
WF	Wellenfunktion
WL	Wellenlänge

1. Einleitung

„Εὕρηκα“ - „ich habe es gefunden“: Archimedes (3. Jh. v. Chr.) ist einer der bekanntesten Wissenschaftlern der Antike, die mit ihren Experimenten, Forschungen und Erkenntnissen schon vor mehr als 2000 Jahren die Grundlagen der modernen Naturwissenschaften gelegt haben. Vitruvs Anekdote über das Heureka-schreiende Herumspringen durch die Straßen Syrakus' ist beispielhaft dafür, dass Wissen mit der Zeit verloren geht oder auch umgedeutet, erweitert und verfälscht wird: Sie entstand drei Jahrhunderte nach Archimedes' Wirken und hat so wohl kaum stattgefunden [1, 2]. Die früheren Wissenschaftler waren nicht nur in der Wissensgewinnung, sondern auch in der Verbreitung desselben beschränkt: Bis zur Entdeckung des Buchdrucks durch Guttenberg im 15. Jh. mussten alle Schriften händisch auf Papyrus oder Papier vervielfältigt werden [3].

Mittlerweile ist die Menschheit dagegen im Zeitalter des Internets angekommen: Innerhalb weniger Sekunden können Daten, die ein Vielfaches an Information der Papyri von damals enthalten, um die Welt gesendet werden. Diese Möglichkeit der Vernetzung der Menschen untereinander basiert hauptsächlich auf moderner Halbleitertechnologie – seien es siliziumbasierte Transistoren und Schaltkreise, um die dafür notwendige Rechenleistung zur Verfügung zu stellen [4], oder Solarzellen, um das Netzwerk klimafreundlich mit Energie zu versorgen [5]. Mit den Weiterentwicklungen der Nanotechnologie rückten mit Beginn dieses Millenniums Kohlenstoffnanoröhren (engl. *carbon nanotubes*, CNTs) in den Fokus der Forschung.

Aufgrund ihrer Robustheit gegenüber mechanischer Belastung [6, 7] wurde nach ihrer Entdeckung durch Iijima [8] noch von einer Verwendung in einem Weltraumaufzug geträumt [9, 10] – mittlerweile sind sie aber vor allem wegen ihrer optoelektronischen Eigenschaften von Interesse [11–13]. Trotz der Fortentwicklungen bei Herstellungs- und Aufreinigungsprozessen vor allem der einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. *single-wall carbon nanotubes*, SWNTs) [14–16] haben diese noch keine industrielle Anwendung in der modernen Elektrotechnologie gefunden.

Im Labormaßstab wurden dagegen schon SWNT-haltige Photodioden [17], Solarzellen [18, 19] und Transistoren [20, 21] realisiert. Die photophysikalischen Eigenschaften der halbleitenden SWNTs lassen sich dabei stark durch das umgebende Medium beeinflussen, sodass sie durch Manipulation der Bandlücke an die Ansprüche der jeweiligen möglichen Anwendungen angepasst werden können [22–24].

Dotierung ist ein wichtiges Mittel für diese anwendungsorientierte Anpassung. Ein tiefgehendes Verständnis der Merkmale von Exzitonen und Trionen sowie der auftretenden Dynamiken und Wechselwirkungen ist hier allerdings noch nötig, um von den wandelbaren Eigenschaften der SWNTs profitieren und sie industriell implementieren zu können.

Dabei stellen sich folgende Forschungsfragen:

- Wie verhalten sich Ladungsträger in dotierten im Vergleich zu intrinsischen SWNTs?
- Wie beeinflusst der Dotierungsgrad die Eigenschaften der Ladungsträger?
- Wie beeinflusst der Dotierungsgrad die Lebensdauer angeregter Zustände?

Zur Beantwortung werden in dieser Dissertation Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare) und Trionen (geladene Exzitonen), die durch optische Anregung von SWNTs generiert werden, im nahinfraroten Spektralbereich zeitaufgelöst spektroskopisch untersucht. Eine Variation der Dotierung lässt Rückschlüsse über den Einfluss derselben auf die SWNT- und Ladungsträgereigenschaften sowie auftretende Dynamiken ziehen. Die Arbeit ist wie folgt strukturiert:

Kapitel 2 befasst sich mit den für das Verständnis der darauffolgenden Kapitel notwendigen theoretischen Grundlagen, insbesondere den Eigenschaften der SWNTs und ihrer Dotierung. Neben diesen Nanostrukturen werden auch Biradikale sowie Moleküle, die diese bilden könnten, erläutert.

In **Kapitel 3** werden die experimentellen Details näher beschrieben. Dabei wird sowohl auf die Probenpräparation als auch die für die spektroskopischen Messungen verwendeten Laseraufbauten eingegangen.

Anhand von zeitabhängigen Messungen an SWNTs in Suspension wird in **Kapitel 4** der Einfluss zusätzlicher Ladungen auf die Dynamiken von Exzitonen und Trionen bei niedrigem bis mittlerem Dotierungsgrad untersucht. Weiterhin wird die bei hohen Dotierungsdichten auftretende H-Bande betrachtet. Ein besonderes Augenmerk liegt außerdem auf der Lokalisierung der Trionen.

Die Bestimmung der dotierungsgradabhängigen räumlichen Ausdehnung der Exzitonen und Trionen wird in **Kapitel 5** behandelt. Diese wird über das sogenannte Phasenraumfüllmodell ermittelt.

Nachdem zuvor Ladungen auf Nanomaterialien studiert wurden, wird in **Kapitel 6** der Frage nachgegangen, wie sich elektrochemisch generierte Ladungen auf Naphthalimid-substituierten Pyrenen verhalten und ob sie zu molekularen Biradikalen führen. Hier werden sowohl spektroskopische als auch voltammetrische Techniken zu Hilfe genommen.

Kapitel 7 und **8** schließen das Ganze mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse in deutscher wie englischer Sprache ab.

2. Grundlagen

Im Folgenden wird die hinter den durchgeführten Experimenten stehende und zur Auswertung und Diskussion notwendige Theorie näher erläutert. Da Kohlenstoffnanoröhren schon häufig detailreich beschrieben wurden [25–33], wird sich hier, um Redundanzen zu vermeiden, nur mit den Aspekten der halbleitenden (6,5)-SWNTs befasst, die große Relevanz für die durchgeführten Studien aufweisen. Hierfür sei unter anderem auf die Dissertationen von Mann [30], Schilling [31], Eckstein [32] und Kunkel [33] verwiesen. Als weiterführende Literatur sei dem interessierten Leser des Weiteren das Buch *Carbon Nanotubes and Related Structures* [34] im Allgemeinen mit dem Kapitel *Photophysics* von Hertel [35] im Speziellen ans Herz gelegt. In dieser Arbeit wird vor allem auf die geometrische sowie elektronische Struktur, die resultierenden photophysikalischen Eigenschaften und den Einfluss von Dotierung auf diese eingegangen. Nach Erläuterung der SWNT-spezifischen Grundlagen werden außerdem die Hintergründe der (spektro-)elektrochemischen Untersuchungen der möglichen Vorläufer molekularer Biradikale genauer erläutert. Hier bietet der Arbeitsbericht des Graduiertenkollegs 2112 über die Förderperiode einen guten weiterführenden Überblick [36].

2.1. Kohlenstoffnanoröhren

2.1.1. Geometrische und elektronische Struktur

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren stellen das eindimensionale (1D-) Allotrop des Kohlenstoffs dar und liegen somit in der Dimensionalität zwischen nulldimensionalem (0D-) Fullerenen und zweidimensionalem (2D-) Graphen [37–39]. Geometrisch lassen sie sich beschreiben als ein hexagonales Graphengitter, welches, wie in Abbildung 2.1 angedeutet, zu einem Zylinder aufgerollt wird. Dabei definiert der sogenannte Aufrollvektor die Struktur der SWNT, er stellt eine Linearkombination der beiden Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , die die hexagonale Einheitszelle aufspannen, dar:

$$\vec{C} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad n, m \in \mathbb{N}; n \geq m. \quad (2.1)$$

Das Deskriptorenpaar n, m beschreibt die Geometrie der SWNT also eindeutig und damit auch die davon abhängigen Eigenschaften [37–41]. Für die in dieser Arbeit untersuchten (6,5)-SWNTs, welche zu den halbleitenden zählen, berechnet sich der Röhrendurchmesser für eine Gitterkonstante $a_0 = 142 \text{ nm}$ [41] nach Formel

$$d = \frac{|\vec{C}|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_0 \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (2.2)$$

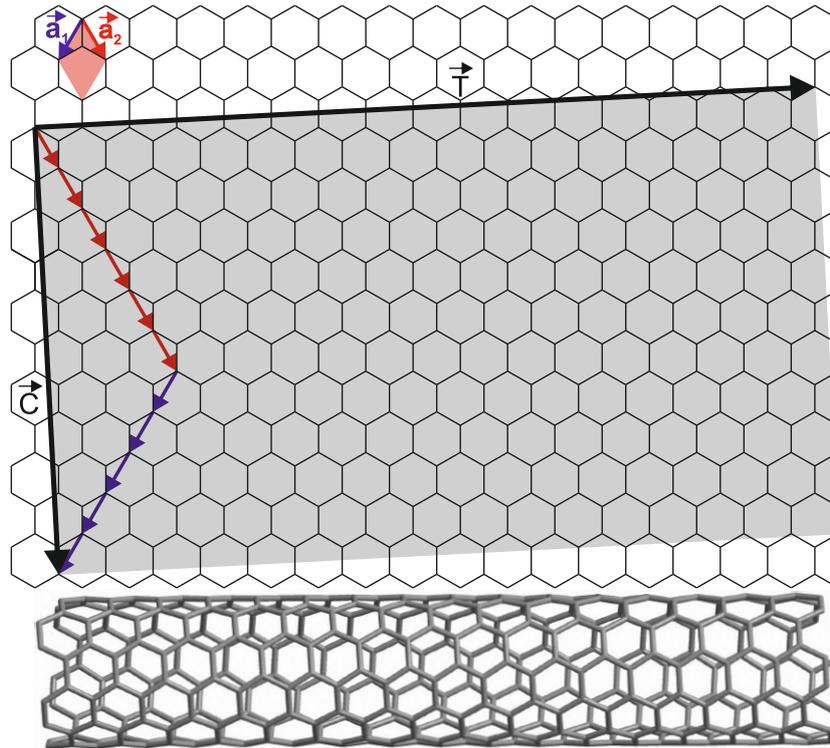


Abbildung 2.1.: Der Aufrollvektor setzt sich aus einer Linearkombination der Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 zusammen. Er spannt mit dem dazu senkrecht stehenden Translationsvektor die Einheitszelle der (6,5)-SWNT auf. Die Einheitszelle des Graphengitters ist in Rot dargestellt. Unten ist ein Ausschnitt einer (6,5)-SWNT gezeigt. Gezeichnet nach [40].

zu 0.75 nm. Die Röhrenlänge beträgt dabei ein Vielfaches des -durchmessers und es resultieren elektronische und optische Eigenschaften eines 1D-Materials [42–44].

Ebendiese Eindimensionalität bedingt die besondere elektronische Bandstruktur von SWNTs: Durch das Aufrollen wird das π -System der sp^2 -hybridisierten, hexagonalen Kohlenstoffstruktur gekrümmt, was mit dem Ringschluss letztendlich die elektronische Wellenfunktion quantisiert. Das wiederum führt zu einer Diskretisierung der Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS). Diese Maxima in der DOS nennen sich Van-Hove-Singularitäten [45] und sind charakteristisch für 1D-Systeme. Unter Vernachlässigung von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen lassen sich das Banddiagramm und die DOS wie in Abbildung 2.2 gezeigt mittels Tight-Binding-Methode für die halbleitenden (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren berechnen.

2.1.2. Photophysikalische Eigenschaften

Für den E_{11} -Übergang der (6,5)-SWNTs berechnet sich eine Energie von etwa 1.55 eV [46]. Betrachtet man hier nun das Absorptionsspektrum in Abbildung 2.3 a), so zeigen sich die Auswirkungen dessen, dass bei der Tight-Binding-Methode nur Einteilchenwechselwirkungen beachtet werden: Das dargestellte Spektrum wird nicht durch hohe optische Dichte (OD) am E_{11} - oder E_{22} -Übergang dominiert, sondern durch zwei Banden S_1 und S_2 , die sich exzitonischen Anregungen zuordnen lassen.

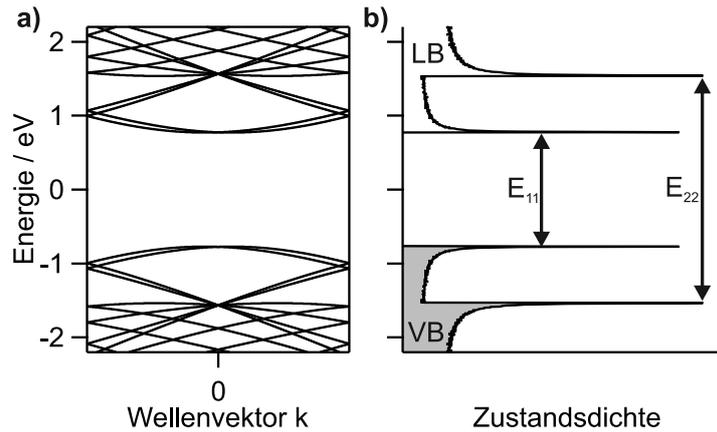


Abbildung 2.2.: Gezeigt ist ein Ausschnitt der mittels Tight-Binding-Methode berechneten Bandstruktur einer (6,5)-SWNT mit dazugehöriger Zustandsdichte. E_{11} und E_{22} stellen die dipolerlaubten [47] Übergänge zwischen den Subbändern des Valenzbandes (VB) und des Leitungsbandes (LB) dar.

Exzitonen

Exzitonen sind Quasiteilchen, die aus einer positiven (Elektron, e^-) und einer negativen (Loch, engl. *hole*, h^+) Ladung bestehen, welche durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebunden sind, und gleichen damit dem Wasserstoffatom [35, 48]. Die E_{11} -Anregung entspricht nicht einer exzitonen, sondern der Erzeugung von freien Elektron-Loch-Paaren, bei denen sich positive wie negative Ladung unabhängig voneinander bewegen können. Dies findet sich vor allem in 3D-Halbleitern. Die Eindimensionalität von SWNTs beschränkt die Wellenfunktion, während die Coulomb-Anziehung verstärkt wird und stabilisiert damit Exzitonen [48–51]. Das erläutert die Intensitätsunterschiede der Absorption von E_{11} auf der einen und S_1 und S_2 auf der anderen Seite, wie sie in Abbildung 2.3 a) zu sehen sind. Die Exzitonenbindungsenergie E_b gibt dabei die Energie an, um die die Exzitonen im Vergleich zum freien Elektron-Loch-Kontinuum abgesenkt sind. Aufgrund der Eindimensionalität ist E_b stark abhängig von der Dielektrizität des Mediums, da sie die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektron und Loch beeinflusst, wie in Abbildung 2.3 b) gezeigt. Eine geringe Dielektrizität führt zu starker Coulomb-Attraktion und *vice versa*. Die Anregungsenergie des ersten exzitonen Zustandes S_1 ergibt sich aus der Differenz der Bandlücke E_{11} und E_b . Stärkere Coulomb-Wechselwirkung vergrößert E_{11} und E_b gleichermaßen, sodass sich diese dielektrizitätsabhängigen Auswirkungen nahezu aufheben und S_1 nur schwach vom Medium abhängt. Um die oben beschriebenen Effekte zu quantifizieren: Während E_b für Galliumarsenid, einem 3D-Halbleiter, bei etwa 5 meV liegt [52, 53], so ergeben sich für (6,5)-SWNTs Werte von 300 – 400 meV [46, 54–56]. Optisch zugänglich ist ein helles S_1 -Singulettexziton, neben dem es allerdings auch drei [57] dunkle, also prinzipiell optisch inaktive, Singulett- und zwölf [58–60] dunkle Triplettexzitonen gibt.

Nicht nur die Absorption von Licht mit $E(S_1)$ generiert S_1 -Exzitonen, sondern auch Anregung in den S_2 -Zustand mit anschließender Relaxation. Letztere läuft schnell (40 fs) und nahezu quantitativ ab [31, 61–63]. Das S_1 -Exziton zerfällt entweder strahlend durch Abgabe eines Photons via Photolumineszenz (PL) oder nichtstrahlend durch Abgabe von Wärme. Die Photolumineszenzquantenausbeute (engl. *photoluminescence quantum yield*, PLQY) Φ gibt dabei das Verhältnis von emittierten Pho-

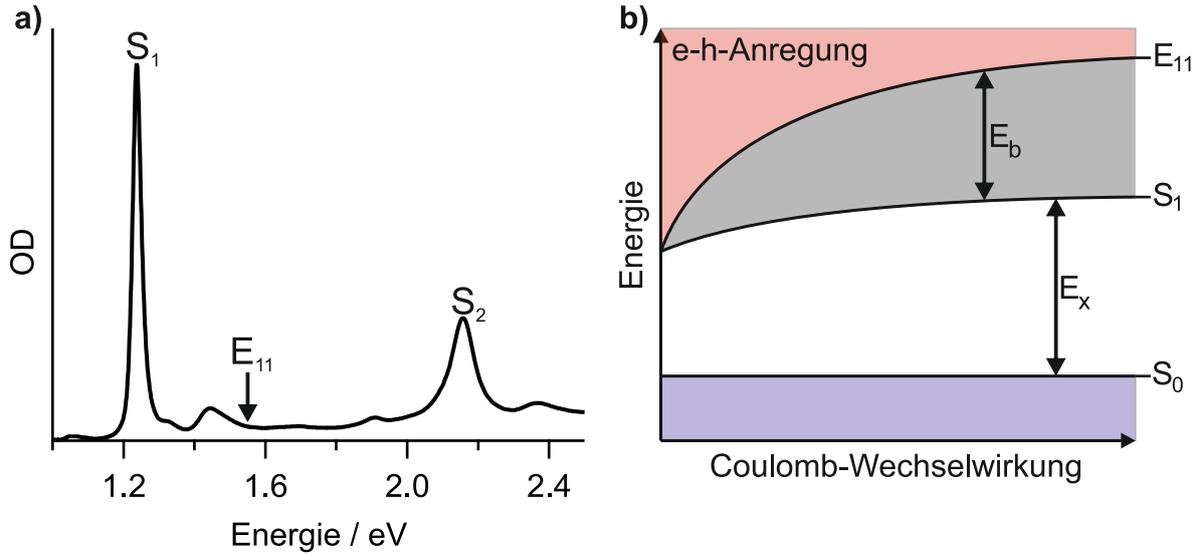


Abbildung 2.3.: a) Das Absorptionsspektrum von (6,5)-SWNTs wird durch zwei exzitoniche Absorptionsbanden S_1 und S_2 dominiert, der E_{11} -Übergang weist keine erkennbare Bande auf. Um den Vergleich mit den berechneten Werten für E_{11} zu vereinfachen, ist das Spektrum auf einer Energieskala aufgetragen, im weiteren Verlauf der Arbeit wird allerdings eine Wellenlängenskala verwendet werden. b) Die Stärke der Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst die Bandlücke E_{11} und die Exzitonenbindungsenergie E_b . Die Anregungsenergie des Exzitons E_x entspricht dabei der Differenz. Gezeichnet nach [35].

tonen N_{PL} zu absorbierten Photonen N_{abs} an und lässt sich auch über strahlende k_r und die Summe aller auch nichtstrahlender k_{nr} Zerfallsraten darstellen. Die PLQY liegt größenordnungstechnisch bei 1 % [64–66]. Frühere Veröffentlichungen, die noch nicht auf aktuelle Aufreinigungs- und Separationsmethoden zurückgreifen konnten, beinhalten eine PLQY von etwa 0.01-0.1 % [67, 68].

$$\Phi = \frac{N_{\text{PL}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{k_r}{k_r + \sum_i k_{i,\text{nr}}} \quad (2.3)$$

Die PL-Lebensdauer τ_{PL} ist aufgrund der geringen PLQY stark abhängig von den strahlungslosen Zerfallsraten und liegt in der Größenordnung von zehn bis mehrerer hundert Pikosekunden [65, 69–75]. Die Werte für τ_{PL} variieren so stark, da die Lebensdauer sehr von den Eigenschaften des umgebenden Medium beeinflusst wird wie beispielsweise pH-Wert, Permittivität und eventuell freien Ladungsträgern. Mehrere Mechanismen wurden für die hohe Effizienz des nichtstrahlenden Zerfalls postuliert: Beim PAIEI-Prozess (engl. *phonon assisted indirect exciton ionization*) wird ein Phonon bei gleichzeitiger Bildung eines Elektron-Loch-Paars im Valenzband emittiert [76]. Hierzu ist eine gewisse Dotierung, beispielsweise durch Wasser und Sauerstoff oder Säuren nötig [77, 78]. Beim Multiphononenzerfall (engl. *multi phonon decay*, MPD) werden mehrere Phononen emittiert, was ebenso zum Zerfall des Exzitons führt [76]. Diese Prozesse finden bevorzugt an Defektstellen der SWNTs statt, da Exzitonen dort lokalisiert vorliegen können. Solche Defekte stellen zum Beispiel die Röhrenenden der SWNT dar, aber auch sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome im hexagonalen Gitter. Diese sp^3 -Defekte lassen sich unter anderem durch Reaktion mit Sauerstoff, aber auch vielen Funktionalisierungsreagenzien [79–81] einführen.

Die S_1 -Exzitonen bewegen sich nach ihrer Erzeugung entlang der Röhrenachse. Dabei findet diese Bewegung nicht nur in eine bestimmte Richtung („vom einen Ende zum anderen“) statt, sondern sie ist diffusiv, das heißt, innerhalb eines Zeitintervalls bewegt sich das Exziton um ein Längenintervall mit selber Wahrscheinlichkeit zu einem der beiden Röhrenenden [75, 82]. Trifft ein Exziton bei dieser Diffusionsbewegung nun auf eine Defektstelle oder ein anderes Exziton, so zerfällt es wie oben beschrieben nichtstrahlend. Daher haben PLQY und τ_{PL} eine große Aussagekraft über die Defektdichte, was im Modell des diffusionslimitierten Kontaktlöschens (engl. *diffusion limited contact quenching*, DLCQ) zusammengefasst wird [65, 75, 83–87]. Für die Diffusionskonstante D und Diffusionslänge $L_D = \sqrt{2D\tau_{PL}}$ wurden Werte von $D = 0.1 - 44 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und $L_D = 90 - 610 \text{ nm}$ veröffentlicht [65, 82, 83, 86–91]. Die großen Diskrepanzen zwischen den Veröffentlichungen beruhen vorwiegend auf unterschiedlichen Arten der Probenotypen (beispielsweise lange gegenüber kurzen Röhren). Für die Beschreibung der Exzitonen in SWNTs sind nicht nur diffusions- und photolumineszenzspezifische Eigenschaften von Interesse, sondern ganz grundlegend auch der mittlere Elektron-Loch-Abstand. Dieser wurde von Mann *et al.* mittels Phasenraumfüllmodell (engl. *phase space filling*, PSF) zu 13 nm bestimmt [30, 92], aber auch Exzitonengrößen von 2 nm wurden vorhergesagt [88]. Das PSF und die experimentellen Parameter zur Bestimmung der Exzitonengröße werden in Kapitel 2.1.3 näher erläutert.

Trionen

Exzitonen sind nicht die einzigen Quasiteilchen, die aus Elektronen und Löchern in Halbleitern gebildet werden: Fügt man eine weitere Ladung zu einem Exziton hinzu, so ergibt sich ein Trion, das dann entweder positiv ($e^- + 2h^+$) oder negativ ($2e^- + h^+$) geladen sein kann. Im Bild der Wasserstoffanalogie entspricht dies dann H_2^+ beziehungsweise H^- [93]. Die Bindungsenergie von Trionen $E_{b,T}$ liegt in 3D-Halbleitern bei etwa 1 meV, diese Zustände sind daher bei Raumtemperatur wenig stabil [94–96] und zerfallen in ein Exziton und einen freien Ladungsträger. Die geringere Dimensionalität sorgt bei SWNTs wie schon im Fall von Exzitonen für eine größere Anziehung zwischen e^- und h^+ und damit auch bei Raumtemperatur stabilen, spektroskopisch untersuchbaren Trionen [97–99]. Rønnow *et al.* berechneten $E_{b,T}$ für (6,5)-SWNTs zu 59 meV [100]. Vergleicht man diesen Wert mit $k_B T = 26 \text{ meV}$ für 300 K, der bei Raumtemperatur überwindbaren Energiebarriere, so erklärt das die Trionenstabilität quantitativ. Positive und negative Trionen unterscheiden sich dabei durch e^-h^+ -Asymmetrie nur leicht in ihrer Energie [101, 102]. Im Allgemeinen lassen sich Trionen durch die redox- [99, 103–107] oder elektrochemische [46, 101, 108, 109] Dotierung von Halbleitern generieren, dies wird in Kapitel 2.2 behandelt. Die Eigenschaften von Trionen unterscheiden sich deutlich von denen der Exzitonen: Durch die zusätzliche Ladung lassen sie sich durch elektrische, durch den Spin (Dublett oder Quartett [110]) durch magnetische Felder beeinflussen [111]. Einen weiteren Unterschied bildet die Lokalisierung des Quasiteilchens - Eckstein *et al.* konnten zeigen, dass Trionen durch Wechselwirkungen mit einem die SWNT umgebenden Ion lokalisiert sind und nicht wie Exzitonen entlang der Röhrenachse diffundieren [108], worauf auch die Erkenntnisse von Mouri *et al.* [105] hinweisen. Trionengrößen, die mit Exzitonengrößen verglichen werden könnten, wurden experimentell derzeit noch nicht bestimmt, Rønnow *et al.* berechneten für Trionen in (6,5)-SWNTs

allerdings einen Bohrradius von 4.45 nm [100]. Im Allgemeinen sind Trionen in SWNTs deutlich weniger untersucht als die ungeladenen Exzitonen. Verschiedene Veröffentlichungen bezweifeln, dass die Existenz von Trionen ausschlaggebend für die spektralen Änderungen dotierter Proben nanoskaliger Halbleiter verantwortlich ist [112–117]. Kritikpunkte sind hierbei unter anderem, dass derzeit eine umfassende Theorie fehlt, die auch höherenergetische trionische Zustände beinhaltet [113], aber auch, dass sich das dotierungsgradabhängige Verhalten von Absorptionsbanden nicht vollständig mit den fermionischen Eigenschaften der Trionen vereinbaren lässt [112, 113, 115]. Stattdessen werden diese spektroskopischen Befunde Exziton-Polaron-Wechselwirkungen zugeschrieben, also der Interaktion eines Exzitons mit nicht nur einem, sondern allen dotierungsinduzierten Ladungsträgern [112–117]. Zu beachten ist allerdings auch, dass sich hierbei auf halbleitende Übergangsmetaldichalcogenide (engl. *transition metal dichalcogenides*, TMDs) welche 2D-Strukturen ausbilden, bezogen wurden. Für 1D-Halbleiter wie SWNTs wurde derzeit noch nichts in diese Richtung berechnet. In dieser Arbeit werden auf etablierte Art die spektralen Eigenschaften im nahinfraroten Spektralbereich (NIR), welche durch die Dotierung hervorgerufen werden, auf die Bildung von Trionen zurückgeführt.

2.1.3. Phasenraumfüllmodell

Das Phasenraumfüllmodell stellt eine Möglichkeit dar, mithilfe transientser Absorption (TA) die räumliche Ausdehnung angeregter Zustände zu bestimmen. Basierend auf den Veröffentlichungen von Lüer *et al.* [88] und Mann *et al.* [30, 92] sollen im Folgenden die Grundlagen des PSF erläutert werden. Anschließend wird näher auf die experimentellen Aspekte zur Bestimmung von Exzitonen- und Trionengrößen eingegangen. Das PSF verknüpft die Exzitonengröße mit der Änderung der Oszillatorstärke, welche von der Anregungsdichte des Übergangs abhängt. Es wurde 1985 von Schmitt-Rink *et al.* [118] postuliert und ist allgemein auf Exzitonen in Halbleitern anwendbar, nicht nur auf SWNTs [88, 92]. Das Modell beruht auf der Annahme, dass Nanorohrsegmente, auf denen sich ein Exziton befindet, nicht mehr zur Generierung von Exzitonen zur Verfügung steht, wodurch sich die Oszillatorstärke ändert (Abbildung 2.4). Aufbauend auf folgender Gleichung lässt sich unter bestimmten Voraussetzungen eine Formel zur Exzitonengrößenbestimmung in SWNTs herleiten:

$$\frac{\delta f}{f} = -\frac{N}{N_S}. \quad (2.4)$$

Hierbei steht f und δf für die Oszillatorstärke beziehungsweise die Änderung derselben, N für die Exzitonendichte pro Längeneinheit und N_S für die theoretisch erreichbare maximale Exzitonendichte, in der Sättigung ist der Grundzustand vollkommen gebleicht. Nun werden einige Annahmen getroffen:

- Wechselwirkungen mit anderen Exzitonen werden ignoriert.
- Es wird eine gaußförmige Wellenfunktion (WF) Ψ des e^- bei fixem h^+ vorausgesetzt.
- Die Änderung der Oszillatorstärke kann aus dem Grundzustandsbleichen bestimmt werden.
- Die Exzitonendichte lässt sich aus der Anregungsleistung und optischen Dichte (OD) der Probe bestimmen.

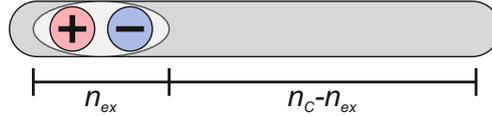


Abbildung 2.4.: Wird ein Exziton auf der SWNT generiert, so steht der Raum dieser besetzten Kohlenstoffatome n_{ex} nicht mehr für weitere Exzitonen zur Verfügung (Pauli-Prinzip), nur noch $n_{\text{C}} - n_{\text{ex}}$. Der Absorptionsquerschnitt und damit die Oszillatorstärke sinkt um diesen Anteil an blockiertem Nanorohrsegment. Eine höhere Exzitonengröße führt dabei zu einer Blockierung von mehr Kohlenstoffatomen und so zu einem stärkeren Absinken der Oszillatorstärke.

Dies führt letztendlich zu folgender Formel für die Exzitonengröße ξ , für deren ausführliche Herleitung wieder auf Lüer *et al.* [88] und Mann *et al.* [30, 92] verwiesen sei:

$$\xi = -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{\text{nm}}{2.05 \cdot 88 \sigma_{\text{C}}}. \quad (2.5)$$

Dabei stellt n_{abs} die Anzahl absorbierter Photonen pro Flächeneinheit, σ_{C} den Absorptionsquerschnitt pro Kohlenstoffatom und ΔA die Änderung der Absorption dar. Der Faktor 2.05 resultiert aus der Gaußform der Wellenfunktion und der Festlegung von ξ als Elektron-Loch-Abstand, bei dem die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Ψ^2 des Elektrons auf $1/e$ des Maximums abgefallen ist. Das ist bei $\sqrt{2}s$ mit s gleich der Standardabweichung der Fall. 88 ist die Anzahl an C-Atomen pro Nanometer (6,5)-SWNT-Röhrenlänge. Da die Polarisation in Anrege-Abfrage-Experimenten bei SWNTs eine Rolle spielt, leitete Mann folgende für Formel ξ_{\perp} her, wenn Anrege- und Abfrageimpuls des transienten Experiments senkrecht zueinander polarisiert sind [30]:

$$\xi_{\perp} = -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{\text{nm}}{1.23 \cdot 88 \sigma_{\text{C}}}. \quad (2.6)$$

Experimentell einfach bestimmen lassen sich die transiente Transmission $\Delta T/T$, die OD und die Photonenfluenz $F_{\text{p,o}}$, die Photonendichte des Anregungsimpulses. Mit den Umformungen

$$\Delta A = -\frac{\Delta T}{2.3T} \quad (2.7)$$

und

$$n_{\text{abs}} = (1 - 10^{-OD}) \cdot F_{\text{p,o}} \quad (2.8)$$

ergibt sich die folgende Gleichung, in welche die experimentellen Werte einfach eingesetzt werden können:

$$\xi_{\perp} = \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{(1 - 10^{-OD}) \cdot F_{\text{p,o}}} \frac{\text{nm}}{2.3 \cdot 1.23 \cdot 88 \cdot \sigma_{\text{C}}} \quad (2.9)$$

Für legitime Ergebnisse ist zum einen eine hohe Probenqualität von Bedeutung: Gewünscht sind defektfreie, chiralitätsreine und vollständig entbündelte Röhren. Zum anderen spielt eine angemessene Anregungsleistung und genaue Bestimmung der Fluenz eine wichtige Rolle [30]: Bei zu hoher Anregungsintensität ist die Exzitonendichte zu hoch, die Exzitonen können wechselwirken und die oben getroffenen Annahmen sind so hinfällig.

2.2. Dotierung von Halbleitern

Folgend sollen die Grundlagen der Dotierung von halbleitenden (6,5)-SWNTs dargestellt und erklärt werden. Vollumfängliche Erklärungen finden sich unter Anderem im Buch *The Physics of Semiconductors* von Grundmann [119], *Semiconductor Electrochemistry* von Memming [120], sowie bei Eckstein [32]. Halbleiter zeichnen sich dadurch aus, dass Valenzband und Leitungsbandband durch die Bandlücke E_g getrennt sind, dabei gilt $0 < E_g < 4 \text{ eV}$ [121]. Bei einem Material mit $E_g = 0$ handelt es sich um einen Leiter mit metallischen Eigenschaften, ist $E_g > 4 \text{ eV}$, so stellt es einen Isolator dar. Bei einem Halbleiter müssen also Elektronen aus dem VB die Bandlücke energetisch überwinden, um ins LB zu gelangen und das Material leitend zu machen, wie in (Abbildung 2.5) schematisch gezeigt. Diese Anregung kann thermisch oder optisch stattfinden. Am Temperaturnullpunkt mit 0 K ist das VB vollkommen besetzt, das LB dagegen vollkommen unbesetzt und keine freie Ladungsträger vorhanden. Neben einer Dotierung - der Einbringung von Ladungsträgern - durch Fremdatome lässt sich zur Übertragung von Ladungsträgern in Halbleitern die Elektro- ebenso wie die Redoxchemie nutzen [119]:

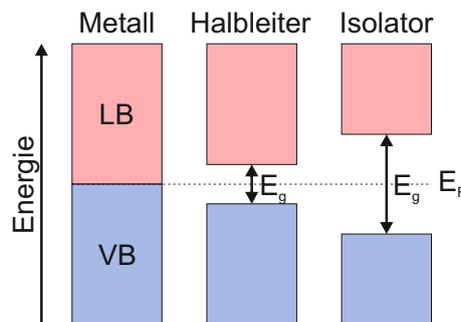


Abbildung 2.5.: Ein Metall weist keine Bandlücke auf, Halbleiter und Isolator dagegen schon. Hierbei liegt das Fermi-Niveau E_F zwischen den Bändern und Elektronen müssen thermisch oder optisch angeregt werden, um über die Bandlücke E_g ins LB übertragen werden zu können. Gezeichnet nach [122].

2.2.1. Dotierung mittels Elektrochemie

Ein Elektronenübetrag kann nicht nur zwischen VB und LB stattfinden, sondern auch zwischen einem der beiden Bänder und einer Elektrode - abhängig vom angelegten Potential (Abbildung 2.6). Hiermit kann sowohl eine n- als auch eine p-Dotierung erreicht werden, was einer Reduktion beziehungsweise Oxidation des Halbleiters entspricht.

Für (6,5)-SWNTs konnte in spektroelektrochemischen Untersuchungen von Hartleb *et al.* [46] der Einfluss von elektrochemischer Dotierung gezeigt werden: Während das UV-Vis-Absorptionsspektrum intrinsischer SWNTs von zwei Banden, die sich dem S_1 - und S_2 -Exziton zuordnen lassen, dominiert wird, zeigt sich bei moderater p-Dotierung ($\sim 0.7 \text{ V}$) eine weitere zum Trion gehörende Bande bei 1170 nm, während die Intensität des S_1 - und S_2 -Übergangs abnimmt [46, 108, 124]. Hierbei kann aus dem Bleichen der Absorptionssignale direkt auf die Defektdichte, also Anzahl induzierter Ladungen pro Nanorohrlänge, rückgeschlossen werden [124]. Mit hohem Dotierungsgrad bei stärkerer

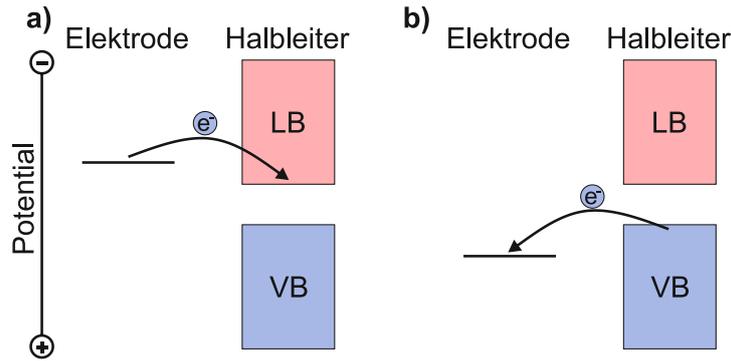


Abbildung 2.6.: Abhängig vom angelegten Potential kann a) ein Elektron von der Elektrode ins Leitungsband oder b) ein Elektron aus dem Valenzband auf die Elektrode übertragen werden. Ersteres stellt dabei eine n-, zweiteres eine p-Dotierung dar. Gezeichnet nach [123]

angelegten Spannung bildet sich die sogenannte H-Bande aus, dafür nehmen das trionische und die exzitonischen Maxima bis zum vollständigen Bleichen der S_1 -Absorption ab (vergleiche Abbildung 4.6) [32, 46, 125]. Verantwortlich hierfür ist der Umstand, dass durch deren hohen Dichte die Ladungsträger interagieren können und die SWNT faktisch leitend wird. PL-, Raman- und Infrarot (IR) -Spektroskopie stellen weitere Möglichkeiten zur Erforschung dotierter SWNTs dar [32, 46, 125, 126]. In Anlehnung an die Arbeit von Eckstein [32] wird auch in dieser Arbeit die Dotierung der SWNTs in drei Bereiche eingeteilt:

- intrinsisch: Undotierte Nanoröhren, deren einzige Verunreinigungen und Ladungsträger aus Synthese, Probenherstellung und Wechselwirkung mit der Umgebung (H_2O , O_2) resultieren.
- moderater Dotierungsgrad: Die S_1 -Absorptionsbande ist deutlich, aber nicht vollständig gebleicht. Geringe Ladungsträgerdichte - diese können nicht interagieren.
- hoher Dotierungsgrad: Derart hohe Ladungsträgerdichte, dass das S_1 -Signal der Absorption stark bis vollkommen gebleicht ist.

2.2.2. Dotierung mittels Redoxchemie

Analog zur elektrochemischen ist die Dotierung per Redoxchemie vom Elektrodenpotential E eines Redoxpaars



abhängig und berechnet sich nach der Nernst-Gleichung zu

$$U = U^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (2.11)$$

Hierbei ist U^0 das Standardelektrodenpotential, gemessen gegen die Standardwasserstoffelektrode (engl. *standard hydrogen electrode*, SHE), R die allgemeine Gaskonstante, z die Anzahl der bei der Redoxreaktion übertragenen Elektronen und F die Faraday-Konstante. Weiterhin sind a_{Ox} und a_{Red} die Aktivitäten der oxidierten respektive reduzierten Spezies [127]. Diese lassen sich in der Regel durch die jeweiligen Konzentrationen c_{Ox} und c_{Red} ersetzen. Die Fermi-Energie lässt sich mit

$E_{F,\text{redox}} = -Ue$ herleiten zu

$$E_{F,\text{redox}} = E_{F,\text{redox}}^0 - \frac{RTe}{zF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}. \quad (2.12)$$

Fermi-Energie und Redoxpotential unterscheiden sich hauptsächlich dadurch, dass ersteres in Elektronenvolt gemessen und gegen Vakuum referenziert wird, während letzteres die Einheit Volt trägt und gegen die SHE gemessen wird. Über

$$E = -4.44eV - eU_{\text{SHE}} \quad (2.13)$$

lassen sich beide Werte ineinander umrechnen [32, 120, 128]. Während zunächst Halbleiter als Elektroden benutzt wurden, um elektrochemisch Moleküle zu reduzieren und zu oxidieren, so konnte später gezeigt werden, dass diese Prozesse auch *vice versa* ablaufen können: Oxidations- und Reduktionsmittel können genutzt werden, um Elektronen dem Halbleiter zu entziehen respektive zuzufügen [32, 120]. Ein Elektronenübertrag findet dabei so lange statt, bis der Halbleiter und das redoxaktive Molekül im thermodynamischen Gleichgewicht stehen, das heißt dieselbe E_F angenommen haben [32, 120]. So konnte Eckstein zeigen, dass sich die gegebenenfalls zeitaufgelösten Spektren von (6,5)-SWNTs keinen Unterschied nach elektro-, oder redoxchemischer Dotierung mittels Gold(III)-chlorid (AuCl_3) aufweisen [32]. Die Studien wiesen dabei außerdem auf eine Lokalisierung der Trionen hin. Grund für diese ist die Wechselwirkung des geladenen Trions mit Gegenionen des umgebenden Mediums [32, 108].

2.3. Biradikale

Nachdem die SWNT-spezifischen Grundlagen behandelt worden sind, sollen nachfolgend das Fundament für das Verständnis der Experimente an möglichen Präkursoren organischer Biradikale geschaffen werden: Ein Radikal zeichnet sich durch ein ungepaartes Elektron aus, weist ein Molekül zwei von diesen auf, so spricht man von einem Biradikal (auch: Diradikal). Radikale und Biradikale sind in der Regel sehr reaktiv und spielen bei vielen Reaktionen eine Rolle: Sei es bei der Verbrennung [129], der Bildung des Ozonlochs durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe [130] oder auch diversen Katalysezyklen [131, 132] - die Rolle von Radikalen in der Chemie kann kaum überschätzt werden. Deshalb hat das Graduiertenkolleg GRK2112 von 2015 bis 2020 unter dem Titel „Molekulare Biradikale: Struktur, Eigenschaften und Reaktivität“ seinen Forschungsschwerpunkt auf diese gelegt. Ein bekanntes und simples Beispiel ist molekularer Sauerstoff: Dieser trägt zwei ungepaarte Elektronen [133], ist damit ein Biradikal und bildet mit Photosynthese [134] und Zellatmung die Grundlage allen Lebens auf der Erde. Allgemein hat ein Biradikal zwei ungepaarte Elektronen in entarteten Orbitalen, welche lokalisiert sind und nicht miteinander wechselwirken [135]. Bevor man sich mit Eigenschaften und Besonderheiten der Biradikale befasst, ist es sinnvoll, Biradikale zunächst genauer zu definieren. Der biradikalische Charakter eines Moleküls wird vom Parameter y bestimmt, dieser kann Werte von 0 bis 1 annehmen. Er kann auf verschiedene Weisen berechnet werden, weshalb dieser Wert methodenabhängig ist. $y = 1$ entspricht hierbei einem Biradikal, $y = 0$ einer geschlossenen Schale. Falls $0 \ll y < 1$ gilt, handelt es sich um eine Zwischenform und man spricht von

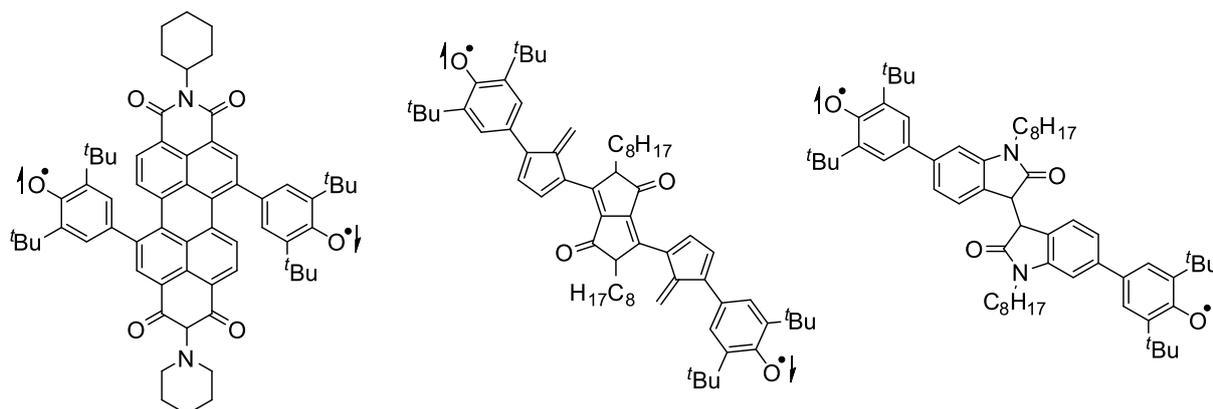


Abbildung 2.7.: Organische Biradikale, basierend auf Perylenbisimid(links), Diketopyrrolopyrrol(Mitte) und Isoindigo(rechts)

einem Biradikaloid [135]. Unter den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Parameters y , die oft auf quantenchemischen Berechnungen beruhen [136], sei folgende experimentelle Möglichkeit stellvertretend aufgezeigt: y berechnet sich aus

$$y = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1} - \Delta E_{ST}}{\Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}} \right)^2}, \quad (2.14)$$

mit $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_1}$, $\Delta E_{S_0 \rightarrow S_2}$ und ΔE_{ST} als die Übergangsenergien zwischen S_0 und S_1 , S_2 beziehungsweise dem Triplettzustand T_1 , welche sich spektroskopisch bestimmen lassen. Sind S_1 und T_1 nun nahezu entartet, so ergibt sich daraus ein Wert von $y \approx 0$. Einen biradikalischen Zustand mit $y \approx 1$ erhält man dagegen, wenn S_1 und S_2 nahezu entartet sind und wenn $E_{S_1} \gg E_{T_1}$ [137]. Das Vorhandensein zweier ungepaarter Elektronen und damit zweier Spinzentren in Biradikalen macht die Spineigenschaften derselben interessant: Sie können Triplett- aber auch offen- wie geschlossenschalige Singulett-Grundzustände aufweisen. Durch die ungepaarten Elektronen ist die Elektronenspinresonanz (ESR, auch: engl. *electron paramagnetic resonance*, EPR) ein geeignetes Mittel zur Untersuchung von Biradikalen. Diese finden sich in unterschiedlichen Molekülklassen. Im Rahmen des GRK2112 konnten sowohl einige borhaltige anorganische Komplexe [138] als auch Perylenbisimid-, Diketopyrrolopyrrol- und Isoindigo-basierte organische Moleküle [139–141] als Biradikal(oid)e identifiziert werden (Abbildung 2.7). Die Stabilität dieser biradikalischen Moleküle ist unter anderem auf die sterische Abschirmung zurückzuführen. Aber auch kleinere Moleküle können biradikalische Eigenschaften aufweisen, was sich dementsprechend in ihrer Reaktivität niederschlägt: So polymerisiert kondensiertes *para*-Xylylen [142], in der Gasphase reagiert es mit elementarem Iod zum Diiodid [143]. Dies weist auf den biradikalischen Charakter hin, der über die Resonanzstrukturen in Abbildung 2.8. erklärt werden kann, welcher allerdings nur nach elektronischer oder vibronischer Anregung vorhanden ist [129]. Für die Erforschung von Biradikalen und ihren Eigenschaften sind also auch Vorläufermoleküle interessant, die sich durch Anregung oder andere Reaktionen zu Biradikalen umwandeln lassen. So sollte nach zweifacher Reduktion eines organischen Moleküls, wenn die Ladungen in zwei nicht wechselwirkenden Orbitalen lokalisiert sind, ein Biradikal vorliegen. Seifert synthetisierte eine Reihe derartiger Moleküle, die nach elektrochemischer Reduktion Multiradikale

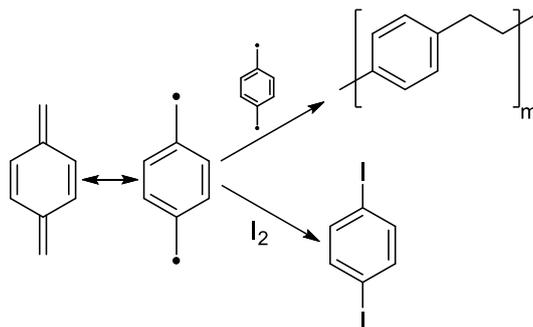


Abbildung 2.8.: *para*-Xylylen weist eine biradikalische Mesomerstruktur auf, sodass es sowohl polymerisieren kann, aber auch mit Iod reagiert.

bilden könnten [144]. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit (spektro-)elektrochemisch untersucht und sollen deshalb im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

2.3.1. Naphthalimid-substituierte Pyrene

Pyren weist langlebige Fluoreszenz von bis zu 680 ns [145] auf und kann in Lösung strahlende Excimere bilden, was es - photophysikalisch gesehen - zu einem der interessantesten planaren polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAKs, auch: engl.: *polycyclic aromatic hydrocarbon*, PAH) macht [146, 147]. Ebenso qualifiziert es sich mit seinen halbleitenden Eigenschaften für eine Anwendung in Feldeffekttransistoren (FETs) oder organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs). Starke π - π -Wechselwirkung sind dabei für die Ladungsträgermobilität in FETs nützlich und erwünscht, das damit einhergehende Fluoreszenzquenchen allerdings für OLEDs hinderlich [144]. Eine Lösung dieses Problems ist das Anbringen sterisch anspruchsvoller Arylsubstituenten an das Pyrengerüst. Seifert gelang dies durch Palladium-katalysierte Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung von bromierten Pyrenderivaten mit Naphthalindicarboximiden - im Folgenden Naphthalimid (NI) genannt. Mittels oxidativer Cyclodehydrogenierung ließen sich diese Pyrenderivate dann zu Dicarboximid-(mehrfach-)funktionalisierten PAKs umsetzen (Abbildung 2.9) [144]. Die Struktur der Absorptionsspektren von Pyr1-Pyr3 weist große Übereinstimmungen mit denen von Pyren und NI auf, ein Hinweis darauf, dass die optischen Eigenschaften der einzelnen Chromophore erhalten bleibt und ein Indiz für die gute Abschirmung zwischen Pyrenkern und NI [144]: Die Banden um 350 nm lassen sich dem $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergang des Pyrens inklusive der Schwingungsbanden zuordnen, die Banden um 280 nm dem $S_0 \rightarrow S_3$ -Übergang. Beide Übergänge sind durch die NI-Substituenten leicht rotverschoben, verglichen mit unsubstituiertem Pyren. Der $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergang des Pyrens hat nur eine schwache Intensität und ist nicht zu sehen. Bei allen drei substituierten Pyrenen ist eine neue Bande bei etwa 400 nm zu sehen, diese entspricht einem Ladungsübertrag (engl. *charge transfer*, CT) vom Pyrenkern auf das Naphthalimid (Abbildung 2.10) [144]. Seifert konnte zeigen, dass die Emissionswellenlänge im Gegensatz zur Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Anzahl an Substituenten abnimmt, und zwar von 560 nm/28 % (Pyr1) über 546 nm/33 % (Pyr2) auf 525 nm/48 % (Pyr3) [144]. Die Photolumineszenz (PL) von Pyr1 zeigt stark solvatochrome Eigenschaften: Während λ_{em} im unpolaren Lösemittel (LM) Toluol bei 491 nm liegt, verschiebt sich die Fluoreszenzwellenlänge im polaren

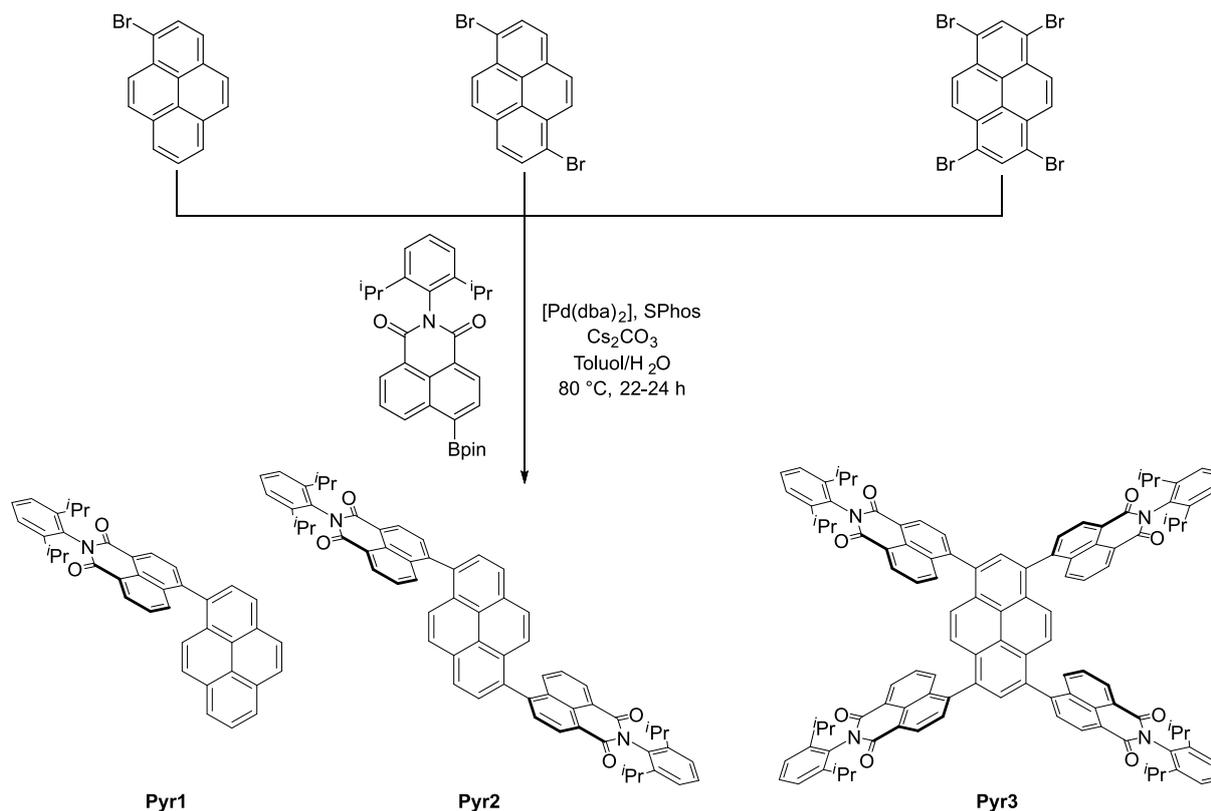


Abbildung 2.9.: Syntheschema der Pyrene Pyr1-Pyr3. Sie können mittels Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung aus den bromierten Pyrenvorstufen synthetisiert werden. dba: Dibenzylidenacetone; ⁱPr: Isopropyl-; pin: Pinacol; SPhos: Dicyclohexyl(2',6'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl)phosphan. Gezeichnet nach [144].

