

ELEKTROLUMINESZENZ VON METALLISCHEN KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Diplomarbeit von Stephanie Essig

Fakultät für Physik
Universität Karlsruhe (TH)

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

angefertigt im September 2009 am
Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe

Vorwort

Seit über 15 Jahren sind Kohlenstoffnanoröhren (CNT) von großem wissenschaftlichen Interesse. Diese Nanostrukturen wurden erstmals 1991 von Sumio Iijima [1] mit Hilfe eines Bogenentladungsverfahrens, das aus der Fulleren Synthese bekannt war, hergestellt. Anhand von Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen wurden sie von Iijima et al. als nadelähnliche Röhren beschrieben, deren Wände aus 2 bis 50 Graphenschichten bestehen. Die Herstellung von Röhren, deren Wand nur aus einer einzigen Graphenschicht besteht und die Durchmesser von wenigen Nanometern besitzen, gelang schließlich im Jahre 1993 [2]. Diese sogenannten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Single-Walled Carbon Nanotubes SWCNTs) besitzen außergewöhnliche physikalische Eigenschaften und können je nach Chiralität, also der Art wie die Graphenschicht zu einem Hohlzylinder zusammengerollt ist, entweder metallisch oder halbleitend sein [3, 4, 5]. Neben ihren elektronischen Eigenschaften ermöglicht auch ihre hohe thermische Leitfähigkeit [6], sowie ihre Zugfestigkeit [7] vielseitige Anwendungen. Zum Beispiel ist es möglich, ein Bauelement aus Kohlenstoffnanoröhren herzustellen, das sowohl als Transistor, Lichtquelle oder Lichtdetektor verwendet werden kann [8]. Tatsächlich können Kohlenstoffnanoröhren durch Anlegen eines elektrischen Feldes zur Photonenemission angeregt werden. Diese Elektrolumineszenz wurde erstmals von Misewich et al. [9] an halbleitenden einwandigen Kohlenstoffnanoröhren im infraroten Spektralbereich im Jahre 2003 beobachtet. Seitdem gab es einige Veröffentlichungen zu dem Thema. Der Vergleich mit Photolumineszenzspektren konnte chiralitätsabhängige Interbandübergänge als Ursache der Emission aufzeigen [10, 11, 12]. Da ihre Emissionsenergie durchmesserabhängig ist, könnten Kohlenstoffnanoröhren in Zukunft Anwendungen als LED-ähnliche Nanolichtquellen beliebiger Wellenlänge finden [8].

Im Gegensatz zu halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren zeigen die metallischen aufgrund nichtstrahlender Relaxationen keine Photolumineszenz. Deshalb ist die Elektrolumineszenz von metallischen Nanoröhren ein unerwarteter und äußerst spannender Effekt. In den zwei bisher dazu veröffentlichten Artikeln werden thermisch angeregte Interbandübergänge und der strahlende Zerfall von Exzitonen von Mann et al. [13] bzw. Xie et al. [14] als Ursachen genannt. In dieser Diplomarbeit werden die Fortschritte im Bereich der Sortierung von Nanoröhren und der Probenpräparation ausgenutzt, um weitere Kenntnisse über die Elektrolumineszenz von metallischen Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,7 nm bis 1,5 nm im

sichtbaren Spektralbereich zu gewinnen.

Die für diese Arbeit relevanten physikalischen Grundlagen über Graphen und Kohlenstoffnanoröhren werden in Kapitel 1 beschrieben. Außerdem gibt eine Literatureinführung einen Überblick über die bisherige Forschung auf dem Gebiet der Elektrolumineszenz von halbleitenden und metallischen Kohlenstoffnanoröhren. In Kapitel 2 wird die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen und deren Sortierung erklärt. Die Nanoröhren wurden via Wechselfelddielektrophorese zwischen Metallelektroden abgeschieden, die zuvor mit Elektronenstrahlolithographie hergestellt wurden. Diese Probenherstellung sowie ihre Charakterisierung mit Hilfe der Spannungskontrastmikroskopie wird in Kapitel 3 dargestellt. Kapitel 4 beschreibt den verwendeten experimentellen Aufbau, die Elektrolumineszenzmessung sowie die Datenauswertung. Die Ergebnisse dieser elektrisch angeregten Lichtemission an metallischen Kohlenstoffnanoröhren sind in Kapitel 5 zu finden. Da sie den von Mann et al. und Xie et al. beschriebenen Modellen zur Elektrolumineszenz an metallischen Nanoröhren widersprechen, wurde außerdem die Lichtemission einer wenige Atomlagen dicken Graphenschicht und einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre unter Stromfluss untersucht. Schließlich wird mit einer Vielzahl von Kontrollexperimenten die Gültigkeit der Messdaten überprüft und abschließend Übergänge unter Phononenbeteiligung als Ursache diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einwandige Kohlenstoffnanoröhren	3
1.1	Struktur von Graphen und Kohlenstoffnanoröhren	3
1.2	Elektronische Eigenschaften	4
1.2.1	Elektronische Bandstruktur von Graphen	4
1.2.2	Zone-Folding-Methode	6
1.2.3	Krümmungseffekt	7
1.2.4	Zustandsdichte	9
1.3	Optische Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren	10
1.4	Elektrolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren	12
1.5	Phononendispersion	16
2	Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen	19
2.1	Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren	19
2.2	Vereinzelung und Sortierung	20
2.3	Wechselfeld-Diektrophorese	22
2.4	Verwendete Suspensionen	25
3	Probenherstellung	29
3.1	Herstellung der Elektrodenstruktur	29
3.1.1	Substrat	29
3.1.2	Elektronenstrahlolithographie	29
3.1.3	Gatekontaktierung	30
3.1.4	Sputtern	30
3.1.5	Kontaktierung der Elektrodenstruktur	32
3.2	Abscheiden von Kohlenstoffnanoröhren	33
3.3	Spannungs-Kontrast-Mikroskopie	33
4	Experimentelles zur Elektrolumineszenz	37
4.1	Experimenteller Aufbau	37
4.2	Elektrolumineszenzmessung	39
5	Messergebnisse und Diskussion	41
5.1	Elektrolumineszenz von metallischen Kohlenstoffnanoröhren	41
5.2	Vergleich mit Few-Layer-Graphene-Proben	46

5.3	Elektrolumineszenz einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre . . .	50
5.4	Tunnelexperiment mit HOPG	52
5.5	Tieftemperaturmessung	52
5.6	Kontrollierte Oxidation	54
5.7	Einfluss des Substrats und Elektrodenmaterials	55
5.8	Überprüfung des Versuchsaufbaus	56
5.9	Diskussion	59
6	Zusammenfassung	65
	Literaturverzeichnis	67
	Danksagung	75

Kapitel 1

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren

Bei Graphit bzw. Graphen startend beschreibt dieses Kapitel die Struktur und elektronischen Eigenschaften von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und gibt einen Einblick in die optischen Charakterisierungsmethoden. Nach einer Literatureinführung zur Elektrolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren wird außerdem ihre Phononendispersion beschrieben.

1.1 Struktur von Graphen und Kohlenstoffnanoröhren

Graphit besteht aus gestapelten Kohlenstoffschichten, die über Van-der-Waals Bindungen nur schwach miteinander gebunden sind. Eine einzelne Kohlenstoffebene wird als Graphen bezeichnet. Sie besitzt ein hexagonales Gitter mit einer zweiatomigen Basis und bildet so eine Wabenstruktur. Die Einheitsvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 des hexagonalen Graphengitters sind in Abbildung 1.1 zu sehen.

Eine einwandige Kohlenstoffnanoröhre hat die Form eines Hohlzylinders, dessen Wand aus einer zusammengerollten Graphenebene besteht. Kohlenstoffnanoröhren werden dabei durch den *chiralen Vektor* \vec{C}_h charakterisiert.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad \text{mit } m, n \in \mathbb{Z}$$

\vec{C}_h ist definiert als der Verbindungsvektor von zwei kristallographisch äquivalenten Gitterpositionen, die beim Zusammenrollen einer Graphenebene zu der Nanoröhre gerade aufeinander liegen würden. Der chirale Vektor steht immer senkrecht zur Röhrenachse und spannt zusammen mit dem Translationsvektor \vec{T} die Einheitszelle der Kohlenstoffnanoröhre auf. \vec{T} ist der kleinste zu \vec{C}_h senkrecht stehende Graphengittervektor und definiert die Translationsperiode t entlang der Röhrenachse. Der Durchmesser der Röhren lässt sich direkt durch die zwei ganzzahligen Werte (n, m) des chiralen Vektors und dem Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome \vec{a}_{C-C}

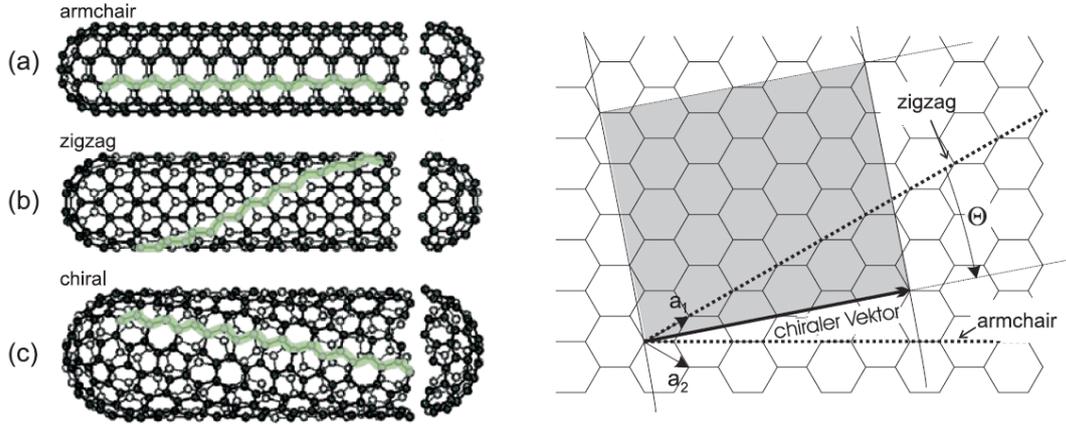


Abbildung 1.1: Links: Drei Grundtypen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren: (a) armchair (5,5)-Nanoröhre, (b) zigzag (9,0)-Nanoröhre, (c) chirale (10,5)-Nanoröhre. Entlang der hellen Linie stößt die imaginär aufgerollte Graphitschicht zusammen. Rechts: Hexagonales Kohlenstoffgitter von Graphen mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . Hier ist der chirale Vektor einer (4,2)-Nanoröhre eingezeichnet. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet die Einheitszelle (Bildquelle [15]).

berechnen.

$$d = \left| \vec{C}_h \right| / \pi = \frac{\sqrt{3} \vec{a}_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

Eine weitere charakteristische Größe ist der chirale Winkel θ zwischen dem chiralen Vektor und \vec{a}_1 :

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Graphengitters nimmt der chirale Winkel nur Werte zwischen 0° und 30° an. Aus der Anordnung der C-Atome entlang des chiralen Vektors ergeben sich die englischen Namen *zigzag* für $(n, 0)$ ($\theta = 0^\circ$)- und *armchair* für (n, n) ($\theta = 30^\circ$)-Röhren (siehe Abbildung 1.1). Alle anders geformten Nanoröhren ($n, m \neq n \neq 0$) werden als *chiral* bezeichnet.

1.2 Elektronische Eigenschaften

1.2.1 Elektronische Bandstruktur von Graphen

Um die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren zu verstehen, ist es wichtig die elektronische Bandstruktur von Graphen zu kennen. Die Kohlenstoffatome besitzen die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ und bilden im Graphen aus der Überlagerung einer $2s$ und zweier $2p$ -Wellenfunktionen flächenhafte trigonale sp^2 Hybridorbitale aus. Die sp^2 Hybridorbitale ermöglichen kovalente Bindungen mit drei Nachbaratomen (σ -Bindungen) zu einem hexagonalen Gitter. Dazu senkrecht

stehen die p_z -Orbitale, die durch die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen delokalisierte bindende π - und antibindende π^* -Orbitale ausbilden. Diese π -Orbitale sind verantwortlich für die schwache Bindung der einzelnen Graphenebenen im Graphit, stehen aus der Oberfläche der Nanoröhre heraus und sind entscheidend für die elektronischen Eigenschaften. Abbildung 1.2(b) zeigt die Bandstruktur von Graphen entlang Linien hoher Symmetrie $M - \Gamma - K$ im reziproken Raum. Die Energiebänder der σ -Bindung sind weit von der Fermienergie entfernt und tragen deshalb nicht zum Transport bei. Jedoch kreuzen sich das oberste bindende π - (Valenzband) und das unterste antibindende π^* -Band (Leitungsband) im K-Punkt der Brillouinzone am Fermilevel. Wie in Abbildung 1.2(c) zu erkennen, ist die Fermifläche auf die 6 K-Punkte der hexagonalen Brillouinzone reduziert.

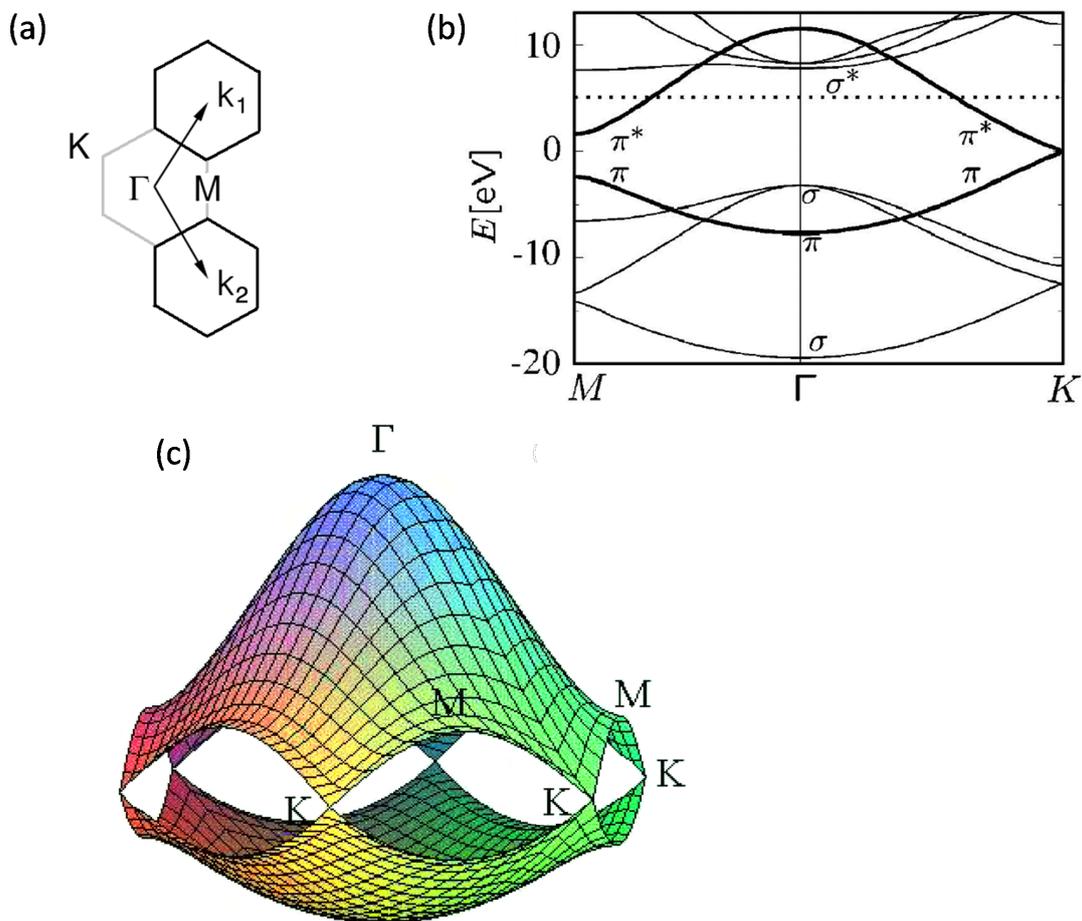


Abbildung 1.2: (a) Reziprokes Gitter von Graphen mit den Basisvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 (Bildquelle [16]). (b) Elektronische Bandstruktur von Graphen. Die Fermienergie ist auf Null gesetzt (Modifiziert von Bildquelle [5]). (c) Dreidimensionale Energiedispersion für die π - und π^* -Bänder in Graphen über die gesamte Brillouinzone (Bildquelle [17]).

1.2.2 Zone-Folding-Methode

Im Vergleich zu einer unendlich ausgedehnten Graphenschicht treten bei Kohlenstoffnanoröhren quantenmechanische Effekte aufgrund der geometrischen Form auf. Senkrecht zur Röhrenachse muss die periodische Randbedingung für die Blochfunktion erfüllt sein:

$$\exp[i\vec{k}\vec{r}] = \exp[i\vec{k}(\vec{r} + \vec{C}_h)]$$

Es folgt

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi q \quad \text{mit } q \in \mathbb{Z}$$

Der Wellenvektor \vec{k}_\perp senkrecht zur Röhrenachse ist daher quantisiert, der Wellenvektor parallel zur Röhrenachse \vec{k}_\parallel kann dagegen kontinuierliche Werte annehmen. Jedes q definiert erlaubte \vec{k}_\perp -Vektoren, die man zur Veranschaulichung als Linie in die Brillouinzone einzeichnen (siehe Abbildung 1.3) kann. Die Länge, Anzahl und Orientierung dieser parallelen Linien hängt von dem Durchmesser und chiralen Winkel der Nanoröhren ab. Die grundlegende Idee des Zone-Folding ist, dass die elektronische Bandstruktur einer Nanoröhre näherungsweise durch die Überlagerung der Energiebänder $E_q(\vec{k}_\parallel)$, mit q dem erlaubten Linienindex (2 Bänder pro Linie), von Graphen entlang dieser erlaubten \vec{k}_\perp gegeben ist. Dazu wird die elektronische Energie des Graphens entlang der Linien auf \vec{k}_\parallel in der Brillouinzone projiziert (folding). q ist dabei die Azimutalquantenzahl, die mit den Zuständen an der entsprechenden \vec{k} -Linie assoziiert werden kann.

Entscheidend für die elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren ist nach dieser Zone-Folding-Methode, ob die Linien erlaubter \vec{k}_\perp -Werte in der Brillouinzone des Graphens die K-Punkte berühren. Falls sie sich berühren, wie die Röhren (5, 5) und (7, 1) in Abbildung 1.3, ist die Nanoröhre metallisch. Wenn die erlaubten Werte nicht den K-Punkt berühren, wie die (8, 0)-Röhre, so ist diese halbleitend, da sich so das Valenz- und Leitungsband der Röhre nicht berühren.

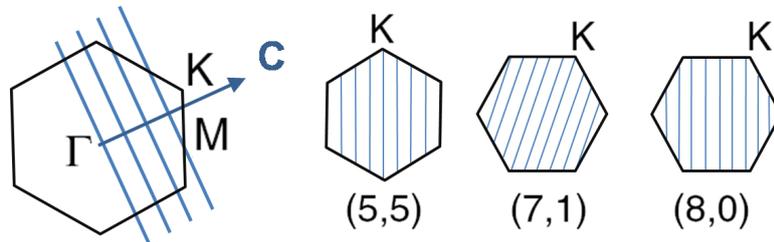


Abbildung 1.3: Erlaubte \vec{k}_\perp -Vektoren in der Graphen Brillouinzone für die (5, 5), (7, 1) und (8, 0) Nanoröhren (Modifiziert von Bildquelle [16]).

Der K-Punkt lässt sich im reziproken Gitter beschreiben als $\vec{K} = 1/3 \cdot (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ mit den Basisvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 (siehe Abbildung 1.2(a)).

Eingesetzt in die Quantisierungsbedingung ergibt sich:

$$\vec{K} \cdot \vec{C}_h = \frac{1}{3} \cdot (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3}(n - m)$$

Demnach sind nur die Röhren metallisch, deren chirale Indizes die Gleichung

$$\Rightarrow (n - m) = 3l \quad \text{mit } l \in \mathbb{Z}$$

erfüllen. Der Großteil der Nanoröhren (2/3) ist also halbleitend. Eine Energie-dispersion nach dem Zone-Folding-Verfahren ist in Abbildung 1.5 zu sehen.

1.2.3 Krümmungseffekt

Die Zone-Folding-Methode ist eine häufig benutzte Methode, berücksichtigt aber nicht die Krümmung der Graphenebene. Beim Aufrollen der Graphenebene zu einer Nanoröhre unterscheidet sich die Bindungslänge zwischen Kohlenstoffatomen in Richtung der Röhrenachse von der Bindungslänge der Atome senkrecht zur Achse. Außerdem ist die flächenhafte Symmetrie gebrochen, die π -Orbitale sind nicht mehr parallel, vermischen sich mit den σ -Orbitalen und können so Hybridorbitale aus-

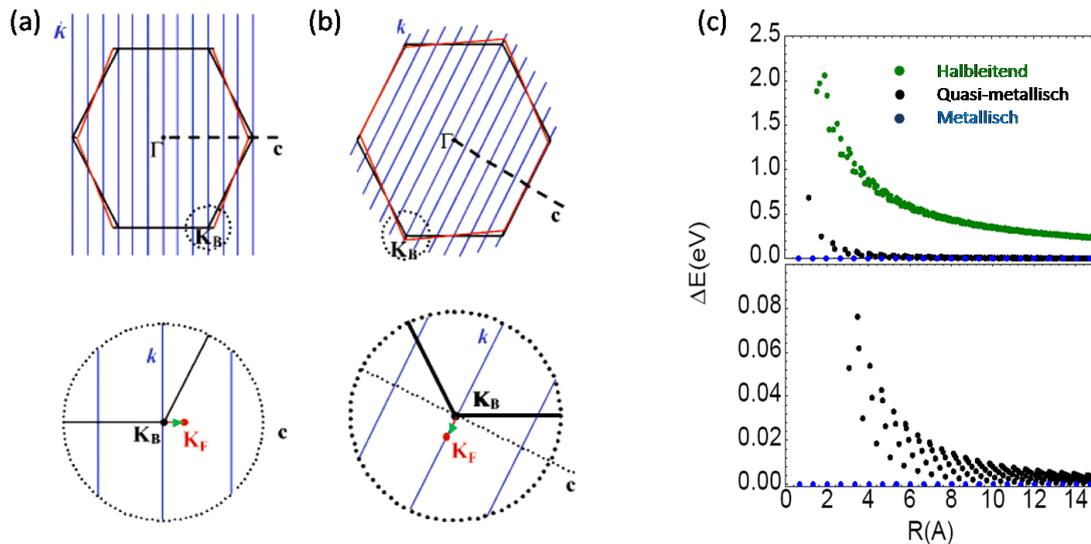


Abbildung 1.4: (a,b) Skizze zur Veranschaulichung des Krümmungseffekts anhand einer (a) zigzag-Nanoröhre (9,0) und (b) einer armchair-Nanoröhre. Der Fermipunkt (rot) bewegt sich senkrecht bzw. parallel zur Röhrenachse vom K -Punkt weg. Für die (9,0)-zigzag-Nanoröhre (a) ergibt sich deshalb eine kleine Energilücke, das sogenannte *Secondary gap* (Modifiziert von Bildquelle [4]).

(c) Energilücke ΔE in Abhängigkeit vom Röhrenradius R . Die Energilücke der halbleitenden CNTs (grün) ist proportional zu $1/R$. Für die quasimetallischen Röhren (schwarz) ergibt sich eine $(1/R^2)$ -Proportionalität des Secondary Gap (Modifiziert von Bildquelle [18]).

bilden. Wie in Abbildung 1.4 veranschaulicht, ergibt sich eine Verschiebung des Fermipunktes vom ursprünglichen K-Punkt \vec{K}_B . Der Fermipunkt (also der Berührungspunkt von Valenz- und Leitungsband) verschiebt sich für eine *zigzag*-Nanoröhre senkrecht zur Röhrenachse. Dagegen verschiebt sich der Fermipunkt \vec{K}_B einer *armchair*-Röhre entlang der Röhrenachse [4]. Im Fall der *zigzag*-Röhren befindet sich der Fermipunkt nicht mehr auf den Linien der erlaubten Wellenvektoren für metallische Röhren. Es folgt eine kleine Energielücke (*Secondary Gap*); die Röhre wird deshalb quasimetallisch genannt. Nur im Falle der *armchair*-(n, n)-Röhren bleibt die Bedingung für metallisches Verhalten erfüllt. Die Abhängigkeit der Energielücke je nach Röhrenradius R ist in Abbildung 1.4(c) zu sehen. Im Gegensatz zur Energielücke der halbleitenden Röhren (*Primary gap*), die proportional zu R^{-1} ist, ergibt sich für das sogenannte Secondary Gap der quasimetallischen Röhren eine $1/R^2$ -Proportionalität.

1.2.4 Zustandsdichte

Die Zustandsdichte gibt die Anzahl der Zustände ΔN pro Energieintervall ΔE an. Für einen eindimensionalen Leiter mit i Bändern ergibt sie sich als [3]

$$D(E) \propto \sum_i \int dk \delta(k_{\parallel} - k_i) \left| \frac{\partial E^{\pm}(k_{\perp}, k_{\parallel})}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1}$$

mit k_{\parallel} parallel zur Röhrenachse und E^{\pm} den Energieeigenwerten, die aus der Tight-Binding-Berechnung folgen. Die k_i sind die Wellenvektoren, die die Gleichung $E - E_i^{\pm} = 0$ erfüllen. Nahe des K-Punktes sind die π - und π^* -Bänder von Graphen linear, Bänder weiter entfernt vom Fermilevel haben eine parabolische Form. Da in die Zustandsdichte des eindimensionalen Systems die inverse Ableitung der Energiedispersion eingeht, besitzt sie für Kohlenstoffnanoröhren an den Stellen mit waagrechttem Bandverlauf sogenannte van-Hove-Singularitäten.

Abbildung 1.5 zeigt die Zustandsdichte von einer metallischen (5,5) und halbleitenden (10,0) Röhre entlang der $X-\Gamma-X$ -Richtung (X ist am Brillouinzone nrand, mit $\vec{X} = \pm(\pi/t)\vec{k}_{\parallel}$). Für die halbleitende Röhre verschwindet die Zustandsdichte an der Fermienergie.

