
Optoelektronische Sensibilisierung von Kohlenstoffnanoröhren durch CdTe-Nanokristalle

Bernd Zebli



München 2009

Optoelektronische Sensibilisierung von Kohlenstoffnanoröhren durch CdTe- Nanokristalle

Bernd Zebli

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Bernd Uwe Zebli
aus Stuttgart

München, den 03. Februar 2009

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg P. Kotthaus
Zweitgutachter: Prof. Dr. Hermann E. Gaub
Datum der mündlichen Prüfung: 14. Juli 2009

Zusammenfassung

Kohlenstoffnanoröhren besitzen herausragende strukturelle und elektronische Eigenschaften, die ihren Ladungsträgertransport und ihre optischen Eigenschaften bestimmen. II-VI-Halbleiternanokristalle zeichnen sich durch ihre manipulierbaren Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften aus. Die Verbindung der beiden Nanomaterialien in einem Hybridsystem ermöglicht es, die Wechselwirkungseffekte zwischen den beiden Komponenten zu studieren.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese von Hybridsystemen aus Kohlenstoffnanoröhren und CdTe-Nanokristallen sowie deren optischer und optoelektronischer Charakterisierung.

Kohlenstoffnanoröhren werden im Rahmen eines Funktionalisierungsverfahrens an CdTe-Nanokristalle gebunden. Die beiden Materialkomponenten sowie das resultierende Hybridmaterial werden mittels Elektronenstrahl- und atomarer Kraftmikroskopie sowie durch die Messung von Extinktions-, Fluoreszenz- und Ramanspektren charakterisiert. Dabei zeigt sich eine effiziente Bindung von CdTe-Nanokristallen an Kohlenstoffnanoröhren. Die Photoleitwertmessungen und temperaturabhängigen Transportmessungen an elektrisch kontaktierten Hybridsystemensembles und einzelnen elektrisch kontaktierten Hybridsystemen offenbaren eine bolometrische Photoantwort, wobei die im Nanokristall durch optische Absorption erzeugte Wärmeenergie auf die Nanoröhre transportiert wird. Diese transportierte Wärme läßt sich über den bolometrisch induzierten Photoleitwert des Hybridsystems detektieren. Förster-Resonanzenergietransfer stellt einen weiteren Pfad der energetischen Wechselwirkung innerhalb des Hybridsystems dar.

Die Daten zusätzlicher Messungen sind konsistent mit dem Bild, daß eine Symmetriebrechung im Hybridsystem die Trennung von Elektron-Loch-Paaren in der Nanoröhre ermöglicht. Elektron-Loch-Paare innerhalb der Nanoröhre können durch direkte Absorption von Licht in der Nanoröhre oder durch Lichtabsorption in dem Nanokristall und anschließendem Förster-Resonanzenergietransfer elektronischer Anregungen von dem Nanokristall auf die Nanoröhre entstehen.

Sowohl bei den Messungen des Photoleitwerts von Hybridsystemen als auch bei der optoelektronischen Messung der Wirkung der Trennung von Elektron-Loch-Paaren wird eine spektrale, optoelektronische Sensibilisierung von Kohlenstoffnanoröhren durch angebundene Nanokristalle festgestellt.

Humanity already possesses the fundamental scientific, technical, and industrial know-how to solve the carbon and climate problem for the next half-century.

S. Pacala and R. Socolow, *Science* 305, 968, 2004.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	11
Abkürzungsverzeichnis	17
1 Einleitung	18
2 Kohlenstoffnanoröhren	21
2.1 Die derzeit bekannten Kohlenstoffmodifikationen	21
2.2 Syntheseverfahren von Kohlenstoffnanoröhren	22
2.2.1 Lichtbogenverdampfung	22
2.2.2 Laserverdampfung	22
2.2.3 Katalytisches Wachstum	23
2.3 Strukturelle Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	23
2.4 Elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren	25
2.5 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	29
2.5.1 Elektronischer Transport in metallischen und halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren	29
2.5.2 Schottky-Barrieren zwischen Metallkontakten und einer Kohlenstoffnanoröhre	30
2.5.3 Coulomb-Blockade	31
2.5.4 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhrenensembles	33
2.6 Optische und optoelektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	36
2.6.1 Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	36
2.6.2 Photoleitungsprozesse innerhalb von Kohlenstoffnanoröhren (und Hybridsystemen)	37
2.6.3 Photospannung durch Schottky-Kontaktbarrieren	45
3 II-VI-Halbleiternanokristalle	48

3.1	Elektronische Eigenschaften von II-VI-Halbleiternanokristallen	48
3.2	Optische Eigenschaften von II-VI-Halbleiternanokristallen	49
3.2.1	Struktur der verwendeten CdTe-Nanokristalle	51
4	Förster-Resonanzenergietransfer innerhalb eines Hybridsystems aus CdTe-Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre	52
5	Nanohybridssysteme aus Kohlenstoffnanoröhren und CdTe-Nanokristallen	56
5.1	Herstellung des Nanohybridmaterials	56
5.1.1	Die Verbindungsmoleküle Biotin und Streptavidin	56
5.1.2	Chemisches Funktionalisierungsverfahren zur Bindung von CdTe-Nanokristallen an Kohlenstoffnanoröhren	58
5.1.3	Aufbringen des Hybridmaterials auf der Substratoberfläche	61
5.2	Mikroskopische Charakterisierung der Hybridsysteme	62
5.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	62
5.2.2	Atomare Kraftmikroskopie (AFM)	63
5.3	Kontaktierung von Hybridsystemen	66
5.3.1	Kontaktierung von Ensembles	66
5.3.2	Einzelne Hybridsysteme	66
6	Experimentelle Verfahren und Materialcharakterisierung	68
6.1	Extinktions- und Fluoreszenzmessung an Nanokristallen, Biotin und Streptavidin	68
6.2	Fluoreszenzspektroskopie und Ramanstreuung an Hybridsystemen	70
6.3	Spezifizierung von Meßgrößen und experimenteller Aufbau	74
6.3.1	Definition des Begriffs des Photoleitwerts	74
6.3.2	Definition des Begriffs der Photospannung	75
6.3.3	Meßaufbau	76
6.4	Charakteristische Energien bei der Photoleitwertmessung an Hybridsystemen	82

7	Photoleitwertmessungen an Ensembles und einzelnen Hybridsystemen	84
7.1	Ensembles - Experimentelle Ergebnisse und Interpretation	84
7.1.1	Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts	84
7.1.2	<i>Chopper</i> -Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts	86
7.1.3	Temperaturabhängigkeit des Leitwerts	90
7.1.4	Laserleistungsabhängigkeit des Photoleitwerts	92
7.2	Einzelne Hybridsysteme – Experimentelle Ergebnisse	94
7.2.1	Strom-Spannungskennlinien einzelner Hybridsysteme	94
7.2.2	Messung des differentiellen Leitwerts des einzelnen Hybridsystems der Probe D6	96
7.2.3	Spannungsabhängigkeit von \hat{I}_{ph} in einem einzelnen Hybridsystem	99
7.2.4	Messung des Photoleitwerts unter Kontrolle der Orientierung der eingestrahlten linearen Polarisierung	100
7.2.5	Photoleitwertmessungen an dem einzelnen Hybridsystem der Probe D6	107
7.2.6	Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts bei Raumtemperatur	109
7.3	Zusammenfassende Interpretation	110
7.3.1	Interpretation des spektralen Verhaltens des Hybridensembles und des einzelnen Hybridsystems	111
7.3.2	Experimenteller Befund des indirekt bolometrischen Beitrags langer Relaxationszeit zu dem Photoleitwert des Kohlenstoffnanoröhren-Nanokristall-Hybridsystems	113
7.3.3	Theoretische Abschätzung der Temperaturerhöhung des Hybridsystems	118
7.3.4	Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) innerhalb des Hybridsystems zwischen Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre	122
7.3.5	Tunnelprozesse zwischen Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre	126

7.3.6	Einfluß der Kontakte auf die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts einzelner Hybridsysteme	129
8	Optoelektronische Charakterisierung einer hybriden T-Struktur	131
8.1	Messung eines kapazitiven Stroms an einem einzelnen Hybridsystem	133
8.1.1	Ersatzschaltbild	133
8.1.2	Spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms	135
8.1.3	<i>Chopper</i> -Frequenzverhalten des kapazitiven Stroms	136
8.2	Messung der Überlagerung von Photoleitwert und kapazitivem Strom	140
8.3	Messung des differentiellen Leitwerts der Probe D6 mit einem Seitengatter	142
8.4	Zusammenfassende Interpretation	144
9	Anhang	147
9.1	Geringe thermische Ankopplung von Ensembles der Proben typen B, C und D an das Bad	147
9.2	Zeitliche Probendegradierung	148
9.3	Prozessierungsparameter	149
	Literaturverzeichnis	152
	Danksagung	158
	Lebenslauf	159

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Graphengitter einer entrollten Nanoröhre mit dem chiralen Vektor C (11,7).	24
Abbildung 2: Energiedispersionsrelation $E(k_x, k_y)$ von Graphen.	26
Abbildung 3: Energiedispersionsrelation für (A) eine halbleitende (7,0) Nanoröhre und (B) eine metallische (6,0) Nanoröhre [52].	27
Abbildung 4: Zustandsdichte (engl. density of states (DOS)) einer (A) metallischen (15,0) Nanoröhre und (B) einer halbleitenden (14,0) Nanoröhre mit Van-Hove-Singularitäten [7].	28
Abbildung 5: Ausschnitt des Kataura-Plots nach [23,47].	29
Abbildung 6: Schematischer Verlauf der Energie des Valenzbandes E_V und des Leitungsbandes E_L entlang der halbleitenden Nanoröhre nach Kontaktierung mit einem Metall in der Nähe der Nanoröhren-Metall-Kontaktstelle bei einer angelegten Spannung von 0 V [44].	31
Abbildung 7: Temperaturabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit eines Netzwerks im Rahmen des VRH-Modells [57].	34
Abbildung 8: Temperaturabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit im Rahmen des FAT-Modells [57].	35
Abbildung 9: Gleichstrom (Current) – Gleichspannungs- (Drain) Kennlinie einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre ohne optische Anregung (leere Kreise) und mit infraroter optischer Anregung (schwarze Quadrate).	39
Abbildung 10: Spektrale Abhängigkeit des „Photocurrent“ in zwei (a und b) unterschiedlichen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren gemessen mit einer Source-Drain-Spannung von -1V.	40
Abbildung 11: „Photocurrent“ (siehe Fußnote) in Abhängigkeit der Polarisationsorientierung (Polarisationswinkel, engl. „polarization angle“) einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre [29].	41
Abbildung 12: Probenarchitektur eines kontaktierten freitragenden Netzwerks von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. suspended single-walled carbon nanotube network).	43

Abbildung 13: Abhängigkeit der Photoantwort (engl. photoresponse) in beliebiger Einheit (engl. a.u.= arbitrary units) von der Chopper-Frequenz (engl. frequency)	44
Abbildung 14: Korrelation zwischen Extinktionspektrum (engl. Absorbance) (a) eines freitragenden Ensembles von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und dessen Photoantwort (engl. Photoresponse) (b) in Abhängigkeit der Wellenzahl λ^{-1} (engl. Frequency).	44
Abbildung 15: Strom-(I_{SD}) Spannungs-(V_{SD}) Kennlinie einer einzelnen kontaktierten Nanoröhre ohne optische Anregung (schwarze Linien, „Dark“), mit dem Laserpunkt auf dem Rand des Kontakts „P1“ (rote Linien) und auf dem Rand des anderen Kontakts „P2“ (blaue Linien).	46
Abbildung 16: (A) Schematische Darstellung der in Punkte fragmentierten Energiedispersionsrelation eines Quantenpunkts in einer Dimension des k-Raumes. (B) Darstellung der Zustandsdichte eines Quantenpunkts [39].....	49
Abbildung 17: Extinktions- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von CdSe Nanokristallen verschiedener Größe.	50
Abbildung 18: Aufbau der verwendeten Nanokristalle [120].	51
Abbildung 19: Schematische Darstellung des Systems aus Nanokristall und Nanoröhre und der coulombschen Dipol-Dipol-Wechselwirkung [45]......	52
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Anregungstransfers von dem Nanokristall auf die Nanoröhre [45].	53
Abbildung 21: Abhängigkeit der FRET-Transferrate zwischen CdTe-Nanokristall (CdTe NP) und Kohlenstoffnanoröhre (engl. carbon nanotube) von dem Abstand d nach der Gleichung 4-1 [45].	54
Abbildung 22: Struktur von Streptavidin mit vier angebondenen Biotinmolekülen	57
Abbildung 23: Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Biotinmolekül (gelb) und dem Streptavidinmolekül (grün) innerhalb einer Bindungstasche des Streptavidinmoleküls [25]......	57
Abbildung 24: Carboxylgruppen an strukturellen Defekten im Kohlenstoffnanoröhren-Gitter nach einer Oxidation [46].	59
Abbildung 25: Darstellung der vier Funktionalisierungsstufen von der Kohlenstoffnanoröhre zum Kohlenstoffnanoröhren-Nanokristall-Hybridsystem.	60
Abbildung 26: TEM-Aufnahmen von Kohlenstoffnanoröhrenbündel.	63

Abbildung 27: TEM-Aufnahmen von Hybridsystem-Ensembles.	64
Abbildung 28: AFM-Aufnahme einer carboxylierten Kohlenstoffnanoröhre bzw. eines Bündels von Nanoröhren des Probenotyps A.	65
Abbildung 29: AFM-Aufnahmen eines einzelnen Hybridsystems des Probenotyps D.	65
Abbildung 30: Schematische Darstellung eines hybriden Ensembles kontaktiert durch zwei Goldkontakte.	66
Abbildung 31: Einzelnes Kohlenstoffnanoröhren-CdTe-Nanokristall-Hybridsystem, kontaktiert durch zwei Pd-Kontakte [124].	67
Abbildung 32: Extinktions- und Fluoreszenzspektrum in beliebigen Einheiten der Streptavidin-umhüllten CdTe-Nanokristalle in wässriger Lösung bei Raumtemperatur [124].	69
Abbildung 33: Extinktionsspektren in beliebigen Einheiten einer wässrigen Biotinlösung (durchgezogen rot) und einer wässrigen Streptavidinlösung (gestrichelt blau) bei Raumtemperatur [124].	69
Abbildung 34: (A) Fluoreszenz- und (B) Ramanspektrum desselben Hybridsystemensembles bei Raumtemperatur [124].	72
Abbildung 35: Illustration der physikalischen Bedeutung des Photoleitwerts einer Probe.	74
Abbildung 36: Photospannung U_{ph} und Photostrom I_{ph} einer Probe unter Photonenabsorption.	75
Abbildung 37: Meßaufbau zu Messung des Photoleitwerts von Ensembles der Probenotypen A, B, C und D und von einzelnen Hybridsystemen.	76
Abbildung 38: Schaltung zur Messung der kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ mit kapazitiver Ankopplung C des Hybridsystems an die Si-Substratrückseite.	81
Abbildung 39: Charakteristische Energien eines Hybridsystems und Photonenenergiebereich des verwendeten Lasersystems (orange) [23].	82
Abbildung 40: Normierter Photoleitwert von Ensembles der vier Funktionalisierungsstufen A, B, C und D in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonenenergie bei einer Chopper-Frequenz von 400Hz.	85
Abbildung 41: Normierter Photoleitwert von Ensembles der vier Funktionalisierungsstufen A, B, C und D in Abbildung (A), (B), (C) und (D) in	

Abhängigkeit der Chopper-Frequenz unter Einstrahlung der beiden Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 1.72 \text{ eV}$	87
Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit des normierten Leitwerts der Proben typen der vier Funktionalisierungsstufen.	90
Abbildung 43: Laserleistungsabhängigkeit der Stromamplitude $\hat{I}_{\text{ph,SD}}$ bei konstanter Spannung U_{SD} eines Ensembles des Proben typs A (Abbildung A) und eines hybriden Ensembles des Proben typs D (Abbildung B) gemessen bei einer Chopper-Frequenz von 400 Hz.	93
Abbildung 44: Strom-Spannungskennlinien der Proben D1 und D2 bei $T_{\text{Bad}} = 298 \text{ K}$ und bei $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$	95
Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie des einzelnen Hybridsystems der Probe D6	95
Abbildung 46: Messung des differentiellen Leitwerts G_{diff} (in farblicher Skalierung) durch das einzelne Hybridsystem der Probe D6 in Abhängigkeit von U_{SD} und U_{G} bei einer Temperatur des Bades von 4 K.	97
Abbildung 47: Typischer Verlauf des Betrags der Stromamplitude $\hat{I}_{\text{ph,SD}}$ durch ein einzelnes Hybridsystem in Abhängigkeit von U_{SD} unter Lichteinstrahlung der Energie $E_{\text{photon}} = 1.46 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 1.70 \text{ eV}$	99
Abbildung 48: (A) Normierter Photoleitwert der Probe D3 bei einer Anregung von $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$, einer Chopperfrequenz von 315 Hz und einer Laserleistung von 300 nW in Abhängigkeit des Orientierungswinkels φ zwischen eingestrahelter Polarisationsrichtung \hat{E} und räumlicher Orientierung \hat{w} des Hybridsystems.....	100
Abbildung 49: Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts von der Energie der eingestrahlenen Photonen E_{photon} für senkrechte und parallele Polarisation [124].	102
Abbildung 50: Chopper-Frequenz-Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts der Probe D1 bei einer Laserleistung von 400 nW für parallele und senkrechte Polarisation des eingestrahlenen Lichts und für die Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ (A) und $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$ (B) [124].	104
Abbildung 51: Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts der Probe D2 von der Chopper-Frequenz für parallel und senkrecht eingestrahlte Polarisation und für die Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ (A) und $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$ (B).....	105

Abbildung 52: Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts der Probe D6 von der Chopper-Frequenz $f_{\text{chopper}} = 400 \text{ Hz}$ (A) für die Chopperfrequenz $f_{\text{chopper}} = 3.1 \text{ kHz}$ (B).	107
Abbildung 53: Abhängigkeit des Photoleitwerts der Probe D6 von der Chopper-Frequenz für die Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$	108
Abbildung 54: Spektrales Verhalten des Photoleitwerts der Probe D5 bei $T_{\text{Bad}} = 298 \text{ K}$	110
Abbildung 55: Optische Anregung der Nanokristalle, die als Absorber des Hybridsystems fungieren, Wege des Wärmetransportes innerhalb eines Hybridsystems sowie zwischen den Hybridsystemkomponenten und dem Substrat und letztendlich Detektion der Energieabsorption des Hybridsystems durch die Detektion seines Photoleitwerts [124].	114
Abbildung 56: Bestimmung der experimentellen Änderung des Leitwerts mit der Temperatur $\Delta G/\Delta T \approx 3 \text{ nS/K}$	117
Abbildung 57: Illustration des minimalen und maximalen Abstandes zwischen FRET-Donator (CdTe-Nanokristall) und FRET-Akzeptor (Kohlenstoffnanoröhre) [124].	124
Abbildung 58: Anregungstransfer von Nanokristall zur Nanoröhre auf Grund von FRET mit den resultierenden Wegen des möglichen Wärmetransfers [124].	125
Abbildung 59: Für einen Tunnelprozess relevante Energienniveaus in Kohlenstoffnanoröhre und Nanokristall mit den drei möglichen Tunnelprozessen von Elektronen (1., 2. und 3.) [124].	127
Abbildung 60: AFM-Aufnahme der kontaktierten T-Struktur. Links das AFM-Höhenbild, rechts dessen räumliche Ableitung (Amplitudenbild).	131
Abbildung 61: Schaltung zur Messung der kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ mit Ersatzschaltbild.	133
Abbildung 62: Spektrale Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ des kapazitiven Stroms gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B) bei der Chopper-Frequenz $f_{\text{chopper}} = 3.1 \text{ kHz}$	135
Abbildung 63: Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ des kapazitiven Stroms von der Chopper-Frequenz unter Laseranregung mit der Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.75 \text{ eV}$ gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B).	137

Abbildung 64: Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ des kapazitiven Stroms von der Chopper-Frequenz unter Laseranregung mit der Photonenenergie $E_{photon} = 1.38 \text{ eV}$ gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B).	137
Abbildung 65: Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Chopper-Frequenz für die Photonenenergien $E_{photon} = 1.76 \text{ eV}$ (A) und $E_{photon} = 1.38 \text{ eV}$ (B).	140
Abbildung 66: Messung des differentiellen Leitwerts G_{diff} (in farblicher Skalierung) durch das einzelne Hybridsystem der Probe D6 in Abhängigkeit von U_{SD} und des Gatterpotentials U_G (an Kontakt 3) bei einer Temperatur des Bades von 4 K.....	142
Abbildung 67: Chopper-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts von Hybridensembles der Probestypen B, C und D bei der Anregung mit $E_{photon} = 1.38 \text{ eV}$ und $E_{photon} = 1.66 \text{ eV}$ bzw. $E_{photon} = 1.61 \text{ eV}$	147
Abbildung 68: Zeitliche Degradierung des Photoleitwerts eines einzelnen Hybridsystems.....	149

Abkürzungsverzeichnis

CNT	carbon nanotube (Kohlenstoffnanoröhre)
CNTs	carbon nanotubes (Kohlenstoffnanoröhren)
SWNT	single-walled carbon nanotube (einwandige Kohlenstoffnanoröhre)
MWNT	multi-walled carbon nanotube (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre)
NC	nanocrystal (Nanokristall)
NCs	nanocrystals (Nanokristalle)
vHS	Van-Hove-Singularität
VRH-Modell	Variable-Range-Hopping-Modell (Variable-Barrieren-Tunnel-Modell)
FAT-Modell	Fluctuation-Assisted-Tunneling-Modell (Fluktuationsunterstütztes Tunnel-Modell)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
AFM	Atomare Kraftmikroskopie
MES-Puffer	[(2-N-Morpholin)-Ethansulfonische Säure]-Puffer
EDC	1-Ethyl-3-[3-Dimethylaminopropyl]Carbodiimid Hydrochlorid
Sulfo-NHS	N-Hydroxysulfosuccinimid
PBS	Phosphate-buffered saline (Phosphat-gepufferte Salzlösung)
PEO	Polyethylenoxid
APTES	3-Aminopropyl-Triethoxysilan
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
RBM	Radial Breathing Mode (radiale „Breathing“-Mode)

1 Einleitung

Metallische Kohlenstoffnanoröhren besitzen herausragende Eigenschaften als elektrische Leiter. Einzelne metallische Kohlenstoffnanoröhren zeigen ballistischen Transport von Elektronen und damit einen Leitwert, der unabhängig von ihrer Länge von bis zu mehreren Mikrometern ist [89]. Sie könnten die verlustarmen Leiterbahnen in nanoelektronischen Schaltungen der Zukunft sein.

Halbleitende Kohlenstoffnanoröhren zeichnen sich durch eine faszinierende Vielseitigkeit in der Optoelektronik aus. Sie eignen sich, um Bauelemente zu konstruieren, die Elektrolumineszenz zeigen, d.h. Licht erzeugen, wenn Ladungsträger in die Nanoröhren injiziert werden [77,3]. Auch der umgekehrte Vorgang der Photoleitung kann beobachtet werden. Absorbiertes Licht kann mit einem durch die Nanoröhre fließenden Strom detektiert werden [29,3].

Besteht eine Modulation des Potentials entlang der Kohlenstoffnanoröhre, ist ein internes elektrisches Feld vorhanden, und die Energie einfallender Photonen kann in eine Photospannung umgewandelt werden [9,32,66,31,8,3]. Somit besitzen Kohlenstoffnanoröhren das Potential, in einem der spannendsten Gebiete der Optoelektronik zum Einsatz zu kommen, der Photovoltaik. In der Gruppe von C. M. Heller wurde ein pn-Übergang in eine einzelne Kohlenstoffnanoröhre implementiert [67] und der photovoltaische Effekt in der Kohlenstoffnanoröhrendiode untersucht [66]. Die Tatsache, daß die Arbeit dieser Gruppe in einem Unternehmen der elektrotechnischen Industrie durchgeführt wurde, unterstreicht das optoelektronische Anwendungspotential von Kohlenstoffnanoröhren.

Eine der Herausforderungen der modernen Anwendung der Photovoltaik ist neben der Kostenreduzierung die Erhöhung des Wirkungsgrades von Solarzellen. Dabei spielt eine große Rolle, daß ein Halbleiter nur Photonen absorbiert, deren Energie größer ist als seine Bandlückenenergie. Photonen niedrigerer Energie können nicht in elektrische Energie in Form von getrennten Ladungen umgewandelt werden. Somit beschäftigt sich die Forschung und Entwicklung in der Photovoltaik unter anderem damit, gemeinsam mit dem energiereicheren auch das energieärmere, infrarote Spektrum des Sonnenlichts für eine Energiekonversion auszunutzen, was bei Solarzellen auf Siliziumbasis nicht der Fall ist.

Ein Material, dessen Absorptionsspektrum gezielt kontrolliert werden kann, sind Halbleiternanokristalle [39]. Ihre während des Syntheseprozesses einstellbare Größe entscheidet darüber, wie sehr sich die Energie ihrer Bandlücke von dem entsprechenden makroskopischen Halbleiterkristall unterscheidet [39].

Halbleiternanokristalle wären somit die ideale Lösung für die spektrale Sensibilisierung der Absorption einer Solarzelle. Auch ein auf Photoleitung basierender, spektral sensibilisierter Photodetektor, der aus einem Nanokristall-Detektormaterial-Hybrid besteht, könnte so realisiert werden.

Die Kontaktierung von einzelnen Nanokristallen mit einer Materialkomponente mit ergänzenden Absorptionseigenschaften ist jedoch auf Grund der Nanokristallgröße von wenigen Nanometern eine besondere Herausforderung [45]. Für eine Wechselwirkung zwischen Nanokristall und einer zu sensibilisierenden Materialkomponente ist allerdings eine direkte, gegenseitige Kontaktierung nicht unbedingt notwendig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verbindung der beiden hier beschriebenen faszinierenden Materialien, Halbleiternanokristalle und Kohlenstoffnanoröhren, und ihren Eigenschaften in einem Hybridmaterial.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Synthese des Hybridmaterials aus CdTe-Nanokristallen und Kohlenstoffnanoröhren, ihre optoelektronische Charakterisierung sowie die Interpretation der erzielten experimentellen Befunde im Rahmen von möglichen Energietransferprozessen zwischen den Komponenten. Es zeigt sich dabei, daß auch ohne einen elektrischen Kontakt zwischen den beiden Komponenten absorbierte Lichtenergie vom Nanokristall auf die Nanoröhre übertragen und von dieser detektiert wird. Kohlenstoffnanoröhren als Teil von Hybridsystemen sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Einige Beispiele sollen an dieser Stelle genannt werden. CdSe-Nanokristalle wurden von der Gruppe um C. S. Ozkan an Kohlenstoffnanoröhren kovalent gebunden [88]. Hybridsysteme aus Kohlenstoffnanoröhren und CdS-Nanokristallen wurden in der Gruppe von P. V. Kamat dafür verwendet, um in einer photoelektrochemischen Zelle einen Photostrom zu erzeugen [90]. Zudem wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu der Untersuchung eines Hybridsystems beigetragen, das aus Kohlenstoffnanoröhren und dem Chlorophyll-Proteinkomplex genannt „Photosystem I“ besteht, der Reaktionszentrum bei der Photosynthese von Chloroplasten und Cyanobakterien ist [16].

Kapitel 2 stellt die für die vorliegende Arbeit relevanten strukturellen, elektronischen, optischen und optoelektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren vor. In Kapitel 3 wird auf die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleiternanokristallen eingegangen. Kapitel 4 beschäftigt sich mit der Quantifizierung des Förster-Resonanzenergietransfers innerhalb eines Hybridsystems aus einem CdTe-Nanokristall und einer Kohlenstoffnanoröhre. Kapitel 5 beschreibt die Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren mit CdTe-

Nanokristallen, die Charakterisierung des Hybridmaterials und seiner Komponenten mit atomarer Kraftmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie sowie die Kontaktierung von einzelnen Hybridsystemen und Ensembles von Hybridsystemen. Kapitel 6 beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung der optischen Eigenschaften des Hybridsystems und seiner Komponenten sowie der Spezifizierung des Meßaufbaus und der Meßgrößen.

In Kapitel 7 werden die Transport- und Photoleitwertmessungen an Ensembles der unterschiedlichen Funktionalisierungsschritte und an einzelnen Hybridsystemen sowie die Interpretation der experimentellen Befunde vorgestellt. Der Photoleitwert des Hybridsystems wird auf Beiträge beider Materialkomponenten zurückgeführt, und zwar im besonderen auf einen Beitrag der optisch induzierten Ladungsträger in den Kohlenstoffnanoröhren, Beiträge bolometrischer Natur und auf einen Beitrag, der durch Förster-Resonanzenergietransfer von Nanokristall auf Nanoröhre verursacht wird.

Kapitel 8 zeigt die indirekte Messung der Photospannung in einem einzelnen Hybridsystem sowie ihre Überlagerung mit einer Photoleitwertmessung. Ebenso ist in diesem Kapitel eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse gegeben. Ein gemessener Strom wird auf Ladungstrennung in dem untersuchten Hybridsystem und damit auf eine Asymmetrie zurückgeführt, die dem Hybridsystem zu eigen ist. Die Daten sind konsistent mit dem Bild, daß sowohl die direkte Lichtabsorption in der Nanoröhre als auch Förster-Resonanzenergietransfer zu einer Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren in der Nanoröhre führen und daß Elektron-Loch-Paare in der Nanoröhre getrennt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Arbeiten veröffentlicht:

Carmeli I., Mangold M., Frolov L., Zebli B., Carmeli C., Richter S. und Holleitner A. W.; A Photosynthetic Reaction Center Covalently Bound to Carbon Nanotubes, *Adv. Mater.*, 2007, 19, 3901-3905.

Zebli B., Vieyra H. A., Carmeli I., Hartschuh A., Kotthaus J. P. und Holleitner A. W.; Optoelectronic Sensitization of Individual Carbon Nanotubes by CdTe Nanocrystals, *Phys. Rev. B.*, 2009, 79, 205402.

2 Kohlenstoffnanoröhren

2.1 Die derzeit bekannten Kohlenstoffmodifikationen

Das Element Kohlenstoff tritt in mehreren Modifikationen auf. Dazu gehören Diamant, Graphit, Graphen, Fullerene und Kohlenstoffnanoröhren [24,89]. Im wesentlichen unterscheiden sie sich durch die Hybridisierung der vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs. Die Valenzelektronen des Kohlenstoffs sind ein $2s$ -, ein $2p_x$ -, ein $2p_y$ und ein $2p_z$ -Elektron [89]. In Diamant besitzen die Valenzelektronen eine sp^3 -Hybridisierung. Jedes Kohlenstoffatom hat vier Nachbarn, die zusammen einen Tetraeder bilden. Die Bindungselektronen der vier gleichartigen Bindungen sind alle lokalisiert, was Diamant zu einem Isolator macht [24]. Graphen besteht aus einer Ebene von hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen, jedes Atom besitzt somit drei nächste Nachbaratome [89]. Es kommt zu einem Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen unterschiedlicher Atome. Das $2s$ -, $2p_x$ -, und das $2p_y$ -Elektron besitzen untereinander einen endlichen Überlapp und sind sp^2 -hybridisiert, während der Überlapp mit dem $2p_z$ -Elektron null ist [89]. Die drei sp^2 -Hybridorbitale eines Atoms überlappen mit den sp^2 -Hybridorbitalen der nächsten Nachbaratome in der Richtung der Symmetrieachse der Orbitale und bilden so je eine σ -Bindung aus, die in der Graphenebene liegt [89]. Das $2p_z$ -Orbital eines Kohlenstoffatoms steht senkrecht zu der Graphenebene. Der Überlapp der $2p_z$ -Orbitale verschiedener Kohlenstoffatome erfolgt senkrecht zu der Symmetrieachse der $2p_z$ -Orbitale, was zu π -Bindungen führt [89]. Die Bindungselektronen der π -Orbitale sind ober und unterhalb der Graphenebene delokalisiert und dafür verantwortlich, daß Graphen und alle sich aus Graphen ableitenden Modifikationen elektrisch leitend sind. So ist Graphit nichts anderes als aufeinander liegende Graphenebenen im Abstand weniger Angström, wobei die π -Orbitale unterschiedlicher Ebenen miteinander wechselwirken [89]. Bei Fullerenen ist das hexagonale Gitter zu einem kugelförmigen Kohlenstoffmolekül ausgebildet, wobei neben der sechseckigen Anordnung der Atome auf Grund der Krümmung des 2-dimensionalen Gitters auch Fünfecke in dem Gitter vorhanden sind [24,89]. Eine Kohlenstoffnanoröhre ist eine aufgerollte, in sich geschlossene Graphenebene, also ein hohler Zylinder, der aus einem hexagonalen Gitter aufgebaut ist, wobei die Enden des Zylinders aus Fullerenkugelhälften bestehen [24]. Besteht der Zylinder nur aus einer aufgerollten Graphenebene, so spricht man von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (SWNT = engl. „single-walled carbon nanotube“). Sind mehrere SWNTs ineinandergeschachtelt, spricht man von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWNT = engl. „multi-walled carbon

nanotube“) [24]. Die delokalisierten π -Elektronen sind für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren verantwortlich, welche zu einer Bündelbildung von Nanoröhren führt [89]. Bündel von Nanoröhren besitzen typischerweise einen Durchmesser zwischen 3 nm und 20 nm und sind über 100 μm lang [24].

Im folgenden bezieht sich der Begriff „Kohlenstoffnanoröhre“ stets auf eine einzelne einwandige Kohlenstoffnanoröhre, so weit dies nicht anders explizit ausgeführt wird.

2.2 Syntheseverfahren von Kohlenstoffnanoröhren

Da im Gegensatz zu Graphit und Diamant Kohlenstoffnanoröhren nur in sehr geringen Mengen natürlich vorkommen, müssen sie über Herstellungsverfahren synthetisiert werden. Diese sollen hier vorgestellt werden.

2.2.1 Lichtbogenverdampfung

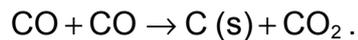
Dieses Verfahren ist eine Modifikation des Herstellungsverfahrens von Fullerenen [24]. Dabei sind zwei Kohlenstoffelektroden in einem Abstand von 3 mm in einer Edelgasatmosphäre sich gegenüberliegend angeordnet [55]. An die Elektroden wird eine Spannung von 30 V angelegt, wobei ein Lichtbogen die Elektroden mit einer Stromstärke von 100 A überbrückt. Die Anode wird dabei erodiert und an der Kathode bildet sich ein kohlenstoffhaltiger Niederschlag, der auch Kohlenstoffnanoröhren enthält [55]. Optimale Ausbeute bezüglich der Gewinnung von Kohlenstoffnanoröhren besteht bei der Verwendung einer Heliumatmosphäre des Drucks von 660 mbar [55]. Als Katalysator für die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren wird dem Elektrodenmaterial die Metallmischung Kobald-Nickel, Kobald-Yttrium oder Nickel-Yttrium hinzugefügt. Der typische Durchmesser von Kohlenstoffnanoröhren, die mit diesem Verfahren hergestellt wurden, liegt bei ca. 1.4 nm [55].

2.2.2 Laserverdampfung

Bei diesem Verfahren treffen hochenergetische Pulse eines Nd:Yag-Lasers auf ein Graphit-„Target“, das mit metallischen Katalysatoren angereichert ist und sich in einer auf 1200 °C aufgeheizten Röhre befindet, die von Helium und Argon durchströmt wird [24]. Durch Verdampfung entstehen Kohlenstoffnanoröhren mit einem mittleren Durchmesser von etwa 1.38 nm. Nebenprodukte sind Fullerene und amorphes graphitisches Material sowie Reste der Katalysatoren, die in einem Reinigungsschnitt von den Kohlenstoffnanoröhren abgetrennt werden müssen [24,40,108].

2.2.3 Katalytisches Wachstum

An dieser Stelle soll das sogenannte HiPCO-Verfahren als besonders bedeutend für die Herstellung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren genannt werden. HiPCO leitet sich als Abkürzung von der englischen Bezeichnung des Verfahrens „High Pressure CO“ ab, übersetzt Hochdruck-CO. Das katalytische Wachstumsverfahren mit Kohlenstoffmonooxid-Gas (CO) unter hohem Druck basiert auf der Boudouard-Reaktion [83]:



CO reagiert zu Kohlenstoff in fester Phase und gasförmigem Kohlenstoffdioxid. Ein Gasgemisch aus Kohlenstoffmonooxid und Pentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) wird zusammen durch eine geheizte Röhre in einen Reaktor geleitet. Die Produkte des thermischen Zerfalls von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagieren miteinander zu Eisenagglomerationen in der Gasphase. Die Agglomerationen dienen als Wachstumskeime für einwandige Kohlenstoffnanoröhren. Die Boudouard-Reaktion läuft auf der Oberfläche der Eisenpartikel ab, die als Katalysatoren dienen [83]. Die Reaktorröhre mit einem Durchmesser von etwa 3 cm besitzt typischerweise eine Temperatur von 800 °C bis 1200 °C. Es zeigt sich, daß die Zeitspanne, in der das Gasgemisch auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird, entscheidend ist für die Reaktionsausbeute an Kohlenstoffnanoröhren. Der Druck des Gasgemischs beträgt zwischen einfachem und 10-fachem atmosphärischem Druck und bestimmt die statistische Verteilung der Nanoröhrendurchmesser [83]. Kohlenstoffnanoröhren, die mit diesem Verfahren hergestellt wurden, besitzen eine typische Länge von etwa 1 μm und bei einem Gasdruck von 3-fachem atmosphärischem Druck ein Maximum der statistischen Verteilung der Durchmesser bei etwa 1.2 nm [83].

2.3 Strukturelle Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Kohlenstoffnanoröhren besitzen eine beträchtliche Variabilität, was ihre Gitterstruktur angeht. Sie entscheidet darüber, ob eine Nanoröhre metallisch oder halbleitend ist [24,89]. In einem Ensemble von Kohlenstoffnanoröhren sind ein Drittel der Nanoröhren metallisch, während zwei Drittel halbleitend sind [89].

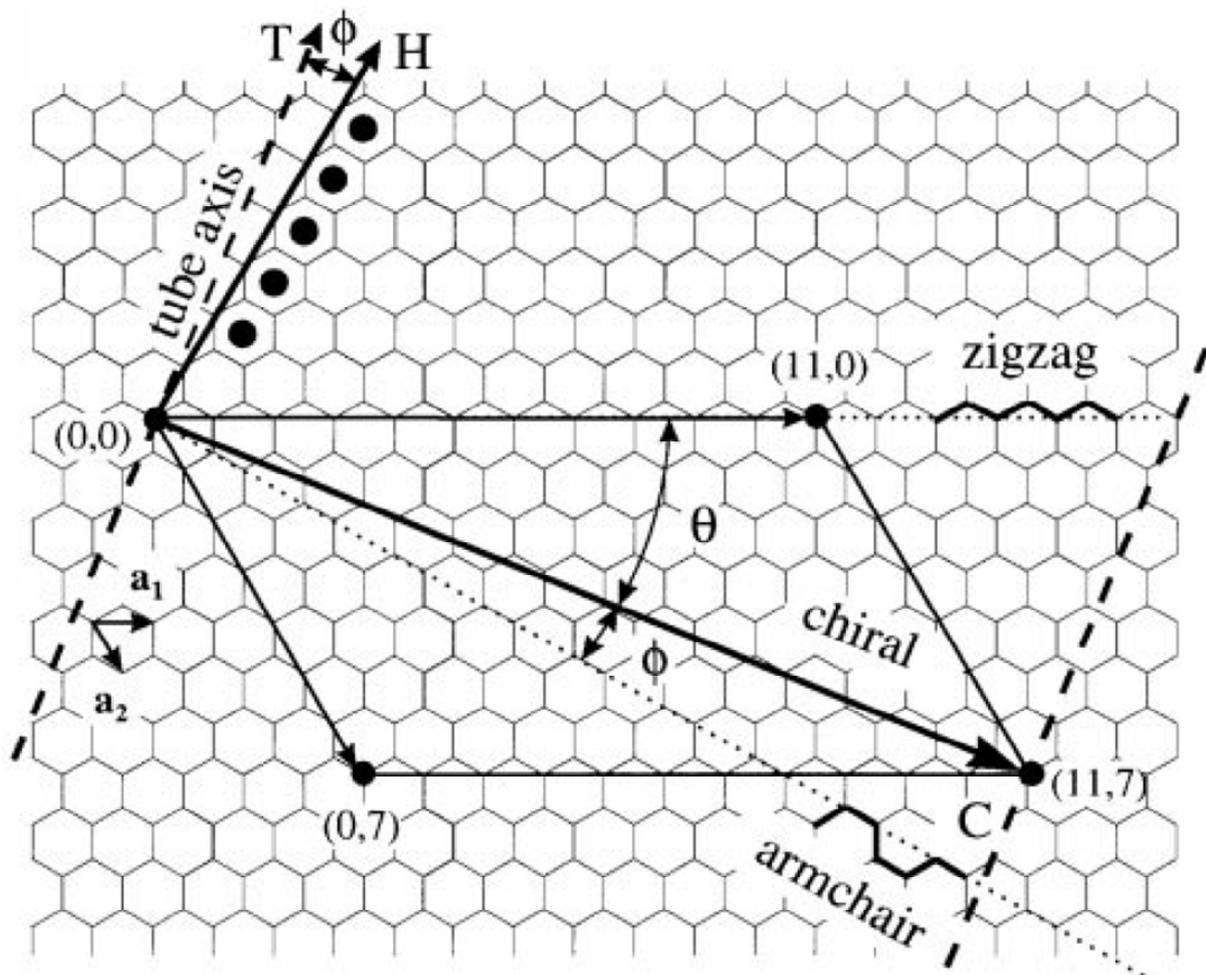


Abbildung 1: Graphengitter einer entrollten Nanoröhre mit dem chiralen Vektor C $(11,7)$.

Senkrecht zu C verläuft die Nanoröhrenachse T (engl. „tube axis“). Dargestellt sind die beiden Gittervektoren a_1 und a_2 . Ein Aufrollen des Graphengitters entlang des Vektors $(11,0)$ bzw. entlang des Vektors (n,n) ergibt eine sog. „Zigzag“-Nanoröhre bzw. eine „Armchair“-Nanoröhre. θ ist der chirale Winkel relativ zu a_1 [119].

Um die Gitterstruktur von Kohlenstoffnanoröhren zu definieren, bedient man sich der Gitterstruktur von Graphen, dessen Einheitszelle durch die beiden Gittervektoren a_1 und a_2 festgelegt ist, die beide eine Länge a_0 von 2.46 \AA besitzen [24,119]. Abbildung 1 zeigt das Graphengitter einer entrollten Nanoröhre [119]. Der Anfangspunkt $(0,0)$ des Vektors C und der Endpunkt $(11,7)$ kommen beim Aufrollen des Gitters aufeinander zu liegen. Der Vektor C heißt chiraler Vektor der Nanoröhre. Seine Koordinaten (n,m) sind über die Gittervektoren der Einheitszelle gemäß $C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$ definiert. Der chirale Winkel θ liegt zwischen a_1 und dem chiralen Vektor C . Für den chiralen Winkel gilt [24]:

$$\cos \theta = \frac{a_1 \cdot C}{|a_1| \cdot |C|} = \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}$$

Senkrecht zu dem chiralen Vektor verläuft die Nanoröhrenachse parallel zum Translationsvektor [119]. Würde das Graphengitter entlang des Vektors (11,0) aufgerollt, würde eine sogenannte „Zigzag“-Nanoröhre entstehen. Ein Aufrollen entlang des Vektors (2,2), würde zu einer sogenannten „Armchair“-Nanoröhre führen. Nanoröhren vom Typ „Zigzag“ besitzen einen chiralen Winkel von 0° und werden mit (n,0) indiziert, Nanoröhren vom Typ „Armchair“ besitzen einen chiralen Winkel von 30° und werden mit (n,n) indiziert. Diese beide Sonderfälle werden achiral genannt, jeder andere chirale Vektor gehört zu einer sogenannten chiralen Nanoröhre [24,119]. Die primitive Einheitszelle einer Nanoröhre ist ein Zylinder mit der Länge des Translationsvektors, der gleich dem kleinsten zum chiralen Vektor senkrecht stehenden Gittervektor ist. Der Durchmesser einer einwandigen Kohlenstoffnanoröhre wird durch die Länge des chiralen Vektors festgelegt und liegt je nach Herstellungsverfahren zwischen 1 nm und 1.5 nm [24].

2.4 Elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren

Im besonderen ist die Zustandsdichte von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren für die optoelektronischen Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Bedeutung. In diesem Abschnitt wird ihre Ableitung von der elektronischen Struktur von Graphen beschrieben.

Die parallel zur Graphenebene delokalisierten Elektronen der π -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen spielen im Gegensatz zu den lokalisierten σ -Elektronen, die für die Bildung des hexagonalen Gitters verantwortlich sind, für die elektronischen Eigenschaften von Graphen die dominierende Rolle. Sie werden für die Berechnung der Energiedispersionsrelation von Graphen im Rahmen der Näherung für quasigebundene Elektronen (engl. „tight binding approximation“) herangezogen [89, 24]. Unter Lösung der Schrödingergleichung ergibt sich die Energiedispersionsrelation von Graphen, die in Abbildung 2 gezeigt wird, wobei die untere Fläche das bindende π -Band und die obere Fläche das antibindende π^* -Band darstellt. Die Bänder berühren sich am Fermi-niveau in dem K-Symmetriepunkt der ersten Graphen-Brioullinzone. Graphen ist somit ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0 eV [111,24]. Eine Kohlenstoffnanoröhre ist ein aufgerolltes Graphengitter, somit muß der Wellenvektor eines Elektrons senkrecht zu der Achse der Nanoröhre die Randbedingung der konstruktiven Interferenz unter Bildung einer stehenden Welle erfüllen [42].

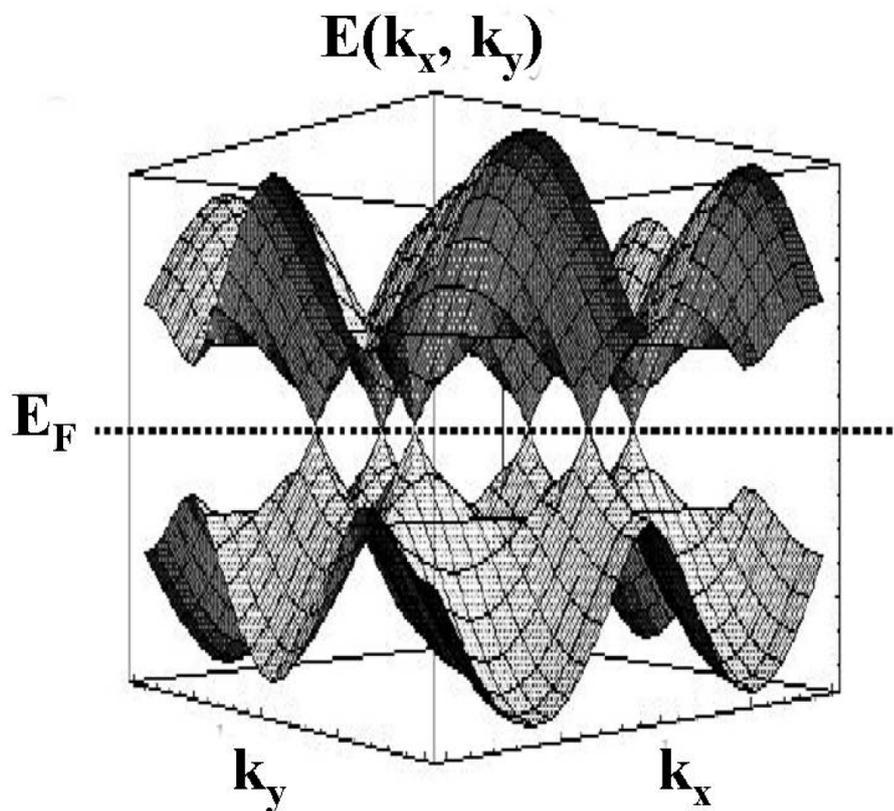


Abbildung 2: Energiedispersionsrelation $E(k_x, k_y)$ von Graphen. Energiebänder berühren sich am Fermieniveau E_F [111,24].

Dies führt dazu, daß die erste Brioullinzone von Nanoröhren aus parallelen Linien, den sogenannten k -Linien besteht, die durch die erlaubten k -Vektoren definiert sind und einen Abstand von $2/d$ haben, wobei d der Nanoröhrendurchmesser ist [111,24]. Daraus resultiert wiederum mit Hilfe der Näherung des sogenannten „Zone Folding“, also der Faltung von Nanoröhren-Brioullinzone und Graphen-Energiedispersionsrelation, eine eindimensionale Energiedispersionsrelation der Nanoröhren. In Abbildung 3 ist die Energiedispersionsrelation einer halbleitenden und einer metallischen Nanoröhre dargestellt [52, 24]. Die Lage der k -Linien relativ zu der Lage des K -Symmetriepunktes in der Graphen-Brioullinzone entscheidet darüber, ob eine Nanoröhre metallisch oder halbleitend ist. Verläuft eine k -Linie durch den K -Punkt, wo sich bindendes und antibindendes Graphenband berühren, ist die Nanoröhre metallisch. Ist dies nicht der Fall, ist die Nanoröhre halbleitend. Aus der Energiedispersionsrelation läßt sich die Zustandsdichte von Kohlenstoffnanoröhren berechnen [76,75].

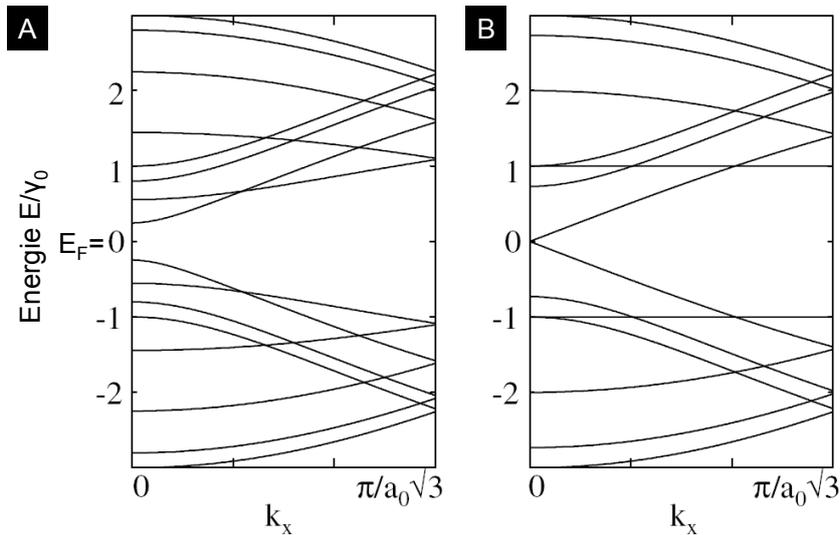


Abbildung 3: Energiedispersionsrelation für (A) eine halbleitende (7,0) Nanoröhre und (B) eine metallische (6,0) Nanoröhre [52].

Die Zustandsdichte ist in Abbildung 4 für eine metallische und eine halbleitende Kohlenstoffnanoröhre dargestellt [7], wobei die sogenannten Van-Hove-Singularitäten (vHS) und die Energien der Intersubbandübergänge E_{ii}^M bei metallischen Nanoröhren und E_{ii} bei halbleitenden Nanoröhren mit $i = 1, 2, 3, \dots$ zu sehen sind. Die Subbänder gemäß den Van-Hove-Singularitäten sind ein Charakteristikum der Quasi-Eindimensionalität der Kohlenstoffnanoröhren. Die eindimensionalen Subbänder des Valenzbandes V_i und des Leitungsbandes C_i mit $i = 1, 2, 3, \dots$ sind in Abbildung 4 gekennzeichnet. In Abbildung 4A besteht eine endliche Zustandsdichte metallischer Nanoröhren über das gesamte Energiespektrum. Bei dieser speziellen Nanoröhre in Abbildung 4A sind die ersten Van-Hove-Singularitäten in zwei Maxima aufgespalten [24]. In Abbildung 4B beträgt die Energie der Bandlücke gleich E_{11} . Bei der halbleitenden Nanoröhre verschwindet die Zustandsdichte in dem Energiebereich zwischen V_1 und C_1 .

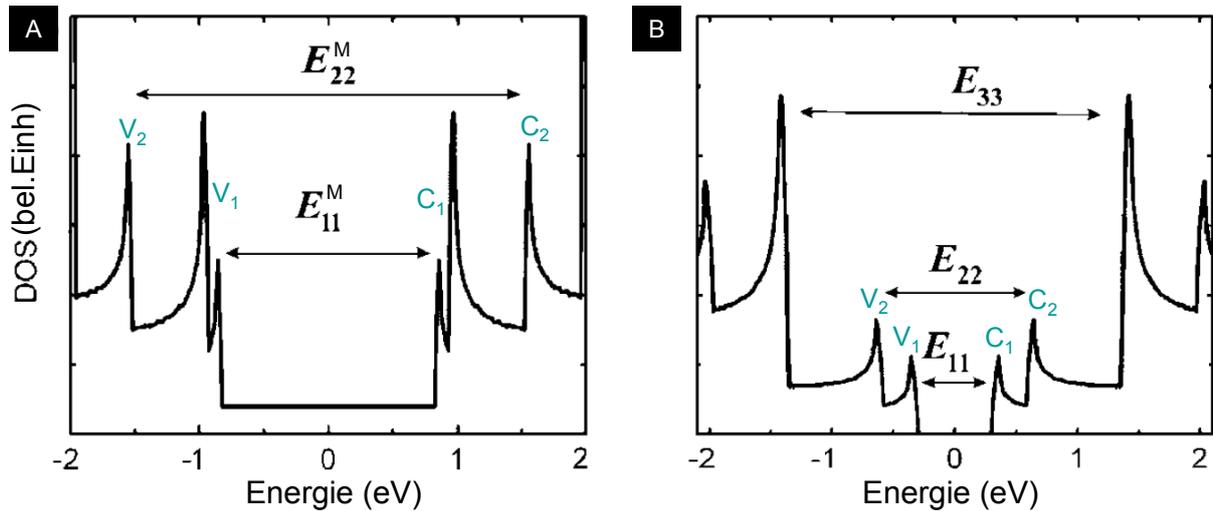


Abbildung 4: Zustandsdichte (engl. density of states (DOS)) einer (A) metallischen (15,0) Nanoröhre und (B) einer halbleitenden (14,0) Nanoröhre mit Van-Hove-Singularitäten [7].