LM Dimethylsulfoxid (DMSO) auf 619 nm. Die beiden anderen Pyrene konnten aufgrund von Löslichkeitsproblemen nur in Dichlormethan (DCM) untersucht werden [144]. Die Stokes-Verschiebung liegt, je nach Substitutionsgrad und LM, zwischen 5000 und 9500 cm^{-1} . Die große Breite der Fluoreszenzbanden sowie die Größe der Stokes-Verschiebung weisen auf geometrische Änderungen während der Anregung hin, da Pyrenkern und NI-Substituent durch die drehbare Einfachbindung zwischen ihnen parallel oder orthogonal zueinander stehen können [144, 148, 149]. Letzteres ist Seiferts Berechnungen zufolge im Grundzustand der Fall, der Diederwinkel zwischen Pyren und NI beträgt bei Pyr1 73°, ähnliche Winkel werden für Pyr2 und Pyr3 angenommen [144]. Dieser Winkel kann sich bei Anregung ändern, was dann einem verdrehten intramolekularen Ladungsübertrag (engl. *twisted intramolecular charge transfer*, TICT) entspricht [150]. Auf den Effekt des TICT wird weiter unten näher eingegangen. Auch der große Einfluss des LM auf die PL des Pyr1 spricht für einen solchen TICT, da polare LM diesen stabilisieren. Dies verursacht die oben genannte Rotverschiebung, welche mit einer Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer von 3.62 ns (Toluol) auf bis zu 6.12 ns (DMSO) einhergeht. Bei elektrochemischen Untersuchungen mittels Square-Wave-Voltammetrie (SWV) und Cyclovoltammetrie (CV), deren Messprinzip weiter unten erläutert wird, ist sichtbar, dass das Potential der Reduktion für Pyr1-Pyr3 sich kaum unterscheidet und zwischen -1.79 V und -1.80 V, referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar, liegt. Das Potential,

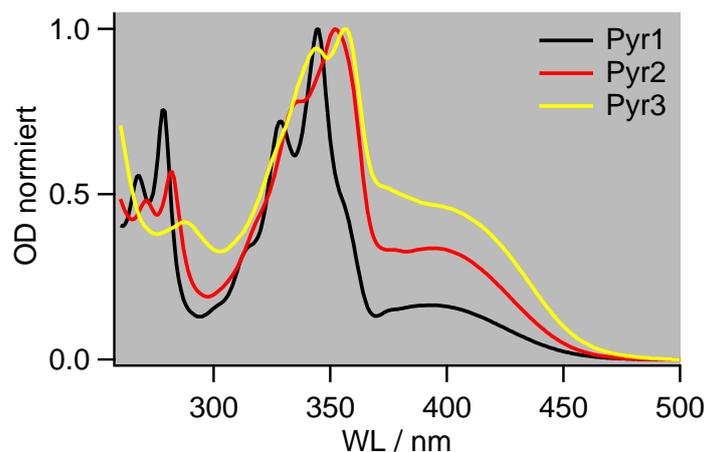


Abbildung 2.10.: Normierte Absorptionsspektren der Pyrene Pyr1-Pyr3. Deutlich zu sehen ist der bathochrome Effekt, den eine höhere Anzahl an NI-Substituenten hat.

bei dem die Pyrene oxidiert werden, liegt zwischen 0.97 V und 1.11 V, wieder referenziert gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar [144]. Die Integration der Stromstärken weist bei Pyr2 und Pyr3 jeweils auf einen Multielektronenprozess hin, Seifert quantifiziert hier aber nicht [144]. Neben den ähnlichen optischen Eigenschaften weisen aber auch die elektronischen Eigenschaften der NI-substituierten Pyrene auf eine geringe Konjugation und schwache Wechselwirkungen zwischen Pyren und NI hin, was Seifert in Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestätigen konnte: Das höchste besetzte Molekülorbital (engl. *highest occupied molecule orbital*, HOMO) ist bei Pyr1 auf dem Pyren lokalisiert, das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl. *lowest unoccupied molecule orbital*, LUMO) auf dem NI. Für Pyr2 und Pyr3 wurde dies nicht berechnet, die sehr ähnlichen optischen und elektrochemischen Eigenschaften legen hier aber gleiche geometrische und elektronische Strukturen nahe.

2.3.2. Twisted Intramolecular Charge Transfer

Ein Energieübertrag findet im Allgemeinen von einem Donor D auf einen Akzeptor A statt. Eines der bekanntesten Beispiele ist hier wohl der Förster-Resonanz-Energietransfer (FRET) [151, 152]. Die Effizienz des FRET wird vor allem durch räumliche Nähe wie auch den spektralen Überlapp vom Emissionsspektrum des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors bestimmt [153]. So kann dann das angeregte Molekül D^* relaxieren und die Energie auf das Akzeptormolekül übertragen [151]:



Dies ist aber nur ein beispielhafter Transferprozess, der nach Anregung eines Moleküls ablaufen kann. So können Donor-Akzeptor-Systeme nicht nur für Energie-, sondern auch für Ladungsübertrag bestehen. Diese CT-Komplexe wurden zunächst bei Lösungen von Halogenen beobachtet, die - abhängig vom Solvens - unterschiedliche Farben aufweisen können [154–156]. Dieses Phänomen wird auch als Solvatochromie bezeichnet und hängt in der Regel mit der Polarität des Lösemittels

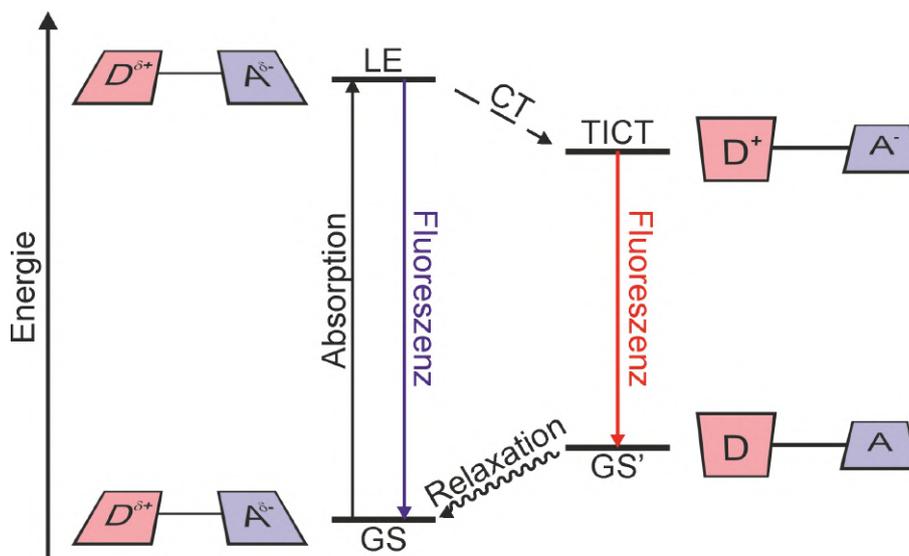


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung der für den TICT relevanten Prozesse: Nach Anregung durch Photoabsorption in den LE kann das Molekül durch Fluoreszenz wieder in den GS gelangen. Es kann aber auch ein CT unter Drehung um die Einfachbindung stattfinden, das Molekül gelangt in diesem Fall durch rotverschobene Fluoreszenz mit anschließender nichtstrahlender Relaxation wieder in den GS. Gezeichnet nach [153].

zusammen. Unter Lichtabsorption findet der Elektronenübertrag statt [121]:



Dieser Prozess führt bei intermolekularer Interaktion gleichartigen Fluorophore zur Bildung von Excimeren (Homodimer), bei verschiedenartigen zu Exciplexen (Heterodimer) [153]. Beim TICT dagegen findet ein solcher Elektronenübertrag innerhalb eines einzelnen Moleküls statt [148, 149, 157, 158]. Hierzu sind zwei über eine Einfachbindung verknüpfte Gruppen nötig, von denen eine Donor-, die andere Akzeptoreigenschaften aufweist. Besonders in polarer Umgebung kann nach Anregung des Moleküls dann ein Ladungsübertrag mit anschließender Verdrehung um die Einfachbindung stattfinden (siehe Abbildung 2.11). Zu beachten ist hierbei, dass TICT bei Molekülen mit im Grundzustand (engl. *ground state*, GS) planarer wie auch verdrehter Konformation auftritt. Da sich ein Gleichgewicht zwischen orthogonalem und coplanarem Konformer einstellt, kommt es häufig zu dualer Fluoreszenz: Eine Bande zeigt sich durch Fluoreszenz aus dem energetisch höher liegenden lokal angeregten Zustand (engl. *locally excited state*, LE), eine zweite rotverschoben aus dem TICT-Zustand [153]. Die Relaxation in den TICT lässt sich durch funktionelle Substituenten, sterische Beschränkungen wie auch die Polarität des Mediums stark beeinflussen und somit für Anwendungen wie unter anderem Chemosensoren nutzen [153, 159]. Häufig weisen TICT-aktive Fluorophore ein ausgedehntes π -System auf: Als funktionelle Gruppen können zum Beispiel Oligothiophene [160], Bordipyromethen [159] oder Anthracen [160–162] enthalten sein, um nur wenige zu nennen.

2.3.3. Voltammetrie

Da die NI-substituierten Pyrene Pyr1-Pyr3 im Rahmen dieser Arbeit auch elektrochemisch analysiert wurden, soll nachfolgend die Theorie voltammetrischer Methoden erklärt werden. Die Lehrbücher *Electroanalytical Methods* von Scholz [163], *Electrochemical Methods* von Bard *et al.* [123] sowie *Handbook of Electrochemistry* von Zoski [127] bieten hier einen guten allgemeinen Überblick, Elgrishi *et al.* erläutern die Cyclovoltammetrie praxisorientiert und bieten gerade dem Einsteiger einen guten Leitfaden und Verständnishilfen [164], ebenso wie Compton *et al.* in *Understanding Voltammetry* [165]. Hierauf beziehen sich - sofern nicht anders vermerkt- auch die folgenden Ausführungen. Für ein elektrochemisches Experiment ist eine elektrochemische Zelle, bestehend aus drei Elektroden, nötig. Die Elektroden übernehmen verschiedene Funktionen:

- Arbeitselektrode (engl. *working electrode*, WE): Hier laufen die elektrochemischen Reaktionen ab.
- Gegenelektrode (engl. *counter electrode*, CE): Sie schließt den Stromkreis der WE. Der Stromfluss findet zwischen WE und CE statt.
- Referenzelektrode, RE: Sie wird benötigt zur Spannungskontrolle.

Platin ist aufgrund seiner Inertheit ein häufig genutztes Material für WE und CE, aber diese können auch aus anderen Metallen wie Gold, oder auch Halbleitern und kohlenstoffbasierten Materialien bestehen. Die Referenzelektrode braucht ein wohldefiniertes Zellpotential, hierfür genutzt werden kann die SHE, aber auch die Kalomelektrode (engl. *saturated calomel electrode*, SCE) und Silber-Silberchlorid-Elektrode. Aus praktischen Gründen wird oft für die RE eine einfache Platinelektrode genutzt und das Zellpotential gegen das Ferrocen/Ferrocenium-Redoxpaar Fc/Fc^+ referenziert. Die Struktur des Ferrocens, einer Sandwichverbindung, ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Neben den Elektroden ist auch das Lösemittel sowie Leitsalz von Bedeutung: Das Solvens muss so gewählt werden, dass es im experimentell relevanten Spannungsbereich (elektro-)chemisch inert ist, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Weiterhin muss es hochrein sein. Häufig genutzte Solventia sind Acetonitril (MeCN), Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF), und Dichlormethan (DCM). Zur Steigerung der Leitfähigkeit wird der Lösung dann ein Leitsalz zugesetzt, das je nach experimentellen Bedingungen ausgewählt wird. Als Kation dienen häufig Ammoniumionen mit vier Alkylgruppen (besonders das Tetrabutylammoniumion), als Anionen kann unter anderem das Perchlorat-, Tetrafluoroborat- Hexafluorophosphat- oder Tetraphenylboration genutzt werden. Wegen der grundsätzlich niedrigen Löslichkeit von Salzen in organischen Lösemitteln weisen die Ionen meist organische Reste zur Steigerung der Solubilität auf. Auch das Leitsalz muss natürlich inert sein. Bei der Voltammetrie wird nun die angelegte Spannung variiert und dabei der resultierende Stromfluss aufgezeichnet. Dabei unterscheidet man grundsätzlich zwischen linearen und gepulsten Methoden.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie (CV) zählt zu den linearen voltammetrischen Methoden, da die Spannung geradlinig und nicht schrittweise verändert wird (Abbildung 2.12a)). Der Verlauf des Stromflusses

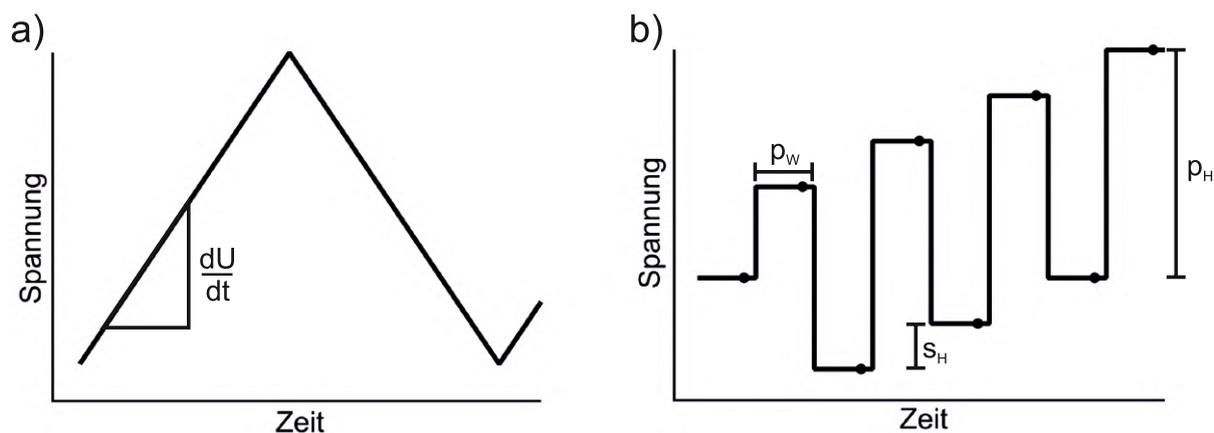


Abbildung 2.12.: a) Spannungsverlauf eines Cyclovoltammogramms. Der experimentell relevante Parameter ist die Scanrate dU/dt . b) Spannungsverlauf eines Square-Wave-Voltammogramms. Variiert werden kann die Pulsbreite p_W , die Stufenhöhe s_H und die Pulshöhe p_H . Das Auslesen der Stromstärke findet an den markierten Punkten kurz vor dem nächsten Puls statt.

Tabelle 2.1.: Relative Konzentrationen von Fc und Fc^+ an der Elektrode.

Punkt	$[Fc]_{rel}$	$[Fc^+]_{rel}$
A	1	0
B	0.5	0.5
C	$0 < [Fc]_{rel} < 0.5$	$0.5 < [Fc^+]_{rel} < 1$
D	0	1
E	0.5	0.5
F	$0.5 < [Fc]_{rel} < 1$	$0 < [Fc^+]_{rel} < 0.5$
G	1	0

verändert sich dann entsprechend der Konzentrationen der oxidierten und reduzierten Spezies, was in Abbildung 2.13 beispielhaft anhand der Reaktion von Ferrocen zu Ferrocenium



gezeigt ist. Bei voltammetrischen Experimenten kann der Massentransport auf drei Arten auftreten: Diffusion, Migration und Konvektion. Nur ersteres ist erwünscht. Dagegen muss die Migration von Ionen entlang des elektrischen Feldes zwischen WE und CE durch eine hohe Konzentration an Leitsalz verhindert werden. Weiterhin ist die zeitliche Dauer des Experiments zur Unterdrückung der Konvektion so kurz wie möglich zu halten. Die relativen Konzentrationen des Ferrocens und Ferroceniums an den Punkten **A** bis **G** sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. $E_{1/2}$ ist die Spannung, welche genau in der Mitte zwischen **C** und **F**, also bei **B** und **E** liegt und entspricht dem formellen Potential $E^{0'}$. Dieses ist von den genauen experimentellen Umständen abhängig und kann anstelle des Standardpotentials E^0 in die Nernst'sche Gleichung eingesetzt werden, um so Aufschlüsse über die Konzentrationen der redoxaktiven Spezies zu geben. Cyclovoltammetrie wird bei einfachen Redoxreaktionen unter anderem zur Bestimmung von $E_{1/2}$ genutzt, aber auch komplexe Reaktionskaskaden, die sich sowohl aus chemischen, wie auch elektrochemischen Prozessen zusammensetzen, lassen sich hiermit analysieren.

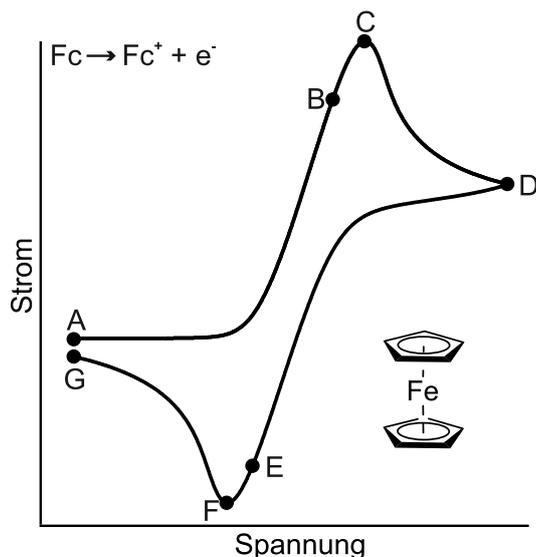


Abbildung 2.13.: An **A** liegt die relative Konzentration von Fc bei 1. Mit steigender Spannung kann nun Ferrocen in Ferrocenium oxidiert werden, dabei sinkt $[Fc]_{\text{rel}}$ auf 0.5 am Punkt **B**. $[Fc^+]_{\text{rel}}$ steigt dabei an und beträgt bei **B** ebenfalls 0.5. Nachdem der kathodische Stromfluss in **C** sein Maximum erreicht, fällt er wieder ab, da $[Fc]_{\text{rel}}$ weiter abfällt, bis bei **D** kein Fc mehr an der Elektrode vorhanden ist, dafür liegt $[Fc^+]_{\text{rel}}$ bei 1. Der Strom, der noch fließt, wird ausgelöst durch Fc, welches an die Elektrode diffundiert und dort oxidiert wird. Nach dem Wendepunkt **D** wird die Spannung wieder in die entgegengesetzte Richtung moduliert. Nun findet die Rückreaktion statt und Ferrocenium wird zu Ferrocen reduziert. Diesmal sinkt $[Fc^+]_{\text{rel}}$ und $[Fc]_{\text{rel}}$ steigt, bei **E** gilt $[Fc^+]_{\text{rel}} = [Fc]_{\text{rel}} = 0.5$. Die Anzahl durch Reduktion übertragener Elektronen ist bei **F** maximal (Maximum des anodischen Stromflusses), während bei **G** schließlich wieder nur Fc an der Elektrode vorhanden ist. Gezeichnet nach [164].

Square-Wave-Voltammetrie

Die Square-Wave-Voltammetrie (SWV) ist eine gepulste Methode der Elektroanalytik, welche besonders von Osteryoung, Osteryoung *et al.* fortentwickelt wurde [166–168]. Sie stellt die Kombination einer linearen Spannungsvariation mit einer stufenweisen dar, da eine sägezahnförmige Spannung angelegt wird, wie in Abbildung 2.12 zu sehen. Die Stromstärke wird jeweils am Ende eines Pulses gemessen. Der Vorteil dieser Methode gegenüber anderen ist eine erhöhte Sensitivität durch Unterdrücken eines Hintergrundstroms. Die „vor-und-zurück-“Modulation der Spannung führt dazu, dass die Diffusion der redoxaktiven Spezies minimiert wird. Man erhält zwei Verläufe für den Stromfluss, einen aus dem Vorwärts-, einen aus dem Rückwärtspuls. Als Differenz dieser beiden Werte lässt sich dann der Nettostrom ΔI berechnen, dessen Verlauf bei Auftragung gegen das angelegte Potential E_{WE} gaußförmig ist. Das vereinfacht häufig eine Interpretation und Quantifizierung der Ergebnisse, verglichen mit CV.

Mathematische Überlegungen

Da im Rahmen dieser Arbeit ein- und mehrfachsubstituierte Pyrene mittels SWV untersucht wurden, stellt sich die Frage, ob sich die Anzahl übertragener Ladungen pro Molekül quantifizieren lässt. Dazu

wurden folgende mathematischen Überlegungen angestellt: Prinzipiell lässt sich aus der Stromstärke auf die Anzahl an übertragenen Elektronen schließen. Da die Auftragung von ΔI allerdings gegen das angelegte Potential E_{WE} erfolgt und Spannung U [V] multipliziert mit Stromstärke ΔI [A] die Leistung P [W] ergibt, sind hierbei noch weitere Umrechnungen notwendig. Eine elektrische Ladungsmenge Q [C] dagegen lässt sich als Produkt aus Stromstärke und Zeit t darstellen:

$$U \cdot I = P \quad (2.18)$$

$$I \cdot t = Q \quad (2.19)$$

Über die Scangeschwindigkeit dE/dt ist die Zeit fest mit dem Potential E_{WE} verbunden. Dies kann man sich nun für die Berechnung der Ladungsmenge nutzbar machen: Die Integration einer -wie oben beschrieben gaußförmigen - Bande im SWV

$$\int_{E_1}^{E_2} \Delta I dE \quad (2.20)$$

lässt sich mit dem Kehrwert der Scangeschwindigkeit dt/dE multiplizieren, sodass sich folgender Ausdruck, welcher die Einheit der elektrischen Ladung trägt und damit ein Maß für die übertragene Ladungsmenge ist, ergibt:

$$\int_{E_1}^{E_2} \Delta I dE \cdot \frac{dt}{dE} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta I dt \quad (2.21)$$

Setzt man Ladungsmenge nun ins Verhältnis zur Konzentration des Analyten, so lassen sich die übertragenen Ladungen verschiedener Messungen und Substanzen vergleichen. Wichtig ist, dass dies nur unter der Annahme gilt, dass die Diffusion der Ionen durch die gepulste Spannungsmodulation unterdrückt wird.

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die Experimente und ihre Durchführung dargelegt. Dazu werden genutzte Materialien und Geräte vorgestellt, die Probenpräparation erläutert und Messmethoden erklärt.

3.1. Materialien und Geräte

Tabelle 3.1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Materialien inklusive Hersteller und gegebenenfalls Reinheit, Tabelle 3.2 die zur Probenpräparation und -charakterisierung genutzten Geräte, die Tabellen 3.4 und 3.3 die optischen und mechanischen Apparaturen der PL- beziehungsweise zeitaufgelösten Laserexperimenten.

Tabelle 3.1.: Verwendete Materialien.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aceton	Chemikalienausgabe	p.a.
Acetonitril	Chemikalienausgabe	p.a.
Dichlormethan	<i>Solvent Purification System</i> des AK Lambert, Institut für Organische Chemie	-
Ethanol	Sigma-Aldrich	≥99,8 %
Ferrocen	Alfa Aesar	99 %
Gold(III)-chlorid	Acros Organics	>99.99 %
Nanorohrrohmaterial	Sigma-Aldrich	≥95 % C-Anteil
Nitrocellulosefilter	Whatman	-
PFO-BPy	American Dye Source, Inc.	-
Tetrabutylammonium- hexafluorophosphat	Sigma-Aldrich	≥99.0 %
Toluol	Fisher Scientific	≥99.8 %

Tabelle 3.2.: Verwendete Geräte.

Gerät	Modell	Hersteller
Absorptionsspektrometer	Cary5000	Varian
Potentiostat	SP-50	Bio-Logic Science Instruments
Tischzentrifuge	Biofuge 15	Heraeus Sepatech GmbH
Ultraschallbad	Sonorex Super 10P	BANDELIN electronic GmbH&Co. KG
Ultraschalldesintegrator	Sonifier II W-450	Branson Ultrasonics Corporation
Zellhalter inklusive Platinelektroden	C-3 Cell Stand	BASi

Tabelle 3.3.: Bei der PL-Spektroskopie verwendete Geräte.

Gerät	Modell	Hersteller
Filtermodul	SuperK EXTEND-UV	NKT Photonics
Spektrograph	Shamrock 303i-B	Andor
Superkontinuumsweißlichtquelle	SuperK EXTREME EXR-15	NKT Photonics

Tabelle 3.4.: Bei den zeitaufgelösten Laserexperimenten verwendete Geräte.

Gerät	Modell	Hersteller
Autokorrelator	PulseScope	APE Angewandte Physik und Elektronik GmbH
CMOS-Monochromkamera	DMK 72BUC02	The Imaging Source Europe GmbH
InGaAs-Detektorzeilen	G11608	Entwicklungsbüro Stresing
Laserimpuls-Strecker/-Kompressoreinheit	EC9150	Coherent
Lawinenphotodiode	PDM Series	Micro Photon Devices
Leistungsmessgerät I	Vega; 10A	Ophir Optronics
Leistungsmessgerät II	PM100A, S130C, S132C	Thorlabs
mechanischer Unterbrecher	MC2000B-EC	Thorlabs
Nd:YVO ₄ -Laser	Verdi V10	Coherent
optisch parametrischer Verstärker	OPA9450	Coherent
regenerativer Verstärker	RegA 9050	Coherent
TCSPC-Steuereinheit	HydraHarp 400	PicoQuant
Titan-Saphir-Oszillator	Vitesse	Coherent
Verzögerungsstrecke	M-521	Physik-Instrumente (PI) GmbH&Co. KG

3.2. Probenpräparation

3.2.1. Herstellung und Dotierung von SWNT-Filmen

SWNT-Suspension

Da die (6,5)-SWNTs in organischem Solvens dispergiert und chiralitätsrein vorliegen sollen, sind zunächst einige Aufreinigungsschritte notwendig. Weil SWNTs zur Aggregation neigen, werden Nanorohrdispersion durch Polyfluorene stabilisiert [16, 169, 170]. Zur Isolation von (6,5)-SWNTs wird dabei Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-alt-co-(6,6'-2,2'-bipyridin)] (PFO-BPy) genutzt. Die Struktur ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Die SWNT-Dispersion wurde von Pascal Kunkel her- und freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Dabei wurde folgende allgemeine Vorschrift durchgeführt: In 20 mL Toluol werden CoMoCAT[®]-SWNT-Rohmaterial (0.5 mg/mL) und PFO-BPy (1 mg/mL) eingewogen. Dieses SWNT-Rohmaterial ist mit SWNTs der (6,5)-Chiralität angereichert und wurde vom Hersteller schon Aufreinigungsschritten unterzogen. Ein Aufbrechen der SWNT-Aggregate wird durch Beschallung für sieben Stunden im Ultraschalldesintegrator erreicht (Leistungsstufe 4.5; gepulst, 50 %). Übrige Aggregate und Katalysatorreste werden durch Zentrifugation (14000 U/min; 5 min) von den dispergierten SWNTs abgetrennt, die dann als Überstand abgenommen werden kön-

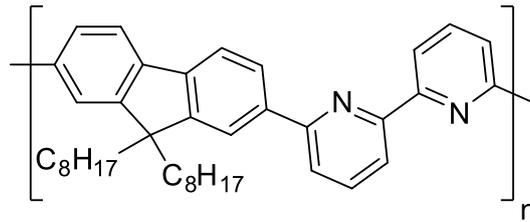


Abbildung 3.1.: Struktur des PFO-BPy. Die wechselweise Verkettung von Bipyridin- mit Fluoreneinheiten führt zu einer für die (6,5)-SWNTs spezifischen Stabilisierung.

nen. Filtration durch einen Filter (Porengröße $5\ \mu\text{m}$) aus Polytetrafluorethylen (PTFE) entfernt weitere Schwebstoffe. Mittels eines Absorptionsspektrums lässt sich die Chiralitätsreinheit überprüfen. Das Maximum bei $570\ \text{nm}$ ($2.18\ \text{eV}$), welches sich dem S_2 -Übergang zuordnen lässt, bedingt die Färbung der Lösung: Da $570\ \text{nm}$ gelbem Licht entsprechen, ist die Suspension entsprechend der Komplementärfarbe lila.

Filmherstellung

Die Filmherstellung erfolgte nach folgender Vorschrift: Für die Herstellung eines SWNT-Dünnsfilms wird die Suspension nun über einen Filter aus Nitrocellulose (Porengröße $0.1\ \mu\text{m}$) abgesaugt. Der Absaugtrichter hat dabei einen Durchmesser von $1\ \text{cm}$. Das Volumen der abgesaugten SWNT-Suspension ist dabei abhängig von der gewünschten OD des Films (hier: $0.5\text{--}2\ \text{mL}$). Es wird mit $5\ \text{mL}$ Toluol gewaschen und der Film anschließend getrocknet. Nun kann der Film auf die Innenwand einer Küvette mit $10\ \text{mm}$ Pfadlänge aufgebracht werden: Dazu wird er mit dem noch anhaftenden Filter zugeschnitten, auf der Küvettenwand positioniert, mit Toluol befeuchtet und $60\ \text{s}$ lang gleichmäßig angedrückt, wofür sich ein Spatel eignet. Zum Auflösen des Filtermaterials wird die Küvette nun in Aceton eingelegt und dieses dabei mindestens zwei mal nach je mehr als fünf Stunden Einwirkzeit gewechselt. Ein SWNT-Film auf der Innenwand einer Küvette ist in Abbildung 3.3 a) zu sehen.

Dotierung

Die Dotierung der SWNTs wurde mittels Gold(III)-chlorid redoxchemisch durchgeführt. AuCl_3 ist sehr hygroskopisch, weswegen es in einer Schutzatmosphäre aus Argon gelagert und abgewogen wurde. Es wurde mit Toluol/Acetonitril (MeCN) eine Lösung der Konzentration $10\ \text{mg/mL}$ hergestellt. Das Verhältnis Toluol/MeCN betrug $5:1$ (v/v) für Experimente an Filmen, $10:1$ (v/v) für Experimente an Suspensionen. Diese Lösemittel wurden zum einen ausgewählt, da Toluol zur Dispergierung von SWNT-Suspensionen genutzt wird, das MeCN wird zur Steigerung der Löslichkeit von AuCl_3 benötigt [171]. Der hohe Toluolanteil wurde bei den Suspensionen gebraucht, um ein Ausfallen der Röhren mit steigendem Dotierungsgrad zu verhindern. Bei Dünnsfilmen stellt dies kein Problem dar, weswegen hier ein höherer MeCN-Anteil gewählt wurde, um auch den Bereich des degenerierten Dopings untersuchen zu können. Aus der Stammlösung wurden dann durch entsprechende Verdünnung noch Lösungen mit 1 und $0.1\ \text{mg/mL}$ AuCl_3 hergestellt. So ließen sich die verschiedenen Dotierungsgrade der SWNTs bei AuCl_3 -Konzentrationen zwischen 0 und $1800\ \mu\text{g/mL}$ genau einstellen.

Der Dotierungsgrad wurde dabei nach einer Reaktionszeit von 20 min mittels Absorptionsspektren überprüft. Der Reaktionsverlauf lässt sich als



beschreiben. Als Neben- oder Zwischenprodukt kann Gold dabei auch die Oxidationsstufen zwischen +1 und +2 annehmen [172, 173].

Für die Untersuchung an dotierten SWNT-Suspensionen wurde der toluolhaltigen Lösung, aus der auch die Dünnschichten hergestellt wurden, wie schon für die AuCl_3 -Lösungen MeCN zugesetzt, um das selbe Solvensverhältnis zu erreichen. Anschließend wurde die OD an das Experiment angepasst und unter Kontrolle des Absorptionsspektrums das Oxidationsmittel zugegeben, bis die Trionenbande maximal war.

Für die Untersuchung an dotierten SWNT-Dünnschichten wurden 2 mL Toluol/MeCN in die Küvette gegeben und diese anschließend mit dem Küvettedeckel und Parafilm luftdicht verschlossen. Durch ein mit einer Schraube verschließbares Loch konnte dann die AuCl_3 -Lösung zugegeben werden. Diese Abdichtung wurde vorgenommen, um ein Verdunsten des LM und die damit einhergehende Verfälschung der AuCl_3 -Konzentration zu verhindern. Nun wurde der Nanorohrfilm schrittweise bis zur starken Dotierung oxidiert.

3.2.2. Herstellung der Lösungen Pyr1 - Pyr3

Für die Herstellungen der Lösungen Pyrene Pyr1 - Pyr3 wurden diese entsprechend der gewünschten Konzentration eingewogen, die letztendliche Konzentration aber anhand der Extinktionskoeffizienten von Seifert [144] bestimmt. Dies war notwendig, da sowohl kleine Einwaagen wie auch die Flüchtigkeit des Dichlormethans (DCM) die Konzentration stark beeinflussen konnten. Das DCM wurde aus der Lösemittelaufreinigungsanlage (engl. *solvent purification system*, SPS) des Arbeitskreises Lambert am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg erhalten. Dieses wurde wegen der Empfindlichkeit elektrochemischer Experimente gegenüber Verunreinigungen, insbesondere Wasser und Sauerstoff, unter einer argonhaltigen Schutzatmosphäre aufbewahrt. Das Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) wurde aus Ethanol umkristallisiert und ebenfalls unter einer argonhaltigen Schutzatmosphäre aufbewahrt.

3.3. Absorptionsspektroskopie

3.3.1. An SWNTs

Der Dotierungsgrad der SWNTs wurde, wie oben genannt, durch die Aufnahme von Absorptionsspektren 20 min nach Zugabe des Dotierungsmittels überprüft. Nach den darauffolgenden zeitabhängigen Messungen wurde erneut ein Spektrum aufgenommen, um ein Steigen oder Sinken des Dotierungsgrades während Ultrakurzzeitmessungen auszuschließen. Als Hintergrund wurde stets ein Spektrum des Lösemittels inklusive des Gold(III)-chlorids abgezogen. Für Messungen an Filmen konnte die

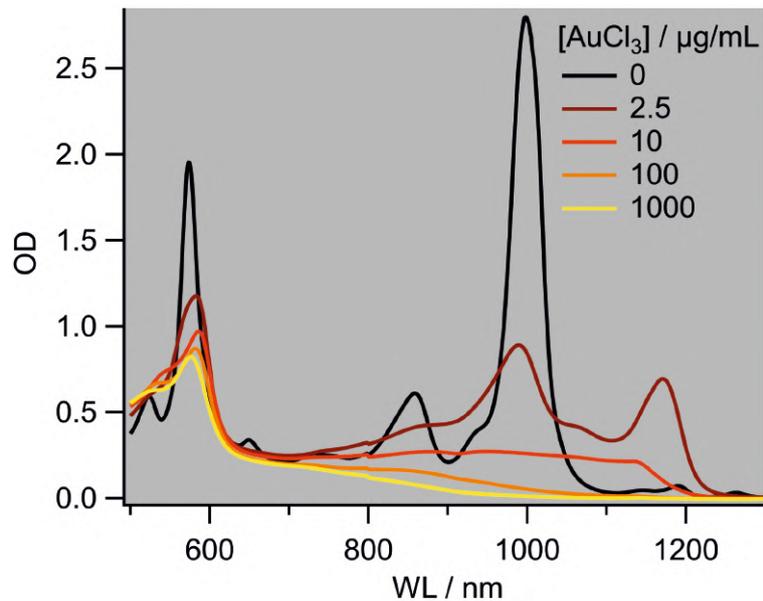


Abbildung 3.2.: Dotierungsgradabhängiger Verlauf der Absorptionsspektren der SWNTs. Die Banden lassen sich dem S_1 - und S_2 -Exziton, dem Trion sowie Phononseiten- (PSB) und H-Bande zuordnen

Küvette hierzu einfach um 90° im Strahlengang gedreht werden, für die Messungen an Suspensionen wurde eine zweite Küvette genutzt, die Gold(III)-chlorid und die Solventia enthielt. Die Pfadlänge der Küvette der Dünnschichtfilme betrug 10 mm, der Suspensionen 2 mm. Der Einfluss des Dotierungsmittels auf das Spektrum der SWNTs konnte nach Eckstein [32] und Kunkel [33] reproduziert werden und ist in Abbildung 3.2 anhand von fünf Spektren exemplarisch gezeigt. Die OD wurde mit 2.5-3.5 für die Filme verhältnismäßig hoch gewählt, um auch im Bereich starker Dotierung noch Absorption bei 1000 nm zu haben. Die Banden lassen sich wie folgt zuordnen und das Verhalten qualitativ beschreiben [33]:

- 570 nm: Exziton 2. Subband. Sinkt mit Dotierung. Erst Rot-, dann wieder Blauverschiebung.
- 860 nm: Phononenseitenbande [174, 175]: Verschwindet mit Dotierung.
- 1000 nm: Exziton 1. Subband: Verschwindet mit starker Dotierung. Blauverschiebung.
- 1150 nm: H-Bande: Zeigt sich bei hohem Dotierungsgrad. Anschließend Blauverschiebung
- 1170 nm: Trion: Steigt mit Dotierung. Verschwindet mit starker Dotierung.

3.3.2. An Pyrenen

Es wurde eine Spektroelektrochemieküvette der Pfadlänge 0.5 mm verwendet. Als WE diente ein Platingitter, als CE und RE einfache Platindrähte (siehe Abbildung 3.3 b)). Die Küvette wurde unter Argonatmosphäre befüllt und dicht verschlossen. Für nach Anlegen des jeweiligen Potentials wurde 90 s bis zur Aufnahme eines Spektrums gewartet. Als Hintergrundkorrektur wurde stets ein Spektrum des Lösemittels DCM mit entsprechender Konzentration des Leitsalzes TBAHFP abgezogen.



Abbildung 3.3.: a) SWNT-Film auf Kuvetteninnenseite mit AuCl₃-Lösung. b) SEC-Küvette.

3.4. Photolumineszenzspektroskopie

Zur Untersuchung der Pyrene mittels Photolumineszenzspektroskopie wurde ein Laseraufbau benutzt, welcher bereits von Hain ausführlich beschrieben wurde [176]. Im Folgenden wird er daher nur kurz erläutert. Das Anregungslicht wird in einer Superkontinuumweißlichtquelle generiert. Aus dem Weißlichtspektrum, welches etwa von 400-2400 nm reicht, kann im Filtermodul ultraviolettes (UV) und sichtbares (vis) Licht schmalbandig mit einer Wellenlänge zwischen 350 nm und 480 nm erhalten werden. Die Anregungsleistung lässt sich über einen Neutraldichtegradientenfilter (ND-Filter) einstellen. Die nach Anregung der Probe emittierten Photonen werden im 90°-Winkel zum Anregungslaser detektiert, durch verschiedene Spiegel kollimiert und auf den Spektrographen fokussiert. Als Detektorzeile dient ein ladungsgekoppeltes Bauteil (engl. *charge coupled device*, CCD) mit einem siliziumbasierten Detektor. Zur spektralen Aufspaltung wurde ein Gitter mit einer Designwellenlänge von 500 nm bei 150 Linien/mm verwendet. Die Breite des Eingangsspalts betrug 300 µm. Die Integrationsdauer pro Spektrum wurde auf 10-20 s eingestellt. Es wurde eine SEC-Küvette wie bei der Absorptionsspektroskopie genutzt. Diese war zusätzlich in eine von der hauseigenen Feinmechanikwerkstatt gebaute, luftdichte Kammer gesetzt, welche eine Argonatmosphäre bewahrt und Anschlüsse für die Verkabelung der Elektroden enthält.

3.5. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Mittels transientser Absorption (TA) wurden intrinsische und dotierte SWNTs, mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (engl. *time correlated single photon counting*, TCSPC) die Pyrene Pyr1-Pyr3 untersucht. Für beide Methoden wurde das gleiche Lasersystem mit Femtosekundenauflösung genutzt. Dieses wird im Folgenden vorgestellt. Für genaue Details des Aufbaus, welche über die Experimente dieser Arbeit hinausgehen, sei auf die Arbeiten von Stich [177], Schilling [31], Mann [30], Eckstein [32] und Kunkel [33] verwiesen.

3.5.1. Femtosekundenlasersystem

Das Femtosekundenlasersystem generiert ultrakurze, energiereiche Laserimpulse. Dabei wird die Verstärkung gechirpter Impulse (engl. *chirped pulse amplification*, CPA) genutzt, welche im Folgenden kurz erklärt werden soll und in Abbildung 3.4 schematisch gezeigt ist. Zunächst generiert der Titan-Saphir-Oszillator fs-Impulse mit einer Wellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 80 MHz. Diese werden in der Strecker-/Kompressoreinheit zeitlich verlängert und dabei ein Chirp induziert. Die Leistung des oszillierenden Laser wird durch einen Dauerstrich-Nd:YVO₄-Laser (engl. *continuous wave*, CW) mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von 10 W im regenerativen Amplifizierer (RegA) erhöht. Die Laserimpulse sind nun nach Verlassen des RegA energiereich, aber der Chirp noch zu groß für nichtlineare optische Prozesse und die Zeitauflösung entsprechend gering, weswegen ein weiterer Durchlauf durch die Strecker-/Kompressoreinheit den Laserimpuls zeitlich staucht. Der Leistungsverlauf des Laserimpulses während der CPA ist ebenfalls Abbildung 3.4 zu entnehmen. Mittels Autokorrelation durch Generierung der zweiten Harmonischen (engl. *second harmonic generation*, SHG) bestimmt sich die Impulslänge zu 63 fs [33]. Nachdem nun energiereiche ultrakurze Laserimpulse erhalten worden sind, wird der Strahl durch einen Strahlteiler aufgespalten, um 30 % der Leistung für die Weißlichterzeugung des TA-Experiments zur Verfügung zu stellen. Die übrigen 70 % werden in den optisch-parametrischen Verstärker (engl. *optical parametric amplifier*, OPA) geleitet. Der OPA kann die 800-nm Eingangswellenlänge des Lasers auf 480-700 nm und 933-2300 nm einstellen. Aber auch die zweite Harmonische mit 400 nm kann ausgekoppelt werden.

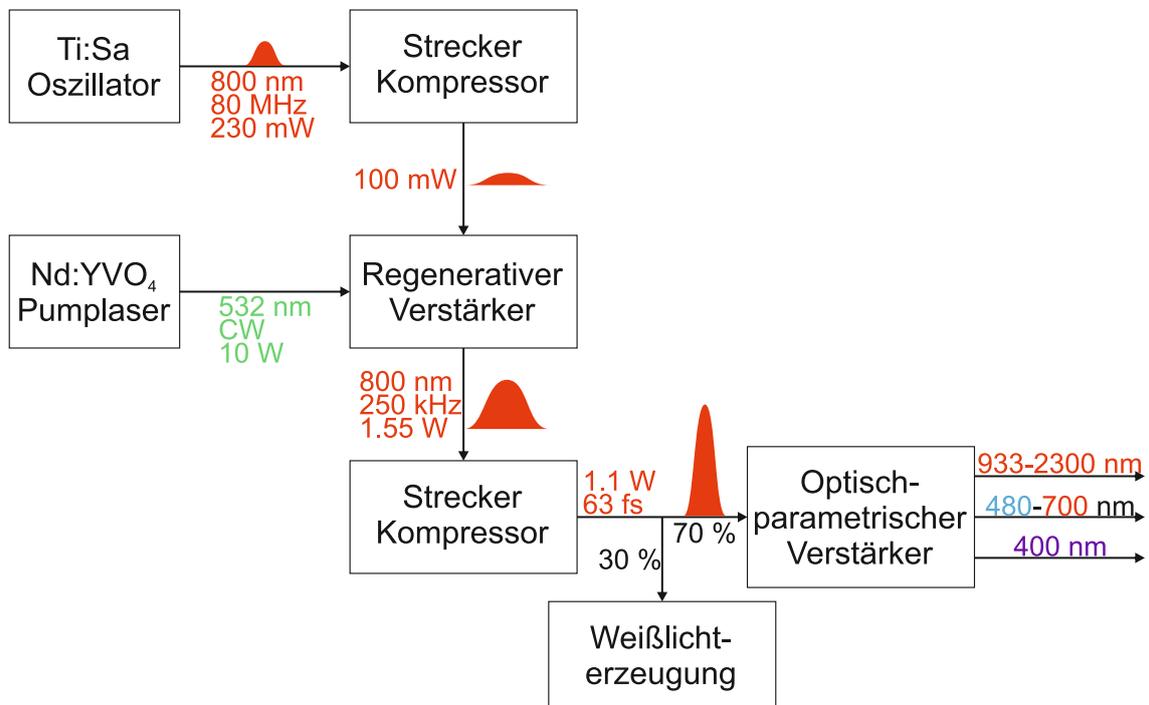


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung des fs-Lasersystems: Nach einer zeitlichen Streckung des gepulsten Lasers wird dieser im RegA amplifiziert. Dabei wird die Repetitionsrate von 80 MHz auf 250 kHz reduziert. Anschließend erfolgt eine zeitliche Kompression auf 63 fs.

3.5.2. Anrege-Abfrage-Spektroskopie

Theorie

Die Anrege-Abfrage-Spektroskopie, auch transiente Absorption (TA) genannt, stellt eine Möglichkeit dar, Moleküle, aber auch Nanomaterialien wie SWNTs zeitaufgelöst zu studieren. Dabei werden zwei Laserimpulse genutzt: Ein erster (Anregeimpuls) bringt die Probe in einen angeregten Zustand, ein zweiter (Abfrageimpuls), der zeitlich verzögert werden kann, wird genutzt um die Eigenschaften der nun angeregten Probe zu untersuchen. Nach Anregung können, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist, nämlich drei unterschiedliche Prozesse ablaufen: Das Photobleichen (PB) rührt, daher, dass sich weniger Moleküle im GS befinden, weshalb die Absorption des GS verringert beziehungsweise die Transmission erhöht ist. Bei der Stimulierten Emission (SE) werden Moleküle durch Interaktion mit Photonen des zweiten Laserimpulses wieder in der Grundzustand abgeregt und emittieren dabei Photonen. Dies gleicht einer erhöhten Transmission. Bei der Photoabsorption (PA) werden Moleküle, welche sich bereits im angeregten Zustand befinden, in einen energetisch noch höheren Zustand angeregt, sodass hier die Absorption im Vergleich zu nichtangeregten Molekülen erhöht ist. Experimentell wird dabei ein Referenzspektrum ohne (I_{aus}) und ein Spektrum mit (I_{an}) Anregung gemessen. Damit ergibt sich für die transiente Absorption

$$\Delta A = -\log\left(\frac{I_{\text{an}}}{I_{\text{aus}}}\right) \quad (3.2)$$

mit ΔA als durch den Anregungsimpuls verursachte Änderung der Absorption. Die differentielle Transmission berechnet sich zu

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{an}} - T_{\text{aus}}}{T_{\text{aus}}}, \quad (3.3)$$

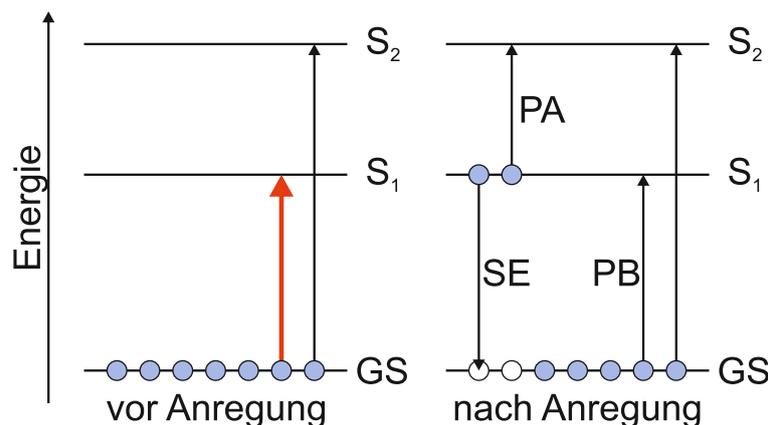


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung der Prozesse, die bei der Transienten Absorption auftreten können: Befinden sich alle Moleküle im GS, so kann Anregung in die darüberliegenden Energieniveaus stattfinden. Nach der Anregung (roter Pfeil) ist der GS teilweise depopuliert und weniger Moleküle können Photonen absorbieren, weshalb es zum PB kommt. Dafür kann SE und PA stattfinden.

womit ΔA und $\Delta T/T$ durch folgende Gleichung miteinander in Beziehung stehen:

$$\frac{\Delta T}{T} = 10^{-\Delta A} - 1 \quad (3.4)$$

Da PB und SE zu einer höheren Transmission führen, tragen sie mit positiven, PA dagegen mit negativen Signalen zu $\Delta T/T$ bei. Durch zeitliche Verzögerung des Abfrageimpulses ergeben sich dann zeitabhängige Spektren für $\Delta T/T$ und Zerfallskurven für die verschiedenen Prozesse.

Messaufbau

Der Messaufbau des Anrege-Abfrage-Experiments ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Im Folgenden werden die für die Experimente dieser Arbeit relevanten Komponenten erläutert. Darüberhinausgehende Ausführungen finden sich bei Stich [177] und Kunkel [33]. Der Anregungsstrahlengang tritt aus dem OPA aus und wurde in den durchgeführten Experimenten auf eine Wellenlänge von 900, 1000 oder 1170 nm eingestellt. Anschließend wird durch einen verfahrbaren ND-Filter die Leistung reguliert, weiterhin wird durch einen Langpass übriges 800 nm-Licht, mit dem der OPA gespeist wird, abgetrennt. Der mechanische Unterbrecher (MU) wird genutzt, um die Laserimpulse in Impulszüge aufzutrennen. Dies erzeugt den Unterschied zwischen I_{an} und I_{aus} . Die Frequenz des MU beträgt dabei 250 Hz. Die Auslesefrequenz des Detektors liegt dementsprechend bei 500 Hz, um I_{an} und I_{aus} separat aufzunehmen. Jeder Impulszug enthält mit der Repetitionsrate des fs-Lasersystems von 250 kHz somit 500 Einzelimpulse innerhalb von 2 ms (Die 4 ms eines geblockt/ungeblockt-Zyklus des MU muss durch 2 geteilt werden, um die Dauer der beiden verschiedenen Phasen zu erhalten). Die Aufnahmezeit des Detektors ist dabei mit dem MU synchronisiert. Für eine Messung wird nur über die mittleren 125 Einzelimpulse eines Impulszuges integriert, damit der Detektor nicht gerade am Wechsel von „geblockt“ zu „ungeblockt“ oder umgekehrt aufnimmt. Dies würde nämlich dazu führen, dass I_{an} und I_{aus} miteinander vermischt und damit das transiente Signal herausgemittelt würde. Nach dem MU durchläuft der Anregeimpuls das räumliche Filtern (engl. *spatial filtering*, SF). Das SF sorgt für ein gaußförmiges Strahlprofil, was zum einen zu einer genaueren Berechnung der Fluenz sorgt, andererseits aber auch den Überlapp von Anrege- und Abfrageimpuls verbessert. Im Autokorrelator lässt sich die zeitliche Länge eines Laserimpulses bestimmen. Während die Dispersion des Laserimpulses bei energiereichen Anregungswellenlängen eine Rolle spielt und mittels eines Prismenkompressors minimiert wird [32, 178], wurde hier im nahinfraroten (NIR) Spektralbereich angeregt, wo die Dispersion nur eine untergeordnete Rolle spielt. Deshalb wird auf die Anpassung der Impulslängen verzichtet. Nachdem ein Reflex des Lasers mittels eines Glasplättchens auf ein Leistungsmessgerät zur Referenzierung und Regulierung der Anregeleistung über den verfahrbaren ND-Filter gelenkt worden ist, wird über eine $\lambda/2$ -Platte und einen Polarisator die Polarisation des Anregelasers eingestellt. Über einen Klappspiegel vor der Probe werden Anrege- und Abfragestrahl auf die CMOS-Kamera (engl. *complementary metal-oxid-semiconductor*, komplementärer Metall-Oxid-Halbleiter) gelenkt und mittels weiterer Spiegel übereinandergelegt. Nach dem Durchlaufen der Probe wird der Anregestrahl auf einer Blende geblockt, um nicht als Störsignal auf dem Detektor zu landen.