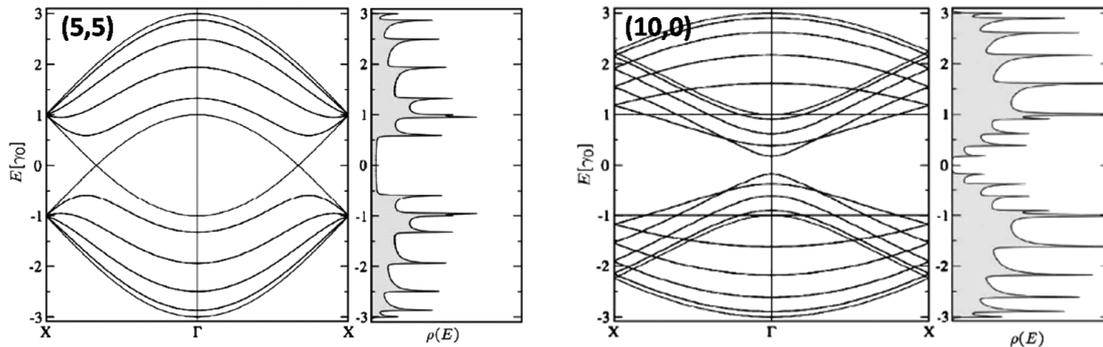


Abbildung 1.5: Energiedispersion $E(k)$ und Zustandsdichte $\rho(E)$ für die metallische (5,5) und halbleitende (10,0) Nanoröhre berechnet mit dem Zone-Folding-Verfahren. Die eindimensionale Energiedispersion ist im Energieintervall $[-3\gamma_0, 3\gamma_0]$ in Einheiten von γ_0 aufgetragen (γ_0 ist die Überlappenergie mit den nächsten Nachbarn aus der Tight-Binding-Verfahren, hier $\gamma_0 = 2,9$ eV). Das Fermi-level ist auf Null gesetzt (Bildquelle [5]).

1.3 Optische Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren

Durch optische Spektroskopie erhält man viele Informationen über die physikalischen Eigenschaften eines Systems. Informationen über die elektronische Bandstruktur und die Symmetrie der elektronischen Zustände können durch Absorptions- und Photolumineszenzexperimente gewonnen werden. Bei der Ramanspektroskopie wird die inelastische Lichtstreuung unter Absorption und Emission von Phononen gemessen. Die gemessenen Phononenmoden geben Informationen über Röhrendurchmesser und Defekte in der Nanoröhre. Da in dieser Diplomarbeit für die Charakterisierung der Nanoröhrensuspensionen ausschließlich Absorptionsspektroskopie verwendet wurde, sollen die anderen Methoden hier nur erwähnt sein und werden nicht ausführlich erklärt.

Absorptionsspektroskopie

Die van-Hove-Singularitäten sind Stellen hoher Zustandsdichte und spielen daher für jegliche optische Experimente an CNTs eine wichtige Rolle. Die Absorption senkrecht zur Röhrenachse ist aufgrund von Depolarisationsfeldern stark gedämpft [19]. Die Polarisation parallel zur Röhrenachse muss neben $\Delta k = 0$ die Auswahlregel $\Delta q = 0$ erfüllen. Die optischen Übergänge finden deshalb hauptsächlich zwischen den Subbändern mit der gleichen absoluten Azimutalquantenzahl $|q|$ mit Übergangsenergien E_{ii} statt.

Bei der Auswertung der Absorptionsspektren ist der sogenannte "Katauraplot" (Abbildung 1.6) hilfreich. Er gibt die Energieabstände $E_{ii}(d)$ zwischen den jeweils spiegelsymmetrischen van-Hove-Singularitäten mit $\Delta q = 0$ in Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser d für metallische (schwarze Punkte) und halbleitende (rote Punkte) Nanoröhren an.

Die Kohlenstoffnanoröhren sind in einer Suspension dispergiert. Diese Suspensionen enthalten meist Röhren verschiedenster Chiralitäten mit jeweils unterschiedlichen Absorptionslinien. Abgesehen von der natürlichen Linienbreite führt die Wechselwirkung der Nanoröhren mit ihrer Umgebung insbesondere aufgrund von Bündelung zu einer Verbreiterung der Absorptionsspeaks [20]. In dem Absorptionsspektrum ist aufgrund der Überlagerung der Absorption der verschiedenen Röhren oft nur eine breite Bande zu sehen, die keine Auskunft über die genauen Chiralitäten gibt. Dennoch lässt sich mit Hilfe des Katauraplots auf die Durchmesser-Verteilung schließen (siehe Abbildung 1.7).

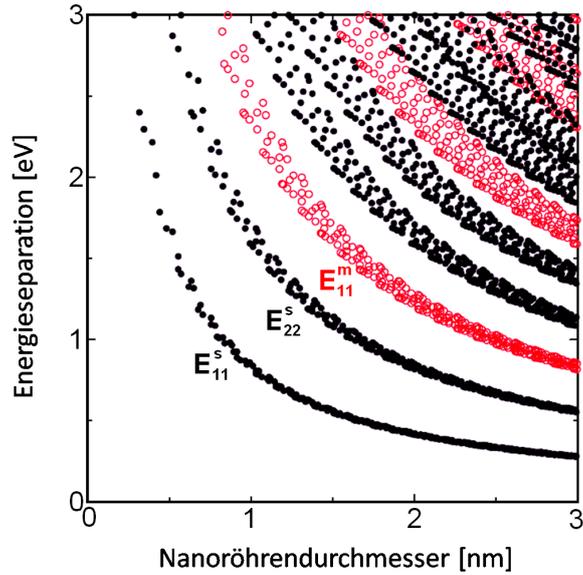


Abbildung 1.6: Katauraplot: Energielücken der van-Hove-Singularitäten aufgetragen über den Röhrendurchmesser gemäß einer Tight-Binding-Rechnung. Die schwarzen Punkte korrespondieren den halbleitenden, die roten den metallischen Kohlenstoffnanoröhren (Modifiziert von Bildquelle [21]).

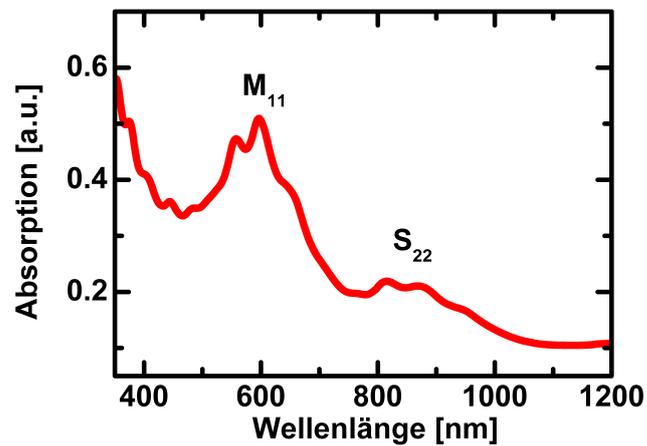


Abbildung 1.7: Absorptionsspektrum einer Kohlenstoffnanoröhrensuspension. Die metallische Absorptionsbande M_1 ist eine Überlagerung der E_{11}^m -Absorptionslinien metallischer Kohlenstoffnanoröhren im Durchmesserbereich 1 – 1,5 nm. Eine kleinere S_2 -Bande ist eine Überlagerung der halbleitenden E_{22}^s -Übergänge von halbleitenden Nanoröhren im gleichen Durchmesserbereich.

1.4 Elektrolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren

Über die Elektrolumineszenz von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren (Durchmesser 1,4 nm) wurde 2003 erstmals von Misewich et al. [9] berichtet. In ihrem Experiment wurde mit einer Infrarotkamera das emittierte Licht eines ambipolaren Kohlenstoffnanoröhren - Feldeffekttransistors im Wellenlängenbereich von 800 nm bis 1500 nm gemessen. Durch Anlegen einer Source-Drain-Spannung werden im Feldeffekttransistor Elektronen und Löcher an den gegenüberliegenden Seiten der Nanoröhre injiziert und der Strom kann in halbleitenden Röhren durch die kapazitiv gekoppelte Gatespannung kontrolliert werden [22]. Die Elektronen im Leitungsband können mit den Löchern im Valenzband nichtstrahlend oder strahlend rekombinieren. Letzteres, die elektrisch angeregte Lichtemission, wird Elektrolumineszenz genannt. Die Elektrolumineszenzintensität der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren ist vom Source-Drain-Strom abhängig, und die Emission ist entlang der Röhrenachse polarisiert. In den folgenden Jahren wurde gezeigt, dass die Emissionsenergie abhängig vom Durchmesser der Nanoröhre ist [10] und dass das Emissionsgebiet auf eine Rekombinationslänge von $l_{rec} \leq 1 \mu\text{m}$ beschränkt ist [11]. Deshalb umfasst die Emission für kurze Nanoröhren ($< l_{rec}$) die ganze Röhre, jedoch ist sie für lange Röhren ($> l_{rec}$) an dem Punkt lokalisiert, wo die Elektronen- und Lochkonzentrationen überlappen. Da kein chemisches Doping vorliegt und in halbleitenden Röhren die relativen Anteile von Elektronen und Löchern am totalen Strom gateabhängig sind, kann der Rekombinationspunkt mit der Gatespannung entlang der Röhre bewegt werden [23] (siehe Abbildung 1.8(c)).

Eine Lichtemission kann aber auch gemessen werden, wenn durch das Anlegen einer bestimmten Gatespannung nur ein Typ Ladungsträger (Elektronen oder Löcher) am Stromtransport beteiligt ist [12]. Als Ursache wird der strahlende Zerfall von Exzitonen genannt. Die am Transport beteiligten Ladungsträger erhalten durch die Source-Drain-Spannung große Energien und erzeugen durch inelastische Stöße Exzitonen. Die Emission ist am Ort der maximalen kinetischen Energie der Ladungsträger lokalisiert, also in der Nähe der Kontakte. Die Stoßanregung findet außerdem in der Nähe von strukturellen Defekten oder Störstellen statt. Exzitonen besitzen in Kohlenstoffnanoröhren aufgrund der Quantisierung und des eindimensionalen Charakters hohe Bindungsenergien ($E_b \approx 0,3 - 0,5 \text{ eV}$) [23] und ihre Bindungsenergie ist außerdem vom Durchmesser, der Chiralität und der dielektrischen Umgebung abhängig.

Folglich ist in beiden Prozessen die Elektrolumineszenzenergie vom Durchmesser der Röhre abhängig und entspricht der Energielücke zwischen den van-Hove-Singularitäten. Dies kann auch durch den Vergleich der Elektrolumineszenz- mit Photolumineszenzspektren bewiesen werden.

Ein interessanter Effekt zur Lichtemission an Kohlenstoffnanoröhren wurde auch von Adam et al. berichtet. Die Autoren haben die Elektrolumineszenz von einzel-

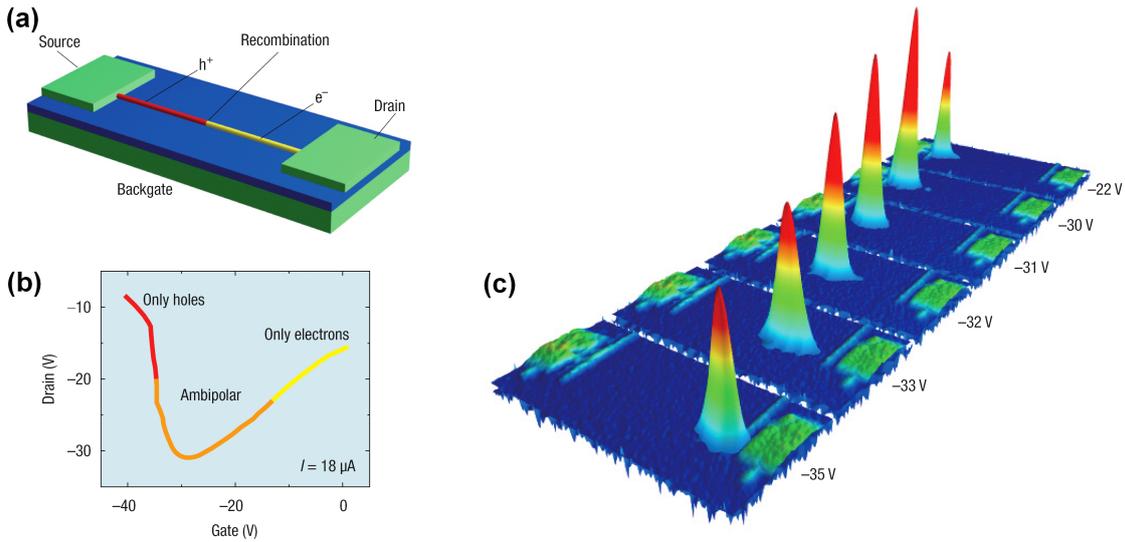


Abbildung 1.8: Infrarotemission eines ambipolaren Kohlenstoffnanoröhren-Feldeffekttransistors: (a) Schematische Skizze der Probe. Löcher (h^+) werden von der Sourcelektrode und Elektronen (e^-) von der Drainelektrode injiziert. Das Licht wird am Rekombinationspunkt ($1 \mu\text{m}$ Länge), wo sich Elektronen und Löcher überlappen, emittiert. (b) Gatesweep: Source-Drain-Strom versus Gatespannung bei konstanter Source-Drain-Spannung. Lichtemission wird nur im ambipolaren Zustand (orange gekennzeichnet) beobachtet. (c) Dreidimensionale Grafik der ambipolaren Infrarotemission als Funktion der Gatespannung bei konstantem Strom. Die Rekombinationszone, wo Elektronen und Löcher überlappen, emittiert Licht. Dieser Emissionspunkt wird durch Variation der Gatespannung entlang der $50 \mu\text{m}$ langen Röhre bewegt (Bildquelle [8]).

nen Kohlenstoffnanoröhren (Durchmesser: $0,6 - 1,5 \text{ nm}$) mit der von Kohlenstoffnanoröhrennetzwerken im nahinfraroten Spektralbereich verglichen [24]. Ihr Fazit ist, dass die spektrale Linienbreite und die Emission von der Nanoröhre mit dem größten Durchmesser, also der kleinsten Energielücke, im Netzwerk dominiert wird. Bei dieser Arbeit ist jedoch unklar, ob auch metallische Röhren an der Emission beteiligt sind.

Da metallische Kohlenstoffnanoröhren aufgrund nichtstrahlender Relaxationen der Ladungsträger keine Photolumineszenz zeigen, ist ihre Elektrolumineszenz ein unerwarteter Effekt, über den bisher nur wenig berichtet wurde. Mann et al. haben die Emission von einzelnen freitragenden quasimetallischen SWCNTs (Durchmesser: $2,8 - 4 \text{ nm}$) im sichtbaren und infraroten Spektralbereich untersucht [13].

Abbildung 1.9 (a) zeigt das Elektrolumineszenzspektrum von drei Röhren im sichtbaren Bereich. Die Peaks werden den durchmesserabhängigen E_{22} -Übergängen zwischen den van-Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte zugeordnet. Durch Anlegen einer Spannung an die Röhre werden Ladungsträger beschleunigt und streuen vorwiegend an optischen Phononen. Diese haben eine lange Lebensdauer, was zu

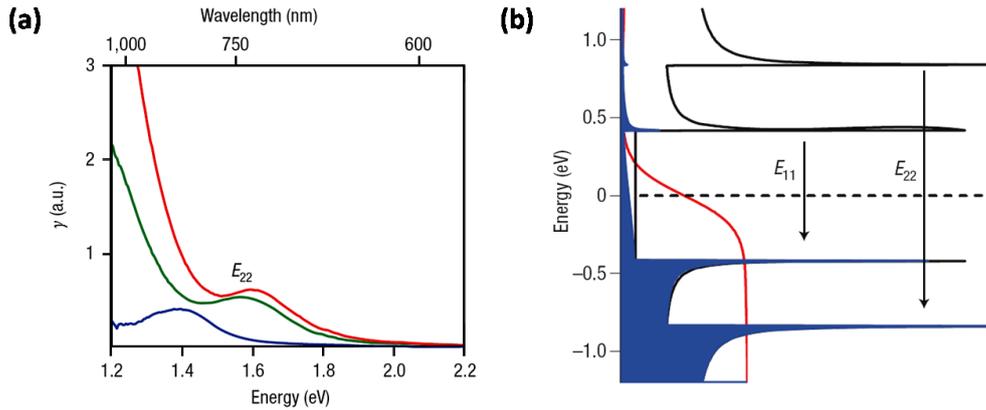


Abbildung 1.9: Von Mann et al. [13] veröffentlichte Diagramme: (a) Elektrolumineszenzspektren von drei quasimetallischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (rot, grün, blau) mit Durchmessern von 2, 8 – 4 nm bei Gatespannung von $V_{Gate} = -20$ V und Source-Drain-Spannungen von $V_{SD} = 1, 4; 1, 1$ und $1, 3$ V. Die Peaks werden E_{22} -Übergängen zugeordnet. (b) Veranschaulichung des thermischen Lichtemissionsprinzips in einer (24, 21)-quasimetallischen SWCNT. Die blaue Fläche stellt die Elektronenpopulation für verschiedene Energien dar. Sie wurde aus dem Produkt der Zustandsdichte (schwarze Linie) und der Fermi-Dirac-Verteilung (rot) berechnet bei $T_e = 1200$ K. Die endliche Besetzung der ersten und zweiten van-Hove-Singularitäten ist für die optischen Übergänge E_{11} und E_{22} verantwortlich.

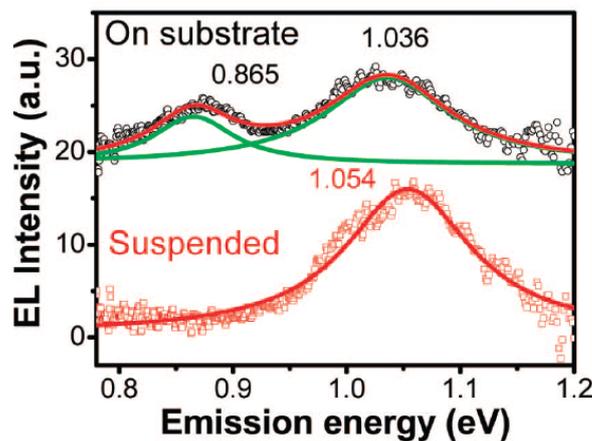


Abbildung 1.10: Ergebnisse von Xie et al. [14] : Elektrolumineszenz des freitragenden (rote Kreise, $V_{Gate} = -20$ V; $V_{SD} = 2$ V) und auf Substrat liegenden (schwarze Kreise, $V_{Gate} = -20$ V; $V_{SD} = 5, 6$ V) Teils einer metallischen Röhre mit Durchmesser 2, 3 nm. Die roten Linien sind die gefitteten Lorentzkurven.

einer starken Erwärmung der Röhre auf Temperaturen von bis zu 900 K führt. Nach der Fermi-Dirac-Verteilung führt die ansteigende Temperatur zu einer Besetzung der van-Hove-Singularitäten oberhalb des Fermilevels (siehe Abbildung 1.9(b)). Die angeregten Elektronen können strahlend mit den Löchern rekombinieren.

Wie bei den halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren wird die Stoßanregung am Kontakt zwischen Elektrode und Nanoröhre als Ursache der Elektrolumineszenz diskutiert. Tatsächlich gibt es auch in metallischen Kohlenstoffnanoröhren Exzitonen. Jedoch ist die Elektron-Loch-Wechselwirkung wesentlich schwächer [25]. In der neusten Veröffentlichung über die Elektrolumineszenz von metallischen Nanoröhren wurde die Emission des freitragenden Teils mit dem auf Substrat liegenden Teil einer 2,3 nm dicken Röhre verglichen [14]. Bei dem auf dem Substrat liegenden Teil wird ein zweiter Emissionspeak beobachtet (siehe Abbildung 1.10), der von Xie et al. auf Phononenbeteiligung zurückgeführt wird. Desweiteren wird die Lichtemission von den Autoren durch exzitonische Übergänge erklärt.

Die Ergebnisse von Mann et al. und Xie et al. können die Elektrolumineszenz von metallischen Kohlenstoffnanoröhren nicht ausreichend klären. Deshalb werden in dieser Diplomarbeit die Fortschritte in der Probenherstellung und der Sortierverfahren von Kohlenstoffnanoröhren ausgenutzt, um detailliertere Kenntnisse über die elektrisch angeregte Lichtemission von metallischen Kohlenstoffnanoröhren im sichtbaren Spektralbereich zu gewinnen.

1.5 Phononendispersion

Phononen, das heißt quantisierte Gitterschwingungen, haben einen großen Einfluss auf die thermischen, optischen und Transporteigenschaften von Festkörpern. Viele Phononenmoden der Kohlenstoffnanoröhren sind mit denen von Graphit bzw. Graphen verknüpft und haben ähnliche Frequenzen. Aufgrund der geringen Wechselwirkung der einzelnen Graphenebenen im Graphit besitzen Graphit und Graphen im Wesentlichen (außer bei niedrigen Frequenzen [26]) die gleiche Phononendispersion. Da Graphen zwei Atome pro Einheitszelle besitzt, hat es 6 Phononenzweige, die in der Phononendispersion in Abbildung 1.11 zu sehen sind: longitudinal optisch (LO), in der Ebene liegend transversal optisch (iTO), aus der Ebene stehend (out-of-plane) transversal optisch (oTO) und analog drei akustische Phononenzweige (LA, iTA, oTA). Experimentell konnte die Phononendispersion von Kohlenstoffnanoröhren bisher nicht bestimmt werden, da keine Einkristalle aus Nanoröhren existieren. Jedoch kann die Phononendispersion der SWCNTs analog zur elektronischen Bandstruktur durch ein Zone-Folding aus der von Graphen genähert werden. Die Phononendispersion und die Phononenzustandsdichte für die (10,10)-Nanoröhre nach dem Zone-Folding-Verfahren ist in Abbildung 1.11(c) zu sehen. Die scharfen Strukturen in der Zustandsdichte spiegeln die vielen Phononenzweige wider und folgen aus der Quantisierung der Phononenzustände. Wenn man die Phononenzustandsdichte von verschiedenen Nanoröhren aufsummiert, erhält man wieder die Zustandsdichte von Graphen [27].

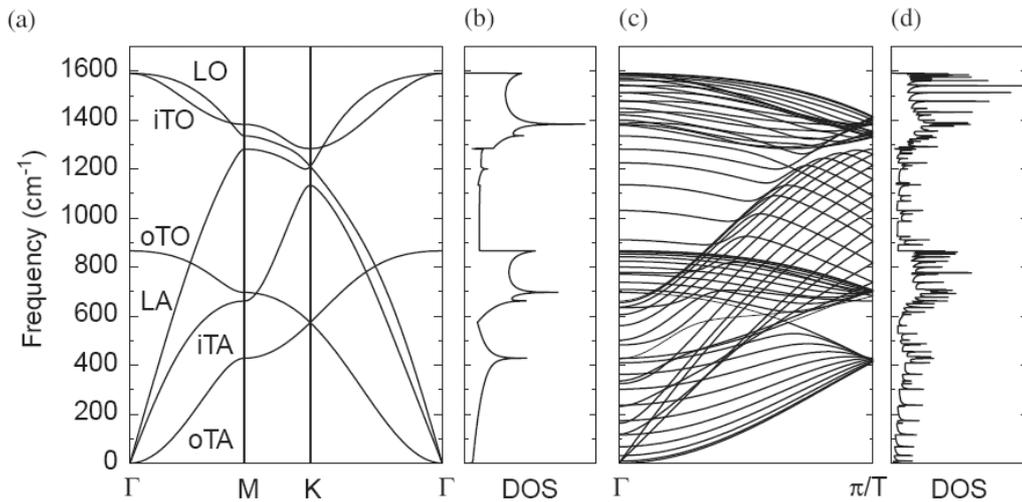


Abbildung 1.11: (a) Berechnete Phononendispersion für Graphen mit insgesamt 6 Phononenzweigen (Elektron-Phonon-Kopplung wurde nicht berücksichtigt). (b) Phononenzustandsdichte von Graphen. (c) Nach dem Zone-Folding-Verfahren berechnete Phononendispersion für die (10,10)-Nanoröhre, die 120 Freiheitsgrade und 66 Phononenzweige besitzt. (d) Zu (c) gehörende Phononenzustandsdichte (Bildquelle [28]).

Jedoch hat die nach dem Zone-Folding-Verfahren berechnete Phononendispersion auch ein paar Fehler. In Kohlenstoffnanoröhren gibt es aufgrund ihrer geometrischen Gestalt insgesamt 4 akustische Phononenzweige. Neben den longitudinalen und transversalen akustischen Phononenmoden gibt es zwei Moden, bei denen die Nanoröhre Twist-Vibrationen ausübt. Diese Moden sind wichtig für die Wärmeleitung und Ladungsträgerstreuung. Außerdem geht die iTA -Mode des Graphens in die Radiale Atmungsmode (*Radial Breathing Mode RBM*) der Nanoröhren über, die am Γ -Punkt eine nichtverschwindende Frequenz hat [3]. Bei der RBM schwingen alle Atome der Nanoröhre radial in Phase, deshalb existiert sie nicht in Graphen. Da die radiale Atmungsmode invers proportional zum Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhre ist, gibt sie bei der Ramanspektroskopie Auskunft über den Durchmesser der Röhre.

Kapitel 2

Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen

2.1 Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren

Seit der Entdeckung der Kohlenstoffnanoröhren 1991 wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung entwickelt, deren genaue Beschreibung über den Rahmen dieser Arbeit hinaus ginge. Die Verfahren lassen sich in zwei Kategorien aufteilen, abhängig davon, ob sie bei sehr hohen oder gemäßigten Temperaturen stattfinden [29].

Im Prinzip basieren diese Verfahren alle darauf, dass zunächst reiner Kohlenstoff aus einer Verbindung gelöst wird und sich danach unter geeigneten Druck- und Temperaturverhältnissen mit Hilfe von Katalysatoren zu Kohlenstoffnanoröhren verbindet.