E_{11}^M (bzw. E_{11}) ist die Energie des ersten, E_{22}^M (bzw. E_{22}) die Energie des zweiten Intersubbandübergangs der metallischen (bzw. halbleitenden) Nanoröhre. In (A) sind bei dieser speziellen Nanoröhre die ersten Van-Hove-Singularitäten in zwei Maxima aufgespalten. Die Energie der Bandlücke in (B) beträgt E_{11} . In (A) und (B) sind die Valenzsubbänder V_1 und V_2 sowie die Leitungssubbänder C_1 und C_2 gekennzeichnet.

Die Energien der Intersubbandübergänge sind proportional zu dem reziproken Nanoröhrendurchmessers: $E_{ii}^M \propto 1/d$ und $E_{ii} \propto 1/d$ [94]. Dies wurde von Kataura mittels Absorptionsmessungen an Kohlenstoffnanoröhren experimentell bestätigt [61]. Ein Ausschnitt des sogenannten Kataura-„Plots“, der die Energien der Intersubbandübergänge von Kohlenstoffnanoröhren beliebiger Chiralität (n,m) in Abhängigkeit ihres Durchmessers angibt, ist in Abbildung 5 dargestellt [24].

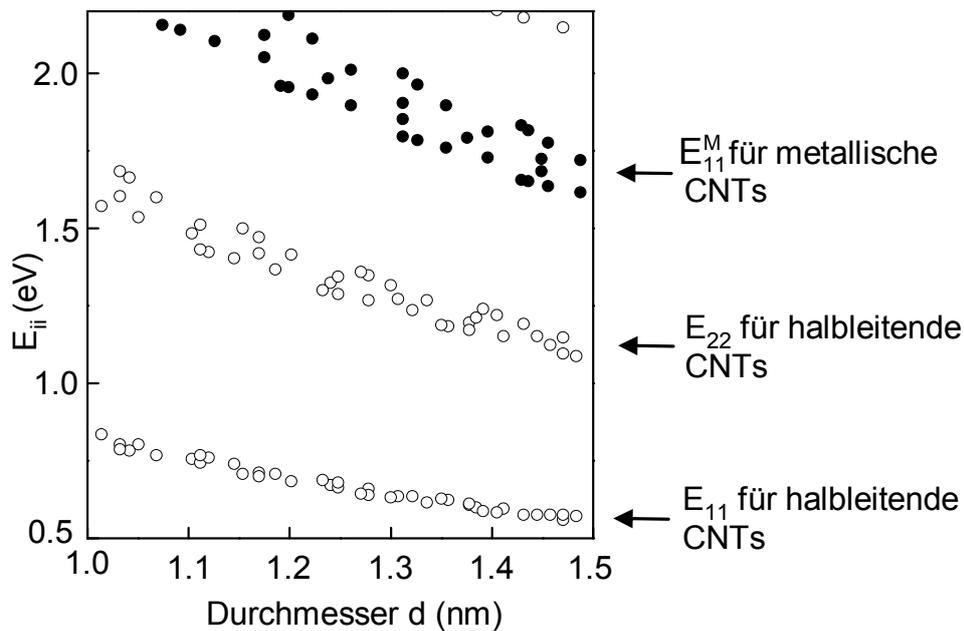


Abbildung 5: Ausschnitt des Kataura-Plots nach [23,47].

Die Energien der Intersubbandübergänge für metallische und halbleitende Nanoröhren in Abhängigkeit des Durchmessers nach der Näherung quasi-gebundener Elektronen [23].

2.5 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Abhängig von ihrem Durchmesser und von ihrem chiralen Winkel können Kohlenstoffnanoröhren metallisch oder halbleitend sein. Metallische und halbleitende Nanoröhren besitzen demnach sehr unterschiedliche Transporteigenschaften. Die dabei auftretenden Phänomene sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

2.5.1 Elektronischer Transport in metallischen und halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren

Bei metallischen Nanoröhren mit einer Länge von etwa $1 \mu\text{m}$ wurde experimentell ballistischer Transport mit einer Leitwert nahe bei $2 \cdot G_{\text{quantum}} = 4 \cdot e^2/h$ bei kleinen angelegten Spannungen gemessen [89,70,62]. G_{quantum} bezeichnet hier das Leitwertquantum unter Berücksichtigung der Spinentartung [89]. Daraus wird auf eine geringe Wirkung der Elektronenstreuung auf den elektrischen Transport in metallischen Kohlenstoffnanoröhren geschlossen. Dies wird darauf zurückgeführt, daß Defekte im Nanoröhrengitter Streuzentren verursachen, deren Wirkung für den elektronischen Transport über den gesamten Nanröhrendurchmesser gemittelt und so abgeschwächt wird [89]. Ein weiteres Argument ist, daß die beiden Bänder, die bei

metallischen Nanoröhren unter geringen angelegten Spannungen je ein Leitwertquantum tragen, orthogonale Wellenfunktionen besitzen und so eine Elektron-Elektron-Streuung zwischen Elektronen unterschiedlicher Bänder nicht möglich ist [89]. Dieses Symmetrieargument gilt für halbleitende Nanoröhren nicht, da die leitenden Elektronen dort von entarteten Zuständen kommen und es somit zur elastischen Rückstreuung von Elektronen kommen kann [89,74]. Für halbleitende Nanoröhren wurde eine freie Weglänge von 100 nm berichtet [74].

Die obere Grenze eines Stroms, der in einer Nanoröhre transportiert werden kann, wird bestimmt durch die Streuung von Elektronen an Phononen [89]. Elektronen hoher Energie relaxieren unter der Emission von optischen Photonen [89]. Für geringe Spannungen ist in metallischen Nanoröhren die inelastische Streuung an Phononen, in diesem Fall akustischen Phononen, gering [91], während sie bei halbleitenden Nanoröhren durchmesserabhängig ist [24, 116, 85].

2.5.2 Schottky-Barrieren zwischen Metallkontakten und einer Kohlenstoffnanoröhre

Für den Fall einer geringeren Austrittsarbeit der Elektronen der Kohlenstoffnanoröhre als der Austrittsarbeit der Elektronen des Metalls, das als Kontaktmaterial verwendet wird, kommt es bei der Ausbildung des Metall-Nanoröhren-Kontakts in der Kontaktregion zu einer Bewegung von Elektronen von der Nanoröhre zum Metall. Dies führt zu der Ausbildung eines der Nanoröhre und dem Metall gemeinsamen Fermi-niveaus. Nun besteht auf der Metallseite des Metall-Nanoröhren-Kontakts eine Ansammlung von Elektronen und auf der Nanoröhrenseite eine Ansammlung von positiven Ladungen der ortsfesten Atomrümpfe, was zu einem elektrostatischen Feld im Bereich der Kontaktregion führt. Dieses elektrische Feld manifestiert sich in einer Schottky-Barriere zwischen Nanoröhre und Metall, also einer Verbiegung des Leitungs- und Valenzbandes der Nanoröhre in der Kontaktregion [89]. Abbildung 6 zeigt eine schematische Darstellung des Verlaufs der Energie des Valenzbandes E_V und des Leitungsbandes E_L entlang der Nanoröhre nach Kontaktierung mit einem Metall [44]. Die Fermienergien von Metall und unkontaktierter Nanoröhre unterscheiden sich hier um 0.2 eV. Die durch zwei Metallkontakte kontaktierte Nanoröhre weist an beiden Kontaktstellen eine Schottky-Barriere in Form einer Bänderverbiegung auf, wie sie in Abbildung 6 dargestellt ist.

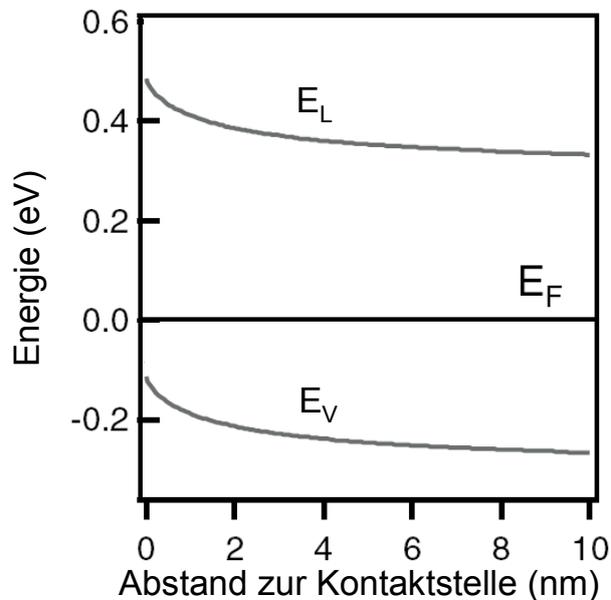


Abbildung 6: Schematischer Verlauf der Energie des Valenzbandes E_V und des Leitungsbandes E_L entlang der halbleitenden Nanoröhre nach Kontaktierung mit einem Metall in der Nähe der Nanoröhren-Metall-Kontaktstelle bei einer angelegten Spannung von 0 V [44].

Die Austrittsarbeiten von Metall und Nanoröhre unterscheiden sich um 0.2 eV.

Mit Hilfe der Variation eines Gatterpotentials können Leitungs- und Valenzband relativ zur Fermienergie verschoben werden [89,44]. Das Anlegen einer zunehmenden *Source-Drain*-Spannung führt am negativen Drain-Kontakt zu einer Verstärkung der Bänderverbiegung in der Kontaktzone und am positiven Source-Kontakt zu Reduzierung der Bänderverbiegung bis der Energieverlauf der Bänder entlang der Nanoröhre sich wie in der eingebetteten Abbildung in Abbildung 9 darstellt [29].

2.5.3 Coulomb-Blockade

Bei tiefen Temperaturen wird an Kohlenstoffnanoröhren Coulomb-Blockade beobachtet [74,106]. Dies ist ein quantenmechanisches Tunnelphänomen [89], das durch elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen verursacht wird. Dabei ist eine Ladungsinsel an zwei Zuleitungen über hochohmige Tunnelkontakte gekoppelt. Die Ladeenergie E_C , die aufgebracht werden muß, um ein zusätzliches Elektron auf die Ladungsinsel gegen die Abstoßung der schon auf der Ladungsinsel vorhandenen Elektronen zu bringen, beträgt [89]:

2-1

$$E_C = \frac{e^2}{2 \cdot C},$$

wobei C die Gesamtkapazität der Ladungsinsel zu den Zuleitungen und der Gatterelektrode ist [10, 24]. Für eine Nanoröhre wird C als Kapazität eines Zylinders abgeschätzt [89, 24]:

2-2

$$C = \frac{2\pi \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot L}{\ln(2z/d)},$$

wobei z der Abstand zu der Gatterelektrode, d der Nanoröhrendurchmesser, L die Nanoröhrenlänge und ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ist, die sich als Durchschnittswert des Wertes für Luft und SiO_2 ergibt und zu dem Wert 2 abgeschätzt werden kann [122]. Im Rahmen dieser Arbeit besitzen die an den untersuchten Systemen beteiligten einzelnen Kohlenstoffnanoröhren die folgenden Parameter: Durchmesser $d \approx 1.2 \text{ nm}$, $L = 400 \text{ nm}$, $z = 150 \text{ nm}$. Damit beträgt die Ladeenergie etwa 10 meV , was einer Temperatur von $T_1 = 10 \text{ meV} / k_B = 119 \text{ K}$ entspricht. Für Temperaturen $T \ll T_1$, die hinreichend geringer sind als T_1 , kann Coulombblockade beobachtet werden. Die thermische Energie der Elektronen ist in diesem Bereich geringer als die Ladeenergie [24].

An die Kontakte wird eine Spannung U_{SD} angelegt, die das chemische Potential des *Source*- und des *Drain*-Kontaktes μ_S und μ_D bestimmt: $eU_{SD} = \mu_S - \mu_D$. Mit einer Gatterspannung läßt sich die energetische Lage der Ladezustände der Ladungsinsel relativ zu μ_S und μ_D verschieben. Wird durch Anlegen einer Spannung U_{SD} zwischen μ_S und μ_D ein energetisches Transportfenster geöffnet, und liegt ein Ladezustand der Quanteninseln in dem energetischen Bereich dieses Transportfensters, so kommt es zum Tunneln eines Elektrons von *Source*-Kontakt auf die Ladeinsel und weiter zum *Drain*-Kontakt. Diese energetische Resonanz zwischen *Source*-Kontakt, Ladungszuständen der Ladungsinsel und *Drain*-Kontakt kann erreicht werden durch Variation der Gatterspannung sowie des Source-Drain-Transportfensters [24]. Wird dieses so weit geöffnet, daß zwei Ladezustände der Ladungsinsel zwischen μ_S und μ_D liegen, so können zwei Elektronen gleichzeitig über die Ladungsinsel von Kontakt zu Kontakt transportiert werden [24]. Die Coulomb-Blockademessung im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt als Messung des differentiellen Leitwertes $\Delta I / \Delta U_{SD}$ einer Probe in Abhängigkeit von U_{SD} und der Gatterspannung U_G . Dabei wird ein Wechselstromsignal ΔI gemessen, das auf Grund einer Wechselspannungsmodulation ΔU_{SD} besteht. Der differentielle Leitwert wird in Abhängigkeit von U_{SD} und U_G in einem dreidimensionalen, farbkodierten Graphen dargestellt (siehe Abbildung 46 in Abschnitt 7.2.2). Dabei zeigen sich rautenförmige Bereiche einen nahezu verschwindenden differentiellen Leitwertes, die Coulomb-

Diamanten genannt werden [24]. ΔU_G ist die Breite der Coulomb-Diamanten auf der Gatterspannungsachse. Der Konversionsfaktor $\alpha = C_G/C$ mit der Kapazität C_G der Gatterelektrode vermittelt über $E_c = e \cdot \alpha \cdot \Delta U_G$ zwischen der Spannungsskala der Gatterspannung und der Energieskala der Ladungsinsel. Er lässt sich aus dem dreidimensionalen, farbkodierten Graphen ablesen. Der Konversionsfaktor α ist gleich der Summe der Beträge der Steigungen der Begrenzungslinien der Coulomb-Diamanten bezüglich der U_{SD} -Achse [48, 24] (siehe Abbildung 46). Die Begrenzungslinien der Coulombdiamanten bezeichnen jeweils die Resonanz eines Ladezustands der Ladungsinsel mit dem *Source*- bzw. *Drain*-Potential [24].

2.5.4 Elektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren-ensembles

In diesem Abschnitt wird auf zwei Modelle für den elektronischen Transport in Ensembles von Kohlenstoffnanoröhren eingegangen.

Die elektrischen Transporteigenschaften eines Nanoröhrenensembles setzen sich aus den intrinsischen Eigenschaften der Nanoröhren und dem Transport über die Kontaktbarrieren zwischen den Nanoröhren zusammen, die durch Tunnelprozesse überwunden werden müssen [57]. Zusätzlich können Gitterdefekte innerhalb der Nanoröhren auftreten, die ebenfalls Tunnelbarrieren darstellen [58,60]. Für Netzwerke mit diesen Transportverhältnissen werden zwei Grenzfälle als Modell angenommen [59,104,57]. Beide Modelle vernachlässigen allerdings die intrinsischen Transporteigenschaften einer Nanoröhre. Die beiden Modelle, die die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Netzwerks beschreiben, werden in den folgenden beiden Abschnitten vorgestellt.

2.5.4.1 Tunneln über variable Bereiche (*engl. Variable-Range-Hopping*) (VRH)

Im Rahmen dieses Modells kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Netzwerks aus metallischen Inseln beschrieben werden, die über nichtleitende Tunnelkontakte miteinander verbunden sind, wobei jeweils die Größe einer Insel klein gegenüber der räumlichen Breite der Tunnelbarrieren ist. Die räumliche Breite und energetische Höhe der Tunnelbarrieren sind gleichmäßig verteilt. Bei tiefen Temperaturen erfolgt Coulomb-Blockade.

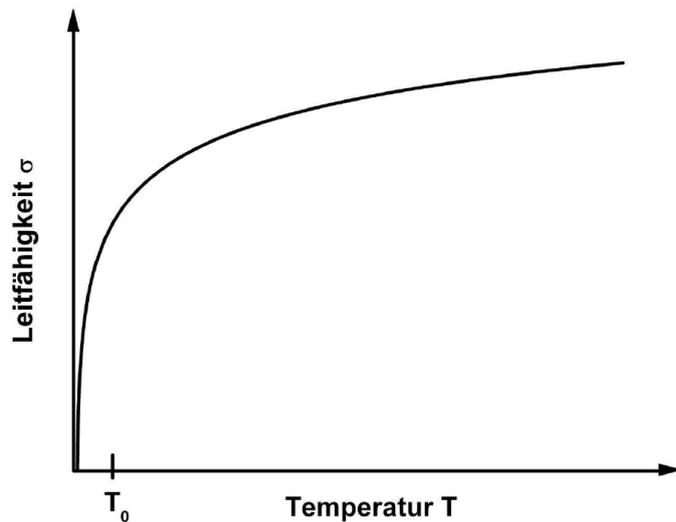


Abbildung 7: Temperaturabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit eines Netzwerks im Rahmen des VRH-Modells [57].

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des Netzwerks beträgt dann [59]:

2-3

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^2\right),$$

wobei σ_0 der Wert der Leitfähigkeit für hohe Temperaturen $T \gg T_0$ und T_0 die charakteristische Temperatur für das temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit des Netzwerks ist.

T_0 ist umgekehrt proportional zu der Inselgröße L [58,103]:

2-4

$$k_B T_0 = \frac{8 \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot L},$$

wobei ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Materials ist, aus dem das Netzwerk aufgebaut ist. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{r,CNT}$ halbleitender Kohlenstoffnanoröhren beträgt etwa [63]:

2-5

$$\epsilon_{r,CNT} \approx 1 + \frac{5 \text{ eV}}{5.4 \cdot E_{\text{Bandlücke}}}$$

mit der Energie des ersten Intersubbandübergangs der halbleitenden Nanoröhren $E_{11} = E_{\text{Bandlücke}}$.

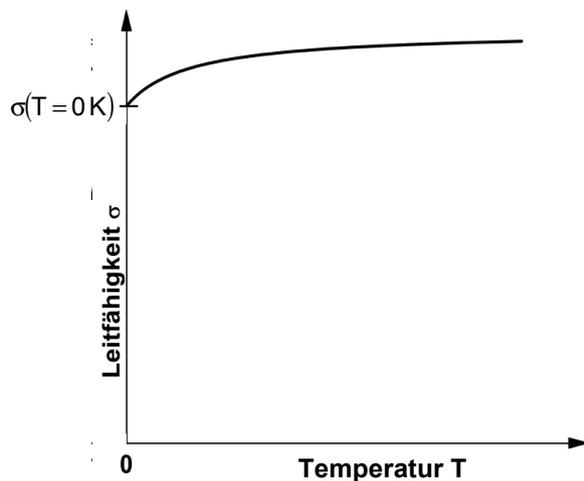


Abbildung 8: Temperaturabhängiger Verlauf der Leitfähigkeit im Rahmen des FAT-Modells [57].

Für den Übergang $T \rightarrow 0 \text{ K}$ setzt für einen zunehmenden Anteil von Inseln Coulomb-Blockade ein, und die Leitfähigkeit verschwindet. Abbildung 7 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit nach Gleichung 2-3.

2.5.4.2 Fluktuationsunterstütztes Tunneln (*engl. Fluctuation-Assisted-Tunneling*) (FAT)

Wenn die metallischen Inseln groß genug sind, so daß die elektrostatische Ladeenergie sehr viel geringer ist als $k_B T$, kann ein Tunneln zwischen Inseln gleicher Energie ohne thermische Unterstützung stattfinden, vorausgesetzt die Wellenfunktionen überlappen, d.h. bei geringer Breite der Tunnelbarrieren [59]. Daher können Fluktuationen des Spannungsabfalls über den einzelnen Tunnelbarrieren den Tunnelstrom mit zunehmender Temperatur signifikant erhöhen [99,59]. Die Leitfähigkeit des Netzwerks auf Grund dieses fluktuationsunterstützten Tunnelns hat für eine einfache parabolische Form der Tunnelbarriere die folgende Temperaturabhängigkeit [59]:

2-6

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{T_t}{T + T_s}\right),$$

wobei T_t die Temperatur ist, bei der die thermischen Spannungsfluktuationen groß genug sind, um die Energie der elektronischen Zustände auf die Höhe der Tunnelbarriere anzuheben. Das Verhältnis aus T_t / T_s bestimmt das Tunneln in der Abwesenheit der thermischen Fluktuationen und somit den endlichen Wert der

Leitfähigkeit für $T = 0 \text{ K}$. σ_0 ist der Wert der Leitfähigkeit für hohe Temperaturen $T \gg T_t$ [59].

Abbildung 8 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf der Leitfähigkeit nach Gleichung 2-6.

2.6 Optische und optoelektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

In diesem Abschnitt werden optische und optoelektronische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren vorgestellt.

2.6.1 Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Die Bandstruktur in Kohlenstoffnanoröhren ist eine Serie von eindimensionalen Subbändern des Leitungsbandes C_i mit $i = 1, 2, 3, \dots$ und eindimensionalen Subbändern der Valenzbandes V_j mit $j = 1, 2, 3, \dots$ (siehe Darstellung der Zustandsdichte in Abbildung 4), die aus den periodischen Randbedingungen resultieren, welche durch das Aufrollen des Graphengitters bedingt sind [54].

Optische Spektren wie Absorptionsspektren oder Spektren resonanter Ramanstreuung von Kohlenstoffnanoröhren werden von der Absorption bzw. Emission von Licht dominiert, das parallel zu der Nanoröhrenachse polarisiert ist [23]. Dieser Antenneneffekt ist eine Folge der Quasi-Eindimensionalität der Nanoröhren [22,2,43,49,69,15, 54]. Für eine zur Nanoröhrenachse senkrechte (transversale) Polarisation des absorbierten Lichts ist ein elektronischer Übergang zwischen Subbändern unterschiedlicher Indizes erlaubt, dh. zum Beispiel der Übergang mit der Energie E_{12} von dem energetisch höchsten Valenzsubband V_1 in das zweit-niedrigst liegende Leitungssubband C_2 (siehe Abbildung 4). Die enorme geometrische Anisotropie der Nanoröhre mit einem Längen-Zu-Durchmesser-Verhältnis von etwa 1000 führt jedoch zu einer Unterdrückung der transversalen Übergänge [54]. Für Licht, das parallel zu der Nanoröhrenachse polarisiert ist, sind nur die sogenannten longitudinalen Intersubbandübergänge zwischen Subbändern mit gleichen Indizes erlaubt. Diese Übergänge besitzen die Energien E_{ii} mit $i = 1, 2, 3, \dots$ [54]. Das Extinktionsspektrum von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren zeigt Resonanzen, deren energetische Lage der Energie der Intersubbandübergänge E_{11} , E_{22} entspricht [54]. Metallische Kohlenstoffnanoröhren zeigen die Absorptionsresonanz gemäß der Energie E_{11}^M ihres ersten Intersubbandübergangs [54]. Für höhere Photonenenergien werden die Resonanzen mit den Energien der Intersubbandübergänge von der Absorption der Elektronen der σ -Bindungen überlagert [61]. Photonen, deren

Energie sich in Resonanz mit der Energie eines longitudinalen Intersubbandübergangs befindet, werden absorbiert [54].

Ein auf Grund der Absorption eines Photons erzeugtes Elektron-Loch-Paar in einer einzelnen halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre relaxiert an die Kante des jeweils besetzten Subbandes. D.h. im Falle der Anregung des zweiten Intersubbandübergangs relaxiert das angeregte Elektron an die untere Subbandkante von C_2 und das in dem Subband V_2 erzeugte Loch an dessen obere Subbandkante (Bezeichnung der Subbänder in der Darstellung der Zustandsdichte siehe Abbildung 4). Nachfolgend kommt es zur Bildung eines Exzitons, dessen energetische Bindungszustände knapp unterhalb von C_2 liegen [54]. Nach einer Anregung des zweiten Intersubbandübergangs kann es jedoch auch zu einer Relaxation des Elektron-Loch-Paares in die Subbänder C_1 bzw. V_1 kommen, wonach ein Exziton erzeugt wird, dessen energetische Bindungszustände knapp unterhalb von C_1 liegt [54].

Bandlückenphotolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren wurde zuerst von der Gruppe um R. E. Smalley beobachtet [84]. Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen an einzelnen Nanoröhren offenbarten eine Lebenszeit der Exzitonen im Bereich zwischen 20 ps und 200 ps und eine geringe Photolumineszenzquantenausbeute von etwa 10^{-4} [41]. Dies deutet darauf hin, daß die strahlende Relaxation von Exzitonen mit einer signifikanten schnellen nichtstrahlenden Relaxation konkurriert [41]. Nichtstrahlende Zerfallsprozesse können zur Besetzung langlebiger Haftstellenzustände führen, die von Störstellen in der Nanoröhrenwand herrühren. Aber auch optisch inaktive Exzitonen, von denen angenommen wird, daß sie zur intrinsischen elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren gehören, können über nichtstrahlende Relaxationsprozesse erzeugt werden [41]. Aus zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen an einzelnen Nanoröhren läßt sich schließen, daß durch optische Anregung erzeugte Elektron-Loch-Paare in Kohlenstoffnanoröhren eine Relaxationszeit im Bereich von Pikosekunden besitzen [41].

2.6.2 Photoleitungsprozesse innerhalb von Kohlenstoffnanoröhren (und Hybridsystemen)

In diesem Abschnitt werden Prozesse vorgestellt, die einen Photoleitwert von Kohlenstoffnanoröhren verursachen. Man beachte die Diskussion der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Photoleitwertmessung in Abschnitt 6.3.1.

2.6.2.1 Photoleitung exzitonischer Natur durch die Trennung von optisch erzeugten Elektron-Loch-Paaren im angelegten elektrischen Feld

Die optische Anregung von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren führt zu der Bildung von Elektron-Loch-Paaren, die an die jeweilige Subbandkante relaxieren und Exzitonen bilden. Elektronen und Löcher werden in dem elektrischen Feld auf Grund der angelegten Spannung getrennt. Dies erhöht somit die Ladungsträgerdichte in der Nanoröhre. Die zusätzlichen unter optischer Anregung erzeugten Ladungsträger sind bei einer angelegten endlichen Spannung als Photoleitwert meßbar. Exzitonen an der zweiten und höheren Subbandkante, d.h. an C_n und V_n mit $n \geq 2$, können in freie Elektronen und Löcher zerfallen und zu einem Photoleitwert führen. Das erste Exziton an C_1 und V_1 jedoch besitzt eine Bindungsenergie von mehreren Hundert meV und sollte deshalb nicht leicht in ein freies Elektron und Loch zerfallen [3,113,73]. Die Trennung von Elektron-Loch-Paaren in dem angelegten elektrischen Feld konkurriert mit deren strahlender und nichtstrahlender Rekombination [29].

Abbildung 9 zeigt die Gleichstrom–Gleichspannungskennlinie einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre ohne und mit optischer Anregung. Die Differenz zwischen dem Leitwert mit optischer Anregung und dem Leitwert ohne optische Anregung an der Stelle einer bestimmten *Source-Drain*-Spannung ist der Photoleitwert bei dieser *Source-Drain*-Spannung (siehe auch Abschnitt 6.3.1). Die in Abbildung 9 eingebettete Abbildung skizziert den Verlauf der Energie der Bänder entlang der Nanoröhre zwischen *Source*- und *Drain*-Kontakt und die Fermienergien der Kontakte bei einer endlichen angelegten Spannung.

Durch die überschüssigen Elektronen am *Drain*-Kontakt wird die Schottky-Barriere zwischen Nanoröhre und *Drain*-Kontakt erhöht. Die überschüssigen positiven Ladungen am *Source*-Kontakt kompensieren die Schottky-Barriere zwischen Nanoröhre und *Source*-Kontakt und verbiegen die Bänder bei entsprechendem Betrag der angelegten Spannung in der *Source*-Kontaktzone nach unten. (Man beachte die Diskussion der Schottky-Barriere zwischen halbleitender Nanoröhre und Metallkontakt in Abschnitt 2.5.2.)

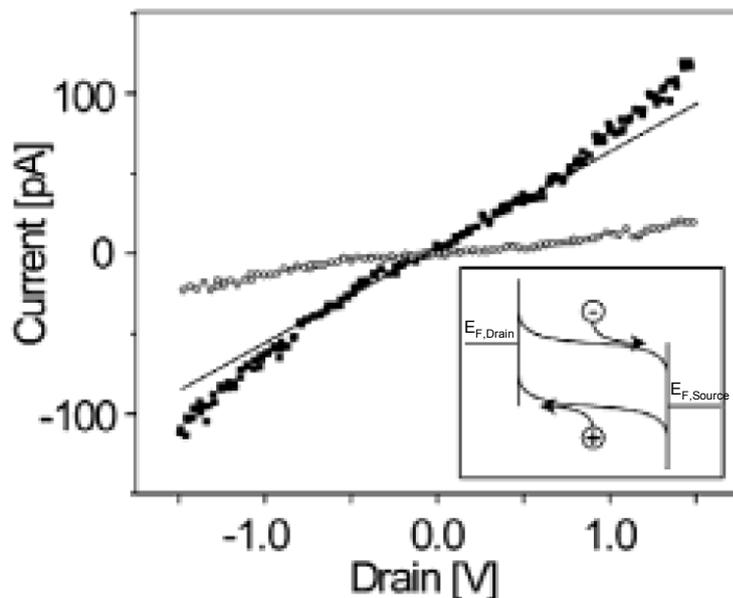


Abbildung 9: Gleichstrom (Current) – Gleichspannungs- (Drain) Kennlinie einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre ohne optische Anregung (leere Kreise) und mit infraroter optischer Anregung (schwarze Quadrate).

Die eingebettete Abbildung zeigt ein Schema des Verlaufs der Energie der Bänder entlang der Nanoröhre zwischen Source- und Drain-Kontakt bei einer endlichen angelegten Spannung, die die Trennung von Elektron-Loch-Paaren verursacht [29].

Die Injektion von Ladungsträgern von den Kontakten in die Nanoröhre ist durch die Schottky-Barrieren limitiert. Die in der Nanoröhre durch optische Anregung erzeugten Elektronen und Löcher können jedoch von der Nanoröhre auf die Kontakte überzugehen [29].

Messungen an einzelnen [29] Kohlenstoffnanoröhren und Kohlenstoffnanoröhrenensembles [33] haben ergeben, daß der Photoleitwertⁱ unter Einstrahlung der Photonenenergien Resonanzen zeigt, die mit den Energien der Intersubbandübergänge korrelieren. Abbildung 10 zeigt die Messung des Photoleitwerts von zwei unterschiedlichen, einzelnen Kohlenstoffnanoröhren unterschiedlichen Durchmessers als Funktion der Photonenenergie durch die Gruppe von Ph. Avouris [29].

ⁱ In der zitierten Arbeit [29] bezieht sich der Begriff „Photocurrent“ auf eine Photoleitwertmessung, wie sie in Abschnitt 6.3.1 inhaltlich definiert wird. Der Photoleitwert ergibt sich analog zu den Photoleitwertmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus dem Quotienten aus „Photocurrent“ und konstant angelegter Source-Drain-Spannung.

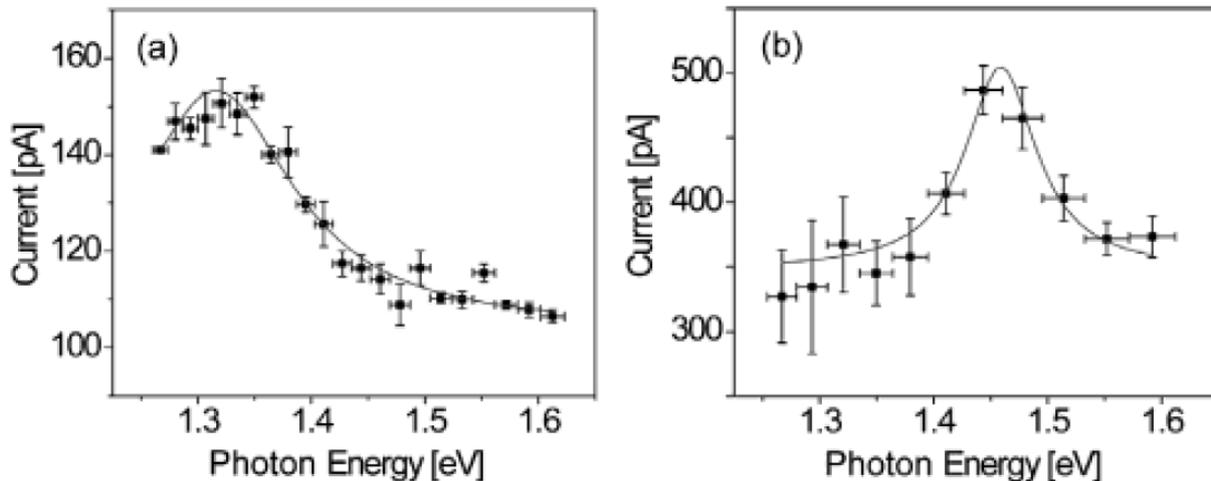


Abbildung 10: Spektrale Abhängigkeit des „Photocurrent“ⁱⁱ in zwei (a und b) unterschiedlichen einzelnen Kohlenstoffnanoröhren gemessen mit einer Source-Drain-Spannung von -1V.

Die Resonanzen in (a) und (b) korrelieren jeweils mit der Energie des zweiten Intersubbandübergangs E_{22} der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre. Die Nanoröhre der Messung in (a) besitzt auf Grund der geringeren Energie E_{22} gemäß dem Kataura-Plot in Abbildung 5 einen größeren Durchmesser als die Nanoröhre der Messung in (b). Die Meßwerte sind durch Lorentz-Resonanzkurven (durchgezogene Linien) approximiert [29].

Die Resonanzen des Photoleitwerts in Abbildung 10a und Abbildung 10b kennzeichnen den zweiten Intersubbandübergang der jeweiligen Nanoröhre. Die Durchmesser der beiden Nanoröhren sind für die verwendeten Nanoröhren typisch, die mit dem Laserverdampfungsverfahren hergestellt wurden [29].

Der Antenneneffekt in einzelnen Kohlenstoffnanoröhren [2, 54] zeigt sich ebenfalls bei der Messung des Photoleitwerts, der unter Lichteinstrahlung mit linearer Polarisation senkrecht zu der Nanoröhrenachse im Vergleich zu einer parallelen Einstrahlungspolarisation stark unterdrückt wird [29].

ⁱⁱ In der zitierten Arbeit [29] bezieht sich der Begriff „Photocurrent“ auf eine Photoleitwertmessung wie sie in Abschnitt 6.3.1 definiert wird. Der Photoleitwert ergibt sich analog zu den Photoleitwertmessungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus dem Quotienten aus „Photocurrent“ und konstant angelegter Source-Drain-Spannung.

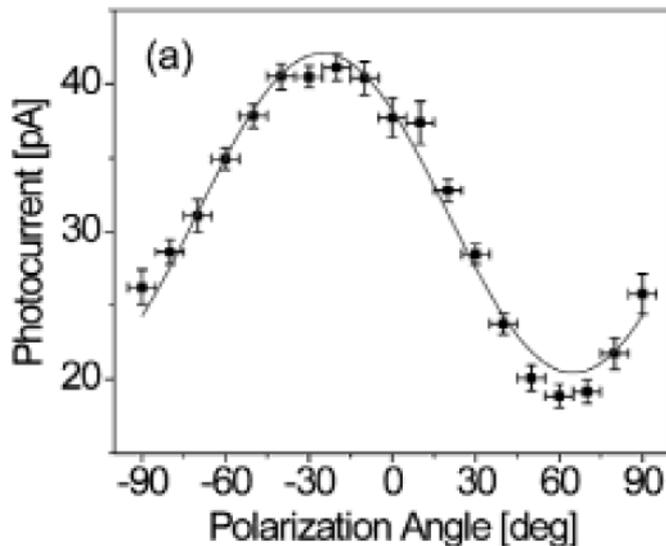


Abbildung 11: „Photocurrent“ (siehe Fußnote) in Abhängigkeit der Polarisationsorientierung (Polarisationswinkel, engl. „polarization angle“) einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre [29].

Der Photoleitwert einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre in Abhängigkeit des Polarisationswinkels zwischen eingestrahelter Polarisationsorientierung und der räumlichen Orientierung der Nanoröhrenachse zeigt einen sinusförmigen Verlauf [29], wie aus Abbildung 11 ersichtlich ist.

Die zeitaufgelöste Messung des Photoleitwerts eines Ensembles von Kohlenstoffnanoröhren in der Gruppe von Y. Achiba ergab eine Relaxationszeit des Photoleitwerts im Bereich weniger Nanosekunden [33]. Dem begrenzten Relaxationszeitaufhebungsvermögen der in [33] angewandten Meßmethode ist geschuldet, daß dieser Wert größer ist als die in Abschnitt 2.6.1 angesprochene Relaxationszeit elektronischer Anregungen in Kohlenstoffnanoröhren im Bereich von Pikosekunden [41].

2.6.2.2 Bolometrische Photoleitung

Der Begriff der bolometrischen Photoleitung einer Struktur bezieht sich auf einen Photoleitwert, dessen Ursache thermischer Natur ist, also auf der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit σ basiert [82]:

$$\frac{d\sigma}{dT} = e\mu \frac{dn}{dT} + en \frac{d\mu}{dT},$$

e ist die Elementarladung, μ ist die Beweglichkeit der Ladungsträger und n die Ladungsträgerdichte der Elektronen bzw. der Löcher. Die mit der Temperatur zunehmende Leitfähigkeit ($d\sigma/dT > 0$) der Nanoröhre kann demnach ihre Ursache in einer mit der Temperatur ansteigenden Ladungsträgerdichte ($dn/dT > 0$) oder bzw.

und in einer mit der Temperatur ansteigenden Ladungsträgerbeweglichkeit ($d\mu/dT > 0$) haben.

Wesen eines Leitwerts bolometrischer Natur ist, daß die Temperaturänderung des Reservoirs aus Elektronen und Löchern, das hier und im folgenden als elektronisches Reservoir einer Nanoröhre bezeichnet werden soll, eine Änderung des Leitwerts verursacht. Licht, das in der Nanoröhre absorbiert wird, führt direkt zu einer Temperaturerhöhung ihres elektronischen Reservoirs relativ zu der Temperatur des Nanoröhrengitters [82]. Die Temperaturerhöhung des elektronischen Reservoirs relaxiert während eines kurzen Zeitintervalls zurück auf die Gittertemperatur. Das bolometrische Photoleitwertsignal auf Grund der direkten Temperaturerhöhung des elektronischen Reservoirs relaxiert in demselben Zeitintervall wie die Temperatur des elektronischen Reservoirs. Dessen Relaxationszeit liegt im Bereich von Nanosekunden [82]. Der Wärmetransport von dem elektronischen Reservoir auf das Gitter erhöht auch die Gittertemperatur [82], die jedoch während einer deutlich längeren Zeitkonstante im Bereich von 1 ms bis 100 ms auf ihre Umgebungstemperatur relaxiert [50]. Der große Unterschied zwischen dem Betrag der thermischen Relaxationszeit des elektronischen Reservoirs und der des Gitters hat seine Ursache in der einerseits sehr schnellen nicht-strahlenden Rekombination von Elektron-Loch-Paaren auf Grund von Elektron-Phonon-Streuung und andererseits in der geringen thermischen Ankopplung des Nanoröhrengitters mit seiner Umgebung [50].

Da im Mittel die Temperatur des elektronischen Reservoirs der Temperatur des Gitters folgt [82], verursacht die Temperaturerhöhung des Gitters einen Photoleitwert mit der Relaxationszeit im benannten Bereich von Millisekunden [50]. Auf Grund der unterschiedlichen Relaxationszeiten kann somit grundsätzlich zwischen einem schnell relaxierenden Photoleitwert bolometrischer Natur mit kurzer Relaxationszeit im Bereich von Nanosekunden und einem langsam relaxierenden bolometrischen Photoleitwert mit einer Relaxationszeit im Bereich von Millisekunden unterschieden werden. Die kurze Relaxationszeit basiert auf einer Temperaturrelaxation des elektronischen Reservoirs zurück auf die Gittertemperatur, die lange Relaxationszeit hat ihren Ursprung in der Temperaturrelaxation des Gitters auf die Temperatur des Umgebungsbads [82].

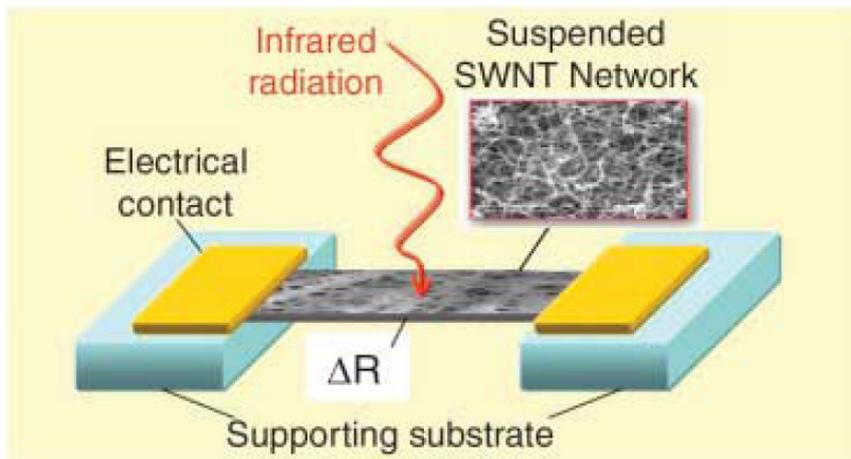


Abbildung 12: Probenarchitektur eines kontaktierten freitragenden Netzwerks von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (engl. *suspended single-walled carbon nanotube network*).

Der Widerstand erfährt eine Änderung ΔR auf Grund einer Temperaturerhöhung durch Lichtabsorption in Resonanz mit den Intersubbandübergängen in den Kohlenstoffnanoröhren (siehe auch Abbildung 14). Das Netzwerk besitzt eine reduzierte Wärmeankopplung an das unterstützende Substrat (engl. *supporting substrate*) [50].

Gemäß dieser Kategorisierung wurde in der Gruppe von R. C. Haddon ein bolometrischer Photoleitwert mit langer Relaxationszeit auf Grund der Temperaturrelaxation des Nanoröhrengitters an einem Kohlenstoffnanoröhrenensemble mit einer freitragenden Probenarchitektur beobachtet (siehe Abbildung 12) [50]. Die freitragende Probenarchitektur führt dazu, daß die thermische Ankopplung des Ensembles an das Substrat reduziert ist. Dies resultiert unter optischer Anregung in einer Temperaturerhöhung des Kohlenstoffnanoröhrengitters [50].

Der sich daraus ergebende Photoleitwert des Kohlenstoffnanoröhrennetzwerks besitzt typischerweise eine Relaxationszeit von etwa 50 ms, wie aus dem Teilbild in Abbildung 13 ersichtlich ist. Dementsprechend zeigt sich in Abbildung 13, daß das Photoleitwertsignal in einem Bereich der *Chopper*-Frequenz von bis zu 100 Hz auf unter 10 % des maximalen Signals zurückgeht [50].

Abbildung 14 verdeutlicht die Korrelation zwischen dem Extinktionsspektrum des freitragenden Ensembles und dem spektralem Verhalten seines bolometrischen Photoleitwerts [50].

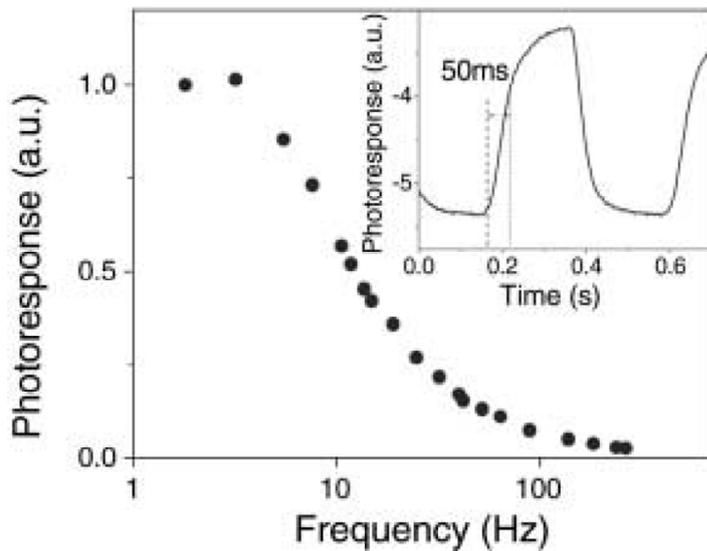


Abbildung 13: Abhängigkeit der Photoantwortⁱⁱⁱ (engl. photoresponse) in beliebiger Einheit (engl. a.u. = arbitrary units) von der Chopper-Frequenz (engl. frequency)
 Teilbild: Zeitliches Verhalten der Photoantwort unter rechteckförmiger Laseranregung mit einer charakteristischen Zeitkonstante von 50 ms [50].

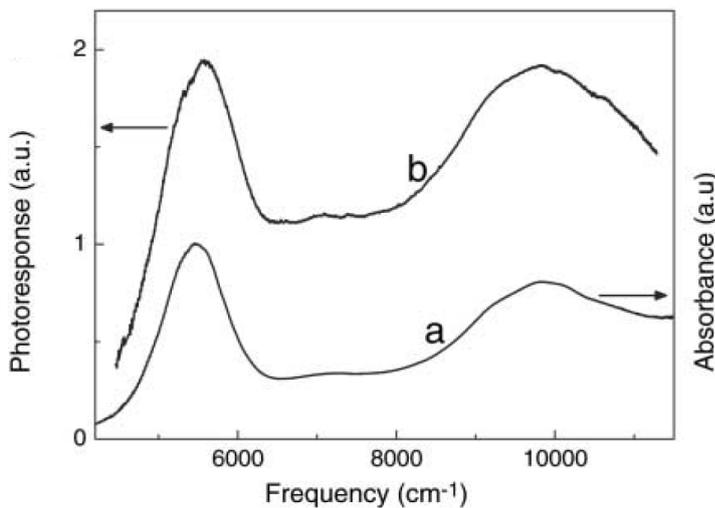


Abbildung 14: Korrelation zwischen Extinktionspektrum (engl. Absorbance) (a) eines freitragenden Ensembles von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und dessen Photoantwort (engl. Photoresponse) (b) in Abhängigkeit der Wellenzahl λ^{-1} (engl. Frequency).

Auch hier korrelieren die beiden Resonanzen in den Kurven (a) und (b) mit den Intersubbandübergängen der Nanoröhren [50].

ⁱⁱⁱ In der zitierten Arbeit [50] bezieht sich der Begriff Photoantwort auf eine Photoleitwertmessung, wie sie in Abschnitt 6.3.1 inhaltlich definiert wird.

Auch hier korrelieren die beiden Resonanzen im Extinktionsspektrum (siehe Abbildung 14 Kurve a) und in dem spektralen Verlauf der Photoantwort^{iv} (siehe Abbildung 14 Kurve b) mit den Energien der Intersubbandübergänge der verwendeten Nanoröhren [50].

2.6.2.3 Molekulare Photodesorption

Die Gruppe von H. Dai wies eine Veränderung des Leitwerts einzelner Kohlenstoffnanoröhren auf Grund einer Desorption bzw. Adsorption von O₂- und NO₂-Molekülen nach [18]. Die hohe Elektronegativität dieser Moleküle führt bei der Adsorption an die Kohlenstoffnanoröhre zu einer p-Dotierung der Nanoröhre. Unter Einstrahlung von UV-Licht verringert sich der Leitwert der Nanoröhre, da die dotierenden Moleküle von der Nanoröhre desorbieren [18]. In der Nanoröhre optisch angeregte Plasmonen verursachen die molekulare Desorption, indem sie innerhalb weniger Femtosekunden in die Anregung von einzelnen, heißen Elektronen relaxieren, die wiederum die molekulare Desorption induzieren [18]. Unter atmosphärischem Umgebungsdruck, steigt der Leitwert der Nanoröhre nach dem Ausschalten des Lasers unter molekularer Adsorption an die Nanoröhre wieder an. Die Abnahme bzw. die Wiederzunahme des Leitwerts auf Grund des Desorptions- bzw. Adsorptionsprozesses relaxiert innerhalb von Sekunden bis Minuten [18].

2.6.3 Photospannung durch Schottky-Kontaktbarrieren

In Abschnitt 2.5.2 wurden Schottky-Kontaktbarrieren diskutiert, die entstehen, wenn eine halbleitende oder metallische Kohlenstoffnanoröhre mit Metallkontakten versehen wird. In der Gruppe von A. Mews wurde ein Photostrom und eine Photospannung an einzelnen metallischen Kohlenstoffnanoröhren zwischen AuPd-Metallkontakten gemessen, was auf eine Ladungstrennung an Schottky-Barrieren zurückzuführen ist [8].

Die Schottky-Barrieren entstehen, wenn die Nanoröhre mit einem Metall in Kontakt kommt, dessen Fermienergie sich von der Fermienergie der Nanoröhre unterscheidet. Das Fermienergielevel von AuPd liegt energetisch niedriger als das Fermienergielevel der Nanoröhre. Bildet sich der Kontakt aus, so kommt es zu einem Abgleich der Fermienergielevels. Dies geschieht durch einen Übertrag von Elektronen von der Nanoröhre zu den Metallkontakten, was zu einer Aufwärtsverbiegung der Bänder an der Kontaktstelle führt, wie sie in Abbildung 6 gezeigt ist.

^{iv} In der zitierten Arbeit [50] bezieht sich der Begriff Photoantwort auf eine Photoleitwertmessung, wie sie in Abschnitt 6.3.1 inhaltlich definiert wird.

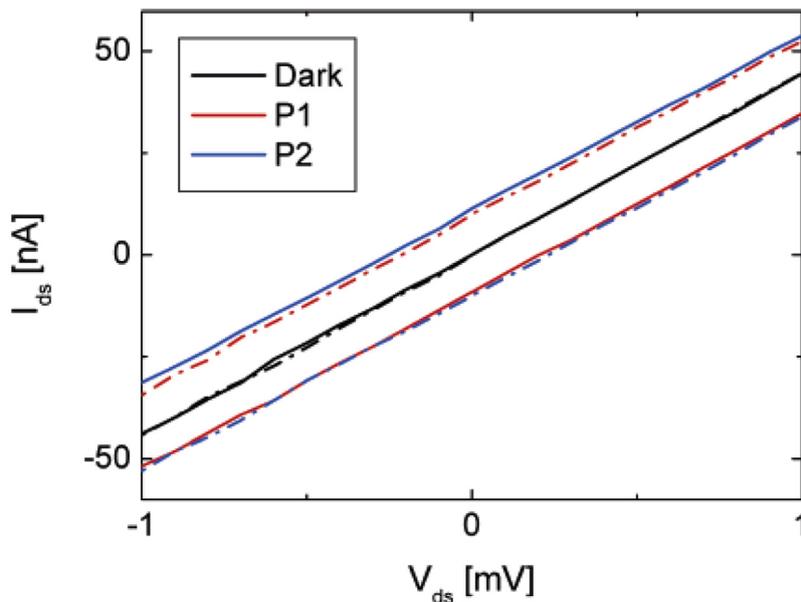


Abbildung 15: Strom- (I_{SD}) Spannungs- (V_{SD}) Kennlinie einer einzelnen kontaktierten Nanoröhre ohne optische Anregung (schwarze Linien, „Dark“), mit dem Laserpunkt auf dem Rand des Kontakts „P1“ (rote Linien) und auf dem Rand des anderen Kontakts „P2“ (blaue Linien).

Die durchgezogenen Kennlinien werden erhalten, wenn P1 Drain-Kontakt und P2 Source-Kontakt ist, die gestrichelten Linien gehören zu einer Vertauschung von Source- und Drain-Kontakt [8].

Elektron-Loch-Paare, die sich im Bereich dieser Bänderverbiegung befinden, werden getrennt, falls ihre Bindungsenergie geringer ist als der Gewinn an potentieller Energie auf Grund der Bänderverbiegung. An den Kontakten lässt sich dann eine Photospannung abgreifen. Abbildung 15 zeigt die Messung der Strom-Spannungskennlinie einer einzelnen an beiden Enden mit AuPd kontaktierten metallischen Kohlenstoffnanoröhre [8]. Die beiden schwarzen Kennlinien wurden ohne Laseranregung gemessen, die roten Kennlinien unter Beleuchtung des Übergangs zwischen Nanoröhre und dem Kontakt „P1“ und die blauen Kennlinien unter Beleuchtung des Übergangs zwischen Nanoröhre und dem anderen Kontakt, genannt „P2“. Für eine genaue Ortsauflösung der optischen Anregung wurde ein konfokales Mikroskop mit einer Auflösung von etwa 250 nm eingesetzt [8]. Die durchgezogenen Kennlinien werden erhalten, wenn P1 *Drain*-Kontakt und P2 *Source*-Kontakt ist, die gestrichelten Linien gehören zu einer Vertauschung von *Source*- und *Drain*-Kontakt [8]. Bei 0 V angelegter Spannung fließt ein Photostrom durch die Probe. Unter Anlegen einer Spannung, die die Photospannung kompensiert, ist der Strom durch die Probe gleich 0 A. Die Beleuchtung einer der beiden Schottky-Barrieren verschiebt die Strom-Spannungskennlinie aus dem

Ursprung heraus. Man beachte auch die Diskussion zur Messung einer Photospannung bzw. eines Photostroms in Abschnitt 6.3.2.

Bei der Messung, die in Abbildung 15 dargestellt ist, wurde eine Photospannung von etwa 0.2 mV bestimmt [8]. Sind die Schottky-Barrieren spiegelsymmetrisch, so erfolgt die Ladungstrennung an einer Schottky-Barriere spiegelsymmetrisch zu der anderen, dementsprechend besitzen die an den Kontakten erzeugten Photospannungen unterschiedliches Vorzeichen mit etwa dem gleichen Betrag. Dies ist in Abbildung 15 zum Beispiel aus den etwa betragsgleichen Verschiebungen der roten und blauen durchgezogenen Kennlinien gegenüber der schwarzen Kennlinie zu ersehen.