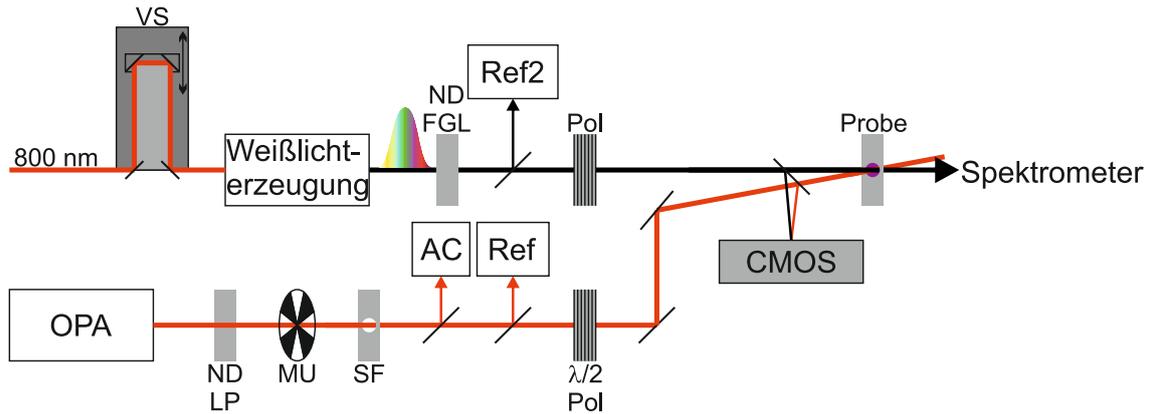


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments. Im Anregungsstrahlengang sind eingezeichnet: ND-Filter und Langpass (LP), mechanischer Unterbrecher (MU), räumliches Filtern (engl. *spatial filtering*, SF), Autokorrelator (AC), Referenz (Ref), $\lambda/2$ -Platte und Polarisator (Pol), sowie die CMOS-Kamera. Im Abfragestrahlengang sind eingezeichnet: Die Verzögerungsstrecke (VS), Weißlichterzeugung, ND- und Farbglas- (FGL-) Filter, Referenz (Ref2), sowie ein weiterer Polarisator (Pol).

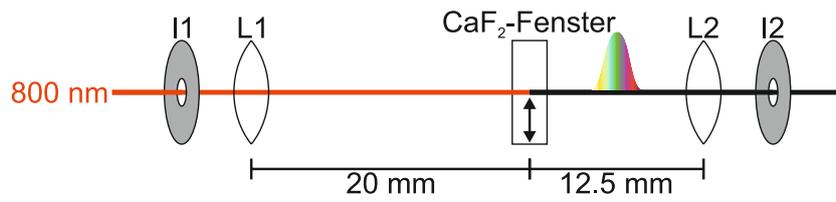


Abbildung 3.7.: Schema des Aufbaus zur Weißlichterzeugung: Das 800 nm-Licht durchläuft Irisblende I1, wird von Linse L1 ($f=20$ mm) auf das CaF_2 -Fenster fokussiert und erzeugt in diesem Weißlicht. Dieses wird anschließend von Linse L2 ($f=12.5$ mm) kollimiert und die Ränder durch Irisblende I2 abgeschnitten.

Im Abfragestrahlengang hat der Laserimpuls zunächst eine Wellenlänge von 800 nm und durchläuft die Verzögerungsstrecke (VS), die es möglich macht, den Impuls zeitlich gegenüber dem Anregeimpuls zu verschieben. Die VS hat eine Länge Δx von 20 cm, mit der Lichtgeschwindigkeit c ergibt sich damit nach

$$\Delta t = \frac{2\Delta x}{c} \quad (3.5)$$

eine zeitlicher Bereich von 1.3 ns, in dem der Abfrageimpuls eingestellt werden kann. Der Faktor 2 in der Gleichung kommt dabei daher, dass die Länge der Verfahrstrecke zweimal durchlaufen wird. Anschließend wird mittels eines CaF_2 -Kristalls Weißlicht erzeugt. Der Aufbau dessen ist in Abbildung 3.7 schematisch gezeigt. Er wurde gemeinsam mit Pascal Kunkel neu aufgebaut, um die vorherige Weißlichterzeugung mit einem Saphirkristall zu ersetzen und Weißlicht im NIR zur Verfügung zu haben [33]. Bei der Weißlichterzeugung in einem CaF_2 -Fenster ist zu beachten, dass dieses stets in Bewegung sein muss, um Schäden am Kristall zu vermeiden. In diesem Aufbau wurde dies durch einen mittels Elektromotor betriebenen linearen Verfahrtschienen erreicht. Weiterhin lässt sich der Winkel und die Höhe des CaF_2 -Fensters einstellen. Die Linsen sind ebenfalls auf Verfahrtschienen montiert, sodass die relative Position in xyz-Richtung und der Winkel auf maximales Weißlicht im

NIR optimiert werden kann. Die Verfahrensgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass sie recht langsam ist, um möglichst selten die Umkehrpunkte zu durchlaufen, an denen das CaF_2 -Fenster kurz stoppt um die Richtung zu wechseln und somit Schaden nehmen kann. Andererseits muss die Geschwindigkeit hoch genug sein, um ein gleichmäßiges Spektrum zu generieren. Nachdem nun Weißlicht erhalten worden ist, werden Spektrum und Intensität desselben durch einen Farbglas- und ND-Filter angepasst. Außerdem wird ein Teil des Weißlichts zur Referenzierung abgespalten. Nach dem Durchlaufen des Polarisators trifft der Abfrageimpuls auf die Probe und wird weiter zum Spektrometer geleitet. Dieses enthält eine InGaAs-Detektorzeile zur Messung des Abfragelasers. Der genaue Aufbau ist bei Kunkel geschildert [33].

Lasercharakterisierung

Die zeitliche Dauer eines Laserimpulses wird durch Messung der SHG-Autokorrelation bestimmt. Nach der Einkopplung in den Autokorrelator wird der Laserstrahl in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Abhängig von der Verzögerungszeit der beiden Teilstrahlen wird nach erneutem Überlagern in einem Kristall aus β -Bariumborat das Signal der SHG aufgenommen. Aus diesem kann bei bekannter Impulsform auf die Impulsdauer geschlossen werden. In dieser Arbeit wird von gaußförmigen Laserimpulsen ausgegangen. Im Allgemeinen lässt sich eine Gaußkurve mit der Formel

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (3.6)$$

beschreiben [179]. Dabei stellt μ den Erwartungswert (entspricht dem Maximum) und σ die Standardabweichung dar. Letztere ist mit der Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*, FWHM) *via*

$$\text{FWHM} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} \quad (3.7)$$

verknüpft. Die Autokorrelation eines gaußförmigen Impulses ist ebenfalls gaußförmig, allerdings ist die FWHM um den Faktor $\sqrt{2}$ größer. Somit berechnet sich die Impulsbreite Δt aus der Halbwertsbreite des Autokorrelationssignals FWHM_{AC} über

$$\Delta t = \frac{\text{FWHM}_{\text{AC}}}{\sqrt{2}}. \quad (3.8)$$

Die sich somit ergebenden Werte für die zeitlichen und spektralen Breiten der jeweiligen Wellenlängen sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Da die FWHM_λ aufgrund der nichtlinearen Skalierung der Wellenlänge keinen guten qualitativen Vergleich zulassen, ist zusätzlich die spektrale Breite auf der Energieskala beigefügt. Da der Autokorrelator mit der vorhandenen Ausstattung an SHG-Kristallen und Farbglasfiltern nicht für eine Messung oberhalb von 1100 nm geeignet ist, wurde kein $\Delta t_{1170\text{nm}}$ bestimmt. Nach der spektralen und zeitlichen Charakterisierung des Anregelasers erfolgte die räumliche Bestimmung des Strahlprofils sowie Überlagerung von Anrege- und Abfragestrahl mittels der CMOS-Kamera. Als Beispiel sind Fotos der beiden Laserprofile in Abbildung 3.9 gezeigt. Aus den Strahlprofilen und der Anregungsleistung lässt sich dann die Fluenz, also die Photonendichte, bestimmen. Dabei werden Asymmetrien der Intensitätsprofile berücksichtigt, sodass genauere Ergebnisse

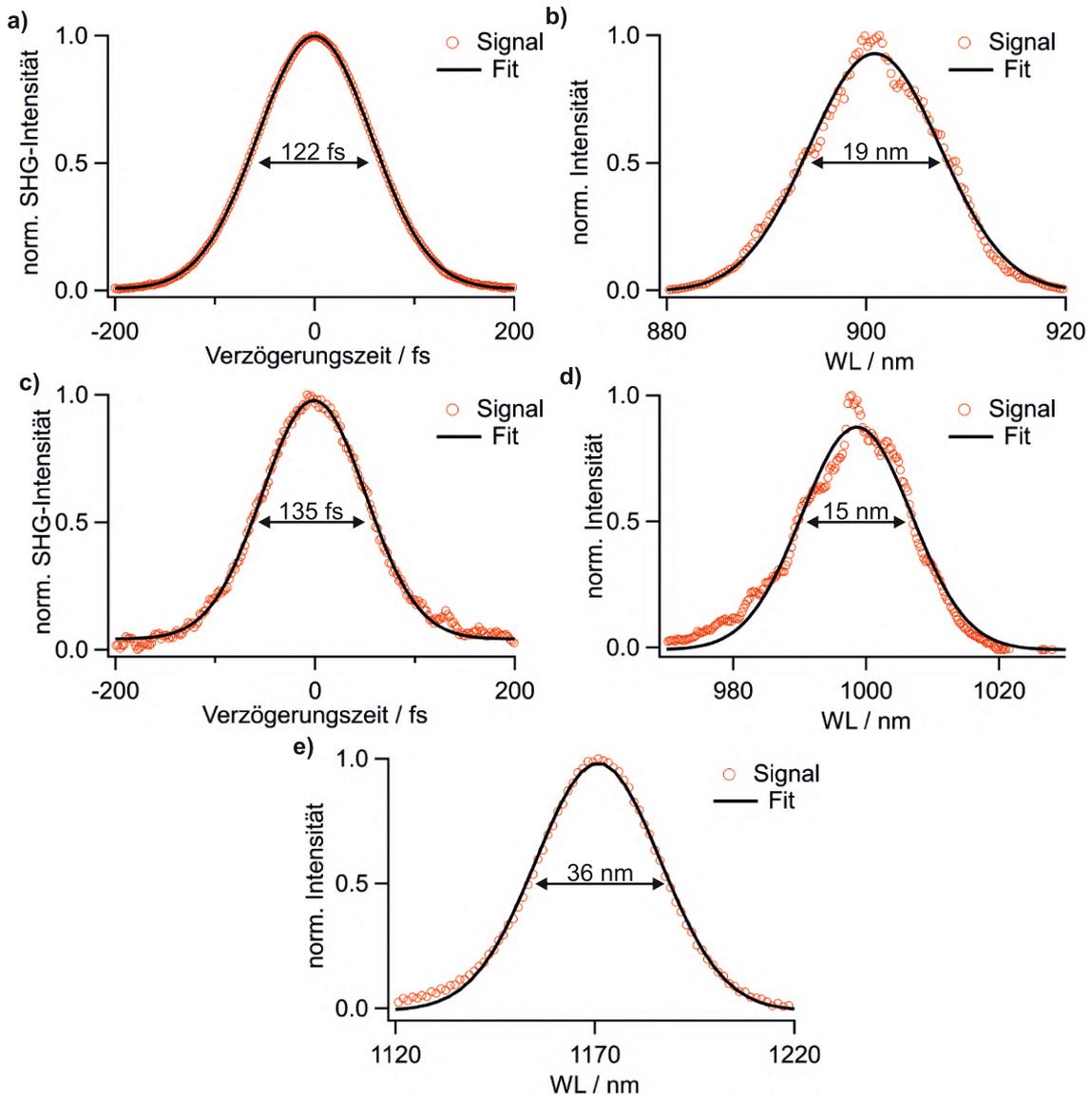


Abbildung 3.8.: Gezeigt sind die auf die maximale Signalstärke normierten Intensitäten der Autokorrelation und der korrespondierenden Spektren bei den jeweiligen Wellenlängen: 900 nm a), b); 1000 nm c), d). In e) ist das Spektrum bei 1170 nm gezeigt, bei dieser Wellenlänge ist eine Aufnahme der Autokorrelation mit dem vorhandenen Autokorrelator nicht möglich.

Tabelle 3.5.: Zeitliche und spektrale Breite bei den jeweiligen Wellenlängen.

Wellenlänge / nm	Δt / fs	$\Delta \lambda$ / nm	ΔE / meV
900	86	19	29
1000	95	15	19
1170	–	36	33

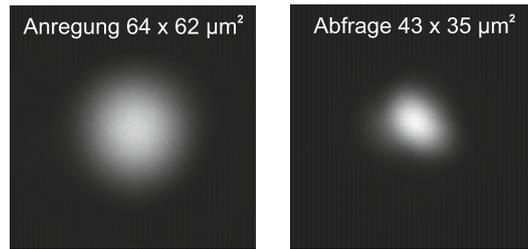


Abbildung 3.9.: Beispielhafte Strahlprofile von Anrege- und Abfragelaser.

als mit der Rasierklingenmethode erreicht werden [30]. Diese trifft nämlich die sehr idealisierte Annahme eines runden Profils mit gaußförmiger Intensitätsverteilung [88, 180]. Hier dagegen wird die Fluenz nicht nur innerhalb der FWHM, sondern über das ganze Strahlprofil des Abfragelasers gemittelt, wobei durch eine geeignete Gewichtung den intensitätsarmen Rändern ein geringerer Beitrag zugerechnet wird.

Zur Bestimmung der Zeitauflösung des Experiments lässt sich im Allgemeinen ein kohärentes Artefakt nutzen [181]. Dazu wird im Grunde ein transientes Signal des reinen Lösemittels mit hohen Anregungsfluenzen aufgenommen [182]. Von Eckstein und Kunkel wurde die Auflösung im Wellenlängenbereich unterhalb von 1000 nm bereits auf <100 fs bestimmt [32, 33]. Oberhalb von 1000 nm, dem in dieser Arbeit relevanten Spektralbereich, ist die Intensität des kohärenten Artefakts allerdings zu gering, um hieraus mittels Anpassung durch eine Linearkombination der nullten bis zweiten Ableitungen einer Gaußkurve die Zeitauflösung zu erhalten [183, 184]. Hier muss daher eine zweite Möglichkeit genutzt werden: Die aufgenommenen Transienten stellen eine Faltung einer exponentiellen Zerfallskurve mit einer Gaußkurve dar. Durch Anpassung der Daten durch eine solche Faltung lässt sich nun die FWHM dieser Gaußkurve bestimmen, die der zeitlichen Auflösung des Experiments entspricht. Diese Betrag, je nach Experiment, zwischen 40 fs und 240 fs (siehe Kapitel 4.3.2).

Datenerfassung

Zur Aufnahme der TA wurde ein im Arbeitskreis aufgebautes NIR-Spektrometer mit InGaAs-Detektorzeile verwendet [33]. Außerdem wurde ein LabView-Programm zur Ansteuerung des Messaufbaus und zum Auslesen des Spektrometers genutzt [33]. Vor der Messung muss das Spektrometer zunächst kalibriert werden: Dazu werden verschiedene Bandpassfilter (BP) im Eingang des Spektrometers eingebaut. So erhält man für jeden BP ein Spektrum mit dem Maximum bei der jeweiligen Wellenlänge. Anschließend lässt sich durch eine Ausgleichskurve jede Pixelposition mit einer bestimmten Photonenenergie linear verknüpfen, wie in Abbildung 3.10 gezeigt. Weiterhin muss sichergestellt werden, dass die Intensität des Abfragelasers, welche auf dem Detektor landet, für das Experiment ausreichend ist: Sie sollte zum einen sehr hoch sein, um eventuelle Schwankungen gering zu halten, andererseits aber nicht so hoch, dass eine höhere Transmission der Probe durch das Photobleichen den Detektor sättigen würde. In Abbildung 3.11 ist das Weißlichtspektrum, welches mit dem CaF_2 -Kristall erreicht wird, beispielhaft dargestellt. Die Stabilität des Weißlichts lässt sich anhand des RMS-Rauschsignals $\text{RMS}_{\text{Rausch}}$ (engl. *root mean square*, quadratischer Mittelwert) bewerten [30, 33]. Dieser ist ebenfalls in Abbildung 3.11 gezeigt. $\text{RMS}_{\text{Rausch}}$ lässt sich dabei als

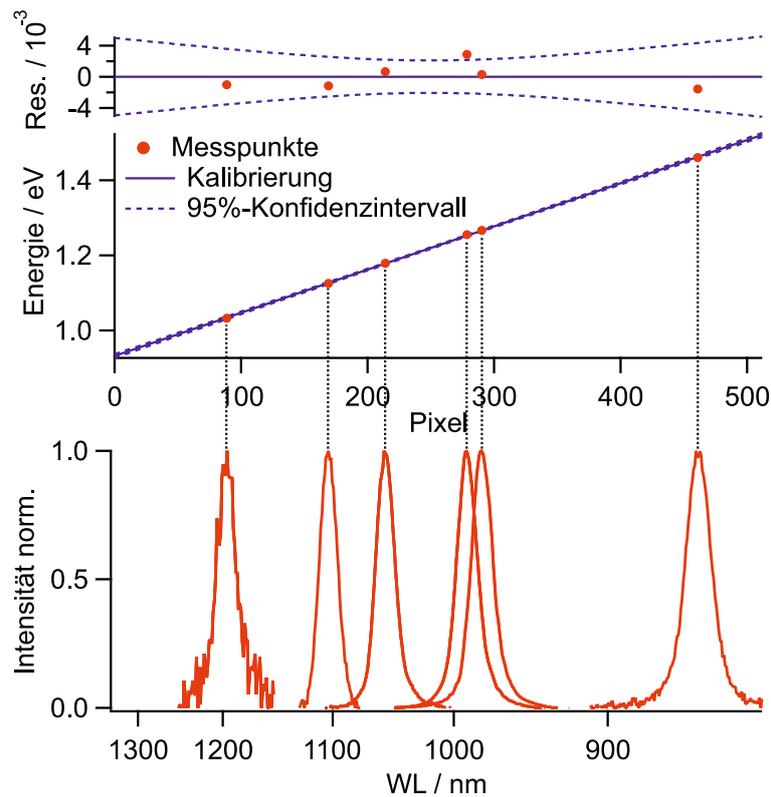


Abbildung 3.10.: Prinzip der Kalibrierung des NIR-Spektrometers: Mittels Bandpässen der Wellenlängen 850, 980, 990, 1050, 1100 und 1200 nm wird die Lage der jeweiligen Wellenlänge auf der Detektorzeile bestimmt. Da in diesem Spektrometer ein Prisma anstelle eines Gitters zur Aufspaltung in die Spektralfarben genutzt wird, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Pixelnummer und Photonenenergie [33]. So kann dann eine Kalibriergerade mit dem gezeigten Residuum erhalten werden. Diese kann dann von der Energie- auf eine Wellenlängenskala umgerechnet werden.

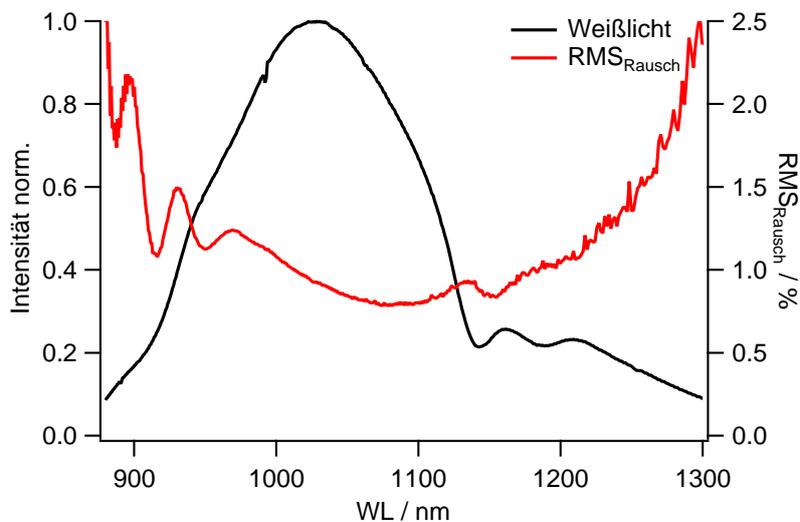


Abbildung 3.11.: Weißlichtspektrum und $\text{RMS}_{\text{Rausch}}$.

Quotient der wellenlängenabhängigen Standardabweichung der Abfragespektren $\sigma(S(\lambda))$ und dem quadratischen Mittelwert $\text{RMS}(S(\lambda))$ derselben berechnen:

$$\text{RMS}_{\text{Rausch}} = \frac{\sigma(S(\lambda))}{\text{RMS}(S(\lambda))} \quad (3.9)$$

Das von Kunkel geschriebene Messprogramm zur Datenerfassung gibt dem Benutzer mehrere Parameter, die für eine Messung der TA angepasst werden können [33]. Die Synchronisation des Programms mit dem mechanischen Unterbrecher wurde dabei weiter oben bereits erläutert. Zunächst lässt sich der zeitliche Bereich, innerhalb dessen der Abfrage- zum Anregestrahl verzögert werden kann, einstellen. Weiterhin ist die Auflösung, also die Schrittgröße der Verzögerungsstrecke variabel. Zuletzt lässt sich die Akkumulation mehrerer Spektren bei einem Verzögerungsschritt einstellen. Durch Mittelung über mehrere Spektren lässt sich eine weniger verrauschte transiente Karte erhalten.

Für das zeitliche Verhalten angeregter SWNTs spielt die Polarisation von Anrege- und Abfragelaser nur eine untergeordnete Rolle. Die Intensitäten der Signale werden dagegen deutlich beeinflusst, wie Mann ausführlich darlegte [30]: Bei paralleler Polarisation sind die transienten Signale höher als bei orthogonaler. Parallele Polarisation behindert die Messung allerdings insofern, als dass es hier zu spektraler Interferenz kommen kann. Diese ist ein Artefakt, das bei spektralem Überlapp des Anrege- und Abfragelasers auftreten kann. Es zeigt sich als Interferenzmuster, das um den zeitlichen Nullpunkt auftritt. Da dies besonders bei der Messung der Exziton- und Trionengröße stört, wurde hier stets mit orthogonaler Polarisation gearbeitet. Bei der Messung des dotierungsgradabhängigen Verhaltens der SWNT-Filme allerdings sind die Signale für die hochdotierten Filme so gering, dass keine orthogonale Polarisation verwendet werden konnte. Hier wurde die $\lambda/2$ -Platte im Anregestrahlengang so eingestellt, dass zwischen den Polarisationen der beiden Lasern der magische Winkel von $54,7^\circ$ lag. So konnten auch im hochdotierten Bereich transiente Signale erhalten werden, die allerdings durch spektrale Interferenz gestört wurden.

Korrekturen

Die vom Detektor aufgenommenen Rohdaten werden nun noch auf verschiedene Weisen korrigiert. Zunächst erfolgt eine Untergrundkorrektur: Dazu wird ein Hintergrundspektrum vor der zeitlichen Null bei $\Delta t = 30$ ps, also wenn der Abfrage- vor dem Anregeimpuls auf die Probe trifft, von allen Spektren abgezogen. Dies führt dazu, dass eventuelle Störsignale und langlebige Signalbeiträge die transienten Karten nicht verfälschen, da sie auch bei negativen Verzögerungszeiten sichtbar sind und subtrahiert werden. Des weiteren ist der Zeitnullpunkt wellenlängenabhängig. Das resultiert daraus, dass beim Durchlaufen transmissiver Optiken ein Chirp induziert wird, sodass die energiereicheren, kurzwelligeren Anteile des Weißlichts früher auf der Probe auftreffen als die energieärmeren, langwelligeren. Eine Korrekturkurve wird in der Regel über die Messung des kohärenten Artefakts erhalten [32, 33], wie bereits oben beschrieben, kann dies im in dieser Arbeit untersuchten Spektralbereich nicht ausgewertet werden. Daher wurde ein von Pascal Kunkel in einem energiereicheren Bereich mittels Siliziumdetektor aufgenommenes kohärentes Artefakt linear angepasst und extrapoliert. In Abbil-

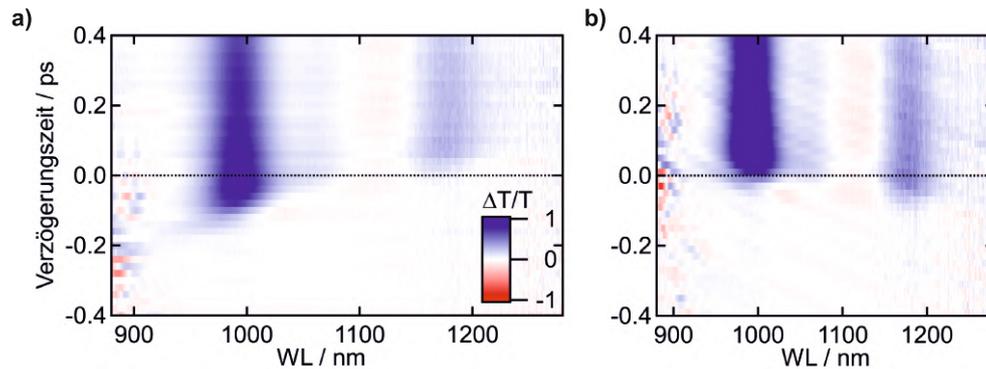


Abbildung 3.12.: a) Unkorrigierte Daten. Die kurzwelligeren Anteile treffen etwa 250 fs vor den langwelligeren auf. b) Daten aus a) nach Entfernung des Chirps. Die Daten entstammen der Messung eines dotierten SWNT-Films.

Abbildung 3.12 ist eine transiente Karte vor und nach der Chirpkorrektur gezeigt. Die genaue Bestimmung des Zeitnullpunkts erfolgt nach der Messung. Er wird auf den Zeitpunkt gelegt, an dem das PL-Signal auf die Hälfte seines Maximalwerts ansteigt. So sind verschiedene Messungen untereinander gut vergleichbar.

3.5.3. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (engl. *time-correlated single photon counting*, TCSPC) stellt eine Möglichkeit dar, Fluoreszenzlebensdauern zu bestimmen. Dies beruht darauf, dass PL nicht direkt nach Anregung auftritt, sondern angeregte Moleküle eine endliche Lebensdauer besitzen. Im Folgenden soll zunächst die Theorie des TCSPC erläutert und anschließend der zur Untersuchung der NI-substituierten Pyrene genutzte Messaufbau dargestellt werden. Hierbei sei auch auf das Buch *Principles of Fluorescence Spectroscopy* von Lakowicz [185] verwiesen.

Theorie

Die Zeit, die zwischen Photoanregung und Rückkehr in den Grundzustand durch Photonemission vergeht, ist statistisch verteilt, das bedeutet, dass das angeregte Molekül zu jedem Zeitpunkt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Photon aussenden und damit in den Grundzustand zurückfallen kann. Bei dem TCSPC macht man sich dies zunutze, indem die Zeitdauer zwischen Auftreffen des Anregimpulses und Detektion des PL-Photons gemessen wird. Dabei kann stets nur ein einzelnes Photon erfasst werden. Hierzu nutzt man häufig eine Lawinenphotodiode (engl. *avalanche photodiode*, APD). Hier löst ein auftreffendes Photon eine „Elektronenlawine“ aus, sodass ein messbarer Strom fließt und von der Messelektronik ausgewertet werden kann. Durch die Nutzung einer gepulsten Lichtquelle und vielfaches Wiederholen der Messung wird ein Histogramm aufgebaut, wie in Abbildung 3.13 zu sehen ist. Nach dem Auftreffen eines Photons auf die APD hat diese eine bestimmte Totzeit. Während dieser kann kein weiteres Photon gemessen werden. Somit muss verhindert werden, dass innerhalb eines Messzyklus mehr als ein Photon auf die APD treffen. Dies würde kurze Verzögerungszeiten im Histogramm überrepräsentieren und die Daten somit verfälschen [185, 186].

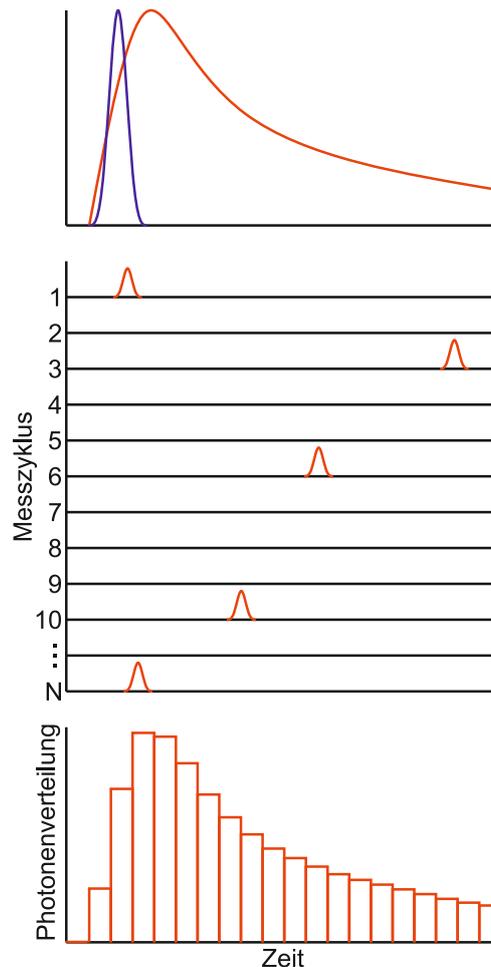


Abbildung 3.13.: Prinzip des zeitkorrelierten Einzelphotonenzählens: Nach einem Anregimpuls (blau) entsteht eine statistische Zerfallskurve (oben). Diese lässt sich messen, indem in sehr vielen Messzyklen die Dauer bis zur Detektion des PL-Photons gemessen wird (Mitte). Dadurch baut sich ein Histogramm auf (unten), das dann entsprechend ausgewertet und mit bestimmten Modellen angepasst werden kann. Gezeichnet nach [185].

Dies wird auch „Pile-Up“-Effekt genannt. Vermeiden lässt sich dies dadurch, dass die Laserleistung so gewählt wird, dass im Durchschnitt nur 1 % der Anregungsimpulse auch zu einem detektierbaren Photon führen. Außerdem muss ein Auftreffen von Anregungsphotonen auf der APD verhindert werden, dies würde ebenfalls die Ergebnisse verfälschen und wird durch eine geeignete Geometrie des Messaufbaus sowie entsprechende spektrale Filter erreicht. Die Zeitauflösung der TCSPC wird nicht nur durch die Inkremente der Messelektronik, sondern besonders bei kurzen Lebensdauern auch durch die Gerätefunktion (engl. *instrument response function*, IRF) definiert. Diese hat eine gewisse Breite und führt unter anderem dazu, dass Photonen manchmal auch einer benachbarten Zeit im Histogramm zugeordnet werden. Das erhaltene Histogramm entspricht somit einer Faltung aus tatsächlicher Verteilung der Photonemissionen mit der IRF. Die untersuchten Pyrene Pyr1-Pyr3 wiesen aber so lange Lebensdauern in der Größenordnung mehrerer ns auf, dass eine Entfaltung zur Auswertung der Messungen nicht notwendig war.

Messaufbau

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten TCSPC-Experimente wurde als Laserquelle das fs-Lasersystem, das bereits in Kapitel 3.5.1 erläutert worden ist, genutzt. Der OPA stellte dabei Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 400 nm zur Verfügung, also die SHG im UV. Die Repetitionsrate lag bei 250 kHz, somit können in diesem Aufbau Zerfallskurven bis $4 \mu\text{s}$ aufgenommen werden. Der Anregungslaserstrahl durchläuft einen Strahlteiler, von dem ein Teil nun auf eine Referenzdiode zur Definition der zeitlichen Null, der Rest eine Linse durchläuft und auf die Probe fokussiert wird. Hinter der Probe sammelt ein Cassegrain-Objektiv die Fluoreszenzphotonen auf, während gleichzeitig Anregungslicht geblockt wird. Nach der Transmission eines Filters, der übriges Anregelicht blockieren wie auch die PL auf den zu untersuchenden spektralen Bereich einschränken soll, wird die Fluoreszenz nun noch mittels einer Linse auf die APD fokussiert. Hierbei ist die Lichtempfindlichkeit der APD zu beachten: Eine zu hohe Intensität (Raumlicht, nicht geblockter Anregelaser) beschädigt die empfindliche Elektronik. In Abbildung 3.14 ist der Messaufbau schematisch dargestellt. Zur potentialabhängigen Messung der PL-Lebensdauern der Pyrene Pyr1-Pyr3 wurde die bereits in Abbildung 3.3 b) gezeigte SEC-Küvette genutzt. In Vorexperimenten wurden mittels linearer Absorptionsexperimente unter Potentialkontrolle die relevanten Spannungsbereiche ermittelt. Ebenso aus den Vorexperimenten wurde die Wartezeit zwischen Anlegen der Spannung und Messung des TCSPC von 90 s abgeleitet, um eine vollständige elektrochemische Umsetzung zu gewährleisten.

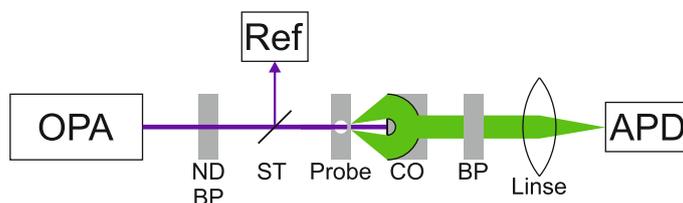


Abbildung 3.14.: Aufbau zur Messung der PL-Lebensdauern: Das vom OPA generierte gepulste Laserlicht durchläuft je einen ND- und Bandpassfilter. Der Strahlteiler (ST) reflektiert einen Teil auf die Referenz, der Rest trifft auf die Probe. Das Cassegrain-Objektiv (CO) spiegelt die PL in Richtung der APD und blockiert den Anregelaser. Der Bandpass passt das Licht spektral an, die Linse fokussiert es auf die APD. Die APD und Referenz werden beide von der Messelektronik angesteuert.

3.6. Elektrochemie

Die Messung von CV und SWV der Pyrene erfolgte in der Glovebox unter einer argonhaltigen Schutzgasatmosphäre. Eine Photographie der genutzten Elektroden ist in Abbildung 3.15 zu sehen. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, deren kreisförmige Oberfläche einen Durchmesser von 1.6 mm aufweist, als Gegenelektrode eine Platinspirale, als Pseudo-Referenzelektrode ein Platindraht. Das Messprogramm des Potentiostaten wurde dabei so programmiert, dass CV und SWV direkt hintereinander aufgenommen werden. Direkt im Anschluss an die Messung wurde eine Spatelspitze Ferrocen in die Probelösung gegeben, gut gerührt, und derselbe Messdurchlauf erneut

durchgeföhrt, um die Spektren auf das Fc/Fc^+ -Redoxpaar referenzieren zu können. Die CVs wurden mit einer Geschwindigkeit $\Delta E/\Delta t$ von 50 mV/s aufgenommen. Bei den SWVs betrug die Stufenhöhe s_H 5 mV, die Pulsbreite p_W 50 ms und die Pulshöhe p_H 40 mV.



Abbildung 3.15.: Genutzte Elektroden: WE (links), CE (Mitte), RE (rechts).

4. Ultrakurzzeitspektroskopische Untersuchungen an dotierten (6,5)-SWNTs

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der transienten Absorptionsexperimente an redoxchemisch dotierten (6,5)-SWNTs vorgestellt. Im Fokus liegt dabei besonders das spektrale und zeitliche Verhalten. Die durchgeführten Messungen basieren auf den Arbeiten von Eckstein und Kunkel [32, 33]. Durch das von Kunkel aufgebaute Spektrometer mit InGaAs-Detektorzeile kann allerdings der NIR-Spektralbereich des Trions besser als bei Eckstein untersucht werden. Im Vergleich zu Kunkel erfolgte die Anregung zur TA ins S_1 - anstelle des S_2 -Exzitons.

4.1. Stand der Forschung

Zunächst sollen bereits bestehende Erkenntnisse über die Dotierung von SWNTs präsentiert werden, besonderer Augenmerk soll dabei auf mit dieser Arbeit vergleichbaren Experimenten und der p-Dotierung liegen: So untersuchten Zheng *et al.* 2004 die Interaktion von (6,5)-SWNTs mit dem Oxidationsmittel Kaliumhexachloroiridat(IV), K_2IrCl_6 , [78]. Der Elektronenübertrag von der Nanoröhre auf den Iridiumkomplex bewirkte dabei ein starkes Bleichen der Absorptionsbande, die sich dem S_1 -Exziton (im Folgenden als X_1 bezeichnet) zuordnen lässt sowie eine schwächere Abnahme der S_2 -Absorption. Diese Effekte werden vom Auftreten einer neuen Bande bei 1170 nm begleitet, welche 2011 von Matsunaga *et al.* und Santos *et al.* einem geladenen Exziton X_1^+ , auch Trion genannt, zugeordnet wurde [98, 99].

Neben dem oben genannten wurden bisher auch unter anderem 2,3,5,6-Tetrafluor-7,7,8,8-tetracyanochinodimethan (F_4TCNQ) [99, 187], Triethyloxoniumhexachloroantimonat $(C_2H_5)_3OSbCl_6$ [126] und Gold(III)-chlorid $AuCl_3$ [32, 33, 124, 188] als Dotierungsmittel genutzt. Die Veränderung der Absorptionsspektren von (6,5)-SWNT-Filmen mit steigendem Dotierungsgrad ist in [33] sehr detailliert beschrieben. Neben der redoxchemischen Dotierung war die elektrochemische mit ähnlichen spektralen Auswirkungen 2008 von Frank *et al.* beschrieben worden [189]. Die Rotverschiebung Δ des Trions X_1^+ verglichen mit dem Exziton X_1 ließ sich abhängig vom Röhrendurchmesser D_t grob quantifizieren [99]:

$$\Delta = \left(\frac{70 \text{ nm}^2}{D_t^2} + \frac{60 \text{ nm}}{D_t} \right) \text{ meV} \quad (4.1)$$

Hierbei geht D_t in nm in die Formel ein. Der erste Quotient stellt den Beitrag der Austauschenergie, der zweite den der Trionenbindungsenergie zu Δ dar [99, 100, 190]. Dies ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Für (6,5)-SWNTs berechnet sich Δ mit einem D_t von 0.75 nm (siehe Kapitel 2.1.1) zu 204 meV.

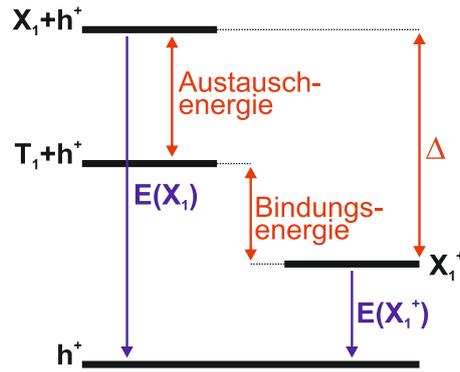


Abbildung 4.1.: Gezeigt ist ein schematisches Energiediagramm und die energetischen Relationen zwischen freiem Loch (h^+), Singulett- (X_1) und Triplettzustand (T_1) des Exzitons sowie dem trionischen Zustand X_1^+ . Austausch- und Bindungsenergie lassen sich nach Gleichung 4.1 quantifizieren. Gezeichnet nach [99].

In PL-Experimenten zeigte sich, dass die Emission von dotierten SWNTs sogar stärker gebleicht wird, dies gilt für elektrochemische [46, 125] wie auch redoxchemische [187] Dotierung. Die Intensität der PL weist für X_1 eine Temperaturabhängigkeit auf, für X_1^+ dagegen nicht, was auf eine Lokalisierung der Trionen hinweist [105].

In zeitaufgelösten Experimenten zeigte sich, dass der nichtstrahlende Zerfall des X_1 durch eine Dotierung beschleunigt wird [104, 106, 108, 191, 192]. Dies erläutert auch das starke PL-Bleichen des Exzitons. Ebenso weist der trionische Zustand X_1^+ sehr kurze Zerfallszeiten von etwa 1 ps auf [106, 192].

Eckstein *et al.* zeigten weiterhin, dass die Trionen durch Wechselwirkung mit Gegenionen, welche an der SWNT adsorbieren, in einem Bereich von etwa 4 nm lokalisiert sind [108]. Weiterhin wurden die Auswirkungen der Ladungsträgerkonzentration n_{LT} , die einer Dotierungsdichte entspricht, auf die Absorption des Exzitons untersucht. Dies ließ sich auch wie folgt in Relation setzen [124]:

$$n_{LT} = -(0.27 \pm 0.02) \frac{\Delta f}{f} \frac{1}{\text{nm}} \quad (4.2)$$

$\Delta f/f$ stellt dabei die Reduktion der Oszillatorstärke des X_1 dar. Die Formel besitzt Gültigkeit bis zu einer n_{LT} von 0.2 nm. Auch der Dotierungsgrad beeinflusst die Lokalisierung der Ladungsträger [108, 126]: So sind diese im Allgemeinen lokalisiert und können bei geringen n_{LT} nicht wechselwirken. Dies ändert sich, wenn n_{LT} mit höherem Dotierungsgrad ansteigt, sodass der Abstand zwischen den Ladungsträgern ab- und die Wechselwirkung zunimmt. Somit können auf der Nanoröhre separate Bereiche entstehen, innerhalb derer die eingebrachten Ladungsträger delokalisiert vorliegen.

Bei hohen Dotierungsgraden und Ladungsträgerdichten, also wenn die X_1 -Absorption vollkommen gebleicht ist, ist die Dotierung über die volle Länge der Röhre delokalisiert [33, 126]. Dies bedingt auch die neue spektrale Komponente, die als H-Bande bezeichnet wird. Sie ist eine sehr breite Absorptionsbande und tritt erst bei sehr hoher Dotierung auf, da bei der Delokalisation der Ladungsträger in das freie Ladungsträgerkontinuum angeregt werden kann [32].

Nachfolgend sollen nun die Ergebnisse der durchgeführten ultrakurzzeitspektroskopischen Untersuchungen an dotierten (6,5)-SWNT-Filmen vorgestellt und diskutiert werden. Dabei wird zum einen der Frage nach der Lokalisierung von Trionen nachgegangen, außerdem werden zeitliche und spektrale Einflüsse der moderaten wie auch starken Dotierung betrachtet.

4.2. Lokalisierung von Trionen

Zur Beschreibung der angeregten Zustände in (6,5)-SWNTs, dem Exziton X_1 und Trion X_1^+ , wurden nanorohrhaltige Suspensionen mit Gold(III)-chlorid dotiert und anschließend ultrakurzzeitspektroskopisch untersucht. Damit soll der Fragestellung nachgegangen werden, ob sich der Zerfall von X_1 und X_1^+ homogen [68, 103] oder inhomogen [65, 108] beschreiben lässt. Ersteres bedeutet dabei, dass sich die angeregten Zustände gleich verhalten, zweiteres entspricht einem Zerfall, der abhängig ist von der Lage und Lokalisierung auf der SWNT. Dazu muss die Frage der Lokalisierung geklärt werden. Zur Untersuchung des Zerfalls des Trions wurde die dotierte Probe jeweils mit Anregung sowohl des Exzitons bei 1000 nm als auch des Trions bei 1170 nm gemessen. In Abbildung 4.2 sind die Spektren der jeweiligen Suspensionen in intrinsischer wie auch dotierter Form zu sehen. Die zwei Proben sind somit gut vergleichbar. Nach Formel 4.2 ergibt sich für beide Suspensionen eine n_{LT} von 0.2 nm^{-1} . Zu beachten ist, dass die Formel auch nur bis zu diesem Wert Gültigkeit besitzt [124].

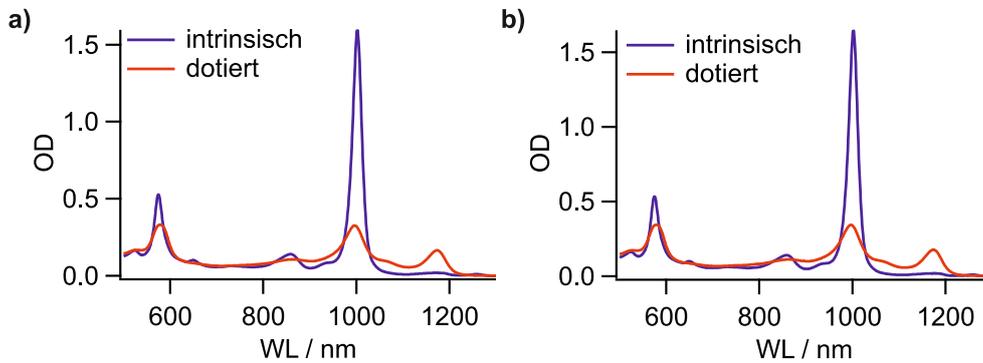


Abbildung 4.2.: Absorptionsspektren der zwei untersuchten Suspensionen in intrinsischer und dotierter Form. Die Anregung erfolgte dann bei a) 1000 nm und b) 1170 nm. Die Ähnlichkeit der zwei Absorptionsspektren bezeugt die Vergleichbarkeit der Proben.

Dieser Dotierungsgrad wurde aus experimentellen Gründen gewählt: Zum einen sollte ein starkes Signal des Trions sichtbar, zum anderen die Ladungsträgerdichte quantifizierbar sein. In Abbildung 4.3 sind die resultierenden transienten Karten gezeigt. Diese sind jeweils auf das Maximum des PB-Signals der Anregungswellenlänge λ_{exc} normiert. Für die oben genannten Fragestellungen ist nun der Zerfall des X_1^+ -PB-Signals von besonderem Interesse: Von Exzitonen ist bekannt, dass sie entlang der SWNT-Röhrenachse diffundieren, was sich in TA-Experimenten in einem gestreckt-exponentiellen Verlauf der transienten Zerfallskurve äußert [44, 65, 104]:

$$PB(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{0.5}} \quad (4.3)$$

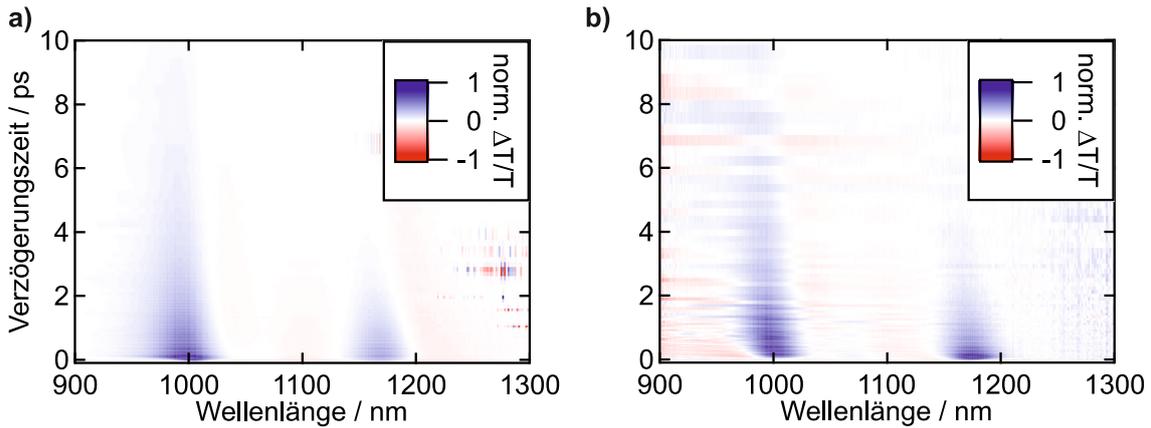


Abbildung 4.3.: Transiente Karten der dotierten Nanorohrsuspensionen. a) $\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}$, normiert auf das Maximum des X_1 -PB-Signals bei 1000 nm. b) $\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}$, normiert auf das Maximum des X_1^+ -PB-Signals bei 1170 nm.

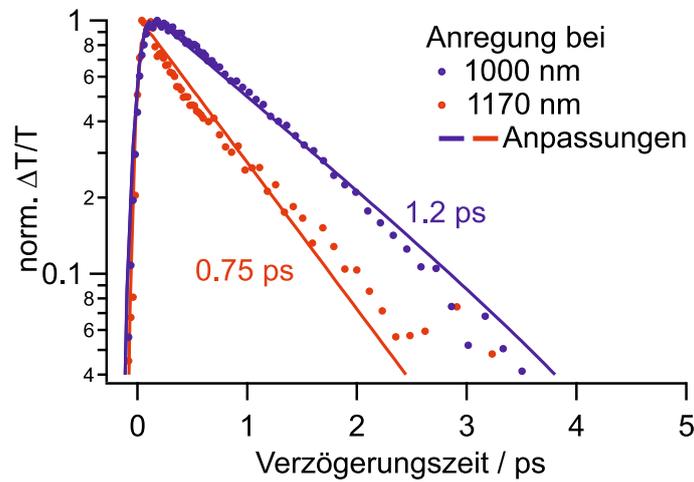


Abbildung 4.4.: Transienten des Trion-PB-Signals nach Anregung bei 1000 nm beziehungsweise 1170 nm. Aus den monoexponentiellen Anpassungen ergeben sich Lebensdauern τ von 1.2 ps respektive 0.75 ps.

Das Verhalten des Trion-PB-Signals ist in Abbildung 4.4 zu sehen. In der halblogarithmischen Darstellung zeigt sich ein monoexponentieller Zerfall als eine Gerade. Entsprechend lassen sich die Zerfallskurven des Photobleichsignals nach der Formel

$$\text{PB}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_0}} \quad (4.4)$$

anpassen und ergeben Lebensdauern von 1.2 ps für die Anregung in X_1 bei 1000 nm und 0.75 ps für die Anregung in X_1^+ bei 1170 nm. Der monoexponentielle Verlauf schließt nun ein diffusives Verhalten der Trionen aus, da kein gestreckt-exponentielles Verhalten vorliegt. Dies stellt einen weiteren Beweis der Lokalisierung von Trionen dar und ist im Einklang mit der Literatur [108]. Die Werte für τ sind mit in TA und PL-Experimenten erhaltenen vergleichbar [103, 106, 192]. τ ist für X_1^+ - niedriger als für X_1 -Anregung. So lässt sich aus der transienten Zerfallskurve des Trions noch eine weitere Schlussfolgerung ziehen: Ein trionischer Zustand kann nicht nur durch direkte Anregung,

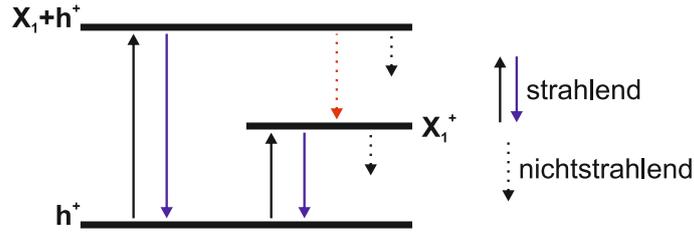


Abbildung 4.5.: Exziton und Trion können jeweils direkt strahlend (de-)populiert werden. Außerdem bestehen für mehrere strahlungslose Relaxationsprozesse. Einer davon (rot) speist das Trion aus exzitonischen Zuständen. Gezeichnet [192].

sondern auch indirekt *via* Exzitonanregung populiert werden. In Abbildung 4.5 sind die zugrunde liegenden Vorgänge schematisch dargestellt. Weitere Informationen lassen sich aus den transienten Kurven gewinnen, aber nicht nur aus dem Zerfall, sondern auch aus dem Anstieg des PB-Signals. Aus der Anpassung der Kurven über eine Faltung einer monoexponentiellen Funktion mit einer Gaußfunktion als IRF lassen sich Erkenntnisse über die Population anstelle der Depopulation des X_1^+ erhalten. Bei einer direkten Anregung ist die FWHM der Gaußfunktion, die für die Anregung angenommen wird, mit 0.10 ps kürzer als für die indirekte durch Anregung bei 1000 nm mit 0.15 ps. Dieser Zeitunterschied rührt daher, dass ein Exziton zunächst mit einem Loch zu einem Trion kombinieren und nichtstrahlend relaxieren muss (siehe Abbildung 4.5). Der Vorgang



hängt dabei auch von der Diffusion des Exzitons zum Loch ab, was teilweise auch die längere Zerfallsdauer des X_1^+ -PB-Signals erklärt. Die Diffusionszeit τ_D lässt sich über

$$\tau_D = \frac{l_D^2}{2D} \quad (4.6)$$

anhand des mittleren Abstands zwischen zwei Löschstellen l_d und der Diffusionskonstante D abschätzen [65]. Für l_d lässt sich der Kehrwert der Ladungsträgerdichte, 5 nm, annehmen, die D beträgt $10.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Somit ergibt sich $\tau_D = 0.012 \text{ ps}$. Dieser Wert ist zu niedrig, um die Unterschiede bei Signalanstieg und -abfall quantitativ zu erläutern. Grund hierfür ist die Berechnung von l_d : Da die mit der Dotierung eingebrachten Ladungen nicht gleichverteilt sind, kann l_d mikroskopisch gesehen Werte größer und kleiner als 5 nm annehmen. Aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit der Diffusionszeit von l_d^2 in Formel 4.6 ist der Einfluss für $l_d > 5 \text{ nm}$ größer als für jene Abstände $< 5 \text{ nm}$. Mit diesem Effekt lässt sich die Abweichung der Abschätzung von den Ergebnissen erklären.