Die chemische Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition CVD*) gehört zu den Herstellungsverfahren bei gemäßigten Temperaturen. Gasförmige Kohlenstoffverbindungen (wie zum Beispiel CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6) werden mit Edelmetallen oder Wasserstoff vermischt. Die benötigten Katalysatoren werden entweder direkt in die Mitte der Reaktionskammer platziert oder in situ von organometallischen Vorprodukten in der Kammer gebildet [29]. Bei Temperaturen von 1000 bis 1100°C bilden sich Kohlenstoffnanoröhren an den Katalysatoren. Durch Verwendung von Kohlenstoffmonoxid (CO) Gas anstelle der Kohlenwasserstoffe kann die Bildung von amorphem Kohlenstoff reduziert werden. Der Vorteil von CO-Gas wird auch im CoMoCAT-Prozess genutzt, bei dem ein spezieller Co-Mo (Cobalt, Molybdän) -bimetallischer Katalysator in einer Wirbelschicht-CVD-Kammer verwendet wird. Es wurde gezeigt, dass das Verfahren eine große Ausbeute und hohe Selektivität der Nanoröhren bietet [30].

Beim HiPCO-Verfahren (*High Pressure Carbon Monoxide*) wird für die Gasphasenabscheidung ein kontinuierlicher Fluss aus Kohlenmonoxid als Kohlenstoffquelle und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als eisenhaltiger Katalysatorpräkursor verwendet [31]. Im Reaktor wachsen bei Temperaturen von 800 – 1200°C und einem Druck von 1 – 10 atm

Kohlenstoffnanoröhren. Die Ausbeute an einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und ihr Durchmesser hängen dabei stark von den Wachstumsbedingungen und der Geometrie der Reaktorkammer ab. Die ersten einwandigen Nanoröhren wurden von S. Iijima [2] mit Hilfe der Bogenentladung zwischen zwei sich gegenüberliegenden Graphitelektroden hergestellt. Bei diesem sogenannten *Arc-Discharge-Verfahren* befinden sich die Elektroden in einer luftdichten Kammer unter Argon oder Heliumgas mit einem Partialdruck von 600 mbar. Durch die elektrische Entladung entstehen Temperaturen von über 6000°C. Diese Temperatur reicht aus, dass der Kohlenstoff sublimiert, also direkt aus der festen in die gasförmige Phase übergeht, und ermöglicht das Abscheiden von Kohlenstoffnanoröhren an der Kathode. Die Form der Nanoröhren wird dabei durch den Druck und die Metallkatalysatoren bestimmt. Durch die Zugabe von Übergangsmetallen wie Eisen, Cobalt oder Nickel bilden sich vermehrt einwandige Nanoröhren.

Wie bei der Bogenentladung werden die Nanoröhren auch beim *Laser-Ablations-Verfahren* durch Sublimation von Graphit in einer Edelgasatmosphäre bei niedrigem Druck gewonnen. Jedoch wird der Kohlenstoff hier durch einen auf Graphit fokussierten Laserstrahl erzeugt. Dabei kann entweder ein gepulster [32] oder kontinuierlicher Laser [33] verwendet werden. Bei Verwendung eines gepulsten Nd-YAG-Lasers (100 kW/cm^2) wird der vom hochenergetischen Strahl gelöste Kohlenstoff mit Hilfe eines langsam fließenden Gases durch eine Quarzröhre in einen Ofen ($T > 800^\circ\text{C}$) befördert. Der Ofen wird benötigt, damit sich ein Temperaturgradient für das Wachstum von langen Kohlenstoffnanoröhren bildet. Alternativ kann ein kontinuierlicher CO_2 Laser verwendet werden, der mit einer Leistung von 2 kW auf dem Graphit fokussiert wird und dieses auf Temperaturen von 3000 bis 3500 K erhitzt. Im Unterschied zum Verfahren mit dem gepulsten Laser (*Pulsed Laser Vaporisation, PLV*) wird das Transportgas (He, Ar, N_2) in der Quarzröhre an dem vom Laser bestrahlten Graphit erhitzt. In beiden Fällen wird der gasförmige Kohlenstoff durch sein Transportgas zu einem Kollektor transportiert, wo die Nanoröhren aufgefangen werden. Für die Herstellung von einwandigen Röhren ist auch bei diesen Verfahren die Zugabe metallischer Katalysatoren nötig.

Wie schon oben erwähnt, begünstigt die Verwendung spezieller Katalysatoren das Wachstum der SWCNTs. Jedoch entstehen je nach Herstellungsverfahren unterschiedlich dicke Röhren. Deshalb wurden in dieser Arbeit einwandige Kohlenstoffnanoröhren verschiedener Hersteller untersucht. Eine Skizze der Laser Ablations Anlage (PLV) des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

2.2 Vereinzelung und Sortierung

Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung liegen Nanoröhren im Rohmaterial meist gebündelt und mit amorphem Kohlenstoff oder anderen Katalyseprodukten verunreinigt vor. Dieses Gemisch wird aus dem Argonfluss gefiltert, in Deuteriu-

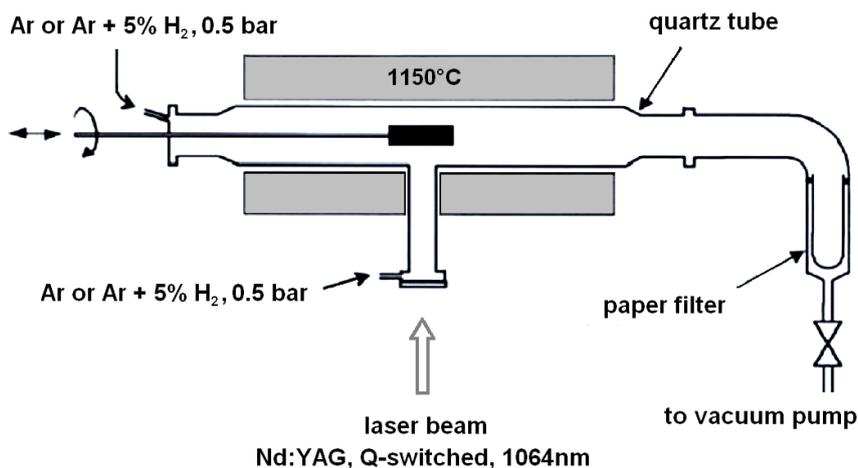


Abbildung 2.1: Aufbau der Laser-Ablationsanlage (PLV) des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe. In der Mitte sieht man das mit Cobalt bzw. Nickel angereicherte Graphittarget (Bildquelle [34]).

moxid D₂O zusammen mit Seifen (z.B. 1 wt% Natriumcholat NaCh) gelöst und etwa eine Stunde mit Ultraschall behandelt, während es im Eisbad gekühlt wird. Die Bündel lösen sich dabei langsam auf, so dass nur noch einzelne Nanoröhren vorhanden sind. Gleichzeitig bildet sich eine zylindrische Seifen-Mizelle um die Nanoröhre (siehe 2.2(a)), die eine erneute Bündelung der Röhren verhindert [35]. Der nächste wichtige Schritt ist das Zentrifugieren der Nanoröhrensuspension mit etwa 20000 g. Durch die Fliehkräfte setzen sich die unerwünschten Partikel im Sediment ab und können so von der Kohlenstoffnanoröhrensuspension gelöst werden. In den Suspensionen befinden sich nun Nanoröhren mit den verschiedensten Chiralitäten und Längen. Wenn nur Nanoröhren bestimmter Länge gewünscht sind, kann mit *Size-Exclusion-Chromatography* entsprechend selektiert [36] werden. Die mit D₂O verdünnte Nanoröhrensuspension wird von oben in eine mit speziellem Gel gefüllte Glassäule (Höhe 1 m, Durchmesser 1 cm) gegeben. Durch die porenartige Struktur des Gels bewegen sich lange Nanoröhren schneller als kurze. Am unteren Ende der Glassäule wird die Suspension in Fraktionen gesammelt, dabei nimmt die Röhrenlänge mit der Zeit ab.

Die Size-Exclusion-Chromatography kann durch Verwendung von speziellen Laufmitteln auch als Sortierverfahren zwischen metallischen und halbleitenden Nanoröhren verwendet werden [37]. Es wurde beobachtet, dass halbleitende Kohlenstoffnanoröhren in einer wässrigen *Natriumdodecylsulfat* (SDS) als Bündel vorliegen, die metallischen dagegen vereinzelt. Unter Verwendung von wässriger SDS-Lösung (1 wt%) als Laufmittel bewegen sich deshalb nur die vereinzelt metallischen Röhren durch das Gel in der Säule. Die gebündelten halbleitenden Nanoröhren können später durch Zugabe einer wässrigen NaCh-Suspension (1 wt%) gelöst werden. Dieses Verfahren wird *Gelfiltration* genannt.

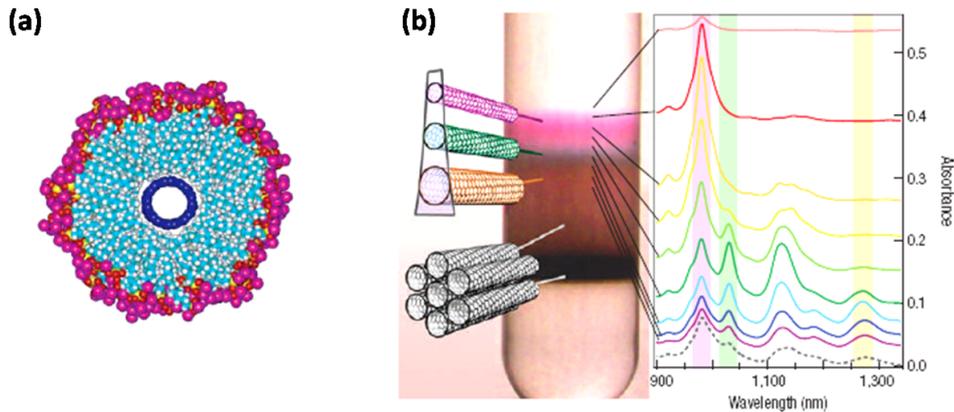


Abbildung 2.2: (a) Querschnitt einer einzelnen Nanoröhre in einer SDS-Mizelle (Bildquelle [35]). (b) Zentrifugation von in NaCh dispergierten CoMoCAT-SWCNTs. Die Sortierung nach Durchmesser (Bandlücke) wird durch die Bildung von farbigen Bändern sichtbar. Die Absorptionsspektren zeigen, dass Nanoröhren mit großem Durchmesser in Gebieten großer Dichte konzentriert sind, Bündel und unlösliche Teilchen sind unten im schwarzen Sediment konzentriert (Bildquelle [38]).

In den letzten Jahren wurde außerdem gezeigt, dass die Nanoröhrensuspension mit Hilfe der Dichtegradientenzentrifugation (*Density Gradient Centrifugation (DGC)*) nach den elektronischen Eigenschaften, ihrem Durchmesser oder auch ihrer Chiralität [38, 39, 40] sortiert werden kann. Das Verfahren beruht auf der unterschiedlichen Schwebedichte (buoyant density) der Nanoröhren, die von vielen Faktoren, unter anderem der Nanoröhrenmasse ihres Volumens und der Oberflächenfunktionalität durch das Umgebungsmedium, abhängt. Unter Verwendung von Iodixanol stellt sich im Reagenzglas ein stabiler Dichtegradient mit der größten Dichte am Boden ein. Während der Behandlung in einer Ultrazentrifuge von bis zu 20 Stunden bewegen sich die Nanoröhren in dem Dichtegradienten soweit, bis sie sich an einem Punkt ihrer Dichte befinden. Die nach Bandlücke bzw. Durchmesser sortierten Röhren sind in Abbildung 2.2(b) durch farbige Bänder zu erkennen, die sich über einer schwarzen Region aus Bündeln oder unlöslichen Teilchen befinden. Außerdem können zur Sortierung der Kohlenstoffnanoröhren spezielle organische Polymere verwendet werden, die eine Selektivität für spezielle chirale Winkel besitzen [40, 41].

2.3 Wechselfeld-Dielektrophorese

Eine weitere Möglichkeit metallische von halbleitenden Nanoröhren zu trennen ist die Wechselfeld-Dielektrophorese [42, 43], deren Funktionsprinzip im Folgenden erklärt wird.

Dielektrophorese nennt man die Bewegung eines neutralen Teilchens unter Einfluss eines inhomogenen elektrischen Feldes [44]. Im Gegensatz zur elektrophoretischen Kraft, deren Ursache in der Wechselwirkung eines geladenen Teilchens mit einem homogenen Feld liegt, wirkt die dielektrophoretische Kraft nur auf Teilchen mit induziertem Multipolmoment im inhomogenen elektrischen Feld. Das polarisierbare ungeladene Teilchen bewegt sich im Wechselfeld entlang des Feldgradienten. Im inhomogenen elektrischen Feld erfährt ein Dipol, der aus entgegengesetzten Ladungen (Q und $-Q$) mit Abstand d besteht, die Kraft:

$$\vec{F} = Q \cdot \vec{E}(\vec{x} + \vec{d}) - Q \cdot \vec{E}(\vec{x})$$

Da die Nanoröhre sehr viel kleiner ist als die charakteristische Länge auf der die Änderung des elektrischen Feldes erfolgt, kann die erste Näherung $\vec{E}(\vec{x} + \vec{d}) = \vec{E}(\vec{x}) + (\vec{d}\vec{\nabla})\vec{E}(\vec{x})$ verwendet werden. Für die dielektrophoretische Kraft folgt

$$\vec{F}_{DEP} = Q \cdot (\vec{E}(\vec{x}) + (\vec{d}\vec{\nabla})\vec{E}(\vec{x})) - Q \cdot \vec{E}(\vec{x}) = (\vec{d}\vec{\nabla})\vec{E}(\vec{x}) \cdot Q = (\vec{p}\vec{\nabla})\vec{E}(\vec{x})$$

mit dem Dipolmoment $\vec{p} = Q \cdot \vec{d}$. Wie oben beschrieben, zeigt die dielektrophoretische Kraft in Richtung des Feldgradienten und verschwindet für ein homogenes Feld.

Im elektrischen Wechselfeld $\vec{E}_0(t) = \text{Re} \left[\vec{E}_0 \exp(i\omega t) \right]$ ist das Dipolmoment abhängig von der Frequenz ω und der komplexen Dielektrizitätsfunktion des Umgebungsmediums (Index m) bzw. des Teilchens (Index p)

$$\epsilon_{p,m}^* = \epsilon_0 \epsilon_{p,m} - i \frac{\sigma_{p,m}}{\omega}$$

σ ist die Leitfähigkeit und $\epsilon_{m,p}$ die frequenzabhängige dielektrische Funktion. Im einfachsten Fall kann die Nanoröhre durch ein homogenes sphärisches Teilchen mit Radius r genähert werden. Für das effektive Dipolmoment folgt [45]:

$$\vec{p}_{eff} = 4\pi r^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^*} \right] \vec{E}_0$$

Der Ausdruck $(\epsilon_p^* - \epsilon_m^*) / (2\epsilon_m^* + \epsilon_p^*)$ ist der *Clausius-Mossotti Faktor CMF*, er ist ein Maß für die effektive Polarisation des Teilchens, und hängt stark von der Form des Teilchens ab. Bei einer großen Frequenz ergibt sich im zeitlichen Mittel die dielektrophoretische Kraft als

$$\langle F_{DEP} \rangle = \pi r^3 \epsilon_m \text{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{2\epsilon_m^* + \epsilon_p^*} \right] \nabla |\vec{E}_0|^2$$

Die passendere Näherung für eine Nanoröhre ist eine ellipsoidische Form. Mit dem Durchmesser d , der Länge l und dem Depolarisationsfaktor L folgt für die dielektrophoretische Kraft [46]:

$$\langle F_{DEP} \rangle = \frac{\pi d^2 l}{8} \epsilon_m \text{Re} \left[\frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_m^* + (\epsilon_m^* + \epsilon_p^*)L} \right] \nabla |\vec{E}_0|^2$$

Für Nanoröhren im Durchmesserbereich von 0,8 bis 1,4 nm ist der Depolarisationsfaktor im Bereich von 10^{-5} [46]. Der Realteil des Clausius-Mossotti-Faktors kann hier sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Je nach Vorzeichen bewegt sich die Nanoröhre in Richtung oder entgegen des Feldgradienten. Im Grenzfall großer bzw. kleiner Frequenzen ergibt sich der Clausius-Mossotti-Faktor zu

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re}[\text{CMF}] = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_m}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}[\text{CMF}] = \frac{\sigma_p - \sigma_m}{\sigma_m}$$

Für metallische Kohlenstoffnanoröhren ist sowohl die dielektrische Konstante als auch die Leitfähigkeit größer als die der umgebenden Seifenlösung. Deshalb besitzen diese für jede Frequenz einen positiven CMF und erfahren eine anziehende dielektrophoretische Kraft (siehe Abbildung 2.3).

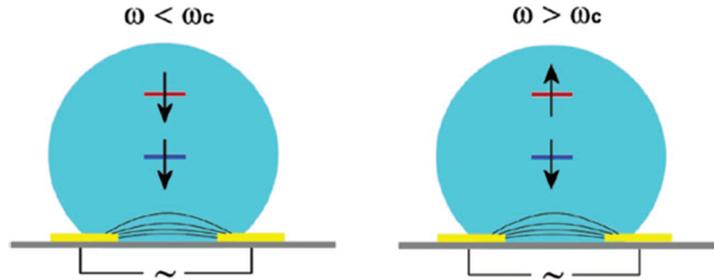


Abbildung 2.3: Schematische Skizze der Probe während der Dielektrophorese. Die Mikroelektroden (gelb) sind mit einem Wechselspannungsgenerator verbunden. Die schwarzen Linien deuten das elektrische Feld während der Deposition an. Eine metallische Kohlenstoffnanoröhre (blau) wird bei allen Frequenzen, eine halbleitende Kohlenstoffnanoröhre (rot) nur unterhalb einer Grenzfrequenz ω_c durch das angelegte Wechselfeld angezogen (Bildquelle [42]).

Im Fall einer Natriumcholatlösung (1 wt% NaCh in D_2O) lässt sich die Dielektrizitätszahl des Umgebungsmediums abschätzen mit $\epsilon_{D_2O} \approx 100$. Halbleitende Nanoröhren haben eine wesentlich kleinere Dielektrizitätskonstante von ca. $\epsilon_{Halbl.CNT} \leq 5$ [42], außerdem ist ihre Leitfähigkeit im Vergleich zur Seifenlösung verschwindend klein. Nach dieser Abschätzung ist für halbleitende Röhren nur ein negativer CMF und damit eine abstoßende dielektrophoretische Kraft im gesamten Frequenzbereich möglich. Experimentell können unterhalb einer bestimmten Grenzfrequenz ω_c auch halbleitende Kohlenstoffnanoröhren abgeschieden werden [46, 43]. Die Leitfähigkeit der Röhre mit der umgebenden Seifenmizelle liegt also höher als oben angenommen. Die Dielektrophorese ist außerdem selbstlimitierend, da sich das dielektrophoretische Kraftfeld stark verändert, sobald eine Nanoröhre am Kontakt liegt. Durch geeignete Wahl der Frequenz und der Seifenlösung können deshalb gezielt einzelne metallische Nanoröhren abgeschieden werden [43].

2.4 Verwendete Suspensionen

In dieser Diplomarbeit wurden Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen (CNT-A bis CNT-F) verschiedener Herkunft verwendet. Die Absorptionsspektren der Suspensionen werden in den Abbildungen 2.4 und 2.5 gezeigt.

- **CNT-A:** Die Kohlenstoffnanoröhren wurden von Dr. Frank Hennrich aus der Arbeitsgruppe von Prof. Manfred Kappes am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe nach dem PLV Verfahren (Katalysatoren Nickel und Cobalt) hergestellt. Mit Hilfe der Dichtegradientenzentrifugation wurden die metallischen von den halbleitenden Röhren getrennt und in wässriger NaCh Lösung (1 wt%) dispergiert. Die Nanoröhren haben Durchmesser im Bereich von $d = 0,94 - 1,49$ nm.
- **CNT-B:** Diese Suspension enthält CoMoCAT Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,87 bis 0,98 nm, die in der Gruppe von Prof. Daniel E. Resasco an der Oklahoma State University hergestellt wurden. Dr. Frank Hennrich hat das Rohmaterial aufbereitet, die metallischen Nanoröhren mit Hilfe der Gelfiltration von den halbleitenden getrennt und in wässrigem Natriumdodecylsulfat (1 wt% SDS) dispergiert.
- **CNT-C:** Das Rohmaterial für diese Kohlenstoffnanoröhrensuspension wurde auch nach dem CoMoCAT Verfahren in der Gruppe von Prof. Daniel E. Resasco hergestellt. Mit Hilfe der Dichtegradientenzentrifugation wurden die Röhren in der Gruppe von Prof. Mark Hersam an der Northwestern University nach Chiralitäten sortiert und in wässriger NaCh (1 wt%) Lösung dispergiert. Die Suspension enthält vorwiegend halbleitende Röhren der Chiralität (6,5), jedoch auch einen kleinen Teil metallischer Röhren der Chiralitäten (6,6) und (7,4) mit Durchmessern von 0,83 nm und 0,77 nm.
- **CNT-D:** Die HiPCO Röhren mit Durchmessern von 0,84 bis 1,39 nm wurden von Dr. Stephen Doorn des Los Alamos National Laboratory hergestellt. Mit Hilfe der Dichtegradientenzentrifugation wurden die metallischen Röhren separiert und in wässriger Seifenlösung (1,25 wt% SDS mit Spuren von NaCl und Iodixanol) dispergiert.
- **CNT-E:** Diese Suspension enthält sowohl halbleitende als auch metallische Nanoröhren mit Durchmessern im Bereich von $d = 1 - 1,46$ nm, die von Dr. Frank Hennrich nach dem PLV Verfahren hergestellt wurden. Die Röhren wurden mit Hilfe der Size-Exclusion-Chromatography längensortiert und sind in wässrigem NaCh (1 wt%) dispergiert.
- **CNT-F** Diese Suspension wurde analog zu CNT-A hergestellt und enthält Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,98 nm bis 1,50 nm

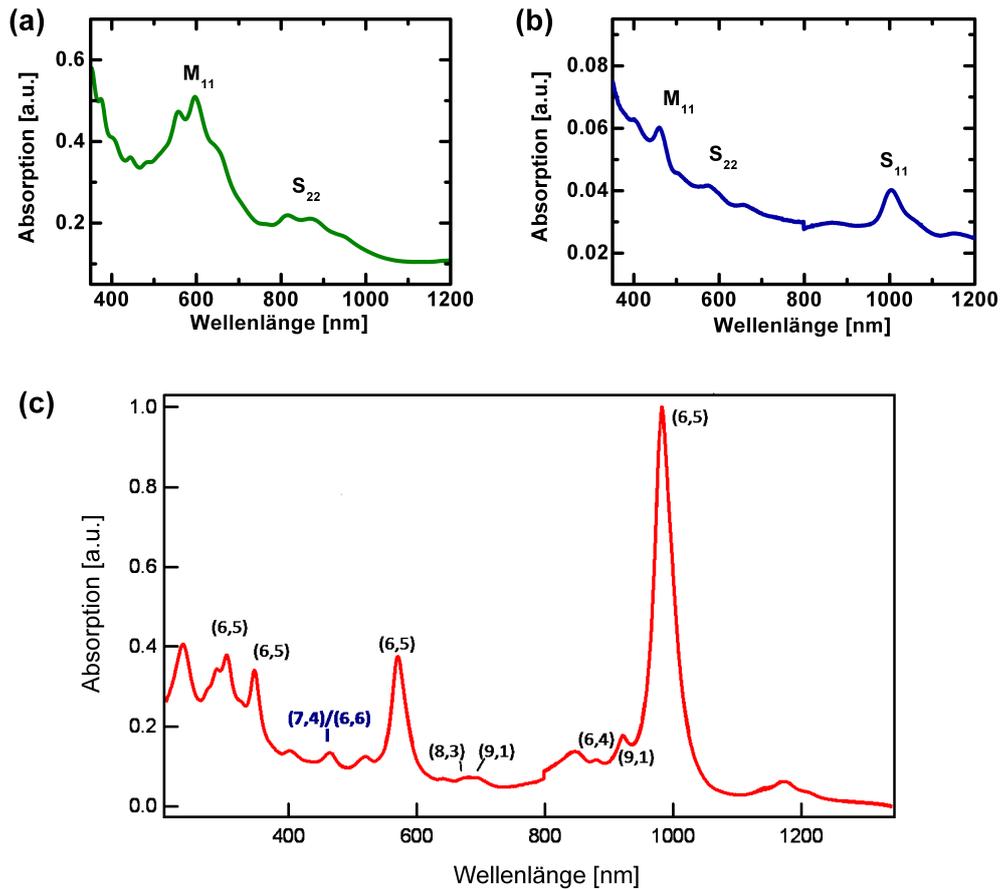


Abbildung 2.4: Absorptionsspektren der verwendeten Kohlenstoffnanoröhren suspensionen (a) CNT-A, (b) CNT-B, (c) CNT-C mit den metallischen M_{ii} bzw. halbleitenden S_{ii} Absorptionspeaks. Spektren (a,b) wurden von Dr. Frank Hennrich, (c) von Prof. Mark Hersam zur Verfügung gestellt.

