

Zur Exziton- und
Ladungsträgerdynamik in
einwandigen Kohlenstoffnanoröhren



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

vorgelegt von
Dominik Stich
aus Nürnberg

Würzburg 2012

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Grundlegende Eigenschaften einwandiger Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1 Graphen	5
2.2 SWNT-Nomenklatur	9
2.3 Die elektronische Bandstruktur von SWNTs	10
2.4 Exzitonen in SWNTs	14
2.4.1 Halbleitende SWNTs	17
2.4.2 Metallische SWNTs	19
2.5 Ultrakurzzeitspektroskopie an SWNTs und Graphen	21
2.5.1 Ultrakurzzeitspektroskopie an halbleitenden SWNTs	21
2.5.2 Ultrakurzzeitspektroskopie an Graphen/Graphit	27
3 Verzögerte Fluoreszenz von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren	31
3.1 Experimenteller Aufbau	31
3.2 TCSPC an sSWNTs	34
3.2.1 Hochsensitive Detektion des langsamen PL-Zerfalls	34
3.2.2 PL-Spektrum der schnellen und langsamen Komponente	37
3.2.3 Relatives Gewicht des langsamen Zerfalls	38
3.3 Ursache der langlebigen PL	39
3.4 Zusammenfassung und Ausblick	44
4 Probenpräparation und Charakterisierung	45
4.1 Probenaufreinigung mittels Dichtegradientenultrazentrifugation	45
4.2 Charakterisierung	48
4.3 Proben für transiente Absorptionmessungen	48
4.4 Identifikation der SWNT-Chiralitäten	52
5 Das transiente Absorptionsexperiment	59
5.1 Das Lasersystem	59

5.2	Kompression der Anregungspulse	62
5.2.1	Theorie des Prismenkompressors	63
5.2.2	Aufbau eines BOA-Prismenkompressors	66
5.2.3	Charakterisierung der Anregungspulse	67
5.3	Strahlprofil des Anregungs- und Abfragepulses	69
5.4	Der Probenhalter	70
5.5	Das transiente Absorptionsspektrometer	72
5.5.1	Beschreibung der Funktionsweise	75
5.5.2	Messsoftware	76
5.5.3	Nachträgliche Korrektur der transienten Absorptionsspektren	78
5.5.4	Erreichbare Nachweisempfindlichkeit und Zeitauflösung	81
5.5.5	Besonderheit des Aufbaus – Detektion auf der Differenzfrequenz	82
5.5.6	Verbesserungs- und Erweiterungsmöglichkeiten des experimentellen Aufbaus	88
6	Ultrakurzzeitspektroskopie an metallischen Kohlenstoffnanoröhren	91
6.1	Globales Fitting	93
6.2	Anpassung der transienten Absorptionsdaten	95
6.3	Übersicht der leistungsabhängigen Messungen	99
6.3.1	Änderung der Photoanregungsspektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung	100
6.3.2	Änderung der Lebensdauern in Abhängigkeit der Anregungsleistung	102
6.3.3	Die Zeitkonstante der langlebigen Komponente	102
6.4	Relaxationsdynamik	104
6.4.1	Exzitonzerfall und Thermalisierung	105
6.4.2	Abkühlung und Rekombination	107
6.5	Diskussion der Zusammensetzung der transienten Spektren anhand der Photoanregungsspektren	113
6.6	Ursache der langlebigen Komponente	116
6.7	Variation der Anregungswellenlänge	126
7	Exzitongröße in halbleitenden und metallischen Kohlenstoffnanoröhren	129
7.1	Exzitongröße in (6,5)-SWNTs	130
7.2	Interbandtransfer in den S_1 -Zustand	132
7.3	Exzitongröße in (9,9)-SWNTs	133
8	Zusammenfassung	137
9	Summary	139

Anhang – Ansteuerungssoftware für das transiente Absorptionsexperiment	141
A.1 Kameraeinstellungen (Camera Setup)	142
A.2 Spektrometereinstellungen (Spectrometer)	143
A.3 Digitale Ein- und Ausgänge (TTL)	144
A.4 Justage und Messdatenerfassung (Acquisition)	144
A.4.1 Messdatenerfassung	146
A.4.2 Justage	148
A.5 Grafische Kontrollanzeigen	150
A.6 Inbetriebnahme des transienten Absorptionsexperiments	150
Literaturverzeichnis	153
Abbildungsverzeichnis	169
Tabellenverzeichnis	173
Danksagung	175

Abkürzungsverzeichnis

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
APD	Lawinenphotodiode (<i>engl.</i> avalanche photodiode)
arb.unit	willkürliche Einheit (<i>engl.</i> arbitrary unit)
BGR	Renormalisierung der Bandlücke (<i>engl.</i> band-gap renormalization)
BBO	β -Bariumborat
CCD-Sensor	lichtempfindliches elektronisches Bauelement (<i>engl.</i> charge coupled device)
CoMoCAT	Cobalt-Molybdän-Katalysator (<i>engl.</i> cobalt molybdenum catalyst)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl.</i> chemical vapor deposition)
cw	dauerstrich (<i>engl.</i> continuous wave)
DGU	Dichtegradientenultrazentrifugation
DLCQ	diffusionslimitiertes Kontaktquenching (<i>engl.</i> diffusion limited contact quenching)
DNA	Desoxyribonukleinsäure (<i>engl.</i> deoxyribonucleic acid)
DOS	Zustandsdichte (<i>engl.</i> density of states)
EPK	Elektron-Phonon-Kopplung
FEC	Femtosekunden-Anregungs-Korrelation (<i>engl.</i> femtosecond excitation correlation)
FWHM	Halbwertsbreite (<i>engl.</i> full width at half maximum)
GVD	Gruppengeschwindigkeitsdispersion (<i>engl.</i> group velocity dispersion)
e-h	Elektron-Loch (<i>engl.</i> electron-hole)
HiPco	SWNT-Herstellungsprozess (<i>engl.</i> high pressure carbon monoxide)
IRF	Gerätefunktion (<i>engl.</i> instrument response function)
JDOS	kombinierte Zustandsdichte (<i>engl.</i> joint density of states)
LO-Phonon	longitudinales optisches Phonon
mSWNT	metallische einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> metallic single-wall carbon nanotube)
NA	numerische Apertur

NIR	nahinfrarot
OD	optische Dichte
OPA	optischer parametrischer Verstärker (<i>engl.</i> optical parametric amplifier)
PA	Photoabsorption
PAS	Photoanregungsspektrum
PB	Photobleichen
PL	Photolumineszenz
PLE	Photolumineszenzanregung (<i>engl.</i> photoluminescence excitation)
PLV	gepulste Laserverdampfung (<i>engl.</i> pulsed laser vaporization)
RBM	radiale Atmungsmode (<i>engl.</i> radial breathing mode)
SC	Natriumcholat (<i>engl.</i> sodium cholate)
SDS	Natriumdodecylsulfat (<i>engl.</i> sodium dodecyl sulfate)
SHG	Frequenzverdopplung (<i>engl.</i> second harmonic generation)
sSWNT	halbleitende einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> semiconducting single-wall carbon nanotube)
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (<i>engl.</i> single-wall carbon nanotube)
TO-Phonon	transversales optisches Phonon
TOD	Dispersion dritter Ordnung (<i>engl.</i> third order dispersion)
TCSPC	zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen (<i>engl.</i> time-correlated single photon counting)
UV	ultraviolett
VIS	sichtbar (<i>engl.</i> visible)
TRIARS	zeitaufgelöste inkohärente anti-Stokes-Raman-Streuung (<i>engl.</i> time-resolved incoherent anti-stokes raman scattering)

1 Einleitung

Startschuss für die rasante Entwicklung des Forschungsgebiets der Kohlenstoffnanoröhren war 1991 Iijimas Veröffentlichung, in der in Elektronenmikroskopaufnahmen erstmals eindeutig mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren - konzentrische angeordnete Zylinder aus einlagigem Graphit - nachgewiesen werden konnten.^[1] Über einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* single-wall carbon nanotube, SWNT) wurde erstmals 1993 zeitgleich von Iijima *et al.* und Bethune *et al.* berichtet.^[2,3] Ursache des ungebrochenen wissenschaftlichen Interesses an Kohlenstoffnanoröhren sind ihre herausragenden Eigenschaften, welche vielseitige Anwendungsmöglichkeiten eröffnen. Neben der extrem hohen elektrischen Leitfähigkeit, Zugfestigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturbeständigkeit sind hierbei insbesondere auch die Eigenschaften von Bedeutung, die direkt auf der eindimensionalen Struktur beruhen.

Für Anwendungen wie Sensoren, Photozellen oder Lichtdetektoren und Emitter sind insbesondere die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren von großem Interesse. Für zukünftige Anwendungen ist ein tiefgehendes Verständnis der durch Exzitonen dominierten photophysikalischen Eigenschaften unabdingbar. Meilensteine waren hierbei der erstmalige Nachweis der Fluoreszenz halbleitender SWNTs (sSWNTs) sowie der Nachweis, dass die Fluoreszenz aus der strahlenden Rekombination von Exzitonen stammt.^[4,5] In der Zwischenzeit haben zahlreiche wissenschaftliche Arbeiten viele Teilaspekte der Exzitonen, wie Bindungsstärke, Dynamik und die Auswirkung von Umgebungseinflüssen, beleuchtet. So wurden zum Beispiel die Exziton-Exziton-Annihilation^[6,7] und dunkle Exzitonen^[8-11] untersucht und die Fluoreszenzeigenschaften in einem diffusionslimitiertem Quenching Modell beschrieben^[12]. Erst kürzlich wurde erstmals von Trionen in sSWNTs berichtet.^[13,14] In dieser Arbeit wird dem Bild der Exzitudynamik in sSWNTs ein weiteres, bisher übersehenes, Detail hinzugefügt. Hierbei handelt es sich um die verzögerte Fluoreszenz aus dem hellen Exzitonenzustand aufgrund einer Wiederbesetzung durch eine Annihilationsreaktion aus einem langlebigen tiefergelegenen Dunkelzustand.

Weitaus weniger untersucht sind die photophysikalischen Eigenschaften metallischer SWNTs (mSWNTs). So ist zwar inzwischen bekannt, dass Exzitonen hierbei auch von Bedeutung sind.^[15-17] Die Dynamik der gebundenen und ungebundenen Ladungsträger

in metallischen SWNTs wurde bisher jedoch nur mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie untersucht.^[18] Ein Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Ultrakurzzeit-spektroskopie an mittels Dichtegradientenultrazentrifugation aufgereinigten metallischen SWNT-Proben in Suspension.

Diese Dissertation ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die grundlegenden elektronischen und photophysikalischen Eigenschaften der SWNTs vorgestellt. Ausgangspunkt hierfür ist die Herleitung der Bandstruktur aus dem Tight-Binding-Modell des Graphens. Danach werden die Eigenschaften der Exzitonen diskutiert, die die optisch angeregten Zustände dominieren. Des Weiteren wird eine kurze Einführung in die Ultrakurzzeit-spektroskopie an sSWNTs und dem mit mSWNTs nahe verwandten Materialsystem Graphen/Graphit gegeben.

In Kapitel 3 wird anhand zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopie gezeigt, dass sSWNTs verzögerte Fluoreszenz aufweisen. Hierfür wird der experimentelle Aufbau für zeitkorreliertes Einzelphotonenzählen skizziert und die Daten aus Messungen an (6,5)-Röhren vorgestellt, welche erstmals eine intensitätsschwache langlebige Zerfallskomponente nachweisen. Anschließend wird ein Modell gekoppelter Ratengleichungen vorgestellt, das die experimentellen Daten reproduziert und die langlebige Komponente als verzögerte Fluoreszenz identifiziert.

In Kapitel 4 wird die Präparation und Charakterisierung der metallischen SWNT-Proben vorgestellt. Hierbei wird auf die Anreicherung der mSWNTs mittels Dichtegradientenultrazentrifugation eingegangen und die Aufkonzentration der Proben für transiente Absorptionsexperimente mittels Filtration und Zentrifugation beschrieben. Anschließend wird die Charakterisierung der Probenzusammensetzung mittels Absorptions- und Ramanmessungen dargestellt.

Kapitel 5 widmet sich dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten transienten Absorptionsexperiment. In diesem Zusammenhang wird die Erzeugung und Charakterisierung der Anregungs- und Abfragepulse beschrieben, der entwickelte Probenhalter vorgestellt und auf die Detektion mittels einer CCD-Kamera eingegangen. Des Weiteren wird die Korrektur der transienten Absorptionsdaten für den Chirp des Abfragepulses und für Lösungsmittelartefakte beschrieben, Justagehilfen für den Strahlüberlapp und die Stabilität des Weißlichts besprochen und die Möglichkeit der Streulichtunterdrückung durch Detektion auf der Differenzfrequenz der Modulation von Anregungs- und Abfragestrahl vorgestellt.

In Kapitel 6 werden die Daten der transienten Absorptionsmessungen an mSWNTs in Abhängigkeit der Anregungsleistung und Anregungswellenlänge vorgestellt. Die Messdaten werden mit einer globalen Fitprozedur, der ein Vierniveausystem zugrunde liegt,

angepasst. Hieraus ergeben sich drei charakteristische Zeitkonstanten sowie die mit den einzelnen Niveaus verknüpften Photoanregungsspektren. Den Zeitkonstanten im Bereich von 30 fs bis 120 fs, 500 fs bis 1000 fs sowie 40 ps werden die Exzitondissoziation und Thermalisierung der Ladungsträger, die Abkühlung und teilweise Rekombination der Ladungsträgerverteilungen sowie der Zerfall gefangener Ladungsträger zugeordnet. Des Weiteren werden die Beiträge dieser Relaxationsschritte zu den transienten Absorptionsspektren diskutiert und die Absorption in den Exzitonzustand mit einer Interbandanregung verglichen.

In Kapitel 7 werden Messergebnisse des maximalen Photobleichsignals in sSWNTs und mSWNTs in Abhängigkeit der Anregungsleistung vorgestellt. Hiermit wird der Interbandtransfer in den sSWNTs untersucht. Des Weiteren dienen die Daten zur Abschätzung der Exzitongröße in mSWNTs und sSWNTs.

Kapitel 8 und 9 geben schließlich eine zusammenfassende Übersicht der wichtigsten Ergebnisse dieser Dissertation.

2 Grundlegende Eigenschaften einwandiger Kohlenstoffnanoröhren

2.1 Graphen

Die wabenförmige Kristallstruktur des Graphens entsteht aus einem hexagonalen Bravaisgitter mit einer zweiatomigen Basis. Die Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 , gegeben durch

$$\mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} + \frac{1}{2}a\hat{y} \text{ und } \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}}{2}a\hat{x} - \frac{1}{2}a\hat{y}, \quad (2.1)$$

spannen auch die primitive Einheitszelle auf. a ist die Gitterkonstante, d. h. der Abstand zwischen zwei nächsten Punkten im Bravaisgitter. Mit dem Bindungsabstand zweier Kohlenstoffatome $a_{C-C} = 0.142$ nm ergibt sich die Gitterkonstante zu $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 0.246$ nm. Durch den Zusammenhang zwischen Gittervektoren im Orts- und k-Raum

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.2)$$

berechnen sich die reziproken Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 , welche die Brillouinzone aufspannen, zu:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} + \frac{2\pi}{a}\hat{y} \text{ und } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{x} - \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad (2.3)$$

Somit hat die erste Brillouinzone, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, eine hexagonale Form. Eingezeichnet ist hier auch die irreduzible Brillouinzone und die Punkte hoher Symmetrie Γ , M und K.

Die Kohlenstoffatome im Graphen sind sp^2 -hybridisiert. Die p_z -Orbitale bilden delokalisierte π -Bindungen aus. Die einfachste Methode um grundlegende elektronische Eigenschaften des π -Valenzband und das π^* -Leitungsband zu bestimmen ist die Tight-Binding (TB) Näherung. Die folgende Herleitung ist an Referenz [19] angelehnt.

Für die TB-Näherung wird angenommen, dass die Lösung der Einteilchen-Schrödingergleichungen

$$H\Psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}}\Psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

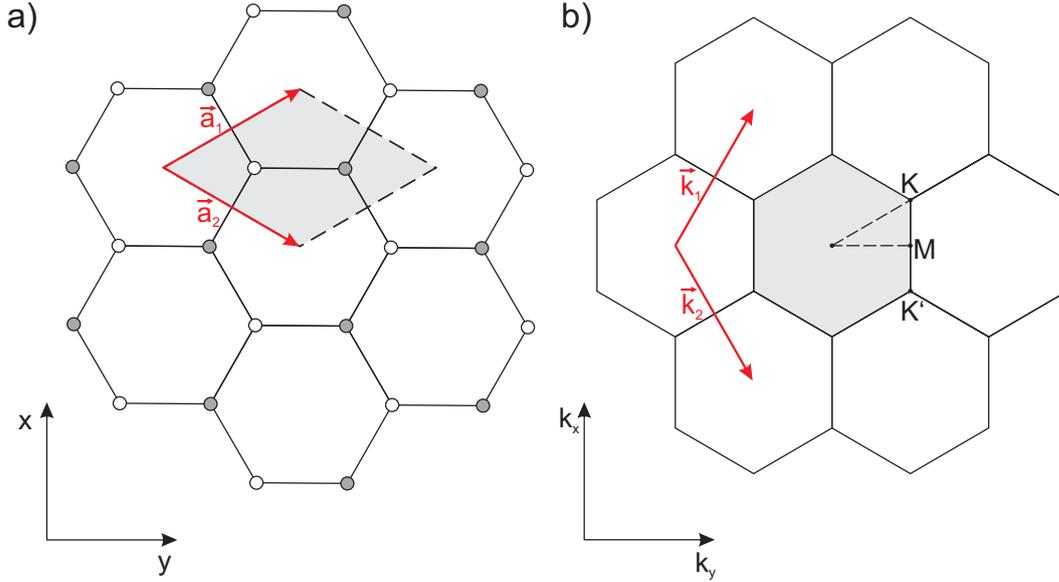


Abbildung 2.1: a) Gitterstruktur des Graphens. Die Gittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 spannen die primitive Einheitszelle mit zwei C-Atomen auf. b) Reziprokes Gitter des Graphens, aufgespannt durch \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 . Die Punkte hoher Symmetrie Γ , M und K sind die Eckpunkte der irreduziblen Brillouinzone.

also die den Kristall beschreibenden Wellenfunktionen $\Psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$, in einer Basis aus atomaren Wellenfunktionen entwickelt werden kann. Zunächst wird aus den atomaren Wellenfunktionen $\phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i)$ eine Basis $\chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r})$ konstruiert, die das Bloch-Theorem erfüllt:

$$\chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \phi_l(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}') \quad (2.5)$$

N ist die Anzahl der primitiven Einheitszellen, \mathbf{t}_i die Position des Atoms i in der primitiven Einheitszelle, \mathbf{R}' der Gittervektor und l beschreibt das Atomorbital. Multipliziert man die Schrödingergleichung 2.4 von links mit $\langle \Psi_{\mathbf{k}}^{(n)} |$ und setzt die Entwicklung der Einteilchenwellenfunktionen nach voranstehender Blochbasis $\chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r})$ ein

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \sum_{l,i} c_{\mathbf{k}li}^{(n)} \chi_{\mathbf{k}li}(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

so ergibt sich:

$$\sum_{l,i} \left[\langle \chi_{\mathbf{k}mj} | H | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle - \epsilon_{\mathbf{k}}^{(n)} \langle \chi_{\mathbf{k}mj} | \chi_{\mathbf{k}li} \rangle \right] c_{\mathbf{k}li}^{(n)} = 0. \quad (2.7)$$

Berücksichtigt man, dass in Graphen nur die p_z -Orbitale das π -Valenzband und das π^* -Leitungsband ausbilden, so wird Gleichung 2.7 zu folgendem linearem Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}p_z1} [H_{11}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}) S_{11}(\mathbf{k})] + c_{\mathbf{k}p_z2} [H_{12}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}) S_{12}(\mathbf{k})] &= 0 \\ c_{\mathbf{k}p_z1} [H_{21}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}) S_{21}(\mathbf{k})] + c_{\mathbf{k}p_z2} [H_{22}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}) S_{22}(\mathbf{k})] &= 0 \end{aligned} \quad (2.8)$$

H_{ij} sind die Hamilton-Matrixelemente und S_{ij} die Überlappintegrale, die definiert sind als:

$$H_{ij} = \langle \chi_{\mathbf{k}li} | H | \chi_{\mathbf{k}lj} \rangle \quad \text{und} \quad S_{ij} = \langle \chi_{\mathbf{k}li} | \chi_{\mathbf{k}lj} \rangle \quad (2.9)$$

In der einfachsten, bereits 1947 von Wallace vorgestellten Näherung werden nur die drei nächsten Nachbarn berücksichtigt.^[20] Somit ergeben sich die Hamilton-Matrixelemente und die Überlappintegrale zu:

$$\begin{aligned} H_{11}(\mathbf{k}) = H_{22}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}') | H | \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i - \mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) | H | \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_i) \rangle = \epsilon_{2p} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} H_{12}(\mathbf{k}) = H_{21}^*(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')} \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}') | H | \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \phi_{p_z}(\mathbf{r}) | H | \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \rangle \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3} \right) \\ &= \gamma_0 \left(e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x \frac{\sqrt{a}}{2}} \cos\left(k_y \frac{a}{2}\right) \right). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hierbei zeigen die Vektoren \mathbf{t}_i von einem Gitterplatz auf die nächsten Nachbarn. ϵ_{2p} und γ_0 sind Parameter, die an Experimente angepasst werden können. Des Weiteren wird angenommen, dass der Überlapp benachbarter p_z -Orbitale vernachlässigbar ist und die Orbitale normiert sind, woraus folgt:

$$S_{ij} = \delta_{ij}. \quad (2.12)$$

Das lineare Gleichungssystem wird mit Hilfe des charakteristischen Polynoms $\det(H_{ij}(\mathbf{k}) - \epsilon(\mathbf{k}) S_{ij}) = 0$ gelöst. Hieraus erhält man die Energieeigenwerte

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(k_x, k_y) &= H_{11} \pm |H_{12}| \\ &= \epsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(k_x, k_y). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Funktion $w(k_x, k_y)$ ist gegeben durch:

$$w(k_x, k_y) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (2.14)$$

Außerdem lässt sich die Wellenfunktion des jeweiligen Zustandes angeben.

$$\Psi_{\mathbf{k}\pm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left(\phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_1 - \mathbf{R}) \pm \frac{H_{12}^*(\mathbf{k})}{|H_{12}(\mathbf{k})|} \phi_{p_z}(\mathbf{r} - \mathbf{t}_2 - \mathbf{R}) \right) \quad (2.15)$$

Die positive bzw. negative Wurzel in Gl. 2.13 steht für den Energiewerte des

π^* -Leitungsbandes bzw. des π -Valenzbandes. Für die Energie am K-Punkt ergibt sich $\epsilon_{\pm}(K) = \epsilon_{2p}$. Valenz- und Leitungsband berühren sich. Dies legt die Fermienergie fest, weswegen $\epsilon_{2p} = 0$ gewählt wird. Wählt man $\gamma_0 = 3$ eV, so ergibt sich für die Energiewerte nahe der Fermienergie eine gute Übereinstimmung mit ab-initio-Rechnungen.

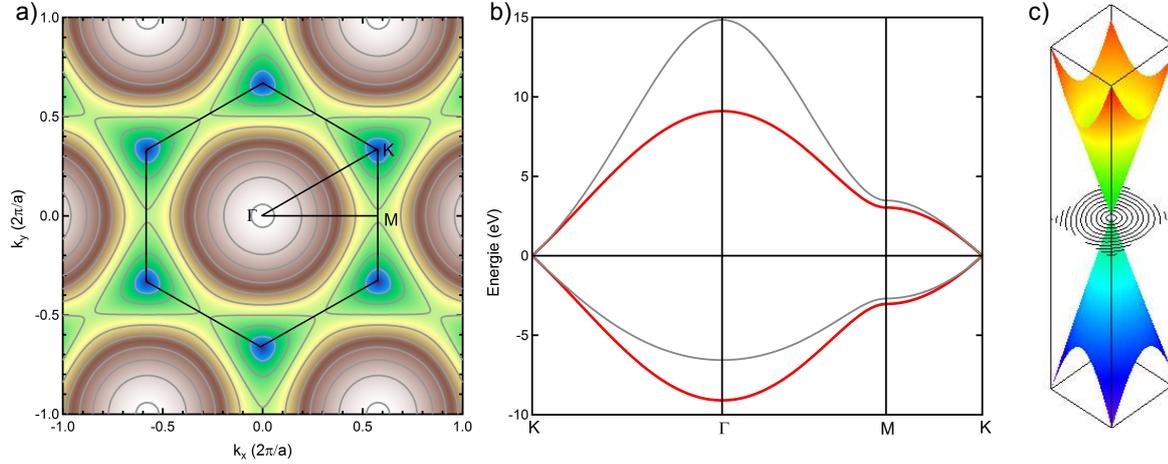


Abbildung 2.2: a) Falschfarbenplot der Energiedispersion des Graphens in der 1. Brillouinzone. Die grauen Konturen kennzeichnen Punkte gleicher Energie. b) Bandstruktur des Graphens berechnet in der TB-Näherung mit Überlappintegral $S_{12} = 0$ (rot) und $S_{12} \neq 0$ (grau). c) Die Energiedispersion in der Nähe des K-Punktes beschreibt einen Dirac-Kegel.

In Abbildung 2.2 b) ist die mit Gl. 2.13 berechnete Bandstruktur aufgetragen. Die symmetrische Anordnung von Valenz- und Leitungsband zur Fermienergie entspricht nicht der Realität. Bessere Übereinstimmung mit ab-initio Rechnungen, insbesondere im Bereich des Γ -Punktes, erhält man, wenn das Überlappintegral benachbarter Atomorbitale S_{12} ungleich null gewählt wird.¹ Für die Berechnung der Bandstruktur von SWNTs mit Hilfe der Zonenfaltung, die später erläutert wird, ist vor allem der Bandverlauf um die K-Punkte nahe am Fermienergielevel wichtig. Gerade hier wird der Bandverlauf durch die TB-Näherung aber gut wiedergegeben.

Die Energiebänder bilden um die K-Punkten, wie in Abbildung 2.2 c) gezeigt, sogenannte Dirac-Kegel aus. Valenz- und Leitungsbander entlang von Schnitten durch den K-Punkt weisen einen linearen Verlauf auf. Als direkte Folge hieraus ergibt sich, dass Elektronen und Löcher keine effektive Masse besitzen. In diesem Bereich kann die Schrödinger-Gleichung, welche die zwei Elektronen pro Einheitszelle im Rahmen des TB-Modells beschreibt, in eine Form gebracht werden, die äquivalent zur Dirac-Gleichung für Teilchen ohne Ruhemasse ist.^[21,22] Elektronen im Dirac-Kegel werden deswegen auch als relativistische Dirac-Fermionen bezeichnet.

¹In diesem Falle berechnet sich die Energiedispersion zu $\epsilon_{\pm}(k_x, k_y) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(k_x, k_y)}{1 \pm s w(k_x, k_y)}$ mit $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = -3,033$ eV und $s = 0,129$.

Der Übergang vom π -Valenzband in das π^* -Leitungsband ist optisch erlaubt und für Anregungsenergien kleiner als 3 eV findet Absorption im k-Raum nur um die K-Punkte zwischen π - und π^* -Band statt.^[23] Absorptionsspektren von Graphen sind folglich strukturlos. Die Absorption ist im nahinfraroten und sichtbaren Wellenlängenbereich nahezu konstant. Sie kann durch die Feinstrukturkonstante α ausgedrückt werden und beträgt $\pi\alpha = 2,3\%$ pro Monolage Graphen.^[24,25]

2.2 SWNT-Nomenklatur

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (*engl.* single-wall carbon nanotube, SWNT) kann man sich als eine aufgerollte nahtlose Graphenschicht vorstellen. Es ist leicht ersichtlich, dass je nach Wahl des Durchmessers und der Orientierung des Graphens beim Aufrollvorgang eine Vielzahl von Nanorohrtypen möglich sind. Zur Beschreibung eines Nanorohrtyps wird für gewöhnlich die (n, m) -Nomenklatur verwendet. Hierbei sind n und m (mit $n > m$) die ganzzahligen Koeffizienten einer Linearkombination $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ der Graphengittervektoren \mathbf{a}_1 und \mathbf{a}_2 . \mathbf{C}_h wird als chiraler Vektor oder Aufrollvektor bezeichnet, der, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, definiert, welche Gitterpunkte der Graphenschicht beim Aufrollen zusammengefügt werden. Der Durchmesser d_t einer Nanoröhre ergibt sich zu^[26]

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \sqrt{3}a_{C-C} \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi}. \quad (2.16)$$

Je nach Aufrollvektor werden Nanoröhren auch in die Kategorien Lehnstuhlröhren ($n = m$), Zickzackröhren ($m = 0$) und chirale Röhren ($n \neq m; n, m \neq 0$) unterteilt. Der ebenfalls in Abbildung 2.3 gezeigte chirale Winkel θ ist der Winkel, den der Aufrollvektor einer beliebigen Röhre mit dem einer Zickzackröhre einschließt.^[26] Es gilt:

$$\theta = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n}\right) \quad (2.17)$$

Nanoröhren mit unterschiedlichen (n, m) -Kombinationen werden allgemein als Röhren unterschiedlicher Chiralität bezeichnet, was nicht mit der Bedeutung des Begriffs Chiralität in der Chemie verwechselt werden darf. Zwar weisen alle Nanoröhren außer den Lehnstuhl- und Zickzackröhren eine links- oder rechts-Händigkeit auf, diese wird aber in der (n, m) -Notation nicht berücksichtigt.

Die primitive Einheitszelle einer Kohlenstoffnanoröhre wird in einer Graphenlage durch den Aufrollvektor \mathbf{C}_h sowie den darauf senkrecht stehenden Translationsvektor \mathbf{T} entlang

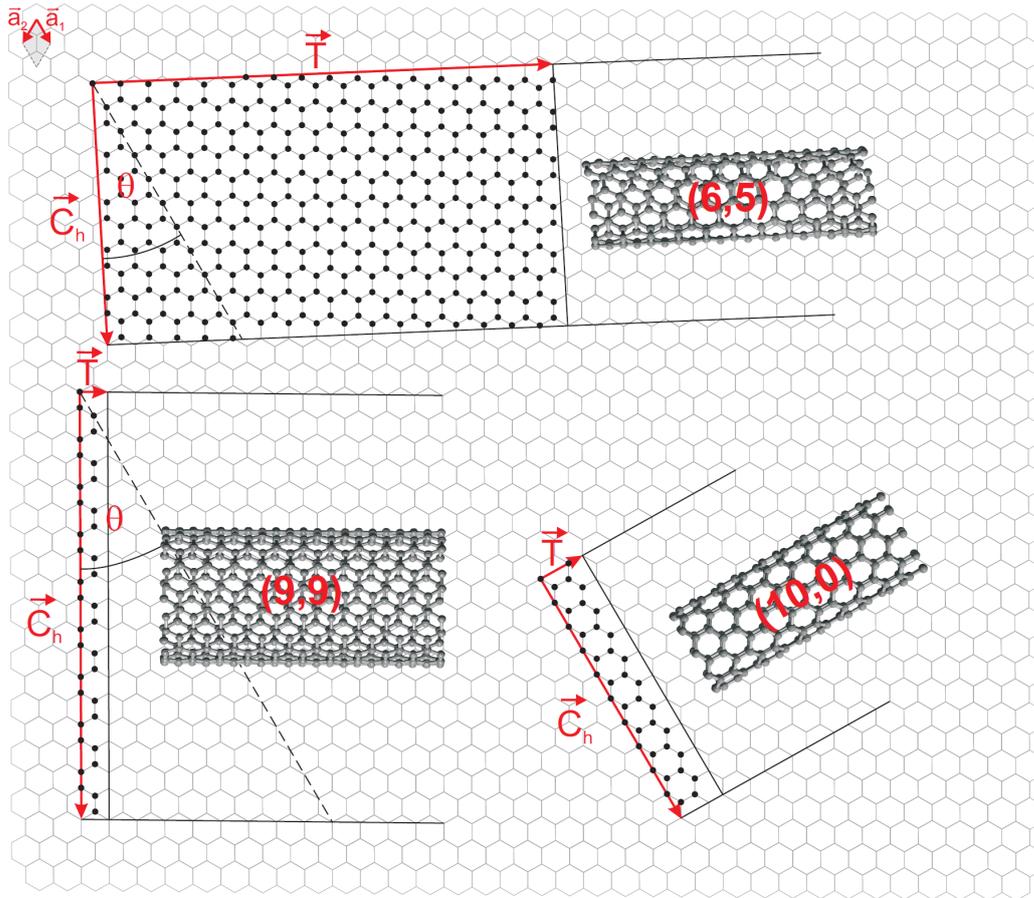


Abbildung 2.3: Darstellung einer chiralen (6,5)-, einer Lehnstuhl- (9,9)- und einer Zickzack- (10,0)-Röhre mit der jeweils zugehörigen Einheitszellen.

der Röhrenachse aufgespannt. Hierbei gilt

$$\mathbf{T} = \frac{2m+n}{ggT} \mathbf{a}_1 - \frac{2n+m}{ggT} \mathbf{a}_2 \quad (2.18)$$

wobei ggT für den größten gemeinsamen Teiler von $(2n+m)$ und $(2m+n)$ steht.^[26]

2.3 Die elektronische Bandstruktur von SWNTs

Mit Gleichung 2.2 ergeben sich aus \mathbf{T} und \mathbf{C}_h die Basisvektoren des reziproken Gitters \mathbf{K}_1 und \mathbf{K}_2 mit der Länge $K_1 = 2\pi/C_h$ und $K_2 = 2\pi/T$. SWNTs sind wegen ihres großen Aspektverhältnisses ein quasi-eindimensionales Materialsystem. Die Wellenvektoren in Richtung \mathbf{K}_2 nehmen aufgrund der Translationssymmetrie entlang der Röhrenachse kontinuierliche Werte an. In Richtung \mathbf{K}_1 sind hingegen, wegen der periodischen

Randbedingungen entlang des Röhrenumfangs, nur N diskrete k -Werte

$$k = 2\pi \cdot p/C_h \quad \text{mit } p = -(N-1)/2, -(N-2)/2, \dots, N/2 \quad (2.19)$$

erlaubt. Hierbei entspricht N der Anzahl an Paaren von Kohlenstoffatomen in der primitiven Einheitszelle.^[26] Die erlaubten k -Werte liegen somit auf parallelen Linien mit Abstand $2\pi/C_h$.

Die elektronische Bandstruktur von SWNTs lässt sich nun näherungsweise aus der Bandstruktur des Graphens bestimmen. Hierfür wird, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, die Wellenzahl-Energiedispersion des Graphens auf für die SWNT erlaubten k -Werte beschränkt. Die eindimensionale Bandstruktur ergibt sich, indem die erlaubten k -Werte außerhalb der 1. Brillouinzone durch Addition reziproker Gittervektoren in die eindimensionale Brillouinzone zurückgeschoben werden, was auch mit dem Begriff Zonenfaltung (*engl.* zone folding) bezeichnet wird.

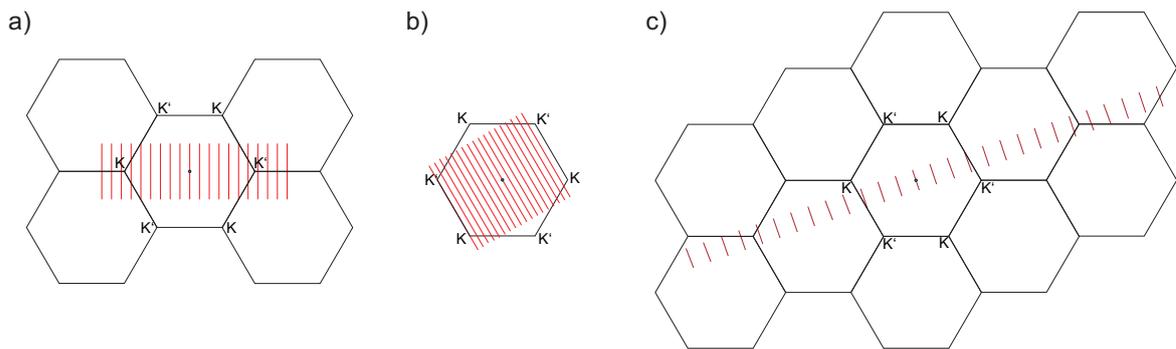


Abbildung 2.4: Schnitte der erlaubten k -Werte im reziproken Gitter des Graphens für a) eine (10,0)-Röhre, b) eine (9,9)-Röhre und c) eine (4,2)-Röhre.

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, ist Graphen ein Halbmetall oder „zero-gap“-Halbleiter, bei dem sich Valenz- und Leitungsband am K -Punkt berühren. Für SWNTs hat dies zur Folge, dass sie metallischer Natur sind, wenn eine der Schnittlinien der erlaubten k -Werte durch einen K -Punkt läuft. Ist dies nicht der Fall, weisen die SWNTs eine Bandlücke auf und sind somit halbleitend. Es kann gezeigt werden, dass (n, m) -Röhren dann metallisch sind, wenn

$$(n - m) \bmod 3 = 0 \quad (2.20)$$

gilt, woraus folgt, dass jede dritte Nanorohrspezies metallisch ist.^[27] Die Subbänder in Valenz- und Leitungsband werden mit dem Subbandindex μ bezeichnet, beginnend bei den Bändern am nächsten zur Fermienergie mit $\mu = 1$ für halbleitende bzw. mit $\mu = 0$ für die metallischen Subbänder, die durch die Fermienergie gehen.

Aus der Bandstruktur ergibt sich die Zustandsdichte $n(E)$ durch Summation über die

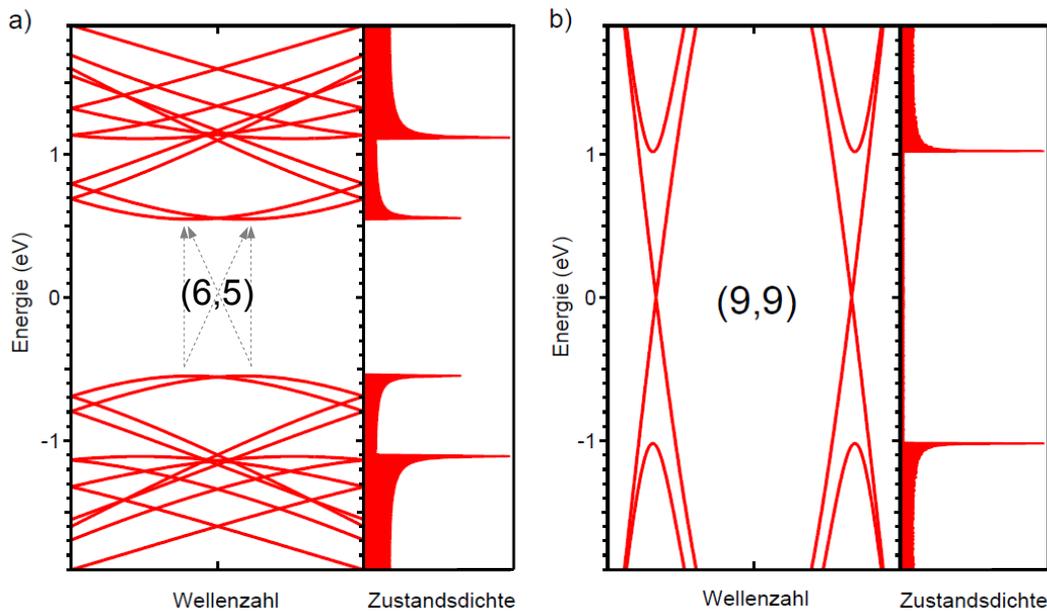


Abbildung 2.5: Bandstruktur und Zustandsdichte einer a) (6,5)-Röhre und b) einer (9,9)-Röhre.

Zustände im Energieintervall δE . Bei der Energie eines Bandextremums E_0 treten in der Zustandsdichte van-Hove Singularitäten auf und es gilt $n(E) \propto (E - E_0)^{-1/2}$. Bei den metallischen Nanoröhren entsteht durch die linearen Bänder zusätzlich auch eine konstante Zustandsdichte zwischen der höchsten van-Hove-Singularität im Valenzband und der tiefstgelegenen van-Hove-Singularität im Leitungsband.

Die Bandstruktur von Graphen ist, wie in Abbildung 2.2 zu sehen, nur nahe am K-Punkt kegelförmig. In größerem Abstand werden die Konturlinien gestaucht und die die M-Punkte verbindende Kontur ist im Extremfall ein gleichschenkliges Dreieck, was auch als „trigonal warping effect“ bezeichnet wird.^[28] Die für die van-Hove-Singularitäten verantwortlichen Linien erlaubter k-Werte gehen nicht durch den K-Punkt und zu jeder Linie gibt es eine weitere mit gleichem Abstand vom K-Punkt. Abhängig vom Aufrollvektor ändert sich die Orientierung dieser Linienpaare. Für Lehnstuhlröhren erzeugen die Linienpaare jeweils identische Bänder. Für chirale und Zickzackröhren haben die von einem Linienpaar erzeugten Bänder jedoch unterschiedliche Maxima bzw. Minima, was in der Zustandsdichte zu einer Doppelstruktur der van-Hove-Singularitäten führt. Der Abstand zwischen den Maxima in der Zustandsdichte nimmt mit kleiner werdendem chiralen Winkel zu und ist maximal für Zickzackröhren.

In der bisherigen Herleitung der Bandstruktur mittels der Zonenfaltung wurden Krümmungseffekte vernachlässigt. Durch das Aufrollen ändert sich jedoch der Abstand sowie die Bindungswinkel zwischen den Kohlenstoffatomen.^[29] Wird dies im TB-Modell berücksichtigt, so zeigt sich, dass sich in metallischen SWNTs abhängig vom chiralen

Winkel θ eine Bandlücke E_{gap}

$$E_{\text{gap}} = \frac{3\gamma_0 a_{\text{C-C}}^2}{4d_t^2} \cos(3\theta) \quad (2.21)$$

öffnet.^[29,30] Hierdurch entsteht z. B. in einer (15,0)-Röhre, die etwa einen Durchmesser von 1,2 nm aufweist, eine Bandlücke von etwa 3 meV was auch experimentell bestätigt werden konnte.^[31] Somit weisen nur die Lehnstuhlröhren keine Bandlücke auf. Bei Experimenten bei Raumtemperatur ist diese Bandlücke geringer als die thermische Energie und somit nicht von Bedeutung.

Durch die Absorption von Photonen können Elektronen aus einem Valenz- in ein Leitungsband gehoben werden. Im Einteilchenbild können die Elemente der Übergangsdipolmatrix

$$M_{\text{opt}} = \langle \Psi_f | H_{\text{opt}} | \Psi_i \rangle \quad (2.22)$$

mit den aus der TB-Rechnung erhaltenen Wellenfunktionen $\Psi_{f/i}$ (siehe Gl. 2.15) berechnet werden.^[32] Für linear polarisiertes Licht ergibt sich hieraus, dass nur Übergänge mit $\Delta\mu = 0, \pm 1$ erlaubt sind. Die Übergänge zwischen Bändern werden allgemein mit $E_{ij}^{M/S}$ bezeichnet. Hierbei ist i, j der Subbandindex der beteiligten Bänder und M bzw. S steht für metallisch bzw. halbleitend. Für die Anfangs- und Endzustände der optischen Übergänge gilt, dass die Projektion des Drehimpulses auf die Röhrenachse sich nicht ändern kann, wenn das Licht parallel zur Röhrenachse polarisiert ist.^[12] Im Falle von $\Delta\mu = 0$ erfolgt der E_{ii} -Übergang zwischen einem Valenz- und Leitungsband, die durch die gleiche Schnittlinie erzeugt werden, womit Ψ_i und Ψ_f den gleichen Drehimpuls haben. Somit absorbiert ein E_{ii} -Übergang linear polarisiertes Licht. Für E_{ij} -Übergänge mit $\Delta\mu = \pm 1$ erfolgt der Übergang zwischen Bändern, die aus benachbarten Schnittlinien entstehen und deren Anfangs- und Endwellenfunktion unterschiedlichen Drehimpuls haben, woraus folgt, dass für Übergänge mit $\Delta\mu = \pm 1$ das Licht senkrecht zur Röhrenachse polarisiert ist.

Durch Depolarisation (auch Antenneneffekt genannt) wird die Absorption von Licht mit Polarisation senkrecht zur Röhrenachse stark unterdrückt. Einfallendes Licht erzeugt aufgrund des geringen Röhrendurchmesser entgegengesetzte elektrische Ladungen am Röhrenrand und somit ein elektrisches Gegenfeld, das das einfallende Feld effektiv abschirmt.

2.4 Exzitonen in SWNTs

Der Ausgangspunkt für die Berechnung der Bandstruktur mit Hilfe des TB-Modells ist die Einteilchen-Schrödingergleichung (Gl. 2.4). In dieser wird die Coulombwechselwirkung zwischen Ladungsträgern jedoch nicht berücksichtigt. Die Elektron-Elektron-Abstoßung vergrößert die aus der TB-Rechnung bestimmte Energie E_{TB} der Bandlücke um die Energie E_{BGR} , was allgemein mit dem Begriff der Renormalisierung der Bandlücke (*engl.* bandgap renormalization, BGR) beschrieben wird.^[33] Außerdem bewirkt die Coulombwechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern, dass sich bei der optischen Anregung gebundene Quasiteilchen aus Elektronen und Löchern, sogenannte Exzitonen, ausbilden, die gegenüber den Bandkantenübergängen um die Bindungsenergie E_{B} energetisch abgesenkt sind. Die Energie eines Exzitons E_{XC} berechnet sich somit durch

$$E_{\text{XC}} = E_{\text{TB}} + E_{\text{BGR}} - E_{\text{B}}. \quad (2.23)$$

Auf die Existenz von Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren wurde erstmals 1997 von Ando hingewiesen.^[34] Exzitonen sind wasserstoffähnlich und können mit dem leicht modifizierten Hamiltonoperator für das Wasserstoffatom behandelt werden,

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon r}, \quad (2.24)$$

wobei m_r die reduzierte Masse des Exzitons bezeichnet und ϵ die dielektrische Funktion in der Nanoröhre ist. Da der Bindungsabstand zwischen Elektron und Loch deutlich größer als der Gitterabstand ist, handelt es sich um Wannier-Exzitonen.

Die starken Auswirkungen der Coulombwechselwirkung in Nanoröhren sind der niedrigen Dimensionalität geschuldet. Ursache hierfür ist die im Gegensatz zu Volumenmaterial reduzierte dielektrische Abschirmung. Die Stärke der Coulombwechselwirkung ist umgekehrt proportional zur dielektrischen Konstante ϵ . In Volumenhalbleitern, die typischerweise hohe dielektrische Konstanten $\epsilon \gg 10$ besitzen, kommt es daher zu einer starken dielektrischen Abschirmung. Typische Exzitonbindungsenergien sind im Bereich von einigen meV. Im Falle der quasi-eindimensionalen Kohlenstoffnanoröhren liegen die meisten Feldlinien außerhalb der Röhre. Da typische Umgebungen (Wasser bzw. Gasatmosphäre) deutlich kleinere dielektrische Konstanten besitzen, ist die dielektrische Abschirmung im Vergleich zu Volumenhalbleitern deutlich abgeschwächt. Für Kohlenstoffnanoröhren ergeben sich Exzitonbindungsenergien in der Größenordnung von 0,1 meV bis 1 meV.

Des Weiteren ist ersichtlich, dass die Bindungsenergie E_{B} und die Renormalisierung der Bandlücke E_{BGR} stark von der dielektrischen Umgebung abhängen. E_{BGR} skaliert mit

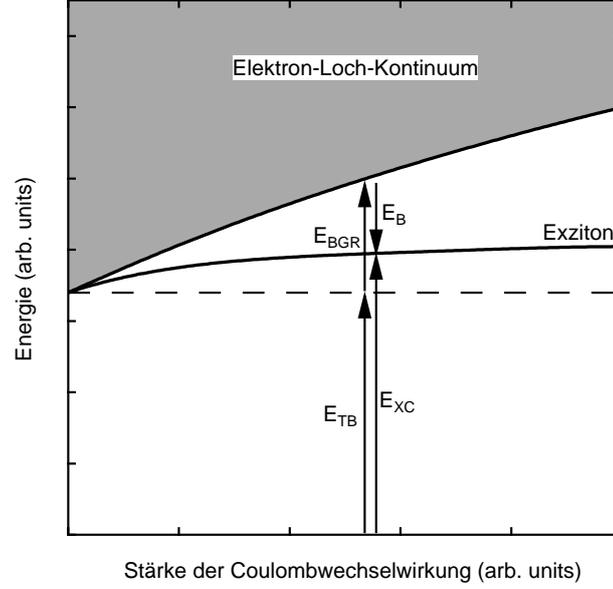


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Änderung der Exziton- und Exzitonbindungsenergie E_{XC} und E_B in Abhängigkeit der Stärke der Coulombwechselwirkung.

ϵ^{-1} .^[33] Für kleine dielektrische Konstanten ϵ berichteten Walsh *et al.*, dass die Bindungsenergie E_B mit $\epsilon^{-1,2}$ skaliert^[33] und für $\epsilon > 4$ fanden Perebeinos *et al.* den Zusammenhang $E_B \sim \epsilon^{-1,4}$.^[35] E_B und E_{BGR} sind abhängig von Chiralität und elektronischem Charakter der Nanoröhren und liegen in der Größenordnung von einigen hundert meV, wobei E_{BGR} größer ist als E_B . In Abbildung 2.6 ist dieser Zusammenhang in Abhängigkeit der Stärke der Coulombwechselwirkung veranschaulicht.

Aufgrund der Coulombwechselwirkung und der damit einhergehenden Exzitonen verändert sich außerdem das Absorptionsspektrum. Insbesondere in eindimensionalen Systemen ist die Oszillatorstärke der Exzitonen stark ausgeprägt.^[36] Ein Großteil der Oszillatorstärke der freien Elektron-Loch-Übergänge wird in die Exzitonübergänge transferiert.

In der bisherigen Behandlung der Exzitonen wurde übergangen, dass es zu einem Inter-subbandübergang E_{ii} mehr als ein Exziton gibt. Betrachtet man den Fall der chiralen Röhre, dem die Mehrheit aller Chiralitäten entspricht, so weist die Bandstruktur, wie in Abbildung 2.5 a) zu sehen, in jeder van-Hove-Singularität zwei entartete Subbänder auf, deren Minima bzw. Maxima bei gleichem Subbandindex bei der gleichen Wellenzahl k_0 bzw. $-k_0$ sind. Aus den je zwei entarteten Extrema in Valenz- und Leitungsband ergeben sich vier mögliche Anregungskombinationen, zwei mit Gesamtwellenvektor $k' = 0$ und zwei mit $k' = \pm 2k_0$.² Die entstehenden Exzitonen haben, ausgedrückt mit dem Forma-

²Bei Anregung eines Elektrons mit Wellenvektor k_e besitzen die im Valenzband entstehenden Löcher einen Wellenvektor $k_h = -k_e$, der entgegengesetzt zu dem angeregten Elektron ist. Senkrechte Übergänge haben somit den Gesamtwellenvektor $k' = 0$.

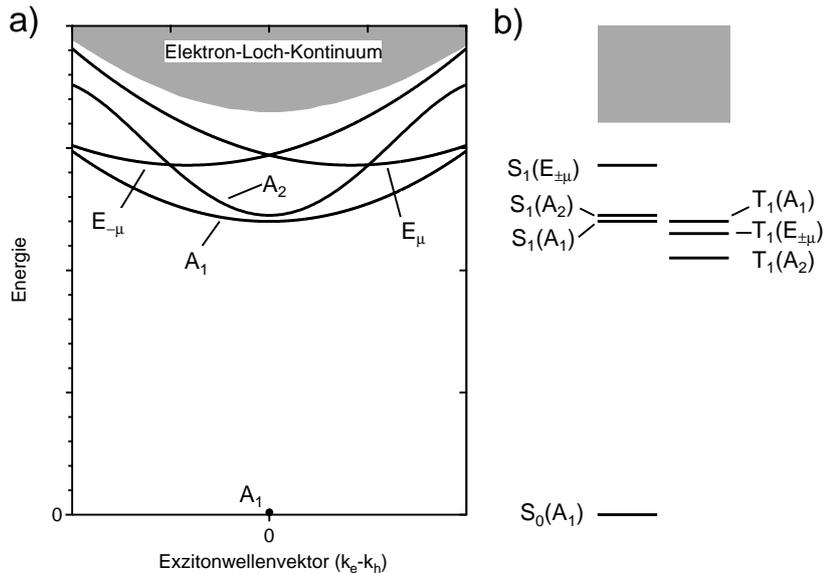


Abbildung 2.7: Exzitonen in einer chiralen sSWNT. Die entarteten Extrema in Valenz- und Leitungsband ermöglichen, wie in Abb. 2.5 a) dargestellt, vier Anregungskombinationen. a) Schematische Darstellung der Energie-Wellenvektor-Dispersion der vier Singulett-Exzitonen des E_{11} -Übergangs (bezeichnet als S_1 -Exzitonen). Die graue Fläche beschreibt das Kontinuum freier Elektron-Lochpaare. b) Skizze der energetischen Lage der Singulett- und Triplet-Exzitonen des E_{11} -Übergangs.

lismus der Gruppe der Wellenvektoren, die Symmetrie $A_1(0)$, $A_2(0)$ und $E_{\pm\mu}(\pm k)$. Von diesen vier Exzitonen ist nur der Exzitonenzustand mit A_2 -Symmetrie optisch aktiv, d. h. nur dieser Zustand kann mittels Einphotonenabsorption angeregt werden oder durch Fluoreszenz strahlend zerfallen.^[37,38] Bei den anderen drei Exzitonenzuständen handelt es sich um dunkle Zustände. Energetisch liegt der dunkle A_1 -Zustand einige meV unter dem A_2 -Zustand und es wird davon ausgegangen, dass die Zustände equilibriert sind.^[39–42] Die $E_{\pm\mu}(\pm k)$ -Zustände liegen deutlich höher.^[9,43] Neben den vier Singulettzuständen gibt es außerdem zwölf Tripletzustände. Diese sind gegenüber den Singulettzuständen energetisch abgesenkt, können nur durch Interkombination (*engl.* intersystem crossing) erreicht werden und sind somit auch optisch inaktiv.^[10,39,40] Abbildung 2.7 skizziert die Energie-Wellenzahl-Dispersion der Singulettzustände sowie die energetische Lage der Singulett- und Triplet-Exzitonenzustände des E_{11} -Übergangs.

Die Bandstruktur in achiralen Röhren unterscheidet sich von der in chiralen Röhren. In Zickzackröhren sind die ersten Subbänder zweifach entartet und ihre Extrema befinden sich bei $k = 0$, sodass es auch in diesem Fall vier mögliche Exzitonen gibt, von denen nur das mit A_{2u} -Symmetrie optisch aktiv ist.^[37] In Lehnstuhlröhren sind die ersten Subbänder ebenfalls zweifach entartet und weisen zwei Extrema bei $k_0 = \pm 2\pi/3a$ auf. Somit gibt es 16 mögliche Exzitonenzustände, von denen wiederum nur der A_{2u} -Singulettzustand optisch aktiv ist.^[37]

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden die hellen Singulett-Exzitonen des i -ten Interbandübergangs E_{ii} der halbleitenden SWNTs mit S_i bezeichnet. Handelt es sich um dunkle Singulett-Exzitonen wird S_i die Symmetrie des Exzitonzustandes angeführt, z. B. $S_1 (A_1)$. S_0 bezeichnet den Grundzustand. Für Exzitonzustände in metallischen SWNTs wird analog M_i anstatt S_i verwendet. E_{ij} bzw. E_{ij}^M bezeichnen die Interbandübergänge eines Elektrons aus dem i -ten Valenzband in das j -te Leitungsband in halbleitenden bzw. metallischen SWNTs.

2.4.1 Halbleitende SWNTs

In SWNTs ist die Exzitonwellenfunktion über den Röhrenumfang delokalisiert und die Ausdehnung entlang der Röhrenachse beträgt wenige nm.^[15,35,44] Die Exzitonen sind mobil. Die experimentell bestimmten Diffusionskonstanten liegen im Bereich von $0,1 \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $11 \text{ cm}^2/\text{s}$ und die Diffusionslängen im Bereich von 100 nm bis 600 nm .^[44–49]

Eine herausragende Eigenschaft der sSWNTs ist der strahlende Zerfall der S_1 -Exzitonen, der erstmals 2002 von O’Connell *et al.* berichtet wurde.^[4] Typische Fluoreszenzspektren einzelner sSWNTs haben eine Halbwertsbreite von $\sim 25 \text{ meV}$ und sind um wenige meV gegenüber dem Absorptionsspektrum stokesverschoben. Exzitonen höherer Übergänge zerfallen nichtstrahlend durch interne Konversionsprozesse und besetzen die tiefsten Exzitonzustände. Aufgrund der großen Oszillatorstärke exzitonischer Zustände erzeugen die internen Konversionsprozesse nach der resonanten Anregung eines Exzitons eines höheren Bandübergangs eine effiziente Besetzung des S_1 -Zustandes und somit ein stärkeres PL-Signal im Vergleich zu nichtresonanter Anregung. Dies wird verwendet, um mit der sogenannten Photolumineszenz-Anregungs-Spektroskopie (*engl.* photoluminescence excitation, PLE) durch Korrelation von S_1 - und S_i -Übergängen die Röhrenchiralität zu charakterisieren.

Die in sSWNTs bestimmten Fluoreszenzlebensdauern τ liegen bei Raumtemperatur probenabhängig in einem Bereich von 5 ps bis 50 ps .^[50] Die Quantenausbeute Q von Kohlenstoffnanoröhren ist abhängig davon, ob die Nanoröhren vereinzelt oder aggregiert sind, in welcher Umgebung sie vorliegen und welche Dispergierungsmittel verwendet werden. Erste Messungen an inhomogenen, aggregierten, tensidstabilisierten Proben ergaben eine Ausbeute von 10^{-4} bis 10^{-3} ,^[4,50] wohingegen diese in homogenen, aggregatfreien Proben typischerweise bei 1% liegt und im Extremfall bis zu 20% betragen kann.^[51,52] Aus dem Zusammenhang

$$Q = \frac{k_r}{k_r + \sum_i k_{nr_i}}, \quad (2.25)$$

bei dem $k_r = 1/\tau_{rad}$ die strahlende und k_{nr_i} die nichtstrahlenden Zerfallsraten bezeichnet,

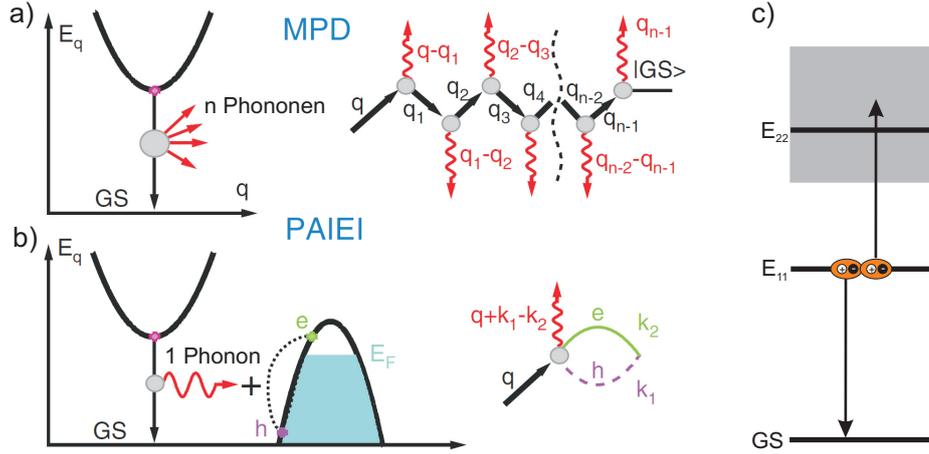


Abbildung 2.8: Mögliche nichtstrahlende Zerfallsprozesse: a) Zerfall unter Erzeugung mehrerer Phononen (MPD), b) Zerfall unter Erzeugung eines Elektron-Lochpaares im Valenzband (PAIEI). Notwendig hierfür sind eine p-Dotierung sowie die Erzeugung eines Phonons c) Exziton-Exziton-Anihilation. Abbildung a) und b) wiedergegeben mit Genehmigung nach V. Perebeinos und Ph. Avouris, Phys. Rev. Lett. **101** 057401 (2008) (Ref. [53]), Copyright 2008 by the American Physical Society.

ist ersichtlich, dass die nichtstrahlenden Zerfallsraten etwa 100-mal größer sind als die strahlende. Mit

$$\tau = \frac{1}{k_r + \sum_i k_{nr_i}} \quad (2.26)$$

und Gl. 2.25 ist die bestimmte strahlende Lebensdauer τ_{rad} somit in der Größenordnung von einigen Nanosekunden, was mit theoretischen Rechnungen übereinstimmt.^[39,40]

Der nichtstrahlende Zerfall ist eng verknüpft mit der Mobilität der Exzitonen. In frühen Experimenten wurde gezeigt, dass die Fluoreszenz stark vom pH-Wert abhängt. Dies wird auf Sauerstoffadsorption und eine damit verbundene p-Dotierung zurückgeführt.^[54,55] Ursprünglich wurde davon ausgegangen, dass die Exzitonen mit den Löchern in einem Augerprozess nichtstrahlend zerfallen,^[6,55] was aber aufgrund der notwendigen Drehimpulserhaltung nicht möglich ist.^[53] Von Perebeinos *et al.* wurden stattdessen zwei alternative Zerfallsprozesse vorgestellt.^[53] Im „Phonon assisted indirect exziton ionization“ (PAIEI)-Prozess wird eine p-Dotierung vorausgesetzt, sodass das Fermi-niveau im Valenzband liegt, was für SWNTs, insbesondere in wässriger Umgebung, gegeben sein sollte. Unter diesen Voraussetzungen kann beim Zerfall eines Exzitons im Valenzband ein freies Elektron-Loch-Paar entstehen, das anschließend strahlungsfrei zerfällt. Die Impulserhaltung wird hierbei wieder durch Emission eines Phonons erreicht. Im „Multiphonon Decay“ (MPD) Prozess zerfällt ein Exziton strahlungslos, indem eine Vielzahl von Phononen erzeugt wird. In beiden Fällen ist der Exzitonzerfall an einer Störstelle bevorzugt, da diese als Lokalisation im Ortsraum einen beliebigen Impuls aufnehmen oder bereitstellen kann.

In Aggregaten ist es außerdem möglich, dass metallische Röhren die Photolumineszenz quenchen und dass Exzitonen- oder Förster-Energietransfer die Anregungsenergie zu Röhren mit kleinerer Exzitonenenergie transferieren.^[12,56,57] Des Weiteren kann sich die Oszillatorstärke im Verbund mit anderen Röhren durch verstärkte dielektrische Abschirmung reduzieren.^[12]

Bei hohen Exzitondichten tritt in sSWNTs zudem Exziton-Exziton-Annihilation auf. Ähnlich zu einem Auger-Prozess sind hierbei zwei Exzitonen beteiligt, von denen das eine strahlungslos zerfällt und seine Energie an das andere Exziton abgibt, welches hierdurch in einen höherenergetischen Zustand versetzt wird.^[6,7]

Unter der Annahme, dass frei bewegliche Exzitonen an Störstellen und Röhrenden effizient gelöscht werden, leiteten Hertel *et al.* das diffusionslimitierte Kontaktquenching-Modell (*engl.* diffusion limited contact quenching, DLCQ) her, das die Quantenausbeute, Fluoreszenzlebensdauer in Abhängigkeit der Röhrenlänge und Störstellendichte konsistent beschreibt.^[12]

2.4.2 Metallische SWNTs

In Metallen ist die dielektrische Abschirmung der Elektronen sehr effektiv, weswegen im Volumenmaterial keine Exzitonen zu erwarten sind. In quasi-eindimensionalen Nanoröhren ist die Abschirmung jedoch schwach und es kann für eindimensionale Strukturen gezeigt werden, dass jedes im Mittel negative Potential mindestens einen gebundenen Zustand hat.^[16,58,59] Somit stellt sich die Frage, in welchem Maß die optischen Eigenschaften metallischer SWNTs von Exzitonen beeinflusst sind. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der andauernden Diskussion über Exzitonen in mSWNTs gegeben.

In ersten ab-initio-Rechnungen, basierend auf der GW-Bethe-Salpeter-Gleichung, berechneten Spataru *et al.*, dass für die (3,3)- und (5,0)- Röhre gebundene Zustände zu erwarten sind.^[60] In darauffolgenden Veröffentlichungen wandten sie sich häufiger vorkommenden achiralen Röhren, nämlich der (10,10)- und der (12,0)- Chiralität zu.^[16] Hierbei fanden sie Exzitonbindungsenergien von etwa 50 meV, was etwa 10% der Bindungsenergie von halbleitenden Röhren mit vergleichbarem Durchmesser entspricht. Von dem Elektron-Loch-Kontinuum eines Subbandübergangs wird etwa 50% der Oszillatorstärke in das lorentzförmige exzitoniche Absorptionsmaximum transferiert, das aufgrund des einsetzenden Elektron-Loch-Kontinuums eine unsymmetrische Linienform besitzt. Des Weiteren soll die Exzitongröße etwa 3 nm betragen.

In Messungen an einer freistehenden (21,21)-Röhre bestimmten F. Wang *et al.* das Absorptionsspektrum im Bereich des E_{22}^M -Übergangs.^[17] Aus dem Vergleich mit

Absorptionsspektren aus einer TB-Rechnung sowie mit dem berechneten Absorptionsspektrum des E_{11}^M -Übergangs einer (10,10)-Röhre schlossen sie, dass Exzitonen für den beobachteten Verlauf notwendig sind. Die Verwendung des (10,10)-Absorptionsspektrums anstatt des wesentlich rechenintensiveren Spektrums für die (21,21)-Röhre wurde damit gerechtfertigt, dass beiden Übergängen fast identische Quasiteilchenzustände in der gefalteten Brillouinzone des Graphens zugrundeliegen, deren Absorptionsspektren ähnlich sein sollten. Die Exzitonbindungsenergie wurde zu 50 meV bestimmt.

Z. Wang *et al.* berechneten die Bindungsenergien für ähnliche Röhrendurchmesser wie Deslippe *et al.*^[16] mit dem Pariser-Parr-Pople-Modell, woraus sich für metallische Nanoröhren wesentlich stärkere Exzitonbindungsenergien von etwa 250-300 meV ergeben, die somit etwa halb so groß sind wie die halbleitender Nanoröhren.^[61] Das ebenfalls berechnete Absorptionsspektrum des E_{22}^M -Übergangs der (21,21) Röhre stimmt nach Verschiebung um 120 meV mit dem von F. Wang gemessenen Spektrum überein. Hierbei betonen Z. Wang *et al.*, dass der unsymmetrischen Linienform nicht die einsetzende Bandabsorption, sondern die schwache Absorption in höhere Exzitonen unterhalb des Kontinuums zugrunde liegt. Des Weiteren treffen Z. Wang *et al.* experimentell überprüfbare Aussagen zur Verifizierung ihres Modells. Erstens sollten metallische Nanoröhren unterhalb des parallel zur Röhrenachse polarisierten E_{11}^M -Übergangs einen senkrecht polarisierten E_{01}^M -Übergang besitzen. Zweitens ergaben die Berechnungen der Übergangsdipolkopplungen zwischen dem niedrigsten optisch erlaubten Exziton und energetisch höheren Zweiphotonenzuständen, dass ein stark an das optische Exziton gekoppeltes dominantes Zweiphotonenexziton möglich ist. Dieses sollte in Anrege-Abfrage-Experimenten zu einem Photoabsorptionsbeitrag führen, der gegenüber dem Maximum des Photobleichens in der (10,10)- und (12,0)-Röhre um etwa 200 meV blauverschoben ist.

Aus weiteren Rechnungen auf Grundlage der Dichtematrixtheorie in Kombination mit Wellenfunktionen aus dem zonengefalteten TB-Modell berichteten Malic *et al.* für metallische Röhren mit kleinem chiralen Winkel Exzitonbindungsenergien von etwa 80 meV für das M_1 -Exziton.^[62] Die Bindungsenergie nimmt außerdem für höhere Subbandübergänge und kleinere Röhrendurchmesser zu.

May *et al.* bestimmten die Bindungsenergie metallischer Exzitonen aus temperaturabhängigen Resonanzramanmessungen an einzelnen Röhren auf einem Substrat.^[63] Hierfür wurden die Röhren erhitzt und aus der Temperatur beim Übergang von einem exzitonischen Absorptionsmaximum zu einem Absorptionsmaximum der Bandabsorption die Bindungsenergie zu etwa 50 meV bestimmt.

Die zuvor geschilderten Experimente und theoretischen Modellrechnungen zeigen, dass Exzitonen in metallischen SWNTs auftreten und deren optische Spektren wesentlich be-

einflussen. Noch nicht vollends geklärt ist die Frage der Größe der Exzitonbindungsenergie sowie die des Anteils der in das Exziton transferierten Oszillatorstärke. Die Mehrheit der Experimente und Rechnungen deutet jedoch darauf hin, dass die Exzitonbindungsenergie in mSWNTs bedeutend kleiner ist als in sSWNTs. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die in dieser Arbeit verwendeten mSWNTs, deren Durchmesser bei etwa 1,3 nm liegt, eine Exzitonsbindungsenergie in der Größenordnung von etwa 50 meV aufweisen, zumal die in Kapitel 6 vorgestellten transienten Absorptionmessungen an mSWNTs die zuvor angesprochenen von Z. Wang *et al.* getroffenen experimentell überprüfbareren Aussagen nicht bestätigen.