Insgesamt lassen sich also schon aus zwei transienten Absorptionsmessungen Erkenntnisse über die Interdependenzen sowie Relaxationsprozesse von Exziton und Trion gewinnen. Indem diese Experimente nun bei verschiedenen Dotierungsgraden/Ladungsträgerdichten durchgeführt werden, können im Folgenden weitere Einsichten über die angeregten Zustände in (6,5)-SWNTs erhalten werden. Experimentell realisiert wird dies durch unterschiedliche Konzentrationen des Oxidationsmittels Gold(III)-chlorid.

4.3. Moderat dotierte SWNTs

4.3.1. Dotierungsschema und lineare Absorption

Da (6,5)-SWNTs bei hohen Dotierungsgraden keine stabilen Suspensionen mehr bilden, sondern aggregieren und ausfallen, wurden SWNT-Filme untersucht, um den Bereich moderater wie auch starker Dotierung an derselben Probe analysieren zu können. So lässt sich der Einfluss der Ladungsträgerdichte auf die spektralen wie auch zeitlichen Komponenten gut in Anrege-Abfrage-Experimenten messen. Weil die Absorptionsbande des X_1 bei starker Dotierung fast vollständig gebleicht wird, eine gewisse OD bei der Anregungswellenlänge um 1000 nm allerdings noch für die Messung der TA nötig ist, wurden sehr dicke SWNT-Filme mit einer intrinsischen $OD(1000\text{ nm}) > 2.8$ hergestellt und dotierungsgradabhängig vermessen. Es wurden elf verschiedene Konzentrationen des Gold(III)-chlorids zwischen 0 und 1800 $\mu\text{g/mL}$ zum Erreichen verschiedener Dotierungsgrade genutzt. Dabei wurde mit $\lambda_{\text{exc}} = 900\text{ nm}$ nichtresonant und mit $\lambda_{\text{exc}} = 1000\text{ nm}$ resonant angeregt. Eine Messreihe

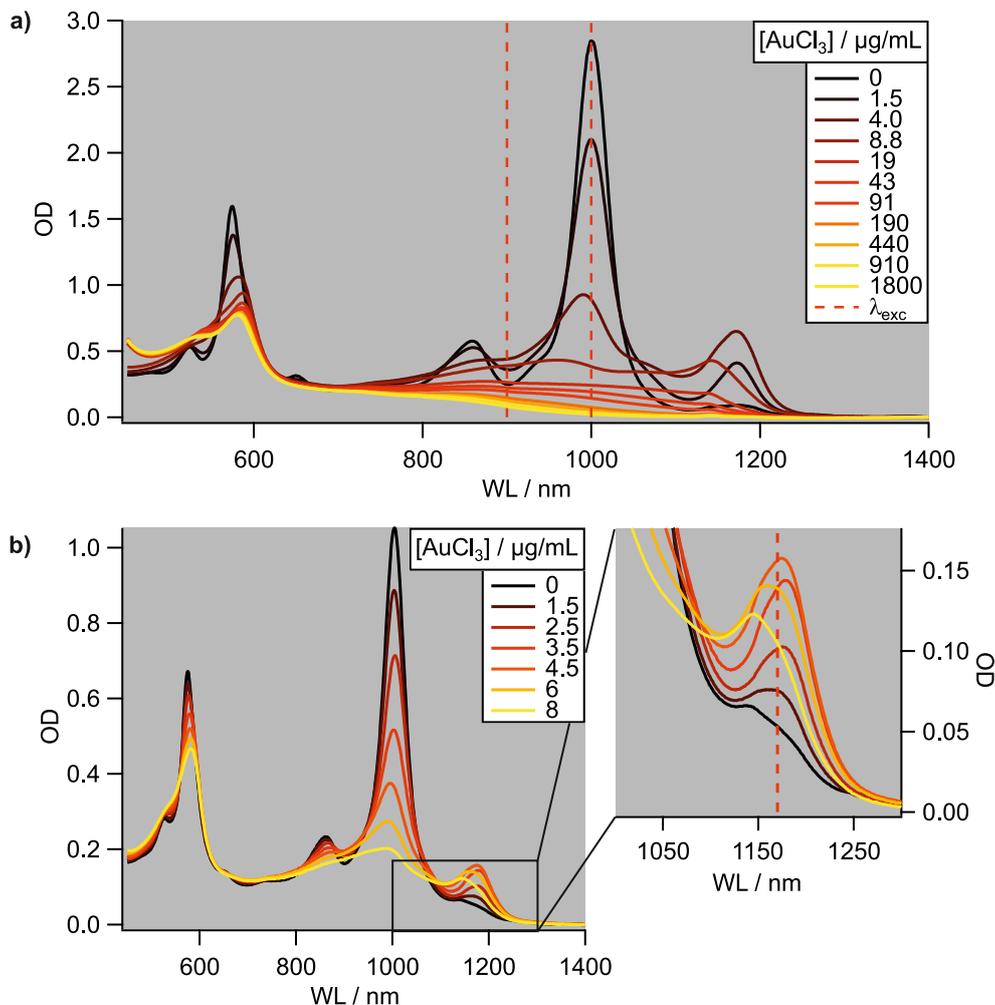


Abbildung 4.6.: a) Absorptionsspektren der Messreihen, die den Bereich moderater wie auch starker Dotierung abdecken. b) Absorptionsspektren mit moderater Dotierung zur Anregung in X_1^+ . Die Anregungswellenlängen sind jeweils rot-gestrichelt eingezeichnet.

Tabelle 4.1.: AuCl₃-Konzentration, OD und n_{LT} der Messreihe mit $\lambda_{exc} = 900$ nm. Für die mit * markierten Daten liegt der berechnete Wert für n_{LT} außerhalb des für Formel 4.2 gültigen Bereichs.

Dotierungsstufe	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[AuCl ₃] / $\mu\text{g/mL}$	0	1.5	4.0	8.8	19	43	91	190	440	910	1800
OD @ λ_{exc}	0.249	0.359	0.439	0.388	0.263	0.223	0.195	0.147	0.125	0.103	0.081
n_{LT} / nm^{-1}	0	0.07	0.18	*	*	*	*	*	*	*	*

Tabelle 4.2.: AuCl₃-Konzentration, OD und n_{LT} der Messreihe mit $\lambda_{exc} = 1000$ nm. Für die mit * markierten Daten liegt der berechnete Wert für n_{LT} außerhalb des für Formel 4.2 gültigen Bereichs.

Dotierungsstufe	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[AuCl ₃] / $\mu\text{g/mL}$	0	1.5	4.0	8.8	19	43	91	190	440	910	1800
OD @ λ_{exc}	2.80	2.18	0.841	0.503	0.259	0.136	0.091	0.052	0.028	0.018	0.011
n_{LT} / nm^{-1}	0	0.06	0.18	*	*	*	*	*	*	*	*

erfolgte auch unter Anregung des Trions mit $\lambda_{exc} = 1170$ nm. Da bei starker Dotierung hier nur wenig Oszillatorstärke übrig ist, wurden hier vergleichsweise geringe Konzentrationen des Gold(III)-chlorids zwischen 0 und 8 $\mu\text{g/mL}$ untersucht. Entsprechend war bei der Anregung des Trions keine derart hohe OD wie bei der Anregung des Exzitons nötig.

In Abbildung 4.6 a) sind repräsentative Absorptionsspektren für die Messreihen mit $\lambda_{exc} = 900$ nm und mit $\lambda_{exc} = 1000$ nm gezeigt. In Abbildung 4.6 b) sind die Spektren der Messreihe mit $\lambda_{exc} = 1170$ nm mit moderater Dotierung dargestellt. Um hier genauere Infos über die Eigenschaften des Trions zu erfahren, wurde die AuCl₃-Konzentration entsprechend in kleineren Schritten eingestellt. Es zeigt sich, dass die Messungen mit $[\text{AuCl}_3] > 8.8$ $\mu\text{g/mL}$ dem stark dotierten Bereich zugeordnet werden können. Die Absorptionsbande des X₁ bei 1000 nm sinkt stetig mit steigender Dotierung und wird für $[\text{AuCl}_3] > 8.8$ $\mu\text{g/mL}$ von der H-Bande dominiert. Das Trionensignal bei 1170 nm dagegen steigt an und hat sein Maximum bei $[\text{AuCl}_3] = 4.5$ $\mu\text{g/mL}$. Anschließend fällt es wieder ab und geht wie X₁ in die H-Bande über. Diese ist besonders bei $[\text{AuCl}_3] = 19$ $\mu\text{g/mL}$ deutlich zu erkennen, da die Beiträge von X₁ und X₁⁺ keine Rolle mehr spielen.

Bei höheren Gold(III)-chlorid-Konzentrationen erfährt die H-Bande eine Blauverschiebung. Diese Messungen bestätigen die Reproduzierbarkeit der Messungen von Kunkel [33]. Dort ist auch der Einfluss auf das energetisch höher liegende Exziton bei 570 nm erläutert, das im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht von Interesse war. Vergleich man die Spektren in Abbildung 4.6 mit jenen in Abbildung 4.2, so zeigt sich, dass die Linienbreiten in Suspension wesentlich schmaler sind als bei Dünnschichtfilmen. So beträgt die FWHM der X₁-Bande der undotierten (6,5)-SWNT-Suspension 24 nm, im Film dagegen 47 nm. Aus den Absorptionsspektren lässt sich nun nach Formel 4.2 die Ladungsträgerdichte bestimmen. In den Tabellen 4.1 bis 4.3 sind die Konzentration des Oxidationsmittels, die OD bei der Anregungswellenlänge sowie die Ladungsträgerdichte n_{LT} für die jeweiligen Messreihen vergleichend dargestellt.

Tabelle 4.3.: AuCl₃-Konzentration, OD und n_{LT} der Messreihe mit $\lambda_{exc} = 1170$ nm. Für den mit * markierten Datenpunkt liegt der berechnete Wert für n_{LT} außerhalb des für Formel 4.2 gültigen Bereichs.

Dotierungsstufe	0	1	2	3	4	5	6
[AuCl ₃] / $\mu\text{g}/\text{mL}$	0	1.5	2.5	3.5	4.5	6	8
OD @ λ_{exc}	0.053	0.076	0.102	0.140	0.156	0.139	0.105
n_{LT} / nm^{-1}	0	0.04	0.09	0.14	0.17	0.20	*

4.3.2. Transiente Absorption

Die Proben wurden im Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments abhängig vom Dotierungsgrad untersucht und TA-Karten erhalten. Die Anregung erfolgte bei 900 nm, 1000 nm, beziehungsweise 1170 nm. Innerhalb einer Messreihe wurde mit denselben Anregungsfluenzen gemessen um Störungen diesbezüglich zu minimieren. Die Anregungsfluenzen lagen dabei im linearen Bereich, um verfälschende Exziton-Exziton-Interaktionen zu unterdrücken [32, 33]. Da die OD der intrinsischen Proben zu hoch war, um eine Auswertung des X₁-Signal zu ermöglichen, wurde ein identisch hergestellter Film mit einer OD von 0.3 mit $\lambda_{exc} = 1000$ nm vermessen. Die zu dieser Referenzmessung gehörige TA-Karte ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Durch eine monoexponentielle Anpassung der PB-Transiente ergibt sich $\tau = 5.0$ ps. Die Zerfallsdauern von PB-Transienten geben dabei im Allgemeinen die Rückkehr in den Grundzustand aus den jeweiligen angeregten Zuständen an. Neben dem PB des Exzitons ist ein PA-Signal blauverschoben zu sehen, welches sich der Anregung in energetisch höher liegende Zustände zuordnen lässt [193].

Mit dieser Referenz lassen sich nun die TA-Karten mit moderater Dotierung bis 8.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ vergleichen. Diese sind in Abbildung 4.8 für die Anregungswellenlängen von 900 und 1000 nm vergleichend dargestellt. Je Messreihe sind die Spektren dabei auf das Maximum des PB-Signals normiert und gegebenenfalls verstärkt. Qualitativ gibt es keine Unterschiede zwischen $\lambda_{exc} = 1000$ und 900 nm: Mit steigender Dotierung verkürzt sich jeweils die Zerfallsdauer des X₁-Photobleichens, außerdem erfährt das transiente Spektrum eine hypsochrome Verschiebung. Die Photoabsorption unterhalb von 1000 nm ist nur bis [AuCl₃] = 1.5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ sichtbar.

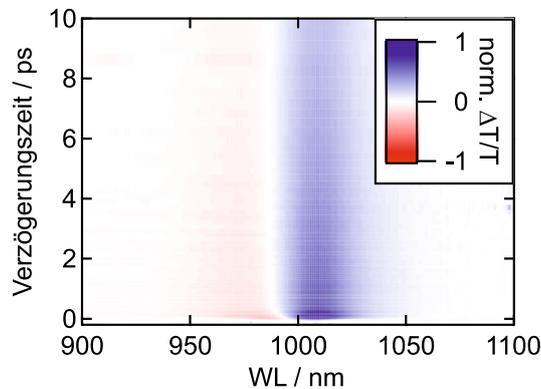


Abbildung 4.7.: TA-Karte der undotierten Referenzprobe bei X₁-Anregung, normiert auf das Maximum des PB.

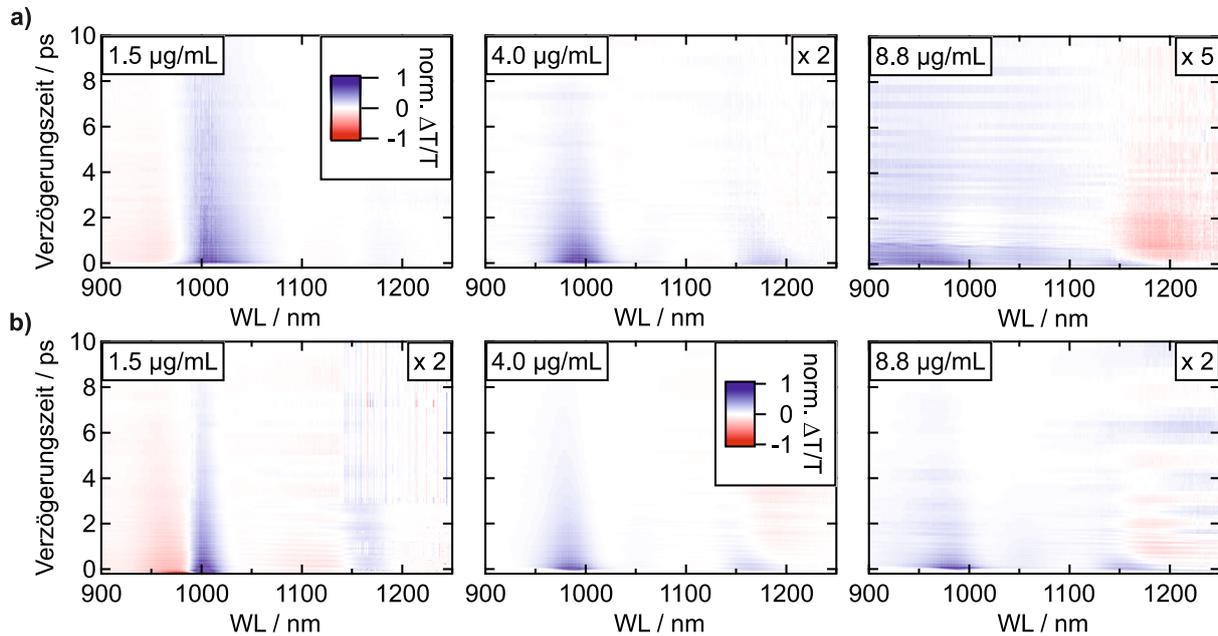


Abbildung 4.8.: Dotierungsgradabhängige TA-Karten für eine Anregungswellenlänge von a) 900 nm und b) 1000 nm. Die Spektren sind auf gleiche Höhe des PB-Maximums skaliert, die jeweiligen Faktoren sind dabei angegeben.

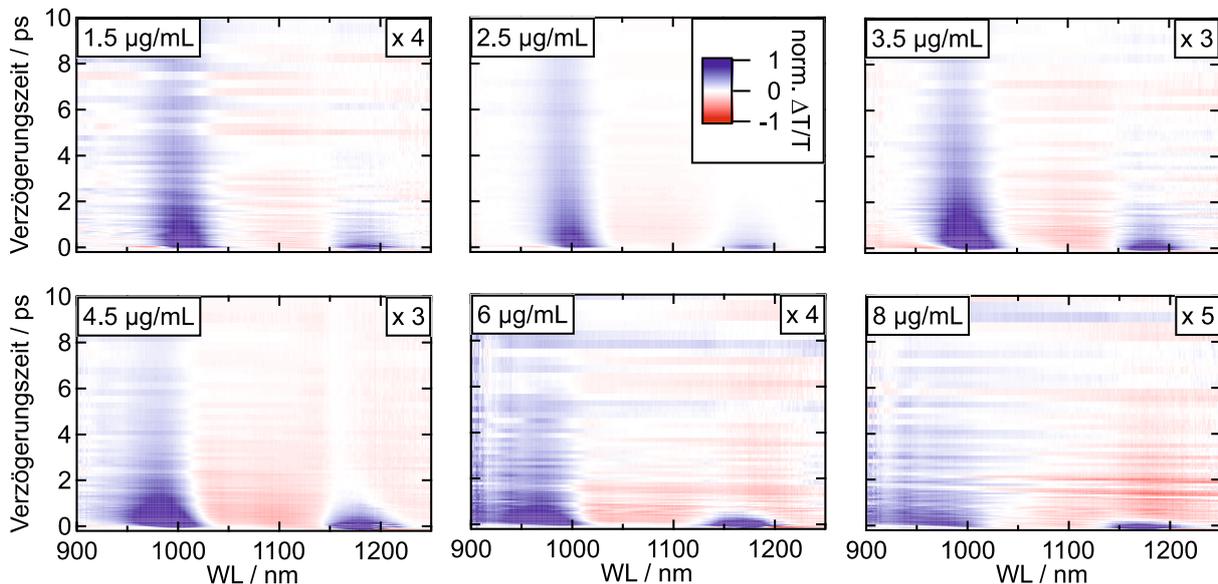


Abbildung 4.9.: Dotierungsgradabhängige TA-Karten für eine Anregungswellenlänge von 1170 nm. Die Spektren sind auf gleiche Höhe des PB-Maximums skaliert, die jeweiligen Faktoren sind dabei angegeben.

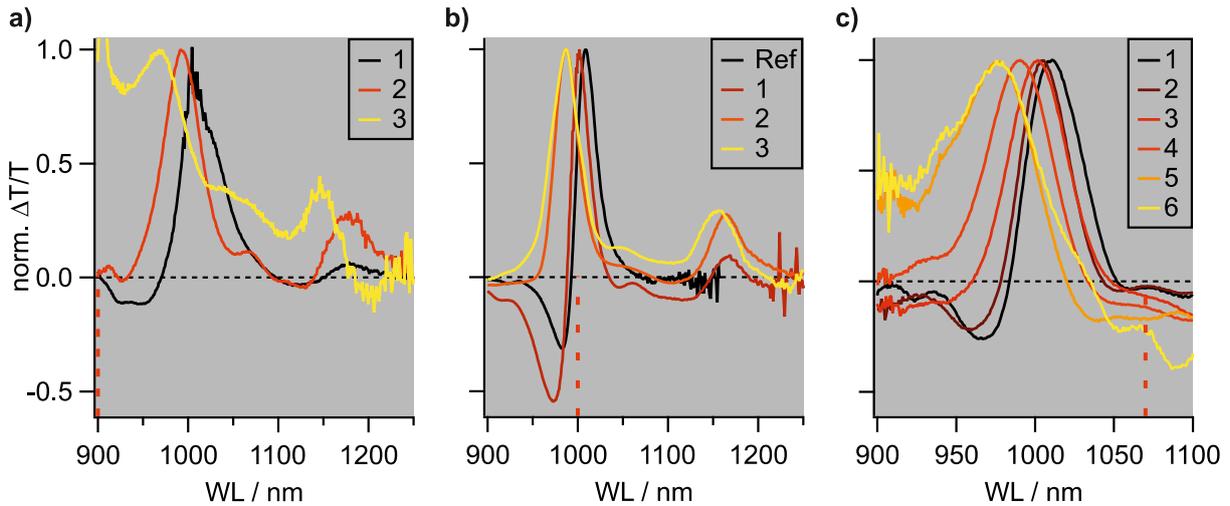


Abbildung 4.10.: Transiente Absorptionsspektren der verschiedenen Dotierungsschritte bei $\lambda_{\text{exc}} =$ a) 900 nm b) 1000 nm c) 1170 nm. Es wurde jeweils auf das Maximum des Photobleichsignals normiert. Die jeweiligen Anregungswellenlängen sind als rote gestrichelte Linie eingezeichnet. Dotierstufen nach Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3.

Hier zeigt sich ein Unterschied zwischen den zwei Messreihen: Während das Signal der PA bei $\lambda_{\text{exc}} = 900$ nm kurz nach der Anregung noch vom PB überlagert wird, so ist dies bei $\lambda_{\text{exc}} = 1000$ nm genau umgekehrt. Mit der Dotierung erscheint bei 1170 nm ein PB-Signal, welches sich dem X_1^+ zuordnen lässt. Dieses Signal wird mit steigender Dotierung kürzer und von einem PA-Signal überlagert, welches aus dem energiearmen Spektralbereich verschiebt. Das Signal des Exzitons ist bei $[\text{AuCl}_3] = 8.8 \mu\text{g/mL}$ kaum noch erkennbar, weswegen dies den Übergang vom moderat zum stark dotierten Bereich darstellt. Ähnliches Verhalten wie bei X_1 -Anregung gilt, wenn das Trion bei 1170 nm angeregt wird: Das PB des X_1 wird blauverschoben. Auffällig hierbei ist allerdings, dass es wesentlich breiter ist, außerdem fehlt das PA-Signal des Exzitons, wobei ersteres aus zweiterem resultieren kann. Außerdem verkürzt sich das PB des X_1^+ mit steigendem Dotierungsgrad. Die TA-Karten sind in Abbildung 4.9 gezeigt. Sie sind auf das Maximum der Messung bei $[\text{AuCl}_3] = 2.5 \mu\text{g/mL}$ normiert und teilweise verstärkt.

Nach dieser qualitativen Erörterung des Einflusses der Dotierung auf die transienten Absorptionsspektren sollen im Folgenden die spektralen wie auch zeitlichen Änderungen des X_1 - und X_1^+ -Signals erläutert werden.

Das X_1 -Signal

Unabhängig von der Anregungswellenlänge zeigt sich beim PB-Signal des Exziton eine Blauverschiebung. In Abbildung 4.10 sind die aufs Maximum normierten TA-Spektren bei den unterschiedlichen Dotierungsstufen und λ_{exc} dargestellt. Jeder Schnitt durch die TA-Karten ist dabei bei der Verzögerungszeit mit maximalem PB erfolgt. Der Übersichtlichkeit wegen ist für $\lambda_{\text{exc}} = 1170$ nm in Abbildung 4.10 c) ein engerer Wellenlängenbereich dargestellt. Bei der Messreihe mit $\lambda_{\text{exc}} = 900$ nm verschiebt das Maximum des PB von 1005 nach 968 nm, bei $\lambda_{\text{exc}} = 1000$ nm von 1009 nm (Referenzmessung) zu 987 nm und für $\lambda_{\text{exc}} = 1170$ nm von 1011 nm nach 976 nm. Zu beachten ist, dass

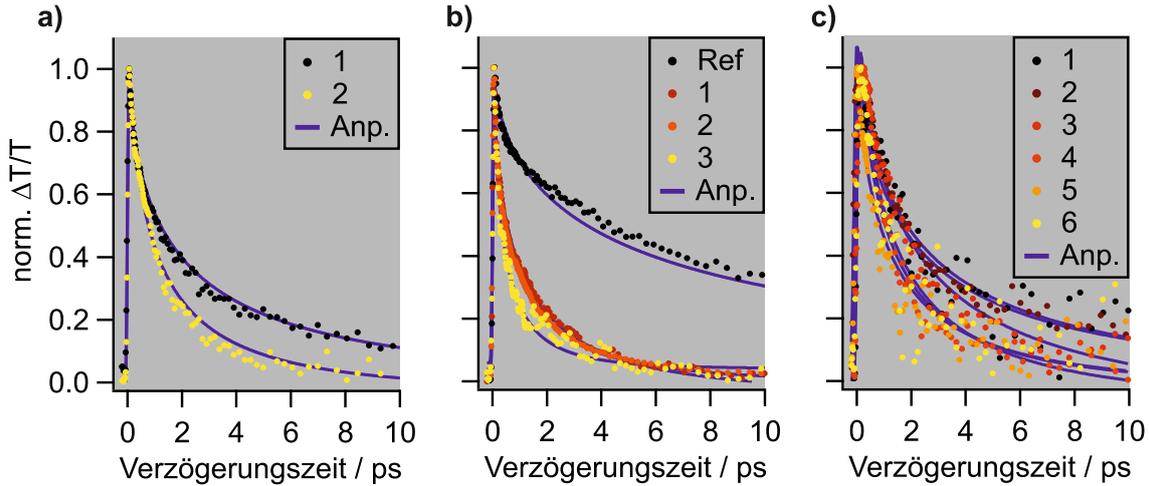


Abbildung 4.11.: Zerfallskurven des X_1 -PB-Signals für die Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} =$ a) 900 nm, b) 1000 nm und c) 1170 nm. Es wurde jeweils auf das Maximum des Photobleichsignals normiert. Die Anpassung (blau) erfolgte mit gestreckt-exponentiellen Funktionen. Dotierungsstufen nach Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3.

Tabelle 4.4.: Zerfallszeiten des X_1 -PB-Signals.

Dotierungsstufe	Ref	1	2	3	4	5	6
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}) / \text{ps}$		1.8	0.8				
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}) / \text{ps}$	5.0	0.8	0.6	0.3			
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}) / \text{ps}$		1.9	1.8	1.7	1.0	0.9	0.8

die Messreihe mit X_1^+ -Anregung denselben Bereich an Gold(III)-chloridkonzentration abdeckt wie die anderen Dotierungsreihen, allerdings mit mehreren Stufen. Weiterhin deutlich zu erkennen ist, dass mit der Dotierung neben der Blauverschiebung noch eine Verbreiterung des Signals erfolgt. Bei Exzitonanregung ist das Signal dabei am schmalsten, bei Anregung ins Trion am breitesten.

Durch Integration über den Bereich des PB in den transienten Spektren lassen sich Zerfallskurven erhalten, die untereinander vergleichbar sind. Dies erfolgt, um Störungen durch Verschiebungen und die unterschiedliche Lage der PB-Maxima zu unterdrücken. Anschließend lassen sich die Daten durch eine Faltung einer Gaußfunktion mit einer gestreckt-exponentiellen Funktion (siehe Gleichung 4.3) anpassen, um die Lebensdauern zu bestimmen.

Die Kurven sind für die jeweiligen Anregungswellenlängen in Abbildung 4.11 zusammengefasst. Dabei war es für $\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}$ und $[\text{AuCl}_3] = 8.8 \mu\text{g/mL}$ nicht möglich, ein sinnvolles Intervall zur Integration zu bestimmen, da das Signal hier bereits schon sehr stark verbreitert ist, wie auch in den Abbildungen 4.8 a) und 4.10 a) zu sehen ist. Sehr deutlich zeigt sich hier der beschleunigte Zerfall: Während τ der Referenzprobe bei 5.0 ps liegt, sinkt es für $\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}$ bis auf 0.8 ps, für $\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}$ bis auf 0.3 ps und für $\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}$ ebenfalls bis auf 0.8 ps ab. Die mittels Anpassung erhaltenen Werte für τ sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu [33] liegt bei den Halbwertbreiten der Gaußkurven, welche jeweils für die Faltung verwendet wurden, kein eindeutiger Trend vor. Erkennbar ist aber der Unterschied zwischen Anregung bei 1000 und 1170 nm: Während im ersten Fall die FWHM der Gaußanpassung zwischen 40

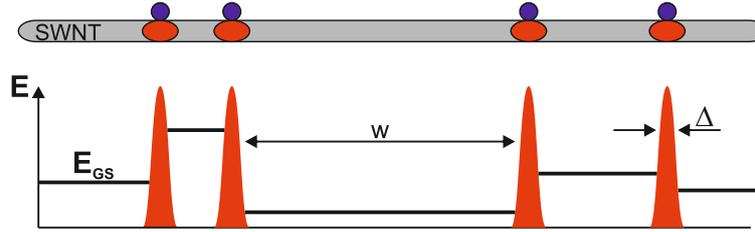


Abbildung 4.12.: Die induzierten Löcher (rot) auf der SWNT wechselwirken mit Gegenionen (blau) an der Röhrenoberfläche. Die Ladungsträger stellen Hindernisse für die Exzitonendiffusion dar und haben eine Breite Δ . Der Abstand w zwischen den Ladungsträgern beeinflusst die Energie des GS. Gezeichnet nach [108].

Tabelle 4.5.: Vergleich der Diffusionslängen l_d mit der inversen Ladungsträgerkonzentration n_{LT}^{-1}

Dotierungsstufe	$l_{d,900}$	$n_{LT,900}^{-1}$	$l_{d,1000}$	$n_{LT,1000}^{-1}$	$l_{d,1170}$	$n_{LT,1170}^{-1}$
Ref			103	-		
1	62	14	41	17	64	25
2	41	6	36	6	62	11
3			25	<5	60	7
4					46	6
5					44	5
6					41	<5

und 80 fs liegt, so ist sie im zweiten Fall zwischen 120 und 240 fs mit nur einer Messung außerhalb dieses Bereichs mit 80 fs. Von Eckstein *et al.* wurde ein Modell aufgestellt, welches diese Befunde, also die Blauverschiebung der Exzitonenspektren wie auch die Beschleunigung des Signalverfalls, erklären kann [108]. Dieses ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt und erläutert. In dieser Abbildung ist ersichtlich, dass ein niedriger Abstand zwischen zwei Ladungsträgern, wie es mit steigender Dotierung der Fall ist, eine höhere Grundzustandsenergie E_{GS} bedingt. Hieraus ergibt sich dann die Hypsochromie und Asymmetrie der Exziton-Absorption in dotierten SWNTs. Weiterhin erklärt das Modell das X_1 -Absorptionsbleichen, da Röhrensegmente, auf denen sich Ladungsträger befinden, nicht mehr zur Generierung von Exzitonen zur Verfügung stehen. Damit sinkt die Oszillatorstärke und die OD.

Auch die Beschleunigung des Zerfalls des X_1 -PB lässt sich durch geringeren Abstand zwischen den Ladungsträgern erklären: Die lokalisierten Ladungen stellen Löschstellen für das Exziton dar, an denen der Zerfall nichtstrahlend und sehr schnell stattfindet. Mit sinkendem Abstand w nimmt auch die Strecke, die ein Exziton entlang der SWNT bis zur Löschung zurücklegen kann, ab. Damit verringert sich entsprechend die Lebensdauer. Die Diffusionslänge l_d lässt sich mit dem Diffusionskoeffizienten $D = 10.7 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ gemäß der Formel

$$l_d = \sqrt{2D\tau} \quad (4.7)$$

bestimmen [65]. Die inverse Ladungsträgerkonzentration n_{LT}^{-1} ergibt unter Annahme einer Gleichverteilung der Ladungsträger den Abstand zwischen denselben. In Tabelle 4.5 sind die erhaltenen Diffusionslängen (vergleiche Tabelle 4.4) und n_{LT}^{-1} (vergleiche Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3) gegenübergestellt.

Hier deutlich zu erkennen ist die triviale Tendenz, dass l_d und n_{LT}^{-1} mit steigender Dotierung sinken. Trivial ist dieser Zusammenhang deshalb, da sich beide aus τ respektive n_{LT} berechnen lassen, welche selbst absinken. Es zeigt sich aber, dass die Diffusionslänge bis auf ein Viertel des Referenzwertes von 103 nm abfällt. Für nichtresonante beziehungsweise Trionanregung sinkt die Exzitonendiffusionslänge bis auf 41 nm ab. Es zeigt sich allerdings keine quantitative Übereinstimmung zwischen l_d und n_{LT}^{-1} . Ersteres übersteigt zweiteres stets um das 2.5- bis 9-Fache. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Ladungsträger entweder nicht gleichverteilt sind (siehe Gleichung 4.6), oder aber in einer anderen als der berechneten Konzentration vorliegen. Dies ist auch vergleichbar mit den Ergebnissen in [33].

Das X_1^+ -Signal

Das im Vergleich zu dem des Exziton bathochrom verschobene PB-Signal lässt sich dem Trion zuordnen [33]. Dieses wird bei höheren Dotierungsstufen teilweise von einem langlebigen PA-Signal überlagert, sodass bei größeren Verzögerungszeiten eine Blauverschiebung des PB zu sehen ist. Dieses Phänomen ist besonders stark bei Anregung des Exzitons und beispielhaft in Abbildung 4.13 dargestellt.

Dies ist zu beachten, wenn analog zur Auswertung des X_1 -PB auch hier durch Integration über einen angemessenen Spektralbereich transiente Zerfallskurven erhalten werden. Diese lassen sich dann durch die Faltung einer Gauß- mit einer Exponentialfunktion anpassen [33, 103, 106, 192]. Die Dotierungsstufe 1 der Messreihe mit $\lambda_{exc} = 1000$ nm wies dabei noch kein Trionsignal in ausreichender Stärke auf. Auch verhindert die PA ab einer Gold(III)-chlorid-Konzentration von 8.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ eine sinnvolle zeitliche Auswertung des PB. Für die X_1^+ -Anregung ist die spektrale PB-PA-Überlagerung weniger störend, sodass der Erhalt von Transienten hier besser per Integration funktioniert. Die resultierenden Transienten sind in Abbildung 4.14 vergleichend gegenüber gestellt. Nicht alle erfah-

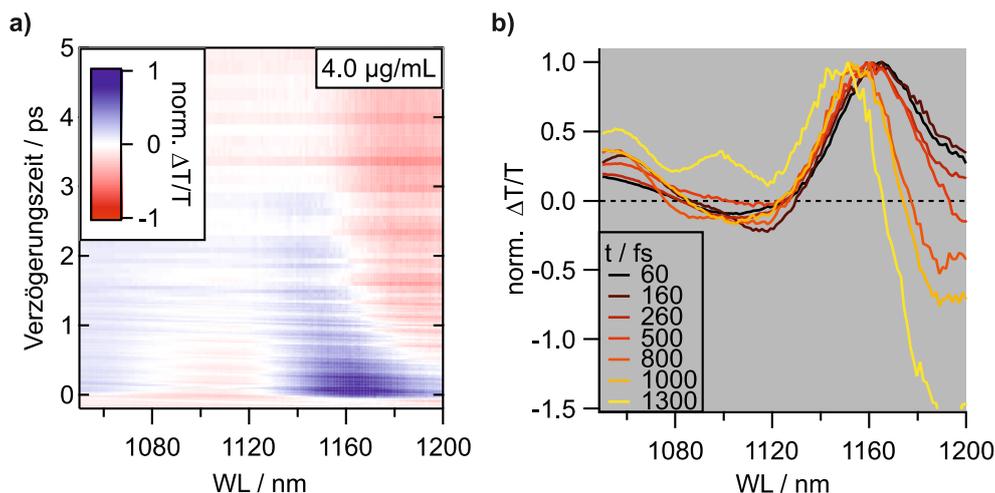


Abbildung 4.13.: a) Das PB-Signal des Trions bei 1160 nm wird von einem blauverschiebenden PA-Signal überlagert. Gemessen wurde mit Anregung des Exzitons und einer Gold(III)-chlorid-Konzentration von 4.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$. b) Transiente Spektren bei verschiedenen Verzögerungszeiten. Das Maximum verschiebt von 1165 nach 1151 nm.

Tabelle 4.6.: Zerfallszeiten des X_1^+ -PB-Signals.

Dotierungsstufe	1	2	3	4	5	6
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}) / \text{ps}$	1.50	0.90				
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}) / \text{ps}$		1.24				
$\tau(\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}) / \text{ps}$	0.57	0.41	0.40	0.33	0.18	0.12

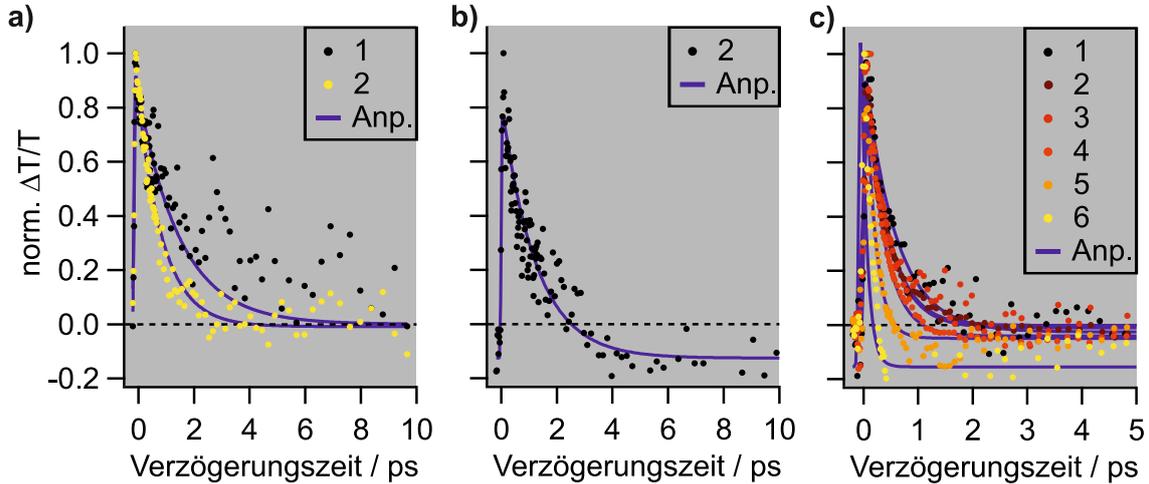


Abbildung 4.14.: Transienten des Trion-PB-Signals für eine Anregungswellenlänge von a) 900 nm, b) 1000 nm und c) 1170 nm. Durch die Überlagerung mit der PA fallen einige Kurven unter 0 ab. Das führt zu einer Unterschätzung der Zerfallsdauern. Dotierungsstufen nach Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3.

ren dabei einen Abfall auf 0, durch das PA-Signal sinken einige Kurven noch niedriger ab, was zu niedrige Werte für die Zerfallsdauer τ zur Folge hat.

Die Transienten weisen aus verschiedenen Gründen ein höheres Rauschen als die des Exzitons auf: Zum einen ist die Weißlichtintensität des Abfragestrahls bei 1170 nm geringer als bei 1000 nm, so dass geringe Schwankungen eine höhere relative Abweichung nach sich ziehen. Zum anderen ist die Absorption des Exzitons größer als die des Trions, sodass die absoluten Werte für $\Delta T/T$ bei letzterem geringer sind und auch hier Fluktuationen stärker ins Gewicht fallen. Die aus den Anpassungen erhaltenen Werte für τ sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst. Sehr eindeutig ist dabei der Trend für τ , mit steigender Dotierung abzusinken: Bei X_1^+ -Anregung fällt es von 0.57 ps auf 0.12 ps ab. Besonders bei Dotierungsstufe 6 ist allerdings der Einfluss des PA Signals durch Überlagerung zu beachten: Da die Photoabsorption ein im Vergleich zum PB umgekehrtes Vorzeichen aufweist, lässt es die Zerfallsdauer dessen noch kürzer erscheinen. Trägt man τ gegen die Ladungsträgerdichte n_{LT} auf, so ergibt sich ein linearer Abfall, der sich mit der Gleichung

$$\tau = 0.646 \text{ ps} - 2.10 \text{ nm} \cdot \text{ps} \cdot n_{LT} \quad (4.8)$$

anpassen lässt und in Abbildung 4.15 a) gezeigt ist. Der y-Achsenabschnitt bedeutet, dass für den hypothetischen Fall eines nicht wechselwirkenden Trions auf einer unendlich langen Nanoröhre die Zerfallszeit 0.65 ps betragen würde. Der Unterschied zu der in Abbildung 4.4 bestimmten Lebens-

dauer von 0.75 ps ist probenbedingt: Während hier SWNT-Filme hoher OD untersucht wurden, wurden oben SWNT-Suspensionen niedrigerer OD analysiert. Im Allgemeinen weisen SWNTs in Suspensionen schmalere Absorptionsbanden und längere Zerfallszeiten als jene in Dünnschichtfilmen auf. Die bestimmten Lebensdauern sind ansonsten in Übereinstimmung mit der Literatur [104, 192], wobei dort mit X_1 -Anregung gearbeitet wurde. Zur Untersuchung des Trions nach Anregung desselben gibt es derzeit noch keine Veröffentlichungen, ebenso wenig wurden verschiedene Ladungsträgerdichten verglichen. Die Verkürzung der X_1^+ -Lebensdauer wird in [33] der Überlagerung von PB und PA zugeschrieben, da eine diffusionsbasierte Argumentation nur beim Exziton sinnvoll ist. Das Photoabsorptionssignal wird im kommenden Unterkapitel genauer betrachtet. Betrachtet man nun die FWHM der zur Faltung verwendeten Gauß-Funktionen bei Anregung des Trions, so zeigt sich hier kein stetiger Trend.

Stattdessen ist erst ein Anstieg von 41 fs auf 116 fs mit anschließendem Abfall auf 54 fs für Dotierungsschritt 6 zu beobachten. Bis auf die Messung 5 entspricht dieser Verlauf dem der OD des Trions mit steigender Gold(III)-chlorid-Konzentration, wie in Abbildung 4.15 b) dargestellt ist. Kunkel zeigte für Anregung des X_2 -Exzitons, dass der Anstieg des X_1^+ -PB mit Dotierung beschleunigt wird [33]. Grund hierfür ist die oben erläuterte verkürzte Lebenszeit des X_1 aufgrund des verkürzten Ladungsträgerabstands. Da in diesem Fall das Trion direkt bevölkert wird, ist hier nicht derselbe Trend zu erwarten. Der hier gezeigte Befund scheint aber rein phänomenologisch zu sein.

Nachdem nun das spektrale wie auch zeitliche Verhalten von Exziton und Trion in moderat dotierten (6,5)-SWNTs erörtert worden ist, handelt das folgende Unterkapitel vom breiten Photoabsorptionssignal in stark dotierten Kohlenstoffnanoröhren.

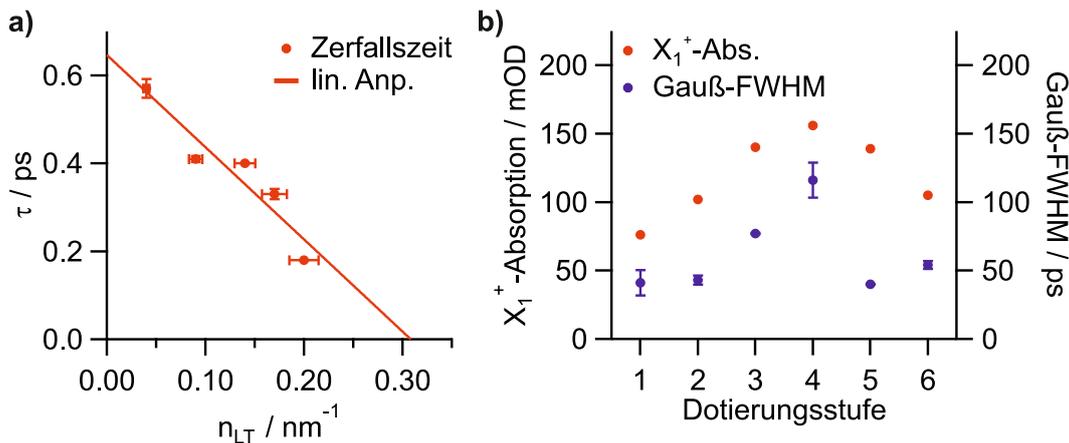


Abbildung 4.15.: a) Die Zerfallszeit des PB verkürzt sich linear mit der Zunahme der Ladungsträgerdichte. b) Der Verlauf der Trion-Absorption (rot) ähnelt dem der Gauß-Halbwertbreite (blau). Weiterhin sind die berechneten Fehler der exponentiellen Anpassungen zur Bestimmung von τ und der Gauß-Halbwertbreite eingezeichnet. $\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}$. Dotierungsstufen nach Tabelle 4.3.

4.4. Stark dotierte SWNTs

Aufgrund des grundsätzlich unterschiedlichen spektralen Verhaltens wird der Bereich starker Dotierung mit Konzentrationen an Gold(III)-chlorid ab $19 \mu\text{g/mL}$ separat behandelt. Es wurden dieselben SWNT-Filme wie im vorherigen Abschnitt untersucht. Die Anregung der transienten Absorptionsexperimente erfolgte wieder bei 900 nm beziehungsweise 1000 nm . Bei starker Dotierung ist die OD bei 1170 nm zu gering für TA-Experimente. Die TA-Karten der Messungen mit den in den Tabellen 4.1 und 4.2 gezeigten Konzentrationen an Gold(III)-chlorid sind in den Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigt.

Bei $[\text{AuCl}_3] = 19 \mu\text{g/mL}$ ist das PB des Exzitons zwar noch deutlich, aber schon stark verbreitert und strukturlos zu sehen. Das relativ dazu bathochrome PA-Signal verschiebt mit steigender Dotierung zu niedrigeren Wellenlängen und verdrängt das PB bei $[\text{AuCl}_3] > 91 \mu\text{g/mL}$ vollständig. Das Trion trägt nicht mehr zu den Spektren bei. Die Form der Photoabsorption verliert außerdem an Struktur. Die Spektren mit Anregung des Exzitons bei 1000 nm unterscheiden sich kaum von denen mit nichtresonanter Anregung bei 900 nm , wie in Abbildung 4.17 zu sehen: Auch hier wird das PB von der PA verdrängt, welche mit steigender Dotierung zu höheren Energien verschiebt. Allerdings ist im Vergleich zur nichtesonanten Anregung eine stärkere Abnahme der Signalstärke zu

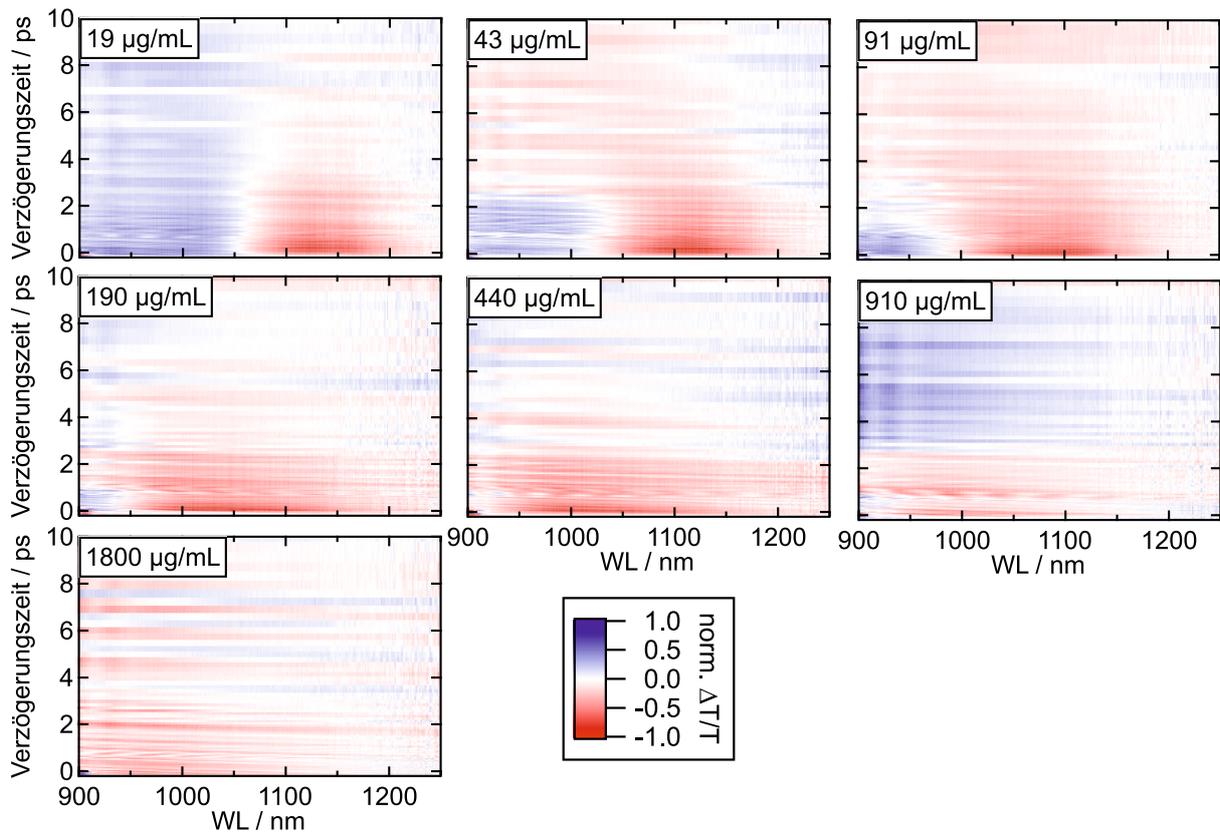


Abbildung 4.16.: TA-Karten stark dotierter SWNTs mit $\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}$. Die Spektren sind auf das Minimum der Messung mit $[\text{AuCl}_3] = 43 \mu\text{g/mL}$ normiert. Deutlich zu sehen ist die Verbreiterung und Blauverschiebung des PA-Signals. Das PB des X_1 wird vollkommen verdrängt. Mit steigender Dotierung verliert die PA jegliche Struktur.

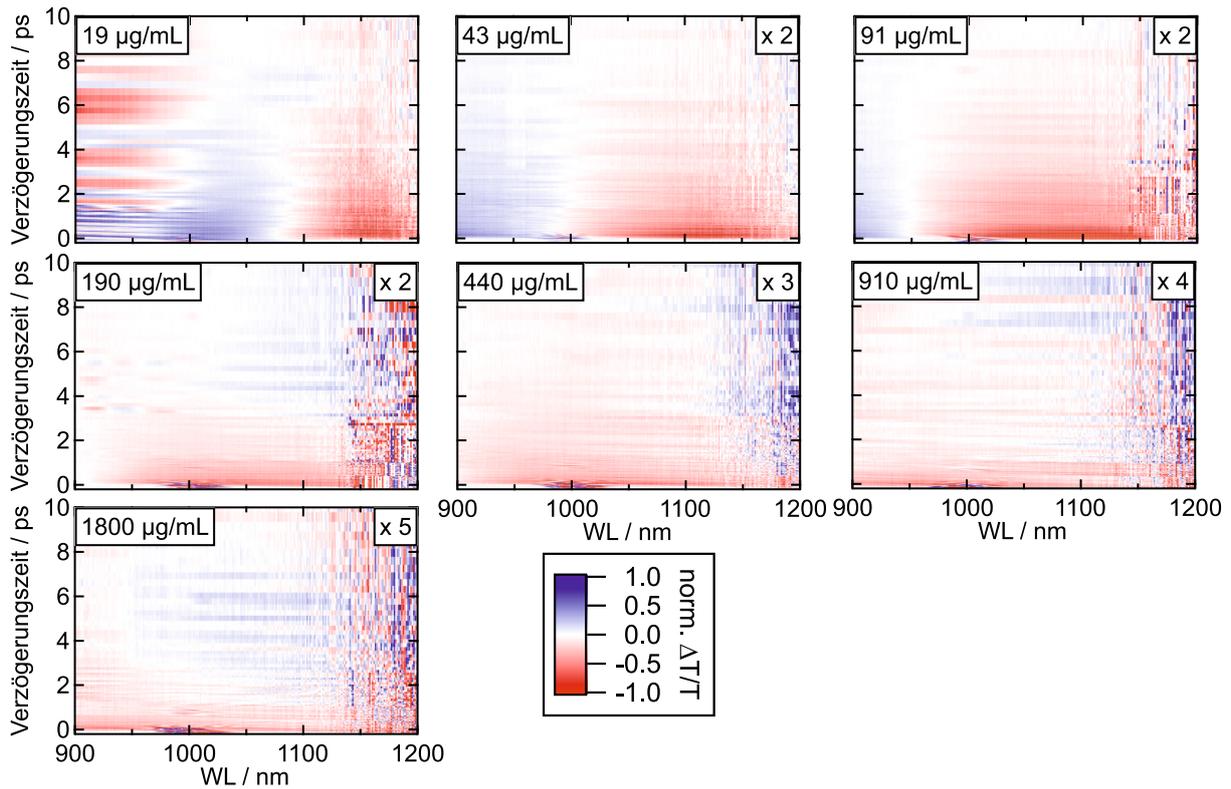


Abbildung 4.17.: TA-Karten stark dotierter SWNTs mit $\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}$. Die Spektren sind auf das Minimum der Messung mit $[\text{AuCl}_3] = 19 \text{ µg/mL}$ normiert und gegebenenfalls mit dem angegebenen Faktor skaliert. Wieder deutlich zu sehen ist die Verbreiterung und Blauverschiebung des PA-Signals. Auch hier wird das PB des X_1 vollkommen verdrängt. Da das Signal mit steigender Dotierung stark abnimmt, wird die spektrale Interferenz um 1000 nm zum Zeitnullpunkt als Artefakt sichtbar.

sehen, da die OD bei 1000 nm verhältnismäßig stärker abnimmt als jene bei 900 nm. Auch ist hier die Beschleunigung der Abnahme des PA-Signals zu erkennen. Durch andere Einstellungen und damit leichte spektrale Unterschiede des Weißlichts wird des Weiteren der Bereich oberhalb von 1150 nm stärker verrauscht als in Abbildung 4.16 dargestellt.