3 II-VI-Halbleiternanokristalle

In diesem Kapitel werden die elektronischen und optischen Eigenschaften von II-VI-Halbleiter-Nanokristallen vorgestellt, zu denen auch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten CdTe-Nanokristalle gehören.

3.1 Elektronische Eigenschaften von II-VI-Halbleiternanokristallen

Ein Nanokristall besteht aus etwa 10^2 bis 10^4 Atomen [39]. Elektronen in Nanokristallen erfahren eine räumlich Einschränkung in drei Dimensionen. Deshalb werden Nanokristalle auch Quantenpunkte genannt. Die räumliche Einschränkung der Elektronen und Löcher in einem Nanokristall lässt sich mit dem Modell eines Teilchens in einem unendlich hohen Potentialtopf beschreiben [39], und führt zu einer Quantisierung der erlaubten k-Vektoren im k-Raum. Die x-Komponenten der k-Vektoren zweier Zustände, die im Energiespektrum aufeinander folgen, unterscheiden sich um den Wert Δk_x , der von der Breite des Potentialtopfes in x-Richtung abhängt. Analoges gilt für y- und z-Komponenten [39]. Die Energiedispersionsrelationen sind wie in einem makroskopischen Kristall parabolisch, aber jedes einzelne parabolische Band ist nun fragmentiert in ein Ensemble von Punkten. Dies ist in Abbildung 16A schematisch dargestellt [39]. Somit sind nur diskrete Energiezustände erlaubt, die als Delta-Funktionen an der Stelle der Energie des jeweiligen Zustandes in der Zustandsdichte $D_{0d}(E)$ auftauchen. Dies wird in Abbildung 16B dargestellt [39]. Auf Grund ihres diskreten Energiespektrums werden Quantenpunkte auch künstliche Atome genannt.

Durch optische Anregung kommt es in dem Nanokristall zu der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares. Der Energieunterschied E_{10} zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand in einem Quantenpunkt aus einem Halbleitermaterial setzt sich in erster Näherung aus drei Beiträgen zusammen [39]. Der erste Beitrag ist die Energie der Bandlücke des makroskopischen halbleitenden Kristalls $E_g(\text{makro})$. Der zweite Beitrag ist der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand eines Teilchens im unendlich hohen Potentialtopf mit der Breite d . Der dritte Beitrag ergibt sich aus der Coulombwechselwirkung zwischen dem angeregten Elektron und dem entstandenen Loch.

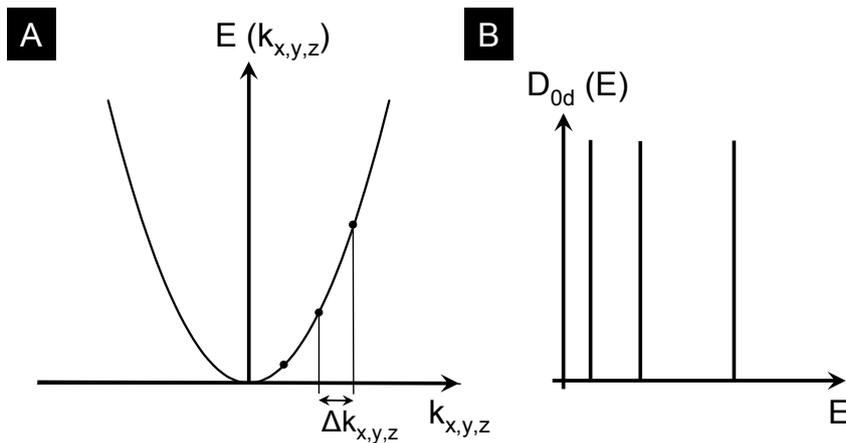


Abbildung 16: (A) Schematische Darstellung der in Punkte fragmentierten Energiedispersionsrelation eines Quantenpunkts in einer Dimension des k -Raumes. (B) Darstellung der Zustandsdichte eines Quantenpunkts [39].

Somit ergibt sich [39]:

3-1

$$E_{10}(d) = E_g(\text{makro}) + \frac{\hbar^2}{2 \cdot m^* \cdot d^2} - \frac{1.8 \cdot e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r d},$$

wobei m^* die reduzierte Masse des Exzitons und ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials ist. E_{10} wird auch manchmal als die Bandlücke eines Nanokristalls bezeichnet, dabei muß man sich jedoch vor Augen führen, daß ein Leitungs- und Valenzband im Quantenpunkt nicht existiert, sondern lediglich ein diskretes Energiespektrum, das sich mit Variation der Größe d des Quantenpunktes variieren läßt.

3.2 Optische Eigenschaften von II-VI-Halbleiternanokristallen

Die Energie E_{10} zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand im Nanokristall läßt sich über seine Größe variieren [39]. Dies ist die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron-Loch-Paar in dem Nanokristall zu erzeugen. Photonen mit einer geringeren Energie werden nicht absorbiert, was dazu führt, daß das spektrale Einsetzen der Absorption ebenfalls größenabhängig ist. Dies zeigt Abbildung 17 [39,123]. Kleinere CdSe-Nanokristalle haben ein Absorptionsspektrum, das gegenüber größeren Nanokristallen zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist [39]. Dies gilt auch für das Fluoreszenzspektrum von Nanokristallen. Für einen bestimmten Nanokristall gilt, daß das Maximum der Fluoreszenz bei einer größeren Wellenlänge als das Absorptionsmaximum liegt. Diese spektrale Verschiebung nennt man Stokes-Verschiebung.

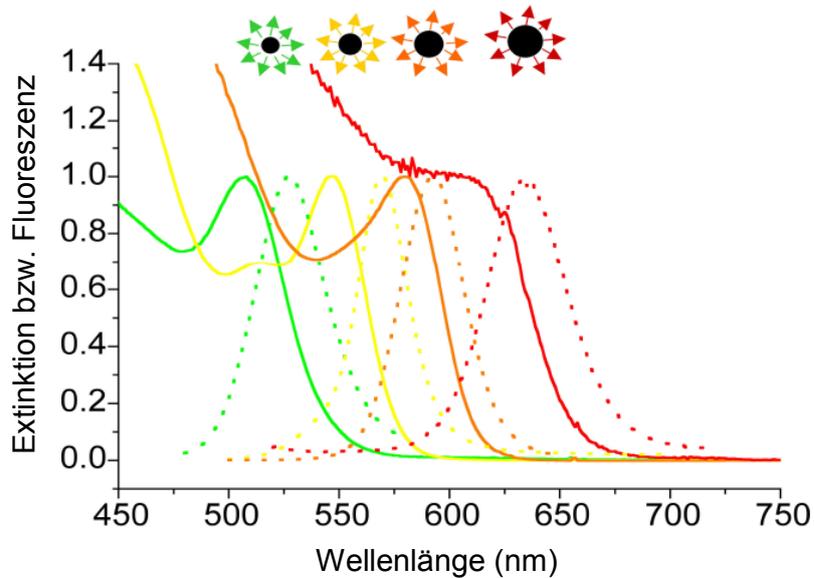


Abbildung 17: Extinktions- (durchgezogene Linien) und Fluoreszenzspektren (gestrichelte Linien) von CdSe Nanokristallen verschiedener Größe.

Die Absorptionsmaxima von grün, gelb, orange und rot fluoreszierenden Nanokristallen mit dem Durchmesser von 2.3 nm, 4.0 nm, 3.8 nm und 4.6 nm liegen bei 507 nm, 547 nm, 580 nm und 605 nm. Die Fluoreszenzmaxima liegen bei 528 nm, 570 nm, 592 nm und 637 nm [39,123].

Sie wird mit dem Spektrum der exzitonischen Bindungszustände im Nanokristall und den optischen Auswahlregeln bei der Absorption von Photonen erklärt [39]. Der exzitonische Grundzustand in einem Nanokristall besitzt den Drehimpuls 0 [39]. Innerhalb der Dipolapproximation, führt die Absorption eines Photons jedoch zu der Erzeugung eines Exzitons in einem Zustand mit dem Drehimpuls +1 oder -1. Die Energie, die dafür benötigt wird, entspricht der spektralen Lage des Absorptionsmaximums [39]. Nun relaxiert dieser angeregte exzitonische Bindungszustand nichtstrahlend in einen Zustand mit dem Drehimpuls 2. Dieser Zustand kann aber in erster Näherung auf Grund der optischen Auswahlregeln nicht in den elektronischen Grundzustand mit Drehimpuls 0 übergehen, weshalb dieser Zustand auch „dunkles Exziton“ genannt wird [39]. Durch leichte Störungen durch das Kristallgitter kann dieser Zustand jedoch strahlend relaxieren und zwar mit einer verlängerten Fluoreszenzlebenszeit und einem rotverschobenen Fluoreszenzmaximum gegenüber dem Absorptionsmaximum [39]. Die Breite des Fluoreszenzmaximums korreliert mit der Verteilung der Nanokristalldurchmesser im Ensemble [39].

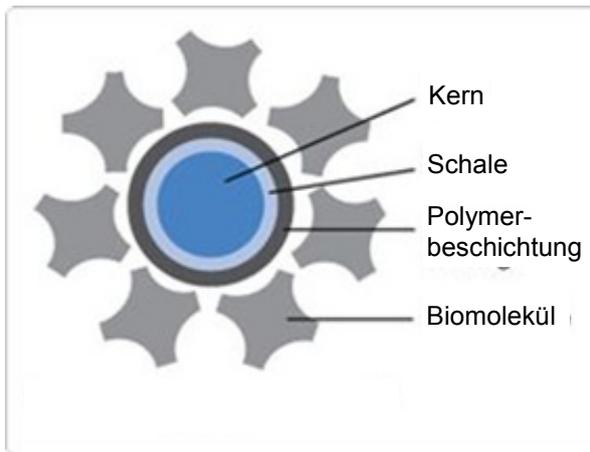


Abbildung 18: Aufbau der verwendeten Nanokristalle [120].

3.2.1 Struktur der verwendeten CdTe-Nanokristalle

Nanokristalle werden oft so hergestellt, daß sie aus einem Kernmaterial und einem Schalenmaterial, das den Kern umgibt, aufgebaut sind [39]. Beide Materialien sind Halbleiter, wobei das Schalenmaterial eine größere Bandlücke besitzt als das Kernmaterial.

Dies führt dazu, daß durch optische Anregung erzeugte Elektron-Loch-Paare im Kern nicht über Oberflächenzustände relaxieren können, da das „Leitungsband“ der Schale energetisch höher als das „Leitungsband“ des Kerns und das „Valenzband“ der Schale energetisch niedriger als das „Valenzband“ des Kerns liegt [39].

Somit wird nichtstrahlende Rekombination von Elektron-Loch-Paaren über Oberflächenzustände weniger wahrscheinlich und die Quantenausbeute der Fluoreszenz steigt an [39]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten CdTe-Nanokristalle besitzen die in Abbildung 18 dargestellte Struktur [120]. Der Kern besteht aus CdTe, die Schale aus ZnS, darauf folgt eine Polymerbeschichtung, auf der eine Schicht von Biomolekülen, genauer Streptavidin, aufgebracht ist [120].

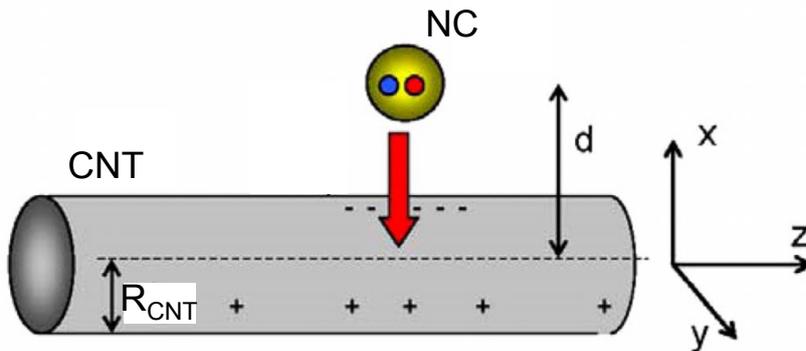


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Systems aus Nanokristall und Nanoröhre und der coulombschen Dipol-Dipol-Wechselwirkung [45].

4 Förster-Resonanzenergietransfer innerhalb eines Hybridsystems aus CdTe-Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre

In diesem Kapitel wird die Quantifizierung des Förster-Resonanzenergietransfers (FRET) zwischen einem CdTe-Nanokristall und einer Kohlenstoffnanoröhre auf Grund der Berechnung der FRET-Transferrate vorgestellt.

Nanokristall (NC) und Kohlenstoffnanoröhre (CNT) sind aneinander gebunden. Abbildung 19 zeigt die schematische Darstellung des Hybridsystems aus einem kugelförmigen Nanokristall und einem hohlen Zylinder, der Kohlenstoffnanoröhre, mit dem Abstand d zwischen dem Nanokristallmittelpunkt und der Nanoröhrenachse mit dem Radius R_{CNT} [45]. Die Absorption eines Photons durch den Nanokristall bewirkt die Bildung eines Exzitons im Nanokristall, dessen Elektron und Loch in Abbildung 19 durch einen blauen und roten Punkt angedeutet ist. Die *Coulomb*-Wechselwirkung des Exziton-Dipols mit den delokalisierten π -Elektronen der Nanoröhre ist durch negative (-) und positive (+) Ladungen auf der Nanoröhre dargestellt [45]. In Abbildung 20 ist jeweils für Nanokristall und Nanoröhre der elektronische Grundzustand $|0\rangle$ und die angeregten Zustände mit der dazwischen liegenden Bandlücke dargestellt. Einfallende Photonen sind als gelbe Pfeile skizziert [45]. In beiden Materialkomponenten kommt es für den Fall, daß die Energie der einfallenden Photonen größer als die jeweilige Bandlückenenergie ist, zu der Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Diese elektronischen Anregungen sind mit einem roten gestrichelten Pfeil angedeutet. Elektronen und Löcher relaxieren an die Bandkante (durchgezogener blauer Pfeil) und bilden Exzitonen. Sowohl im Nanokristall als auch in der Nanoröhre kommt es zu Interbandrelaxationen von Exzitonen, was durch gestrichelte blaue Pfeile skizziert wird.

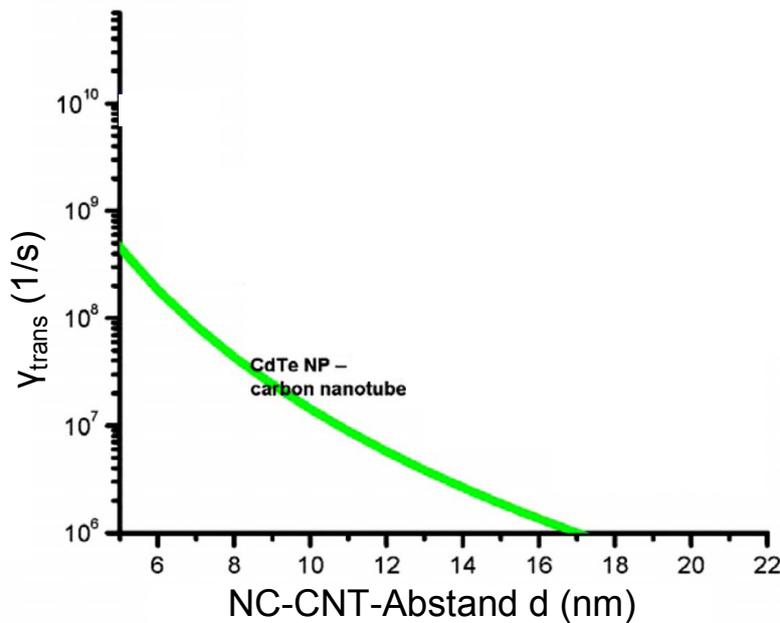


Abbildung 21: Abhängigkeit der FRET-Transferrate zwischen CdTe-Nanokristall (CdTe NP) und Kohlenstoffnanoröhre (engl. carbon nanotube) von dem Abstand d nach der Gleichung 4-1 [45].

wobei $d_{\text{exz}} = 0.8 \text{ \AA}$ das Dipolmoment des Exzitons, $\epsilon_{\text{eff}} = (2\epsilon_0 + \epsilon_{\text{CdTe-NC}})/3$ die effektive Dielektrizitätskonstante des Nanokristalls mit $\epsilon_{\text{CdTe-NC}} = 7.2$ und $\text{Im } \epsilon_{\text{CNT}}$ der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante der Nanoröhre ist [45]. $\epsilon_{\text{CNT}}(\omega_{\text{exz}})$ ist abhängig von der Frequenz des Exzitons ω_{exz} im Nanokristall. Für $\hbar\omega_{\text{exz}} = 1.2 \text{ eV}$ und $R_{\text{CNT}} = 0.37 \text{ nm}$ beträgt $\text{Im } \epsilon_{\text{CNT}} \approx 12.2$ [45]. Die FRET-Transferrate ist proportional zu $1/d^5$. Für den traditionellen Fall, daß Donator und Akzeptor beide isotrop sind, verhält sich die FRET-Transferrate proportional zu $1/d^6$. Der geringere räumliche Abfall der Transferrate im Fall von FRET zwischen Nanokristall und Nanoröhre ist der Quasi-Eindimensionalität der Nanoröhre geschuldet [45].

Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der FRET-Transferrate zwischen Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre von dem Abstand d nach der Gleichung 4-1 mit den genannten Parametern in einem Bereich, für den die Voraussetzung $d \gg R_{\text{CNT}}$ gilt [45].

Der FRET-Prozess konkurriert mit der Interbandrelaxation der Exzitonen im Nanokristall, bei der die Energie des Exzitons in die Erzeugung von Photonen oder Phononen im Nanokristall übergeht. Die sogenannte FRET-Effizienz E_{FRET} bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der die Energie eines Exzitons im Nanokristall auf die Nanoröhre transferiert wird, und ergibt sich aus dem Verhältnis von γ_{FRET} zu der Summe aus der Rekombinationsrate des Exzitons im Nanokristall unter Abwesenheit eines FRET-Prozesses und der Energietransferrate γ_{FRET} [64]:

4-2

$$E_{\text{FRET}} = \frac{\gamma_{\text{FRET}}}{\frac{1}{\tau_{\text{exz,NC}}} + \gamma_{\text{FRET}}},$$

wobei $1/\tau_{\text{exz,NC}}$ die Rekombinationsrate des Exzitons im Nanokristall unter Abwesenheit eines FRET-Prozesses und damit $\tau_{\text{exz,NC}}$ die exzitonische Lebensdauer im Nanokristall unter Abwesenheit eines FRET-Prozesses ist.

Gleichung 4-1 lässt sich schreiben als:

4-3

$$\gamma_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{exz,NC}}} \left(\frac{R_0}{d} \right)^5 \Leftrightarrow R_0 = d \cdot \sqrt[5]{\gamma_{\text{FRET}} \cdot \tau_{\text{exz,NC}}},$$

wobei R_0 ein für das System aus Donator und Akzeptor charakteristischer Abstand ist, der Försterradius genannt wird [64]. Mit Gleichung 4-3 und 4-2 wird E_{FRET} zu:

4-4

$$E_{\text{FRET}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{d}{R_0} \right)^5}.$$

R_0 bezeichnet somit den Abstand zwischen Donator und Akzeptor, für den die FRET-Effizienz 0.5 beträgt.

5 Nanohybridssysteme aus Kohlenstoffnanoröhren und CdTe-Nanokristallen

Die Bindung von CdTe-Nanokristallen an Kohlenstoffnanoröhren resultiert in einem Hybridmaterial, das aus Nanokristall-Kohlenstoffnanoröhren-Hybridmaterialen besteht.

5.1 Herstellung des Nanohybridmaterials

Anhand eines naßchemischen Funktionalisierungsverfahrens werden CdTe-Nanokristalle über ein molekulares Verbindungssystem an Kohlenstoffnanoröhren gebunden. Daraufhin wird das Hybridmaterial auf die Oberfläche eines oxidierten Siliziumchips aufgebracht und kontaktiert.

5.1.1 Die Verbindungsmoleküle Biotin und Streptavidin

Um Nanokristalle an Kohlenstoffnanoröhren zu binden, wird das molekulare Bindungspaar Biotin-Streptavidin verwendet, wobei Biotinmoleküle an Kohlenstoffnanoröhren kovalent gebunden werden, die daraufhin mit streptavidin-umhüllten Nanokristallen wechselwirken. Die streptavidin-umhüllten Nanokristalle wurden bezogen von [35].

Das Protein Streptavidin ist ein Tetramer und besitzt zahlreiche biochemische Anwendungen auf Grund seiner hohen Bindungsaffinität zu dem Protein Biotin [117,26]. Die Röntgenstrukturanalyse des Streptavidin-Biotin-Komplexes ergibt eine räumliche Ausdehnung von 5,6 nm x 4,2 nm x 4,2 nm und zeigt, daß Streptavidin vier Bindungstaschen für Biotin besitzt [14,71]. Abbildung 22 zeigt die Bindungsorte der Biotinmoleküle (schwarz) innerhalb des Streptavidinmoleküls. In jeder Bindungstasche für ein Biotinmolekül, auch Vitamin H genannt, wird jeweils ein Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, wie in Abbildung 23 dargestellt ist. Die Wechselwirkung zwischen Biotin und Streptavidin gehört zu den stärksten nichtkovalenten Bindungen, die derzeit in der Biochemie bekannt sind [26]. Die Messung von Bindungskräften zwischen Streptavidin und Biotin mittels atomarer Kraftspektroskopie ergeben eine Enthalpieänderung $\Delta H = -32 \text{ kcal/mol}$ [80].

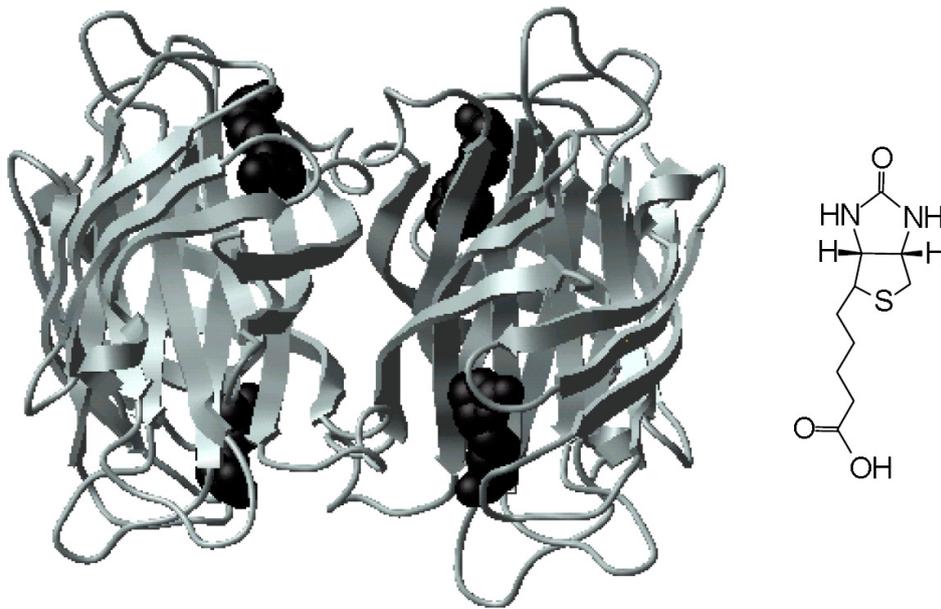


Abbildung 22: Struktur von Streptavidin mit vier angebondenen Biotinmolekülen in schwarzer Farbe als Kalottenmodell (links), Strukturformel von Biotin (rechts) [14, 71].

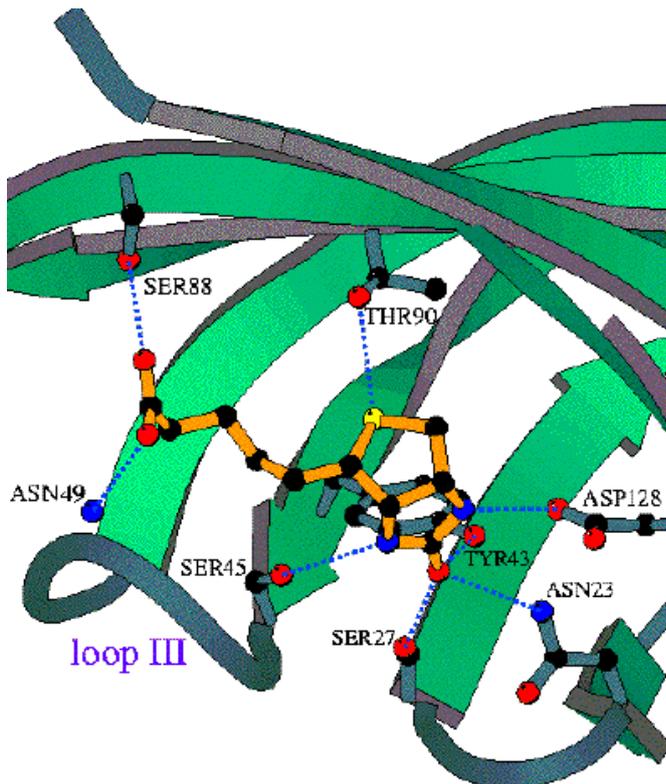


Abbildung 23: Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Biotinmolekül (gelb) und dem Streptavidinmolekül (grün) innerhalb einer Bindungstasche des Streptavidinmoleküls [25].

5.1.2 Chemisches Funktionalisierungsverfahren zur Bindung von CdTe-Nanokristallen an Kohlenstoffnanoröhren

Die Kohlenstoffatome in Kohlenstoffnanoröhren besitzen wegen den jeweils drei sie umgebenden gleichartigen Atomen als Bindungspartner nur eine geringe Reaktivität. Innerhalb des Kohlenstoffnanoröhrengitters können jedoch Defektstellen, also fehlende Kohlenstoffatome, vorhanden sein. Die Häufigkeit solcher Defektstellen variiert je nach Herstellungsverfahren der Kohlenstoffnanoröhren [79,78]. Kohlenstoffnanoröhren zum Beispiel, die mit dem Lichtbogenverfahren hergestellt wurden, besitzen eine höhere Dichte an Gitterdefektstellen als Kohlenstoffnanoröhren, die im Rahmen eines katalytischen Wachstums synthetisiert wurden [11] (siehe Abschnitt 2). Diese Gitterdefektstellen zusammen mit den Enden einer Kohlenstoffnanoröhre, wo anstatt von sechseckigen Kohlenstoffatomringen fünfeckige Ringe auftreten, sind die reaktivsten Stellen im Kohlenstoffnanoröhrengitter [110]. Eine Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhren, also die chemische Anbindung von funktionellen Gruppen, zum Beispiel die Anbindung von Biotin erfolgt an diesen reaktiven Stellen des Kohlenstoffnanoröhren-Gitters [46]. Durch Oxidation der Kohlenstoffatome im Gitter können Defektstellen in der Seitenwand oxidiert und die Enden einer Kohlenstoffnanoröhre abgetrennt werden, wodurch Carboxylgruppen (-COOH) an den Kohlenstoffnanoröhren-Enden und an Defektstellen in den Seitenwänden der Nanoröhre entstehen [16]. Metallatome, die sich während des Kohlenstoffnanoröhren-Herstellungsprozesses an die Gitterenden angebunden haben, werden dabei entfernt. Die Carboxylgruppen, die der Ausgangspunkt für eine Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhren sind, werden in Abbildung 24 schematisch dargestellt.

Gemäß Abbildung 25 gliedert sich die Synthese von Hybridsystemen aus Kohlenstoffnanoröhren und CdTe-Nanokristallen in vier Schritte. In Schritt A werden Kohlenstoffnanoröhren in einer Suspension aus verdünnter Salpetersäure von Kohlenstoffresten und Metallionen aus dem Herstellungsprozess gereinigt, indem die Suspension in einem Refluxsystem über etwa 18 Stunden erhitzt wird, so daß die Suspension zum Sieden gebracht wird. Danach wird die Suspension mehrmals gefiltert, die Kohlenstoffnanoröhren erneut in einem verdünnten Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure in Suspension gebracht und für 30 Minuten in einem Ultraschallbad behandelt. Nun ist die Carboxylierung der Kohlenstoffnanoröhren, also die Erzeugung von Carboxylgruppen abgeschlossen (siehe Abbildung 24). Wieder wird die Suspension gefiltert und die Kohlenstoffnanoröhren in einem Gemisch aus Wasser und TritonX gelöst.

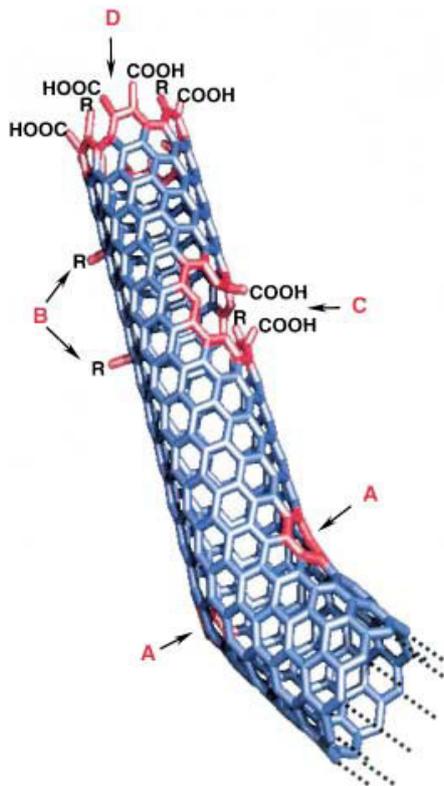


Abbildung 24: Carboxylgruppen an strukturellen Defekten im Kohlenstoffnanoröhren-Gitter nach einer Oxidation [46].

A) Kohlestoffatomfünfringe und -sechsringe an einer Knickstellen der Nanoröhre. B) sp^3 -Hybridisierungsdefekte ($R = H$ oder OH). C) Carboxylgruppen in der Seitenwand nach einer Oxidation. D) Carboxylgruppen nach dem Entfernen der Enden und von Metallatomen durch eine Oxidation.

TritonX ist eine Seife bestehend aus amphiphilen Molekülen, deren hydrophobes Ende sich an die Kohlenstoffnanoröhren anlagert und deren hydrophiles Ende nach außen zeigt. Somit sind die TritonX-umhüllten Kohlenstoffnanoröhren wasserlöslich. Die Kohlenstoffnanoröhren-Lösung verweilt mehrere Tage in einem Dialysebad, um ihren pH-Wert zu neutralisieren. Dieses Stadium der Funktionalisierung bezeichnet gemäß Abbildung 25A den Probenotyp A carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren (siehe Abschnitt 7) [16].

In Schritt B wird der pH-Wert der Kohlenstoffnanoröhren-Lösung mit MES-Puffer [(2-N-Morpholin)-Ethansulfonische Säure] auf 4.7 bis 5.5 eingestellt und es erfolgt die Reaktion der Carboxylgruppen mit 1-Ethyl-3-[3-Dimethylaminopropyl]Carbodiimid Hydrochlorid (EDC) über eine Stunde.

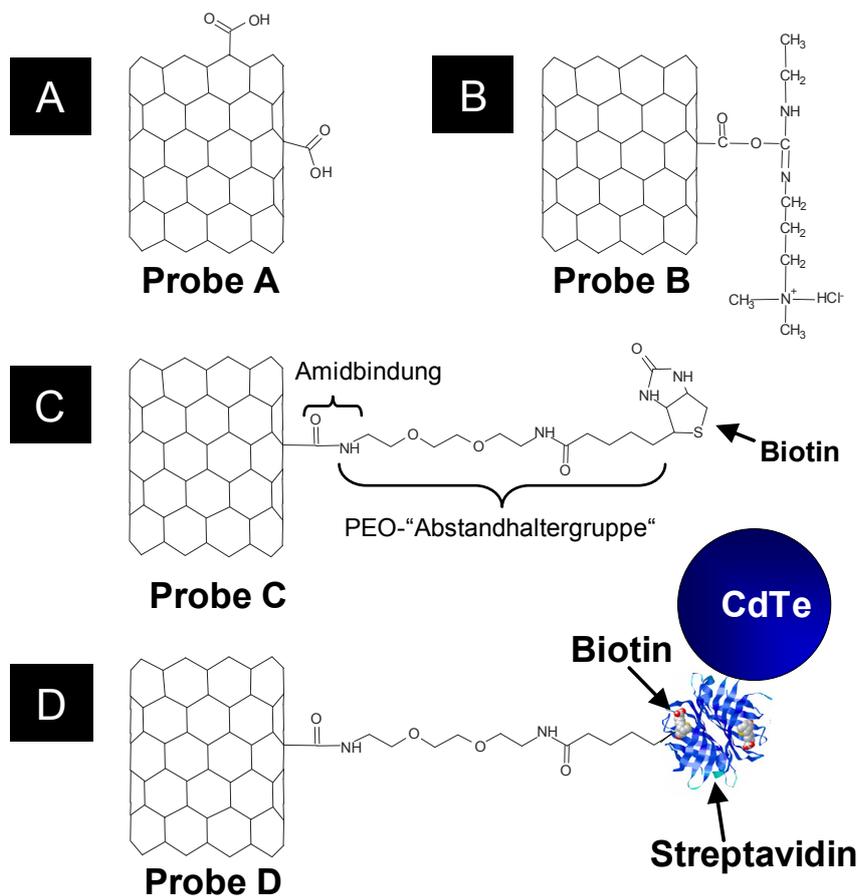


Abbildung 25: Darstellung der vier Funktionalisierungsstufen von der Kohlenstoffnanoröhre zum Kohlenstoffnanoröhren-Nanokristall-Hybridsystem. (A) Carboxylierte Kohlenstoffnanoröhre, (B) Kohlenstoffnanoröhre mit angebundenem NHS-Ester, (C) Kohlenstoffnanoröhre mit angebundenem Biotin, (D) Hybridsystem aus Kohlenstoffnanoröhre und CdTe-Nanokristall. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu, da die Länge der molekularen PEO-„Abstandhaltergruppe“ zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Streptavidin-Biotin-Komplex ca. 2 nm und die Größe des Biotin-Streptavidin-Komplexes ca. 5 nm beträgt [siehe Abschnitt 5.1.1 und 121,124].

Dabei wird Sulfo-NHS (N-Hydroxysulfosuccinimid) zugegeben, um die Reaktionsausbeute zu erhöhen, indem durch Modifizierung der Carboxylgruppe ein semi-stabiler NHS-Ester erzeugt wird, der an die Kohlenstoffnanoröhre gebunden und reaktionsfreudig gegenüber Aminogruppen ist [121]. Die Lösung wird danach abzentrifugiert, um überschüssiges EDC zu entfernen. Kohlenstoffnanoröhren mit angebundenem NHS-Ester (N-Hydroxysulfosuccinimid-Ester) bezeichnen gemäß Abbildung 25B den Probetyp B (siehe wieder Abschnitt 7).

In Schritt C wird der MES-Puffer gegen PBS-Puffer (pH 7.2) ausgetauscht, um daraufhin an den NHS-Ester die Aminogruppe von Biotin-PEO-Amin über eine

Amidbindung anzubinden [105,106]. Biotin-PEO-Amin besteht lediglich aus einem Biotinmolekül, dem eine Polyethylenoxid(PEO)-Abstandhaltergruppe mit einer endseitigen Aminogruppe angebunden ist. Dieser Reaktion wird 24 Stunden Zeit gegeben. Danach wird das überschüssige, nicht angebundene Biotin abzentrifugiert. Biotinylierte Kohlenstoffnanoröhren, also Kohlenstoffnanoröhren mit angebundener Biotin, bezeichnen gemäß Abbildung 25C den Probetyp C (siehe wieder Abschnitt 7).

In einem letzten Schritt D werden die CdTe-Nanokristalle, die sich in einer Pufferlösung befinden, zu den biotinylierten Kohlenstoffnanoröhren zugegeben. Auch dieser Reaktion der Anlagerung von Biotin an Streptavidin wird 24 Stunden Zeit gelassen, bevor wieder überschüssige Nanokristalle abzentrifugiert werden. Am Ende von Schritt D steht eine wässrige Lösung von Hybridsystemen aus Kohlenstoffnanoröhren und daran gebundenen CdTe-Nanokristallen, wobei die wässrige Lösung mit TritonX angereichert ist. Die Länge des Streptavidin-Biotin-Komplexes beträgt ca. 5 nm (siehe Abschnitt 5.1.1). Die Länge der molekularen PEO-„Abstandhaltergruppe“ zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Streptavidin-Biotin-Komplex beträgt ca. 2 nm [121]. In einem Hybridsystem besteht somit zwischen der Oberfläche eines angebondenen Nanokristalls und der Wand einer Nanoröhre ein maximaler Abstand von 7 nm, falls die molekulare PEO-„Abstandhaltergruppe“ senkrecht auf der Nanoröhrenoberfläche steht. Der minimale Abstand zwischen Nanokristall- und Nanoröhrenoberfläche beträgt 5 nm, falls die PEO-„Abstandhaltergruppe“ nicht senkrecht auf der Nanoröhrenoberfläche steht und sich die Streptavidinhülle des Nanokristalls und die Nanoröhre berühren.

Im folgenden ist stets Material, das aus diesem letzten Funktionalisierungsschritt D resultiert, gemeint, wenn auf Hybridmaterial oder Hybridsysteme oder den Probetyp D (siehe Abschnitt 7) Bezug genommen wird. Abbildung 25D zeigt eine modellhafte Darstellung eines solchen einzelnen Hybridsystems.

5.1.3 Aufbringen des Hybridmaterials auf der Substratoberfläche

Um die Adhäsion von Hybridsystemen auf eine SiO_2 -Chipoberfläche zu gewährleisten, wird diese zuerst silanisiert. Auf ihr wird also eine Silanschicht aufgebracht [95]. Dafür werden quadratische Siliziumchips mit der Kantenlänge von 4.5 mm und einer Dicke von 275 μm (n-Typ, arsendotiert, spezifischer Widerstand $< 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$), deren Oberfläche aus einer 150 nm dicken SiO_2 -Schicht besteht, in eine Lösung aus APTES (3-Aminopropyl-Triethoxysilan), Methanol, Wasser und Essigsäure gelegt und nach einer Stunde mit Methanol abgewaschen. Dies führt zu einer Silanschicht mit einer positiven Oberflächenladung auf der SiO_2 -Chipoberfläche [97]. Die positive Oberflächenladung führt zu einer elektrostatischen Wechselwirkung mit

der negativ geladenen TritonX-Hülle der Kohlenstoffnanoröhren als Teil der Hybridsysteme und damit zu einer verstärkten Adhäsion der Hybridsysteme auf der Chipoberfläche [95].

Dabei wird ein Eintrocknen des gelösten Hybridmaterials vermieden, um eine möglichst saubere Chipoberfläche zu erzielen, die bis auf die Hybridsysteme möglichst wenig Rückstände aus der Hybridlösung trägt. Dazu wird die Hybridlösung nach 2 bis 3 Stunden von der Chipoberfläche mit destilliertem Wasser abgewaschen, wobei die anschließende Charakterisierung zeigt, daß eine ausreichend hohe Anzahl von Hybridsystemen auf der Chipoberfläche zurückbleibt (siehe Abschnitt 5.2).

5.2 Mikroskopische Charakterisierung der Hybridsysteme

Proben der Funktionalisierungsschritte A und D (siehe Abschnitt 5.1.2) wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und atomarer Kraftmikroskopie (AFM) charakterisiert, um die Anbindung von CdTe-Nanokristallen an Kohlenstoffnanoröhren zu überprüfen.

5.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Abbildung 26A zeigt eine TEM-Aufnahme eines Kohlenstoffnanoröhrenbündels, wobei die Markierung „CNT“ eine mikroskopisch aufgelöste einzelne Nanoröhre auszeichnet. In Abbildung 26B ist ein sich teilendes Nanoröhrenbündel zu sehen. In beiden Abbildungen ist die TritonX-Hülle sichtbar. Beide TEM-Aufnahmen zeigen carboxylierte Kohlenstoffnanoröhren des Probenotyps A gemäß Abbildung 25.

In Abbildung 27 sind vier TEM-Aufnahmen von Ensembles von Hybridsystemen des Probenotyps D gemäß Abbildung 25 in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Sichtbar als schwarze Punkte einer Größe von etwa 10 nm sind die CdTe-Nanokristalle, die zum Teil in einer Linie entlang der Kohlenstoffnanoröhren angeordnet sind. Auch hier zeigt sich die TritonX-Hülle der Nanoröhrenbündel.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß vor dem Aufbringen des Hybridmaterials auf das TEM-Mikroskopie-Substrat die Hybridmateriallösung gefiltert wurde, so daß Abbildung 27 derart interpretiert werden kann, daß die Nanokristalle an die Kohlenstoffnanoröhren angebunden sind. Dies wird ebenfalls dadurch bekräftigt, daß die TEM-Mikroskopie mit verschiedenen Höhen der TEM-Fokusebene in z-Richtung, also in verschiedenen Höhen über der Substratebene ergab, daß die TritonX-Hülle Nanoröhren und Nanokristalle gemeinsam umgibt.

Amidbindung anzubinden [105,106]. Biotin-PEO-Amin besteht lediglich aus einem Biotinmolekül, dem eine Polyethylenoxid(PEO)-Abstandhaltergruppe mit einer endseitigen Aminogruppe angebunden ist. Dieser Reaktion wird 24 Stunden Zeit gegeben. Danach wird das überschüssige, nicht angebundene Biotin abzentrifugiert. Biotinylierte Kohlenstoffnanoröhren, also Kohlenstoffnanoröhren mit angebundener Biotin, bezeichnen gemäß Abbildung 25C den Probetyp C (siehe wieder Abschnitt 7).

In einem letzten Schritt D werden die CdTe-Nanokristalle, die sich in einer Pufferlösung befinden, zu den biotinylierten Kohlenstoffnanoröhren zugegeben. Auch dieser Reaktion der Anlagerung von Biotin an Streptavidin wird 24 Stunden Zeit gelassen, bevor wieder überschüssige Nanokristalle abzentrifugiert werden. Am Ende von Schritt D steht eine wässrige Lösung von Hybridsystemen aus Kohlenstoffnanoröhren und daran gebundenen CdTe-Nanokristallen, wobei die wässrige Lösung mit TritonX angereichert ist. Die Länge des Streptavidin-Biotin-Komplexes beträgt ca. 5 nm (siehe Abschnitt 5.1.1). Die Länge der molekularen PEO-„Abstandhaltergruppe“ zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Streptavidin-Biotin-Komplex beträgt ca. 2 nm [121]. In einem Hybridsystem besteht somit zwischen der Oberfläche eines angebondenen Nanokristalls und der Wand einer Nanoröhre ein maximaler Abstand von 7 nm, falls die molekulare PEO-„Abstandhaltergruppe“ senkrecht auf der Nanoröhrenoberfläche steht. Der minimale Abstand zwischen Nanokristall- und Nanoröhrenoberfläche beträgt 5 nm, falls die PEO-„Abstandhaltergruppe“ nicht senkrecht auf der Nanoröhrenoberfläche steht und sich die Streptavidinhülle des Nanokristalls und die Nanoröhre berühren.

Im folgenden ist stets Material, das aus diesem letzten Funktionalisierungsschritt D resultiert, gemeint, wenn auf Hybridmaterial oder Hybridsysteme oder den Probetyp D (siehe Abschnitt 7) Bezug genommen wird. Abbildung 25D zeigt eine modellhafte Darstellung eines solchen einzelnen Hybridsystems.

5.1.3 Aufbringen des Hybridmaterials auf der Substratoberfläche

Um die Adhäsion von Hybridsystemen auf eine SiO₂-Chipoberfläche zu gewährleisten, wird diese zuerst silanisiert. Auf ihr wird also eine Silanschicht aufgebracht [95]. Dafür werden quadratische Siliziumchips mit der Kantenlänge von 4.5 mm und einer Dicke von 275 µm (n-Typ, arsendotiert, spezifischer Widerstand < 0.01 Ω·cm), deren Oberfläche aus einer 150 nm dicken SiO₂-Schicht besteht, in eine Lösung aus APTES (3-Aminopropyl-Triethoxysilan), Methanol, Wasser und Essigsäure gelegt und nach einer Stunde mit Methanol abgewaschen. Dies führt zu einer Silanschicht mit einer positiven Oberflächenladung auf der SiO₂-Chipoberfläche [97]. Die positive Oberflächenladung führt zu einer elektrostatischen Wechselwirkung mit

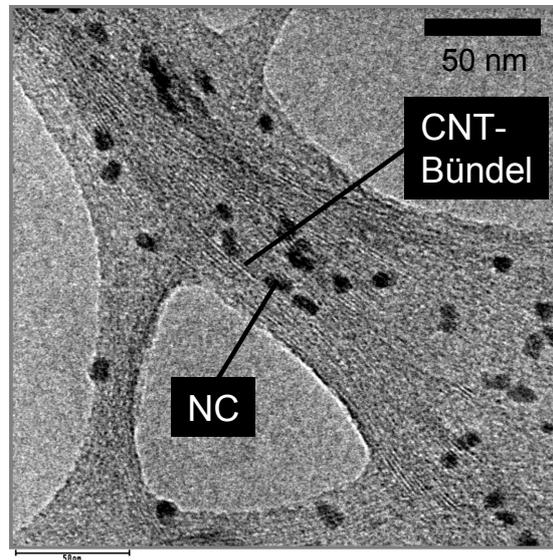
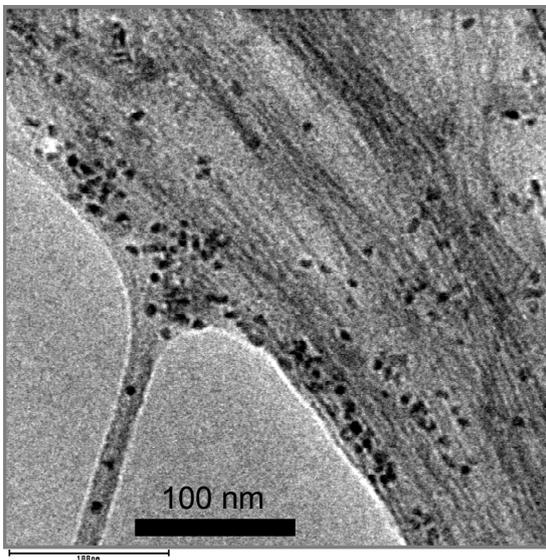
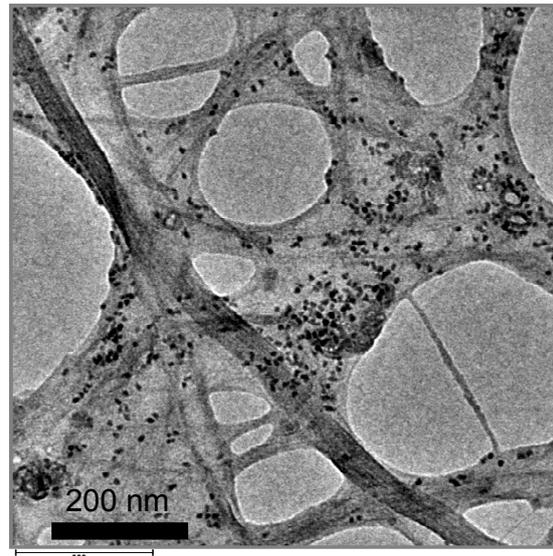
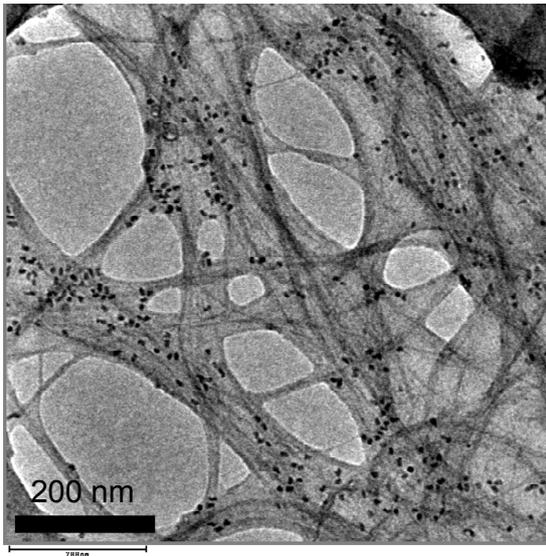


Abbildung 27: TEM-Aufnahmen von Hybrid-System-Ensembles^{vi}.

Die Ensembles bestehen aus einzelnen Kohlenstoffnanoröhren bzw. Kohlenstoffnanoröhrenbündeln, an die CdTe-Nanokristalle gebunden sind. Die Hybrid-Systeme sind von einer TritonX-Hülle umgeben. Die Nanokristalle sind als schwarze Punkte in der Größe von etwa 10 nm zu sehen [124].

^{vi} In Zusammenarbeit mit Dr. Markus Döblinger, LMU München.

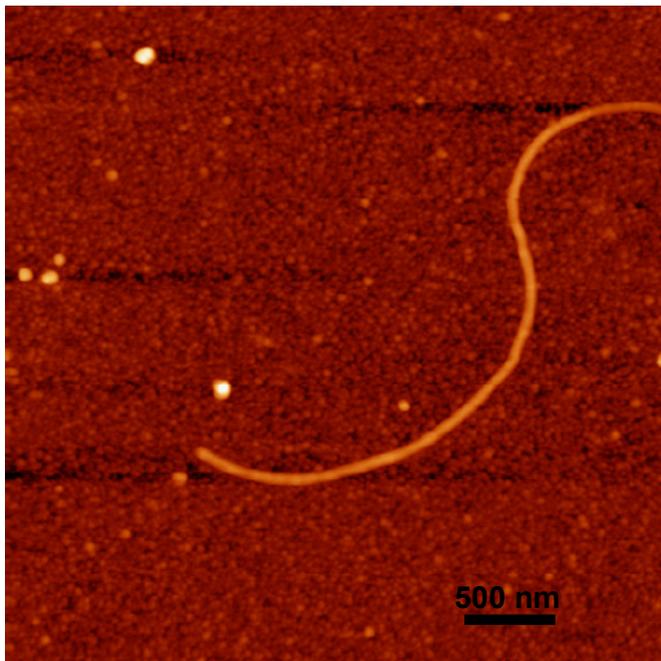


Abbildung 28: AFM-Aufnahme eines Bündels von carboxylierten Kohlenstoffnanoröhren des Probenotyps A.

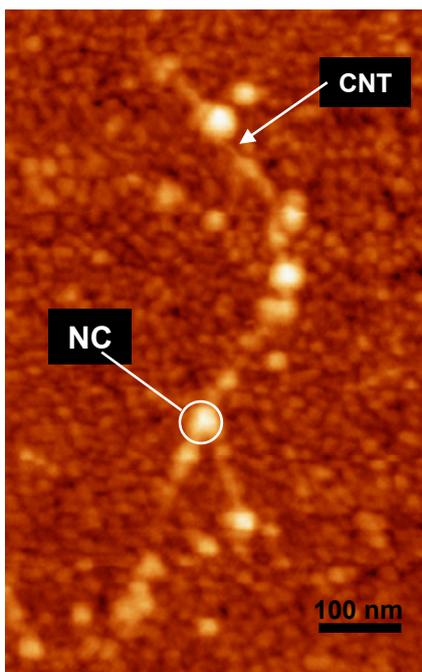


Abbildung 29: AFM-Aufnahmen eines einzelnen Hybridsystems des Probenotyps D. Ein einzelnes Hybridsystem besteht aus einer Nanoröhre oder einem Nanoröhrenbündel sowie daran gebundenen Nanokristallen. „NC“ bezeichnet einen einzelnen Nanokristall bzw. eine Agglomeration von Nanokristallen. „CNT“ bezeichnet eine einzelne Nanoröhre bzw. ein Bündel von Nanoröhren.

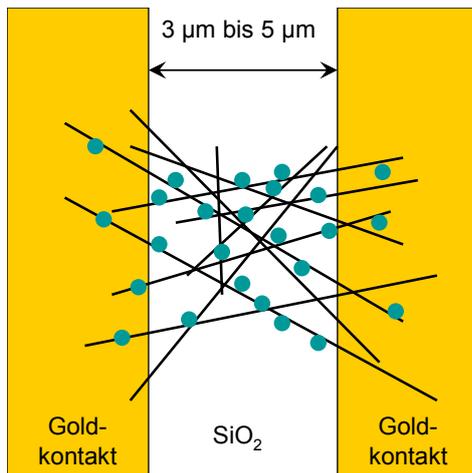


Abbildung 30: Schematische Darstellung eines hybriden Ensembles kontaktiert durch zwei Goldkontakte.

Die Kohlenstoffnanoröhren sind als schwarze Linien, die Nanokristalle als grüne Punkte dargestellt. Der Kontaktabstand variiert zwischen 3 µm und 5 µm. Zwischen den Goldkontakten liegt die SiO₂-Substratoberfläche.

5.3 Kontaktierung von Hybridsystemen

Um optoelektronische Transportmessungen durchführen zu können, wurden sowohl Ensembles der Proben Typen A, B, C und D als auch einzelne Hybridsysteme des Proben Typs D kontaktiert (siehe Abbildung 25).

5.3.1 Kontaktierung von Ensembles

Von allen vier Proben Typen A, B, C und D wurden Ensembles kontaktiert. In Abbildung 30 ist ein Netzwerk von Kohlenstoffnanoröhren schematisch dargestellt, an die Nanokristalle gebunden sind. Dieses Netzwerk von Hybridsystemen liegt auf Goldkontakten und dem Siliziumdioxidsubstrat auf, da vor dem Aufbringen des Probenmaterials von Typ A, B, C oder D gemäß Abschnitt 5.1.3 Goldkontaktstrukturen mit einer lateralen Dicke von ca. 100 nm mittels optischer Lithographie und durch Aufdampfen von Gold definiert wurden.

5.3.2 Einzelne Hybridsysteme

Für die Kontaktierung von einzelnen Hybridsystemen wurde Palladium als Kontaktmetall verwendet. Das Verfahren zur Kontaktierung einzelner Hybridsysteme beginnt mit der optischen Lithografie und dem Aufdampfen eines Koordinatensystems aus Au einer Gesamtfläche von 40 µm x 40 µm. Danach wird auf die gesamte Substratoberfläche gemäß Abschnitt 5.1.3 Hybridmaterial des Proben Typs D aufgebracht und die Position von einzelnen Hybridsystemen im Koordinatensystem über atomare Kraftmikroskopie bestimmt.