Die Exziton- und Ladungsträgerdynamik in metallischen SWNTs wurde bisher hingegen noch nicht gezielt untersucht. Dieser Fragestellung soll unter anderem im Hauptteil dieser Arbeit mittels fs-zeitaufgelöster transienter Absorptionsspektroskopie an suspendierten metallischen Kohlenstoffnanoröhren nachgegangen werden.

2.5 Ultrakurzzeitspektroskopie an SWNTs und Graphen

In diesem Kapitel wurden bisher die grundlegenden strukturellen, elektronischen und exzitonischen Eigenschaften der SWNTs vorgestellt. Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Spektroskopie an SWNTs mit dem Ziel, die Dynamik der Exzitonen und freien Ladungsträger in selbigen zu beleuchten. Hierfür wurden Anrege-Abfrage-Messungen sowie „steady-state“- und zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über zeitaufgelöste Messungen an sSWNTs und an dem Materialsystem Graphen/Graphit gegeben, das den mSWNTs nahe verwandt ist.

2.5.1 Ultrakurzzeitspektroskopie an halbleitenden SWNTs

Die Exzitonendynamik in SWNTs wird durch die Wechselwirkung mit Phononen, Oberflächendefekten und Verunreinigungen, Ladungsträgern und anderen Exzitonen bestimmt. Die Dynamik wird in der Zeitdomäne meist entweder mittels zeitaufgelöster Fluoreszenzspektroskopiemethoden oder der Anrege-Abfrage-Spektroskopie untersucht.

Zeitaufgelöste Fluoreszenz

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen bieten direkten Zugriff auf die Fluoreszenzlebensdauer τ der strahlenden S_1 -Exzitonen und erlauben Messungen am Ensemble ebenso wie

an einzelnen Röhren. Die Lebensdauer τ liegt, wie in Kapitel 2.4.1 erwähnt, typischerweise im Bereich von 5 ps bis 50 ps. Abhängig von der Probe weist der zeitliche Verlauf einen monoexponentiellen, biexponentiellen oder gestreckt exponentiellen Abfall auf.

Als Ursache für den biexponentiellen Zerfall wurde von Berciaud *et al.* die Kopplung zwischen den im thermischen Gleichgewicht stehenden hellen A_2 -Exziton und dem einige meV tiefer gelegenen dunklen A_1 -Exziton angeführt.^[41,64] Gokus *et al.* stellten die Bedeutung der Defektkonzentration und der Wechselwirkung mit dem Substrat für einen mono- bzw. biexponentiellen Zerfall heraus.^[65] Defektreiche SWNTs zeigen monoexponentielles Zerfallsverhalten. Bei defektarmen SWNTs ist die Stärke der Kopplung an das Substrat entscheidend; bei schwacher Kopplung wird ein biexponentieller Abfall mit tendenziell längeren Lebenszeiten beobachtet.^[65] Der Fit eines 3-Niveaumodells an experimentelle Daten ergab, dass die Übergangsrate zwischen dem A_2 - und dem A_1 -Exziton bedeutend geringer ist, als die strahlenden Rekombinationsraten des A_2 - und des A_1 -Exzitons. Hieraus wurde gefolgert, dass die Zerfallskomponenten dem strahlendem und nichtstrahlendem Zerfall des A_2 - und des A_1 -Exzitons zuzuordnen sind.

Andererseits wurde in Ensemblemessungen gezeigt, dass die Fluoreszenzeffizienz und die Lebensdauer, abhängig von der Defektdichte und Röhrenlänge, durch das Modell des eindimensionalen diffusionslimitierten Kontaktquenchens (DLCQ) beschrieben werden kann.^[12] Von Exzitonen wird hierbei Fick'sche Diffusion in einer Dimension sowie Löschung bei Erreichen einer Störstelle oder dem Röhrenende angenommen. Als direkte Folge dieses Modells weisen die Fluoreszenzlebensdauern einen gestrecktexponentiellen Zerfall auf.

Zeitaufgelöste Fluoreszenzmessungen dienen außerdem zur Bestätigung der Exziton-Exziton-Annihilation bei hohen Exzitonendichten.^[6,55] Beim Aufeinandertreffen zweier heller Exzitonen kommt es zu einem augerähnlichen Prozess, bei dem eines der beiden Exzitonen seine Energie an das andere Exziton abgibt und somit nichtstrahlend zerfällt, was die Exzitonpopulation effektiv reduziert. Das verbleibende Exziton wird in einen energetisch höheren Zustand versetzt, von dem aus es schnell in den ursprünglichen Zustand equilibriert.

Die oben vorgestellten Resultate sind nur eine kleine Auswahl der zeitaufgelöster Fluoreszenzmessungen an SWNTs. Die Messmethode wird wohl auch aufgrund der einfachen Handhabbarkeit und einer Vielzahl kommerziell zur Verfügung stehender Systeme für z. B. TCSPC mittels Photolawinendiode oder Streak-Kamera oft verwendet, um intrinsische und umgebungsabhängige Effekte zu untersuchen.

Wie zuvor angemerkt, liegt die Quantenausbeute von sSWNTs meist im Bereich von 1%. Die den mehrheitlich nichtstrahlend zerfallenden Exzitonen zugrundeliegenden Prozesse

können somit nur indirekt untersucht werden. Auch reicht die bestmögliche Zeitauflösung von zur Zeit etwa 50 fs nicht aus, um Intersubbandübergänge zu untersuchen, die auf einer kürzeren Zeitskala ablaufen.^[66]

Anrege-Abfrage-Spektroskopie

Die transiente Absorptionsspektroskopie ist eine Anrege-Abfrage-Spektroskopie-Technik, die oft für zeitaufgelöste Untersuchungen von SWNTs verwendet wird. Hierbei wird die SWNT-Probe zuerst durch einen Laserpuls (Anregungspuls) in einen angeregten Zustand versetzt. Nach einer Verzögerungszeit Δt fragt ein zweiter, typischerweise breitbandiger Laserpuls den angeregten Zustand ab. Hierunter versteht man, dass das Spektrum des Abfragepulses nach dem Passieren der angeregten Probe aufgenommen wird. Ein Vergleich des Spektrums mit einem Abfragepulsspektrum, das nach dem Passieren der Probe im Grundzustand aufgenommen wurde, erlaubt die Bestimmung des Absorptionsspektrums des angeregten Zustands, das allgemein als transientes Absorptionsspektrum bezeichnet wird. Die zeitliche Veränderung des transienten Absorptionsspektrums wird durch Abfragepulse bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten Δt aufgenommen. Beiträge zum transienten Absorptionsspektrum können sowohl positiv als auch negativ sein. Allgemein unterscheidet man die Beiträge Photoabsorption (PA), Photobleichen (PB) und stimulierte Emission (SE). PA/PB bedeutet, dass das System im angeregten Zustand stärker/schwächer absorbiert als im Grundzustand. SE bedeutet, dass der Abfragepuls durch stimulierte Emission aus dem angeregten Zustand verstärkt wird. Im folgenden werden die Begriffe transiente Absorptionsspektroskopie und Anrege-Abfrage-Spektroskopie synonym verwendet.

Die Anrege-Abfrage-Spektroskopie ist eine zur zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie komplementäre Messmethode, da neben der Dynamik der strahlenden Rekombination auch einen Zugriff auf die in SWNTs überwiegend vorliegende nichtstrahlende Rekombination ermöglicht. Die Qualität der ersten Anrege-Abfrage-Messungen an SWNTs litt unter den zur Verfügung stehenden polydispersen Ensembleproben, sodass die gemessenen transienten Absorptionsspektren eine Linearkombination von PB- und PA-Banden verschiedenster Chiralitäten waren. Dies machte eine klare Zuordnung zu einer Chiralität unmöglich. Erste Anrege-Abfrage-Messungen an nahezu monodispersen sSWNT-Proben wurden von Zhu *et al.* durchgeführt.^[67]

In Abbildung 2.9 sind die Messdaten einer Anrege-Abfrage-Messung mit einer Anregungswellenlänge von 572 nm an einer suspendierten (6,5)-Probe in einem Falschfarbplot dargestellt. An der energetischen Position der S_1 - und S_2 -Exzitonen bei 980 nm und 572 nm sind starke Photobleichbanden erkennbar, die von Photoabsorptionsbanden

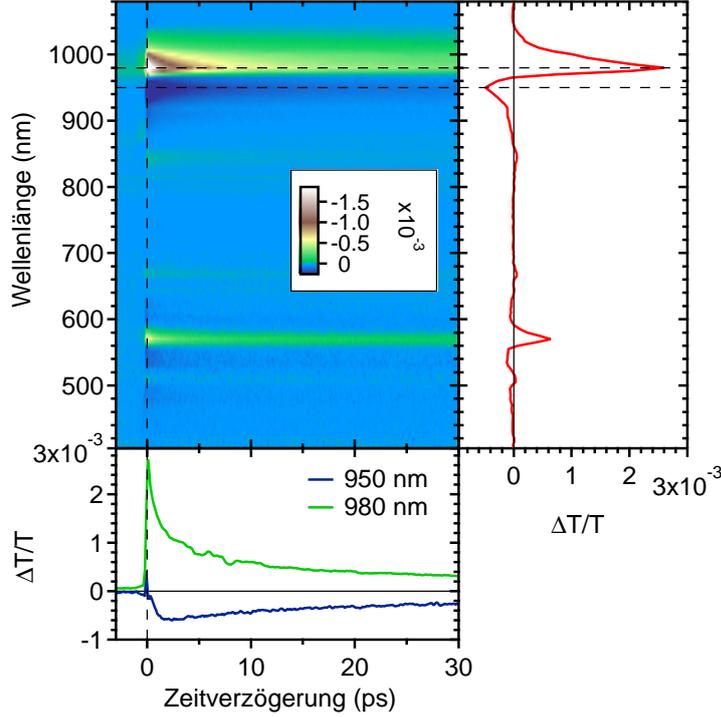


Abbildung 2.9: Falschfarbenplott einer Anrege-Abfrage-Messung an einer (6,5)-SWNT-Ensembleprobe. Anregungswellenlänge bei 572 nm.

begleitet werden. Nach Anregung des energetisch höheren S_2 -Zustandes tritt Intersubbandrelaxation in das S_1 -Exziton mit einer Zeitkonstante von etwa 40 fs auf.^[68] Der interne Konversionsprozess erfolgt durch Wechselwirkung mit einem Phonon nahe der Brillouinzonengrenze und anschließender Relaxation des Exzitons zum Minimum des S_1 -Exzitonbandes mittels Intrabandstreuung.^[12,69] Eine Kopplung des S_1 -Exzitons an das Kontinuum des E_{11} -Übergangs ist hingegen bedeutend schwächer.^[69] Die Besetzung des S_1 -Zustandes führt zu einem PB-Signal bei 980 nm. Eine resonante Anregung in das S_1 -Exziton ergibt einen qualitativ ähnlichen Verlauf der gemessenen transienten Absorptionsspektren, ebenfalls mit einem Photobleichsignal an der Stelle des höherenergetischen S_2 -Exzitons, was nicht mit Intersubbandrelaxation erklärt werden kann. Des Weiteren zerfällt das S_2 -PB-Signal auf einer deutlich längeren Zeitskala, als den für die Intersubbandrelaxation bestimmten 40 fs.

Die gemessene transiente Absorption ΔA ist, wenn kohärente Effekte vernachlässigt werden können, gegeben durch

$$\Delta A_{fi}(t) = C_{fi} (\Delta \rho_{ii}(t) - \Delta \rho_{ff}(t)), \quad (2.27)$$

wobei i und f für Ausgangs- und Endzustand stehen, der Faktor C_{fi} proportional zur Stärke des Übergangsdipolmoments μ_{fi} ist und ρ_{xx} die Hauptdiagonalelemente der Dich-

tematrix beschreiben, die für die Besetzungsdichte eines Zustandes stehen.^[67] Da die Dephasierungszeit des S_1 -Zustandes weniger als 100 fs beträgt, der in Abbildung 2.9 beobachtete Zerfall des PB-Signals aber deutlich länger ist, ist Gl. 2.27 eine gute Näherung.^[66] Aus Gl. 2.27 ist ersichtlich, dass die Bevölkerung des angeregten Zustandes sowie die noch nicht wieder in den Grundzustand zurückgekehrten Ladungsträger in gleicher Weise zum differentiellen Absorptionssignal beitragen. Das Bleichen eines höherenergetischen Zustandes bei Anregung eines niederenergetischen Zustandes bedeutet somit, dass beide Zustände einen gemeinsamen Grundzustand besitzen.^[67]

Aus Fluoreszenzmessungen ist bekannt, dass die Lebensdauer des hellen S_1 -Exzitons zwischen 5 ps und 50 ps beträgt. Der Zerfall spiegelt sich nicht direkt im PB-Signal wider. Dieses beschreibt, insbesondere bei Zeiten deutlich größer als die Fluoreszenzlebensdauer, nur die Repopulation des Grundzustandes via langlebige Zwischenzustände.

Der langsame zeitliche Zerfall der PB-Signale skaliert in etwa mit $t^{-1/2}$. Reaktionen in eindimensionalen System die einen Exponenten von -0.5 aufweisen, wären z. B. die Teilchen-Antiteilchen-Rekombination $A + \bar{A} \rightarrow C$ von Triplett-Zuständen.^[70] Eine Rekombination ungebundener Elektronen und Löcher kann aufgrund der starken Exzitonbindungsenergie ausgeschlossen werden.^[67] Denkbare Teilchen und Antiteilchen wären hingegen Exzitontripletts mit entgegengesetztem Spin.^[67] Eine weitere Möglichkeit stellt das „subdiffusive Trapping“ von Exzitonen $A + \text{Tr} \rightarrow \text{Tr}^*$ dar, das mit t^{-b} skaliert ($0 < b \leq 1$), wobei t^{-1} der Fick'schen Diffusion entspricht. Hierbei wird das Exziton z. B. an einer Fehlstelle eingefangen und zerfällt rasch. Für $b < 1$ ist die Diffusion durch äußere Umstände gehemmt und der mittlere quadratische Abstand $\langle r^2(t) \rangle$ des Exzitons von seinem Ursprung skaliert nicht mehr linear mit der Zeit, sondern mit t^{-b} .^[71] Die bisherigen Experimenten geben nicht eindeutig Aufschluss darüber, welcher Mechanismen dem Abklingen des Photobleichsignals des S_1 -Exzitons mit $t^{-1/2}$ zugrunde liegt. Weiteren Aufschluss hierzu liefern die in Kapitel 3 vorgestellten TCSPC-Messungen.

In Abb. 2.9 wird jede PB-Bande von PA begleitet. Der spektrale Verlauf kann sehr gut durch zwei Lorentz- oder Voigtprofile angepasst werden (s. Abb. 6.14).^[67] Dies deutet darauf hin, dass der PA-Bande ein optischer Übergang aus einem angeregten Zustand zugrunde liegt. Die PA- und PB-Bande des S_1 -Übergangs haben dabei in etwa die gleiche Halbwertsbreite, wohingegen für den S_2 -Übergang die PA-Bande deutlich breiter ist als die PB-Bande, was zu PA-Signalen auf beiden Seiten der PB-Bande führt. Die zeitliche Abnahme von PB und PA-Signal ist identisch. Da das PB-Signal bei großen Verzögerungszeiten nicht durch die Besetzung des angeregten Zustandes, sondern nur durch die Rückkehr in den Grundzustand bestimmt ist, und sich die spektrale Position des PA-Signals nicht ändert, kann das PA-Signal nicht aufgrund einer Anregung aus dem hellen S_1 -Exziton entstehen.^[67] Das leicht verzögerte Einsetzen des PA-Signals geht damit

konform. Aus welchem Übergang die PA-Bande hervorgeht, ist noch nicht endgültig geklärt. Aus Rechnungen mit dem semiempirischen Pariser-Parr-Pople-Hamiltonoperator fanden Zhao *et al.*, dass sowohl das helle als auch das energetisch geringfügig tiefere, dunkle S_1 (A_1)-Exziton Übergangsdipolmomente in Zweieuxzitonenzustände aufweisen.^[72] Die berechneten Übergangsenergien sind jedoch einige hundert meV größer als die des S_1 -Exzitons. Hierdurch würde zwar eine blauverschobene PA-Bande entstehen, jedoch stimmt diese nicht mit der in Anrege-Abfrage-Experimenten beobachteten Verschiebung von etwa 10 meV von PA- und PB-Band überein. Zumindest in Proben, in denen die sSWNTs in Bündeln vorliegen wird die PA des S_2 -Übergangs außerdem stark durch freie Ladungsträger beeinflusst.^[73] Bei Anregung in höherenergetische Subbänder ist die PA-Bande stark verbreitert und zu höheren Energien verschoben. Dies wird auf die in Bündeln zusätzlich verstärkte Anregung freier Ladungsträger zurückgeführt, die in eingefangenen Zuständen lange überleben und durch elektrostatische Wechselwirkungen und Phasenraumfüllungseffekte die exzitonischen Zustände in SWNTs beeinflussen.

Aus intensitätsabhängigen entarteten Anrege-Abfrage-Messungen kann mit Hilfe des „Phase Space Filling“-Modells außerdem die Exzitongröße in SWNTs bestimmt werden.^[44] Hierbei wird ausgenutzt, dass SWNTs pro Längeneinheit nur eine gewisse Anzahl von Zuständen $N(k)$ mit Wellenvektor k im Phasenraum aufweisen, und somit die Anzahl der Elektronen und Löcher, die in ein Exziton oder Subband angeregt werden können, aufgrund des Pauli-Prinzips begrenzt ist. Bei optischer Anregung in einen exzitonischen Zustand reduziert sich somit durch die Anregung die Oszillatorstärke f des Übergangs:^[74]

$$\frac{\partial f}{f} = - \sum_k [f_e(k) + f_h(k)] \tilde{\Psi}_{\text{exc}}(k) / \Psi_{\text{exc}}(x=0) \quad (2.28)$$

Hierbei ist $\Psi_{\text{exc}}(x)$ die Exzitonwellenfunktion am Ort x und $\tilde{\Psi}_{\text{exc}}(k)$ die fouriertransformierte Exzitonwellenfunktion im Phasenraum. $f_e(k) = f_h(k)$ ist die Fermiverteilung, welche die Besetzung eines Elektron bzw. Lochzustandes beschreibt. Diese ergibt sich zu $f_{e/h}(k) = \frac{N}{2} |\tilde{\Psi}(k)|$, wobei N die Anzahl der Exzitonen pro Längeneinheit beschreibt. Die 1D-Exzitonwellenfunktion in SWNTs hat näherungsweise die Form einer Gaußfunktion:^[15]

$$\Psi_{\text{exc}}(x) = \left(\sqrt{a\sqrt{\pi}} \right)^{-1} \exp\left(-x^2 / (2\xi^2)\right). \quad (2.29)$$

ξ ist die e-h-Korrelationslänge, die der Exzitongröße entspricht. Einsetzen in Gl. 2.28 liefert:

$$\frac{df}{f} = -2,05 N\xi, \quad (2.30)$$

wobei sich der Vorfaktor aus der Exzitoneinhüllenden ergibt. Die Änderung der Oszillatorstärke erhält man direkt aus dem Anrege-Abfrage-Experiment $\frac{\partial f}{f} = \frac{\Delta A}{A}$. Zur Be-

stimmung der Exzitongröße benötigt man somit nur noch die Anzahl der Exzitonen pro Längeneinheit N . Diese ergibt sich aus der Exzitondichte pro Flächeneinheit im Fokus n und der Länge η aller SWNTs im Fokus zu $N = n/\eta$. Die Exzitondichte n entspricht bei geringer Anregungsdichte der absorbierten Photonendichte n_{abs} . Die Gesamtlänge η läßt sich ausdrücken durch die Anzahl der C-Atome pro Flächeneinheit n_C im Fokus mal die C-Atome pro Längeneinheit ζ_C^{-1} in einer SWNT. Somit gilt $\eta = \zeta_C n_C$. Aus der Definition des Extinktionskoeffizienten A ergibt sich somit $n_C = A/\sigma_C$, wobei σ_C für den Absorptionsquerschnitt eines C-Atoms in der SWNT steht. Durch Einsetzen in Gl. 2.30 und unter Berücksichtigung der Ausrichtung der Röhrenachse zur Polarisation des Anrege- und Abfragestrahls ergibt sich:^[44]

$$\Delta A = -3,26 \frac{\sigma_C \xi n_{\text{abs}}}{\zeta_C} \quad (2.31)$$

Für (6,5)-Röhren findet man unter Verwendung von $\sigma_C = 7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ eine Exzitongröße von $2,0 \pm 0,7 \text{ nm}$.^[44] Berücksichtigt man die neuesten Messungen des Absorptionsquerschnitts von $\sigma_C = 1,7 \times 10^{-17} \pm 0,4 \text{ cm}^2$, so ergibt sich die Exzitongröße zu etwa $0,8 \text{ nm}$.^[75]

2.5.2 Ultrakurzzeitspektroskopie an Graphen/Graphit

Graphen wurde am Anfang dieses Kapitels als „didaktisches Ausgangsmaterial“ für die Herleitung der SWNT-Bandstruktur verwendet. In der TB-Näherung geht die Bandstruktur der mSWNTs direkt aus der Beschränkung der Graphenbandstruktur hervor. Beide Materialien sind Halbmetalle und die Struktur der mSWNTs leitet sich von der des Graphens ab, was auch zu gleichartigen Gitterschwingungen führt. Ähnlichkeiten der Inter- und Intradband-Relaxationsprozesse von Ladungsträgern sind somit auch wahrscheinlich.

Graphit ist eine natürlich vorkommende Kohlenstoffmodifikation, aufgebaut aus durch van-der-Waalskräfte aneinander gebundene Graphenschichten mit Abstand $3,35 \text{ \AA}$, die in einer hexagonal dicht gepackten Struktur mit Stapelfolge ABAB angeordnet sind. Die einfachste Beschreibung der Graphit-Bandstruktur ist das Graphen-TB-Modell, bei dem die Wechselwirkung zwischen Graphenschichten außer Acht gelassen wird. Werden diese, wie z. B. im Slonczewski-Weiss-McClure-Modell^[76–78] oder *ab-initio*-Rechnungen^[79] berücksichtigt, so kommt es zu einer Bandaufspaltung von $0,8 \text{ eV}$ der aufgrund der identischen Graphenschichten zweifach entarteten π - und π^* -Bänder. Für Energien kleiner als $1,6 \text{ eV}$ sind die Bandstruktur von Graphen und Graphit fast identisch und auch für höhere Energien sollten kurzzeitspektroskopische Experimente ähnliche Ergebnisse

liefern, weswegen im Folgenden auch Experimente an Graphit miteinbezogen werden.

Die Ladungsträgerdynamik in Graphen und Graphit wurde in zahlreichen Anrege-Abfrage-Experimenten mit optischer Anregung im sichtbaren oder nahinfraroten Spektralbereich und Abfrage im sichtbaren^[80,81] und nahinfraroten^[82–90] Spektralbereich, durch Abfragen mit THz-Strahlung^[91,92] oder durch Photoemission von Elektronen^[93] untersucht. Während die Messungen im Falle von Graphit immer an hochgeordnetem pyrolytischen Graphit durchgeführt wurden, wurden die Graphenproben durch thermische Desorption einer SiC-Oberfläche bei hohen Temperaturen (epitaktisches Graphen)^[94], durch Abblättern von hochgeordnetem pyrolytischen Graphit mittels eines Klebebands („scotch tape method“)^[95,96] oder durch chemische Gasphasenabscheidung^[97,98] hergestellt. Die Dicke der Graphenproben reicht hierbei von einigen 100 Schichten bis hin zur Monolage.

In allen Anrege-Abfrage-Experimenten im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich zeigen die Transienten nach initialer Photoanregung eine biexponentielle zeitliche Abnahme. Die optische Anregung mit einem fs-Laserpuls erzeugt eine nicht-thermische Verteilung freier sogenannter „heißer“ Elektronen und Löcher in Leitungs- und Valenzband. Die kürzere Zeitkonstante τ_1 wird mit der Thermalisierung der heißen Elektronen und Löcher hin zu einer Quasigleichgewichts-Fermiverteilung in Verbindung gebracht. Die Temperatur T_{el} dieser Ladungsträgerverteilung ist gegenüber der Gittertemperatur stark erhöht. Die Thermalisierung erfolgt durch Elektron-Elektron- bzw. Loch-Loch-Streuung und Streuung der Ladungsträger an optischen Phononen. Die längere Zeitkonstante τ_2 wird mit der Abkühlung der heißen Ladungsträgerverteilung durch Streuung an hochenergetischen optischen Phononen in Verbindung gebracht. Für die Kopplung der heißen Elektronen an Phononen kommt nur ein kleiner Teil der optischen Phononmoden in Frage, nämlich solche mit einem Wellenvektor nahe am Γ - oder K-Punkt der Brillouinzone.^[91,99] Aufgrund der effektiven Kopplung sind diese Moden hoch besetzt und ihr Zerfall stellt den Engpass in der Abkühlung der heißen Ladungsträgerverteilung dar.^[87] Die Rekombination der Ladungsträger am Fermi-niveau ist mit der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie zugänglich und läuft auf einer Zeitskala von 1 ps bis 10 ps ab.^[92]

Die gemessenen Werte für die Zeitkonstante τ_1 der Thermalisierung reichen von 13 fs^[84] bis hin zu 300 fs^[85,93]. Hierbei ist keine systematische Abhängigkeit von τ_1 von der Anzahl der Graphenlagen, dem Herstellungsprozess oder der Anregungsleistung erkennbar.

Die für τ_2 gemessenen Werte liegen im Bereich einiger hundert fs bis hin zu einigen ps. Die τ_2 -Werte nehmen bei konstanter Anregungswellenlänge mit kleiner werdender Abfragewellenlänge zu, was aufgrund des Abkühlens der Ladungsträgerverteilung zu er-

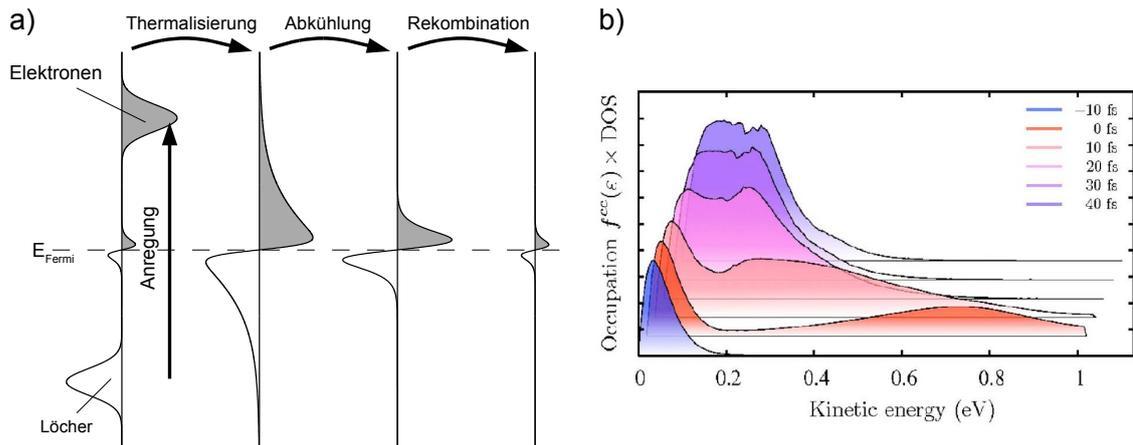


Abbildung 2.10: a) Schematische Darstellung der Entwicklung der Ladungsträgerverteilung nach Anregung. b) DFT-Berechnung der Entwicklung der Ladungsträgerverteilung. Wiedergabe mit Genehmigung nach Butscher *et al.*, Appl. Phys. Lett. **91**, 203103 (2007), (Ref. [99]). Copyright, American Institute of Physics

warten ist.^[81,84,90] H. Wang *et al.* und Hale *et al.* modellierten die Phononenlebensdauer durch Anpassung an gemessene Zerfallskurven zu etwa 2,5 ps.^[87,90] Aus zeitaufgelösten inkohärenten Anti-Stokes-Ramanmessungen bestimmten Kang *et al.* die Lebensdauer der optischen Phononen in Graphit zu 2,4 ps.^[100] Für Graphen verringert sich die Lebensdauer mit abnehmender Anzahl der Graphenlagen und beträgt für die Monolage 1,2 ps. Des Weiteren sind die Lebenszeiten für mehr als fünf Graphenlagen invers proportional zur Temperatur. Optische Phononen können entweder ins elektronische System zurückkoppeln oder durch anharmonische Kopplung oder Kopplung an Defektstellen in akustische Phononen zerfallen. Die $1/T$ -Abhängigkeit der Phononenlebensdauer deutet auf den Zerfall optischer Phononen in je zwei akustische Phononen durch anharmonische Kopplung hin.^[100,101] Die kurze Lebensdauer der optischen Phononen in Graphen aus wenigen Schichten legt zudem nahe, dass weitere Relaxationswege zur Verfügung stehen. Hale *et al.* berichteten, dass in Anrege-Abfrage-Messungen sowohl freistehendes als auch auf Glassubstrat aufgebracht Graphen eine Zunahme der Phononenlebensdauer mit bis zu etwa 5 Lagen aufweist.^[90] Hieraus schlossen sie, dass nicht die Kopplung an das Substrat neue Zerfallskanäle eröffnet, sondern in wenigen Graphenschichten Phononenmoden, wie zum Beispiel out-of-plane-Phononen, erlaubt sind, die in viellagigem Graphen unterdrückt werden.

Huang *et al.* zeigten, dass abhängig von Herstellungs- und Transferprozessen eine Kopplung zwischen Graphen und Substrat möglich ist.^[88,89] In Anrege-Abfrage-Messungen mit hoher örtlicher Auflösung an epitaktischem Graphen variieren die τ_2 -Werte stark.^[88] Dies wird damit erklärt, dass im Falle von Graphenschichten, die in gutem Kontakt mit dem Substrat sind, optische Phononen an akustische Phononen im Substrat koppeln

können. Somit stehen ihnen zusätzliche Zerfallskanäle zur Verfügung, was in kürzeren Phononenlebensdauern resultiert. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass heiße Ladungsträger im Graphen an optische Phononen im Substrat koppeln. In mehrlagigem Graphen sind nur die Schichten direkt an der Oberfläche betroffen, weswegen der Effekt weniger ausgeprägt ist.^[89] In intensitätsabhängigen Messungen zeigten Huang *et al.* zudem, dass τ_2 mit zunehmender Leistung einen Grenzwert erreicht, was mit dem Hot-Phonon-Effekt erklärt wird.^[88,89] Heiße Phononen können Energie in das elektronische System zurückgeben. Bei sehr hohen Anregungsdichten stehen die heißen Elektronen und optischen Phononenmoden in einem Quasigleichgewicht und die Abkühlung des elektronischen Systems erfolgt mit der Lebensdauer der optischen Phononenmoden.^[88]

In den in der Literatur vorgestellten Anrege-Abfrage-Messungen an Graphen und Graphit wird in einigen Quellen auch von Photoabsorption berichtet.^[80,81,83,84] Sun *et al.* bestimmten aus der hochenergetischen Kante der Photoabsorption die Verschiebung des Ferminiveaus in stark n-dotierten epitaktischen Graphenproben.^[83] Seibert *et al.* und Shang *et al.* führten die Photoabsorption auf eine Erwärmung der Probe durch den Anregungspuls zurück, welche die Bandabstände zwischen Valenz- und Leitungsband reduziert und innerhalb von 500 ps bzw. 60 ps abklingt. Breusing *et al.* argumentierten, dass es aufgrund der Anregungsdichte durch Vielteilcheneffekte zu einer Renormalisierung der Bandlücke kommt.^[84]

3 Verzögerte Fluoreszenz von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren

Die Fluoreszenz ist eine herausragende Eigenschaft halbleitender SWNTs. Die Emissionswellenlänge ist durch die Chiralität bestimmt und durch Umgebungseinwirkungen beeinflussbar. Potentielle Anwendungen der SWNTs sind u.a. der Einsatz als Einzelphotonenemitter oder Sensoren. Hierfür ist das Verständnis der strahlenden und nichtstrahlenden exzitonischen und elektronischen Zerfallsprozesse eine unabdingbare Voraussetzung.

Wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben, liegt die Fluoreszenzlebensdauer von sSWNTs aufgrund einer Vielzahl konkurrierender nichtstrahlender Relaxationsprozesse in der Größenordnung einiger ps. Im Folgenden wird mittels zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen gezeigt, dass sSWNTs aber auch eine, wenn auch schwache, Photolumineszenz zeigen, die noch nach einigen hundert Nanosekunden detektierbar ist. Als Ursache dieser verzögerten Fluoreszenz wird die Repopulation des hellen S_1 -Exzitonenzustands durch auerartige Relaxationsprozesse getrappter dunkler Exzitonen diskutiert.

3.1 Experimenteller Aufbau

Der zeitliche Verlauf der SWNT-Photolumineszenz wurde mit zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (*engl.* time-correlated single-photon counting, TCSPC) gemessen. Bei dieser Messtechnik wird direkt die Zeit gemessen, die nach der Anregung eines Fluorophors mit einem kurzen Laserpuls bis zur Detektion eines emittierten Fluoreszenzphotons verstreicht. Da die Fluoreszenz ein statistischer Prozess ist, lässt sich durch vielmalige Wiederholung dieses Messzyklus ein Histogramm der registrierten Fluoreszenzphotonen erstellen, das die zeitliche Entwicklung des Fluoreszenzsignals widerspiegelt. Für effiziente Messungen werden Kurzpulslasersysteme mit hohen Repetitionsraten verwendet. Die emittierten Photonen werden mit Photoelektronen Vervielfacher-Röhren oder Lawinenphotodioden (*engl.* avalanche photo diode, APD) detektiert. Diese ermöglichen die Detektion einzelner Photonen, indem das von einem Photon ausgelöste Elektron

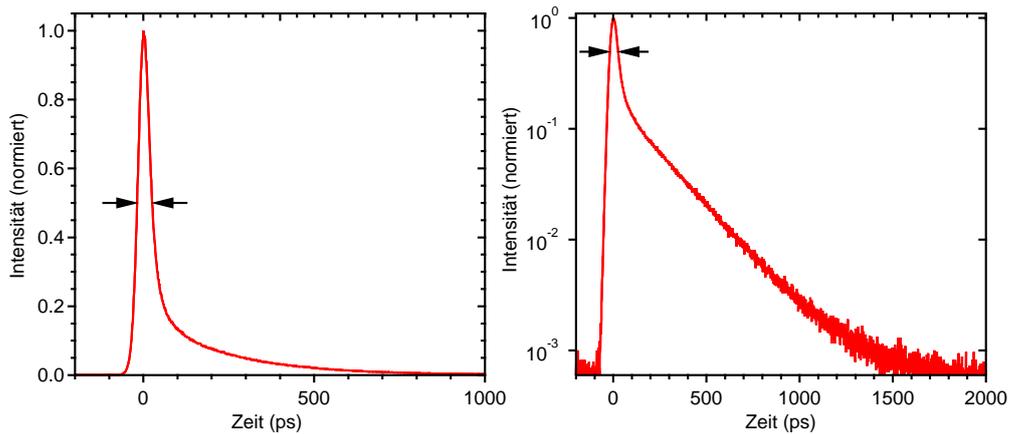


Abbildung 3.1: Gerätefunktion (IRF) des Messsystems in linearer und logarithmischer Auftragung, gemessen mit dem 80 MHz-System bei 980 nm. Die Halbwertsbreite (gekennzeichnet durch die Pfeile) beträgt 42 ps.

vervielfacht wird und somit von der Messelektronik registriert werden kann. Nach der Detektion eines Photons können der Detektor und die Messelektronik für eine gewisse Totzeit keine weiteren Photonen detektieren. Damit Fluoreszenzereignisse kurz nach dem Anregungspuls im Vergleich zu späteren Ereignissen nicht zu starkes Gewicht im Histogramm erhalten, wird die Zählrate der Fluoreszenzereignisse durch geeignete Wahl der Anregungsleistung oder Neutraldichtefilter vor dem Detektor auf maximal etwa 1% der Laserrepetitionsrate begrenzt. Die gemessenen Zeitabstände zwischen Anregungspuls und Ereignis sind fehlerbehaftet, d. h. ein Ereignis wird im Histogramm mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einer falschen Klasse (*engl.* bin) zugeordnet. Zur Charakterisierung dieses Fehlers, der die Zeitauflösung bestimmt, wird die Gerätefunktion (*engl.* instrument response function, IRF) gemessen. Diese ist die Antwort des Systems, d. h. die gemessene Verteilung bei der Detektion von Ereignissen, die zeitlich kürzer sind als die Binbreite. Aufgrund der Fehlerbehaftung eines jeden detektierten Fluoreszenzereignisses ist das im Histogramm festgehaltene zeitliche Fluoreszenzsignal F_{exp} somit eine Faltung des gesuchten Fluoreszenzsignals F mit der IRF .

$$F_{exp}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} IRF(t - \tau) F(\tau) d\tau \quad (3.1)$$

Ist die Halbwertsbreite der IRF bedeutend geringer als die Fluoreszenzlebensdauer, so gilt: $F_{exp} = F$. Befindet sich die IRF -Halbwertsbreite jedoch in der Größenordnung der Lebensdauer, so kann, da eine Faltung keine eindeutige Umkehrfunktion besitzt, aus F_{exp} nicht direkt F berechnet werden. Ist aus einem physikalischen Modell jedoch bekannt, welche Kurvenform F besitzt, so können die zugehörigen Parameter durch Anpassung der Faltung der Modellfunktion mit der IRF an F_{exp} gefunden werden.

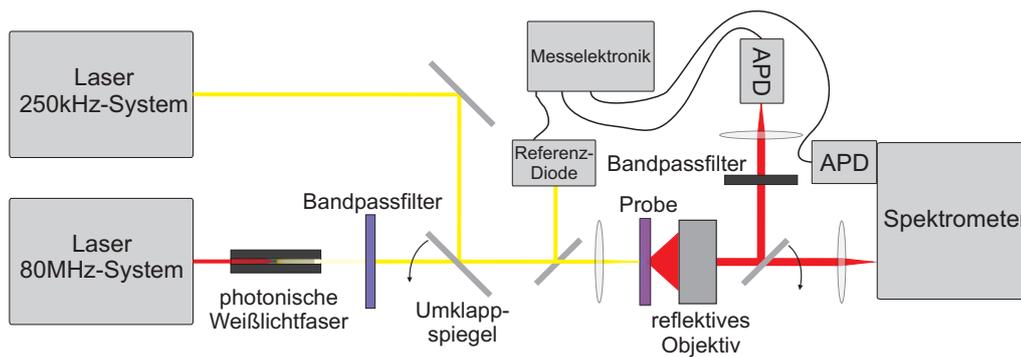


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des verwendeten TCSPC-Aufbaus

In Abbildung 3.2 ist der TCSPC-Aufbau dargestellt. Als Anregungslichtquelle standen ein 80 MHz- und ein 250 kHz-Lasersystem zur Verfügung. In ersterem liefert ein Vitesse-Ti:Saphir-Laser von Coherent mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm Pulse mit 150 fs Länge und einer mittleren Leistung von 200 mW. Diese pumpen eine photonische Weißlichtfaser SCG-800 von Newport, die spektral breite Pulse von 450-1600 nm mit wenigen ps Länge erzeugt. Aus dem Weißlichtspektrum wird mit Bandpassfiltern der gewünschte Wellenlängenbereich isoliert. Für die hier vorgestellten Messungen wurde ein Bandpassfilter mit einer Zentralwellenlänge von 570 nm und 40 nm Bandbreite verwendet. Die Repetitionsrate von 80 MHz erlaubt Messungen auch an sehr lichtschwachen Systemen. Das Zeitfenster zwischen den Laserpulsen, in dem der Fluoreszenzzerfall beobachtet werden kann, beträgt jedoch nur 12,5 ns. Die Funktionsweise des 250 kHz-Systems wird in Kapitel 5.1 beschrieben. Das System liefert Pulse mit 150 fs Länge im Bereich von 480-730 nm und von 930-1600 nm mit einer mittleren Leistung zwischen 5 und 60 mW.

Ein Teil des Laserstrahls wurde auf eine Diode geleitet. Diese registriert den jeweiligen Laserpuls als den Referenzzeitpunkt, gegen den das TCSPC-Signal gemessen wird. Das Anregungslicht wurde mittels einer kurzbrennweitigen Linse in eine Küvette mit einer Probenschichtdicke von 2 mm fokussiert. Die Fluoreszenz wurde mit einem reflektiven Cassegrain-Objektiv mit einer numerischen Apertur von $NA = 0,52$ kollimiert. Kurz- und Bandpassfilter blockten das Anregungslicht und begrenzten gegebenenfalls den Wellenlängenbereich der detektierten Fluoreszenz. Für die im Folgenden gezeigten, spektral nicht aufgelösten Messungen wurde hierbei ein Bandpass mit der Zentralwellenlänge bei 980 nm und einer Breite von 10 nm verwendet. Das Fluoreszenzlicht wurde von einer APD der Firma MPD detektiert und von der Messelektronik HydraHarp 400 der Firma Picoquant im Histogramm-Modus mit 2^{16} Bins registriert. Die Bins haben eine variable Breite von 1 ps bis hin zu 1 ns und können je 2^{32} Ereignisse registrieren. Für spektral aufgelöste TCSPC-Messungen wurde die APD hinter einem Monochromator Triax 320 der Firma Horiba Jobin Yvon platziert.

APD und Messelektronik weisen je nach Wellenlänge eine IRF mit einer Halbwertsbreite im Bereich von 40 ps auf. Die IRF wurde jeweils bei der Wellenlänge des Fluoreszenzlichts bestimmt, indem mittels Bandpassfilter der entsprechende Wellenlängenbereich aus dem Laser-Weißlichtspektrum¹ selektiert wurde, und das Licht durch Reflexion an einer Lösung mit Styropornanokugeln auf dem gleichen optischen Strahlengang detektiert wurde. Im Folgenden wurden Fluoreszenzzerfälle und die zugehörige IRF immer bei vergleichbaren Zählraten gemessen. Bei Annahme eines exponentiellen Zerfalls können bei qualitativ guten Messungen der Fluoreszenz sowie der IRF strahlende Lebensdauern bis hinab zu 6 ps zuverlässig bestimmt werden. Die Anpassung einer Modellfunktion an die TCSPC-Daten wurde mit selbstgeschriebenen Fitroutinen in IGOR durchgeführt.

3.2 TCSPC an sSWNTs

3.2.1 Hochsensitive Detektion des langsamen PL-Zerfalls

Die TCSPC-Messungen wurden an einer wassersuspendierten und mit 2(w/V)% SC stabilisierten sSWNT-Probe durchgeführt, in der durch Dichtegradientenultrazentrifugation Röhren der (6,5)-Chiralität angereichert wurden.^[102] Die Photonendichten der Anregungspulse lagen bei Messungen mit dem 80 MHz-System im Bereich von 10^{12} cm^{-2} und in Messungen mit dem 250 kHz-System bei $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

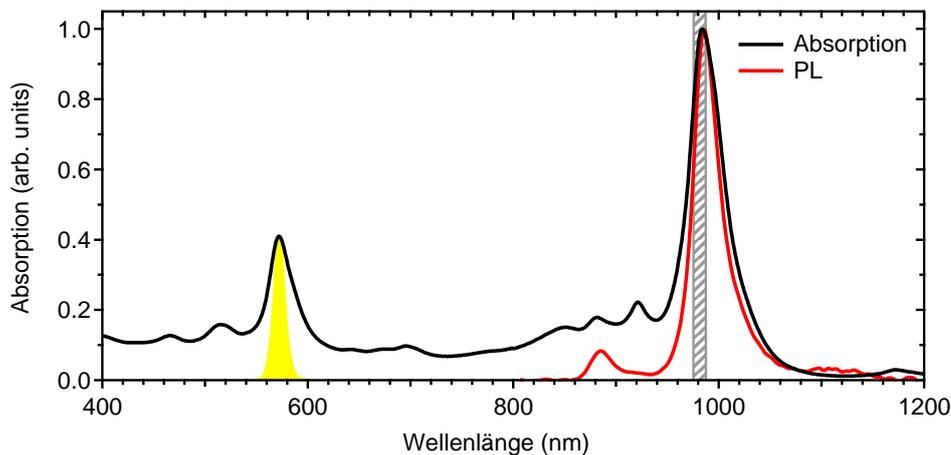


Abbildung 3.3: Absorptionsspektrum (schwarz) und PL-Spektrum (rot) der verwendeten (6,5)-Probe. Die gelbe Kurve stellt das Spektrum des Anregungspulses bei Anregung mit dem 250 kHz-System dar. Die detektierte PL ist durch einen 10 nm breiten Bandpassfilter auf den grau schraffierten Spektralbereich begrenzt.

In Abbildung 3.3 ist ein Absorptionsspektrum der Probe dargestellt. Die vorherrschenden

¹Für das 250 kHz System wurde der OPA Weißlicht-Signal verwendet.

(6,5)-Röhren sind durch die Absorptionsmaxima des S_1 -Exzitons bei 982 nm und des S_2 -Exzitons bei 572 nm charakterisiert. Die (6,5)-Röhren wurden resonant in das S_2 -Exziton angeregt, was wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, über interne Konversionsprozesse zu einer fast instantanen Besetzung des S_1 -Exzitons führt.

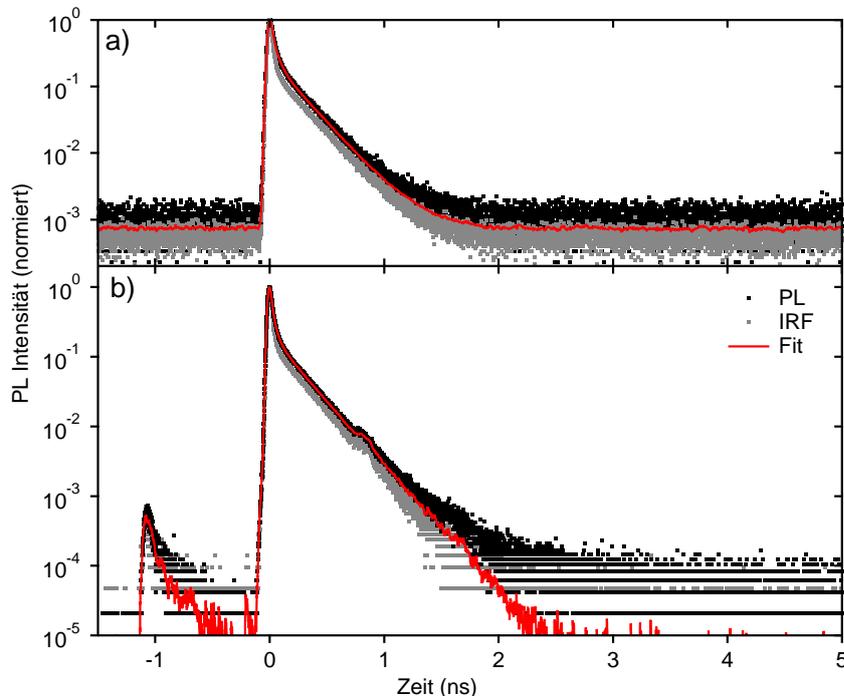


Abbildung 3.4: TCSPC-Daten (schwarz) aus Messungen an (6,5)-SWNTs bei einer Repetitionsrate des Anregungslasers von a) 80 MHz und b) 250 kHz, jeweils mit der zugehörigen IRF (grau) sowie einer biexponentiellen Kurvenanpassung (rot).

Abbildung 3.4 a) zeigt den Fluoreszenzverlauf und die zugehörige IRF, gemessen mit dem 80 MHz-System mit 1 ps Binbreite. Eine Anpassung der TCSPC-Daten mit einer biexponentiellen Modellfunktion liefert strahlende Lebensdauern von 8 ps und 35 ps für die schnelle und langsame Komponente. Das in dieser Messung erreichte Signal-zu-Rauschverhältnis, d. h. das Verhältnis des maximalen Signals zum Untergrund vor dem Fluoreszenzzerfall, beträgt etwa 1000 : 1 und ist typisch für TCSPC-Messungen mit hohen Laserrepetitionsraten an SWNTs. Des Weiteren zeigt ein Vergleich von IRF und PL-Messungen an sSWNTs, aufgenommen bei gleicher Zählrate, immer einen höheren Untergrund in den PL-Messungen. Dies ist in Abb. 3.4 a) dargestellt.

Abbildung 3.4 b) zeigt eine Messung mit dem 250 kHz-System mit einer Binbreite von 1 ps. Die Artefakte 1 ns vor und nach dem Hauptmaximum sind auf Vor- bzw. Nachpulse des verwendeten regenerativen Verstärkers zurückzuführen. Auffällig ist jedoch, dass das Signal-zu-Rauschverhältnis fast 10^5 : 1 beträgt und somit etwa um Faktor 100 größer ist, als im Falle der 80 MHz-Anregung, obwohl aufgrund der niedrigeren Repetitionsrate der Dunkelstrom eigentlich stärker ins Gewicht fallen müsste. Außerdem zeigt der TCSPC-

Verlauf ab etwa 1,5 ns eine starke Abweichung von der biexponentiellen Anpassung. So liegt bei 5 ps das gemessene Signal noch deutlich über dem Untergrundrauschen. Dies deutet auf einen schwachen aber sehr langlebigen Fluoreszenzzerfall hin, der auf einer Zeitskala abläuft, die deutlich länger ist, als die mit dem 80 MHz-System darstellbaren 12,5 ns. Dieser langlebige Fluoreszenzzerfall trägt bei 80 MHz Anregung somit zu einem Großteil des Untergrunds bei, was das schlechtere Signal-zu-Rauschverhältnis erklärt.

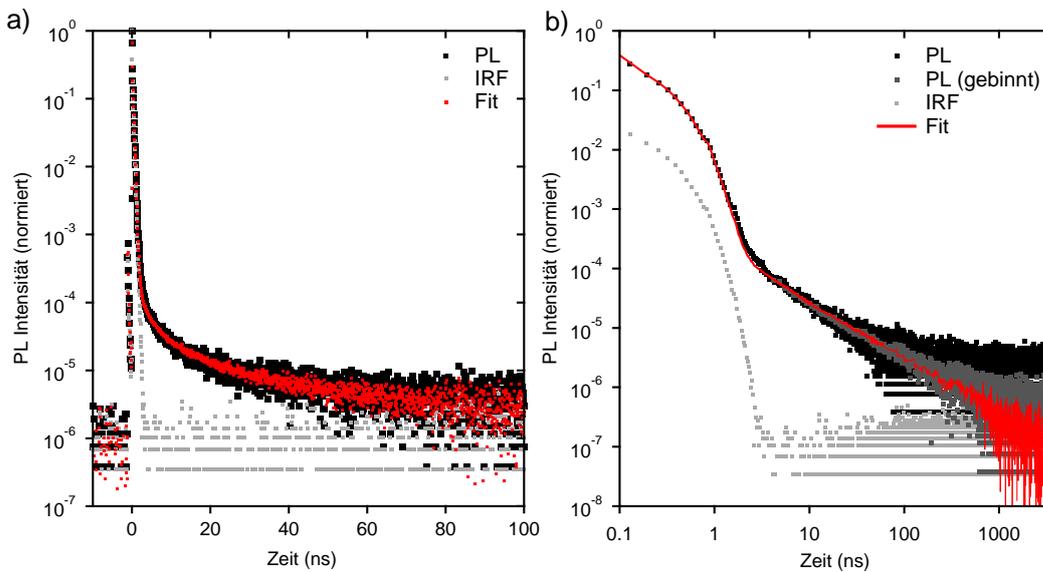


Abbildung 3.5: TCSPC-Daten (schwarz), gemessen bei Anregung mit dem 250 kHz-System, Binbreite 64 ps, in a) logarithmischer und b) doppeltlogarithmischer Darstellung, mit der zugehörigen IRF (hellgrau) sowie einer angepassten Modellfunktion (rot) aus einem biexponentiellen Zerfall und einem Zerfall proportional zu t^{-1} . In b) ist die IRF um eine Dekade parallelverschoben.

Um den langlebigen Fluoreszenzzerfall zweifelsfrei nachzuweisen, wurde eine TCSPC-Messung mit dem 250 kHz-System mit 64 ps Binbreite durchgeführt. Dies ermöglicht die Fluoreszenz über den gesamten Zeitraum zwischen zwei Anregungspulsen zu bestimmen. Außerdem wird durch die größere Binbreite die Sensitivität erhöht, sodass ein Signal-zu-Rauschverhältnis von fast $10^6 : 1$ erreicht wird. Die Messung ist in Abbildung 3.5 in logarithmischer und doppeltlogarithmischer Darstellung zusammen mit der IRF gezeigt.

In der logarithmischen Darstellung ist zu sehen, dass sich der Fluoreszenzzerfall klar über 100 ns erstreckt. Der Zerfall unterscheidet sich deutlich von der IRF, und somit auch von dem zuvor angepassten biexponentiellen Zerfallsmodell, das bei einer Binbreite von 64 ps nicht mehr von der IRF zu unterscheiden ist. In doppeltlogarithmischer Auftragung zeigt sich, dass der Zerfall einen linearen Verlauf mit einer Steigung von -1 aufweist. Der langsame Fluoreszenzzerfall skaliert somit mit t^{-1} . Fügt man zu der biexponentiellen Modellfunktion diesen Term hinzu, so lassen sich die TCSPC-Daten über den gesamten Messbereich anpassen.

3.2.2 PL-Spektrum der schnellen und langsamen Komponente

Zur Bestimmung der Linienform und Position des kurz- und langlebigen Fluoreszenzzerfalls wurde das TCSPC-Signal spektral aufgelöst gemessen. Als Anregungslichtquelle wurde hierbei das 80 MHz-System verwendet, da die erreichbaren Zählraten für spektral aufgelöste Messungen mit dem 250 kHz-System zu gering waren. Zwar kann der langsame Zerfall mit dem 80 MHz-System nicht zeitlich dargestellt werden, in den TCSPC-Daten ist er jedoch als Untergrund vorhanden und kann von der schnellen Zerfallskomponente, die wie in Abb. 3.4 a) gezeigt, schon nach 3 ns nicht mehr detektierbar ist, unterschieden werden. In Abbildung 3.6 a) ist die spektral aufgelöste Messung in einem Falschfarbenplot dargestellt, in dem deutlich zu sehen ist, dass der Untergrund um 982 nm über den gesamten Detektionsbereich vor und nach dem schnellen Zerfall gegenüber anderen Wellenlängen deutlich erhöht ist. Das Spektrum des schnellen Zerfalls entspricht dem Spektrum am Zeitnullpunkt. Das Spektrum des langsamen Zerfalls lässt sich unter der Voraussetzung, dass es keiner zeitabhängigen spektralen Verschiebung unterliegt, durch Mittelung des Untergrundes rekonstruieren. In Abbildung 3.6 b) ist zu sehen, dass das Maximum beider Spektren bei 982 nm liegt und dass die Linienform ähnlich ist. Die starken Abweichungen an den Kurvenrändern sind auf den Dunkelstrom zurückzuführen, der dort bei den geringen Zählraten des langsamen Zerfalls deutlich ins Gewicht fällt. Durch Abzug eines festen Wertes für dunkelstrombedingte Detektionsereignisse bei allen Wellenlängen des Spektrums des langsamen Zerfalls und anschließende Normierung zeigt sich, dass beide Spektren identisch sind, wie in Abbildung 3.6 c) zu sehen ist.

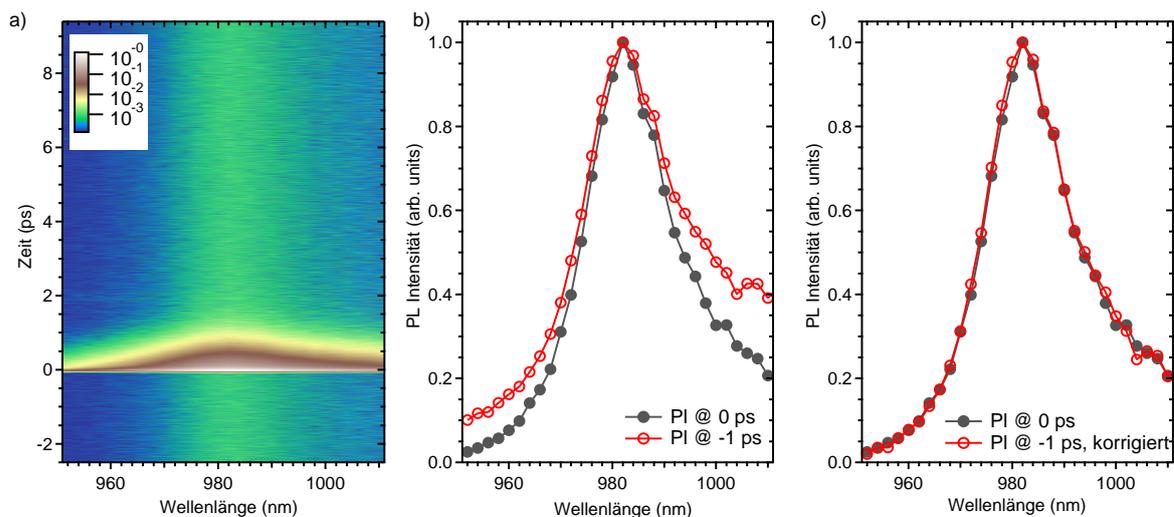


Abbildung 3.6: a) Falschfarbenplott der spektral aufgelösten TCSPC-Messung mit dem 80 MHz-System, b) und c) Spektren des schnellen (schwarz) und langsamen (rot) Zerfalls, wobei letzteres in c) für Dunkelstromzählereignisse korrigiert ist.

3.2.3 Relatives Gewicht des langsamen Zerfalls

Da die Spektren der schnellen und der langsamen Komponente des PL-Zerfalls identisch sind, kann aus den TCSPC-Daten der relative Beitrag des langsamen Zerfalls zur Quantenausbeute bestimmt werden.

In Messungen mit dem 80 MHz-System besteht das TCSPC-Signal aus der klar erkennbaren kurzlebigen Komponente sowie dem Untergrund. Dieser setzt sich wiederum aus der langlebigen Komponente sowie den Dunkelzählereignissen zusammen. Die Zählrate der Dunkelzählereignisse ist signalunabhängig. Unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis der Quantenausbeute der schnellen und der langsamen Komponente leistungsunabhängig ist, kann der Anteil der Dunkelzählereignisse d aus einer intensitätsabhängigen Messreihe bestimmt werden. Es gilt:

$$I_{\max}(P) = a \cdot u(P) - d \quad (3.2)$$

Hierbei ist $I_{\max}(P)$ das Maximum der TCSPC-Kurve in Abhängigkeit der Anregungsleistung P , a ist ein Proportionalitätsfaktor und u das über einen gewissen Zeitbereich gemittelte Untergrundsignal. Durch Anpassung an $I_{\max}(P)$ erhält man die Anzahl der Dunkelzählereignisse pro Bin. Nach Abzug der Dunkelzählereignisse ergibt sich aus dem Verhältnis der Zählereignisse der langlebigen Komponente zu denen des korrigierten Gesamtsignals, dass der Anteil des langsamen Zerfalls an der Quantenausbeute $7 \pm 2 \%$ beträgt.

Zur Kontrolle wurde der Beitrag der langlebigen Komponente aus der analytischen Integration der in Abbildung 3.5 gezeigten Modellfunktion bestimmt. Dies ergibt einen Anteil des langsamen Zerfalls an der Quantenausbeute von etwa 9%. Dieser Wert ist vermutlich fehlerbehaftet, da die Stammfunktion des t^{-1} -Zerfalls der natürliche Logarithmus ist, weswegen die Fläche unter der Zerfallskurve nicht konvergiert. Die obere Integrationsgrenze wurde gleich der Zeit gesetzt, zu der der nächste Laserpuls eintrifft. Auch die untere Integrationsgrenze ist nicht eindeutig, d. h. es ist nicht bekannt, wann der langsame Zerfall einsetzt. Als Zeitpunkt hierfür wurde, wie auch schon für die Anpassung der TCSPC-Daten, 64 ps angenommen.² Der Wert von 9% bestätigt jedoch den zuvor bestimmten Messwert von $7 \pm 2 \%$.

²Wegen der Anpassung an die TCSPC-Daten, die bei einer Binbreite von 64 ps aufgenommen wurden, kann effektiv kein schnelleres Einsetzen angenommen werden.

3.3 Ursache der langlebigen PL

Das charakteristische Merkmal der langlebigen PL-Komponente ist das mit t^{-1} skalierende Abklingverhalten, welches im Rahmen dieser Arbeit erstmals gemessen werden konnte. In transienten Absorptionmessungen an sSWNTs wurde zuvor schon ein Abklingverhalten berichtet, das mit einem Potenzgesetz zerfällt. Russo *et al.* und Zhu *et al.* fanden, dass bei Abfrage des S_1 -Übergangs die Transiente innerhalb der ersten Nanosekunde mit $\Delta T/T \propto t^{-0,5}$ abklingt.^[67,103] Es kann davon ausgegangen werden, dass sich dieser Verlauf fortsetzt. Zeitaufgelöste PL-Experimenten zeigen jedoch, dass die strahlende S_1 -Lebensdauer typischerweise in einem Bereich von 5 ps bis 50 ps liegt und somit auf einer deutlich schnelleren Zeitskala zerfällt als die in Anrege-Abfrage-Experimenten beobachtete Transiente $\Delta T/T$. Diese misst folglich nicht den Zerfall des S_1 -Zustandes sondern die Rückkehr in den Grundzustand über langlebige Zwischenzustände, die im Folgenden mit S_X bezeichnet werden.^[67] Des Weiteren wird angenommen, dass es sich bei S_X um einen Exzitonzustand handelt.³

In Kapitel 3.2.2 wurde gezeigt, dass die schnelle und die langsame PL-Komponente identische Spektren aufweisen. Stammt der langlebige Zerfall aus einem dunklen Singulett- oder einem Triplett-Zustand, so wäre für die langlebige Komponente ein rotverschobenes Spektrum zu erwarten. Die identischen Spektren legen nahe, dass die langlebige PL-Komponente ebenfalls aus dem S_1 -Zustand stammt. Eine Wiederbesetzung des S_1 -Zustandes aus einem tieferen langlebigen Zustand könnte die langlebige Komponente der PL erklären. Mögliche Mechanismen sind die Thermalisierung des S_1 -Zustandes mit dem tiefergelegenen Zustand S_X oder eine Exziton-Exziton-Annihilation im Zustand S_X . Im Falle der Thermalisierung würde die langlebige Komponente den Zerfall des tieferen Zustandes widerspiegeln, der somit ebenso mit t^{-1} zerfallen müsste, was jedoch im Widerspruch zu dem in Anrege-Abfrage-Messungen gefundenen $t^{-0,5}$ -Verlauf steht. Die Wiederbesetzung von S_1 durch eine bimolekulare Annihilationsreaktion aus S_X erzeugt jedoch eine langlebige PL-Komponente, die mit t^{-1} skaliert. Die Wahrscheinlichkeit P_X , dass ein Exziton nach einer Zeit t noch im Zustand S_X existiert skaliert mit $P_X \propto t^{-0,5}$.

³Gegen einen Zustand ungebundener Ladungsträger spricht die in SWNTs außerordentlich starke Coulombwechselwirkung, die bewirkt, dass nahezu alle optischen Eigenschaften von Exzitonen dominiert werden. Zwar fanden Sciascia *et al.* in transienten Absorptionsexperimenten an sSWNT-Bündeln langlebige Photoanregungen auf der ms- bis s-Zeitskala, die sie getrappten Ladungsträgern zuordneten.^[104] Das im Folgenden entwickelte Modell setzt jedoch bewegliche Teilchen voraus, zudem sind die Zeitskalen sehr unterschiedlich und es ist nicht einmal klar, ob die getrappten Ladungsträger PL verursachen.

Der im Folgenden vorgeschlagene Mechanismus basiert zudem auf einer Annihilationsreaktion zweier identischer Teilchen im Zustand S_X , bei denen ein Teilchen überlebt und in einen höheren Zustand übergeht während das andere verschwindet. Somit muss der Zustand S_X ungeladen sein. Eine e-h-Rekombination scheidet folglich ebenso aus wie Polaronen.

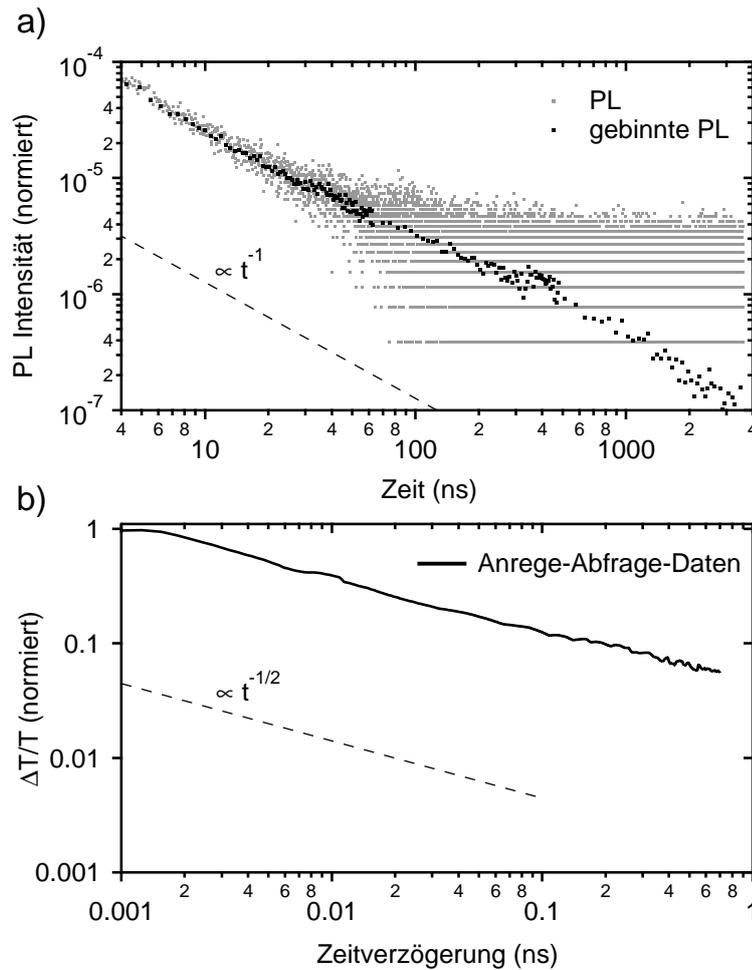


Abbildung 3.7: Vergleich der langlebigen Komponente der PL aus TCSPC-Messungen a) und der Transienten des S_1 -Zustandes b).

Folglich gilt für die Wahrscheinlichkeit P_{XX} , dass zwei anfänglich vorhandene Exzitonen auch noch nach der Zeit t existieren und somit eine Annihilationsreaktion miteinander eingehen können, $P_{XX} \propto t^{-0,5} \cdot t^{-0,5} = t^{-1}$.⁴

Dies legt nahe, dass ein bimolekularer Annihilationsmechanismus aus dem Zustand S_X die verzögerte Fluoreszenz erzeugt. Die einzelnen Schritte der verzögerten Fluoreszenz in sSWNTs sind der strahlende Zerfall des Zustands S_1 , der nichtstrahlende Übergang von S_1 nach S_X . Von S_X aus erfolgt entweder die Rückkehr in den Grundzustand S_0 oder eine Exziton-Exziton-Annihilation durch die das eine Exziton in den Grundzustand S_0 und das andere in den Zustand S_1 übergeht. Wegen der im Experiment verwendeten relativ hohen Photonendichte muss zudem davon ausgegangen werden, dass im S_1 -Zustand Exziton-Exziton-Annihilation von Bedeutung ist. Im Folgenden wird gezeigt, dass die gemessene PL in diesem Modell beschrieben werden kann:

⁴Voraussetzung hierfür ist, dass die Rate des mit $\propto t^{-0,5}$ skalierenden Zerfalls bedeutend größer als die Rate der Annihilation ist.

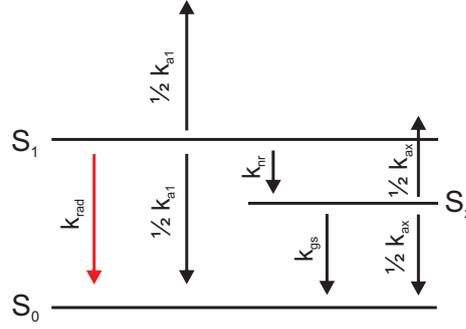


Abbildung 3.8: Darstellung des Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz.