Weiterhin wird bei $[\text{AuCl}_3] > 91 \text{ µg/mL}$ das Artefakt der spektralen Interferenz deutlich sichtbar. Dieses tritt bei entarteten Anrege-Abfrage-Experimenten um den Zeitnullpunkt durch Interaktion der beiden Laserimpulse auf. Erst bei starker Dotierung sind die transienten Signale soweit reduziert, dass die Interferenz sichtbar wird.

Diese lässt sich prinzipiell durch die Einstellung der Polarisationsfilter beeinflussen: Für parallel polarisierte Laserimpulse ist die Wechselwirkung sehr stark, sind Anrege- und Abfrageimpuls dagegen orthogonal zueinander polarisiert, kann sie weitestgehend unterdrückt werden. Da eine orthogonale Polarisation aber die Stärke der transienten Signale verringert, wurde hier im sogenannten magischen Winkel von 54.7° gemessen, um geringe Signalstärken gegen starke spektrale Interferenz abzuwiegen. Die Intensitäten der transienten Absorption bei Polarisierungen mit einem Winkel von $0^\circ : 54.7^\circ : 90^\circ$ stehen dabei im Verhältnis von $1.8 : 1 : 0.6$ [30]. Da hier kein spektrales Artefakt auftaucht, eignet sich die Messreihe mit Anregung bei 900 nm am besten zur Untersuchung der spektralen Verschiebung des PA-Signals. Die transienten Spektren hierzu sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Die Position

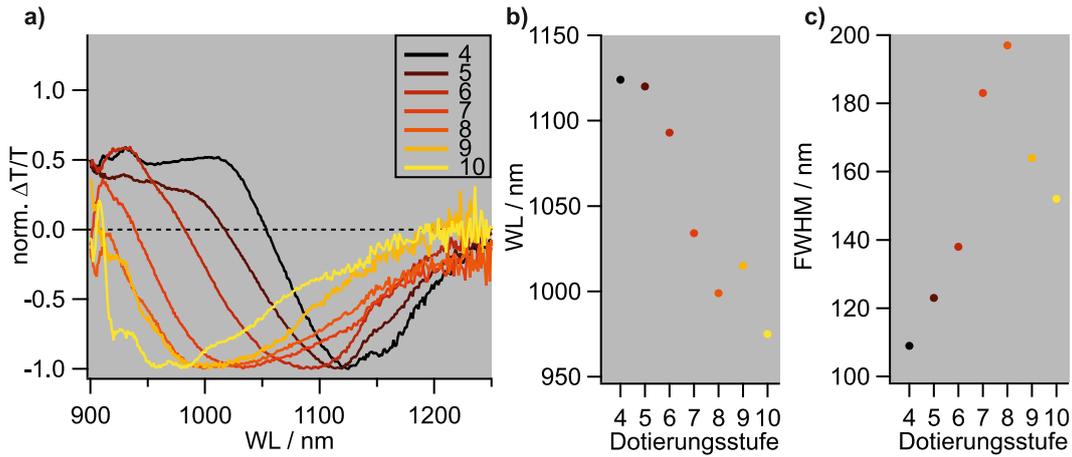


Abbildung 4.18.: a) Transiente Spektren des Bereichs starker Dotierung. Die Normierung erfolgte jeweils auf das Minimum des PA-Signals. Die Spektren wurden durch Mittelung über den Zeitraum 100 fs vor und nach dem Zeitpunkt des größten PA-Signals aus jeweils elf Einzelspektren erhalten. b) Lage des Minimum (=maximale PA). Die Werte wurden als lokales Minimum direkt aus den Graphen in a) erhalten. c) Halbwertsbreite des PA-Signals. Diese wurde ebenfalls ohne weitere Anpassung aus a) erhalten. Die Anregungswellenlänge liegt bei 900 nm. Dotierungsstufen nach Tabelle 4.1.

des Photoabsorptionssignals verschiebt dabei mit steigender Dotierung der SWNTs von 1124 nm bis 975 nm.

Weiterhin verdoppelt sich die FWHM von 109 nm auf 197 nm nahezu, um anschließend wieder auf 152 nm zu sinken. Diese Abnahme ist aber auf ein Artefakt zurückzuführen: Auch wenn außerhalb des dargestellten Bereichs, so zeigen sich um 900 nm doch Relikte der Anregung. Somit stellt dies eine Barriere für das breite Signal dar, sodass die FWHM bei starker Blauverschiebung schmaler erscheint, als sie es bei einem unverfälschten PA-Signal eigentlich ist. Die Befunde der hypsochromen Verschiebung ebenso wie der Verbreiterung des PA-Signals stehen mit [32] und [33] in Einklang. Dort wird die Photoabsorption der H-Bande zugeordnet, die das Absorptionsspektrum stark dotierter SWNTs dominiert. Die PA kann dabei sowohl auf einer Rotverschiebung der Bandkante durch Renormalisierung der Bandlücke nach Anregung als auch einer Sättigung der Dotierung beruhen. Letzteres beruht darauf, dass Ladungsträger nach Anregung und Erzeugung eines Trions nicht mehr zur Generierung eines solchen zur Verfügung stehen. Das bedeutet, dass die Absorption der SWNT nach Anregung der einer Nanoröhre geringerer Dotierung entspricht. Eine geringere Dotierung bedingt damit ein geringeres Bleichen, was bei einem Anrege-Abfrage-Experiment in der Photoabsorption resultieren würde [33].

Diese Sättigung der Dotierung lässt sich simulieren, indem ein transientes Absorptionsspektrum ΔOD nach

$$\Delta OD = OD_{\text{an}} - OD_{\text{aus}} \quad (4.9)$$

aus zwei linearen Absorptionsspektren berechnet wird. OD_{an} stellt dabei das Absorptionsspektrum der untersuchten Dotierungsstufe dar, OD_{aus} das einer niedrigeren Dotierungsstufe. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen ΔOD und $\Delta T/T$ (siehe Gleichung 2.7) lassen sich ΔOD und $\Delta T/T$ in normierter Form miteinander vergleichen. In Abbildung 4.19 wurden für jede Dotierungs-

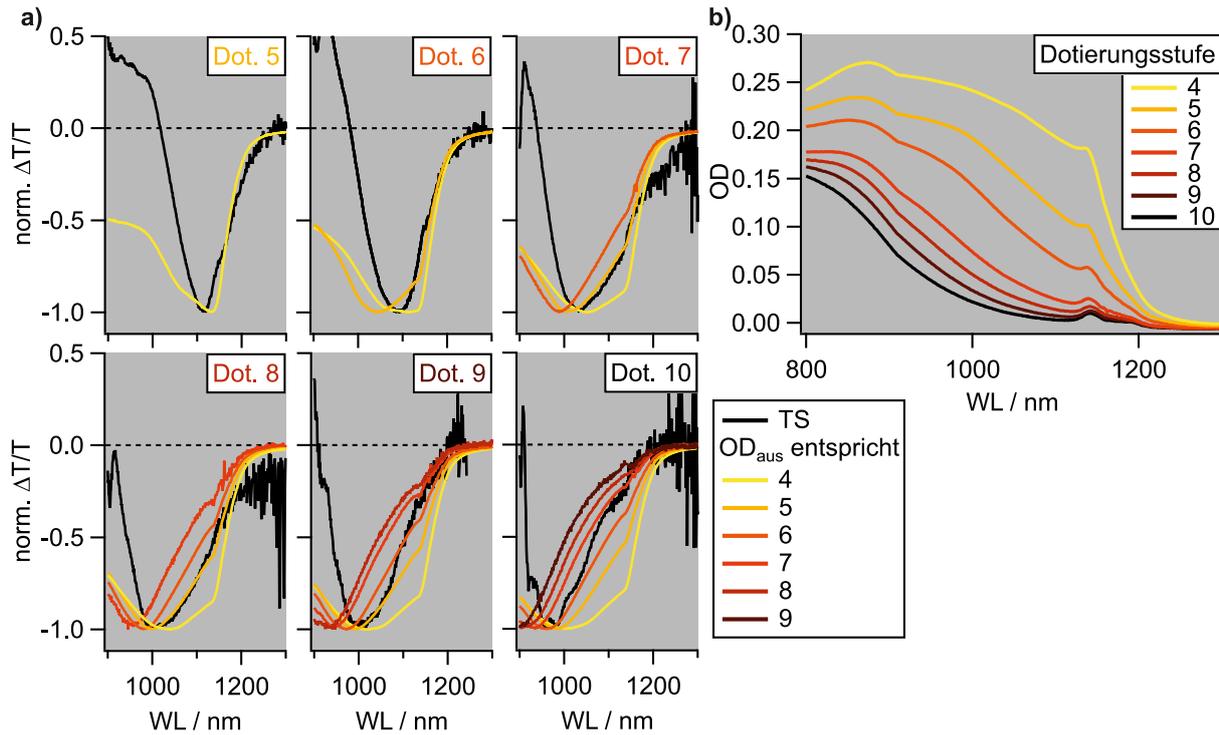


Abbildung 4.19.: Die transienten Spektren TS der verschiedenen Dotierungsstufen sind in a) vergleichend mit ΔOD dargestellt. Zur Berechnung dienten die linearen Spektren der niedrigeren Dotierungsstufen wie angezeigt als OD_{aus} . Die Normierung erfolgte auf das Minimum. b) Korrespondierende lineare Absorptionsspektren. Dotierungsstufen nach Tabelle 4.1.

stufe verschiedene ΔOD anhand der niedrigeren Dotierungsstufen berechnet und mit $\Delta T/T$ aus Abbildung 4.18 verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Berechnung im Allgemeinen den höherenergetischen Bereich überschätzt. Die Position des PA-Signals wird für die Spektren am besten getroffen, wenn die Dotierungsstufe 5 als OD_{aus} zur Berechnung genutzt wird. Eine Ausnahme bildet hier trivialerweise die Dotierungsstufe 5. Der Unterschied von ΔOD zum aufgenommenen transienten Spektrum lässt sich hier teilweise auf das residuelle PB-Signal zurückführen. Für Dotierungsstufe 10 beschreibt die Berechnung von ΔOD mit dem Spektrum der Stufe 6 als OD_{aus} das gemessene transiente Spektrum am besten.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Sättigung der Dotierung das Verhalten der Photoabsorption qualitativ gut beschreibt, wobei der niederenergetische Bereich besser beschrieben wird als der hochenergetische. Beachtlich hierbei ist außerdem, dass nahezu unabhängig von der Dotierungsstufe stets der Vergleich mit Stufe 5 das beste Ergebnis liefert. Somit ist der Effekt der Dotierungssättigung sehr stark. Diese Erkenntnis deckt sich mit [33].

Um den Effekt der Bandkantenverschiebung zu überprüfen, wird ähnlich zu den soeben durchgeführten Untersuchungen ΔOD nach Gleichung 4.9 berechnet, nun wird für OD_{aus} allerdings kein lineares Spektrum einer weniger stark dotierten Probe genommen, sondern das Absorptionsspektrum rotverschoben. Für die Dotierungsstufen ergaben sich dabei mit den gemessenen transienten Spektren vergleichbar Kurven, welche in Abbildung 4.20 dargestellt sind. Das lineare Absorptionsspektrum der dotierten Probe wurde anschließend um 50, 100, 150 und 200 nm verschoben, um OD_{aus} zu erhal-

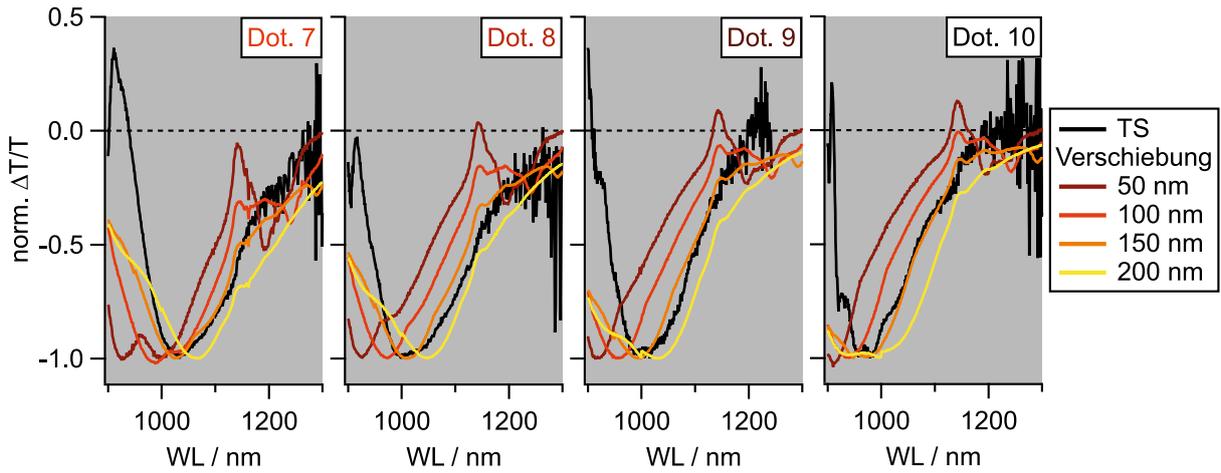


Abbildung 4.20.: Transiente Spektren und ΔOD mit rotverschobenen Spektren als OD_{aus} . Die Normierung erfolgte auf das Minimum. Dotierungsstufen nach Tabelle 4.1.

ten. Die Verschiebungen entsprechen, bezogen auf die Zentralwellenlänge von 1100 nm, Werten von 50, 100, 138 und 177 meV. Da die Wellenlängenskala nicht linear mit der Energieskala ist, kommt es hierbei zu Verschiebungen an den Rändern, welche aber vernachlässigt werden.

Wie bereits bei der Sättigung der Dotierung werden auch bei dieser Methode die energetisch höher liegenden Spektralbereiche überschätzt. Für jede der untersuchten Dotierungsstufen bildet eine Verschiebung von 150 nm ($\cong 138$ meV) die Messdaten am besten ab. Eine niedrigere Verschiebung führt zu einem maximalen PA-Signal bei niedrigeren Wellenlängen, eine höhere entsprechend zu einer Rotverschiebung. Somit lässt sich die Photoabsorption durch eine starke Bandkantenverschiebung erklären. Dass beide Methoden zu ähnlichen Ergebnissen führen, ist auch naheliegend, da besonders für die sehr stark dotierten Proben das jeweils nächste Spektrum qualitativ gleich, nur hypsochrom verschoben, aussieht, wie auch in Abbildung 4.19 b) gut zu sehen ist. Diese Ergebnisse decken sich auch mit den in [33] vorgestellten Erkenntnissen. Allerdings lässt sich die Photoabsorption bei den weniger stark dotierten Proben nur unzulänglich über die beiden vorgestellten Mechanismen erklären. Grund hierfür dürfte ein nicht zu unterschätzender Beitrag des X_1 zum transienten Spektrum sein, sodass die gemessenen Spektren nicht alleine die Dynamik der H-Bande abbilden.

Ein weiteres einfaches Modell beschreibt die Befunde anhand der Fermi-Verteilung der Elektronen $f(E)$, die sich mit der Formel

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (4.10)$$

bestimmen lässt, qualitativ [194]. Dabei ist die Besetzungswahrscheinlichkeit $f(E)$ abhängig von der Energie E , der Fermi-Energie E_F sowie der Boltzmann-Konstante k_B und der Temperatur T . Für $T = 0$ K nimmt diese Funktion einen stufenförmigen, für endliche Temperaturen einen sigmoiden Verlauf an. In Abbildung 4.21 a) ist diese Verteilung nun für die Ausgangslage sowie im angeregten Zustand gezeigt. Eine Anregung entspricht in diesem Modell einer Temperaturerhöhung und damit einer Verbreiterung von $f(E)$ um die Fermi-Energie herum. In den Anrege-Abfrage-Experimenten ergeben sich damit Spektren als Differenz dieser beiden Verteilungen, wie in Abbildung 4.21 b) schematisch

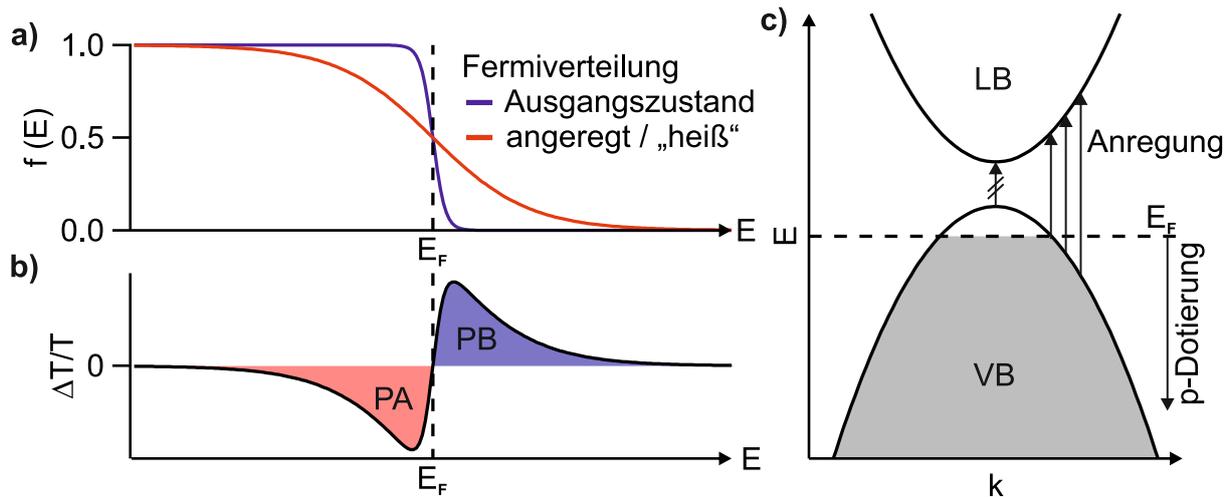


Abbildung 4.21.: a) Die Anregung führt zu einer Verbreiterung der Fermiverteilung und transienten Spektren wie in b) gezeigt. Diese enthalten ein Photobleichen im energiereichen, eine Photoabsorption c) Die p-Dotierung senkt die Fermi-Energie und führt damit zu einer Blauverschiebung der Signale. Da das Valenzband teilweise entvölkert ist, sind keine energiearmen Anregungen mehr möglich. Gezeichnet nach [194].

gezeigt ist. Wie auch in den transienten Spektren der Dotierungsstufen bis $[\text{AuCl}_3] = 91 \mu\text{g/mL}$ zu sehen ergeben sich damit eine PA im energiearmen Spektralbereich, hypsochrom verschoben dazu ein PB, das für die Dotierungsstufen 4 bis 6 auch noch gut in Abbildung 4.18 a) sowie den Abbildungen 4.16 und 4.17 zu sehen ist. Auch die Blauverschiebung der Signale mit steigender p-Dotierung lässt sich über die Fermi-Energie erklären, wie in Abbildung 4.21 c) zu sehen ist: Die Oxidierung der SWNT senkt E_F , sodass für die Anregungen mehr Energie aufgebracht werden muss.

Neben dem spektralen Verhalten der PA ist natürlich deren zeitliche Dynamik von Interesse: Dazu wurden wie bereits in Kapitel 4.3 die Transienten durch Integration in einem dem PA-Signal angepassten Wellenlängenbereich erhalten. Da nur die Messungen mit Anregung bei 900 nm die PA ohne spektrale Interferenz zeigen, wurden diese zur Analyse genutzt. Die resultierenden Transienten sind in Abbildung 4.22 a) gezeigt. Diese wurden wie bereits die Signale des X_1 durch eine Faltung einer Gaußfunktion mit einer monoexponentiellen Funktion angepasst. Erstere beschreibt auch hier wieder den Anstieg des Signals, zweitere den Zerfall. Für die Zerfallszeiten τ zeigt sich dabei eine Abnahme von 1.46 ps für den niedrigsten auf 0.98 ps für den höchsten Dotierungsgrad (siehe Abbildung 4.22 b)). Die Halbwertsbreiten der zur Faltung verwendeten Gaußfunktionen ist in Abbildung 4.22 c) gezeigt. Die Werte hierfür nehmen von 177 fs auf 61 fs mit höherer Dotierung ab. Diesem nahezu linearen Trend entgegen stehen die Werte der Dotierungsstufen 7 und 9. Grund hierfür sind die in Abbildung 4.22 a) ersichtlichen geringen Signalqualitäten. Die Verkürzung der Anstiegszeit bezeugt eine schnellere Bevölkering der H-Bande.

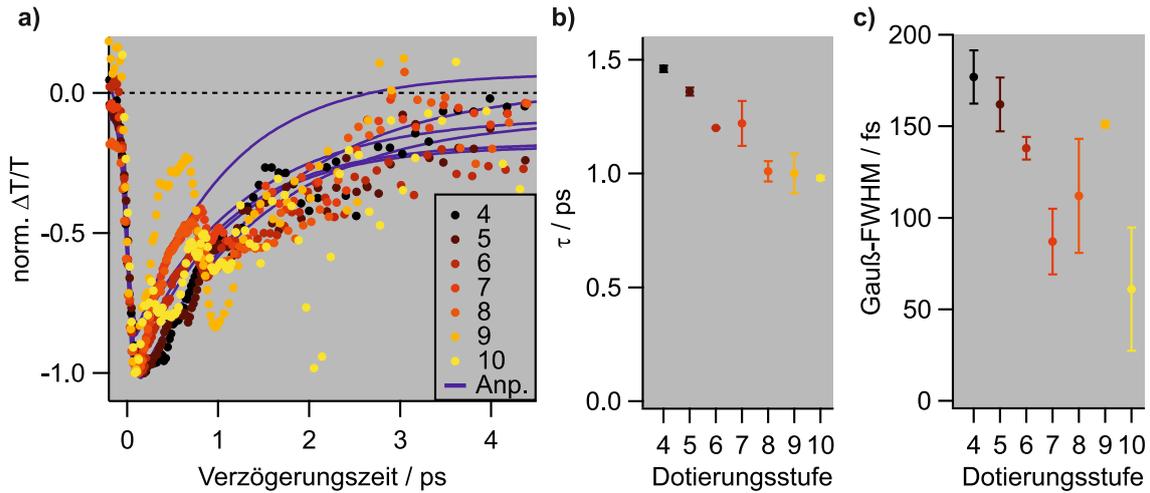


Abbildung 4.22.: a) Transienten der Photoabsorption mit monoexponentiellen Anpassungen. b) Resultierende Zerfallszeiten τ . c) FWHM der zur Faltung verwendeten Gaußfunktionen. Dotierungsstufen nach Tabelle 4.1.

4.5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Dotierte (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren wurden mittels transientser Absorptionsspektroskopie auf ihr spektrales Verhalten und zeitliche Dynamiken untersucht. Es wurden dabei Dünnschichtfilme wie auch SWNT-Suspensionen in organischem Lösemittel analysiert. Es wurde bei einer Wellenlänge von 900 nm nichtresonant, bei 1000 und 1170 nm resonant ins Exziton respektive Trion angeregt. Die Kontrolle der *p*-Dotierung mittels AuCl_3 erfolgte über die linearen Absorptionsspektren. Es konnte gezeigt werden, dass sich die nach Anregung gebildeten Trionen - im Gegensatz zu Exzitonen - nicht mittels Diffusion entlang der Röhrenachse bewegen, sondern lokalisiert vorliegen. Weiterhin weisen die Messungen darauf hin, dass das Trion auch vom Exziton gespeist wird, was in einer längeren Zerfallsdauer des X_1^+ nach Anregung bei 1000 nm verglichen mit der bei 1170 nm resultiert. Im Bereich moderater Dotierung der SWNTs zeigten sich qualitativ keine Unterschiede in der Dynamik bei den resonanter und nichtresonanter Exzitonanregung. Das Photobleichsignal des X_1 erfährt eine Blauverschiebung und schnelleren Zerfall mit zunehmender Ladungsträgerdichte. Dies ist auf den daraus resultierenden verringerten Abstand zwischen diesen zurückzuführen. Das PB-Signal des Trions zerfällt bei höheren Gold(III)-chloridkonzentrationen ebenfalls schneller. Dabei wird es von einer blauverschiebenden PA überlagert, welche die transienten Karten bei starker Dotierung ($[\text{AuCl}_3] > 19 \mu\text{g/mL}$) schließlich dominiert. Diese Photoabsorption lässt sich der H-Bande zuordnen. Sie verschiebt hypsochrom mit einem beschleunigten Zerfall, wie auch bei den anderen Signalen. Sie lässt sich sowohl über eine hohe Bandkantenverschiebung wie auch eine starke Sättigung der Dotierung erklären. Auch die Einflüsse von Dotierung und Anregung auf die Fermi-Energie und -Verteilung erklären die Befunde. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit der Literatur, unterscheiden sich hiervon aber spektral bezüglich Anregung [33] beziehungsweise Abfrage [32].

Ausblick

In zukünftigen Experimenten ließe sich die Signalqualität durch weitere Optimierung des Weißlichts verbessern. Außerdem könnte eine Betrachtung von moderater und starker Dotierung der (6,5)-SWNTs anhand separater Proben weiterführende Ergebnisse hervorbringen. So ließe sich die intrinsische OD der Dünnschichtfilmen verringern, um bei besonders niedrigen Dotierungen und damit sehr geringem X_1 -Bleichen eine allzu hohe Absorption zu vermeiden. Allgemein ist bei Anrege-Abfrage-Spektroskopie eine OD von etwa 0.3, um Reabsorptionseffekte und inhomogene Anregungsfluenzen zu vermeiden, erwünscht. So ließe sich im moderaten Dotierungsbereich besonders das Exziton besser untersuchen. Durch eine feinere Steigerung der Gold(III)-chloridkonzentration ließe sich ein Trend für die Zerfallszeiten von X_1 und X_1^+ genauer quantifizieren. Eine Durchführung der dotierungsgradabhängigen Experimente an SWNT-Suspensionen statt -Filmen hätte den Vorteil schmalere Linienebreiten. Der erhöhte Abstand zwischen den Nanoröhren würde SWNT-SWNT-Wechselwirkungen unterdrücken, hier stellt bei höheren Dotierungsgraden aber das Ausfallen der SWNTs ein zu lösendes Problem dar.

Die Untersuchung der Photoabsorption der H-Bande im stark dotierten Bereich könnte vor allem durch die oben genannte Steigerung der Weißlichtqualität verbessert werden. Der Einfluss der Anregungsfluenz ließe sich durch Variation derselben analysieren: In den vorgestellten Experimenten wurde zwar mit der selben Fluenz innerhalb einer Dotierungsreihe gemessen, diese Fluenz war aber auf das Exziton/Trion optimiert. Eine Veränderung der Anregungsleistung könnte so Erkenntnisse über die Sättigung der Dotierung bringen. Weiterhin ist eine bessere Unterdrückung der spektralen Interferenz notwendig, um auch entartete Experimente gut quantitativ auswerten zu können. Eine Änderung der Polarisation bei gleichzeitiger Anpassung von OD und Fluenz auf das PA-Signal dürfte hier zu besseren Ergebnissen führen.

Außerdem wäre eine Durchführung der vorgestellten Experimente an elektrochemisch dotierten oder auch funktionalisierten SWNTs von Interesse. Durch die Funktionalisierung werden über beispielsweise Alkylierungen und Arylierungen Defekte induziert, die wiederum die optoelektronischen Eigenschaften der Nanoröhren stark verändern [79, 195–197]. Eine industrielle Nutzung von SWNTs in elektronischen Geräten ist zukünftig nur denkbar, wenn eine genaue Anpassung der Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren durch Dotierung und Funktionalisierung anwendungsorientiert durchgeführt werden kann. Somit könnten diese Experimente zur Implementierung von SWNTs in technologischen Applikationen beitragen.

5. Bestimmung der Exziton- und Trionengröße in dotierten (6,5)-SWNTs

5.1. Stand der Forschung

Eine Kenntnis der Exzitonengröße ist für denkbare Anwendungen von halbleitenden SWNTs essentiell, da diese Applikationen nur durch das Verständnis der optoelektronischen Eigenschaften realisiert werden können. Aus der Exzitonengröße lassen sich Informationen über exzitonische Bindungsenergien ableiten, ebenso wie über Lebensdauern und Oszillatorstärken. Die Ausdehnung von Exzitonengrößen in SWNTs wurde in mehreren Veröffentlichungen theoretisch [59, 198–201] wie auch experimentell [56, 88, 177, 180, 202] bestimmt. Im Folgenden wird dabei der Fokus auf die Arbeit von Mann *et al.* [92] liegen. Zunächst soll allerdings kurz der Einfluss der dielektrischen Umgebung sowie die Relation zwischen Exzitonengröße und Bindungsenergie dargestellt werden.

Die dielektrische Umgebung einer SWNT beeinflusst die Coulomb-Kräfte zwischen Elektron und Loch. Eine höhere dielektrische Konstante ϵ führt dabei zu einer stärkeren Abschirmung und damit Schwächung dieser Coulomb-Anziehung. Daher bedingt eine Zunahme von ϵ eine Zunahme der Exzitonengröße. Dieser Zusammenhang ist dabei nahezu linear [198]. Bei einer Permittivität von 1.85 wurde ξ theoretisch zu 1.3 nm [200], im Vakuum zu 4.0 nm [201] berechnet. Für die Abhängigkeit der Exzitonengröße E_b von ϵ wurde folgendes Verhalten theoretisch vorhergesagt:

$$E_b \propto \epsilon^{-\alpha} \quad (5.1)$$

mit $\alpha = 1.2$ [198] bzw. 1.4 [203]. Für die experimentelle Bestimmung der Exzitonengröße aus dem PB des X_1 lässt sich das von Schmitt-Rink *et al.* [118] publizierte Phasenraumfüllmodell verwenden, das bereits im Grundlagenkapitel 2.1.3 dargestellt worden ist. Hiermit wurden verschiedene Werte für Exzitonengrößen ermittelt: Während Lürer *et al.* 2009 eine Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs von 2.0 ± 0.7 nm berichten [88], präsentierten Mann *et al.* 2016 einen Wert von 13 ± 3 nm [30, 92]. Zwar waren die Experimente äquivalent und die Exzitonengröße ξ gleich als der Abstand des Elektron vom Loch definiert, bei dem die gaußförmige Wellenfunktion des Elektron auf $1/e$ des Maximalwert am fixierten h^+ abgefallen ist, dennoch beträgt der neuere Wert ein Vielfaches des alten. Diese Diskrepanz ist auf verschiedene Faktoren zurückzuführen: Mann *et al.* nutzten SWNT-Proben höherer Qualität bezüglich Aggregation und Monochiralität sowie niedrigere Anregungsfluenzen, was jeweils zu größeren ξ führte. Außerdem wurden unterschiedliche Werte für den Absorptionsquerschnitt pro Kohlenstoffatom zur Berechnung genutzt [30]. Um ein möglichst genaues ξ zu erhalten, wurden neben dem PB auch die SE und PA über Korrekturfaktoren in die Berechnung einbezogen. Außerdem

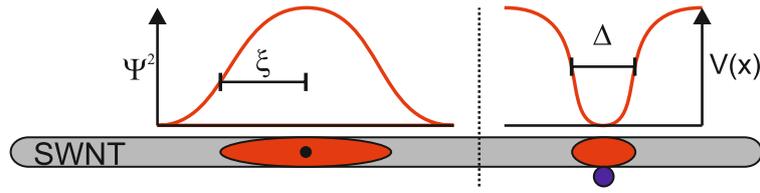


Abbildung 5.1.: Vergleich von ξ (links) und Δ (rechts) nach [92] respektive [108]: Die Exzitonengröße wurde über die Standardabweichung definiert, die Trionengröße dagegen über die Halbwertsbreite. Weiterhin eingezeichnet sind das fixierte Loch als schwarzer Punkt links sowie das Gegenion als blauer Kreis rechts.

konnte gezeigt werden, dass Proben aggregierter SWNTs zu einer geringeren experimentell bestimm-
baren Größe der Exzitonengröße führen [30, 92]. Als Exzitonengröße wurden 13 nm auch zur Bestimmung
der Ladungsträgerdichte gebraucht [124]. Unter anderem wurde auch ein weiterer Wert für ξ von
3.2 nm (dort als Standardabweichung einer gaußförmigen WF definiert) berichtet [202]. Ein Umrech-
nungsfaktor von $\sqrt{2}$ wird aufgrund der unterschiedlichen Definitionen zur Vergleichbarkeit mit [30,
88, 92] benötigt und führt zu einem Wert von 4.5 nm [30]. All diese theoretisch und experimentell
erhaltenen Größen des X_1 beziehen sich auf intrinsische, undotierte SWNTs

Die Trionengröße in SWNTs wurde bisher nicht direkt analog zu [88] und [92] experimentell be-
stimmt. Allerdings gibt es Ausführungen, laut denen ein Trion durch elektrostatische Wechselwir-
kung mit einem Gegenion an der Nanorohroberfläche lokalisiert vorliegt [108]. Die Größe des Trions
ist damit durch die Breite Δ des elektrostatischen Potentials $V(x)$ gegeben, wie in Abbildung 5.1
gezeigt. Δ wurde über die FWHM von $V(x)$ zu 4 nm bestimmt. Dieser Wert für die Größe des X_1^+
ist aber nur begrenzt mit der des X_1 vergleichbar, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, da sie anders
definiert wurden.

Rønnow *et al.* simulierten dotierte SWNTs als Zylinder, auf deren Oberfläche sich h^+ und e^- be-
finden [100, 190]. So konnten sie Bindungsenergien $E_{b,T}$ und effektive Bohrradien abhängig vom
Röhrendurchmesser und der dielektrischen Umgebung berechnen. Die Abhängigkeit der $E_{b,T}$ von
der Permittivität ϵ lässt sich beschreiben als

$$E_{b,T} \approx (0.372 \epsilon^{-1.56} + 0.00608) \text{ meV}. \quad (5.2)$$

Das führt für eine Umgebung mit $\epsilon = 3.5$ beispielsweise zu $E_{b,T} = 59 \text{ meV}$ [100]. Weiterhin wurde die
Trionengröße wieder über eine neue Variable, verglichen mit [88, 92], definiert, nämlich den effektiven
Bohrradius. Dieser wurde für dieselbe relative Dielektrizität des Mediums zu 4.5 nm berechnet [100].

5.2. Dotierungsgradabhängige Exzitonengröße in (6,5)-SWNTs

Um das Verhalten der Exzitonengröße bei variierender Dotierung und damit variierender Ladungs-
trägerdichte n_{LT} zu bestimmen, wurde ein Film aus (6,5)-SWNTs hergestellt und in der intrinsischen
Form sowie bei drei Dotierungsstufen vermessen. Die OD sowie Ladungsträgerdichte und -abstand
sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Absorptionsspektren der Proben sind in Abbildung 5.2 ge-

Tabelle 5.1.: OD, Ladungsträgerdichte und -abstand der Proben zur Bestimmung der Exzitonengröße. * Für Dotierungsstufe 3 liegt der berechnete Wert für n_{LT} außerhalb des für Formel 4.2 gültigen Bereichs.

Dotierungsstufe	0	1	2	3
OD @ X_1	0.333	0.220	0.107	0.076
n_{LT} / nm^{-1}	0	0.09	0.18	0.21*
n_{LT}^{-1} / nm		11	5.6	4.8*

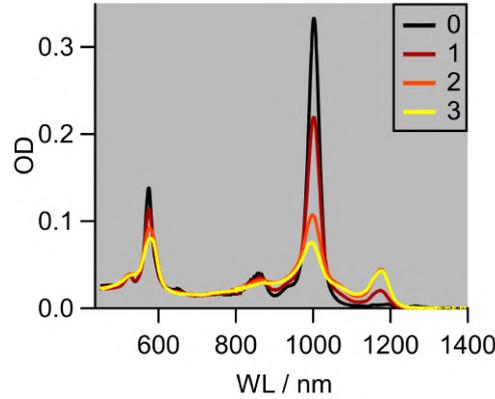


Abbildung 5.2.: Absorptionsspektren der Proben zur Bestimmung der Exzitonengröße.

zeigt. Nun wurden bei verschiedenen Anregungsfluenzen, welche nach [30] möglichst genau bestimmt wurden, $\Delta T/T$ bei der Verzögerungszeit maximalen X_1 -PB-Signals aufgenommen. Die resultierenden Graphen des undotierten Films sind dabei in Abbildung 5.3 a exemplarisch dargestellt. Zur Erleichterung der Auswertung wird Gleichung 2.9 umgestellt zu

$$\xi_{\perp} = \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{n_{\text{abs}}} \frac{1}{2.3 \cdot 1.23 \cdot 88 \cdot \sigma_C} \text{ nm} = \frac{\Delta T}{T \cdot n_{\text{abs}}} \cdot \frac{\text{nm}}{248.952 \cdot \sigma_C}, \quad (5.3)$$

wobei sich der erste Bruch rechts des Gleichheitszeichen als Steigung der linearen Anpassung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} bestimmen lässt. Hierbei ist darauf zu achten, Datenpunkte im nichtlinearen Bereich (siehe Abbildung 5.3 b)) auszuschließen. Bei zu hohen Anregungsfluenzen werden nämlich zu viele Exzitonen generiert, die anschließend miteinander wechselwirken und durch Exziton-Exziton-Annihilation [84] das Signal verfälschen.

Diese Messungen allein führen allerdings noch nicht mit Gleichung 5.3 zur korrekten Exzitonengröße: Es müssen die Abhängigkeiten des Wertes maximalen PBs von weiteren Faktoren als nur n_{abs} betrachtet und die entsprechenden Korrekturfaktoren bestimmt werden.

Zum einen sorgt nicht nur Photobleichen, sondern auch stimulierte Emission für einen positiven Beitrag von $\Delta T/T$. Es kann angenommen werden, dass der Beitrag für beide Effekte gleich ist [30, 92, 204, 205]; da $\Delta T/T$ linear in den Wert für ξ eingeht, ergibt sich hieraus ein Korrekturfaktor c_1 von 0.5.

Zum anderen wird das gemessene PB-Signal noch von der Photoabsorption überlagert, sodass das aus der Messung erhaltene Maximum verfälscht, nämlich zu niedrig ist. Eine Anpassung über je ein

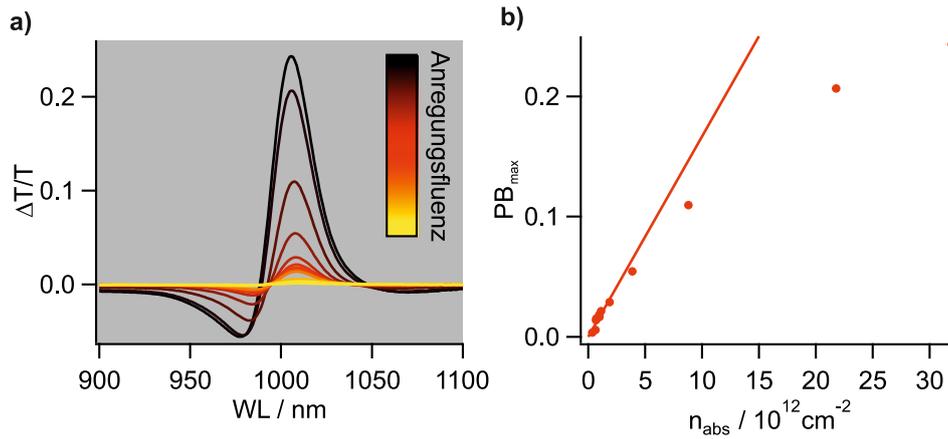


Abbildung 5.3.: a) Transiente Absorptionsspektren bei der Verzögerungszeit mit maximalem Photobleichen des Exzitons. b) Auftragung des PB-Maximums gegen die Dichte absorbiertener Photonen. Für die Anpassung mittels einer Ursprungsgeraden wurden nur Datenpunkte mit $n_{\text{abs}} < 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ einbezogen.

Voigt-Profil lässt eine Abschätzung des unverfälschten Photobleichsignals zu. Eine Voigt-Anpassung wird hier gewählt, da PB wie PA homogen und inhomogen verbreitert sind [30, 31]. Der Effekt der Überlagerung ist beispielhaft in Abbildung 5.4 a) gezeigt. Aus dem Verhältnis der Maxima des gemessenen und angepassten PB-Signals lässt sich der Korrekturfaktor c_2 bestimmen. Unter der Annahme, dass das Verhältnis von PA zu PB nicht mit der Anregungsleistung im zur Berechnung von ξ genutzten Bereich variiert, wird c_2 für jede Dotierungsstufe anhand einer Einzelmessung analog zu Abbildung 5.4 a) bestimmt.

Durch einen sehr schnellen Zerfall kann ebenfalls ein zu niedriger Wert für $\Delta T/T$ entstehen. Dieser Zerfall kann schon während der Anregung stattfinden, sodass zum Zeitpunkt des maximalen PB-Signals bereits ein Abfall stattgefunden hat. Hierzu wurde zu jeder Dotierungsstufe noch eine transiente Karte aufgenommen, um die Dynamik des PB zu bestimmen. Der korrigierte Maximalwert des Photobleichens lässt sich durch eine Anpassung mittels Faltung einer Gaußfunktion mit einer Exponentialfunktion aus dieser erhalten. Wie bereits bei der Untersuchung der Dynamiken von Exziton und Trion bildet ersteres den Anstieg des Signals und die Zeitauflösung, letzteres den Zerfall ab. Dies ist in Abbildung 5.4 b) beispielhaft gezeigt. Als Quotient des Maximums des reinen Zerfallssignals und des gemessenen maximalen PBs ergibt sich dann Korrekturfaktor c_3 . Dieser wurde für jede Dotierungsstufe anhand je einer aufgenommenen transienten Karte bestimmt.

Ein weiterer Korrekturfaktor c_4 wird benötigt, um Differenzen zwischen dem Spektrum des Anregimpulses und dem Absorptionsspektrum der Probe auszugleichen (Abbildung 5.4 c)): Die Berechnung der Anzahl absorbiertener Photonen über die OD der Probe (Gleichung 2.8) ist etwas ungenau, da sie die spektrale Breite der Anregung sowie der Absorption vernachlässigt. Da so nicht alle auftreffenden Photonen gleich absorbiert werden, sondern auf einige eine geringere OD wirkt, wird n_{abs} über- und damit die Exzitonengröße unterschätzt. Eine genauere Bestimmung der wirkenden Absorption erfolgt über eine Faltung: Zunächst wird das Anregungsspektrum auf ein Integral von 1 normiert, anschließend mit dem Absorptionsspektrum multipliziert. Integration über dieses Produkt

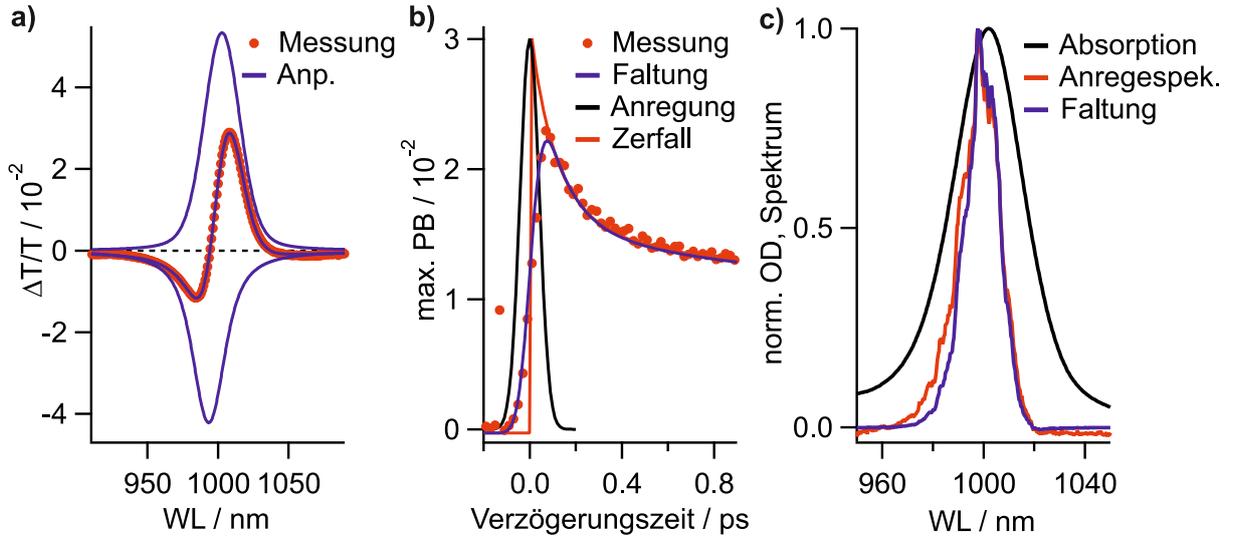


Abbildung 5.4.: Bestimmung der Korrekturfaktoren c_2 und c_3 für a) den Überlapp von PA und PB und b) den schnellen Anstieg und Zerfall des Signals. c) Vergleich von Absorptions- und Anregespektrum.

ergibt die letztendlich wirkende OD_{Int} . Der Korrekturfaktor c_4 ergibt sich damit nach

$$c_4 = \frac{1 - 10^{-OD}}{1 - 10^{-OD_{\text{Int}}}}. \quad (5.4)$$

Für die korrekte Beschreibung der dotierungsgradabhängigen Exzitonengröße ist allerdings noch die Bestimmung eines weiteren Korrekturfaktors unabdinglich, da er quantitativ den größten Einfluss auf die Exzitonengröße nimmt: An denjenigen Nanorohrsegmenten, auf denen durch das Dotieren Ladungen eingebracht wurden, kann kein Exziton generiert werden, sodass nicht mehr die in Gleichung 5.3 genutzten 88 Kohlenstoffatome pro nm SWNT gültig sind, sondern geringere Werte angenommen. Dies soll durch Korrekturfaktor c_5 kompensiert werden, der anhand des Exzitonbleichens nach folgender Gleichung aus der Exziton-OD der intrinsischen und der jeweiligen dotierten Probe $OD_{\text{Ex,intr}}$ respektive $OD_{\text{Ex,dot}}$ bestimmt wird:

$$c_5 = \frac{OD_{\text{Ex,intr}}}{OD_{\text{Ex,dot}}}. \quad (5.5)$$

Die sich aus den Messdaten unter Nutzung der Gleichung 5.3 mit der Steigung nach Abbildung 5.3 und einem Absorptionsquerschnitt $\sigma_C = 1.7 \pm 0.4 \text{ cm}^2$ [202] ergebenden Werte für die unkorrigierte Exzitonengröße ξ_u sowie nach Multiplikation mit den Korrekturfaktoren korrigierte Größe ξ_k sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. ξ_k berechnet sich dabei gemäß

$$\xi_k = \xi_u \cdot \prod_{i=1}^5 c_i. \quad (5.6)$$

Betrachtet man nun die Exzitonengröße der undotierten SWNTs von $6 \pm 2 \text{ nm}$, so fällt hier der Unterschied zu dem in [92] berichteten Wert von $13 \pm 3 \text{ nm}$ auf. Hierfür kann es mehrere Gründe geben:

Tabelle 5.2.: Unkorrigierte und korrigierte Exzitonengröße mit Korrekturfaktoren. Die angegebenen Unsicherheiten rühren von jener der Steigung der linearen Anpassung sowie von dem Intervall des Wertes für σ_C nach [202] her.

Dotierungsstufe	0	1	2	3
ξ_u / nm	4.24±1.25	2.70±0.69	1.00±0.26	0.94±0.24
c_1	0.5	0.5	0.5	0.5
c_2	1.85	1.88	1.88	1.32
c_3	1.35	1.31	1.28	1.44
c_4	1.14	1.11	1.06	1.05
c_5	1.00	1.52	3.11	4.41
ξ_k / nm	6.04±1.78	5.61±1.43	3.97±1.03	4.14±1.06

Zum einen könnte eine zu hohe Anregungsfluenz eine so hohe Exzitonendichte auf einer Nanoröhre erzeugen, dass Wechselwirkungen zwischen diesen auftreten und das PB-Signal verfälschen. Dies äußert sich, wie in Abbildung 5.3 b) zu sehen ist, dann in einem sublinearen Verhalten der Auftragung des Maximums von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} . Dies ist auch unter anderem ein Grund für die verglichen mit [92] verminderte Exzitonengröße in [88]. Da bei den vorliegenden Messungen nur jene mit einer Anregungsfluenz im linearen Bereich zur Berechnung der Exzitonengröße genutzt wurden, erklärt diese Argumentation nicht den Unterschied der Werte für ξ zu [92].

Der Grund ist wohl in der Probenbeschaffenheit zu finden. Während in [92] die SWNTs als Gelatinefilm, der aus einer wässriger Suspension hergestellt worden war, vorlagen, so wurden hier die Nanoröhren als Dünnschichtfilm, hergestellt aus organischer, polymerstabilisierter Suspension, vermessen. Rein qualitativ ist hier eine stärkere intermolekulare Wechselwirkung zwischen den SWNTs zu erwarten, da diese nicht in eine Matrix aus Gelatine [92] oder Xerogel [88] gebettet und damit gut separiert sind. Stattdessen sind sie zwar vom Polymer PFO-bpy umschlungen, aber nicht weiter voneinander getrennt. Die Quantifizierung des Einflusses der SWNT-SWNT-Wechselwirkungen gestaltet sich schwierig, lässt sich aber anhand der Halbwertsbreiten der X_1 -Absorption sowie der Anpassung des $\Delta T/T$ mittels zweier Voigt-Kurven für PA und PB mit [92] vergleichen.

Hier beträgt die FWHM 34 nm, in [92] dagegen 29 nm. Dies lässt sich auf eine größere heterogene Linienverbreiterung durch stärkere Wechselwirkungen einer SWNT mit ihrer Umgebung zurückführen [206–208]. In den hier vorgestellten Messungen nimmt der Korrekturfaktor c_2 einen Wert von 1.85, in [92] dagegen von 1.8 und 1.4 für individualisierte respektive aggregierte SWNT-Gelatinefilme. Da die Wechselwirkung zwischen den Röhren somit zu einer Veränderung des Verhältnisses von PB zu PA führt, c_2 aber mit dem Wert für individualisierte Röhren vergleichbar ist, ist der Effekt dieser intermolekularen Interaktionen als schwach einzustufen.

Der Ursprung dieser Diskrepanz der hier und in [92] ermittelten Exzitonengröße ist daher vor allem auf die unterschiedliche Umgebung der SWNTs zurückzuführen. Die Eigenschaften des X_1 sind stark von dem umgebenden Medium, genauer der relative Permittivität ϵ dessen, abhängig. Im Folgenden wird dabei zunächst die statische relative Permittivität der Solventien betrachtet. In den Experimenten wurde als Lösemittel eine Mischung aus Toluol und Acetonitril 5:1 (v/v) verwendet, mit den in Tabelle 5.3 gegebenen Werte für Dichte ρ und molarer Masse M ergibt sich ein Stoffmengenanteil

Tabelle 5.3.: Werte zur Berechnung des Stoffmengenanteils.

Lösemittel	Volumenanteil	$\rho / \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	x
Toluol	5/6	0.8623	92.14	0.712
MeCN	1/6	0.7760	41.05	0.288

x_T für Toluol von 0.712. Nach [209] berechnet sich die Permittivität eines Gemischs aus Toluol und MeCN bei 25°C aus x_T mit Gleichung

$$\epsilon = \sum_{i=0}^6 a_i \cdot x_T^i \quad (5.7)$$

und den Faktoren $a_0 = 35.94$, $a_1 = -16.43$, $a_2 = -5.4637$, $a_3 = -7.8626$, $a_4 = -2.466$, $a_5 = 5.244$, $a_6 = 3.906$ für das gegebene Gemisch zu $\epsilon = 18.45$. Mit der Beziehung $\xi \propto \epsilon$ [198] lassen sich Exzitonengröße und relative dielektrische Konstante zweier Proben zueinander ins Verhältnis setzen mit

$$\frac{\xi_{\text{exp}}}{\xi_{\text{ref}}} = \frac{\epsilon_{\text{exp}}}{\epsilon_{\text{ref}}}, \quad (5.8)$$

wobei die Indizes *exp* und *ref* sich auf die Werte des Experiments beziehungsweise einer Referenz beziehen. Nähme man nun nach [92] $\xi_{\text{ref}} = 13$ und $\epsilon_{\text{ref}} = 10$ an, so ergäbe sich für eine Permittivität $\epsilon_{\text{exp}} = 18.45$ eine Exzitonengröße von 24 nm beziehungsweise entspräche $\xi_{\text{exp}} = 6.04$ einer relativen Permittivität von 4.65.