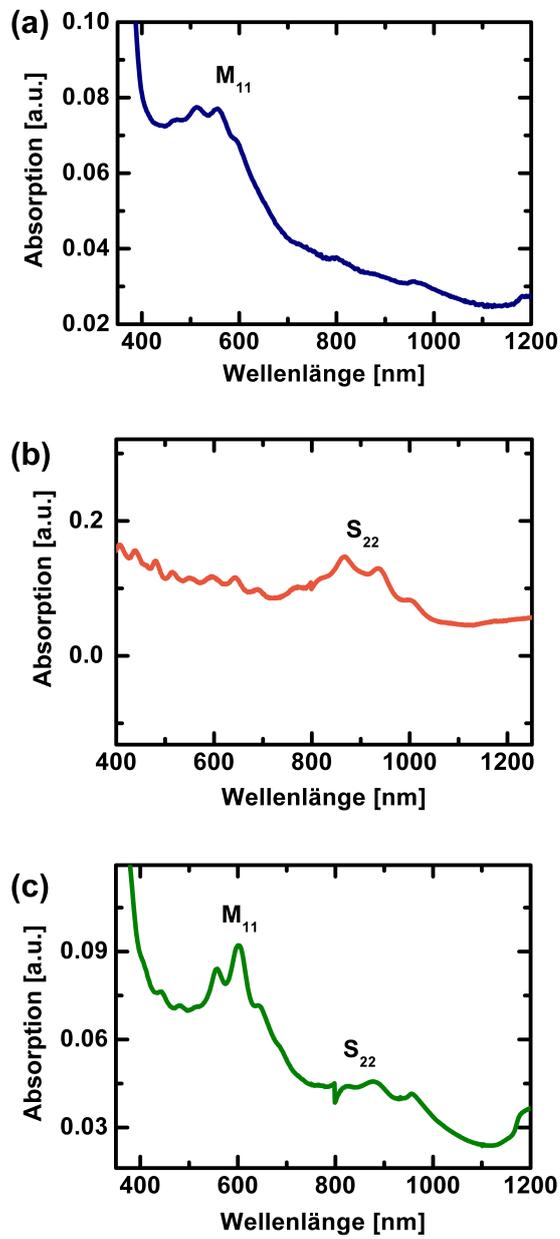


Abbildung 2.5: Absorptionsspektren der verwendeten Kohlenstoffnanoröhren suspensionen (a) CNT-D, (b) CNT-E, (c) CNT-F mit den metallischen M_{ii} bzw. halbleitenden S_{ii} Absorptionspeaks. Die Daten wurden von Dr. Frank Henrich bzw. Dr. Stephen Doorn zur Verfügung gestellt.

Kapitel 3

Probenherstellung

Für die Elektrolumineszenzmessung ist es notwendig die Kohlenstoffnanoröhren elektrisch zu kontaktieren. Dafür wurde eine Elektrodenstruktur verwendet, die mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie auf das Substrat strukturiert wurde. Danach wurden die Nanoröhren mittels Dielektrophorese zwischen Elektrodenpaaren abgeschieden und per Spannungscontrastmikroskopie charakterisiert. Ziel dieses Kapitels ist es einen Einblick in alle Schritte der Probenherstellung zu geben und das Prinzip der Spannungscontrastmikroskopie zu erläutern.

3.1 Herstellung der Elektrodenstruktur

3.1.1 Substrat

Standardmäßig wird ein $375\ \mu\text{m}$ dicker mit Bor p-dotierter (100) Siliziumwafer ($\rho < 0,001\ \Omega\text{cm}$) verwendet, auf dem sich eine $800\ \text{nm}$ oder $1000\ \text{nm}$ dicke thermisch oxidierte Siliziumoxidschicht befindet. Durch Aufschleudern wird ein gleichmäßiger ca. $150\ \text{nm}$ dicker Film aus *Polymethylmethacrylat* (PMMA) auf den Wafer aufgebracht. Bei der schnellen Rotation des Wafers auf dem Spincoater fließt der PMMA-Tropfen durch die Zentrifugalkraft auseinander. Die Benetzung des Wafers durch die Flüssigkeit wirkt der Zentrifugalkraft entgegen und bewirkt, dass ein dünner Film des organischen Resists auf dem Wafer haften bleibt. Der flüssige PMMA-Film muss nun noch 30 Minuten bei 165°C aushärten. Dabei verflüchtigt sich das enthaltene Lösungsmittel Anisol und es bilden sich langkettige Kohlenstoffverbindungen aus.

3.1.2 Elektronenstrahlolithographie

Ein ca. $1\ \text{cm}^2$ großes Stück des belackten Wafers wird in das Rasterelektronenmikroskop (REM) 1530 der Firma LEO gelegt. Wenn das PMMA von dem hochenergetischen Elektronenstrahl getroffen wird, brechen seine langkettigen Kohlenstoffbindungen auf. Die kurzen Moleküle an den belichteten Stellen der PMMA-

Schicht können später durch einen Entwickler gelöst werden. Da die Position und Belichtungsparameter des Elektronenstrahls durch die CAD-Software ELPHY gesteuert werden, sind verschiedene Probendesigns möglich. Das Design für die Elektrolumineszenzmessung ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die zwei äquivalenten Strukturen besitzen jeweils eine gemeinsame waagrechte Drainelektrode, die durch eine Lücke von 750 nm von den jeweils 10 äußeren Sourcelektroden getrennt ist. Jeder Chip verfügt dadurch später über 20 Elektrodenpaare.

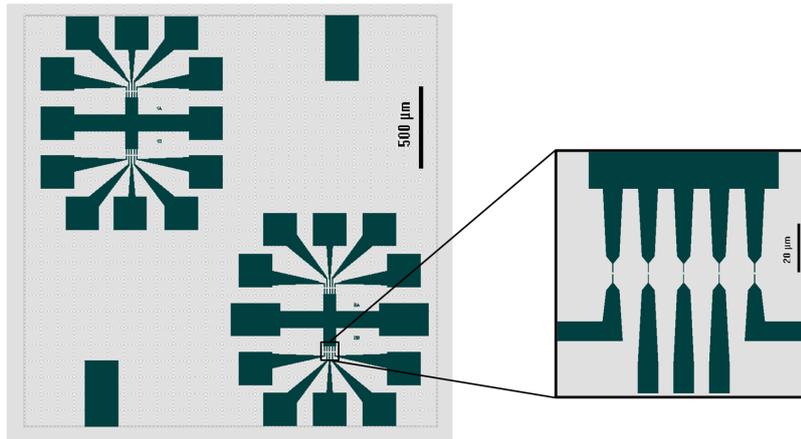


Abbildung 3.1: Probendesign

Nach der Strukturierung im REM wird der Chip 30 Sekunden in einer Mischung aus Methylisobutylketon (MIBK) und Isopropanol (Mischungsverhältnis 1 : 3) entwickelt, kurz mit Isopropanol abgespült, mit Stickstoff trocken geblasen und im Ofen für 30 Minuten bei 90°C gehärtet.

3.1.3 Gatekontaktierung

Um eine einfache und saubere Kontaktierung des Siliziums zu ermöglichen, werden mit einer Diamantspitze vorsichtig Kratzer durch die zwei rechteckigen Felder am Rand des Chips geritzt. Die Kratzer gehen durch die Oxidschicht bis ins Silizium. Beim späteren Metallisieren des Chips entsteht so eine leitende Verbindung zwischen den rechteckigen Feldern auf der Oberfläche und dem Silizium.

3.1.4 Sputtern

In einer Sputteranlage der Firma Bestec wird der Chip nun metallisiert. Die Probe wird zuerst in die Vorkammer gegeben, in der durch Abpumpen ein Druck von 1,8 mbar erzeugt wird. Nach dem Evakuieren der Schleuse auf unter $5 \cdot 10^{-4}$ mbar kann die Probe in die Hauptkammer (unter $5 \cdot 10^{-7}$ mbar) geschoben werden. In der Hochvakuumkammer können bis zu drei unterschiedliche Targets angebracht

werden, die mit einem RF- oder DC-Generator kontaktiert sind. Mit einer konstanten Argonflussrate und einem Regelventil am Ansaugstutzen der Turbopumpe kann ein konstanter Druck in der Hauptkammer eingestellt werden. Durch Anlegen einer DC- oder RF-Spannung entsteht ein Argonplasma. Unter den verwendeten Sputterbedingungen liegt ein quasi-ballistischer Materialfluss vor. Die Metallatome erfahren dabei keine oder nur sehr wenige Stöße und treffen unter einem festen Winkel auf dem Chip auf. Um eine homogene Beschichtung der Probe zu gewährleisten, ist der Probenhalter relativ zu den Targets um 12° geneigt.

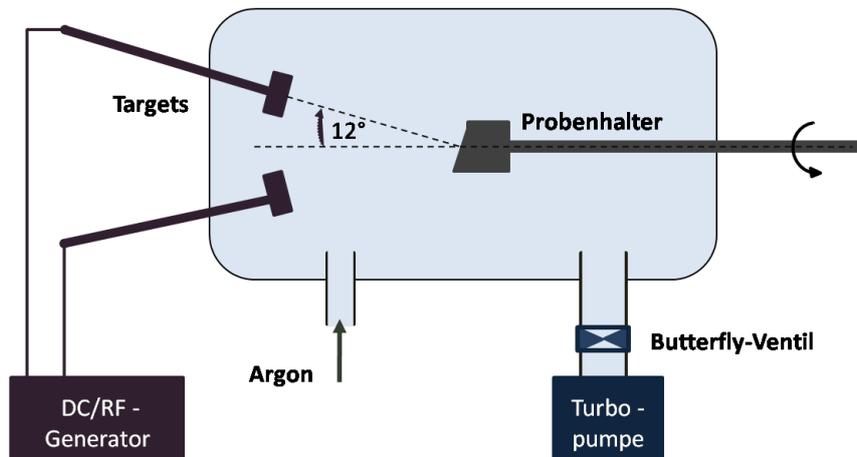


Abbildung 3.2: Skizze der Sputteranlage

Nach dem Sputtern wird die Probe für den sogenannten Lift-off etwa 30 Minuten in ein Acetonbad gelegt. Das Aceton löst das PMMA und nur die gewünschte Metallstruktur bleibt auf dem Siliziumchip zurück (siehe Abbildung 3.3). Es wurde gezeigt, dass Palladium einen besonders niederohmigen Kontakt zur Nanoröhre liefert [47]. Nickel hat eine gute Haftung auf Silizium und wird deshalb als Adhäsionsschicht benötigt. Standardmäßig werden erst mit 100 W RF in 1 Minute ca. 5 nm Titan gesputtert. Danach wird mit einer Sputterrate von 1,2 nm/s eine ca. 45 nm dicke Schicht Palladium bei 70 W DC gesputtert.

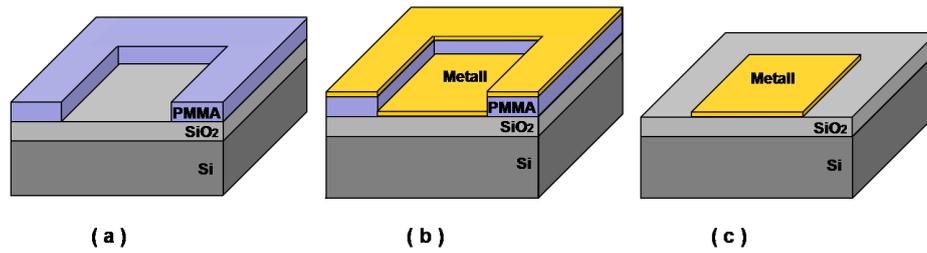


Abbildung 3.3: Schematische Übersicht der Lithographie (a) Probe nach Belichtung und Entwicklung. Das PMMA ist das Negativ der gewünschten Struktur. (b) Siliziumchip nach dem Sputtern, das Metall ist auf der gesamten Oberfläche, auch auf dem PMMA verteilt. (c) Beim Lift-off-Prozess wurde das PMMA gelöst und nur die gewünschte Metallelektrodenstruktur bleibt auf dem Chip zurück.

3.1.5 Kontaktierung der Elektrodenstruktur

Zur Kontaktierung der Elektrodenstruktur wird der Siliziumchip nach dem Lift-off mit einem Carbonklebeband in einen keramischen Probenträger geklebt. Jeder der 16 Kontaktstifte des Probenträgers ist leitend mit einer Goldfläche auf der Oberseite verbunden. Mit einem Wedgebonder (TPT) wird ein dünner Golddraht (Dicke: $25\ \mu\text{m}$) mit Hilfe eines Ultraschallpulses auf der Elektrodenstruktur verbunden. Durch eine zweite Verbindungsstelle auf einer der Goldflächen des Probenträgers wird eine leitende Verbindung zwischen dem Chip und einem der Kontaktstifte des Probenträgers hergestellt. Abbildung 3.4 zeigt ein Foto der Probe nach den in diesem Kapitel beschriebenen Herstellungsschritten.

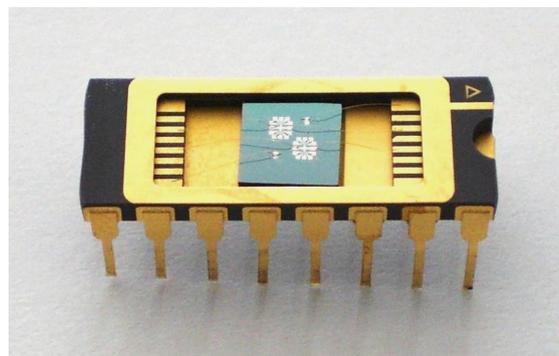


Abbildung 3.4: Foto der Probe: Der Siliziumchip ist in einen keramischen Probenträger eingeklebt. Die feine Metallelektrodenstruktur auf dem Chip ist durch $25\ \mu\text{m}$ dicke Golddrähte mit dem Träger verbunden.

3.2 Abscheiden von Kohlenstoffnanoröhren

Um Elektrolumineszenzmessungen an einzelnen Röhren durchführen zu können, ist es entscheidend, kontrolliert einzelne Nanoröhren zwischen den Elektrodenpaaren abzuscheiden. Für statistische Aussagen ist es von Vorteil möglichst viele Elektrodenpaare auf einem Siliziumchip gleichzeitig mit Nanoröhren zu bestücken. Die Dielektrophorese erfüllt diese Anforderungen [43] und ist deshalb eine wichtige Technik in der Probenherstellung. Außerdem ermöglicht sie unter Verwendung der geeigneten Frequenz und Spannung gezielt nur metallische Kohlenstoffnanoröhren aus einer gemischten Suspension abzuscheiden (siehe Abschnitt 2.3).

Die Probe wird nach dem Bonden in einen verkabelten Sockel gesteckt, der über Schalter für jeden einzelnen Kontakt drei Positionen erlaubt: High, Low und Floating. Wobei Low mit der Schirmung des BNC Steckers und High mit der Ader des BNC-Steckers elektrisch verbunden ist. Die Schalterstellung Floating ist elektrisch nicht verbunden. Über die Schalter wird nun die Drainelektrode der Probe mit High verbunden, das Gate mit Low und über einen Funktionsgenerator (*Stanford Research System DS345, 30 MHz Synthesized Function Generator*) die sinusförmige Wechselspannung angelegt. Die einzelnen Sourceelektroden (Floating) koppeln dabei kapazitiv an das Gate, wodurch effektiv ein Wechselfeld zwischen der Source- und Drainelektrode anliegt.

Die Kohlenstoffnanoröhrensuspension wird zunächst für etwa 15 Minuten im Ultraschall behandelt, um aggregierte Röhren wieder zu vereinzeln. Ein Tropfen (ca. 20 μl) dieser Suspension wird dann in ausreichender Verdünnung (ca. 400 ng CNT pro ml) auf den Chip gebracht und die Wechselspannung angelegt. Typischerweise wurde eine Frequenz von 300 kHz, eine Spitze-Spitze-Spannung von $V_{PP}=1,5$ V und eine Depositionszeit von 3 Minuten verwendet. Nach 3 Minuten wird der Tropfen mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt und mit einem sanften Stickstoffgasstrom wird die Suspension bei angelegter Wechselspannung von der Probe geblasen. Anschließend wird die Wechselspannung ausgeschaltet.

3.3 Spannungs-Kontrast-Mikroskopie

Um den Erfolg der Dielektrophorese, also die Kontaktierung der Nanoröhren und die Anzahl der Röhren pro Elektrodenpaar, zu kontrollieren, wird die Probe im Rasterelektronenmikroskop betrachtet.

Die Spannungskontrastmikroskopie (*Voltage-Contrast Microscopy VCM*) ermöglicht eine einfache und sehr schnelle Kontrolle der Kontaktierung sowie die Unterscheidung zwischen metallischen und halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren [48]. Elektronenbeschuss bei niedriger Beschleunigungsspannung führt bei hinreichend großer Dosis zu Metall-Halbleiter- [49] und Metall-Isolator-Übergängen [50] in metallischen SWCNTs. Deshalb wurde eine zu lange Betrachtung der Proben im REM, insbesondere bei hoher Vergrößerung, vermieden.

Für die VCM wird das In-Lens-Signal des *Leo 1530* Rasterelektronenmikroskops verwendet. Dieses detektiert nur die niederenergetischen Sekundärelektronen (*SE1*), die durch die direkte Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Probe entstehen [51] und werden durch Oberflächenpotentiale beeinflusst. Die *SE* haben geringe Energien (< 50 eV) und besitzen eine Austrittstiefe von nur wenigen nm. Wenn an der Probe ein negatives Potential angelegt wird, verkleinert sich die Austrittsarbeit und die Sekundär-Elektronenausbeute im Detektor wird vergrößert [52]. Das ist äquivalent mit einer Verschiebung des Energiespektrums der Sekundärelektroden zu höheren Energien. Um das Prinzip der VCM für die oben beschriebenen Proben auszunutzen, gibt es im *Leo 1530* Rasterelektronenmikroskop eine elektrische Vakuumdurchführung. Die Drainelektroden werden über einen 50Ω - Widerstand auf Erdpotential gelegt und an das Gate wird mit einem *Keithley Sourcemeter* 6430 eine Vorspannung V_{Gate} angelegt. Eine Skizze der Probe mit Ersatzschaltbild ist in Abbildung 3.5 zu sehen.

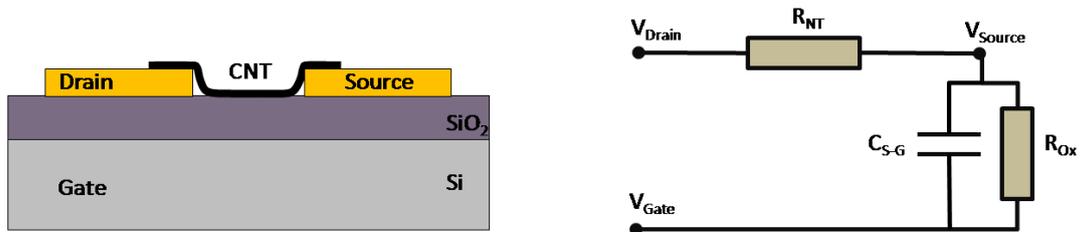


Abbildung 3.5: Schematische Skizze (links) und Ersatzschaltbild (rechts) der Probe. R_{NT} ist der Widerstand der Nanoröhre, R_{Ox} der Widerstand des Oxids und C_{S-G} die Kapazität der Sourceelektrode.

Das Potential der nicht kontaktierten (floating) Sourceelektroden (V_{Source}) wird durch den Leckstrom zur Gateelektrode I_{Leak} und das Verhältnis des Widerstands des Oxids R_{Ox} zum Nanoröhrenwiderstand R_{NT} bestimmt. Der Oxidwiderstand R_{Ox} hängt von der Differenz $V_{Source} - V_{Gate}$ ab, der Nanoröhrenwiderstand R_{NT} von V_{Gate} und $V_{Source} - V_{Drain}$. Wenn der Oxidwiderstand R_{Ox} kleiner ist als der der Nanoröhre R_{NT} , dann ist V_{Source} etwa so groß wie V_{Gate} . Wenn dagegen $R_{NT} < R_{Ox}$, dann ist V_{Source} ungefähr so groß wie V_{Drain} . Der Widerstand von metallischen Nanoröhren ist wesentlich kleiner als der des Oxids. Wenn die Sourceelektrode also durch eine metallische Nanoröhre mit der Drainelektrode kontaktiert ist, erscheint sie im REM unabhängig vom Gatepotential immer gleich hell wie die Drainelektroden. Wenn die Nanoröhre defekt ist oder keinen Kontakt zwischen den Elektroden herstellt, erscheinen die Source- und Drainelektroden bei angelegter Gatespannung immer unterschiedlich hell (siehe Elektrodenpaare 2 und 3 in Abbildung 3.6 (a,b,c)). Anders verhält es sich für halbleitende Nanoröhren. Nur für große Gatepotentiale ist der Widerstand der Nanoröhre kleiner als die des Oxids. Für kleine

Gatespannungen erscheinen die Elektroden deshalb unterschiedlich hell und mit steigender Gatespannung erscheinen Source- und Drainelektrode gleich hell. Da in dieser Diplomarbeit vorwiegend metallische Nanoröhrensuspensionen verwendet wurden und die Dielektrophoreseparameter so gewählt wurden, dass bei gemischten Suspensionen nur die metallische Röhren abgeschieden wurden, wurde die VCM vor allem dafür benutzt, um den Kontakt der Nanoröhren zu den Elektroden zu überprüfen. Bei angelegter positiver Gatespannung verbessert sich nicht nur der Kontrast der Elektroden zum Substrat sondern auch der Kontrast der Nanoröhren selbst zum Substrat. Deshalb lassen sich diese gut im REM Bild erkennen (siehe Abbildung 3.6(d)).

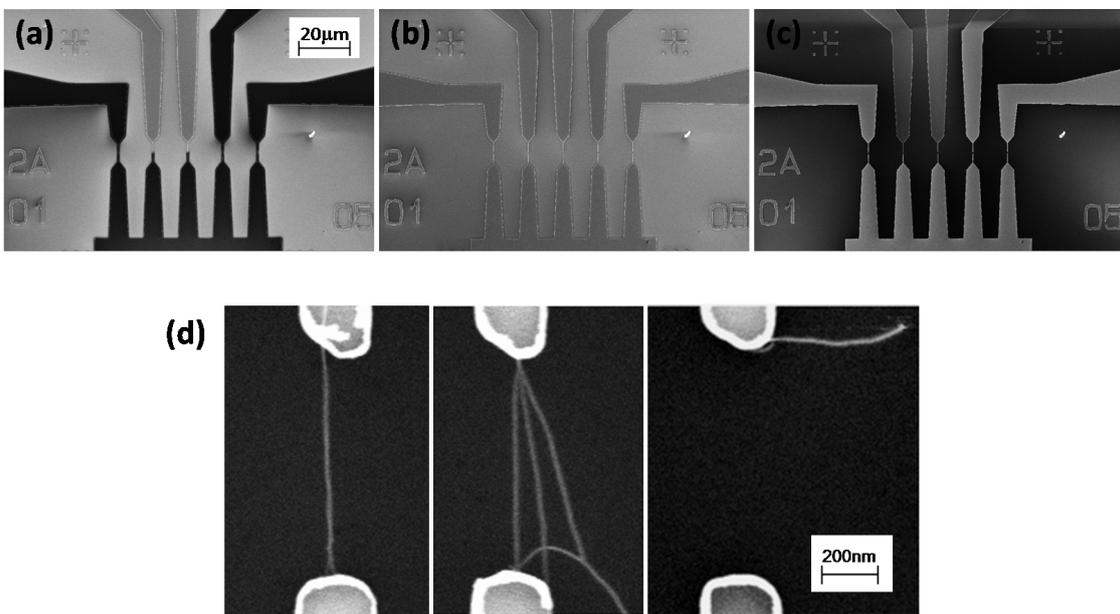


Abbildung 3.6: (a,b,c) Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer Probe bei unterschiedlichen Gatespannungen (a) $V_{Gate} = -10$ V, (b) $V_{Gate} = 0$ V, (c) $V_{Gate} = +10$ V. Zwischen den Elektrodenpaaren (unten Drain, oben Source) wurden zuvor metallische Kohlenstoffnanoröhren mittels Dielektrophorese abgeschieden. Die Elektrodenpaare 1, 4 und 5 sind über Kohlenstoffnanoröhren kontaktiert, Elektrodenpaare 2 und 3 sind nicht kontaktiert. (d) Rasterelektronenmikroskopaufnahme von Nanoröhren bei angelegter Gatespannung von $V_{Gate} = +10$ V.

Kapitel 4

Experimentelles zur Elektrolumineszenz

4.1 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze des verwendeten Messaufbaus. Die Probe befindet sich in einem optischen Kryostaten *Oxford HiRes*, der auf Drücke kleiner als 10^{-6} mbar evakuiert werden kann. Die Probe ist dabei elektrisch mit einem *Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer* verbunden, der über 3 *Source-Measure-Units* verfügt, die das Anlegen einer Spannung und die gleichzeitige Strommessung an drei Kontakten der Probe (Source, Drain, Gate) erlaubt. Der Kryostat hat im Deckel ein kreisförmiges Fenster aus *Spektrosil B*, das im sichtbaren Wellenlängenbereich eine Transmission von 99,5% besitzt. Der Kryostat wurde bei den meisten Messungen nicht zur Kühlung, sondern nur zur Evakuierung der Probe verwendet. Um Tieftemperaturmessungen durchzuführen, wird flüssiges Helium durch einen Kühlfinger in Kühlspiralen im Kryostaten gesaugt. Durch einen Temperatursensor im Kryostaten wird die aktuelle Temperatur gemessen. Nach 30 Minuten konstantem Heliumfluss konnte sich bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-8}$ mbar eine Minimaltemperatur von ca 3,6 K einstellen. Danach kann mit Hilfe einer integrierten Heizung falls erwünscht eine höhere Temperatur eingestellt werden.