Die zeitliche Entwicklung der Exzitonenkonzentrationen $[S_1]$ und $[S_X]$ wird durch die folgenden Ratengleichungen beschrieben:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = -(k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}})[S_1] - \frac{1}{2}k_{\text{a1}}[S_1]^2 + \frac{1}{2}k_{\text{ax}}[S_X]^2 \quad (3.8)$$

$$\frac{d[S_X]}{dt} = k_{\text{nr}}[S_1] - k_{\text{gs}}[S_X] - k_{\text{ax}}[S_X]^2 \quad (3.9)$$

Außer der Ratenkonstante k_{ax} der Annihilation im Zustand S_X sind alle Ratenkonstanten aus unabhängigen Experimenten bekannt. Die Rate der strahlenden Lebensdauer k_{rad} wurde im Rahmen des DLCQ-Modells aus einer Serie von TCSPC-Messungen an längenselektierten (6,5)-Proben zu $k_{\text{rad}} = (1600 \text{ ps})^{-1}$ bestimmt.^[12] Im gleichen Zusammenhang wurde gezeigt, dass der nichtstrahlende Zerfall von S_1 durch diffusionslimitiertes Kontaktquenchen an Defekten erklärt werden kann. Die sich hieraus ergebende nichtstrahlende Rate k_{nr} ist zeitabhängig und beträgt $k_{\text{nr}} = 0,16t^{-0,5} \text{ nm ps}^{-1}$.^[12] Aus dem Zerfall von S_X mit $t^{-0,5}$ ergibt sich direkt die Rekombinationsrate $k_{\text{gs}} = (2t)^{-1}$. Die Rate k_{a1} der S_1 -Annihilation wurde aus der Anregungsleistungsabhängigkeit des zeitlich nicht aufgelösten PL-Signals bestimmt. Diese wurde mit dem in Abb. 3.2 gezeigten Aufbau mit dem 250 kHz-System und der APD hinter dem Bandpassfilter gemessen.

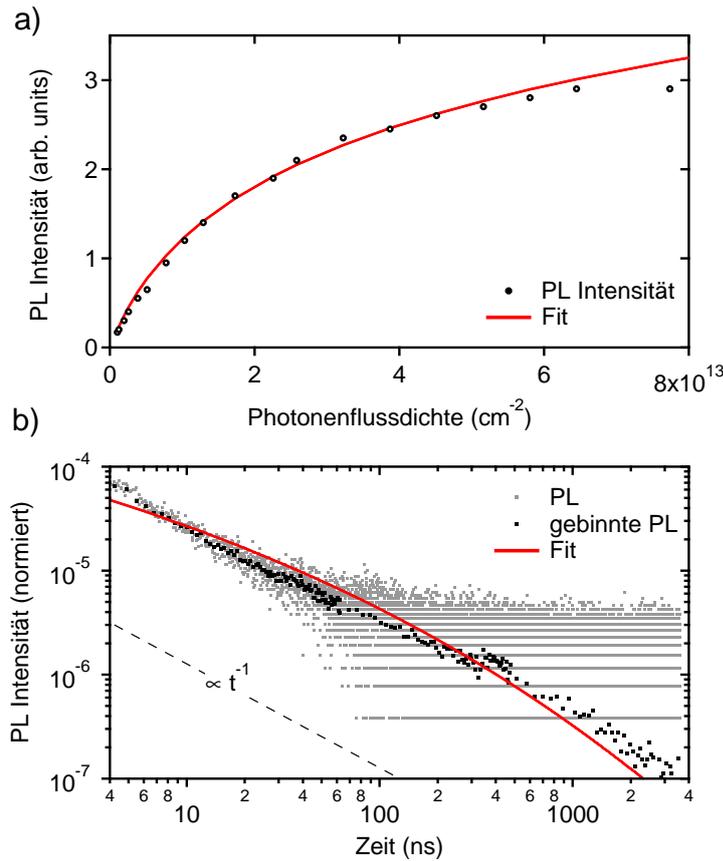


Abbildung 3.9: a) Experimentell bestimmte Intensität der Photolumineszenz in Abhängigkeit der Photonenflussdichte (schwarz) sowie daran angepasster Fit aus der Lösung der Ratengleichungen (rot) zur Bestimmung der Annihilationsrate $k_{a1} = (25 \pm 5) \text{ nm ps}^{-1}$ im S_1 -Zustand. b) langlebiger Photolumineszenzzerfall, gebinnt (schwarz) und ungebinnt (grau) sowie Anpassung zur Bestimmung der Ratenkonstante $k_{ax} = 0,02 \text{ nm ps}^{-1}$ der S_X -Annihilation (rot).

Hierbei wurde nur die PL aus einem kleinem Teil des Anregungsvolumens mit einer gleichmäßigen definierten Anregungsdichte detektiert.⁵ Der in Abbildung 3.9 a) gezeigte Fit der zeitlich integrierten Exzitonenkonzentration $[S_1]$ an die Leistungsabhängigkeit des PL-Signals ergab $k_{a1} = (25 \pm 5) \text{ nm ps}^{-1}$. Die Anfangskonzentration $[S_1]$ ergibt sich aus der verwendeten Photonenflussdichte sowie dem Absorptionsquerschnitt des S_2 -Exzitons von $0,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ pro Kohlenstoffatom, wobei angenommen werden kann, dass nahezu alle S_2 -Exzitonen in den S_1 -Zustand übergehen.^[69,75]

Der verbleibende freie Parameter k_{ax} der S_X -Annihilation ergibt sich durch Anpassung an die TCSPC-Daten zu $k_{ax} = 0,02 \text{ nm ps}^{-1}$. Abbildung 3.9 b) zeigt eine gute Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten über den gesamten Messbereich. Ähnlich gute Fitergebnisse an die TCSPC-Daten, jedoch mit leicht höheren Werten für

⁵Das Profil des Laserstrahls wurde mit einem Raumfilter aufgereinigt und mit einer 100 mm Linse in eine Küvette mit 200 μm Probenschichtdicke fokussiert, was im Fokus eine gaussförmige Intensitätsverteilung mit einem FWHM von 39 μm erzeugt. Auf die APD wurde nur die PL aus einem Bereich mit etwa 5 μm Durchmesser abgebildet.

k_{ax} , ergaben sich auch unter der Annahme nichtstrahlender monoexponentieller Übergänge von S_1 nach S_X mit $k_{\text{nr}} = (15\text{ps})^{-1}$. Direkte nichtstrahlende Zerfälle von S_1 in den Grundzustand S_0 wurden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Einerseits ist denkbar, dass alle nichtstrahlenden S_1 -Zerfälle via S_X verlaufen. Andererseits wäre für den direkten nichtstrahlenden Zerfall eine Ratenkonstante ähnlich zu k_{nr} zu erwarten, was geringe Auswirkungen auf die Kinetik im Zustand S_X haben sollte.

Verglichen mit der Annihilationsrate k_{a1} der S_1 -Exzitonen ist die Annihilationsrate k_{ax} des Zustandes S_X um etwa den Faktor 1000 geringer. Dies deutet darauf hin, dass die Mobilität im Zustand S_X deutlich geringer ist als im Zustand S_1 . Somit hätten die Exzitonen S_X eine deutlich höhere effektive Masse als die S_1 -Exzitonen, welche $m_{\text{eff},S_1} = 0,01m_e$ beträgt.^[39] Es wäre ebenfalls denkbar, dass die Annihilation im Zustand S_X einen geringeren Wirkungsquerschnitt aufweist. Die stark unterschiedlichen Annihilationskonstanten verschleiern zudem die nichtlineare Leistungsabhängigkeit der Annihilation im Zustand S_X . Da bimolekulare Prozesse quadratisch mit der Konzentration skalieren, sollte die Wiederbesetzung von S_1 aus S_X eine deutliche Leistungsabhängigkeit aufweisen. Diese schlägt sich jedoch aufgrund der hohen Mobilität und der somit effizienten Annihilation der S_1 -Exzitonen nur sehr geringfügig im Anteil der verzögerten Fluoreszenz an der gesamten Quantenausbeute nieder.

In der bisherigen Diskussion wurde ausgeklammert, um welchen Zustand es sich bei S_X handelt. Dunkle Singulettzustände erscheinen unwahrscheinlich. Die $S_1(E_{\pm\mu}(\pm k))$ -Exzitonen liegen über dem hellen $S_1(A_2)$ -Exziton und zerfallen in dieses innerhalb weniger fs, womit sie ausscheiden. Der $S_1(A_1)$ -Exzitonenzustand befindet sich nur wenige meV unterhalb des hellen Exzitons.^[41] Somit kann von einer Thermalisierung zwischen dem hellen und dunklen Zustand ausgegangen werden, die sich laut Gokus *et al.* auf einer Zeitskala von etwa 20 ns ausbildet.^[65] Eine Thermalisierung von S_1 und S_X wurde jedoch schon zuvor aufgrund des unterschiedlichen Abklingverhaltens ausgeschlossen. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei S_X um Triplettzustände handelt.

Unklar ist des Weiteren welcher Mechanismus in Anrege-Abfrage-Experimente den Transienten $\Delta T/T \propto t^{-0,5}$ verursacht, was, wie zuvor beschrieben, als Zerfall des Zustandes S_X angesehen wird. Zhu *et al.* führten als zwei mögliche Mechanismen erstens eine Teilchen-Antiteilchen-Reaktion, d. h. die Annihilation zweier Triplets mit entgegengesetztem Spin, und zweitens subdiffusives Trapping und Rekombination an Defektstellen an.^[67,70,71] Aus dem vorgeschlagenen Modell der verzögerten Fluoreszenz folgt jedoch, dass für den Übergang von S_X in den Grundzustand S_0 sowie die Annihilationsreaktion in S_X nicht der selbe Mechanismus verantwortlich sein kann.⁶ Im zweiten Fall ist das

⁶Wie zuvor schon angesprochen muss die Rate k_{gs} bedeutend größer als k_{ax} sein, weswegen nicht der selbe Mechanismus zugrunde liegen kann.

Trapping an Defektstellen essentiell für die Skalierung des Zerfalls $\Delta T/T \propto t^{-0,5}$ und somit auch Voraussetzung für die Triplett-Triplett-Annihilation, welche hiermit vereinbar ist. Somit erscheint es wahrscheinlich, dass der $\propto t^{-0,5}$ -Übergang von S_X nach S_0 durch subdiffusive Triplets bedingt ist, die an Fehlstellen getrappt werden und dort innerhalb einiger ps abreagieren. Für den Fall, dass zwei Triplets an der selben Defektstelle getrappt werden, kommt es jedoch zur Annihilation der Triplets, was die Erzeugung eines S_1 -Exzitons bewirkt.

3.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde gezeigt, dass sSWNTs neben dem Fluoreszenzzerfall auf der ps-Zeitskala auch langlebigere Fluoreszenz im ns-Bereich aufweisen. Die langlebige Komponente skaliert mit t^{-1} . Ihr relatives Gewicht der Quantenausbeute beträgt etwa $(7 \pm 2)\%$. Das PL-Spektrum ist mit dem kurzlebigen Zerfall des S_1 -Exzitons identisch. Ursache der langlebigen PL ist eine Repopulation des S_1 -Zustandes. Der Zerfall auf der ns-Zeitskala gibt hierbei den zeitlichen Verlauf des Prozesses wieder, der zur Wiederbesetzung von S_1 führt. Aus dem Vergleich mit transienten Absorptionsmessungen wurde ein Mechanismus für die Repopulation vorgeschlagen. Hierbei werden zwei subdiffusive Triplets zeitnah von einer Falle eingefangen und sind dort einem auferartigen Annihilationsprozess unterworfen, der eine Zeitabhängigkeit von t^{-1} aufweist. Im Laufe dieses Prozesses wird eines der Exzitonen in einen energetisch höheren Zustand versetzt, kann die Falle verlassen und relaxiert in den hellen Exzitonenzustand, von wo aus es strahlend zerfallen kann.

Die Messungen stellen die sensitivsten TCSPC-Messungen an SWNTs dar, die bisher durchgeführt wurden, und waren erst mit dem beschriebenen Messaufbau möglich, der ein Signal-zu-Rausch-Verhältniss ermöglicht, das besser als $10^5 : 1$ ist. Der Aufbau bietet sich für weitere spektral aufgelöste hochsensitive TCSPC-Untersuchungen von SWNTs an. Die offensichtliche Limitierung durch die ab etwa 1000 nm verschwindend geringe Quanteneffizienz der APD kann durch die Wahl einer anderer Chiralität umgangen werden. Eine qualitativ hochwertige (6,4)-Ensembleprobe würde es z. B. ermöglichen, die Photolumineszenz der Singulett- und Triplettzustände sowie evtl. möglicher Trionen zeitlich und spektral aufgelöst zu untersuchen.

4 Probenpräparation und Charakterisierung

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren werden durch Lichtbogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden, Verdampfung von Graphit mittels gepulster Laser (*engl.* pulsed laser vaporization, PLV) oder chemische Gasphasenabscheidung (*engl.* chemical vapor deposition, CVD) hergestellt. Alle Herstellungsprozesse liefern Röhrenmaterial mit einer gewissen Durchmesserverteilung, sodass in dem Material eine Vielzahl unterschiedlicher halbleitender und metallischer Röhren vorliegt. Wie in Kapitel 2.3 dargestellt wurde, bestimmt die Chiralität die elektronische Struktur und damit die optischen Eigenschaften einer SWNT. In Absorptionsspektren des Ausgangsmaterials überlagern sich die eigentlich scharf definierten Absorptionsbanden einzelner Chiralitäten. Insbesondere für kurzzweitspektroskopische Untersuchungen sind möglichst monodisperse Proben von Vorteil, um etwaige Beiträge in transienten Absorptionsspektren eindeutig einer Chiralität zuordnen zu können.

Die Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) ist eine weitverbreitete Methode zur Isolierung einzelner SWNT-Chiralitäten aus einem Ausgangsmaterial mit einer breiten Durchmesserverteilung. Anderen effektiven Separationsmethoden wie etwa der DNA-Ionenaustauschchromatographie^[105,106] wird die DGU aufgrund geringerer Kosten und einfacherer Handhabbarkeit oft vorgezogen.

Im Folgenden wird dargestellt, wie mit Hilfe der DGU eine hochwertige metallische Probe präpariert wurde und die in der Probe vorhandenen Chiralitäten anhand von Absorptions- und Ramanmessungen identifiziert wurden.

4.1 Probenaufreinigung mittels Dichtegradientenultrazentrifugation

Die in den Herstellungsprozessen gewonnenen SWNTs lagern sich aufgrund starker van-der-Waals-Wechselwirkungen zu kristallinen Bündeln aus einigen hundert Röhren zu-

sammen, die wiederum größere ungeordnete Aggregate bilden.^[107,108] Zur Gewinnung individueller, in Wasser stabilisierter, SWNTs wird das pulverförmige Ausgangsmaterial in Gegenwart von Tensiden mit Ultraschall behandelt.^[4] Der hydrophobe Teil der amphiphilen Tenside bindet durch nichtkovalente Wechselwirkungen an die hydrophoben SWNTs. Der hydrophile Teil ist solvatisiert. Die so ausgebildete kolloidale Suspension ist thermodynamisch instabil, aber kinetisch inert.

Die bei der DGU auf ein Partikel wirkende resultierende Kraft setzt sich aus der Zentripetalkraft f_z aufgrund der Rotation, der Auftriebskraft f_a des Partikels im jeweiligen Lösungsmittel, sowie der Reibungskraft f_r , die der Bewegung des Partikels im Lösungsmittel entgegengerichtet ist, zusammen. Unter großen Zentripetalkräften stellt sich für ein in einem Dichtegradientenmedium befindlichen Partikel ein Kräftegleichgewicht ein. Partikel gleicher Dichte sammeln sich entgegen der gerichteten und ungerichteten Diffusion, aufgrund des Konzentrationsgefälles und der Brownschen Molekularbewegung, in einer Sedimentationsschicht im Dichtegradienten an.

Die Dichte tensidstabilisierter SWNTs ist durchmesserabhängig und steigt mit zunehmendem Durchmesser an.¹ Die Selektion von SWNTs nach ihren Durchmessern mit Hilfe der DGU wurde erstmals von Arnold *et al.* gezeigt.^[109] Durch Verwendung mehrerer Tenside ist es zudem möglich, metallische von halbleitenden SWNTs zu trennen.^[102] Ursache hierfür ist wohl, dass sich in Gegenwart mehrerer Tenside aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Struktur metallischer und halbleitender Röhren unterschiedliche Tensidhüllen ausbilden.

Probenpräparation

Für die Anreicherung metallischer SWNTs sind in der Literatur unterschiedliche Rezepte zu finden,^[102,110,111] die sich abhängig von der Durchmesser- und Verteilung des verwendeten Ausgangsmaterials unterscheiden. Für die Probenpräparation stand PLV-Röhrenmaterial und mittels CVD-Prozessen erzeugtes CoMoCAT- und HiPco-Material zur Verfügung. Das vorhandene CoMoCAT-Material schied für die Herstellung qualitativ hochwertiger metallischer Proben aus, da der CoMoCAT-Prozess für die Produktion halbleitender SWNTs optimiert ist und der Anteil an metallischen Röhren weniger als 10% beträgt.^[112] Bei PLV-Material ist zu beachten, dass PLV nur allgemein eine Herstellungsweise beschreibt, es aber weder ein standardisiertes Produktionsverfahren, noch einen kommerziellen Anbieter gibt. HiPco-Material wird zwar von der Firma Unidym vertrieben, in Publikationen wird jedoch oft mit HiPco-Material gearbeitet, das nicht

¹Die Änderung der Dichte aufgrund der SWNT-Länge ist bei der Durchmesserseparation vernachlässigbar.

frei verfügbar ist. Insofern muss jede aus der Literatur gefundene Präparationsvorschrift für das vorhandene Röhrenmaterial optimiert werden. In ersten Probeläufen zeigten die mit PLV-Material präparierten Proben eine bessere Durchmesserselektion metallischer SWNTs als die mit HiPco-Material zubereiteten. Dies ist ähnlich den Veröffentlichungen von Green *et al.*^[110] und Yanagi *et al.*^[111], weswegen ein Rezept für PLV-Material ausgearbeitet wurde.

Zur Herstellung der qualitativ hochwertigen metallischen Proben wurde 10 mg PLV-Material mit 10 ml Wasser (HPLC) mit 0,75 (w/V)% Natriumdodecylsulfat (*engl.* sodium dodecyl sulfate, SDS) und 0,5 (w/V)% Natriumcholat (*engl.* sodium cholate, SC) versetzt und unter ständiger Kühlung in einem Eisbad für drei Stunden mit einem Ultraschallhorn der Firma Branson (Sonifier 450-A, Stufe 3, cw-Betrieb) behandelt. Noch in der Suspension verbliebene große Aggregate wurden in einem ersten Zentrifugations-schritt entfernt. Nach Zentrifugation der Suspension in einer Zentrifuge des Modells Optima L-90 K mit einem SW 41 Ti-Rotor der Firma Beckman Coulter bei 41 krpm für 30 Minuten wurden die oberen 80% der Probe abgenommen und weiterverwendet. Im nächsten Schritt wurde die Suspension für 8 Stunden bei 41 krpm zentrifugiert. Der klare Flüssigkeitsüberstand wurde entfernt und der Bodensatz sowie die verbleibende dunkle Suspension unter Zugabe von 1 ml Wasser resuspendiert. Ein Auslassen dieses Zentrifugationsschrittes hätte in den Absorptionsspektren einen starken kontinuierlichen Hintergrund zur Folge, der vermutlich auf amorphen Kohlenstoff zurückzuführen ist.

Im nächsten Schritt erfolgte die DGU. Zur Herstellung des Dichtegradienten wurden Lösungen verschiedener Dichte, bestehend aus OptiPrep und Wasser bzw. SWNT-Suspension, in einem Zentrifugenröhrchen zu einem Stufengradienten geschichtet. OptiPrep ist eine wässrige Lösung mit einem Iodixanolgehalt von 60 V%, die eine Dichte von 1,32 g/cm³ aufweist. Es wird in der DGU von SWNTs verwendet, da es im NIR- und VIS-Bereich eine verschwindend geringe Absorption hat, was die spätere Probencharakterisierung mittels spektroskopischer Methoden ermöglicht. Die Zusammensetzung des Stufengradienten ist in Tabelle 4.1 aufgeführt. Des Weiteren wurde als Referenz für spätere Absorptionmessungen ein identischer Dichtegradient ohne SWNT-Suspension geschichtet und wie die eigentliche Probe präpariert. Anschließend wurde das Zentrifugenröhrchen verschlossen und für 2 Stunden horizontal gelagert. Durch Diffusion stellte sich hierbei ein kontinuierlicher Dichtegradient ein. Danach wurde die Probe 18 Stunden lang bei 41 krpm zentrifugiert.

Nach der Zentrifugation wurde der Inhalt des Zentrifugenröhrchens in Fraktionen von 150 μ l aufgeteilt. Hierfür wurde mittels einer Spritzenpumpe durch eine Nadel ein dichtes Medium (Fluorinert FC-40 von Sigma-Aldrich) am Boden des Röhrchens eingeführt. Das nach oben verdrängte Volumen wurde in einzelnen Fraktionen aufgefangen.

Schicht	Iodixanolgehalt(V%)	Volumen(ml)
1	60%	1,5
2	35%	0,9
3 (SWNTs)	32,5%	1,1
4	30%	0,9
5	27,5%	0,9
6	25%	0,9
7	22,5%	0,9
8	20%	0,9
9	0%	3,5

Tabelle 4.1: Beschaffenheit des stufenförmigen Dichtegradienten, beginnend mit der zuerst eingebrachten Schicht. Schicht 3 beinhaltet die SWNT-Suspension. In allen Schichten liegt eine Konzentration von 0,75(w/V)% SDS und 0,5(w/V)% SC vor.

4.2 Charakterisierung

Von allen Fraktionen und den entsprechenden Referenzfraktionen wurden standardmäßig Absorptionsspektren mit einem Cary 5000-UV-Vis-NIR-Spektrophotometer der Firma Varian gemessen. Die Spektren haben eine spektrale Auflösung von 1 nm und jeder Messpunkt wurde für 0,1 s integriert. Abbildung 4.1 zeigt untergrundkorrigierte Absorptionsspektren unterschiedlicher Fraktionen aus einem typischen Dichtegradientenzentrifugationslauf zur Anreicherung metallischer SWNTs.

Die Qualität der Separation metallischer und halbleitender SWNTs ist aus den Absorptionsspektren ersichtlich. Anhand der typischen Durchmesservertelung von 1,0 nm bis 1,4 nm für PLV-Material lassen sich die Energiebereiche, in denen M_1 - und S_2 -Übergänge zu erwarten sind, aus Gleichung 4.2 bestimmen. In Abbildung 4.1 sind die Bereiche der M_1 - und S_2 -Übergänge rot und blau hinterlegt. Die oberen Fraktionen weisen nahezu ausschließlich Absorption im M_1 -Bereich auf. Halbleitende SWNTs sind fast gänzlich entfernt. Wie in Kapitel 4.4 bestimmt, beträgt der verbleibende Anteil halbleitender SWNTs in der besten Fraktion etwa 3%. Zu tieferen Fraktionen hin nimmt der halbleitende Anteil zu. Als mögliche Ursachen des starken Anstiegs der Absorption bei kürzeren Wellenlängen gilt die vermehrte Anregung in freie Elektronen-Loch-Paare, sowie Verunreinigungen der Probe durch amorphen Kohlenstoff.

4.3 Proben für transiente Absorptionsmessungen

Die zur Untersuchung der elektronischen Dynamik in metallischen SWNTs verwendete Messmethode der transienten Absorption misst Änderungen der Absorption, bzw. Trans-

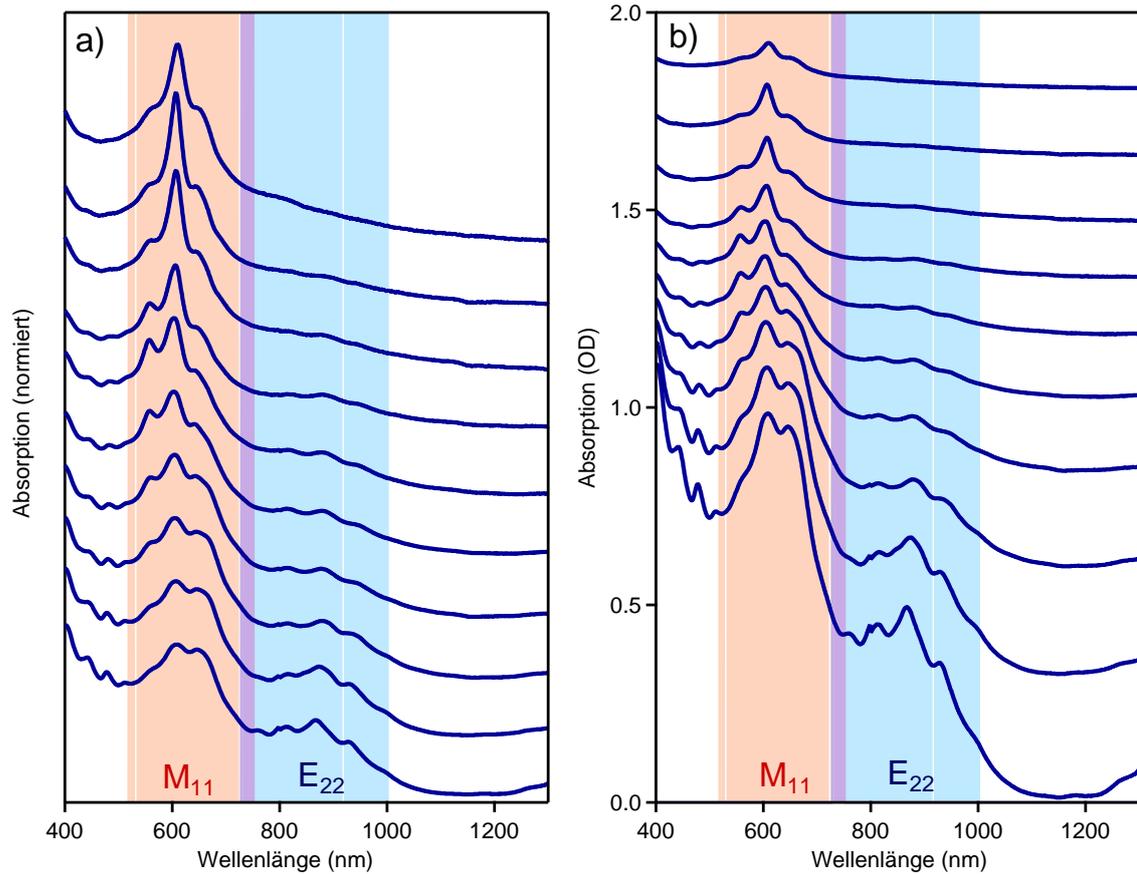


Abbildung 4.1: Absorptionsspektren der Fraktionen 1 bis 10 (von oben nach unten) einer typischen metallischen Probenpräparation: a) normalisiert auf das jeweilige Absorptionsmaximum, b) optische Dichte gemessen in einer Küvette mit 1 cm Schichtdicke.

mission an dem Punkt, in dem sich ein Anregungs- und ein Abfragestrahl überlagern. Die Probenschichtdicke und die Fokusse von Anregungs- und Abfragestrahl wird so eingestellt, dass der Abfragestrahl eine durch den Anregungsstrahl gleichmäßig angeregte Probe durchläuft (siehe Kap. 5.3). Die in dieser Arbeit verwendeten Küvetten hatten eine Schichtdicke von 200 bzw. 500 μm . Die relative Änderung der Transmission liegt oft im Prozentbereich oder darunter. Mit dem experimentellen Aufbau sind zwar, wie in Kap. 5.5.4 diskutiert, Messungen mit einer Genauigkeit von 0.1 mOD und besser möglich, für effiziente transiente Absorptionsmessungen sind jedoch Proben mit einer relativ hohen optischen Dichte von Vorteil. Ist die optische Dichte der Probe frei einstellbar, so wird diese meist so gewählt, dass die Probe bei der durch die Küvette gegebenen Schichtdicke eine optische Dichte im Bereich von 0,1 OD bis 0,3 OD hat.² Höhere optische Dichten sind ebenfalls unvorteilhaft, da starke Absorption des Anregungsstrahls entlang des Strahlengangs zu unterschiedlichen Anregungsdichten führt.

Bei metallischen SWNT-Suspensionen besteht meist das Problem, Proben mit hoher

²OD 0,3 entspricht etwa 50% Absorption.

optischer Dichte zu erhalten. Wie in Abb. 4.1 b) gezeigt, weisen die hochwertigen Fraktionen, gemessen in einer Küvette mit 1 cm Probenschichtdicke, eine optische Dichte von etwa 0,15 auf. Für transiente Absorptionsmessungen in einer 500 μm Küvette wäre also eine Erhöhung der SWNT-Konzentration um den Faktor 15 bis 45 wünschenswert. Die SWNT-Konzentration wurde mittels DGU oder Filtration erhöht. Das Ausgangsmaterial für beide Methoden bestand jeweils aus den besten Fraktionen mehrerer Zentrifugenröhrchen.

Konzentration mittels Dichtegradientenultrazentrifugation

Für die Aufkonzentration mittels DGU wurde das SWNT-Material in einen Stufengradienten eingebracht. Dieser bestand aus einer Bodenschicht von 4 ml Wasser mit einem Iodixanolgehalt von 60 V%, gefolgt von der SWNT-Materialschicht und einer Wasserschicht. Die Tensidkonzentration betrug im ganzen Zentrifugenröhrchen 0,75 (w/V)% SDS und 0,5 (w/V)% SC. Das Material wurde bei 41 krpm für 8 Stunden zentrifugiert und danach das in einer dünnen Bande konzentrierte SWNT-Material aufgefangen.

Konzentration mittels Filtration

Vor dem Filtrationsschritt wurde das Probenmaterial mit 20 μl einer d(GT)₁₆-DNA-Oligomerlösung mit einer Konzentration von 2 mg/ml versetzt und kurz in einem Ultraschallbad behandelt. Die hier eingesetzten DNA-Oligomere binden stärker an die SWNTs als Tenside und werden auch bei Filtrationsschritten nicht ohne Weiteres abgewaschen.^[113] Für die Filtration wurden Amicon ULTRA 0.5 mL Ultracel Filter mit einer Molekulargewichtsgrenze von 100 kD der Firma Millipore verwendet. Die Filter sind so aufgebaut, dass das Filtrat während der Zentrifugation seitlich durch die Filtermembranen austritt. Am Boden des Filters bleiben etwa 40 μl Retentat zurück. Für die Filtration wurde eine Rotina 35 R-Tischzentrifuge der Firma Hettich verwendet, in der das Filtrat durch Zentrifugieren für 60 Sekunden bei 9000 rpm abfiltriert wurde. Das Ausgangsmaterial wurde sukzessive in den Filter gegeben. Um das noch vorhandene Iodixanol zu entfernen, wurde der das konzentrierte Material enthaltende Filter einige Male mit HPLC-Wasser gefüllt und abzentrifugiert. Anschließend wurde die konzentrierte SWNT-Suspension aufgenommen.

In Abbildung 4.2 sind die Absorptionsspektren der konzentrierten metallischen SWNT-Proben gezeigt. Mit den vorgestellten Methoden war es möglich, die SWNT-Konzentration zu erhöhen und optische Dichten von 0,04 in einer 500 μm -Küvette zu

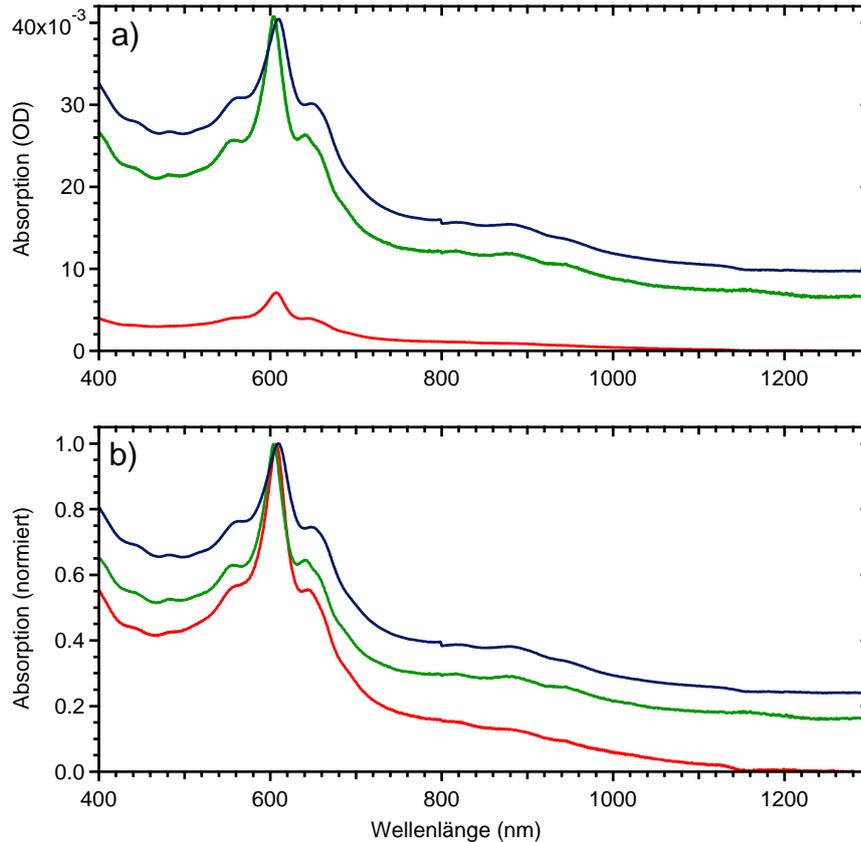


Abbildung 4.2: Vergleich der Absorptionsspektren vor (rote Kurve) und nach der Aufkonzentration mittels DGU (blau) und Filtration (grün), ungerechnet auf eine $500 \mu\text{m}$ Küvette (a), bzw. normiert (b).

erreichen. Anzumerken ist hierbei, dass beide Konzentrationstechniken sehr ineffizient sind. So gehen etwa 60% bis 80% des eingesetzten SWNT-Materials verloren. Bei der Filtration setzen sich die SWNTs auf der Filtermembran ab, und es hat den Anschein, dass sie durch Abschaben und Beschallen nicht resuspendiert werden können. Bei der Konzentration mittels DGU bilden sich meist sogar mit dem Auge erkennbare Aggregate in der Konzentrationsschicht, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die Aufkonzentration auch mit Aggregation der SWNTs einhergeht. Dies schlägt sich auch in den Absorptionsspektren nieder. So ist das Maximum der mit DGU aufkonzentrierten Probe im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial leicht rotverschoben und verbreitert, was auf Aggregation hindeutet und auch nicht durch Ultraschallbehandlung behebbar war. Es steht zu vermuten, dass der beobachtete Materialverlust durch das Anhaften von Aggregaten in Pipetten und Spritzenadel beim Fraktionierungsprozess verursacht wird. Im Vergleich zur besten Fraktion aus der Probenpräparation sind die konzentrierten Proben weniger selektiv angereichert, was sich durch das Zusammenfassen mehrerer Fraktionen erklärt. Die Suspendierung mit DNA-Oligomeren bewirkt zudem eine leichte Blauverschiebung.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Aufkonzentration mittels Filtration bessere Ergebnisse lieferte, was wahrscheinlich auf die in diesem Fall verwendete Stabilisierung mittels DNA zurückzuführen ist. So tritt hierbei keine offensichtliche Aggregation auf. SWNT-Stabilisierung mit DNA könnte die bei der Aufkonzentration mittels DGU beobachtete Aggregation womöglich verhindern. Ein zusätzlicher großer Vorteil der Filtrationstechnik ist, dass das noch aus dem Aufreinigungsschritt vorhandene Iodixanol entfernt wird. Für die transienten Absorptionsmessungen wurden nur mittels Filtration aufkonzentrierte Proben verwendet.

4.4 Identifikation der SWNT-Chiralitäten

Zur Charakterisierung der in einer Probe vorhandenen sSWNT-Chiralitäten wird standardmäßig die PLE-Spektroskopie verwendet. Da mSWNTs aufgrund der fehlenden Bandlücke keine detektierbare PL aufweisen, ist eine Charakterisierung mittels PLE-Spektroskopie nicht möglich. Aus Absorptionsmessungen kann zwar die Energie der M_1 - und, sofern kein Iodixanol mehr vorhanden ist, die des M_2 -Exzitons bestimmt werden. Bei der Vielzahl von Chiralitäten, die in der breiten Durchmesser-Verteilung des PLV-Materials vorkommen können (siehe hierzu auch Abb. 4.4), ist, insbesondere wenn mehrere Absorptionsbanden vorhanden sind, eine eindeutige Zuordnung meist nicht möglich.

Aus Ramanspektren kann mittels der sogenannten radialen Atmungsmodus (*engl.* radial breathing mode, RBM) mit Wellenzahl ω_{rbm} der SWNT-Durchmesser d_t bestimmt werden. Es gilt:

$$\omega_{rbm} = \frac{c_1}{d_t} + c_2 \quad (4.1)$$

Hierbei sind c_1 und c_2 Konstanten, die abhängig vom elektronischen Charakter und Umgebung variieren und für metallische SWNTs mit kleiner Durchmesser-Verteilung z. B. zu $c_1 = 223,5 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ und $c_2 = 12,5 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt wurden.^[114] Die eindeutige Zuweisung des Durchmessers zu einer Chiralität kann jedoch oft nicht erfolgen, da eine Vielzahl von Chiralitäten sehr ähnliche Durchmesser aufweisen. Stattdessen wird sich zu Nutze gemacht, dass die Intensität des Ramansignals einer Röhre stark ansteigt, wenn die Laserenergie in Resonanz mit einem exzitonen Übergang ist. Durch Durchstimmen der Anregungslaserwellenlänge kann die RBM eindeutig einem exzitonen Übergang zugewiesen werden, wodurch die Chiralität bestimmt werden kann.^[114] Solche Resonanz-Raman-Experimente wurden von Strano *et al.*^[114], Fantini *et al.*^[115], Telg *et al.*^[116] und Doorn *et al.*^[117] durchgeführt, um die Exzitonenergien metallischer SWNTs zu bestimmen. Leider stand für die Charakterisierung der metallischen Probe kein Resonanz-Raman-Experiment zur Verfügung. Im Folgenden werden die aus Publi-

kationen bekannten RBM und M_1 -Energien verwendet, um mittels Raman- und Absorptionsmessungen die Chiralitätsverteilung der mSWNT-Probe zu bestimmen.

Für die Ramanmessung wurde die 647,1 nm-Laserlinie eines Kryptonlasers verwendet. Das Laserlicht wurde mit einem 50 \times -Objektiv (Zeiss, NA = 0,5) in die Probe fokussiert. Das gestreute Licht wurde mit demselben Objektiv kollimiert und in einem Spektrometer (Acton Advanced SP2500i, 1800 Linien/mm Gitter) mit einer CCD-Kamera (Princeton Instrument, Pixis 256 BR) detektiert. Ein Notchfilter (Semrock, Razoredge LP647) vor dem Spektrometer blockte die Rayleighstreuung.

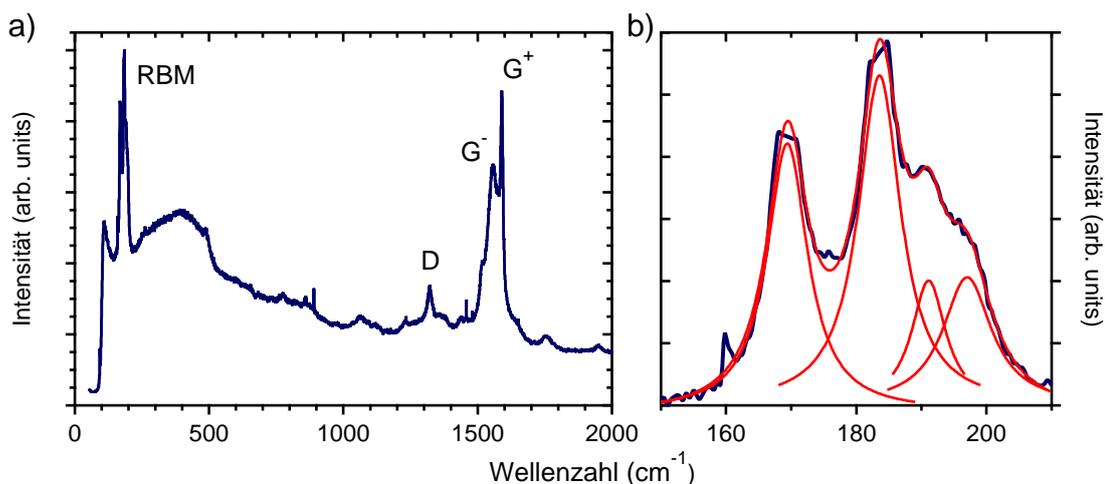


Abbildung 4.3: a) Ramanspektrum der mSWNT-Probe. b) Ausschnitt des RBM-Bereichs des Spektrums mit Lorentzfits (rot).

Abbildung 4.3 a) zeigt das Ramanspektrum der mSWNT-Probe. Die RBM zwischen 150 und 210 cm^{-1} sitzen auf einem breiten, nicht spezifizierbaren Hintergrund. Die Defektbande bei 1320 cm^{-1} zeigt an, dass die Röhren leicht beschädigt sind. Die G-Moden liegen bei 1560 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} und haben Linienbreiten von 53 cm^{-1} und 10 cm^{-1} . Die G^- -Mode weist dabei eine leicht asymmetrische Breit-Wigner-Fano-Linienform auf.^[118] Die RBM wurden nach Abzug des Untergrunds mit vier Lorentzkurven angepasst. Der Fit lieferte für die vier Moden Energien von 169,4 cm^{-1} , 183,6 cm^{-1} , 191,1 cm^{-1} und 196,9 cm^{-1} .

Wie in Abbildung 4.2 zu sehen, enthält die Probe überwiegend mSWNTs. Zudem befinden sich die exzitonischen Übergangsenergien möglicher sSWNTs nicht in der Nähe der verwendeten Laserlinie, sodass von diesen auch keine durch resonante Ramanstreuung verstärkten Beiträge zu erwarten sind. Im weiteren Verlauf werden die bestimmten Ramanmoden deshalb nur mit den in der Literatur gefundenen mSWNT-RBM abgeglichen.

Für die Bestimmung der Chiralitäten wurde die Publikation von Strano *et al.*^[114] nicht verwendet, da in dieser nur Moden mit $\omega_{rbm} > 210 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurden. In den

anderen drei Publikationen fällt auf, dass die für eine Chiralität bestimmten RBM systematisch voneinander abweichen.^[115–117] Im Vergleich der zwölf von Telg und Fantini bestimmten Chiralitäten waren die RBM in der Fantini Publikation im Durchschnitt um $1,7 \text{ cm}^{-1}$ kleiner. Die Publikationen von Telg und Doorn hatten neun Chiralitäten gemeinsam, wobei die von Doorn gemessenen RBM im Mittel um $6,8 \text{ cm}^{-1}$ größer waren. Konsistent hiermit ist der Vergleich der 9 von Fantini und Telg gemessenen Chiralitäten, deren RBM sich im Durchschnitt um $8,5 \text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Von Fantini *et al.* wurden halbleitende SWNTs gemessen, u.a. die (6,5)-Röhre mit $\omega_{rbm} = 309,7 \text{ cm}^{-1}$. Da mit dem eben beschriebenen Aufbau bei Ramanmessungen mit 568 nm Anregungswellenlängen die RBM von suspendierten (6,5)-Röhren als $\omega_{rbm} = 308 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde, wird im Folgenden angenommen, dass die in dieser Arbeit gemessenen RBM-Werte direkt mit den Werten von Telg *et al.* verglichen werden können. Um mit Messungen von Fantini *et al.* und Doorn *et al.* vergleichen zu können, wurden deren RBM-Werte um $-1,7 \text{ cm}^{-1}$ bzw. um $+6,8 \text{ cm}^{-1}$ korrigiert. In Tabelle 4.2 sind die SWNT-Chiralitäten aufgeführt, deren tabellierte RBM um $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Aus Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass nur die (12,6)-Röhre eindeutig zugewiesen werden kann, weswegen im Folgenden die M_1 -Energien mit dem Absorptionsspektrum verglichen werden.

ω_{rbm}	Fantini	Telg	Doorn
$169,4 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	-	-	(10,10), (18,0)
$183,6 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	(11,8)	(11,8)	(11,8), (16,1)
$191,1 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	(12,6)	(12,6)	(12,6)
$196,9 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$	(9,9), (13,4)	(9,9), (13,4)	(13,4)

Tabelle 4.2: Gemessene RBM-Wert und Chiralitäten mit tabellierten RBM-Werten, die $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Die (18,0) und (16,1)-Röhre wurde von Fantini und Telg nicht gemessen. Die (9,9)-Röhre wurde von Doorn nicht gemessen. Für die (10,10) Röhre gibt Telg $\omega_{rbm}=175,7 \text{ cm}^{-1}$ an, von Fantini wurde sie nicht gemessen.

Aus den Resonanz-Raman-Messungen lassen sich, wie zuvor beschrieben, die Energien der exzitonischen Übergänge bestimmen. Diese können mit einem Skalierungsgesetz beschrieben werden.^[117]

$$E_{xx} = a \frac{p}{d_t} \left(1 + b \log \frac{cd_t}{p} \right) + \frac{\beta \cos(3\theta)}{d_t^2} \quad (4.2)$$

Hierbei ist θ der chirale Winkel, d_t der Durchmesser, β nimmt abhängig von den betrachteten Exzitonen der Interbandübergänge E_{11L}^M , E_{11H}^M , E_{22L}^M und E_{22H}^M die Werte $-0,18$, $0,29$, $-0,60$ und $0,57$ an und die Werte von $p=1, 2, 3, 4, 5, 6$ stehen für E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , E_{33}^S , E_{44}^S und E_{22}^M .

In Abbildung 4.4 ist das Absorptionsspektrum sowie die M_1 -Übergangsennergien aus den

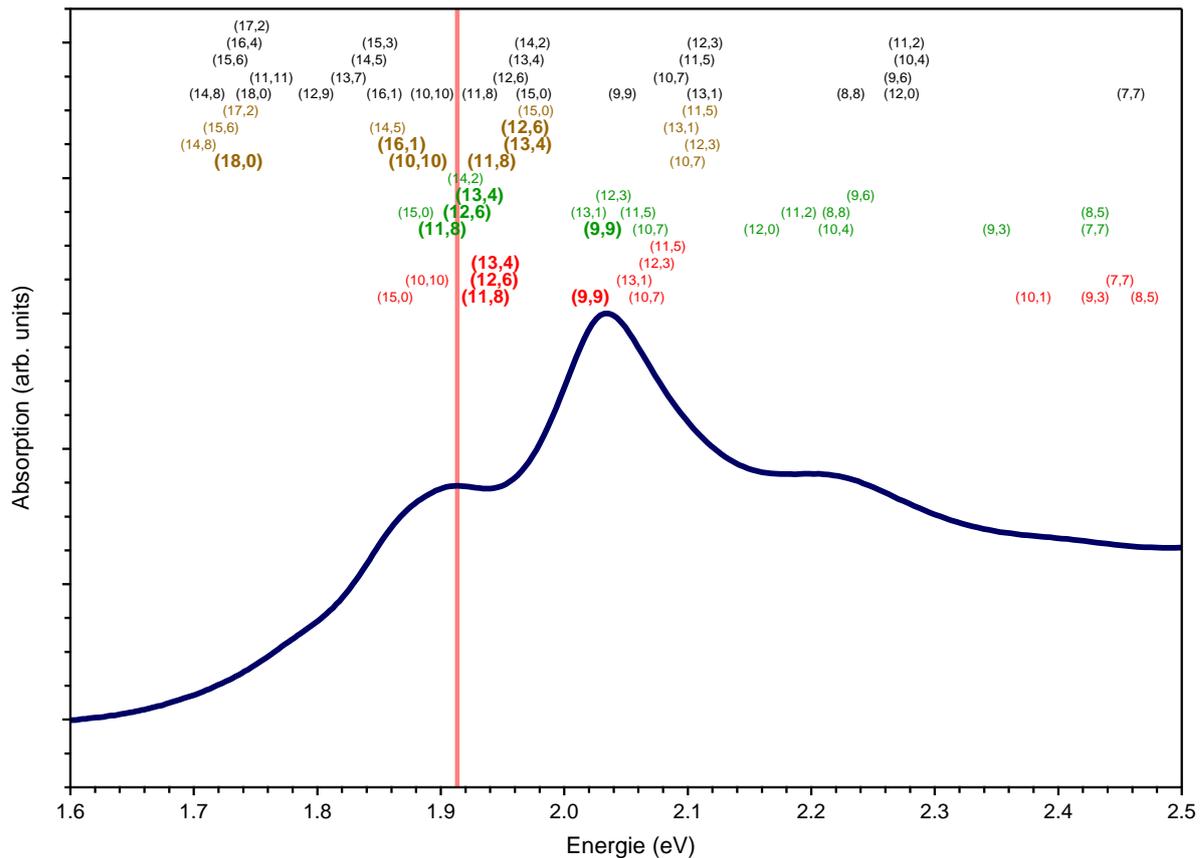


Abbildung 4.4: Darstellung des Absorptionsspektrums (blau) der besten Fraktion. Die (n,m) -Paare markieren die Position der von Telg (rot), Fantini (grün) und Doorn (braun) bestimmten M_1 -Übergangsenergien. Die Chiralitäten aus Tabelle 4.2 sind hervorgehoben. Die schwarzen (n,m) -Paare beschreiben die M_1 -Übergangsenergien aller SWNTs mit einem Durchmesser von 0,9 nm bis 1,5 nm, berechnet mit Gl. 4.2. Die rote Linie kennzeichnet die Wellenlänge des Anregungslasers.

Referenzen [115–117] und aus Gleichung 4.2 dargestellt. Hierbei ist ersichtlich, dass die $(18,0)$ -Röhre im Vergleich zur $(10,10)$ -Röhre keine Absorptionsbande im Absorptionsspektrum hat und wesentlich weiter von der Laserlinie entfernt ist. Somit ist die RBM bei $169,4 \text{ cm}^{-1}$ der $(10,10)$ -Röhre zuzurechnen. Im Falle der RBM bei $183,6 \text{ cm}^{-1}$ kommen beim Vergleich der M_1 -Energie mit dem Absorptionsspektrum sowohl die $(11,8)$ -, als auch die $(16,1)$ -Röhre in Frage. Laut Haroz *et al.* werden bei der Separation metallischer und halbleitender SWNTs mittels DGU in den metallischen Schichten vor allem mSWNTs mit großem chiralen Winkel, also Lehnstuhlröhren oder lehnstuhlnehe Röhren, angereichert.^[119] Somit kann angenommen werden, dass die $(16,1)$ -Röhre nicht in der Probe vorliegt.

Für die RBM bei $196,9 \text{ cm}^{-1}$ kommen sowohl die $(13,4)$ - als auch die $(9,9)$ -Röhre in Frage. Beide Chiralitäten weisen laut Fantini *et al.* und Telg *et al.* identische Werte für die RBM auf, und könnten somit beide zu der in Abbildung 4.3 angepassten Lorentz-

kurve beitragen.^[115,116] Die M_1 -Übergangsenergie der (13,4)-Röhre liegt zwar deutlich näher an der Laserlinie, sie fällt jedoch in den Bereich zwischen dem Nebenmaximum bei 1,90 eV und dem Hauptmaximum bei 2,04 eV. Haroz *et al.* berichten zudem, dass die (13,4)-SWNT durch DGU komplett entfernt wird. Die M_1 -Energie der (9,9)-Röhre entspricht hingegen genau der des Hauptmaximums. Dies deutet darauf hin, dass die RBM bei $196,9 \text{ cm}^{-1}$ zumindest überwiegend von der (9,9)-Röhre stammt, die zudem für das Hauptmaximum im Absorptionsspektrum verantwortlich ist und somit die in der Probe vorhandene Hauptchiralität darstellt. Die hohe Konzentration an (9,9)-Röhren erklärt zudem, warum eine RBM detektiert werden konnte, obwohl die Laserlinie etwa 100 meV neben dem Absorptionsmaximum liegt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit Raman- und Absorptionsmessungen die (10,10)-, (11,8)-, (12,6)-, und (9,9)-Röhre nachgewiesen werden können. Aus der Stärke der RBM kann keine direkte Aussage über die quantitative Zusammensetzung der Probe getroffen werden. Erstens wären hierfür Resonanz-Raman-Messungen notwendig. Zweitens ist die Ramanintensität auch von der SWNT-Chiralität abhängig und nimmt mit zunehmendem chiralen Winkel ab.^[120] In Tabelle 4.3 sind die relativen Ramanintensitäten pro Längeneinheit der SWNT-Familien $2n + m = 27$ und $2n + m = 30$ aus Referenz [119] festgehalten. Für die (10,10)- und (11,8)-Röhre, die in etwa gleich resonant angeregt werden und deren RBM in Abb. 4.3 etwa gleich stark sind, ergibt sich aufgrund des Verhältnisses der relativen Ramanintensität von 1:3, dass der (10,10)-Gehalt der Probe deutlich höher ist als der (11,8)-Gehalt. Dies ist im Einklang mit dem Absorptionsspektrum in dem das Nebenmaximum bei 1,93 eV der (10,10)-Röhre zugerechnet werden kann, wohingegen für die (11,8)-Röhre keine Absorptionsbande zu erkennen ist. Im Falle der (12,6)-Röhre ist anzunehmen, dass wegen der großen relativen Ramaninten-

Chiralität	(10,10)	(11,8)	(12,6)	(13,4)	(14,2)	(9,9)	(10,7)	(11,5)	(12,3)
Ramanint.	0,01	0,03	0,09	0,16	0,24	0,02	0,05	0,13	0,24

Tabelle 4.3: Relative Ramanintensität pro Längeneinheit der SWNT-Familien $2n + m = 27$ und $2n + m = 30$.

sität die RBM zu beobachten ist, obwohl der Gehalt in der Probe verschwindend gering ist. Das Nebenmaximum bei 2,24 eV konnte keiner in den Ramanmessungen gefundenen Röhren zugeordnet werden. Die von Fantini *et al.* gefundenen und mit Gl. 4.2 berechneten M_1 -Energien, sowie die bevorzugte Anreicherung von Lehnstuhlröhren, legen nahe, dass es sich unter anderem um die (8,8)-Röhre handelt. Analog kann der nur schwach erkennbaren Absorptionsbande bei 2,42 eV die (7,7)-Röhre zugeordnet werden. Wegen der Anreicherung von mSWNTs mit großem chiralen Winkel trägt vermutlich auch die (10,7)-Röhre zum Hauptmaximum bei, sowie die (9,6) und (8,5)-Röhre zu den Maxima bei 2,24 und 2,42 eV.

Die relative Häufigkeit einzelner SWNT-Chiralitäten in der besten Probenfraktion eines DGU-Laufs sowie in den mittels Filtration und DGU aufkonzentrierten Proben wurden durch einen Lorentz-Multipeakfit an die Absorptionsspektren abgeschätzt. Hierbei wird angenommen, dass sich die Banden bei 1,92 eV, 2,03 eV und 2,24 eV hauptsächlich je aus den zwei Chiralitäten mit dem größten chiralen Winkel aus den Familien $2n+m=30$, 27 und 24, also den (10,10)-, (11,8)-, (9,9)-, (10,7)-, (8,8)- und (9,6)-Chiralitäten ergeben. Die den halbleitenden Röhren zuzurechnenden Beiträge bei 1,4 eV wurden mit drei Lorentzkurven angepasst.

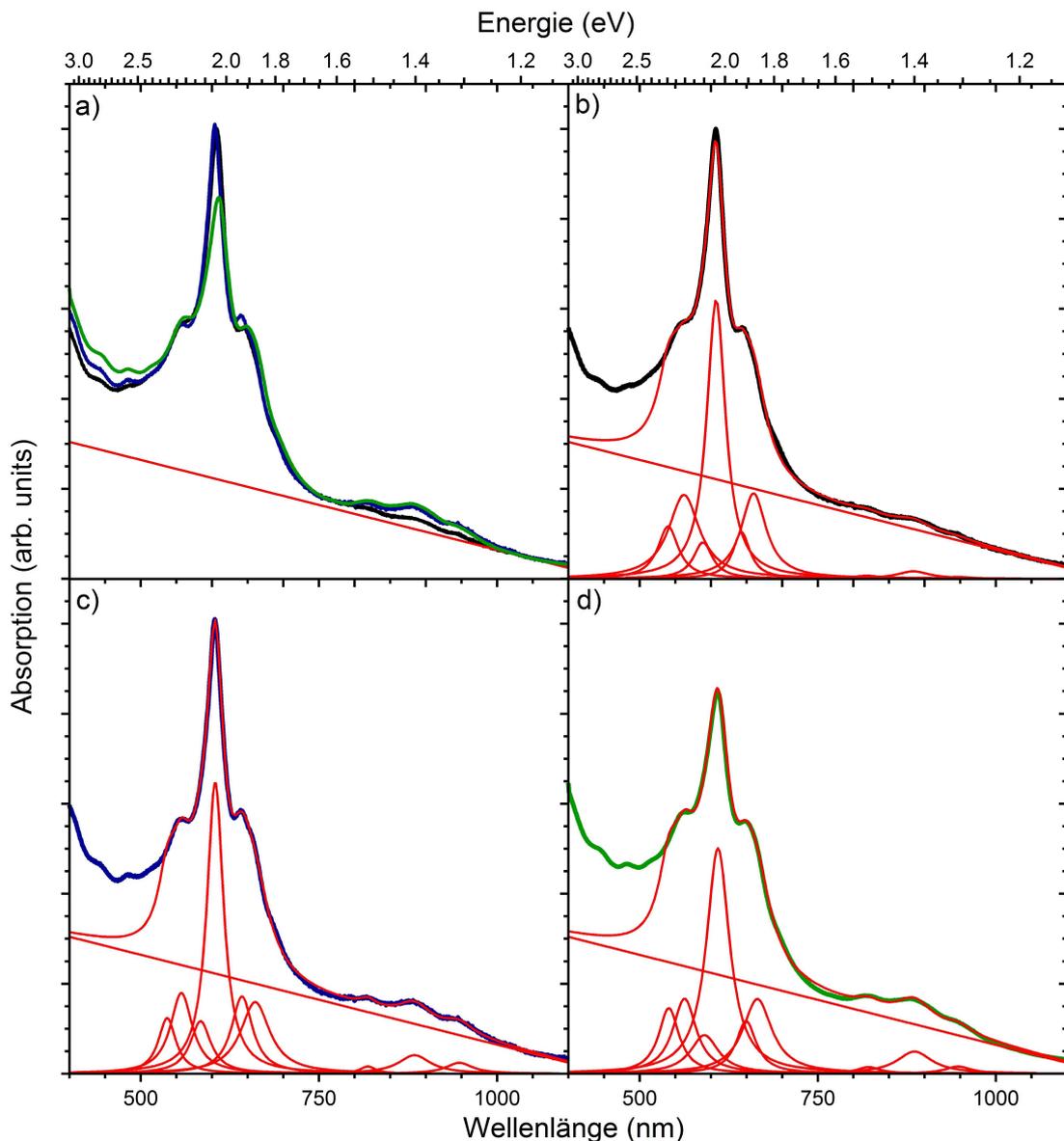


Abbildung 4.5: a) Absorptionsspektren der durch Filtration (blau) und DGU (grün) aufkonzentrierten Proben sowie der besten Fraktion (schwarz). Die rote Gerade stellt die verwendete Hintergrundkorrektur dar. b) bis d) Multipeakfits an die Spektren der besten Fraktion und der konzentrierten Proben.

Wie in Abbildung 4.2 gezeigt wurde, weisen die Proben einen unterschiedlich starken, nicht genauer identifizierbaren Untergrund auf. Als Ursache hierfür gilt die Verunreinigung durch kolloidalen Kohlenstoff, sowie die Anregung freier Elektron-Loch-Paare, die durch den Oszillatorstärketransfer von Exzitonen zum e-h-Kontinuum aufgrund von Aggregation verstärkt wird. Abbildung 4.5 a) zeigt, dass die drei Spektren nach Abzug eines konstanten Untergrunds sowie Multiplikation mit einer Konstanten im Bereich zwischen 650 und 1100 nm (bzw. 1,0 eV bis 1,8 eV) einen bis auf die S_2 -Banden identischen Verlauf aufweisen. Das Angleichen der Spektren in diesem Bereich entspricht einem Abgleich des nicht durch Probenverunreinigung verursachten Untergrundes. Dieser Beitrag zum Untergrund wird im Bereich zwischen 1100 und 400 nm als lineare Funktion angenommen, die in den Multipeakfits als Untergrundkorrektur berücksichtigt wird.

In Abbildung 4.5 b)-d) sind die einzelnen angepassten Absorptionsbanden sowie die sich daraus ergebenden Anpassungen an die Absorptionsspektren gezeigt. Das Hauptgewicht der exzitonischen Übergänge liegt hierbei deutlich bei der (9,9)-Chiralität. Verglichen mit den anderen exzitonischen Übergängen im Bereich zwischen 1100 und 500 nm vereint die (9,9)-Röhre in jeder der drei Proben etwa 40% der Oszillatorstärke auf sich. Die nächststärksten Übergänge gehören zur (10,10)- und (8,8)-Röhre. Der Rest der Oszillatorstärke entfällt auf die (11,8)-, (10,7)- und (9,6)-Röhre, sowie die noch vorhandenen halbleitenden SWNTs. In der besten Probenfraktion entfällt etwa 3% der Oszillatorstärke auf die S_2 -Übergänge. In den konzentrierten Proben ist eine Zunahme auf etwa 8% zu verzeichnen. Die relativen Gewichte der angepassten Übergänge sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die aus den Anpassungen gefundene Linienbreite der (9,9)-Röhre liegt im Bereich von 100 meV bis 120 meV.

	Beste Fraktion	Filtration	Zentrifugation
sSWNT 1	0,4 %	2,2%	1,4%
sSWNT 2	1,9%	4,5%	5,7%
sSWNT 3	0,6%	1,2%	1,1%
(10,10)	16,8%	14,7%	15,9%
(11,8)/(12,6)	6,1%	11,1%	7,9%
(9,9)	40,5%	39,8%	37,3%
(10,7)	9,0%	3,9%	7,9%
(8,8)	14,1%	12,7%	12,9%
(9,6)	10,3%	9,9%	9,8%

Tabelle 4.4: Relatives Gewicht der angepassten Absorptionsmaxima. sSWNT 1, sSWNT 2 und sSWNT 3 sind die Absorptionsmaxima im Bereich von 750 nm bis 1000 nm, die nicht weiter spezifizierten halbleitenden SWNTs zugeordnet werden.

5 Das transiente Absorptionsexperiment

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Messsystem für transiente Absorptionsmessungen aufgebaut, über das Abbildung 5.1 einen Überblick gibt. In diesem Kapitel werden die Funktionsweise sowie die essentiellen Bestandteile beschrieben.

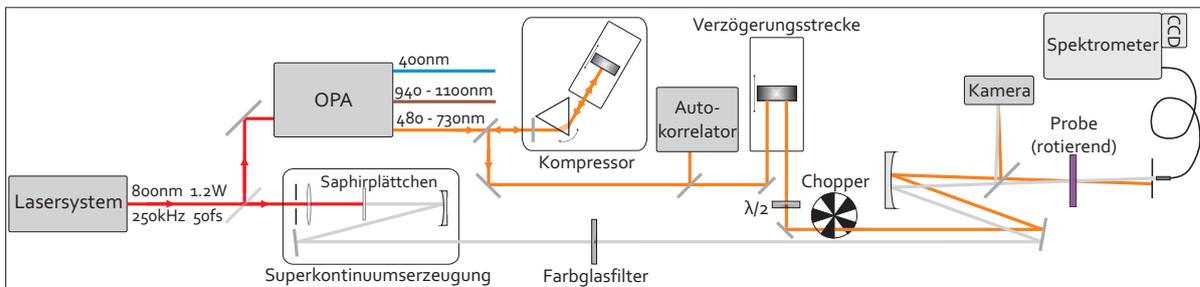


Abbildung 5.1: Schematische Übersicht des transienten Absorptionsexperiments.

5.1 Das Lasersystem

Zur Erzeugung der Anregungs- und Abfragepulse wird ein Lasersystem der Firma Coherent verwendet. Zentraler Bestandteil dieses Systems ist der regenerative Verstärker RegA 9050. Dieser besteht aus einem Resonator mit einem Titan:Saphir-Kristall als Lasermedium, das von einem diodengepumpten cw-Festkörperlaser Coherent Verdi V10 mit 10 W Ausgangsleistung bei 532 nm gepumpt wird. Ein Güteschalter (*engl.* Q-Switch) verhindert, dass sich im Resonator cw-Lasen einstellen kann und ermöglicht, dass die Besetzungsinversion im optisch aktiven Medium nur den Seedlaserpulsen zur Verfügung steht. Diese stammen von einem 80 MHz-Coherent Vitesse Titan:Saphir-Oszillator und werden mittels eines sogenannten Cavity-Dumpers¹ in den Resonator eingekoppelt. Sie verbleiben 21 bis 25 Rundläufe im Resonator, wobei sie bei jedem Durchgang durch das

¹Der Cavity-Dumper besteht aus einem SiO₂-Kristall in dem akusto-optische Modulation ein Beugungsgitter erzeugt, welches Laserpulse in den Resonator inkoppeln bzw. aus selbigem auskoppeln kann.

optisch aktive Medium verstärkt werden. Anschließend werden sie durch den Cavity-Dumper wieder ausgekoppelt. Ein Faradayisolator verhindert, dass die verstärkten Laserpulse in den 80 MHz-Oszillator zurückgeleitet werden. Um die optischen Bauteile im regenerativen Verstärker nicht zu beschädigen, werden die Seedpulse durch einen Stretcher vor dem Verstärker zeitlich gestreckt. Der ausgekoppelte Strahl wird von einem Gitterkompressor komprimiert. Nach dem Kompressor haben die Laserpulse ein Energie von etwa $4 \mu\text{J}$ bei einer zeitlichen Länge von 50 fs, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Repetitionsrate von 250 kHz.

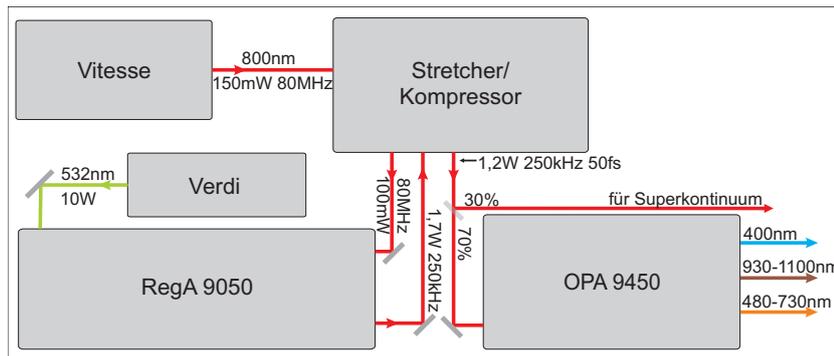


Abbildung 5.2: Übersicht über das verwendete fs-Lasersystem

Nach dem Kompressor wird der Laserstrahl mit einem Strahlteiler in zwei Teilstrahlen mit dem Leistungsverhältnis 70:30 aufgespalten. Der schwächere Teilstrahl wird für die Erzeugung eines Weißlichtkontinuums verwendet. Hierfür wird der Laserstrahl mit einer kurzbrennweitigen Linse in ein Saphirplättchen fokussiert. Dies bewirkt Selbstfokussierung des Laserlichtes zu einem im Durchmesser einige Mikrometer großen, sich durch das Saphirplättchen ziehenden, stabilen Filament. In diesem führt, bedingt durch die hohe Photonendichte, Selbstphasenmodulation und Ramanstreuung zu einer starken spektralen Verbreiterung.^[121–123] Zur Verwendung des Weißlichtkontinuums als Abfragelicht muss das immer noch stark vorhandene 800 nm-Pumplicht durch Filter abgeschwächt werden. Hierfür werden zum Abfragen im Sichtbaren ein 3 mm dicker BG38-Bandpassfarbglasfilter und für den nahinfraroten Wellenlängenbereich ein 3 mm RG1000-Langpassfarbglasfilter verwendet. Zur Polarisations- und Leistungseinstellung passiert das Weißlichtkontinuum zudem einen Polarisator und ein Filterrad mit 1 mm dicken Neutraldichtefiltergläsern. In Abbildung 5.3 sind typische Abfragelichtspektren, sowie die Transmissionskurven der Farbglasfilter gezeigt. Der mögliche Abfragebereich erstreckt sich von 450 nm bis 1100 nm.