Problematisch ist, dass die auf die Nanoröhren wirkende Permittivität schwer direkt zu quantifizieren ist, da sie vom Polymer in organischen und von Tensiden wie Natriumdodecylsulfat oder Natriumcholat in wässriger Lösungen umgeben sind. Die für das Toluol/MeCN-Gemisch erhaltene statische relative Permittivität von 18.45 ist also nicht die, welche auf die SWNTs wirkt. Nimmt man also für [92] eine Permittivität von 10 an, was auch schwer zu quantifizieren ist, so lässt eben die hier bestimmte Exzitonengröße von 6.04 nm auf eine effektive Permittivität von 5 schließen.

Es ist aber durchaus sinnvoll, anstelle der statischen relativen Permittivität die frequenzabhängige ϵ_f zu betrachten: Es finden sich in [210] für Toluol und Acetonitril Werte für Real- und Imaginärteil n und k des Brechungsindex für Wellenlängen von 1.28 bis 25 μm . Für nichtmagnetische Medien lässt sich die Permittivität als n^2 berechnen [211]. Hier ist es nun sinnvoll, die Permittivität bei der Wellenlänge, die der Bindungsenergie des Exzitons entspricht, zu betrachten. Hierfür wurden Werte von 0.37 bis 0.42 eV gefunden [54, 56, 212], sodass im Folgenden mit der relativen Permittivität bei 3.1 μm , was 0.4 eV entspricht, gerechnet wird. MeCN weist hier $n = 1.33$ und damit $\epsilon_f = 1.77$ auf, für Toluol finden sich Werte von 1.47 und 2.16 für n beziehungsweise ϵ_f . Da Gleichung 5.7 nicht unbedingt in dieser Form auch für die frequenzabhängige relative Permittivität gelten muss, wird ϵ_f des Solvensgemischs anhand der Stoffmengenanteile zu

$$\epsilon_f = 0.712 \cdot 2.16 + 0.288 \cdot 1.77 = 2.05 \quad (5.9)$$

berechnet. Hiermit ergäbe sich nach Gleichung 5.8 eine Exzitonengröße von 2.67 nm.

Ein weiterer Vergleich, diesmal mit einer Veröffentlichung definierter relativer dielektrischer Kon-

stante, ist sinnvoll. So berechneten Capaz *et al.* für eine Permittivität von 1.85 die Exzitonengröße theoretisch zu 1.3 nm [30, 200]. Nach Gleichung 5.8 ergibt sich somit $\epsilon_{\text{exp}} = 8.6$. Auch dieser Wert liegt weit unter dem nach Gleichung 5.7, aber über dem nach Gleichung 5.9 berechneten und bezeugt, dass das zur Dispergierung der SWNTs verwendeten Polymer die Nanoröhren stark gegen die Permittivität der verwendeten Lösung abschirmt.

Letztendlich lässt sich die Abweichung der bestimmten Exzitonengröße in intrinsischen SWNTs von den Literaturwerten wohl auf die unterschiedliche, hier schwer zu quantifizierende, dielektrische Umgebung sowie die unterschiedliche Art der Probe zurückführen. Außerdem ist von einer stärkeren Bündelung der Röhren auszugehen.

Die Exzitonengröße von 6 nm bleibt mit steigender Dotierung zunächst nahezu gleich, sinkt bei Dotierungsstufe 3 bis auf 3.97 nm ab. Da eben gezeigt wurde, dass ξ stark von der Permittivität des Mediums abhängt, könnte man annehmen, dass dieser Effekt auch hier verantwortlich ist. Die Zugabe der AuCl_3 -Lösung erhöht allerdings durch die Ionen die Polarität und damit relative Dielektrizität und Abschirmung der Umgebung, was prinzipiell die Exzitonengröße erhöhen würde. Um abschätzen zu können, ob ϵ makroskopisch durch die in Lösung vorliegenden Ionen beeinflusst werden kann, lässt sich die Bjerrum-Länge λ_B mit dem durchschnittlichen Abstands zwischen zwei Chloridionen vergleichen. Dieser Abstand wird unter Annahme der Gleichverteilung der Chloridionen als Kantenlänge des pro Cl^- besetzten Würfels angenommen. Gold wird für diese Überschlagsrechnung nicht berücksichtigt, da es nach der Oxidation der SWNTs als Au^0 anstelle Au^{+3} vorliegt. Die Gleichung zur Berechnung der Bjerrum-Länge, welche angibt, ab welchem Abstand die elektrostatische Energie von Ionen die thermische übersteigt, ist folgende [213]:

$$\lambda_B = \frac{e^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot k_B \cdot T}. \quad (5.10)$$

Die Elementarladung e beträgt $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$, die Boltzmannkonstante $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und die Temperatur 298 K, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ ist die Dielektrizitätskonstante. Für die oben berechnete statische relative Permittivität von 18.45 ergibt sich $\lambda_B = 3 \text{ nm}$. Da hier die Wechselwirkungen mit Ionen betrachtet werden, ist die Verwendung der statischen relativen Permittivität legitim. Die in diesen Messungen verwendete Gold(III)-chloridkonzentration lag stets unter $8 \mu\text{g/mL}$, was bei einer molaren Masse von 303.33 g/mol $c = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ entspricht. Mit

$$V = \frac{1}{3 \cdot c \cdot N_A} \quad (5.11)$$

und der Avogadro-Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ ergibt sich V zu 21000 nm^3 , was einem Würfel mit einer Kantenlänge von 28 nm entspricht. Der Vergleich mit λ_B zeigt damit, dass unter der Nutzung der statischen relativen Permittivität bei den verwendeten Konzentrationen des Dotierungsmittels nicht überall die elektrostatischen Kräfte der Chloridionen wirken und eine Beeinflussung der Permittivität damit unter Annahme der vollkommenen gleichmäßigen Verteilung der Ionen nicht stattfindet. Eine erhöhte Permittivität der Umgebung würde außerdem die Exzitonengröße erhöhen und kann daher nicht den vorliegenden Trend verursachen.

Da die Probenbeschaffenheit und Messmethode nicht verändert wurden, scheiden externe Faktoren als Grund für den Trend abnehmender Exzitonengrößen aus. Dieser muss in der Dotierung der Röhren liegen. Primär könnte schon ein Fehler in den Korrekturfaktoren zu verfälschten Größen führen. Da c_2 (PB und PA), c_3 (Zerfall) und c_4 (Anregung und Absorption) für jede Dotierungsstufe separat bestimmt wurden und somit für jede Messung spezifisch sind, kann ein Fehler zunächst bei dem pauschal bestimmten c_1 (PB und SE) gesucht werden. Sollte dieser nicht für alle Dotierungsstufen gleichmäßig passen, könnte sich hier ein Trend als Artefakt ergeben. Prinzipiell gilt die Annahme, dass die Beiträge von PA und PB äquivalent sind, nur, wenn lediglich ein einziger Zustand bevölkert werden kann. Bei dotierten Nanoröhren kann aber aus dem exzitonischen der trionische Zustand bevölkert werden. Dies hätte zur Folge, dass Photoabsorption und -bleichen nicht mehr gleich zum gemessenen $\Delta T/T$ beitragen würden, sondern der PA-Anteil geringer wäre. Dies würde damit den PB-Beitrag unterschätzen und zu geringe Werte für die Exzitonengröße liefern.

Ein Fehler des Korrekturfaktors kann allerdings als ursächlich für verminderte ξ ausgeschlossen werden: Die Populierung des X_1^+ erfolgt nicht instantan aus dem Exziton, sondern erst nach Diffusion zu einem Loch, wo sich X_1 und h^+ dann zum Trion vereinigen können. Da der zur Berechnung von ξ genutzte Wert des Maximums in der transienten Absorption bei sehr geringen Verzögerungszeiten aufgenommen und über c_3 noch auf einen schnellen zeitlichen Zerfall korrigiert wurde, ist der hieraus entstehende Fehler als marginal zu bewerten.

Der Korrekturfaktor c_5 könnte dadurch fehlerbehaftet sein, dass die H-Bande bei hohen Dotierungsgraden mit der X_1 -Bande überlagert. Dies würde in Gleichung 5.5 zu einer Überschätzung der $OD_{\text{Ex,dot}}$ und damit zu verringerten Werten für c_5 und ξ_k führen. Der Einfluss der H-Bande würde auch durch eine überschätzte OD der Exzitonengröße zu erhöhten Werten für n_{abs} und ebenso verringerten ξ_k führen. Dieser Effekt ist allerdings kaum zu quantifizieren.

Trägt man ξ_k nun gegen die Ladungsträgerdichte n_{LT} auf, so ist die Exzitonengröße im Rahmen der Fehlerbalken bis $n_{\text{LT}} = 0.10 \text{ nm}^{-1}$ zunächst gleichbleibend. Bei Ladungsträgerdichten um $n_{\text{LT}} = 0.20 \text{ nm}^{-1}$ ist ξ_k dagegen auf etwa 4 nm abgesunken. Dies ist in Abbildung 5.5 a) gezeigt, in Abbildung 5.5 b) dagegen die Abhängigkeit vom mittleren Abstand zwischen den Ladungsträgern n_{LT}^{-1} . Ein eindeutiger Trend ist hier nicht zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für verringerte Exzitonengrößen basiert auf dem in Abbildung 4.12 vorgestellten Modell. Dieses Modell beschreibt, dass die Exzitonengröße vom Abstand zwischen den Ladungsträgern abhängt - diese ist für weitere Abstände niedriger als für enge [108]. Dies könnte sich auch auf die Exzitonengröße auswirken und damit auf die Exzitonengröße. Höhere Werte für E_b führen dabei zu kleineren Exzitonengrößen, da Elektron und Loch enger aneinander gebunden sind. Die geringen Werte für die Exzitonengrößen in dotierten SWNT-Filmen weisen darauf hin, dass diese Veränderung der E_b vorliegt.

Dies widerspricht einer Veröffentlichung [214], laut der nach theoretischen Berechnungen für (10,0)-SWNTs (Durchmesser 0.78 nm) durch Dotierung die Exzitonengröße E_b abnimmt und gleichzeitig die Breite der WF und damit die Exzitonengröße zunimmt. Zwar sind SWNTs dieser Chiralität ebenso halbleitend und auch vom Durchmesser mit (6,5)-SWNTs vergleichbar, allerdings wurde dort von einer homogenen Dotierung ausgegangen. Das Modell, das hier verwendet wird,

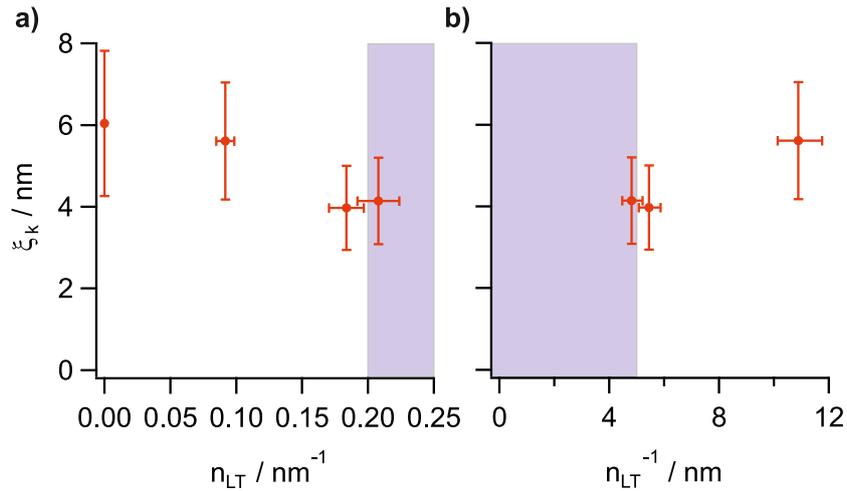


Abbildung 5.5.: Abhängigkeit der Exzitonengröße von a) Ladungsträgerdichte und b)-abstand. Da Gleichung 4.2 nur für Ladungsträgerdichten unter $0,2 \text{ nm}^{-1}$ gültig ist, wurde jeweils der Datenpunkt des höchsten Dotierungsgrades aus der linearen Anpassung ausgelassen. Der Bereich, in dem Formel 4.2 zur Berechnung der Ladungsträgerdichte ungültig ist, ist jeweils blau hinterlegt.

geht von einer inhomogenen Dotierung aus. Das macht es schwer, [214] mit den hier vorgestellten Ergebnissen zu vergleichen. Da die Exzitonengröße in dotierten SWNTs bisher nur unzureichend verstanden und erforscht ist, findet sich derzeit keine weitere Literatur experimenteller wie theoretischer Art, die außerdem für einen Vergleich zu Rate gezogen werden könnte.

Letztendlich spielen also zwei Faktoren eine Rolle bei verminderten Werten für ξ_k : Der Einfluss der H-Bande auf den Korrekturfaktor c_5 und n_{abs} , was zu verringerten berechneten Exzitonengrößen führt, ebenso wie die verkleinerten Abstände zwischen den Ladungsträgern mit steigender Dotierung, die in höheren Werten für die Exzitonengröße resultieren. Hierfür spricht auch, dass diese Effekte bei geringen Ladungsträgerdichten $< 0,10 \text{ nm}^{-1}$ noch keine Rolle spielen, da die ξ_k hier gleich bleibt.

5.3. Dotierungsgradabhängige Trionengröße in (6,5)-SWNTs

Die Trionengröße der mittels Gold(III)-chlorid dotierten SWNT-Filme wurde bei fünf verschiedenen Dotierungsstufen (denselben wie in Kapitel 4.3.2 zur Bestimmung der X_1^+ -Dynamik) analog zur X_1 -Größe bestimmt. OD und n_{LT} sind daher Tabelle 4.3 zu entnehmen. Für eine AuCl_3 -Konzentration von $1,5 \mu\text{g}/\text{mL}$ war das Trionensignal zu gering für eine quantitative Bestimmung der Trionengröße nach Gleichung 5.3 nutzen.

Die Nutzung der Formel 5.3 impliziert die Annahme, dass auch hier die Wellenfunktion des Elektron gaußförmig ist. Außerdem muss ein weiterer Korrekturfaktor c_6 für die OD des Films am Trion eingeführt werden: Da die Absorptionsbanden in einem SWNT-Film verglichen mit einer organischen Suspension breiter sind, kommt es zu einer Überlagerung des Trionsignals durch die exzitonische Bande. Da erstere wesentlich geringer als zweitere ist, konnte das im vorangegangenen Unterkapitel bei der Bestimmung der Exzitonengröße vernachlässigt werden.

Des Weiteren fließt in die Trionengröße ξ_T auch der Absorptionsquerschnitt pro Kohlenstoffatom

Tabelle 5.4.: Werte für $\sigma_{C,T}$.

Dotierungsstufe	1	2	3	4	5
[AuCl ₃] / µg/mL	2.5	3.5	4.5	6	8
$\sigma_{C,T}$ / 10^{-18} cm ²	1.7±0.40	2.3±0.54	2.5±0.59	2.3±0.54	2.0±0.47

ein. Da sich dieser für X_1^+ von jenem für X_1 unterscheidet, wird dieser anhand der Formel

$$\sigma_{C,T} = \frac{OD_{Tr}}{OD_{Ex,intr}} \cdot \sigma_C \quad (5.12)$$

mit der optischen Dichte der Trionenbande OD_{Tr} , der optischen Dichte der Exzitonenbande im intrinsischen Zustand $OD_{Ex,intr}$ sowie des in [202] berichteten Wertes für den Absorptionsquerschnitt pro Kohlenstoffatom σ_C von $1.7 \cdot 10^{-17}$ cm² für jede Dotierungsstufe berechnet. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.

Die weiteren zur Berechnung benötigten Faktoren wurden analog zu Kapitel 5.2 bestimmt, allerdings stehen für die Trionen nur die dotierten SWNT-Segmente zu Verfügung, sodass c_5 anders als im vorherigen Abschnitt berechnet werden muss, nämlich nach

$$c_5 = \frac{OD_{Ex,intr}}{OD_{Ex,intr} - OD_{Ex,dot}}. \quad (5.13)$$

Dies spiegelt den Fakt wider, dass mit zunehmender Dotierung auch der Anteil der SWNT, der mit Trionen besetzt werden kann, ebenso zunimmt. Für die Exzitonen verhält sich dies genau andersherum. Daraus resultieren nun die unterschiedlichen Berechnungen für c_5 .

Außerdem wird an dieser Stelle die Bestimmung des neu einzuführenden Korrekturfaktors c_6 erläutert: Da Absorptionsbanden in SWNT-Dünnschichten breiter als in SWNT-Suspensionen sind, kommt es zur Überlagerung von X_1 , X_1^+ - sowie Phononseitenbande. In diesem Fall werden bei der Anregung mit 1170 nm durch den Überlapp nicht nur Trionen, sondern auch Exzitonen generiert, sodass die Anzahl zur Erzeugung von Trionen absorbiert Photonen über-, ξ_T dagegen unterschätzt wird. Um dies zu korrigieren wird das Absorptionsspektrum von 780 bis 1300 nm mittels dreier Voigt-Kurven und linearem Untergrund angepasst und c_6 nach

$$c_6 = \frac{1 - 10^{-OD}}{1 - 10^{-OD_{korrr}}} \quad (5.14)$$

aus der OD und der Anpassung OD_{korrr} berechnet. In Abbildung 5.6 ist die Anpassung beispielhaft für die Messung bei [AuCl₃] = 2.5 µg/mL gezeigt.

Die aus den Messdaten erhaltenen Werte für die unkorrigierte und korrigierte Trionengröße $\xi_{T,u}$ und $\xi_{T,k}$ sowie die verwendeten Korrekturfaktoren sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Für die Abhängigkeit der Trionengröße von Ladungsträgerdichte und -abstand ergibt sich kein eindeutiger Trend. Mit steigender n_{LT} stagniert die Trionengröße im Rahmen der Fehlerbalken zunächst bei 1.86 ± 0.49 , 1.96 ± 0.48 und 1.67 ± 0.43 nm, um anschließend bis auf 0.92 ± 0.26 nm abzufallen. Die letzten beiden Dotierungsstufen liegen allerdings wieder außerhalb des Gültigkeitsbereich der For-

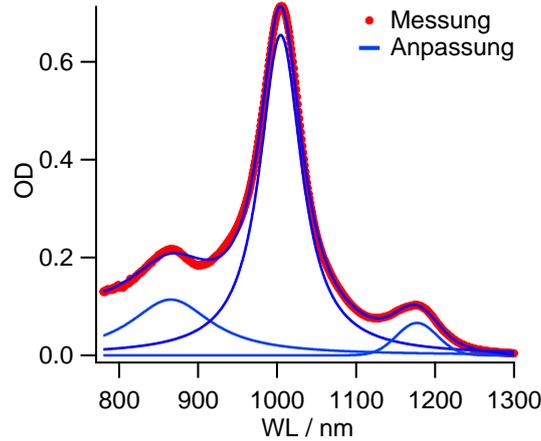


Abbildung 5.6.: Zur Bestimmung von c_6 werden die Absorptionsspektren jeweils über drei Voigt-Kurven mit linearem Untergrund angepasst. Die Übereinstimmung der Anpassungen mit den Messdaten ist besonders im Bereich um 1170 nm gut.

Tabelle 5.5.: Unkorrigierte und korrigierte Trionengröße mit Korrekturfaktoren.

Dotierungsstufe	1	2	3	4	5
$\xi_{T,u} / \text{nm}$	0.65 ± 0.17	1.17 ± 0.29	1.07 ± 0.28	0.81 ± 0.21	0.42 ± 0.12
c_1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
c_2	1.04	1.03	1.06	1.03	1.00
c_3	1.11	1.20	1.39	1.39	1.83
c_4	1.07	1.07	1.06	1.06	1.04
c_5	3.11	1.96	1.55	1.35	1.24
c_6	1.49	1.29	1.29	1.57	1.85
$\xi_{T,k} / \text{nm}$	1.86 ± 0.49	1.96 ± 0.48	1.67 ± 0.43	1.30 ± 0.33	0.92 ± 0.26

mel 4.2, was durch eine gestrichelte Linie in Abbildung 5.7 kenntlich gemacht wurde. Eine separate Betrachtung ist hier also sinnvoll.

Aus den Trionengrößen bei $n_{LT} < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ lässt sich ein Durchschnitt von $1.83 \pm 0.47 \text{ nm}$ bilden. Die Größe von Trionen ist somit kleiner als die von Exzitonen bei vergleichbaren Ladungsträgerdichten (vgl. Abbildung 5.5). Grund hierfür dürfte die größere Bindungsenergie sein, die für stärkere Kräfte zwischen dem e^- und den beiden h^+ eines Trions sorgt. Die Werte weichen allerdings von den theoretisch berechneten [100] ab: Rønnow *et al.* bestimmten den effektiven Bohr-Radius für eine relative Dielektrizität von $\epsilon = 3.5$ zu 4.45 nm .

Die bei geringer Dotierungsdichte hier bestimmten Trionengröße von $1.83 \pm 0.47 \text{ nm}$ steht bezüglich der Größenordnung allerdings in Übereinstimmung mit den von Eckstein *et al.* experimentell bestimmten [108]. Für die Lokalisierung von Trionen wird dort eine FWHM von 4 nm angegeben, was mit der hier verwendeten Definition der Exziton- und Trionengröße als $\sqrt{2}\sigma$ einen Literaturwert von 2.4 nm ergibt. Zur Berechnung der Defekt-FWHM wurde dort die statische relative Permittivität genutzt. Mit der frequenzabhängigen relativen Permittivität, die in der Regel geringer als die statische ist, würden sich entsprechend geringere Werte ergeben, die dann näher an der hier bestimmten Trionengröße lägen. Die hier vorgestellten Ergebnisse bestätigt also das dort vorgestellte

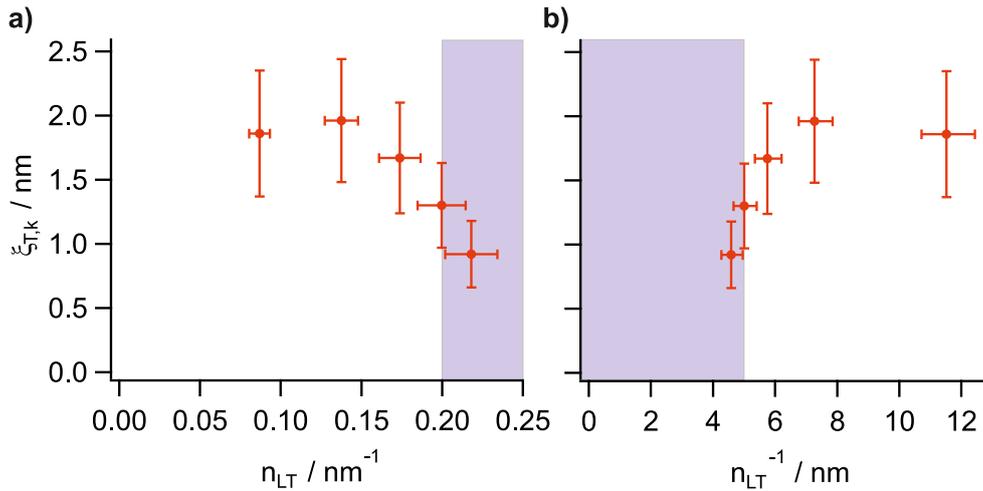


Abbildung 5.7.: Abhängigkeit der Trionengröße $\xi_{T,k}$ von a) der Ladungsträgerdichte und b) dem Ladungsträgerabstand. Der Bereich, in dem Formel 4.2 zur Berechnung der Ladungsträgerdichte ungültig ist, ist blau hinterlegt.

Modell, zeigen aber auch, wie empfindlich Nanomaterialien wie SWNTs auf veränderte Umgebung wie auch unterschiedliche Analysen reagieren.

Als Gründe für das Absinken der Trionengröße bei starker Dotierung gibt es, wie schon bei der Exzitonengröße, verschiedene Möglichkeiten: So könnte die relative Permittivität des Mediums wieder Einfluss auf $\xi_{T,k}$ nehmen. Dieses Phänomen wurde allerdings bereits im vorhergegangenen Unterkapitel als wenig relevant eingestuft, ebenso wie die Anregungsfluenz. Dass sich die Unterschiede nur auf die jeweils genutzten Werte für $\sigma_{C,T}$ zurückzuführen wäre ist ebenfalls auszuschließen: In der verwendeten Formel steht $\sigma_{C,T}$ im Nenner, sodass für Dotierungsstufe 3 (nach Tabelle 5.4 höchster Wert für $\sigma_{C,T}$) die geringste Trionengröße zu erwarten wäre. Das ist allerdings nicht der Fall, sodass andere Gründe zu Rate gezogen werden müssen.

Auch die verwendeten Korrekturfaktoren c_1 - c_4 können nicht der Grund für das beobachtete Verhalten sein, da sie für jede Probe gleich bestimmt wurden. In c_5 kann wie im vorhergegangenen Unterkapitel zur Bestimmung der Exzitonengröße ein Fehler liegen: Die Überlagerung von Exziton und H-Bande führt zu einer Überschätzung der undotierten SWNT-Segmente, sodass c_5 ebenso wie $\xi_{T,k}$ zu hohe Werte annehmen. Da dieser Effekt erst bei hoher Dotierung auftreten kann, $\xi_{T,k}$ in diesem Bereich n_{LT} der allerdings abnimmt, ist dieser Effekt als nebensächlich einzustufen.

Aus der Bestimmung des Korrekturfaktors c_6 über eine Anpassung der Absorptionsspektren mittels mehrerer Voigt-Kurven könnte allerdings ein Fehler resultieren: Während bei geringer Dotierung die Banden der Phononseitenbande sowie X_1 und X_1^+ zugeordnet werden können, kann bei den beiden höchsten Dotierungen auch die H-Bande schon eine Rolle spielen (siehe Abbildung 4.6 b)). Diese lässt sich aufgrund ihrer Breite durch eine Voigt-Kurve nicht angemessen anpassen und der Überlapp mit der Trionenbande wird nicht vollständig korrigiert. Der Korrekturfaktor wäre damit für die höher dotierten Proben zu gering und $\xi_{T,k}$ zu klein. Dies würde den Trend der abnehmenden Trionengröße erklären - dieser ist auch wesentlich stärker ausgeprägt als die dotierungsgradabhängige Abnahme der Exzitonengröße.

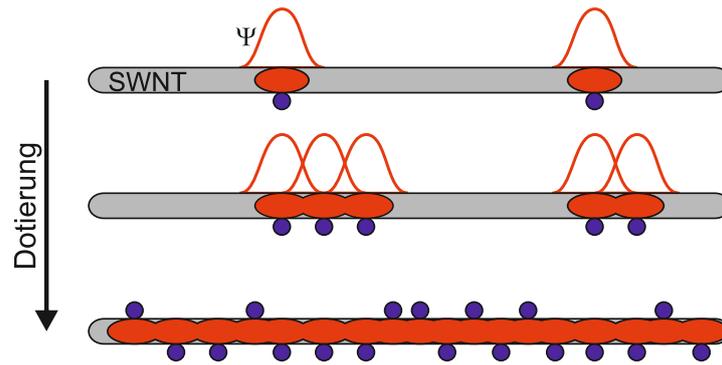


Abbildung 5.8.: Während bei niedriger Dotierung (oben) die WF Ψ der Ladungsträger lokalisiert ist, kann sie (Mitte) bei stärkerer Dotierung über Bereiche, in denen Ladungsträger unmittelbar nebeneinander vorliegen, delokalisiert sein. Bei starker Dotierung (unten) letztendlich ist Ψ über die ganze Röhrenlänge lokalisiert. Die Ladungsträger wechselwirken jeweils mit Gegenionen an der Nanoröhroberfläche. Gezeichnet nach [126].

Das auftreten der H-Bande bei starker Dotierung beruht auf der Tatsache, dass die Ladungsträger mit zunehmender Anzahl weniger lokalisiert vorliegen können, wie es in Abbildung 5.8 gezeigt ist [126]. Während bei einer niedriger Dotierung und damit geringer Ladungsträgerdichte die WF der Ladungsträger lokalisiert vorliegen und nicht miteinander wechselwirken, ändert sich dies, wenn mehr Löcher auf der SWNT vorliegen: Durch ihre gestiegene Dichte und stochastische Verteilung [108] (im Gegensatz zu einer homogenen Verteilung) können auf zwei oder mehr nebeneinanderliegenden Röhrensegmenten Ladungsträger miteinander interagieren. Dies delokalisiert die Wellenfunktion über einen kleinen Bereich, der mit Zunahme der Anzahl an Ladungsträgern auf der Röhre ebenso zunimmt.

Aus dem Verhalten der Trionengröße lassen sich damit mehrere Schlussfolgerungen ziehen: Das von Eckstein *et al.* postulierte Modell [108] zur Berechnung der Lokalisierung der Trionen wird durch die gute Übereinstimmung von $\xi_{T,k}$ bestätigt. Das außerdem aufgestellte Modell [126] der steigenden Delokalisierung wird ebenso untermauert, da bei sehr hohen Dotierungsgraden die Überlagerung des Trions mit der H-Bande die Trionengröße verfälscht, was auch nicht durch den Korrekturfaktor c_6 kompensiert werden kann. Unterhalb einer Ladungsträgerdichte von 0.17 nm^{-1} liegen die Ladungsträger vor allem lokalisiert, darüber delokalisiert vor. Wichtig ist, diese Erkenntnisse alle vor dem Hintergrund der stochastischen Verteilung der Ladungsträger auf der Kohlenstoffnanoröhre zu sehen.

5.4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Es wurde sowohl die Exziton- als auch die Trionengröße in (6,5)-SWNT-Dünnschichten gemessen. Dabei wurde die Abhängigkeit der Größen vom Dotierungsgrad, eingestellt durch unterschiedliche Gold(III)-chloridkonzentrationen, untersucht. Für die Größe des X_1 wurde dabei mit $6 \pm 2 \text{ nm}$ in der intrinsischen Probe ein um etwa den Faktor zwei geringerer Wert als in [92] erhalten. Diese Diskre-

panz ist auf unterschiedliche dielektrische Umgebungen, resultierend aus der Art der Filmherstellung, zurückzuführen. Die Exzitonengröße ξ_k wird dabei auf den Einfluss von Stimulierter Emission, Photoabsorption und des schnellen Signalerfall auf das Photobleichen korrigiert. Außerdem werden geringe Abweichungen von Anrege- und Absorptionsspektrum ebenso wie die mit der Dotierung abnehmende Anzahl undotierter Nanorohrsegmente -nur hier können Exzitonen generiert werden- kompensiert. Bis zu einer Dotierung von $n_{LT} < 0.10 \text{ nm}^{-1}$ bleibt ξ_k gleich und sinkt anschließend bis auf etwa 4 nm bei $n_{LT} > 0.20 \text{ nm}^{-1}$ ab. Dies beruht vor allem darauf, dass durch Überlagerung von Exzitonen- und H-Bande in der Absorption die Abnahme intrinsischer Nanorohrsegmente sich rechnerisch nicht vollständig kompensieren lässt.

Für die Berechnung der Trionengröße $\xi_{T,k}$ wurde analog zur Bestimmung von ξ_k verfahren. Hier musste allerdings ein weiterer Korrekturfaktor für die Überlagerung der Absorptionsbanden eingeführt werden. $\xi_{T,k}$ ist für $n_{LT} < 0.17 \text{ nm}^{-1}$ konstant und beträgt $1.83 \pm 0.47 \text{ nm}$. Dieser Wert ist größenordnungstechnisch in Übereinstimmung mit [108]. Anschließend erfolgt ein Abfall der Größe bis auf $0.92 \pm 0.26 \text{ nm}$. Dieses Absinken der Trionengröße ist auf Überlagerung der Absorptionsbande des Trions mit der H-Bande zurückzuführen. Diese Überlagerung kann nicht vollständig durch den entsprechenden Korrekturfaktor kompensiert werden.

Ausblick

Zukünftige Experimente könnten die Exzitonengröße in Medien verschiedener Permittivität untersuchen, um die Abschirmung des die SWNT umgebenden Polymers besser abschätzen zu können. Weiterhin wäre es sinnvoll, ξ_k und $\xi_{T,k}$ bei mehr Dotierungsstufen zu messen, um die Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte quantifizieren zu können. Dieselben Experimente wären auch an SWNTs in einer anderen Form als Dünnschichtfilmen wie beispielsweise in Suspension interessant. Auch der Unterschied zur elektrochemischen Dotierung könnte tiefere Einblicke in die grundlegenden photophysikalischer Vorgänge dotierter Kohlenstoffnanoröhren liefern. Theoretische Betrachtungen der Exzitonen- und Trionengröße in (6,5)-SWNTs sowie der Bindungsenergie könnten die Plausibilität der erhaltenen qualitativen und quantitativen Trends prüfen.

6. Potentialabhängige Untersuchung von Naphthalimid-substituierten Pyrenen

Die Naphthalimid-substituierten Pyrene Pyr1-Pyr3 stellen aussichtsreiche Vorläufer für die Generierung von molekularen Radikalen dar. Durch die geringe Kopplung zwischen den Naphthalimid-substituenten und dem Pyrenkern könnte es möglich sein, durch das Anlegen einer Spannung die Moleküle zu reduzieren und eine negative Ladung als Radikal auf den NI-Substituenten zu lokalisieren. Seifert hatte für Pyr1 bereits mittels DFT berechnet, dass das HOMO vor allem auf dem Pyren, das LUMO auf dem NI lokalisiert ist. Zwei NI-Substituenten würden dann zu einem Biradikal, Vierfachsubstitution zu einem Tetraradikal führen. Pyr1, Pyr2 und Pyr3 wurden in verschiedenen (spektro-)elektrochemischen Messungen auf ihre Eigenschaften untersucht, um diese These zu testen.

6.1. Square-Wave- und Cyclovoltammetrie

CV- und SWV-Messungen bildeten die Grundlage für die potentialabhängige Untersuchung von Pyr1-Pyr3, um zunächst den Spannungsbereich zu bestimmen, in dem diese in reduzierter Form vorliegen und bei welchem angelegten Potential die Reduktion auftritt. Weiterhin sollte untersucht werden, ob es zu mehrfacher Reduktion von Pyr2 und Pyr3 kommt. Ohne Mehrfachreduktion kann es nicht zur Bildung eines Biradikals kommen. In Abbildung 6.1 sind Square-Wave- und Cyclovoltammogramme der NI-substituierten Pyrene gezeigt. Hierbei wird, übereinstimmend mit den Ergebnissen von Seifert [144], deutlich, dass sich die drei verschiedenen Moleküle in ihren elektrochemischen Eigenschaften nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Unabhängig von der Anzahl an NI-Substituenten weist jedes Pyrenderivat nur ein einziges Reduktionspotential E_{red} bei etwa -1.7 V

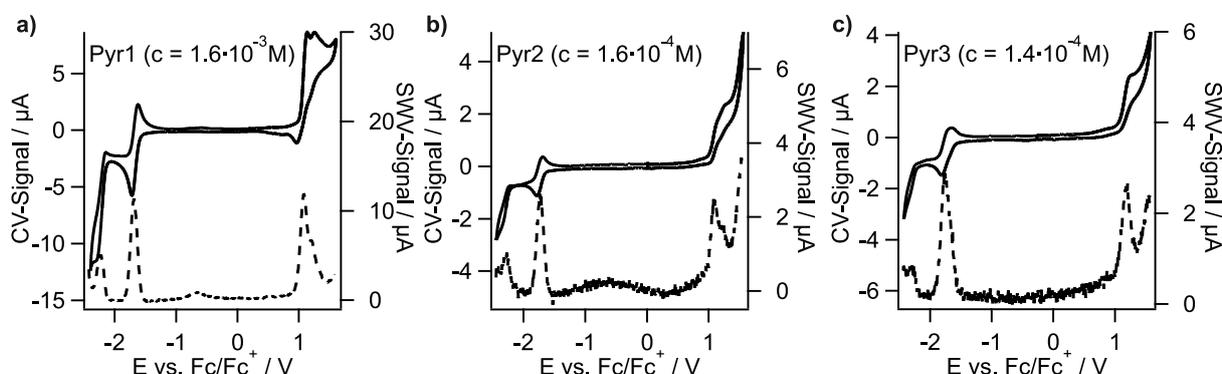


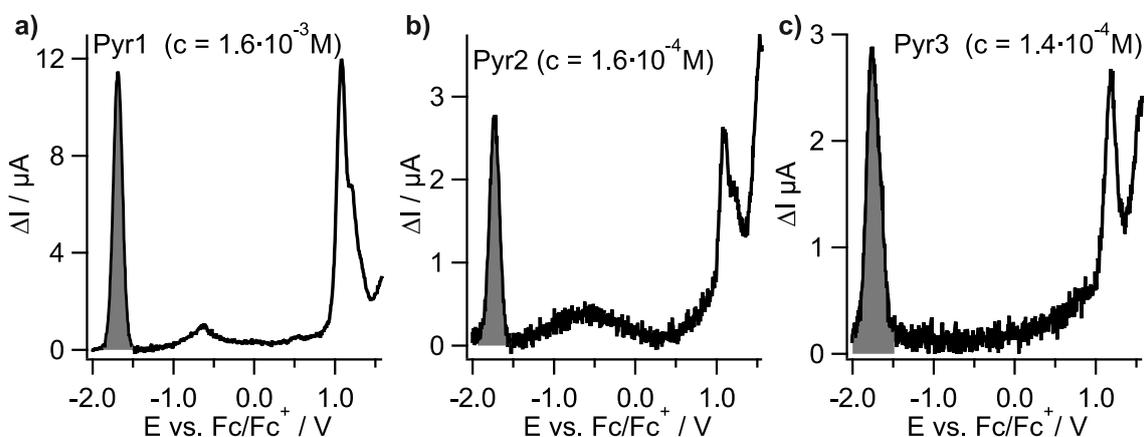
Abbildung 6.1.: Square-Wave- (gestrichelt) und Cyclovoltammogramme (durchgezogen) von a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3 in DCM. Leitsalz: 0.1M TBAHFP.

Tabelle 6.1.: Elektrochemische Eigenschaften von Pyr1-Pyr3 sowie Verhältnis der Integrale der SWV-Peaks

	Pyr1	Pyr2	Pyr3
$E_{\text{red}} / \text{V}$	-1.69	-1.72	-1.76
E_{ox} / V	1.08	1.08	1.18
Verhältnis der übertragenen Ladung	1	2.3	3.9
Anzahl Substituenten	1	2	4

auf. Das Vorhandensein nur eines einzigen Reduktionspotentials bedeutet für Pyr2 und Pyr3, dass entweder alle Substituenten gleichzeitig reduziert werden oder, dass nur einer der Naphthalimid-Substituenten reduziert wird, während die anderen ihre Neutralform beibehalten. Da bei der SWV die angelegte Spannung nicht linear variiert wird, lässt sich durch den besonderen Spannungsverlauf die Diffusion während der Messung minimieren, was in einem peakförmigen Signal resultiert. Aus dem in Abbildung 6.2 gezeigten Integral des Reduktionspeaks lassen sich Rückschlüsse auf die Menge an übertragener Ladung ziehen und – bei ansonsten gleichen Messparametern und Berücksichtigung der Konzentration – Pyr1 bis Pyr3 miteinander vergleichen. In Tabelle 6.1 sind alle Ergebnisse aus den elektrochemischen Messungen zusammengefasst. Bei der Untersuchung der übertragenen Ladung ergibt sich, dass diese im Verhältnis 1 : 2.3 : 3.9 steht, was nahezu identisch ist mit dem Verhältnis der Anzahl an NI-Substituenten 1 : 2 : 4. Damit lässt sich ausschließen, dass bei Pyr2 und Pyr3 jeweils nur eine NI-Einheit reduziert wird. Stattdessen bedeutet dieses Ergebnis, dass alle Substituenten gleichzeitig reduziert werden.

Erklären lässt sich das mit der Geometrie der Moleküle: Pyrenkern und Naphthalimid sind über eine drehbare C-C-Einfachbindung verbunden und sind um einen Winkel von etwa 90° verdreht. Ein Überlapp der Orbitale von Pyren und Substituenten ist damit quasi nicht gegeben und auch die Wechselwirkungen zwischen den Substituenten sind minimal. Deshalb unterscheiden sich Pyr1-Pyr3 so wenig in ihren elektronischen Eigenschaften: Das Reduktionspotential der einzelnen Substituenten ist voneinander unabhängig. Die Reduktion aller findet also beim identischen Potential statt.

**Abbildung 6.2.:** SWVs mit Peakfläche, welche zum Vergleich der übertragenen Ladungen genutzt wurde. a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3.

6.2. Absorptionsmessungen

Nachdem mittels CV und SWV die elektronischen Eigenschaften der Pyrene untersucht worden waren, wurden bei verschiedenen angelegten Spannungen Absorptionsspektren gemessen. Dabei galt es zum einen herauszufinden, inwiefern sich die ermittelten Reduktionspotentiale auf die Messungen in einer Spektroelektrochemieküvette (SEC-Küvette) übertragen lassen, zum anderen ist die Langzeitstabilität der Moleküle von Interesse. Auch wenn die Cyclovoltammogramme auf eine Reversibilität von Reduktion und Oxidation hinwiesen, ist es dennoch nötig, dies auch in den Absorptionsspektren zu verifizieren. Dazu wurde eine Serie von Absorptionsspektren bei verschiedenen Spannungen aufgenommen. Dieser Spannungsverlauf ist in Abbildung 6.3 schematisch dargestellt. Die Absorptionsspektren wurden jeweils nach einer Wartezeit von 90 s nach Anlegen der Spannung aufgenommen, da sich in Vorexperimenten gezeigt hatte, dass diese Zeit bei der Elektrodengeometrie der SEC-Küvette zur vollständigen elektrochemischen Umsetzung benötigt wird.

Durch das abwechselnde Anlegen eines reduktiven und eines oxidativen Potentials ließ sich feststellen, bei welchen Potentialen die Umsetzung der Pyrene erfolgte und bis zu welchem Potential die reduzierten Spezies stabil sind. Dabei zeigte sich für Pyr1-Pyr3 jeweils, dass bei einer Spannung von -1.7 V die Reduktion vollständig und reversibel abläuft, bei stärker reduktiven Potentialen nimmt die Reversibilität ab. Nach dem Anlegen einer Spannung von -2.1 V ist der Peak bei 400 nm, welche laut Seifert [144] dem Charge-Transfer vom Pyren auf das NI entspricht, nicht mehr in seiner ursprünglichen Form vorhanden, was eine teilweise irreversible Umsetzung der Moleküle bei dieser Spannung bedeutet. Die Oxidation erwies sich als nicht reversibel, da sie für die Bildung von Multiradikalen außerdem uninteressant ist, wurden in den weiteren Experimenten nur die reduzierten Moleküle untersucht. In Abbildung 6.4 sind die Absorptionsspektren der Stabilitätsmessungen von Pyr1 stellvertretend zu sehen.

Betrachtet man nun die Absorptionsspektren der reduzierten Moleküle (Abbildung 6.5), so zeigen sich starke Ähnlichkeiten. Bei allen drei Spezies nimmt der Peak bei etwa 350 nm, welcher dem S_0 - S_2 -Übergang des Pyrens inklusive Schwingungsmoden zuzuordnen ist [144], auf knapp die Hälfte ab, dafür erscheint ein neuer Peak bei jeweils etwa 430 nm, eine neue Schulter jeweils bei 500 nm. Der isobestische Punkt liegt bei knapp 400 nm. In Tabelle 6.2 sind die Werte für die Peaks, deren Verhältnisse zueinander sowie den isobestischen Punkt zusammenfassend dargestellt. Die frappierende Ähnlichkeit der Spektren der drei Moleküle in ihrer reduzierten Form zeigt, wie bereits die elektrochemischen Messungen, die großen strukturellen Gemeinsamkeiten der Pyrene. Auch in der

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der Absorptionsmessungen.

	Pyr1	Pyr2	Pyr3
Bande S_0 - S_2	349 nm	352 nm	357 nm
$OD_{S_0-S_2,neutr}/OD_{S_0-S_2,red}$	0.52	0.678	0.61
Lage isobest. Punkt	398 nm	406 nm	406 nm
Lage neue Bande	430 nm	431 nm	433 nm
$OD_{Peak\ neu}/OD_{S_0-S_2,red}$	0.93	0.738	0.90
Lage d. Schulter	500 nm	500 nm	500 nm

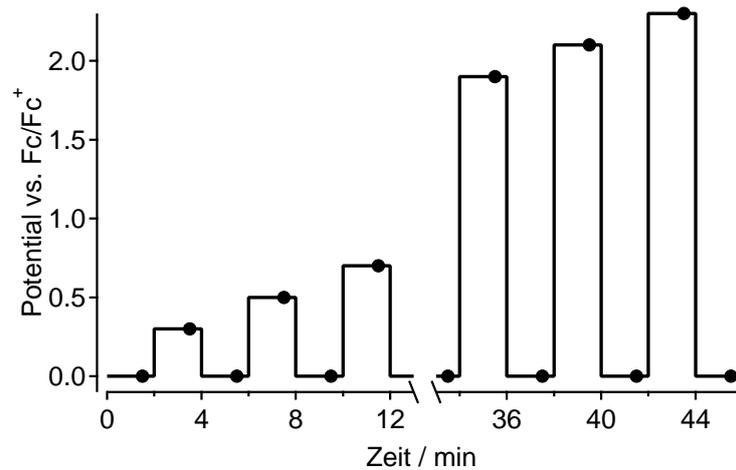


Abbildung 6.3.: Verlauf der angelegten Spannung. An den schwarzen Punkten wurde jeweils ein Absorptionsspektrum gemessen.

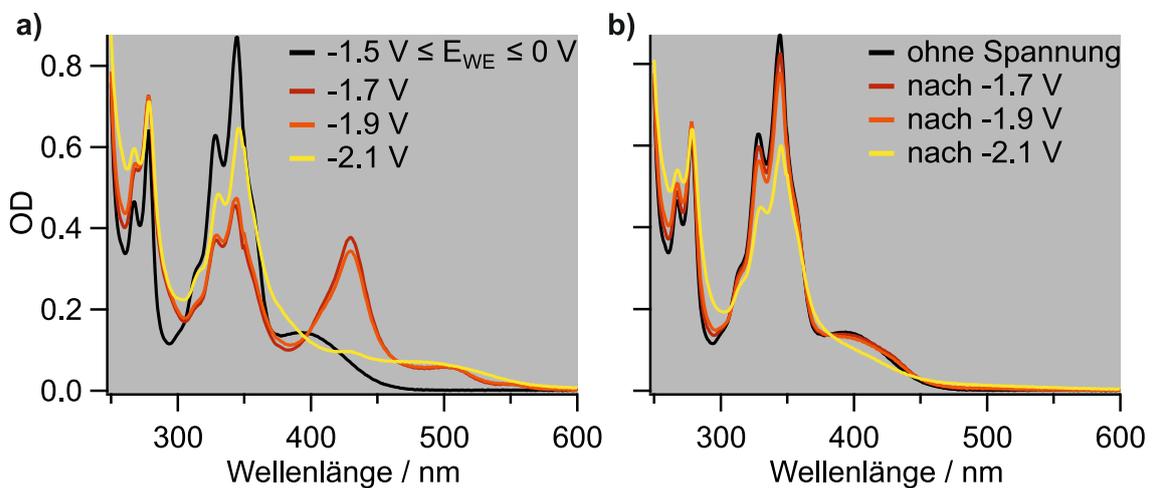


Abbildung 6.4.: Stabilitätsmessung von Pyr1: Absorptionsspektren bei Anlegen der reduktiven Spannung (links) sowie nach Rückoxidation (rechts).

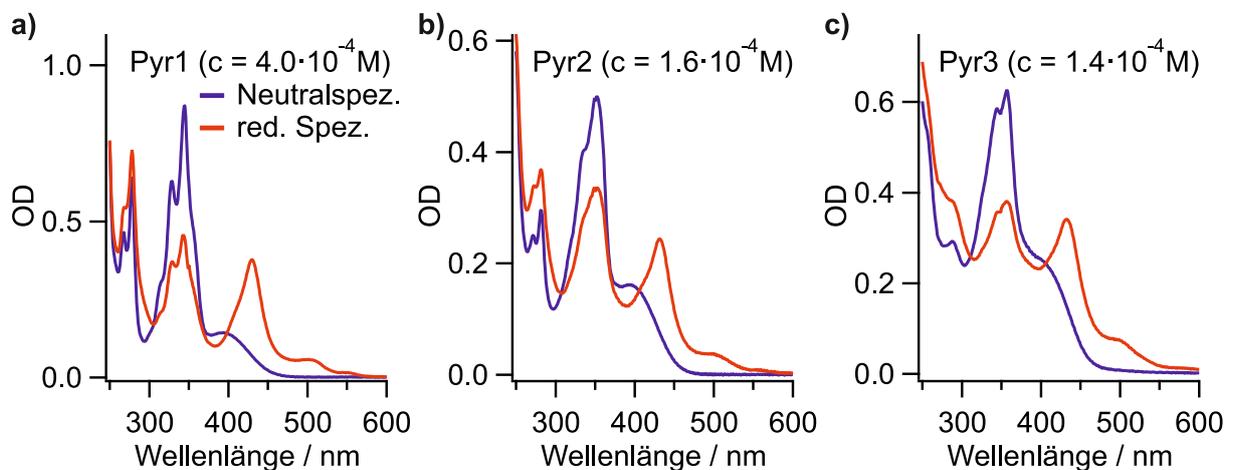


Abbildung 6.5.: Absorptionsspektren der Neutral- und reduzierten Spezies von a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3.

Absorption wirkt sich also die Anzahl der NI-Substituenten nur marginal auf die Eigenschaften aus. Zu sehen ist, dass die Struktur der Schwingungsmoden bei der Reduktion teilweise noch erhalten bleibt, was den Schluss zulässt, dass der Pyrenkern vom Einbringen einer weiteren Ladung ins Molekül unbeeinflusst bleibt. Der in den reduzierten Pyrenen neu auftretende Peak bei etwa 430 nm dürfte aus der CT-Bande bei 400 nm hervorgehen, da ein weiteres Elektron im NI-System, was ja schließlich aus der Reduktion folgt, einen Elektronenübertrag von Pyren auf NI direkt beeinflusst. Weiterhin könnte eine Änderung der elektronischen Struktur durch die Reduktion den Winkel der C-C-Bindung zwischen Pyren und NI beeinflussen, was dann in den zu sehenden Änderungen in den Absorptionsspektren resultiert. Auch wenn die Absorptionsspektren *in summa* die strukturellen Ähnlichkeiten von Pyr1-Pyr3 und den durch minimale Kopplung nur schwach vorhandenen Einfluss der Anzahl der Substituenten auf die Eigenschaften beweisen - wie bereits die EC-Messungen - ist die quantitative Bestimmung der einzelnen Effekte quasi unmöglich.

6.3. Photolumineszenzmessungen

Bei ihren Untersuchungen des ungeladenen Pyr1 hatte Seifert [144] bereits einen starken Einfluss der Umgebung auf die PL festgestellt: Auch wenn kein Solvatochromatismus in der Absorption sichtbar wird, ist die Photolumineszenz stark lösemittelabhängig. So ist diese in polaren Lösemitteln wie DCM stark bathochrom verschoben im Vergleich zu unpolaren Lösemitteln wie Toluol. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Emission des Photons aus einem CT-Zustand erfolgt. Ein solcher ist in polaren Lösemitteln entsprechend stabilisiert, was die Rotverschiebung bewirkt. Auf einen Zustand des Ladungsübertrags weist ebenfalls die Breite der Spektren hin. Da die Reduktion, wie in der Absorption gezeigt, einen Einfluss auf den CT hat, ist die Photolumineszenz also auch von Interesse.

Bei den potentialabhängigen PL-Messungen wurde, wie bereits bei der Absorption, nach Anlegen der Spannung 90 s bis zur Aufnahme der Spektren gewartet. Als Anregungswellenlänge wurden 400 nm gewählt, da zum einen die neutralen und reduzierten Spezies der Pyrene einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen, zum anderen steht diese Wellenlänge im Aufbau für zukünftige TCSPC-Messungen durch SHG des Ti:Sa-Lasers (800 nm) unkompliziert zur Verfügung. Dies ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse der unterschiedlichen Pyrene und sowie der neutralen und reduzierten Spezies.