Am Mikroskop *Zeiss AxioTech Vario* wird ein Deckglas korrigiertes Objektiv (NA=0,6) mit 40-facher Vergrößerung verwendet. Am Kameraausgang des Mikroskops befindet sich hinter einer Apertur (Spaltbreite $80 \mu\text{m}$) ein *Acton Spectra Pro2150i* Spektrometer mit einer *Pixies 256* Silizium-CCD-Kamera. Im Spektrograph kann zwischen einem Reflektionsgitter und einem Spiegel ausgewählt werden. Bei Verwendung des Spiegels wird mit der CCD-Kamera ein Ortsbild der Probe aufgenommen. Mit dem Blazegitter (optimierte Wellenlänge 750 nm, 300 Gitterlinien pro mm) wird das von der Probe ausgesandte Licht spektroskopiert. Aufgrund ihres geringen Dunkelstroms von 2 Counts pro Pixel und Stunde kann die CCD Kamera für lange Integrationszeiten verwendet werden. Im Rahmen der Dissertation von Christoph Marquardt [53] wurde die Empfindlichkeit des Aufbaus unter An-

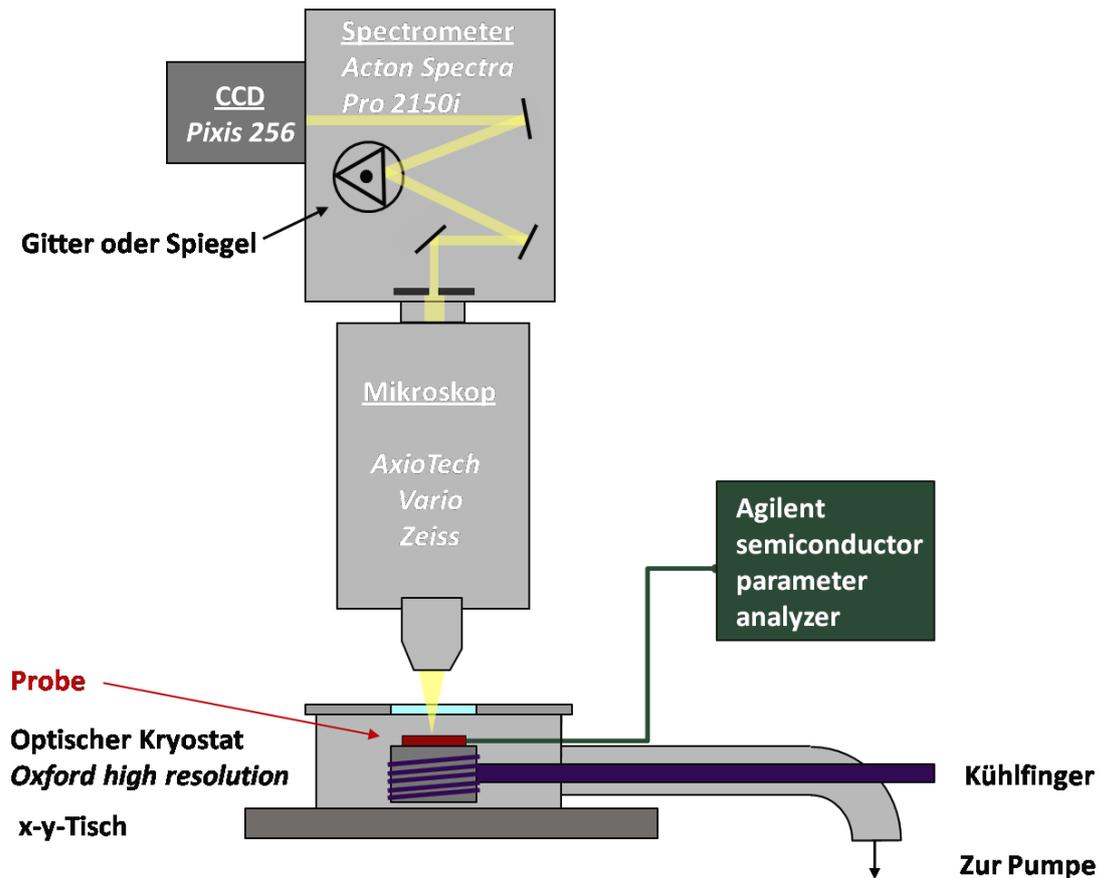


Abbildung 4.1: Skizze des Aufbaus zur Elektrolumineszenzmessung

nahme eines isotropen Emitters und unter Berücksichtigung der Quanteneffizienz und des Verstärkungsfaktors der CCD, der Gittereffizienz und der geometrischen Begrenzungen des Mikroskops abgeschätzt. Die Empfindlichkeit s beträgt im Mikroskopiemodus etwa 10^3 Photonen pro Count und im Spektrokopiemodus etwa 10^5 Photonen pro Count. Die Silizium-CCD-Kamera hat 1064×256 Pixel, pro Pixel werden Photonen in einem Wellenlängenbereich von $\Delta\lambda = 0,5$ nm detektiert. Der Aufbau hat eine Ortsauflösung von $0,7 \mu\text{m}$ und eine spektrale Auflösung von $1,5$ nm. Eine relative spektrale Kalibrierung des Aufbaus (Eichkurve) wurde im Juni 2009 mit Hilfe einer Halogeneichlampe von Stefan Pieke vom Lichttechnischen Institut der Universität Karlsruhe durchgeführt.

4.2 Elektrolumineszenzmessung

Eine ausführliche Beschreibung der Probenherstellung ist in Kapitel 3 zu finden. Die Nanoröhren wurden via Dielektrophorese auf einem Si/SiO₂ Substrat (Oxid-dicke: 800 oder 1000 nm) zwischen Elektroden aus Titan und Palladium mit Abstand von 750 nm (siehe Abbildung 4.2(a)) abgeschieden. Im Idealfall kontaktiert nur eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre das Elektrodenpaar; im Experiment lagen jedoch ein bis fünf Nanoröhren zwischen den Elektroden. Mit dem Siliziumchip als Gateelektrode ergibt sich so ein Nano-Feldeffekttransistor.

Nach Einbau der Probe in den optischen Kryostaten werden im Vakuum ($< 10^6$ mbar) und bei Zimmertemperatur die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren überprüft. Mit dem *Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer* wird die elektrische Kennlinie und ein Gatesweep aufgenommen. Beim Gatesweep wird eine kleine Source-Drain-Spannung (etwa 500 mV) angelegt und die Gatespannung zwischen $V_{Gate} = -20$ V bis $V_{Gate} = +20$ V variiert. Wenn dabei der Source-Drain-Strom nicht mehr als eine Größenordnung variiert, ist der metallische Charakter der Probe bewiesen. Im Kameramodus des Aufbaus wird die Probe nun fokussiert und bei angelegter Drain-Source-Spannung ohne externe Beleuchtung und einer Integrationszeit von ca. 10 Sekunden ein Emissionspunkt zwischen den Elektroden detektiert. Die Überlagerung dieses Emissionspunktes mit einem Lichtbild der Probe ist in Abbildung 4.2(b) zu sehen und wird zur Überprüfung der Positionierung verwendet. Dann wird im Spektrometer der Spiegel gegen das Reflektionsgitter ausgetauscht, auf 750 nm zentriert und die Apertur (80 μ m) in den Strahlengang eingeschoben. Bei angelegter Source-Drain-Spannung über 2,5 V und einer Gatespannung von $V_G = 0$ wird nun mit Integrationszeiten von 3 bis 20 Minuten das Elektrolumineszenzspektrum gemessen.

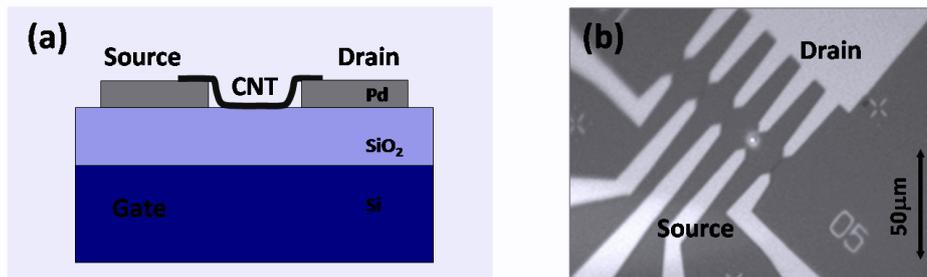


Abbildung 4.2: (a) Skizze der Probe für die Elektrolumineszenzmessung. (b) Überlagerung eines Lichtbildes der Probe mit der bei angelegter Source-Drain-Spannung (3 V) aufgenommene Emission zwischen dem vierten Elektrodenpaar von links.

Das gemessene Spektrum in der Einheit Counts pro Sekunde wird zunächst mit der normierten Eichfunktion korrigiert. Man erhält die Intensität I in Counts pro

Sekunde. Der Photonenfluss, also die Anzahl Photonen pro Zeit- und Energieeinheit, wird dann wegen $d\lambda/dE = hc/E^2$ als

$$\frac{dn}{dt dE} = I \frac{s}{\Delta\lambda} \frac{hc}{E^2}$$

berechnet mit der Energie E , dem Planckschen Wirkungsquantum $h = 4,136 \cdot 10^{-15}$ eVs, dem Wellenlängenintervall $\Delta\lambda = 0,5$ nm pro Pixel und der Sensitivität s des Aufbaus (siehe Abschnitt 4.1). Schließlich wird der Photonenfluss über der Energie im gemessenen Intervall von 1,25 eV bis 2,5 eV aufgetragen.

Kapitel 5

Messergebnisse und Diskussion

5.1 Elektrolumineszenz von metallischen Kohlenstoffnanoröhren

Es wurden Elektrolumineszenzmessungen an metallischen Kohlenstoffnanoröhren verschiedener Partner im Durchmesserbereich von 0,8 bis 1,5 nm durchgeführt. Von über 20 Proben werden an dieser Stelle drei repräsentative Proben (A,B,C) herausgegriffen, die zwischen ein und fünf Nanoröhren der entsprechenden Suspensionen CNT-A, CNT-B bzw. CNT-C (siehe Abschnitt 2.3) enthalten.

Abbildung 5.1 zeigt die Elektrolumineszenzspektren von Probe A mit relativ dicken Nanoröhren (Durchmesser $d = 0,94 - 1,49$ nm) für Source-Drain-Spannungen von 3,5 V bis 4,25 V. Die Spektren zeigen zwei Peaks, die sich als Überlagerung von zwei Gaußkurven mit Maxima bei 1,35 eV und 1,76 eV und Halbwertsbreiten von 0,28 eV bzw. 0,24 eV fitten lassen. Die Energien und Halbwertsbreiten der Peaks ändern sich nur leicht mit der angelegten elektrischen Leistung (siehe Abbildung 5.5), der integrierte Photonenfluss jedes Peaks steigt jedoch exponentiell mit der Spannung an (siehe Abbildung 5.6). Nach dem Katauraplot (Abbildung 1.6) und unter der Annahme, dass die Lichtemission durch strahlende Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten ausgelöst wird, wurde eine Emission zwischen 1,7 eV und 2,7 eV erwartet.

Probe B enthält Nanoröhren mit Durchmessern von 0,87 bis 0,98 nm, die im Gegensatz zu den Proben A und C auf einem Si/SiO₂-Substrat mit 1000 nm statt 800 nm Oxiddicke liegen. Abbildung 5.2(a-c) zeigt die Kennlinie, den Gatesweep und die Elektrolumineszenzspektren der Probe. Metallische Kohlenstoffnanoröhren in diesem Durchmesserbereich besitzen laut Katauraplot Übergangsenergien von etwa 2,5 eV bis 2,9 eV. Die gemessenen Elektrolumineszenzspektren besitzen jedoch wie bei Probe A zwei Peaks, die durch 2 Gaußkurven mit Maxima bei 1,39 eV und 1,77 eV und Halbwertsbreiten von 0,23 eV bzw. 0,29 eV gefittet werden können.

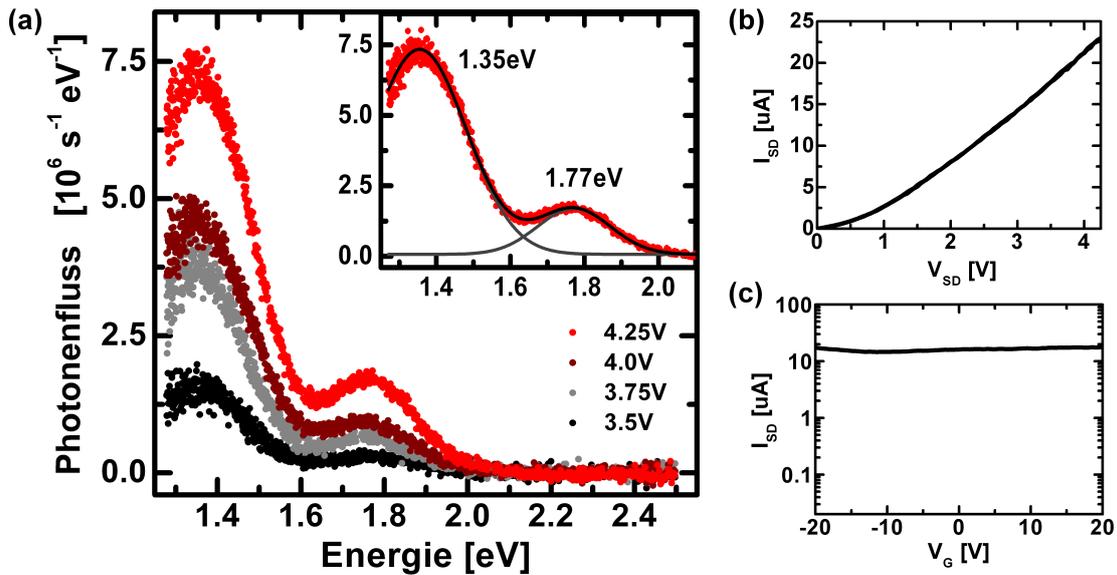


Abbildung 5.1: Probe A: Metallische Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von $d = 0,94 - 1,49$ nm. (a) Elektrolumineszenzspektren für Source-Drain-Spannungen von 3,5 V bis 4,25 V. Nebenbild: Fit der Messdaten bei $V_{SD} = 4,25$ V als Überlagerung von zwei Gaußkurven mit Maxima bei 1,35 eV und 1,77 eV. (b) Kennlinie der Probe. (c) Gatesweep von $V_G = -20$ V bis $V_G = +20$ V bei angelegter Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 3$ V.

Abbildung 5.2(d) zeigt die Elektrolumineszenzspektren der Probe C mit metallischen Röhren der Chiralitäten (6,6) und (7,4) mit Durchmesser von 0,83 nm bzw. 0,77 nm. Auch bei diesen sehr dünnen Röhren besitzen die Elektrolumineszenzspektren wieder zwei Maxima bei etwa 1,28 eV und 1,79 eV und Halbwertsbreiten von 0,28 eV bzw. 0,33 eV. Außerdem enthalten die Spektren einen weiteren Peak mit Maximum bei 2,34 eV und einer Halbwertsbreite von 0,33 eV. Da dieser Peak einen sehr geringen Photonenfluss besitzt, wird er im Folgenden nicht weiter diskutiert. Die E_{11} -Interbandübergänge der Nanoröhren besitzen zum Vergleich Energien von etwa 2,9 eV.

In weiteren Experimenten wurde untersucht, ob die Gatespannung oder der Elektrodenabstand einen Einfluss auf die Elektrolumineszenz haben. Bei einer zu C analogen Probe wurden deshalb die Elektrolumineszenzspektren bei unterschiedlichen Gatespannungen $V_{Gate} = -15$ V, 0 V, +15 V miteinander verglichen. Es konnte keine Gateabhängigkeit der Lumineszenz festgestellt werden (siehe Abbildung 5.3(a)). Eine Verringerung des Elektrodenabstands hat auch keine Auswirkung auf das Elektrolumineszenzspektrum. Dies wurde an einer Probe mit CNT-D Nanoröhren (Durchmesser 0,84–1,39 nm) und Elektrodenabstand von 500 nm überprüft (siehe Abbildung 5.3(d)).

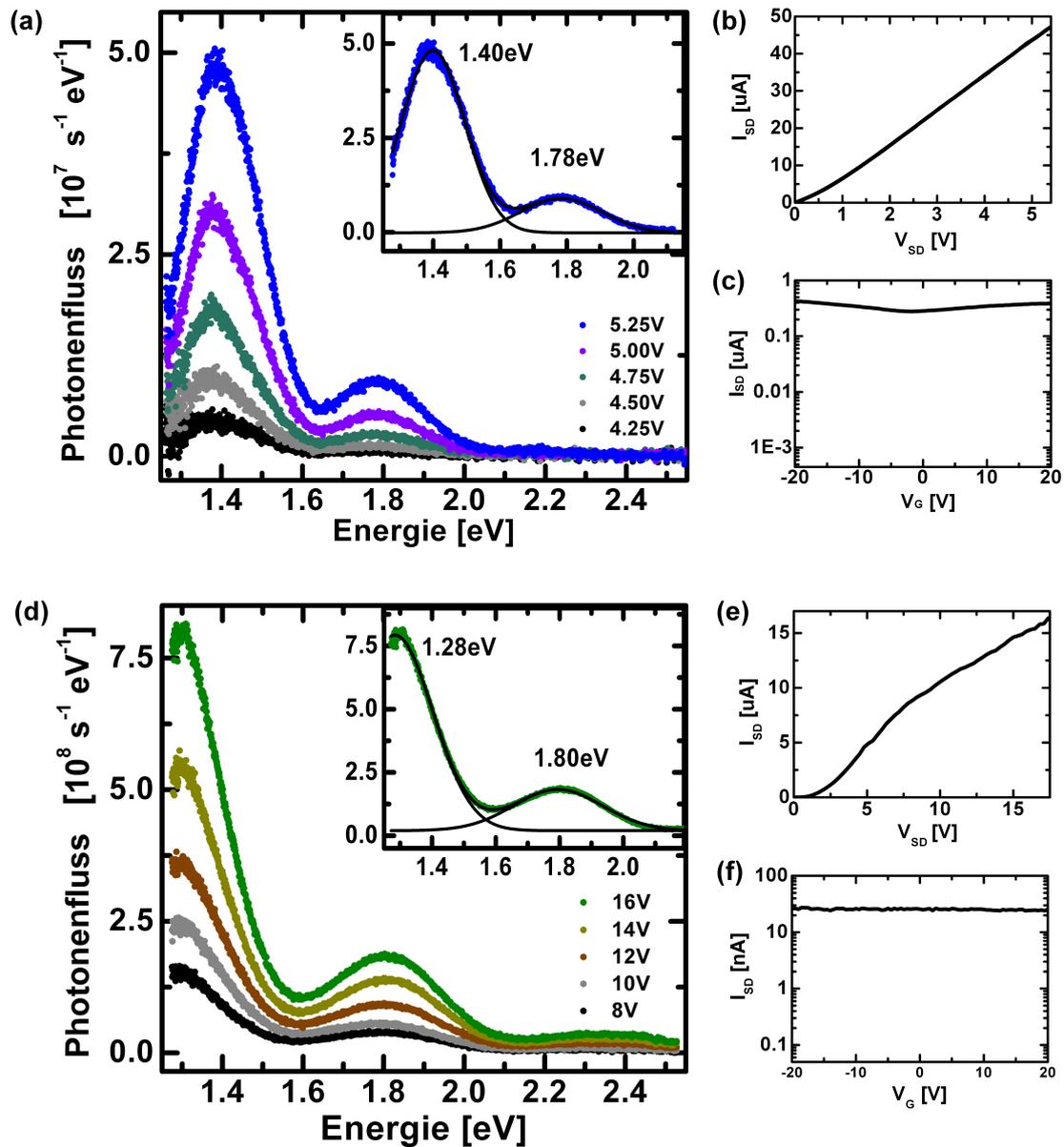


Abbildung 5.2: Probe B: Metallische Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern $d = 0,87 - 0,98$ nm. (a) Elektrolumineszenzspektren für Source-Drain-Spannungen von 4,25 V bis 5,25 V. Nebenbild: Fit der Messdaten bei $V_{SD} = 5,25$ V als Überlagerung von zwei Gaußkurven mit Maxima bei 1,40 eV und 1,78 eV. (b) Kennlinie der Probe. (c) Gatesweep von $V_{Gate} = -20$ V bis $V_{Gate} = +20$ V bei angelegter Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 500$ mV.

Probe C: Metallische Kohlenstoffnanoröhren mit Chiralitäten (6,6) ($d = 0,83$ nm) und (7,4) ($d = 0,77$ nm). (d) Elektrolumineszenzspektren für Source-Drain-Spannungen von 8 V bis 16 V. Nebenbild: Fit der Messdaten bei $V_{SD} = 16$ V als Überlagerung von zwei Gaußkurven mit Maxima bei 1,28 eV und 1,80 eV. (e) Kennlinie und (f) Gatesweep bei $V_{SD} = 500$ mV der Probe.

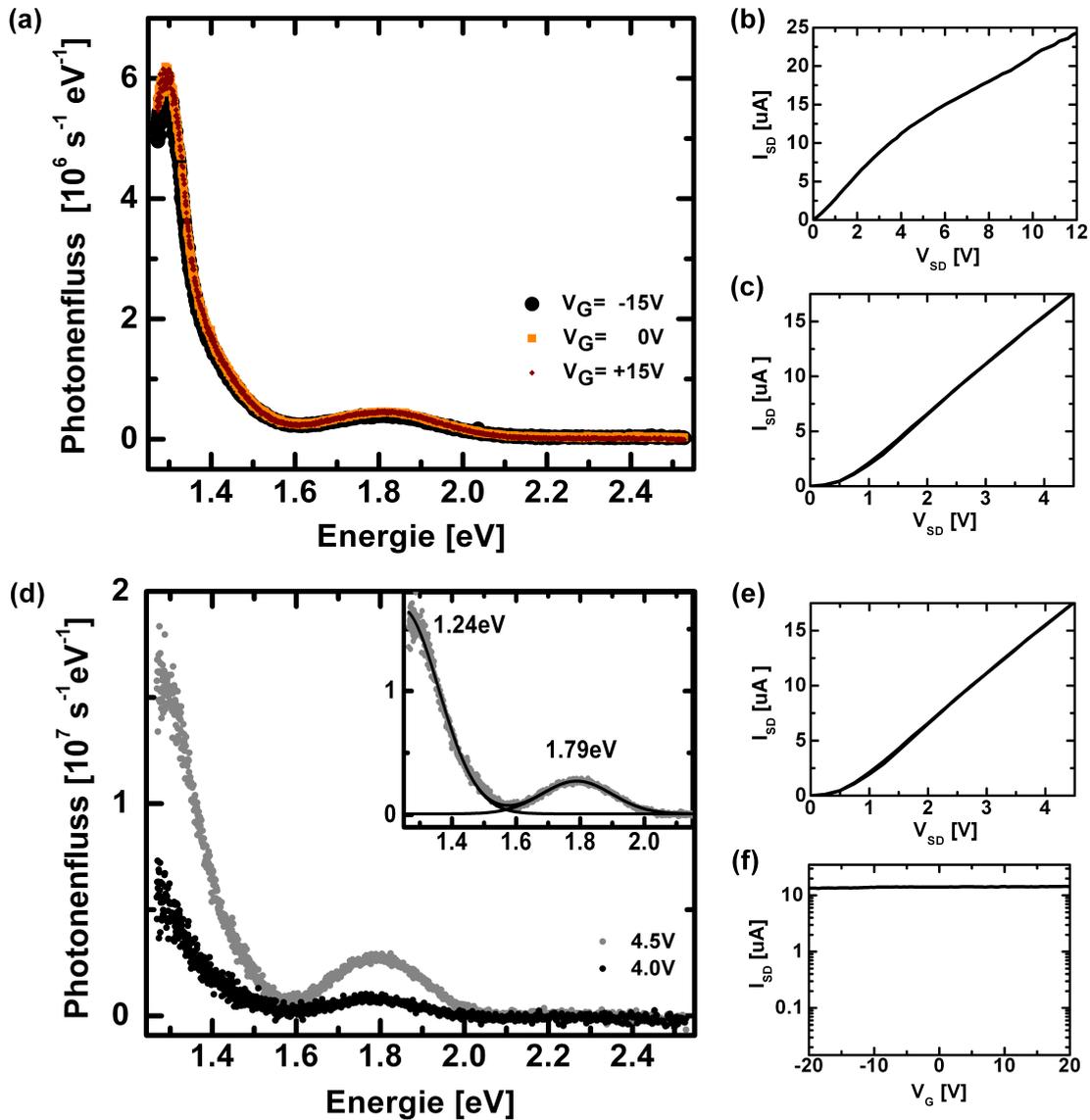


Abbildung 5.3: (a) Elektrolumineszenzspektren bei $V_{SD} = 11$ V und verschiedenen Gatespannungen V_G einer zu C analogen Probe: Si/SiO₂-Substrat (800 nm Oxiddicke), Titan-Palladium-Elektroden mit 750 nm Abstand, chiralitätssortierte Nanoröhrensuspension CNT-C, die nur die metallischen (6,6) und (7,4) Röhren enthält. (b) Kennlinie, (c) Gatesweep bei angelegter Source-Drain-Spannung $V_{SD} = 500$ mV.

(d) Elektrolumineszenzspektren einer Probe aus Si/SiO₂ Substrat (800 nm Oxiddicke) mit Titan-Palladium-Elektroden (500 nm Abstand) und metallischen Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,84 – 1,39 nm (aus Suspension CNT-D). (e) Kennlinie, (f) Gatesweep bei angelegter Source-Drain-Spannung $V_{SD} = 3$ V.

Obwohl metallische Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern im Bereich von 0,7 bis 1,5 nm untersucht wurden, sehen alle Elektrolumineszenzspektren sehr ähnlich aus mit Maxima bei ca. 1,35 eV und 1,8 eV. Es handelt sich also um eine durchmesserunabhängige Emission, die ihren Ursprung folglich nicht in Interbandübergängen zwischen den durchmesserabhängigen van-Hove-Singularitäten haben kann.

5.2 Vergleich mit Few-Layer-Graphene-Proben

Da die Elektrolumineszenzmessungen für alle in dieser Arbeit untersuchten metallischen Kohlenstoffnanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern Maxima bei ca. 1,35 eV und 1,8 eV zeigen, stellt sich die Frage, ob es sich bei dieser durchmesserunabhängigen Emission um eine intrinsische Eigenschaft von niedrigdimensionalen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen handelt. Deshalb wurde in einem weiteren Experiment die Elektrolumineszenz von Few-Layer-Graphene-Proben untersucht. Few-Layer-Graphene besteht aus wenigen gestapelten Graphenebenen. Da Graphen erst ab 10 Schichten die elektronischen und dielektrischen Eigenschaften von Graphit besitzt [54, 55], wird der Term *Few-Layer-Graphene (FLG)* verwendet. Für die Herstellung wird Graphitpulver in einem organischen Lösungsmittel wie *N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)* oder *N,N-Dimethylacetamide (DMA)* dispergiert und im Ultraschallbad weiter zerkleinert. Nach dem Zentrifugieren und Dekantieren der Lösung erhält man die gewünschten Flocken, die aus circa einer bis fünf gestapelten Graphenebenen bestehen [56]. Die Anzahl der Graphenebenen kann durch Rasterkraftmikroskopie oder Ramanspektroskopie [57] gemessen werden. Die FLG-Suspensionen wurden von Dr. Andrea Ferrari der University of Cambridge zur Verfügung gestellt. Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe der Wechselfeld-Dielektrophorese FLG (Konzentration 0,1 mg/ml) aus organischem Lösungsmittel zwischen Elektrodenpaaren abgeschieden werden kann [58]. Deshalb konnten die Proben analog zu den Proben mit Kohlenstoffnanoröhren hergestellt und untersucht werden. Abbildung 5.4(c) zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer FLG-Flocke, die via Dielektrophorese ($V_{PP} = 1,6 \text{ V}$, $\nu = 300 \text{ kHz}$) aus DMA zwischen Titan Palladium Elektroden mit Abstand von 750 nm auf Si/SiO_2 Substrat abgeschieden wurde. Bei angelegter Source-Drain-Spannung konnte mit dem Messaufbau ein Emissionspunkt zwischen den Elektrodenpaaren detektiert werden (siehe Abbildung 5.4(a), zweites Elektrodenpaar von links). Die Elektrolumineszenzspektren (b) der gleichen FLG-Flocke zeigen Maxima bei 1,29 eV und 1,74 eV und Halbwertsbreiten von 0,29 eV bzw. 0,27 eV. Die Elektrolumineszenzmessung wurde an zwei weiteren FLG-Flocken, die in DMA bzw. NMP dispergiert waren, wiederholt um die Reproduzierbarkeit der Daten zu überprüfen. Es konnte keine Veränderung in den Elektrolumineszenzspektren festgestellt werden.