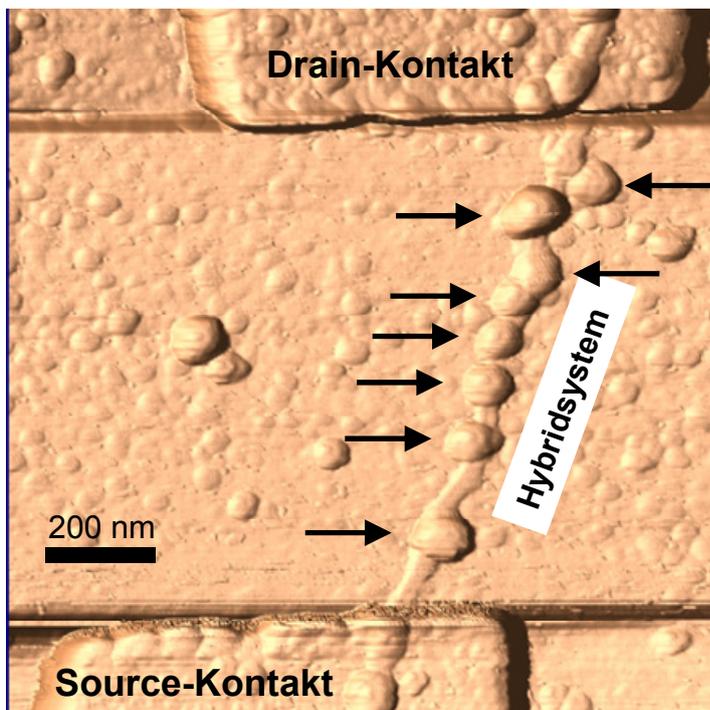


Abbildung 31: Einzelnes Kohlenstoffnanoröhren-CdTe-Nanokristall-Hybridsystem, kontaktiert durch zwei Pd-Kontakte [124].

An die Seitenwand der Nanoröhre sind acht CdTe-Nanokristalle angebunden, die durch Pfeile gekennzeichnet sind. Probe D3 (siehe Abschnitt 7.2.4).

Daraufhin werden die Kontaktstrukturen mittels Elektronenstrahlithographie auf die einzelnen Hybridsysteme geschrieben und aufgedampft [105]. Abbildung 31 zeigt die AFM-Aufnahme eines einzelnen Hybridsystems vom Probenotyp D gemäß Abbildung 25 zwischen einem *Source*- und einem *Drain*-Kontakt aus Palladium. Die Kontakte liegen auf dem Hybridsystem auf. Das Hybridsystem besteht aus einem Bündel von Kohlenstoffnanoröhren mit dem Durchmesser von etwa 3.6 nm. Dieser Wert ergibt sich aus der Höhe des Nanoröhrenbündels über der Substratoberfläche in der AFM-Aufnahme von Abbildung 31. Die acht angebundenen Nanokristalle sind durch Pfeile gekennzeichnet.

6 Experimentelle Verfahren und Materialcharakterisierung

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Verfahren erläutert werden, die in dieser Arbeit angewandt wurden, um die Eigenschaften von verwendeten Materialkomponenten der Hybridsysteme zu charakterisieren. Des Weiteren sollen die experimentellen optoelektronischen Anordnungen vorgestellt werden, mit denen Messungen an Materialstrukturen durchgeführt wurden, die bei den vier Funktionalisierungsschritten nach Abschnitt 5.1.2 hergestellt wurden.

6.1 Extinktions- und Fluoreszenzmessung an Nanokristallen, Biotin und Streptavidin

An der verwendeten wässrigen CdTe-Nanokristall-Kolloidlösung, die aus einzelnen, Streptavidin-umhüllten CdTe-Nanokristallen in einer Phosphat-gepufferten Salzlösung (PBS = phosphate buffered saline) besteht, und den wässrigen Lösungen aus Biotin bzw. Streptavidin wurden Fluoreszenz- und Extinktionsspektren gemessen.

Zur Fluoreszenzmessung wurde die von der Probenküvette reflektierte Lichtintensität mit einem Spektrometer bei Anregung mit ultraviolettem Licht gemessen. Zur Messung der Extinktion einer wässrigen Nanokristallkolloidlösung und der wässrigen Lösungen aus Biotin bzw. Streptavidin wurde die Transmission durch die jeweilige Probe im Vergleich zu der Transmission durch das jeweilige Lösungsmittel gemessen. Eine solche Transmissionsmessung durch eine Lösung ergibt somit die Summe aus absorbierter und gestreuter Intensität und wird als Extinktionsmessung bezeichnet.

Abbildung 32 zeigt das Fluoreszenz- und Extinktionsspektrum zwischen der Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.1 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 2.05 \text{ eV}$ der verwendeten Streptavidin-umhüllten CdTe-Nanokristalle des Typs Qdot800 [35] in einer Pufferlösung. Es offenbart sich ein Fluoreszenzmaximum bei der Photonenenergie $E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ sowie eine ansteigende Extinktion für zunehmende Photonenenergie.

Abbildung 33 zeigt die gemessenen Extinktionsspektren der wässrigen Lösungen der Verbindungsmoleküle Biotin- bzw. Streptavidin [35] zwischen Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.4 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 5.5 \text{ eV}$.

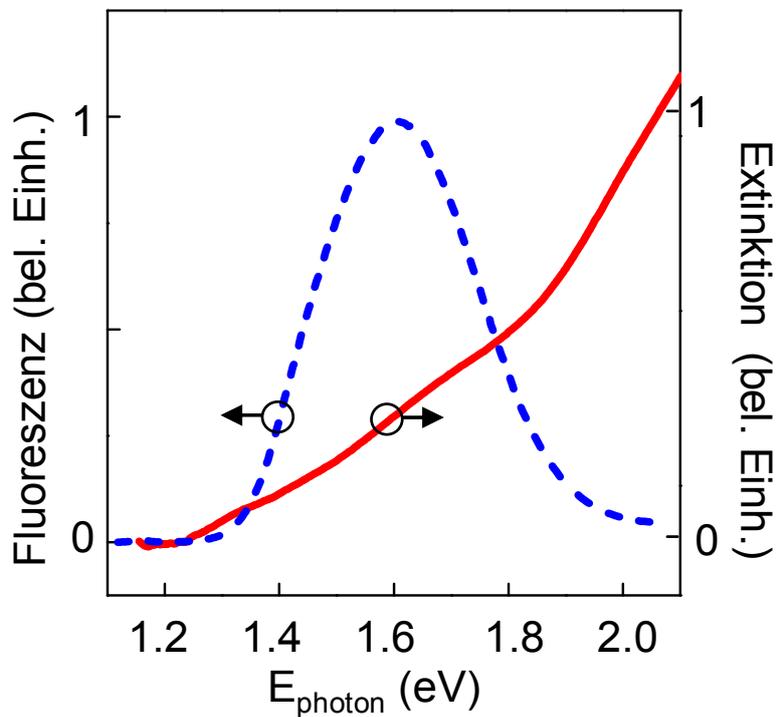


Abbildung 32: Extinktions- und Fluoreszenzspektrum in beliebigen Einheiten der Streptavidin-umhüllten CdTe-Nanokristalle in wässriger Lösung bei Raumtemperatur [124].

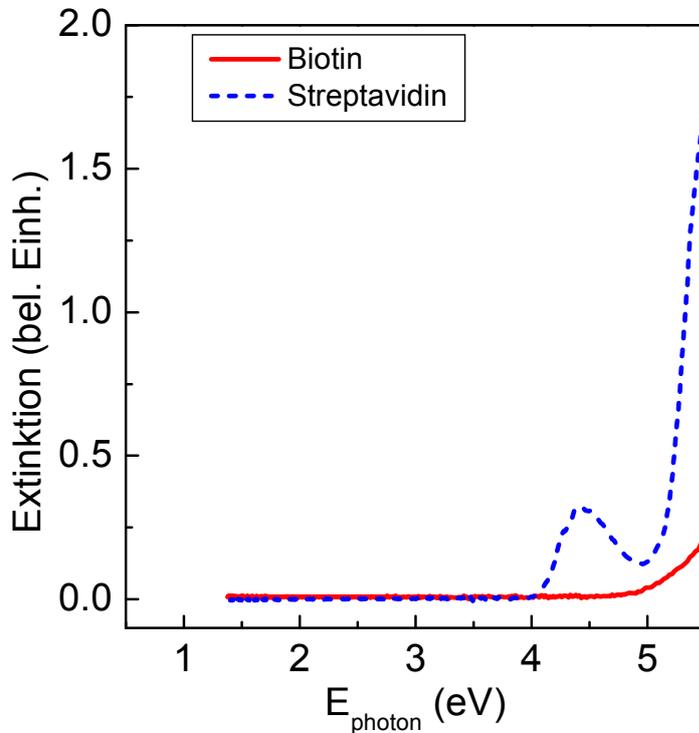


Abbildung 33: Extinktionsspektren in beliebigen Einheiten einer wässrigen Biotinlösung (durchgezogen rot) und einer wässrigen Streptavidinlösung (gestrichelt blau) bei Raumtemperatur [124].

Interpretation

Das gemessene Fluoreszenz- und Extinktionsspektrum in Abbildung 32 entspricht typischen Messungen für CdTe-Nanokristalle [39]. Der Durchmesser der verwendeten CdTe-Nanokristalle wurde mittels TEM gemäß Abschnitt 5.2.1 zu etwa 10 nm bestimmt. Nach Gleichung 3-1 in Abschnitt 3.1 läßt sich die energetische Lage des Fluoreszenzmaximums der Nanokristalle unter Vernachlässigung der Stokes-Verschiebung (siehe Abschnitt 3.2) approximieren. Für einen CdTe-Nanokristall der Größe d von 10 nm, der reduzierten Masse $m^* = 0.098 \cdot m_e$ des Exzitons im Nanokristall [109] und der Masse eines Elektrons m_e , der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 7.2$ von CdTe [65] sowie der Bandlückenenergie eines makroskopischen CdTe-Nanokristalls $E_{g,CdTe} = 1.50$ eV [13] ergibt sich ein Energieunterschied E_{10} zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand zu etwa 1.58 eV. Dieser Wert zeigt, daß die Größenbestimmung der Nanokristalle über TEM gemäß Abschnitt 5.2.1 in etwa mit der gemessenen energetischen Lage des Fluoreszenzmaximums von 1.59 eV in Abbildung 32 vereinbar ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Extinktion von Biotin und Streptavidin in dem Energiebereich $E_{\text{photon}} < 4$ eV konstant auf dem Nullniveau verschwindet. Somit beeinflußt die Extinktion von Streptavidin das gemessene Extinktionsspektrum der Streptavidin-umhüllten CdTe-Nanokristalllösung in Abbildung 32 nicht, d.h. Abbildung 32 zeigt ein Spektrum, das lediglich durch die Extinktion der Nanokristalle und nicht durch die Extinktion von Streptavidin bestimmt wird.

Das lokale Extinktionsmaximum von Streptavidin im nahen Ultraviolettbereich bei etwa 4.4 eV rührt hauptsächlich von der Absorption der aromatischen Aminosäuren Tyrosin und Tryptophan bei etwa 280 nm her [1]. Der Anstieg der Extinktion von Biotin und Streptavidin oberhalb von etwa 5 eV rührt hauptsächlich von der Absorption von Peptidbindungen her, deren Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von 190 nm ($E_{\text{photon}} = 6.53$ eV) liegt [1].

6.2 Fluoreszenzspektroskopie und Ramanstreuung an Hybridsystemen

Fluoreszenzspektren des im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Hybridmaterials wurden mit einem konfokalen Mikroskopieaufbau mit einer beugungsbegrenzten Auflösung von 600 nm erstellt, wobei zuerst konfokale Bilder einer Probe aufgenommen wurden und daraus innerhalb dieser Bilder Fluoreszenz- und

Ramanspektren eines Ensembles von Hybridsystemen untersucht werden konnten^{vii}. Die Photonenenergie des anregenden Lasers lag bei $E_{\text{photon}} = 1.96 \text{ eV}$ und damit nach dem Kataura-Plot in Abbildung 5 (Abschnitt 2.4) in Resonanz mit dem Intersubbandübergang E_{11}^M der metallischen Kohlenstoffnanoröhren in dem Hybridsystem. Die Messung, deren Ergebnisse in Abbildung 34 dargestellt sind, erfolgte bei Raumtemperatur.

In Abbildung 34A ist das Fluoreszenzspektrum eines Ensembles von Hybridsystemen und freier Nanokristalle zu sehen. Die freien Nanokristalle liegen zwar auf dem Substrat, sind aber nicht an Nanoröhren angebunden. Das Maximum bei der Energie von $E_{\text{photon}} = 1.59 \text{ eV}$ ist gemäß der Messung der Fluoreszenz in Abbildung 32 den an Nanoröhren angebundenen und freien Nanokristallen zuzuordnen.

Ramanstreuung an einer Kohlenstoffnanoröhre ist ein inelastischer Streuprozess von Photonen an den Gitterschwingungen der Kohlenstoffnanoröhre [23]. Ein Elektron in der Kohlenstoffnanoröhre wird vom Valenz- ins Leitungsband unter Absorption eines Photons angehoben, das Elektron wird unter Erzeugung (Stokes-Prozess) oder Absorption (Anti-Stokes-Prozess) von Phononen des Kohlenstoffnanoröhren-Gitters gestreut und das Elektron relaxiert unter Emission eines Photons zurück ins Valenzband [23]. In der Fluoreszenzmessung, dargestellt in Abbildung 34A, zeigen sich drei scharfe Resonanzen, wobei die energetisch am höchsten liegende Resonanz bei $E_{\text{photon}} = 1.96 \text{ eV}$ dem Streusignal des anregenden Laserlichts sowie zu einem kleineren Anteil dem Streusignal des resonant angeregten Intersubbandübergangs E_{11}^M einer metallischen Kohlenstoffnanoröhre zuzuordnen ist. Bei dieser resonanten Anregung ist die Frequenz des eingestrahlten Lichts gegenüber der des gestreuten Lichts unverändert. Es handelt sich dabei also um kein Ramansignal, sondern lediglich um ein elastisches Rayleigh-Streusignal des Lichts an der Nanoröhre [23]. Die beiden energetisch niedriger liegenden scharfen Resonanzen in Abbildung 34A, das Streusignal der sogenannten G-Mode und das Streusignal der G'-Mode in dem Fluoreszenzmaximum des Hybridsystems, entstammen Photonen, die an Phononen in der Kohlenstoffnanoröhre gestreuten werden, und gehören damit zum Ramanspektrum der Nanoröhre [23]. Im allgemeinen werden Ramanspektren für gestreutes Licht beobachtet, dessen Energie um die Energie des Phonons geringer ist als die Energie des einfallenden Lichts, also für Stokes-Prozesse.

^{vii} In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Achim Hartschuh, LMU München.

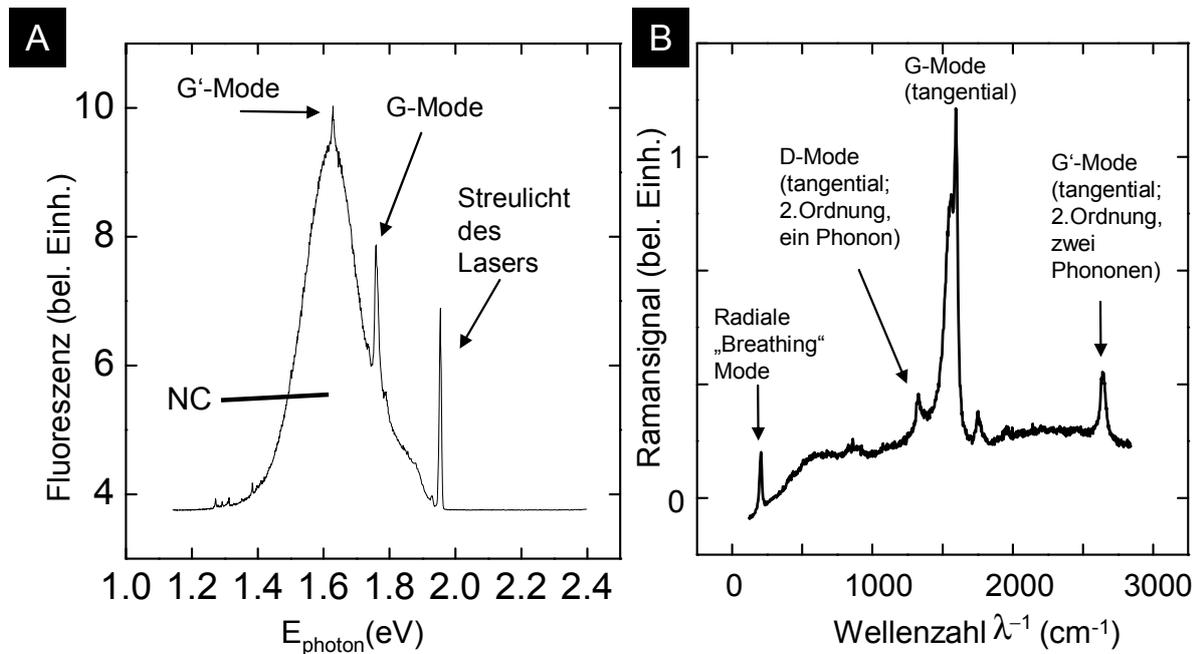


Abbildung 34: (A) Fluoreszenz- und (B) Ramanspektrum desselben Hybridsystemensembles bei Raumtemperatur [124].

In (A) zeigt sich ein breites Fluoreszenzmaximum der an Nanoröhren angebundener Nanokristalle sowie freier, nicht angebundener Nanokristalle. Das jeweilige Streusignal der Raman-G- und G'-Mode der Kohlenstoffnanoröhren und das Streusignal des Laserlichts bei $E_{\text{photon}} = 1.96 \text{ eV}$ sind deutlich sichtbar. (B) zeigt das Ramanspektrum dieser Messung mit den charakteristischen Ramanmoden der resonant angeregten metallischen Nanoröhren.

Um ein Ramanspektrum, also die Frequenzen der Phononen in Kohlenstoffnanoröhren, zu erhalten, wird die Intensität des gestreuten Lichts in Abhängigkeit der Frequenzverschiebung, die einem Energieverlust gegenüber dem einfallenden Licht entspricht, gemessen [23]. Vor der Relaxation des Elektrons können ein oder mehrere Phononen erzeugt werden. Raman-Streuereignisse werden kategorisiert durch die Anzahl der einzelnen Streuvorgänge, die daran in Abfolge beteiligt sind. Ein Streuereignis erster Ordnung umfaßt demnach lediglich einen Streuvorgang. Einem solchen Streuereignis erster Ordnung in Kohlenstoffnanoröhren sind die radiale „Breathing“-Mode (engl. *radial breathing mode*, kurz „RBM“) zwischen 100 cm^{-1} und 500 cm^{-1} und die sogenannte G-Mode bei 1600 cm^{-1} , die aus zwei Spitzensignalen besteht, zuzurechnen [23]. Die radiale „Breathing“-Mode korreliert mit einer kohärenten radialen Schwingung der C-Atome, während die G-Mode aus einer transversalen Schwingung der C-Atome entlang der Kohlenstoffnanoröhrenachse resultiert. Die Wellenzahl $\lambda_{\text{rbm}}^{-1}$ der radialen „Breathing“-Mode ist umgekehrt proportional zu dem Durchmesser der Nanoröhre d_{CNT} [23]:

$$\lambda_{\text{rbm}}^{-1} = \frac{C}{d_{\text{CNT}}}$$

mit der von der Umgebung der Kohlenstoffnanoröhre abhängigen Konstanten C ($C = 248 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}$ für isolierte einwandige Kohlenstoffnanoröhren auf einem SiO_2 -Substrat [53]). An Ramanstreuung zweiter Ordnung sind zwei Streuprozesse beteiligt [23]. Die sogenannte D-Mode kommt durch einen elastischen Streuprozess des angeregten Elektrons an Gitterdefekten und einen anschließenden inelastischen Streuvorgang unter Erzeugung eines Phonons zustande und liegt typischerweise für einwandige Kohlenstoffnanoröhren bei $\lambda_{\text{D}}^{-1} = 1350 \text{ cm}^{-1}$ [23]. Die D-Mode gehört somit zu dem Ein-Phonon-Doppelresonanz-Ramanspektrum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. Die sogenannte G'-Mode gehört zu dem Zwei-Phononen-Doppelresonanz-Ramanspektrum von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren. An dem ihr zu Grunde liegenden Streueignis sind zwei inelastische Streuprozesse und somit die Erzeugung zweier Phononen mit betragsgleichem, entgegengesetzten Wellenvektor beteiligt. Die G'-Mode liegt typischerweise bei $\lambda_{\text{G}' }^{-1} = 2700 \text{ cm}^{-1}$ [23]. D- und G-Mode besitzen beide dispersives Verhalten, d.h. ihre spektrale Lage ist abhängig von der Energie des anregenden Laserlichts [23].

In dem Fluoreszenzspektrum in Abbildung 34A zeigen sich die Ramanstreusignale angeregter metallischer Kohlenstoffnanoröhren, die Teil eines Ensembles von Hybridsystemen sind. Abbildung 34B zeigt das zu derselben Messung gehörige Ramanspektrum, das die angesprochenen Kohlenstoffnanoröhren-Ramanmoden offenbart, also radiale „Breathing“-Mode, G-Mode, sowie D- und G'-Mode. Aus der spektralen Verschiebung der radialen „Breathing“-Mode gegenüber der Anregungswellenlänge des Lasers läßt sich der Durchmesser der resonant angeregten metallischen Nanoröhren, die Teil des Hybridsystemensembles sind, bestimmen. Dieser Durchmesser beträgt $d_{\text{CNT}} = (1.26 \pm 0.07) \text{ nm}$ [23,5]. Dieser Kohlenstoffnanoröhrendurchmesser ist typisch für die verwendeten Kohlenstoffnanoröhren, die mit Hilfe des katalytischen Wachstumsverfahrens (siehe Abschnitt 2.2.3) hergestellt wurden [83].

Das Fluoreszenz- und Ramanspektrum des Ensembles von Hybridsystemen bestätigt somit die AFM- und TEM-Charakterisierung des Hybridmaterials (siehe Abschnitt 5.2), das aus Kohlenstoffnanoröhren und angebundenen CdTe-Nanokristallen besteht.

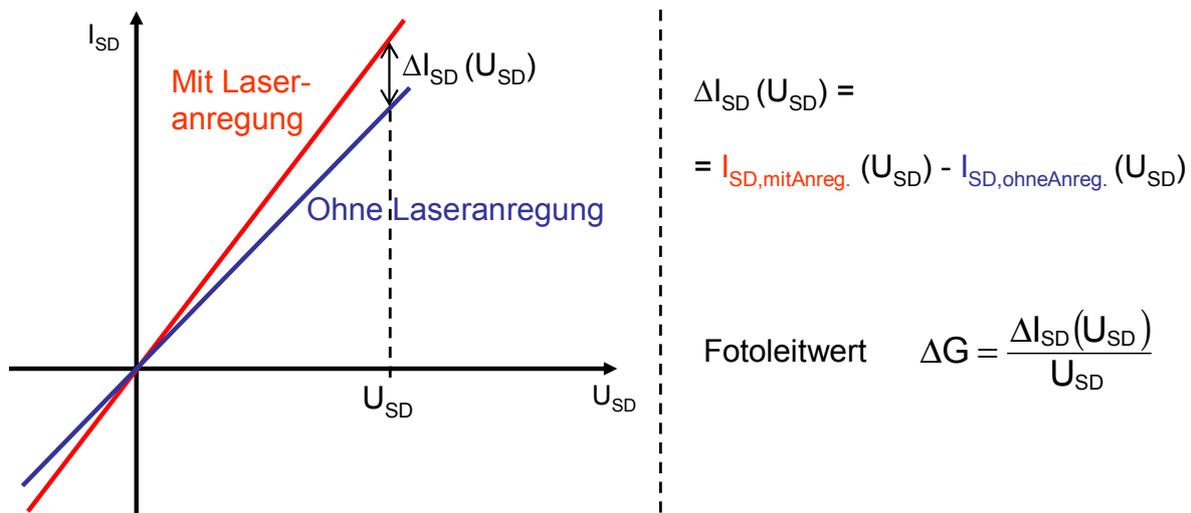


Abbildung 35: Illustration der physikalischen Bedeutung des Photoleitwerts einer Probe.

6.3 Spezifizierung von Meßgrößen und experimenteller Aufbau

An dieser Stelle soll kurz auf die verschiedenen Begrifflichkeiten bei der Messung einer Photoantwort einer Probe eingegangen werden. Der Begriff der Photoantwort bezeichnet allgemein die Änderung einer bestimmten Eigenschaft einer Probe auf Grund der Anregung mit Licht gegenüber dem Fall der Abwesenheit einer optischen Anregung.

6.3.1 Definition des Begriffs des Photoleitwerts

Abbildung 35 illustriert den Begriff des Photoleitwerts einer Probe. Die Probe besitzt sowohl für den Fall einer Laseranregung als auch in Abwesenheit einer optischen Anregung eine Gleichstrom-Gleichspannungskennlinie, die sich in erster Näherung als Ursprungsgerade approximieren läßt. Lediglich deren Steigung ist für die beiden Fälle unterschiedlich. Die blaue Kennlinie für den Fall einer fehlenden optischen Anregung besitzt den Leitwert G_{dunkel} , die rote Kennlinie unter optischer Anregung besitzt die Steigung $G_{\text{angeregt}} = G_{\text{dunkel}} + \Delta G$. ΔG bezeichnet den Photoleitwert der Probe. Er wird bestimmt, indem bei einer gegebenen *Source-Drain*-Spannung U_{SD} die Differenz $\Delta I_{SD}(U_{SD})$ zwischen der Stromstärke, die durch die Probe unter Laseranregung fließt, und der Stromstärke, die durch die Probe ohne Laseranregung fließt, gemessen wird. Aus Abbildung 35 ist ersichtlich, daß die Messung von ΔI_{SD} in Abhängigkeit von U_{SD} eine Kennlinie ergibt, die durch den Ursprung verläuft, da wie erwähnt sowohl die I-U-Kennlinie unter optischer Anregung als auch die I-U-Kennlinie ohne optische Anregung durch den Ursprung verlaufen.

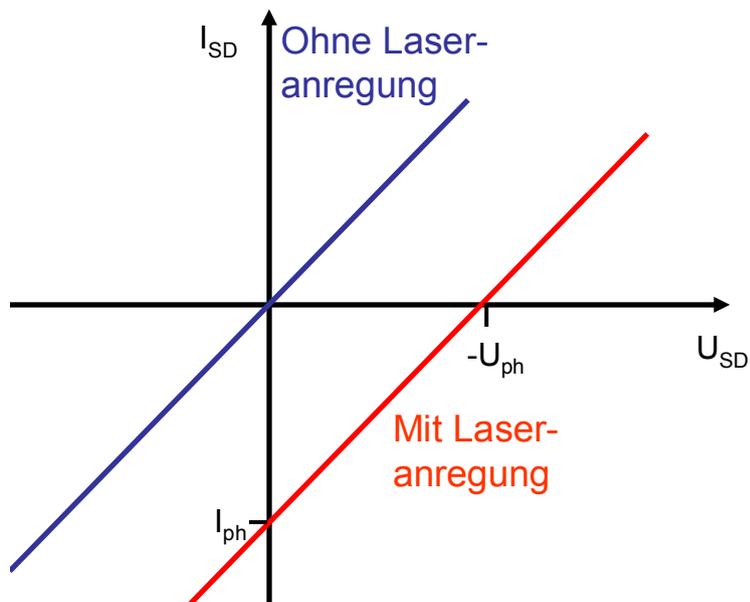


Abbildung 36: Photospannung U_{ph} und Photostrom I_{ph} einer Probe unter Photonenabsorption.

Ohne optische Anregung verhält sich die Probe wie ein passives Bauelement, unter Lichtabsorption verschiebt sich ihre Kennlinie aus dem Ursprung heraus und wird zu einem aktiven Bauelement.

Dieses Verhalten ist charakteristisch für eine Photoleitwertmessung. Der Photoleitwert ΔG der Probe ergibt sich, indem $\Delta I_{SD}(U_{SD})$ durch U_{SD} dividiert wird (siehe Abbildung 35 rechts).

Bei einer differentiellen Photoleitwertmessung wird unter Laseranregung zu einer bestimmten *Source-Drain*-Gleichspannung ein relativ geringer oszillierender Wechselspannungsanteil ΔU_{SD}^{AC} aufaddiert. Der Betrag der daraus resultierenden Variation des Stromes ΔI_{SD}^{AC} , die mit der Frequenz von ΔU_{SD} oszilliert, wird mit einem Lock-in-Verstärker ausgelesen. Der Quotient $\Delta I_{SD}/\Delta U_{SD}$ bezeichnet dann den differentiellen Photoleitwert bei der angelegten *Source-Drain*-Gleichspannung.

6.3.2 Definition des Begriffs der Photospannung

Im Falle der Erzeugung einer Photospannung in der Probe unter Laseranregung verschiebt sich ihre Strom-Spannungskennlinie unter optischer Anregung gegenüber der Strom-Spannungskennlinie ohne optische Anregung parallel aus dem Ursprung heraus [8]. Unter optischer Anregung fließt bei der *Source-Drain*-Spannung $U_{SD} = 0$ V durch die Probe ein endlicher Strom (I_{ph} in Abbildung 36), der sogenannte Photostrom. Es ist nötig, unter optischer Anregung eine endliche *Source-Drain*-Spannung, für die der Ausdruck $I_{SD}(U_{SD} = -U_{ph}) = 0$ A gilt, an die Probe anzulegen, um den Strom durch die Probe auf Null zu reduzieren.

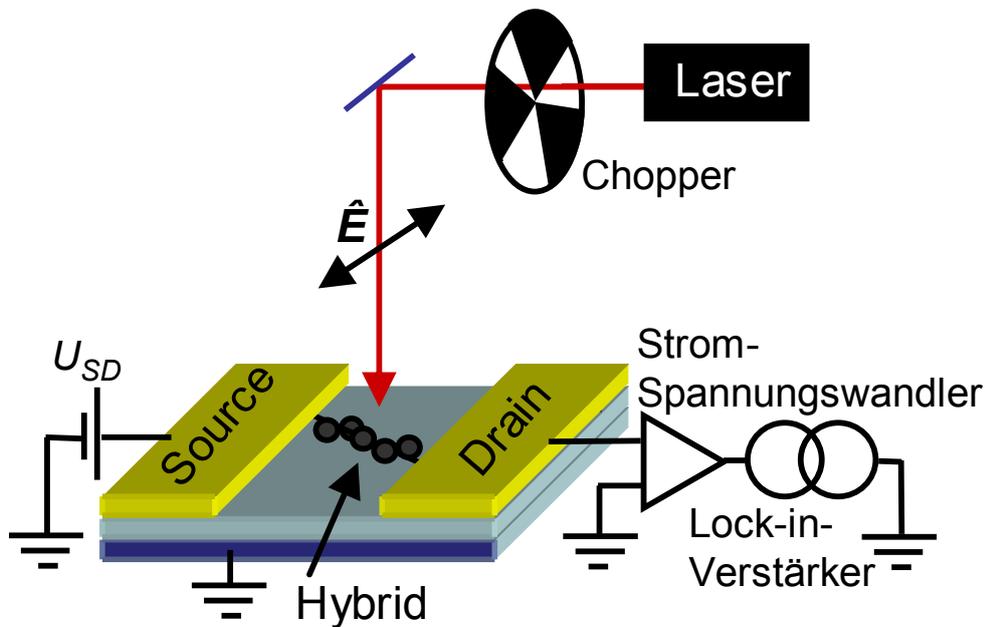


Abbildung 37: Meßaufbau zu Messung des Photoleitwerts von Ensembles der Probentypen A, B, C und D und von einzelnen Hybridsystemen.

In diesem Fall kompensiert die angelegte *Source-Drain*-Spannung die sogenannte Photospannung (U_{ph} in Abbildung 36), die in der Probe auf Grund der Lichtabsorption aufgebaut wird. Abbildung 36 illustriert diesen Fall, in dem sich die Probe unter Lichtabsorption in ein sogenanntes aktives Bauelement wandelt.

6.3.3 Meßaufbau

Mit dem Meßaufbau in Abbildung 37 wurde der Photoleitwert sowohl von Proben von Ensembles der Probentypen A, B, C und D (siehe Abschnitt 5.1.2) als auch von einzelnen Hybridsystemen (siehe Abschnitt 5.3.2) gemessen. Ensembles bzw. einzelne Hybridsysteme liegen auf der oxidierten Oberfläche eines Si-Substrats auf, dessen SiO₂-Schicht eine Dicke von 150 nm besitzt. Ein Ensemble bzw. einzelnes Hybridsystem ist über jeweils einen *Source*- und einen *Drain*-Kontakt kontaktiert. Die Kontakte bestehen bei Ensembles aus Gold und bei einzelnen Hybridsystemen aus Palladium. Eine Spannungsquelle prägt dem *Source*-Kontakt ein Potential U_{SD} gegenüber ihrem Referenz-Nullpotential auf, wobei der *Drain*-Kontakt an einen Strom-Spannungswandler angeschlossen ist. Die Si-Substratrückseite ist geerdet. Der Strom-Spannungswandler gleicht das Potential des *Drain*-Kontakts an das Nullpotential an und wandelt den durch die Probe fließenden Strom mit einem konstanten Verstärkungsverhältnis in ein Potential um, das von einem *Lock-in*-Verstärker abgegriffen wird. Das Referenz-Nullpotential der Spannungsquelle, der *Drain*-Kontakt und die Substratrückseite liegen auf demselben Nullpotential.

Die Energie der anregenden Photonen emittiert durch den Laser lässt sich zwischen $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{photon}} = 950 \text{ nm}$) und $E_{\text{photon}} = 1.77 \text{ eV}$ ($\lambda_{\text{photon}} = 700 \text{ nm}$) stufenlos durchstimmen. Die Polarisationsorientierung des linear polarisierten Laserlichts \hat{E} lässt sich mit einem drehbaren $\lambda/2$ -Plättchen in der Substratebene drehen und mit einem linearen Polarisator kontrollieren. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden soweit nicht anders ausgewiesen mit Gleichstrichlaseranregung (cw-Modus des Lasers) durchgeführt. Eine Leitwertmessung der Probe ohne Laseranregung erfolgt, indem der Lock-in-Verstärker gegen ein Spannungsmeßgerät ausgetauscht, das Laserlicht vor der Probe geblockt, und somit ein Gleichstrom durch die Probe mit einem durch den Strom-Spannungswandler definierten Verstärkungsverhältnis gemessen wird. Die Messungen werden in einem Heliumdurchflußkryostat durchgeführt, der auf einen Druck von etwa $p=10^{-5}$ mbar abgepumpt und minimal auf die Temperatur von $T = 3.5 \text{ K}$ abgekühlt werden kann.

Die optische Anregung der Probe erfolgt durch das Laserlicht, das das *Chopper*-Rad passiert und oszilliert somit zwischen „Anregung an“ und „Anregung aus“ mit einer rechteckförmigen Modulation. Daraufhin fließt durch die Probe ein zeitlich variierender Strom, der ein charakteristisches Relaxationsverhalten besitzt. Das Antwortsignal $I_{\delta}(t)$ auf einen kurzen Laserpuls, der durch eine δ -funktionsförmige optische Anregung der Probe modelliert werden kann, nimmt exponentiell ab [64], es gilt also

6-2

$$I_{\delta}(t) = I_{\delta,0} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right),$$

wobei τ die charakteristische Relaxationszeitkonstante der Photoantwort der Probe und $I_{\delta,0}$ der Maximalwert der Photoantwort auf Grund der δ -funktionsförmigen optischen Anregung ist. Das anregende Licht mit der rechteckförmigen Modulation und der *Chopper*-Kreisfrequenz $\omega = 2\pi \cdot f_{\text{chopper}}$, führt zu einer eingestrahelten Laserleistung, die hier als kosinusförmig modulierte Anregung approximiert werden soll:

6-3

$$P(t) = \langle P \rangle + \hat{P} \cos \omega t,$$

wobei $\langle P \rangle$ der zeitliche Mittelwert, \hat{P} die Amplitude und $\hat{P}/\langle P \rangle$ die Modulation der Anregung $P(t)$ ist. Für ein rechteckiges Anregungssignal, also ein zum Mittelwert symmetrisches Signal, das jeweils für eine halbe Periode verschwindet („Licht aus“ während einer halben Periode), gilt $\langle P \rangle = \hat{P}$. Das zeitabhängig oszillierende

Antwortsignal $I_\omega(t)$ ist proportional zu der Faltung der Anregungsfunktion $P(t)$ 6-3 mit der Antwortfunktion $I_\delta(t)$ 6-2 [64]:

6-4

$$I_\omega(t) \propto \int_0^\infty P(t') \cdot I_\delta(t-t') dt'.$$

Daraus ergibt sich unter Lösung des Integrals das zeitabhängige Antwortsignal $I_\omega(t)$ zu [64]:

6-5

$$I_\omega(t) = A + \frac{D}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} \cos(\omega t - \phi)$$

mit den Konstanten A und D , d.h. das Antwortsignal besitzt die Form $I_\omega(t) = A + \hat{I}_{ph} \cos(\omega t - \phi)$ mit dem zeitlichen Mittelwert A , der Amplitude

$$\hat{I}_{ph} \propto \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}}$$

und der Phasenverschiebung ϕ relativ zur Anregung $P(t)$.

Der *Lock-in*-Verstärker, der als Referenzsignal eine zum Anregungssignal $P(t)$ synchron oszillierende Referenzspannung erhält, führt eine Fouriertransformation des Eingangssignals durch, das das zeitabhängige Antwortsignal 6-5 der Probe enthält. Ausgabewerte des *Lock-in*-Verstärkers sind die Amplitude \hat{I}_{ph} der Fourierkomponente des Antwortsignals, die mit der Referenzfrequenz ω oszilliert, und die Phasenverschiebung ϕ des Antwortsignals gegenüber der Oszillation des Anregungssignals. Der Meßwert \hat{I}_{ph} ist somit die Amplitude des Stroms durch die Probe von *Source*- zu *Drain*-Kontakt auf Grund einer oszillierenden optischen Anregung und auf Grund eines bestimmten Betrags der angelegten *Source-Drain*-Spannung. Für eine konstante *Source-Drain*-Spannung U_{SD} , eine konstante Energie der einfallenden Photonenenergie E_{photon} , einen konstanten Mittelwert der eingestrahlte Laserleistung $\langle P \rangle$ bei konstanter bestrahlter Probenoberfläche und für eine konstante Polarisationsorientierung des anregenden Lichts ist der Meßwert \hat{I}_{ph} abhängig von der *Chopper*-Frequenz $f_{\text{chopper}} = \omega/2\pi$ und der für die Probe charakteristischen Relaxationszeit τ :

6-6

$$\hat{I}_{ph} = \frac{\hat{I}_{ph}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz})}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f_{\text{chopper}}^2 \tau^2}}.$$

Der bei der angelegten *Source-Drain*-Spannung für eine *Chopper*-Frequenz von 0 Hz extrapolierte Amplitudenmeßwert $\hat{I}_{ph,SD}(U_{SD}, f_{chopper} = 0 \text{ Hz})$ entspricht der halben Gleichstromdifferenz $\Delta I_{SD}(U_{SD})$ in Abbildung 35, somit gilt:

6-7

$$\Delta I_{SD}(U_{0,SD}) = 2 \cdot \hat{I}_{ph}(U_{SD}, f_{chopper} = 0 \text{ Hz}).$$

Wird der Meßwert \hat{I}_{ph} unter Berücksichtigung des Verstärkungsfaktors des Strom-Spannungswandlers durch die angelegte *Source-Drain*-Spannung U_{SD} dividiert, so ergibt sich der Amplitudenwert des Photoleitwerts \hat{G}_{ph} :

6-8

$$\frac{\hat{I}_{ph}}{U_{SD}} = \hat{G}_{ph} = \frac{\hat{G}_{ph}(f_{chopper} = 0 \text{ Hz})}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f_{chopper}^2 \tau^2}}.$$

Somit kann eine frequenzabhängige Messung der Photoleitwertsamplitude mit der Funktion:

6-9

$$\hat{G}_{ph}(f_{chopper}) = \frac{\hat{G}_{ph}(f_{chopper} = 0 \text{ Hz})}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f_{chopper}^2 \tau^2}}$$

approximiert werden, wobei dadurch die charakteristische Relaxationszeit τ des Photoleitwerts der Probe bestimmt werden kann. Wie aus dieser Arbeit hervorgehen wird, besitzt eine reale Probe mehrere Photoleitwertsbeiträge mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Wird, wie in dieser Arbeit, in einem Frequenzbereich $f_{chopper} \leq 3.1 \text{ kHz}$ gemessen, kann unter der Variation der *Chopper*-Frequenz und damit unter der Variation der Photoleitwertsamplitude \hat{G}_{ph} nur ein bestimmter Bereich von Relaxationszeiten aufgelöst werden. Dieser Bereich liegt in etwa bei $\tau > 0.01 \text{ ms}$. Photoleitwertsbeiträge der Probe, die eine kürzere Relaxationszeit besitzen, verursachen in dem verwendeten Frequenzbereich keine signifikante Veränderung der Photoleitwertsamplitude unter Variation der Frequenz und lassen sich somit durch die Messungen im Rahmen dieser Arbeit nicht mit Hilfe eines Meßwerteausgleichs mit der Funktion 6-9 bestimmen. Solche Photoleitwertsbeiträge verursachen in der realen Messung einen nahezu frequenzkonstanten Photoleitwertsanteil, der in die Ausgleichsfunktion $\hat{G}_{ph}(f_{chopper})$ als konstanter Photoleitwertsanteil G_0 eingeht:

6-10

$$\hat{G}_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}}) = \frac{\hat{G}_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0\text{Hz}) - G_0}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f_{\text{chopper}}^2 \tau^2}} + G_0.$$

Die Ausgleichsfunktion 6-10 dient in dieser Arbeit somit der Approximation einer chopperfrequenzabhängigen Photoleitwertmessung zur Bestimmung einer Photoleitwertsrelaxationskonstanten τ , die in etwa in dem Bereich $\tau > 0.01$ ms liegt.

In der vorliegenden Arbeit wurden AC-Photoleitwertmessungen in Abhängigkeit der Energie der eingestrahlten Photonen E_{photon} , der Orientierung der linearen Polarisation des eingestrahlten Laserlichts \hat{E} , der *Chopper*-Frequenz f_{chopper} des anregenden Laserlichtsignals sowie der eingestrahlten Laserleistung $\langle P \rangle$ bei bekannter Größe der bestrahlten Oberfläche der Probe gemessen.

In den folgenden Kapiteln soll der Übersichtlichkeit halber der Meßwert der Photoleitwertsamplitude \hat{G}_{ph} als Photoleitwert G_{ph} bezeichnet werden.

Abbildung 38 stellt eine weitere Schaltung dar, mit der eine Photoantwort im Form einer Stromamplitude \hat{I}_{ph} gemessen werden kann. Im Vergleich zu der bisher verwendeten Schaltung in Abbildung 37 wurde die Spannungsquelle an dem linken Kontakt entfernt, so daß die linke aufgedampfte Metallschicht nicht elektrisch kontaktiert ist, d.h. an kein definiertes Potential angeschlossen ist. Durch den linken Kontakt kann somit kein Gleichstromfluß erfolgen. Der Zustand eines solchen fehlenden Anschlusses eines Kontakts soll im folgenden als „*offen*“ bezeichnet werden. Anstatt dessen ist der linke Kontakt jedoch über eine Kapazität C an die dotierten Si-Substratrückseite, die auf dem Nullpotential liegt, gekoppelt. Die linke aufgedampfte Metallschicht ist durch eine 150 nm dicke SiO₂-Schicht von der Si-Substratrückseite räumlich getrennt. Der Kondensator C in Abbildung 38 zwischen dem linken Kontakt und dem Nullpotential der Schaltung veranschaulicht diese Kapazität.

Der Strom-Spannungswandler ist immer noch mit einem Lock-in-Verstärker verbunden, der ein Potential abgreift, das proportional zu der gemessenen Stromamplitude \hat{I}_{ph} ist. Der Lock-in-Verstärker erhält weiterhin als Referenzsignal das Anregungssignal des einfallenden Laserlichts. Es soll darauf hingewiesen werden, daß somit nur ein Kontakt eines Hybridsystems mit dem Strom-Spannungswandler verbunden ist, während der jeweils andere Kontakt lediglich eine kapazitive Ankopplung an das Nullpotential der Schaltung besitzt. In Abbildung 38 bezeichnet R den resistiven Widerstand des kontaktierten Hybridsystems.

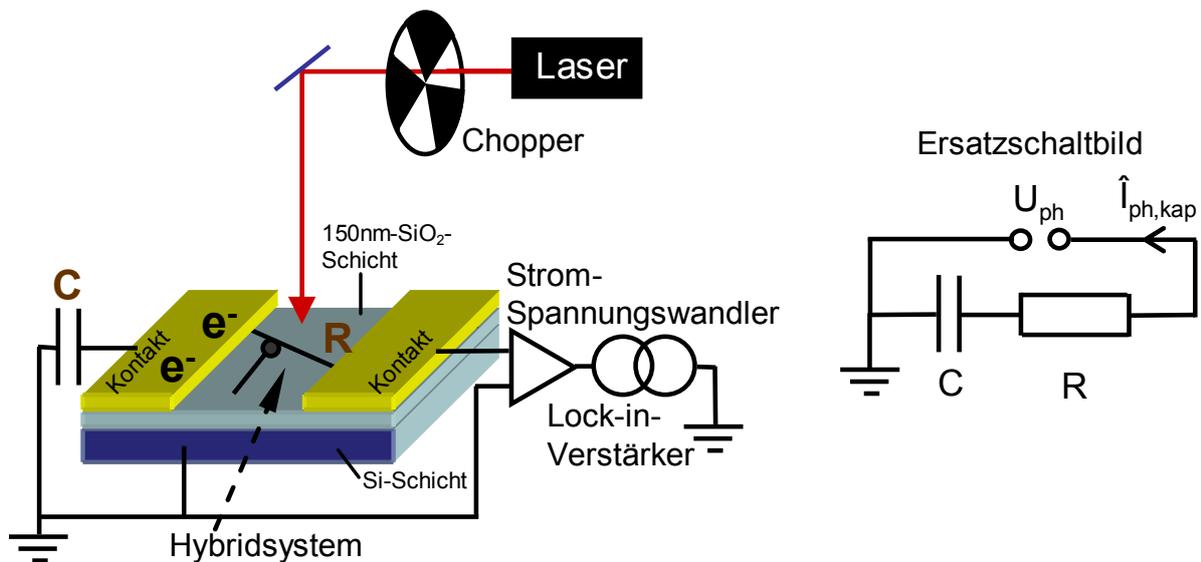


Abbildung 38: Schaltung zur Messung der kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ mit kapazitiver Ankopplung C des Hybridsystems an die Si-Substratrückseite. Das Hybridsystem besitzt den ohmschen Widerstand R. Rechts ist das Ersatzschaltbild dargestellt.

Die Kapazität C des linken Kontakts mit der gegenüberliegenden Si-Substratrückseite, die auf dem Nullpotential liegt, läßt sich als Kapazität eines Plattenkondensators approximieren, dessen Kondensatorplatten eine Fläche A besitzen, die der Fläche des Kontaktes entspricht. Der Abstand der Kondensatorplatten d ist gleich der Dicke der SiO₂-Schicht von 150 nm. Dielektrikum ist die SiO₂-Oberfläche des Substrats. Mit $\epsilon_{r,SiO_2} = 3.9$ [114], $A_{Kontakt} \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$, $d_{SiO_2} = 150 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ ergibt sich:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{r,SiO_2} \frac{A_{Kontakt}}{d_{SiO_2}} \approx 2 \text{ pF}.$$

Die zeitlich modulierte optische Anregung führt zu einer zeitlich moduliert auftretenden Ladungstrennung innerhalb der Probe, vorausgesetzt, daß interne elektrische Felder existieren. Daraufhin kommt es zu einer oszillierenden Ladungsmenge auf dem Kondensator C. Ein oszillierender, kapazitiver Strom mit der Amplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ ist meßbar. Die oszillierende Ladungsmenge auf dem Kondensator führt zu einer oszillierenden Photospannung U_{ph} am Kondensator C. Die Ladungstrennung innerhalb der Probe ist durch das Symbol für Elektronen „e⁻“ auf dem linken Kontakt bildlich dargestellt. Abbildung 38 zeigt auf der rechten Seite das Ersatzschaltbild des Aufbaus.

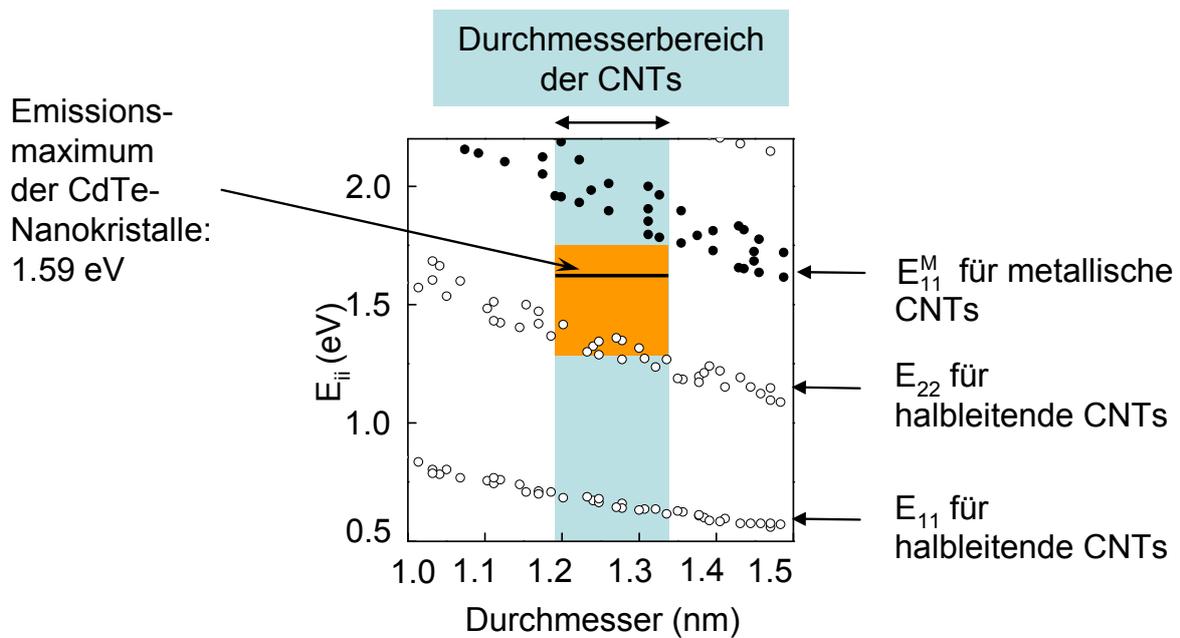


Abbildung 39: Charakteristische Energien eines Hybridsystems und Photonenergiebereich des verwendeten Lasersystems (orange) [23].

6.4 Charakteristische Energien bei der Photoleitwertmessung an Hybridsystemen

In diesem Abschnitt sollen die experimentellen Bedingungen des Meßaufbaus mit den Probeneigenschaften in Verbindung gebracht werden, um zu verdeutlichen, welche charakteristischen Energien der beteiligten Materialien unter den gegebenen Bedingungen des Meßaufbaus angesprochen werden können. Der Kataura-Plot [23] in Abbildung 39 aus Abschnitt 2.4 dient der Veranschaulichung dieser experimentellen Gegebenheiten. Aus der Messung des Ramanspektrums eines Hybridsystemensembles in Abschnitt 6.2 wurde der Durchmesser der verwendeten Kohlenstoffnanoröhren zu $d_{\text{CNT}} = (1.26 \pm 0.07) \text{ nm}$ bestimmt. Dieser Bereich wurde auf der Durchmesser-Achse des Kataura-Plots hellblau markiert.

Damit sind die Energien der Intersubbandübergänge für metallische und halbleitende Kohlenstoffnanoröhren, die Teil eines Hybridsystems sein können, über die Meßpunkte des Kataura-Plots in dem hellblauen Bereich bestimmt. Des weiteren kann mit dem verwendeten Lasersystem ein Energieintervall zwischen $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 1.77 \text{ eV}$ angesprochen werden. Dieses Energieintervall ist im Kataura-Plot innerhalb des relevanten Kohlenstoffnanoröhren-Durchmesserbereichs orange markiert. Der orange-unterlegte Bereich des Kataura-Plots zeigt letztendlich, welche charakteristischen Energien der Komponenten eines Hybridsystems unter den gegebenen experimentellen Bedingungen optisch angesprochen werden können

und auf die optische Eigenschaften des Hybridmaterials Einfluß haben können. Diese charakteristischen Energien sind die Energie $E_{22} = (1.325 \pm 0.125) \text{ eV}$ des zweiten Intersubbandübergangs der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren und das Emissionsmaximum der CdTe-Nanokristalle bei $E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$, oberhalb dessen die Extinktion der Nanokristalle gemäß Abschnitt 6.1 zunimmt. In diesem Energiebereich der zunehmenden Extinktion der Nanokristalle ist die Absorption der Kohlenstoffnanoröhren gemäß den VHS in deren eindimensionaler Zustandsdichte signifikant reduziert (siehe Kapitel 2 und [54]), bis die Zustandsdichte im Bereich der Energie E_{11}^{M} um 1.96 eV des ersten Intersubbandübergangs für metallische Kohlenstoffnanoröhren auf Grund der zugehörigen VHS wieder stark ansteigt. Die Energien des ersten Intersubbandübergangs E_{11}^{M} für metallische Kohlenstoffnanoröhren und $E_{11} = (0.66 \pm 0.05) \text{ eV}$ für halbleitende Kohlenstoffnanoröhren liegen jedoch außerhalb des Energiebereiches, den das verwendete Lasersystem ansprechen kann.

Es soll ebenfalls darauf hingewiesen werden, daß die Verbindungsmoleküle Biotin und Streptavidin in dem experimentell relevanten, orange unterlegten Energiebereich gemäß der Messung in Abbildung 33 keine Energie absorbieren und demnach keinen direkten Einfluß auf das optische Verhalten eines Hybridsystems haben sollten.

7 Photoleitwertmessungen an Ensembles und einzelnen Hybridsystemen

7.1 Ensembles - Experimentelle Ergebnisse und Interpretation

Es wurden Photoleitwertmessungen an Ensembles der Probentypen A, B, C und an Hybridensembles (Probentyp D) (siehe Abschnitt 5.1.2) in Abhängigkeit der eingestrahlten Photonenenergie, der *Chopper*-Frequenz und der eingestrahlten Laserleistung durchführt. Ebenfalls wurden $\hat{I}_{ph} - U_{SD}$ -Kennlinien, d.h. die Abhängigkeit der Stromamplitude unter Lichtabsorption (siehe Abschnitt 6.33) von der *Source-Drain*-Spannung aufgenommen. Gemessen wurde auch die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts der vier Probentypen ohne optische Anregung.