Wie in Abbildung 6.6 zu sehen, bestätigten sich allerdings die Erwartungen nicht, die reduzierten Spezies würden ein stark unterschiedliches PL-Spektrum im Vergleich zur Neutralspezies aufweisen. Stattdessen sind nur minimale Unterschiede zu sehen, Pyr1-Pyr3 weisen bei Reduktion nur eine leichte Rotverschiebung von nur etwa 10 nm auf. Diese ließe sich auch auf eine Superposition von zwei Banden zurückführen, was sich aber nicht auflösen lässt. Die Emissionsspektren sind jeweils auch immer noch sehr breit. Für eine genaue Charakterisierung und endgültige Aussage, ob sich aus Pyr2 und Pyr3 Multiradikale bilden lassen, sind diese Ergebnisse nicht ausreichend.

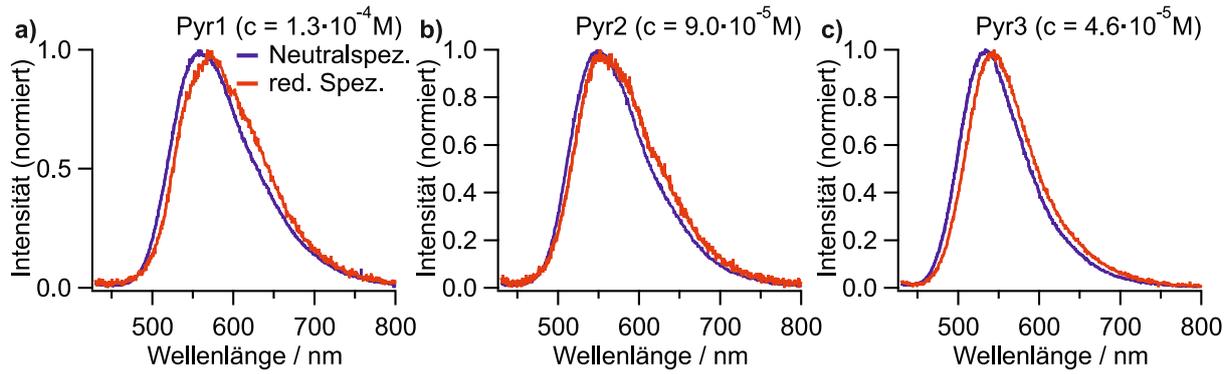


Abbildung 6.6.: Photolumineszenzspektren der Neutral- und reduzierten Spezies von a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3. Spannung = -1.7 V. λ_{exc} = 400 nm.

6.4. Zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen

Besitzen mehrere in der Probe vorhandene Spezies die identische Emissionswellenlänge, so lassen sich, wie oben beschreiben, nur schwer Details aus statischer PL herauslesen. Mittels zeitaufgelöster PL durch das Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen (engl. *time-correlated single photon counting*, TCSPC) könnten jedoch möglicherweise Unterschiede zwischen den Spezies im Gemisch ermittelt werden. Um zu untersuchen, wie sich die reduzierten Spezies von den neutralen Pyrenen unterscheidet und festzustellen, ob es sich tatsächlich jeweils um Mono-, Bi- und Tetradikale handelt, wurde die Lebensdauer der Fluoreszenz τ bei Anlegen eines Potentials untersucht.

Da τ auch von der Emissionswellenlänge λ_{em} abhängig sein könnte, wurden durch die Kombination verschiener Lang- und Kurzpässe die Bereiche 500-550 nm und 550-600 nm jeweils separat untersucht. In Abbildung 6.7 ist für Pyr1 beispielhaft aufgezeigt, in welchem Bereich des PL-Spektrums diese Bereiche liegen. Ein triexponentieller Fit der Zerfallskurven bringt insgesamt sechs verschiedene Parameter hervor, in denen sich neutrale und reduzierte Spezies unterscheiden könnten (Lebensdauern τ_{kurz} , τ_{mittel} und τ_{lang} und Amplituden der Komponenten A_{kurz} , A_{mittel} und A_{lang}). Aus Lebensdauern und Amplituden lassen sich die normierten Beiträge f berechnen, deren Summe 1 ergibt. τ_{kurz} , τ_{mittel} und τ_{lang} sowie f_{kurz} , f_{mittel} und f_{lang} sind in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.9 für

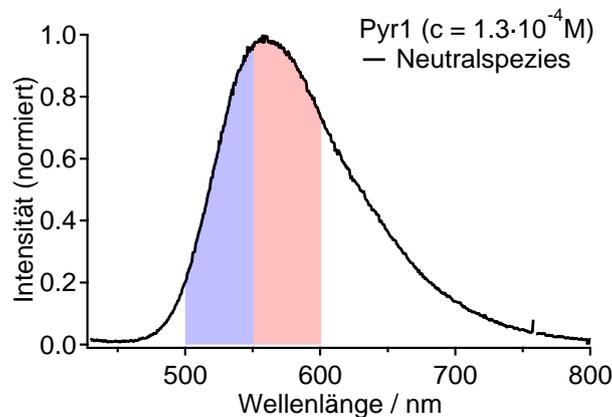


Abbildung 6.7.: PL-Spektrum von Pyr1 mit detektierten Wellenlängenbereichen

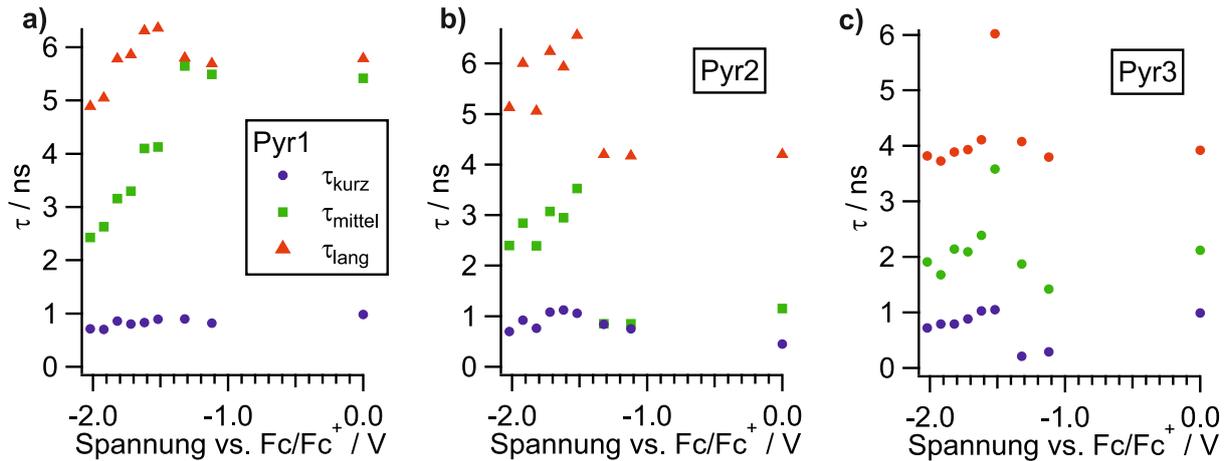


Abbildung 6.8.: Potentialabhängigkeit der Lebensdauern τ_{kurz} , τ_{mittel} und τ_{lang} von a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3.

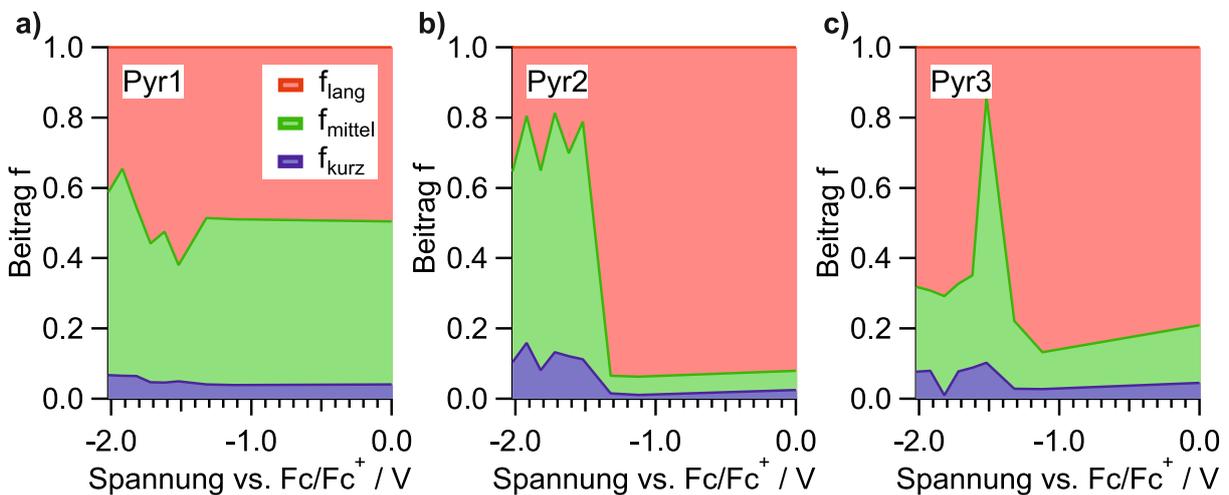


Abbildung 6.9.: Potentialabhängigkeit der normierten Beiträge f_{kurz} , f_{mittel} und f_{lang} von a) Pyr1, b) Pyr2 und c) Pyr3.

Pyr1-Pyr3 vergleichend dargestellt. Es ist aber nicht unbedingt sinnvoll, Unterschiede zwischen den Spezies an diesen Parametern festzumachen, da beim Fit einer Zerfallskurve die Fitparameter sehr stark korrelieren, also voneinander abhängig sind. Eine gleiche, beziehungsweise sich nur marginal unterscheidende, Fitkurve ließe sich bei Variation von τ erzielen, indem ebenfalls die Amplitude A verändert würde. Somit lässt sich aus den in Abbildung 6.8 a) bei Pyr1 ersichtlichen Trends, nämlich über den Spannungsbereich nahezu konstantes τ_{kurz} , sowie bei Reduktion sinkendes τ_{mittel} und τ_{lang} nicht zwangsläufig eine kürzere der jeweiligen Komponenten ableiten.

Die Lebensdauern lassen sich immer nur in Kombination mit der Amplitude beziehungsweise dem normierten Beitrag interpretieren. Bei längerem τ_{lang} , dafür aber geringerem f_{lang} sähe eine Zerfallskurve immer noch nahezu gleich aus. Eine Möglichkeit wäre, die Zerfallskurven eines Pyrens bei verschiedenen Spannungen mit festgelegten τ_{kurz} , τ_{mittel} und τ_{lang} anzupassen und sich die Veränderung von f anzusehen. Leider konnten für Pyr1-3 jeweils keine Werte für τ_{kurz} , τ_{mittel} und τ_{lang} gefunden werden, die bei allen Spannungen passende Anpassungskurven hervorbrachten. Somit blieb

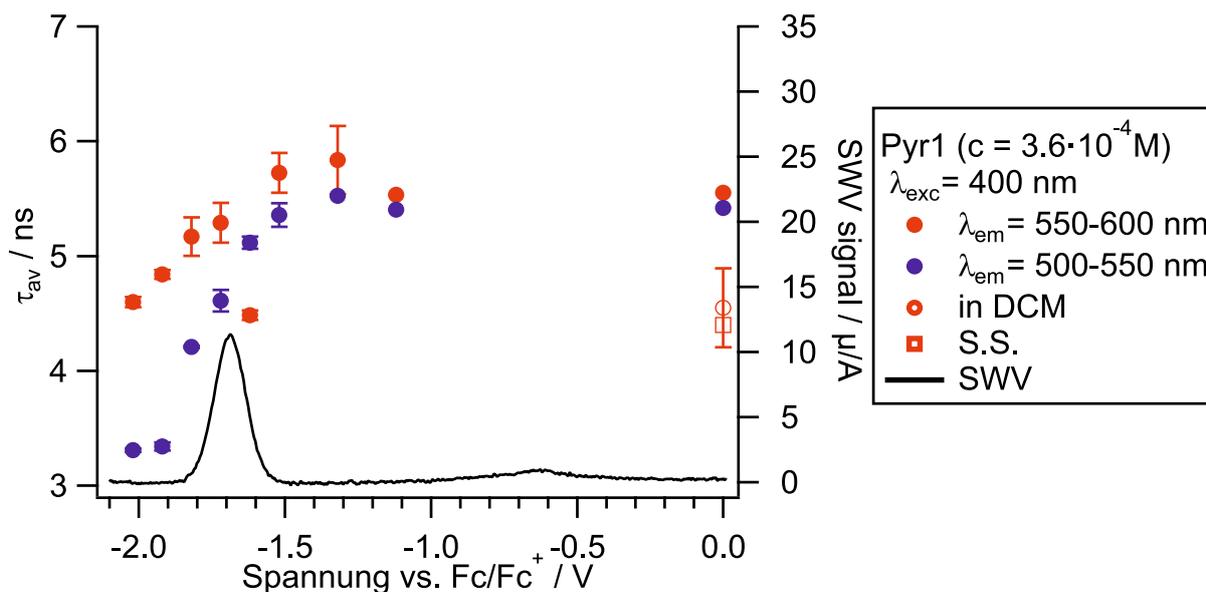


Abbildung 6.10.: Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr1

als Möglichkeit nur noch, die durchschnittliche Lebensdauer τ_{av} potentialabhängig zu bestimmen und zu vergleichen. Diese ist in Abbildung 6.10 für Pyr1 dargestellt.

Die Fehlerbalken von τ_{av} wurden durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung unter Einbezug der Korrelation der Fitparameter berechnet. Für 0.0 bis -1.3 V sind diese sehr groß, was allerdings auf die oben erläuterten Zusammenhänge zurückzuführen ist, nicht auf niedere Qualität der Ergebnisse: Für die TCSPC-Kurven der PL der Pyrene ist nur nach Reduktion ein triexponentieller Fit notwendig, für die Neutralspezies würde ein biexponentieller ausreichen. Der Konsistenz wegen wurden aber auch diese triexponentiell angepasst. Das führt dazu, dass die Werte jeweils zweier Fitparameter τ und A nahezu identisch und austauschbar sind, was in sehr großen Standardabweichungen für diese Werte resultiert, ohne Rückschlüsse auf einen schlechten oder unpassenden Fit zuzulassen. Teilweise lassen sich diese Fehler, die eben auf der Korrelation der Fitparameter beruhen, zwar rechnerisch unter Zuhilfenahme der Korrelationsmatrix der Fitvariablen minimieren, die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung führt für große Korrelationen und Abweichungen σ aber nicht mehr zu korrekten oder gar keinen Ergebnissen. Deshalb sind diese großen Fehlerbalken nicht korrekt oder aussagekräftig und nicht eingezeichnet. Mit der Reduktion der Moleküle aber werden die Fehler der Fitparameter schlagartig gering, was in den kleinen Fehlerbalken resultiert.

Betrachtet man nun die Werte für τ_{av} , so ist zunächst einmal ersichtlich, dass sich bereits alleine durch das Leitsalz TBAHFP ($c=0.1$ M) in der Lösung die Lebensdauer von Pyr1 im neutralen Zustand um 1.00 ns erhöht, verglichen mit reinem DCM als Lösemittel. Das ist ein weiteres Beispiel dafür, wie sehr die PL-Eigenschaften von der Polarität der Umgebung abhängig sind. Ionen stabilisieren den CT-Zustand, was in einer längeren Lebensdauer resultiert. Folgendes stark vereinfachtes Rechenbeispiel zeigt für Pyr1 auf, dass es bei dieser Leitsalzkonzentration unmöglich ist, dass das Molekül nicht mit den Ionen des TBAHFP wechselwirkt: Das Volumen, welches ein einzelnes Ion

Tabelle 6.3.: Vergleich der Fluoreszenzlebensdauern der Pyrene in DCM und Leitsalzlösung.

	Pyr1	Pyr2	Pyr3
τ_{av} in DCM / ns	4.55	3.96	3.36
τ_{av} in Leitsalzlösung / ns	5.55	4.09	3.60
τ_{av} in Seifert [144] / ns	4.40	3.48	3.38

bei einer Leitsalzkonzentration von 0.1 M besetzt, lässt sich über folgende Gleichung berechnen:

$$V = \frac{1}{2 \cdot c \cdot N_A} \quad (6.1)$$

N_A ist dabei die Avogadro-Konstante und beträgt $6.022 \cdot 10^{23}$ 1/mol. V beträgt 8.30 nm^3 , was einem Würfel der Kantenlänge 2.9 nm entspricht. Die Länge des Pyr1 beträgt grob 1.5 nm. Die Bjerrum-Länge λ_B , welche angibt, ab welchem Abstand die elektrostatische Energie von Ionen die thermische Energie übersteigt, beträgt mit einer relativen statischen Dielektrizität von 8.5 in DCM [215] 6.30 nm. λ_B ist damit größer als die Kantenlänge eines von einem Ion besetzten Würfels, daher wirken die Wechselwirkungskräfte der Ionen überall und beeinflussen damit die CT-Eigenschaften der untersuchten Pyrene stark. Die Berechnung von λ_B mittels statischer anstelle frequenzabhängiger relativer Dielektrizität ϵ_f ist legitim, da die Frequenzabhängigkeit bei der Wechselwirkung von Ionen nur eine untergeordnete Rolle spielt (vergleiche Kapitel 5.2).

In Tabelle 6.3 sind die Veränderungen der Fluoreszenzlebensdauern der Pyrene Pyr1-Pyr3 zusammengefasst. Mit einer Verlängerung von τ_{av} um 1.00 ns ist der Einfluss des Leitsalzes bei Pyr1 am größten. Das dürfte wohl daran liegen, dass es als kleinstes Molekül nicht die symmetrische Anordnung der Substituenten aufweist wie Pyr2 und Pyr3. Dadurch ist der sich beim CT bildende Dipol immer gleich gerichtet, während bei den anderen beiden Molekülen ja geometrisch mehrere Möglichkeiten zur Dipolbildung bestehen. Nimmt man das effektive Dipolmoment als Mittelung der durch CT zwischen Pyrenkern und NI-Substituent möglichen Dipolmomente eines Moleküls an, so nimmt dieses mit der Anzahl an Substituenten ab. Ein schwächeres effektives Dipolmoment führt zu schwächeren Wechselwirkungen mit den Ionen, was dann zu dem in Tabelle 6.3 gezeigten Effekt führt.

Vergleicht man die Messungen der Pyrene in DCM ohne TBAHFP mit denen von Seifert [144], so sind die Unterschiede auf die Art der Messung zurückzuführen. Hier wurde das Emissionslicht in einem Bereich von 50 nm detektiert, bei Seifert in einem wesentlich engeren Bereich [144]. Die Fluoreszenzlebensdauer ist allerdings wellenlängenabhängig, wie auch in Abbildung 6.10 zu sehen. Fluoreszenz aus energetisch niedrigeren Zuständen, also mit längerer Wellenlänge, weist eine höhere durchschnittliche Lebensdauer auf. Ein breiterer Bereich detektierter Wellenlängen führt zu TCSPC-Kurven, die sich dann nicht mehr wie bei Seifert monoexponentiell fitten lassen. Im Rahmen dieser Unterschiede bei der Messung und Datenauswertung zeigt sich bei einer Abweichung von 3.4 % (Pyr1), 3.2 % (Pyr2) und 0.5 % (Pyr3) also eine gute Übereinstimmung mit den TCSPC-Ergebnissen von Seifert [144].

Um nun Informationen über die PL-Eigenschaften der reduzierten Spezies von Pyr1 zu erhalten, wird die Potentialabhängigkeit von τ_{av} betrachtet. Dabei zeigt sich für die beiden untersuchten Wel-

lenlängenbereiche ein ähnliches Verhalten: Bei $\lambda_{\text{em}} = 500 - 550 \text{ nm}$ zeigt sich im Bereich von 0 bis -1.5 V keine Änderung für τ_{av} , bei darunterliegender Spannung fällt τ_{av} bis auf 3.31 ns bei -2.0 V ab, was einer Differenz von 2.11 ns beziehungsweise einer Abnahme um 39 % im Vergleich zur Neutralspezies entspricht. Für $\lambda_{\text{em}} = 550 - 600 \text{ nm}$ ist ein ähnliches Verhalten sichtbar, τ_{av} fällt hierbei auf 4.60 ns bei -2.0 V ab, was einer Abnahme um 0.95 ns beziehungsweise 17 % entspricht. Der Datenpunkt bei -1.6 V ist hierbei ein fehlerbehafteter Ausreißer, der auf einen Fehler bei der Messung zurückzuführen ist und zur weiteren Interpretation nicht verwertet werden kann. Gut ersichtlich ist die Übereinstimmung des Spannungsbereichs, in dem τ_{av} sich verändert, mit dem Spannungsbereich, in dem laut SWV die Reduktion stattfindet. Die Veränderungen sind also eindeutig auf die Reduktion und damit einhergehende Bildung eines Radikals zurückzuführen.

Vergleicht man nun die Lebensdauern in den zwei Wellenlängenbereichen, so liegt für eine längere Emissionswellenlänge überall eine höhere Lebensdauer vor. Der Unterschied steigt mit stärkerer reduktiver Spannung von 0.13 ns bei 0 V auf 1.29 ns bei 2.0 V stetig an. Die Wellenlängenabhängigkeit von τ_{av} scheint zunächst widersprüchlich, da gilt:

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

mit k_{rad} als strahlender und k_{nrad} als nichtstrahlender Übergangsraten. Das Energielückengesetz (engl. *energy gap law*) besagt dabei, dass die Wahrscheinlichkeit für einen nichtstrahlenden Übergang mit abnehmender Energiedifferenz zunimmt [216]. Da höhere Wellenlängen λ_{em} einer niedrigeren Energielücke und damit höheren k_{nrad} entsprechen, wäre hierfür prinzipiell eine kürzere Fluoreszenzlebensdauer zu erwarten. Strahlende und nichtstrahlende Übergänge sind aber auch durch das Franck-Condon-Prinzip beeinflusst, welches besagt, dass die Übergangswahrscheinlichkeit für zwei Zustände mit großem Überlapp der Vibrations-Wellenfunktion höher ist als bei niedrigem Überlapp [133]. Die längere Fluoreszenzlebensdauer weist also darauf hin, dass der prinzipiell τ -verkürzende Effekt des Energielückengesetzes bei Zuständen, welche eine niedrige Energiedifferenz aufweisen, durch einen geringeren Überlapp der Wellenfunktionen aufgehoben wird. Dies ist durchaus schlüssig, da die PL aus einem TICT erfolgt und die Wellenlänge vom Winkel zwischen Pyren und Naphthalimid abhängt. Diese topologischen Differenzen haben dann auch einen unterschiedlichen Überlapp der WF zur Folge. Der im Vergleich zur Neutralspezies größere Unterschied von τ_{av} der verschiedenen detektierten Wellenlängenbereiche resultiert beim reduzierten Pyr1 aus den mit der Reduktion und Radikalbildung einhergehenden Änderungen der elektronischen Struktur sowie der unterschiedlichen Wechselwirkung mit Leitsalzen.

Betrachtet man die potentialabhängigen Lebensdauern für Pyr2, so wurden die Vergleichbarkeit mit Seiferts Ergebnissen und der Einfluss des Leitsalzes bereits oben erläutert. Die Fehlerbalken sind auch hier für Spannungen, die nicht zur Reduktion des Pyrens ausreichen, nicht sinnvoll, und daher nicht eingezeichnet. Auch die Wellenlängenabhängigkeit der Lebensdauern ist hier wieder zu beobachten. Ein Unterschied zeigt sich allerdings im Verlauf von τ_{av} mit zunehmender reduktiver Spannung, wie in Abbildung 6.11 gezeigt. Die Lebensdauer der Fluoreszenz, die bei 500-550 nm detektiert wird, sinkt von 3.94 auf 3.15 ns ab, dieses Verhalten ist mit dem von Pyr1 vergleichbar. Ein gravierender Unterschied fällt allerdings bei 550-600 nm als detektierter Wellenlänge auf: Hier

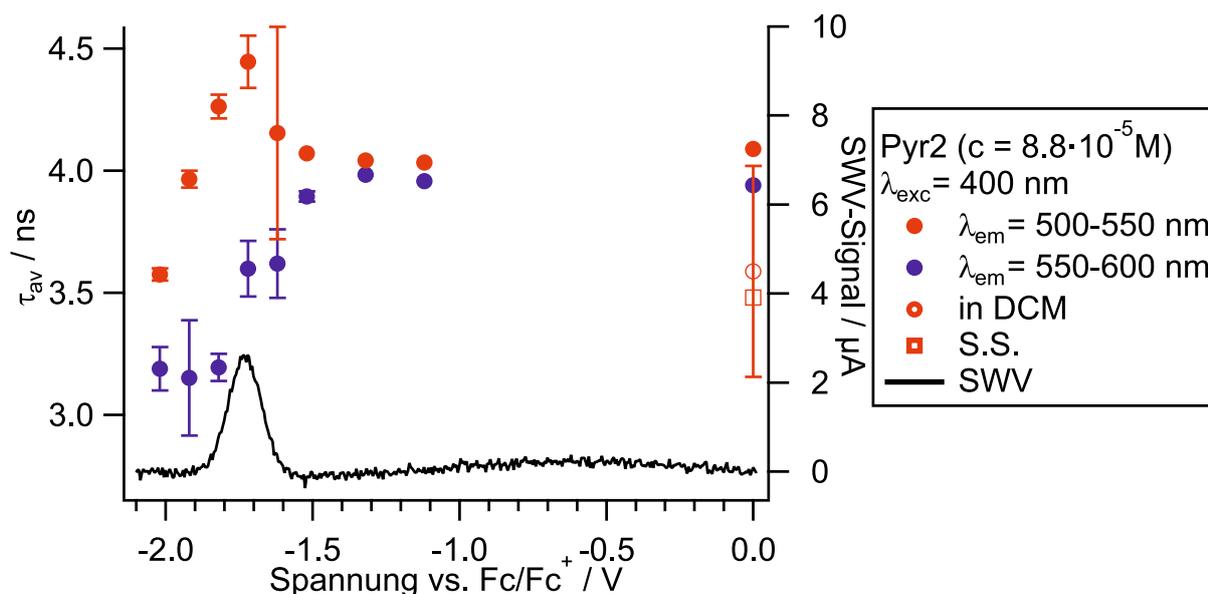
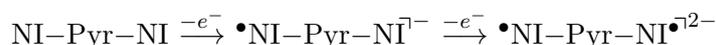


Abbildung 6.11.: Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr2.

sinkt τ_{av} nicht konstant mit stärker negativem Potential, sondern steigt zunächst von 4.09 ns bei 0 V auf 4.45 ns bei -1.7 V an, bevor es dann auf 3.57 ns bei -1.9 V absinkt. Hier kommen also andere Effekte bei der Reduktion zum Vorschein als bei Pyr1, was auf die erhöhte Anzahl an Substituenten zurückzuführen ist. Möglich ist, dass, auch wenn dies nicht im SWV oder den Absorptionsexperimenten sichtbar ist, hier die einfach reduzierte Spezies beobachtet werden kann, da die Reduktion zum Biradikal wie folgt ablaufen muss:



Für diese Theorie spricht, dass das Maximum der Fluoreszenzlebensdauer genau beim Maximum des SWV liegt. Dass bei $\lambda_{em} = 500 - 550$ nm kein solches Maximum auftritt lässt sich damit begründen, dass das Monoradikal Pyr2^\bullet in diesem Bereich wohl weniger emittiert. Insgesamt ist Pyr2 und die möglichen Übergänge und Wechselwirkungen durch die zwei NI-Substituenten komplexer als Pyr1, was die genaue Zuordnung und Quantifizierung der verschiedenen Effekte sehr erschwert.

Betrachtet man die TCSPC-Ergebnisse von Pyr3, so sind diese noch komplexer. Die oben erläuterte Wellenlängenabhängigkeit ist auch hier zu sehen, ebenso wie der Einfluss des Leitsalzes. Die Fehlerbalken sind allerdings deutlich größer als bei den beiden anderen Molekülen beziehungsweise ließen sich für einzelne Datenpunkte durch die oben genannten Probleme bei der Berechnung nicht bestimmen. Mit Anlegen einer reduktiven Spannung Pyr3 steigt τ_{av} von Pyr3, detektiert bei 500-550 nm, von 3.49 ns zunächst auf 3.67 ns bei -1.4 V an, fällt anschließend auf 3.03 ns bei -1.9 V ab. Interessant hierbei ist, dass der Fehlerbalken für dieses Maximum sehr groß ist und die Erhöhung nicht so stark, sodass dieses auch nur auf Ungenauigkeiten der Anpassung zurückzuführen sein könnte. τ_{av} , detektiert bei 550-600 nm, verhält sich ähnlich wie bei Pyr2 und steigt von 3.60 ns bei 0 V auf 3.87 ns bei -1.4 V an, um danach auf 3.42 ns bei -1.9 V abzufallen. Der Unterschied der Lebensdauern der neutralen und reduzierten Spezies ist damit geringer als bei den beiden anderen Molekülen. Mit insgesamt vier NI-Substituenten gestaltet sich die Erläuterung des Verlaufs der Fluoreszenzlebensdauer

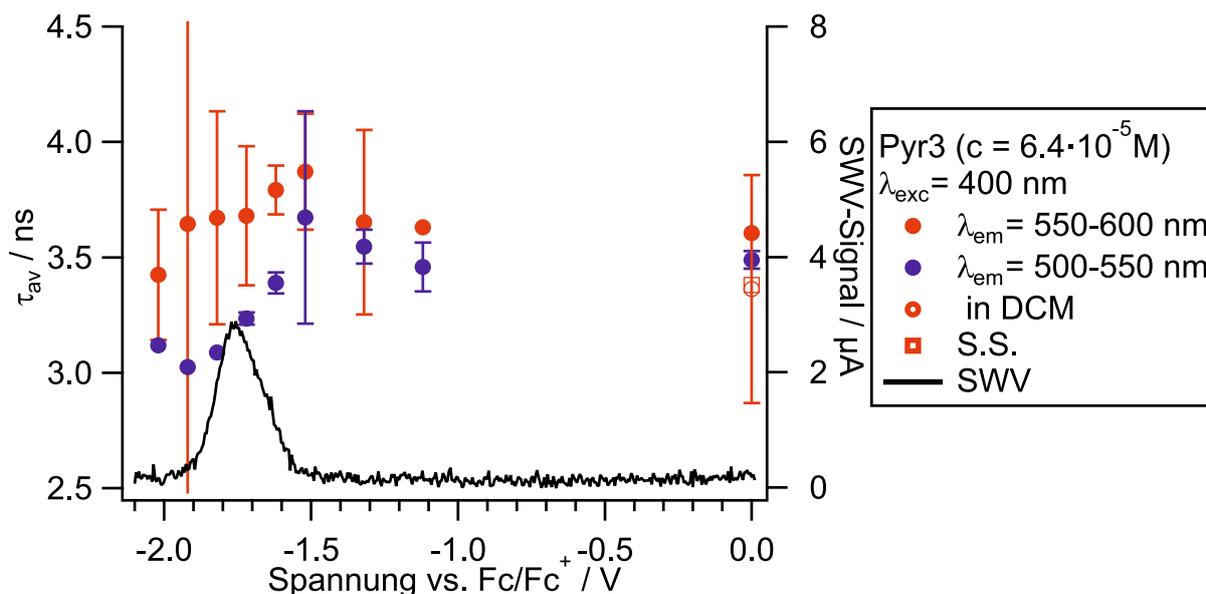


Abbildung 6.12.: Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr3.

noch komplizierter. Sicher gesagt werden kann nur, dass die Reduktion und damit Radikalbildung eindeutig zu einer Veränderung von τ_{av} führt.

Welche Aussagen lassen sich nun bezüglich des Einflusses der Anzahl an NI-Substituenten auf die PL treffen? Die Photolumineszenz der NI-substituierten Pyrene ist komplex, sie ist eng verbunden mit der Molekülstruktur, der elektronischen Struktur und der Polarität der Umgebung. Das macht es sehr schwierig, die Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer auf einzelne Effekte zurückzuführen. Vergleicht man die drei Pyrene, so führt eine längere detektierte Wellenlänge bei allen zu einer längeren gemessenen durchschnittlichen Lebensdauer. Die Erklärung hierfür ist oben ausgeführt.

Weiterhin weist die reduzierte beziehungsweise radikalische Form bei allen drei Molekülen ein kürzeres τ_{av} auf als die Neutralspezies, dies ist unabhängig von der detektierten Wellenlänge. Allerdings unterscheiden sich Verläufe der τ_{av} mit Steigerung des reduktiven Potentials. Während bei Pyr1 eine konstante Abnahme beobachtet wird, wird bei Pyr2 bei einem, bei Pyr3 sogar bei beiden Wellenlängenbereichen ein Maximum durchlaufen. Diese unterschiedlichen Verläufe dürften auf die Nebenprodukte, welche bei der Reduktion auftreten, zurückzuführen sein, auch wenn diese in SWV und Absorptionsexperimenten nicht sichtbar waren. Die Fluoreszenz beziehungsweise deren Lebensdauer ist sehr empfindlich auf geringe Änderungen der Umgebungs- und Molekülparameter, weshalb hier eine tiefere Erläuterung aufgrund der vielen Einflüsse nicht quantitativ gegeben werden kann. In Tabelle 6.4 sind die Fluoreszenzlebensdauern der drei Pyrene zusammenfassend dargestellt.

Dabei zeigt sich, dass mehr Substituenten nicht nur kürzere Lebensdauern bedeuten, sondern außerdem einen geringeren Unterschied zwischen der PL-Lebensdauer der neutralen und reduzierten Spezies. Dieser Unterschied ist bei kürzerer detektierter Wellenlänge außerdem größer. In Tabelle 6.5 ist die Differenz zwischen lang- und kurzwelliger detektierter WL zusammengefasst. Zwischen den neutralen Spezies zeigen sich hier nur marginale Unterschiede, die Differenz von τ_{av} der reduzierten

Tabelle 6.4.: Ergebnisse der potentialabhängigen TCSPC-Messungen.

$\lambda_{\text{det}} / \text{nm}$	Pyr1		Pyr2		Pyr3	
	500-550	550-600	500-550	550-600	500-550	550-600
$\tau_{\text{av}}(\text{neutral}) / \text{ns}$	5.55	5.42	3.94	4.09	3.49	3.60
$\tau_{\text{av}}(\text{reduziert}) / \text{ns}$	3.31	4.60	3.15	3.57	3.03	3.42
$\tau_{\text{av,neutr.}} - \tau_{\text{av,red}} / \text{ns}$	2.24	0.82	0.79	0.52	0.46	0.18
$\tau_{\text{max}} / \text{ns}$	x	x	x	4.45	3.67	3.87

Tabelle 6.5.: $\Delta\tau_{\text{av}}$ der neutralen und reduzierten Spezies.

	Pyr1	Pyr2	Pyr3
$\Delta\tau_{\text{av}}(\text{neutral}) / \text{ns}$	0.12	0.15	0.11
$\Delta\tau_{\text{av}}(\text{reduziert}) / \text{ns}$	1.29	0.42	0.39

Moleküle bei verschiedenen Wellenlängen nimmt mit steigender Substituentenanzahl ab.

Insgesamt zeigen sich für die NI-substituierten Pyrene in den TCSPC-Messungen einige Gemeinsamkeiten, die auf die grundlegenden strukturellen Ähnlichkeiten zurückzuführen sind, nach Reduktion dagegen treten einige Unterschiede zum Vorschein. Dies weist, wie bereits die SWV-Messungen, darauf hin, dass Pyr2 und Pyr3 entsprechend ihrer Substituentenanzahl reduziert werden und jeweils Bi- beziehungsweise Tetradradikale gebildet werden, was sich in den beobachteten und oben beschriebenen Unterschieden äußert.

6.5. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Die Naphthalimid-substituierten Pyrene Pyr1-Pyr3 wurden verschiedenen (spektro-)elektrochemischen Studien unterzogen. Die SWV-Messungen legen nahe, dass Pyr1 Mono-, Pyr2 Bi- und Pyr3 Tetradradikale bildet. Die geringen Unterschiede zwischen den drei Molekülen führen zu gleichen Reduktionspotentialen sowie zu ähnlichen potentialabhängigen Absorptionsspektren und weisen auf eine geringe Kopplung zwischen NI und Pyren hin. Die drei untersuchten Moleküle wiesen bei Reduktion nur geringe Unterschiede der PL-Spektren auf. Abhängig von der Anzahl an Substituenten zeigten sich deutlichere Unterschiede und Trends beim zeitkorrelierten Einzelphotonenzählen:

- Die gemessenen Ergebnisse der Neutralspezies sind in guter Übereinstimmung mit denen von Seifert.
- Bereits die Änderung der Polarität der Umgebung durch Leitsalzen beeinflusst die Fluoreszenzlebensdauer stark.
- τ_{av} sinkt mit Reduktion und Radikalbildung.
- Höhere Emissionswellenlängen weisen höhere τ_{av} auf.

Während durch die Experimente die gute Abschirmung zwischen NI und Pyren gezeigt werden konnte, so ist die Bildung von Bi- und Tetradradikalen nicht so eindeutig. Zwar deuten die SWV-Ergebnisse eindeutig darauf hin, dass Pyr2 ein geeigneter Vorläufer eines elektrochemisch *in situ*

generierten Biradikals ist, allerdings können Absorptions- und PL-Studien keine weiteren Anhaltspunkte liefern. Die TCSPC-Messungen lassen sich so interpretieren, dass nach Reduktion jeder NI-Substituent ein Radikal trägt, darauf weisen aber nur die starken Unterschiede zwischen den Substanzen hin, durch die komplexen Einflüsse auf τ_{PL} lässt sich dies nicht quantifizieren.

Ausblick

Eindeutig identifizieren ließen sich Mono- bis Tetradikale mittels EPR-Messungen. Hierfür ist eine simple elektrochemische Reduktion allerdings ungeeignet, stattdessen müsste ein geeignetes Reduktionsmittel gefunden werden. Zwar gibt es derer mannigfaltig, aber einige wichtige Faktoren müssen dabei beachtet werden, die Reduktionskraft muss stimmen, Nebenreaktionen ausgeschlossen sein und es könnte bei spektroskopischen Experimenten stören. Aber auch die Nutzung einer modifizierte Version einer Durchflusszelle wäre möglich. Hier müssten die Elektrodengeometrie und Pumpgeschwindigkeit entsprechend aufeinander angepasst werden. So ließen sich eventuelle Stabilitätsprobleme einer normalen SEC-Küvette vermeiden.

Auch ließen sich damit TA-Messungen durchführen. Diese waren beim vorliegenden TA-Aufbau zum Zeitpunkt der Experimente nicht möglich, da dazu Weißlichterzeugung durch ein CaF_2 -Fenster nötig wäre, um auch im UV-Bereich abfragen zu können und nicht nur oberhalb von 500 nm, wie es bei Weißlichterzeugung im Saphirkristall möglich ist. Die derzeit genutzte Verzögerungsstrecke ist außerdem ungeeignet, um lange Lebensdauern, wie sie Pyr1-Pyr3 aufweisen, untersuchen zu können. Diese Experimente ließen sich auch an weiteren von Seifert synthetisierten NI-substituierten Pyrenen durchführen. Diese unterscheiden sich allerdings in der Substitutionsposition, sodass der Einfluss derselben auf die optischen Eigenschaften untersucht werden könnte. Um die Ergebnisse besser deuten zu können, wäre es möglich, quantenmechanische Rechnungen durchzuführen. Dadurch ließen sich die verschiedenen Mechanismen, welche eine Veränderung der PL-Lebensdauer bewirken können, besser quantifizieren und einschätzen.

7. Zusammenfassung

Um den jahrtausendealten Weg der Menschheit vom Papyrus über Buchdruck und siliziumbasierte Halbleiter in Richtung noch leistungsfähigerer Technologien zu gehen und weiterhin Heureka-Momente zu schaffen, bieten Kohlenstoffnanoröhren ein weites Forschungsfeld. Besonders die halbleitenden Charakteristika von SWNTs sowie die Manipulation dieser durch Dotierung bergen viele Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen in moderner Elektrotechnologie. Der Weg zu einer industriellen Implementierung von SWNTs in neuartigen optoelektronischen Bauteilen ließe sich durch eine Ausweitung des Wissens bezüglich SWNTs und der dotierungsbasierten Anpassung ihrer Eigenschaften ebnen.

Mit dieser Erkenntniserweiterung als Zielsetzung wurden im Rahmen dieser Dissertation halbleitende, einwandige (6,5)-Kohlenstoffnanoröhren als chiralitätsreine, polymerstabilisierte Proben untersucht. Die ultrakurzzeit aufgelöste Spektroskopie der SWNTs erfolgte an organischen Suspensionen wie auch Dünnschichtfilmen, die je mittels eines gewissen Quantum an Gold(III)-chlorid dotiert worden waren. So konnten die ablaufenden Dynamiken auf einer ps-Zeitskala untersucht werden.

In **Kapitel 4** konnte mittels transientser Absorptionsexperimente an redoxchemisch p-dotierter SWNT-Suspensionen zunächst gezeigt werden, dass sich die bei optischer Anregung gebildeten Trionen nicht analog zu Exzitonen diffusiv entlang der Nanoröhre bewegen, sondern lokalisiert vorliegen. Die längere trionischen Zerfallsdauer nach X_1 - verglichen mit X_1^+ -resonanter Anregung zeugt außerdem davon, dass das Trion aus dem Exziton gespeist wird. Der Einfluss der Dotierung auf die Zerfallsdynamiken von X_1 und X_1^+ wurde an SWNT-Dünnschichtfilmen untersucht. Das Photobleichsignal des Exzitons verschiebt hypsochrom und zerfällt schneller mit zunehmender Ladungsträgerdichte durch höherer Gold(III)-chloridkonzentrationen. Dies resultiert aus dem verringerten Abstand zwischen den Ladungsträgern, welche als nichtstrahlende Löschstellen fungieren. Für das X_1^+ -PB ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Dabei wird dieses Signal mit weiter steigender Dotierung von einer der H-Bande zuzuordnenden Photoabsorption überlagert. Diese lässt sich in einer starken Sättigung der Dotierung wie auch einer hohen Bandkantenverschiebung begründen.

In **Kapitel 5** wurde die Größe der Exzitonen und Trionen in dotierten SWNT-Dünnschichtfilmen mittels des Phasenraumfüllmodells bestimmt. Dabei lag besonderes Augenmerk auf der Kompensation des PB/PA-Überlapps, dem schnellen Zerfall, einem Ausgleich von Differenzen zwischen Anregungs- und Absorptionsspektrum sowie dem Anteil intrinsischer/dotierter Nanorohrsegmente, um korrigierte Größen ξ_k zu erhalten. Für die Trionengröße wurde zusätzlich der Überlapp der Absorptionsbanden einbezogen, um korrigierte Werte $\xi_{T,k}$ zu bestimmen. ξ_k beträgt in der intrinsischen Form 6 ± 2 nm und bleibt bis zu einer Ladungsträgerdichte $n_{LT} < 0.10 \text{ nm}^{-1}$ etwa gleich, anschließend ist ein Absinken bis auf etwa 4 nm bei $n_{LT} \approx 0.20 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten. Für diesen Trend ist die Über-

lagerung von Exziton- und H-Bande verantwortlich, da so der Faktor zur Bestimmung des Anteils intrinsischer Nanorohrsegmente an der SWNT verfälscht wird. Die Abweichung der intrinsischen Größe von den in der Literatur berichteten 13 ± 3 nm [92] ist möglicherweise auf Unterschiede in der Probenpräparation zurückzuführen. Für die Trionengröße ergibt sich bei steigender Dotierung ein ähnliches Verhalten: Sie beträgt für $n_{LT} < 0.20$ nm⁻¹ 1.83 ± 0.47 nm, was in der Größenordnung in guter Übereinstimmung mit [108] ist. Für höhere Dotierungen sinkt $\xi_{T,k}$ bis auf 0.92 ± 0.26 nm ab. Dies erklärt sich dadurch, dass bei höherer n_{LT} die H-Bande das Spektrum dominiert, sodass der Einfluss der Absorptionsbandenüberlagerung nicht mehr vollständig durch den entsprechenden Korrekturfaktor kompensiert werden kann.

Kapitel 6 beschäftigte sich anstelle redoxchemischer Dotierung der nanoskaligen Halbleiter mit der (spektro-)elektrochemischen Untersuchung von Vorläufern molekularer Radikale. SWV-Messungen weisen dabei darauf hin, dass die Pyrene Pyr1-Pyr3 entsprechend der Anzahl ihrer Substituenten bei Reduktion Mono-, Bi- beziehungsweise Tetradikale bilden. Die strukturelle Ähnlichkeit der Moleküle äußert sich in gleichen Reduktionspotentialen wie auch ähnlichen potentialabhängigen Absorptionsspektren. Während nur marginale Unterschiede in den PL-Spektren der neutralen und reduzierten Spezies festgestellt werden konnte, lieferte das zeitkorrelierte Einzelphotonenzählen aufschlussreichere Ergebnisse: So wird die Fluoreszenzlebensdauer stark von der Polarität der Umgebung beeinflusst - bereits die Zugabe des Leitsalzes führt hier zu Änderungen. Die durchschnittliche Fluoreszenzlebensdauer τ_{av} sinkt außerdem mit Reduktion und Radikalbildung; für höhere Emissionswellenlängen ist τ_{av} außerdem höher. Insgesamt verdeutlichten die Experimente die gute Abschirmung zwischen Pyrenkern und Naphthalimidsubstituenten der Moleküle sowie die Sensibilität gegenüber dem Medium durch TICT, das Vorhandensein von Bi- und Tetradikalen kann allerdings nicht vollständig belegt werden, wofür EPR-Messungen notwendig wären.

8. Summary

In order to follow the millennia-old path of mankind from papyrus to letterpress printing and silicon-based semiconductors in the direction of even more powerful technologies and to create further moments of Eureka, carbon nanotubes provide a wide field of research. In particular, the semiconducting characteristics of SWNTs and the manipulation of these by doping offer many possibilities for future applications in modern electrical technology. The way to industrial implementation of SWNTs in new types of optoelectronic devices could be paved by expanding knowledge about SWNTs and the doping-based adaptation of their properties.

In this dissertation, semiconducting (6,5)-SWNTs were examined as chirality-pure, polymer-stabilized samples to achieve this expansion of knowledge. The ultrafast time-resolved spectroscopy of the SWNTs was carried out on organic suspensions as well as thin films, each of which had been doped with a certain amount of gold(III) chloride. In this way, the dynamics were examined on a ps time scale. In **chapter 4** it was shown by transient absorption experiments on redox-chemically p-doped SWNT suspensions that the trions formed during optical excitation do not move diffusively along the nanotube like excitons, but are localized. The longer trion decay after X_1^- compared to X_1^+ -resonant excitation also shows that the trion is fed from the exciton. The influence of doping on the decay dynamics of X_1^- and X_1^+ was investigated on SWNT thin-films. The photobleach signal of the exciton shifts hypsochromically and decays faster with increasing charge carrier density, achieved by higher gold(III) chloride concentrations. This results from the reduced distance between the charge carriers, which promote non-radiative quenching. Similar behavior can be observed for the X_1^+ -PB. As the doping increases further, this signal is superimposed by a photo-absorption that can be assigned to the H-band. This PA can be explained by an intense saturation of the doping as well as a strong shift of the band edge.

In **chapter 5** the size of the excitons and trions in doped SWNT thin-films was determined using the phase space filling model. Special attention was paid to the compensation of the PB/PA overlap, the fast decay, differences between the absorption and excitation spectra, and the proportion of intrinsic/doped nanotube segments, in order to obtain corrected values ξ_k . For the trion size, the overlap of the absorption bands was also included in $\xi_{T,k}$. For the intrinsic ξ_k a value of 6 ± 2 nm was obtained. ξ_k stays on this niveau with doping levels at charge carrier densities $n_{LT} < 0.10$ nm⁻¹, with higher doping it decreases to about 4 nm for $n_{LT} \approx 0.20$ nm⁻¹. This drop is due to the overlap of the excitonic and the H-band in the absorption spectra because the proportion of intrinsic nanotube segments is overestimated. The deviation of the intrinsic size from the 13 ± 3 nm reported in the literature [92] results from differences in the sample preparation. The behavior of the trion size with increasing doping is similar: For $n_{LT} < 0.17$ nm⁻¹ it is 1.83 ± 0.47 nm, which is comparable in

magnitude to [108]. With even higher doping, $\xi_{T,k}$ decreases to 0.92 ± 0.26 nm. At very high n_{LT} , the H-band dominates the spectrum so that the influence of the absorption band superposition can no longer be fully compensated by a correction factor, which leads to the small values for $\xi_{T,k}$.

Chapter 6 now dealt with the (spectro-)electrochemical investigation of precursors of molecular radicals instead of redox-chemical doping of nanoscale semiconductors. SWV measurements strongly indicate that the pyrenes Pyr1-Pyr3 form mono-, bi- and tettraradicals, respectively, on reduction, depending on the number of their substituents. The structural similarity of the molecules is expressed in the same reduction potentials as well as similar potential-dependent absorption spectra. While only marginal differences could be determined in the PL spectra of the neutral and reduced species, the time-correlated single photon counting provided more informative results: The fluorescence lifetime is strongly influenced by the polarity of the environment - even the addition of the conductive salt leads to changes here. The average fluorescence lifetime τ_{av} also decreases with reduction and radical formation; for higher emission wavelengths τ_{av} is also higher. Overall, the experiments made clear the good screening between the pyrene nucleus and naphthalimide substituents of the molecules as well as the sensitivity to the medium through TICT, but the presence of bi- and tettraradicals cannot be fully proven, for which EPR measurements would be necessary.

A. Anhang

Der Vollständigkeit halber sind im Folgenden die Daten und Anpassungen zur Berechnung der Exziton- und Trionengröße und der Korrekturfaktoren für jeweils alle Dotierungsstufen aufgeführt.

A.1. Exzitonengröße

Die Steigungen der in Abbildung A.1 gezeigten Anpassungen der Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} zur Bestimmung der Exzitonengröße sind in Tabelle A.1 gezeigt. Die Graphen zur Bestimmung des Korrekturfaktors c_2 zur Kompensation des Überlapps von PB und PA sind in Abbildung A.2 gezeigt, jene zur Bestimmung des Korrekturfaktors c_3 zur Kompensation des schnellen Signalverfalls in Abbildung A.3.

Tabelle A.1.: Steigung der linearen Anpassungen zur Bestimmung der Exzitonengröße

Dotierungsstufe	0	1	2	3
Steigung / 10^{-15} cm^2	16.667 ± 1.05	10.726 ± 0.223	3.966 ± 0.103	3.717 ± 0.0848

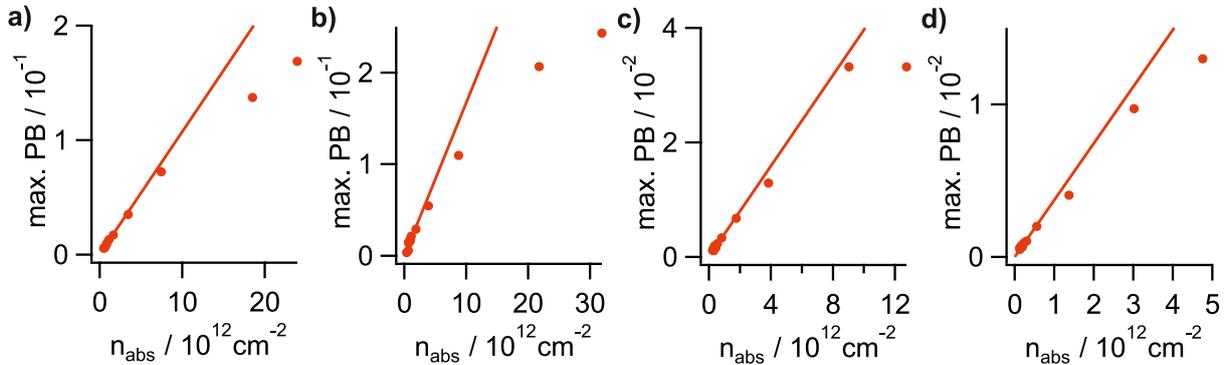


Abbildung A.1.: Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Exzitonengröße für die Dotierungsstufen a) 0, b) 1, c) 2, d) 3.

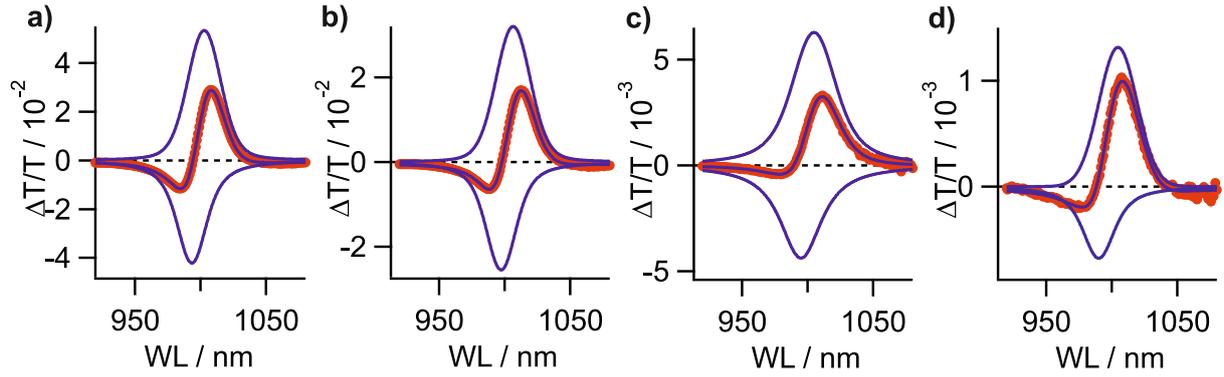


Abbildung A.2.: Graphen zur Bestimmung von c_2 für die Exzitonengröße der Dotierungsstufen a) 0, b) 1, c) 2, d) 3.