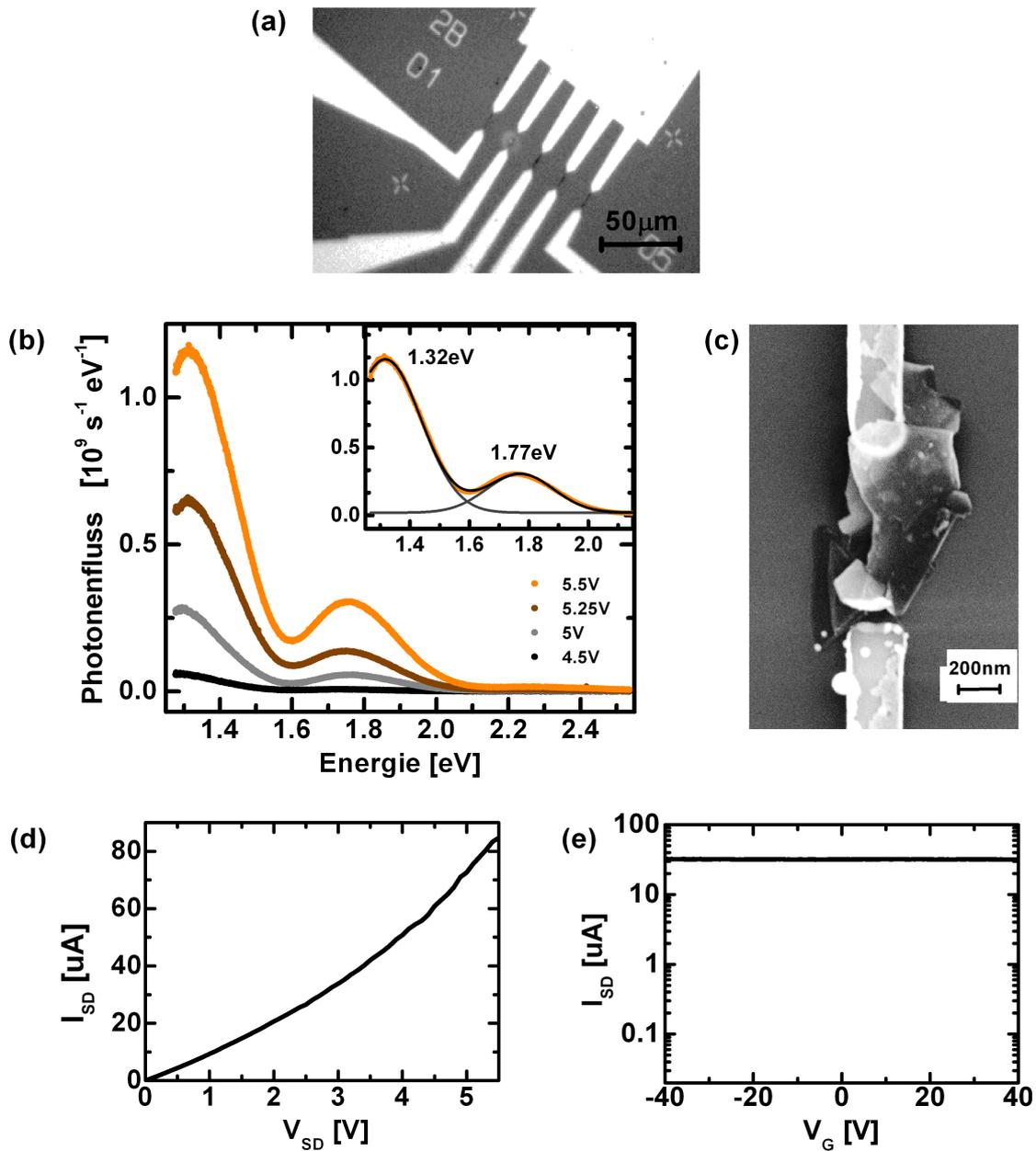


Abbildung 5.4: Untersuchung von Few-layer-Graphene: (a) Überlagerung eines Lichtbildes mit dem Emissionspunkt des FLG bei angelegter Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 5,2\text{ V}$ (zweites Elektrodenpaar von links). (b) Elektrolumineszenzspektren bei verschiedenen Source-Drain-Spannungen, (c) Rasterelektronenmikroskopaufnahme, (d) Kennlinie und (e) Gatesweep der Probe bei $V_{SD} = 3\text{ V}$.

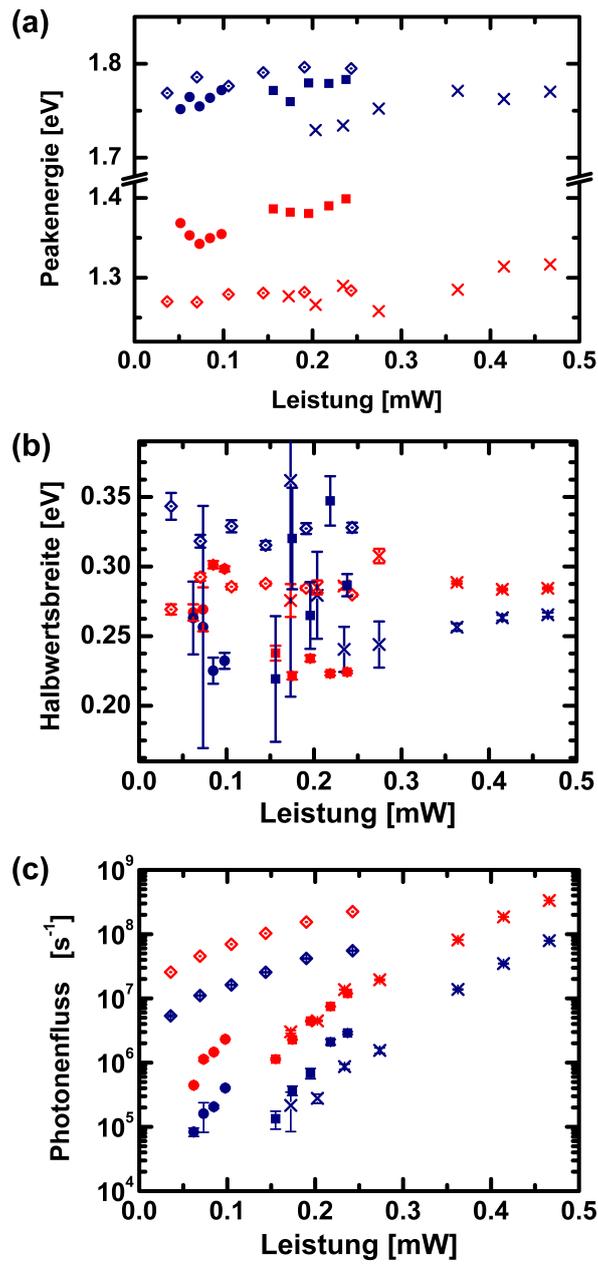


Abbildung 5.5: (a) Peakenergie (Fehlerbalken kleiner als Symbol), (b) Halbwertsbreite und (c) integrierter Photonenfluss des nieder- (rot) und höherenergetischen Peaks (blau) der Kohlenstoffnanoröhrenproben A (Quadrat), B (Kreise), C (Raute) und der FLG-Probe (Kreuz).

Bei allen metallischen Kohlenstoffnanoröhren im Durchmesserbereich von 0,7 nm bis 1,5 nm sowie der Few-Layer-Gaphene-Probe konnte eine Lichtemission unter Stromfluss gemessen werden. Abbildung 5.5 zeigt einen Vergleich der Peakenergie, Halbwertsbreite und des integrierten Photonenflusses des niederenergetischen Peaks bei ca. $(1,32 \pm 0,06)$ eV und des höherenergetischen Peaks bei ca. $(1,77 \pm 0,03)$ eV. Für die bessere Vergleichbarkeit der Proben wurde eine Auftragung über der elektrischen Leistung gewählt. Die Peakenergien steigen für alle vier Proben leicht mit der elektrischen Leistung um etwa $0,2$ eV/mW an. Die Halbwertsbreiten konvergieren mit zunehmender Leistung auf ca. $0,28$ eV. Der niederenergetische Peak besitzt in allen Elektrolumineszenzmessungen einen größeren Photonenfluss als der höherenergetische Peak. Jedoch steigt der integrierte Photonenfluss nicht wie bei Mann et al. [13] exponentiell mit der elektrischen Leistung sondern mit der Spannung an (siehe Abbildungen 5.5(c) und 5.6).

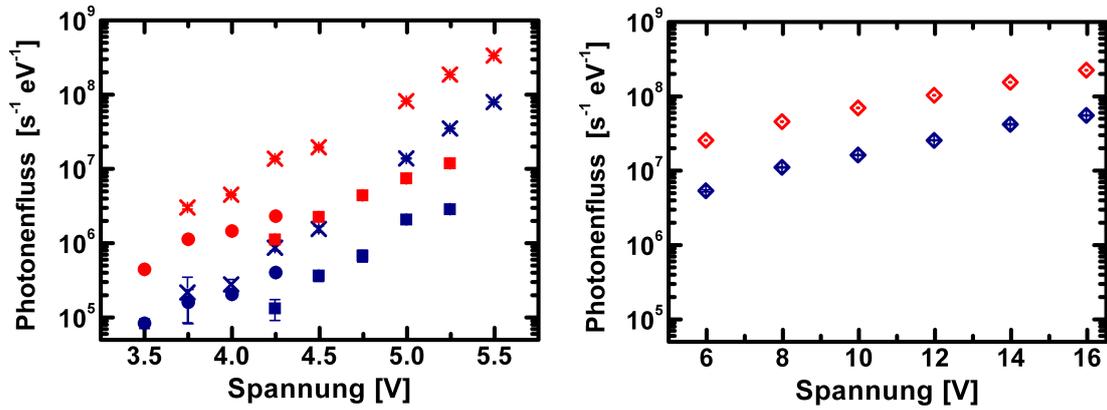


Abbildung 5.6: Integrierter Photonenfluss des niederenergetischen (rot) und des höherenergetischen Peaks (blau) versus angelegter Spannung für die Kohlenstoffnanoröhrenproben A (Quadrat), B (Kreise), C (Raute) und die FLG-Probe (Kreuz).

5.3 Elektrolumineszenz einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre

Im Vergleich zu den einwandigen Kohlenstoffnanoröhren bestehen die mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (Multi-Walled Carbon Nanotube MWCNT) aus mehreren konzentrischen Nanoröhren mit unterschiedlichen Durchmessern. Die verwendeten MWCNTs sind an dünnen Goldstäbchen gewachsen [63]. Diese zweigeteilten Nanostrukturen werden mit speziellen Aluminiummasken hergestellt, die Poren mit einem Durchmesser von 60 nm und einer Länge von 35 μm aufweisen. In diesen Poren wird zunächst mittels elektrochemischer Deposition einige Nanometer Gold abgeschieden und anschließend mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) das Wachstum von MWCNTs initiiert. Danach werden die MWCNT-Metall-Strukturen in einer NaOH-Suspension aus der Maske herausgelöst. Abbildung 5.7 zeigt eine REM Aufnahme einer MWCNT mit Golddraht mit einer Gesamtlänge von circa 15 μm . Die MWCNT-Gold-Strukturen wurden auf einen Si/SiO₂-Chip (800 nm Oxid) mit Dielektrophorese zwischen Titan- Palladiumelektroden mit Elektrodenabstand von 10 μm abgeschieden. Die Probe wurde von Fung Suong Ou für eine Elektrolumineszenzmessung zur Verfügung gestellt.

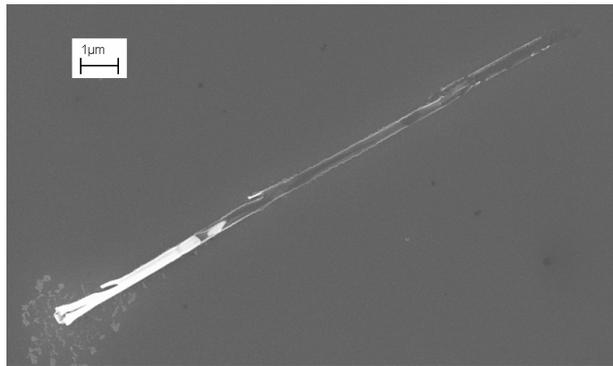


Abbildung 5.7: REM-Aufnahme des Kohlenstoffnanoröhren-Goldstäbchen-Hybrids: Unten links das Goldstäbchen, oben die mehrwandige Nanoröhre.

Der metallische MWCNT-Goldstäbchen-Hybrid zeigt eine nahezu lineare Kennlinie (Abbildung 5.8(b)) und keine Gateabhängigkeit (c). Durch den großen Elektrodenabstand konnte das Elektrolumineszenzgebiet der MWCNT lokalisiert werden. Abbildung 5.8(g) zeigt eine Überlagerung des Emissionspunktes bei angelegter Source-Drain-Spannung von 15 V mit einem Lichtbild der Elektrodenstruktur. Die Emission erfolgt nicht an den Elektrodenkontakten sondern nahe des Golddrahtes in der Mitte der Elektroden. Die Elektrolumineszenzspektren (Abbildung 5.8(a)) für Source-Drain-Spannungen von 16 – 21 V sehen denen der einwandigen metallischen CNTs sehr ähnlich. Der niederenergetische Peak ist im Ansatz zu erkennen, sein Maximum lässt sich mit Hilfe einer Gaußkurve als 1,24 eV mit einer Linienbreite von 0,21 eV bestimmen. Außerdem besitzen die Spektren ein Maximum

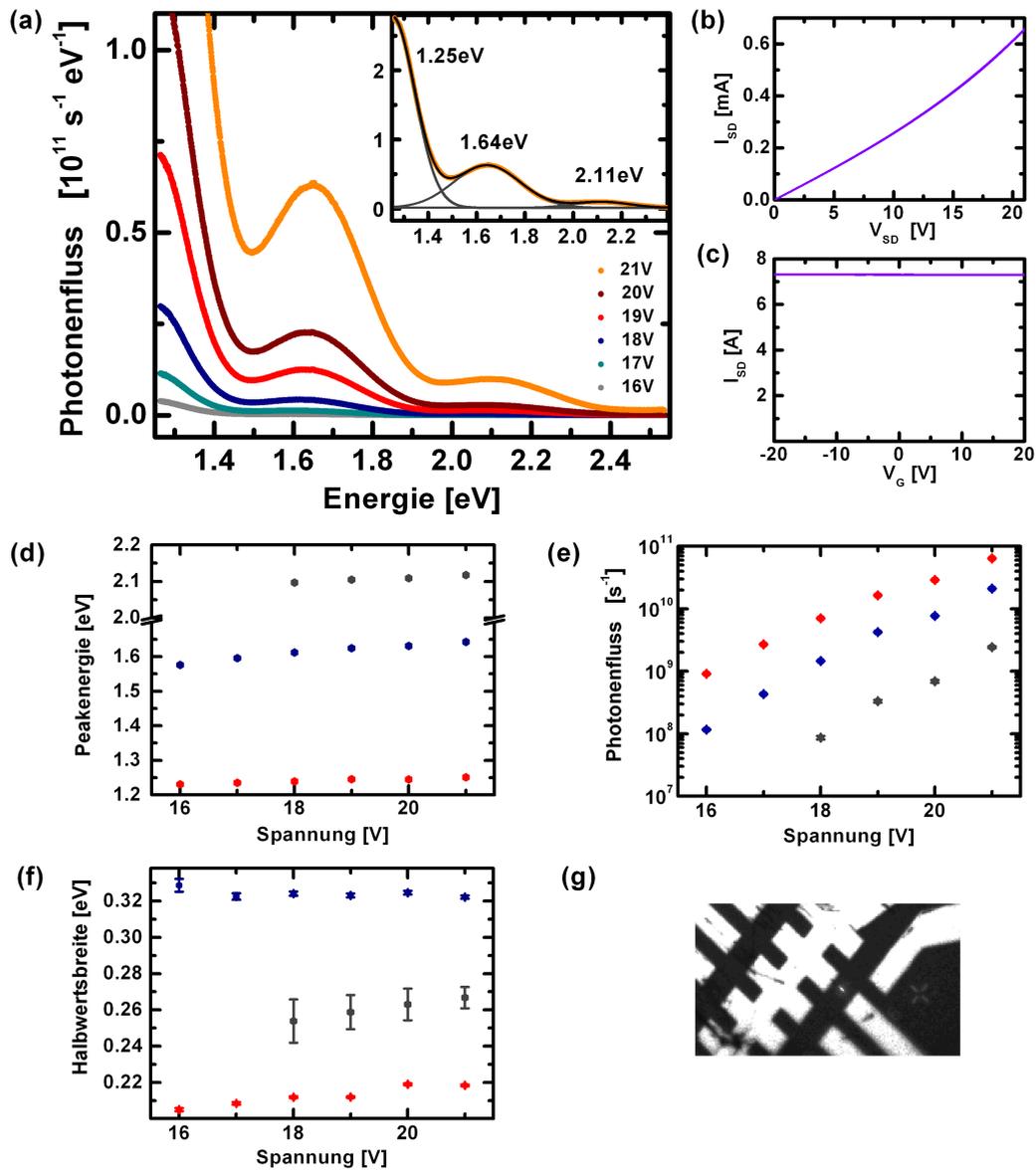


Abbildung 5.8: (a) Elektrolumineszenzspektren einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre bei unterschiedlichen Source-Drain-Spannungen V_{SD} , Nebenbild: Fit an das Spektrum für $V_{SD} = 21$ V als Überlagerung von 3 Gaußkurven. (b) Kennlinie und (c) Gatesweep der mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre. (d) Peakenergie und (f) Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Spannung für den niederenergetischen (1,24 eV) in rot, höherenergetischen (1,61 eV) in blau, und dem hochenergetischen Peak (2,11 eV) in grau. (e) Logarithmische Auftragung des integrierten Photonenflusses gegen die Spannung V_{SD} mit gleicher Farbcodierung wie (d). (g) Überlagerung des Lichtbildes mit dem Emissionspunkt bei einer Source-Drain-Spannung von 15 V.

bei 1,61 eV und ein zusätzlichen Maximum bei 2,11 eV mit Halbwertsbreiten von 0,32 eV bzw. 0,26 eV. Eine weitere Gemeinsamkeit mit den CNT- und FLG-Proben ist, dass der integrierte Photonenfluss der Peaks exponentiell mit der Spannung zunimmt (siehe Abbildung 5.8(e)). Außerdem steigt die Peakenergie nur geringfügig mit der angelegten Spannung an (siehe Abbildung 5.8(d)).

5.4 Tunnelexperiment mit HOPG

Da alle Elektrolumineszenzspektren von metallischen CNTs und FLG Peaks bei circa 1,35 eV und 1,8 eV gezeigt haben, wurde getestet, ob diese Emission auch bei HOPG (hoch orientiertes pyrolytisches Graphit) auftritt. Dazu wurde ein Tunnelexperiment gewählt, bei dem eine transparente Elektrode aus ITO (Indiumzinnoxid, ein im sichtbaren Bereich transparenter Halbleiter) mit 50 nm Al_2O_3 beschichtet und von oben gegen ein ca. 2 mm dickes und 1 cm^2 großes Stück HOPG gepresst wurde. Zwischen dem HOPG und ITO wurden Spannungen von bis zu 7,5 V angelegt bei einem Tunnelwiderstand von $81,17 \Omega$. Trotz der vergleichsweise hohen elektrischen Leistung von bis zu 0,69 W, konnte keine Elektrolumineszenz nachgewiesen werden.

5.5 Tieftemperaturmessung

Um mehr über die Eigenschaften der Emission zu erfahren, wurden Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Für eine optimale thermische Kopplung wurde der strukturierte Si/SiO₂-chip nicht in einen Probenträger eingeklebt, sondern mit einem thermisch leitfähigen Zweikomponentenklebstoff (*EPO-TEK H27D*) zwecks elektrischer Isolation auf ein $500 \mu\text{m}$ dickes Saphirstück geklebt, welches wiederum direkt auf den Kupferblock des Kryostaten geklebt wurde. Abbildung 5.9(a) zeigt die Elektrolumineszenzspektren der metallischen Nanoröhre mit Durchmesser $d = 1 - 1,46 \text{ nm}$ (aus Suspension CNT-E) für verschiedene Source-Drain-Spannungen bei Zimmertemperatur ($T \approx 295 \text{ K}$).

Die Probe wurde zunächst auf $4,5 \text{ K}$ bei einem Druck von $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ abgekühlt. Die Elektrolumineszenzspektren wurden dann bei angelegten Source-Drain-Spannungen von $V_{SD} = 4,75 \text{ V}$ und Integrationszeiten von 10 Minuten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Wie in Abbildung 5.9(b) für Kryostatentemperaturen von $4,7 \text{ K}$ und 256 K dargestellt, ändert sich der spektrale Photonenfluss nicht mit der Temperatur. Diese anscheinende Temperaturunabhängigkeit könnte auf die hohe Source-Drain-Spannung von $4,75 \text{ V}$ zurückzuführen sein, die für eine messbare Elektrolumineszenz notwendig ist. Dabei heizt sich die Nanoröhre durch Stöße der am Transport beteiligten Elektronen mit Phononen auf und es ist fraglich, ob die im Kupferblock des Kryostaten gemessene Temperatur auch der der Nanoröhren entspricht. Da sich im Experiment der Strom ($27,3 \mu\text{A}$) und auch die Linienbreite der Emission nicht ändern, liegt der Verdacht nahe, dass die Kühlung des Substrats

bei der für die Elektrolumineszenzmessung benötigten hohen elektrischen Leistung keine merkbare Kühlung der Nanoröhre bewirkt.

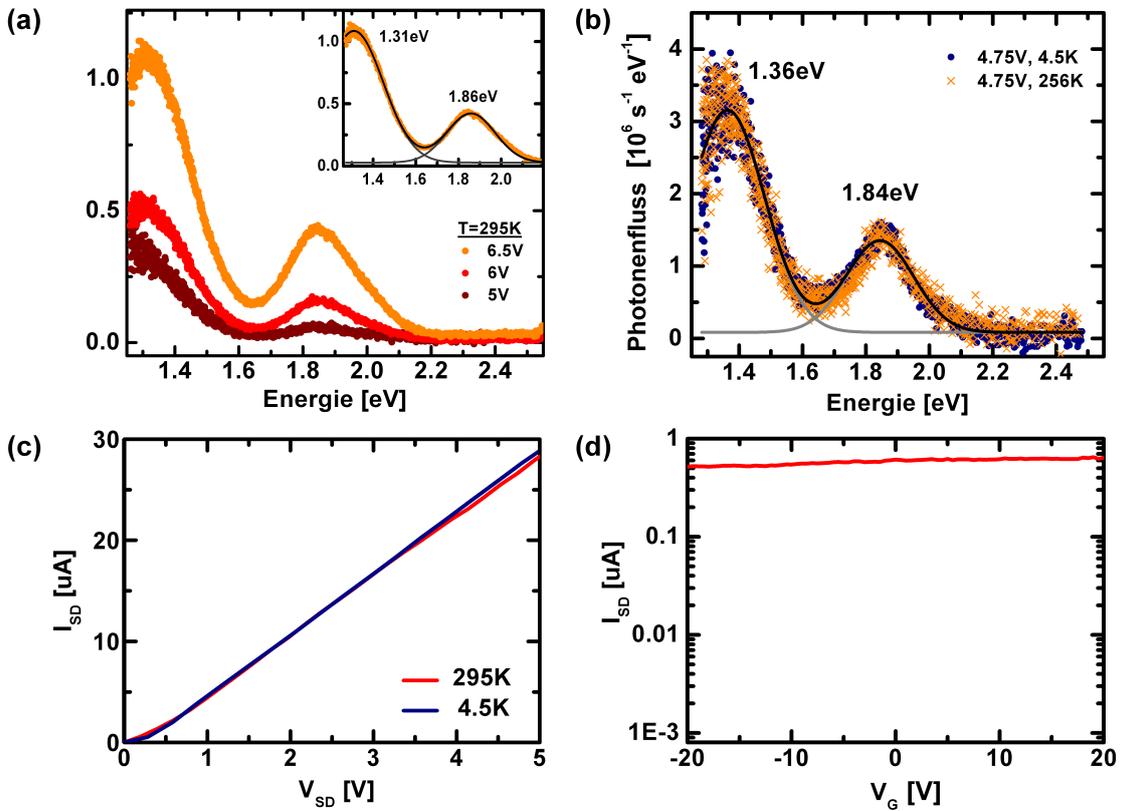


Abbildung 5.9: Temperaturabhängige Messung: (a) Elektrolumineszenzspektren von metallischen Kohlenstoffnanoröhren ($d = 1 - 1,46$ nm) bei Raumtemperatur (≈ 295 K) für Source-Drain-Spannungen von 5 V bis 6,5 V. Nebenbild: Fit an das $V_{SD} = 6,5$ V Spektrum als Überlagerung von zwei Gaußkurven mit Maxima bei 1,31 eV und 1,86 eV. (b) Vergleich der Elektrolumineszenzspektren bei $V_{SD} = 4,75$ V und Temperaturen von $T = 4,5$ K und $T = 265$ K. (c) Kennlinie bei Zimmertemperatur ($T \approx 295$ K) und während der Kühlung mit flüssigem Helium bei $T = 4,5$ K. (d) Gatesweep bei Raumtemperatur und $V_{SD} = 200$ mV.