Mit dem stärkeren Teilstrahl wird ein optisch-parametrischer Verstärker Coherent OPA 9450 betrieben, der gepulstes Laserlicht in den Bereichen von 470 nm bis 730 nm, von 935 nm bis 2300 nm und bei 400 nm erzeugt. Der Funktionsweise liegt die opti-

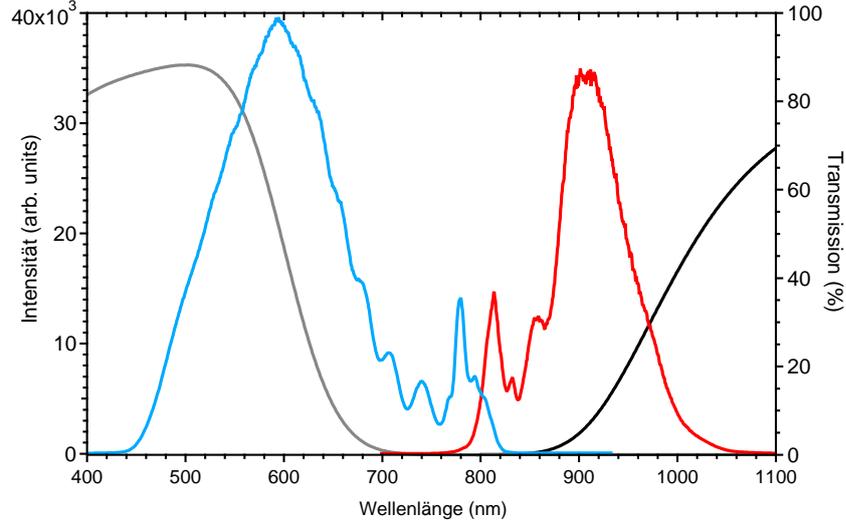


Abbildung 5.3: Weißlichtspektrum im VIS (blau) und NIR (rot) nach Selektion mittels Farbglasfilter BG38 (grau) bzw. RG1000 (schwarz).

sche parametrische Verstärkung zugrunde, bei der in einem Material mit nichtlinearer Polarisierbarkeit χ_2 ein intensiver Pumpstrahl mit einem schwachen, zu verstärkendem Signalstrahl kleinerer Photonenenergie überlagert wird.² Hierdurch entstehen aus der Pumpwelle eine Signalwelle und eine sogenannte Idlerwelle.^[124] Es gilt:

$$\lambda_P^{-1} = \lambda_S^{-1} + \lambda_I^{-1} \quad (5.1)$$

Die Indizes P, S und I stehen für Pump, Signal und Idler. Außerdem müssen für eine effektive Verstärkung die Phasen von Pump-, Signal- und Idlerwelle angepasst werden. Ist die Phasenanpassungsbedingung

$$k_P = k_S + k_I, \quad (5.2)$$

wobei k die Wellenzahl der jeweiligen Wellen beschreibt, nicht erfüllt, so kommt es zu destruktiven Interferenzen der entlang des Pumplichtweges entstandenen Signal- und Idleranteile. Gleichung 5.2 kann umgeschrieben werden zu:

$$n_P \omega_P = n_S \omega_S + n_I \omega_I. \quad (5.3)$$

Hierbei steht n für den jeweiligen Brechungsindex und ω für die Frequenz der jeweiligen Welle. Aus der Bedingung $\omega_P > \omega_S > \omega_I$ ist ersichtlich, dass Gleichung 5.3 für normale Materialien, in denen der Brechungsindex stetig mit der Frequenz zunimmt, nicht erfüllt ist. Stattdessen werden doppelbrechende Materialien verwendet, in denen aufgrund der

²Das Signal wird auch oft als Seed bezeichnet.

Doppelbrechung durch geeignete Wahl der Polarisationssebenen höherfrequentes Licht einen kleineren Brechungsindex erfahren kann als niederfrequentes Licht.^[125,126] Durch Variation des Kristallwinkels ändert sich die Phasenanpassungsbedingung, wodurch sich die Zentralwellenlänge von Signal- und Idlerwelle einstellen lässt.

In dem verwendeten OPA wird mit einem Teil des eingehenden Laserlichts durch Frequenzverdopplung das Pumplicht mit 400 nm Wellenlänge erzeugt. Mit dem anderen Teil wird ein zeitlich stark gestrecktes Weißlichtkontinuum erzeugt, das als Signalwelle dient. Die Signalwelle wird bei zweimaligem Durchgang durch einen BBO-Kristall verstärkt. Die Phasenanpassung wird für die zu verstärkende Wellenlänge durch Drehung des BBO-Kristalls eingestellt. Der Pumpwellenpuls und der zu verstärkende Ausschnitt des Signalwellenpulses werden durch zwei Verzögerungsschienen, je eine für den ersten und zweiten Kristalldurchgang, zum zeitlichen Überlapp gebracht. Als Erweiterung des OPA wurden in einer früheren Doktorarbeit die Einstellung der zwei Verzögerungsschienen sowie des Kristallwinkels motorisiert, sodass mittels eines Simplex-Algorithmus die OPA-Ausgangsleistung durch Variation der Verzögerungsschienenposition optimiert werden kann. Durch sukzessives Drehen des BBO-Kristalls und Optimierung der Ausgangsleistungseistung kann außerdem die Signalwellenlänge automatisiert verstellt werden.^[127]

5.2 Kompression der Anregungspulse

Die aus dem OPA austretenden Laserpulse haben im OPA eine Vielzahl optischer Elemente passiert. Durch die unterschiedliche Gruppengeschwindigkeit der spektralen Komponenten eines Pulses aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex $n(\lambda)$ erfährt ein Laserpuls gewöhnlich einen sogenannten upchirp, d. h., niederfrequente (langwelligere) Komponenten gewinnen einen zeitlichen Vorsprung gegenüber höherfrequenten (kurzwelligeren) Komponenten. Hierdurch wird die zeitliche Länge des Pulses vergrößert. Der Puls erfährt eine positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*engl.* group velocity dispersion, GVD). Zur Kompression zeitlich gestreckter Pulse werden meist Gitter- oder Prismenkompressoren oder auch gechirpte Spiegel verwendet. Die beiden Ersteren erzielen eine negative GVD durch spektrale Dispersion und unterschiedliche optische Weglängen der spektralen Komponenten. Die gechirpten Spiegel erzeugen eine negative GVD durch Reflexion der spektralen Komponenten an unterschiedlichen Ebenen eines aus vielen dielektrischen Schichten bestehenden Spiegels. Zur Kompression der OPA-Pulse im sichtbaren Wellenlängenbereich wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Prismenkompressor nach dem Design von Rick Trebino, auch BOA-Prismenkompressor (*engl.* bother-free optimized arrangement, BOA) genannt, aufgebaut.^[128]

5.2.1 Theorie des Prismenkompressors

Das elektrische Feld eines Laserpulses an einem festen Ort kann in der Zeitdomäne als

$$E(t) = A(t) \cos(\Phi_0 + \omega_0 t) = A(t) / 2 (\exp [i(\Phi_0 + \omega_0 t)] + c.c.) \quad (5.4)$$

dargestellt werden. $A(t)$ ist die zeitlich variable Amplitude oder Einhüllende und ω_0 ist die Zentral- oder Trägerfrequenz. Φ_0 ist die absolute Phase, welche die Lage der Trägerfrequenz relativ zur Einhüllenden des Pulses beschreibt. Um eine Frequenzänderung im Puls zu beschreiben, ist noch eine zeitabhängige Phasenfunktion $\phi(t)$ notwendig, womit sich der zeitliche Phasenterm $\Phi(t)$ als $\Phi(t) = \Phi_0(t) + \omega_0 t + \phi(t)$ ergibt. Die Momentanfrequenz ist damit gegeben als $\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\phi(t)}{dt}$.^[129] Allgemein ist es üblich, die Auswirkungen der GVD im Frequenzraum zu beschreiben. Durch Fouriertransformation von $E(t)$ erhält man:

$$E(\omega) = F\{E(t)\} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt. \quad (5.5)$$

Da $E(t)$ real ist, hat $E(\omega)$ die Symmetrieeigenschaft $E(\omega) = E^*(-\omega)$. Hieraus folgt, dass das elektrische Feld vollständig beschrieben wird durch:

$$E^+(\omega) = \begin{cases} E(\omega) & \text{falls } \omega \geq 0 \\ 0 & \text{falls } \omega < 0. \end{cases} \quad (5.6)$$

Hierbei gilt $E^+(\omega) = F\{E^+(t)\}$. Da $E^+(\omega)$ komplex ist, kann es durch die spektrale Amplitude $A(\omega)$ und die spektrale Phase $\Phi(\omega)$ ausgedrückt werden:

$$E^+(\omega) = A(\omega) e^{-i\Phi(\omega)} \quad (5.7)$$

Durch Entwicklung von $\Phi(\omega)$ in einer Taylorreihe um die Zentralfrequenz ω_0 erhält man

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + \left[\frac{d\Phi}{d\omega} \right]_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \frac{1}{2} \left[\frac{d^2\Phi}{d\omega^2} \right]_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6} \left[\frac{d^3\Phi}{d\omega^3} \right]_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (5.8)$$

Die ersten zwei Koeffizienten der Reihenentwicklung sind die absolute Phase sowie die Gruppenverzögerung, die eine zeitliche Verschiebung der Pulseinhüllenden beschreibt.^[130] Folglich führen beide Koeffizienten zu keiner Veränderung der Pulseinhüllenden. Erst ab dem Koeffizient zweiter Ordnung Φ'' , der Gruppengeschwindigkeitsdispersion, tritt eine Pulsstreckung und Frequenzordnung im Puls auf. Fügt man einem spektral gaußförmigen, transformlimitierten Puls eine GVD zu, d. h. addiert man zur

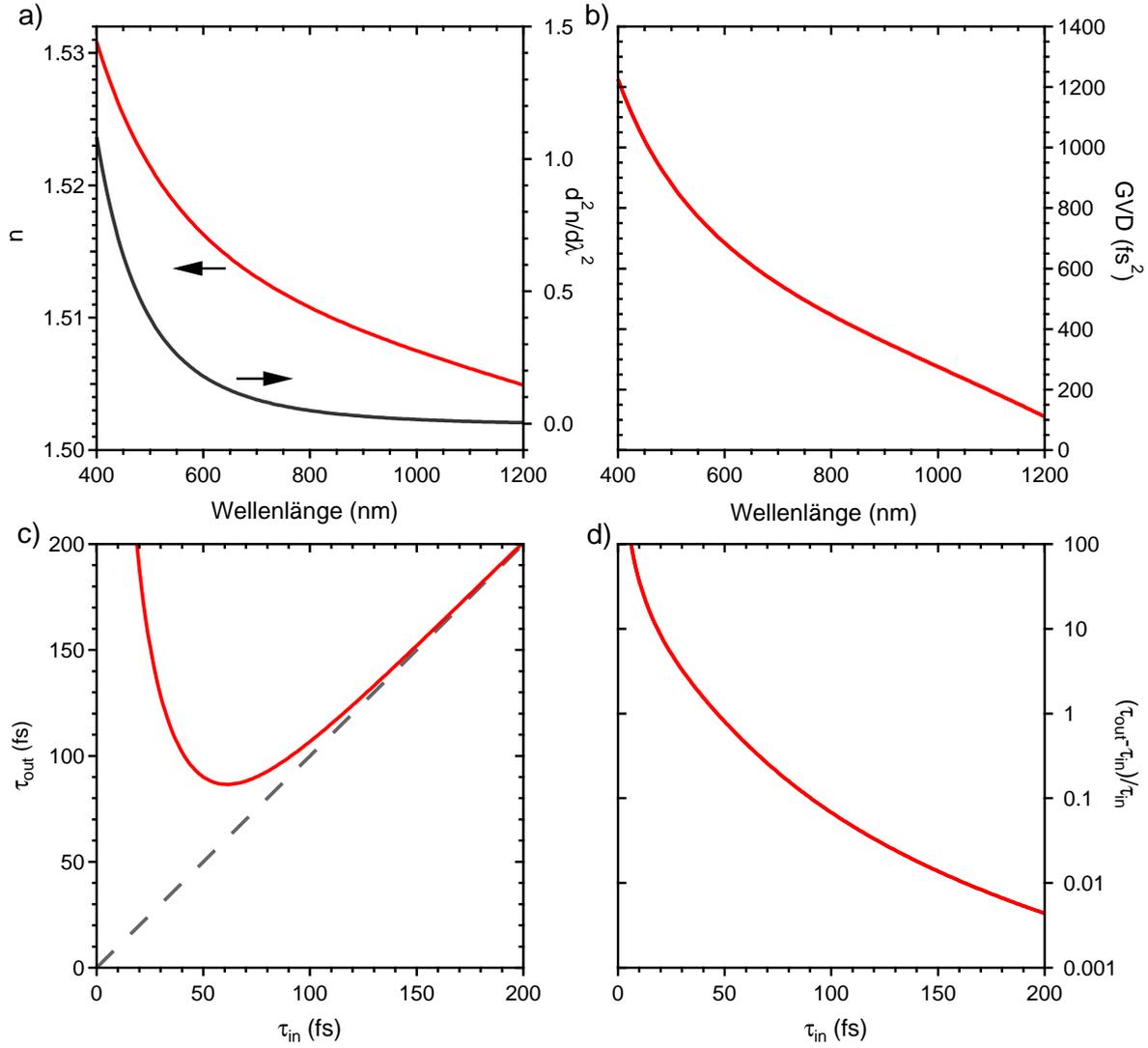


Abbildung 5.4: Auswirkung von 1 cm BK7-Glas auf kurze Laserpulse. a) $n(\lambda)$ (rot) und $d^2n/d\lambda^2$ für BK7, b) GVD, eingeführt durch Passieren von 1 cm BK7, c) absolute und d) relative Änderung der Pulslänge eines Laserpulses mit Zentralwellenlänge 600 nm.

spektralen Phasenfunktion des Pulses den quadratischen Term $\frac{1}{2}\Phi''(\omega)(\omega - \omega_0)^2$, so wird der Puls linear gechirpt. Die relative Änderung der zeitlichen Halbwertsbreiten davor und danach $\frac{\tau_{out}}{\tau_{in}}$ ergibt sich zu^[129]

$$\frac{\tau_{out}}{\tau_{in}} = \sqrt{1 + \left(4 \ln 2 \frac{\Phi''}{\tau_{in}^2}\right)^2}. \quad (5.9)$$

Durchläuft ein Laserpuls nun ein Material der Dicke l mit Brechungsindex $n(\omega)$, so ändert sich die Phase um den dispersiven Anteil:^[129]

$$\Phi_{disp}(\omega) = \frac{\omega n(\omega) l}{c} \quad (5.10)$$

Hiermit ergibt sich die GVD durch zweifaches Ableiten nach ω zu:

$$GVD = \frac{d^2\Phi}{d\omega^2} = \frac{\omega}{c} \left(2\frac{dn}{d\omega} + \omega \frac{d^2n}{d\omega^2} \right) = \frac{\lambda^3 l}{2\pi c^2} \frac{d^2n}{d\lambda^2}. \quad (5.11)$$

Für Materialien mit normaler Dispersion ist die Gruppengeschwindigkeitsdispersion, wie in Abbildung 5.4 b) gezeigt, positiv. Abbildung 5.4 c) und d) stellt zudem die Auswirkung von 1 cm BK7-Glas auf einen ideal transformlimitierten gaußförmigen Laserpuls mit einer Zentralwellenlänge von 600 nm dar.

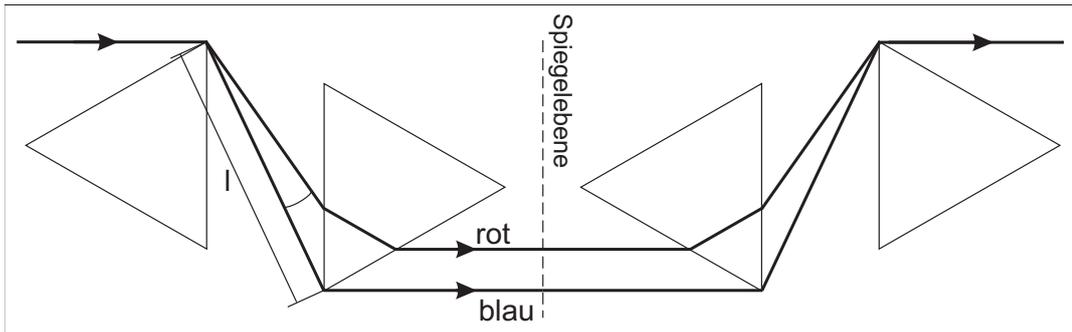


Abbildung 5.5: Schematischer Aufbau eines Prismenkompressors.

Die meisten Prismenkompressoren basieren auf dem Design von Fork *et al.*^[131] Abbildung 5.5 zeigt den ursprünglichen Aufbau, bestehend aus vier identischen Prismen. Prisma 1 spaltet den Laserpuls spektral auf. Prisma 2 kollimiert den Puls; die spektralen Komponenten sind räumlich aufgespalten. Die Prismen 3 und 4 sind spiegelsymmetrisch zu den Prismen 1 und 2 und überführen den Strahl zurück zum Ausgangsprofil. Gegenüber Gitterkompressoren hat der Prismenkompressor den Vorteil, dass Verluste durch die Prismenwahl drastisch reduziert werden können, indem der Strahl bei symmetrischem Prismendurchgang unter dem Brewsterwinkel ein- und austritt. Dies ist erfüllt wenn der Brewsterwinkel der Zentralwellenlänge gleich dem Apexwinkel des Prismas ist. Die durch die Dispersion eingeführten Unterschiede in der optischen Weglänge werden relativ zu dem Extremalstrahl gemessen, der, wie in Abb. 5.5 gezeigt, die Apizes verbindet. Wie durch geometrische Überlegungen gezeigt werden kann, variiert die optische Weglänge der einzelnen Teilstrahlen nur zwischen dem ersten und dem zweiten Prisma sowie dem dritten und vierten Prisma.^[131] Die optische Weglänge P zwischen den ersten beiden Prismen in Abhängigkeit des Winkels α , um den ein Teilstrahl vom Extremalstrahl abweicht, ist gegeben durch:

$$P(\alpha) = l \cos \alpha. \quad (5.12)$$

In Gleichung 5.10 eingesetzt, ergibt sich mit dem Brechungsindex für Luft $n_{Luft}(\lambda) \approx 1$ die Phasenänderung

$$\Phi(\omega) = \frac{\omega}{c} P(\omega). \quad (5.13)$$

Hieraus berechnet sich die Gruppengeschwindigkeitsdispersion durch zweifaches Ableiten nach ω :

$$\frac{d^2\Phi}{d\omega^2} = \frac{1}{c} \left(2 \frac{dP}{d\omega} + \omega \frac{d^2P}{d\omega^2} \right) = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2P}{d\lambda^2}. \quad (5.14)$$

Fork *et al.* zeigten, dass sich unter Verwendung der Kettenregel $\frac{dP}{d\lambda} = \frac{dP}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dn} \frac{dn}{d\lambda}$ bzw. $\frac{d^2P}{d\lambda^2} = \left[\frac{d^2n}{d\lambda^2} \frac{d\alpha}{dn} + \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \frac{d^2\alpha}{dn^2} \right] \frac{dP}{d\alpha} + \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \left(\frac{d\alpha}{dn} \right)^2 \frac{d^2P}{d\alpha^2}$ die Änderung der optischen Weglänge, abhängig von der Wellenlänge, ergibt als:^[131]

$$\frac{d^2P}{d\lambda^2} = 4l \left\{ \left[\frac{d^2n}{d\lambda^2} + \left(2n - \frac{1}{n^3} \right) \frac{dn^2}{d\lambda} \right] \sin \alpha - 2 \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \cos \alpha \right\}. \quad (5.15)$$

Da der Winkel α in typischen Aufbauten klein ist und somit $\sin \alpha \ll \cos \alpha$ gilt, vereinfacht sich Gleichung 5.15 und man erhält schließlich die durch den Kompressor eingeführte Gruppengeschwindigkeitsdispersion:

$$GVD = \frac{d^2\Phi}{d\lambda^2} \approx -\frac{4l\lambda^3}{\pi c^2} \left(\frac{dn}{d\lambda} \right)^2 \quad (5.16)$$

Ein Prismenkompressor kann also eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion erzeugen und einen positiven Chirp kompensieren. Nicht berücksichtigt in Gleichung 5.16 ist der durch die Prismen erzeugte positive Beitrag. Des Weiteren wird auch ein Beitrag zur Dispersion dritter Ordnung (*engl.* third order dispersion, TOD) erzeugt

$$TOD = \frac{d^3\Phi}{d\omega^3} \approx \frac{6l\lambda^4}{\pi^2 c^3} \frac{dn}{d\lambda} \left(\frac{dn}{d\lambda} + \lambda \frac{d^2n}{d\lambda^2} \right), \quad (5.17)$$

der nicht parallel zur GVD kompensiert werden kann.

5.2.2 Aufbau eines BOA-Prismenkompressors

Die meisten Prismenkompressoren bestehen aus einem Prismenpaar, das der zu komprimierende Laserpuls durch Einbringen eines Spiegels in die Spiegelebene auf dem gleichen, nur leicht in der Höhe versetzten Weg zweimal durchläuft. Die Grobeinstellung der GVD erfolgt über den Abstand zwischen den Prismen. Zur Feinjustage werden die Prismen senkrecht zur Basis in den Strahlengang hinein bzw. aus diesem herausgeschoben, wodurch die GVD durch die unterschiedliche optische Weglänge im Glas variiert wird. Das Abstimmen auf unterschiedliche Laserzentralwellenlängen erfolgt durch Rotation der Prismen. Zur Einstellung der GVD für bestimmte Wellenlängen stehen also sechs Freiheitsgrade zur Verfügung. Bei ungenauer Justage, wie z. B. für den Fall, dass Ein- bzw. Austrittsfläche von Prisma 1 und 2 nicht planparallel sind, treten zeitliche und räumli-

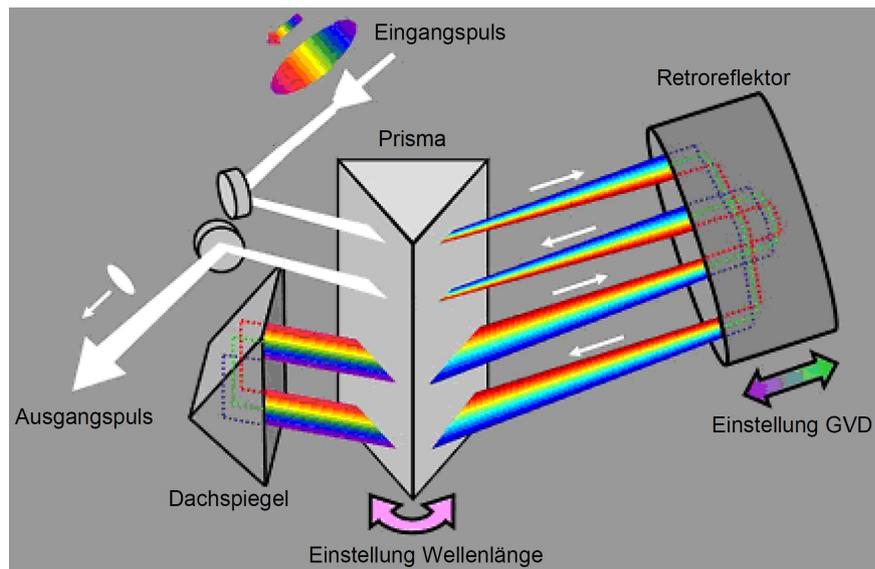


Abbildung 5.6: BOA-Kompressor design nach Akturk *et al.*[128] Im Vergleich zum ursprünglichen Design von Fork *et al.* ist der Strahlengang zweimal gefaltet. Abbildung nach Ref. [128] (abgeändert), mit Genehmigung der Optical Society of America.

che Verzerrungen des Strahlprofils auf, wie Winkeldispersion, Verkippung der Pulsfront, räumlicher Chirp und Streckung bzw. Stauchung des Strahlprofils.^[128,132]

Zur Vereinfachung der Kompressorjustage wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prismenkompressor in einem erstmals von Akturk *et al.* vorgestellten Design aufgebaut.^[128] In diesem Design, kommerziell vertrieben unter dem Namen BOA-Kompressor durch Swamp-Optics, wird der Strahlengang mittels eines Retroreflektors ein weiteres Mal gefaltet. Wie in Abbildung 5.6 gezeigt, passiert der Laserpuls, reflektiert von einem Dachprisma und dem Retroreflektor, das Prisma viermal. Der Hauptvorteil dieses Designs liegt in der einfachen Einstellbarkeit der Justageparameter, der GVD und der Wellenlänge. Die Anpassung an Laserpulse unterschiedlicher Wellenlänge erfolgt durch die Rotation des Prismas. Die GVD wird durch Verschieben des Retroreflektors eingestellt. Des Weiteren erfährt der Laserpuls, wie von Akturk *et al.* gezeigt, aufgrund der hohen Symmetrie im Aufbau, keine zeitliche oder räumliche Verzerrung des Strahlprofils.^[128]

5.2.3 Charakterisierung der Anregungspulse

Die Länge der Laserpulse wurde durch nichtlineare Intensitäts-Autokorrelation mit einem Autokorrelator Pulsescope der Firma APE charakterisiert. In dem Autokorrelator wird der eingehende Laserpuls durch einen Strahlteiler in zwei gleichstarke Pulse geteilt. In einer Interferometergeometrie wird durch unterschiedliche Weglängen eine variable Zeitverzögerung zwischen den Pulsen eingeführt. Danach werden die beiden Pulse in

einen nichtlinearen BBO-Kristall fokussiert und räumlich überlappt. Ist auch ein zeitlicher Überlapp der beiden Pulse gegeben, so entsteht frequenzverdoppeltes Licht, dessen Intensität in Abhängigkeit der Zeitverzögerung zwischen den beiden Pulsen detektiert wird. Das gemessene Autokorrelationssignal $A(t)$ hängt von der Intensität $I(t)$ der Laserpulse wie folgt ab:

$$A(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tau) I(\tau - t) d\tau. \quad (5.18)$$

Für die Definition der Pulslänge wird zumeist die Halbwertsbreite (*engl.* full width at half maximum, FWHM) der zeitlichen Intensitätsverteilung $I(t)$ verwendet. Des Weiteren sind auch Definitionen wie z. B. das Moment zweiter Ordnung $\tau = \sqrt{\int_{-\infty}^{\infty} t^2 I(t) dt / \int_{-\infty}^{\infty} I(t) dt}$ gebräuchlich.^[133] Im Folgenden wird unter Pulslänge immer die Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung verstanden. Um die Pulslänge aus Gleichung 5.18 zu bestimmen, muss eine Annahme über $I(t)$ getroffen werden. Für die Einhüllende des elektrischen Feldes wird typischerweise entweder eine Gaußfunktion oder eine Secans Hyperbolicus-Funktion $\text{sech}(x) = 2/(e^x + e^{-x})$ verwendet. Für die Intensität ergeben sich damit folgende, auf das Maximum normierte Funktionen mit Halbwertsbreite τ :

$$I_{gauss}(t) = \exp\left(-\frac{4 \ln(2) t^2}{\tau^2}\right) \quad (5.19)$$

$$I_{sech}(t) = \text{sech}^2\left(\frac{\ln(\sqrt{8} + 3) t}{\tau}\right). \quad (5.20)$$

Hieraus ergeben sich für die Autokorrelationsfunktionen:

$$A_{gauss}(t) = \exp\left(-\frac{2 \ln(2) t^2}{\tau^2}\right) \quad (5.21)$$

$$A_{sech}(t) = \begin{cases} 3 \frac{\frac{\ln(\sqrt{8}+3)t}{\tau} \cosh\left(\frac{\ln(\sqrt{8}+3)t}{\tau}\right) - \sinh\left(\frac{\ln(\sqrt{8}+3)t}{\tau}\right)}{\sinh^3\left(\frac{\ln(\sqrt{8}+3)t}{\tau}\right)} & \text{wenn } t \neq 0 \\ 1 & \text{wenn } t = 0. \end{cases} \quad (5.22)$$

Zur besseren Handhabbarkeit sind die Autokorrelationsfunktionen ebenfalls auf das Maximum normiert und τ ist wieder die Länge des Laserpulses. Aus den Halbwertsbreiten der Autokorrelationsfunktionen FWHM(A) bestimmt sich die Pulslänge τ zu:

$$\tau = 1/\sqrt{2} \text{ FWHM}(A_{gauss}) = 0,707 \text{ FWHM}(A_{gauss}). \quad (5.23)$$

$$\tau = 0,648 \text{ FWHM}(A_{sech}) \quad (5.24)$$

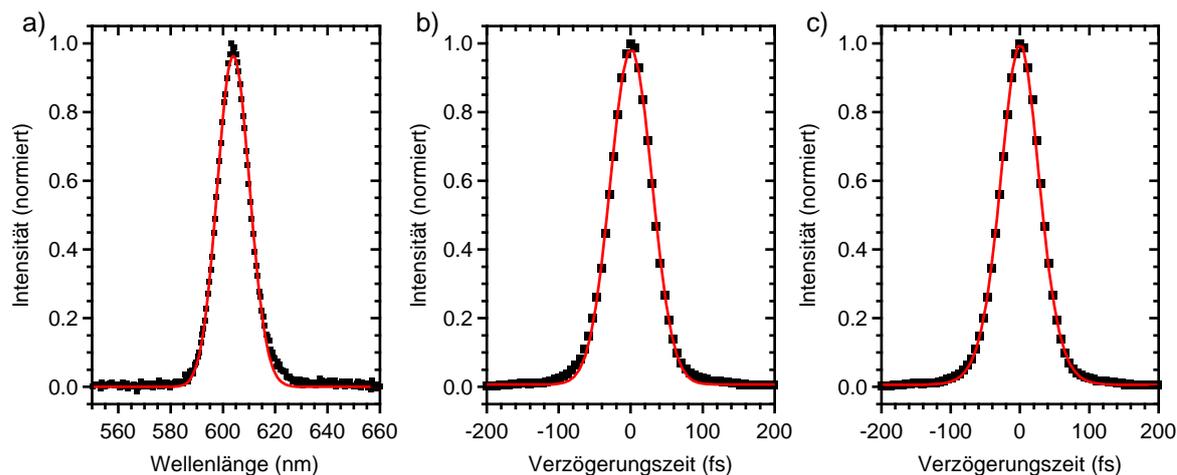


Abbildung 5.7: a) Typisches Laserspektrum (schwarz) mit Gaußfit (rot). b) und c) Autokorrelationsmessungen nach Pulskompression (schwarz). Ein Fit (rot) unter der Annahme einer Gauß- (b) bzw. Secans Hyperbolicus-Pulsform (c) gibt die Halbwertsbreiten $\tau_{\text{gauss}}=48$ fs und $\tau_{\text{sech}}=42$ fs.

Wie schon dargestellt, muss für die Pulslängenmessung mittels Autokorrelation eine Annahme über die Form der Einhüllenden des Laserpulses getroffen werden. Erst bei starken Abweichungen von der angenommenen Pulsform sind signifikante Abweichungen von gemessener zu gefitteter Autokorrelationsfunktion zu beobachten. Des Weiteren kann z. B. auch keine Aussage darüber getroffen werden, ob der Puls noch geschirpt ist. Für Fragestellungen dieser Art sind Analysemethoden wie FROG (*engl.* Frequency-Resolved Optical Gating) oder SPIDER (*engl.* Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-Field Reconstruction) notwendig.

5.3 Strahlprofil des Anregungs- und Abfragepulses

Der Anregungsstrahl wird mittels einer Linse in das Probenvolumen fokussiert. Die Wahl der Brennweite erlaubt eine grobe Einstellung des Fokusdurchmessers. Um chromatische Abberationen bei der Fokussierung des breitbandigen Abfragelichts zu vermeiden, wird dieses mit einem sphärischen Spiegel fokussiert. Wie in Abbildung 5.1 gezeigt, können Anregungs- und Abfragestrahl durch Einbringen eines Spiegels vor der Küvette auf eine Digitalkamera (Nikon DS-2MBWc, Pixelgröße: $4,4 \mu\text{m} \times 4,4 \mu\text{m}$) gelenkt werden, was Aufnahmen der Strahlprofile im Fokuspunkt sowie eine einfache Einstellung des Überlapps von Anregungs- und Abfragestrahl erlaubt. Abbildung 5.8 zeigt typische Intensitätsverteilungen der Strahlprofile von Anregungs- und Abfragestrahl sowie das Residuum eines 2D-Gaußfits an das Profil des Anregungsstrahls. Um die Abfrage einer in etwa konstanten Anregungsdichte zu gewährleisten, wurden die Durchmesser der Fokusse so eingestellt, dass der Fokus des Anregungsstrahls mindestens dreimal so groß

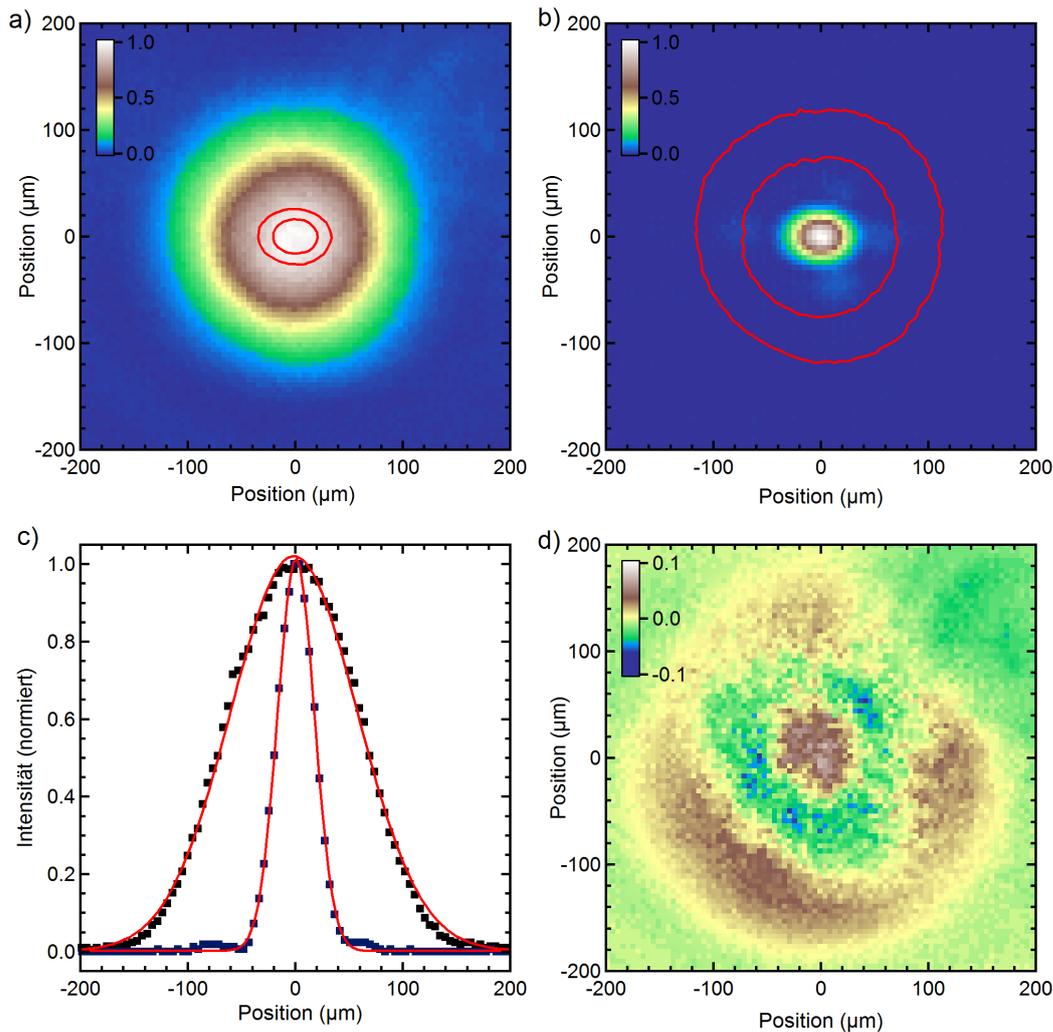


Abbildung 5.8: Intensitätsverteilung von a) Anregungsstrahl und b) Abfragestrahl im Fokuspunkt. Die roten Konturlinien beschreiben 50% und $1/e^2$ des jeweiligen anderen Strahlprofils. c) Schnitt durch Anregungs- und Abfrageprofil im Maximum mit Gaußfit. d) Residuum eines 2D-Gaußfits an die Intensitätsverteilung des Anregungsstrahls.

war, wie der des Abfragestrahls. Zur Bestimmung der Photonenflussdichte im Bereich des Abfragestrahls wurde über die Photonenflussdichte des Anregungsstrahls innerhalb der Halbwertsbreite des Abfragestrahls gemittelt.

5.4 Der Probenhalter

Bei Anrege-Abfrage-Messungen in der Flüssigphase wird, um eine punktuelle Erwärmung des Probenvolumens sowie Photodegradation oder die Ansammlung von Photoprodukten zu vermeiden, oft in Durchflussküvetten (*engl.* flow cells) mit einem geschlossenen Kreislauf gemessen.^[134,135] Mit Durchflussküvetten können dünne Probenschichtdicken

sowie kurze Wegstrecken durch Glas realisiert werden. Hierdurch werden kohärente Artefakte, die in Lösungsmittel und Glas erzeugt werden, reduziert. Dies führt zu einer Verbesserung der Zeitauflösung, da die wellenlängenabhängige Ausbreitungsgeschwindigkeit von Anregungs- und Abfragestrahl weniger stark ins Gewicht fällt.^[134,136] Zur Untersuchung von SWNT-Proben sind Durchflussküvetten jedoch meist impraktikabel. Zum Einen stehen qualitativ hochwertige, konzentrierte SWNT-Proben, wie in Kapitel 4.3 angesprochen, für gewöhnlich nur in Mengen von weniger als 100 μl zur Verfügung. Zum Betrieb einer Durchflussküvette mit einer peristaltischen Pumpe mit Flussgeschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 m/s sind jedoch typischerweise Probenvolumina von mehr als 1 ml notwendig. Zum anderen haben tensidstabilisierte Proben die Eigenschaft, bei Unterdruck aufzuschäumen.

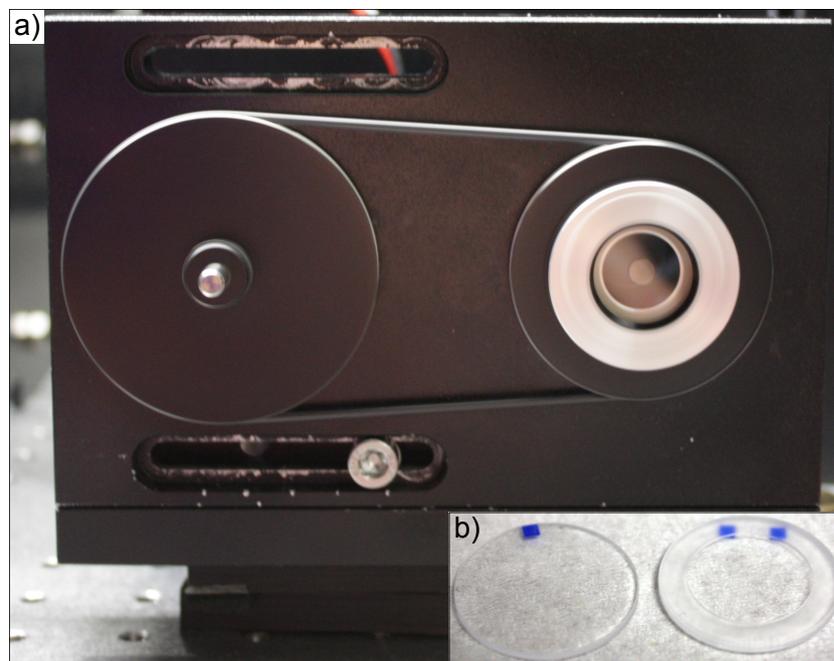


Abbildung 5.9: a) Rotierender Küvettenhalter, b) Zerlegbare Küvette

Da SWNTs ein äußerst inertes Material sind, für das unter den in diesem Experiment erreichbaren Photonendichten keine Photodegradation zu erwarten ist, ist eine Entfernung von photoangeregten SWNTs aus dem Probenvolumen nicht notwendig. Um punktuelle Erwärmungseffekte auszuschließen, muss das angeregte Probenvolumen jedoch ausgetauscht werden. Hierfür wurden zylinderförmige zerlegbare Küvetten der Firma Hellma verwendet, die in einen selbstgebauten Probenhalter eingespannt wurden, der mit bis zu 4200 U/min rotiert wurde. Bei maximaler Umdrehungszahl wird das angeregte Probenvolumen spätestens nach zehn Laserpulsen vollständig ausgetauscht. Abbildung 5.9 zeigt den Probenhalter sowie eine zerlegte Küvette. Die verwendeten Küvetten hatten eine Volumendicke von 0,2 mm oder 0,5 mm und fassten ein Probenvolumen von 35 bzw.

90 μl . Zur Durchführung einer Messung reicht es jedoch aus, die Küvetten mit 20 bzw. 40 μl Probe zu befüllen.

Abbildung 5.10 zeigt die Auswirkung der Erwärmung der Probe im Anregungsvolumen anhand zweier transienter Absorptionsspektren einer Probe mit verschiedenen halbleitenden SWNT-Spezies, angeregt bei 570 nm mit einer Photonendichte von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ pro Laserpuls. Das Spektrum bei rotierter Probe verändert sich bei verschiedenen Anregungsdichten nicht. Im Vergleich hierzu ist das Photobleichen im Spektrum bei nicht rotierter Probe deutlich geringer, die Linien sind stark verbreitert, während die Beiträge von Photoabsorption fast vollkommen verschwunden sind.

Das Rotieren der Probe hat außerdem den Nebeneffekt, dass die in der Probe auftretende Streuung an Luftbläschen reduziert wird, was insbesondere entartete Anrege-Abfrage-Messungen erleichtert. Es ist zu vermuten, dass in der Probe befindliche Luft durch die starken Zentrifugalkräfte ausgast³.

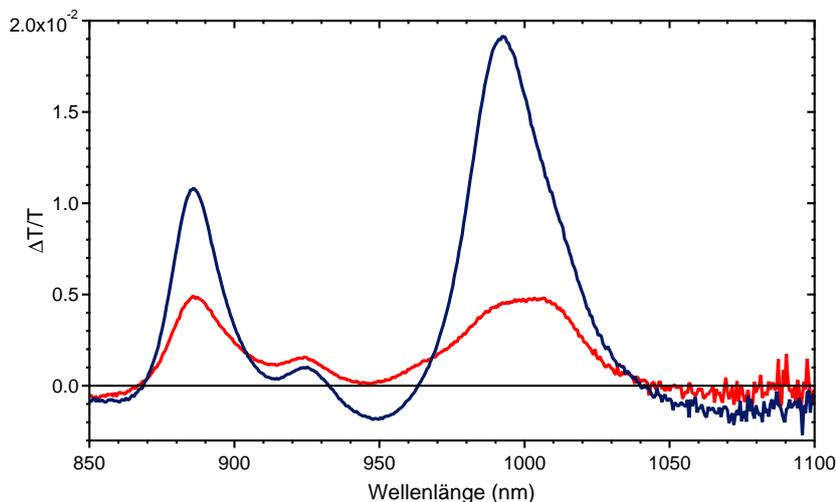


Abbildung 5.10: Effekt der Probenerwärmung auf das gemessene transiente Absorptionsspektrum: nichtrotierte Probe (rot) im Vergleich zu rotierter Probe (blau).

5.5 Das transiente Absorptionsspektrometer

Unter der transienten Absorption versteht man die Absorption, die ein untersuchter Stoff in einem angeregten Zustand aufweist. Hierfür versetzt ein Anregungslaserpuls die Probe in einen angeregten Zustand. Die Absorption des angeregten Zustandes wird mit einem Abfragepuls gemessen. Durch Variation des zeitlichen Abstandes zwischen Anregungs-

³Beginnt man die Probe zu rotieren, so nimmt das gestreute Licht bis zu einem Grenzwert kontinuierlich ab. Eine konzentrische Luftblase bildet sich. Das transiente Absorptionssignal bleibt jedoch konstant.

und Abfragepuls ergibt sich die zeitliche Entwicklung der transienten Absorptionsspektren. Die transiente Absorption ΔA ist definiert als

$$\Delta A = -\log\left(\frac{I_{\text{on}}}{I_{\text{off}}}\right). \quad (5.25)$$

Hierbei ist I_{on} die Intensität des Abfragestrahls nach Passieren der durch den Anregungsstrahl angeregten Probe und I_{off} die Intensität des Abfragestrahls nach Passieren der nicht angeregten Probe.

Eine andere, im Zusammenhang mit Anrege-Abfrage-Messungen oft verwendete Messgröße ist die differentielle Transmission $\Delta T/T$. Diese ist definiert als

$$\Delta T/T = \frac{I_{\text{on}} - I_{\text{off}}}{I_{\text{off}}}. \quad (5.26)$$

Differentielle Absorption und Transmission lassen sich durch folgende Formel ineinander überführen:

$$\Delta A = -\log\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right) \text{ bzw. } \Delta T/T = 10^{-\Delta A} - 1. \quad (5.27)$$

Außerdem folgt aus der Taylorreihenentwicklung von $\ln(x)$ um 1

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n} = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots, \quad (5.28)$$

dass für $\Delta T/T \ll 1$ gilt:

$$\frac{\Delta T}{T} = -2,3 \cdot \Delta A. \quad (5.29)$$

Anzumerken ist, dass in dieser Arbeit alle transienten Absorptionsmessungen als differentielle Transmission $\Delta T/T$ dargestellt werden. In dem transienten Absorptionaufbau wird normalerweise $\Delta T/T$ bestimmt. In der Beschreibung des Aufbaus wird zudem $\Delta T/T$ als Synonym für die gemessene transiente Absorption verwendet.

Zur Bestimmung von I_{on} und I_{off} wird für gewöhnlich eine der zwei folgenden Messarten verwendet:

- Vor der Probe wird mittels eines Strahlteilers ein Teil des Abfragestrahls als Referenzstrahl abgezweigt, durch die Probe geführt, aber nicht mit dem Anregungsstrahl überlappt. Danach werden Abfrage- und Referenzstrahl zeitgleich detektiert.
- Der Abfragestrahl ist zugleich Referenzstrahl. Hierfür wird der Anregungsstrahl moduliert und der Abfrage- bzw. Referenzstrahl nacheinander bei ein- bzw. ausgeschaltetem Anregungsstrahl gemessen.

Die erste Messart bietet typischerweise ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis, da bei

gleichzeitiger Detektion eines Abfrage- und Referenzmesswerts pro Laserpuls kein Fehler durch mögliche Intensitätsschwankungen aufeinanderfolgender Pulse eingeführt wird. Außerdem kann mit jedem Laserpuls ein Messwert bestimmt werden, was insbesondere für niedrige Laserrepetitionsraten, sowie Messungen an Proben mit begrenzter Photo-stabilität, von Vorteil ist. Bei Laserrepetitionsraten, bei denen über viele Pulse gemittelt werden muss, bieten sich balancierte Photodioden zur Detektion an.

Die zweite Messart bietet den Vorteil, dass nach der Probe nur ein Strahlengang, sowie ein Detektor notwendig sind, was den optischen Aufbau und die Datenerfassung enorm vereinfachen kann. Außerdem kann Lock-In-Messtechnik verwendet werden, da die gemessene Intensität des Abfragestrahls mit der Frequenz der Anregungsstrahlmodulation zwischen I_{on} und I_{off} variiert. Die Differenz $I_{\text{on}} - I_{\text{off}}$ kann mit einem Lock-In-Verstärker detektiert werden und für kleine Änderungen der Transmission kann man für I_{off} den Intensitätsmittelwert des Abfragestrahls annehmen.

In der bisherigen Ausführung wurde noch nicht darauf eingegangen, dass durch die Verwendung spektral breitbandiger Abfragepulse $\Delta T/T(t, \lambda)$ in Abhängigkeit der Abfrage-wellenlänge λ bestimmt werden kann. Werden Abfrage- und Referenzstrahl mittels Dioden detektiert, so werden diese hinter einem Monochromator positioniert, der das Abfrage- und Referenzlicht in ihre spektralen Anteile zerlegt. Nachteilig ist hierbei, dass $\Delta T/T(t)$ für jede zu detektierende Wellenlänge separat bestimmt werden muss. Verwendet man hingegen Spektrometer mit Streifendetektoren oder Kameras, so kann mit jeder Detektorbelichtung ein großer Spektralbereich aufgenommen werden, was die Dauer für die Aufnahme von Transientenkarten $\Delta T/T(t, \lambda)$ um ein Vielfaches verkürzt.

In der Literatur beschriebene breitbandige transiente Absorptionsexperimente verwenden meist Lasersysteme mit einer Repetitionsrate von 1 kHz, welche die Aufnahme eines Spektrums pro Laserpuls erlauben.^[134,137,138] Dies ist insbesondere für die aufeinanderfolgende Aufnahme von Abfrage- und Referenzlicht von Vorteil, da die Intensität zweier aufeinanderfolgender Laserpulse stark miteinander korreliert.^[139]

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Messaufbau realisiert, in dem eine CCD-Kamera als Detektor dient. Da das verwendete Lasersystem eine Repetitionsrate von 250 kHz aufweist, wird jedes Abfrage- und Referenzspektrum über einige hundert Laserpulse gemittelt. Um das Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhöhen, wird ein transientes Transmissionsspektrum wiederum aus mehreren hundert Abfrage- und Referenzspek-tren berechnet. Die transiente Transmission wird in diesem Aufbau mittels der zweiten Messart detektiert. Hauptgrund für die Wahl der Messmethode ist die Detektion mit einer CCD-Kamera. Zwar könnte die Kamera sowohl Abfrage- als auch Referenzspektrum gleichzeitig aufnehmen. Der Auslesevorgang der Kamera geschieht jedoch im Frame-

Transfermodus, in dem die eingesammelte Ladung pro Pixel nach und nach zum unteren Rand des CCD-Sensor geschoben wird, wo sie ausgelesen wird. Da die Pixel während des Transfervorgangs weiterhin aktiv sind, muss für die Dauer des Auslesevorgangs der Shutter des Spektrometers geschlossen sein⁴. Die minimale Öffnungs- und Verschlusszeit des Shutters begrenzt hierbei die Ausleserate zu maximal 10 Hz. Selbst wenn die Ausleserate nicht durch den Shutter begrenzt wäre, würde die maximale Ausleserate auch nach Eingrenzung der aktiven Detektorfläche und dem Zusammenfassen (Binnen) mehrerer Pixel maximal etwa 50 Hz betragen. Liest man den Detektor jedoch im „Full Vertical Binning“ Modus aus, d. h. alle vertikalen, einer Wellenlänge entsprechenden Pixel werden zusammengefasst, so sind Ausleseraten von über 1 kHz möglich.

5.5.1 Beschreibung der Funktionsweise

Wie in Abbildung 5.1 dargestellt, wird der Abfragestrahl nach der Probe mittels einer Glasfaser in ein Gitterspektrometer (Andor Shamrock 303i) eingekoppelt. Als Detektor dient eine peltiergekühlte CCD-Kamera (Andor Newton DU920N-BR-DD) mit 1024 x 256 Pixeln, die zusammen mit den im Spektrometer installierten Gittern mit 150 Linien/mm bzw. 600 Linien/mm einen Spektralbereich von etwa 130 nm bzw. 520 nm Breite im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich aufnehmen kann.

Für die Messung eines einzigen transienten Absorptionsspektrums werden einige hundert Referenz- und Abfragespektren akquiriert. Für die Aufnahme der Referenz- und Abfragespektren wird die Kamera von der Messsoftware initialisiert. Hierbei wird die Anzahl der aufzunehmenden Spektren festgelegt. Das Auslesen eines jeden Spektrums erfolgt jeweils auf ein externes Triggersignal hin, das von einem Funktionsgenerator stammt, der TTL-Rechtecksignale mit der Frequenz f liefert. Die Modulation des Anregungsstrahls wird mit einem mechanischen Chopper (Thorlabs M1000A) eingeführt. Das für die Modulation notwendige Triggersignal $f/2$ wird mit einem Frequenzteiler aus f generiert. Damit das Vorzeichen von $\Delta T/T$ festgelegt ist, muss bei der Aufnahme der Spektren das Auslesen entweder immer mit dem Abfrage- oder dem Referenzspektrum beginnen. Hierfür wird, wie in Abbildung 5.11 dargestellt, der Beginn des Auslesevorgangs mittels eines Und-Gatters durch den Computer kontrolliert. Nach der Initialisierung der Kamera liest die Messsoftware die Triggersignale für Chopper und Kamera ein. Der 1- und 0-Zustand des Choppertriggersignals (in1 in Abb. 5.11) steht für Anregungsstrahl an bzw. aus, und somit für die Detektion des Abfragestrahls bzw. des Referenzstrahls. Die Messsoftware wartet erst auf eine positive Flanke des Choppertriggersignals und setzt

⁴Lichteinfall während des Auslesevorgangs führt zum sogenannten Smear-Effekt. Das Bild wird durch die Beleuchtung des CCD-Sensor während des Auslesevorgangs in vertikaler Richtung verschmiert.

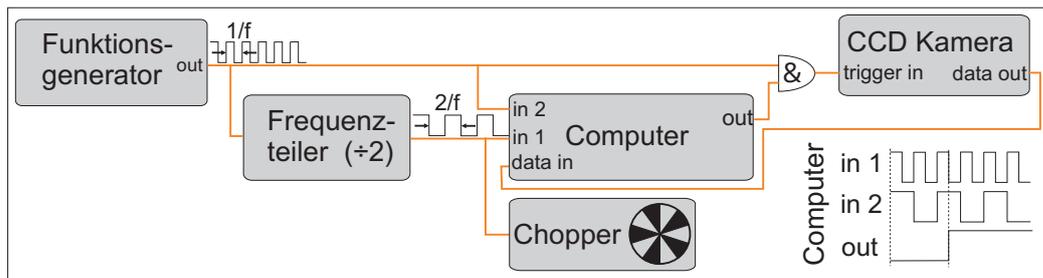


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Auslesesteuerung des transienten Absorptionsspektrometers.

dann mit der nächsten negativen Flanke des Kameratriggers (in2) den Ausgang zum Und-Gatter (out) auf 1, woraufhin das Auslesen der Kamera ab der nächsten positiven Flanke des Kameratriggers beginnt. Während des Auslesens der Spektren zählt die Messsoftware die positiven Flanken des Kameratriggers mit und setzt nach dem Erreichen der eingestellten Spektrenanzahl den Ausgang zum Und-Gatter wieder auf 0.

Durch vertikale Verschiebung des Choppers im Strahlengang verändert sich auch der zeitliche Abstand zwischen blockiertem Licht und Referenzsignal. Diese Eigenschaft wird verwendet, um die Modulation des Anregungsstrahles auf den Auslesevorgang abzustimmen, also die Phase so zu setzen, dass das detektierte Signal maximal ist.

In dem hier vorgestellten Aufbau ändert sich das Vorzeichen von $\Delta T/T$, wie zuvor beschrieben, nicht zwischen den einzelnen Messungen. Aus dem experimentellen Aufbau kann jedoch nicht bestimmt werden, ob es sich bei dem detektierten Signal um Photo-bleichen oder Photoabsorption handelt. Hierfür ist eine einmalige Referenzmessung an einer bekannten Probe notwendig.

5.5.2 Messsoftware

Die Steuerung des transienten Absorptionsexperiments erfolgt mit Software, die in der LabVIEW Entwicklungsumgebung geschrieben wurde. Das Hauptprogramm steuert die Aufnahme transienter Absorptionsspektren, wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Zur Vermeidung großer Datenmengen kann ein aufzunehmendes transientes Absorptionsspektrum aus mehreren Spektren mit kürzerer Integrationszeit akkumuliert werden. Im Programm stehen zwei Messmodi zur Verfügung. Diese ermöglichen Messungen von einzelnen transienten Absorptionsspektren und Messungen von transienten Absorptionsspektren, welche aus einzelnen Spektren zusammengesetzt sind, die bei unterschiedlichen Zeitabständen zwischen Anregungs- und Abfragepuls aufgenommen wurden. Die Einstellung der Zeitabstände erfolgt, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, durch Variation der Anregungsstrahlwegstrecke mittels einer computergesteuerten Verzögerungsschiene mit

einer minimalen Schrittweite von $0,1 \mu\text{m}$, was $0,66 \text{ fs}$ entspricht. Die Aufnahme der transienten Absorptionskarten aus äquidistanten Spektren erfolgt entweder während des Verfahrens der Verzögerungsschiene mit konstanter Geschwindigkeit oder bei stehender Schiene, was aufgrund des Anfahrens einzelner Verzögerungsmesspunkte mehr Zeit in Anspruch nimmt, aber auch genauer ist. In letzterer Betriebsart ist es zudem möglich die Verzögerungszeiten exponentiell zu skalieren, sodass die Anzahl der Messpunkte über jede Dekade auf der Zeitachse konstant ist. Dies ist insbesondere für Messungen über große Verzögerungszeitbereiche von Vorteil. Das Messprogramm zeigt bei allen Messungen das zuletzt aufgenommene transiente Absorptionsspektrum an und stellt zum Ende einer Messung die transiente Absorptionskarte in einem 3D-Graphen dar. Alle Spektren und Karten können mit den zugehörigen Wellenlängen- und Zeitachsen abgespeichert werden. Für eine detaillierte Einführung in die Messsoftware wird an dieser Stelle auf den Anhang verwiesen.

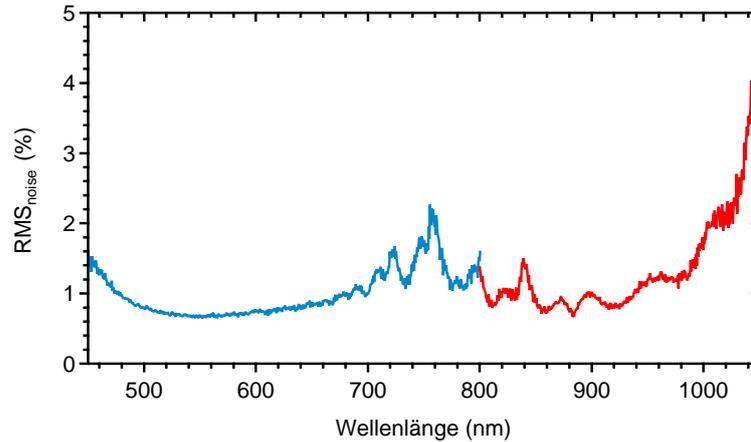


Abbildung 5.12: RMS-Rauschen in der sichtbaren und nahinfraroten Messkonfiguration. Im Bereich um 800 nm ist das Rauschen aufgrund von Instabilitäten in der Weißlichterzeugung deutlich erhöht. Der starke Anstieg im NIR ist durch die Empfindlichkeit der CCD-Kamera sowie die geringe Intensität des Weißlichtkontinuums bedingt.

Des Weiteren beinhaltet das Programm Hilfsmittel zur Justage des Experiments. Zur Optimierung der Abfragelichteinkopplung in das Spektrometer kann das gemessene Abfragelichtspektrum dargestellt werden. Zur Bestimmung der Stabilität des Abfragelichts wird das RMS-Rauschen einiger hundert aufeinanderfolgender Abfragespektren $S(\lambda)$ bei blockiertem Anregungsstrahl aufgenommen. Das RMS-Rauschen RMS_{noise} eines Messpunktes im Spektrum bei der Wellenlänge λ ist definiert als

$$RMS_{\text{noise}}(\lambda) = \frac{\sigma(S(\lambda))}{RMS(S(\lambda))}. \quad (5.30)$$

Hierbei ist σ die Standardabweichung und RMS der quadratische Mittelwert eines Messpunktes bei der Wellenlänge λ , gemessen in einer Vielzahl von Abfragespektren. Ähnlich

wie in Referenz [134] erleichtert die kontinuierliche Aufnahme und Ausgabe des RMS-Rauschens die Justage des Abfragelichts. Im sichtbaren Messbereich liegt das Rauschen, wie in Abbildung 5.12 gezeigt, in einen weiten Bereich unter 1%. Im nahinfraroten Messbereich ist das Rauschen etwas höher.

Die Anregungsleistung während eines Experiments wird durch ein parallel zum Messprogramm ablaufendes Programm eingestellt, das eine Änderung der Anregungsleistung während längerer Messungen, wie z. B. aufgrund eines langsamen Abfalls der Ausgangsleistung des Lasersystems, verhindert. Änderungen in der Anregungsleistung werden durch einen Neutraldichtegradientenfilter, der direkt hinter dem OPA auf einer computergesteuerten Verstellchiene installiert ist, ausgeglichen. Zur Überwachung der Anregungsleistung nach dem Gradientenfilter wird ein Bruchteil des Anregungslichtes abgezweigt und dessen Leistung gemessen.

Zur Justage des Experiments werden außerdem noch andere Programme verwendet, die z. B. den Autokorrelator auslesen und durch Anpassen an die Autokorrelationsfunktion die Pulslänge bestimmen oder, wie in Kapitel 5.1 angesprochen, mittels eines Simplex-Algorithmus die Signalwellenlänge des OPA verstellen und dessen Leistung optimieren.

5.5.3 Nachträgliche Korrektur der transienten Absorptionsspektren

Untergrundabzug

Detektiertes Anregungsstreulicht verursacht einen PB-Untergrund in den transienten Absorptionsspektren. Ist die Intensität des Streulichts zeitlich konstant und klingt das transiente Signal in der Zeit zwischen zwei Laserpulsen komplett ab, so können transiente Absorptionsspektren einige ps vor dem Zeitnullpunkt, welche folglich nur den PB-Untergrund aufgrund des Anregungsstreulichtes aufweisen, für eine nachträgliche Untergrundkorrektur verwendet werden. Ist das detektierte Anregungsstreulichtes hingegen nicht hinreichend konstant, so ist in dem bestehenden Aufbau eine Unterdrückung des PB-Untergrunds durch Detektion auf der Differenzfrequenz möglich, worauf in Kapitel 5.5.5 eingegangen wird.

Korrektur des Weißlichtchirps

Durch Passieren von Polarisator, Farbglasfilter und Neutraldichtefilter erfährt das Weißlicht einen Up-Chirp, der mittels eines Prismen- oder Gitterkompressors nicht korrigiert werden kann. Durch den Weißlichtchirp geht keine Information verloren.^[140] In

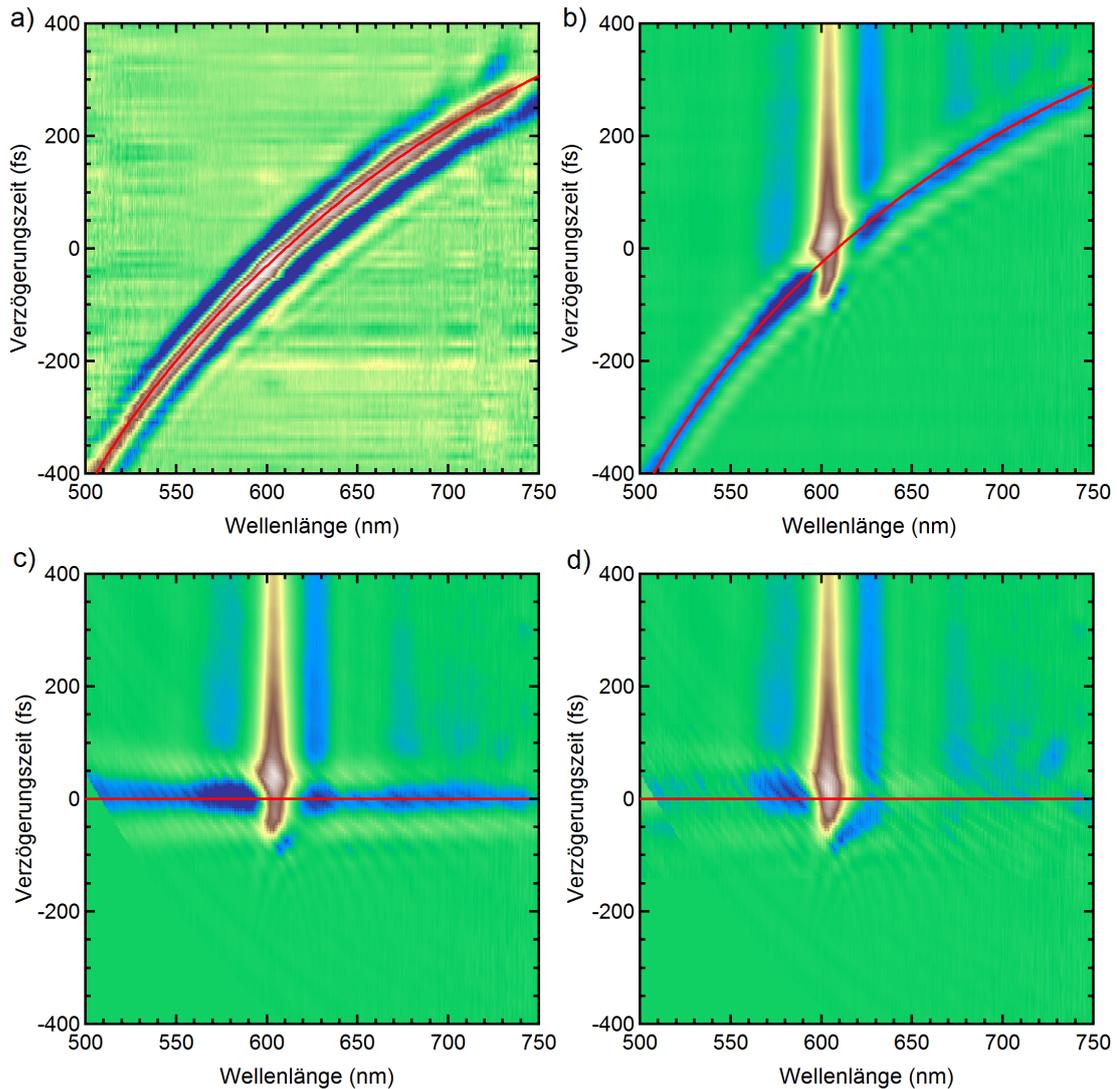


Abbildung 5.13: a) Kohärentes Artefakt, gemessen in Wasser, zur Bestimmung des Weißlichtchirps. Die rote Linie ist der Polynomialfit an das Maximum des kohärenten Artefakts. b) gemessene transiente Absorptionskarte, c) transiente Absorptionskarte nach Chirpkorrektur, d) transiente Absorptionskarte nach Korrektur für das kohärente Artefakt.

manchen Experimenten wird der Chirp sogar dazu verwendet, um sehr schnelle Energieüberträge zu detektieren.^[141] Für die Korrektur der transienten Absorptionskarte muss der Zeitnullpunkt, d. h. der Zeitpunkt, an dem der Überlapp des Anregungspulses mit dem Abfragepuls maximal ist, wellenlängenabhängig in einer separaten Messung bestimmt werden. Hierfür verwendete Messmethoden sind z. B. spektrale Interferenz von Anregungs- und Abfragelicht^[139], Summenfrequenzerzeugung in einem nicht-linearem Kristall^[134,142,143] und das Ausnutzen von kohärenten Lösungsmittelartefakten.^[134,137,144,145]

In dieser Arbeit wurde der Weißlichtchirp anhand des kohärenten Artefakts in Was-

ser bestimmt. Für Wasser sind aufgrund der aus der Anregungspulslänge abgeschätzten Zeitaufösung von 50 fs keine Beiträge von stimulierter Ramanstreuung zum gemessenen Signal zu erwarten. Der zeitliche Nullpunkt wurde durch Anpassung einer Linearkombination aus einer Gauß-Funktion sowie deren 1. und 2. Ableitung an das gemessene kohärente Artefakt wellenlängenabhängig bestimmt. Der Versatz des Zeitnullpunktes $\Delta t_0(\lambda)$ wurde mit einer Polynomfunktion angepasst, die im Folgenden zur nachträglichen Korrektur aller gezeigten Transientenkarten mittels eines in IGOR geschriebenen Makros verwendet wurde.

Korrektur des kohärenten Artefakts des Lösungsmittels

Bei transienten Absorptionsmessung entstehen kohärente Artefakte auch im Lösungsmittel und Küvettenglas, die das eigentliche transiente Absorptionssignal um den Zeitnullpunkt überlagern. Wie von Lorenc *et al.* ausgeführt, zählen hierzu unter anderem Zweiphotonenabsorption, stimulierte Ramanverstärkung und Kreuzphasenmodulation.^[146] Alle genannten Beiträge zum kohärenten Artefakt, die im Lösungsmittel entstehen, hängen linear von der Anregungsleistung ab. Wie von Lorenc *et al.* gezeigt wurde, erhält man das für das Lösungsmittelartefakt korrigierte transiente Absorptionsspektrum $\Delta A_c(\lambda)$ aus

$$\Delta A_c(\lambda) = \Delta A(\lambda) - \Delta A_{ref} \frac{E_S}{E_{ref}} f(\lambda), \quad (5.31)$$

wobei ΔA und ΔA_{ref} das unkorrigierte transiente Absorptionsspektrum und das in reinem Lösungsmittel gemessene Spektrum sind. E_S und E_{ref} sind die zur jeweiligen Messung verwendeten Anregungsleistungen.^[146] $f(\lambda)$ ist ein Korrekturfaktor, der die Abschwächung des Anregungslichtes aufgrund der Absorption der Probe berücksichtigt.

$$f(\lambda) = \frac{1}{L} \int_0^L 10^{-OD \frac{x}{L}} dx = \frac{1 - 10^{-OD}}{\ln(10) OD} \quad (5.32)$$

Hierbei ist OD die optische Dichte der Probe bei der Anregungswellenlänge in einer Küvette mit Schichtdicke L . Die Korrektur der differentiellen Transmission ergibt sich aus Gleichung 5.31 zu

$$\left(\frac{\Delta T}{T} \right)_c = \frac{1 + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)}{\left[1 + \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_{ref} \right] \frac{E_S}{E_{ref}} f} \quad (5.33)$$

bzw. unter der Annahme, dass $\Delta A \ll 1$ zu

$$\left(\frac{\Delta T}{T} \right)_c = \left(\frac{\Delta T}{T} \right) - \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_{ref} \frac{E_S}{E_{ref}} f. \quad (5.34)$$

5.5.4 Erreichbare Nachweisempfindlichkeit und Zeitauflösung

Nachweisempfindlichkeit

Die mit dem transienten Absorptionsspektrometer erreichbare Nachweisempfindlichkeit wird als die aus n Referenzspektren bestimmte Standardabweichung $\sigma(\Delta T/T(\lambda))$ angegeben. Dies bedeutet, dass bei einer Messung mit gleicher Integrationszeit ein Messwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 68% im Vertrauensintervall $[\Delta T/T(\lambda) - \sigma(\lambda), \Delta T/T(\lambda) + \sigma(\lambda)]$ liegt. In Abbildung 5.14 sind typischerweise erreichbare Nachweisempfindlichkeiten im nahinfraroten Spektralbereich für unterschiedlich lange Integrationszeiten dargestellt. Das Vertrauensintervall verändert sich abhängig von der Integrationszeit τ mit $\sigma_\tau = \frac{\sigma_{\tau_0}}{\sqrt{\tau/\tau_0}}$, wie für eine gaußverteilte Zufallsvariable nach dem zentralen Grenzwertsatz zu erwarten ist.