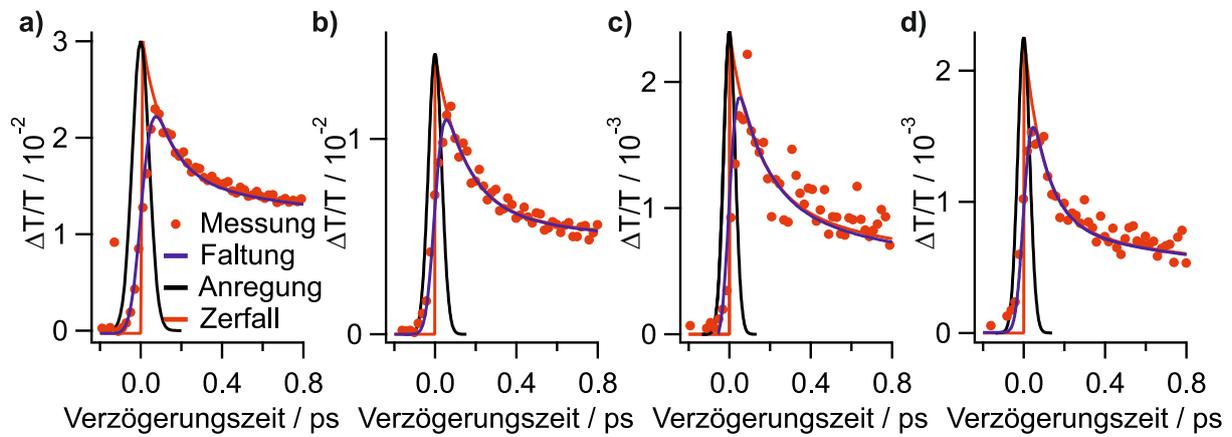


Abbildung A.3.: Graphen zur Bestimmung von c_3 für die Exzitonengröße der Dotierungsstufen a) 0, b) 1, c) 2, d) 3.

A.2. Trionengröße

Die Steigungen der in Abbildung A.4 gezeigten Anpassungen der Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} zur Bestimmung der Trionengröße sind in Tabelle A.2 gezeigt. Die Graphen zur Bestimmung des Korrekturfaktors c_2 zur Kompensation des Überlapps von PB und PA sind in Abbildung A.5 gezeigt, jene zur Bestimmung des Korrekturfaktors c_3 zur Kompensation des schnellen Signalverfalls in Abbildung A.6, jene zur Bestimmung des Korrekturfaktors c_4 zur Kompensation des Überlapps im Absorptionsspektrum in Abbildung A.7.

Tabelle A.2.: Steigung der linearen Anpassungen zur Bestimmung der Trionengröße

Dotierungsstufe	1	2	3	4	5
Steigung / 10^{-16} cm^2	2.5579 ± 0.0793	6.2993 ± 0.108	6.2114 ± 0.188	4.3607 ± 0.0952	1.9389 ± 0.119

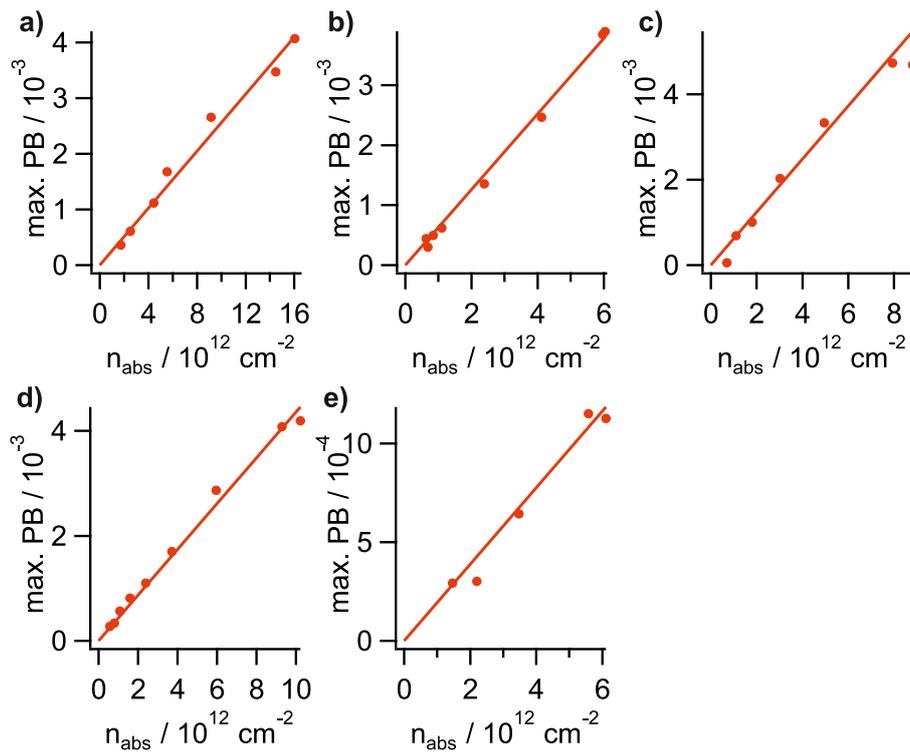


Abbildung A.4.: Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Trionengröße für die Dotierstufen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5.

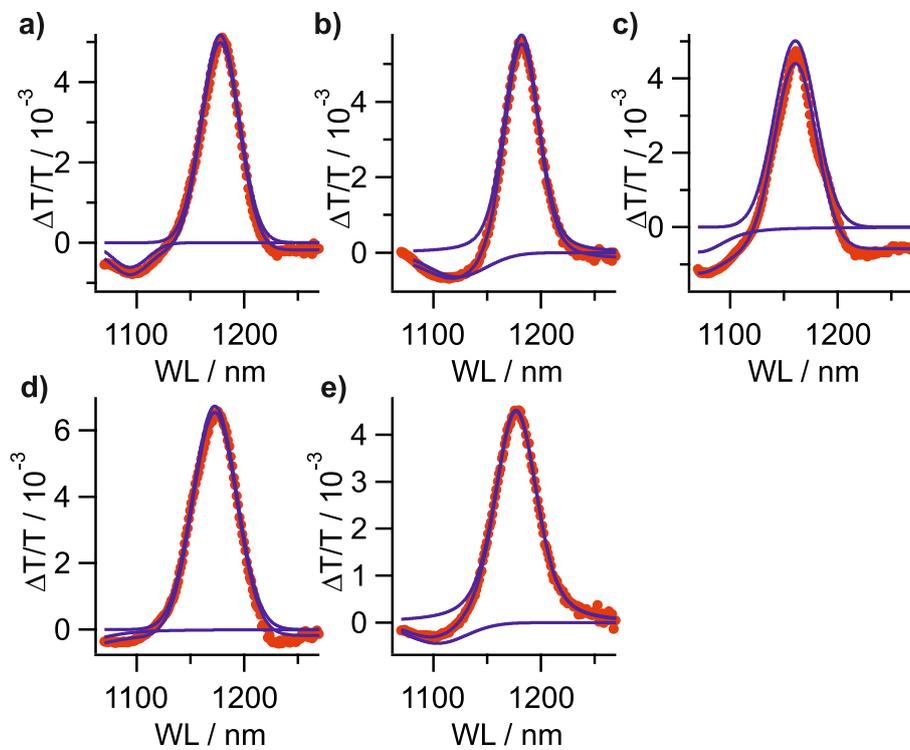


Abbildung A.5.: Graphen zur Bestimmung von c_2 für die Trionengröße der Dotierstufen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5.

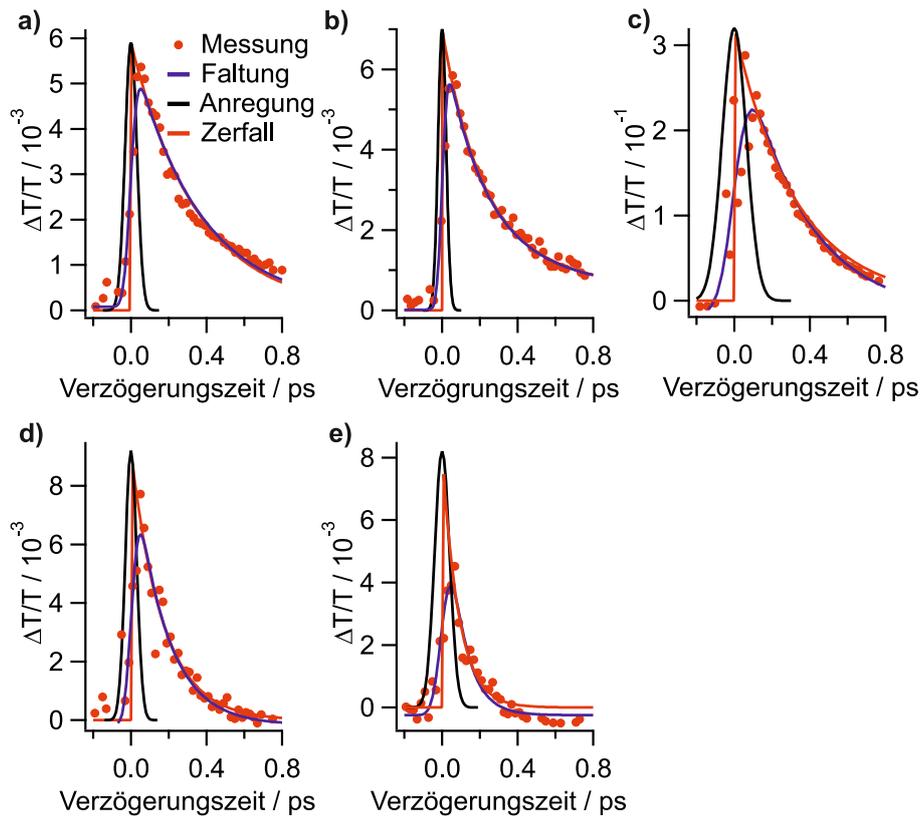


Abbildung A.6.: Graphen zur Bestimmung von c_3 für die Trionengröße der Dotierungsstufen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5.

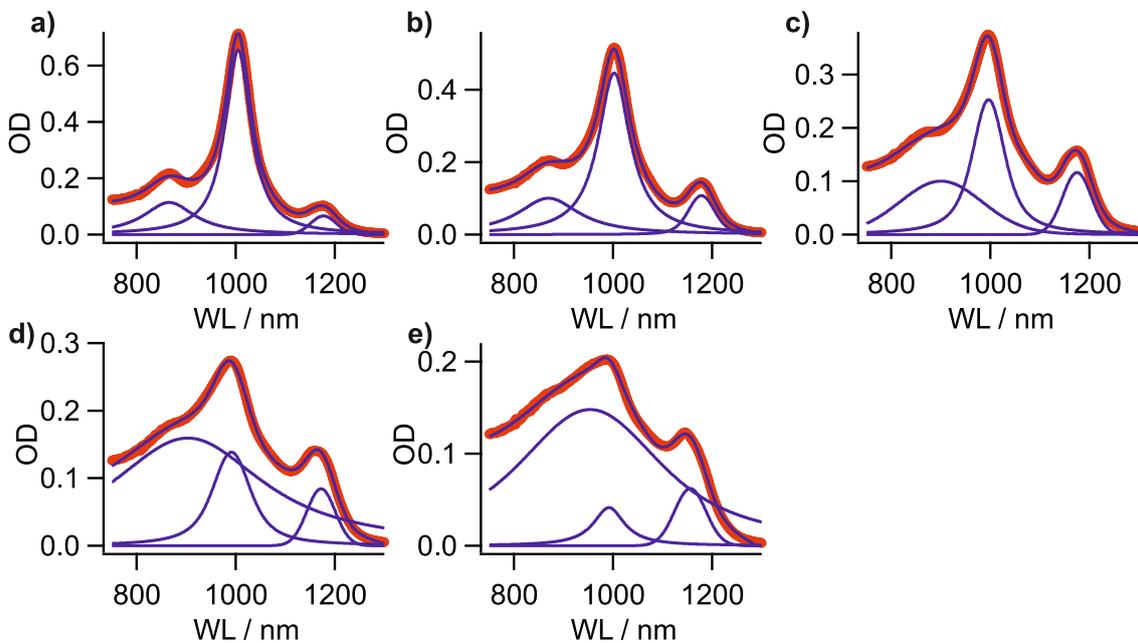


Abbildung A.7.: Graphen zur Bestimmung von c_6 für die Trionengröße der Dotierungsstufen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4, e) 5. Gut zu sehen ist, dass die H-Bande bei den höheren Dotierungsstufen 4 und 5 dominierend ist. Das führt, wie oben beschrieben, zu einer nicht ausreichenden Kompensation der Trionengröße durch c_5 .

Literatur

- [1] Vitruvius, *Zehn Bücher über Architektur: De architectura libri decem*, 3. Auflage, Marixverlag, Wiesbaden, **2015**.
- [2] I. Schneider, *Archimedes: Ingenieur, Naturwissenschaftler, Mathematiker*, 2nd ed., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, DOI 10.1007/978-3-662-47130-2.
- [3] A. Venzke, J. Gutenberg, *Johannes Gutenberg: Der Erfinder des Buchdrucks und seine Zeit*, Ungekürzte Taschenbuchausgabe, Piper, München, **2000**.
- [4] U. Hilleringmann, *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik ; mit 37 Aufgaben mit Lösungen*, 5., erg. und erw. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [5] F. Creutzig, P. Agoston, J. C. Goldschmidt, G. Luderer, G. Nemet, R. C. Pietzcker, *Nature Energy* **2017**, *2*, DOI 10.1038/nenergy.2017.140.
- [6] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, *Science* **1997**, *277*, 1971–1975, DOI 10.1126/science.277.5334.1971.
- [7] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* **1996**, *381*, 678–680, DOI 10.1038/381678a0.
- [8] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58, DOI 10.1038/354056a0.
- [9] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *American Scientist* **1997**, *85*, 324–337, <http://www.jstor.org/stable/27856810>.
- [10] L. Zhu, J. Wang, F. Ding, *ACS Nano* **2016**, *10*, 6410–6415, DOI 10.1021/acsnano.6b03231.
- [11] P. Avouris, M. Freitag, V. Perebeinos, *Nature Photonics* **2008**, *2*, 341–350, DOI 10.1038/nphoton.2008.94.
- [12] T. Hertel, *Nature Photonics* **2010**, *4*, 77–78, DOI 10.1038/nphoton.2009.278.
- [13] T. Hertel, I. Bondarev, *Chemical Physics* **2013**, *413*, 1–2, DOI 10.1016/j.chemphys.2012.12.010, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010412004612>.
- [14] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nano Letters* **2005**, *5*, 713–718, DOI 10.1021/nl1050133o.
- [15] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 60–65, DOI 10.1038/nnano.2006.52.
- [16] H. Ozawa, N. Ide, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Nakashima, *Chemistry Letters* **2011**, *40*, 239–241, DOI 10.1246/cl.2011.239.

- [17] C.-H. Liu, C.-C. Wu, Z. Zhong, *Nano Letters* **2011**, *11*, 1782–1785, DOI 10.1021/nl200371z.
- [18] B. J. Landi, R. P. Raffaele, S. L. Castro, S. G. Bailey, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **2005**, *13*, 165–172, DOI 10.1002/pip.604.
- [19] F. Wang, D. Kozawa, Y. Miyauchi, K. Hiraoka, S. Mouri, Y. Ohno, K. Matsuda, *Nature Communications* **2015**, *6*, 6305, DOI 10.1038/ncomms7305.
- [20] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **1998**, *393*, 49–52, DOI 10.1038/29954.
- [21] A. D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C. M. Breslin, L. Gignac, M. S. Lundstrom, W. Haensch, *Nano Letters* **2012**, *12*, 758–762, DOI 10.1021/nl203701g.
- [22] F. F. Bergler, S. Stahl, A. Goy, F. Schöppler, T. Hertel, *Langmuir* **2016**, *32*, 9598–9603, DOI 10.1021/acs.langmuir.6b02759.
- [23] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, S. Maruyama, *Chemical Physics Letters* **2007**, *442*, 394–399, DOI 10.1016/j.cplett.2007.06.018.
- [24] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* **2004**, *93*, 147406, DOI 10.1103/PhysRevLett.93.147406.
- [25] F. E. Schöppler, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2012**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/6222>.
- [26] F. L. Späth, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/12387>.
- [27] F. Bergler, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/12358>.
- [28] I. Namal, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2018**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/16239>.
- [29] K. Müller, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2020**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/20994>.
- [30] C. Mann, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/11671>.
- [31] D. Schilling, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/12277>.
- [32] K. Eckstein, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**, <https://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/frontdoor/index/index/docId/18897>.
- [33] P. Kunkel, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2021**.
- [34] *Carbon nanotubes and related structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications*, (Hrsg.: D. Guldi), Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2010**, <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10361248>.
- [35] T. Hertel in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, (Hrsg.: D. M. Guldi, N. Martín), Wiley, Hoboken, **2010**, S. 77–101, DOI 10.1002/9783527629930.ch4.

- [36] I. Fischer, Molekulare Biradikale: Struktur, Eigenschaften und Reaktivität: Arbeitsbericht des GRK 2112, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2019**.
- [37] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *Carbon* **1995**, *33*, 883–891, DOI 10.1016/0008-6223(95)00017-8.
- [38] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*, World Scientific, **1998**.
- [39] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204–2206, DOI 10.1063/1.107080.
- [40] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**, DOI 10.1142/p080.
- [41] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47–99, DOI 10.1016/j.physrep.2004.10.006.
- [42] A. Graf, Y. Zakharko, S. P. Schießl, C. Backes, M. Pfohl, B. S. Flavel, J. Zaumseil, *Carbon* **2016**, *105*, 593–599, DOI 10.1016/j.carbon.2016.05.002.
- [43] M. J. Shea, J. Wang, J. T. Flach, M. T. Zanni, M. S. Arnold, *APL Materials* **2018**, *6*, 056104, DOI 10.1063/1.5026853.
- [44] 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.
- [45] L. van Hove, *Physical Review* **1953**, *89*, 1189–1193, DOI 10.1103/PhysRev.89.1189.
- [46] H. Hartleb, F. Späth, T. Hertel, *ACS Nano* **2015**, *9*, 10461–10470, DOI 10.1021/acsnano.5b04707.
- [47] *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, characterization, functionalization, and applications*, Online-Ausg, (Hrsg.: D. M. Guldi, N. Martín), Wiley, Hoboken, **2010**, DOI 10.1002/9783527629930.
- [48] H. Haug, S. W. Koch, *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, Fifth edition, World Scientific, Hackensack, NJ, **2009**, DOI 10.1142/7184.
- [49] He, *Physical Review B* **1991**, *43*, 2063–2069, DOI 10.1103/PhysRevB.43.2063.
- [50] R. Loudon, *American Journal of Physics* **1959**, *27*, 649–655, DOI 10.1119/1.1934950.
- [51] A. D. Yoffe, *Advances in Physics* **1993**, *42*, 173–262, DOI 10.1080/00018739300101484.
- [52] S. B. Nam, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. J. Almassy, T. C. Collins, C. M. Wolfe, *Physical Review B* **1976**, *13*, 761–767, DOI 10.1103/PhysRevB.13.761.
- [53] F. Wu, Y. Shi, M. Parenteau, A. Jorio, C. Carlone, *physica status solidi (b)* **1994**, *186*, 133–141, DOI 10.1002/pssb.2221860111.
- [54] 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.

- [55] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, *physica status solidi (b)* **2006**, *243*, 3204–3208, DOI 10.1002/pssb.200669131.
- [56] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science* **2005**, *308*, 838–841, DOI 10.1126/science.1110265.
- [57] 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.
- [58] D. Stich, F. Späth, H. Kraus, A. Sperlich, V. Dyakonov, T. Hertel, *Nature Photonics* **2014**, *8*, 139–144, DOI 10.1038/nphoton.2013.316.
- [59] S. Tretiak, *Nano Letters* **2007**, *7*, 2201–2206, DOI 10.1021/nl070355h.
- [60] J. Park, P. Deria, M. J. Therien, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17156–17159, DOI 10.1021/ja2079477.
- [61] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, *Physical Review Letters* **2005**, *94*, 207401, DOI 10.1103/PhysRevLett.94.207401.
- [62] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, P. Avouris, *Nano Letters* **2008**, *8*, 87–91, DOI 10.1021/nl0720915.
- [63] L. Lüer, J. Crochet, T. Hertel, G. Cerullo, G. Lanzani, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4265–4273, DOI 10.1021/nn100674h.
- [64] L. J. Carlson, S. E. Maccagnano, M. Zheng, J. Silcox, T. D. Krauss, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3698–3703, DOI 10.1021/nl072014+.
- [65] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7161–7168, DOI 10.1021/nn101612b.
- [66] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8058–8059, DOI 10.1021/ja071553d.
- [67] 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* **2002**, *297*, 593–596, DOI 10.1126/science.1072631.
- [68] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 177401, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.177401.
- [69] Y. Miyauchi, *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 6499, DOI 10.1039/c3tc00947e.
- [70] Y. Miyauchi, H. Hirori, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **2009**, *80*, DOI 10.1103/PhysRevB.80.081410.
- [71] Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Yamamoto, N. Nakashima, Y. Kanemitsu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 12905–12908, DOI 10.1021/jp1027492.
- [72] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 077402, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.077402.

- [73] J. G. Duque, M. Pasquali, L. Cognet, B. Lounis, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2153–2156, DOI 10.1021/nn9003956.
- [74] T. Gokus, L. Cognet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14025–14028, DOI 10.1021/jp1049217.
- [75] A. Rajan, M. S. Strano, D. A. Heller, T. Hertel, K. Schulten, *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 6211–6213, DOI 10.1021/jp0771441.
- [76] V. Perebeinos, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 057401, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.057401.
- [77] 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.
- [78] M. Zheng, B. A. Diner, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15490–15494, DOI 10.1021/ja0457967.
- [79] C. A. Dyke, M. P. Stewart, F. Maya, J. M. Tour, *Synlett* **2004**, 155–160, DOI 10.1055/s-2003-44983.
- [80] A. Hirsch, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 1853, DOI 10.1002/1521-3773(20020603)41:11<{\textless}1853::AID-ANIE1853{\textgreater}3.0.CO;2-N.
- [81] G. Schmidt, S. Gallon, S. Esnouf, J.-P. Bourgoin, P. Chenevier, *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 2101–2110, DOI 10.1002/chem.200801801.
- [82] L. Cognet, D. A. Tsybouski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Science* **2007**, *316*, 1465–1468, DOI 10.1126/science.1141316.
- [83] A. J. Siitonen, D. A. Tsybouski, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1595–1599, DOI 10.1021/nl9039845.
- [84] A. Ishii, M. Yoshida, Y. K. Kato, *Physical Review B* **2015**, *91*, DOI 10.1103/PhysRevB.91.125427.
- [85] D. M. Harrah, A. K. Swan, *ACS Nano* **2011**, *5*, 647–655, DOI 10.1021/nn1031214.
- [86] C. Georgi, M. Böhmmler, H. Qian, L. Novotny, A. Hartschuh, *physica status solidi (b)* **2009**, *246*, 2683–2688, DOI 10.1002/pssb.200982306.
- [87] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, B. Lounis, L. Cognet, S. K. Doorn, *Nano Letters* **2012**, *12*, 5091–5096, DOI 10.1021/nl301739d.
- [88] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Nature Physics* **2009**, *5*, 54–58, DOI 10.1038/nphys1149.
- [89] J. Xie, T. Inaba, R. Sugiyama, Y. Homma, *Physical Review B* **2012**, *85*, DOI 10.1103/PhysRevB.85.085434.
- [90] 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.
- [91] T. Liu, Z. Xiao, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 16920–16927, DOI 10.1021/jp205458t.

- [92] C. Mann, T. Hertel, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 2276–2280, DOI 10.1021/acs.jpcllett.6b00797.
- [93] M. A. Lampert, *Physical Review Letters* **1958**, *1*, 450–453, DOI 10.1103/PhysRevLett.1.450.
- [94] G. Munsch, B. Stébé, *physica status solidi (b)* **1974**, *64*, 213–222, DOI 10.1002/pssb.2220640125.
- [95] I. Filikhin, R. Y. Kezerashvili, B. Vlahovic, *Physics Letters A* **2018**, *382*, 787–791, DOI 10.1016/j.physleta.2018.01.017.
- [96] I Filikhin, R Ya Kezerashvili, Sh M Tsiklauri, B Vlahovic, *Nanotechnology* **2018**, *29*, 124002, DOI 10.1088/1361-6528/aaa94d.
- [97] B. Stébé, A. Ainane, *Superlattices and Microstructures* **1989**, *5*, 545–548, DOI 10.1016/0749-6036(89)90382-0.
- [98] 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.
- [99] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 037404, DOI 10.1103/PhysRevLett.106.037404.
- [100] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physical Review B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.205446.
- [101] 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.
- [102] Y. Miyauchi, H. Ajiki, S. Maruyama, *Physical Review B* **2010**, *81*, DOI 10.1103/PhysRevB.81.121415.
- [103] 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.
- [104] Y. Bai, J.-H. Olivier, G. Bullard, C. Liu, M. J. Therien, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115*, 674–679, DOI 10.1073/pnas.1712971115.
- [105] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Iwamura, K. Matsuda, *Physical Review B* **2013**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevB.87.045408.
- [106] T. Nishihara, Y. Yamada, M. Okano, Y. Kanemitsu, *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 023101, DOI 10.1063/1.4813014.
- [107] S. Mouri, K. Matsuda, *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 094309, DOI 10.1063/1.4710532.
- [108] K. H. Eckstein, H. Hartleb, M. M. Achsnich, F. Schöppler, T. Hertel, *ACS Nano* **2017**, *11*, 10401–10408, DOI 10.1021/acsnano.7b05543.
- [109] T. Shiraiishi, G. Juhász, T. Shiraki, N. Akizuki, Y. Miyauchi, K. Matsuda, N. Nakashima, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 15632–15639, DOI 10.1021/acs.jpcc.5b07841.

- [110] K. Watanabe, K. Asano, *Physical Review B* **2012**, *85*, DOI 10.1103/PhysRevB.85.035416.
- [111] U. Hohenester, G. Goldoni, *Physics* **2011**, *4*, DOI 10.1103/Physics.4.5.
- [112] M. Combescot, J. Tribollet, G. Karczewski, F. Bernardot, C. Testelin, M. Chamarro, *Europhysics Letters (EPL)* **2005**, *71*, 431–437, DOI 10.1209/epl/i2005-10101-8.
- [113] D. K. Efimkin, A. H. MacDonald, *Physical Review B* **2017**, *95*, DOI 10.1103/PhysRevB.95.035417.
- [114] M. Sidler, P. Back, O. Cotlet, A. Srivastava, T. Fink, M. Kroner, E. Demler, A. Imamoglu, *Nature Physics* **2017**, *13*, 255–261, DOI 10.1038/nphys3949.
- [115] Y.-C. Chang, S.-Y. Shiau, M. Combescot, *Physical Review B* **2018**, *98*, DOI 10.1103/PhysRevB.98.235203.
- [116] D. Pimenov, M. Goldstein, *Physical Review B* **2018**, *98*, DOI 10.1103/PhysRevB.98.220302.
- [117] M. Sidler, Diss., ETH Zurich, **2018**, DOI 10.3929/ETHZ-B-000290909.
- [118] Schmitt-Rink, Chemla, Miller, *Physical Review B* **1985**, *32*, 6601–6609, DOI 10.1103/PhysRevB.32.6601.
- [119] M. Grundmann, *The Physics of Semiconductors*, Springer International Publishing, Cham, **2021**, DOI 10.1007/978-3-030-51569-0.
- [120] R. Memming, *Semiconductor electrochemistry*, 2. ed., Wiley-VCH-Verl., Weinheim, **2015**, DOI 10.1002/9783527688685.
- [121] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearb. u. verb. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2007**, DOI 10.1515/9783110177701, <http://www.reference-global.com/action/showBook?doi=10.1515/9783110177701>.
- [122] W. Demtröder, *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*, 5. Aufl. 2016, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**, <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflicht-1582044>.
- [123] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2. ed., Wiley, Hoboken, NJ, **2001**, <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley031/00038210.html>.
- [124] 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.
- [125] Hartleb, Holger Edgar Heinz Erich, Dissertation, Universität Würzburg, **2015**.
- [126] 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.
- [127] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, **2007**, DOI 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
- [128] S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *209*, 417–428, DOI 10.1016/0022-0728(86)80570-8.

- [129] K. Issler, A. Röder, F. Hirsch, L. Poisson, I. Fischer, R. Mitrić, J. Petersen, *Faraday Discuss* **2018**, *212*, 83–100, DOI 10.1039/C8FD00083B.
- [130] M. Dameris, T. Peter, U. Schmidt, R. Zellner, *Chemie in unserer Zeit* **2007**, *41*, 152–168, DOI 10.1002/ciuz.200700418.
- [131] S. Mukherjee, B. List, *Nature* **2007**, *447*, 152–153, DOI 10.1038/447152a, <https://www.nature.com/articles/447152a>.
- [132] A. Studer, D. P. Curran, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 58–102, DOI 10.1002/anie.201505090.
- [133] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Fünfte Auflage, Wiley-VCH und Ciando, Weinheim und München, **2013**, http://hauptfach-wiley.ciando.com/shop/book/short/index.cfm?fuseaction=short&bok_ID=2939334.
- [134] C. Buschmann, K. Grumbach, *Physiologie der Photosynthese*, Springer, Berlin und Heidelberg, **1985**, DOI 10.1007/978-3-642-70255-6.
- [135] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**, DOI 10.1351/goldbook.
- [136] D. Doehnert, J. Koutecky, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 1789–1796, DOI 10.1021/ja00526a005.
- [137] K. Kamada, K. Ohta, A. Shimizu, T. Kubo, R. Kishi, H. Takahashi, E. Botek, B. Champagne, M. Nakano, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 937–940, DOI 10.1021/jz100155s.
- [138] M.-A. Légaré, M. Rang, G. Bélanger-Chabot, J. I. Schweizer, I. Krummenacher, R. Bertermann, M. Arrowsmith, M. C. Holthausen, H. Braunschweig, *Science* **2019**, *363*, 1329–1332, DOI 10.1126/science.aav9593, <https://science.sciencemag.org/content/363/6433/1329>.
- [139] D. Schmidt, M. Son, J. M. Lim, M.-J. Lin, I. Krummenacher, H. Braunschweig, D. Kim, F. Würthner, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 13980–13984, DOI 10.1002/anie.201507039.
- [140] R. Rausch, M. I. S. Röhr, D. Schmidt, I. Krummenacher, H. Braunschweig, F. Würthner, *Chemical Science* **2020**, *12*, 793–802, DOI 10.1039/D0SC05475E.
- [141] R. Rausch, D. Schmidt, D. Bialas, I. Krummenacher, H. Braunschweig, F. Würthner, *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24*, 3420–3424.
- [142] W. F. Gorham, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1966**, *4*, 3027–3039, DOI 10.1002/pol.1966.150041209.
- [143] M. Szwarc, *Discussions of the Faraday Society* **1947**, *2*, 46, DOI 10.1039/df9470200046.
- [144] S. Seifert, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2014**.
- [145] J. B. Birks, D. J. Dyson, I. H. Munro, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A Mathematical and Physical Sciences* **1963**, *275*, 575–588, <http://www.jstor.org/stable/2414496>.

- [146] T. Förster, K. Kasper, *Zeitschrift für Elektrochemie Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1955**, *59*, 976–980, DOI 10.1002/bbpc.19550591018.
- [147] K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 2039–2044, DOI 10.1021/ja00449a004.
- [148] W. Rettig, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1986**, *25*, 971–988, DOI 10.1002/anie.198609711.
- [149] W. Rettig, *Applied Physics B* **1988**, *45*, 145–149, DOI 10.1007/BF00695283, <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00695283>.
- [150] P. Emele, D.U. Meyer, N. Holl, H. Port, H.C. Wolf, F. Würthner, P. Bäuerle, F. Effenberger, *Chemical Physics* **1994**, *181*, 417–424, DOI 10.1016/0301-0104(94)00007-7, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0301010494000077>.
- [151] T. Förster, *Annalen der Physik* **1948**, *437*, 55–75, DOI 10.1002/andp.19484370105.
- [152] P. W. Atkins, J. de Paula, R. Ludwig, *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*, 4., vollst. überarb. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz278784712cov.htm>.
- [153] S. Sasaki, G. P. C. Drummen, G.-i. Konishi, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 2731–2743, DOI 10.1039/C5TC03933A.
- [154] R. Foster, *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84*, 2135–2141, DOI 10.1021/j100454a006.
- [155] R. S. Mulliken, *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 600–608, DOI 10.1021/ja01157a151.
- [156] R. S. Mulliken, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 811–824, DOI 10.1021/ja01123a067.
- [157] W. Rettig, *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 1970–1976, DOI 10.1021/j100208a013.
- [158] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chemical reviews* **2003**, *103*, 3899–4032, DOI 10.1021/cr9407451.
- [159] R. Hu, E. Lager, A. Aguilar-Aguilar, J. Liu, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Y. Zhong, K. S. Wong, E. Peña-Cabrera, B. Z. Tang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 15845–15853, DOI 10.1021/jp902962h.
- [160] P. Emele, D. U. Meyer, N. Holl, H. Port, H. C. Wolf, F. Würthner, P. Bäuerle, F. Effenberger, Dual fluorescence of 9-anthryl-substituted oligothiophenes in nonpolar environment, **1994**, DOI 10.18419/opus-4864.
- [161] J. Kim, T. Morozumi, H. Hiraga, H. Nakamura, *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry* **2009**, *25*, 1319–1325, DOI 10.2116/analsci.25.1319.
- [162] B. Chen, Y. Ding, X. Li, W. Zhu, J. P. Hill, K. Ariga, Y. Xie, *Chemical communications (Cambridge England)* **2013**, *49*, 10136–10138, DOI 10.1039/C3CC46008H.

- [163] *Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications*, 2., rev. and extended ed., (Hrsg.: F. Scholz, A. M. Bond), Springer, Berlin, **2010**.
- [164] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *Journal of Chemical Education* **2018**, *95*, 197–206, DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [165] R. G. Compton, C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, Imperial College Press, **2010**, DOI 10.1142/p726.
- [166] J. Osteryoung, *Accounts of Chemical Research* **1993**, *26*, 77–83, DOI 10.1021/ar00027a001.
- [167] R. A. Osteryoung, J. Osteryoung, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A Mathematical and Physical Sciences* **1981**, *302*, 315–326, DOI 10.1098/rsta.1981.0170.
- [168] W. S. Go, J. J. O’Dea, J. Osteryoung, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *255*, 21–44, DOI 10.1016/0022-0728(88)80002-0.
- [169] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, L.-J. Li, *Nano Letters* **2007**, *7*, 3013–3017, DOI 10.1021/nl071349o.
- [170] A. Nish, J.-Y. Hwang, J. Doig, R. J. Nicholas, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 640–646, DOI 10.1038/nnano.2007.290.
- [171] M. M. Achsnich, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, **2015**.
- [172] 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.
- [173] 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/nn1028532.
- [174] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 157401, DOI 10.1103/PhysRevLett.101.157401.
- [175] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2495–2499, DOI 10.1021/nl051828s.
- [176] Tilman Christian Hain, Doctoralthesis, Universität Würzburg, **2015**.
- [177] D. Stich, Dissertation, Universität Würzburg, **2012**.
- [178] S. Akturk, X. Gu, M. Kimmel, R. Trebino, *Optics Express* **2006**, *14*, 10101, DOI 10.1364/OE.14.010101.
- [179] L. Fahrmeir, C. Heumann, R. Künstler, I. Pigeot, G. Tutz, *Statistik: Der Weg zur Datenanalyse*, 8. Aufl. 2016, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**, <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-epflucht-1576240>.
- [180] T. Koyama, Y. Miyata, H. Kishida, H. Shinohara, A. Nakamura, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 1974–1981, DOI 10.1021/jp312798h.
- [181] M. Lorenc, M. Ziolek, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2002**, *74*, 19–27, DOI 10.1007/s003400100750.

- [182] M. Ziólek, M. Lorenc, R. Naskrecki, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2001**, *72*, 843–847, DOI 10.1007/s003400100587.
- [183] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieber, C. F. Sailer, E. Riedle, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **2009**, *96*, 215–231, DOI 10.1007/s00340-009-3610-0.
- [184] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Physical Review A* **1999**, *59*, 2369–2384, DOI 10.1103/PhysRevA.59.2369.
- [185] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. ed., Springer, New York, NY, **2006**, <http://swbplus.bsz-bw.de/bsz256324786cov.htm>.
- [186] D. V. O'Connor, *Time-correlated single photon counting*, Academic Press, London und Orlando, **1984**, <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10667327>.
- [187] Y. Kimoto, M. Okano, Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **2013**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevB.87.195416.
- [188] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, S. K. Doorn, *Nature Nanotechnology* **2012**, *7*, 126–132, DOI 10.1038/nnano.2011.227.
- [189] O. Frank, L. Kavan, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Dunsch, *physica status solidi (b)* **2008**, *245*, 2239–2242, DOI 10.1002/pssb.200879609.
- [190] T. F. Rønnow, T. G. Pedersen, H. D. Cornean, *Physics Letters A* **2009**, *373*, 1478–1481, DOI 10.1016/j.physleta.2009.02.049.
- [191] T. Nishihara, Y. Yamada, Y. Kanemitsu, *Physical Review B* **2012**, *86*, DOI 10.1103/PhysRevB.86.075449.
- [192] T. Koyama, S. Shimizu, Y. Miyata, H. Shinohara, A. Nakamura, *Physical Review B* **2013**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevB.87.165430.
- [193] 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.
- [194] U. K. Mishra, J. Singh, *Semiconductor device physics and design*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2008**, DOI 10.1007/978-1-4020-6481-4, <http://public.eblib.com/choice/PublicFullRecord.aspx?p=6312328>.
- [195] C. A. Dyke, J. M. Tour, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1215–1218, DOI 10.1021/nl1034537x.
- [196] H. Kwon, A. Furmanchuk, M. Kim, B. Meany, Y. Guo, G. C. Schatz, Y. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 6878–6885, DOI 10.1021/jacs.6b03618.
- [197] 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.
- [198] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 257402, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.257402.
- [199] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 077402, DOI 10.1103/PhysRevLett.92.077402.

- [200] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *Physical Review B* **2006**, *74*, DOI 10.1103/PhysRevB.74.121401.
- [201] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, *Nano Letters* **2007**, *7*, 86–92, DOI 10.1021/nl0622000.
- [202] 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.
- [203] A. G. Walsh, A. Nickolas Vamivakas, 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.
- [204] P. Hamm, M. Lim, R. M. Hochstrasser, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 6123–6138, DOI 10.1021/jp9813286.
- [205] P. Hamm, *Chemical Physics* **1995**, *200*, 415–429, DOI 10.1016/0301-0104(95)00262-6.
- [206] 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.
- [207] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, A. A. Green, M. C. Hersam, G. R. Fleming, *The Journal of chemical physics* **2011**, *134*, 034504, DOI 10.1063/1.3530582.
- [208] D. T. Nguyen, C. Voisin, P. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, G. Cassaboïs, *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 127401, DOI 10.1103/PhysRevLett.107.127401.
- [209] G. Ritzoulis, N. Papadopoulos, D. Jannakoudakis, *Journal of Chemical & Engineering Data* **1986**, *31*, 146–148, DOI 10.1021/je00044a004.
- [210] T. L. Myers, R. G. Tonkyn, T. O. Danby, M. S. Taubman, B. E. Bernacki, J. C. Birnbaum, S. W. Sharpe, T. J. Johnson, *Applied spectroscopy* **2018**, *72*, 535–550, DOI 10.1177/0003702817742848.
- [211] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2*, 6., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, **2013**, DOI 10.1007/978-3-642-29944-5.
- [212] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M. Y. Sfeir, T. F. Heinz, L. E. Brus, *Nano Letters* **2005**, *5*, 2314–2318, DOI 10.1021/nl0518122.
- [213] N. Bjerrum, *Untersuchungen über Ionenassoziation*, A.F. Høst, København, **1926 - 1999**.
- [214] C. D. Spataru, F. Léonard, *Chemical Physics* **2013**, *413*, 81–88, DOI 10.1016/j.chemphys.2012.08.021.
- [215] V. P. Pawar, S. C. Mehrotra, *Journal of Molecular Liquids* **2003**, *108*, 95–105, DOI 10.1016/S0167-7322(03)00176-4.
- [216] R. Englman, J. Jortner, *Molecular Physics* **1970**, *18*, 145–164, DOI 10.1080/00268977000100171.

Abbildungsverzeichnis

2.1. Graphengitter mit Aufroll- und Translationsvektor	4
2.2. Bandstruktur einer (6,5)-SWNT mit DOS	5
2.3. Absorptionsspektrum von (6,5)-SWNTs und Einfluss der Coulomb-Wechselwirkungen auf die Exzitonenbindungsenergie	6
2.4. Schema des Phasenraumfüllmodells	9
2.5. Unterscheidung von Metall, Halbleiter und Isolator anhand der Bandlücke	10
2.6. Schema der elektrochemischen Dotierung	11
2.7. Organische Biradikale	13
2.8. Reaktion des <i>para</i> -Xylylen	14
2.9. Syntheschema der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung	15
2.10. Normierte Absorptionsspektren der Pyrene Pyr1-Pyr3	16
2.11. Schema des TICT	17
2.12. Spannungsverläufe eines CV und SWV	19
2.13. CV von Ferrocen	20
3.1. Struktur des PFO-BPy	25
3.2. Dotierungsgradabhängiger Verlauf der Absorptionsspektren der SWNTs	27
3.3. Verwendete Küvetten	28
3.4. Schema des fs-Lasersystems	29
3.5. Prozesse der transienten Absorption	30
3.6. Aufbau des Anrege-Abfrage-Experiments	32
3.7. Schema des Aufbaus zur Weißlichterzeugung	32
3.8. SHG-Autokorrelation und Spektren bei den verwendeten Wellenlängen	34
3.9. Strahlprofil von Anrege- und Abfragelaser	35
3.10. Prinzip der Kalibrierung des NIR-Spektrometers	36
3.11. Weißlichtspektrum und RMSRausch	36
3.12. Chirpkorrektur	38
3.13. Prinzip des TCSPC	39
3.14. Messaufbau des TCSPC	40
3.15. Elektroden	41
4.1. Energiediagramm der exzitonen und trionischen Zustände	44
4.2. Absorptionsspektren der Suspensionen	45
4.3. Transiente Karten der Suspensionen	46
4.4. Transienten des Trion-PB-Signals	46

4.5. Strahlende und nichtstrahlende Kanäle zur Population des Trions	47
4.6. Absorptionsspektren der Dotierungsreihen	48
4.7. TA-Karte der undotierten Referenzprobe	50
4.8. TA-Karten moderat dotierter Proben	51
4.9. TA-Karten dotierter Proben mit X_1^+ -Anregung	51
4.10. Transiente Absorptionsspektren	52
4.11. Zerfallskurven des X_1 -PB-Signals	53
4.12. Wechselwirkung von Ladungsträgern mit Gegenionen auf der SWNT-Oberfläche	54
4.13. TA-Karte und transiente Spektren des Trion-PB-Signals	55
4.14. Transienten des Trion-PB-Signals	56
4.15. τ , Trion-OD und Gauß-FWHM	57
4.16. TA-Karten stark dotierter SWNTs mit $\lambda_{\text{exc}} = 900$ nm	58
4.17. TA-Karten stark dotierter SWNTs mit $\lambda_{\text{exc}} = 1000$ nm	59
4.18. Transiente Spektren des PA-Signals	60
4.19. Vergleich von ΔOD und $\Delta T/T$ zur Dotierungssättigung	61
4.20. Vergleich von ΔOD und $\Delta T/T$ zur Bandkantenverschiebung	62
4.21. Einfluss von Anregung und Dotierung auf die Fermiverteilung	63
4.22. Transienten der Photoabsorption	64
5.1. Vergleich der Definitionen von ξ und Δ	68
5.2. Absorptionsspektren der Proben zur Bestimmung der Exzitonengröße	69
5.3. Anregungsfluenzabhängige transiente Absorption	70
5.4. Bestimmung der Korrekturfaktoren	71
5.5. Abhängigkeit der Exzitonengröße von Ladungsträgerdichte und -abstand	76
5.6. Anpassung der Absorptionsspektren durch drei Voigt-Kurven	78
5.7. Dotierungsabhängige Trionengröße	79
5.8. Zunahme der Delokalisierung mit Dotierung	80
6.1. SWV und CV der untersuchten Pyrene	83
6.2. Auswertung der SWVs	84
6.3. Verlauf der angelegten Spannung	86
6.4. Absorptionsspektren der potentialabhängigen Stabilitätsmessung	86
6.5. Potentialabhängige Absorption	86
6.6. Potentialabhängige PL	88
6.7. PL von Pyr1 mit detektierten Wellenlängenbereichen	88
6.8. Potentialabhängigkeit der verschiedenen Lebensdauern	89
6.9. Potentialabhängigkeit der der verschiedenen normierten Beiträge	89
6.10. Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr1	90
6.11. Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr2	93
6.12. Auswertung der potentialabhängigen TCSPC-Messungen an Pyr3	94

A.1. Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Exzitonengröße	101
A.2. Graphen zur Bestimmung von c_2 für die Exzitonengröße	102
A.3. Graphen zur Bestimmung von c_3 für die Exzitonengröße	102
A.4. Auftragung von $\Delta T/T$ gegen n_{abs} mit linearer Anpassung zur Bestimmung der Trionengröße	103
A.5. Graphen zur Bestimmung von c_2 für die Trionengröße	103
A.6. Graphen zur Bestimmung von c_3 für die Trionengröße	104
A.7. Graphen zur Bestimmung von c_6 für die Trionengröße	104

Tabellenverzeichnis

2.1. Relative Konzentrationen von Fc und Fc ⁺	19
3.1. Verwendete Materialien	23
3.2. Verwendete Geräte	23
3.3. Bei der PL-Spektroskopie verwendete Geräte	24
3.4. Bei den zeitaufgelösten Laserexperimenten verwendete Geräte	24
3.5. Zeitliche und spektrale Breite bei den jeweiligen Wellenlängen	34
4.1. Auswertung der Absorptionsspektren der Messreihe mit $\lambda_{\text{exc}} = 900 \text{ nm}$	49
4.2. Auswertung der Absorptionsspektren der Messreihe mit $\lambda_{\text{exc}} = 1000 \text{ nm}$	49
4.3. Auswertung der Absorptionsspektren der Messreihe mit $\lambda_{\text{exc}} = 1170 \text{ nm}$	50
4.4. Zerfallszeiten des X ₁ -PB-Signals	53
4.5. Vergleich der Diffusionslängen mit der inversen Ladungsträgerkonzentration	54
4.6. Zerfallszeiten des X ₁ ⁺ -PB-Signals	56
5.1. Auswertung der Absorptionsspektren der Proben zur Bestimmung der Exzitonengröße	69
5.2. Unkorrigierte und korrigierte Exzitonengröße mit Korrekturfaktoren	72
5.3. Werte zur Berechnung des Stoffmengenanteils	73
5.4. Werte für $\sigma_{\text{C,T}}$	77
5.5. Unkorrigierte und korrigierte Trionengröße mit Korrekturfaktoren	78
6.1. Elektrochemische Eigenschaften der Pyrene	84
6.2. Ergebnisse der Absorptionmessungen	85
6.3. Vergleich der Fluoreszenzlebensdauern der Pyrene in DCM und Leitsalzlösung	91
6.4. Ergebnisse der potentialabhängigen TCSPC-Messungen	95
6.5. $\Delta\tau_{\text{av}}$ der neutralen und reduzierten Spezies	95
A.1. Steigung der linearen Anpassungen zur Bestimmung der Exzitonengröße	101
A.2. Steigung der linearen Anpassungen zur Bestimmung der Trionengröße	102

Danksagung

Im Folgenden möchte ich mich bei all jenen, die mittelbar wie unmittelbar einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, bedanken. Ohne diese Personen könnte sie nicht in einer solchen Form bestehen.

Als erster möchte ich meinem Doktorvater **Prof. Dr. Tobias Hertel** danken: Für die Möglichkeit, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anzufertigen, das bei der Bearbeitung der Themen in mich gesetzte Vertrauen sowie die Hinweise und Anregungen besonders des letzten Arbeitsjahres. Die drei lehrreichen Jahre haben mir eine fachliche wie persönliche Reifung beschert.

Meinem Zweitbetreuer **Prof. Dr. Frank Würthner** danke ich für die freundliche Kooperation und die zur spektroelektrochemischen Untersuchung zur Verfügung gestellten Substanzen.

Prof. Dr. Ingo Fischer danke ich für die nette Zusammenarbeit im Rahmen des Graduiertenkollegs 2112.

Mein Dank gilt weiterhin **Dr. Friedrich Schöppler**. Seine Co-Betreuung hat mich seit meiner Masterarbeit fachlich gefördert. Aber auch persönlich kann ich dank ihm an eine humorvolle gemeinsame Zeit zurückdenken. Auch das Korrekturlesen der Arbeit hat zur heutigen Form dieser beigetragen. Sein Beitrag zur tollen Arbeitsatmosphäre dieser Arbeitsgruppe lässt sich nicht auf den „Dr.-Friedrich-Schöppler-Gedächtnispavillon“ beschränken.

Dr. Klaus Eckstein danke ich für seine Kompetenz bezüglich dotierter Kohlenstoffnanoröhren, welche er gerne und häufig mit mir teilte. Nur durch seine experimentelle Vorarbeit auf diesem Gebiet konnte ich die vorliegenden Ergebnisse produzieren. Auch seine Anregungen bei der Interpretation der erhaltenen Daten spiegeln sich in der Arbeit wider.

Danken will ich **Pascal Kunkel** für vielfache Hilfe – ich habe sie bei labor- und softwarespezifischen Problemen gerne in Anspruch genommen. Persönliche Harmonie und Zusammenarbeit hat nicht nur Aufgaben wie die Neujustage des RegA erleichtert. Sein Korrekturlesen hat die wissenschaftliche Detailliertheit dieser Arbeit erhöht.

Ich danke **Dr. Kerstin Müller**, **Martina Wederhake** und **Simon Kießling**, mit denen ich sehr gerne mein Büro geteilt habe, herzlich für die schöne gemeinsame Zeit. Ihretwegen herrschte stets gute Laune - auch in Zeiten experimenteller Frustration. Ich blicke auf eine wunderbare Zeit mit Musik, Nerfguns und viel Spaß zurück.

Ich danke den als Masterand beziehungsweise Praktikanten von mir betreuten **Maximilian Elfert**, **Paul Mentzel** und **Heiko Lackinger** für die nette Zusammenarbeit und die experimentelle Unterstützung. So konnten nicht nur sie von mir (hoffentlich), sondern auch ich von ihnen lernen.

Ich danke außerdem meinen weiteren Kollegen **Florian Oberndorfer**, **Lucas Fuhl**, **Kolja Tho-**

nick, Patrick Grenzer und **Daniel Müller** für die schöne gemeinsame Zeit: Seien es Weinfest- und Kneipenbesuche, das Freitagskochen oder Dirty Santa: Ich hatte viel Spaß.

Ivonne Vollert danke ich für ausgiebige Morgenbriefings und ihre regelmäßigen freundschaftlichen Besuche unseres Büros. Außerdem konnte ich von ihrer Organisiertheit im Labor wie auch im PC-Praktikum profitieren.

Ich danke den technischen Angestellten **Belinda Böhm** und **Sabine Fuchs** für ihre Unterstützung im Laboralltag, bei Bestellungen und die vielen Kleinigkeiten, die man als Doktorand ansonsten kaum wahrnimmt.

Sabine Walther danke ich für die Hilfe bei und zuverlässige Erledigung von jeglichen bürokratischen Angelegenheiten sowie ihre allgemeine Freundlichkeit.

Ich danke allen Mitarbeitern der **Elektro- und Feinmechanikwerkstatt**, weil sie es schafften, jegliche Ideen für Gerätschaften in Metall und Kunststoff zu materialisieren.

Ich bedanke mich bei allen bisher nicht genannten lang- wie kurzfristigen Mitgliedern des Arbeitskreises und des Instituts für Physikalische und Theoretische Chemie. Auch sie haben zur einmaligen Arbeitsatmosphäre im Arbeitskreis beigetragen sowie an Sommerfest, Chemcup und auch Weihnachtsfeier eine gute Zeit bereitet.

Meinen **Eltern und Geschwistern** danke ich für jegliche Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg. Diese Arbeit ist auch das Produkt dessen, seit langer Zeit entsprechend gefördert worden zu sein.

Zuletzt möchte ich meiner Freundin **Lena Lessel** danken. Ihr Beitrag ist abgesehen vom fachlichen wohl als am größten einzustufen, da nur das Zusammenleben mit ihr mich genug erdet, um allen Herausforderungen gewachsen zu sein.