5.6 Kontrollierte Oxidation

Im Verlauf dieser Diplomarbeit wurde eine Arbeit über Nanographenoxid veröffentlicht, in der von Fluoreszenz bei 1,88 eV berichtet wurde [61]. Um den Einfluss einer Oxidation auf die Emission der Nanoröhre zu testen und um herauszufinden, ob die bisher gemessene Emission durch eine Oxidation von Nanoröhren hervorgerufen wird, wurde *Meta-Chlorperbenzoesäure MCPBA* für eine kontrollierte Oxidation verwendet. In Referenz [62] wurde über die erfolgreiche Oxidation von C_{60} mit MCPBA berichtet. Nach der Reaktion ist ein Sauerstoffatom zwischen zwei Kohlenstoffatomen kovalent gebunden. Im Experiment wurde auf Probe B (metallische Röhren im Durchmesserbereich $d = 0,87 - 0,98$ nm) circa $10\mu\text{l}$ einer MCPBA-Lösung (0,24 mg MCPBA gelöst in 1 ml Toluol) pipetiert und gewartet, bis alle Flüssigkeit verdunstet. Der Widerstand der Nanoröhre ist nach diesem Prozess durch die Sauerstoffdefekte um den Faktor 2,2 gestiegen (siehe Abbildung 5.10). Die Elektrolumineszenzintensität ist jetzt bei vergleichbarer elektrischer Leistung deutlich reduziert. Wenn Oxidation der Nanoröhre Ursache für die Emission ist, dann hätte die Emissionsintensität zugenommen. Deshalb muss die Emission eine andere Ursache haben.

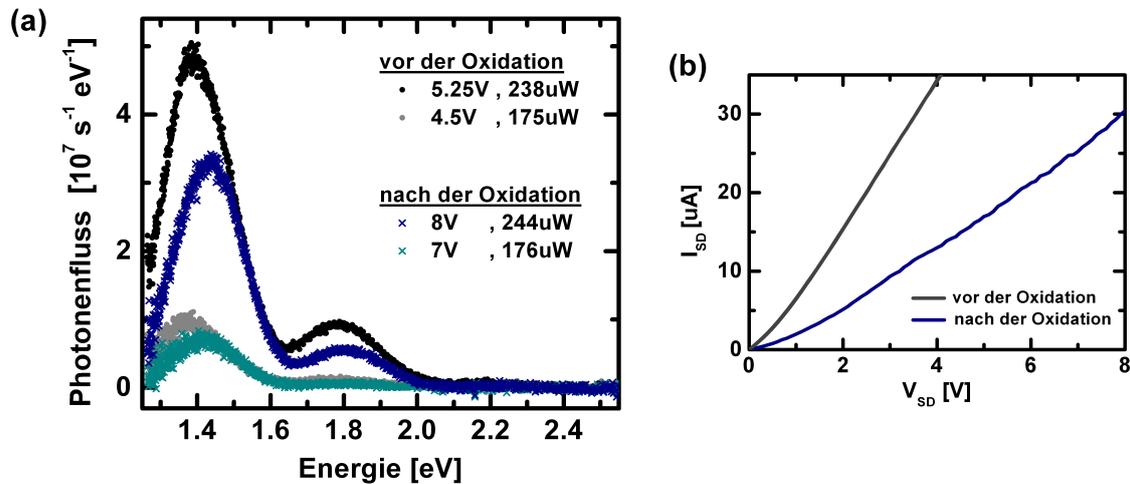


Abbildung 5.10: Gezielte Oxidation von metallischen SWCNT mit Durchmesser $d = 0,87 - 0,98$ nm. (a) Das Elektrolumineszenzspektrum zeigt bei gleicher elektrischer Leistung eine Abnahme des Photonenflusses nach der Oxidation. (b) Kennlinie vor und nach der Oxidation.

5.7 Einfluss des Substrats und Elektrodenmaterials

Da an allen Proben ein ähnliches Elektrolumineszenzspektrum gemessen wurde, soll der Einfluss des Substrats und Elektrodenmaterials untersucht werden. Als Substrat wurde standardmäßig p-dotiertes Silizium mit einer 800 nm oder 1000 nm dicken Oxidschicht verwendet. Nach Referenz [59] besitzt SiO_2 in Kathodolumineszenzexperimenten Emissionsbänder im sichtbaren Spektralbereich bei 1,91 eV und 2,7 eV, die auf Defekte im Kristall zurückgeführt werden. Es könnte also durchaus möglich sein, dass durch Anlegen einer hohen Source-Drain-Spannung beschleunigte Elektronen in das Substrat geschossen werden, die wie bei der Kathodolumineszenz eine Emission im Si/SiO₂ anregen. Am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm wurden Kathodolumineszenzmessungen an einer der Proben mit Si/SiO₂-Substrat durchgeführt. Dabei wurden im Rasterelektronenmikroskop einfallende Elektronen mit Energien zwischen 2 keV und 10 keV verwendet. Im untersuchten Spektralbereich von 300 nm bis 780 nm (4,13 – 1,59 eV) konnte keine Emission festgestellt werden.

Um das Siliziumsubstrat als Quelle der Emission endgültig auszuschließen, wurde es durch ein ca. 500 μm dickes Saphirsubstrat (c-plane) ersetzt. Die Probenherstellung war analog zu der auf Silizium. Da Saphir jedoch ein Isolator ist, besitzen die Proben keine Gateelektrode. Die Dielektrophorese wurde deshalb nicht kapazitiv sondern durch direktes Kontaktieren der Sourceelektroden durchgeführt. Die Elektrolumineszenzspektren dieser Saphirprobe mit metallischen Nanoröhren mit Durchmessern von 0,98 nm bis 1,50 nm (Suspension CNT-F) werden für Source-Drain-Spannungen von 3,5 V bis 5 V in Abbildung 5.11(a) gezeigt. Es ergeben sich wieder zwei Peaks mit Maxima bei 1,34 eV und 1,70 eV und ähnlichen Halbwertsbreiten (0,31 eV und 0,34 eV) wie mit dem Si/SiO₂-Substrat. Der hochenergetische Peak bei 1,7 eV ist jedoch viel intensiver und erreicht 93% des Photonennflusses des niederenergetischen Peaks. Für das Siliziumsubstrat liegt der maximale Photonennfluss des hochenergetischen Peaks bei 20% des niederenergetischen. Möglicherweise hat die höhere Wärmeleitfähigkeit von Saphir (Saphir c-plane: $k = 27,7 \text{ W/Km}$ (bei 100°C); SiO₂: $k = 1,5 \text{ W/Km}$ (bei 90°C) [60]) einen Einfluss auf die spektrale Verteilung der emittierten Photonen. Jedoch ist diese Ursache unwahrscheinlich, da das Tieftemperaturexperiment gezeigt hat, dass die Elektrolumineszenz der Nanoröhren nicht von der Kühlung des Substrats beeinflusst wird.

Als ein weiteres Kontrollexperiment wurde eine Probe mit Saphirsubstrat und Chrom und Gold als Elektrodenmaterial statt Titan und Palladium untersucht. Abbildung 5.11 zeigt die Elektrolumineszenzspektren der Nanoröhren ($d = 0,98 - 1,50 \text{ nm}$; Suspension CNT-F) erneut mit Maxima bei 1,26 und 1,64 eV mit Halbwertsbreiten von 0,25 eV bzw. 0,39 eV. Da der Wechsel des Elektroden- und Substratmaterials die Emissionsenergien nur leicht verschiebt, wird ausgeschlossen, dass die Metallelektroden oder das Substrat das Licht emittieren.

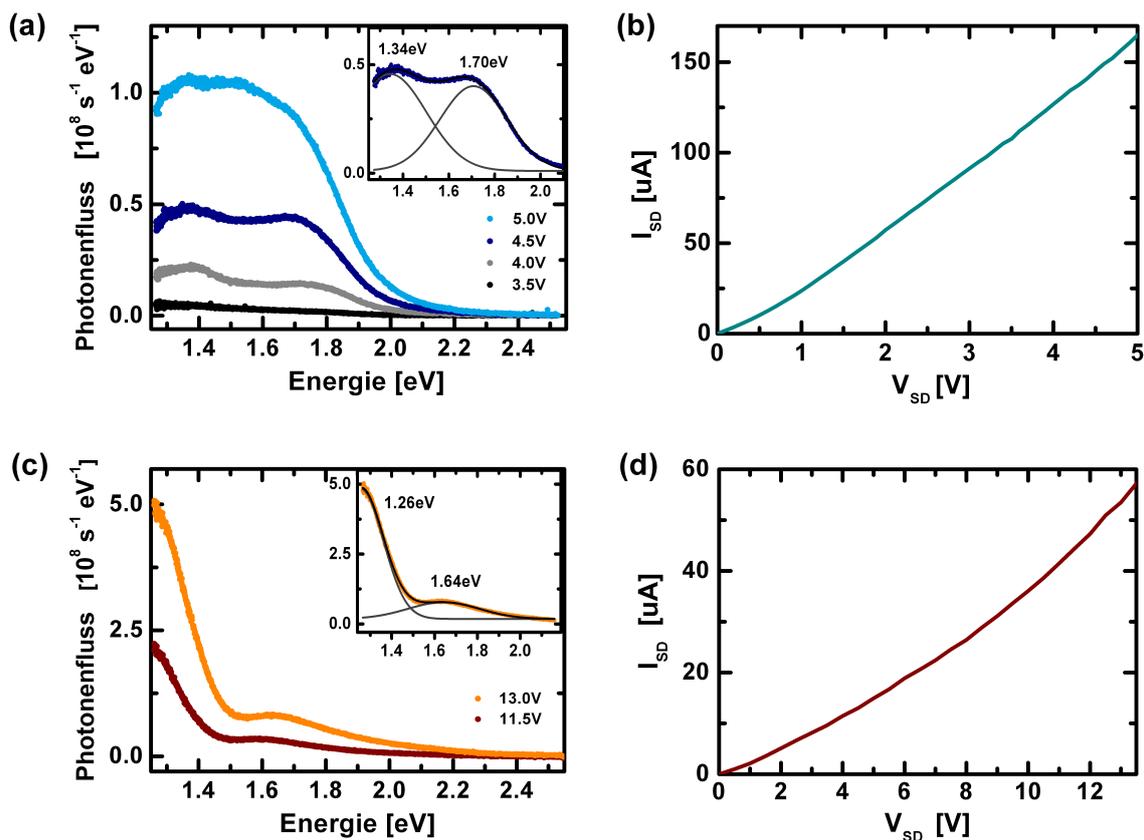


Abbildung 5.11: Elektrolumineszenzspektren von metallischen Kohlenstoffnanoröhren ($d = 0,98 - 1,50$ nm) auf Saphirsubstrat mit Titan und Palladium (a) bzw. Chrom und Gold (c) als Elektrodenmaterial. Nebenbilder: Fit an das (a) $V_{SD} = 4,5$ V bzw. (c) $V_{SD} = 13$ V-Spektrum als Überlagerung zweier Gaußkurven mit Maxima bei (a) 1,34 eV und 1,70 eV bzw. (c) 1,26 eV und 1,64 eV. (b,d) Kennlinie der Proben (a,c). Unterschiedliches Substrat und Elektrodenmaterial ergeben ähnliche Elektrolumineszenzspektren und werden deshalb als Ursprung der Emission ausgeschlossen.

5.8 Überprüfung des Versuchsaufbaus

Abschließend wurde der Messaufbau noch auf Fehlerquellen überprüft.

Im gleichen Kryostaten werden für ein anderes Projekt Moleküle untersucht, die im sichtbaren Spektralbereich stark fluoreszieren. Deshalb wurde die Elektrolumineszenz einer metallischen Kohlenstoffnanoröhre im Kryostaten ohne Deckel, unter Argonfluss statt im Vakuum durchgeführt. Da keine Veränderung des Spektrums festgestellt werden konnte, wird eine Kontamination des Kryostatenfensters ausgeschlossen. Durch die Spektroskopie des Lichts einer UV-LED mit Wellenlänge 368 nm, abgeschwächter Nd:YAG- und Helium-Neon-Laser mit Wellenlänge von (532 nm) bzw. (633 nm) sowie einer grünen und orangen LED wurde getestet, ob

unerwünschte Fluoreszenzen im Aufbau angeregt werden. Es konnte keine Fluoreszenz festgestellt werden.

Im Messaufbau erfolgt die Spektroskopie über die Beugung an einem Reflektionsgitter, und die Detektion der ersten Beugungsordnung mit einer CCD-Kamera. Die Bedingung für konstruktive Interferenz bei Gitterbeugung ist

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin\alpha + \sin\beta)$$

mit der Beugungsordnung m , der Gitterkonstanten d , dem Einfallswinkel α und Ausfallswinkel β . Ein Problem bei Beugungsexperimenten ist, dass die 1. Ordnung der Wellenlänge λ_1 mit der 2. Ordnung der Wellenlänge $\lambda_2 = \lambda_1/2$ zusammenfällt (siehe Abbildung 5.12).

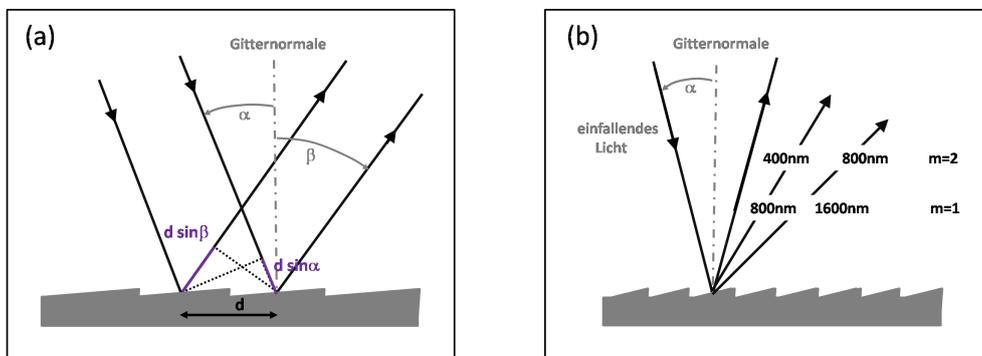


Abbildung 5.12: (a) Skizze zur Gitterbeugung: konstruktive Interferenz tritt auf, wenn die Bedingung $m \cdot \lambda = d \cdot (\sin\alpha + \sin\beta)$ erfüllt ist. (b) Die erste Ordnung von 800 nm fällt mit der zweiten Beugungsordnung der halben Wellenlänge (400 nm) zusammen.

Der Versuchsaufbau ist für den Spektralbereich von 485 nm bis 990 nm optimiert, jedoch wird das kurzwelligere Licht nicht herausgefiltert. Deshalb wurde zunächst an Silizium reflektiertes Licht einer UV-LED (368 nm) spektroskopiert, um zu testen, ob die Empfindlichkeit des Messaufbaus im kurzwelligen Bereich ausreicht um die erste Beugungsordnung durch Drehen des Gitters zu detektieren. Wie in Abbildung 5.13(a) zu sehen ist, kann durch Zentrieren des Gitters auf 500 nm statt 750 nm die erste Ordnung bei 368 nm gemessen werden. Die Elektrolumineszenzpeaks der Kohlenstoffnanoröhren liegen bei ungefähr $1,35\text{ eV}$ und $1,8\text{ eV}$ entsprechend 918 nm und 689 nm . Es muss also getestet werden, ob es sich bei der Emission um die zweite Ordnung von kurzwelligerem Licht handelt. Abbildung 5.13(b) zeigt die Rohdaten einer Elektrolumineszenzmessung an metallischen CNTs (Suspension CNT-F) mit einer Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 7\text{ V}$ und einem Strom von $I_{SD} = 140\text{ }\mu\text{A}$. Wenn das Gitter auf 500 nm zentriert ist, kann nur der Peak bei 707 nm gemessen werden, jedoch keine Emission im kurzwelligeren Bereich.

Deshalb handelt es sich bei den zwei Elektrolumineszenzpeaks um Maxima erster Ordnung.

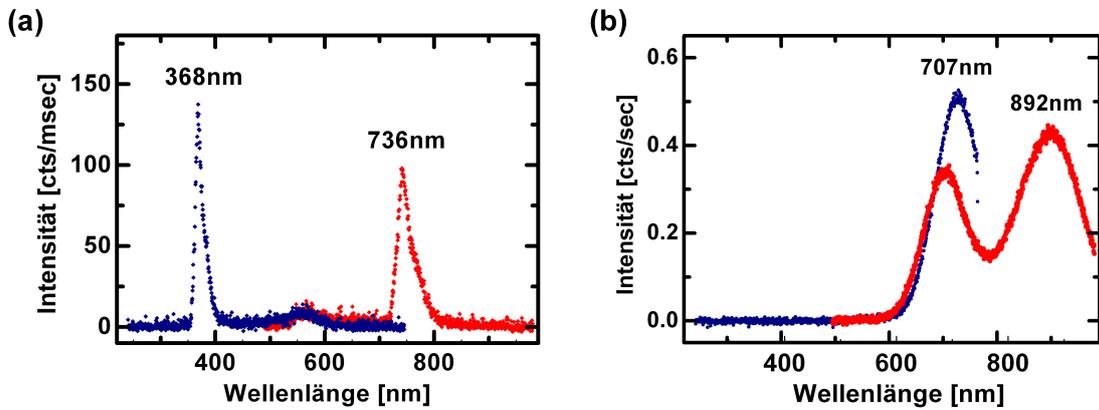


Abbildung 5.13: Das Reflektionsgitter wurde auf 500 nm (blaue Symbole) bzw. 750 nm (rote Symbole) zentriert.

(a) Spektrum des an Silizium reflektierten Lichts einer UV-Diode (Rohdaten). Neben der ersten Beugungsordnung bei 368 nm ist ein deutlicher Peak bei 736 nm zu sehen, der der zweiten Beugungsordnung entspricht (Vergleich Abbildung 5.12). (b) Elektrolumineszenzspektrum (Rohdaten) von metallischen Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,98 bis 1,50 nm bei angelegter Source-Drain-Spannung von 7 V. Im kurzwelligen Bereich (320 – 500 nm) ist kein Peak zu sehen. Die Peaks bei 707 nm und 892 nm sind deshalb Beugungsmaxima der 1. Ordnung

5.9 Diskussion

Im Folgenden werden die experimentellen Ergebnisse der Arbeit diskutiert und eine mögliche Ursache der Elektrolumineszenz metallischer Kohlenstoffnanoröhren dargestellt.

In den Elektrolumineszenzspektren von allen untersuchten metallischen Kohlenstoffnanoröhren ($d = 0,8 - 1,5$ nm) wurden Maxima bei $\sim 1,35$ eV und $\sim 1,8$ eV beobachtet. Da bisher nur von durchmesserabhängigen Übergängen am K-Punkt zwischen dem π - und π^* -Band als Ursache der Emission berichtet wurde [13, 14], werden für Nanoröhren in dem untersuchten Durchmesserbereich Emissionsenergien im Bereich von 1,6 eV bis 3 eV erwartet (siehe Katauraplot Abbildung 1.6). Die in dieser Arbeit gemessene durchmesserunabhängige Emission kann deshalb nicht auf strahlende Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten zurückgeführt werden. Außerdem konnte eine ähnliche Lichtemission an FLG und einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre beobachtet werden.

Das Substrat, Elektrodenmaterial und eine Oxidation der Kohlenstoffnanoröhren können aufgrund der Ergebnisse der Abschnitte 5.6 und 5.7 als Ursache der Emission ausgeschlossen werden. Außerdem wurde der Aufbau systematisch auf Fehlerquellen überprüft (siehe Abschnitt 5.8). Ein Vergleich der Elektrolumineszenz- mit Kathodolumineszenzmessungen an ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren zeigt, dass auch Katalysatorpartikel aus dem Herstellungsprozess nicht die Emission auslösen können. Barberio et al. beobachten in ihren Kathodolumineszenzexperimenten Übergänge mit Energien von 1,73 eV; 1,94 eV; 2,06 eV und 2,22 eV, die auf Katalysatorpartikel aus Nickeloxid zurückgeführt werden [65]. Die Linienbreite der Kathodolumineszenz hat jedoch einen Maximalwert von 0,05 eV, ist also wesentlich kleiner als in den Elektrolumineszenzspektren (0,2 – 0,3 eV). Außerdem wurden die in dieser Arbeit verwendeten MWCNT und FLG-Flocken ohne Katalysatoren hergestellt.

Somit stellt sich die Frage, wieso verschiedene Kohlenstoffstrukturen vergleichbare Elektrolumineszenzspektren haben. Interessanterweise gibt es ein Tunnelstromexperiment an mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren auf einer HOPG-Oberfläche, bei dem ebenfalls Übergänge mit Energien von 1,35 eV und 1,82 eV mit etwa 0,3 eV Halbwertsbreite beobachtet wurden [70]. Dabei wird die Lichtemission durch Elektronen induziert, die von der Rastertunnelmikroskopspitze in die mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre tunneln. Die Emission konnte an HOPG nicht gemessen werden. Sie wird von den Autoren auf strahlende Übergänge zwischen dem 4. und 5. Paar spiegelsymmetrischer van-Hove-Singularitäten E_{44}^m und E_{55}^m in der Zustandsdichte zurückgeführt. Obwohl MWCNTs mit Durchmessern von 7 bis 12 nm untersucht werden und die Übergangsenergien zwischen den van-Hove-Singularitäten stark durchmesserabhängig sind, berichten Uemura et al. jedoch nicht über Varia-

tionen der Peakenergie. Deshalb könnte diese durchmesserunabhängige Emission die gleiche Ursache haben wie die in dieser Arbeit erforschte Elektrolumineszenz an metallischen Röhren.

Die einzige Gemeinsamkeit zwischen den elektronischen Systemen der ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, Graphen und Graphit sind die π - und π^* -Bänder am M-Punkt. Unbesetzte Zustände im π^* -Band am M-Punkt mit Energien von 1,7 eV wurden von Reihl et al. an Graphit mit Hilfe der Tunnelspektroskopie und inversen Photoemissionsexperimenten nachgewiesen [66]. Tatsächlich variieren die Energien am M-Punkt des π - und π^* -Bandes kaum mit dem Kohlenstoffnanoröhrendurchmesser. Für Graphen wurden für diese Zustände nach dem Tight-Binding-Verfahren Energien von +1,6 eV und $-2,3$ eV ober- bzw. unterhalb des Ferminiveaus berechnet [67] (Vergleich Energiedispersion in Abbildung 1.2). Aufgrund der Quantisierung spalten sich die Energiebänder für Kohlenstoffnanoröhren auf, jedoch bleiben die Energien für das oberste Valenz- und das unterste Leitungsband sehr nah an den Werten von Graphen [67].

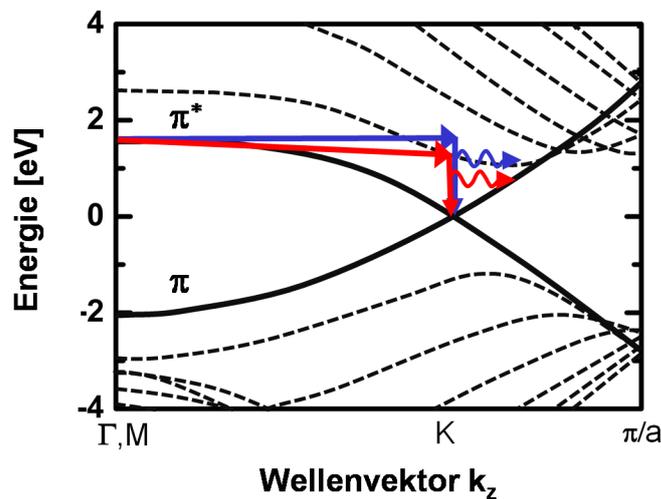


Abbildung 5.14: Elektronische Bandstruktur für eine metallische (6,6)-Kohlenstoffnanoröhre nach ab-initio-Berechnungen. Die gestrichelten Linien zeichnen die eindimensionalen π - und π^* -Subbänder. Die durchgezogenen Linien sind die $m = 0;6$ Bänder, die den π - und π^* -Bändern von Graphen ähneln. Die Pfeile zeigen den Übergang unter Emission (rot) und Absorption (blau) eines Phonons (Modifiziert von Bildquelle [68]).

Mit der Annahme, dass das π^* -Band bei hohen Source-Drain-Spannungen besetzt wird, könnte die gemessene Emission Übergängen vom M-Punkt des π^* -Bandes zum Ferminiveau am K-Punkt zugeordnet werden. Für Graphen und alle metallischen Röhren, bei denen nach dem Zone-Folding der K-Punkt nicht mit dem Γ -Punkt zusammenfällt, müssen für die Impulserhaltung jedoch Phononen an dem Übergang beteiligt sein (siehe Abbildung 5.14). Hierbei sollte angemerkt werden, dass der M-Punkt von Graphen nach dem Zone-Folding auf den Γ -Punkt der Nano-

röhren fällt. Für die Emission des höherenergetischen Photons muss demnach ein Phonon absorbiert werden, für die Emission des niederenergetischen Photons wird dagegen ein Phonon emittiert. Im Experiment war der niederenergetische Elektrolumineszenzpeak bei allen Messungen intensiver als der höherenergetische Peak bei dem ein Phonon absorbiert werden muss. Die Hälfte der Energiedifferenz zwischen dem höher- und niederenergetischen Peak entspricht gerade der Energie des beteiligten Phonons. Dieser Mechanismus könnte das Doppelmaximum mit Energien von $\sim 1,6 \pm \sim 0,2$ eV erklären.