Alle Photoleitwertmessungen an Ensembles wurden bei Raumtemperatur aufgenommen und so weit nicht anders angegeben bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar. Messungen unter Laseranregung wurden, ebenfalls soweit nicht anders gekennzeichnet, unter Gleichstrichanregung (cw-Modus des Lasers) bei mit dem *Chopper* modulierter Intensität aufgenommen.

Zur Erinnerung sollen hier noch einmal kurz die vier Probentypen, von denen Ensembles experimentell charakterisiert wurden, gemäß Abbildung 25 beschrieben werden. Das Material des Probentyps A besteht aus Kohlenstoffnanoröhren, deren Enden und Seitenwände Carboxylgruppen (-COOH) tragen. Material des Probentyps B besteht aus Kohlenstoffnanoröhren mit angebondenen NHS-Estergruppen. Material des Probentyps C besteht aus Kohlenstoffnanoröhren mit angebondenen Biotinmolekülen. Material des Probentyps D besteht aus Kohlenstoffnanoröhren mit angebondenen CdTe-Nanokristallen, wobei sich zwischen Kohlenstoffnanoröhre und Nanokristall die „Verbindungsmoleküle“ Biotin und Streptavidin sowie eine molekulare „Abstandhaltergruppe“ befinden.

7.1.1 Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts

Abbildung 40 zeigt den Betrag des Photoleitwerts, der auf seinen Wert unter Einstrahlung der geringsten gemessenen Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.38$ eV normiert ist, für jeweils eine Probe des Typs A, B, C und D.

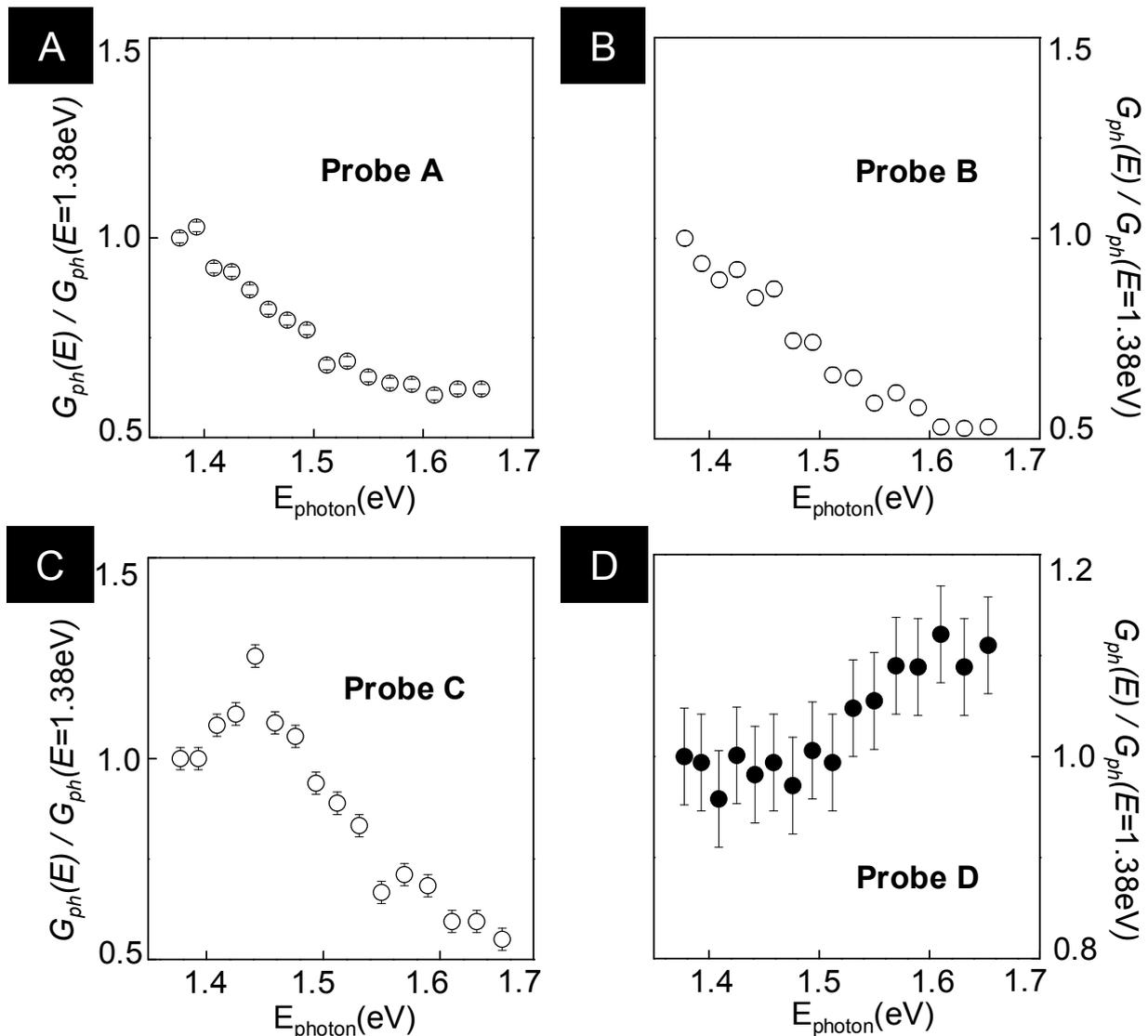


Abbildung 40: Normierter Photoleitwert von Ensembles der vier Funktionalisierungsstufen A, B, C und D in Abhängigkeit der eingestrahlichten Photonenenergie bei einer Chopper-Frequenz von 400Hz.

Bei diesen Messungen wurde der Laser mit einer Frequenz von 76 MHz gepulst, wobei die mittlere Laserleistung 300 μ W betrug. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und $U_{SD} = 300$ mV durchgeführt [124,112].

Für das Ensemble carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren (Probe A), das Ensemble von Kohlenstoffnanoröhren mit angebundenem NHS-Ester (Probe B) und für das Ensemble von Kohlenstoffnanoröhren mit angebundenem Biotin (Probe C) zeigt sich für zunehmende Photonenenergie ein abnehmender Photoleitwert. Der Photoleitwert bei $E_{\text{photon}} = 1.66$ eV ist gegenüber dem Photoleitwert bei $E_{\text{photon}} = 1.38$ eV um 40 % bis 50 % reduziert. Das lokale Maximum in dem spektralen Verhalten des normierten Photoleitwerts der Probe C in Abbildung 40C kann nicht auf die Photonenabsorption durch die angebundenen Biotinkomplexe zurückgeführt werden, da Biotin gemäß

seinem Extinktionsspektrum in Abbildung 33 unterhalb der Photonenenergie von 4 eV kein Licht absorbiert. Für das Ensemble aus Hybridsystemen (Probe D) zeigt sich ein inverses spektrales Verhalten des Photoleitwerts, der im Bereich zwischen 1.5 eV und 1.66 eV mit zunehmender Photonenenergie um 10 % bis 20 % zunimmt.

Interpretation

Gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.6.2.1 und Abbildung 10 zeigen die Messungen in Abbildung 40 für Probe A, B und C den energetischen Abfall oberhalb der Resonanz gemäß dem zweiten Intersubbandübergang mit der Energie $E_{22} = (1.325 \pm 0.125) \text{ eV}$ der in dieser Arbeit verwendeten und durch Ramanspektroskopie charakterisierten Nanoröhren (siehe Abschnitt 6.2) [29,33]. Der spektrale Verlauf des Photoleitwerts der Proben A, B und C korreliert ebenfalls mit dem Absorptionsspektrum von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren [54]. Für das spektrale Verhalten des Hybridensembles der Probe D sind die Lichtabsorption in den Nanoröhren und damit die Resonanz gemäß dem Intersubbandübergang E_{22} offensichtlich nicht dominierend. Es zeigt sich statt dessen ein spektraler Verlauf des Photoleitwerts in Abbildung 40D, der das Extinktionsspektrum der ungebundenen CdTe-Nanokristalle aus Abbildung 32 in dem Photonenenergiebereich $1.38 \text{ eV} < E_{\text{photon}} < 1.66 \text{ eV}$ bis auf einen konstanten Bereich des Photoleitwerts zwischen 1.38 eV und 1.5 eV nachbildet.

7.1.2 Chopper-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts

In Abbildung 41 ist der normierte Photoleitwert für die Photonenenergien 1.38 eV und 1.72 eV in Abhängigkeit der *Chopper*-Frequenz bis zu 3.1 kHz für jeweils ein Ensemble der vier Probentypen A, B, C und D dargestellt. Der Photoleitwert ist jeweils auf den durchschnittlichen Photoleitwert unter Einstrahlung von Photonen einer Energie von 1.38 eV normiert, der in Abbildung 41 durch den hochgestellten Ausdruck „M,1.38 eV“ gekennzeichnet ist. Für die Ensembles der Probentypen A, B und C zeigt sich für beide eingestrahlteten Photonenenergien ein innerhalb der Fehler konstanter Verlauf des Photoleitwerts bis zu einer *Chopper*-Frequenz von 3.1 kHz.

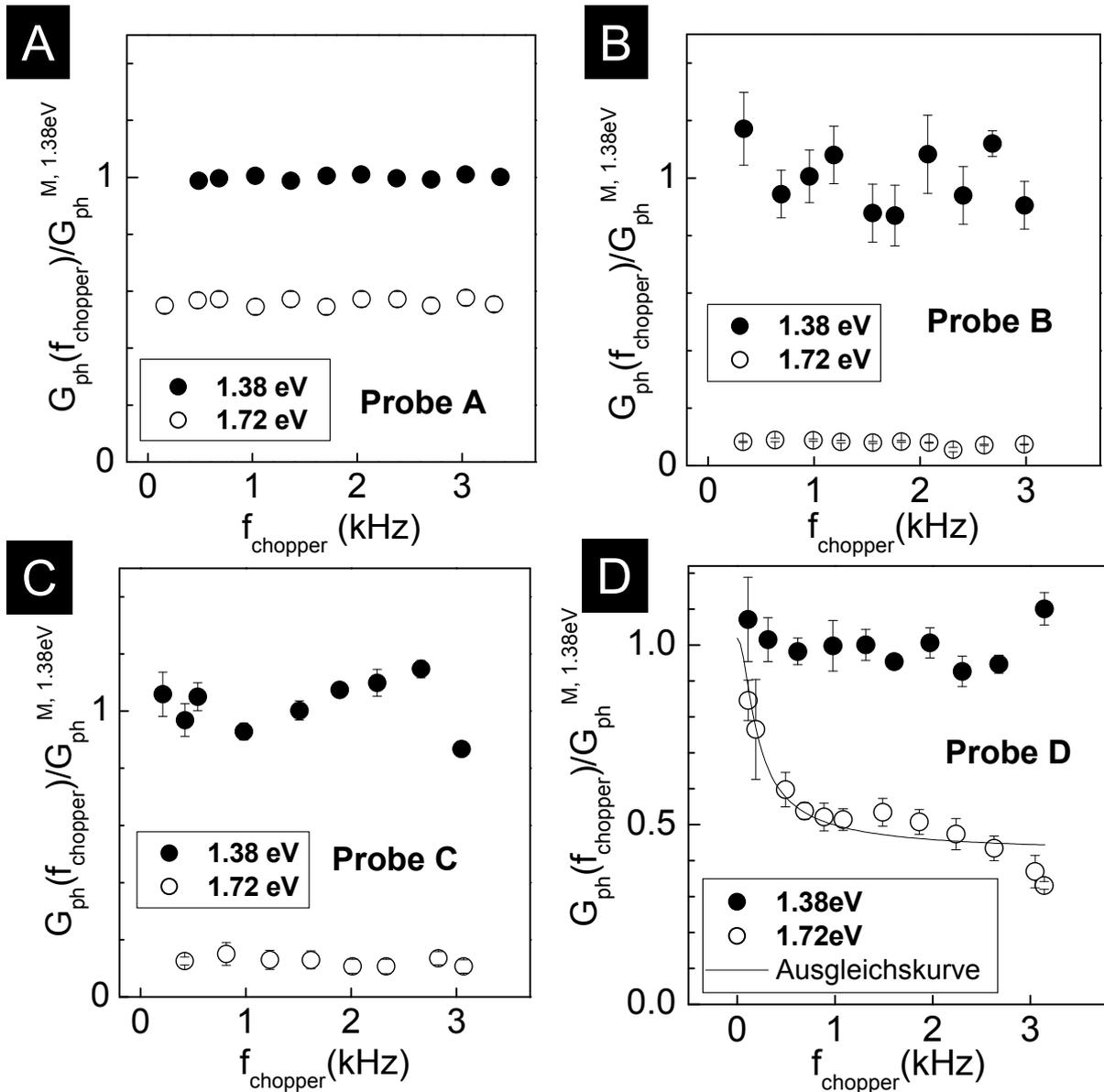


Abbildung 41: Normierter Photoleitwert von Ensembles der vier Funktionalisierungsstufen A, B, C und D in Abbildung (A), (B), (C) und (D) in Abhängigkeit der Chopper-Frequenz unter Einstrahlung der beiden Photonenenergien $E_{photon} = 1.38\text{ eV}$ und $E_{photon} = 1.72\text{ eV}$.

Die Messungen wurden bei einer konstanten mittleren Laserleistung $P = 1.3\text{ mW}$ und bei Raumtemperatur durchgeführt. In (D) ist ebenfalls eine Ausgleichskurve für den Verlauf des normierten Photoleitwerts für $E_{photon} = 1.72\text{ eV}$ eingezeichnet. Der Photoleitwert ist auf seinen Durchschnittswert unter Einstrahlung von $E_{photon} = 1.38\text{ eV}$ normiert, der durch den hochgestellten Ausdruck „M, 1.38 eV“ gekennzeichnet ist. [124].

Nur bei dem Hybridsystemensemble (Probe D) zeigt sich für die höhere Photonenenergie von 1.72 eV eine steile Abnahme des Photoleitwerts mit

zunehmender *Chopper*-Frequenz in einem Frequenzbereich bis zu $f_{\text{chopper}} = 1$ kHz. Oberhalb der Frequenz von 1kHz bis zu einer Frequenz von bis zu 3.1 kHz zeigt sich ein vergleichsweise nahezu konstanter Verlauf des normierten Photoleitwerts, also ein nahezu frequenzkonstanter Photoleitwertsanteil, um den Wert

$$\frac{G_0}{G_{\text{ph}}^{M,1.38\text{eV}}} = 0.4.$$

Bezeichnenderweise besitzt der Photoleitwert des hybriden Ensembles unter Laseranregung der Photonenenergie von 1.38 eV eine konstante Frequenzabhängigkeit ähnlich den Proben A, B und C. Das *Chopper*-Frequenzverhalten des normierten Photoleitwerts

$$\frac{G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}})}{G_{\text{ph}}^{M,1.38\text{eV}}} \equiv G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f)$$

der Probe D unter Laseranregung bei $E_{\text{photon}} = 1.72$ eV läßt sich nach Gleichung 6-10 aus Abschnitt 6.3.3 mit der Ausgleichsfunktion

7-1

$$G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f) = \frac{G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f = 0 \text{ Hz}) - G_0^{\text{norm}}}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}} + G_0^{\text{norm}}$$

approximieren. Für die Ausgleichsfunktion in Abbildung 41D ergeben sich die folgenden Ausgleichsparameter für den Verlauf des Photoleitwerts von Probe D unter Einstrahlung der Energie $E_{\text{photon}} = 1.72$ eV:

$$\tau = (1.2 \pm 0.7) \text{ ms}$$

$$G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f = 0 \text{ Hz}) = \frac{G_{\text{ph}}(f = 0 \text{ Hz})}{G_{\text{ph}}^{M,1.38\text{eV}}} = 1.0$$

$$G_0^{\text{norm}} = \frac{G_0}{G_{\text{ph}}^{M,1.38\text{eV}}} = 0.4$$

Interpretation

Der konstante Verlauf des Photoleitwerts der Probe D unter Einstrahlung der Energie von 1.38 eV kann durch eine Relaxationszeit interpretiert werden, die unterhalb von 0.01 ms liegt, also unter der Variation der *Chopper*-Frequenz bis zu 3.1 kHz nicht aufzulösen ist (siehe Abschnitt 6.3.3). Gemäß dieser Interpretation folgt, daß in dem verwendeten Frequenzbereich die Modulation des Antwortsignals der Probe nur einer geringen Variation unterworfen ist, die innerhalb des Bereichs der Meßfehlerbalken liegt. Dieselbe Aussage läßt sich für den Photoleitwertsverlauf unter Variation der *Chopper*-Frequenz der Proben A, B und C treffen. Bei einer Anregung oberhalb der

für die Nanokristalle charakteristischen Energie $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ ist der Photoleitwert des Hybridensembles hauptsächlich auf den Einfluß der Extinktion der CdTe-Nanokristalle zurückzuführen (siehe Abschnitt 7.1.1). Die Messung in Abbildung 41 zeigt, daß für eine Anregung in diesem Energiebereich ein Unterschied der Relaxationszeitkonstanten des Photoleitwerts der Probe D gegenüber den Proben A, B und C besteht. Dies legt die Interpretation nahe, daß das Hybridensemble (Probe D) einen Photoleitwertsbeitrag besitzt, der durch einen Effekt bestimmt wird, der durch die Absorption in den CdTe-Nanokristallen vermittelt wird [124]. Der Betrag der Relaxationszeit um 1.2 ms legt nahe, daß es sich dabei um einen langsamen bolometrischen, also thermischen Effekt handelt (siehe Abschnitt 2.6.2.2 und [50]). Die typischen Relaxationszeiten für solche bolometrischen Photoleitwerteffekte des Nanoröhrengitters liegen zwischen 1 ms und 100 ms [50]. Das spektrale Verhalten und das *Chopper*-Frequenzverhalten des Photoleitwerts der Proben A, B und C sowie des Hybridensembles (Probe D) für eine Anregung mit $E_{\text{photon}} < E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ mit einer Photoleitwertsrelaxationszeit unterhalb von 0.01 ms deuten auf einen Photoleitwert mit dem Ursprung elektronischer Anregungen in den Kohlenstoffnanoröhren hin [29,41]. Die Relaxationszeit elektronischer Anregungen in Kohlenstoffnanoröhren liegt im Bereich einiger Pikosekunden [41].

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die frequenzabhängige Messung in Abbildung 41D und die spektrale Messung in Abbildung 40D an zwei unterschiedlichen Proben des Probenotyps D vorgenommen wurden. Bei der Messung in Abbildung 40D zeigt sich für $E_{\text{photon}} = 1.66 \text{ eV}$ ein größeres Photoleitwertsignal als für $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$. Für die Messung in Abbildung 41D ergibt sich für $E_{\text{photon}} = 1.72 \text{ eV}$ ein kleinerer Photoleitwert als für $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$. Dieses spektrale Verhalten der Probe D in Abbildung 41D kann als Folge einer geringeren Anzahl von angebondenen Nanokristallen pro Nanoröhren-Länge innerhalb des Ensembles interpretiert werden. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 7.3.1 nochmals genauer diskutiert.

Der frequenzkonstante Photoleitwertsanteil $G_0^{\text{norm}} = G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f > 3.1 \text{ kHz}) \approx 0.4$ deutet auf einen weiteren Photoleitwerteffekt in dem Hybridsystemensemble unter Lichtabsorption der Energie von 1.72 eV hin, der eine Relaxationszeitkonstante geringer als 0.01 ms besitzt.

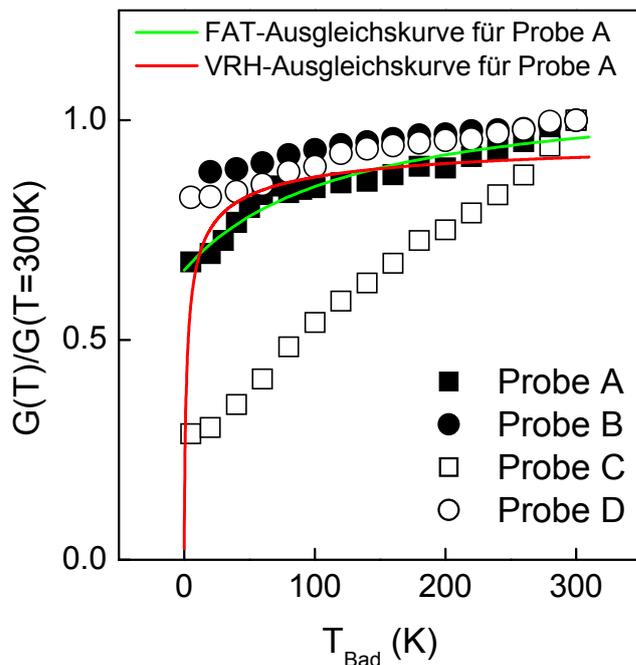


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit des normierten Leitwerts der Proben typen der vier Funktionalisierungsstufen.

Für die Messung an dem Ensemble aus carboxylierten Nanoröhren (Probe A) ist die Ausgleichskurve nach dem VRH- (rot) und FAT-Modell (grün) eingetragen.

Der höhere Photoleitwert der Proben A, B und C bei der Energie der optischen Anregung von 1.38 eV im Vergleich zu der Anregung bei 1.72 eV korreliert mit dem spektralen Verhalten des Photoleitwerts dieser Proben, das in Abschnitt 7.1.1 vorgestellt wurde.

7.1.3 Temperaturabhängigkeit des Leitwerts

Abbildung 42 zeigt die Abhängigkeit des Leitwerts G von der Temperatur des Bades T_{Bad} ohne Laseranregung für alle Ensembles der vier Proben typen A, B, C und D sowie die Ausgleichskurve nach dem VRH- (rot) und FAT-Modell (grün) (siehe Abschnitt 2.5.4) für die Meßdaten der Probe A. Der Leitwert ist jeweils auf seinen Wert für $T = 300 \text{ K}$ normiert. Für alle vier Typen von Ensembles steigt der Leitwert mit zunehmender Temperatur an:

$$\frac{dG}{dT} > 0.$$

Die Parameter der VRH-Ausgleichskurve

$$G(T)/G(300 \text{ K}) = G_0/G(300 \text{ K}) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \text{ lauten:}$$

$$G_0/G(300\text{ K}) = 0.98 \pm 0.02$$

$$T_0 = (1.4 \pm 0.4)\text{ K}$$

Die Parameter der FAT-Ausgleichskurve

$$G(T)/G(300\text{ K}) = G_0/G(300\text{ K}) \cdot \exp\left(-\frac{T_t}{T_s + T}\right) \text{ lauten:}$$

$$G_0/G(300\text{ K}) = 1.08 \pm 0.04$$

$$T_t = (47 \pm 16)\text{ K}$$

$$T_s = (95 \pm 30)\text{ K}$$

Interpretation

VRH-Modell

Die Ausgleichskurve im Rahmen des VRH-Modells für die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts der Probe A kann Aufschluß über dessen Gültigkeit für ein Kohlenstoffnanoröhrenensemble geben, indem die berechnete Inselgröße in dem Netzwerk mit der freien Weglänge in Kohlenstoffnanoröhren verglichen wird. Die freie Weglänge metallischer Nanoröhren kann so lang sein wie die Länge der gesamten Nanoröhre von etwa 1 μm [89], während die freie Weglänge von halbleitenden Nanoröhren zu etwa 100 nm bestimmt wurde [74], wie in Abschnitt 2.5.1 und 2.5.3 diskutiert wurde. Für das Ensemble von Kohlenstoffnanoröhren ist eine freie Weglänge zu erwarten, die zwischen diesen beiden Werten liegt, also zwischen 100 nm und 1 μm . Aus Gleichung 2-5 läßt sich die Dielektrizitätskonstante von halbleitenden Nanoröhren mit der Bandlücke $E_{11} \approx 0.66\text{ eV}$ zu etwa 2.4 berechnen. Der Einfluß der metallischen Nanoröhren auf die Dielektrizitätskonstante des Ensembles soll hier vernachlässigt werden, da im Ensemble doppelt so viele halbleitende wie metallische Nanoröhren vorhanden sind [89]. Mit der Gleichung 2-4 läßt sich die Inselgröße L für den Wert von $T_0 \approx 1.4\text{ K}$ berechnen, der sich aus dem numerischen Ausgleich der Meßwerte der Probe A ergibt: $L \approx 500\text{ }\mu\text{m}$. Dieser Wert liegt deutlich über der zu erwartenden freien Weglänge von Elektronen in einem Kohlenstoffnanoröhrennetzwerk. Daraus kann geschlossen werden, daß die Annahme des VHR-Modells, die Inselgröße sei klein gegenüber der Breite der Tunnelbarrieren, für das Kohlenstoffnanoröhrenensemble der Probe A nicht zutrifft.

FAT-Modell

Das FAT-Modell geht von einem endlichen Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen auf den einzelnen Inseln aus. Dies kann in einem dichten Netzwerk von Kohlenstoffnanoröhren auftreten. Daraus resultiert im FAT-Modell ein endlicher Leitwert des Netzwerks bei einer Temperatur von 0 K.

Die Annahme einer freien Weglänge der Elektronen zwischen 100 nm und 1 μm zusammen mit der Annahme eines dicht gepackten Kohlenstoffnanoröhrennetzwerks, was einen endlichen Überlapp der Wellenfunktionen der Elektronen auf den einzelnen Inseln erlaubt, sprechen für eine Anwendbarkeit des FAT-Modells auf das Ensemble carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren der Probe A.

T_t ist die Temperatur, bei der die thermischen Spannungsfluktuationen groß genug sind, um die Energie der elektronischen Zustände auf die Höhe der Tunnelbarriere anzuheben [59]. Für $T > T_t \approx 47 \text{ K}$ verändert sich der Leitwert des Netzwerks somit relativ geringfügig mit der Temperatur und nähert sich dem Wert G_0 an. Das Verhältnis T_t/T_s bestimmt das Tunneln in der Abwesenheit der thermischen Fluktuationen und somit den endlichen Wert der Leitfähigkeit für $T = 0 \text{ K}$ [59]. T_t/T_s beträgt bei der Probe A etwa 0.5. Das FAT-Modell liefert somit eine sinnvolle Beschreibung des elektronischen Transports in Ensembles carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren.

7.1.4 Laserleistungsabhängigkeit des Photoleitwerts

Für alle vier Proben typen wurde die Abhängigkeit des Photoleitwerts von der eingestrahlten Laserleistung gemessen. Die kreisförmige, durch den Laser bestrahlte Fläche auf der Probe hatte einen geschätzten Durchmesser zwischen 3 μm und 5 μm und bedeckte damit stets den gesamten Zwischenraum zwischen *Source*- und *Drain*-Kontakt (vgl. die Probenstruktur für Ensemblesmessungen in Abbildung 30). Für alle Proben typen wurde jeweils eine konstante Laserleistung für die Messung der gezeigten Photoleitwertsabhängigkeiten verwendet, die für die jeweilige Probe im linearen Bereich der Photoleitwertsabhängigkeit von der Laserleistung liegt.

Abbildung 43 zeigt den Verlauf der Photoleitwertsabhängigkeit von der eingestrahlten Laserleistung für ein Ensemble carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren (Probe A in Abbildung 43A) und ein Hybridensemble (Proben typ D in Abbildung 43B). Für die Messung der spektralen Photoleitwertsabhängigkeit und der Photoleitwertsabhängigkeit von der Chopperfrequenz wurde bei diesen beiden Proben die einfallende Leistung von 300 μW verwendet, eine Leistung, die für beide Proben im linearen Bereich der Photoleitwertsabhängigkeit von der Laserleistung liegt.

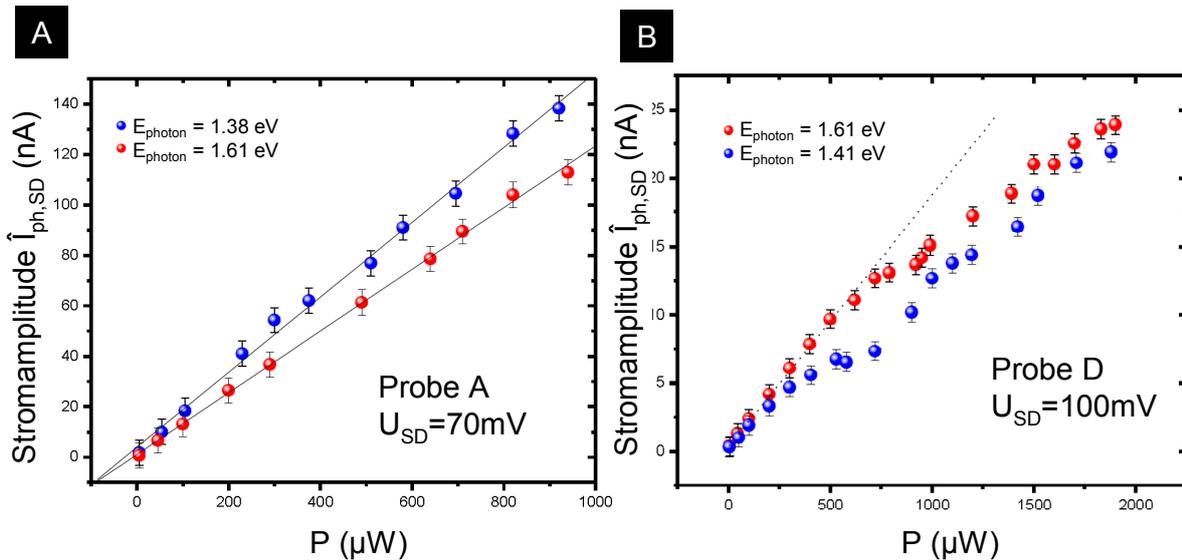


Abbildung 43: Laserleistungsabhängigkeit der Stromamplitude $\hat{I}_{ph,SD}$ bei konstanter Spannung U_{SD} eines Ensembles des Probenotyps A (Abbildung A) und eines hybriden Ensembles des Probenotyps D (Abbildung B) gemessen bei einer Chopper-Frequenz von 400 Hz.

Der Photoleitwert $G_{ph}(P)$ ergibt sich jeweils als Quotient $G_{ph}(P) = \hat{I}_{ph}(P)/U_{SD}$. (A) zeigt jeweils eine Messung für $E_{photon} = 1.38$ eV und $E_{photon} = 1.61$ eV an Probe A. (B) zeigt jeweils eine Messung für $E_{photon} = 1.61$ eV und $E_{photon} = 1.41$ eV an Probe D. Die durchgezogenen, schwarz gepunkteten Linien sind lineare Approximationen des Photoleitwertverlaufs [112].

Für jede einzelne Probe, deren Messung Teil der vorliegenden Arbeit ist, wurde ein individueller linearer Bereich der Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Laserleistung bestimmt. Daraufhin wurden alle Messungen der untersuchten Photoleitwertsabhängigkeiten mit einer für die Probe charakteristischen Laserleistung im linearen Bereich durchgeführt.

Speziell für Messungen an Ensembles der Probenotypen A, B, C und D wurde darüber hinaus für alle Proben und Messungen dieselbe Laserleistung verwendet, die sich im linearen Bereich des Leistungsverhaltens aller Proben der unterschiedlichen Typen befand.

7.2 Einzelne Hybridsysteme – Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Ergebnisse zu den Messungen an einzelnen CdTe-Nanokristall-Kohlenstoffnanoröhren-Hybridsystemen vorgestellt werden. Ein solches einzelnes Hybridsystem ist in Abbildung 31 als AFM-Aufnahme dargestellt. Gemessen wurden Strom-Spannungskennlinien ohne Laseranregung sowie die Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Orientierung der Polarisation des eingestrahlten linear polarisierten Laserlichts. Unter Kontrolle der konstanten Laserleistung für jede individuelle Probe und der Orientierung der Polarisation des eingestrahlten linear polarisierten Laserlichts wurden daraufhin die spektrale Abhängigkeit und die Chopperfrequenzabhängigkeit des Photoleitwerts gemessen.

In diesem Kapitel wurden nur einzelne Hybridsysteme, also der Probenotyp D untersucht. Die unterschiedlichen Probennummerierungen in diesem Kapitel unterscheiden zwischen unterschiedlichen Proben einzelner Hybridsysteme, die aber stets auf gleiche Art und Weise hergestellt wurden, also das Endprodukt der chemischen Funktionalisierung sind, die in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde.

Alle Messungen an einzelnen Hybridsystemen wurden bei der Temperatur des Bads $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$, die der Temperatur des Kryostaten entspricht, und so weit nicht anders angegeben bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar aufgenommen. Desweiteren wurden alle Photoleitwertmessungen unter Gleichstrichlaseranregung bei einer mit dem *Chopper* modulierten Laserleistung durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei einer mittleren Laserleistung, für die die jeweilige Probe eine lineare Photoleitwertsabhängigkeit von der Laserleistung besitzt.

7.2.1 Strom-Spannungskennlinien einzelner Hybridsysteme

Abbildung 44 zeigt die Strom-Spannungskennlinien von **Probe D1** und **Probe D2** bei $T_{\text{Bad}} = 298 \text{ K}$ und $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$. Die Strom-Spannungskennlinien beider einzelner Hybridsysteme zeigen bei $T_{\text{Bad}} = 298 \text{ K}$ ein nahezu lineares Verhalten. Beide Proben besitzen bei $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$ eine nichtlineare Strom-Spannungskennlinie. **Probe D1** besitzt bei $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$ und $U_{\text{SD}} = -50 \text{ mV}$ einen linear approximierten Widerstand von $100 \text{ k}\Omega$. **Probe D2** besitzt bei $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$ und $U_{\text{SD}} = -80 \text{ mV}$ einen linear approximierten Widerstand von $40 \text{ k}\Omega$.

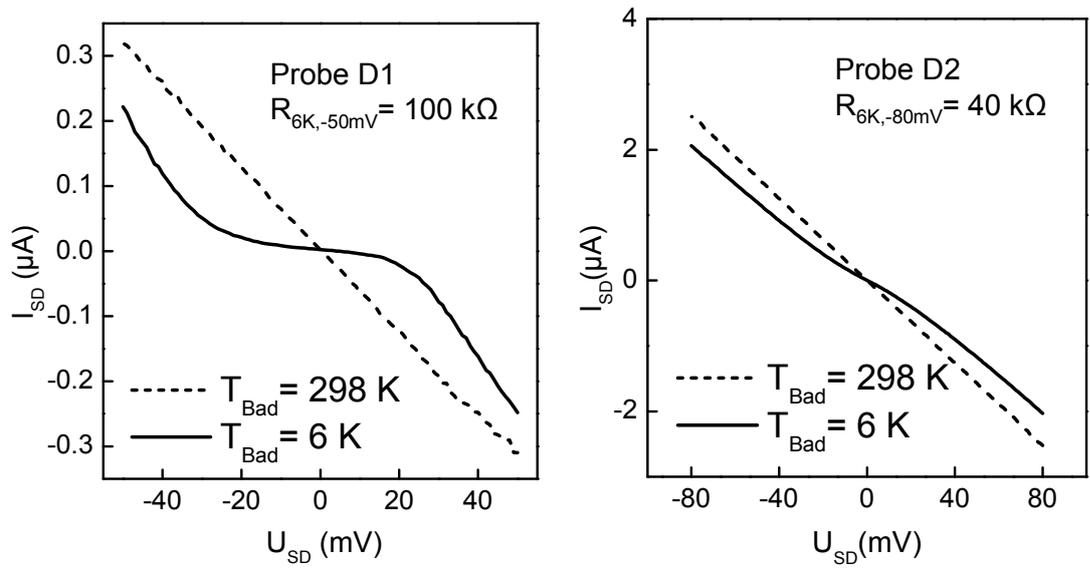


Abbildung 44: Strom-Spannungskennlinien der **Proben D1** und **D2** bei $T_{Bad} = 298 K$ und bei $T_{Bad} = 6 K$.

Probe D1 besitzt bei $T_{Bad} = 6 K$ und $U_{SD} = -50 mV$ einen Widerstand von $100 k\Omega$.

Probe D2 besitzt bei $T_{Bad} = 6 K$ und $U_{SD} = -80 mV$ einen Widerstand von $40 k\Omega$.

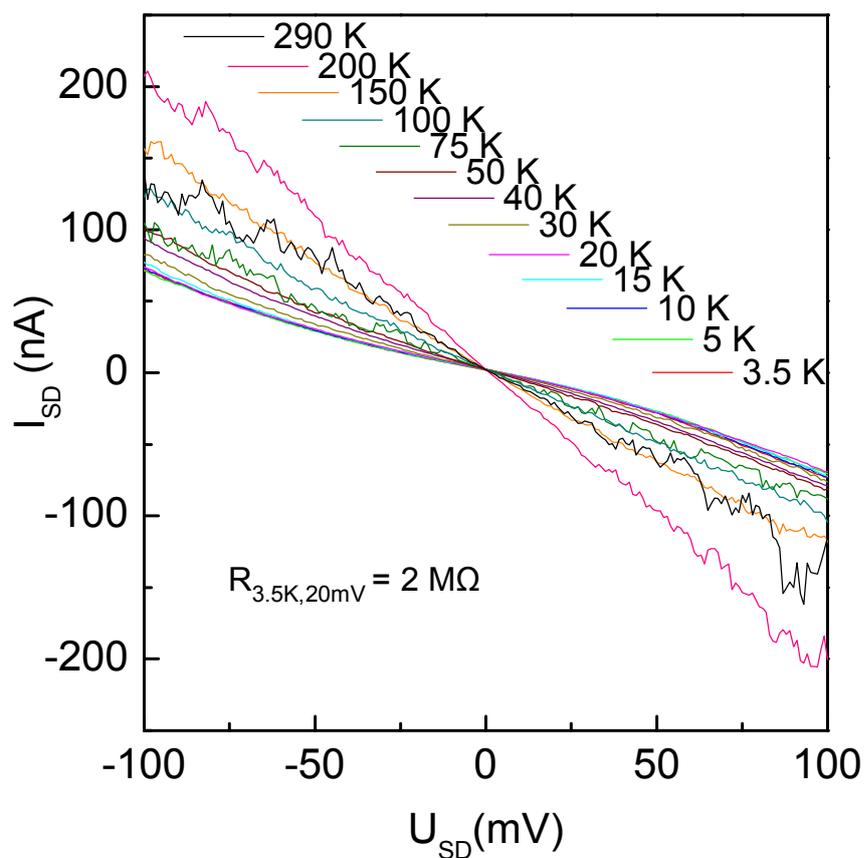


Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6**.

Abbildung 45 zeigt die Strom-Spannungskennlinien des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** für Badtemperaturen zwischen 3.5 K und 290 K. Die Strom-Spannungskennlinie der **Probe D6** zeigt bei $T_{\text{Bad}} = 290$ K ein nahezu lineares Verhalten, ebenso wie **Probe D1** und **Probe D2** bei $T_{\text{Bad}} = 298$ K. Bei Temperaturen $T_{\text{Bad}} < 290$ K zeigt die Strom-Spannungskennlinie der **Probe D6** deutliche Nichtlinearität. Der linear approximierte Widerstand der **Probe D6** bei der Temperatur von $T_{\text{Bad}} = 3.5$ K und $U_{\text{SD}} = 20$ mV beträgt 2 M Ω . Die Probe D6 ist ein einzelnes Hybridsystem, das Teil einer T-Struktur ist, die in Abbildung 60 in Kapitel 8 charakterisiert wird. (Bezugnehmend auf Abbildung 60 in Kapitel 8 liegt die Probe D6 zwischen Kontakt 1 und Kontakt 4.)

Interpretation

Die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinien der **Probe D1**, **Probe D2** und **Probe D6** und ihr deutlicher nichtlinearer Verlauf bei $T_{\text{Bad}} < 290$ K kann die folgenden Ursachen haben. Einerseits deutet dies darauf hin, daß eine halbleitende einzelne Kohlenstoffnanoröhre bzw. ein Kohlenstoffnanoröhrenbündel, deren halbleitende Kohlenstoffnanoröhren den Leitwert dominieren, Teil des einzelnen Hybridsystems ist bzw. sind. Eine mit der Temperatur zunehmende Ladungsträgerdichte wäre die Ursache. Andererseits kann die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie und die Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie bei tiefen Temperaturen ihren Ursprung in der Aufhebung einer Coulomb-Blockade an dem Hybridsystem haben, was an der **Probe D6** überprüft und verifiziert wurde (siehe Abschnitt 7.2.2). Wie in Abschnitt 7.3.6 genauer ausgeführt wird, kann auch der temperaturabhängige Transport über die Schottky-Kontaktbarrieren zwischen Metallkontakten und Nanoröhre die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinien mitverursachen. Auch eine Kombination aus halbleitendem Verhalten des Hybridsystems, Aufhebung der Coulomb-Blockade und temperaturabhängigem Transport über die Schottky-Kontaktbarrieren kann die Ursache für die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinien sowie für deren nichtlinearen Verlauf bei $T_{\text{Bad}} < 290$ K sein.

7.2.2 Messung des differentiellen Leitwerts des einzelnen Hybridsystems der Probe D6

Der differentielle Leitwert des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** wurde unter Variation eines Gatterpotentials gemessen. Bei dieser Messung wurde die Si-Rückseite des Substrats als (Rück-)Gatter verwendet. Abbildung 46 zeigt den farblich skalierten differentiellen Leitwert des einzelnen Hybridsystems in Abhängigkeit der *Source-Drain*-Gleichspannung U_{SD} und des Gatterpotentials U_{G} am Rückgatter.

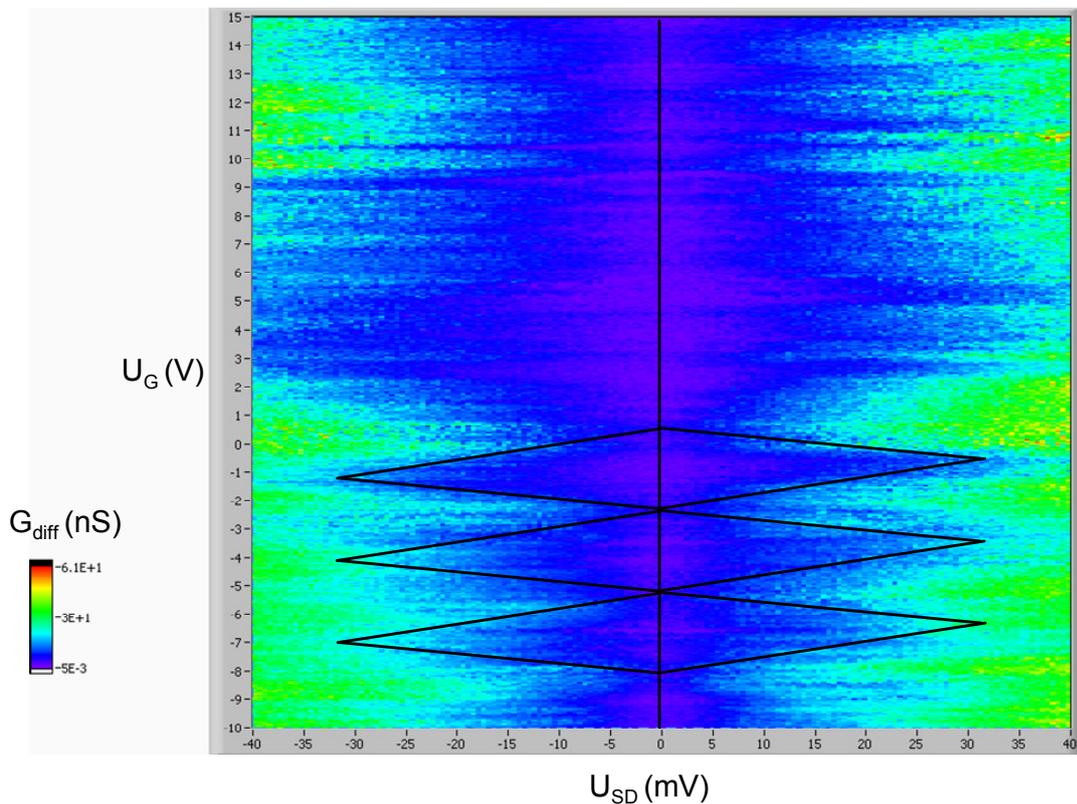


Abbildung 46: Messung des differentiellen Leitwertes G_{diff} (in farblicher Skalierung) durch das einzelne Hybridsystem der **Probe D6** in Abhängigkeit von U_{SD} und U_G bei einer Temperatur des Bades von 4 K.

Die Coulomb-Diamanten sind durch schwarze Vierecke extrapoliert.

Die Messung wurde durchgeführt bei einer Temperatur von $T_{Bad} = 4$ K mit einer Modulationsamplitude $U_{SD}^{AC} = 200 \mu V$ und einer Modulationsfrequenz von 117.3 Hz.

Interpretation

Der dunkelblaue Bereich in Abbildung 46 kennzeichnet einen geringen differentiellen Leitwert und damit das Coulomb-Blockade-Regime. Die sich andeutende Coulomb-Diamanten-Struktur dieses Regimes ist in Abbildung 46 extrapoliert und als schwarze Vierecke eingezeichnet.

Während des Funktionalisierungsverfahrens gemäß Abschnitt 5.1.2 werden die Kohlenstoffnanoröhren mit Säure behandelt, was zu Defekten in dem Nanoröhrengitter führen kann [106]. Diese Defekte können die einzelne Nanoröhre entlang ihrer Achse in Segmente einteilen, zwischen denen eine verringerte elektronische Ankopplung besteht. Ein solches Segment kann als Ladunginsel wirken, an der der Ladungstransport durch die Nanoröhre bei tiefen Temperaturen eine Coulomb-Blockade erfährt [106,105]. Die vorliegende Messung des differentiellen Leitwertes an dem einzelnen Hybridsystem kann als Messung der

Coulomb-Blockade an einem solchen Segment einer Nanoröhre, die Teil des Hybridsystems ist, interpretiert werden. Aus der eingezeichneten Approximation der Coulomb-Diamanten läßt sich gemäß Abschnitt 2.5 die Länge des Nanoröhrensegments berechnen. Der Konversionsfaktor beträgt $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-2} \pm 0.2 \cdot 10^{-2}$, wobei ein Fehler von 20 % angenommen wird. Der Abstand der Leitwertresonanzen beträgt $\Delta U_g = 2.8 \text{ V}$. Die Ladeenergie des Nanoröhrensegments beträgt damit $E_{\text{Hybridsystem}} = e \cdot \alpha \cdot \Delta U_g = (32 \pm 6) \text{ meV}$. Dies entspricht einer Kapazität des Nanoröhrensegments $C_{\text{Teilstück}} = (2.5 \pm 0.5) \text{ aF}$. Das Nanoröhrensegment besitzt somit eine Länge von $L = (124 \pm 25) \text{ nm}$ (siehe Abschnitt 2.5).

Das kontaktierte Hybridsystem der **Probe D6** besitzt gemäß seiner AFM-Aufnahme eine Gesamtlänge von etwa 380 nm. Die Länge des Nanoröhrensegments von etwa 124 nm ist somit vereinbar mit der Gesamtlänge des Hybridsystems. Ergebnisse bezüglich der Coulombblockade an einer einzelnen halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre zwischen Kontakten des Abstands von 500 nm ergaben gemäß der dort bestimmten Ladeenergie eine Länge eines Nanoröhrensegments von 100 nm [74]. Dort wurde jedoch im Gegensatz zu der Messung in Abbildung 46 eine Überlagerung von Coulomb-Diamantstrukturen beobachtet, woraus auf die freie Weglänge für halbleitende Nanoröhren von etwa 100 nm geschlossen wurde (siehe Abschnitt 2.5.1). Diese Größenordnung wird durch die aus Abbildung 46 bestimmte Hybridsystemsegmentlänge von etwa 124 nm für die **Probe D6** bestätigt.

Die Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie und die Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie bei $T_{\text{Bad}} < 290 \text{ K}$ des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** in Abbildung 45 kann gemäß der Messung des differentiellen Leitwerts bei $T_{\text{Bad}} = 4 \text{ K}$ in Abbildung 46 auf die Coulomb-Blockade an einem Teilstück einer Nanoröhre, die Teil des Hybridsystems ist, zurückgeführt werden. Die Ladeenergie des Nanoröhrenteilstücks beträgt etwa 32 meV, was einer Temperatur $T = 32 \text{ meV}/k_B \approx 369 \text{ K}$ entspricht. Hinreichend weit unterhalb dieser Temperatur ist die thermische Energie der Elektronen in der Nanoröhre geringer als die Ladeenergie und das Auftreten von Coulomb-Blockade wird erwartet. Dies erklärt das Auftreten einer Coulombblockade bei $T_{\text{Bad}} = 4 \text{ K}$ [106,105].

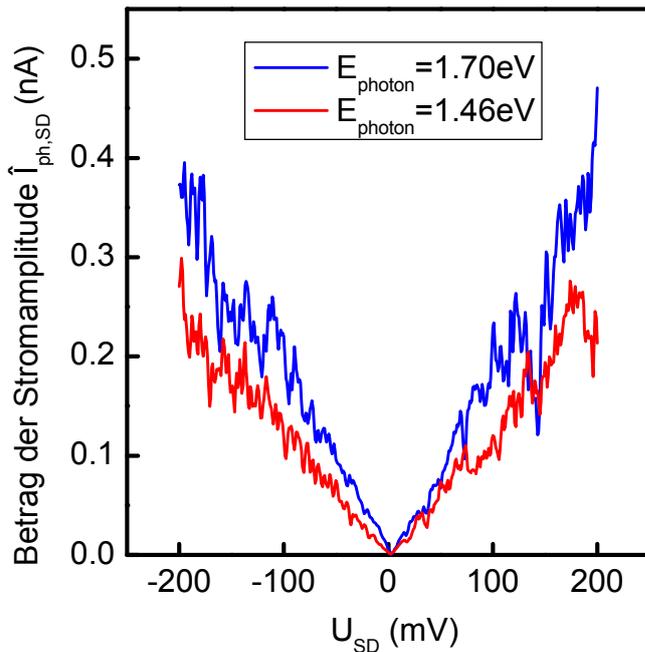


Abbildung 47: Typischer Verlauf des Betrags der Stromamplitude $\hat{I}_{ph,SD}$ durch ein einzelnes Hybridsystem in Abhängigkeit von U_{SD} unter Lichteinstrahlung der Energie $E_{photon} = 1.46 \text{ eV}$ und $E_{photon} = 1.70 \text{ eV}$.

Aufgenommen bei einer Laserleistung von $80 \mu\text{W}$ und einer Chopper-Frequenz von 1.1 kHz .

7.2.3 Spannungsabhängigkeit von \hat{I}_{ph} in einem einzelnen Hybridsystem

Abbildung 47 stellt den typischen Verlauf des Betrags der Stromamplitude \hat{I}_{ph} durch ein einzelnes Hybridsystem in Abhängigkeit von der *Source-Drain*-Spannung unter Lichteinstrahlung der Energie 1.46 eV und 1.70 eV dar.

Interpretation

Der Verlauf der Stromamplitude \hat{I}_{ph} durch das einzelne Hybridsystem unter Laseranregung in Abhängigkeit von U_{SD} zeigt nahezu eine Proportionalität. Dies ist das Charakteristikum für die Messung eines Photoleitwerts im Gegensatz zu einer Messung eines Photostroms (siehe Abschnitt 6.3).

Der Verlauf dieser $\hat{I}_{ph} - U_{SD}$ -Kennlinie durch den Ursprung zeigt, daß Schottky-Kontakte zwischen halbleitender Nanoröhre und aufgedampftem Metallkontakt keinen meßbaren Einfluß auf den Photoleitwert des Hybridsystems haben (siehe Kapitel 2) [8].

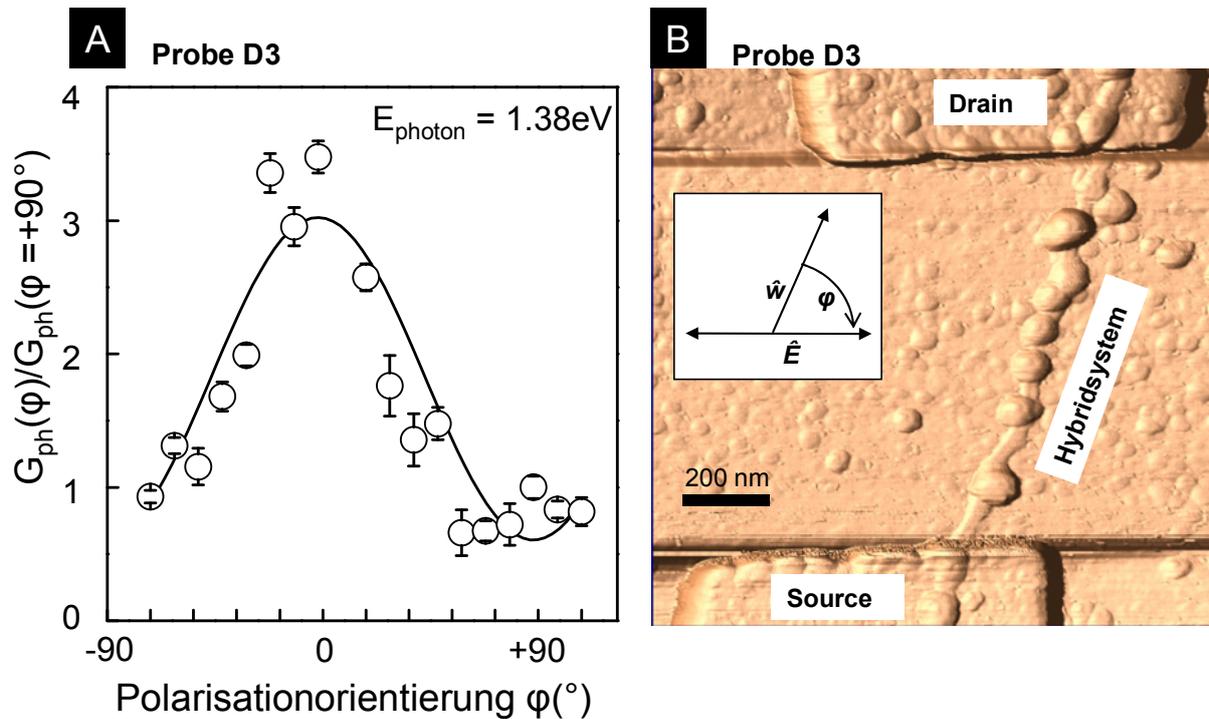


Abbildung 48: (A) Normierter Photoleitwert der **Probe D3** bei einer Anregung von $E_{\text{photon}} = 1.38\text{ eV}$, einer Chopperfrequenz von 315 Hz und einer Laserleistung von 300 nW in Abhängigkeit des Orientierungswinkels φ zwischen eingestrahelter Polarisationsrichtung \hat{E} und räumlicher Orientierung \hat{w} des Hybridsystems.