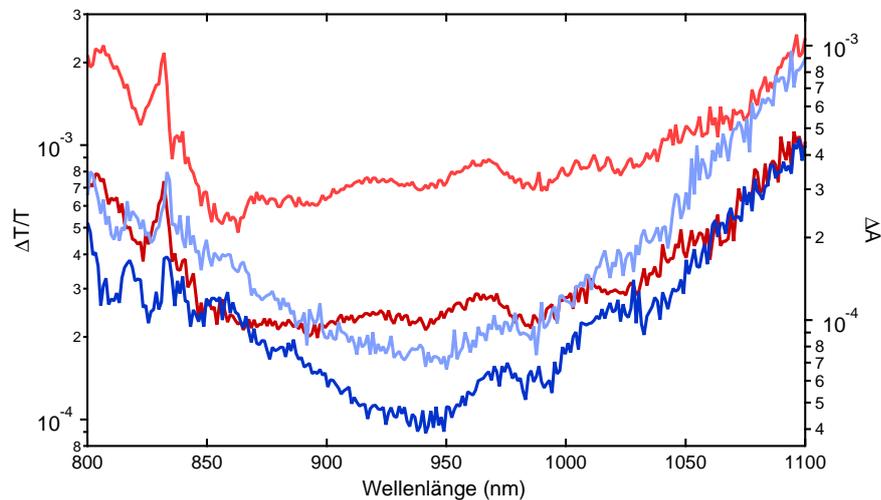


Abbildung 5.14: Typischerweise erreichbare Nachweisempfindlichkeiten im NIR bei stehender (blaue Kurven) und rotierender (rote Kurven) Küvette bei Integrationszeiten von 2 und 8 s (jeweils helle bzw. dunkle Kurve).

Wie in Abbildung 5.14 dargestellt, sind die mit rotierender Küvette erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten bei gleicher Integrationszeit deutlich geringer als mit einer unbewegten Küvette. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Transmission an verschiedenen Stellen der Küvette aufgrund von Variationen in Oberfläche und Dicke des Küvetten-glasses sowie der Schichtdicke der Probe.

Die hier gegebene Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit des Aufbaus befasst sich nur mit der aufgrund der Detektion des Abfragestrahls möglichen Nachweisempfindlichkeit. Auswirkungen von z. B. Leistungsschwankungen im Anregungsstrahl auf die Genauigkeit des gemessenen transienten Absorptionssignals sind nur schwer quantifizierbar und wurden hier nicht berücksichtigt.

Zeitauflösung

Als die Zeitauflösung eines Experiments wird oft die Halbwertsbreite der Geräteantwort, also die Kreuzkorrelation von Anregungspuls mit der jeweiligen spektralen Komponente des Abfragepulses, bezeichnet. Die Autokorrelationsfunktion kann z. B. durch Summenfrequenzerzeugung in einem nichtlinearen Kristall^[147] oder Zweiphotonenabsorption^[148] gemessen werden. Erstere Methode ist jedoch aufgrund der Phasenanpassungsbedingungen auf einen kleinen Frequenzbereich begrenzt. Außerdem wird der Geschwindigkeitsunterschied, der bei unterschiedlichen Anregungs- und Abfragewellenlängen in der Flüssigphase auftritt, nicht berücksichtigt. Die Zweiphotonenabsorption im Lösungsmittel ist meist nur für sehr kurzwellige Anregungs- und Abfragewellenlängen ($\lambda < 450$ nm) möglich, für eine Messung im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich muss ein Medium mit Zweiphotonenabsorption eingebracht werden.^[142]

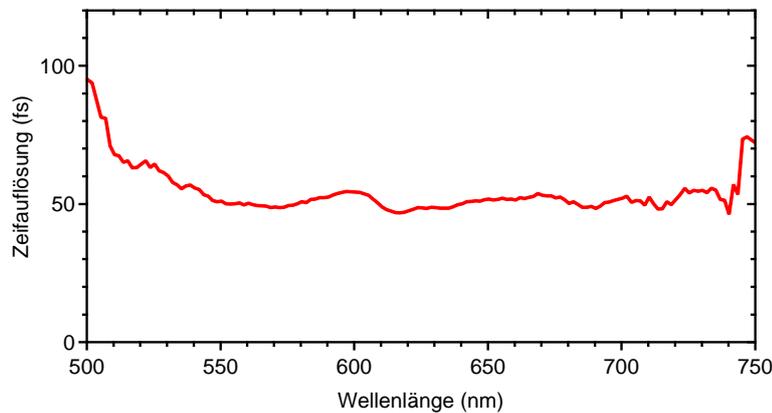


Abbildung 5.15: Zeitauflösung des Experiments im sichtbaren Spektralbereich.

Eine einfache Abschätzung der Zeitauflösung ergibt sich aus der Halbwertsbreite des kohärenten Lösungsmittelartefakts.^[134] In Kapitel 5.5.3 wurde das kohärente Artefakt in Wasser mit einer Linearkombination aus einer Gauß-Funktion sowie der 1. und 2. Ableitung dieser Gaußfunktion angepasst. Hieraus ergibt sich über weite Bereiche des sichtbaren Spektralbereichs eine Zeitauflösung von etwa 60 fs. In Abbildung 5.15 sind die aus den Fits gewonnenen Halbwertsbreiten dargestellt.

5.5.5 Besonderheit des Aufbaus – Detektion auf der Differenzfrequenz

Wie von Polli *et al.* angemerkt, kann das von ihnen beschriebene transiente Absorptionsexperiment mit abwechselnder Detektion des Abfrage- bzw. Referenzlichtpulses mit

1024 Datenpunkten, bei einer Laserrepetitionsrate von 1 kHz als ein Aufbau angesehen werden, bei dem 1024 Lock-In-Verstärker parallel zueinander bei einer Referenzfrequenz von 500 Hz detektieren.^[139] Der hier vorgestellte Aufbau basiert auf dem gleichen Prinzip, unterscheidet sich jedoch insofern, dass die Abfrage- und Referenzspektren nicht durch jeweils einen einzelnen Laserpuls erzeugt werden, sondern eine Mittelung über eine Vielzahl von Laserpulsen darstellen. Dies ermöglicht neben dem zuvor beschriebenen normalen Detektionsmodus auch die Detektion auf der Differenzfrequenz. Hierbei werden Anregungs- und Abfragestrahl mit unterschiedlichen Frequenzen moduliert und die Differenzfrequenz als Referenz für das Auslesen der CCD-Kamera verwendet. Dies führt zu einer effektiven Unterdrückung des Anregungsstreulichtes.

Im Folgenden wird näher auf diesen Detektionsmodus eingegangen. Hierfür wird zuerst an die mathematischen Grundlagen des Lock-In-Verstärkers erinnert. Anschließend wird die mathematische Beschreibung auf die Detektion mit einer CCD-Kamera angewandt und schließlich die Detektion auf der Differenzfrequenz erläutert.

Funktionsweise eines Lock-In-Verstärkers

Für die Detektion eines Messsignals U_{signal} mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers ist es notwendig, dass U_{signal} periodisch mit einer Referenzfrequenz $f_{\text{ref}} = 1/T$ moduliert ist:

$$U_{\text{signal}}(t) = U_{\text{signal}} \sin(2\pi f_{\text{ref}} t). \quad (5.35)$$

Das Eingangssignal U_{in} des Lock-In-Verstärkers setzt sich typischerweise aus dem Messsignal U_{signal} sowie Hintergrundrauschen U_{noise} zusammen:

$$U_{\text{in}}(t) = U_{\text{signal}}(t) + U_{\text{noise}}(t). \quad (5.36)$$

Des Weiteren benötigt der Lock-In-Verstärker das Referenzsignal $U_{\text{ref}} \propto \sin(2\pi f_{\text{ref}} t)$. Durch die analog oder digital durchgeführte Operation

$$U_{\text{signal}} = \frac{2}{\pi T} \int_{t-T}^t \sin(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi) U_{\text{in}}(t) dt \quad (5.37)$$

ergibt sich, wenn für die Phase $\varphi = 0$ gilt, die Amplitude des Messsignals U_{signal} . Dies ist leicht verständlich unter der allgemein gültigen vereinfachenden Annahme, dass $U_{\text{in}}(t)$ in eine Fourierreihe, mit der Grundfrequenz f_{ref} , entwickelt werden kann:

$$U_{\text{in}}(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos(2k\pi f_{\text{ref}} t) + b_k \sin(2k\pi f_{\text{ref}} t)) \quad (5.38)$$

Für den Entwicklungskoeffizienten b_1 gilt $b_1 = U_{\text{signal}}$.⁵ Die Integration des Produkts aus $\sin(2\pi f_{\text{ref}}t)$ und den Komponenten der Fourierreihe über eine Periode $T = 1/f_{\text{ref}}$ ergibt

$$\int_0^T \sin(2\pi f_{\text{ref}}t) \cos(n2\pi f_{\text{ref}}t) dt = 0 \quad (5.39)$$

und

$$\int_0^T \sin(2\pi f_{\text{ref}}t) \sin(n2\pi f_{\text{ref}}t) dt = \begin{cases} \pi & \text{wenn } n = 1 \\ 0 & \text{wenn } n \neq 1. \end{cases} \quad (5.40)$$

Somit gibt nur die Komponente mit $\sin(2\pi f_{\text{ref}}t)$ einen Beitrag zur Integration und Gleichung 5.37 liefert U_{signal} .

In der Praxis ermöglichen Lock-In-Verstärker die Detektion von Messsignalen U_{signal} , die bedeutend kleiner sind als unmodulierte Untergrundsignale U_{noise} . Die Nachweisempfindlichkeit lässt sich durch die Vergrößerung der Integrationszeit erhöhen. Die Phase φ beschreibt den zeitlichen Versatz der Modulation zwischen Referenz und Signal. In Gleichung 5.37 wurde davon ausgegangen, dass Referenz und Signal in Phase sind, d. h. $\varphi = 0$. Einzige Messgröße ist die Amplitude U_{signal} . In Experimenten, in denen das durch eine zeitlich modulierte Größe⁶ erzeugte Messsignal verzögert entsteht, ist neben der Amplitude U_{signal} auch die Phase φ von Interesse. Diese gleichzeitige Detektion von Amplitude und Phase wird gewöhnlich als phasensensitive Detektion bezeichnet. In der folgenden Diskussion ist hingegen nur die Signalamplitude, welche die transiente Absorption darstellt, von Bedeutung.

Für optische Messungen mit einem Lock-In-Verstärker wird typischerweise eine Photodiode verwendet, die schnell genug ist, um die durch den Chopper eingeführte Modulation aufzulösen, über wesentlich höhere Laserpulsraten aber mittelt. Im Folgenden wird auf die Detektion mittels einer CCD-Kamera eingegangen.

Phasenrichtige Detektion mit einer CCD-Kamera

Wie in Kapitel 5.5.1 dargestellt, wird für die Bestimmung von transienten Absorptionsspektren aus Abfrage- und Referenzspektren, die mit einer CCD-Kamera aufgenommen wurden, über eine Vielzahl von Abfrage- und Referenzspektren gemittelt und anschließend $\Delta T/T = (I_{\text{on}} - I_{\text{off}})/I_{\text{off}}$ berechnet.

⁵Hierbei wird angenommen, dass $U_{\text{noise}}(t)$ im Vergleich zu $U_{\text{signal}}(t)$ allenfalls eine bedeutend kleinere Komponente mit der Grundfrequenz f_{ref} aufweist. Ist dies nicht gegeben, so ist eine Detektion von U_{signal} nicht möglich.

⁶Die Phase der erzeugenden Messgröße wird als Referenz verwendet.

Zuerst soll gezeigt werden, dass diese Bestimmung der transienten Absorptionsspektren mit Gleichung 5.37 beschrieben werden kann. Hierfür wird zunächst die Funktion $I(t, \Delta t, \lambda)$ definiert. Diese beschreibt, wie in Abbildung 5.16 zu sehen ist, die zeitlich gemittelte Anzahl von Photonen, die bei einer Verzögerungszeit Δt von den der Wellenlänge λ entsprechenden CCD-Pixeln bei den abwechselnden Abfrage- und Referenzpulzügen detektiert werden. $I(t, \Delta t, \lambda)$ ist äquivalent zu $U_{\text{signal}}(t)$, dem in Gleichung 5.37 verwendeten modulierten Messsignal. Der einzige Unterschied besteht darin, dass $I(t, \Delta t, \lambda)$ mit einer Rechteckfunktion moduliert ist.

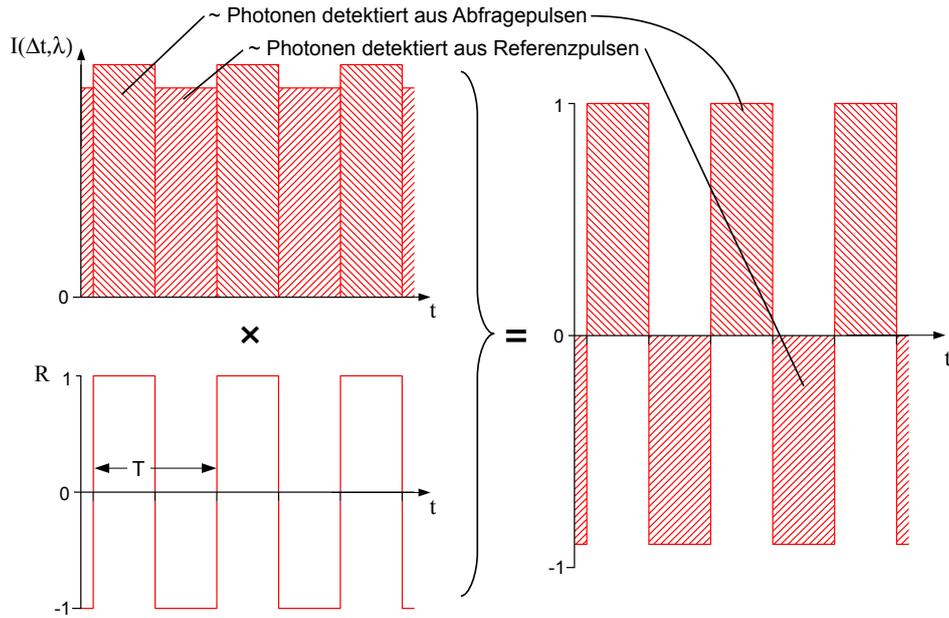


Abbildung 5.16: Funktionsweise der phasenrichtigen Detektion mit einer CCD-Kamera. $I(t, \Delta t, \lambda)$ ist die zeitlich gemittelte Anzahl von Photonen, die von der CCD-Kamera registriert werden. $R(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi)$ ist das Referenzsignal. Die Integration über das Produkt ergibt ΔT .

Als Referenzsignal wird das Rechtecksignal $R(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi)$ mit der Referenzfrequenz $f_{\text{ref}} = 1/T$ verwendet, das die Werte $+1$ und -1 annimmt. Die Dauer der halben Periode T entspricht der Aufnahmezeit eines Anregungs- oder Referenzspektrums. Abbildung 5.16 zeigt das Ergebnis der phasenrichtigen⁷ Multiplikation von $I(t, \Delta t, \lambda)$ und $R(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi)$. Das transiente Absorptionssignal ergibt sich nun einfach durch Integration über eine Periode T unter Berücksichtigung des Vorfaktors $1/A$, wobei A die Fläche eines Referenzpulses darstellt. In Gleichungsform zusammengefasst ergibt sich somit analog zu Gleichung 5.37:

$$\Delta T/T(\Delta t, \lambda) = \frac{1}{A} \int_0^T R(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi) I(t, \Delta t, \lambda) dt. \quad (5.41)$$

⁷Unter phasenrichtig wird in diesem Fall verstanden, dass die steigende Flanke von $R(2\pi f_{\text{ref}} t + \varphi)$ und der Beginn der Abfragepulse zeitgleich eintreten.

Detektion auf der Summen- oder Differenzfrequenz

Bei Messungen mit einem Lock-In-Verstärker werden, wie zuvor beschrieben, nur Beiträge detektiert, die mit der Referenzfrequenz moduliert sind. Dies ist zum einen das transiente Absorptionssignal. Jedoch ist auch der Anregungsstrahl, der erst die Modulation im Abfragelicht einführt, mit der Referenzfrequenz moduliert. Ist es nun nicht möglich, das Abfragelicht vom Anregungslicht zu trennen, so wird das transiente Absorptionssignal verfälscht. Streulicht des Anregungsstrahls im Abfragelicht tritt oft auf, wenn die Probe inhomogen ist oder wenn große Anregungsintensitäten verwendet werden.

Die Verfälschung des transienten Absorptionssignals kann umgangen werden, indem der Anregungsstrahl mit einer Frequenz f_1 und der Abfragestrahl mit einer Frequenz f_2 moduliert wird. Durch die doppelte Modulation entstehen Schwebungen in der Intensität des Abfragelichts mit den Frequenzen $f_{\pm} = f_2 \pm f_1$, was aus $\sin(\alpha)\sin(\beta) = 1/2(\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta))$ folgt. Somit weist nur das Abfragelicht, nicht aber das Anregungslicht, eine mit f_{\pm} modulierte Komponente auf. Verwendet man also die Summen- oder Differenzfrequenz als Referenz, so wird nur das transiente Absorptionssignal detektiert. Das Anregungslicht wird hingegen unterdrückt.

Bei Detektion mit der CCD-Kamera sind, wie aus dem Vergleich von Gleichung 5.37 und 5.41 zu ersehen ist, die Sinus- oder Cosinus-Terme durch ein Rechtecksignal zu ersetzen. Da die Entwicklung der Rechteckfunktionen in Fourierreihen möglich ist und der erste Term der Entwicklung den Sinus- oder Cosinus-Term mit der gleichen Frequenz darstellt, ist die Detektion auf der Differenz- bzw. Summenfrequenz ebenfalls mit Rechteckfunktionen möglich.

Mathematisch lässt sich die Detektion mittels CCD-Kamera auf der Summen- oder Differenzfrequenz wie folgt beschreiben:

$$\Delta T/T(\Delta t, \lambda) = \frac{k}{A} \int_0^T R(2\pi f_{\pm} t + \varphi_1) R_{\text{probe}}(2\pi f_2 t + \varphi_2) I(t, \Delta t, \lambda) dt. \quad (5.42)$$

Hierbei bezeichnen f_1 und f_2 die Modulationsfrequenzen des Anregungs- und Abfragestrahls. $I(t, \Delta t, \lambda)$ ist wie in Gleichung 5.41 definiert und weist somit nur eine rechteckförmige Modulation mit der Frequenz f_1 auf. $R_{\text{probe}}(2\pi f_2 t + \varphi_2)$ ist eine Rechteckfunktion, welche die Werte 0 und 1 annimmt, und die Modulation des Abfragestrahls einführt. $R(2\pi f_{\pm} t + \varphi_1)$ ist, wie in Gleichung 5.41, der Referenzfrequenzterm und k beschreibt eine Proportionalitätskonstante, die sich numerisch als $k = 7,78$ ergibt.

Anrege-Abfrage-Messungen auf der Summen- oder Differenzfrequenz bei Detektion mit

einer Photodiode sind in der Literatur immer wieder zu finden. In dem hier beschriebenen Aufbau kann erstmals auch eine Detektion auf der Differenzfrequenz bei Messung mit einer CCD-Kamera realisiert werden. Dies ist im Gegensatz zu vielen anderen Experimenten möglich,^[134,139] da bei jedem Auslesevorgang der CCD-Kamera über viele Laserpulse gemittelt wurde.

Für die Detektion auf der Differenzfrequenz sind im Experiment vier Referenzsignale notwendig, je eines für die zwei Chopper mit Frequenz f_1 bzw. f_2 , eines für den Auslesetrigger der Kamera $f_{\text{cam}} = f_2 - f_1$ und eines mit der halben Auslesetriggerfrequenz $f_{\text{cam}}/2$, um das Vorzeichen der transienten Absorptionsspektren festzulegen. Entscheidend ist hierbei, dass die Frequenzen der Referenzsignale wirklich phasenstarr zueinander sind. Um dies zu erreichen, wurden die Referenzfrequenzen aus einem hochfrequenten Rechtecksignal f in einem Frequenzteiler generiert. Mit dem als 7:5 gewählten Verhältnis von f_1 zu f_2 ergaben sich die Referenzfrequenzen aus f als $f_1 = f/20$, $f_2 = f/28$, $f_{\text{cam}} = f/35$ und $f_{\text{cam}}/2 = f/70$. Abbildung 5.17 zeigt eine schematische Darstellung der Auslesesteuerung des transienten Absorptionsspektrometers bei Detektion auf der Differenzfrequenz.

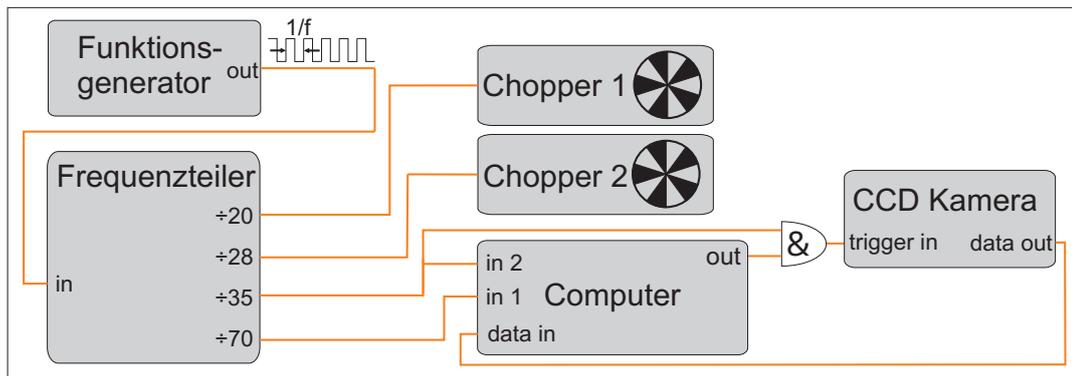


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der Auslesesteuerung des transienten Absorptionsspektrometers bei Detektion auf der Differenzfrequenz.

Zur Beschreibung der Lage der drei oszillierenden Signale zueinander sind zwei Phasenterme φ_1 und φ_2 notwendig. Die Abhängigkeit der Größe eines detektierten Signals von φ_1 und φ_2 wird in Abbildung 5.18 dargestellt. Durch die Möglichkeit, eine der beiden Phasen einzustellen, was, wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben, durch Änderung der Chopperposition möglich ist, lässt sich das Signal immer maximieren.

Bei Messungen auf der Differenzfrequenz wird das Signal oft auf einem Untergrund detektiert. Die genaue Ursache des Untergrundes ist unklar. Ein leichte Verschiebung der Modulationsfrequenzen, sodass $f_{\text{cam}} \neq f_1 - f_2$ ist, kann als Ursache ausgeschlossen werden, da der Untergrund auch auftritt, wenn die Modulation des Anregungs- und

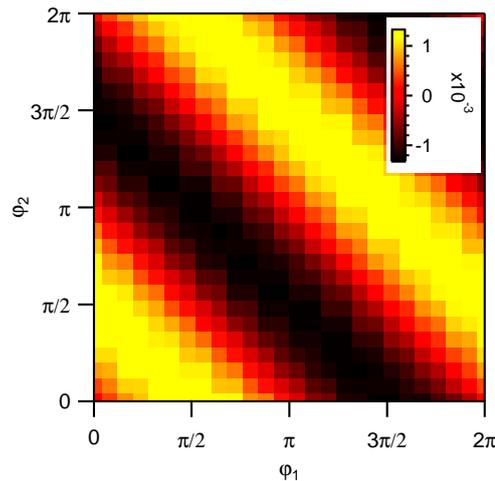


Abbildung 5.18: Größe eines Signals $\Delta T/T=0,01$ bei Detektion auf der Differenzfrequenz in Abhängigkeit der Phasenterme φ_1 und φ_2 .

Abfragestrahls mit einem doppelt geschlitzten Chopperrad eingeführt wird, wodurch f_1 und f_2 absolut phasenstarr sind. Eine mögliche Ursache wäre, dass die Integration nicht über einen Zeitraum ausgeführt wird, der ein ganzzahliges Vielfaches der Perioden aller vier Frequenzen ist. In der Praxis ist der Untergrund zeitlich konstant und somit nicht weiter störend, da er somit durch Abzug eines Untergrundes, der bei negativen Verzögerungszeiten gemessen wird, entfernt werden kann.

5.5.6 Verbesserungs- und Erweiterungsmöglichkeiten des experimentellen Aufbaus

In diesem Kapitel wurde der bisher realisierte experimentelle Aufbau und dessen Funktionsweise beschrieben. Im Folgenden soll noch kurz auf Möglichkeiten eingegangen werden, den Aufbau zu verbessern oder zu erweitern.

Anregung- und Abfragelicht

Der verwendete OPA liefert zwar zuverlässig Laserpulse, die sich im sichtbaren Bereich auf etwa 45 fs komprimieren lassen. Für eine bessere Zeitaufösung sind kürzere Laserpulse notwendig. Mit einem nichtkollinearen OPA könnten beispielsweise Laserpulse erzeugt werden, deren Spektren oftmals einige hundert nm breit sind und die sich auf einige 10 fs komprimieren lassen.^[125,149]

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, wird das Weißlichtkontinuum in einem Saphirplättchen erzeugt. Das im Spektrum noch immer stark vorherrschende Anregungslicht wird mittels

eines Bandpass- bzw. eines Langpass-Farbglassfilters im sichtbaren bzw. nahinfraroten Spektralbereich abgeschwächt. Wie in Abbildung 5.3 gezeigt, hat die Intensität in beiden Fällen ein ausgeprägtes Maximum und nimmt unterhalb von 500 nm bzw. 800 nm und oberhalb von 750 nm bzw. 1050 nm stark ab. Außerdem korreliert die Intensität des Weißlichtkontinuums mit der Nachweisempfindlichkeit. Durch geschickte Wahl der Filter könnte eine gleichmäßigere Intensitätsverteilung der Abfragespektren und damit einhergehend eine größere Nachweisempfindlichkeit am Rande der Abfragespektren erreicht werden. Des Weiteren könnte durch Austausch des Saphirplättchens gegen ein CaF_2 -Plättchen das Weißlichtkontinuum und somit der Abfragebereich in den ultravioletten Spektralbereich erweitert werden.

Detektor

Der Abfall der detektierten Intensität des Weißlichtkontinuums im nahinfraroten Spektralbereich ist auch bedingt durch die Empfindlichkeitsabnahme der CCD-Kamera. Zwar ist der verwendete Silizium-CCD-Sensor für die Detektion im NIR optimiert, bei Wellenlängen von größer als 1100 nm sind Siliziumdetektoren aber allgemein insensitiv. Eine Erweiterung in den Nahinfrarotbereich wäre durch die Verwendung von Detektoren aus einem anderen Halbleitermaterial, wie z. B. InGaAs möglich. Mit einem InGaAs-Detektor könnte im Bereich von 900 nm bis 1700 nm detektiert werden.

Durch eine Erhöhung der Auslesegeschwindigkeit bestünde die Möglichkeit, die Empfindlichkeit zu erhöhen. Für alle hier vorgestellten Messungen betrug die Ausleserate 500 Hz. Bei der verwendeten CCD-Kamera ist durch Eingrenzung der aktiven Detektorfläche eine maximale Ausleserate von 1250 Hz erreichbar, wodurch die Nachweisempfindlichkeit um den Faktor $\sqrt{2.5}$ erhöht werden könnte. Allerdings verringert sich bei einer höheren Ausleserate auch die Auslesegenauigkeit, was die Nachweisempfindlichkeit sogar verringern kann. Eine wesentliche Erhöhung der Ausleserate wäre z. B. mit CCD- oder PDA(PhotoDiodenArray)-Detektoren, bestehend aus einer Zeile aktiver Pixel, möglich. Zeilendetektoren mit Ausleseraten bis 10 kHz sind z. B. von Hamamatsu erhältlich und eine Reihe von Firmen bietet Kameras oder Spektrometer mit diesen Zeilendetektoren an (z. B. tec5, Entwicklungsbüro Stresing, Ultrafast Systems LLC). Noch höhere Ausleseraten von bis zu 210 kHz, sind mit Zeilenkameras erreichbar, wie sie z. B. von Basler oder e2v angeboten werden, die normalerweise in Prozessen wie Barcodescanning oder Oberflächenkontrolle eingesetzt werden. Im Zusammenhang mit einer leichten Erniedrigung der einstellbaren Repetitionsrate des regenerativen Verstärkers könnte mit diesen Kameras jeder einzelne Laserpuls detektiert werden, was eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit um etwa Faktor $\sqrt{400} = 20$ mit sich brächte. Eine zusätzliche

Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit wäre außerdem aufgrund der starken Korrelation der Intensität von aufeinanderfolgenden Laserpulsen zu erwarten.

Femtosekunden-Anregungs-Korrelationsmessungen

Die Möglichkeit der Detektion auf der Differenzfrequenz kann auch für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen herangezogen werden. Ist die Intensität eines gemessenen Photolumineszenzsignals nicht linear von der Anregungsleistung abhängig, so kann die zeitliche Dynamik des Photolumineszenzzerfalls mittels Femtosekunden-Anregungs-Korrelationsmessungen (*engl.* femtosecond excitation correlation, FEC) bestimmt werden,^[150] was auch schon für Messungen an Kohlenstoffnanoröhren verwendet wurde.^[151–154] Hierfür wird die Autokorrelation des emittierten nichtlinearen Photolumineszenzsignals $I_{\text{cor}}(\tau)$ aufgrund der Anregung mittels zweier gleichstarker Pulse im zeitlichen Abstand τ detektiert. Durch Modulation der beiden Anregungsstrahlen mit unterschiedlichen Frequenzen f_1 und f_2 kann $I_{\text{cor}}(\tau)$ durch Detektion auf der Summen- oder Differenzfrequenz von dem in der Leistung linear abhängigen Photolumineszenzsignal getrennt werden. Zu den Vorteilen von FEC-Messungen gegenüber anderen zeitaufgelösten Fluoreszenzmessungen zählt, dass die Zeitauflösung durch die Breite der Autokorrelationsfunktion der Anregungspulse gegeben ist, dass der Aufbau vergleichsweise einfach ist und oft in einen bestehenden Anrege-Abfrage-Aufbau integriert werden kann. Von Nachteil ist, dass das gemessene Signal $I_{\text{cor}}(\tau)$ nicht direkt die zeitliche Entwicklung des Photolumineszenzsignals widerspiegelt. Für monoexponentielle Zerfälle ergibt sich nach Miyauchi *et al.* jedoch der einfache Zusammenhang^[152]

$$I_C(\tau) \approx - \int_{\tau}^{\infty} \gamma_R N_1(t) dt, \quad (5.43)$$

wobei γ_R die strahlende Rekombinationsrate und $N_1(t)$ eine monoexponentielle Funktion ist.

6 Ultrakurzzeitspektroskopie an metallischen Kohlenstoffnanoröhren

In den vorhergehenden Kapiteln wurde auf die grundlegenden elektrischen und optischen Eigenschaften von SWNTs eingegangen und eine Einführung in die Ultrakurzzeitspektroskopie an SWNTs und Graphen gegeben. Die Präparationsmethode für hochwertige mSWNT-Proben wurde beschrieben und Aufbau und Funktionsweise des transienten Absorptionsexperiments dargestellt. In diesem Kapitel sollen nun die Ergebnisse der transienten Absorptionsmessungen an den mSWNT-Proben vorgestellt und interpretiert werden.

In Abbildung 6.1 sind die Daten einer Messung an der mittels Filtration aufkonzentrierten mSWNT-Probe gezeigt. Die Wellenlänge der Anregungspulse lag bei 604 nm und war somit in Resonanz mit dem M_1 -Exziton der (9,9)-Röhre. Die Anregungsleistung betrug $500 \mu\text{W}$, was im Bereich des Abfragefokuses einer Photonenflussdichte pro Laserpuls von etwa $3,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ entsprach.

Der Falschfarbenplot zeigt, dass der Anregungspuls ein starkes Photobleichsignal mit einer Zentralwellenlänge bei 604 nm erzeugt, das der (9,9)-Röhre zugerechnet werden kann. Das PB-Maximum wird auf beiden Seiten von einem Photoabsorptionssignal begleitet. Nach 2,5 ps ist das PB-Signal schon auf etwa 4% des Maximalwertes abgefallen. Im weiteren Verlauf klingt das PB-Signal, das nun nur noch von einem PA-Signal bei größeren Wellenlängen begleitet wird, sehr langsam ab und kann auch noch nach 50 ps beobachtet werden. Zudem hat es den Anschein, als verschieben sich das PB-Maximum sowie das PA-Signal bei größeren Verzögerungszeiten hin zu kürzeren Wellenlängen. Neben diesen Beiträgen der (9,9)-Röhre weist der Falschfarbenplot ein PB-Signal im Bereich von 640 nm bis 655 nm sowie ein breites PA-Signal im Bereich von 670 nm bis 750 nm auf. Das PB-Signal stammt von (11,8)- und (10,10)-Röhren, die wie in Kapitel 4.4 angeführt, M_1 -Exzitonen bei 640 nm und 655 nm aufweisen. Die Ursache der PA ist nicht offensichtlich und wird im Verlauf dieses Kapitels diskutiert. Beide Signale sind schwach verglichen mit den Beiträgen der (9,9)-Röhre. Im Falle des PB ist dies auf das geringe relative Gewicht der SWNT-Chiralitäten sowie die nichtresonante Anregung

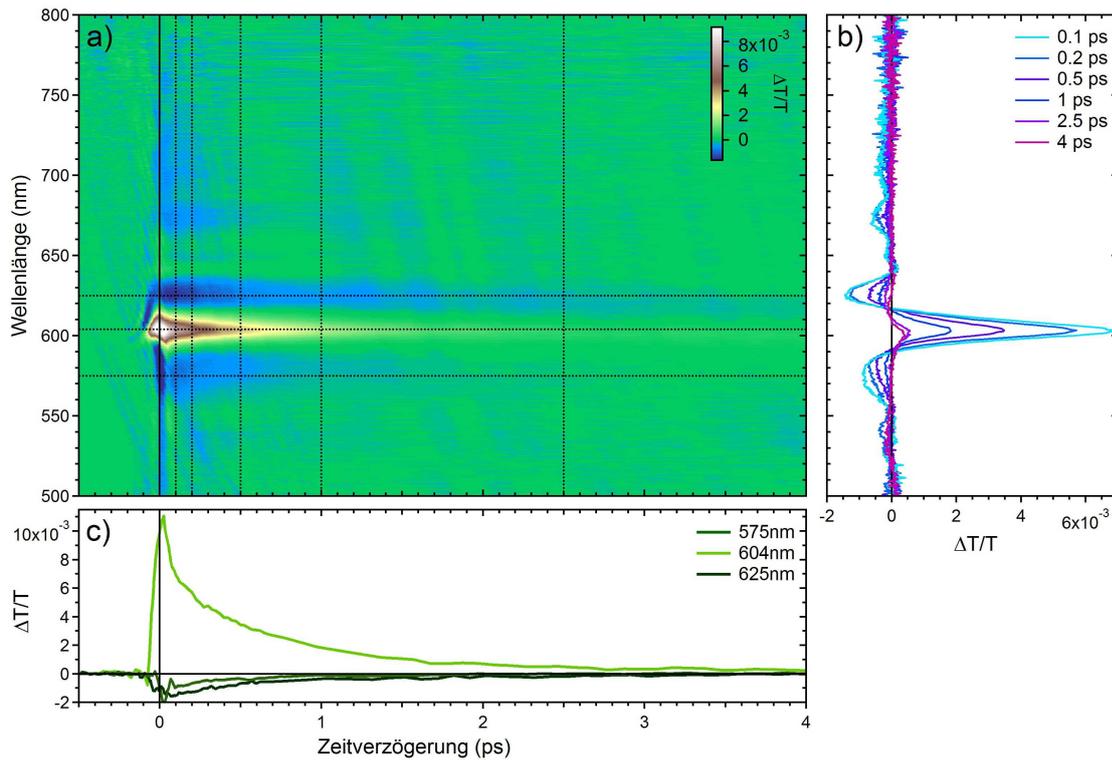


Abbildung 6.1: a) Transiente Absorptionsmessung an der durch Filtration aufkonzentrierten metallischen Probe, dargestellt in einem Falschfarbenplot. Anregungsleistung $500 \mu\text{W}$, Anregungswellenlänge 604 nm . b) vertikale und c) horizontale Schnitte bei verschiedenen Verzögerungszeiten und Probewellenlängen.

zurückzuführen. Dies ist auch der Grund dafür, warum keine Beiträge der (8,8)- und (9,6)-Röhre auszumachen sind und zeigt, dass in diesem Experiment die Kinetik der (9,9)-Röhre detektierbar ist, obwohl die Probe nicht vollständig monodispers ist.

Die transienten Absorptionsdaten in Abbildung 6.1 wurden, wie in Kapitel 5.5.3 beschrieben, für das Lösungsmittelartefakt korrigiert. Ähnlich zu Abbildung 5.13 wird das Signal um den zeitlichen Nullpunkt deutlich verbessert, eine komplette Entfernung des Artefakts wird jedoch nicht erreicht. Des Weiteren sind vor dem zeitlichen Nullpunkt kohärent Artefakte zu beobachten, die durch „Perturbed Free Induction Decay“ und „Pump Polarization Coupling“ entstehen.^[155] Von einer Korrektur dieser Artefakte, die nur vor dem zeitlichen Nullpunkt auftreten, wurde abgesehen.

Für die Auswertung der 2D-Anregungs-Abfrage-Daten wurde eine globale Fitroutine verwendet. Diese Fitroutine wurde von Dr. Larry Lürer in der Software MATLAB entwickelt. Im Folgenden wird die Funktionsweise der Fitroutine dargestellt. Als Quelle hierfür dient ein Vortrag über Globales Fitting von Dr. Lürer auf dem „Workshop on Nano Carbon Optics“ (WNCO) 2010. Des Weiteren werden exemplarische Fittergebnisse gezeigt.

6.1 Globales Fitting

Ziel des globalen Fits ist es, die Messdaten mit den Übergängen in einem photophysikalischen Mehrniveau-Modell zu beschreiben. Die Besetzung eines Niveaus erzeugt ein zum jeweiligen Niveau gehörendes Photoanregungsspektrum (PAS). Die Summe aller PAS ergibt das transiente Absorptionsspektrum. Die Besetzung der einzelnen Niveaus wird durch ein System gekoppelter Ratengleichungen beschrieben.

Die in Abbildung 6.1 dargestellten Messdaten $\Delta T/T(t, \lambda)$ aus dem transiente Absorptionsexperiment sind in der Form einer Matrix A_{exp} , in der in den Spalten die Messwerte a bei der Zeitverzögerung t_j und in den Zeilen die Messwerte bei der Wellenlängen λ_i stehen.

$$A_{exp} = \begin{pmatrix} a_{\lambda_1 t_1} & a_{\lambda_1 t_2} & \cdots & a_{\lambda_1 t_n} \\ a_{\lambda_2 t_1} & a_{\lambda_2 t_2} & \cdots & a_{\lambda_2 t_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{\lambda_m t_1} & a_{\lambda_m t_2} & \cdots & a_{\lambda_m t_n} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

In der globalen Fitroutine werden die Messdaten $A_{exp} = \Delta T/T(\lambda, t)$ angepasst. Der Fitroutine liegt hierbei ein physikalisch motiviertes Mehrniveausystem zugrunde, das durch ein System gekoppelter Ratengleichungen beschrieben wird. Der Beitrag A_i des i -ten Niveaus zur modellierten Anregungs-Abfrage-Matrix $A = \sum_i A_i$ ergibt sich, wie in Abbildung 6.2 a) dargestellt, aus dem tensoriellen Produkt¹ des Photoanregungsspektrums $\epsilon_i(\lambda)$ und der Besetzung des Zustandes $c_i(t)$.

$$\begin{aligned} A_i = \epsilon_i(\lambda) \otimes c_i(t) &= \begin{pmatrix} \epsilon_i(\lambda_1) \\ \epsilon_i(\lambda_2) \\ \vdots \\ \epsilon_i(\lambda_m) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_i(t_1) & c_i(t_2) & \cdots & c_i(t_n) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \epsilon_i(\lambda_1)c_i(t_1) & \epsilon_i(\lambda_1)c_i(t_2) & \cdots & \epsilon_i(\lambda_1)c_i(t_n) \\ \epsilon_i(\lambda_2)c_i(t_1) & \epsilon_i(\lambda_2)c_i(t_2) & \cdots & \epsilon_i(\lambda_2)c_i(t_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \epsilon_i(\lambda_m)c_i(t_1) & \epsilon_i(\lambda_m)c_i(t_2) & \cdots & \epsilon_i(\lambda_m)c_i(t_n) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (6.2)$$

In der globalen Fitroutine werden die aus dem Mehrniveau-Modell erzeugten Daten iterativ an die experimentellen Daten angepasst. Abbildung 6.2 b) stellt den Fitprozess schematisch dar. Freie Fitparameter sind typischerweise die Ratenkonstanten im Raten-gleichungssystem sowie die Photoanregungsspektren. Im ersten Schritt wird das Raten-

¹Das tensorielle Produkt wird auch als dyadisches Produkt bezeichnet.

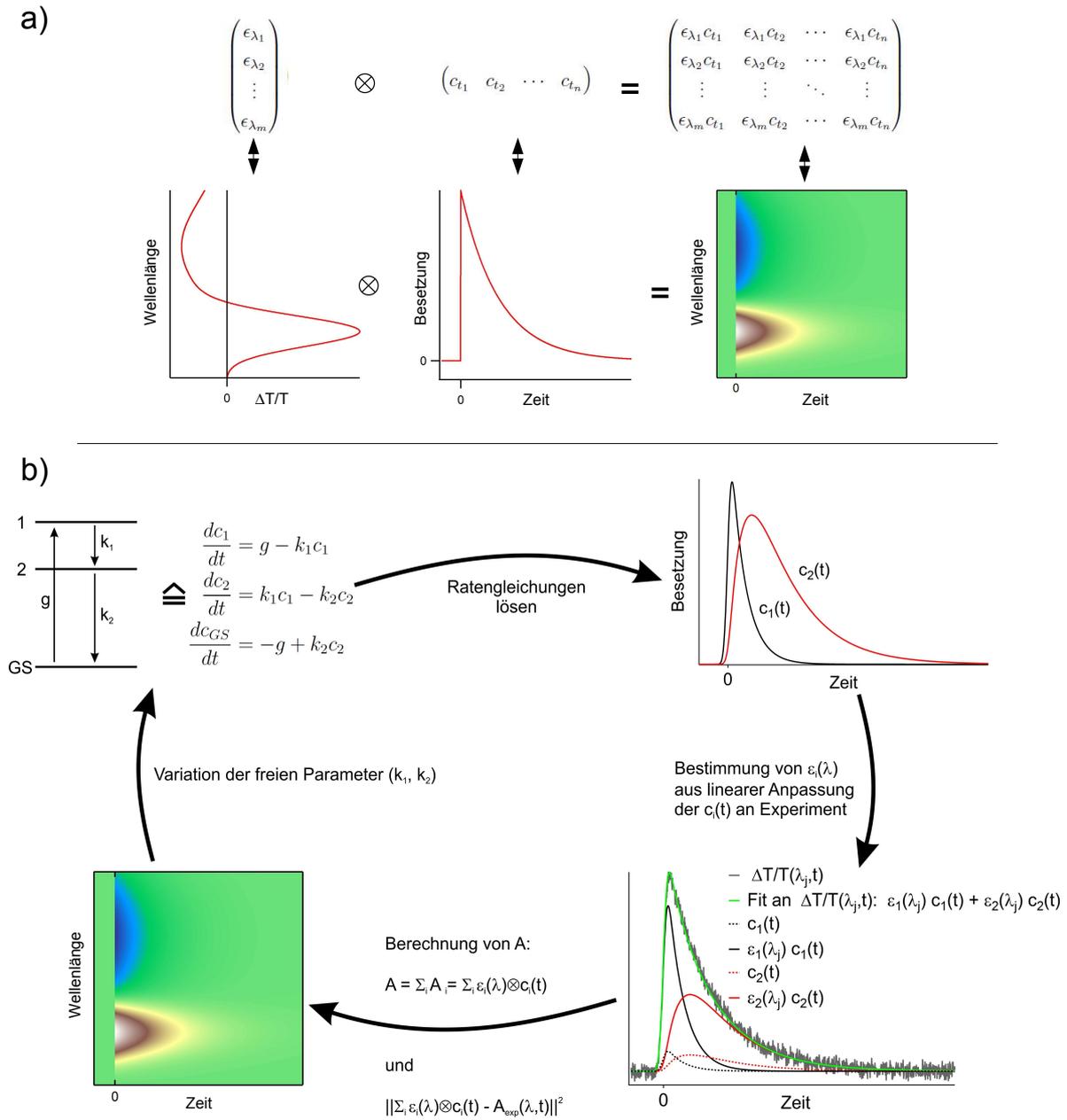


Abbildung 6.2: a) Schematische Darstellung der Erzeugung einer Datenmatrix des i -ten Niveaus aus dem tensoriellen Produkt des Photoanregungsspektrums $\epsilon_i(\lambda)$ und der Zustandsbesetzung $c_i(t)$. b) Funktionsweise des globalen Fits. Der globale Fit passt ein photophysikalisches Mehrniveaumodell an die transienten Absorptionsdaten $A_{\text{exp}} = \Delta T/T(\lambda, t)$ an. Das Modell wird durch ein System gekoppelter Ratengleichungen beschrieben. Numerisches Lösen des Ratengleichungssystems ergibt die zeitabhängigen Besetzungen der angeregten Niveaus $c_i(t)$. Der Wert des Photoanregungsspektrums $\epsilon_i(\lambda_j)$ bei der Wellenlänge λ_j ergibt sich aus der linearen Anpassung von $\sum_i \epsilon_i(\lambda_j) c_i(t)$ an den Transienten $\Delta T/T(\lambda_j, t)$, wobei $\epsilon_i(\lambda_j)$ die Fitparameter darstellen. Aus $c_i(t)$ und $\epsilon_i(\lambda)$ wird die Fitmatrix $A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \otimes c_i(t)$ sowie die Summe der Fehlerquadrate $\|A_{\text{exp}}(\lambda, t) - \sum_i \epsilon_i(\lambda) \otimes c_i(t)\|^2$ berechnet. Im nächsten Schritt werden die Fitparameter des Ratengleichungssystems variiert und der ganze Fitzyklus wiederholt bis die Summe der Fehlerquadrate minimiert ist.

gleichungssystem numerisch gelöst. Hieraus ergeben sich die zeitabhängigen Besetzungen $c_i(t)$ der angeregten Niveaus. Im nächsten Schritt werden die Photoanregungsspektren $\epsilon_i(\lambda)$ bestimmt. Hierfür wird an jede Zeile der experimentellen Datenmatrix $\Delta T/T(\lambda_j, t)$ die Superposition $\sum_i \epsilon_i(\lambda_j) c_i(t)$ der Zustandsbesetzungen $c_i(t)$ angepasst. Die wellenlängenabhängigen freien Fitparameter $\epsilon_i(\lambda_j)$ sind die Werte der Photoanregungsspektren. Zum Vergleich der modellierten Daten $A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \otimes c_i(t)$ mit den experimentellen Daten A_{exp} wird die Summe der Fehlerquadrate $\|A_{\text{exp}}(\lambda, t) - \sum_i \epsilon_i(\lambda) \otimes c_i(t)\|^2$ bestimmt.² In der nächsten Iteration werden die freien Parameter des Ratensystems variiert. Anschließend beginnt der Fitzyklus wieder von neuem und wird wiederholt, bis die Summe der Fehlerquadrate minimiert ist.

Ein perfekter Fit alleine beweist noch kein photophysikalisches Modell. Meist können mehrere Modelle die beobachtete Kinetik beschreiben. So ist zum Beispiel keine Unterscheidung möglich, ob parallel ablaufende oder aufeinanderfolgende Prozesse für einen Zerfall verantwortlich sind. Um ein photophysikalisch motiviertes Modell zu verifizieren, sollte gezeigt werden, dass das Modell gerade ein Minimum an Niveaus, Übergängen und freien Fitparametern aufweist, die für eine Reproduktion der Messdaten notwendig sind. Des Weiteren sollten die Photoanregungsspektren mit bereits über das Material vorhandenem Wissen vereinbar sein.

6.2 Anpassung der transienten Absorptionsdaten

Das zeitliche Abklingverhalten metallischer SWNTs wurde bisher in zwei Arbeiten aus Anrege-Abfrage-Experimenten bestimmt. Aus Messungen mit entarteter Anregung und Abfrage an der Position des M_1 -Exzitons berichtete Zhu, dass der Großteil des transienten Signals $\Delta T/T$ mit einer Zeitkonstante von etwa 750 fs zerfällt und ab etwa 5 ps einem Potenzgesetz $\Delta T/T \propto t^{-0.5}$ folgt.^[127] In transienten Spektren einer vorwiegend mit (6,5)-Röhren angereicherten Probe fanden Lüer *et al.* im IR eine PA-Bande, die mSWNTs zuzuschreiben ist. Im Vergleich zu dem in sSWNTs üblichen Abklingverhalten zeigte diese Bande eine deutlich kurzlebigere biexponentielle Zerfallsdynamik mit Zerfallszeiten von 0,4 ps und 2 ps,^[156] ähnlich der Zerfallsdynamik in Graphen und Graphit, weswegen die Zeitkonstanten ebenfalls mit der Thermalisierung und Equilibrierung freier Ladungsträger assoziiert wurde.

Der von Lüer *et al.* beobachtete biexponentielle Zerfall legt ein Dreiniveausystem als Modell des globalen Fits nahe, wie auch in Abbildung 6.2 b) dargestellt:

²Die mathematische Operation $\|...\|^2$ ist für eine Matrix b_{ij} definiert als $\sum_{i,j} b_{ij}^2$.

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}c_1(t) &= g(t) - k_1c_1(t) \\
 \frac{d}{dt}c_2(t) &= k_1c_1(t) - k_2c_2(t) \\
 \frac{d}{dt}c_{GS}(t) &= -g(t) + k_2c_2(t).
 \end{aligned}
 \tag{6.3}$$

So wäre es denkbar, dass analog zur Zerfalldynamik in Graphen/Graphit aus einem Grundzustand mit der Besetzung c_{GS} durch Anregung mittels eines Laserpulses eine heiße Elektronenpopulation erzeugt wird. Diese würde den Zustand 1 darstellen. Die heißen Elektronen würden mit der Rate k_1 in eine thermische Ladungsträgerverteilung übergehen, die der Zustand 2 wäre. Die Rate k_2 würde dann die Abkühlung und Rekombination der thermischen Ladungsträgerverteilung beschreiben.

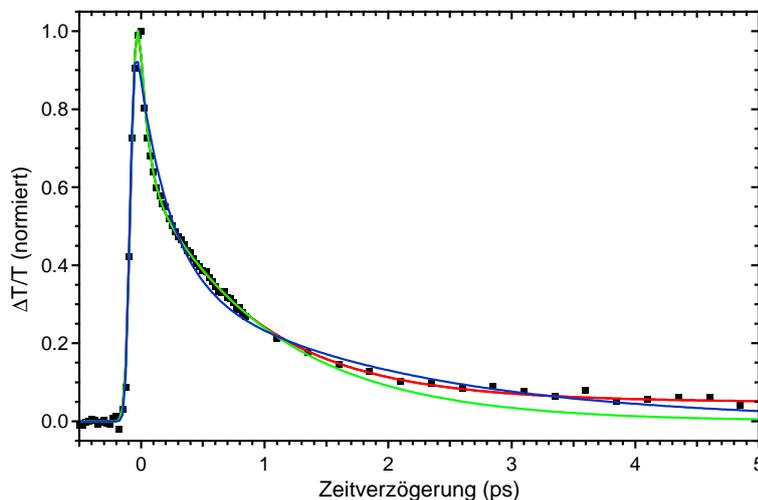


Abbildung 6.3: Fits an Transiente. Transiente (schwarz) aufgenommen bei entarteter Anregung und Abfrage bei 604 nm sowie biexponentielle Fits, angepasst im Bereich von -0,5 ps bis 1,5 ps (gün) bzw. -0,5 ps bis 5 ps (blau) und triexponentieller Fit (rot) an die Transiente. Biexponentielle Fits können nur den Bereich bis 1,5 ps gut beschreiben, wohingegen der triexponentielle Fit eine gute Anpassung im gesamten dargestellten Bereich liefert.

Abbildung 6.3 zeigt eine typische Transiente, aufgenommen bei Anregung und Abfrage in Resonanz mit dem Absorptionsmaximum der Probe. Aus den biexponentiellen Fits an die Transiente wird ersichtlich, dass ein globaler Fit mit einem Dreiniveaumodell zwar die ersten 1,5 ps gut beschreiben könnte, für die Beschreibung der Transienten über einen längeren Zeitraum jedoch nicht ausreicht. Ähnlich wie von Zhu berichtet, zeigt die Transiente eine langlebige Komponente.^[127] Ein triexponentieller Fit liefert hingegen eine gute Anpassung an die Transiente, was zeigt, dass zumindest drei Zerfälle, z. B. in einem Vierniveausystem, vorliegen. Die Verwendung eines Vierniveaumodells wird auch durch die Daten in Abbildung 6.1 unterstützt. Die transienten Spektren weisen eine Blauverschiebung des PB-Maximums mit zunehmender Zeitverzögerung auf. Eine

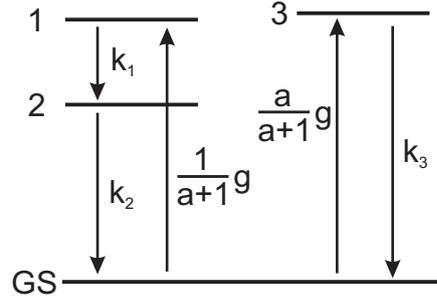


Abbildung 6.4: Darstellung des den globalen Fits zugrunde liegenden Vierniveausystems.

kontinuierliche Verschiebung eines transienten Spektrums, dessen Kurvenform ansonsten gleich bleibt, kann mit dem globalen Fit nicht beschrieben werden.³ Die deutliche Änderung der Kurvenform der transienten Spektren lässt jedoch erahnen, dass sich die Blauverschiebung aus einer Superposition zweier Niveaus mit unterschiedlichen Photoanregungsspektren und Übergangsraten zusammensetzt.

Als kinetisches Modell des globalen Fits wurde somit ein Vierniveaumodell verwendet. Das im Vergleich zu den Ratengleichungen 6.3 hinzugefügte Niveau 3 soll, wie eben beschrieben, den langsamen Zerfall modellieren.

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}c_1(t) &= \frac{1}{a+1}g(t) - k_1c_1(t) \\
 \frac{d}{dt}c_2(t) &= k_1c_1(t) - k_2c_2(t) \\
 \frac{d}{dt}c_3(t) &= \frac{a}{a+1}g(t) - k_3c_3(t) \\
 \frac{d}{dt}c_{GS}(t) &= -g(t) + k_2c_2(t) + k_3c_3(t)
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

Das zu erwartende Photoanregungsspektrum des Niveaus 3 dürfte im Vergleich zu den anderen Photoanregungsspektren ein zu höheren Energien verschobenes PB-Signal, sowie eine deutlich geringere Signalamplitude aufweisen, weswegen eine direkte Besetzung aus dem Grundzustand angenommen wurde.⁴ Die Vorfaktoren $1/(a+1)$ und $a/(a+1)$ ($a > 0$) sind das Aufteilungsverhältnis der ursprünglichen Anregung g in die Zustände 1 und 3. Ein Übergang zwischen Zustand 3 und den Zuständen 1 und 2 wurde nicht angenommen. Im Folgenden werden die Photoanregungsspektren in Bezug auf das Gleichungssystem 6.4 als Photoanregungsspektren des i -ten Niveaus bzw. als Photoanregungsspektrum i bezeichnet. Die zu den Niveaus gehörigen Relaxationszeiten ergeben sich als $\tau_i = 1/k_i$, wobei $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$ gilt.

³Eine Anpassung wäre nur mit einer Vielzahl von Niveaus möglich, woraus man keinen physikalischen Nutzen ziehen könnte.

⁴Ein serielles Zerfallsschema, d. h. Anregung in Niveau 1, Übergang in Niveau 2 danach in Niveau 3 und anschließend Übergang in den Grundzustand, weist komplett identische Fitergebnisse auf.

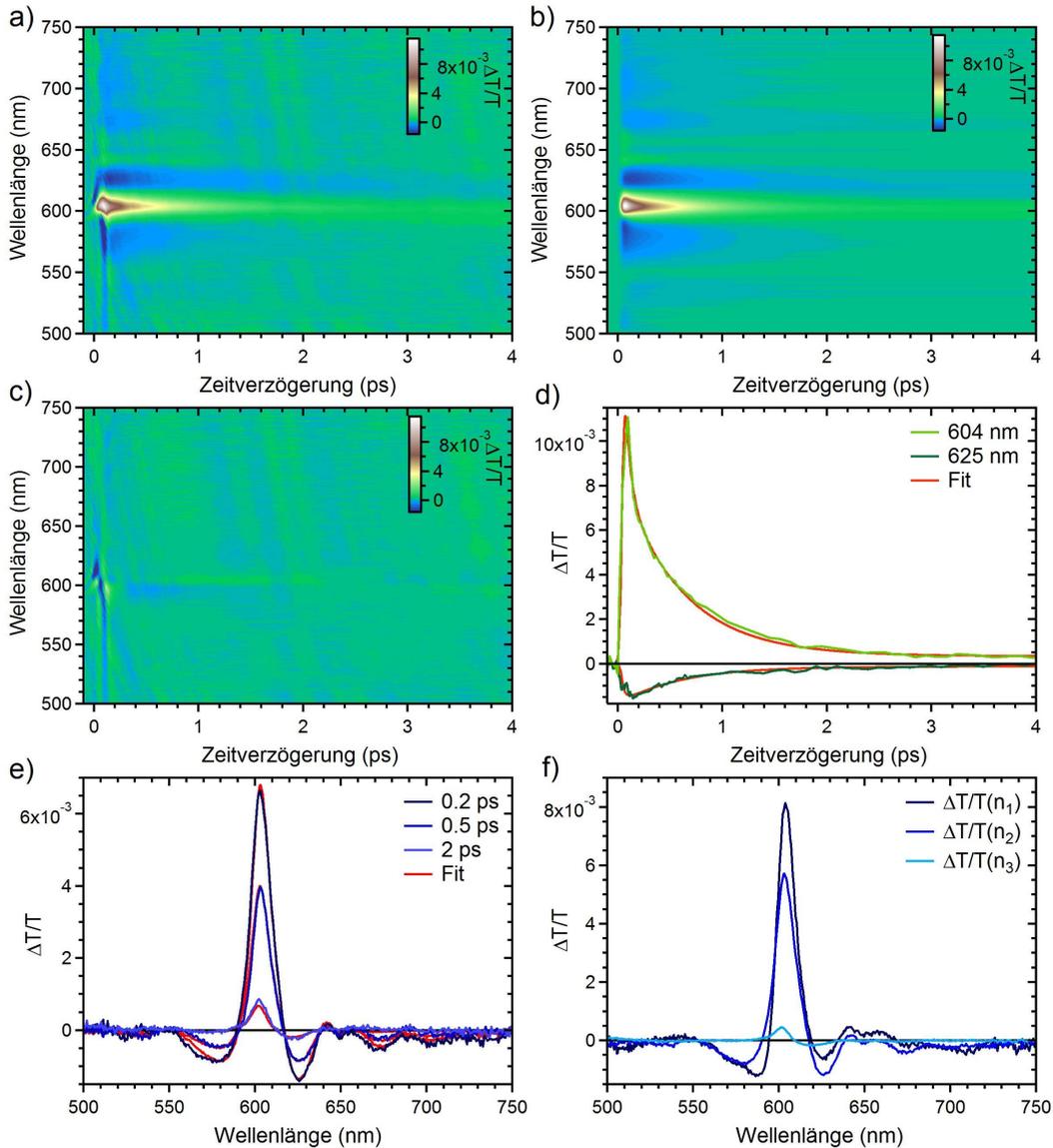


Abbildung 6.5: a) Messdaten aus Abb. 6.1. b) Globaler Fit an a). c) Residuum des Fits. d) und e) horizontale und vertikale Schnitte durch die Messdaten und Fits. f) Die aus dem Fit erhaltenen Photoanregungsspektren aufgrund der Besetzung der Zustände n_1 , n_2 und n_3 .

Für alle im Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Daten aus globalen Fits wurden die Messdaten in einem Bereich von $-0,2$ ps bis 5 ps und von 500 nm bis 750 nm angepasst. Freie Parameter im globalen Fitprozess waren die Ratenkonstanten k_1 und k_2 , die Position des zeitlichen Nullpunktes t_0 und der Parameter a . Wegen der im Vergleich zum Fitbereich großen Zerfallszeit τ_3 wurde die Übergangsrate k_3 nicht als freier Parameter variiert. Stattdessen wurde k_3 , wie in Kapitel 6.3.3 beschrieben, für eine Anregungsleistung bestimmt und in allen globalen Fits konstant als $k_3 \approx 1/(40 \text{ ps})$ gesetzt.⁵ Die zeitliche Auflösung des Experiments von etwa 60 fs wird in der Fitroutine berücksichtigt.

⁵Die Zerfallsrate k_3 hat über einen weiten Wertebereich von $1/(20 \text{ ps})$ bis $1/(100 \text{ ps})$ weder auf die Zerfallsraten k_1 und k_2 , noch auf die Photoanregungsspektren einen nennenswerten Einfluss.

Abbildung 6.5 vergleicht exemplarisch die Daten eines globalen Fits mit den Messdaten. Der Fit reproduziert die scheinbare Blauverschiebung des PB-Maximums. Die größten Abweichungen zwischen Messdaten und Fit sind vor und um den Zeitnullpunkt, was auf kohärente Artefakte und eine nicht ideale Korrektur der Lösungsmittelartefakte zurückzuführen ist. Schnitte bei einigen Wellenlängen und Zeitverzögerungen belegen die Qualität des Fits. Die Photoanregungsspektren der Niveaus 1 und 2 sind ähnlich. Beide unterscheiden sich deutlich von dem Spektrum des Niveaus 3.

6.3 Übersicht der leistungsabhängigen Messungen

Zur Untersuchung der exzitonischen und elektronischen Dynamik in mSWNTs wurde eine Serie leistungsabhängiger Anrege-Abfrage-Messungen durchgeführt, in denen die Anregung resonant mit dem Absorptionsmaximum der (9,9)-Röhre bei 604 nm war. Die Anregungsleistung wurde hierbei in einem Bereich von 50 μW bis 2000 μW oder, ausgedrückt in Einheiten der Photonenflussdichte f , von $3,7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ bis $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ variiert.⁶ Abbildung 6.6 gibt eine Übersicht über die aus globalen Fits gewonnenen Photoanregungsspektren. Insbesondere die Photoanregungsspektren des ersten Niveaus zeigen eine stark leistungsabhängige Variation. Zur Quantifizierung von Änderungen, z. B. der Linienbreite und Position der PA- und PB-Beiträge der (9,9)-Röhre, wurden die Photoanregungsspektren mit einem Lorentz-Multipeakfit angepasst. Hierbei wurde für das PA- und PB-Signal der (9,9)-Röhre je eine Lorentzkurve verwendet. Die PB-Beiträge, der in der Probe vorhandenen Minoritätsspezies bei 1,89 eV, 1,93 eV, 2,23 eV und 2,28 eV, wurden jeweils mit einer Lorentzkurve berücksichtigt. Ein zusätzlicher Fit aller PA-Beiträge liefert jedoch keine physikalisch sinnvollen Fitergebnisse. Von den zu erwartenden PA-Banden kann angenommen werden, dass die Linienbreite, ähnlich der PA der (9,9)-Röhre, bedeutend breiter als die PB-Linienbreite ist. Dies und die im Vergleich zur (9,9)-Röhre erheblich geringere Intensität der PA-Banden erlauben es, den gesamten PA-Beitrag des Photoanregungsspektrums nur durch die PA der (9,9)-Röhre anzupassen. Die absoluten Residuen der Multipeakfits der auf das PB-Maximum normalisierten Photoanregungsspektren waren in allen Fällen kleiner als 0,04. Ein exemplarischer Fit an ein Photoanregungsspektrum ist in Abbildung 6.6 d) dargestellt.

Im Folgenden wird in Abbildungen, in denen eine Größe gegen die Anregungsleistung aufgetragen wird, zur Einschätzung der Anregungsdichte individueller Röhren auf der

⁶Die genannten Photonenflussdichten beschreiben die mittlere Photonenflussdichte im Bereich des Abfragefokus, gewichtet mit der Intensitätsverteilung des Abfragestrahls.

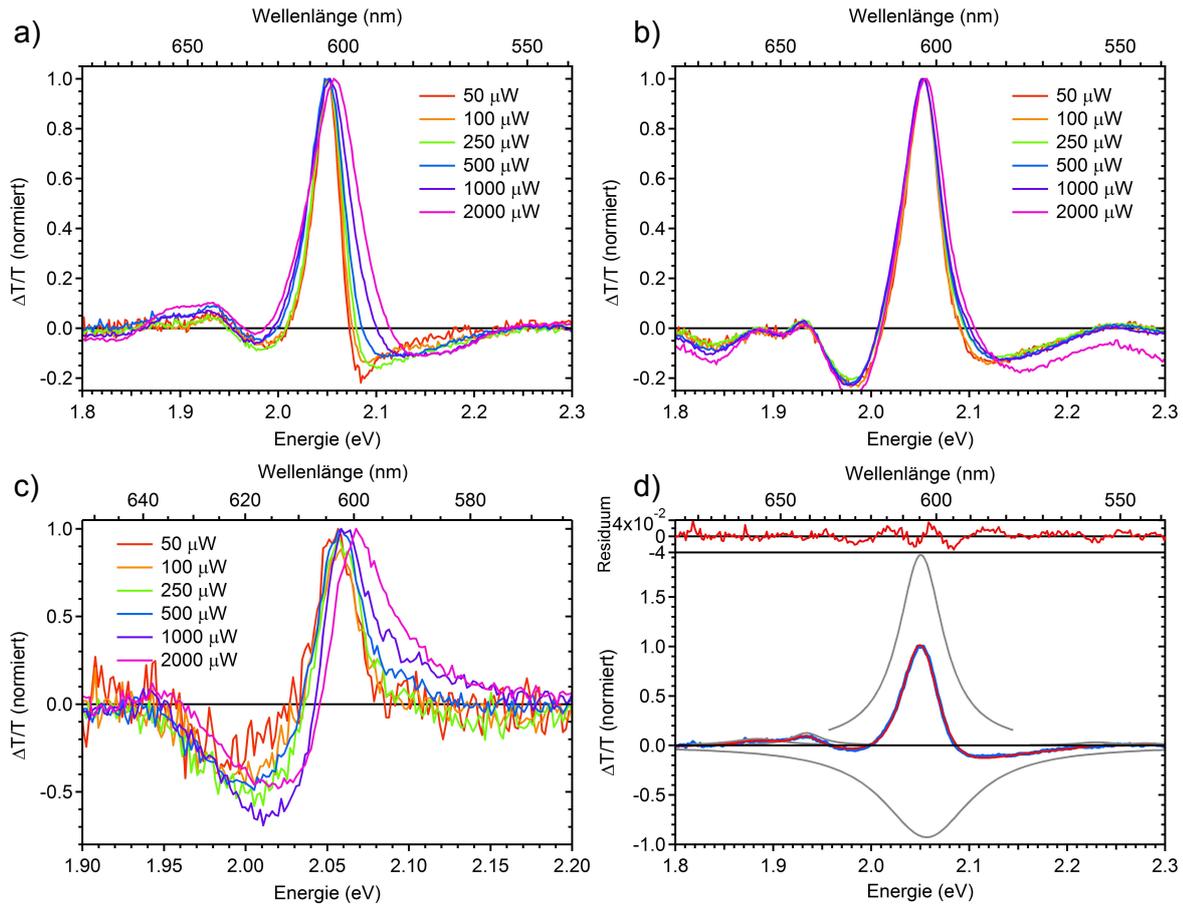


Abbildung 6.6: Übersicht über die Photoanregungsspektren der Niveaus 1 (a), 2 (b) und 3 (c). d) Beispiel eines Lorentz-Multipeakfits.

Spiegelachse die pro nm Röhrenlänge angeregten Exzitonen ρ angegeben. Es gilt:

$$\rho = f \cdot \sigma \cdot \zeta_C^{-1}. \quad (6.5)$$

Hierbei ist f die Photonenflussdichte und $\zeta_C^{-1} = 147 \text{ nm}^{-1}$ die Anzahl der C-Atome pro nm Röhrenlänge für die (9,9)-Röhre. Der Absorptionsquerschnitt σ wurde aus dem für die (6,5)-Röhre bekannten Absorptionsquerschnitt^[75] $\sigma_{(6,5)} = 1,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ sowie der theoretischen Vorhersage, dass in mSWNTs etwa die Hälfte der Oszillatorstärke des E_{11}^M -Bandübergangs in das Exziton transferiert ist,^[16] zu $\sigma_{(9,9)} \approx 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ abgeschätzt.