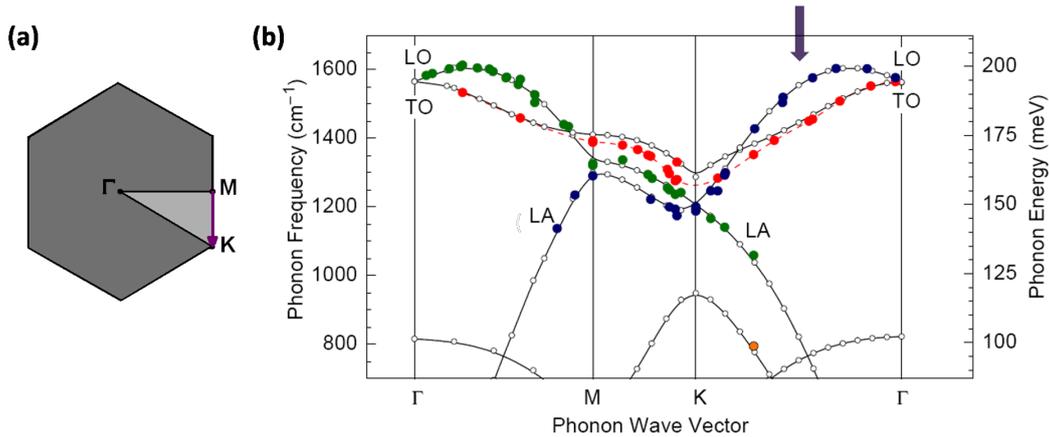


Abbildung 5.15: (a) Übergang (violetter Pfeil) im Graphen von M nach K im reziproken Raum. (b) Linie: Berechnete Phononendispersion von Graphit, farbige Punkte: Experimentelle Daten. Der violette Pfeil kennzeichnet Phononen, mit passendem Impuls und Energie von circa 0,19 eV, die am Übergang beteiligt sein könnten (Bildquelle [71]).

Die Phononendispersionen von Graphit und Graphen ähneln sich stark. Wie in Abbildung 5.15 gezeigt, existieren LO-Phononen mit entsprechendem Impuls und Energie von ca. $\sim 0,19$ eV. Darüber hinaus besitzt Graphen in dem Energiebereich eine hohe Phononenzustandsdichte (siehe Abbildung 1.11). Die Phononendispersion von Kohlenstoffnanoröhren lässt sich nach dem Zone-Folding-Verfahren (siehe Abschnitt 1.4) annähern, und die Phononenzustandsdichte ist nach Referenz [69] für Graphen und Kohlenstoffnanoröhren oberhalb von 50 meV sehr ähnlich. Deshalb kann angenommen werden, dass auch für Nanoröhren passende Phononen existieren. Näheres zu diesem Elektron-Phonon-Wechselwirkungsprozess ist jedoch noch nicht bekannt. Insbesondere ist noch nicht klar wie die Phononen den elektronischen Übergang bewirken.

Dieses Modell kann den experimentell nachgewiesenen Übergang beschreiben, jedoch ist es nur eingeschränkt gültig, was im Folgenden erläutert wird. Nach Referenz [72] lässt sich die Energiedispersion der Kohlenstoffnanoröhren aufgrund des Zone-Foldings in zwei Klassen aufteilen. Alle armchair-Röhren und der Teil der chiralen Röhren, bei denen die Bedingung $[\frac{n-m}{3} = p \cdot G, \text{ mit } p \in \mathbb{Z} \text{ und } G \text{ dem}$

größten gemeinsamen Teiler von n und m] erfüllt ist, besitzen eine zu Abbildung 5.14 ähnliche Bandstruktur, bei denen der K-Punkt, also der Berührungspunkt des π - und π^* -Bandes, und der Γ -Punkt voneinander getrennt sind. Bei allen anderen chiralen Röhren und den zigzag-Röhren wird beim Zone-Folding der K-Punkt gerade auf den Γ -Punkt gefaltet. Bei diesen Röhren könnte für angeregte Elektronen im π^* -Band am Γ -Punkt ein direkter Übergang zum Ferminiveau ohne Phononenbeteiligung möglich sein. Die Elektrolumineszenzspektren dieser Nanoröhren würden demnach einen Peak bei ca. 1,6 eV besitzen. Dieser Übergang wird im Experiment jedoch nicht beobachtet. Bei Proben, die aus den Suspensionen CNT-B und CNT-C hergestellt wurden, kann eine Beteiligung dieser Nanoröhren aufgrund der Sortierung bzw. der Durchmesserverteilung der verwendeten Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen ausgeschlossen werden. Laut der Durchmesserverteilungen der Suspensionen CNT-A, CNT-D, CNT-E und CNT-F muss es sich bei Nanoröhren aus diesen Suspensionen nicht zwingend um armchair- oder armchair-ähnliche Röhren handeln. Jedoch wäre eine unbeabsichtigte Selektivität bei der Herstellung der Proben oder Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen denkbar.

In Anbetracht dieser Ergebnisse stellt sich die Frage, warum von dieser durchmesserunabhängigen Emission metallischer Kohlenstoffnanoröhren mit Peaks bei $\sim 1,6 \pm \sim 0,2$ eV noch nicht berichtet wurde. Bisher haben nur Mann et al. Elektrolumineszenzexperimente im sichtbaren Bereich durchgeführt, jedoch kein Doppelmaximum sondern nur einzelne Peaks im Spektrum beobachtet. Im Unterschied zu den Experimenten in dieser Diplomarbeit wurden dabei freitragende quasimetallische Nanoröhren untersucht [13]. Es könnte sein, dass das Doppelmaximum nur bei auf Substrat liegenden Röhren auftritt. Tatsächlich wurde auch von Xie et al. bei Elektrolumineszenzmessungen an 2,3 nm dicken auf Si_3N_4 liegenden einwandigen metallischen Nanoröhren von einem Doppelmaximum berichtet [14]. Jedoch lag die Emission im nahen infraroten Spektralbereich mit einem Peak bei 1,04 eV, der auf E_{11} Übergänge zurückgeführt wird und einem Peak bei 0,87 eV, der als E_{11} Übergang unter Phononenbeteiligung beschrieben wird. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die in dieser Arbeit im Sichtbaren gemessenen Übergänge bei ca. 1,4 eV und 1,8 eV durchaus als zweite Beugungsordnung im Infrarotbereich bei 0,7 eV und 0,85 eV auftreten können. Offenbar tritt das Doppelmaximum nur bei auf Substrat liegenden Nanoröhren auf, hängt aber nicht vom Substratmaterial ab. Bekanntlich vertragen auf Substrat liegende Nanoröhren mehr als eine Größenordnung größere elektrische Leistungen als freitragende [73]. Joulesche Wärme wird durch die Kühlung des Substrats zum Teil abtransportiert, was die Abwesenheit von Wärmestrahlung in den Messungen dieser Diplomarbeit und von Xie et al. [14] erklärt. Obwohl die Temperatur der Nanoröhre vergleichsweise niedrig bleibt, ist die Besetzung der LO-Phononen durch die angelegte Spannung verstärkt, wie in Referenz [74] gezeigt wurde. Die Wechselwirkungsmechanismen der Nanoröhre mit dem Substrat sind jedoch noch nicht abschließend verstanden.

Abschließend wird der Wirkungsgrad $w = P_{Phot}/P_{el}$, eine interessante Größe der Elektrolumineszenz, betrachtet. Die emittierte Lichtleistung wird als Integral über den Fit des Photonenflusses über den gesamten Energiebereich berechnet:

$$P_{Phot} = \int \frac{dn}{dt dE} E dE$$

Die elektrische Leistung wird aus den Transportdaten als Produkt der Spannung und Stromstärke berechnet. Demnach wird im Experiment nur zwischen 10^{-6} und 10^{-7} der elektrischen Leistung in Licht umgewandelt.

Die in dieser Arbeit untersuchten metallischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und das FLG haben eine Quanteneffizienz im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-8} Photonen pro am Transport beteiligten Elektron. Dieser Wert ist etwa 2 bis 3 Größenordnungen kleiner als von Marty et al. an halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren berichtet wurde [12]. Da bei den halbleitenden Röhren ein direkter Übergang ohne Phononenbeteiligung erfolgen kann, liegt es nahe das Verhältnis der Quanteneffizienz der metallischen und halbleitenden Röhren mit der von indirekten und direkten Halbleitern zu vergleichen. Tatsächlich hat der indirekte Halbleiter GaP eine Quantenausbeute von 10^{-7} Photonen pro Elektron [75] und der direkte Halbleiter GaAs eine um 3 Größenordnungen größere Quantenausbeute [76].

Einwandige metallische Nanoröhren, eine mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre und Few-Layer-Graphene haben vergleichbare Übergänge gezeigt. Sowohl in Tunnelexperimenten mit HOPG in Abschnitt 5.4 als auch in Referenz [70] konnte diese Emission nicht gefunden werden. Offenbar spielt die Dimensionalität der Probe eine Rolle. Es wird angenommen, dass die Emission universell für niedrigdimensionale sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffnanostrukturen ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Alle in dieser Arbeit untersuchten metallischen auf Substrat liegenden einwandigen Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 0,8 nm bis 1,5 nm besitzen im Energiebereich von 1,3 eV bis 2,5 eV zwei Elektrolumineszenzmaxima bei 1,35 eV und 1,8 eV mit Halbwertsbreiten von etwa 0,2 eV bis 0,3 eV. Da die Emission durchmesserunabhängig ist, kann es sich dabei nicht um Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten handeln. Außerdem konnte die Emission auch bei Few-Layer-Graphene und einer mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhre nachgewiesen werden.

Eine Gemeinsamkeit dieser Kohlenstoffstrukturen wurde in der Energiedispersion gefunden. Das oberste Valenz- und unterste Leitungsband aller armchair- und einem Teil der chiralen Kohlenstoffnanoröhren ähneln sehr denen von Graphen, sind also annähernd durchmesserunabhängig. Die Ursache der Emission ist möglicherweise der strahlende Übergang der elektrisch angeregten Elektronen im untersten Leitungsband am M-Punkt zum Fermi-niveau am K-Punkt. Wegen Energie- und Impulserhaltung ist dieser nur unter Beteiligung eines LO-Phonons erlaubt. Die Analyse der Phononendispersion hat gezeigt, dass dieses Modell das Auftreten der Maxima bei ungefähr $\sim 1,6 \pm \sim 0,2$ eV in den Elektrolumineszenzspektren erklären könnte.

Darüber hinaus wäre eine theoretische Modellierung dieser experimentellen Befunde wünschenswert. Da das Modell eine Chiralitätsabhängigkeit aufweist, sind chiralitätsabhängige Elektrolumineszenzmessungen an metallischen einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zur Verifikation erforderlich.

Literaturverzeichnis

- [1] S.Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56-58 (1991)
- [2] S.Iijima & T.Ishihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature **363**, 603-605 (1993)
- [3] S.Reich, C.Thomsen & J.Maultzsch, *Carbon Nanotubes, Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2004
- [4] M.Ouyang, J.-L.Huang & C.M.Lieber, *Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Accounts of Chemical Research **35**, 1018-1025 (2002)
- [5] J.-C.Charlier, X.Blase & S.Roche, *Electronic and transport properties of nanotubes*, Reviews of modern Physics **79**, 677-732 (2007)
- [6] J. Hone, M. Whitney & A.Zettl, *Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*, Synthetic Metals **103**, 2498-2499 (1999)
- [7] P.M. Ajayan, *Nanotubes from Carbon*, Chemical Reviews **99**, 1787-1799 (1999)
- [8] P.Avouris, M.Freitag & V.Perebeinos, *Carbon-nanotube photonics and optoelectronics*, Nature Photonics **2**, 341-350 (2008)
- [9] J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET*, Science **300**, 783-786 (2003)
- [10] M.Freitag, V.Perebeinos, J.Chen, A.Stein, J.C.Tsang, J.A. Misewich, R.Martel & P.Avouris, *Hot Carrier Electroluminescence from a Single Carbon Nanotube*, Nano Letters **4**, 1063-1066 (2004)
- [11] M.Freitag, J.Chen, J.Tersoff, J.C.Tsang, Q.Fu, J.Liu & P.Avouris, *Mobile Ambipolar Domain in Carbon-Nanotube Infrared Emitters*, Physical Review Letters **93**, 076803 (2004)
- [12] L.Marty, E.Adam, L.Albert, R.Doyon, D.Ménard & R.Martel, *Exciton formation and annihilation during 1D impact excitation of carbon nanotubes*, Physical Review Letters **96**, 136803 (2006)

- [13] D.Mann, Y.K.Kato, A.Kinkhabwala, E.Pop, J.Cao, X.Wang, L.Zhang, Q.Wang, J.Gu & H. Dai, *Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes*, Nature Nanotechnology **2**, 33-38 (2007)
- [14] L.Xie, H.Farhat, H.Son, J.Zhang, M.S.Dresselhaus, J.Kong & Z.Liu, *Electroluminescence from Suspended and On-Substrate Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Letters **9**, 1747–1751 (2009)
- [15] Gunnar Moos, *Zur Dynamik niederenergetischer Elektronen in metallischen Festkörpern*, Fachbereich Physik, Dissertation Freie Universität Berlin (2002)
- [16] F.Ducastelle, X.Blase, J.-M.Bonard, J.-Ch.Charlier & P.Petit *Understanding Carbon Nanotubes*, Lecture Notes in Physics **677**, 199-267, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- [17] Sabine Blatt, *Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Dissertation Universität Karlsruhe (2008)
- [18] C.L.Kane & E.J.Mele, *Size, Shape and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters **78** (10), 1932–1935 (1997)
- [19] L.X.Benedict, S.G.Louie & M.L.Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*, Physical Review B **52**, 8541-8549 (1995)
- [20] J.Lefebvre, S.Maruyama & P.Finnie, *Photoluminescence: science and applications*, Carbon Nanotubes: Synthesis, Structures, and Applications, edited by M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus & Ph.Avouris, Springer-Verlag Berlin (2001)
- [21] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/maruyama/kataura/katauran.pdf>
- [22] P.Avouris, *Carbon nanotube electronics*, Chemical Physics **281**, 429–445 (2002)
- [23] P.Avouris, M.Freitag, V.Perebeinos, *Carbon-Nanotube Optoelectronics*, Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics **111**, Springer Berlin Heidelberg (2008)
- [24] E.Adam, C.M.Aguirre, L.Marty, B.C.St-Antoine, F.Meunier, P.Desjardins, D.Menard, and R.Martel, *Electroluminescence from Single-Wall Carbon Nanotube Network Transistors*, Nano Letters **8**, 2351-2355 (2008)
- [25] 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 **98**, 227401 (2007)
- [26] S.Viola Kusminskiy, D.K.Campbell, & A.H.Castro Neto, *Lenosky's energy and the phonon dispersion of graphene*, Physical Review B **80**, 035401 (2009)

- [27] R.Saito, G.Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998)
- [28] M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito, A.Jorio *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*, *Physics Reports* **409**, 47 (2005)
- [29] A.Loiseau, X.Blase, J.-Ch.Charlier, P.Gadelle, C.Journet, Ch.Laurent & A.Peigney, *Synthesis Methods and Growth Mechanisms*, *Lecture Notes in Physics* **677**, 49–130, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2006)
- [30] J. E.Herrera, L.Balzano, W.E.Alvarez, A.Borgna, D.E.Resasco, *Relationship Between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation*, *Journal of Catalysis* **204**, 129-145 (2001)
- [31] P.Nikolaev, M.J.Bronikowski, R.K.Bradley, F.Rohmund, D.T.Colbert, K.A.Smith & R.E.Smalley, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, *Chemical Physics Letters* **313**, 91–97 (1999)
- [32] A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y.Hee, S.G.Kim, A.G. Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scuseria, D.Tomnek, J.E.Fischer, R.Smalley *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*, *Science* **273**, 483 (1996)
- [33] W.K.Maser, E.Munoz, A.M.Benito, M.T.Martinez, G.F. de la Fuente, Y.Maniette, E.Anglaret, J.-L.Sauvajol *Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method*, *Chemical Physics Letters* **292**, 587–593 (1998)
- [34] Frank Hennrich, *Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimeren und Kohlenstoffnanoröhren*, Dissertation Universität Karlsruhe (TH), 2000
- [35] M.J.O’Connell, S.M.Bachilo, V.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**, 593-596 (2002)
- [36] K.Arnold, F.Hennrich, R.Krupke, S.Lebedkin, M.M.Kappes, *Length separation studies of single walled carbon nanotube dispersions*, *Physica Status Solidi(b)* **243**, 13, 3073-3076 (2006)
- [37] K.Moshhammer, F.Hennrich & M.M.Kappes, *Selective Suspension in Aqueous Sodium Dodecyl Sulfate According to Electronic Structure Type Allows Simple Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Nano Research* **2**, 599-606 (2009)

- [38] M.S.Arnold, A.A.Green, J.F.Hulvat, S.I.Stupp & M.C.Hersham, *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*, Nature Nanotechnology **1**, 60–65 (2006)
- [39] F. Hennrich, K. Arnold, S. Ledebkin, A. Quintilla, W. Wenzel, M.M. Kappes, *Diameter sorting of carbon nanotubes by gradient centrifugation : role of endohedral water*, Physica Status Solidi(b) **244**, No.11, 3896-3900 (2007)
- [40] F.Hennrich, S.Ledebkin& M.M.Kappes, *Improving separation techniques for single-walled carbon nanotubes: Towards monodisperse samples*, Physica Status Solidi (b) **245**, 10, 1952-2953 (2008)
- [41] N.Stürzl, F.Hennrich, S.Ledebkin & M.M.Kappes, *Near Monochiral Single-Walled Carbon Nanotube Dispersions in Organic Solvents*, Journal of Physical Chemistry C **113**, 14628–14632 (2009)
- [42] R.Krupke, F.Hennrich, H.v.Löhneysen, M.M.Kappes, *Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science **301**, 344-347 (2003)
- [43] A.Vijayaraghavan, S.Blatt, D.Weissenberger, M.Oron-Carl, F.Hennrich, D.Gerthsen, H.Hahn & R.Krupke, *Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices*, Nano Letters **7**, No. 6, 1556-1560 (2007)
- [44] H.A.Pohl, *Dielectrophoresis*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1978
- [45] T.B. Jones, *Electromechanics of Particles*, Cambridge University Press, UK, 1995
- [46] R.Krupke, F.Hennrich, M.M.Kappes, H.v.Löhneysen, *Surface conductance induced dielectrophoresis of semiconducting single-walled carbon nanotubes*, Nano Letters **4**, 1395–1399 (2004)
- [47] D.Mann, A.Javey, J.Kong, Q.Wang, H.J.Dai, *Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable pd ohmic contacts*, Nano Letters **3**, 1541-1544 (2003)
- [48] A.Vijayaraghavan, S.Blatt, C.Marquardt, S.Dehm, R.Wahi, F.Hennrich & R.Krupke, *Imaging Electronic Structure of Carbon Nanotubes by Voltage-Contrast Scanning Electron Microscopy*, Nano Research **1**, 321-332 (2008)
- [49] A.Vijayaraghavan, K.Kanzaki, S.Suzuki, Y.Kobayashi, H.Inokawa, Y.Ono, S.Kar, *Metal-semiconductor transition in single-walled carbon nanotubes induced by low-energy electron irradiation*, Nano Letters **5**, 1575-1579 (2005)

- [50] C.W.Marquardt, S.Dehm, A.Vijayaraghavan, S.Blatt, F.Henrich & R.Krupke, *Reversible Metal-Insulator Transitions in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes* Nano Letters **8**, 2767–2772 (2008)
- [51] H.Seiler, *Secondary electron emission in the scanning electron microscope*, Journal of Applied Physics **54**, 11 (1983)
- [52] O.C.Wells, *Scanning electron microscopy*, McGraw-Hill, New York (1974)
- [53] Christoph Marquardt, *Elektrolumineszenz organischer Einzelmoleküle und deren Kontaktierung durch Kohlenstoff-Nanoröhren*, Dissertation Universität Karlsruhe, November 2009
- [54] B.Partoens, F.M.Peeters, *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*, Physical Review B **74**, 7 (2006)
- [55] C.Casiraghi, A.Hartschuh, E.Lidorikis, H.Qian, H.Harutyunyan, T.Gokus, K.S. Novoselov,& A.C.Ferrari, *Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers*, Nano Letters **7**, 2711–2717 (2007)
- [56] Y.Hernandez, V.Nicolosi, M.Loty, F.M.Blighe, Z.Sun, S.De, I.T.McGovern, B.Holland, M.Byrne, Y.K.Gun'Ko, J.J.Boland, P.Niraj, G.Duesberg, S.Krishnamurthy, R.Goodhue, J.Hutchison, V.Scardaci, A.C. Ferrari & J.N. Coleman, *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*, Nature Nanotechnology **3**, 563-568 (2008)
- [57] A.C.Ferrari, J.C.Meyer, V.Scardaci, C.Casiraghi, M.Lazzeri, F.Mauri, S.Piscanec, D.Jiang, K.S.Novoselov, S.Roth,& A.K.Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Physical Review Letters **97**, 187401 (2006)
- [58] A.Vijayaraghavan, C.Sciascia, S.Dehm, A.Lombardo, A.Bonetti, A.C.Ferrari & R.Krupke, *Dielectrophoretic Assembly of High-Density Arrays of Individual Graphene Devices for Rapid Screening*, ACS Nano **3** (7), 1729–1734 (2009)
- [59] M.V.Zamoryarskaya, V.I.Sokolov & V.Plotnikov, *Cathodoluminescence study of Si/SiO₂ interface structure*, Applied Surface Science **234**, 214–217 (2004)
- [60] R.C.Weast, M.J.Astle, Handbook of Physics and Chemistry, 60th Edition 1978-1980, CRC Press, Boca Raton, Florida
- [61] X.Sun, Z.Liu, K.Welsher, J.T.Robinson, A.Goodwin, S.Zaric & H.Dai, *Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery*, Nano Research **1**, 203-212 (2008)
- [62] A.L.Balch, D.A.Costa, B.C.Noll & M.M.Olmstead *Oxidation of Buckminsterfullerene with m-Chloroperoxybenzoic Acid. Characterization of a C_s Isomer of the Diepoxide C₆₀O₂*, Journal of the American Chemical Society **117**, 8926–8932 (1995)

- [63] F.S.Ou, M.M.Shaijumon, L.Ci, D.Benicewicz, R.Vajtai, P.M.Ajayan, *Multi-segmented one-dimensional hybrid structures of carbon nanotubes and metal nanowires*, Applied Physics Letters **89**, 243122 (2006)
- [64] R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*, Physical Review B **61**, 2981 - 2990 (2000)
- [65] M.Barberio, P.Barone, A.Bonanno, M.Camarca, A.Oliva, V.Pingitore & F.Xu, *Visible cathodoluminescence from carbon nanotubes: the role of impurities*, Physica Status Solidi (a) **205**, 1391–1393 (2008)
- [66] B.Reihl, K.Gimzewski, M.Nicholls, E.Tosatti, *Unoccupied electronic states of graphite as probed by inverse-photoemission and tunneling spectroscopy*, Physical Review B **33**, 5770-5773 (1986)
- [67] S.Reich, C.Thomsen, P.Ordejon, *Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes*, Physical Review B **65**, 155411 (2002)
- [68] Stephanie Reich, *Carbon nanotubes: Vibrational and electronic properties*, Dissertation Technischen Universität Berlin (2001)
- [69] P.C.Eklund, J.M.Holden, R.A.Jishi, *Vibrational Modes of Carbon Nanotubes; Spectroscopy and Theory*, Carbon **33**, 959-972 (1995)
- [70] T.Uemura, S.Yamaguchi, M.Akai-Kasaya, A.Saito, M.Aono, Y.Kuwahara, *Tunneling-current-induced light emission from individual carbon nanotubes*, Surface Science **600**, L15–L19 (2006)
- [71] J.Maultzsch, S.Reich, C.Thomsen, H.Requardt & P.Ordejon, *Phonon Dispersion in Graphite*, Physical Review Letters **92**, 075501 (2004)
- [72] R.A.Jishi, D.Inomata, K.Nakao, M.S.Dresselhaus & G.Dresselhaus, *Electronic and Lattice Properties of Carbon Nanotubes*, Journal of the Physical Society of Japan **63**, 2252-2260 (1994)
- [73] M.Biercuk, S.Ilani, C.Marcus, P.Mceuen, *Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes*, Topics Appl. Physics **111**, 455–493, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)
- [74] M.Oron-Carl & R.Krupke, *Raman Spectroscopic Evidence for Hot-Phonon Generation in Electrically Biased Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters **100**, 127401 (2008)
- [75] H.F.Ivey, *Electroluminescence and related effects*, Academic Press, New York (1963)

- [76] T.Nakano, K.Fujikawa, T.Oku, *Improvement of Quantum Efficiency in Gallium Arsenide Electroluminescent Diodes*, Japanese Journal of Applied Physics **6**, 665-674 (1967)

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor von Löhneysen für die Betreuung und Ermöglichung dieser Diplomarbeit danken. Er hat stets sein Interesse an meiner Arbeit und deren Gelingen gezeigt und neue Impulse gegeben.

Besonderer Dank gilt außerdem Herrn Dr. Ralph Krupke, der mir dieses Thema vorgeschlagen und meine Arbeit betreut hat. Er hatte immer ein offenes Ohr für meine Fragen und hat sich stets Zeit genommen meine experimentellen Ergebnisse zu diskutieren.

Ich möchte an dieser Stelle auch Christoph Marquardt danken, der mir im Labor wann immer es nötig war mit Rat und Tat geholfen hat und zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Für die technische Unterstützung möchte ich besonders Simone Dehm danken. Von Seiten der Chemie danke ich Dr. Frank Hennrich und Dr. Sergej Lebedkin für ihren fachlichen Rat und die Absorptions- und Fluoreszenzmessungen. Dr. Klaus-Peter Bohnen danke ich für seine Hilfe bei der theoretischen Interpretation der experimentellen Ergebnisse.

Für die gute Arbeitsatmosphäre in der Gruppe und die geselligen Kaffeepausen möchte ich außerdem all meinen Kollegen Dr. Aravind Vijayaraghavan, Dr. Matti Oron-Carl, Michael Engel, Marc Ganzhorn und Felix Haas danken.

Das Physikstudium wäre ohne die Unterstützung meiner Familie nur schwer möglich gewesen. Meinen Eltern danke ich von ganzem Herzen dafür, dass sie immer fest an mich und meinen Erfolg geglaubt und mir immer Mut zugesprochen haben meine Ziele zu verwirklichen.

Prüfungserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst, noch nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder erlaubten Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche oder sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Karlsruhe, 30. September 2009