Die Ausgleichskurve ist eine Sinusfunktion (durchgezogene Linie). (B) AFM-Aufnahme der **Probe D3** mit räumlicher Orientierung \hat{w} und eingestrahltm Polarisationsvektor \hat{E} , φ bezeichnet den eingeschlossenen Winkel [124].

Das spektrale Verhalten des einzelnen Hybridsystems wird durch den größeren Photoleitwert, also die größere Steigung der Kennlinie für 1.70 eV als für 1.46 eV, widerspiegelt und bestätigt das spektrale Verhalten des Hybridensembles in Abschnitt 7.1 und der einzelnen Hybridsysteme in Abschnitt 7.2.

7.2.4 Messung des Photoleitwerts unter Kontrolle der Orientierung der eingestrahlichten linearen Polarisation

Abbildung 48B zeigt eine AFM-Aufnahme des einzelnen Hybridsystems der Probe D3 mit der räumlichen Orientierung \hat{w} . Der Orientierungswinkel φ zwischen der Richtung des Polarisationsvektors \hat{E} des eingestrahlichten linear polarisierten Lichts und der Nanoröhrenorientierung \hat{w} lässt sich gezielt in der Substratebene drehen. Abbildung 48A zeigt den normierten Photoleitwert der Probe D3 in Abhängigkeit des Orientierungswinkels φ bei Einstrahlung einer Photonenenergie von 1.38 eV.

Interpretation

In Korrelation mit dem beschriebenen Antenneneffekt in Kohlenstoffnanoröhren ist bei paralleler Polarisation der Einstrahlung ($\varphi = 0^\circ$) der Photoleitwert des Hybridsystems maximal, bei senkrechter Polarisation der Einstrahlung ($\varphi = 90^\circ$) minimal (siehe Abschnitt 2.6.2.1 und [29]). Als Ausgleichskurve für die Abhängigkeit des Photoleitwerts von Orientierungswinkel φ ist in Abbildung 48A eine Sinusfunktion eingezeichnet. Das Verhältnis des Photoleitwerts unter paralleler Anregung zu dem Photoleitwert unter senkrechter Anregung beträgt etwa 3:1, ein Wert der typisch für die Polarisationsabhängigkeit des Photoleitwerts einzelner Kohlenstoffnanoröhren ist [29]. Die Einstrahlung der Photonenenergie von 1.38 eV führt demnach zu der Bildung von Elektron-Loch-Paaren im zweiten Subband.

Da der oben beschriebene Antenneneffekt bei Nanokristallen nicht besteht, ist die Kontrolle über die Polarisationsorientierung des eingestrahnten linear polarisierten Lichts für ein einzelnes Hybridsystem eine Methode, um die Absorption in der Hybridkomponente Nanoröhre selektiv zu unterdrücken oder zu maximieren, während die Absorption in den angebundenen Nanokristallen in erster Näherung davon unbeeinflusst bleibt.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß ein eventuell dominierender Einfluß der räumlichen Orientierung des Paares aus *Source*- und *Drain*-Metallkontakt sich in der Messung in Abbildung 48A nicht widerspiegelt, da zwischen der Kontaktpaarorientierung (in Abbildung 48B vertikal) und der Orientierung des Hybridsystems \hat{w} ein Winkel von etwa 20° besteht, während der gemessene Antenneneffekt jedoch mit der Orientierung des Hybridsystems \hat{w} korreliert.

7.2.4.1 Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts

Für parallele und senkrechte Polarisation der Laseranregung relativ zur Hybridsystemorientierung \hat{w} wurde die spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts untersucht. Abbildung 49 A zeigt den normierten Photoleitwert der **Probe D1** in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonenenergie für parallele und senkrechte Polarisation sowie das Dunkelhintergrundsignal, das der Lock-in-Verstärker als Rauschsignal ausgibt, wenn die Probe von dem Laser nicht angeregt wird. Der Photoleitwert ist auf seinen Meßwert für $E_{\text{photon}} = 1.31$ eV unter Einstrahlung senkrechter Polarisation normiert. Abbildung 49B zeigt eine entsprechende Messung für die **Probe D4**.

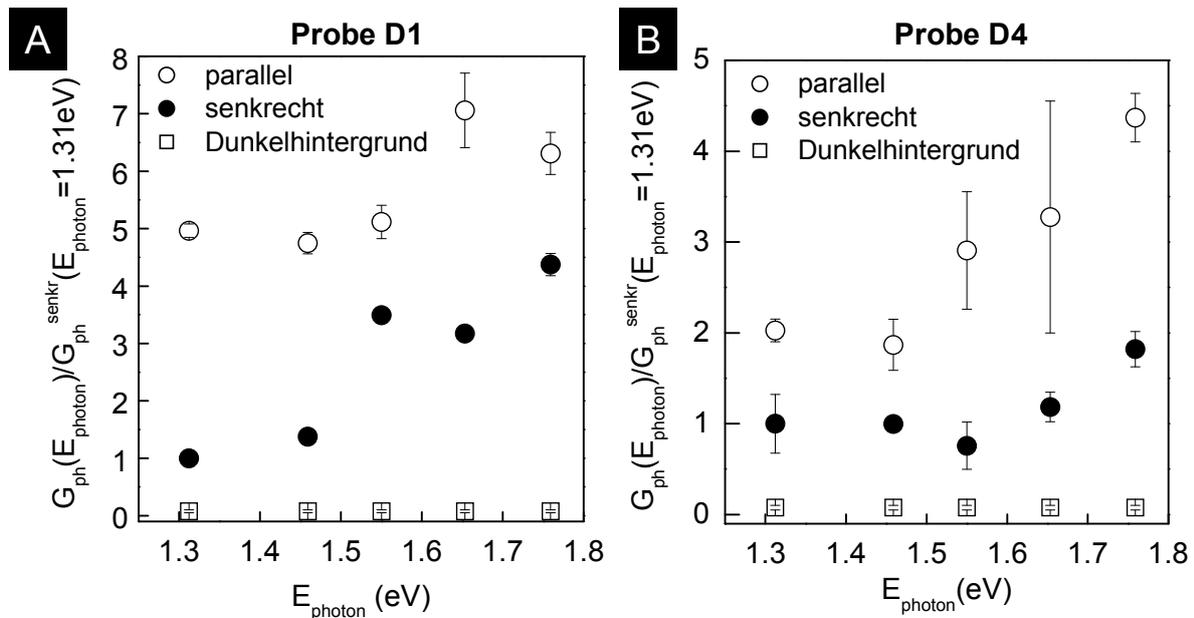


Abbildung 49: Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts von der Energie der eingestrahnten Photonen E_{photon} für senkrechte und parallele Polarisation [124].

(A) zeigt die Messung an der **Probe D1**, wobei mit einer Laserleistung von 400 nW gemessen wurde, (B) zeigt die Messung an der **Probe D4** bei einer Laserleistung von 100 nW. Die Messungen an beiden Proben wurden bei einer Chopper-Frequenz von 314 Hz und bei $U_{SD} = 100$ mV durchgeführt. Das Dunkelrauschniveau des Lock-in Verstärkers ist ebenfalls dargestellt. Der Photoleitwert ist jeweils auf seinen Meßwert unter Einstrahlung senkrechter Polarisation bei $E_{\text{photon}} = 1.31$ eV normiert.

Beide Messungen wurden bei einer Chopper-Frequenz von 314 Hz durchgeführt. Sowohl bei **Probe D1** als auch bei **Probe D4** zeigt sich ein Photoleitwert, der für Photonenenergien von $E_{\text{photon}} = 1.31$ eV bis $E_{\text{photon}} = 1.76$ eV ansteigt. Damit zeigt sich für einzelne Hybridsysteme ein zu hybriden Ensembles analoges spektrales Verhalten (siehe Abschnitt 7.1.1).

Interpretation

Besonders bei der **Probe D1** ist auffällig, daß der Photoleitwert für senkrecht polarisierte Lasereinstrahlung mit zunehmender Photonenenergie einen besonders hohen Zuwachs gegenüber dem parallel angeregten Photoleitwert erfährt. Für eine senkrechte Anregung ist in dem Photoleitwertsignal hauptsächlich der Beitrag enthalten, der auf Grund der Lichtabsorption in den Nanokristallen auf indirekte Weise in den Nanoröhren entsteht, da die Lichtabsorption in Nanokristallen nicht sensitiv hinsichtlich der Orientierung einer linearen Polarisation des einfallenden Lichts ist. In diesem „Senkrechtsignal“ des Photoleitwerts wird also analog zu den Messungen am Hybridensemble das Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle

abgebildet (siehe Abschnitt 7.1.1). In dem Photoleitwertsignal auf Grund der Anregung mit paralleler Polarisation ist die Summe aus indirektem Beitrag durch Absorption in den Nanokristallen und dem Beitrag auf Grund einer direkten Lichtabsorption in den Kohlenstoffnanoröhren gemäß der Resonanz zu der zweiten Intersubbandübergangsenergie enthalten. Die Differenz zwischen dem parallel angeregten und dem senkrecht angeregten Photoleitwertsignal entspricht somit in etwa dem direkten Kohlenstoffnanoröhrenbeitrag zum Photoleitwert des Hybridsystems. Für **Probe D1** zeigt sich konsistent mit dieser Interpretation eine geringer werdende Differenz zwischen „Parallel-“ und „Senkrecht“-Photoleitwert mit zunehmender Photonenenergie, was mit dem Resonanzverhalten des Photoleitwerts in Kohlenstoffnanoröhren (siehe Abbildung 40A) zu der Energie des zweiten Kohlenstoffnanoröhren-Intersubbandüberganges korreliert (siehe Abschnitt 7.1.1) [29,50]. **Probe D4** zeigt für das Parallel- als auch Senkrechtsignal des Photoleitwerts einen gleichen relativen Zuwachs mit zunehmender Photonenenergie und auch die Differenz der beiden Signale scheint mit zunehmender Photonenenergie zuzunehmen. Auf Grund der jedoch deutlich geringeren Fehlerbalken der Photoleitwertsignale der **Probe D1** verglichen mit der **Probe D4** erfährt die getroffene Aussage zu der **Probe D1** hinsichtlich des spektralen Verhaltens eines einzelnen Hybridsystems unter Kontrolle der Orientierung einer linear polarisierten Anregung allerdings eine Bestätigung.

7.2.4.2 Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Chopper-Frequenz

Es wurde ebenfalls die Abhängigkeit des Photoleitwerts von der *Chopper*-Frequenz unter Laseranregung mit paralleler und senkrechter Polarisation gemessen. Abbildung 50 zeigt ein solche Messung an der **Probe D1** für eine Photonenenergie von 1.31 eV (Abbildung 50A) und von 1.76 eV (Abbildung 50B). Der Photoleitwert in Abbildung 50A ist auf den Mittelwert der Meßwerte unter Anregung mit senkrechter Polarisation normiert. Sowohl unter Anregung senkrechter als auch paralleler Polarisation zeigt sich ein innerhalb der Fehlertoleranz konstanter Verlauf des Photoleitwerts unter Variation der *Chopper*-Frequenz f_{chopper} . Das Hintergrundrauschsignal des *Lock-in*-Verstärkers ist zur Veranschaulichung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses ebenfalls aufgetragen.

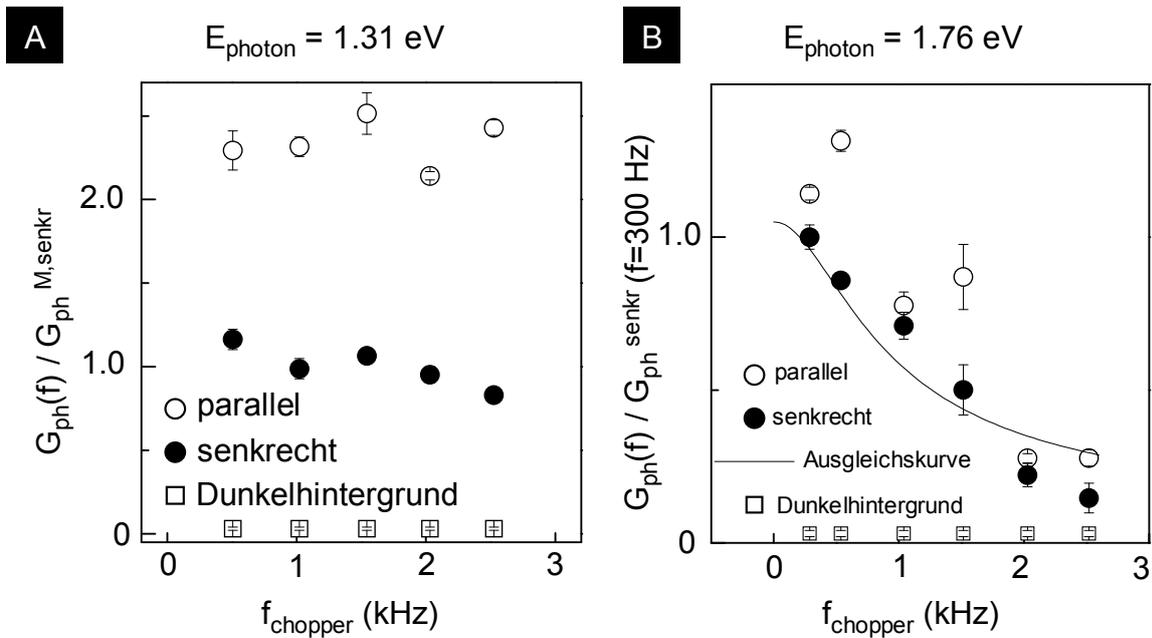


Abbildung 50: Chopper-Frequenz-Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts der **Probe D1** bei einer Laserleistung von 400 nW für parallele und senkrechte Polarisation des eingestrahlichten Lichts und für die Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ (A) und $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$ (B) [124].

In (B) approximiert die Ausgleichskurve den Photoleitwert unter senkrechter Anregung. Für beide Messungen beträgt $U_{SD} = 100 \text{ mV}$. In (A) ist der Photoleitwert auf den Mittelwert der Meßwerte unter senkrecht polarisierter Anregung normiert (hochgestellter Ausdruck „M, senkr“). In (B) ist der Photoleitwert auf seinen Meßwert $G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 300 \text{ Hz})$ für $f_{\text{chopper}} = 300 \text{ Hz}$ unter Anregung mit senkrechter Polarisation normiert.

Ein davon abweichendes Verhalten zeigt der Photoleitwert der **Probe D1** unter einer Einstrahlung der Photonenenergie von 1.76 eV in Abbildung 50B. Der Photoleitwert ist hier auf seinen Meßwert für $f_{\text{chopper}} = 300 \text{ Hz}$ unter Anregung mit senkrechter Polarisation normiert. Unter senkrechter und paralleler Polarisation zeigt sich hier ein signifikant abnehmender Photoleitwert für eine ansteigende *Chopper*-Frequenz. Das *Chopper*-Frequenzverhalten des Photoleitwerts unter senkrechter Anregung mit $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$ wird Abbildung 50B durch die eingetragene Ausgleichskurve gemäß der Funktionsgleichung

$$G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f) = \frac{G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f = 0 \text{ Hz}) - G_0^{\text{norm}}}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}} + G_0^{\text{norm}}$$

approximiert.

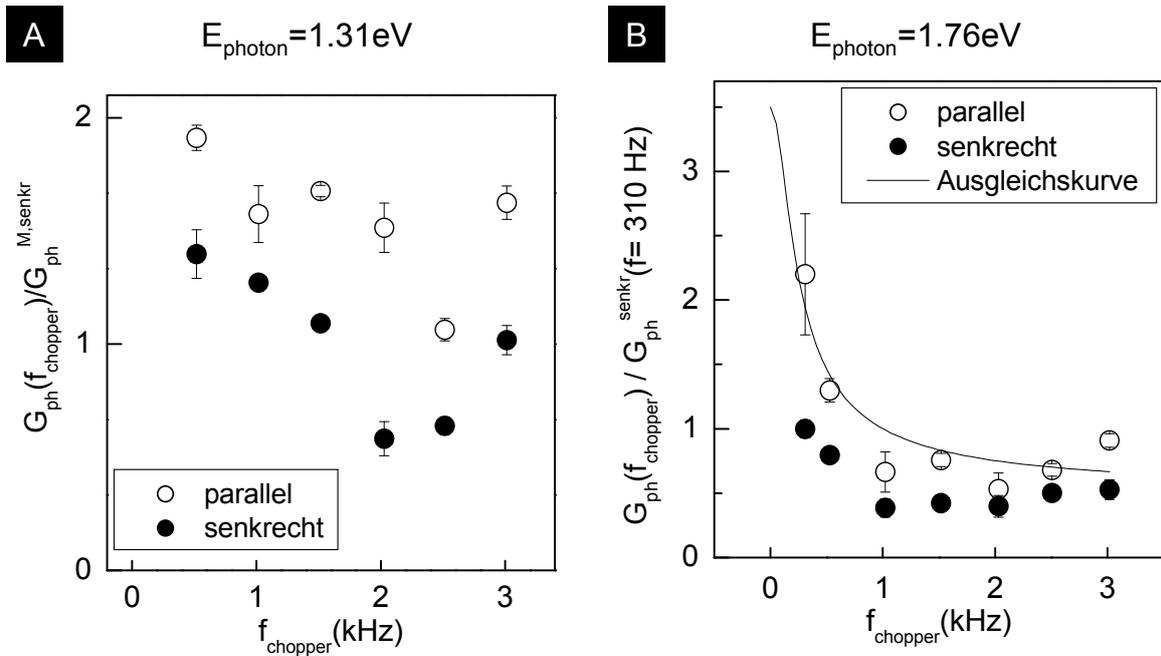


Abbildung 51: Abhängigkeit des normierten Photoleitwerts der **Probe D2** von der Chopper-Frequenz für parallel und senkrecht eingestrahlte Polarisation und für die Photonenenergien $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ (A) und $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$ (B).

In (B) approximiert die Ausgleichskurve den Photoleitwert unter paralleler Anregung. Beide Messungen wurde bei der Laserleistung $P = 5.3 \mu\text{W}$ durchgeführt. Für beide Messungen beträgt $U_{SD} = 80 \text{ mV}$. In (A) ist der Photoleitwert auf den Mittelwert der Meßwerte unter senkrecht polarisierter Anregung normiert (hochgestellter Ausdruck „M, senkr“). In (B) ist der Photoleitwert auf seinen Meßwert $G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 310 \text{ Hz})$ für $f_{\text{chopper}} = 310 \text{ Hz}$ unter Anregung mit senkrechter Polarisation normiert.

Die approximierte Relaxationszeit des „senkrechten“ Photoleitwertsignals beträgt $\tau_{\text{Probe D1}} = (0.3 \pm 0.1) \text{ ms}$. Für die beiden übrigen Ausgleichsparameter der **Probe D1** ergibt sich:

$$G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f = 0 \text{ Hz}) = \frac{G_{\text{ph}}(f = 0 \text{ Hz})}{G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 300 \text{ Hz})} = 1.1$$

$$G_0^{\text{norm}} = \frac{G_0}{G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 300 \text{ Hz})} = 0.05$$

Abbildung 51 zeigt für **Probe D2** eine zu Abbildung 50 analoge Messung des Photoleitwerts in Abhängigkeit der Chopper-Frequenz für die Photonenenergien 1.31 eV und 1.76 eV unter Anregung mit paralleler und senkrechter Polarisation. Es zeigt sich, daß die für **Probe D1** getroffenen Aussagen bezüglich des Chopper-Frequenzverhaltens des Photoleitwerts durch die Messungen an **Probe D2** verifiziert werden. Bei **Probe D2** wurde anders als bei **Probe D1** der Photoleitwert unter

paralleler Anregung mit einer Ausgleichskurve approximiert, was zu einer Relaxationszeit von $\tau_{\text{Probe D2}} = (0.9 \pm 0.1) \text{ ms}$ führt. Für die beiden übrigen Ausgleichsparameter der **Probe D2** ergibt sich:

$$G_{\text{ph}}^{\text{norm}}(f = 0 \text{ Hz}) = \frac{G_{\text{ph}}(f = 0 \text{ Hz})}{G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 310 \text{ Hz})} = 3.5$$

$$G_0^{\text{norm}} = \frac{G_0}{G_{\text{ph}}^{\text{senkr}}(f = 310 \text{ Hz})} = 0.5$$

Interpretation

Bei Variation der *Chopper*-Frequenz zeigt der Photoleitwert der **Probe D1** in Abbildung 50A und der **Probe D2** in Abbildung 51A unter Einstrahlung von $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV} < E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ ebenso wie der Photoleitwert des Hybridensembles in Abbildung 41D bei $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ einen konstanten Verlauf und deutet damit auf eine Relaxationszeit von unterhalb von 0.01 ms hin.

Der stark abnehmende Verlauf des Photoleitwerts der **Probe D1** und **Probe D2** mit zunehmender *Chopper*-Frequenz unter Einstrahlung der Energie von $1.76 \text{ eV} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ impliziert mit seiner Relaxationszeit im Bereich $\tau \approx 1 \text{ ms}$ analog dem *Chopper*-Frequenzverhalten des Hybridensembles in Abbildung 41D bei $E_{\text{photon}} = 1.72 \text{ eV}$ den bolometrischen Ursprung eines Photoleitwertsbeitrags für $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$ (siehe Abschnitt 2.6.2.2 und [50]).

Ebenso wie bei der in Abschnitt 7.1.2 dargestellten Messung am Hybridensemble (Abbildung 41D) zeigt die **Probe D2** in Abbildung 51B für *Chopper*-Frequenzen oberhalb von 1 kHz besonders deutlich einen frequenzkonstanten (normierten) Photoleitwertsanteil G_0^{norm} unter Lichtabsorption der Energie von $1.76 \text{ eV} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$, was auf eine Relaxationszeitkonstante des Photoleitwerts hindeutet, die geringer ist als 0.01 ms. Für $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$ besteht der schnell relaxierende Photoleitwertsanteil G_0^{norm} demnach zusätzlich zu dem langsam relaxierenden Photoleitwertsanteil mit einer Relaxationszeit im Bereich einer Millisekunde.

In Abbildung 50 zeigt sich noch einmal das spektrale Verhalten der **Probe D1** in Konsistenz mit der Messung in Abbildung 49. In Abbildung 50A ist bei $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ eine größere Differenz zwischen „parallelem“ und „senkrechtem“ Photoleitwertsignal als in Abbildung 50B bei $E_{\text{photon}} = 1.31 \text{ eV}$ zu sehen. Dies korreliert mit dem spektralen Verlauf des Photoleitwerts des Kohlenstoffnanoröhren-Ensembles vom Probenotyp A in Abbildung 40A, der ein resonantes Verhalten zu der Energie des zweiten Intersubbandübergangs E_{22} zeigt (siehe Abschnitt 7.1.1).

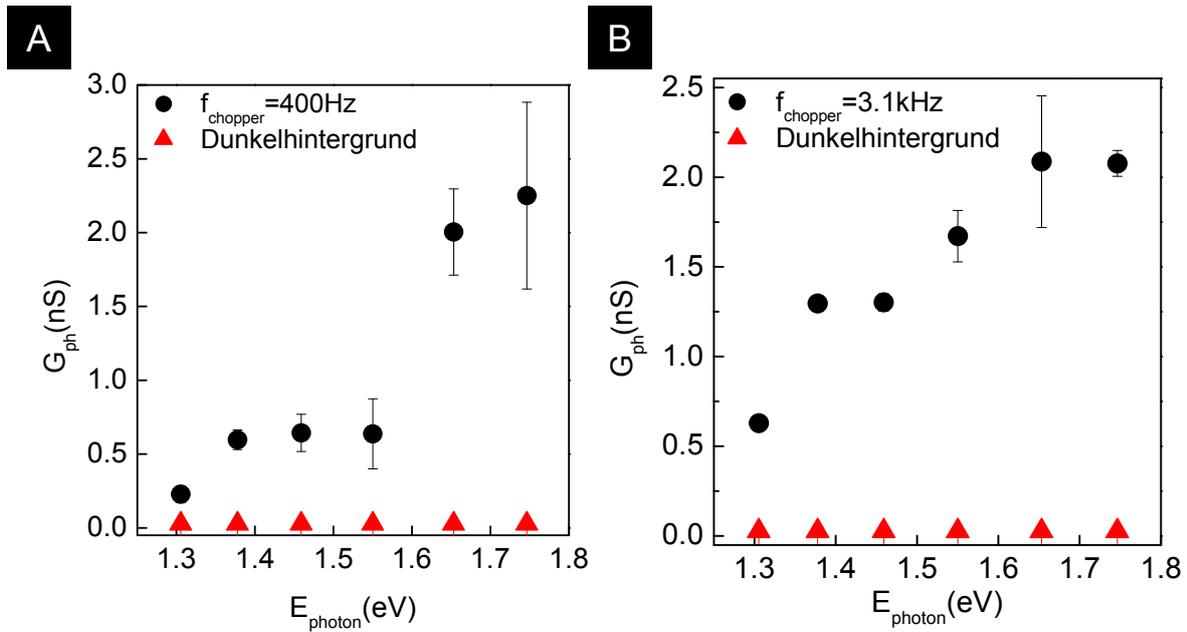


Abbildung 52: Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts der **Probe D6** für die Chopper-Frequenz $f_{\text{chopper}} = 400 \text{ Hz}$ (A) und für die Chopperfrequenz $f_{\text{chopper}} = 3.1 \text{ kHz}$ (B). Die eingestrahelte Laserleistung beträgt $210 \mu\text{W}$, $U_{\text{SD}} = 20 \text{ mV}$, $T_{\text{Bad}} = 3.5 \text{ K}$.

Für **Probe D2** in Abbildung 51 lässt sich diese Aussage, wenn auch nicht ganz so deutlich wie bei **Probe D1**, ebenfalls bestätigen.

7.2.5 Photoleitwertmessungen an dem einzelnen Hybridsystem der Probe D6

In diesem Abschnitt werden die Messungen des Photoleitwerts an dem einzelnen Hybridsystem der **Probe D6** vorgestellt werden. Die Probe D6 ist ein einzelnes Hybridsystem, das Teil einer T-Struktur ist, die in Abbildung 60 in Kapitel 8 charakterisiert wird. In Abbildung 60 liegt die Probe D6 zwischen Kontakt 1 und Kontakt 4. Die temperaturabhängigen Stromspannungskennlinien sowie die Messung des differentiellen Leitwerts dieser Probe wurden in Abschnitt 7.2.1 bzw. Abschnitt 7.2.2 bereits vorgestellt. An diesem einzelnen Hybridsystem erfolgt nochmals eine Charakterisierung des Photoleitwerts bezüglich seiner spektralen Abhängigkeit und seines *Chopper*-Frequenzverhaltens, wobei die Messungen bei einer *Source-Drain*-Spannung von 20 mV , einer Temperatur des Bades von 3.5 K und einer Laserleistung von $210 \mu\text{W}$ durchgeführt wurden. Der Photoleitwert der **Probe D6** wurden nicht in Abhängigkeit der Polarisationsorientierung des einfallenden Laserlichts gemessen.

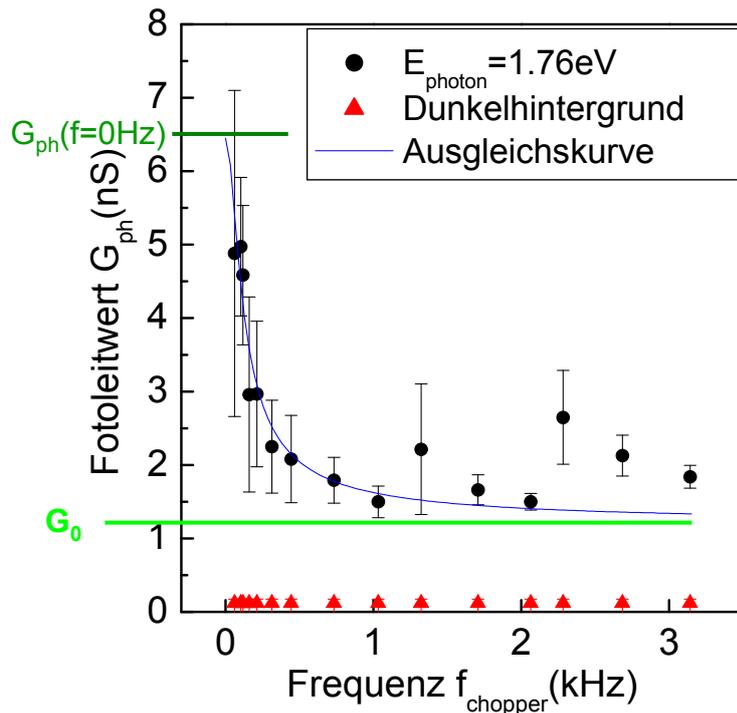


Abbildung 53: Abhängigkeit des Photoleitwerts der **Probe D6** von der Chopper-Frequenz für die Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.76 \text{ eV}$.

Die Ausgleichsfunktion (blau) nach der Gleichung 6-10 sowie die Werte G_0 und $G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz})$ sind eingezeichnet. Das Dunkelhintergrundsignal des Lock-in-Verstärkers ist ebenfalls eingetragen. $U_{\text{SD}} = 20 \text{ mV}$, $T_{\text{Bad}} = 3.5 \text{ K}$ [124].

7.2.5.1 Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts

Abbildung 52 zeigt die spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts für die Chopper-Frequenz von 400 Hz (Abbildung 52A) und von 3.1 kHz (Abbildung 52B). Für beide Messungen zeigt sich ein ansteigender Photoleitwert mit zunehmender Photonenenergie.

Interpretation

Auch an diesem einzelnen Hybridsystem als Teil einer hybriden T-Struktur bestätigt sich somit das spektrale Verhalten des Photoleitwerts der hybriden Ensembles in Abschnitt 7.1.1 sowie der einzelnen Hybridsysteme in Abschnitt 7.2.4.1, welches offenbar von dem Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle dominiert wird.

7.2.5.2 Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Chopper-Frequenz

Abbildung 53 zeigt die Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Chopper-Frequenz für die Photonenenergie von 1.76 eV. In Abbildung 53 zeigt sich die bereits beobachtete Abnahme des Photoleitwerts mit zunehmender Chopper-Frequenz,

wobei sich diese Abnahme hier wie ebenso bei der Messung am Hybridensemble in Abbildung 41D und an der **Probe D2** in Abbildung 51B in dem Frequenzbereich $f_{\text{chopper}} < 1$ kHz vollzieht und der Photoleitwert für $f_{\text{chopper}} > 1$ kHz innerhalb der Fehler nahezu konstant bleibt.

In Abbildung 53 ist die Ausgleichsfunktion mit der Gleichung nach 6-10 eingetragen:

$$G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}}) = \frac{G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0\text{Hz}) - G_0}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f_{\text{chopper}}^2 \tau^2}} + G_0.$$

Die sich daraus ergebenden Parameter sind:

$$\tau = (2 \pm 0.2) \text{ ms}$$

$$G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz}) = 6.5 \text{ nS}.$$

$$G_0 = 1.2 \text{ nS}$$

Interpretation

Auch bei dem einzelnen Hybridsystem der **Probe D6** zeigen sich bei der Anregung mit einer Photonenenergie von $1.76 \text{ eV} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ unterschiedliche Beiträge zum Photoleitwert mit unterschiedlichen Relaxationszeiten. Die in dieser Messung aufgelöste Relaxationszeit $\tau = (2 \pm 0.2) \text{ ms}$ deutet erneut auf einen bolometrischen Ursprung eines Beitrags zu dem Photoleitwert des Hybridsystems hin, wie in Abschnitt 2.6.2.2 diskutiert wird [50]. Wiederum offenbart sich der endliche Photoleitwertsbeitrag $G_0 = 1.2 \text{ nS}$ für $f_{\text{chopper}} > 1 \text{ kHz}$, der eine Relaxationszeitkonstante impliziert, die geringer als 0.01 ms ist (siehe Abschnitt 6.3.3).

7.2.6 Spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts bei Raumtemperatur

Abbildung 54 zeigt die spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts der **Probe D5** bei Raumtemperatur. Die spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts dieser Probe wurde nicht in Abhängigkeit der Polarisationsorientierung des einfallenden Laserlichts gemessen. Bei einer Temperatur des Bades von 298 K zeigt dieses einzelne Hybridsystem einen zunehmenden Photoleitwert für eine ansteigende Photonenenergie E_{photon} . Es zeigt sich ein Ergebnis analog zu der spektralen Abhängigkeit des Photoleitwerts von Hybridensembles, die ebenfalls bei $T_{\text{Bad}} = 298 \text{ K}$ gemessen wurden, und zu dem spektralen Verhalten des Photoleitwerts von einzelnen Hybridsystemen, die bei einer Temperatur von $T_{\text{Bad}} = 6 \text{ K}$ gemessen wurden.

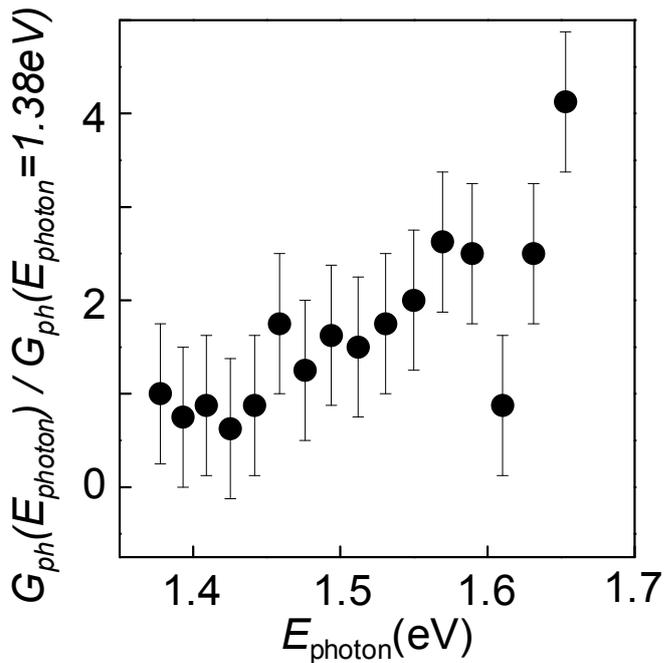


Abbildung 54: Spektrales Verhalten des Photoleitwerts der **Probe D5** bei $T_{\text{Bad}} = 298$ K.

Diese Messung wurde mit gepulster Laseranregung und einer Laserleistung von $50 \mu\text{W}$ durchgeführt. $f_{\text{chopper}} = 480$ Hz. Als Fehler der einzelnen Meßwerte ist hier eine für alle Meßwerte durchschnittliche Standardabweichung eingezeichnet [124].

Das Verhältnis eines Meßwerts zu seinem Fehlerbalken, der identisch mit der zeitlichen Standardabweichung des einzelnen Meßwerts ist, und damit das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis ist bei einer Messung bei $T_{\text{Bad}} = 298$ K deutlich größer als bei einer Messung bei $T_{\text{Bad}} = 6$ K, wie man aus dem Vergleich von Abbildung 54 mit Abbildung 49, Abbildung 50, Abbildung 51, Abbildung 52 und Abbildung 53 sehen kann.

7.3 Zusammenfassende Interpretation

Nachdem die Extinktions- und Emissionsspektren der verwendeten CdTe-Nanokristalle und der Verbindungsmoleküle Biotin und Streptavidin bzw. das Absorptionsverhalten der verwendeten Kohlenstoffnanoröhren durch die Bestimmung des vorhandenen Kohlenstoffnanoröhrendurchmessers experimentell bestimmt wurden, wurden die optoelektronischen Eigenschaften des Hybridmaterials untersucht.

7.3.1 Interpretation des spektralen Verhaltens des Hybridensembles und des einzelnen Hybridsystems

Sowohl das Hybridensemble (Probentyp D in Abschnitt 7.1) (siehe Abbildung 40 in Abschnitt 7.1) als auch die einzelnen isolierten Hybridsysteme (siehe Abbildung 49 und Abbildung 54 in Abschnitt 7.2) einschließlich dem einzelnen Hybridsystem zwischen Kontakt 1 und 4 der T-Struktur (Probe D6) (siehe Abbildung 52 in Abschnitt 7.2.5) zeigen in der spektralen Abhängigkeit ihres Photoleitwerts eine spektrale Sensibilisierung gemäß dem Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle (siehe Abbildung 32), die gebunden an die Kohlenstoffnanoröhren Teil des Hybridmaterials sind. Ein dazu gegensätzliches Verhalten zeigen Ensembles carboxylierter Kohlenstoffnanoröhren (Probentyp A in Kapitel 7.1) und Ensembles der Probentypen B und C (ebenfalls Kapitel 7.1). Die spektrale Abhängigkeit des Photoleitwerts dieser Ensembles, die keine Nanokristalle beinhalten, kann als Absinken der Resonanz zwischen der zunehmenden Photonenenergie und der Energie des zweiten Intersubbandübergangs der Kohlenstoffnanoröhren interpretiert werden (siehe Abbildung 10 [29]). In diesen Proben wird der Photoleitwert durch das spektrale Absorptionsverhalten der Kohlenstoffnanoröhren gemäß deren Intersubbandübergänge bestimmt, während der Photoleitwert des Hybridmaterials, sowohl in Form eines Hybridensembles als auch als einzelnes Hybridsystem, offenbar durch das spektrale Extinktionsverhalten der verwendeten CdTe-Nanokristalle dominiert wird. Dieser Schluß läßt sich insbesondere durch den Vergleich der experimentellen Ergebnisse bzgl. der Ensembleproben der Funktionalisierungsstufen A, B und C mit der Funktionalisierungsstufe D ziehen (siehe Abbildung 40).

Auch bei einer Temperatur des Bades von 298 K zeigen einzelne Hybridsysteme die spektrale Sensibilisierung durch die angebondenen Nanokristalle (siehe Abschnitt 7.2.6).

Die Dominanz der spektralen, optoelektronischen Sensibilisierung durch die Nanokristalle gegenüber der Resonanz des Photoleitwerts gemäß dem zweiten Intersubbandübergang der Kohlenstoffnanoröhren, die Teil der Hybridsysteme sind, wurde für manche untersuchten Proben von einzelnen Hybridsystemen nicht beobachtet. Dies kann mit der Anwesenheit einer relativ geringen Anzahl von Nanokristallen pro Kohlenstoffnanoröhren-Längeneinheit für solche Fälle erklärt werden. An **Probe D3** wurde die Dominanz der spektralen Sensibilisierung des Photoleitwerts durch die Nanokristalle gegenüber der Resonanz des Photoleitwerts gemäß dem zweiten Intersubbandübergang der Kohlenstoffnanoröhren bestätigt. Mit der AFM-Aufnahme von **Probe D3** in Abbildung 31 (siehe Kapitel 5.3.2 und Abschnitt

7.2.4) läßt sich ein unterer Schwellenwert für eine Mindestdichte von Nanokristallen entlang einer Kohlenstoffnanoröhre bzw. eines Bündels von Kohlenstoffnanoröhren zu 8 Nanokristallen pro μm Länge der Nanoröhre bzw. des Nanoröhrenbündels bestimmen, für den diese Dominanz und damit eine spektrale Sensibilisierung der Nanoröhre durch die Nanokristalle noch besteht. Der Absorptionsquerschnitt eines einzelnen CdTe-Nanokristalls beträgt $\sigma_{\text{EinzelNC}} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ [15]. Der Absorptionsquerschnitt einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre einer ungefähren Länge von $1 \mu\text{m}$ beträgt ebenfalls $\sigma_{\text{EinzelCNT},1\mu\text{m}} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ [15]. Unter der Annahme, daß das Hybridsystem in Abbildung 31 aus einer einzelnen Nanoröhre einer Länge eines Mikrometers und 8 daran gebundenen Nanokristallen besteht, beträgt das Verhältnis aus Gesamtabsorptionsquerschnitt der Nanokristalle $\sigma_{\text{NC,gesamt}} = 8 \cdot \sigma_{\text{EinzelNC}}$ und Gesamtabsorptionsquerschnitt der beteiligten Nanoröhren $\sigma_{\text{CNTs}} = 1 \cdot \sigma_{\text{EinzelCNT},1\mu\text{m}}$:

$$\frac{\sigma_{\text{NC,gesamt}}}{\sigma_{\text{CNTs}}} = 8 .$$

Somit kann der spektrale Sensibilisierungseffekt durch das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte der Hybridsystemkomponenten und damit durch das Verhältnis der Beträge der jeweils absorbierten Lichtleistung erklärt werden.

Einzelne isolierte Hybridsysteme, wie sie in Kapitel 7.2 untersucht wurden, zeigen den typischen Antenneneffekt von Kohlenstoffnanoröhren auf Grund des Größenverhältnisses ihrer eigenen Beschaffenheit mit einem Durchmesser weniger Nanometer und einer Länge von bis zu mehreren Mikrometern [23,22,43,49,69,15]. Dieser Antenneneffekt beeinflußt auch den Photoleitwert einer einzelnen Kohlenstoffnanoröhre [29]. Licht, dessen lineare Polarisation parallel zur Kohlenstoffnanoröhren-Achse orientiert ist, erfährt maximale Absorption durch die Nanoröhre und führt somit [54] zu einem maximalen direkten Kohlenstoffnanoröhren-Beitrag zu dem Photoleitwert des einzelnen Hybridsystems. Eine senkrechte Polarisierung bewirkt dementsprechend einen minimalen Photoleitwertsbeitrag auf Grund einer direkten Absorption der Kohlenstoffnanoröhren. Diesen Antenneneffekt bezüglich des Photoleitwerts eines einzelnen Hybridsystems offenbart die Messung an **Probe D3** in Abbildung 48.

Bei der Messung an **Probe D3** in Abbildung 48 ergibt sich für senkrecht eingestrahlt Polarisierung für den Photoleitwert ein Meßwert, der bei etwa 20% des Maximalbetrages des Photoleitwerts bei paralleler Einstrahlung liegt. Die Ursache für diesen endlichen Photoleitwert unter senkrechter Anregung kann als Kombination der folgenden Ursachen interpretiert werden. Eine Kalibrierung der Messung ergab, daß die Drehung der Polarisationsorientierung nicht perfekt ist, d.h. das zur Drehung der

Polarisationsorientierung verwendete $\lambda/2$ -Plättchen hat für etwa $(3 \pm 0.3)\%$ der eingestrahlten Laserleistung keinen Einfluß auf die Polarisationsorientierung des einfallenden Laserlichts. Dieser nicht drehbare Anregungshintergrund trägt zu dem endlichen Photoleitwert unter senkrechter Anregung bei. Ein weiterer Beitrag kann auf eine relativ geringe, aber von Null verschiedene Extinktion der angebundenen Nanokristalle bei der eingestrahlten Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ zurückgeführt werden (siehe Abbildung 32). Die verwendeten CdTe-Nanokristalle besitzen auf Grund ihrer isotropen Kristallstruktur ein isotropes Absorptionsverhalten. Ihre Absorption ist somit nicht sensitiv für die Änderung der linearen Polarisation des einfallenden Lichts. Die von Null verschiedene Extinktion der Nanokristalle bei der Anregungsenergie von 1.38 eV vermittelt einen Photoleitwertsbeitrag in der angebundenen Nanoröhre des Hybridsystems. Die Natur eines solchen durch die Absorption in Nanokristallen vermittelten Photoleitwertsbeitrag des Hybridsystems wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

7.3.2 Experimenteller Befund des indirekt bolometrischen Beitrags langer Relaxationszeit zu dem Photoleitwert des Kohlenstoffnanoröhren-Nanokristall-Hybridsystems

Die unter einer Laseranregung mit der Photonenenergie $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ gemessene Abhängigkeit des Photoleitwerts von der *Chopper*-Frequenz von Hybridensembles sowie einzelner, isolierter Hybridsysteme als auch des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** als Teil der T-Stuktur zeigt einen Photoleitwertsbeitrag mit einer langen Relaxationszeit zwischen 0.3 ms und 2 ms und einem Mittelwert bei $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$, was für einen Photoleitwert typisch ist, der durch die Erhöhung der Gittertemperatur der Kohlenstoffnanoröhren entsteht, also einen Photoleitwert bolometrischer Natur mit langer Relaxationszeit [50]. $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ ist der Mittelwert der in dieser Arbeit gezeigten, vier verschiedenen Messungen einer langen, bolometrischen Relaxationszeit des Photoleitwerts von Hybridensembles und einzelnen Hybridsystemen. Im Gegensatz dazu läßt sich die Relaxationszeit des Photoleitwerts unter Anregung mit der Energie $E_{\text{photon}} < E_{\text{NC}}$ in dem verwendeten Frequenzbereich nicht auflösen, was auf eine Relaxationszeit von $\tau < 0.01 \text{ ms}$ (siehe Abschnitt 6.3.3) und damit auf einen Ursprung elektronischer Anregungen in Kohlenstoffnanoröhren hindeutet, die typischerweise deutlich kürzere Relaxationszeiten $\tau_{\text{elektron.,Anreg.}} < 0.01 \text{ ms}$ besitzen, und zwar im Bereich weniger Pikosekunden [41].

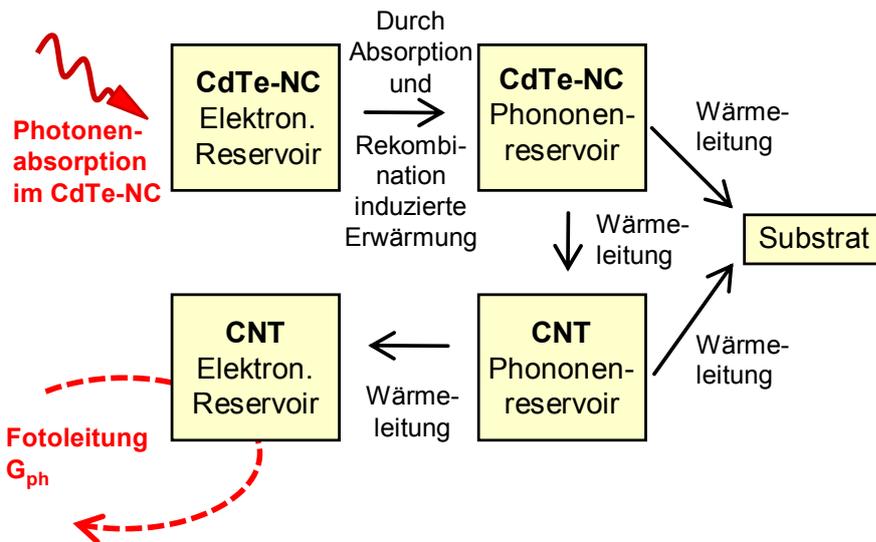


Abbildung 55: Optische Anregung der Nanokristalle, die als Absorber des Hybridsystems fungieren, Wege des Wärmetransportes innerhalb eines Hybridsystems sowie zwischen den Hybridsystemkomponenten und dem Substrat und letztendlich Detektion der Energieabsorption des Hybridsystems durch die Detektion seines Photoleitwerts [124].

Bei einer freitragenden Probenarchitektur von Kohlenstoffnanoröhrenensembles (siehe Abschnitt 2.6.2.2 und Abbildung 12 [50]) wurde in der Gruppe von R. C. Haddon die Akkumulation von Wärmeenergie auf Grund der direkten Lichtabsorption in Kohlenstoffnanoröhren mit der Relaxationszeit des Photoleitwerts im Bereich von Millisekunden nachgewiesen. Dieser direkte bolometrische Effekt auf den Photoleitwert der Nanoröhren der Hybridsysteme der vorliegenden Arbeit wurde nicht beobachtet. Dementsprechend kann daraus geschlossen werden, daß die Wärmeankopplung des einzelnen Hybridsystems sowie des Hybridensembles an das Substrat ausreichend gut ist, um eine Akkumulation von Wärmeenergie in den Nanoröhren, die Teil der Hybridsysteme sind, zu verhindern.

Abbildung 55 veranschaulicht das Konzept des Hybridsystems als Wechselwirkungssystem zwischen der Absorberkomponente Nanokristall und der Detektorkomponente Kohlenstoffnanoröhre. Abbildung 55 stellt den Wärmetransport innerhalb des Hybridsystems sowie zwischen den Hybridsystemkomponenten und dem Substrat dar, um die Entstehung des bolometrischen Photoleitwertbeitrags mit langer Relaxationszeit zu verdeutlichen. Die Wärmetransportkaskade beginnt in der Abbildung oben links. Bei einer optischen Anregung mit der Energie $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$ findet die Photonenabsorption des Hybridsystems hauptsächlich in dem CdTe-Nanokristall statt. Hier führt die Absorption von Photonen zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren, die an die Bandlücke des Nanokristalls relaxieren. Dadurch

wird ein Teil der absorbierten Energie des einfallenden Lichts in Wärme umgewandelt. Somit erhöht sich die Temperatur des elektronischen Reservoirs und des Phononenreservoir des Nanokristalls. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß der Begriff „elektronisches Reservoir“ stets die Gesamtheit aus dem Reservoir der Elektronen und dem Reservoir der Löcher bezeichnet. Durch nicht-strahlende Rekombination von Elektronen mit Löchern im Nanokristall nimmt das Phononenreservoir des Nanokristalls weitere Wärmeenergie auf.

Nanokristalle, die direkten Kontakt zum Substrat besitzen, können einen Teil der aufgenommenen Wärmeenergie aus ihrem Phononenreservoir auf das Substrat leiten. Ein Anteil der Wärmeenergie kann jedoch auf das Gitter der angebundenen Nanoröhre geleitet werden, was zu einer Temperaturerhöhung des Phononenreservoirs der Kohlenstoffnanoröhre führt. Der Temperaturerhöhung des Phononenreservoirs wiederum folgt die Temperatur des elektronischen Reservoirs der Nanoröhre, da die Wiederherstellung des Temperaturgleichgewichtes des elektronischen Reservoirs mit der Gittertemperatur, also die Temperaturrelaxation des Elektronenreservoirs, deutlich schneller vonstatten geht als die Temperaturrelaxation des Gitters. Die Temperaturrelaxationszeit des elektronischen Reservoirs liegt schließlich im Bereich von Pikosekunden [41], während die Temperaturrelaxation des Phononenreservoirs im Bereich von Millisekunden eintritt. [50].

Eine Temperaturerhöhung des elektronischen Reservoirs der Nanoröhre führt so zu einem erhöhten, letztlich durch optische Anregung induzierten Leitwert, also Photoleitwert, der Nanoröhre als Teil des Hybridsystems auf Grund der Temperaturabhängigkeit seiner Leitfähigkeit σ :

7-2

$$\frac{d\sigma}{dT} = e\mu \frac{dn}{dT} + en \frac{d\mu}{dT},$$

e ist die Elementarladung, μ ist die Beweglichkeit der Ladungsträger und n die Ladungsträgerdichte in Kohlenstoffnanoröhren [82]. Die Gleichung 7-2 gilt sowohl für Elektronen als auch für Löcher in der Nanoröhre. Die mit der Temperatur zunehmende Leitfähigkeit ($d\sigma/dT > 0$) der Nanoröhre kann demnach ihre Ursache in einer mit der Temperatur ansteigenden Ladungsträgerdichte ($dn/dT > 0$) oder bzw. und in einer mit der Temperatur ansteigenden Ladungsträgerbeweglichkeit ($d\mu/dT > 0$) haben.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Hybridproben bestehen entweder aus Ensembles oder einzelnen Hybridsystemen. Von Kohlenstoffnanoröhren-Ensembles ist bekannt, daß sie zu zwei Drittel aus halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren bestehen [89], für die $dn/dT > 0$ gilt, was die Messung der Temperaturabhängigkeit des Leitwerts von Ensembles in Abschnitt 7.1.3 und damit das experimentell bestimmte Vorzeichen der Ableitung des Leitwerts nach der Temperatur ($dG_{\text{Ensemble}}/dT > 0$) erklärt. Das FAT-Modell für Netzwerke (siehe Abschnitt 2.5.4 und 7.1.3) begründet $d\sigma/dT > 0$ ebenfalls, es vernachlässigt jedoch die Wirkung der Leitfähigkeit der einzelnen Elemente des Netzwerks, also ob es sich um metallische oder halbleitende Kohlenstoffnanoröhren handelt, die das Netzwerk bilden. Für einzelne Hybridsysteme wurde die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls individuell bestimmt und zwar mit demselben Ergebnis ($dG_{\text{Einzelhybrid}}/dT > 0$) (siehe Abschnitt 7.2.1). Dies kann einer einzelnen halbleitenden Nanoröhre bzw. einem Bündel von hauptsächlich halbleitenden Nanoröhren und damit einer erhöhten Anzahl freier Ladungsträger mit zunehmender Temperatur aber auch der Aufhebung der Coulomb-Blockade an dem einzelnen Hybridsystem geschuldet sein. Für den Fall der **Probe D6** wurde Coulomb-Blockade nachgewiesen, wobei die für Photoleitwertmessungen bei $T_{\text{Bad}} \approx 4$ K verwendeten Parameter $U_{\text{SD}} = 20$ mV und $U_g = 0$ V sich am Rand des Coulomb-Blockade-Regimes befinden (siehe Abbildung 46). Für die **Probe D6** kann somit die Aufhebung der Coulomb-Blockade als Ursprung für $dG_{\text{Einzelhybrid}}/dT > 0$ interpretiert werden. Am Rand des Coulomb-Blockade-Regimes unterstützt eine zunehmende Temperatur den Tunnelprozess von Elektronen und damit den Ladungstransport über das Nanoröhrensegment hinweg auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung. Die Gruppe von S. G. Louie zeigte Coulomb-Blockade-Daten an einem Nanoröhrensegment von 100 nm, das Teil einer halbleitenden Nanoröhre zwischen Kontakten des Abstands von 500 nm war. Die Zunahme des Probenleitwerts mit der Temperatur wurde ebenfalls beobachtet [74].

Bei einer Temperaturerhöhung kommt es in der Nanoröhre zu einer häufigeren Streuung von Elektronen und Löchern an Phononen. Dieser Effekt kann somit nicht zu dem beobachteten Temperaturverhalten des Leitwerts der Nanoröhre $dG_{\text{Einzelhybrid}}/dT > 0$ beitragen.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungskennlinie des einzelnen Hybridsystems der Probe D6 (Abbildung 45) kann die experimentell bestimmte Ableitung des Leitwerts nach der Temperatur bestimmt werden. Photoleitwertmessungen dieser Probe wurde mit einer *Source-Drain*-Spannung von 20 mV durchgeführt.