6.3.1 Änderung der Photoanregungsspektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung

In Abbildung 6.7 sind die wichtigsten Ergebnisse der Multipeakfits dargestellt. Wie schon aus Abbildung 6.6 zu erwarten ist, nimmt die Linienbreite des PB des Niveau 1 (PB1)

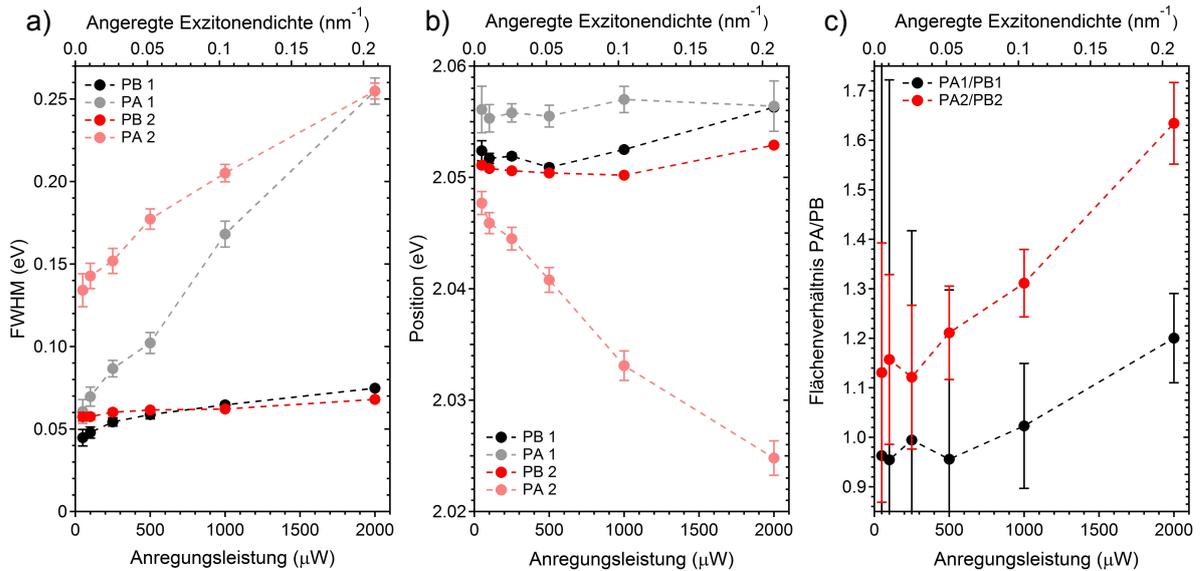


Abbildung 6.7: FWHM (a) und Position (b) der PA und PB-Beiträge der (9,9)-Röhre aus den Lorentzmulipeakfits an die Photoanregungsspektren der Niveaus 1 und 2. c) Flächenverhältnis der PA- und PB-Beiträge. Die Fehlerbalken geben die Unsicherheiten der Multipeakfits wieder.

mit steigender Anregungsleistung von etwa 45 meV bis hin zu 75 meV zu, wohingegen die Linienbreite des PB2 fast konstant 60 meV beträgt. Die Linienbreite des PA1 ist bei der kleinsten Anregungsleistung mit 60 meV relativ ähnlich zu der des PB1, steigt mit zunehmender Anregungsleistung jedoch in etwa linear auf 255 meV. Die Linienbreite des PA2 vergrößert sich ebenso annähernd linear von 135 meV auf 255 meV.

Die Linienposition des PB zeigt keine eindeutige Tendenz. Bei kleinen Anregungsleistungen scheint die Position des PB1 und des PB2 annähernd unverändert bei 2,052 eV bzw. 2,051 eV zu liegen, wohingegen bei größeren Leistungen die Linienposition um einige meV zu höheren Energien verschoben sind. Die Position der PA1-Bande ist unabhängig von der Anregungsleistung bei etwa 2,056 eV und somit auf der höherenergetischen Seite des PB1. Die Position der PA2-Bande liegt auf der niederenergetischen Seite des PB2 und verschiebt sich linear in Abhängigkeit der Anregungsleistung von 2,048 eV bis hin zu 2,025 eV.

Die Flächen unter den PA1- und PB1-Banden sind bei kleinen Anregungsleistungen nahezu gleich, mit zunehmender Leistung gewinnt die PA1-Bande jedoch an Gewicht. Ähnliches ist für das Verhältnis der Flächen der PA2- und PB2-Banden zu beobachten. Bei kleinen Anregungsleistungen liegt das Verhältnis bei etwa 1,15 und steigt bei größeren Leistungen deutlich an. Zu beachten ist hierbei jedoch, dass die aus den Multipeakfit ermittelten Fehler teils erheblich sind.

6.3.2 Änderung der Lebensdauern in Abhängigkeit der Anregungsleistung

Die Lebensdauern τ_1 und τ_2 der Niveaus 1 und 2 ergeben sich aus den im globalen Fit angepassten Ratenkonstanten k_1 und k_2 . Sowohl τ_1 als auch τ_2 nehmen mit steigender Anregungsleistung anfangs deutlich zu. Der Anstieg flacht bei höheren Anregungsleistungen ab. Für die τ_1 -Werte bei kleinen Anregungsleistungen muss darauf hingewiesen werden, dass die bestimmten Lebensdauern von teils weniger als 60 fs unterhalb der Halbwertsbreite der Faltung von Anregungs- und Abfragepuls liegen, die nach Kapitel 5.5.4 mit etwa 60 fs abgeschätzt wurde.

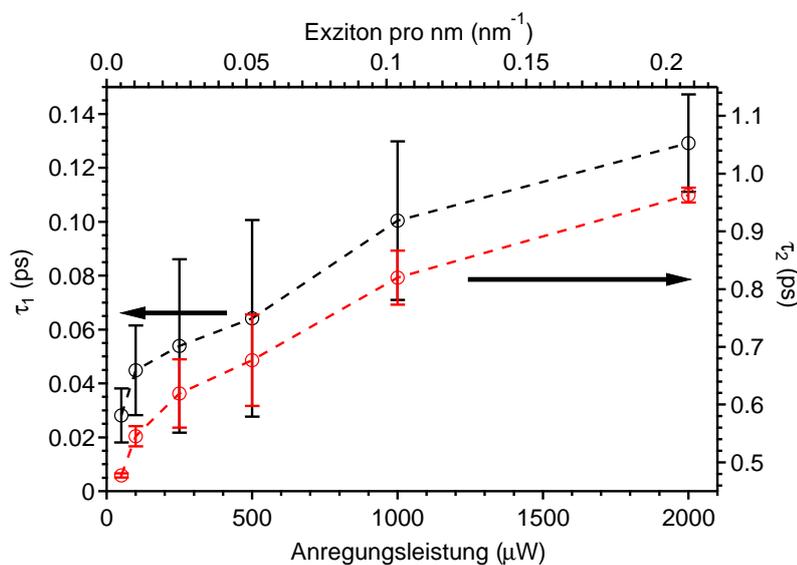


Abbildung 6.8: Abklingzeiten τ_1 (schwarz) und τ_2 (rot) in Abhängigkeit der Anregungsleistung.

6.3.3 Die Zeitkonstante der langlebigen Komponente

Die langlebige Komponente τ_3 wurde aus einer Messung über 100 ps bei einer Anregungsleistung von $2000 \mu\text{W}$ bestimmt. Bei Verzögerungszeiten von mehr als 20 ps wurde das Photoanregungsspektrum des dritten Niveaus an die transienten Spektren angepasst, um die Größe des transienten Signals bei 604 nm zu bestimmen. Abbildung 6.9 zeigt die Transiente bei 604 nm sowie einen triexponentiellen Fit an die Transiente, aus dem sich die Lebensdauer $\tau_3 = 43 \text{ ps}$ ergibt.

Bei kleineren Anregungsleistungen war eine zuverlässige Bestimmung von τ_3 nicht möglich, sodass über Änderung von τ_3 in Abhängigkeit von der Anregungsleistung keine Aussage getroffen werden kann. Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, wird die Rekombinationsrate des Niveaus 3 für den globalen Fit konstant gehalten, hierbei wurde

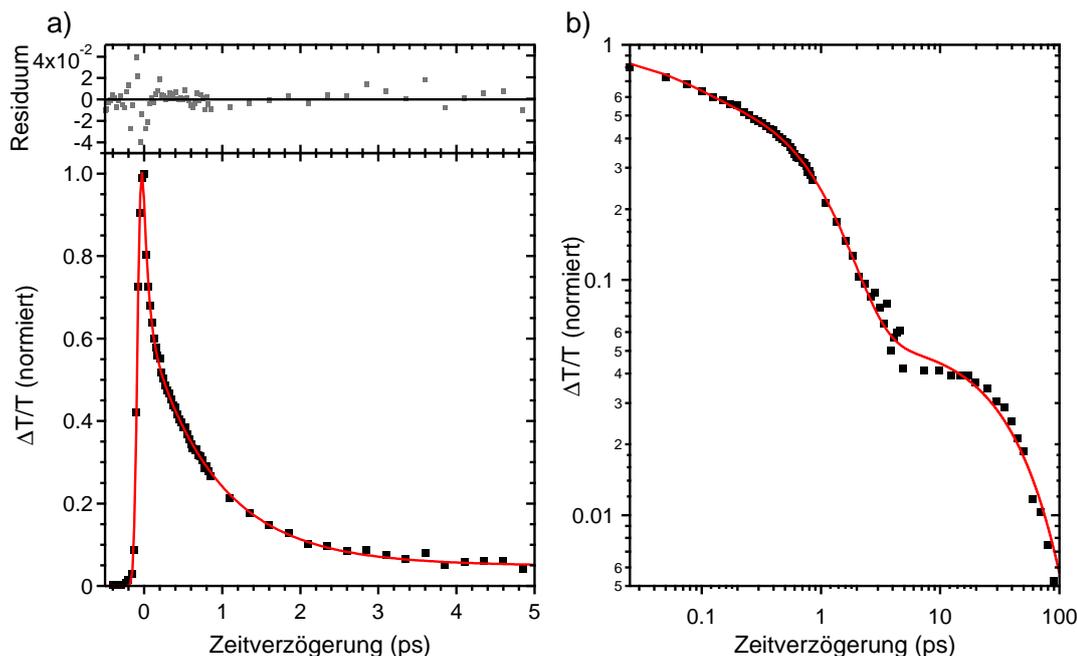


Abbildung 6.9: Transiente bei einer Abfragewellenlänge von 604 nm (schwarz) und einer Anregungsleistung von 2000 μW . Aus dem triexponentiellen Fit (rot) erhält man die Abklingzeit $\tau_3 = 43$ ps.

$k_3 = 2,5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} \approx 1/\tau_3$ gewählt. Angesichts der geringen Signalamplitude der langlebigen Komponente und des begrenzten Fitbereichs sind die aus dem globalen Fit bestimmten Zerfallszeiten τ_1 und τ_2 , sowie die Photoanregungsspektren für Rekombinationsraten k_3 in einem Bereich von $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ bis $5 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ nahezu identisch.

Das exponentielle Abklingen der langlebigen Komponente ist nur in einem scheinbaren Widerspruch zu dem von Zhu berichteten Abklingverhalten, das einem Potenzgesetz zu folgen scheint.^[127] Abbildung 6.10 zeigt die Anrege-Abfrage-Daten aus Referenz [127], aufgenommen bei einer Anregungs- und Abfragewellenlänge von 600 nm. In der doppelt-logarithmischen Darstellung ist ersichtlich, dass sich der scheinbar lineare Signalverlauf auf der Zeitachse über nicht einmal eine halbe Dekade erstreckt. Ein triexponentieller Fit an die Kurve liefert ein ebenso gutes Ergebnis wie ein biexponentieller Fit plus eine Komponente, die mit einem Potenzgesetz abklingt. Dies legt nahe, dass der Datenstand aus Referenz [127] keine Aussage über das Abklingverhalten der langlebigen Komponente erlaubte.

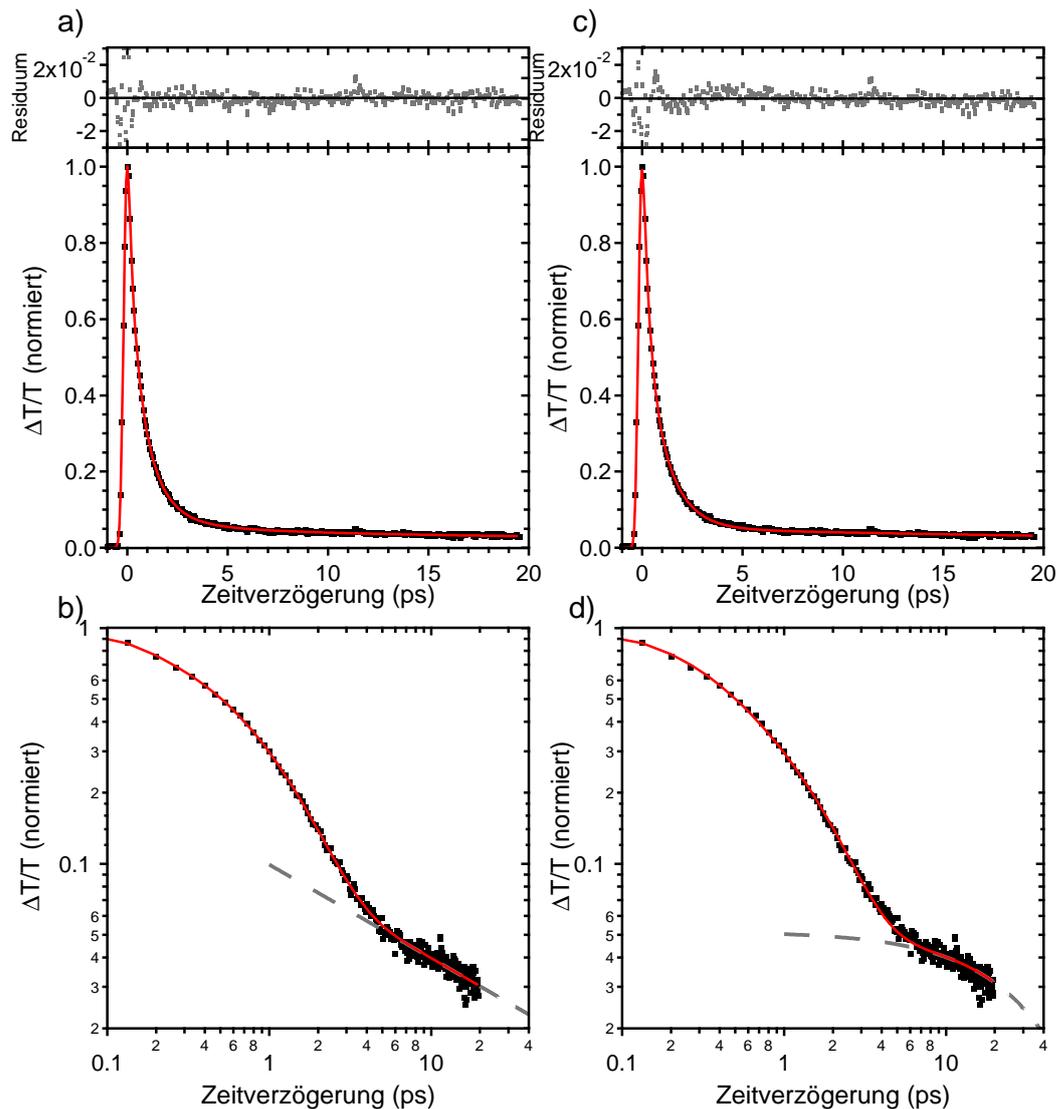


Abbildung 6.10: Transiente (schwarz) aus Referenz [127], gemessen an einer mSWNT-Probe aufgenommen mit Anregungs- und Abfragewellenlänge bei 600 nm sowie biexponentieller Fit (rot) plus eine mit einem Potenzgesetz abklingende Komponente in a) und b) bzw. triexponentieller Fit (rot) in c) und d). Aus den Fits an die Transiente lässt sich keine eindeutige Aussage, treffen mit welcher Kinetik die langlebige Komponente abklingt. (Daten freundlicherweise bereitgestellt von Dr. Zipeng Zhu.)

6.4 Relaxationsdynamik

Verglichen mit dem S_1 -Übergang in sSWNTs unterscheidet sich die Relaxationsdynamik des M_1 -Übergangs in mSWNTs deutlich. In sSWNTs folgen die Transienten aus Anrege-Abfrage-Messungen, in denen bei der Energie des S_1 -Exzitons abgefragt wird, nach einem anfänglichen exponentiellen Abfall einem Potenzgesetz. Der exponentielle Abfall wird mit dem Zerfall der hellen Exzitonpopulation erklärt. Die langlebige Komponente der Transienten wird dem „subdiffusiven Trapping“ dunkler Exzitonen an Störstellen

zugeschrieben. Bei großen Verzögerungszeiten ist nur noch eine unbedeutend geringe Population heller S_1 -Exzitonen vorhanden⁷, die Transiente ist allein durch den noch nicht wiederbesetzten Grundzustand bedingt.^[67]

Im Gegensatz hierzu legt die bestmögliche Anpassung der Messdaten der mSWNTs mit dem zuvor motivierten Vierniveausystem nahe, dass die Relaxationsdynamik der mSWNTs auf drei unterschiedlichen Zeitskalen von $\tau_1 \approx 30$ fs bis 120 fs, $\tau_2 \approx 500$ fs bis 1000 fs und $\tau_3 \approx 43$ ps abläuft. Im Folgenden sollen die zugrunde liegenden Zerfallsmechanismen diskutiert werden.

6.4.1 Exzitonzerfall und Thermalisierung

Die resonante Anregung in das der (9,9)-Röhre zugeordnete Absorptionsmaximum erzeugt Exzitonen mit einer Bindungsenergie von 50 meV bis 100 meV.^[17] Die Gegenwart der linearen Bandstruktur lässt erwarten, dass die Exzitonpopulation rasch zerfällt. In Fluoreszenz-Aufkonversionsexperimenten fanden Nakamura *et al.* strahlende Lebensdauern des M_1 -Exzitons von etwa 40 fs, was mit den bei geringer Anregungsleistung gemessenen τ_1 -Werten in etwa übereinstimmt.^[157] Mit zunehmender Anregungsleistung ist bei den abgeschätzten Dichten von bis zu 22 Exzitonen pro 100 nm Röhrenlänge sowie einer Exzitongröße von einigen nm zu erwarten, dass Exziton-Exziton-Streuung und Exziton-Exziton-Annihilation auftritt. Letztere eröffnet einen weiteren effektiven Zerfallskanal, wodurch die Exzitonlebensdauer eher weiter reduziert werden sollte. Abbildung 6.8 zeigt jedoch eine Zunahme von τ_1 mit der Anregungsleistung, woraus sich schließen lässt, dass τ_1 wohl nur bei kleinen Anregungsleistungen der Fluoreszenzlebensdauer der M_1 -Exzitonen entspricht.

Wie in Kapitel 2.5.2 angeführt, findet man in Anrege-Abfrage-Experimenten zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in Graphen und Graphit einen biexponentiellen Zerfall. Die schnelle Komponente hat bei Abfrage im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich eine Zeitkonstante im Bereich von 13 fs bis 300 fs und wird mit der Thermalisierung, d. h. dem Übergang der Ladungsträgerverteilungen zu einer heißen Fermiverteilung, assoziiert.^[81,82,84,88,92] Auch zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie sowohl an Graphit als auch an SWNTs zeigt, dass eine komplette Thermalisierung spätestens nach 500 fs eingetreten ist.^[18]

⁷Wie in Kapitel 3 gezeigt wurde wird der S_1 -Zustand durch Triplett-Triplett-Annihilation wiederbesetzt, was zu der beobachteten verzögerten Fluoreszenz führt. Aus dem Vergleich der Größe des kurz- und des langlebigen PL-Signals ergibt sich, dass die durch Wiederbesetzung erreichte S_1 -Exzitonendichte um mindestens den Faktor 1000 geringer ist als die ursprüngliche S_1 -Exzitonendichte.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass τ_1 die Thermalisierung der aus der Dissoziation der M_1 -Exzitonen entstandenen hochenergetischen freien Ladungsträger in den linearen Bändern widerspiegelt. Ebenso wie in Graphen sollte die Elektron-Elektron- und die Loch-Loch-Streuung den vorherrschenden Mechanismus der Thermalisierung darstellen. Durch Streuung an niederenergetischen Elektronen und Löchern geben die vergleichsweise hochenergetischen freien Ladungsträger Energie ab, wobei mehr freie Elektron-Loch-Paare erzeugt werden.^[18]

Bei der bei hohen Anregungsleistungen in den linearen Bändern entstehenden Ladungsträgerdichte steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger ein Streueignis mit einem ebenfalls hochenergetischen Ladungsträger eingehen. Hierdurch wird die Streuung in höherenergetische Zustände ermöglicht.^[158,159] Für die Zeitkonstante der Thermalisierung ist somit eine Zunahme mit steigender Anregungsleistung zu erwarten, was sich in dem Anstieg von τ_1 bemerkbar macht.

Andererseits ist der Energieübertrag durch Streuung bei kleinen Anregungsleistungen sehr effizient, da nur niederenergetische Ladungsträger als Streupartner zur Verfügung stehen. In diesem Extremfall wird die Zeitkonstante der Thermalisierung durch die Zerfallszeit des M_1 -Exzitons bestimmt. Somit stellt die Zeitkonstante $\tau_1 \sim 30$ fs bei der kleinsten Anregungsleistung einen oberen Grenzwert der Exzitonlebensdauer dar. Unter Annahme einer homogenen Verbreiterung ergibt sich aus der PB1-Linienbreite ein unterer Grenzwert von etwa 15 fs. Dies legt nahe, dass τ_1 bei kleinen Anregungsleistungen im Wesentlichen durch die Exzitonlebensdauer gegeben ist. In Kapitel 7.3 wird dieses Ergebnis verwendet um aus dem maximalen PB-Signal und der Zerfallszeit die Exzitongröße in mSWNTs abzuschätzen.

Aus den Photoanregungsspektren ist zudem ersichtlich, dass die Linienbreite der PB1-Bande mit der Anregungsleistung von 45 meV auf 75 meV zunimmt. Die Zunahme der PB1-Linienbreite bei größeren Anregungsleistungen ist wohl auf die Sättigung des Übergangs und eventuell auf eine inhomogene Linienverbreiterung durch Exziton-Exziton-Streuung zurückzuführen. Des Weiteren ist es denkbar, dass die Besetzung der linearen Bänder und die damit verbundene Streuung der Ladungsträger ein Photobleichsignal hervorruft, das mit stärker werdender Anregung zu einer Linienverbreiterung beiträgt. Jedoch ist im Gegensatz zu transienten Absorptionsmessungen an Graphen^[81,84] weder im Photoanregungsspektrum 1 noch in den Falschfarbenplots der Messdaten ein sehr breiter und kurzlebiger PB-Beitrag auszumachen, der mit der direkten Abfrage der thermalisierenden Ladungsträger in Verbindung gebracht werden kann. Dies legt nahe, dass die Dynamik in den linearen Bändern nur indirekt durch die Repopulation des Grundzustandes abgefragt wird, worauf in Kapitel 6.5 näher eingegangen wird.

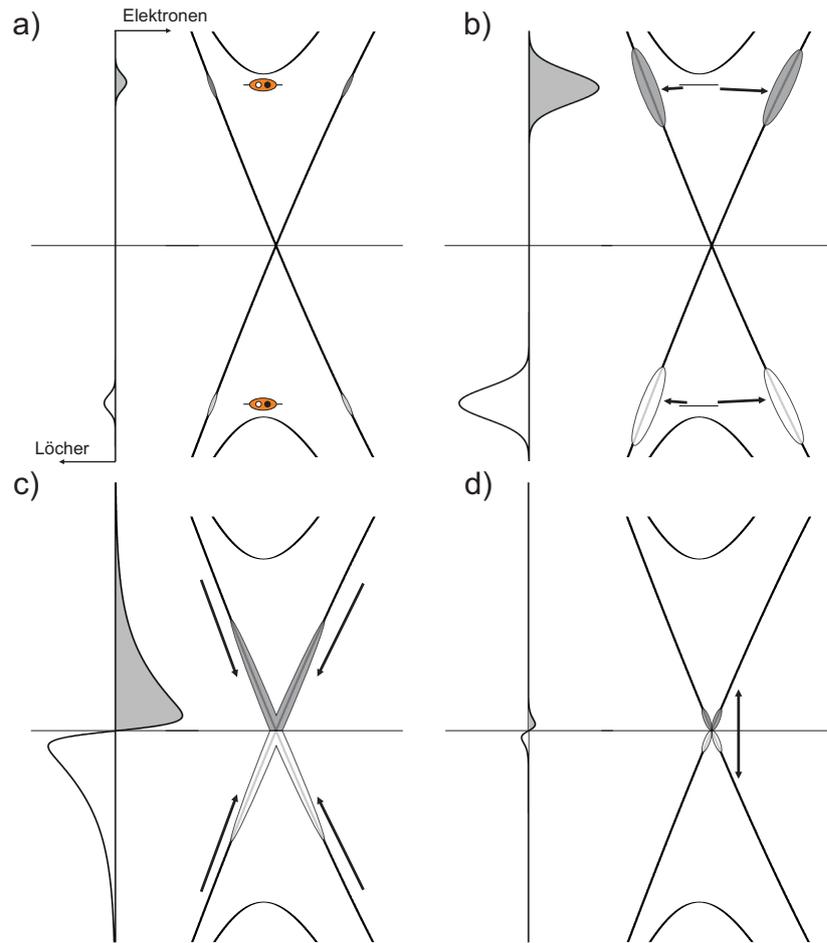


Abbildung 6.11: Ladungsträgerrelaxation in mSWNTs: a) Durch resonante Anregung werden Exzitonen sowie freie Ladungsträger in den linearen Bändern erzeugt. b) Die Exzitonen zerfallen überwiegend nichtstrahlend und erzeugen eine hochenergetische Besetzung der linearen Bänder, die nicht im thermischen Gleichgewicht ist. c) Durch Streuprozesse entsteht eine thermische Ladungsträgerverteilung. d) Die Ladungsträger relaxieren durch Rekombination an der Fermienergie sowie durch Erzeugung hochenergetischer Phononmoden.

6.4.2 Abkühlung und Rekombination

Nach der Thermalisierung auf der Zeitskala τ_1 kühlt die heiße Ladungsträgerverteilung ab. Für eine einfache phänomenologische Beschreibung der Equilibrierung der heißen thermischen Ladungsträgerverteilung kann ein sogenanntes Zweitemperaturmodell verwendet werden.^[160] Hierbei werden das elektronische System und das Kristallgitter als zwei Systeme aufgefasst, die jedes für sich bei unterschiedlichen Temperaturen im thermischen Gleichgewicht sind. Beide Systeme tauschen durch eine Kopplung Energie aus, wodurch sie in ein gemeinsames Gleichgewicht übergehen. Die Temperaturentwicklung wird durch zwei gekoppelte Differentialgleichungen beschrieben.

$$c_e(T_e) \frac{d}{dt} T_e = \nabla(\kappa \nabla T_e) - H(T_e, T_g) + S(t) \quad (6.6)$$

$$c_g(T_g) \frac{d}{dt} T_g = H(T_e, T_l) \quad (6.7)$$

In mSWNTs ist die Wärmekapazität des elektronischen Systems $c_e(T) = \gamma T$ direkt proportional zur Temperatur T . Für die (9,9)-Röhre ergibt sich $\gamma = 5,1 \times 10^{-29} \text{ JK}^{-2} \text{ atom}^{-1}$.^[161] $H(T_e, T_g)$ beschreibt den Energietransfer zwischen dem elektronischen System und dem Gitter, κ die Diffusionskonstante der Elektronen und S berücksichtigt die optische Anregung. Beiträge zu T_e durch Elektronendiffusion können wegen dem Anregungsfokus, der bedeutend größer als die Röhren ist, sowie der einzeln vorliegenden Röhren, vernachlässigt werden. Die Wärmekapazität c_e der Elektronen ist um zwei bis drei Größenordnungen geringer als die des Gitters c_g , weswegen sich die Gittertemperatur T_g kaum ändert und Gl. 6.7 vernachlässigt werden kann.^[18,161] Somit ergibt sich

$$c_e(T_e) \frac{d}{dt} T_e = -H(T_e, T_g). \quad (6.8)$$

Die Ausgangstemperatur nach der optischen Anregung ergibt sich aus der absorbierten Energie und liegt bei den verwendeten Anregungsleistungen im Bereich von 580 K bis 3100 K. Für den Kopplungsterm H gilt:

$$H(T_e, T_l) = h \frac{(T_e - T_g)^5}{T_e}. \quad (6.9)$$

Der Parameter h ergibt sich zu $h = 2,19 \times 10^{-21} \text{ JK}^{-5} \text{ s}^{-1}$.^[18,162] Zur Bestimmung der Transienten aus der abnehmenden Elektronentemperatur wurde ein einfaches Modell verwendet, in dem angenommen wird, dass die Transiente proportional zur Besetzungswahrscheinlichkeit von Elektronen im Leitungsband bzw. Löchern im Valenzband ist. Diese ergibt sich einfach aus einem Integral über die Differenz der Fermi-Dirac-Verteilungen der Elektronentemperatur T_e sowie der Gittertemperatur T_g :

$$\Delta T/T(t) \propto \int_0^\infty \frac{1}{1 + e^{-E/k_B T_e(t)}} - \frac{1}{1 + e^{-E/k_B T_g}} dE. \quad (6.10)$$

Das Modell ergibt sich aus der Tatsache, dass, wie in Kapitel 6.4.1 erläutert, die Exzitonen bzw. die hochenergetische nicht thermalisierte Besetzung der linearen Bänder auf der Zeitskala τ_1 in eine thermische Besetzung übergeht, die im Bereich der Energie des Abfragepulses nur eine vernachlässigbar geringe Besetzung erzeugt. Die Transiente ergibt sich somit durch den noch nicht wiederbesetzten Grundzustand, wobei Gl. 6.10 ein vereinfachtes Maß für die Ladungsträger darstellt, die sich noch in einem angeregten Zustand befinden.

Mit Gleichung 6.10 ergeben sich aus dem Zweitemperaturmodell Transienten mit mittleren Lebensdauern, die im Bereich von 1,5 ps liegen. Diese Werte sind ähnlich den beob-

achteten τ_2 -Lebensdauern und bestätigen, dass die Rekombinationsdynamik in mSWNTs prinzipiell mit dem Zweitemperaturmodell beschrieben werden kann. Im Detail zeigt sich jedoch, dass im Zweitemperaturmodell durch die Temperaturabhängigkeit des Koppelungsterms $H(T_e, T_g) \propto T^4$ die Lebensdauer bei steigender Anfangstemperatur T_{e0} abnimmt. Dies widerspricht der experimentell gefundenen Zunahme der Lebensdauer τ_2 mit steigender Anregungsleistung.

Wie zuvor beschrieben, wird im Zweitemperaturmodell angenommen, dass der Energietransfer zwischen zwei jeweils für sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Systemen abläuft. Der Energietransfer zwischen dem elektronischen und phononischen System ist jedoch schon allein aufgrund der Energie- und Impulserhaltung auf wenige Phononenmoden begrenzt. Die an der Elektron-Phonon-Kopplung (EPK) beteiligten Moden geben durch Phonon-Phonon-Kopplung die Energie an das phononische System weiter. Bei kleinen Anregungsdichten ist die Temperatur der an der EPK beteiligten Moden und des phononischen Systems ähnlich und es kann von einem Zweitemperaturmodell ausgegangen werden. In der Gegenwart großer Anregungsdichten sind die an der EPK beteiligten Phononenmoden hoch besetzt und es besteht die Möglichkeit, dass aus diesen Phononenmoden auch wieder Energie in das elektronische System eingekoppelt wird. Dies wird auch als der Hot-Phonon-Effekt bezeichnet.^[89]

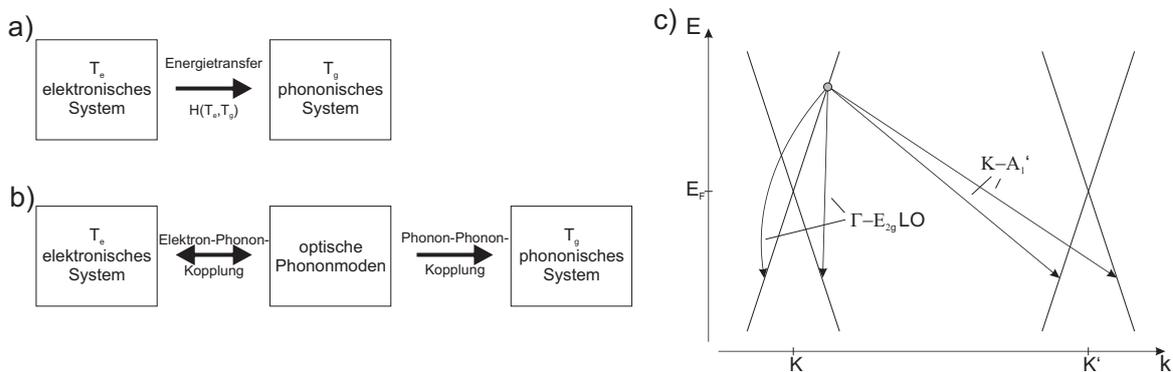


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des a) Zweitemperaturmodells sowie b) des aus Transportmessungen bekannten Temperaturmodells, in dem der Hot-Phonon-Effekt berücksichtigt wird. c) Die an der Abkühlung und Rekombination beteiligten hochenergetischen optischen Moden besitzen Impulse die Elektronenzustände nahe an den äquivalenten Punkten der Brillouinzone K und K' oder in der Nähe des selben K -Punktes verbinden und Energien von etwa 180 meV. Hier dargestellt ist die Streuung aus dem Leitungs- in das Valenzband, die zu e-h-Rekombination führt. Streuung innerhalb des Valenz- oder Leitungsbandes ist ebenfalls möglich und resultiert in einer Abkühlung der Ladungsträgerverteilung.

Der Einfluss von Hot-Phonon-Effekten auf die Ladungsträgerrelaxation in mSWNTs ist aus Transportexperimenten bekannt.^[163–166] In diesen findet man bei geringen angelegten Spannungen ($<0,2$ V) ballistischen Transport über Strecken von einigen hundert Nanometern, da die Leitungselektronen nur schlecht an akustische und niederenergetische optische Phononenmoden koppeln. Bei höheren Spannungen führt starke EPK zur Streuung

der Leitungselektronen mit optischen Phononen. Hierdurch gehen Leitungselektronen in das Valenzband über, d. h. es kommt zu einer phonon-induzierten e-h-Rekombination. Dies führt dazu, dass eine Stromsättigung eintritt und heiße optische Phononmoden entstehen.^[167,168] Zudem kann Energie der heißen Phononmoden in das elektronische System zurückkoppeln, d. h. ein optisches Phonon induziert den Übergang eines Valenzbandelektrons in das Leitungsband. Die Lebensdauer τ eines Leitungselektrons ergibt sich aus den Lebensdauern der beteiligten optischen Phononmoden:^[169]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{op,1}} + \frac{1}{\tau_{op,2}} + \dots \quad (6.11)$$

Abbildung 6.12 c) zeigt schematisch die durch Streuung an hochenergetischen optischen Phononmoden erzeugten Übergänge.^[169] In der Graphennotation sind dies die $K - A'_1$ und die $\Gamma - E_{2g}$ -Phononen. Letztere sind in mSWNTs die G -Phononen.

In mSWNTs ist die Kopplung zwischen Elektronen und longitudinalen optischen (LO) G_- -Phononen stark, wohingegen keine Kopplung an die transversalen optischen (TO) G_+ -Phononen besteht.^[170]⁸ Bei mittels optischer Anregung erzeugten heißen Ladungsträgerverteilungen sind die zuvor diskutierten hochenergetischen optischen Phononmoden von Bedeutung für die Abkühlung und Rekombination der Ladungsträger. Abbildung 6.12 b) zeigt die Modifizierung des Zweitemperaturmodells unter Berücksichtigung der optischen Phononmoden. Das elektronische System koppelt an die optischen Phononmoden, welche durch Phonon-Phonon-Streuung mit dem restlichen phononischen System thermalisieren. Der Zerfall der optischen Phononmoden stellt den Engpass bei der Abkühlung des Phononenbads dar. Bei hohen Anregungsleistungen sind die optischen Phononmoden hochbesetzt und koppeln Energie zurück in das elektronische System. Durch die effektive EPK stehen die optischen Phononmoden und das elektronische System somit im thermischen Gleichgewicht.

Wie in Kapitel 2.5.2 dargestellt, erfolgt in Graphen das Abkühlen der heißen Ladungsträgerverteilung eben durch die Streuung an $K - A'_1$ und $\Gamma - E_{2g}$ -Phononen.^[91,99] Die langlebige Komponente τ_2 des in transienten Absorptionsexperimenten gemessenen Signals mit typischerweise biexponentiellen Verlauf wird mit der Ladungsträgerabkühlung in Verbindung gebracht.^[82,87,89,90] Sie weist in etwa die gleiche Lebensdauer auf wie die optischen Phononmoden.^[100] Des Weiteren macht sich der Hot-Phonon-Effekt bei höheren Anregungsleistungen bemerkbar.^[87,89]

Kang *et al.* bestimmten die G -Moden-Phononlebensdauer in mSWNTs durch zeitauf-

⁸In mSWNTs wird die Energie von Phononenmoden, die eine starke EPK mit elektronischen Zuständen nahe am Fermi-Niveau aufweisen, durch die Kohn-Anomalie verringert, wodurch die Energie der LO-Phononen gegenüber den TO-Phononen abgesenkt wird. Somit ist das G_+ und das G_- -Phonon in mSWNTs ein TO- und ein LO-Phonon, wohingegen es in sSWNTs genau umgekehrt ist.^[170]

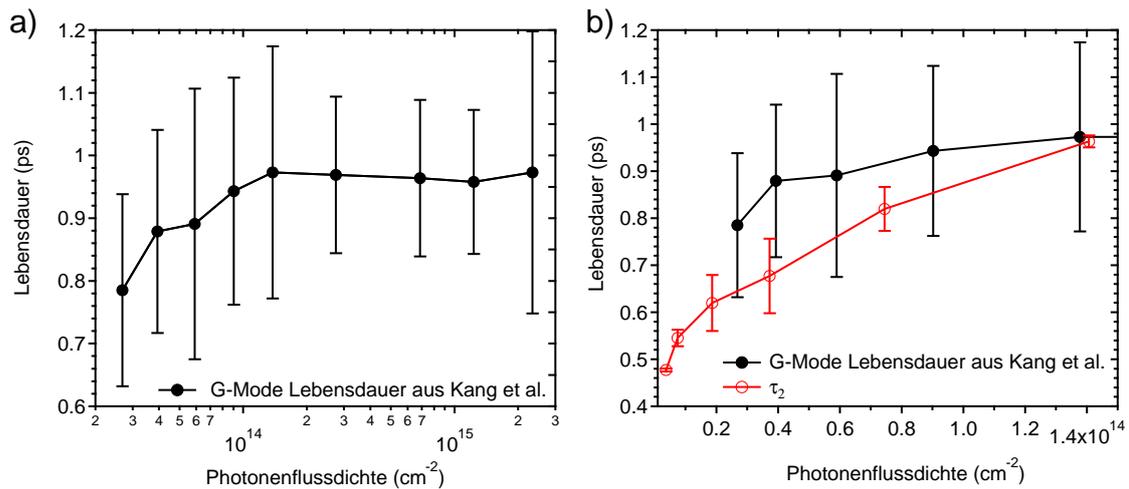


Abbildung 6.13: a) G-Mode Phononlebensdauer in mSWNTs bestimmt von Kang *et al.* mittels TRIARS, aus Referenz [171]. b) Die Phononlebensdauern aus a) verglichen mit den Lebensdauern τ_2 aus Abbildung 6.8. Wiedergabe von Abbildung a) und b) (abgeändert) nach K. Kang *et al.*, Nano Letters **8** 4642 (2008) mit Genehmigung. Copyright 2008 American Chemical Society.

gelöste inkohärente anti-Stokes-Raman-Streuung (*engl.*: time-resolved incoherent anti-stokes raman scattering, TRIARS).^[171] Die Durchmesserverteilung der verwendeten Probe lag im Bereich von 1,35 nm bis 1,6 nm. Die zur TRIARS-Messung hauptsächlich beitragenden Spezies hatten RBM-Moden von 160 cm⁻¹ und 171 cm⁻¹ und somit einen Durchmesser von 1,5 nm und 1,4 nm, was ähnlich dem Durchmesser der (9,9)-Röhre von 1,3 nm ist. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass die Phononlebensdauer durchmesserunabhängig ist.^[171]

Abbildung 6.13 a) zeigt die von Kang *et al.* gemessenen G-Moden-Phononlebensdauer τ_{ph} in mSWNTs in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Die Lebensdauer ist über einen weiten Anregungsbereich konstant bei $\tau_{ph} = 0,9$ ps. Bei niedrigen Anregungsleistungen scheint die Lebensdauer geringer zu sein, jedoch liegt die Abweichung innerhalb der Fehlerbalken. In Abbildung 6.13 b) sind die von Kang *et al.* bestimmten Phononlebensdauern τ_{ph} sowie die in dieser Arbeit bestimmten Lebensdauern τ_2 aufgetragen. Beide Kurven zeigen im Bereich der überlappenden Anregungsphotonenflussdichten einen sehr ähnlichen Verlauf. Insbesondere korreliert die Abnahme von τ_{ph} bei kleinen Photonenflussdichten mit der Abnahme von τ_2 . Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass τ_2 auch in mSWNTs das Abkühlen und die Rekombination der heißen Ladungsträgerverteilung widerspiegelt.

Nach Gleichung 6.11 legt die Korrelation zudem nahe, dass die Streuung an G-Phononen der entscheidende Prozess bei der Abkühlung und Rekombination ist. Hierbei sollte jedoch nicht übersehen werden, dass im Gegensatz zu der in dieser Arbeit verwendeten in Wasser stabilisierten Probe im Experiment von Kang *et al.* an dünnen Schichten von

einzelnen Nanoröhren sowie Nanorohrbündeln, aufgebracht auf Saphir, gemessen wurde. In dieser Probe ist es wahrscheinlicher, dass den heißen Phononen durch Kopplung an das Substrat sowie benachbarte Röhren weitere Zerfallswege offenstehen, welche die Lebensdauer der heißen Phononenmoden reduzieren können. Dieser Einfluss von Umgebungseffekten auf heiße optische Phononenmoden wurde auch aus Transportexperimenten berichtet.^[168] Sind Umgebungseffekte nicht von Bedeutung, was von suspendierten SWNTs zu erwarten ist, so ist davon auszugehen, dass für diese Proben die G-Moden-Phononlebensdauer etwas größer sind. Somit lassen sich nach Gl. 6.11 keine verlässlichen Lebensdauern der $K - A'_1$ -Phononen bestimmen. Auf den allgemein von Kang *et al.* gemessenen Kurvenverlauf, insbesondere die Abnahme der Phononlebensdauern bei kleinen Anregungsleistungen, sollten die Umgebungseffekte jedoch keinen Einfluss haben.

In den Messungen von Kang *et al.* kann wegen den spektral breiten Anregungs- und Abfragepulsen nicht zwischen der G_+ - und G_- -Mode unterschieden werden, wodurch nicht klar ist, welcher Mode der Zerfall zugerechnet werden kann.^[171] So könnte der gemessene Zerfall von der TO- G_+ -Mode stammen und einen sehr kurzlebigen Zerfall der LO- G -Mode verdecken. Die Korrelation mit den in dieser Arbeit bestimmten Lebensdauern τ_2 zeigt, dass die Phononmode entscheidend an der Abkühlung und e-h-Rekombination beteiligt ist. Dies legt nahe, dass die gemessene Phononlebensdauer die des LO- G_- -Phonons ist.

Wie in Abbildung 6.13 b) gezeigt, weisen die Phononlebensdauern und die Zerfallszeit τ_2 im überlappenden Anregungsbereich einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf auf. Zuvor wurde schon angesprochen, dass die Phononlebensdauer bei kleinen Anregungsleistungen abnimmt, die Änderung jedoch innerhalb der Fehlerbalken liegt. Der Verlauf der Zerfallszeiten τ_2 , die auch bei deutlich geringeren Anregungsleistungen bestimmt wurden, bekräftigt, dass die Abnahme der Phononlebensdauer real ist. Umgekehrt kann davon ausgegangen werden, dass mit der Sättigung der Phononlebensdauer bei hohen Anregungsleistungen die Zerfallszeit τ_2 ebenso einen konstanten Wert annimmt. Die Anregungsleistungsabhängigkeit ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die heißen Phononen u.a. mittels eines intrinsischen Zerfallsprozesses thermalisieren, der ab einer Photonenflussdichte von etwa 10^{14}cm^{-2} fast vollständig gesättigt ist. Aus temperaturabhängigen TRIARS-Messungen fanden Kang *et al.* eine $1/T$ -Lebensdauerabhängigkeit,^[171] was für einen anharmonischen Zerfallsprozess erwartet wird, bei dem aus einem optischen Phonon zwei akustische Phononen entstehen.^[172] So ist es denkbar, dass es sich bei dem unter hohen Anregungsleistungen sättigenden intrinsischen Zerfallsprozess um den anharmonischen Zerfall optischer Phononen handelt.

Zuletzt muss noch angemerkt werden, dass die e-h-Rekombination nicht vollständig über die Streuung an optischen Phononen erfolgen kann, da durch die Abkühlung der La-

dungsträgerverteilung die e-h-Population der Bänder im Bereich der Energie, die für die Erzeugung eines Phonons notwendig ist, abnimmt. Als weiterer, möglicherweise langsamerer Prozess kommt die Rekombination von Ladungsträgern am Fermi-niveau in Frage.

6.5 Diskussion der Zusammensetzung der transienten Spektren anhand der Photoanregungsspektren

Durch den globalen Fit sind die Beiträge der angeregten Zustände zur transienten Absorption, wie zuvor bereits angesprochen, in Form der Photoanregungsspektren (PAS) zugänglich. In diesem Kapitel wird insbesondere auf das mit der Ladungsträgerthermalisierung bzw. Exzitondissoziation assoziierte PAS 1 sowie das mit der Abkühlung und Rekombination der Ladungsträgerverteilungen assoziierte PAS 2 eingegangen. Ursache und Zusammensetzung des mit PAS 3 verbundenen langlebigen Zustandes werden im nächsten Kapitel behandelt.

Transiente Absorptionsspektren von Graphen weisen aufgrund der Thermalisierung der Ladungsträger in den linearen Bändern bei Abfrageenergien kleiner als der des Anregungslichts ein breites PB-Signal auf.^[81,84] Transiente Absorptionsspektren von mSWNTs werden hingegen durch die PB- und PA-Beiträge der Exzitonzustände dominiert. Beiträge aufgrund optischer Übergänge zwischen den linearen Bändern sind nicht ersichtlich. Ursächlich hierfür ist die im Vergleich zu den Exzitonübergängen geringe Absorption der linearen Bänder.

PAS 1 und PAS 2 sind, wie in Abbildung 6.6 zu sehen, sehr ähnlich. Die der (9,9)-Röhre zuzurechnenden Beiträge sind, wie bereits zuvor angesprochen, das schmalbandige PB-Maximum und die überlagernde breite PA-Bande. PAS 1 wird mit der Exzitodynamik und Thermalisierung der Ladungsträger in Verbindung gebracht. Somit ergeben sich Beiträge zu PAS 1 sowohl aus der verminderten Besetzung des Grundzustandes als auch aus der erzeugten Population des Exzitonzustandes. Die PB1-Bande ist bei der kleinsten Anregungsleistung annähernd lebensdauerbreitert. Die Linienbreite von etwa 45 meV entspricht zudem den aus transienten Absorptionsexperimenten bestimmten PB-Linienbreiten des S_1 -Exzitons in (6,5)-Röhren (siehe Tabelle 6.1). Die Verbreiterung der PB1-Bande bis hin zu 75 meV bei der höchsten Anregungsleistung ist möglicherweise auf Änderungen im angeregten Exzitonzustand zurückzuführen. Zum Einen kann es bei hohen Anregungsleistungen zu einer Sättigung des Übergangs kommen. Des Weiteren ist es denkbar, dass hohe Exzitondichten durch Exziton-Exziton-Streuung eine Linienverbreiterung bewirken.

Im Gegensatz hierzu wird die Zeitskala des PAS 2 mit dem Abkühlen und der Rekombination der thermalisierten Ladungsträger in Verbindung gebracht. Zu diesem Zeitpunkt ist keine Exzitonpopulation oder Besetzung der linearen Bänder im abgefragten Energiebereich mehr vorhanden. Die Beiträge des PAS 2 entstehen somit nur durch den noch nicht wiederbesetzten Grundzustand. Konsistent hiermit ist die fast gänzliche Leistungsunabhängigkeit der PB2-Linienbreite.

PAS 1 und PAS 2 weisen breite PA-Banden auf deren Breite mit steigender Anregungsleistung annähernd linear zunimmt. Die genaue Ursache der PA-Beiträge ist unbekannt. Wie in Kapitel 2.5.1 angeführt, wird als Ursache der PA-Bande des S_1 -Übergangs in sSWNTs die Absorption aus einem photoangeregten Einexzitonenzustand in einen Zweiexzitonenzustand diskutiert. Abbildung 6.14 zeigt das transiente Absorptionsspektrum der (9,9)-Röhre im Vergleich mit transienten Absorptionsspektren der halbleitenden (6,5)-Röhre im Bereich des S_1 - und S_2 -Übergangs. Beide Spektren lassen sich jeweils unter Annahme einer lorentzförmigen PB- und PA-Linie anpassen. Der Fit liefert PB- und PA-Linienbreiten von 43 meV und 46 meV sowie 100 meV und 160 meV für die PB- und PA-Banden des S_1 - bzw. S_2 -Übergangs. In beiden Fällen ist die PA-Position um 3 meV zu höheren Energien verschoben. Die Spektren des S_2 - und des M_1 -Übergangs weisen beide eine ähnliche Kurvenform auf, die sich aufgrund der im Vergleich zur PB-Linie deutlich breiteren PA-Linie ergibt. Beiden Übergängen ist gemein, dass die zugehörigen Zustände eine kurze Lebensdauer aufweisen und sich in der Gegenwart eines Leitungsbandes befinden.

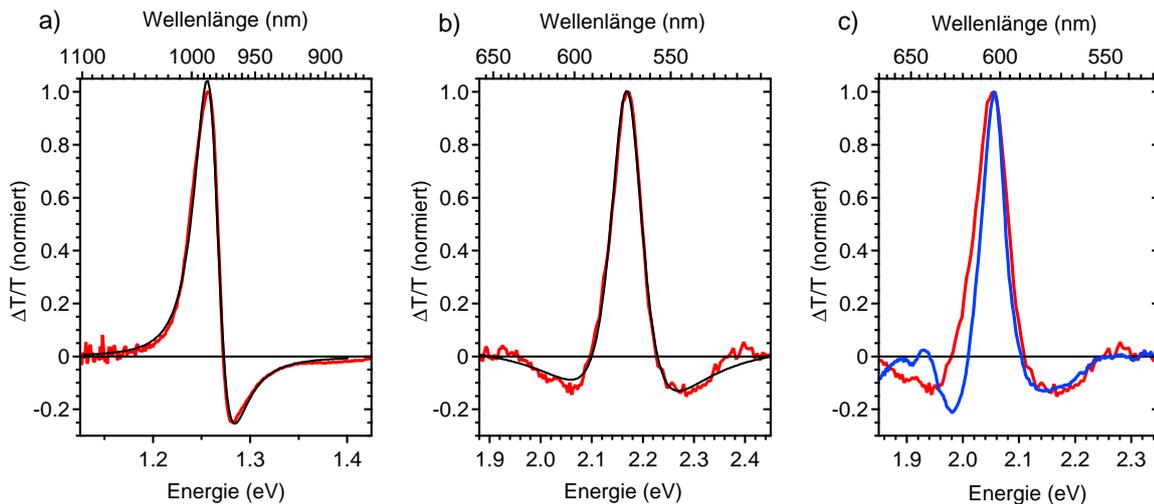


Abbildung 6.14: Vergleich der transienten Absorptionsspektren in metallischen und halbleitenden SWNTs aufgenommen bei einer Verzögerungszeit von 200 fs. a) S_1 - und b) S_2 -Übergang der (6,5)-SWNT jeweils bei Anregung in das Exziton des S_2 -Übergangs (rot) sowie Fit der Spektren mittels zweier Lorentzkurven (schwarz). c) Vergleich der transienten Absorptionsspektren aus b) (rot, um 0,12 eV verschoben) und des M_1 -Übergangs der (9,9)-Röhre (blau) bei resonanter Anregung, was bei einer Verzögerungszeit von 200 fs dem PAS 2 entspricht.

	Position (PA - PB)	FWHM PB	FWHM PA
S_1	3 meV	43 meV	46 meV
S_2	3 meV	100 meV	160 meV
PAS 1	5 meV	43 meV - 75 meV	60 meV - 255 meV
PAS 2	-3 meV bis -30 meV	≈ 60 meV	135 meV - 255 meV

Tabelle 6.1: Übersicht über Parameter der Fits aus Abb. 6.14 sowie der Fitparameter von PAS 1 und PAS 2.

Die starke PA-Bande im PAS 2 zeigt eindeutig, dass für die Detektion von PA-Banden keine besetzten Exzitonenzustände notwendig sind, d. h. der PA-Beitrag entsteht nicht zwingend durch Anregung aus einem angeregten Exzitonenzustand. Des Weiteren wäre für PA aus einem Exzitonenzustand zu erwarten, dass das Flächenverhältnis von PA zu PB unabhängig von der Anregungsleistung ist. Sowohl im PAS 1 als auch im PAS 2 nimmt das Flächenverhältnis jedoch mit steigender Leistung zu.

Ein wesentlicher Unterschied der transienten Absorptionsspektren metallischer SWNTs zu halbleitenden SWNTs ist die starke Änderung der PA-Linienbreite in Abhängigkeit der Anregungsleistung, die in dieser Stärke bei sSWNTs nicht zu beobachten ist. Hingegen wurde eine deutliche Änderung der S_2 -PA-Bande in transienten Absorptionsspektren von sSWNT-Aggregaten bei Anregung in unterschiedliche Exzitonenzustände und Bänder beobachtet.^[73] Hierbei werden freie e-h-Paare mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten erzeugt, wodurch Polaronen oder indirekte Exzitonen⁹ durch lokale elektrische Felder oder Phasenraumfüllungseffekte die PA-Linie beeinflussen bzw. erzeugen könnten.^[73]

Im Gegensatz zu sSWNTs zerfällt in mSWNTs jedes Exziton in ein freies e-h-Paar. Solange keine Phasenraumfüllungseffekte auftreten ist die Anzahl der erzeugten freien Ladungsträger somit direkt proportional zur Anregungsleistung. Dies deutet darauf hin, dass die in Abhängigkeit von der Anregungsleistung lineare Zunahme der Linienbreite von PA1 und PA2, sowie die lineare Rotverschiebung der PA2-Position durch die Population freier Ladungsträger zustande kommt. Darüber, auf welche Art und Weise freie Ladungsträger zur Entstehung der PA-Banden beitragen kann hier nur spekuliert werden. Denkbar sind polaronische Effekte, die z. B. in Polymeren eine PA-Bande erzeugen,^[173] Umorientierungen in der Tensidhülle oder die Variation der Exzitonenzustände durch lokale elektrische Felder.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die PB-Linien durch Besetzung des Exzitonenzustands und/oder die verzögerte Rückkehr in den Grundzustand entstehen. Die Ausprägung der PA-Banden ist ähnlich, wie im Falle des S_2 -Übergangs halbleitender SWNTs,

⁹Bei indirekten Exzitonen in SWNT-Aggregaten handelt es sich um Exzitonen, bei denen sich Elektron und Loch auf unterschiedlichen Röhren befinden.

von der freien Ladungsträgerpopulation abhängig. Zur Ergündung der Ursache für die Entstehung der PA-Bande sind jedoch weitere Experimente notwendig.

6.6 Ursache der langlebigen Komponente

In der Literaturübersicht zur Ultrakurzzeitspektroskopie am Materialsystem Graphen/Graphit in Kapitel 2.5.2 wurde dargestellt, dass transiente Absorptionsexperimente an Graphen bei Abfrage im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich einen biexponentiellen Zerfall aufweisen. Die schnelle Zeitkonstante steht für die Thermalisierung. Die längere Zeitkonstante wird mit der Abkühlung der Ladungsträgerverteilung erklärt. Die Daten weisen keine Komponente auf, die mit der Ladungsträgerrekombination am Fermi-niveau assoziiert wird, welche auf einer Zeitskala von 1 ps bis 10 ps abläuft und nur mit der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie zugänglich ist.

In mSWNTs laufen Thermalisierung und Abkühlung der Ladungsträger, wie zuvor diskutiert, sehr ähnlich ab. Ein großer Unterschied zwischen Graphen und mSWNTs ist jedoch, dass die zuvor vorgestellten Daten aus transienten Absorptionsexperimenten an mSWNTs nur mit einem Vierniveausystem modelliert werden können. Somit weisen mSWNTs im Gegensatz zu Graphen ein triexponentielles Abklingverhalten auf. Hierbei tritt eine langlebige Komponente mit einer Lebensdauer von etwa 40 ps auf. Im Folgenden wird die Ursache dieser langlebigen Komponente diskutiert.

Abbildung 6.15 a) zeigt transiente Absorptionsspektren, aufgenommen bei unterschiedlichen Anregungsleistungen, bei einer Verzögerungszeit von 5 ps. Zu diesem Zeitpunkt tragen die kurzlebigen Prozesse auf den Zeitskalen τ_1 und τ_2 trotz ihres bedeutend größeren Gewichts nur noch verschwindend gering zu den gemessenen transienten Absorptionsspektren bei. Somit geben diese allein die langlebige Komponente wieder und werden, wie in Abbildung 6.15 b) gezeigt, gut durch die PAS des langlebigen Zustands beschrieben. Im Folgenden werden für die Untersuchung der langlebigen Komponente immer die PAS 3 herangezogen.

Das PAS 3 unterscheidet sich deutlich von den PAS der schnellen Komponenten. Abbildung 6.16 a) zeigt, dass einem vergleichsweise schmalen PB-Beitrag ein stark ausgeprägter PA-Beitrag auf der niederenergetischen Seite gegenübersteht. Auf der hochenergetischen Seite ist hingegen kein PA-Signal erkennbar. Das PB-Maximum ist gegenüber dem der anderen PAS zu höheren Energien verschoben. Die spektrale Form ist unabhängig von der Anregungsleistung. Mit zunehmender Anregungsleistung ist jedoch eine Verschiebung hin zu höheren Energien klar erkennbar. Des Weiteren weist das Maximum des PAS 3 eine quadratische Zunahme mit der Anregungsleistung auf (s. Abb. 6.20).

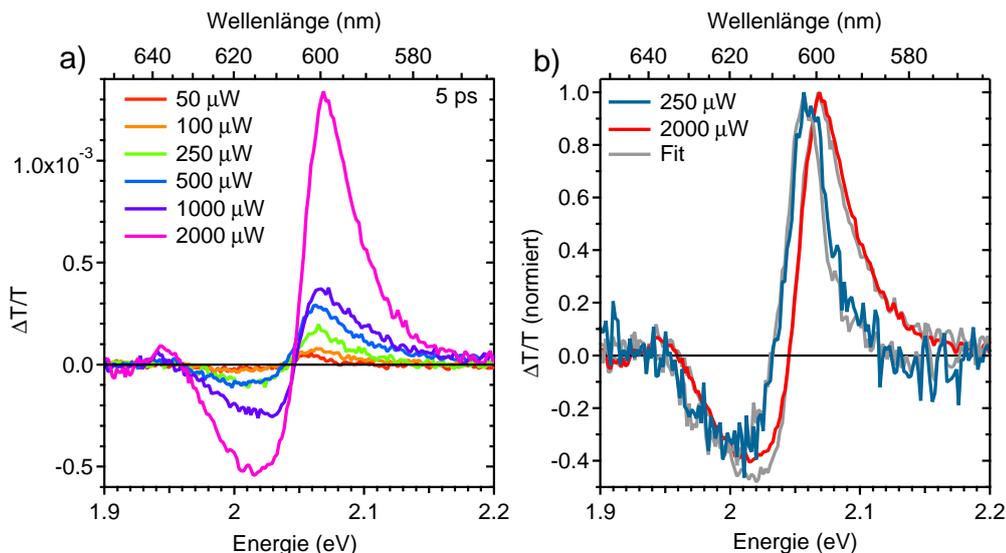


Abbildung 6.15: a) Transiente Absorptionsspektren bei einer Verzögerungszeit von 5 ps. b) Vergleich zwischen transienten Absorptionsspektren und Photoanregungsspektren des 3. Niveaus aus dem globalen Fit.

Die Erklärung, dass die langlebige Komponente einfach die Ladungsträgerrekombination am Fermi-niveau widerspiegelt, erscheint aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. So ist nicht einsichtig, warum das PAS 3 sich, wie zuvor besprochen, grundlegend von dem PAS 1 und PAS 2 unterscheidet. Unter der Annahme, dass τ_3 nur die Rekombination am Fermi-niveau zugrunde liegt, würde man erwarten, dass zumindest die PAS 2 und PAS 3 ähnlich sind, da schon auf der Zeitskala τ_2 keine Besetzung im Energiebereich des Abfragelichts vorhanden ist und das transiente Absorptionssignal allein die Rückkehr der Ladungsträger in den Grundzustand widerspiegelt. In Abhängigkeit der Anregungsleistung würde man außerdem maximal eine lineare Zunahme der Amplitude des PAS 3 erwarten.

Als Erklärung für die langlebige Komponente werden im Folgenden mehrere Mechanismen in Betracht gezogen an:

- **Erwärmung der mSWNTs.** Die absorbierte Energie wird durch die vorher dargestellten Zerfallskanäle auf einer Zeitskala von etwa 1 ps aus dem elektronischen System in das Gitter eingekoppelt. Eine Erwärmung der SWNTs geht mit einer Veränderung der Bandstruktur einher und verschiebt die Energie der optischen Übergänge um etwa $-9.3 \times 10^{-5} \text{ eV/K}^{-1}$.^[63] Ein Abfragepuls, der die Transmission einer „warmen“ Röhre abfragt, würde somit einen optischen Übergang vorfinden, der gegenüber dem Referenzpuls rotverschoben ist. Dies könnte wie in Abb. 6.17 dargestellt zu den beobachteten transienten Absorptionsspektren führen.
- **Renormalisierung der Bandlücke** (*engl.* band-gap renormalization, BGR).

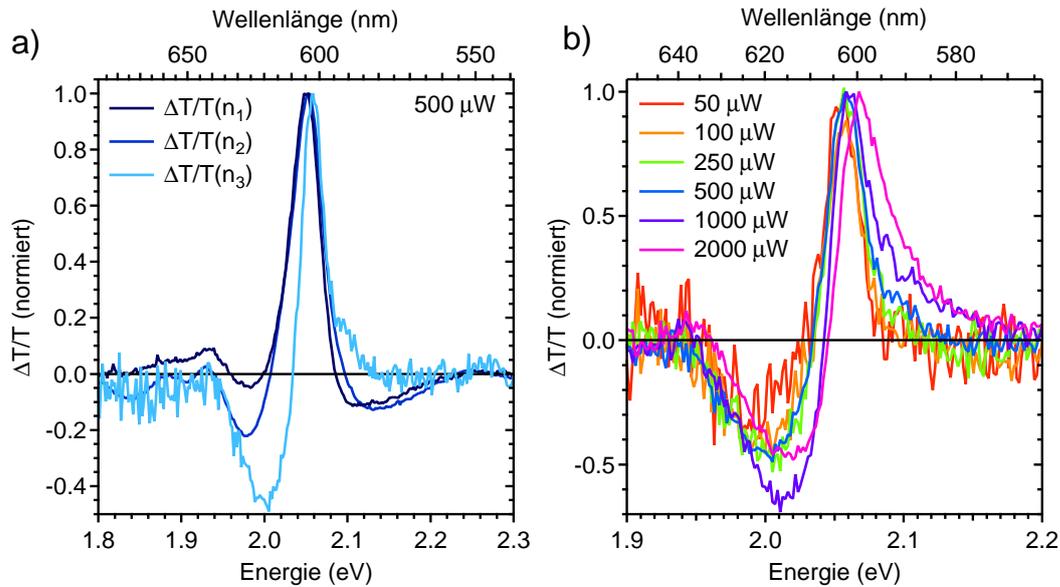


Abbildung 6.16: a) Normalisierte Photoanregungsspektren der Niveaus 1, 2 und 3. b) Normierte Photoanregungsspektren des 3. Niveaus.

Bei der BGR handelt es sich um einen Vielteilcheneffekt. Durch die Erzeugung eines Elektron-Loch-Plasmas, d. h. Erzeugung einer großen Anzahl von freien Elektron-Lochpaaren, kann die Bandlücke verringert werden, was z. B. bei Volumenhalbleitern und 2D-Halbleiterstrukturen beobachtet wird.^[174,175] Auch in Anrege-Abfrage-Experimenten an Graphen wurden PA-Beiträge mit der BGR erklärt.^[84] Auf die transienten Absorptionsspektren hätte die BGR einen ähnlichen Effekt wie die zuvor angeführte Probenerwärmung.

- **In Defektzuständen gefangene Ladungsträger.** Ladungsträger können von Defektzentren in der Kristallstruktur eingefangen werden. In sSWNTs wurden Photoanregungen mit Lebensdauern im Bereich von einigen ms nachgewiesen, was um Größenordnungen langsamer ist, als die typische beobachtete strahlende und nichtstrahlende Rekombination von Exzitonen. Als Ursache dieser langlebigen Anregungen werden an Störstellen gefangene Ladungsträger vermutet.^[104]
- **Fano-Resonanz.** Die Kurvenform des langlebigen Photoanregungsspektrums erinnert an eine Fanolinie. Eine Fano-Resonanz beschreibt den Interferenzeffekt auf die optische Absorption durch gekoppelte diskrete und kontinuierliche Übergänge, für die die angeregten Eigenzustände eine Mischung der diskreten und kontinuierlichen Zustände sind. Die kontinuierliche Absorption $A(E)$ ist hierdurch moduliert.^[176] Es gilt:

$$A_{\text{Fano}}(E) = A(E) \cdot \frac{\left(q\frac{\gamma}{2} + E - E_0\right)^2}{\left(\frac{\gamma}{2}\right)^2 + (E - E_0)^2}. \quad (6.12)$$

Hierbei ist γ die Linienbreite des exzitonischen Übergangs, E_0 die Energie des Exzitons und q der dimensionslose Fano-Parameter. In den mSWNTs befindet sich das Exziton in Gegenwart des linearen Leitungs- bzw. Valenzbandes. Ein Photon mit der Energie des M_1 -Exzitons kann sowohl einen Interbandübergang bewirken, als auch ein Exziton erzeugen.

Im Folgenden werden die angeführten Mechanismen als mögliche Ursache der langlebigen Komponente eingehend diskutiert.

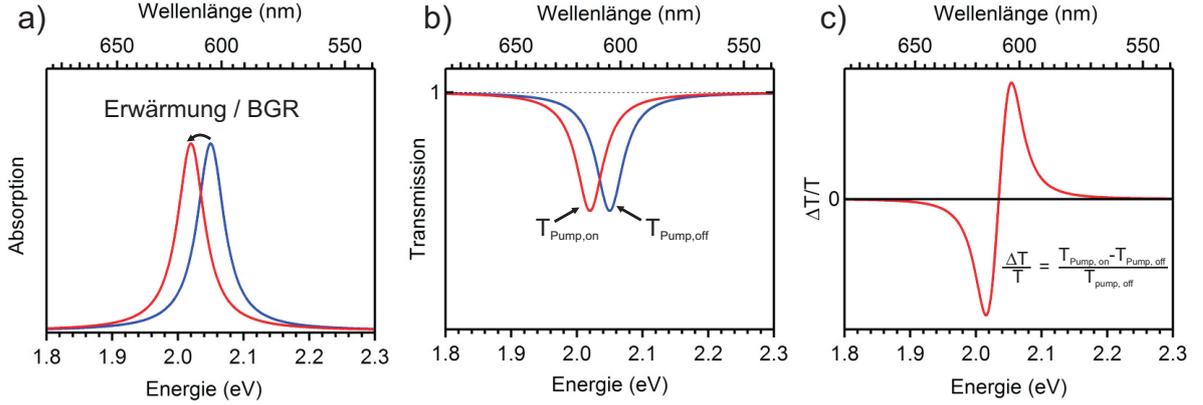


Abbildung 6.17: Darstellung einer Absorptionslinie mit einer Linienbreite von 50 meV, die aufgrund einer intensiven Laseranregung durch Erwärmung oder BGR um 30 meV rotverschoben wird. Darstellung in Absorption a), Transmission b) und differentieller Transmission c).