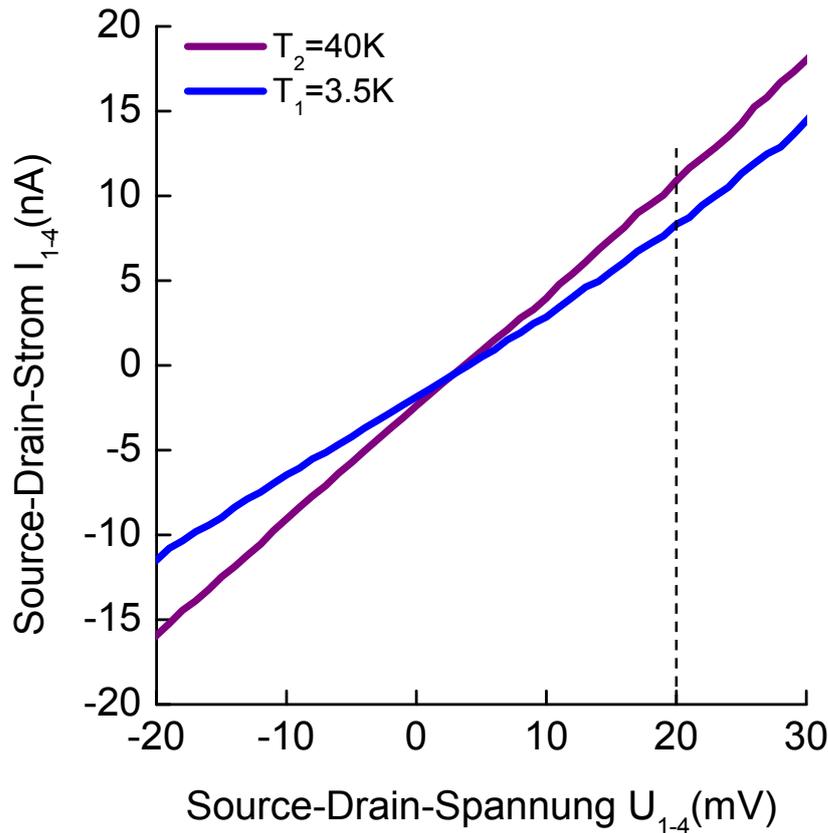


Abbildung 56: Bestimmung der experimentellen Änderung des Leitwerts mit der Temperatur $\Delta G/\Delta T \approx 3 \text{ nS/K}$.

Die blaue und violette Kennlinie entstammen der Abbildung 45.

In Abbildung 56 sind für die beiden Temperaturen $T_1 = 3.5 \text{ K}$ (dunkelblau) und $T_2 = 40 \text{ K}$ (violett) jeweils die gemessene Strom-Spannungskennlinie dargestellt. Gegenüber Abbildung 45 wurde lediglich das Vorzeichen der Stromachse umgekehrt.

Die Kennlinien besitzen an der Stelle $U_{SD} = 20 \text{ mV}$ einen Leitwert von $G_1 = 567 \text{ nS}$ für die Temperatur $T_1 = 3.5 \text{ K}$ und $G_2 = 675 \text{ nS}$ für die Temperatur $T_2 = 40 \text{ K}$. Daraus ergibt sich ein Differenzenquotient, also eine Temperaturänderung des Leitwerts von

$$\frac{\Delta G}{\Delta T} = \frac{G_2 - G_1}{T_2 - T_1} \approx 3 \frac{\text{nS}}{\text{K}}.$$

Aus der frequenzabhängigen Messung des Photoleitwerts des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** in Abbildung 53 lässt sich die für eine Chopperfrequenz von 0 Hz extrapolierte Photoleitwertsamplitude $G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz}) = 6.5 \text{ nS}$ entnehmen. Nach Gleichung 6-7 in Abschnitt 6.3.3 entspricht der Leitwertunterschied ΔG zwischen optisch angeregtem und nicht angeregtem Fall (für den Fall eines Gleichstromsignals) der zweifachen, für eine Chopperfrequenz

von 0 Hz extrapolierten Photoleitwertsamplitude. Da der Photoleitwertsbeitrag G_0 eine kurze Relaxationszeit ($\tau < 0.01 \text{ ms}$) besitzt und damit nicht auf Grund einer Temperaturerhöhung des Kohlenstoffnanoröhrengitters zustande kommt, also nicht zu dem hier betrachteten langsam relaxierenden Photoleitwertsbeitrag bolometrischer Natur gehört, wird zur Berechnung des experimentellen Werts der Temperaturerhöhung des Hybridsystems der Photoleitwertsbeitrag G_0 von der für eine Chopperfrequenz von 0 Hz extrapolierten Leitwertsamplitude $G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz})$ subtrahiert:

$$\Delta G = 2 \cdot (G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz}) - G_0) \approx 11 \text{ nS} .$$

Für $\Delta G/\Delta T \approx 3 \text{ nS/K}$ und $\Delta G \approx 11 \text{ nS}$ ergibt sich für die Temperaturerhöhung $\Delta T_{\text{experimentell}}$ des einzelnen Hybridsystems der Probe D6 auf Grund der Absorption von Photonen der Energie $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$, also auf Grund einer vorwiegenden Lichtabsorption in den Nanokristallen, was zu einem bolometrischen Photoleitwertsbeitrag mit verhältnismäßig langer Relaxationszeit führt:

$$\Delta T_{\text{experimentell}} \approx 4 \text{ K} .$$

7.3.3 Theoretische Abschätzung der Temperaturerhöhung des Hybridsystems

In dem vorangehenden Abschnitt wurde das Absorber-Detektor-Konzept des Hybridsystems vorgestellt. Im Rahmen einer theoretischen Abschätzung der Temperaturerhöhung des Hybridsystems auf Grund des indirekten bolometrischen Effekts auf das Kohlenstoffnanoröhren-Gitter wird nun die Temperaturerhöhung des Absorbers, also eines Nanokristalls berechnet, der einerseits Licht absorbiert und Wärmeenergie auf Grund seiner Wärmekapazität C_{NC} speichert, und andererseits an seine Umgebung über eine Relaxationszeitkonstante $\tau_{\text{NC,Umg.}}$ gekoppelt ist. $\tau_{\text{NC,Umg.}}$ ist das Produkt aus seiner Wärmekapazität C_{NC} und des Wärmewiderstands $R_{\text{Umg.,NC}}$ zu seiner Umgebung. Der Wärmeleitwert $G_{\text{Umg.,NC}}$ zu der Umgebung des Nanokristalls ist zu dem Wärmewiderstand reziprok:

7-3

$$\tau_{\text{NC,Umg.}} = R_{\text{Umg.,NC}} \cdot C_{\text{NC}} = \frac{C_{\text{NC}}}{G_{\text{Umg.,NC}}} .$$

Der Nanokristall ist somit Teil eines thermischen RC-Schaltkreises. In Analogie zu einem elektrischen RC-Schaltkreis wird der thermische Kondensator durch Absorption von Wärmeenergie aufgeladen, wobei gleichzeitig Wärmeenergie über eine Wärmeankopplung zur Umgebung, die durch den Wärmeleitwert $G_{\text{Umg.,NC}}$ quantifiziert wird, abfließt. Die Temperatur des Nanokristalls stellt sich auf Grund

seiner Wärmekapazität aus dem Gleichgewicht zwischen absorbierte Wärmeenergie pro Zeiteinheit und abfließender Wärmeenergie pro Zeiteinheit auf Grund des Wärmeleitwerts zur Umgebung ein. Die Temperaturerhöhung des Nanokristalls unter Lichtabsorption lässt sich durch die folgende Gleichung für den stationären Fall berechnen [82]:

7-4

$$\Delta T_{\text{NC}} = \frac{P_{\text{absorbiert}} \cdot \tau_{\text{NC,Umg.}}}{C_{\text{NC}}},$$

wobei $P_{\text{absorbiert}}$ die von dem Nanokristall absorbierte Wärmeleistung ist. $P_{\text{absorbiert}}$ lässt sich mit der eingestrahlten Laserintensität $I_{\text{eingestrahlt}}$, dem Absorptionsquerschnitt des Nanokristalls $\sigma_{\text{NC}} = 10^{-15} \text{ cm}^2$ [15] und der Berücksichtigung der durch Fluoreszenz abgestrahlten Leistung berechnen zu: $P_{\text{absorbiert}} \approx \sigma_{\text{NC}} \cdot I_{\text{eingestrahlt}} \cdot 0.6$. Die Quantenausbeute der Fluoreszenz von CdTe-Nanokristallen kann bis zu 40 % betragen [34,39]. Dieser Anteil der absorbierten Leistung in dem Nanokristall wird abgestrahlt und nicht in Wärme umgewandelt. Der Faktor 0.6 trägt dem Rechnung. Somit wird Gleichung 7-4 zu:

7-5

$$\Delta T_{\text{NC}} = \frac{\sigma_{\text{NC}} \cdot I_{\text{eingestrahlt}} \cdot \tau_{\text{NC,Umg.}} \cdot 0.6}{C_{\text{NC}}}.$$

Die eingestrahlte Laserintensität beträgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit unter den experimentellen Bedingungen und auf Grund der gemessenen einfallenden Laserleistung etwa $I_{\text{eingestrahlt}} = 1.9 \text{ W/cm}^2$. Eine weitere Approximation wird für die Zeitkonstante der Wärmerelaxation $\tau_{\text{NC,Umg.}} = C_{\text{NC}}/G_{\text{Umg.,NC}}$ des Nanokristalls zu seiner Umgebung vorgenommen. Diese soll hier durch den Mittelwert der gemessenen langen, bolometrischen Relaxationszeitkonstanten des Photoleitwerts unter Anregung mit $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$ der vorliegenden Arbeit angenähert werden: $\tau_{\text{NC,Umg.}} \approx \tau_{\text{Hybridsystem,Umg.}} = \tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$. Die von dem Hybridsystem aufgenommene Wärmeenergie ist in erster Näherung proportional zu seiner Temperatur, wobei diese in erster Näherung proportional zum Photoleitwert des Hybridsystems ist. Das zeitliche Verhalten der Wärmeenergie in dem thermischen RC-Glied, also die Relaxationszeit $\tau_{\text{Hybridsystem,Umg.}} = C_{\text{Hybridsystem}}/G_{\text{Umg.,Hybridsystem}}$, kann somit dem gemessenen zeitlichen Verhalten des Photoleitwerts des Hybridsystems, also der Relaxationszeit $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ gleichgesetzt werden. Die gemessene Relaxationszeit des Photoleitwerts des einzelnen Hybridsystems ist seine Wärmerelaxationszeit auf Grund seiner Wärmekapazität und seiner Wärmeankopplung an die Umgebung. Damit lautet die Näherungsgleichung für die

Temperaturerhöhung des Nanokristalls als Teil des Hybridsystems unter Lichtabsorption für $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$:

7-6

$$\Delta T_{\text{NC}} = \frac{\sigma_{\text{NC}} \cdot I_{\text{eingestrahlt}} \cdot \tau_{\text{bolom.,lang}} \cdot 0.6}{C_{\text{NC}}}$$

Die spezifische Wärme eines CdTe-Nanokristalls bei einer Temperatur von $T = 7$ K wird abgeschätzt mit [4]:

7-7

$$C_{\text{NC}}(T,n) = 3R_{\text{UGC}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad \text{mit } x = \frac{T_{\text{E,NC}}}{T} \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt[3]{n}}}$$

wobei $R_{\text{UGC}} = 8.3145$ J/mol·K die universelle Gaskonstante, $T_{\text{E,NC}}$ die Einstein-Temperatur des Nanokristalls, T die Temperatur und n die Anzahl der Atome in dem Nanokristall ist. Die Anzahl der Atome in einem CdTe-Nanokristall kann mit der Abschätzung für einen kubischen Nanokristall der Kantenlänge von 10 nm mit der Massendichte von CdTe $\rho_{\text{CdTe}} = 5.85$ g/cm³ und den Atommassen von Cd und Te $m_{\text{Cd}} = 112.41$ u; $m_{\text{Te}} = 127.6$ u zu $n = 2.93 \cdot 10^4$ approximiert werden.

Zwischen der Einstein-Temperatur $T_{\text{E,NC}}$ und der Debye-Temperatur $T_{\text{D,NC}}$ des Nanokristalls besteht die folgende Beziehung [4]:

7-8

$$T_{\text{E,NC}} \approx T_{\text{D,NC}} \sqrt[3]{\frac{\pi}{6}}$$

Gemäß [81,19] ist die Debye-Temperatur eines CdTe-Nanokristalls bei einer Temperatur von $T = 7$ K halb so groß wie die Debye-Temperatur eines makroskopischen CdTe-Kristalls bei einer Temperatur von $T = 7$ K gemäß [12]. Somit beträgt die Debye-Temperatur $T_{\text{D,NC}}$ eines CdTe-Nanokristalls $T_{\text{D,NC}} = 57.5$ K bei einer Temperatur $T = 7$ K. Mit der Gleichung 7-8 erhält man somit $T_{\text{E,NC}} = 46.3$ K. Für die spezifische Wärme eines CdTe-Nanokristalls der Größe von 10nm bei einer Temperatur von $T = 7$ K ergibt sich $C_{\text{spez.,NC}} = 1.58$ J/mol·K. Die Wärmekapazität eines einzelnen Nanokristalls kann somit wie folgt abgeschätzt werden:

7-9

$$C_{\text{NC}} = C_{\text{spez.,NC}} \cdot \frac{n}{N_{\text{L}}} = 1.58 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot \frac{2.93 \cdot 10^4}{6.023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}} \approx 8 \cdot 10^{-20} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

wobei n die Anzahl der Atome in dem Nanokristall und N_L die Loschmidtsche Zahl ist. Gleichung 7-6 ergibt schließlich die Temperaturerhöhung des Nanokristalls als Teil des Hybridsystems unter Lichtabsorption:

$$\Delta T_{NC} = \frac{\sigma_{NC} \cdot I_{\text{eingestrahlt}} \cdot \tau_{\text{bolom.,lang}}}{C_{NC}} \approx \frac{10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot 1.9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \cdot 1.1 \text{ ms} \cdot 0.6}{8 \cdot 10^{-20} \frac{\text{J}}{\text{K}}} \approx 16 \text{ K}.$$

Dieser Näherungswert kann als oberer Grenzwert für die Temperaturerhöhung des Nanokristalls interpretiert werden, wenn die eingehende Wärmerelaxationszeit $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ des Hybridsystems durch die Wärmeankopplung des Kohlenstoffnanoröhrengitters an das Substrat dominiert wird. Diese besitzt auf Grund des Wärmekontakts von nur wenigen Atomen des Kohlenstoffnanoröhren-„Zylinders“ mit dem ebenen Substrat einen geringeren Wärmleitwert als die Wärmeankopplung des Nanokristalls zu einer Umgebung, die aus Verbindungsmolekülen, Nanoröhre und Substrat besteht. Damit sollte, unter der Annahme, daß die Wärmekapazität des Hybridsystems durch die Wärmekapazität des Nanokristalls dominiert wird, die Wärmerelaxationszeit des Nanokristalls geringer sein als die Wärmerelaxationszeit des Hybridssystems:

$$\tau_{NC,Umgebung} = \frac{C_{NC}}{G_{Umgebung,NC}} < \frac{C_{\text{Hybridsystem}}}{G_{Umgebung,Hybridsystem}} = \tau_{\text{Hybridsystem,Umgebung}} \quad \text{für} \quad C_{\text{Hybridsystem}} \approx C_{NC} \quad \text{und} \\ G_{Umgebung,Hybridsystem} < G_{Umgebung,NC}.$$

Die Temperaturerhöhung des Nanokristalls sollte dementsprechend gemäß der Gleichung 7-5 unterhalb des abgeschätzten Wertes von $\Delta T_{NC}^{\text{max}} \approx 16 \text{ K}$ liegen.

Aus der gemessenen Wärmerelaxationszeitkonstante $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ des Hybridsystems und der abgeschätzten Wärmekapazität eines Nanokristalls in Gleichung 7-9 läßt sich der Wärmeleitwert des Hybridsystems zu seiner Umgebung abschätzen:

$$G_{Umgebung,Hybridsystem} = \frac{C_{\text{Hybridsystem}}}{\tau_{\text{bolom.,lang}}} \approx \frac{C_{NC}}{\tau_{\text{bolom.,lang}}} = 7 \cdot 10^{-17} \frac{\text{W}}{\text{K}} \quad \text{für} \quad C_{\text{Hybridsystem}} \approx C_{NC}.$$

Innerhalb des Modells der thermischen Wechselwirkung eines Nanokristalls mit seiner Umgebung als thermisches RC-Glied läßt sich eine minimale Temperaturerhöhung eines Nanokristalls berechnen zu [36]:

7-10

$$\Delta T_{NC}^{\text{min}} = \frac{\sigma_{NC} \cdot I_{\text{eingestrahlt}} \cdot 0.6}{4\pi \cdot k_{\text{SiO}_2} R_{NC}},$$

wobei $I_{\text{eingestrahlt}} = 1.9 \text{ W/cm}^2$ die eingestrahlte Laserintensität, $\sigma_{\text{NC}} = 10^{-15} \text{ cm}^2$ der Absorptionsquerschnitt des Nanokristalls [15], $k_{\text{SiO}_2} = 1 \text{ mW/K} \cdot \text{cm}$ die Wärmeleitfähigkeit der SiO_2 -Substrats bei 4 K [27], $R_{\text{NC}} = 5 \text{ nm}$ der Nanokristallradius ist und der Faktor 0.6 der abgestrahlten Leistung durch Fluoreszenz Rechnung trägt. Daraus ergibt sich $\Delta T_{\text{NC}}^{\text{min}} \approx 0.2 \text{ } \mu\text{K}$. Es gibt drei Gründe, warum dieser Wert als unterer Schwellenwert für die Temperatur eines Nanokristalls, der Teil eines Hybridsystems ist, zu betrachten ist. Es kann angenommen werden, daß die den Nanokristall umgebende poröse, molekulare Streptavidin-Hülle eine geringere Wärmeleitfähigkeit besitzt als das SiO_2 -Substrat. Nur die Wärmeleitfähigkeit des Substrats geht jedoch in Gleichung 7-10 ein. Zweitens betrachtet die Gleichung 7-10 einen perfekten thermischen Kontakt zwischen Nanokristall und Substrat, was im realen Experiment nicht gegeben ist. Drittens berührt nur ein Teil der Oberfläche des Nanokristalls das Substrat oder die Nanoröhre. Gleichung 7-10 geht jedoch von einem von SiO_2 umgebenen Nanokristall aus [36]. Alle drei Näherungen, die Voraussetzung der Gleichung 7-10 sind, sprechen für die Ansammlung einer größeren Wärmeenergie in dem Nanokristall und damit für eine höhere Temperatur.

7.3.4 Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) innerhalb des Hybridsystems zwischen Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre

Die Messungen der Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts des Hybridensembles sowie des einzelnen Hybridsystems offenbaren unter optischer Anregung mit der Energie $E_{\text{Photon}} > E_{\text{NC}} = 1.59 \text{ eV}$ zusätzlich zu einem Photoleitwertsbeitrag mit einer langen Relaxationszeit $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ einen Photoleitwertsbeitrag G_0 , der eine Relaxationszeit $\tau_{\text{kurz}} < 0.01 \text{ ms}$ besitzt, d.h. die Variation des Photoleitwertbeitrags G_0 unter der Variation der Anregungsfrequenz f_{chopper} ist in dem verwendeten Frequenzbereich $f_{\text{chopper}} \leq 3.1 \text{ kHz}$ nicht meßbar, da sie innerhalb des Signalrauschens des Photoleitwertsignals liegt. Bei dem einzelnen Hybridsystem der Probe D6, beträgt dieser Photoleitwertbeitrag $G_0 = 1.2 \text{ nS}$ (siehe Abschnitt 7.2.5), was bei einem für die *Chopper*-Frequenz von 0 Hz extrapolierten Photoleitwert $G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz}) = 6.5 \text{ nS}$ einen Anteil von ca. 18 % ausmacht.

Tabelle 1 zeigt den Anteil des Photoleitwertbeitrags G_0 kurzer Relaxationszeit an der maximalen Photoleitwertsamplitude $G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}} = 0 \text{ Hz})$, die durch Extrapolation der gemessenen Photoleitwertsamplitude auf die *Chopper*-Frequenz von 0 Hz entsteht, für die vier unterschiedlichen Proben, deren Photoleitwert in Abhängigkeit der Chopper-Frequenz vorgestellt wurde.

Probe	$\frac{G_0}{G_{ph}(f_{chopper} = 0 \text{ Hz})} \cdot 100\%$
Hybridensemble (Abschnitt 7.1.2)	40%
Probe D1 (Abschnitt 7.2.4.2)	7%
Probe D2 (Abschnitt 7.2.4.2)	14%
Probe D6 (Abschnitt 0)	18%

Tabelle 1: Anteil des Photoleitwertbeitrags G_0 kurzer Relaxationszeit an der maximalen Photoleitwertsamplitude $G_{ph}(f_{chopper} = 0 \text{ Hz})$ für die Messungen an den Proben, die in der vorliegenden Arbeit vorgestellt werden.

Der Photoleitwertbeitrag G_0 mit seiner kurzen Relaxationszeit und seinem Auftreten in einem spektralen Bereich, in dem die Absorption des Hybridsystems durch die Absorption der Nanokristalle dominiert wird, kann seinen Ursprung in einem Förster-Resonanzenergietransfer von Nanokristall zur Nanoröhre haben. Dabei wird nach Absorption eines Photons die energetische Anregung eines Elektrons in dem Nanokristall auf Grund einer elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf die energetische Anregung eines Elektrons in der Nanoröhre transferiert [28]. Dieser Effekt wird in Kapitel 4 diskutiert. Die Transferrate von Energiequanten von dem Nanokristall (FRET-Donator) zu der Nanoröhre (FRET-Akzeptor) ist abhängig von dem Abstand zwischen Donator und Akzeptor. Abbildung 57 ist eine anschauliche Darstellung dieses Abstands. Steht die molekulare Abstandhaltergruppe zwischen Streptavidin-Hülle des Nanokristalls und Nanoröhre (siehe Abbildung 25D) senkrecht auf der Nanoröhrenachse, so ist der Donator-Akzeptor-Abstand maximal, also $d = d_{MAX} = r_{NC} + l_{\text{Biotin-Strept.}} + l_{\text{Abstandhaltergruppe}} + r_{CNT} = 5 \text{ nm} + 5 \text{ nm} + 2 \text{ nm} + 0.6 \text{ nm} = 12.6 \text{ nm}$, wobei $r_{NC} = 5 \text{ nm}$ der Nanokristallradius (siehe TEM-Charakterisierung in Abschnitt 5.2.1), $l_{\text{Biotin-Strept.}} = 5 \text{ nm}$ die Länge der Biotin-Streptavidin-Komplexes [45], $l_{\text{Abstandhaltergruppe}} = 2 \text{ nm}$ [121] (siehe Abbildung 25) und $r_{CNT} = 0.6 \text{ nm}$ der Nanoröhrenradius ist (siehe Abschnitt 6.2).

Für den Fall, daß die molekulare Abstandhaltergruppe nicht senkrecht auf der Nanoröhrenachse steht und die Streptavidinhülle des Nanokristalls die Nanoröhre direkt berührt, haben Donator und Akzeptor den minimalen Abstand $d = d_{MIN} = r_{NC} + l_{\text{Biotin-Strept}} + r_{CNT} = 5 \text{ nm} + 5 \text{ nm} + 0.6 \text{ nm} = 10.6 \text{ nm}$.

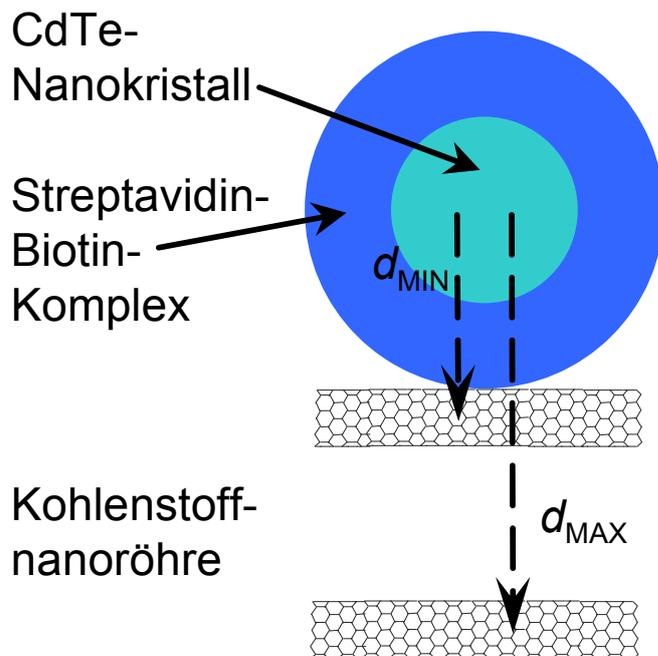


Abbildung 57: Illustration des minimalen und maximalen Abstandes zwischen FRET-Donator (CdTe-Nanokristall) und FRET-Akzeptor (Kohlenstoffnanoröhre) [124].

Die vom Abstand d abhängige Transferrate von Anregungsquanten γ_{FRET} zwischen Nanokristall und Nanoröhre kann gemäß Gleichung 4-1 [45] in Kapitel 4 mit den dort genannten Parameterwerten errechnet werden und besitzt für $d = d_{\text{MIN}}$ ihren Maximalwert $\gamma_{\text{FRET,MAX}} \approx 1.1 \cdot 10^7$ 1/s und für $d = d_{\text{MAX}}$ ihren Minimalwert $\gamma_{\text{FRET,MIN}} \approx 4.5 \cdot 10^6$ 1/s. Der Försterradius $R_0 = d \cdot \sqrt[5]{\gamma_{\text{FRET}} \tau_{\text{exz,NC}}}$ ist des weiteren abhängig von der Lebenszeit der Exzitonen im Nanokristall $\tau_{\text{exz,NC}}$, die typischerweise zwischen 10 ns und 30 ns liegt, also $10 \text{ ns} \leq \tau_{\text{exz,NC}} \leq 30 \text{ ns}$ [68]. Daraus ergibt sich für den Försterradius ein Wert zwischen $6.8 \text{ nm} \leq R_0 \leq 8.5 \text{ nm}$. Der Försterradius bezeichnet den Abstand zwischen Donator und Akzeptor, für den die Übertragungswahrscheinlichkeit einer exzitonischen Anregung des Donators auf den Akzeptor 50 % beträgt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Anregungstransfer für den tatsächlichen Donator-Akzeptor-Abstand wird von der FRET-Effizienz E_{FRET} angegeben. Diese liegt in dem Bereich von $0.04 \leq E_{\text{FRET}} \leq 0.25$, d.h. zwischen 4 % und 25 % aller exzitonischer Anregungen des Nanokristalls in einem bestimmten Zeitintervall werden durch Förster-Resonanzenergietransfer auf Grund einer elektrostatischen Wechselwirkung auf die angebundene Kohlenstoffnanoröhre übertragen.

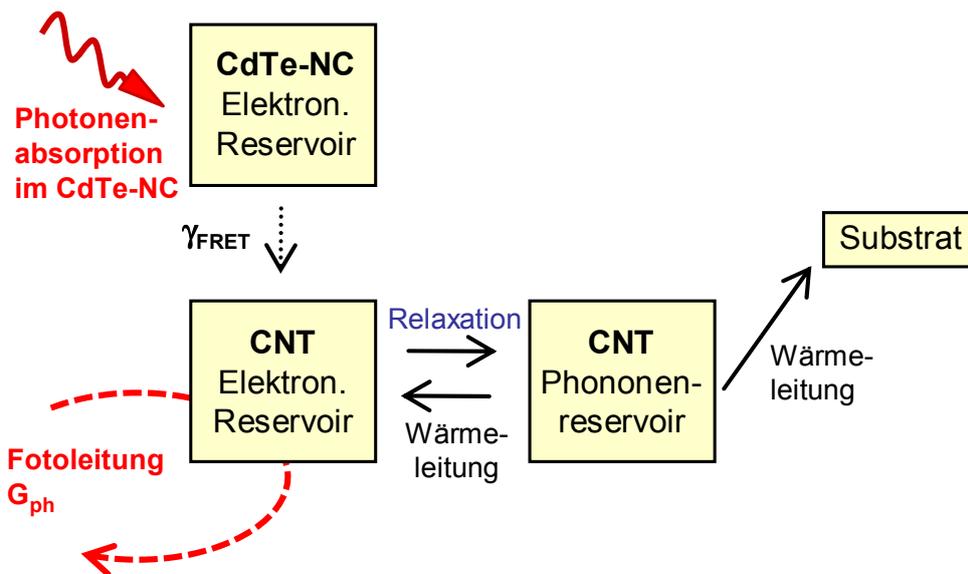


Abbildung 58: Anregungstransfer von Nanokristall zur Nanoröhre auf Grund von FRET mit den resultierenden Wegen des möglichen Wärmetransfers [124].

Folglich ergibt sich zusätzlich zu einem Transport von Wärmeenergie vom Nanokristall auf die Nanoröhre, der in einem bolometrischen Photoleitwertbeitrag des Hybridsystems mit der oben beschriebenen langen Relaxationszeit $\tau_{\text{bolom.,lang}} \approx 1.1 \text{ ms}$ resultiert, ein weiterer Energietransportweg direkt von der exzitonen Anregung im Nanokristall zu einer elektronischen Anregung in der Nanoröhre. In Abbildung 58 ist der FRET-Prozess durch seine Transferrate γ_{FRET} zwischen dem Nanokristall-Elektronenreservoir und dem Nanoröhren-Elektronenreservoir zusammen mit den daraus resultierenden Wärmetransportmöglichkeiten bildlich dargestellt.

Der Übertrag der Energiedifferenz zwischen Nanokristall-Grundzustand und erstem angeregten Nanokristall-Zustand $E_{NC} = 1.59 \text{ eV}$ von dem Nanokristall auf die Nanoröhre kann zu der Anregung des zweiten Intersubbandübergangs $E_{22} = (1.325 \pm 0.125) \text{ eV}$ führen, wobei die Differenz der beiden Energien als Wärmeenergie unter elektronischer Relaxation die Temperatur des Elektronenreservoirs der Kohlenstoffnanoröhre erhöhen kann, was in einem Photoleitwertbeitrag des Hybridsystems bolometrischer Natur mit einer kurzen Relaxationszeit resultiert. Der Grund dafür ist, daß die Elektronentemperatur in Kohlenstoffnanoröhren ihr Gleichgewicht innerhalb weniger Nanosekunden erreicht [82]. Die Relaxation der Anregung des zweiten Intersubbandübergangs an die Bandkante des Kohlenstoffnanoröhren-Leitungsbandes mit einer nachfolgenden Bildung eines Exzitons in der Nanoröhre hätte dieselbe Folge. Das Elektron-Loch-

Paar kann in der Nanoröhre in dem elektrischen Feld der angelegten *Source-Drain*-Spannung getrennt werden, was neben dem schnell relaxierenden Photoleitwert bolometrischer Natur zu einem Photoleitwertsbeitrag exzitonischer Natur führt, dessen Relaxationszeit im Bereich weniger Pikosekunden bis Nanosekunden liegt [33,41]. Ebenfalls möglich ist jedoch eine nichtstrahlende Rekombination des Exzitons in der Nanoröhre und eine Umsetzung dessen Energie in Wärme, die wiederum die Temperatur des Kohlenstoffnanoröhren-Elektronenreservoirs erhöht. Diese beiden Photoleitwertsbeiträge mit einer Relaxationszeit weniger Pikosekunden bis Nanosekunden, d.h. der schnell relaxierende Photoleitwert bolometrischer Natur (auf Grund der Temperatur des Kohlenstoffnanoröhren-Elektronenreservoirs) [82] und der Photoleitwertsbeitrag exzitonischer Natur [33,41], können in ihrer Summe zu dem gemessenen Photoleitwertsbeitrag G_0 führen, dessen Relaxationszeit $\tau_{kurz} < 0.01\text{ms}$ experimentell eingegrenzt wurde als geringer als 0.01 ms. Die beschriebene Temperaturerhöhung des Kohlenstoffnanoröhren-Elektronenreservoirs auf Grund der Relaxation (in Abbildung 58 in blau) der durch FRET auf die Nanoröhre übertragenen elektronischen Anregung kann auch zu einer Temperaturerhöhung des Kohlenstoffnanoröhren-Gitters, also des Phononenreservoirs führen, welches eine relativ lange Relaxationszeit im Bereich von $\tau_{bolom.,lang} \approx 1.1\text{ms}$ besitzt [50], und damit den in Abbildung 55 beschriebenen langsam relaxierenden Photoleitwert bolometrischer Natur vergrößern, da die Temperatur des Kohlenstoffnanoröhren-Elektronenreservoir mit seiner deutlich geringeren Relaxationszeit als das Kohlenstoffnanoröhren-Gitter [41,50] der Temperatur des Kohlenstoffnanoröhren-Gitters folgt.

7.3.5 Tunnelprozesse zwischen Nanokristall und Kohlenstoffnanoröhre

In diesem Abschnitt sollen die Wahrscheinlichkeiten für mögliche Tunnelprozesse von Elektronen zwischen Nanokristall und Nanoröhre approximiert werden. Unter optischer Anregung ist das Valenzband der Nanöhre bzw. der elektronische Grundzustand des Nanokristalls sowie das Leitungsband der Nanoröhre bzw. der erste angeregte elektronische Zustand des Nanokristalls mit Elektronen besetzt. Abbildung 59 stellt die Energieniveaus relativ zu dem Vakuumniveau dar. Die energetische Lage der Fermienergie von Nanoröhre und Nanokristall relativ zum Vakuumniveau entspricht der jeweiligen Austrittsarbeit [107].

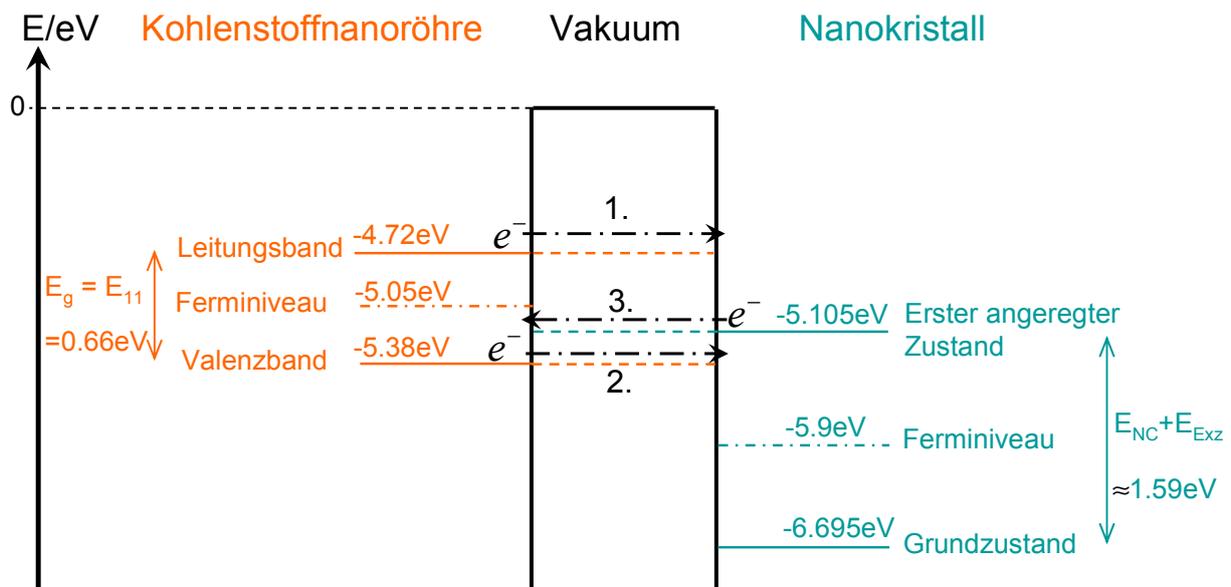


Abbildung 59: Für einen Tunnelprozess relevante Energienniveaus in Kohlenstoffnanoröhre und Nanokristall mit den drei möglichen Tunnelprozessen von Elektronen (1., 2. und 3.) [124].

Die Austrittsarbeit in der Nanoröhre beträgt 5.05 eV [102], die Austrittsarbeit von CdTe beträgt 5.9 eV [51].

Im intrinsischen Halbleiter liegt das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke, die im Falle halbleitender Kohlenstoffnanoröhren der Energie des ersten Intersubbandübergangs $E_g = E_{11} = 0.66$ eV entspricht (siehe Kapitel 2). Im Falle von CdTe-Nanokristallen liegt die Fermienergie in der Mitte zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Der energetische Abstand zwischen elektronischem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand ist gleich der Summe aus der energetischen Lage des Fluoreszenzmaximums $E_{NC} = 1.59$ eV und dem Abstand des exzitonischen Grundzustands zum ersten angeregten Zustand, also $\Delta E = E_{NC} + E_{exz}$. Die Bindungsenergie von Exzitonen in Nanokristallen mit dem Radius r im Bereich zwischen 1 nm und 2 nm liegt im Bereich zwischen 50 meV und 200 meV und ist proportional zu $1/r$ gemäß der Abhängigkeit der Elektron-Loch-Coulombwechselwirkung von der Größe der Nanokristalle [96]. Für die verwendeten CdTe-Nanokristalle mit dem Radius von 5 nm ergibt sich somit eine exzitonische Bindungsenergie im Bereich zwischen 10 meV und 80 meV. Diese soll an dieser Stelle gegenüber E_{NC} vernachlässigt werden.

Auf Grund der energetischen Verhältnisse sind die folgenden drei Tunnelprozesse denkbar:

1. Ein Elektron aus dem Leitungsband der Nanoröhre der Energie $E = -4.72$ eV tunnelt in den Nanokristall und relaxiert auf ein niedriger liegendes Energieniveau, also auf den ersten angeregten Zustand oder den elektronischen Grundzustand im Nanokristall.
 2. Ein Elektron aus dem Valenzband der Nanoröhre der Energie $E = -5.38$ eV tunnelt in den Nanokristall und relaxiert auf dessen elektronischen Grundzustand.
 3. Ein Elektron im ersten angeregten Zustand des Nanokristalls der Energie $E = -5.105$ eV tunnelt in die Nanoröhre und relaxiert in das Valenzband der Nanoröhre.
- Nach der WKB-Näherungsmethode läßt sich für jeden der drei Prozesse die Tunnelwahrscheinlichkeit T durch die rechteckige Potentialbarriere unter Vernachlässigung von Grenzflächendipolen berechnen [38]:

7-11

$$T \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d |p(x')| dx'\right) \text{ mit } p(x) = \sqrt{2m \cdot (E - V(x))},$$

wobei d der Abstand zwischen Nanokristall und Nanoröhre, m die Elektronenmasse, E die Energie des tunnelnden Elektrons und $V(x) = 0$ eV die Energie des Vakuumniveaus ist. Unter Auflösung des Integrals in 7-11 ergibt sich:

7-12

$$T \approx \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m|E|} \cdot d\right).$$

Der Maximalabstand für einen Tunnelprozess zwischen den Oberflächen des Nanokristalls und der Nanoröhre beträgt $d_{\text{MAX}} = d_{\text{Strept.-Biotin}} + l_{\text{Abstandhaltergruppe}} = 7$ nm, falls die molekulare Abstandhaltergruppe zwischen Streptavidin-Biotin-Komplex und Nanoröhre (siehe Abbildung 25D) senkrecht auf der Nanoröhrenachse steht, der Mindestabstand ist $d_{\text{MIN}} = l_{\text{Strept.-Biotin}} = 5$ nm, falls der Streptavidin-Biotin-Komplex die Nanoröhrenwand berührt. $d_{\text{Strept.-Biotin}} = 5$ nm ist die Dicke des Streptavidin-Biotin-Komplex auf der Nanokristalloberfläche [45] und $l_{\text{Abstandhaltergruppe}} = 2$ nm [121] ist die Länge der Abstandhaltergruppe zwischen Streptavidin-Biotin-Komplex und Nanoröhrenwand.

Für den 1. Prozeß ergibt sich mit $E = E_1 = -4.72$ eV :

$$T_{\text{MAX}} \approx 10^{-48} \text{ für } d = d_{\text{MIN}} = 5 \text{ nm und}$$

$$T_{\text{MIN}} \approx 10^{-68} \text{ für } d = d_{\text{MAX}} = 7 \text{ nm.}$$

Für den 2. Prozeß ergibt sich mit $E = E_2 = -5.38$ eV :

$T_{\text{MAX}} \approx 10^{-52}$ für $d = d_{\text{MIN}} = 5 \text{ nm}$ und

$T_{\text{MIN}} \approx 10^{-72}$ für $d = d_{\text{MAX}} = 7 \text{ nm}$.

Für den 3. Prozeß ergibt sich mit $E = E_3 = -5.105 \text{ eV}$:

$T_{\text{MAX}} \approx 10^{-50}$ für $d = d_{\text{MIN}} = 5 \text{ nm}$ und

$T_{\text{MIN}} \approx 10^{-71}$ für $d = d_{\text{MAX}} = 7 \text{ nm}$.

Alle drei Tunnelprozesse besitzen eine zu vernachlässigende Wahrscheinlichkeit. Desweiteren würde bei dem 3. Prozess das Tunneln eines Elektron von Nanokristall zu Nanoröhre eine positive Aufladung des Nanokristalls durch das entstehende Loch bedeuten, die nicht von der Umgebung ausgeglichen werden kann, da sich das Hybridsystem im Vakuum befindet. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Atomrumpf wirkt somit dem Tunnelprozess entgegen. Zusätzlich sprechen die experimentellen Erfahrungen im Rahmen dieser Arbeit gegen diesen Tunnelprozess, da ein Ladungsausgleich des positiven Lochs im Nanokristall durch die Umgebung die zeitliche Dynamik des Photoleitwerts des Hybridsystems auf einer Zeitskala einiger Sekunden bestimmen sollte [56], was im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurde.

7.3.6 Einfluß der Kontakte auf die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts einzelner Hybridsysteme

Der zunehmende Leitwert einzelner Hybridsysteme mit ansteigender Temperatur kann, wie in Abschnitt 7.3.2 und 7.2.1 diskutiert, aus der Temperaturabhängigkeit des Leitwerts der Nanoröhre am Rande des Coulomb-Blockade-Regimes resultieren. Ebenfalls kann der zunehmende Leitwert einzelner Hybridsysteme mit ansteigender Temperatur auch eine Folge der zunehmenden Anzahl freier Ladungsträger in der halbleitenden Nanoröhre durch thermische Anregung sein.

Wie in Abschnitt 2.5.2 diskutiert, bestehen Schottky-Kontaktbarrieren an den Kontaktstellen zwischen einer halbleitenden Nanoröhre und Metallkontakten. Für den Transport von Elektronen über das Leitungsband und Löcher über das Valenzband der Nanoröhre besteht bei der Ladungsträgerinjektion von Metall zu Nanoröhre jeweils eine Potentialbarriere. Durch diese Potentialbarriere tunneln Ladungsträger bei einer endlichen angelegten Spannung in das Hybridsystem. Eine Temperaturerhöhung der kontaktierten Nanoröhre führt auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung der Energie der Elektronen zu einem thermisch unterstützten Tunneln und somit zu einem zunehmenden Leitwert.

Demnach kann auch dieser Effekt einen Beitrag zu dem gemessenen Temperaturverhalten des Leitwerts von Hybridsystemen ($\Delta G/\Delta T > 0$) haben.

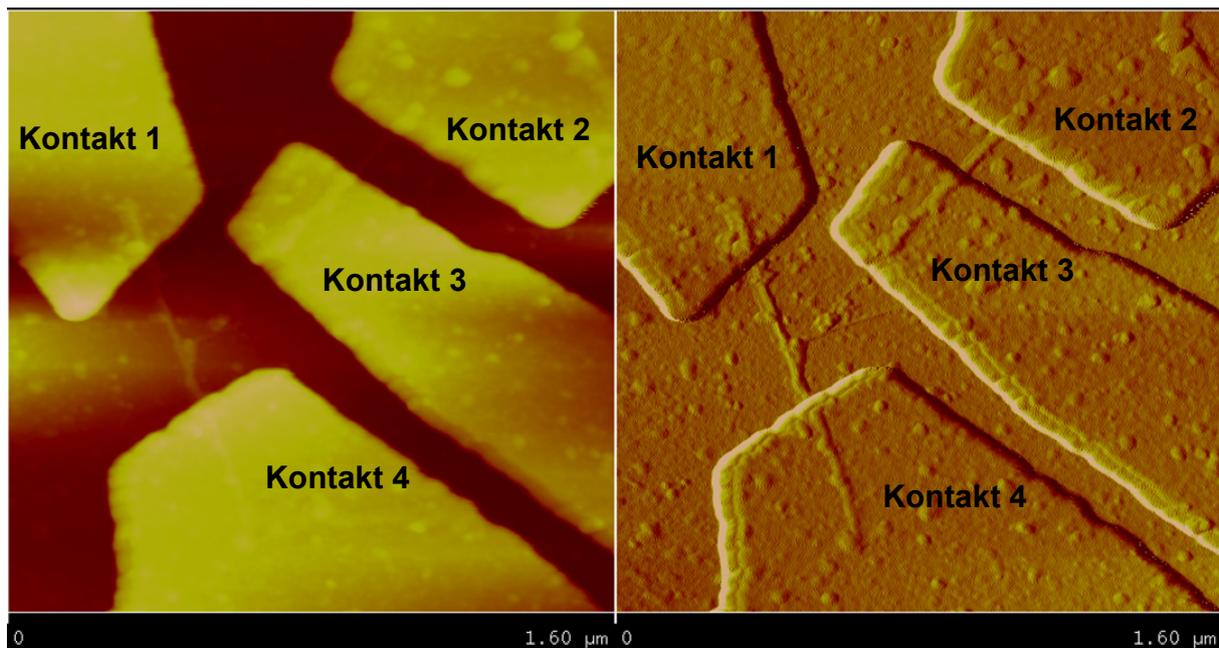


Abbildung 60: AFM-Aufnahme der kontaktierten T-Struktur. Links das AFM-Höhenbild, rechts dessen räumliche Ableitung (Amplitudenbild).

Das bisher als **Probe D6** bezeichnete einzelne Hybridsystem befindet sich zwischen Kontakt 1 und 4 der T-Struktur.

8 Optoelektronische Charakterisierung einer hybriden T-Struktur

Abbildung 60 zeigt die AFM-Aufnahme einer kontaktierten T-Struktur, wobei auf der linken Seite ein AFM-Höhenbild und auf der rechten Seite die räumliche Ableitung des Höhenbildes derselben Probe zu sehen ist. Sie besteht aus zwei einzelnen Hybridsystemen, die durch ihre räumliche Anordnung zueinander eine T-förmige Struktur bilden. Zwischen Kontakt 1 und Kontakt 4 liegt eines der beiden einzelnen Hybridsysteme. Dieses Hybridsystem wurde bisher als **Probe D6** bezeichnet (siehe Abschnitt 7.2.1, 7.2.2, und 7.2.5). Das zweite Hybridsystem der T-Struktur liegt zwischen Kontakt 2 und Kontakt 3.

In Abschnitt 0 wird die Messung eines kapazitiven Stroms an dem einzelnen Hybridsystem der **Probe D6** gemäß Abbildung 38 in Abschnitt 6.3.3 vorgestellt. Abschnitt 8.3 zeigt die Messung des differentiellen Leitwerts der **Probe D6** unter Variation des Gatterpotentials auf dem Kontakt 3 der T-Struktur.

Interpretation von Abbildung 60

Die beiden Hybridsysteme der T-Struktur sind, so diese bei dem Adhäsionsprozess auf dem Substrat nicht zufällig aneinander zu liegen kamen, über molekulare

Erkennung zwischen Biotin und Streptavidin aneinander gebunden. Dies kann derart passieren, daß die Nanoröhre zwischen Kontakt 1 und 4 an ihrer Seitenwand und die Nanoröhre an Kontakt 3 und 2 an ihrem Ende biotinyliert ist, wobei sich zwischen beiden Nanoröhren ein Streptavidin-umhüllter Nanokristall befindet. Es wäre sogar möglich, daß an dem System Nanoröhre-Nanokristall-Nanoröhre nur ein einziges Streptavidinmolekül auf der Oberfläche des Nanokristalls beteiligt ist, da ein Streptavidinmolekül an bis zu vier Biotinmoleküle binden kann (siehe Abschnitt 5.1.1). Alle Kontakte bestehen aus einer 100 nm-hoch aufgedampften Palladiumschicht.

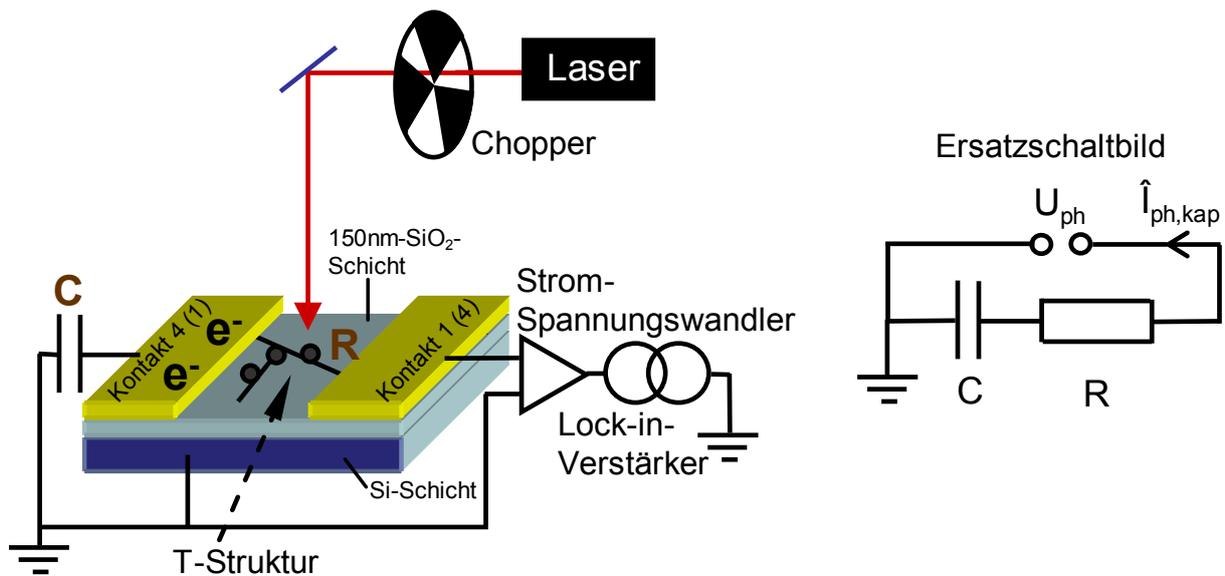


Abbildung 61: Schaltung zur Messung der kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ mit Ersatzschaltbild.

8.1 Messung eines kapazitiven Stroms an einem einzelnen Hybridsystem

8.1.1 Ersatzschaltbild

Abbildung 61 zeigt der noch einmal das Schaltbild aus Abbildung 38 zur Messung eines kapazitiven Stroms $\hat{I}_{ph,kap}$. Während der Messung ist entweder Kontakt 4 oder Kontakt 1 des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6** an den Strom-Spannungswandler angeschlossen. Der jeweils andere Kontakt ist nicht angeschlossen und liegt damit auf keinem definierten Potential, er ist also offen. Wie in Abschnitt 6.3.3 erwähnt, ist auf Grund des nicht geschlossenen Stromkreises kein Gleichstromfluß durch das Hybridsystem möglich. Nichtsdestotrotz wurde mit dieser Schaltung unter oszillierender Laseranregung von dem *Lock-in-Verstärker* eine Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ gemessen, was darauf schließen läßt, daß in dem Hybridsystem auf Grund der zeitlich modulierten Laseranregung eine Ladungstrennung auftritt, die am Kondensator C den Aufbau einer Photospannung U_{ph} mit der Periodizität der Anregung verursacht. Die optische Anregung führt in dem Hybridsystem zu Elektron-Loch-Paaren. Elektronen und Löcher werden durch ein internes elektrisches Feld voneinander räumlich getrennt [29]. Diese Ladungsbewegungen können als Stromamplitude eines Signals gemessen werden, dessen Periodizität gleich der Periodizität des modulierten Lasersignals ist. Die oszillierenden Ladungsbewegungen führen zu einer oszillierenden Akkumulation von Ladungen auf dem Kondensator. Der gemessene Strom kann somit als kapazitiver Strom bezeichnet werden.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Größenordnung der Widerstände zwischen den Kontakten der T-Struktur bei $T_{\text{Bad}} = 3.5 \text{ K}$ betragen:

$$R_{3-1} \approx 100 \text{ G}\Omega$$

$$R_{3-4} > 100 \text{ G}\Omega$$

$$R_{3-2} > 100 \text{ G}\Omega$$

Der Widerstand der **Probe D6** zwischen Kontakt 1 und Kontakt 4 bei der Temperatur von $T_{\text{Bad}} = 3.5 \text{ K}$ und $U_{\text{SD}} = 20 \text{ mV}$ wurde in Abschnitt 7.2.1 zu $2 \text{ M}\Omega$ approximiert:

$R_{1-4} \approx 2 \text{ M}\Omega$. Für die Argumentation im Rahmen der zusammenfassenden Interpretation des Kapitels 8 in Abschnitt 8.4 wird die Hochohmigkeit der **Probe 6** von Bedeutung sein.

Bei den Messungen in Abschnitt 8.1 bleiben Kontakt 2 und Kontakt 3 permanent offen.

Alle folgenden Messungen wurden bei einer Temperatur $T = 3.5 \text{ K}$ und einer Laserleistung von $P = 210 \text{ }\mu\text{W}$ unter Lasergleichstrichanregung durchgeführt.