Fano-Resonanz

Eine Fano-Resonanz kann als Ursache der langlebigen Komponente ausgeschlossen werden. So können die transienten Absorptionsspektren nicht mit einer Fanolinienform nach Gl. 6.12 angepasst werden. Des Weiteren ist das elektronische System nach der Rekombination der Ladungsträger auf der τ_2 -Zeitskala identisch mit einem zuvor nicht angeregten System, weswegen keine Beiträge in den transienten Spektren bei positiven Verzögerungszeiten zu erwarten sind.

Renormalisierung der Bandlücke

Die BGR kommt als Ursache ebensowenig in Frage. In halbleitenden eindimensionalen Systemen werden die optischen Eigenschaften auch bei hohen Photoanregungsdichten durch Exzitonen bestimmt. Eine BGR wurde nicht beobachtet.^[177,178] In mSWNTs ist die BGR für die Bänder des E_{11}^M -Übergangs und somit für die langlebige Komponente aus den folgenden Gründen unbedeutend. Für eine BGR ist eine hohe Besetzung freier

Elektron-Lochpaare in einem Band notwendig. Diese wird jedoch aufgrund der schnellen Relaxation und Rekombination wenn überhaupt nur für einen sehr kurzen Zeitraum nach dem Anregungspuls erreicht. Die transienten Absorptionsdaten zeigen jedoch, dass das PB-Maximum auch bei hohen Anregungsleistungen unverändert bleibt (s. Abb. 6.7), was zeigt, dass die E_{11}^M -Bänder nicht von einer BGR betroffen sind. Nach der Rekombination der meisten Ladungsträger innerhalb weniger ps ist auf der Zeitskala der langlebigen Komponente keine hinreichende Population freier Elektron-Lochpaare gegeben. Des Weiteren sprechen die Verschiebung der transienten Spektren der langsamen Komponente hin zu höheren Energien sowie das Auftreten der Komponente auch bei äußerst geringen Anregungsdichten von weniger als einem absorbierten Photon pro 100 nm gegen die BGR als Ursache.

Erwärmung der mSWNTs

Wie zuvor angemerkt und in Abbildung 6.17 skizziert, ist es denkbar, dass die langlebige Komponente auf eine Erwärmung der mSWNTs zurückzuführen ist. So wurde unter anderem für den Wärmetransfer von SWNTs an die wässrige Umgebung eine Zeitkonstante von etwa 75 ps angegeben^[179], was vergleichbar mit der Lebensdauer der langlebigen Komponente ist.

Die Hypothese, dass die Erwärmung der mSWNTs ursächlich für die langlebige Komponente ist, wurde mit dem folgenden Modell überprüft. Die Erwärmung wurde aus der absorbierten Leistung pro Kohlenstoffatom unter Verwendung des Absorptionsquerschnitts $\sigma_{(9,9)} \approx 10^{-17} \text{ cm}^{-2}$ bestimmt. Auch wurde angenommen, dass die Wärmekapazität des Kristallgitters um den Faktor 100 größer ist, als die des elektronischen Systems^[161], bestimmt. Hieraus ergeben sich für die verwendeten Anregungsleistungen Gittertemperaturen von 300 K bis 430 K. Die Änderung der Energie des optischen Übergangs wurde nach May *et al.* mit $-9,3 \times 10^{-5} \text{ eV/K}^{-1}$ angenommen.^[63] Des Weiteren wurde berücksichtigt, dass sich die Linienbreite um die zugeführte thermische Energie vergrößert.

Abbildung 6.18 a) zeigt die sich aus dem Modell ergebenden transienten Absorptionsspektren bei einer Anregungsleistung von $500 \mu\text{W}$ für unterschiedliche Breiten der lorentzförmigen Absorptionslinie. Da die absolute Intensität der aus dem Modell zu erwartenden Spektren unbekannt ist, sind die Spektren normalisiert. Die beste Übereinstimmung zwischen Modell und globalen Fit ist für eine Linienbreite von 50 meV gegeben, was mit der in Kapitel 6.3.1 bestimmten Linienbreiten des PB-Maximums des PAS 1 und PAS 2 übereinstimmt. Eine konsistente Anpassung der PAS in Abhängigkeit der Anregungsleistung ist mit dem Modell jedoch nicht möglich. Wie in Abbildung 6.18 b) gezeigt, bewirkt die mit der Erwärmung einhergehende Linienverbreiterung sowie die

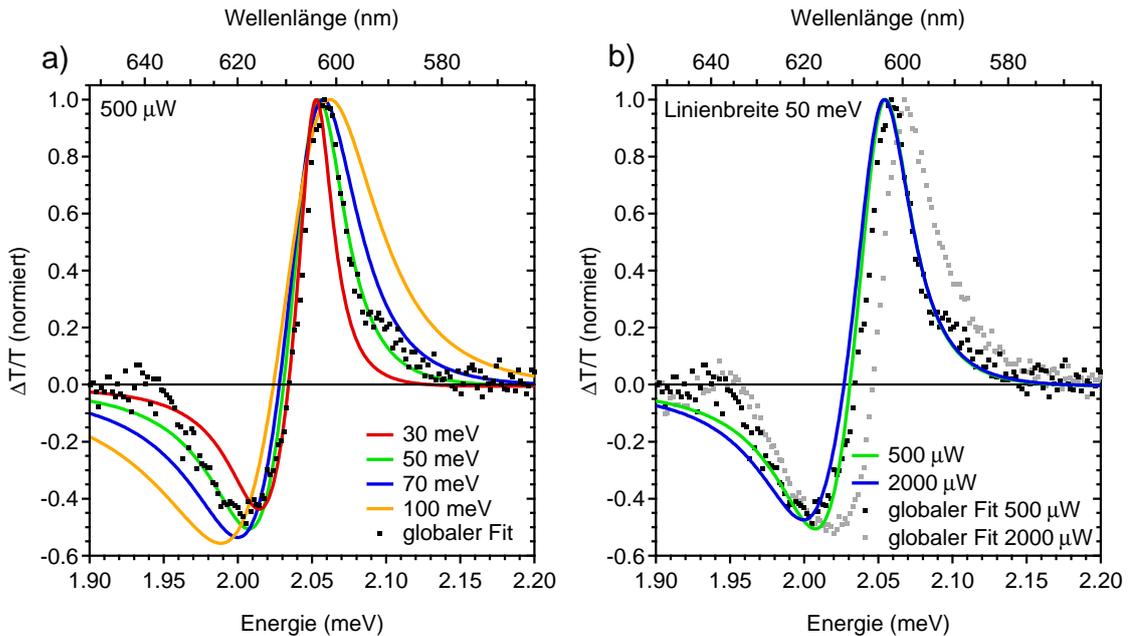


Abbildung 6.18: a) Modellierte transiente Absorptionsspektren unter Annahme einer lorentzförmigen Absorptionslinie mit Zentrum bei 2,052 eV sowie Linienbreiten von 30, 50, 70 und 100 meV bei einer Anregungsleistung von $500 \mu\text{W}$, was einer Zunahme der Gittertemperatur um 40 K entspricht, im Vergleich mit dem Photoanregungsspektrum des langlebigen Zustandes. b) Vergleich modellierter transienter Absorptionsspektren (Zentrum: 2,052 meV, Linienbreite: 50 meV) mit Photoanregungsspektren für Anregungsleistungen von 500 und $2000 \mu\text{W}$ (Temperaturzunahme: 40 K bzw. 140 K).

Reduzierung der Übergangsenergie mit zunehmender Anregungsleistung eine Verbreiterung der PA-Bande sowie eine Verschiebung des Nulldurchgangs hin zu niedrigeren Energien. Die in den PAS beobachtete Verschiebung hin zu höheren Energien kann im Rahmen des Modells hingegen nicht reproduziert werden. Somit ist davon auszugehen, dass die Übereinstimmung der modellierten Spektren mit der langlebigen Komponente bei einer Anregungsleistung von $500 \mu\text{W}$ von zufälliger Natur ist.

Ein weiteres Indiz gegen Erwärmung als Ursache der langlebigen Komponente ist die quadratische Leistungsabhängigkeit des Maximums der PAS. Unter der hier verwendeten Annahme, dass sich das transiente Spektrum der langlebigen Komponente einzig durch die Verschiebung der Exzitonresonanz ergibt, folgt, dass die Amplitude des transienten Spektrums fast gänzlich unabhängig von der Anregungsleistung ist.

Somit lässt sich zusammenfassend feststellen, dass eine Erwärmung der mSWNTs wahrscheinlich nicht ursächlich für die langlebige Komponente ist. Die Ergebnisse des eingeführten Modells können grundsätzlich nicht mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht werden. Es ist zwar davon auszugehen, dass eine Erwärmung stattfindet, die Auswirkungen auf die transienten Absorptionsspektren sind aber wahrscheinlich vernachlässigbar.

In Defektzuständen gefangene Ladungsträger

Die Differenz zweier leicht gegeneinander verschobener lorentzförmiger Absorptionslinien gleicher Breite ist proportional zur 1. Ableitung der Absorptionslinie. Abbildung 6.19 zeigt, dass sich die Kurvenform der langlebigen Komponente der 1. Ableitung einer lorentzförmigen Absorptionslinie ähnelt. Die Linienbreite beträgt 65 meV, was der Breite der PB-Maxima des 1. und 2. Photoanregungsspektrums entspricht. Spektren, die wie die Ableitung des Absorptionsspektrums verlaufen, sind typisch für Elektroabsorptionsexperimente, in denen die Änderung ΔA der Absorption in Gegenwart eines statischen elektrischen Feldes bestimmt wird. Durch das elektrische Feld treten der Starkeffekt und/oder der Franz-Keldysh-Effekt auf.^[180] Bei Ersterem wird zwischen dem quadratischen Starkeffekt und dem linearen Starkeffekt unterschieden. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht des Stark- und Franz-Keldysh-Effekts gegeben, die an Referenz [180] angelehnt ist.

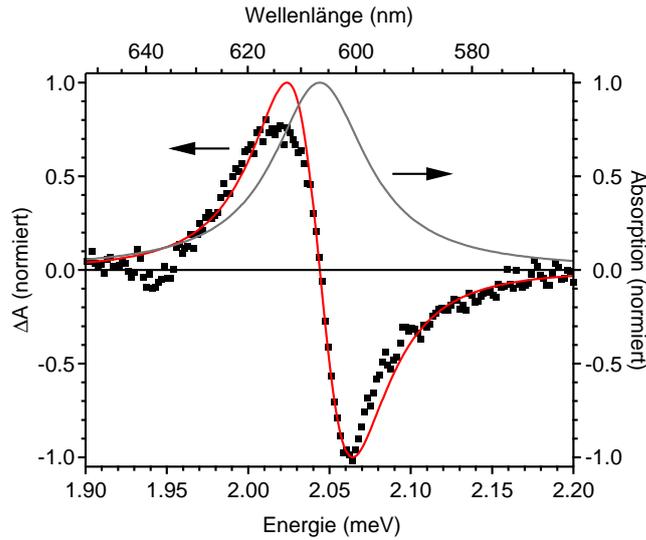


Abbildung 6.19: Ähnlichkeit des Photoanregungsspektrums (schwarz) mit der 1. Ableitung einer Lorentzlinie (rot). Die Lorentzlinie (grau) ist ebenso abgebildet. Wie für Elektroabsorptionsspektren üblich, wurde die differentielle Absorption ΔA verwendet.

Im Falle des quadratischen Starkeffekts mischen die Eigenzustände Ψ_j^0 aufgrund des elektrischen Feldes zu Zuständen Ψ_j . Aus der Störungstheorie zweiter Ordnung ergibt sich die Energieverschiebung des Zustandes ΔE_j als:^[180]

$$\Delta E_j = \sum_{l \neq j} \frac{|\langle \Psi_l^0 | \vec{\mu}_{lj} \cdot \vec{F} | \Psi_j^0 \rangle|^2}{E_j^0 - E_l^0} = p_j \frac{F^2}{2} \quad (6.13)$$

$\vec{\mu}_{ij}$ ist das Übergangsdipolmoment zwischen den Eigenzuständen Ψ_l^0 und Ψ_j^0 , \vec{F} das

angelegte elektrische Feld. Zur Polarisierbarkeit p_j eines Zustandes tragen alle optisch erlaubten Übergänge bei. Die Stärke des externen Feldes F geht quadratisch in die Energieverschiebung ein. Zur Beschreibung des quadratischen Starkeffekts in SWNTs und Polymeren ist oft ein Dreiniveausystem, bestehend aus einem geraden Grundzustand sowie zwei angeregten Zuständen mit gerader und ungerader Symmetrie, ausreichend, woraus sich bei hinreichend großem Abstand der angeregten Zustände die typische Linienform der 1. Ableitung des Absorptionsspektrums ergibt.^[180–182]

Für das Auftreten des linearen Starkeffekts ist entweder ein permanentes Dipolmoment oder die Entartung zweier angeregter Zustände mit unterschiedlicher Symmetrie notwendig.^[180] Im Gegensatz zum quadratischen Starkeffekt ist die Energieverschiebung linear zur Stärke des externen Feldes und die Linienform ist die 2. Ableitung des Absorptionsspektrums. Dem linearen und quadratischen Starkeffekt ist gemein, dass die Amplitude des Elektroabsorptionsspektrums quadratisch mit der elektrischen Feldstärke zunimmt.^[180]

Der Franz-Keldysh-Effekt beschreibt die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand in das e-h-Kontinuum in Gegenwart eines externen elektrischen Feldes.^[180] Außerdem führt er zu einer Renormalisierung der Energie des e-h-Kontinuums um den Betrag ΔE_{BGR} . Die Linienform zeigt eine charakteristische Verbreiterung, die proportional zu $F^{2/3}$ ist. Die Verbreiterung tritt nur auf, wenn ΔE_{BGR} größer als die Lebensdauererweiterung des Kontinuumszustandes ist. Ist dies nicht der Fall, so erzeugt der Franz-Keldysh-Effekt im Elektroabsorptionsspektrum eine Linienform, die ähnlich einer 3. Ableitung ist und die Amplitude des Spektrums skaliert ebenfalls mit F^2 .^[180]

Wie zuvor schon angesprochen, ist die Kurvenform des PAS 3 ähnlich der 1. Ableitung des Absorptionsspektrums, was stark an den quadratischen Stark-Effekt erinnert. Des Weiteren nimmt die Signalamplitude des PAS 3, wie in Abbildung 6.20 dargestellt, quadratisch mit der Anregungsleistung zu. Dies ist für transiente Absorptionsmessungen sehr ungewöhnlich. Mit der Annahme, dass die Kurvenform der langlebigen Komponente auf den quadratischen Stark-Effekt zurückzuführen ist, und dass das elektrische Feld proportional zur Anregungsleistung ist, lassen sich beide Beobachtungen erklären.

Die beobachtete Verschiebung der Photoanregungsspektren hin zu höheren Energien ist mit der zuvor getroffenen Annahme auf den ersten Blick nicht erklärbar. Aus Gleichung 6.13 ist zu ersehen, dass die beobachtete Kurvenform unter Annahme eines Dreiniveausystems zu kleineren Energien verschieben muss. Nicht beachtet wird hierbei, dass die Kurvenform sich einerseits durch die Zahl der relevanten Niveaus sowie durch eine Superposition des linearen und des quadratischen Stark-Effekt verändern kann.^[180] Auch ein Beitrag des Franz-Keldysh-Effekts ist denkbar, da der Ansatz des e-h-Kontinuums

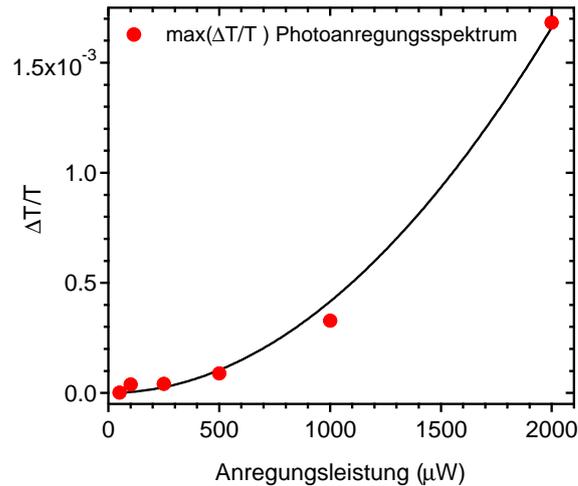


Abbildung 6.20: Maximale Signalamplitude der Photoanregungsspektren der langlebigen Komponente in Abhängigkeit der Anregungsleistung. Die schwarze Kurve ist der beste quadratische Fit der Datenpunkte.

aufgrund der zu erwartenden relativ geringen Exzitonbindungsenergie von etwa 50 meV sehr nahe am Exzitonzustand liegt.

Elektroabsorptionsmessungen an SWNTs wurden bisher von Kishida *et al.* an polydispersen Proben^[181] und von Izard *et al.* an aufgereinigten sSWNT-Proben durchgeführt^[183]. Erstere lassen aufgrund der Polydispersität keine näheren Rückschlüsse für einzelne Spezies zu. Aus Letzteren wird jedoch deutlich, dass die Kurvenform der 1. Ableitung des Absorptionsspektrums ähnelt, was für den quadratischen Stark-Effekt spricht. Wie auch in den Photoanregungsspektren, ist die PB-Komponente stärker als die PA-Komponente. Die Amplitude ist quadratisch in Abhängigkeit des angelegten elektrischen Feldes. Die Linienbreite bleibt in etwa konstant, wohingegen die Linienposition leicht hin zu höheren Energien verschiebt. Diese Verschiebung ist, wie zuvor angesprochen, nicht zu erwarten, deckt sich aber mit der Verschiebung der Photoanregungsspektren. Ein Beitrag des e-h-Kontinuums ist hingegen nicht erkennbar. Die Ergebnisse von Izard *et al.* sind in Abbildung 6.21 dargestellt.

In der bisherigen Diskussion wurde dargelegt, dass das transiente Absorptionsspektrum der langlebigen Komponente eine große Ähnlichkeit mit Elektroabsorptionsspektren aufweist, in denen der Stark- und der Franz-Keldysh-Effekt vorherrschen. Voraussetzung für diese Effekte ist jedoch ein statisches elektrisches Feld. Ein solches kann in SWNTs z. B. durch Ladungsträger erzeugt werden, die an Defektstellen gefangen sind. Quasikontinuierliche differentielle Transmissionsmessungen legen nahe, dass in sSWNTs Ladungsträger an Defektstellen eingefangen werden.^[104] Dort überleben sie bis hin zu einigen hundert ms, was um einige Größenordnungen länger ist, als die in Kapitel 3

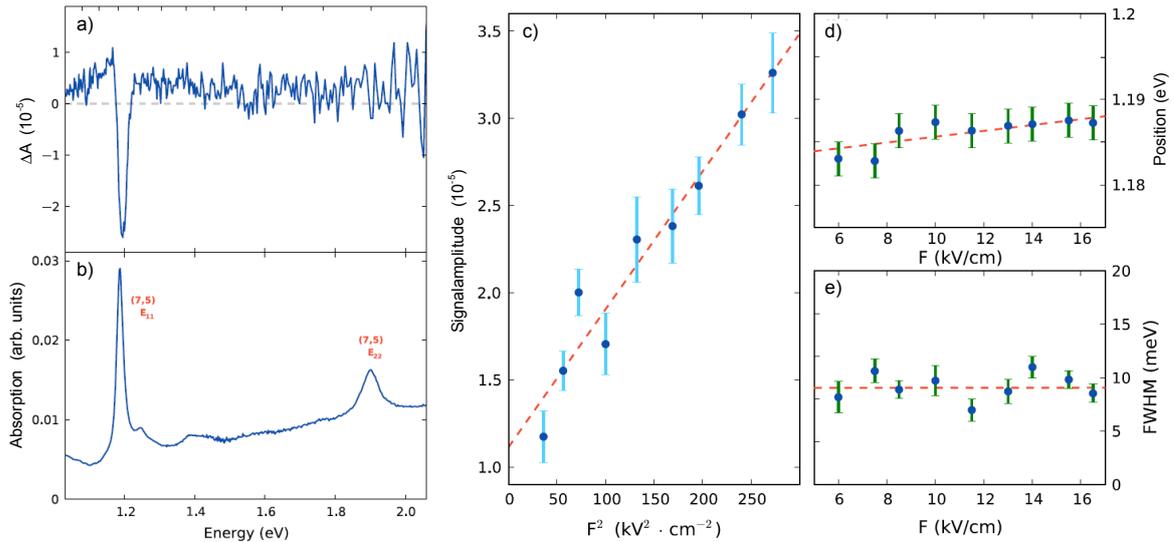


Abbildung 6.21: Ergebnisse der Elektroabsorptionsmessungen an sSWNTs von IZard *et al.*^[183]. a) Elektroabsorptionsspektrum und b) Absorptionsspektrum einer polymerstabilisierten (7,5)-Probe. c) Abhängigkeit der Signalamplitude von der elektrischen Feldstärke. d) Position und e) Halbwertsbreite der Absorptionslinie. Wiedergabe nach N. IZard, E. Gaufrés, X. Le Roux, S. Kazaoui, Y. Murakami, D. Marris-Morini, E. Cassan, S. Maruyama und L. Vivien, „*Electroabsorption study of index-defined smiconduction carbon nanotubes*“, The European Physical Journal Applied Physics, **55**, 20401 (2011), mit Genehmigung von Cambridge University Press

beschriebene verzögerte Fluoreszenz. Auch in mSWNTs kann davon ausgegangen werden, dass Ladungsträger an Defektstellen eingefangen werden und dort bedeutend länger überleben, als für Exzitonen und freie Ladungsträger zu erwarten ist. Zur Beobachtung von Stark- und Franz-Keldysh-Effekt sind typischerweise elektrische Feldstärken von 10-100 kV/cm notwendig.^[181,183] Das von einer Punktladung ausgehende elektrische Feld erreicht für typische SWNT-Längen von 100-200 nm ebenfalls Feldstärken in dieser Größenordnung. Die über die ganze SWNT gemittelte Feldstärke kann näherungsweise als direkt proportional zur Anzahl der an verschiedenen Störstellen gefangenen Ladungsträger angenommen werden. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl der gefangenen Ladungsträger proportional zu den pro SWNT erzeugten Exzitonen bzw. absorbierten Photonen und somit direkt proportional zur Anregungsleistung ist. Dies ist, wie zuvor angesprochen, in Übereinstimmung mit der quadratischen Abhängigkeit der Signalamplitude von der Anregungsleistung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die vorgestellten Photoanregungsspektren der langlebigen Komponente im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Mechanismen mit dem Stark-Effekt erklärt werden können, der durch das statische elektrische Feld von an Defektstellen gefangenen Ladungsträgern verursacht wird. Zur letztendlichen Bestätigung dieser Hypothese sind weitere Experimente, insbesondere Elektroabsorptionsmessungen an hochreinen mSWNT-Proben, notwendig.

6.7 Variation der Anregungswellenlänge

In den bisher vorgestellten transienten Absorptionsmessungen war die Anregungswellenlänge in Resonanz mit dem Absorptionsmaximum der (9,9)-Röhre. Bei nichtresonanter Anregung ist die Absorption in den Exzitonzustand verringert. Stattdessen trägt die Absorption der E_{00}^M - und bei größeren Energien auch die E_{11}^M -Interbandübergänge stärker zum transienten Signal bei.

Unter der Voraussetzung, dass das detektierte maximale Photobleichen direkt proportional zum linearen Absorptionskoeffizienten ist, ergibt sich durch Variation der Anregungswellenlänge beim resonanten Abfragen einer Chiralität der Beitrag dieser Chiralität zur linearen Absorption.^[67] Allerdings kann diese Messmethode mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau nicht automatisiert werden¹⁰ und ist somit sehr aufwendig, weswegen nur bei sechs verschiedenen Anregungswellenlängen gemessen wurde.

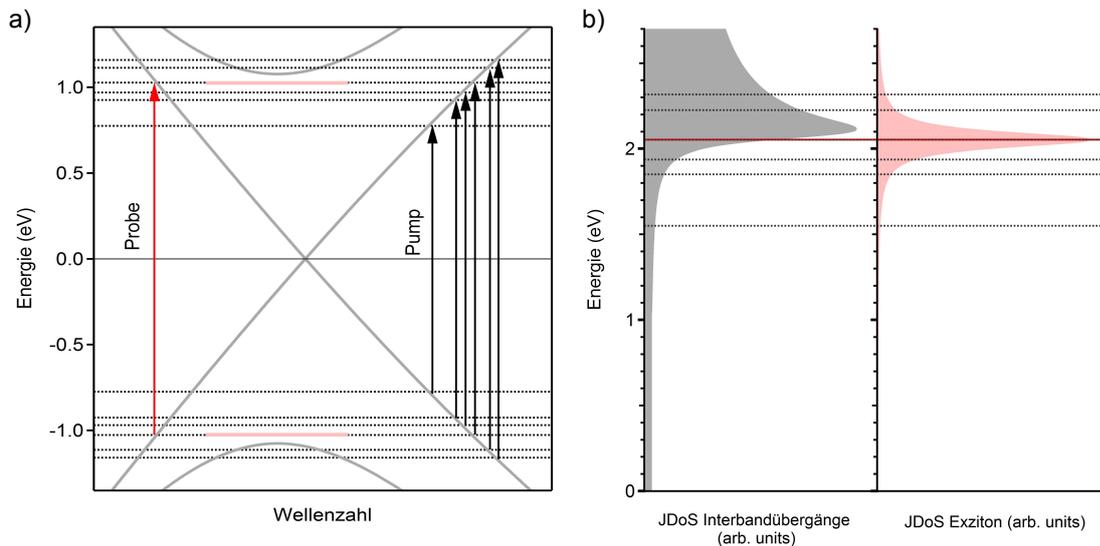


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung der angeregten und abgefragten Interband- und Exzitonübergänge der (9,9)-Röhre. a) Ausschnitt der Bandstruktur der (9,9)-Röhre (grau). Angezeigt ist ebenso die Anrege- und Abfragewellenlänge, sowie der Exzitonzustand (rot). b) Joint Density of States (JDoS) der Interbandübergänge und des Exzitonübergangs.

Des Weiteren ist zu erwarten, dass bei Variation der Anregungswellenlänge Unterschiede in der Ladungsträgerdynamik der (9,9)-Röhre vorhanden sind. Wie in Kapitel 6.4 diskutiert, sind die heißen Phononmoden der Engpass für die Abkühlung und die Rekombination der heißen Ladungsträger. Eine längere Lebensdauer τ_2 ist somit bedingt durch eine größere Ladungsträgerdichte, welche wiederum proportional zum linearen

¹⁰Zwar ist der OPA in einem gewissen Wellenlängenbereich, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, automatisch durchstimmbare, die Optimierung der Pulskompression bei unterschiedlichen Wellenlängen muss jedoch per Hand vorgenommen werden.

Absorptionskoeffizienten und zur Energie der erzeugten Ladungsträger ist. Für die Zeitkonstante τ_1 der Thermalisierung ist es zudem denkbar, dass eine effiziente Anregung in das Exziton oder das E_{11}^M -Band wegen des für die Thermalisierung notwendigen Übergangs in die linearen Bänder langsamer ist als für eine vorwiegende Anregung direkt in die linearen Bänder.

Im Folgenden wird kurz auf die Ladungsträger-Dynamik der (9,9)-Röhre bei nichtresonanter Anregung eingegangen. Die Photonenflussdichte wurde hierbei unabhängig von der Anregungswellenlänge jeweils bei etwa $3,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ konstant gehalten. Zweiphotonenabsorption ist bei dieser Flussdichte nicht zu erwarten.

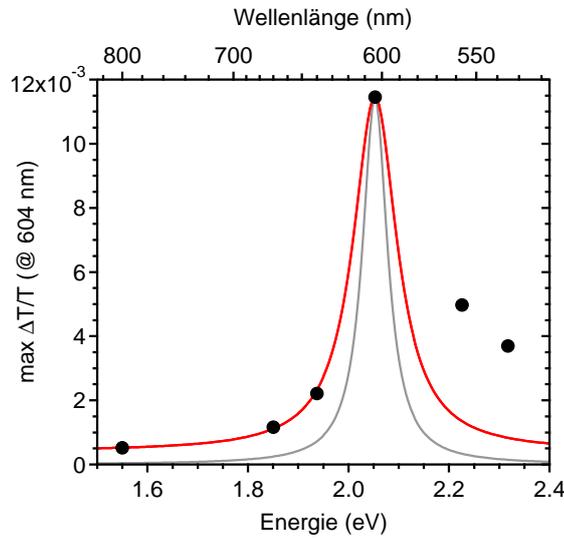


Abbildung 6.23: Maximum der Transienten bei 604 nm Abfragewellenlänge (schwarz) in Abhängigkeit der Energie der Anregungsphoton. Eine Lorentzkurve mit 105 meV Linienbreite (rot) gibt die Messpunkte bei niedrigen Photonenenergien gut wieder. Die in den transienten Absorptionsspektren vorherrschenden PB-Banden haben hingegen nur eine Linienbreite von etwa 60 meV (grau).

Abbildung 6.23 zeigt das maximale PB-Signal der Transienten bei 604 nm in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge. Die beste Anpassung der niederenergetischen Seite gelingt mit einer Lorentzlinie mit 105 meV Breite, die sich auf einem konstanten Untergrund befindet. Die Linienbreite ist identisch mit der aus Multipeakfits an das Absorptionsspektrum bestimmten Linienbreite in Kapitel 4.4, aber bedeutend breiter als das aus den Photoanregungsspektren bestimmte PB, welches nur eine Linienbreite von etwa 60 meV aufweist. Der Untergrund entsteht, wie zuvor angesprochen, durch Absorption der linearen Bänder. Hieraus lässt sich abschätzen, dass die resonante Anregung des Exzitons einen um etwa den Faktor 30 höheren PB-Signal erzeugt, als der darunterliegende M_{00} -Interbandübergang. Die Messpunkte auf der hochenergetischen Seite der Exzitonresonanz liegen deutlich über der angepassten Lorentzkurve, was sich durch die

Absorption des E_{11}^M -Interbandübergangs ergibt. Eine Abschätzung der Exzitonbindungsenergie, ähnlich wie in Referenz [17], ist wegen der geringen Anzahl an Messpunkten nicht sinnvoll.

Die Zeitkonstanten der Thermalisierung τ_1 und der Rekombination τ_2 der Ladungsträger in der (9,9)-Röhre in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge sind in Abbildung 6.24 dargestellt. Trotz der teils beträchtlichen Fehlerbalken ist für τ_2 eine Zunahme mit kleiner werdender Anregungswellenlänge feststellbar. Eine Abhängigkeit vom linearen Absorptionskoeffizienten, was ein Maximum von τ_2 für die resonante Anregung des Exzitons erwarten ließe, konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht beobachtet werden. Im Falle von τ_1 zeigt sich der Trend, dass die Messwerte für Photonenergien oberhalb der (9,9)-Exzitonresonanz, die somit vorwiegend eine Absorption in die E_{11}^M -Bänder bewirken, eine längere Zeitkonstante aufweisen.

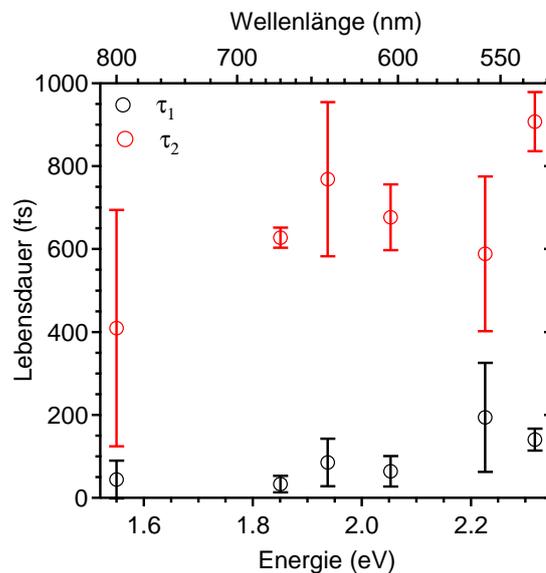


Abbildung 6.24: Zeitkonstanten der Thermalisierung bzw. Exzitonrekombination τ_1 und Rekombination τ_2 der (9,9)-Röhre in Abhängigkeit der Anregungsphotonenenergie.

7 Exzitongröße in halbleitenden und metallischen Kohlenstoffnanoröhren

Das intensitätsabhängige Sättigungsverhalten des Anrege-Abfrage-Signals der Exzitonübergänge ist bei kleinen Anregungsleistungen direkt proportional zur Besetzung des Phasenraums und kann zur Bestimmung der Exzitongröße verwendet werden.^[74] Lürer *et al.* wandten dieses Verfahren erstmals zur Bestimmung der Exzitongröße in (6,5)-Röhren an.^[44] In diesem Kapitel wird das Sättigungsverhalten des maximalen M_1 - und S_1 -PB-Signals untersucht, unter anderem mit dem Ziel, analog zum Vorgehen von Lürer *et al.* in Referenz [44], die Exzitongröße in sSWNTs und erstmals auch in mSWNTs zu bestimmen.

Wie in Kapitel 2.5.1 ausgeführt, lässt sich nach Gl. 2.31 die Exzitongröße ξ aus dem maximalen PB-Signal ΔA , der im Probefokus absorbierten Photonendichte n_{abs} , dem Absorptionsquerschnitt eines Kohlenstoffatoms σ_C sowie der Anzahl von Kohlenstoffatomen pro nm Röhrenlänge ζ_C^{-1} bestimmen. Es gilt:

$$\xi = -\frac{\Delta A}{n_{\text{abs}}} \frac{1}{3,26 \sigma_C \zeta_C^{-1}}. \quad (7.1)$$

Zu beachten ist hierbei, dass sich ΔA auf die natürliche Absorption bezieht. Somit ergibt sich ΔA im Gegensatz zu Gl. 5.29 als

$$\Delta A = -\ln(\Delta T/T + 1). \quad (7.2)$$

Der Ausdruck $\Delta A/n_{\text{abs}}$ ist direkt aus den experimentellen Anrege-Abfrage-Daten zugänglich. In der Auftragung des maximalen PB-Signals der Exzitonresonanz gegen die absorbierte Photonendichte n_{abs} beschreibt $\Delta A/n_{\text{abs}}$ die Steigung im linearen Bereich. Die Anzahl der Kohlenstoffatome pro nm ζ_C^{-1} ist abhängig von der Chiralität der SWNT und beträgt für die verwendeten (6,5)- und (9,9)-Röhren $\zeta_{C(6,5)}^{-1} = 89,6 \text{ nm}^{-1}$ bzw. $\zeta_{C(9,9)}^{-1} = 146,5 \text{ nm}^{-1}$. Für die (6,5)-Röhre wurde der Absorptionsquerschnitt σ_C von Schöppler *et al.* zu $\sigma_{C(6,5)} = (1,7 \pm 0,4) \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ bestimmt.^[75] Für die (9,9)-Röhre wird, wie in Kapitel 6.3, ein Wert von $\sigma_{C(9,9)} = 1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ angenommen. Abbildung

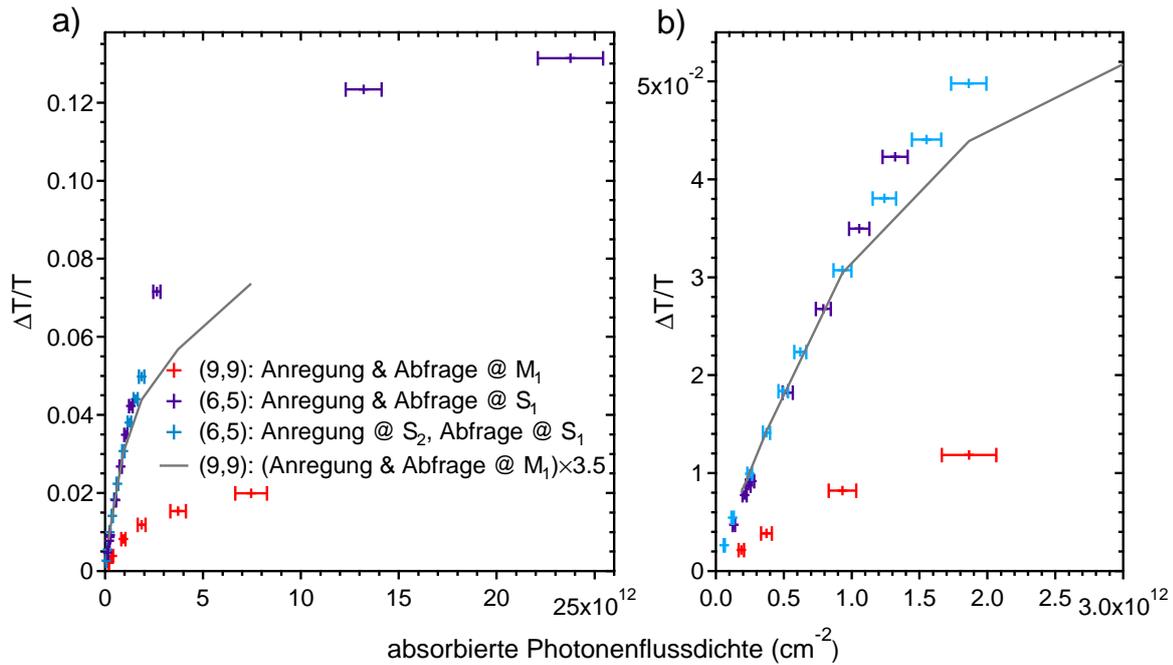


Abbildung 7.1: Übersicht des maximalen PB-Signals, abgefragt in der Resonanz des tiefstgelegenen hellen Exzitons in (6,5)- und (9,9)-Röhren a), bzw. eingeschränkt auf den annähernd linearen Bereich b).

7.1 gibt eine Übersicht über das maximale PB-Signal des M_1 - bzw. S_1 -Exzitonübergangs in Abhängigkeit der absorbierten Photonenflussdichte.

7.1 Exzitongröße in (6,5)-SWNTs

Aus einer linearen Anpassung wird für die Steigung des PB-Signals der (6,5)-Röhre ein Wert von $\Delta A/n_{\text{abs}} = -(3,6 \pm 0,4) \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ bestimmt. Hieraus ergibt sich für die S_1 -Exzitongröße in (6,5)-Röhren ein Wert von $(7,2 \pm 2,5) \text{ nm}$.

Dieser Wert ist deutlich größer als die von Lürer *et al.* berichtete Exzitongröße von $2,0 \pm 0,7 \text{ nm}$.^[44] Zudem verwendeten Lürer *et al.* als Absorptionsquerschnitt den Wert $\sigma_{C_{(6,5)}} = 0,7 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Mit dem hier verwendeten Absorptionsquerschnitt ergibt sich die Exzitongröße nach Lürer zu $(0,8 \pm 0,3) \text{ nm}$.

Als mögliche Ursachen dieses drastischen Unterschieds kommen die verwendeten Proben sowie die experimentellen Aufbauten in Frage. In beiden Experimenten wurden mittels DGU aufgereinigte (6,5)-Proben verwendet. In dieser Arbeit wurde direkt an der tensidstabilisierten wässrigen Probe gemessen. Im Falle von Lürer *et al.* wurde die (6,5)-Probe in einen Xerogel-Film eingebettet. Ein Vergleich der linearen und der transienten Absorptionsspektren, der in dieser Arbeit verwendeten Probe (s. Abb. 3.3 und Abb. 6.14)

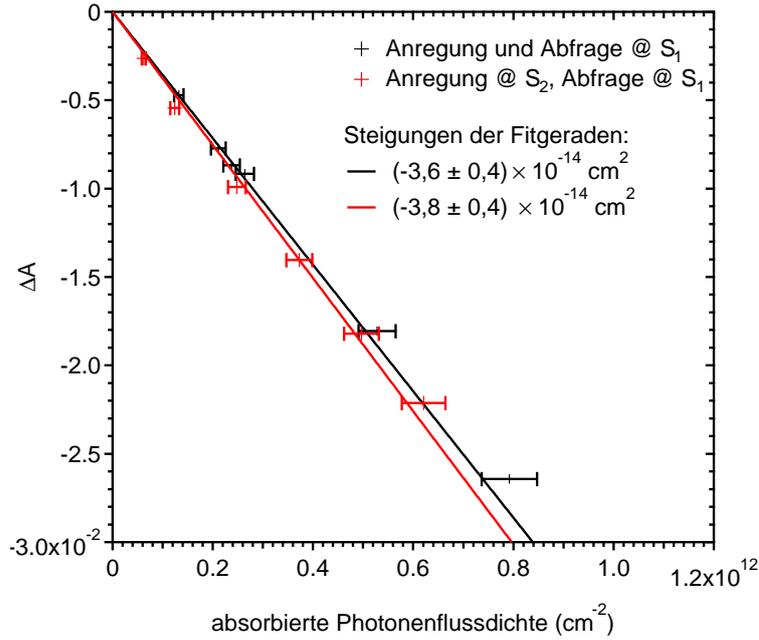


Abbildung 7.2: Lineare Anpassung an das maximale PB-Signal der (6,5)-Röhre in Abhängigkeit der absorbierten Photonenflussdichte bei Anregung in das S_1 -Exziton (schwarz) bzw. das S_2 -Exziton (rot).

mit denen der von Lüer *et al.* verwendeten Xerogel-Film-Probe zeigt, dass im Fall der Xerogel-Film-Probe Absorptions- und PB-Bande der (6,5)-Röhre wesentlich verbreitert sind. Dies deutet darauf hin, dass eine Aggregation der SWNTs vorliegt. Hierdurch ändert sich die dielektrische Umgebung. Des Weiteren ist es denkbar, dass indirekte Exzitonen entstehen, bei denen sich Elektron und Loch auf benachbarten Röhren befinden, was zu einer geringeren Ausdehnung entlang der Röhrenachse führen könnte. Durch die Linienverbreiterung kommt es zudem zu einem Transfer von Oszillatorstärke. Hierdurch verringert sich die Amplitude der PB-Bande, was nach Gl. 7.1 zu einer Unterschätzung der Exzitongröße führt. Die angeführten Unsicherheiten betreffen alle die von Lüer *et al.* verwendete Xerogel-Film-Probe und treten in der hier verwendeten Probe nicht auf. Durch die Rotation der Probe könnte es theoretisch zu Schwankungen der optischen Dichte oder zu einer tangentialen Ausrichtung der SWNTs kommen.¹ Bei den hier verwendeten Rotationsfrequenzen sind solche Effekte jedoch nicht zu erwarten.

Der einzige relevante Unterschied in den experimentellen Aufbauten ist die zeitliche Auflösung, welche in dem von Lüer *et al.* verwendeten System bei 15 fs lag, wohingegen

¹In der Herleitung von Gl. 7.1 wird davon ausgegangen, dass Anregungs- und Abfragestrahl parallel zueinander polarisiert sind und die SWNTs eine isotrope Ausrichtung aufweisen. Wären die SWNTs ebenfalls parallel zur Polarisationsrichtung ausgerichtet, würde die Exzitongröße um den Faktor 3 überschätzt werden. Einer solchen Ausrichtung sollte die thermische Bewegung effektiv entgegenwirken. Auch Variationen der optischen Dicht durch Anreicherung von SWNTs ist bei einer maximalen Zentripetalbeschleunigung von 150 g nicht zu erwarten.

das in dieser Arbeit verwendete System eine Auflösung von etwa 60 fs aufweist. Ist die aufzulösende Dynamik kürzer oder vergleichbar mit der zeitlichen Auflösung, so wird das maximale PB-Signal unterschätzt, was in diesem Fall die Diskrepanz der Messungen verstärken würde. Für den S_1 -Zustand, der eine Fluoreszenzlebensdauer in der Größenordnung einiger ps aufweist, ist dies jedoch nicht zu erwarten.

Wie in der vorangegangenen Diskussion dargelegt, sprechen keine experimentellen Unsicherheiten gegen den hier bestimmten Wert der Exzitongröße in (6,5)-Röhren von $(7,2 \pm 2,5)$ nm. Theoretisch bestimmte Exzitongrößen sind kleiner und liegen in einem Bereich von 1 nm bis 4 nm.^[15,35,184,185] Mittels einer anderen experimentellen Methode wurde für die (6,5)-Röhre eine Exzitongröße von 3,2 nm abgeschätzt.^[75] Ein Vergleich der Exzitongrößen in SWNTs und in definierten SWNT-Bündeln wäre sinnvoll und könnte unter Umständen die Diskrepanz zwischen der hier bestimmten und der von Lürer *et al.* veröffentlichten Exzitongröße erklären.

7.2 Interbandtransfer in den S_1 -Zustand

Abbildung 7.1 zeigt außerdem, dass das maximale PB-Signal bei Abfrage des S_1 -Zustandes zumindest bei kleinen absorbierten Photonenflussdichten unabhängig davon ist, ob die Anregung direkt in den S_1 -Zustand oder in den höhergelegenen S_2 -Zustand erfolgt.² In beiden Fällen weist der lineare Anstieg, wie in Abbildung 7.2 gezeigt, eine im Rahmen der Messgenauigkeit identische Steigung auf. Es ist bekannt, dass es durch den Zerfall von S_2 -Exzitonen zu einer Besetzung des S_1 -Zustandes kommt. Diese Besetzung läuft mit einer Zeitkonstanten von 40 fs ab.^[68] Die hier vorgestellten Daten belegen, dass in den S_2 -Zustand absorbierte Photonen im Rahmen der Messgenauigkeit mit der gleichen Effizienz S_1 -Exzitonen erzeugen, wie direkt in die S_1 -Bande absorbierte Photonen, was bereits in Referenz [69] theoretisch bestimmt wurde. Der relative Fehler der in Abbildung 7.2 bestimmten Steigungen beträgt $\pm 10\%$, woraus sich nach Absorption in den S_2 -Zustand im Rahmen der Messgenauigkeit eine Konversionseffizienz in den S_1 -Exzitonzustand von $1 \pm 0,1$ ergibt. Ein direkter Zerfall des S_2 -Exzitons oder Zerfallskanäle, die nicht den S_1 -Zustand befüllen, sind nicht von Bedeutung. Anhand der Zeitauflösung des Experiments von 60 fs verdeutlicht sich noch einmal, dass die komplette Besetzung des S_2 -Zustandes nahezu instantan in den S_1 -Zustand übergeht.

²Für die Bestimmung der absorbierten Photonenflussdichte wurde das Laserspektrum mit dem Absorptionsspektrum multipliziert. Somit wird nicht zwischen Absorption in das S_2 -Exziton und das Elektron-Loch-Kontinuum, das im linearen Absorptionsspektrum (s. Abb. 3.3) einen Untergrund erzeugt, unterschieden. Dies ist jedoch unerheblich, da nach Referenz [69] der Zerfallsmechanismus eben über das Elektron-Loch-Kontinuum verläuft.

Die Sättigung des PB -Signals bei Anregung in den S_2 -Zustand scheint im Vergleich mit der Anregung in den S_1 -Zustand schon bei kleineren absorbierten Photonendichten aufzutreten. Ursache hierfür könnten Phasenraumfülleffekte des S_2 -Zustands, Sättigungseffekte des Transfermechanismus in den S_1 -Zustand oder neue intensitätsabhängige Zerfallswege wie Exziton-Exziton-Annihilation sein.

In der (6,5)-Röhre beträgt die Energie des S_2 -Exzitons mit 2,17 eV etwas weniger als das Doppelte des S_1 -Exzitons von 1,27 eV. Sobald die Photonenergie doppelt so groß wie die S_1 -Übergangsenergie ist, ist es von der Energieerhaltung her möglich, dass ein absorbiertes Photon zwei Exzitonen im S_1 -Zustand erzeugt. Für den Übergang aus einem über dem S_2 -Exziton liegenden Exzitonenzustand in den S_1 -Zustand sind keine offensichtlichen Mechanismen oder Zerfallswege bekannt, die eine geringere Konversionseffizienz als für den Übergang von S_2 nach S_1 erwarten lassen. Andererseits würde eine Effizienz von über 1 auf die Erzeugung von mehr als einem S_1 -Exziton aus einem Photon hinweisen. Somit könnte aus dem Verhältnis der Steigungen bei Anregung in ein hochenergetisches Exziton S_i sowie Anregung in das S_1 -Exziton die Anzahl der pro Photon erzeugten S_1 -Exzitonen bestimmt werden.

7.3 Exzitongröße in (9,9)-SWNTs

Die an mSWNTs und sSWNTs gemessenen anregungsleistungsabhängigen maximalen PB -Signale des M_1 - bzw. S_1 -Exzitons unterscheiden sich deutlich, wie in Abb. 7.1 zu sehen ist. Eine komplette Sättigung der PB -Signale wird bei den zur Verfügung stehenden Anregungsleistungen weder in mSWNTs noch in sSWNTs beobachtet. Aus einer Anpassung an den linearen Bereich der Sättigungskurve ergibt sich für die mSWNTs eine Steigung von etwa $-1,1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$.

Im Falle der (9,9)-Röhren ist die aufzulösende Dynamik vergleichbar mit der experimentellen Zeitauflösung. Wie schon zuvor angesprochen, wird in diesem Fall das maximale PB -Signal unterschätzt. Das detektierte maximale PB -Signal ΔA_{det} ist bedeutend kleiner als im Idealfall ΔA_{ideal} , in dem die Anregungs- und Abfragepuls im Vergleich zur PB -Zerfallsdynamik Deltafunktionen darstellen. Klassisch ergibt sich das Verhältnis $\Delta A_{\text{det}}/\Delta A_{\text{ideal}}$ für eine Zerfallsdynamik $y(t)$ als ³

$$\frac{\Delta A_{\text{det}}}{\Delta A_{\text{ideal}}} = \max \left(\int_{-\infty}^{\infty} G(t - \tau) \cdot y(\tau) d\tau \right). \quad (7.3)$$

³ $y(t)$ ist normiert.

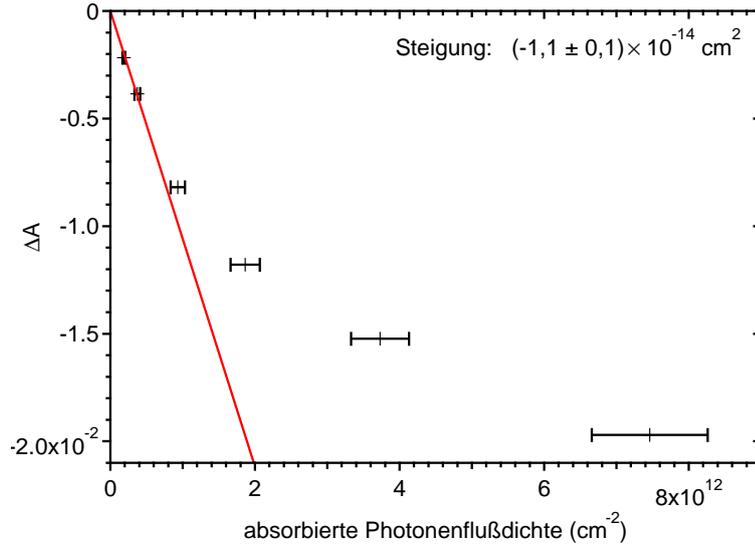


Abbildung 7.3: Lineare Anpassung (rot) an das maximale PB-Signal der (9,9)-Röhre (schwarz) in Abhängigkeit der absorbierten Photonenflussdichte.

Hierbei ist $G(t)$ eine flächennormierte Gaußkurve, deren Halbwertsbreite der experimentellen Zeitauflösung entspricht. Abbildung 7.4 a) stellt $\Delta A_{\text{det}}/\Delta A_{\text{ideal}}$ für einen monoexponentiellen Zerfall

$$y(t) = \begin{cases} e^{-\frac{t}{\tau}}, & \text{für } t \geq 0 \\ 0, & \text{für } t < 0 \end{cases} \quad (7.4)$$

in Abhängigkeit der Lebensdauer τ und der experimentellen Zeitauflösung in einem Falschfarbenplott dar. Bei der im Experiment vorliegenden Zeitauflösung von 60 fs beträgt $\Delta A_{\text{det}}/\Delta A_{\text{ideal}}$ 0,33 für 30 fs und 0,18 für 15 fs. Das gemessene maximale transiente Absorptionssignal ist in diesen Fällen somit um den Faktor 3 bzw. 5 unterschätzt und muss für die Bestimmung der Exzitongröße um einen entsprechenden Faktor korrigiert werden.

Für die Bestimmung der Exzitongröße in den (9,9)-Röhren ist nach Gleichung 7.1 neben der Steigung $\Delta A/n_{\text{abs}}$ noch die Anzahl der C-Atome pro nm Röhrenlänge ζ_C^{-1} und der Absorptionsquerschnitt σ_C notwendig. Für einen C-Atomabstand von $a_{\text{C-C}} = 0.142$ nm gilt für (9,9)-Röhren $\zeta_C^{-1} = 146,5$ C-Atome nm^{-1} . Der Absorptionsquerschnitt einer (9,9)-Röhre wurde bisher noch nicht bestimmt. Der in Kapitel 6 verwendete Wert von 1×10^{-17} cm^2 wurde unter den Annahmen abgeschätzt, dass der Absorptionsquerschnitt eines Kohlenstoffatoms in sSWNTs und mSWNTs gleich ist und, dass nur etwa die Hälfte der Oszillatorstärke in die M_1 -Exzitonresonanz transferiert wird.^[16] Eine experimentelle Bestätigung steht jedoch noch aus. Somit stellt der Absorptionsquerschnitt eine potentielle Fehlerquelle dar.

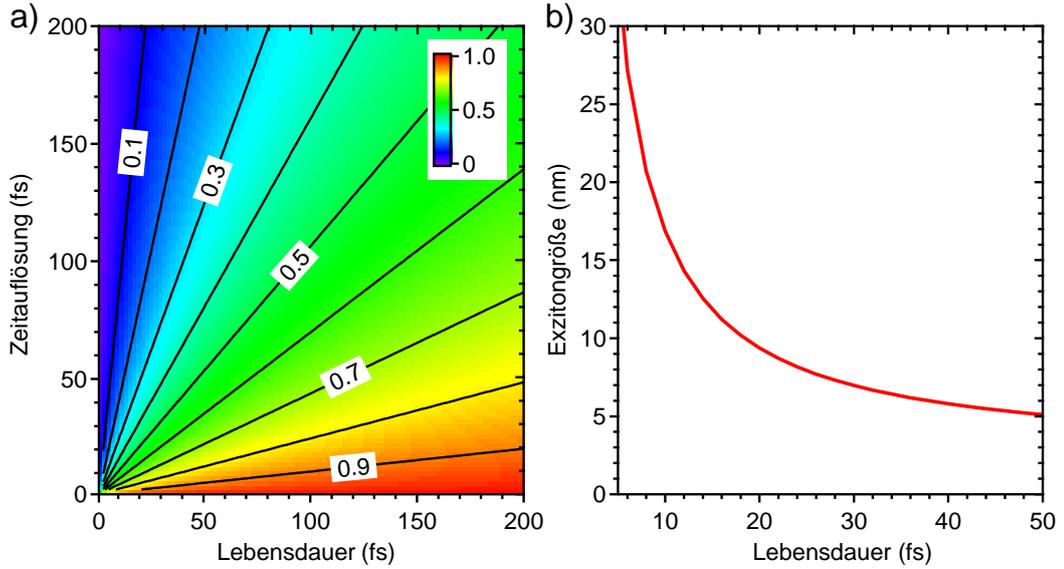


Abbildung 7.4: a) Verhältnis $\Delta A_{\text{det}}/\Delta A_{\text{ideal}}$ des detektierten maximalen PB-Signals zum tatsächlichen maximalen PB-Signal in Abhängigkeit der Zeitauflösung und der Zerfallsdynamik, dargestellt in einem Falschfarbenplott. b) Exzitongröße unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors in Abhängigkeit der Exzitonlebensdauer für eine experimentelle Zeitauflösung von 60 fs.

Aus den transienten Absorptionsmessungen ergibt sich bei kleinen Anregungsleistungen eine Zeitkonstante von ungefähr 30 fs für den Exzitonzerfall sowie die Thermalisierung. Unter der Annahme, dass die PB-Linienbreite von 45 meV homogen verbreitert ist, ergibt sich eine Exzitonlebensdauer von etwa 15 fs. Aus den zuvor genannten Werten für Absorptionsquerschnitt, Anzahl der C-Atome pro nm und der Steigung, unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors, berechnet sich die M_1 -Exzitongröße somit zu einem Wert von 7 nm bis 12 nm.

Verglichen mit der zuvor bestimmten Exzitonengröße in (6,5)-Röhren von $(7, 2 \pm 2, 5)$ nm sind die Exzitonen in (9,9)-Röhren tendenziell größer, was aufgrund der im Vergleich zu sSWNTs deutlich geringeren Exzitonbindungsenergie in mSWNTs zu erwarten ist. Jedoch fällt der Unterschied geringer aus als vorhergesagt. Laut Deslippe *et al.* sollten Exzitonen in mSWNTs um den Faktor zwei bis drei größer sein als in sSWNTs des gleichen Durchmessers.^[16] Berechnungen sagen zudem voraus, dass die Exzitongröße in sSWNTs mit wachsendem Durchmesser zunimmt.^[53] Die Tatsachen, dass die Exzitongröße zumindest in sSWNTs mit wachsendem Durchmesser zunimmt,^[53] und dass der Durchmesser der (9,9)-Röhre fast doppelt so groß ist wie der Durchmesser der (6,5)-Röhre, deutet daraufhin, dass die Exzitongröße in mSWNTs und sSWNTs mit gleichem Durchmesser auch etwa gleich groß sein könnte.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aus dem transienten Absorptionsexperiment unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors des maximalen PB-Signals abge-

geschätzte Exzitongröße in (9,9)-Röhren im Bereich von 7 nm bis 12 nm liegt. Dies ist tendenziell größer als die zuvor bestimmte Exzitongröße in halbleitenden (6,5)-Röhren von etwa 7,2 nm. Für eine genauere Bestimmung der Exzitongröße ist eine bessere experimentelle Zeitauflösung sowie eine Bestimmung des Absorptionsquerschnitts in mSWNTs notwendig.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Exziton- und Ladungsträgerdynamik in halbleitenden und metallischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNTs) mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen (TCSPC) und transientser Absorptionsspektroskopie untersucht.

Die Experimente wurden an Tensid- oder DNA-stabilisierten SWNT-Proben in Suspension durchgeführt, in denen mittels Dichtegradientenultrazentrifugation (DGU) halbleitende (6,5)-Röhren oder metallische (9,9)-Röhren angereichert wurden. Für die Herstellung der metallischen SWNT-Proben wurde das DGU-Verfahren optimiert. Hiermit präparierte metallische SWNT-Proben wiesen eine Verunreinigung von etwa 3 % halbleitenden SWNTs auf. Von den angereicherten metallischen SWNTs war die (9,9)-Röhre mit einem relativen Anteil von 40 % die vorherrschende Chiralität. Für transiente Absorptionsmessungen wurden die aus der DGU gewonnenen metallischen SWNT-Proben zudem durch Filtration aufkonzentriert. Halbleitende (6,5)-Proben wurden mit einem standardmäßig verwendeten Rezept hergestellt.^[102]

Mit TCSPC-Messungen an (6,5)-Proben wurde erstmals gezeigt, dass halbleitende SWNTs neben der kurzlebigen Fluoreszenz des S_1 -Exzitons, die auf der ps-Zeitskala abläuft, auch eine langlebige Fluoreszenzkomponente aufweisen. Diese klingt mit t^{-1} ab und stammt ebenfalls aus dem S_1 -Exzitonenzustand. Das relative Gewicht der langlebigen Komponente an der Quantenausbeute beträgt (7 ± 2) %. Bei der langlebigen Fluoreszenzkomponente handelt es sich um verzögerte Fluoreszenz. Diese entsteht durch die Wiederbesetzung des S_1 -Zustands aus einem tiefergelegenen Triplettzustand. Der vorherrschende Zerfall des Triplett-Zustands skaliert mit $t^{-0,5}$ und ist auf das nicht-Fick'sche Diffusionsverhalten der Triplets zurückzuführen, die an Störstellen gefangen werden und abreagieren.^[67] Wird vor dem Übergang in den Grundzustand ein weiteres Triplett eingefangen, so kommt es zu einer Triplett-Triplett-Annihilation, die eine Wiederbesetzung des S_1 -Zustandes bewirkt.

Für die transienten Absorptionsexperimente wurde ein Messaufbau verwirklicht, der Anregung und Abfrage im sichtbaren und nahinfraroten Spektralbereich mit einer Zeitauflösung von bis zu 60 fs ermöglicht. Die Detektion des Abfragelichts erfolgt spektral

aufgelöst mit einer CCD-Kamera. Der experimentelle Aufbau ermöglicht Nachweisempfindlichkeiten von bis zu 0,2 mOD bei einer Integrationszeit von einer Sekunde. Durch unterschiedliche Modulation von Anregungs- und Abfragestrahl ist eine Detektion auf der Differenzfrequenz der Modulationen möglich, wodurch Einflüsse des Anregungslichts im Abfragespektrum effizient unterdrückt werden.

In transienten Absorptionsexperimenten wurde die Exziton- und Ladungsträgerdynamik der (9,9)-Röhre untersucht. Die transienten Absorptionsdaten wurden mit einer globalen Fitroutine angepasst, der ein Vierniveausystem zugrunde lag. Aus dem globalen Fit sind die Photoanregungsspektren - die Beiträge der drei angeregten Niveaus zu den transienten Absorptionsspektren - sowie die Zerfallszeiten zugänglich. Die Photoanregungsspektren sind durch der Exzitonresonanz gekennzeichnet. Breite PB-Banden aufgrund der Besetzungsänderung der linearen E_{00}^M -Bänder sind im Gegensatz zu transienten Absorptionsmessungen an Graphen oder Graphit nicht erkennbar. Die Photoanregungsspektren des schnellen und mittleren Zerfalls sind ähnlich und weisen ein starkes PB-Signal bei der Energie des M_1 -Exzitons der (9,9)-Röhre auf, das von PA-Banden bei höheren und tieferen Energien begleitet wird. Der langsame Zerfall ist hingegen durch eine blauverschobene PB-Bande gekennzeichnet, die nur auf der niederenergetischen Seite mit einem PA-Signal einhergeht. Die Zerfallszeiten nehmen mit steigender Anregungsleistung zu und liegen im Bereich von 30 fs bis 120 fs, 500 fs bis 1000 fs und 40 ps. Die schnelle Zerfallskomponente wird mit der Dissoziation der Exzitonen sowie der Thermalisierung der freien Ladungsträger in den linearen Leitungsbändern zu einer heißen Ladungsträgerverteilung assoziiert. Die mittlere Zerfallskomponente beschreibt die Abkühlung und Rekombination der freien Elektronen und Löcher. Entscheidender Mechanismus ist hierbei die Streuung an hochenergetischen optischen Phononmoden. Die langsame Zerfallskomponente kann durch langlebige, wahrscheinlich an Störstellen gefangene Ladungsträger erklärt werden, deren elektrische Felder durch den Stark-Effekt das ableitungsähnliche transiente Absorptionsspektrum erzeugen.

Mittels transienter Absorptionsmessungen an (6,5)-Röhren wurde aus dem anregungsleistungsabhängigen maximalen PB-Signal des S_1 -Exzitons die Größe des S_1 -Exzitons zu $(7,2 \pm 2,5)$ nm bestimmt. Aus dem Vergleich der leistungsabhängigen maximalen PB-Signale bei Anregung in das S_1 - und das S_2 -Exziton ergibt sich, dass die Konversionseffizienz aus dem S_2 - in den S_1 -Zustand $1 \pm 0,1$ beträgt und innerhalb der experimentellen Zeitauflösung von 60 fs vollständig abläuft. Die Exzitongröße in metallischen (9,9)-Röhren wurde bei Exzitonlebensdauern von 15 fs bis 30 fs zu etwa 7 nm bis 12 nm abgeschätzt.

9 Summary

Within the course of this work, the electron- and exciton-dynamics in metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes (SWNTs) were examined by time-correlated single-photon counting (TCSPC) spectroscopy and transient absorption spectroscopy.

In the experiments surfactant- or DNA-stabilized SWNT-suspensions were used in which the semiconducting (6,5)-chirality or the metallic (9,9)-chirality were enriched by means of density gradient ultracentrifugation. The preparation method for metallic samples was optimized. It yields samples that contain 40 % of the predominant (9,9)-chirality and show a contamination with semiconducting SWNTs of only 3 %. Metallic SWNT samples for transient absorption experiments were concentrated by filtration. Semiconducting (6,5)-samples were prepared following a standard recipe.^[102]

TCSPC-measurements on (6,5)-samples revealed that semiconducting SWNTs also exhibit a long-lived fluorescence component besides the short-lived fluorescence of the S_1 -exciton which emits on the ps-timescale. The long-lived component shows a t^{-1} power-law decay behavior. It also stems from the S_1 -exciton state and accounts for (7 ± 2) % of the total quantum yield. The long-lived component is due to delayed fluorescence which is caused by the repopulation of the S_1 -exciton state from a lower-lying triplet state. The decay of the triplet state scales with $t^{-0,5}$ and is due to non-Fickian diffusion of the triplets which eventually get trapped at defect sites and decay.^[67] In the case that a second triplet is captured at an already occupied defect site, triplet-triplet-annihilation occurs, which leads to the reoccupation of the S_1 -exciton state.

A transient absorption experiment was set up which allows pumping and probing in the visible and near-infrared spectral range with a temporal resolution of up to 60 fs. The spectrally resolved probe light is detected by a CCD-camera. The experimental setup reaches a detection sensitivity of up to 0,2 mOD at an integration time of one second. The experimental setup also allows for the detection on the difference frequency of the modulated pump- and probe-beams. This strongly suppresses contributions of stray light from the pump beam in the transient absorption spectrum.

The exciton and charge carrier dynamics in metallic (9,9)-SWNTs were investigated with transient absorption measurements. A global fit routine, based on a four level model, was applied to the data. The decay times as well as the photo excitation spectra - the contributions of each of the three excited levels to the transient absorption spectra - are directly accessible from the global fit. All photo excitation spectra are dominated by PA- and PB-contributions from the exciton resonance. Broad PB-features due to the population of the linear E_{00}^M -bands, as evidenced in graphene or graphite, were not found. The photo excitation spectra of the fast and medium decay component are similar. Both exhibit a strong PB-signal at the energy of the M_1 -excitons of the (9,9)-tube, which is accompanied by PA-Bands on the high and the low energy sides. The slow decay component is characterized by a blue-shifted PB-peak with a PA-band on the low energy side only. The decay times increase with rising excitation power and are in the range of 30 fs to 120 fs, 500 fs to 1000 fs, and 40 ps, respectively. The fast decay is associated with rapid exciton dissociation and thermalization of the charge carriers in the linear bands. The medium decay is governed by cooling of the hot charge carrier distribution and recombination of electrons and holes. Both processes are mediated by high energy optical phonons. The slow decay originates from long-lived charge carriers, likely trapped at defect sites. The derivative-like photo excitation spectrum is a sign of the Stark-effect, caused by the electric field of the charge carriers.

Using transient absorption measurements, the size of the S_1 -exciton in (6,5)-tubes was determined from the excitation dependent maximum of the S_1 -PB-signal to be $(7,2 \pm 2,5)$ nm. Comparing the excitation dependent maximum PB-signal after exciting the S_1 - or the S_2 -exciton-states shows that the conversion efficiency from the S_2 - into the S_1 -exciton state is $1 \pm 0,1$ and is completed within the experimental temporal resolution of 60 fs. The exciton size in metallic (9,9)-tubes is in the range from 7 nm to 12 nm for excitonic lifetimes of 15 fs to 30 fs.

Anhang – Ansteuerungssoftware für das transiente Absorptionsexperiment

In Kapitel 5.5.1 wurde die Funktionsweise der Messdatenerfassung des transienten Absorptionsexperiments vorgestellt. Auf eine detaillierte Vorstellung der Messsoftware für das transiente Absorptionsexperiment wurde in Kapitel 5.5.1 aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Dies soll nun in diesem Kapitel erfolgen.

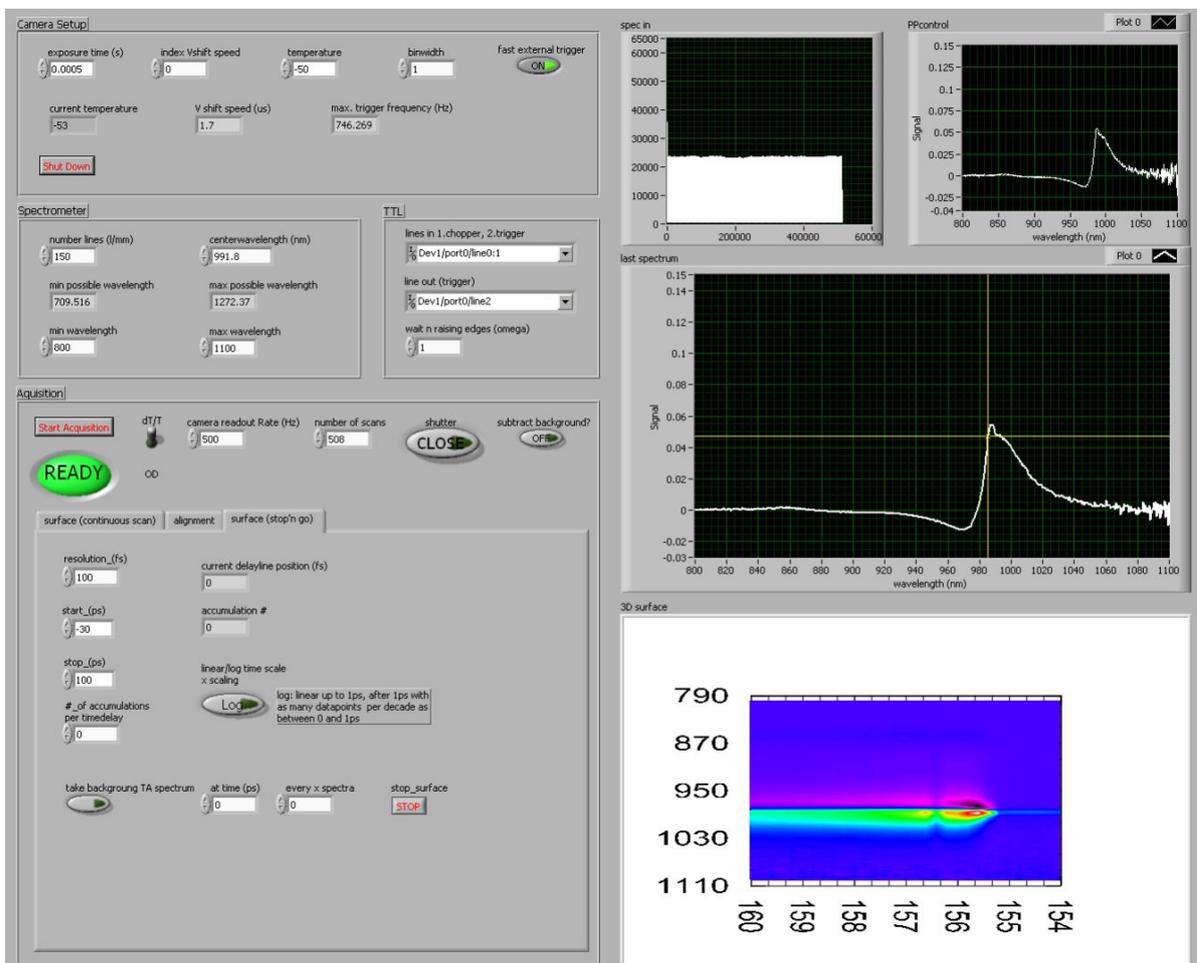


Abbildung A.1: Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms PumpProbe.vi für die Ansteuerung des transienten Absorptionsexperiments.

Abbildung A.1 stellt die Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms PumpProbe.vi

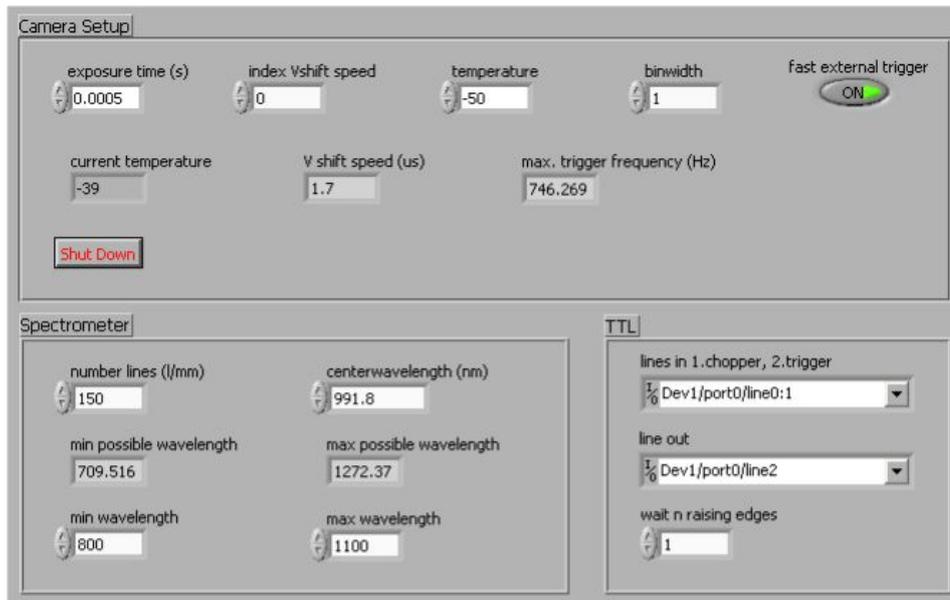


Abbildung A.2: Übersicht der Kontrollbereiche **Camera Setup**, **Spectrometer** und **TTL**.

für die Ansteuerung des transienten Absorptionsexperiments im Überblick dar. Die Kontrollelemente sind in vier Gruppen gegliedert, **Camera Setup**, **Spectrometer**, **TTL** und **Acquisition**. Im Folgenden wird die Funktion der einzelnen Bedienelemente erläutert.

A.1 Kameraeinstellungen (Camera Setup)

Die Detektion der Abfrage- und Referenzspektren erfolgt mit einer peltiergekühlten CCD-Kamera der Firma Andor, Modell Newton DU920N-BR-DD. Der CCD-Sensor hat eine Größe von 1024×256 Pixeln. Die Kamera wird im „Full Vertical Binning“-Modus betrieben, in dem nach jeder Belichtung in jeder Detektorspalte die Ladung der 256 vertikalen Pixel zusammengefasst wird und als ein Spektrum mit maximal 1024 Datenpunkten ausgelesen wird. Zudem ist es möglich, jeweils 2^n Datenpunkte des Spektrums zusammenzufassen (binnen).

Die maximale Ausleserate f_{\max} der Abfrage- und Referenzspektren ergibt sich als $f_{\max} = 1/(T_{\text{exposure}} + T_{\text{readout}})$. T_{exposure} ist die Belichtungszeit und T_{readout} beschreibt die Dauer eines Ausleseprozesses, die sich aus der Dauer des vertikalen Binnens, des horizontalen Binnens, der Digitalisierung sowie des Zurücksetzens¹ des CCD-Sensors zusammensetzt. Eine drastische Erhöhung der maximalen Ausleserate f_{\max} kann durch Auslesen im

¹Hierunter versteht man die Durchführung eines „Keep Clean Cycles“, bei dem die Ladung, die seit dem letzten Auslesen des CCD-Sensors in den einzelnen Pixeln akquiriert wurde, abgeführt wird.

„Fast External Trigger“-Modus erreicht werden. Hierbei wird auf das Zurücksetzen des CCD-Sensors verzichtet. Der Parameter „Index Vertical Shift Speed“ legt die Taktrate fest, mit der während des Auslesevorgangs die in einzelnen Pixeln akkumulierte Ladung vertikal von Pixel zu Pixel zum unteren Rand des CCD-Sensors verschoben wird.

exposure time (s): Belichtungszeit des CCD-Sensors in Sekunden.

index Vshift speed: Legt die Taktrate fest, mit der die Pixel zum unteren Rand des CCD-Sensors verschoben werden. (Wertebereich 0 bis 10)

Vshift speed (us): Dauer eines Verschiebetakts.

temperature: Zieltemperatur des peltiergekühlten CCD-Sensors.

binwidth: Zusammenfassen von i Pixeln der Auslesespektren (erlaubte Werte: $i = 2^n$)

fast external trigger: Erhöht die maximale Ausleserate durch Auslassen des „Keep Clean Cycle“, d. h. die Belichtungszeit beginnt direkt nach dem Auslesen des Detektors, auf das standardmäßige Zurücksetzen des CCD-Sensors wird verzichtet.

current temperature: Aktuelle Temperatur des CCD-Sensors. Messungen können erst gestartet werden, wenn die Zieltemperatur erreicht ist.

max. trigger frequency: Maximale Ausleserate.

Shut Down: Beendet das Programm nach dem kontrolliertem Aufwärmen der CCD-Kamera.

A.2 Spektrometereinstellungen (Spectrometer)

Die spektrale Aufspaltung der Abfrage- und Referenzpulse erfolgt mit einem Gitterspektrographen der Firma Andor, Modell Shamrock 303i. Dieses ist ausgestattet mit Gittern, die Gitterkonstanten von 150 Linien/mm und 600 Linien/mm aufweisen. Eine direkte Ansteuerung des Spektrometers aus dem PumpProbe.vi ist nicht vorgesehen. Um den Messpunkten der Abfrage- und Referenzspektren einen Wellenlängenwert zuzuordnen, sind die Gitterkonstante sowie die Zentralwellenlänge notwendig.

number lines (1/mm): Gitterkonstante des aktuell verwendeten Gitters.

centerwavelength: Gegenwärtige Zentralwellenlänge.

min possible wavelength: Gibt die kleinste detektierbare Wellenlänge bei der angegebenen Gitterkonstante und Zentralwellenlänge an.

max possible wavelength: Gibt die größte detektierbare Wellenlänge an.

min wavelength: Festlegung des minimalen Wellenlängenwertes des Messbereichs.

max wavelength: Festlegung des maximalen Wellenlängenwertes des Messbereichs.

A.3 Digitale Ein- und Ausgänge (TTL)

Das Auslesen der Abfrage- und Referenzspektren wird durch ein externes Triggersignal ausgelöst. Das Triggersignal stammt von einem Funktionsgenerator, der ein TTL-Rechtecksignal mit der Auslesefrequenz f liefert. Wie in Abbildung 5.11 skizziert, ist zwischen Funktionsgenerator und CCD-Kamera ein logisches Und-Gatter. Hierdurch kann mittels eines TTL-Signals der Beginn und die Anzahl der auszulesenden Spektren kontrolliert werden. Wie in Kapitel 5.5.1 beschrieben, benötigt die Messsoftware hierfür sowie für einen definierten Start des Auslesevorgangs mit Abfrage- oder Referenzspektrum das Auslesetriggersignal f und das zuvor als Choppertrigger bezeichnete Signal mit Frequenz $f/2$.

lines in: Definiert die digitalen Eingänge für das Choppertriggersignal $f/2$ und das Auslesetriggersignal f .

line out: Definiert den digitalen Ausgang.

wait n raising edges: Legt die Anzahl der steigenden Flanken des Choppertriggersignals $f/2$ fest, die abgewartet werden, bevor **line out** in den logischen Zustand 1 versetzt wird und der Auslesevorgang beginnt. (Standardwert: 1)

A.4 Justage und Messdatenerfassung (Acquisition)

Abbildung A.3 zeigt die Gruppe **Acquisition**, in der die Kontrollelemente für die Justage und Messdatenerfassung zusammengefasst sind. Mit der Tab-Kontrolleinheit wird der aktuelle Messmodus, **surface (stop'n go)**, **surface (continuous scan)** oder **alignment** ausgewählt. Die außerhalb der Tab-Kontrolleinheit angeordneten Bedienelemente gelten für alle Messmodi.

Start Acquisition: Startet eine Messung im ausgewählten Modus.

Ready / Busy: Bereit für Messung / Messung läuft.

dT/T vs. OD: Ausgabe der Messdaten als differentielle Transmission $\Delta T/T$ (PB positiv, PA negativ) oder Absorption ΔA (PA positiv, PB negativ). Hierbei gilt $\Delta T/T = \frac{I_{\text{on}} - I_{\text{off}}}{I_{\text{off}}}$ und $\Delta A = -\log\left(\frac{I_{\text{on}}}{I_{\text{off}}}\right)$.

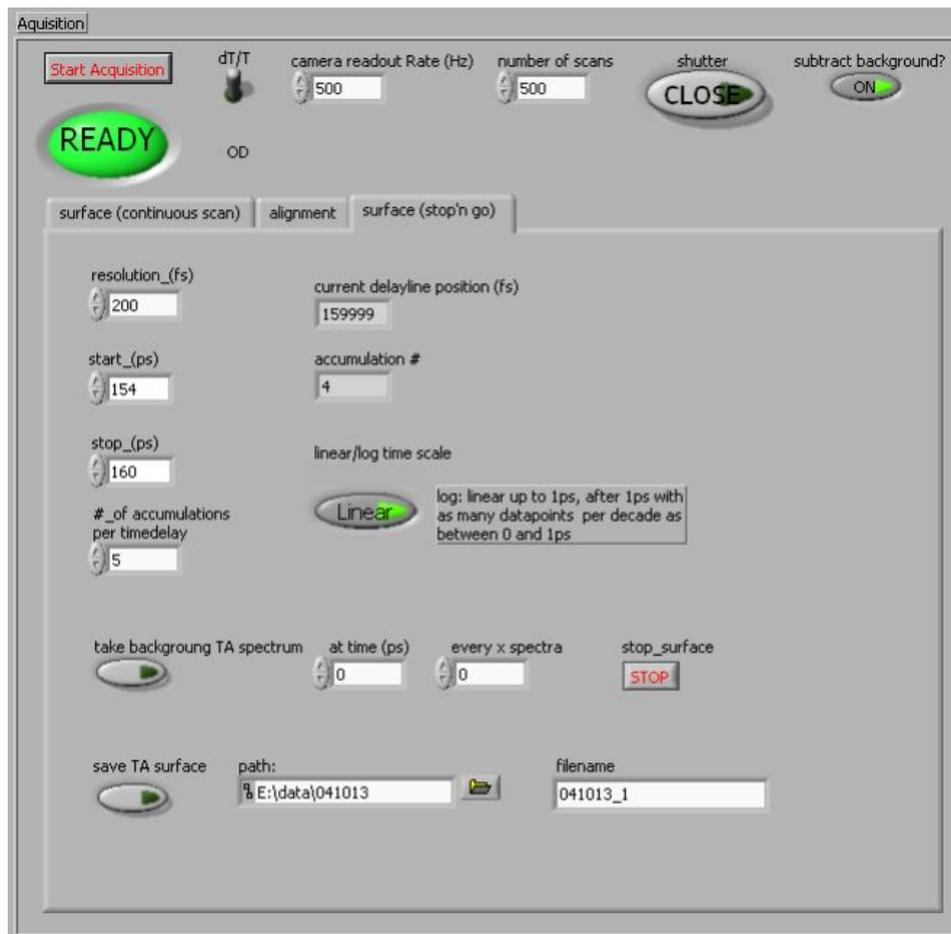


Abbildung A.3: Die Bedienelementgruppe Acquisition.

camera readout rate (Hz): Frequenz des Auslesetriggersignals (= Frequenz des Funktionsgenerators).

number of scans: Anzahl der Rohspektren (z. B. Abfrage + Referenz), die nacheinander eingelesen werden und aus denen ein transientes Absorptionsspektrum, RMS-Spektrum oder normales Spektrum erzeugt wird.

shutter: Kontrolle des Spektrometershutters. Bei der Aufnahme transienter Absorptionsspektren wird der Shutter automatisch geöffnet und nach Beendigung der Messung wieder geschlossen.

subtract background: Von der CCD-Kamera aufgenommene Rohspektren (Abfrage- bzw. Referenzspektren) weisen aufgrund des Dunkelstroms und des Ausleserauschens immer einen Untergrund auf. Die „**subtract background**“-Funktion bewirkt, dass ein zuvor festgelegtes Untergrundspektrum von jedem eingelesenen Rohspektrum abgezogen wird, bevor dieses, beispielsweise für die Berechnung eines transienten Absorptionsspektrums, weiterverwendet wird. Die Festlegung eines

Spektrums als Untergrundspektrum erfolgt mit dem Kontrollknopf „**use spectrum as background**“ im **alignment**-Menü.

A.4.1 Messdatenerfassung

Für die Erfassung der Messdaten aus transienten Absorptionmessungen stehen die Messmodi **surface (stop'n go)** und **surface (continuous scan)** zur Verfügung. Die Messmodi unterscheiden sich im Wesentlichen in der Betriebsart der Verzögerungsschiene. Im Modus **surface (continuous scan)** verfährt die Verzögerungsschiene mit konstanter Geschwindigkeit, wohingegen im Modus **surface (stop'n go)** die Verzögerungsschiene jeden Verzögerungsmesspunkt einzeln anfährt und sich bei der Aufnahme der Spektren nicht bewegt. Vorteil des letzteren Modus ist die höhere Zeitauflösung und die Möglichkeit, die Verzögerungsmesspunkte auch nicht äquidistant zu wählen. Das Anhalten bei jedem Messpunkt der Zeitverzögerung ist im Vergleich mit dem im Modus **surface (continuous scan)** praktizierten Durchfahren der Verzögerungsstrecke mit konstanter Geschwindigkeit jedoch deutlich langsamer.

Im Folgenden werden zuerst die Bedienelemente für Aufnahmen im Modus **surface (stop'n go)**, zu sehen in Abbildung A.3, vorgestellt.

resolution (fs): Zeit zwischen den äquidistanten Messpunkten.

start (ps): Verzögerungszeit des ersten transienten Absorptionsspektrums.

stop (ps): Verzögerungszeit des letzten transienten Absorptionsspektrums.

of accumulations per timedelay: Legt fest, über wie viele transiente Absorptionsspektren bei jedem Verzögerungszeitpunkt gemittelt wird. (Ein transientes Absorptionsspektrum wird aus der in **number of scans** festgelegten Anzahl von Rohspektren berechnet.)

current delayline position (fs): Aktuelle zeitliche Position der Verzögerungsschiene.

accumulation #: Aufnahme des n-ten transienten Absorptionsspektrums bei der aktuellen Position der Verzögerungsschiene.

linear/log time scale: Wahl zwischen Messungen bei linear zunehmenden Verzögerungszeiten und exponentiell zunehmenden Verzögerungszeiten. Letzteres bewirkt in einer logarithmischen Auftragung der Verzögerungszeit eine äquidistante Skalierung der Messpunkte und ist insbesondere bei Messungen über mehrere Größenordnungen sinnvoll. Im „**log time scale**“-Modus sind die Abstände der Messpunkte bis zur Verzögerungszeit von 1 ps konstant. Ab 1 ps nimmt der Abstand zwischen

zwei Messpunkten exponentiell zu, wobei in jeder Dekade die gleiche Anzahl von Messpunkten liegt wie im Bereich zwischen 0 ps und 1 ps.

take background TA spectrum: Neben den eigentlichen transienten Absorptionsdaten kann der sogenannte Untergrund der transienten Absorptionsspektren aufgenommen werden. Hierbei handelt es sich um transiente Absorptionsspektren, die zu einem Zeitpunkt weit vor dem zeitlichen Nullpunkt aufgenommen werden. Klingt die untersuchte Dynamik innerhalb der Zeit zwischen zwei Laserpulsen komplett ab, so können die vor dem zeitlichen Nullpunkt aufgenommenen Untergrundspektren für die Korrektur der transienten Absorptionsspektren herangezogen werden. Im Idealfall weisen die Untergrundspektren weder PA noch PB auf. Wie in Kapitel 5.5.3 angesprochen, erzeugt detektiertes Anregungsstreulicht einen PB-Untergrund. Ist die Intensität des Streulichts zeitlich konstant, so können die Untergrundspektren zur Korrektur der transienten Absorptionsspektren herangezogen werden.

at time (ps): Verzögerungszeit, bei der der Untergrund der transienten Absorptionsspektren aufgenommen wird.

every x spectra: Anzahl der transienten Absorptionsspektren, nach der jeweils die Aufnahme eines Untergrundspektrums erfolgt.

stop surface: Bricht die aktuelle Messung ab.

save TA surface: Speichert die Werte der aufgenommenen transienten Absorptionsspektren als Spalten einer txt-Datei mit dem in **filename:** angegebenen Dateinamen am Ort **path:**. Außerdem werden unter dem gleichen Dateinamen zusätzlich der Zusätze „_wavelength“ und „_delaytime“ die den Zeilen und Spalten entsprechenden Wellenlängen und Verzögerungszeiten abgespeichert. Wurden Untergrundspektren der transienten Absorption aufgenommen, so werden diese als Spalten einer txt-Datei mit dem Zusatz „_TAbackgr“ abgespeichert.

Die meisten Bedienelemente für Aufnahmen im Modus **surface (continuous scan)**, zu sehen in Abbildung A.4, sind identisch mit denen für Aufnahmen im Modus **surface (stop'n go)**. Im Folgenden werden nur die zuvor noch nicht beschriebenen Bedienelemente erläutert.

velocity delay line (steps/s): Geschwindigkeit, mit der die Verzögerungsschiene während der Messung verfährt.

time to run (s): Gesamtdauer der Messung

time: Bisher verstrichene Zeit.

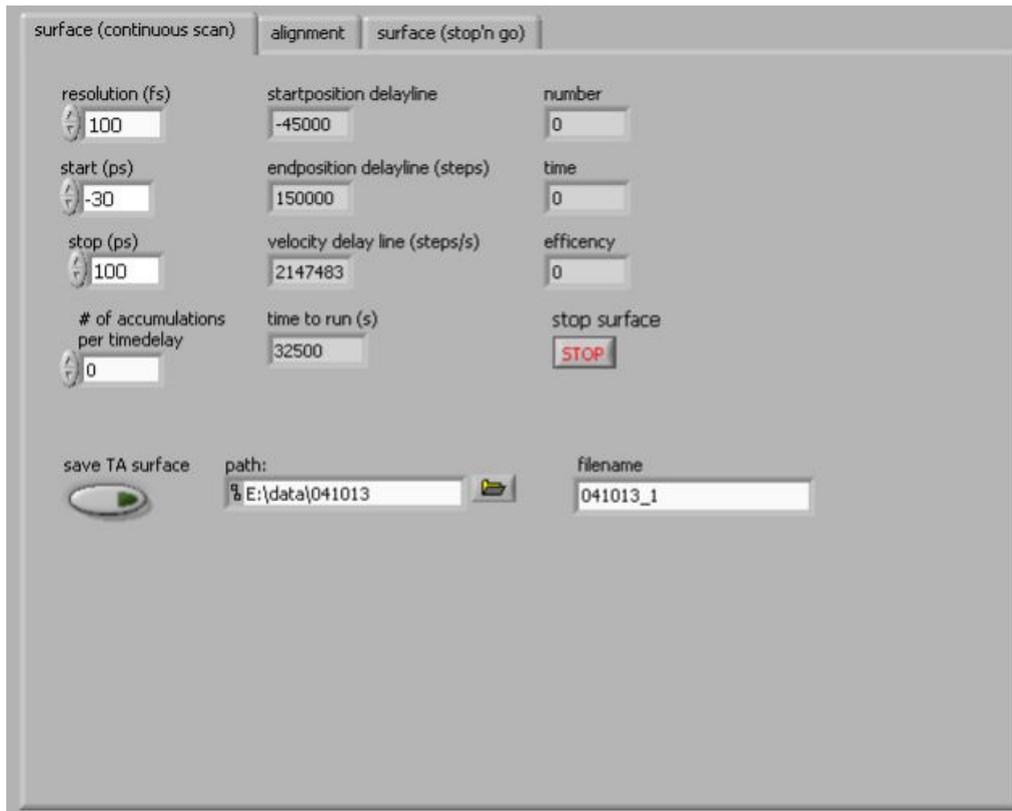


Abbildung A.4: Bedienelemente des Messmodus **surface (continuous scan)**.

number: Anzahl der bisher aufgenommenen transienten Absorptionsspektren.

efficiency: Anteil der Gesamtdauer der Messung, während dem Spektren genommen werden. Insbesondere bei einer geringen Anzahl von Akkumulationen kann dieser Wert bedeutend kleiner als 1 sein.

A.4.2 Justage

Im Menüpunkt **alignment** der Tab-Kontrolleinheit beinhaltet das Messprogramm Hilfsmittel für die Justage des transienten Absorptionsexperiments. Neben der Aufnahme einzelner transienter Absorptionsspektren können, wie in Kapitel 5.5.2 beschrieben, RMS-Spektren zur Optimierung der Stabilität des Abfragelichts ausgelesen werden. Außerdem können durch Mittelung der Rohspektren normale Spektren des eingekoppelten Abfragelichts aufgenommen werden. Des Weiteren kann die Verzögerungsschiene kontrolliert werden.

probe spectrum/rms vs. TA spectrum: Wahl zwischen Aufnahme eines transienten Absorptionsspektrums und eines RMS-Spektrums oder normalen Spektrums des eingekoppelten Lichts.

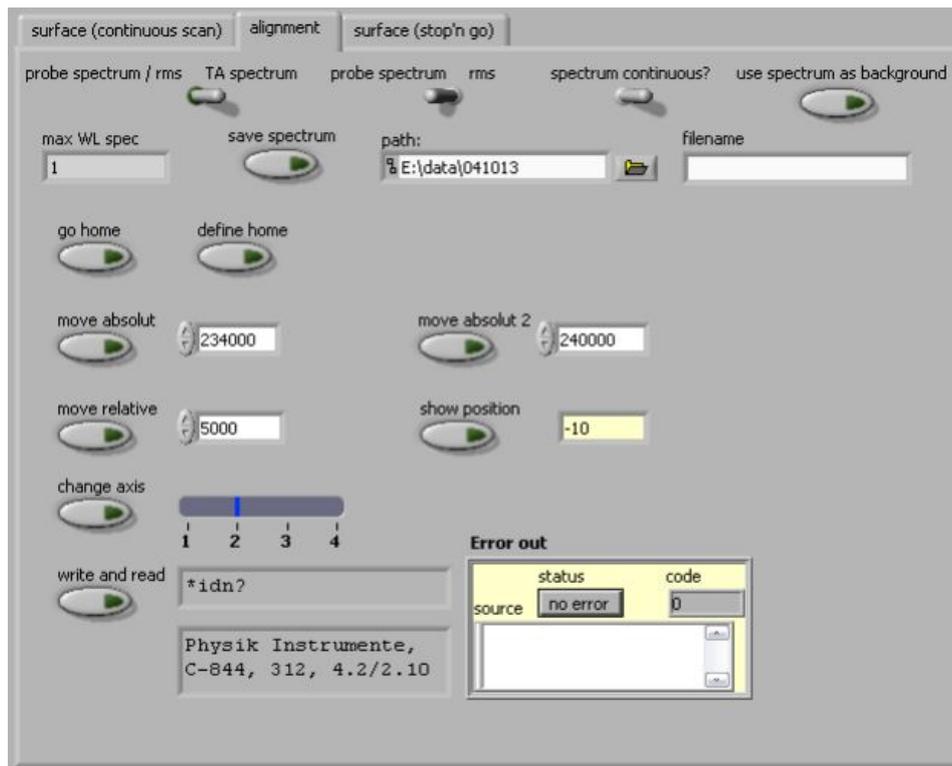


Abbildung A.5: Übersicht über das **alignment**-Menü.

probe spectrum vs. rms: Auswahl zwischen Aufnahme eines Spektrums des eingekoppelten Lichts oder eines RMS-Spektrums (nur aktiv, wenn der Schalter **probe spectrum/rms vs. TA spectrum** in der Position „probe spectrum/rms“ steht). Bei beiden Optionen sollte der Anregungspuls geblockt sein.

spectrum continuous?: Ermöglicht die Aufnahme von Spektren in einer Endlosschleife. Die Endlosschleife wird durch Betätigen dieses Schalters beendet.

use spectrum as background: Definiert das zuletzt aufgenommene Spektrum als Untergrundspektrum für die Korrektur der Rohspektren.

max WL spec: Gibt das Maximum des zuletzt aufgenommenen normalen Spektrums an.

save spectrum: Speichert die Werte des zuletzt aufgenommenen Spektrums sowie die entsprechenden Wellenlängenwerte als Spalten einer txt-Datei mit dem in **filename:** angegebenen Dateinamen am Ort **path:**.

go home: Fährt die Verzögerungsschiene auf die Nullposition.

define home: Definiert den aktuellen Ort der Verzögerungsschiene als neue Nullposition.

move absolut / move absolut 2: Verfäahrt die Verzögerungsschiene an die angegebene Position.

move relative: Verfäahrt die Verzögerungsschiene relativ zur aktuellen Position um den angegebenen Betrag.

show position: Gibt die aktuelle Position der Verzögerungsschiene an.

A.5 Grafische Kontrollanzeigen

Im Folgenden wird erläutert, welche Daten in den grafischen Kontrollanzeigen des Messprogramms, zu sehen in Abbildung A.1, dargestellt werden.

spec in (oben links): Die in **number of scans** festgelegte Anzahl von Rohspektren, welche ein transientes Absorptionsspektrum, RMS-Spektrum oder normales Spektrum ergeben, wird beim Auslesen der CCD-Kamera in einem einzigen eindimensionalen Array bereitgestellt. Der Graph **spec in** zeigt dieses Array. Die Anzeige dient als Kontrolle für die Aussteuerung des CCD-Sensors.

PPcontrol (oben rechts): Stellt das aktuelle transiente Absorptionsspektrum dar.

last spectrum (mitte): Stellt in den Messmodi **surface (continuous)** und **surface (stop'n go)** während der Messung das gemittelte transiente Absorptionsspektrum des letzten abgeschlossenen Verzögerungsmesspunktes dar. Im Messmodus **alignment** wird das zuletzt aufgenommene transiente Absorptionsspektrum, RMS-Spektrum oder normale Spektrum angezeigt.

3D surface (unten): 3D-Darstellung der zuletzt abgeschlossenen Messung im Modus **surface (continuous)** oder **surface (stop'n go)**.

A.6 Inbetriebnahme des transienten Absorptionsexperiments

Nachdem bisher die Funktionen aller Kontrollelemente vorgestellt wurden, soll im Folgenden eine kurze Stichpunktliste für die Inbetriebnahme des transienten Absorptionsexperiments gegeben werden.

- Einschalten aller Geräte (Chopper, Frequenzteiler, Funktionsgenerator, Verzögerungsschiene, Spektrometer, CCD-Kamera).

- Wahl des Gitters und der Zentralwellenlänge mit zugehöriger Software
- Eingabe der Parameter in den Kontrollgruppen **Camera Setup**, **Spektrometer**, **TTL**. Eine Änderung dieser Parameter ist nur möglich, wenn das Programm PumpProbe.vi nicht aktiv ist.
- Start des Programms PumpProbe.vi. Das Programm ist bereit, sobald die Zieltemperatur erreicht ist.
- Optimierung der Einkopplung des Abfragelichts in das Spektrometer. Kontrolle mittels Darstellung der kontinuierlich erneuerten Spektren des Abfragelichts. Anregungsstrahl ist geblockt.
- Optimierung der Stabilität des Abfragelichts durch Minimierung des RMS-Rauschens. Anregungsstrahl ist geblockt (evtl. muss der vorherige Schritt wiederholt werden).
- Aufnahme des Untergrundspektrums (normales Spektrum aufgenommen bei geblocktem Anregungs- und Abfragestrahl) für die Korrektur der Rohspektren.
- Optimierung des Überlapps von Anregungs- und Abfragestrahl im jeweiligen Fokus.
- Finden des zeitlichen Nullpunktes.
- Aufnahme der Messdaten.
- Nach Messdatennahme Ausschalten des Programms mit dem Schalter **Shut Down**.
- Ausschalten der Geräte erst nachdem das Programm inaktiv ist.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [2] S. Iijima T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature **363**, 603 (1993).
- [3] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature **363**, 605 (1993).
- [4] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Band-gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*, Science **297**, 593 (2002).
- [5] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons*, Science **308**, 838 (2005).
- [6] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes*, Physical Review B **70**, 241403 (2004).
- [7] Y. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, G. R. Fleming, *Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes: Evidence for exciton-exciton annihilation*, Physical Review Letters **94**, 157402 (2005).
- [8] J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, V. Krstić, G. Rikken, Y. Miyauchi, S. Maruyama, V. Perebeinos, *Magnetic brightening of carbon nanotube photoluminescence through symmetry breaking*, Nano Letters **7**, 1851 (2007).
- [9] O. N. Torrens, M. Zheng, J. M. Kikkawa, *Energy of K-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy*, Physical Review Letters **101**, 157401 (2008).
- [10] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Origin of low-energy photolumine-*

- science peaks in single carbon nanotubes: K-momentum dark excitons and triplet dark excitons*, Physical Review B **81**, 33401 (2010).
- [11] H. Harutyunyan, T. Gokus, A. A. Green, M. C. Hersam, M. Allegrini, A. Hartschuh, *Defect-induced photoluminescence from dark excitonic states in individual single-walled carbon nanotubes*, Nano Letters **9**, 2010 (2009).
- [12] T. Hertel. *Carbon nanotubes and related structures*, Kapitel 4, Seiten 77–102. Wiley-VCH, (2010).
- [13] R. Matsunaga, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy*, Physical Review Letters **106**, 37404 (2011).
- [14] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, B. Lounis, *All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **107**, 187401 (2011).
- [15] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, S. G. Louie, *Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes*, Physical Review B **74**, 121401 (2006).
- [16] J. Deslippe, C. D. Spataru, D. Prendergast, S. G. Louie, *Bound excitons in metallic single-walled carbon nanotubes*, Nano Letters **7**, 1626 (2007).
- [17] F. Wang, D. J. Cho, B. Kessler, J. Deslippe, P. J. Schuck, S. G. Louie, A. Zettl, T. F. Heinz, Y. R. Shen, *Observation of excitons in one-dimensional metallic single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **99**, 227401 (2007).
- [18] T. Hertel, R. Fasel, G. Moos, *Charge-carrier dynamics in single-wall carbon nanotube bundles: a time-domain study*, Applied Physics A-materials Science & Processing **75**, 449 (2002).
- [19] Efthimios Kaxiras. *Atomic and electronic structure of solids*. Cambridge University Press, (2003).
- [20] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Physical Review **71**, 622 (1947).
- [21] G. W. Semenoff, *Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly*, Physical Review Letters **53**, 2449 (1984).
- [22] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Review of Modern Physics **81**, 109 (2009).
- [23] R. Saito, A. Grüneis, G.G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, A. Jorio, L.G. Cançado, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, *Optical absorption of graphite and*

- single-wall carbon nanotubes*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **78**, 1099 (2004).
- [24] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*, Science **320**, 1308 (2008).
- [25] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, T. F. Heinz, *Measurement of the optical conductivity of graphene*, Physical Review Letters **101**, 196405 (2008).
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, Physics Reports - review Section of Physics Letters **409**, 47 (2005).
- [27] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus, *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Applied Physics Letters **60**, 2204 (1992).
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, Physical Review B **61**, 2981 (2000).
- [29] C. Thomsen, S. Reich, Maultzsch J. *Carbon nanotubes*. Wiley-VCH, (2004).
- [30] A. Kleiner S. Eggert, *Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes*, Physical Review B **64**, 113402 (2001).
- [31] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, C. M. Lieber, *Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes*, Science **292**, 702 (2001).
- [32] G. G. Samsonidze, A. Grüneis, R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Interband optical transitions in left- and right-handed single-wall carbon nanotubes*, Physical Review B **69**, 205402 (2004).
- [33] A. G. Walsh, A. N. Vamivakas, Y. Yin, S. B. Cronin, S. M. Ünlu, B. B. Goldberg, A. K. Swan, *Scaling of exciton binding energy with external dielectric function in carbon nanotubes*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **40**, 2375 (2008).
- [34] T. Ando, *Excitons in carbon nanotubes*, Journal of the Physical Society of Japan **66**, 1066 (1997).
- [35] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Scaling of excitons in carbon nanotubes*, Physical Review Letters **92**, 257402 (2004).
- [36] S. W. Koch H. Haug. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*. World Scientific, Singapore, (2004).

- [37] E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes*, Physical Review B **73**, 241406 (2006).
- [38] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes*, Physics Reports **431**, 261 (2006).
- [39] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes*, Nano Letters **5**, 2495 (2005).
- [40] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, S. G. Louie, *Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes*, Physical Review Letters **95**, 247402 (2005).
- [41] I. B. Mortimer R. J. Nicholas, *Role of bright and dark excitons in the temperature-dependent photoluminescence of carbon nanotubes*, Physical Review Letters **98**, 27404 (2007).
- [42] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, P. Roussignol, X. Marie, *Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes*, Nano Letters **7**, 398 (2007).
- [43] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo, S. Maruyama, *Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels*, Physical Review B **79**, 195407 (2009).
- [44] L. Lüer, S. Hoseinkhani, D. Polli, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Size and mobility of excitons in (6,5) carbon nanotubes*, Nature Physics **5**, 54 (2009).
- [45] L. Cagnet, D. A. Tsyboulski, J.-D. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, R. B. Weisman, *Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions*, Science **316**, 1465 (2007).
- [46] C. Georgi, M. Böhmeler, H. Qian, L. Novotny, A. Hartschuh, *Probing exciton propagation and quenching in carbon nanotubes with near-field optical microscopy*, Physica Status Solidi B **246**, 2683 (2009).
- [47] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, J. Crochet, *Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-D semiconductors: single-wall carbon nanotubes*, ACS Nano **4**, 7161 (2010).
- [48] K. Yoshikawa, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Exciton Transport in Suspended Sin-*

- gle Carbon Nanotubes Studied by Photoluminescence Imaging Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 4353 (2010).
- [49] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, *Exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **104**, 247402 (2010).
- [50] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes*, Physical Review Letters **92**, 177401 (2004).
- [51] J. Crochet, M. Clemens, T. Hertel, *Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions*, Journal of the American Chemical Society **129**, 8058 (2007).
- [52] S.-Y. Ju, W. P. Kopcha, F. Papadimitrakopoulos, *Brightly fluorescent single-walled carbon nanotubes via an oxygen-excluding surfactant organization*, Science **323**, 1319 (2009).
- [53] V. Perebeinos P. Avouris, *Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes*, Physical Review Letters **101**, 57401 (2008).
- [54] M. S. Strano, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. J. O'Connell, E. H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Reversible band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution*, The Journal of Physical Chemistry B **107**, 6979 (2003).
- [55] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, L. E. Brus, *Reversible surface oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes*, Journal of the American Chemical Society **126**, 15269 (2004).
- [56] H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny, A. Hartschuh, *Exciton energy transfer in pairs of single-walled carbon nanotubes*, Nano Letters **8**, 1363 (2008).
- [57] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn, M. L. Cohen, *Electrodynamic and excitonic intertube interactions in semiconducting carbon nanotube aggregates*, ACS Nano **5**, 2611 (2011).
- [58] B. Simon, *The bound state of weakly coupled Schrödinger operators in one and two dimensions*, Annals of Physics **97**, 279 (1976).

- [59] C. A. Kocher, *Criteria for bound-state solutions in quantum mechanics*, American Journal of Physics **45**, 71 (1977).
- [60] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, *Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **92**, 077402 (2004).
- [61] Z. Wang, D. Psiachos, R. F. Badilla, S. Mazumdar, *Electron-electron interaction effects on the photophysics of metallic single-walled carbon nanotubes*, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 095009 (2009).
- [62] E. Malic, J. Maultzsch, S. Reich, A. Knorr, *Excitonic absorption spectra of metallic single-walled carbon nanotubes*, Physical Review B **82**, 035433 (2010).
- [63] P. May, H. Telg, G. F. Zhong, J. Robertson, C. Thomsen, J. Maultzsch, *Observation of excitonic effects in metallic single-walled carbon nanotubes*, Physical Review B **82**, 195412 (2010).
- [64] S. Berciaud, L. Cognet, B. Lounis, *Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **101**, 77402 (2008).
- [65] T. Gokus, L. Cognet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, B. Lounis, *Mono- and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 14025 (2010).
- [66] Y. Z. Ma, T. Hertel, Z. V. Vardeny, G. R. Fleming, L. Valkunas. *Ultrafast Spectroscopy of carbon nanotubes*, Seiten 321–352. Springer-Verlag Berlin, (2008).
- [67] Z. Zhu, J. Crochet, M. S. Arnold, M. C. Hersam, H. Ulbricht, D. Resasco, T. Hertel, *Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6,5) carbon nanotubes*, The Journal of Physical Chemistry C **111**, 3831 (2007).
- [68] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, G. Cerullo, *Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes*, Physical Review Letters **94**, 207401 (2005).
- [69] T. Hertel, V. Perebeinos, J. Crochet, K. Arnold, M. Kappes, P. Avouris, *Intersubband decay of 1-D exciton resonances in carbon nanotubes*, Nano Letters **8**, 87 (2008).
- [70] D. Toussaint F. Wilczek, *Particle–antiparticle annihilation in diffusive motion*, Journal of Chemical Physics **78**, 2642 (1983).

-
- [71] S. B. Yuste L. Acedo, *Some exact results for the trapping of subdiffusive particles in one dimension*, *Physica A* **336**, 334 (2004).
- [72] H. Zhao, S. Mazumdar, C.-X. Sheng, M. Tong, Z. V. Vardeny, *Photophysics of excitons in quasi-one-dimensional organic semiconductors: Single-walled carbon nanotubes and pi-conjugated polymers*, *Physical Review B* **73**, 075403 (2006).
- [73] L. Lüer, S. Hoseinkhani, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Ultrafast charge photo-generation in small semiconducting carbon nanotube aggregates*, in preparation.
- [74] S. Schmitt-Rink, D. S. Chemla, D. A. B. Miller, *Theory of transient excitonic optical nonlinearities in semiconductor quantum-well structures*, *Physical Review B* **32**, 6601 (1985).
- [75] F. Schöppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, T. Hertel, *Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes*, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 14682 (2011).
- [76] J. W. McClure, *Diamagnetism of graphite*, *Physical Review* **104**, 666 (1956).
- [77] J. W. McClure, *Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect*, *Physical Review* **108**, 612 (1957).
- [78] J. C. Slonczewski P. R. Weiss, *Band structure of graphite*, *Physical Review* **109**, 272 (1958).
- [79] R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills, M. Alouani, B. Johansson, O. Eriksson, *Optical properties of graphite from first-principles calculations*, *Physical Review B* **55**, 4999 (1997).
- [80] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer, A. M. Malvezzi, *Femtosecond carrier dynamics in graphite*, *Physical Review B* **42**, 2842 (1990).
- [81] J. Shang, Z. Luo, C. Cong, J. Lin, T. Yu, G. G. Gurzadyan, *Femtosecond UV-pump/visible-probe measurements of carrier dynamics in stacked graphene films*, *Applied Physics Letters* **97**, 163103 (2010).
- [82] J. M. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekar, F. Rana, M. G. Spencer, *Measurement of ultrafast carrier dynamics in epitaxial graphene*, *Applied Physics Letters* **92**, 042116 (2008).
- [83] D. Sun, Z.-K. Wu, C. Divin, X. Li, C. Berger, W. A. de Heer, P. N. First, T. B. Norris, *Ultrafast relaxation of excited dirac fermions in epitaxial graphene using*

- optical differential transmission spectroscopy*, Physical Review Letters **101**, 157402 (2008).
- [84] M. Breusing, C. Ropers, T. Elsaesser, *Ultrafast carrier dynamics in graphite*, Physical Review Letters **102**, 86809 (2009).
- [85] R. W. Newson, J. Dean, B. Schmidt, H. M. van Driel, *Ultrafast carrier kinetics in exfoliated graphene and thin graphite films*, Optics Express **17**, 2326 (2009).
- [86] S. Kumar, M. Anija, N. Kamaraju, K. S. Vasu, K. S. Subrahmanyam, A. K. Sood, C. N. R. Rao, *Femtosecond carrier dynamics and saturable absorption in graphene suspensions*, Applied Physics Letters **95**, 191911 (2009).
- [87] H. Wang, J. H. Strait, P. A. George, S. Shivaraman, V. B. Shields, M. Chandrashekhhar, J. Hwang, F. Rana, M. G. Spencer, C. S. Ruiz-Vargas, J. Park, *Ultrafast relaxation dynamics of hot optical phonons in graphene*, Applied Physics Letters **96**, 81917 (2010).
- [88] L. Huang, G. V. Hartland, L.-Q. Chu, Luxmi, R. M. Feenstra, C. Lian, K. Tahy, H. Xing, *Ultrafast transient absorption microscopy studies of carrier dynamics in epitaxial graphene*, Nano Letters **10**, 1308 (2010).
- [89] L. Huang, B. Gao, G. Hartland, M. Kelly, H. Xing, *Ultrafast relaxation of hot optical phonons in monolayer and multilayer graphene on different substrates*, Surface Science **604**, 1657 (2011).
- [90] P. J. Hale, S. M. Hornett, J. Moger, D. W. Horsell, E. Hendry, *Hot phonon decay in supported and suspended exfoliated graphene*, Physical Review B **83**, 121404 (2011).
- [91] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, M. Wolf, *Strongly coupled optical phonons in the ultrafast dynamics of the electronic energy and current relaxation in graphite*, Physical Review Letters **95**, 187403 (2005).
- [92] P. A. George, J. Strait, J. Dawlaty, S. Shivaraman, M. Chandrashekhhar, F. Rana, M. G. Spencer, *Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene*, Nano Letters **8**, 4248 (2008).
- [93] G. Moos, C. Gahl, R. Fasel, M. Wolf, T. Hertel, *Anisotropy of quasiparticle lifetimes and the role of disorder in graphite from ultrafast time-resolved photoemission spectroscopy*, Physical Review Letters **87**, 267402 (2001).
- [94] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass,

- A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, Science **312**, 1191 (2006).
- [95] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science **306**, 666 (2004).
- [96] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **102**, 10451 (2005).
- [97] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nature **457**, 706 (2009).
- [98] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition*, Nano Letters **9**, 30 (2009).
- [99] S. Butscher, F. Milde, M. Hirtschulz, E. Malic, A. Knorr, *Hot electron relaxation and phonon dynamics in graphene*, Applied Physics Letters **91**, 203103 (2007).
- [100] K. Kang, D. Abdula, D. G. Cahill, M. Shim, *Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-Stokes Raman scattering*, Physical Review B **81**, 165405 (2010).
- [101] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, F. Mauri, *Phonon anharmonicities in graphite and graphene*, Physical Review Letters **99**, 176802 (2007).
- [102] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*, Nature Nanotechnology **1**, 60 (2006).
- [103] R. M. Russo, E. J. Mele, C. L. Kane, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, D. E. Luzzi, *One-dimensional diffusion-limited relaxation of photoexcitations in suspensions of single-walled carbon nanotubes*, Physical Review B **74**, 041405 (2006).
- [104] C. Sciascia, J. Crochet, T. Hertel, G. Lanzani, *Long lived photo excitations in (6,5) carbon nanotubes*, The European Physical Journal B **75**, 115 (2010).
- [105] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, *Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly*, Science **302**, 1545 (2003).

- [106] X. M. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes*, *Nature* **460**, 250 (2009).
- [107] L. A. Girifalco, Miroslav Hodak, Roland S. Lee, *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential*, *Physical Review B* **62**, 13104 (2000).
- [108] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, *Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions*, *Nano Letters* **2**, 25 (2001).
- [109] M. S. Arnold, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients*, *Nano Letters* **5**, 713 (2005).
- [110] A. A. Green M. C. Hersam, *Colored semitransparent conductive coatings consisting of monodisperse metallic single-walled carbon nanotubes*, *Nano Letters* **8**, 1417 (2008).
- [111] K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Optical and conductive characteristics of metallic single-wall carbon nanotubes with three basic colors; cyan, magenta, and yellow*, *Applied Physics Express* **1**, 34003 (2008).
- [112] A. V. Naumov, O. A. Kuznetsov, A. R. Harutyunyan, A. A. Green, M. C. Hersam, D. E. Resasco, P. N. Nikolaev, R. B. Weisman, *Quantifying the semiconducting fraction in single-walled carbon nanotube samples through comparative atomic force and photoluminescence microscopies*, *Nano Letters* **9**, 3203 (2009).
- [113] T. C. Hain. *Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren mit DNA-Oligomeren*. Diplomarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, (2010).
- [114] M. S. Strano, S. K. Doorn, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Assignment of (n, m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes*, *Nano Letters* **3**, 1091 (2003).
- [115] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: environment and temperature effects*, *Physical Review Letters* **93**, 147406 (2004).
- [116] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen, *Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes*, *Physical Review Letters* **93**, 177401 (2004).
- [117] S. K. Doorn, P. T. Araujo, K. Hata, A. Jorio, *Excitons and exciton-phonon coupling in metallic single-walled carbon nanotubes: Resonance Raman spectroscopy*, *Physical Review B* **78**, 165408 (2008).

-
- [118] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Y. Sfeir, L. E. Brus, J. Hone, T. F. Heinz, *Variable electron-phonon coupling in isolated metallic carbon nanotubes observed by Raman scattering*, Physical Review Letters **99**, 27402 (2007).
- [119] E. H. Haroz, W. D. Rice, B. Y. Lu, S. Ghosh, R. H. Hauge, R. B. Weisman, S. K. Doorn, J. Kono, *Enrichment of armchair carbon nanotubes via density gradient ultracentrifugation: Raman spectroscopy evidence*, ACS Nano **4**, 1955 (2010).
- [120] J. Jiang, R. Saito, K. Sato, J. S. Park, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant Raman intensity of single-wall carbon nanotubes*, Physical Review Letters **75**, 35405 (2007).
- [121] R. R. Alfano S. L. Shapiro, *Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses*, Physical Review Letters **24**, 592 (1970).
- [122] R. R. Alfano. *The supercontinuum laser source*. Springer, New York, (1989).
- [123] I. Buchvarov, A. Trifonov, T. Fiebig, *Toward an understanding of white-light generation in cubic media: Polarization properties across the entire spectral range*, Optics Letters **32**, 1539 (2007).
- [124] R. Paschotta. *Encyclopedia of laser physics and technology*. Wiley-VCH, (2008).
- [125] G. Cerullo S. De Silvestri, *Ultrafast optical parametric amplifiers*, Review of Scientific Instruments **74**, 1 (2003).
- [126] R. A. Baumgartner R. L. Byer, *Optical parametric amplification*, Ieee Journal of Quantum Electronics **15**, 432 (1979).
- [127] Z.ipeng Zhu. *Ultrafast spectroscopy of single-wall carbon nanotubes*. Dissertation, Vanderbilt University, (2008).
- [128] S. Akturk, X. Gu, M. Kimmel, R. Trebino, *Extremely simple single-prism ultrashort-pulse compressor*, Optics Express **14**, 10101 (2006).
- [129] M. Wollenhaupt, A. Assion, T. Baumert. *Springer Handbook of Lasers and Optics*, Kapitel 12, Seiten 937–983. Springer New York, (2007).
- [130] S. De Silvestri, P. Laporta, O. Svelto, *The role of cavity dispersion in cw mode-locked lasers*, Ieee Journal of Quantum Electronics **20**, 533 (1984).
- [131] R. L. Fork, O. E. Martinez, J. P. Gordon, *Negative dispersion using pairs of prisms*, Optics Letters **9**, 150 (1984).

- [132] S. Akturk, X. Gu, P. Gabolde, R. Trebino, *The general theory of first-order spatio-temporal distortions of Gaussian pulses and beams*, Optics Express **13**, 8642 (2005).
- [133] T. Brixner, *Vorlesungsskript: Ultrakurzzeitspektroskopie und Quantenkontrolle* (2010).
- [134] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schrieffer, C. Sailer, E. Riedle, *Sub-50 fs broadband absorption spectroscopy with tunable excitation: putting the analysis of ultrafast molecular dynamics on solid ground*, Applied Physics B: Lasers and Optics **96**, 215 (2009).
- [135] J. Bredenbeck P. Hamm, *Versatile small volume closed-cycle flow cell system for transient spectroscopy at high repetition rates*, Review of Scientific Instruments **74**, 3188 (2003).
- [136] M. Ziolk, M. Lorenc, R. Naskrecki, *Determination of the temporal response function in femtosecond pump-probe systems*, Applied Physics B-lasers and Optics **72**, 843 (2001).
- [137] M. Raytchev, E. Pandurski, I. Buchvarov, C. Modrakowski, T. Fiebig, *Bichromophoric interactions and time-dependent excited state mixing in pyrene derivatives. A femtosecond broad-band pump probe study*, The Journal of Physical Chemistry A **107**, 4592 (2003).
- [138] C. Manzoni, D. Polli, G. Cerullo, *Two-color pump-probe system broadly tunable over the visible and the near infrared with sub-30 fs temporal resolution*, Review of Scientific Instruments **77**, 23103 (2006).
- [139] D. Polli, L. Lüer, G. Cerullo, *High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics*, Review of Scientific Instruments **78**, 103108 (2007).
- [140] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernsting, *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*, Physical Review A **59**, 2369 (1999).
- [141] D. Polli, D. Brida, S. Mukamel, G. Lanzani, G. Cerullo, *Effective temporal resolution in pump-probe spectroscopy with strongly chirped pulses*, Physical Review A **82**, 53809 (2010).
- [142] V. I. Klimov D. W. McBranch, *Femtosecond high-sensitivity, chirp-free transient absorption spectroscopy using kilohertz lasers*, Optics Letters **23**, 277 (1998).
- [143] U. Schmidhammer, U. Megerle, S. Lochbrunner, E. Riedle, J. Karpiuk, *The key*

- role of solvation dynamics in intramolecular electron transfer: time-resolved photo-physics of crystal Violet lactone*, The Journal of Physical Chemistry A **112**, 8487 (2008).
- [144] A. Maciejewski, R. Naskrecki, M. Lorenc, M. Ziolk, J. Karolczak, J. Kubicki, M. Matysiak, M. Szymanski, *Transient absorption experimental set-up with femtosecond time resolution. Femto- and picosecond study of DCM molecule in cyclohexane and methanol solution*, Journal of Molecular Structure **555**, 1 (2000).
- [145] S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, J. Ruthmann, *Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: the transition from the locally excited to a charge-transfer state*, Chemical Physics Letters **258**, 445 (1996).
- [146] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki, A. Maciejewski, *Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy*, Applied Physics B: Lasers and Optics **74**, 19 (2002).
- [147] R. L. Fork, C. V. Shank, C. Hirlimann, R. Yen, W. J. Tomlinson, *Femtosecond white-light continuum pulses*, Optics Letters **8**, 1 (1983).
- [148] M. Rasmuson, A. N. Tarnovsky, E. Åkesson, V. Sundström, *On the use of two-photon absorption for determination of femtosecond pump-probe cross-correlation functions*, Chemical Physics Letters **335**, 201 (2001).
- [149] J. Piel, M. Beutter, E. Riedle, *20–50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*, Optics Letters **25**, 180 (2000).
- [150] M. Jorgensen, J. M. Hvam, *Time-resolved nonlinear luminescence spectroscopy by picosecond excitation correlation*, Applied Physics Letters **43**, 460 (1983).
- [151] H. Hirori, K. Matsuda, Y. Miyauchi, S. Maruyama, Y. Kanemitsu, *Exciton localization of single-walled carbon nanotubes revealed by femtosecond excitation correlation spectroscopy*, Physical Review Letters **97**, 257401 (2006).
- [152] Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Kanemitsu, *Femtosecond excitation correlation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: Analysis based on nonradiative multiexciton recombination processes*, Physical Review B **80**, 235433 (2009).
- [153] Y. Miyauchi, K. Matsuda, Y. Yamamoto, N. Nakashima, Y. Kanemitsu, *Length-dependent photoluminescence lifetimes in single-walled carbon nanotubes*, Journal of Physical Chemistry C **114**, 12905 (2010).
- [154] Y. F. Xiao, T. Q. Nhan, M. W. B. Wilson, J. M. Fraser, *Saturation of the photolu-*

- minescence at few-exciton levels in a single-walled carbon nanotube under ultrafast excitation*, Physical Review Letters **104**, 17401 (2010).
- [155] C.H. Brito Cruz, J.P. Gordon, P.C. Becker, R.L. Fork, C.V. Shank, *Dynamics of spectral hole burning*, IEEE Journal of Quantum Electronics **24**, 2 (1988).
- [156] L. Lüer, G. Lanzani, J. Crochet, T. Hertel, J. Holt, Z. V. Vardeny, *Ultrafast dynamics in metallic and semiconducting carbon nanotubes*, Physical Review B **80**, 205411 (2009).
- [157] A. Nakamura, T. Koyama, S Shimizu, T Saito, Y. Miyata, H. Shinohara, *Photoluminescence due to exciton recombination in metallic single-walled carbon nanotubes*, Konferenzbeitrag NT2011 (2011).
- [158] R. J. Stöhr, R. Kolesov, J. Pflaum, J. Wrachtrup, *Fluorescence of laser-created electron-hole plasma in graphene*, Physical Review B **82**, 121408 (2010).
- [159] W.-T. Liu, S. W. Wu, P. J. Schuck, M. Salmeron, Y. R. Shen, F. Wang, *Nonlinear broadband photoluminescence of graphene induced by femtosecond laser irradiation*, Physical Review B **82**, 81408 (2010).
- [160] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliov, T. L. Perelman, *Electron-emission from surface of metals induced by ultrashort laser pulses*, Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki **66**, 776 (1974).
- [161] L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen, *Heat capacity of carbon nanotubes*, Solid State Communications **100**, 177 (1996).
- [162] P. B. Allen, *Theory of thermal relaxation of electrons in metals*, Physical Review Letters **59**, 1460 (1987).
- [163] Z. Yao, C. L. Kane, C. Dekker, *High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes*, Physical Review Letters **84**, 2941 (2000).
- [164] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, H. Dai, *High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes*, Physical Review Letters **92**, 106804 (2004).
- [165] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Üstünel, S. Braig, T. A. Arias, P. W. Brouwer, P. L. McEuen, *Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes*, Nano Letters **4**, 517 (2004).
- [166] V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Mobility in semiconducting carbon nanotubes at finite carrier density*, Nano Letters **6**, 205 (2006).

-
- [167] E. Pop, D. Mann, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, *Negative differential conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires*, Physical Review Letters **95**, 155505 (2005).
- [168] M. Lazzeri F. Mauri, *Coupled dynamics of electrons and phonons in metallic nanotubes: Current saturation from hot-phonon generation*, Physical Review B **73**, 165419 (2006).
- [169] M. Lazzeri, S. Piscanec, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Electron Transport and Hot Phonons in Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters **95**, 236802 (2005).
- [170] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes*, Physical Review B **73**, 155426 (2006).
- [171] K. Kang, T. Ozel, D. G. Cahill, M. Shim, *Optical phonon lifetimes in single-walled carbon nanotubes by time-resolved raman scattering*, Nano Letters **8**, 4642 (2008).
- [172] P. G. Klemens, *Anharmonic decay of optical phonons*, Physical Review **148**, 845 (1966).
- [173] S. Brazovskii N. Kirova, *Physical theory of excitons in conducting polymers*, Chemical Society Reviews **39**, 2453 (2010).
- [174] C. V. Shank, R. L. Fork, R. F. Leheny, J. Shah, *Dynamics of photoexcited GaAs band-edge absorption with subpicosecond resolution*, Physical Review Letters **42**, 112 (1979).
- [175] G. Tränkle, H. Leier, A. Forchel, H. Haug, C. Ell, G. Weimann, *Dimensionality dependence of the band-gap renormalization in two- and three-dimensional electron-hole plasmas in GaAs*, Physical Review Letters **58**, 419 (1987).
- [176] T.-T. Tang, Y. Zhang, C.-H. Park, B. Geng, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, S. G. Louie, Y. R. Shen, F. Wang, *A tunable phonon-exciton Fano system in bilayer graphene*, Nature Nanotechnology **5**, 32 (2010).
- [177] R. Ambigapathy, I. Bar-Joseph, D. Y. Oberli, S. Haacke, M. J. Brasil, F. Reinhardt, E. Kapon, B. Deveaud, *Coulomb correlation and band gap renormalization at high carrier densities in quantum wires*, Physical Review Letters **78**, 3579 (1997).
- [178] Y. Murakami J. Kono, *Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes: Exploring the upper density limit of one-dimensional excitons*, Physical Review Letters **102**, 37401 (2009).

- [179] S. T. Huxtable, D. G. Cahill, S. Shenogin, L. Xue, R. Ozisik, P. Barone, M. Usrey, M. S. Strano, G. Siddons, M. Shim, P. Keblinski, *Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions*, Nature Materials **2**, 731 (2003).
- [180] G. Weiser Á. Horváth. *Primary Photoexcitations in Conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus Semiconductor Band Model*, Kapitel 12, Seiten 318–361. World Scientific Pub. Co., (1998).
- [181] H. Kishida, Y. Nagasawa, S. Imamura, A. Nakamura, *Direct observation of dark excitons in micelle-wrapped single-wall carbon nanotubes*, Physical Review Letters **100**, 97401 (2008).
- [182] H. Zhao S. Mazumdar, *Elucidation of the electronic structure of semiconducting single-walled carbon nanotubes by electroabsorption spectroscopy*, Physical Review Letters **98**, 166805 (2007).
- [183] N. Izard, E. Gaufrès, X. Le Roux, S. Kazaoui, Y. Murakami, D. Marris-Morini, E. Cassan, S. Maruyama, L. Vivien, *Electroabsorption study of index-defined semiconducting carbon nanotubes*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **55**, 20401 (2011).
- [184] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, *Excitons in carbon nanotubes: An ab initio symmetry-based approach*, Physical Review Letters **92**, 196401 (2004).
- [185] S. Tretiak, S. Kilina, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, *Excitons and peierls distortion in conjugated carbon nanotubes*, Nano Letters **7**, 86 (2006).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Gitterstruktur des Graphens	6
2.2	Energiedispersion des Graphens	8
2.3	(6,5)-, (9,9)- und (10,0)-Röhren und die zugehörigen Einheitszellen	10
2.4	Erlaubte k-Werte verschiedener Röhren im reziproken Graphengitter	11
2.5	Bandstruktur und Zustandsdichte von sSWNTs und mSWNTs	12
2.6	Exzitonbindungsenergie in Abh. der Stärke der Coulomb-WW	15
2.7	Energieskizze der Exzitonen in einer chiralen sSWNT	16
2.8	Nichtradiative Zerfallsprozesse MPD, PAIEI und X-X-Annihilation	18
2.9	Daten aus Anrege-Abfrage-Messung an (6,5)-SWNTs	24
2.10	Entwicklung der e-h-Verteilung in Graphene nach Anregung	29
3.1	Gerätefunktion (IRF) des TCSPC-Aufbaus	32
3.2	Schematische Darstellung des verwendeten TCSPC-Aufbaus	33
3.3	Absorptions- und PL-Spektrum der (6,5)-Probe	34
3.4	TCSPC-Messung an (6,5)-SWNTs mit unterschiedlichen Repetitionsraten	35
3.5	TCSPC-Daten, IRF und angepasste Modellfunktion	36
3.6	Spektren des schnellen und langsamen Zerfalls	37
3.7	Langlebige Komponenten aus TCSPC- und Anrege-Abfrage-Messungen	40
3.8	Darstellung des Mechanismus der verzögerten Fluoreszenz.	41
3.9	Anpassung des Modells an experimentelle Daten	42
4.1	Absorption der Fraktionen einer metallischen Probenpräparation	49
4.2	Absorptionsspektren der Proben vor und nach Aufkonzentration	51
4.3	Ramanspektrum der mSWNT-Probe	53
4.4	Absorptionsspektrum der Probe im Vergleich mit M_1 -Übergangsenergien	55
4.5	Anpassung der mSWNT-Absorptionsspektren	57
5.1	Schematische Übersicht des transienten Absorptionsexperiments.	59
5.2	Übersicht über das verwendete fs-Lasersystem	60
5.3	Weißlichtspektrum	61
5.4	Auswirkung von 1 cm BK7-Glas auf kurze Laserpulse	64

5.5	Schematischer Aufbau eines Prismenkompressors.	65
5.6	BOA-Kompressor design nach Akturk <i>et al.</i> ^[128]	67
5.7	Autokorrelationsmessung nach Pulskompression	69
5.8	Intensitätsverteilung von Anregungs- und Abfragestrahl im Fokuspunkt .	70
5.9	Rotierender Küvettenhalter und zerlegbare Küvette	71
5.10	Effekt der Probenerwärmung auf das transiente Absorptionsspektrum . .	72
5.11	Schema der Ausleesteuerung des transienten Absorptionsspektrometers .	76
5.12	RMS-Rauschen in der sichtbaren und nahinfraroten Messkonfiguration . .	77
5.13	Korrektur des Weißlichtchirps in transienten Absorptionsmessungen . . .	79
5.14	Erreichbare Nachweisempfindlichkeiten im NIR	81
5.15	Zeitauflösung des Experiments im sichtbaren Spektralbereich.	82
5.16	Funktionsweise der phasenrichtigen Detektion mit einer CCD-Kamera . .	85
5.17	Schema der Ausleesteuerung bei Detektion auf der Differenzfrequenz . .	87
5.18	Signalgröße bei Differenzfrequenzdetektion in Abh. der Phasen φ_1 und φ_2	88
6.1	Exemplarische transiente Absorptionsmessung an mSWNT-Probe	92
6.2	Funktionsweise des globalen Fits	94
6.3	Vergleich biexponentieller und triexponentieller Fits an eine Transiente .	96
6.4	Darstellung des den globalen Fits zugrunde liegenden Vierniveausystems.	97
6.5	Vergleich der Daten aus einem globalen Fit mit den Messdaten	98
6.6	Übersicht über die Photoanregungsspektren der Niveaus 1, 2 und 3 . . .	100
6.7	FWHM und Position der PA und PB-Beiträge aus Mulipeakfits an die PAS101	
6.8	Abklingzeiten τ_1 (schwarz) und τ_2 (rot) in Abhängigkeit der Anregungs- leistung.	102
6.9	Bestimmung von $\tau_3 = 43$ ps aus triexponentieller Anpassung	103
6.10	Unterschiedliche Anpassungen des langlebigen Zerfalls	104
6.11	Schema der Ladungsträgerrelaxation in mSWNTs	107
6.12	Schemata zur Energiedissipation mittels hochenergetischer Phononmoden	109
6.13	G-Mode Phononlebensdauer in mSWNTs bestimmt von Kang <i>et al.</i> ^[171] .	111
6.14	Vergleich der transienten Absorptionsspektren in mSWNTs und sSWNTs	114
6.15	Transiente Absorptionsspektren bei $\Delta t=5$ ps vs. PAS 3	117
6.16	Normierte PAS	118
6.17	Entstehung von Artefakten im TA-Spektrum durch Erwärmung	119
6.18	Modellierung von Beiträgen zu TA-Spektren durch Erwärmung	121
6.19	Vergleich des PAS 3 mit der 1. Ableitung der Exzitonresonanz	122
6.20	Maximum des PAS 3 in Abhängigkeit der Anregungsleistung	124
6.21	Daten aus Elektroabsorptionsmessungen an sSWNTs von Izard <i>et al.</i> ^[183]	125
6.22	Darstellung der angeregten und abgefragten Übergänge in der (9,9)-Röhre	126

6.23	Maximum $\Delta T/T$ in Abh. der Anregungswellenlänge bei Abfrage bei 604nm	127
6.24	Darstellung von τ_1 und τ_2 in Abh. der Anregungswellenlänge	128
7.1	Maximales PB-Signal in (6,5)- und (9,9)-Röhren	130
7.2	Lineare Anpassung an das maximale PB-Signal der (6,5)-Röhre	131
7.3	Lineare Anpassung an das maximale PB-Signal der (9,9)-Röhre	134
7.4	Darstellung von $\Delta A_{\text{det}}/\Delta A_{\text{ideal}}$	135
A.1	PumpProbe.vi Benutzeroberfläche	141
A.2	Übersicht der Kontrollbereiche Camera Setup , Spectrometer und TTL .	142
A.3	Die Bedienelementgruppe Acquisition	145
A.4	Bedienelemente des Messmodus surface (continuous scan)	148
A.5	Übersicht über das alignment -Menü.	149

Tabellenverzeichnis

4.1	Beschaffenheit des stufenförmigen Dichtegradienten, beginnend mit der zuerst eingebrachten Schicht. Schicht 3 beinhaltet die SWNT-Suspension. In allen Schichten liegt eine Konzentration von 0,75(w/V)% SDS und 0,5(w/V)% SC vor.	48
4.2	Gemessene RBM-Wert und Chiralitäten mit tabellierten RBM-Werten, die $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Die (18,0) und (16,1)-Röhre wurde von Fantini und Telg nicht gemessen. Die (9,9)-Röhre wurde von Doorn nicht gemessen. Für die (10,10) Röhre gibt Telg $\omega_{rbm}=175,7 \text{ cm}^{-1}$ an, von Fantini wurde sie nicht gemessen.	54
4.3	Relative Ramanintensität pro Längeneinheit der SWNT-Familien $2n + m = 27$ und $2n + m = 30$	56
4.4	Relatives Gewicht der angepassten Absorptionsmaxima. sSWWNT 1, sSWNT 2 und sSWNT 3 sind die Absorptionsmaxima im Bereich von 750 nm bis 1000 nm, die nicht weiter spezifizierten halbleitenden SWNTs zugeordnet werden.	58
6.1	Übersicht über Paramater der Fits aus Abb. 6.14 sowie der Fitparameter von PAS 1 und PAS 2.	115

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Tobias Hertel für die Möglichkeit die Dissertation in seiner Arbeitsgruppe, zuerst in Nashville, dann in Würzburg, anzufertigen, für seine Unterstützung in jeglicher Hinsicht und die vielen hilfreichen Ratschläge und Diskussionen.

Dr. Jared Crochet für die Einführung in die Probenpräparation und das Arbeiten im Optiklabor sowie die zahlreichen Diskussionen und Ideen.

Friedrich Schöppler, mit dem ich Labor und Büro teilen durfte, für all die fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen und seine Hilfsbereitschaft bei all den kleinen Problemen des Laboralltags.

Der Elektronik- und Feinmechanikwerkstatt, insbesondere Reiner Eck und Wolfgang Liebler, die immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Kristin Kröker, Florian Späth und Frank Brunnecker, die die Hauptlast des Korrekturlesens dieser Arbeit auf sich genommen haben.

Allen hier nicht namentlich erwähnten Doktoranden, Studenten und Mitarbeitern am Lehrstuhl II des IPTC für die angenehme Arbeitsatmosphäre und

Meinen Eltern für ihre Geduld und Unterstützung in allen nur erdenklichen Situationen.

Meiner Frau Deborah Justice für ihre unermüdliche Unterstützung, ihre Liebe und Motivation sowie für ihre Bereitschaft sich auf das Abenteuer Deutschland einzulassen.