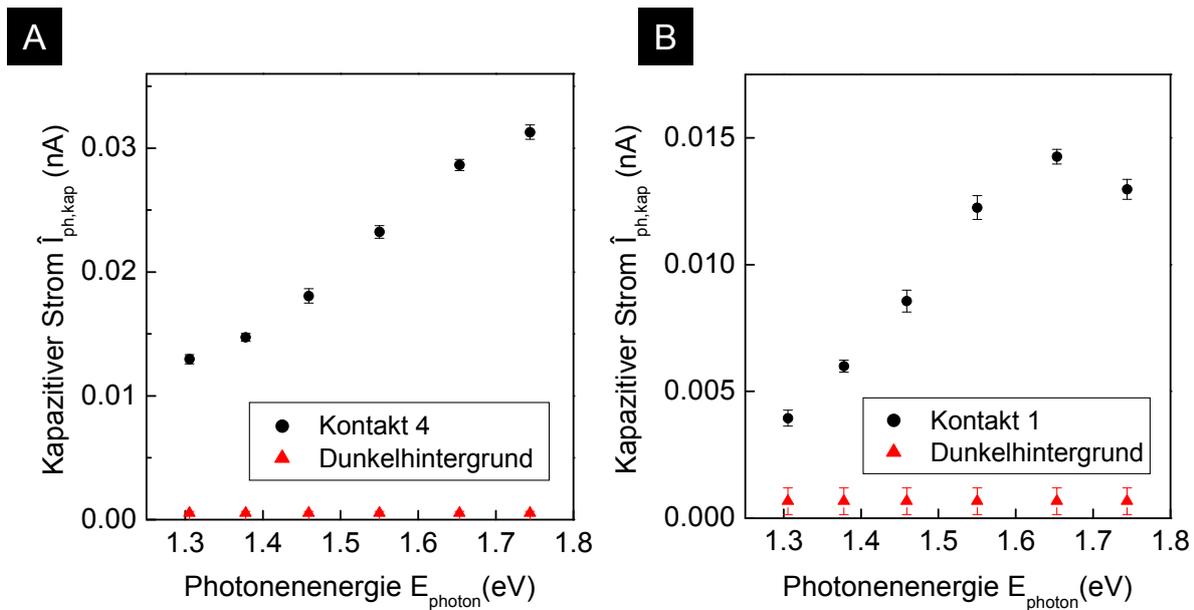


Abbildung 62: Spektrale Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ des kapazitiven Stroms gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B) bei der Chopper-Frequenz $f_{\text{chopper}} = 3.1 \text{ kHz}$.

Für beide Messungen ist das Dunkelhintergrundsignal des Lock-in-Verstärkers dargestellt.

8.1.2 Spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms

Abbildung 62A zeigt die spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ bei Anschluß des Kontakts 4 an den Strom-Spannungswandler mit offenen, also nicht angeschlossenen Kontakten 1, 2 und 3. An Kontakt 1, 2 und 3 liegt somit kein definiertes Potential an. Abbildung 62B zeigt die spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ bei Anschluß des Kontakts 1 an den Strom-Spannungswandler mit offenen Kontakten 4, 2 und 3. Für beide Messungen zeigt sich wie bei dem Photoleitwert von Hybridensembles und einzelnen Hybridsystemen ein ansteigender Betrag der Photoantwort $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$, also der Amplitude des kapazitiven Stroms, mit zunehmender Photonenenergie $1.31 \text{ eV} < E_{\text{photon}} < 1.75 \text{ eV}$.

Interpretation

Dieses Verhalten ist konsistent mit dem Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle, die Teil der hybriden T-Struktur sind. Dieser Sachverhalt kann als Hinweis gewertet werden, daß der Nanokristall bzw. die Nanokristalle, der bzw. die an das einzelne Hybridsystem der T-Struktur angebunden ist bzw. sind, an dem Photonenabsorptionsprozess beteiligt ist bzw. sind, der in der Nanoröhre zu einer

Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt, die dann unter Aufbau einer Photospannung getrennt werden.

8.1.3 Chopper-Frequenzverhalten des kapazitiven Stroms

Abbildung 63A und B zeigen einen linearen Anstieg der gemessenen kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ mit zunehmender Chopper-Frequenz bei einer Energie der eingestrahlten Photonen von 1.75 eV für den an den Strom-Spannungswandler angeschlossenen Kontakt 4 bzw. Kontakt 1. Die jeweils übrigen drei Kontakte der T-Struktur sind offen. Abbildung 64A und B zeigen den linearen Anstieg der gemessenen kapazitiven Stromamplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ mit zunehmender Chopper-Frequenz bei einer Energie von 1.38 eV für den an den Strom-Spannungswandler angeschlossenen Kontakt 4 bzw. Kontakt 1. Die jeweils übrigen drei Kontakte der T-Struktur sind offen. Der Vergleich der Abbildung 63A mit der Abbildung 64A bzw. der Abbildung 63B mit der Abbildung 64B zeigt, daß für eine Anregung mit Photonen der Energie von 1.75 eV die Steigung des linearen Verlaufs des kapazitiven Stroms in Abhängigkeit der Chopper-Frequenz größer ist als für eine Anregung mit der Photonenenergie 1.38 eV. Die frequenzabhängige Messung des kapazitiven Stroms $\hat{I}_{ph,kap}$ in diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit ist somit konsistent mit der Messung seiner spektralen Abhängigkeit in Abschnitt 8.1.2.

Interpretation

Nach dem Ersatzschaltbild in Abbildung 61 gilt für den Betrag des kapazitiven Stroms $\hat{I}_{ph,kap}$ in Abhängigkeit der Chopper-Kreisfrequenz $\omega_{chopper} = 2\pi \cdot f_{chopper}$:

8-1

$$\left| \hat{I}_{ph,kap} \right| (f_{chopper}) = \frac{|U_{ph}|}{\sqrt{R_{1-4}^2 + \frac{1}{4\pi^2 f_{chopper}^2 C^2}}},$$

wobei $|U_{ph}|$ der Betrag der Photospannung, $R_{1-4} \approx 2 \text{ M}\Omega$ der Widerstand des Hybridsystems zwischen Kontakt 4 und 1 und $C \approx 2 \text{ pF}$ die Kapazität des Plattenkondensators ist, der durch den offenen Kontakt und den gegenüberliegenden Si-Chip gebildet wird. Für die Messung in Abbildung 63A, also an Kontakt 4 bei $E_{photon} = 1.75 \text{ eV}$, ergibt sich ein Betrag der Photospannung $|U_{ph}|$ zu:

$$|U_{ph}| \approx 0.8 \text{ mV}.$$

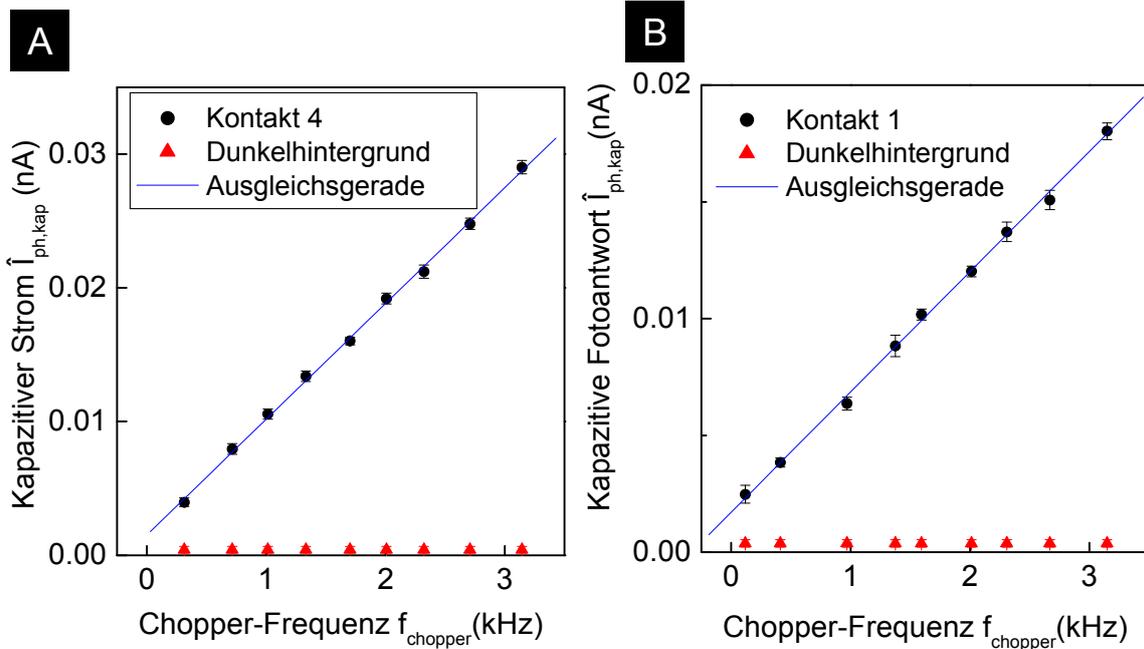


Abbildung 63: Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ des kapazitiven Stroms von der Chopper-Frequenz unter Laseranregung mit der Photonenenergie $E_{photon} = 1.75 \text{ eV}$ gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B).

Für beide Messungen ist das Dunkelgrundsignal des Lock-in-Verstärkers in rot und die jeweilige Ausgleichsgerade in blau dargestellt.

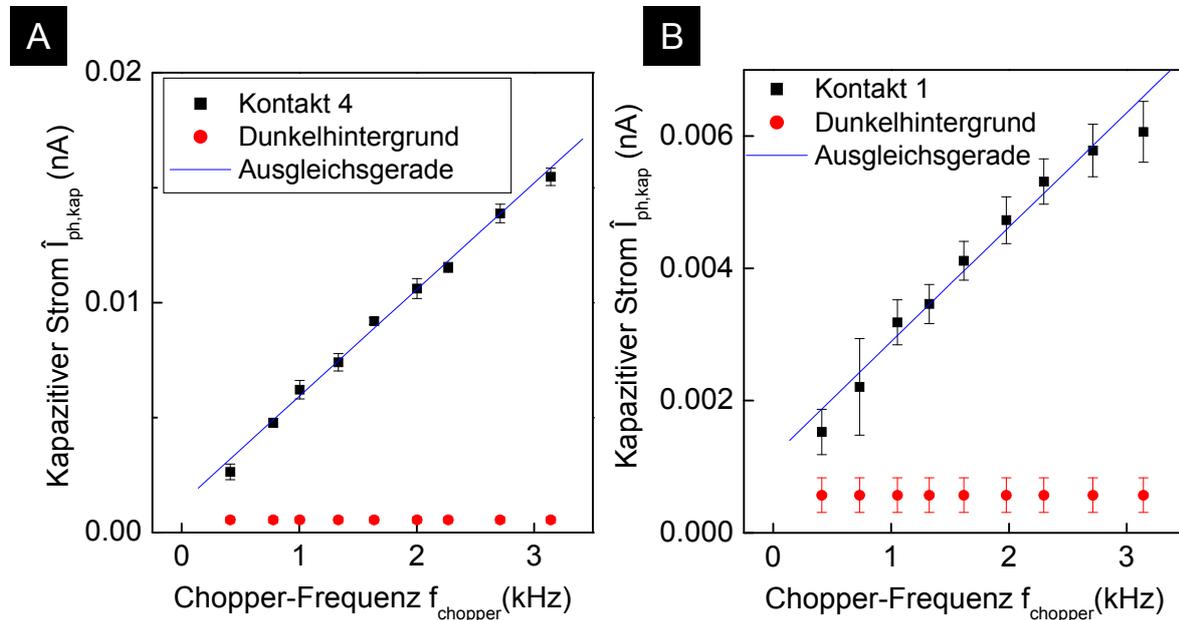


Abbildung 64: Abhängigkeit der Amplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ des kapazitiven Stroms von der Chopper-Frequenz unter Laseranregung mit der Photonenenergie $E_{photon} = 1.38 \text{ eV}$ gemessen an Kontakt 4 (A) und an Kontakt 1 (B).

Für beide Messungen ist das Dunkelgrundsignal des Lock-in-Verstärkers in rot und die jeweilige Ausgleichsgerade in blau dargestellt.

Da der Widerstand über den Berührungspunkt der T-Struktur hinweg, also R_{3-1} und R_{3-4} , sehr groß gegenüber R_{1-4} ist, kann angenommen werden, daß ein Strom von dem einzelnen Hybridsystem zwischen Kontakt 1 und 4 zu dem einzelnen Hybridsystem zwischen Kontakt 2 und 3 über den Berührungspunkt hinweg vernachlässigt werden kann. Daher wird bei der Abschätzung der Kapazität C in Abschnitt 6.3.3 lediglich der Betrag der Fläche **einer** aufgedampften Metallschicht der drei offenen Kontakte berücksichtigt.

In der Gleichung 8-1 ist für *Chopper*-Frequenzen bis zu 3 kHz der Term $1/4\pi^2 f_{\text{chopper}}^2 C^2$ um mindestens einen Faktor 100 größer als $R_{1-4}^2 \approx 4 \cdot 10^{12} \Omega^2$ und bestimmt damit das *Chopper*-Frequenzverhalten des Stroms $|\hat{i}_{\text{ph,kap}}(f_{\text{chopper}})|$. Unter Vernachlässigung des Terms $R_{1-4}^2 \approx 4 \cdot 10^{12} \Omega^2$ ergibt sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen $|\hat{i}_{\text{ph,kap}}|$ und f_{chopper} :

8-2

$$|\hat{i}_{\text{ph,kap}}(f_{\text{chopper}})| = 2\pi \cdot |U_{\text{ph}}| \cdot C \cdot f_{\text{chopper}} ,$$

den die Ausgleichsgeraden in Abbildung 63 und Abbildung 64 gut bestätigen. Die durch den numerischen Ausgleich erhaltenen Geradengleichungen der Ausgleichsgeraden in Abbildung 63 und Abbildung 64 lauten:

Messung	Parameter A und B der Geradengleichung $\hat{I}_{ph,kap}(f_{chopper}) = A + B \cdot f_{chopper} \approx$ $0 \text{ nA} + 2\pi \cdot U_{ph} \cdot C \cdot f_{chopper}$
Abbildung 63A ($E_{\text{photon}} = 1.75 \text{ eV}$, Kontakt 4)	$A = (1.5 \cdot 10^{-3} \pm 2.6 \cdot 10^{-4}) \text{ nA}$ $B = (8.7 \cdot 10^{-6} \pm 1.5 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{nA}}{\text{Hz}}$
Abbildung 64A ($E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$, Kontakt 4)	$A = (1.3 \cdot 10^{-3} \pm 2.1 \cdot 10^{-4}) \text{ nA}$ $B = (4.6 \cdot 10^{-6} \pm 1.2 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{nA}}{\text{Hz}}$
Abbildung 63B ($E_{\text{photon}} = 1.75 \text{ eV}$, Kontakt 1)	$A = (1.7 \cdot 10^{-3} \pm 1.8 \cdot 10^{-4}) \text{ nA}$ $B = (5.1 \cdot 10^{-6} \pm 1.1 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{nA}}{\text{Hz}}$
Abbildung 64B ($E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$, Kontakt 1)	$A = (1.2 \cdot 10^{-3} \pm 2.8 \cdot 10^{-4}) \text{ nA}$ $B = (1.7 \cdot 10^{-6} \pm 1.6 \cdot 10^{-7}) \frac{\text{nA}}{\text{Hz}}$

Tabelle 2: Numerisch bestimmte Gleichungen der Ausgleichsgeraden in Abbildung 63 und Abbildung 64.

Für die Messung in Abbildung 63A, also für die Messung an Kontakt 4 bei einer Photonenenergie $E_{\text{photon}} = 1.75 \text{ eV}$, wurde mit der Gleichung 8-1 die Photospannung $|U_{\text{ph}}| \approx 0.8 \text{ mV}$ bestimmt. Für dieselbe Messung ergibt sich unter Vernachlässigung des Terms $R_{1-4}^2 \approx 4 \cdot 10^{12} \Omega^2$ in Gleichung 8-1 und unter Verwendung der Gleichung 8-2 und der Ausgleichsgeradensteigung B aus Tabelle 2 (erste Reihe) mit $B = 2\pi \cdot |U_{\text{ph}}| \cdot C$ ein Wert von $|U_{\text{ph}}| \approx 0.7 \text{ mV}$. Die geringe Abweichung dieser beiden Photospannungswerte rechtfertigt zusammen mit den geringen Werten des Parameters $A \approx 1 \text{ pA}$ den numerischen linearen Ausgleich der frequenzabhängigen Messungen in Abbildung 63 und Abbildung 64. Aus dem Vergleich der ersten mit der zweiten sowie der dritten mit der vierten Reihe in Tabelle 2 ist die spektrale Abhängigkeit des gemessenen kapazitiven Stroms aus den Steigungen B ersichtlich. Die Steigung B der Zunahme des kapazitiven Stroms mit steigender Frequenz ist unter der Anregung mit Photonen der Energie $E_{\text{photon}} = 1.75 \text{ eV}$ jeweils für eine Messung an Kontakt 4 bzw. an Kontakt 1 signifikant höher als unter einer Anregung der Energie $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$. Diese Beobachtung korreliert mit der Messung an Kontakt 4 und Kontakt 1 der spektralen Abhängigkeit des kapazitiven Stroms in Abbildung 62.

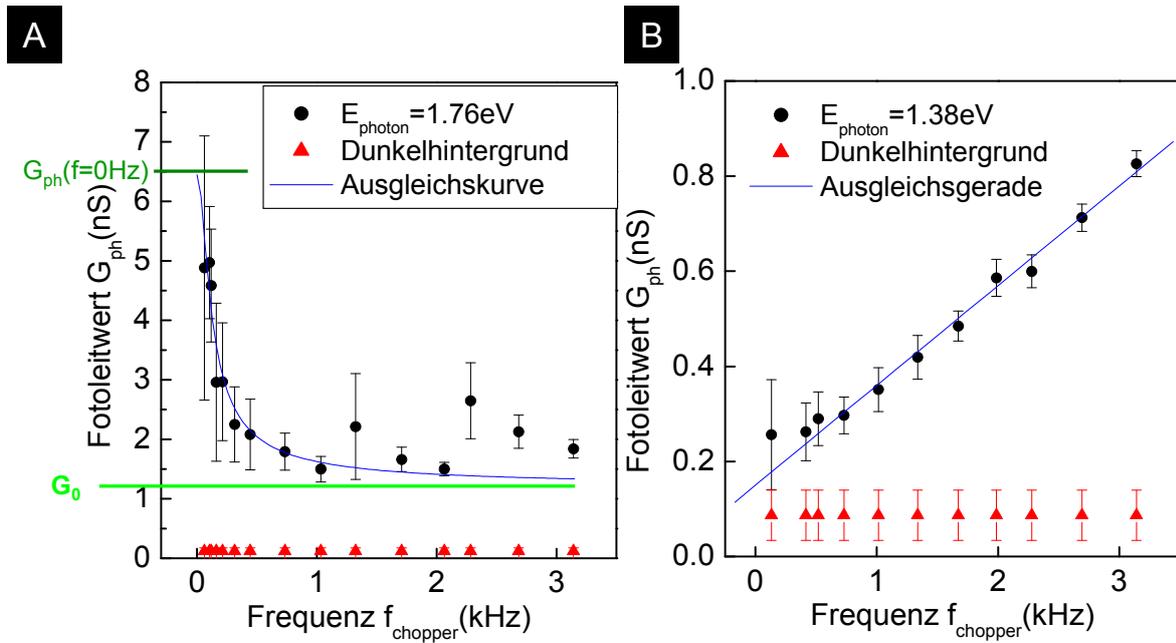


Abbildung 65: Abhängigkeit des Photoleitwerts von der Chopper-Frequenz für die Photonenenergien $E_{photon} = 1.76 \text{ eV}$ (A) und $E_{photon} = 1.38 \text{ eV}$ (B).

In (A) ist die Ausgleichsfunktion (blau) nach der Gleichung 6-10 sowie die Werte G_0 und $G_{ph}(f_{chopper} = 0 \text{ Hz})$ eingezeichnet (siehe Abschnitt 0). In (B) ist die lineare Ausgleichsgerade (blau) mit der Gleichung $G_{ph}(f_{chopper}) = G_{ph}(0 \text{ Hz}) + G'_{ph} \cdot f_{chopper}$ eingezeichnet. In beiden Graphen ist jeweils das Dunkelhintergrundsignal des Lock-in-Verstärkers eingetragen. $U_{1-4} = 20 \text{ mV}$, $T = 3.5 \text{ K}$.

8.2 Messung der Überlagerung von Photoleitwert und kapazitivem Strom

Abbildung 65A zeigt nochmals dieselbe Messung wie Abbildung 53, also die Messung der Abhängigkeit des Photoleitwerts der **Probe D6** von der *Chopper*-Frequenz bei der Photonenenergie von 1.76 eV. Diese Messung erfolgt, ebenso wie die in Abbildung 65B dargestellte Messung mit dem experimentellen Aufbau nach Abbildung 37 unter dem Anlegen einer *Source-Drain*-Spannung von 20 mV. An dieser Stelle sei auf die Diskussion der Messung in Abbildung 65A auf Abschnitt 7.2.5 verwiesen. Abbildung 65B zeigt die Messung der Abhängigkeit des Photoleitwerts der **Probe D6** von der *Chopper*-Frequenz bei der Photonenenergie von 1.38 eV.

Das einzelne Hybridsystem der **Probe D6**, das Teil der T-Struktur in Abbildung 60 ist, offenbart unter Anregung mit einer Photonenenergie von $1.38 \text{ eV} < E_{NC} = 1.59 \text{ eV}$ in Abbildung 65B ein neuartiges Verhalten seines Photoleitwerts unter Variation der *Chopper*-Frequenz. Der Photoleitwert steigt hier linear mit der *Chopper*-Frequenz an. Die Ausgleichsgerade mit der Funktion

$$G_{\text{ph}}(f_{\text{chopper}}) = G_{\text{ph}}(0\text{Hz}) + G'_{\text{ph}} \cdot f_{\text{chopper}}$$

besitzt die Parameter:

$$G_{\text{ph}}(0\text{ Hz}) = (0.15 \pm 0.03) \text{ nS}$$

$$G'_{\text{ph}} = (0.21 \pm 0.01) \frac{\text{nS}}{\text{kHz}}$$

Interpretation

Auf Grund der experimentellen Befunde für Hybridensembles (siehe Kapitel 7.1) und für einzelne Hybridsysteme (siehe Kapitel 7.2) unter Anregung mit $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV} < E_{\text{NC}}$ kann interpretiert werden, daß auch bei der in Abbildung 65B dargestellten Messung an der **Probe D6** der Photoleitwertsbeitrag mit einer langen Relaxationszeit von etwa 1 ms signifikant reduziert ist, da die Extinktion der Nanokristalle in diesem Energiebereich stark reduziert ist. Ein Photoleitwert in diesem Energiebereich auf Grund einer erhöhten direkten Photonenabsorption in Kohlenstoffnanoröhren gemäß einer Resonanz mit der Energie des zweiten Intersubbandübergangs (siehe Abschnitt 2.6.2.1 und 7.1.1 sowie 7.1.2) kann jedoch gemäß den Messungen an Ensembles und einzelnen Hybridsystemen nur den „frequenzinvarianten“ Photoleitwertsbeitrag $G_{\text{ph}}(0\text{ Hz}) = (0.15 \pm 0.03) \text{ nS}$ mit einer geringen Relaxationszeit $\tau < 0.01 \text{ ms}$ erklären. Der frequenzlineare Photoleitwertsbeitrag $G'_{\text{ph}} \cdot f_{\text{chopper}}$ besteht auf Grund des kapazitiven Stroms (hier bei einer angelegten Spannung von 20 mV und zu einem Photoleitwert verrechnet). Der kapazitive Strom bei der Energie von 1.38 eV entsteht dadurch, daß Lichtabsorption in der Kohlenstoffnanoröhre erfolgt, was dort zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren führt. Elektron-Loch-Paare werden durch ein in der Nanoröhre vorhandenes internes elektrisches Feld getrennt [29], was zu einem Stromsignal führt.

Es sei darauf hingewiesen, daß der frequenzkonstante Photoleitwertsbeitrag $G_{\text{ph}}(0\text{ Hz}) = (0.15 \pm 0.03) \text{ nS}$, gemessen bei $U_{\text{SD}} = 20 \text{ mV}$, einer gemessenen Stromamplitude $\hat{I}_{\text{ph,SD}} = 0.15 \text{ nS} \cdot 20 \text{ mV} = 3 \text{ pA}$ entspricht. Dieser Wert ist dreimal so groß wie der Achsenabschnitt $A \approx 1 \text{ pA}$ der Ausgleichsgeraden in Tabelle 2, die sich auf die frequenzabhängigen Messungen des kapazitiven Stroms durch die **Probe D6** bezieht. Dies verifiziert die Interpretation der frequenzabhängigen Messung der Stromamplitude $\hat{I}_{\text{ph,SD}}$ (bei einer angelegten Spannung von 20 mV und zu einem Photoleitwert verrechnet) in Abbildung 65B als Summe eines frequenzkonstanten Signals wie in Abbildung 50A (ungeachtet des Polarisierungseffekts) und eines frequenzlinearen Signals wie in Abbildung 64A bzw. B.

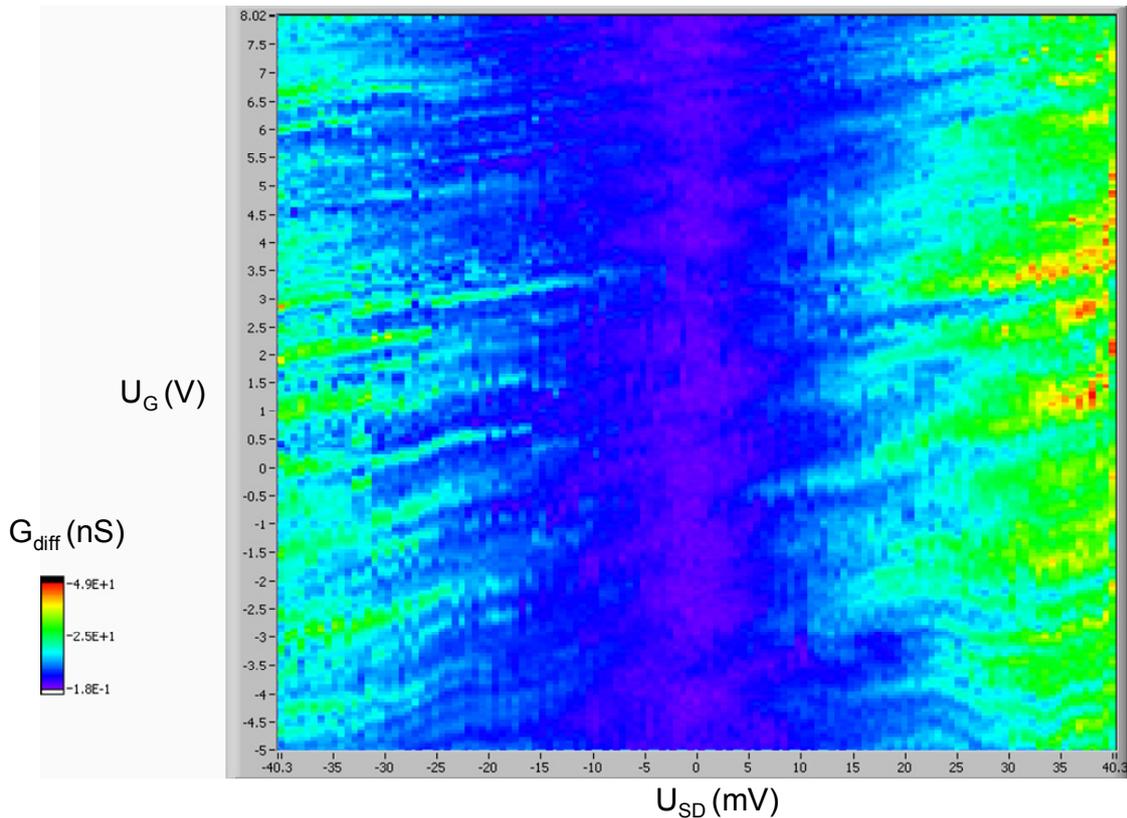


Abbildung 66: Messung des differentiellen Leitwerts G_{diff} (in farblicher Skalierung) durch das einzelne Hybridsystem der **Probe D6** in Abhängigkeit von U_{SD} und des Gatterpotentials U_G (an Kontakt 3) bei einer Temperatur des Bades von 4 K.

In Abbildung 52 zeigt sich, daß der Photoleitwert für $E_{\text{photon}} > 1.6$ eV bei der geringeren *Chopper*-Frequenz von 400 Hz etwas höher liegt als bei der Messung für $f_{\text{chopper}} = 3.1$ kHz, wobei der Photoleitwert für Energien $E_{\text{photon}} < 1.6$ eV bei der geringeren *Chopper*-Frequenz von 400 Hz niedriger liegt als bei der Messung für $f_{\text{chopper}} = 3.1$ kHz. Diese beiden Befunde sind konsistent mit den frequenzabhängigen Messungen in Abbildung 65A und B.

8.3 Messung des differentiellen Leitwerts der Probe D6 mit einem Seitengatter

Abbildung 66 zeigt den farblich skalierten differentiellen Leitwert des einzelnen Hybridsystems zwischen den Kontakten 1 und 4 in Abhängigkeit der *Source-Drain*-Gleichspannung U_{SD} und des Gatterpotentials U_G , das an Kontakt 3 angelegt ist. Die Messung wurde durchgeführt bei einer Temperatur von $T_{\text{Bad}} = 4$ K und mit einer Modulationsamplitude von 200 μV und einer Modulationsfrequenz von 117.3 Hz.

Interpretation

Das Hybridsystem zwischen Kontakt 2 und Kontakt 3, das in der AFM-Aufnahme in Abbildung 60 zu sehen ist, besitzt einen sehr hohen Widerstandes $R_{2-3} > 100 \text{ G}\Omega$. Deshalb ist es schwierig zu beurteilen, ob es zwischen Kontakt 3 und dem Berührungspunkt der T-Struktur einen endlichen Leitwert besitzt.

Falls dies nicht der Fall ist, liegt das Gatterpotential an der aufgedampften Metallschicht des Kontakts 3 an. Andernfalls liegt das Gatterpotential auf Grund der hohen Widerstände R_{3-1} und R_{3-4} (siehe Abschnitt 8.1.1) am Berührungspunkt an.

In Abbildung 66 sind die Coulomb-Diamantstrukturen, die der differentielle Leitwert der **Probe D6** bei der Messung mit einem Rückgatter zeigt, nicht sichtbar.

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit konnte keine weitergehende Erklärung der in Abbildung 66 dargestellten Messung geliefert werden.

8.4 Zusammenfassende Interpretation

Die Messung eines Stromsignals mit der Schaltung in Abbildung 38 deutet auf die Trennung von Ladungen in der Nanoröhre bzw. -röhren hin, die Teil des einzelnen Hybridsystems zwischen Kontakt 1 und Kontakt 4 ist bzw. sind, so daß an dem jeweils offenen Kontakt 1 bzw. Kontakt 4 eine Akkumulation von gleichartigen Ladungen auftritt, wobei die modulierte optische Anregung zu einer Oszillation der Ladungsmenge auf dem offenen Kontakt mit der Chopper-Frequenz führt. Die oszillierende Ladungsmenge influenziert in dem Si-Rückkontakt des Substrats eine oszillierende Ladungsmenge entgegengesetzter Ladungen. Die Oszillation der Ladungen auf dem offenen Kontakt wird als oszillierender Strom vom Strom-Spannungswandler verstärkt und dessen Amplitude $\hat{I}_{ph,kap}$ von dem Lock-in-Verstärker ausgelesen. Es besteht somit eine kapazitive Ankopplung mit der Kapazität C zwischen dem einzelnen Hybridsystem und dem Rückkontakt des Substrats.

Ohne eine Ladungstrennung innerhalb des hier untersuchten einzelnen Hybridsystems, wäre die Messung des Stromsignals $\hat{I}_{ph,kap}$ nicht zu erklären. Eine Asymmetrie des Hybridsystems kann zu einer Modulation des Potentials entlang der beteiligten Nanoröhre führen, was wiederum in einer Trennung von Elektron-Loch-Paaren resultiert, die durch elektronische Anregung der Nanoröhre erzeugt werden [3]. Dies führt zum Aufbau einer Photospannung, deren Betrag durch die Beschaffenheit der Potentialmodulation entlang der Nanoröhre bestimmt wird [3].

Über die Erzeugung einer Photospannung auf Grund der Asymmetrie innerhalb einer kontaktierten Kohlenstoffnanoröhre wurde von der Gruppe um Ph. Avouris bereits berichtet [29], wobei dort die Kontaktstellen zwischen Nanoröhre und Metallkontakt unterschiedlich stark sauerstoffdotiert sind [29]. Dies führt zu zwei gegenüberliegenden ungleichen Schottky-Kontaktbarrieren [29]. Diese Asymmetrie führt zur Trennung von optisch erzeugten Elektron-Loch-Paaren, was Ursache für eine Ladungsakkumulation auf den Kontakten ist [29]. Über die Ladungstrennung an Schottky-Kontaktbarrieren bei metall-kontaktierten halbleitenden [30,9] und metallischen [8] Kohlenstoffnanoröhren wurde ebenfalls berichtet. Auch Defekte in der Nanoröhre können eine Modulation des Potentials entlang der Nanoröhre verursachen und so zu einer Ladungstrennung führen [3,31]. Bei dem in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hybridsystem können diese Defekte durch die in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Funktionalisierung der Nanoröhren verursacht werden. Auch asymmetrische Schottky-Kontaktbarrieren kommen bei dem Hybridsystem als Grund der Ladungsakkumulation auf den Kontakten in Frage. Die Asymmetrie der einseitigen Kontaktierung während der Messung mit einem an den Strom-

Spannungswandler angeschlossenen und einem offenen Kontakt könnte als Ursache ausreichen.

Die spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms, die sich in den Messungen in Abbildung 62 zeigt, deutet auf eine Korrelation mit dem Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle in Abbildung 32 hin. Ein von der direkten Nanoröhrenabsorption dominiertes spektrales Verhalten des kapazitiven Stroms hätte einen mit zunehmender Photonenenergie abnehmenden Verlauf zu Folge, und zwar gemäß der Extinktionsresonanz zu dem zweiten Kohlenstoffnanoröhren-Intersubbandübergang [54]. Verständlich wird die Korrelation des kapazitiven Stroms mit dem Extinktionsspektrum der CdTe-Nanokristalle unter Betrachtung der beträchtlichen FRET-Effizienz des Hybridsystems $0.04 \leq E_{\text{FRET}} \leq 0.25$, die in Abschnitt 7.3.4 abgeschätzt wurde. Wird die Energie der anregenden Photonen unter Variation der Wellenlänge des einfallenden Laserlichts erhöht, erhöht sich ebenfalls der Betrag der in den Nanokristallen absorbierten Leistung, also die Anzahl der in einem bestimmten Zeitintervall erzeugten elektronischen Anregungen in den Nanokristallen. Es besteht nun mit der abgeschätzten FRET-Effizienz eine gewisse Transferwahrscheinlichkeit dieser mit der Photonenenergie zunehmenden Anzahl elektronischer Anregungen pro Zeitintervall auf die Nanoröhre. Es sei darauf hingewiesen, daß die FRET-Effizienz, also die FRET-Transferwahrscheinlichkeit, unabhängig von der eingestrahlten Photonenenergie ist, sondern lediglich von der Energie $\hbar\omega_{\text{exz}}$ abhängt, wobei ω_{exz} die Frequenz des Exzitons im Nanokristall ist (siehe Kapitel 4, [45]). In der Nanoröhre entsteht somit mit zunehmender Photonenenergie ebenfalls eine zunehmende Anzahl von elektronischen Anregungen und damit Elektron-Loch-Paaren pro Zeitintervall. Im Bereich einer Potentialmodulation in der Nanoröhre werden also pro Zeitintervall eine größere Anzahl von Elektron-Loch-Paaren getrennt, was zu einer größeren Menge an bewegten Ladungen pro Zeitintervall auf dem offenen Kontakt, also dem Kondensator C in Abbildung 38 führt. Dies ist meßbar als ein erhöhter Betrag $\hat{I}_{\text{ph,kap}}$ der Amplitude des kapazitiven Stroms.

Die spektrale Abhängigkeit des kapazitiven Stroms der **Probe D6** (Abbildung 62) wurde bei $f_{\text{chopper}} = 3.1$ kHz gemessen, was einer Anregungsperiodendauer von etwa 0.32 ms entspricht. Das heißt, während einer halben Anregungsperiode wird die Probe beleuchtet und eine bestimmte Anzahl von Elektron-Loch-Paaren pro Zeitintervall wird in der Nanoröhre erzeugt. Elektronische Anregungen in Kohlenstoffnanoröhren relaxieren innerhalb von etwa 100 fs an die Bandkante [89]. Elektron-Loch-Paare werden während eines kürzeren Zeitintervalls als die Photolumineszenzlebensdauer in einzelnen Kohlenstoffnanoröhren von etwa 30 ps

[89] getrennt. Das heißt, im Vergleich zu der Anregungsperiode erfolgt die Ladungstrennung nahezu instantan. Die Ladungstrennung, führt zu einem Strom, der den Kondensator C über den ohmschen Widerstand R_{1-4} auflädt. Der außergewöhnlich hohe Widerstand $R_{1-4} \approx 2 \text{ M}\Omega$ des einzelnen Hybridsystems der **Probe D6**, welches Teil der T-Struktur ist, sorgt für eine relativ lange Relaxationszeit $\tau = R_{1-4} \cdot C \approx 4 \mu\text{s}$ des Auf- und Entladestroms des elektronisches RC-Glieds mit $R_{1-4} \approx 2 \text{ M}\Omega$ und $C \approx 2 \text{ pF}$. Die übrigen einzelnen Hybridsysteme, die in Abschnitt 7.2 vorgestellt werden, haben typischerweise einen ohmschen Widerstand im Bereich zwischen $10 \text{ k}\Omega$ und $100 \text{ k}\Omega$, was mit derselben Kapazität eine Relaxationszeit eines elektronischen RC-Gliedes zwischen 20 ns und 200 ns bedeuten würde. Das heißt, im zeitlichen Mittel ergibt sich für die Probe D6 als RC-Glied ein größeres Stromsignal als für eines der anderen Hybridsysteme. Der Lock-in-Verstärker integriert das Eingangssignal über ein definiertes Zeitintervall. Dies beträgt für die Messungen der vorliegenden Arbeit typischerweise 1 s für ein optimales Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Dies kann erklären, warum das Phänomen einer Photoantwort in der Form eines kapazitiven Stroms nur bei der **Probe D6**, nicht aber an den anderen in der vorliegenden Arbeit untersuchten einzelnen Hybridsystemen gemessen werden konnte. Der zeitliche Mittelwert des Signals des kapazitiven Stroms ist für den Fall einer Relaxationszeit des RC-Glieds von 20 ns bis 200 ns offenbar im Vergleich zum Rauschniveau zu gering.

Der experimentell bestimmte Wert der Photospannung in der **Probe D6** von etwa 0.8 mV ist als eine untere Grenze der Photospannung anzusehen, da sowohl die TritonX-Hülle der Hybridsysteme als auch die silanisierte Substratoberfläche Ladungen trägt [95], die einen Teil der Ladungen auf dem offenen Kontakt gegenüber dem Si-Chip abschirmen können, und so der Betrag des meßbaren kapazitiven Stroms reduziert wird. Ein typischer Wert für die Photospannung in einzelnen Kohlenstoffnanoröhren auf Grund von Schottky-Kontaktbarrieren liegt bei etwa 100 mV [3,32].

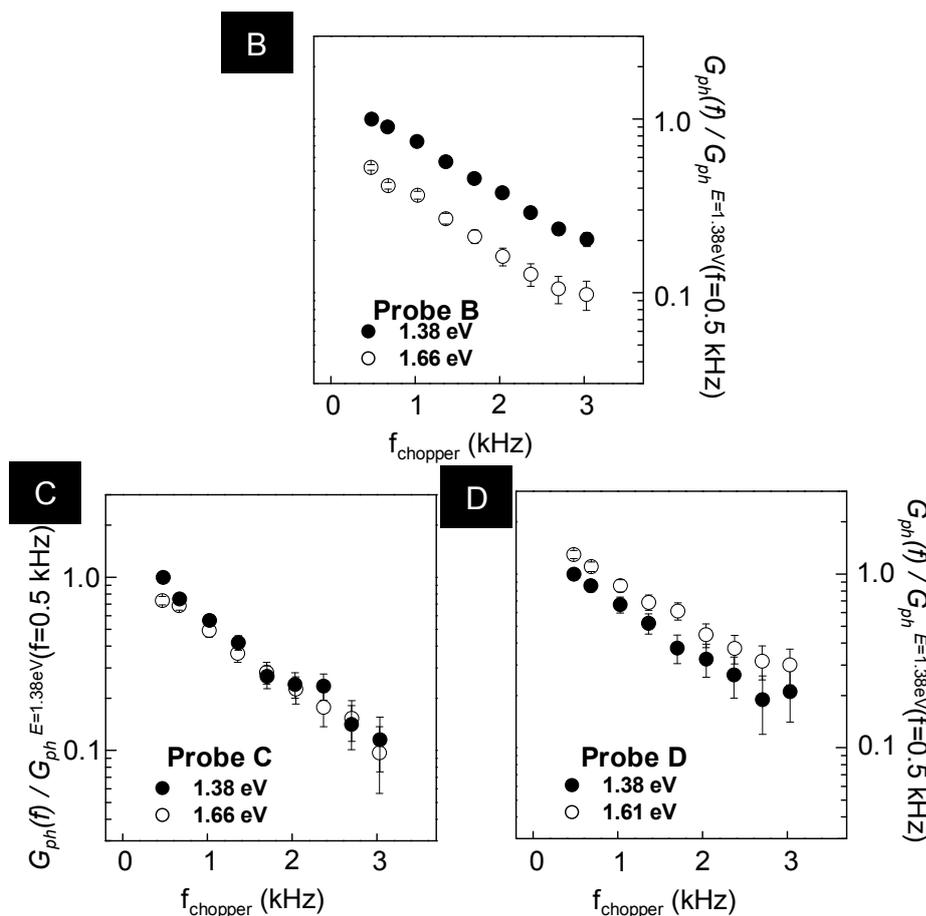


Abbildung 67: Chopper-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts von Hybridensembles der Proben B, C und D bei der Anregung mit $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ und $E_{\text{photon}} = 1.66 \text{ eV}$ bzw. $E_{\text{photon}} = 1.61 \text{ eV}$.

Bei diesen Messungen wurde der Laser mit einer Frequenz von 76 MHz gepulst, wobei die mittlere Laserleistung 300 μW betrug. Die Messungen wurden bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar , bei Raumtemperatur und $U_{\text{SD}} = 300 \text{ mV}$ durchgeführt [112]. Der Photoleitwert ist jeweils auf seinen Meßwert unter Anregung mit $E_{\text{photon}} = 1.38 \text{ eV}$ bei der Chopper-Frequenz von 0.5 kHz normiert.

9 Anhang

9.1 Geringe thermische Ankopplung von Ensembles der Proben B, C und D an das Bad

In diesem Abschnitt wird die Chopper-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwert von Ensembles der Proben B, C und D vorgestellt, die offenbar durch eine relativ geringe thermische Ankopplung der Ensembles an das Bad dominiert wird.

Abbildung 67 zeigt die Chopper-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts von Hybridensembles der Proben B, C und D. Alle drei Proben zeigen sowohl für $E_{\text{photon}} > E_{\text{NC}}$ als auch für $E_{\text{photon}} < E_{\text{NC}}$ eine Abnahme des Photoleitwerts mit

zunehmender *Chopper*-Frequenz. Dies deutet auf eine geringe Relaxationszeit des Photoleitwerts im Bereich von Millisekunden und damit auf einen langsam relaxierenden Photoleitwert bolometrischer Natur ungeachtet der Energie der absorbierten Photonen hin [50]. Dies kann als eine reduzierte thermische Ankopplung der Ensembles an das Bad interpretiert werden, was unter optischer Anregung zu einer Akkumulation von Wärmeenergie in den Ensembles führt. Ein solcher langsam relaxierenden Photoleitwert bolometrischer Natur wurde an freitragenden Kohlenstoffnanoröhrenensembles nachgewiesen [50] (siehe Abschnitt 2.6.2.2).

9.2 Zeitliche Probendegradierung

Bevor die *Chopper*-Frequenzabhängigkeit des Photoleitwerts einer Probe gemessen wurde, wurde zuerst dessen Laserleistungsabhängigkeit und spektrale Abhängigkeit gemessen. Diese Messungen dauerten typischerweise etwa 10 bis 15 Stunden an. Während dieser Zeit wurde die Probe fast permanent der Laserbestrahlung ausgesetzt. Bei manchen Proben ist eine beträchtliche, zeitlich vorschreitende Degradierung des Photoleitwerts zu beobachten.

Abbildung 68 zeigt die zeitliche Degradierung des Photoleitwerts eines einzelnen Hybridsystems. Die blauen Ziffern bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der Aufnahme der Meßpunkte. Zwischen der Aufnahme von zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten lag eine Zeitspanne von etwa 15 min. Die gesamte Messung dauerte etwa vier Stunden. Mit fortschreitender Ziffer zeigt sich eine Tendenz hin zur Abnahme des Photoleitwerts des einzelnen Hybridssystems. Diese Tendenz zeigt sich unabhängig von der *Chopper*-Frequenz.

Die in Abbildung 68 dargestellte zeitliche Abnahme des Photoleitwerts nach einer langanhaltenden Laserbestrahlung kann als Folge einer zeitlich zunehmenden Anzahl von Defekten in der Kohlenstoffnanoröhre interpretiert werden, die durch Photonenabsorption induziert werden können.

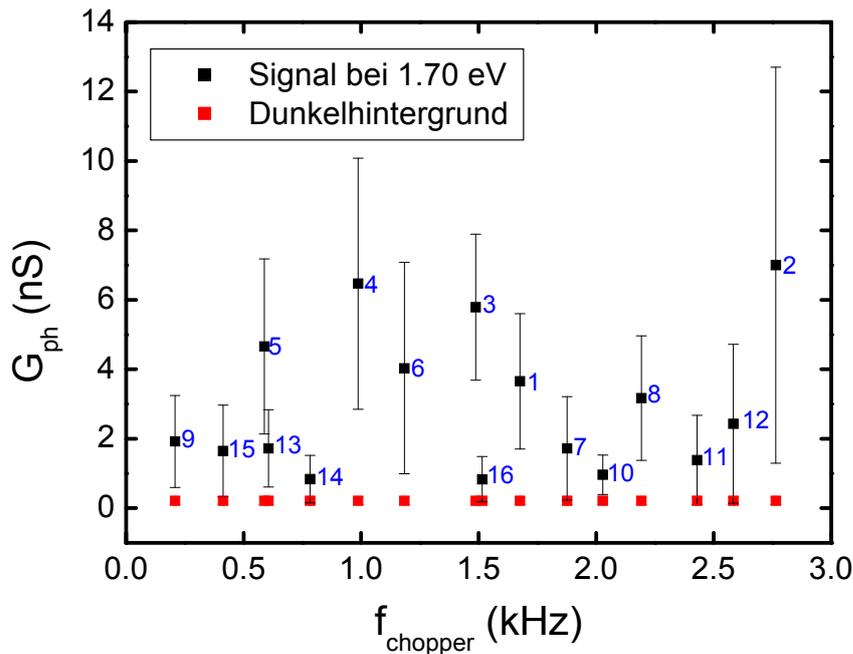


Abbildung 68: Zeitliche Degradierung des Photoleitwerts eines einzelnen Hybridsystems.

Die blauen Ziffern bezeichnen die zeitliche Reihenfolge der Aufnahme der Meßpunkte. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßpunkten lag eine Zeitspanne von etwa 15 min. Die Messung erfolgte bei einem Druck von etwa 10^{-5} mbar, $T_{Bad} = 4K$, $U_{SD} = 200$ mV, einer mittleren Laserleistung von $60 \mu W$ und $E_{photon} = 1.70$ eV.

9.3 Prozessierungsparameter

In diesem Abschnitt werden die Parameter der Probenprozessierung stichpunktartig aufgeführt.

- **Carboxylierung von Kohlenstoffnanoröhren:** 4 ml wäßrige Kohlenstoffnanoröhrensuspension von Tubes@Rice ($c = 625$ g/l, Stock #: P101199-13) in 30 ml HNO_3 und 200 ml H_2O für 10 h in einem Refluxsystem bis zum Sieden erhitzen, Mischung in 1 l dest. Wasser geben und filtern (Filtermembran „Omnipore Membrane Filters“, Typ: $0.1 \mu m$ JV), in 1 ml dest. Wasser geben und mit 20 ml von 3:1 $H_2SO_4 : HNO_3$ in ein Ultraschallbad (Ultraschallgerät „Crestsonic 950/D“) bei 70% Leistung für 30 min und mit Uhrenglas abdecken, Mischung in 1 l dest. Wasser verdünnen, filtern, in 1l dest. Wasser mit 0.2 vol% TritonX-100 geben, filtern, Material in 2 ml dest. Wasser mit TritonX geben
- **Dialyse:** Dialysebad aus 3 l dest. Wasser und TritonX herstellen, Material in Dialyseschlauch geben (Dialyseschlauch „Spectra/Por Float-A-Lyzer RC“, MWCO 10000, 3ml) , ein- bis zweimal täglich Wasser/TritonX des Dialysebades

austauschen, 2 Tage lang, pH-Wert kontrollieren, der zwischen 6 und 7 sein sollte, sonst Dialyse fortsetzen, Ergebnis: Carboxylierte Kohlenstoffnanoröhren

- **Reaktion mit EDC und Sulfo-NHS:** MES-Pufferlösung herstellen (MES-Puffer: Pierce, BupH MES Buffered Saline Packs, 0.1 M MES, 0.9 % Natriumchlorid), Nanoröhrensuspension in MES-Puffer geben, Ultraschallrüsselbehandlung (Ultraschallrüssel „Bandlin electronic UW 2070“) für eine Minute bei 53 % Leistung, Suspension mit 50 mM EDC und 50 mM Sulfo-NHS vermischen, für eine Stunde ins Ultraschallbad bei voller Leistung
- **Anbindung von Biotin:** bei 10000 Umd./Min. für 10 min zentrifugieren, in 0.1 M PBS (PBS-Puffer: Pierce, BupH Phosphate Buffered Saline Packs, 0.1 M Natriumphosphat, 0.15 Natriumchlorid) und 0.2 vol% TritonX lösen, nochmal zentrifugieren, noch mal lösen, Ultraschallrüsselbehandlung bei 10 % Leistung für 1 min, Biotin in PBS und TritonX-Lösung auflösen und zu Nanoröhrensuspension zugeben, über Nacht schütteln lassen
- **Anbindung der Streptavidin-umhüllten Nanokristalle:** Zentrifugieren, Ultraschallrüsselbehandlung bei 10 % Leistung für 1 min, Nanokristalle zugeben (30 µl der 1µM NC-Lösung „Qdot800 streptavidin conjugate“), über Nacht schütteln lassen, Zentrifugieren, neu lösen in Wasser und TritonX, kurz bei 10 % Leistung mit Ultraschallrüssel behandeln
- **Probenreinigung:** 4.5 mm x 4.5 mm große oxidierte Si-Chips kurz in Aceton kochen, mit Linsenpapier unter Aceton reinigen, in Isopropanol schwenken, trocknen mit Stickstoff
- **Silanisieren der Chipoberfläche:** Chips für 1h in eine Lösung aus 98 vol% Lösungsmittel (92 % Methanol, 4 % Essigsäure, 4 % Wasser) und 2 vol% APTES, mit Methanol waschen, mit Stickstoff trocknen
- **Aufbringen der Hybridsysteme auf die Chipoberfläche:** einen Tropfen Probensuspension auf die silanisierte Chipoberfläche geben, mit einem Glas abdecken, ein angefeuchtetes Tuch begeben zur Sättigung der Chipumgebung mit Wasser, 2h bis 3h Zeit lassen zur Adhäsion, Tropfen nicht eintrocknen lassen, Tropfen mit dest. Wasser abwaschen, mit Stickstoff trocknen
- **Optische Lithographie für Ensembleproben:** negativer Photolack 5214, Aufschleudern mit 800 Umd./min für 1s, dann 5000 Umd./min für 40 s, Ausheizen auf der Heizplatte bei 95 °C für 60 s, Belichten für 15 s, bei 120 °C Ausheizen für 120 s, für 60 s ohne Maske belichten, Entwickeln für ca. 40 s mit dem Entwickler AZ 351/Wasser = 1:5, Aufdampfen von 5 nm Ti und 100 nm Au, Lift-off bei 55 °C mit Remover 1165 für 15 min

- **Optische Lithographie des Koordinatensystems:** Lack LOR3B aufschleudern mit 4000 Umd./min für 30 s, Ausheizen bei 180 °C für 3 min, Lack 1805 aufschleudern bei 6000 Umd./min für 30 s, Ausheizen bei 115 °C für 90 s, 15 s Belichten, Entwickeln mit Wasser/Entwickler = 3:1 für 30 s bis 40 s, Spülen mit Isopropanol, Aufdampfen von 5 nm Ti und 100 nm Au, Lift-off bei 55 °C mit Remover 1165 für 15 min
- **Elektronenstrahlithographie der Kontakte:** Aufschleudern des Lacks PMMA 150k bei 800 Umd./min für 1 s und 5000 Umd./min für 30s, Ausheizen bei 170 °C für 2 min, Aufschleudern des Lacks PMMA 500k bei 800 Umd./min für 1 s und 5000 Umd./min für 30s, Ausheizen bei 170 °C für 2 min, REM-Beschleunigungsspannung 6 kV, Apertur 10, Vergrößerung 400-fach, Schreibfeldgröße 200 µm, Dosis 65 µC/cm², Entwickeln für 30 s mit PMMA-Entwickler, spülen mit Isopropanol
- **Spektrometer zur Messung von Extinktions- und Fluoreszenzspektren:** UV/Vis-Spektrometer, Perkin Elmer, Lambda EZ 201

Literaturverzeichnis

- 1 Aitken A., et al. Protein determination by UV absorption. Hrsg.: John M. Walker: The Protein Protocols Handbook. Springer, [1996](#) S.[3-6](#)
- 2 Ajiki H. und Ando T. Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.. [1995](#), [34-1](#), S.[107](#)
- 3 Avouris P., Freitag M. und Perebeinos V. Nature Photonics. [2008](#), [2](#), S.[341](#)
- 4 Avramov I. und Michailov M. J. Phys.: Condens. Matter. [2008](#), [20](#), S.[295224](#)
- 5 Bachilo S., et al. Science. [2002](#), [298](#), S.[2361](#)
- 6 Baker S. E., et al. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.. [2003](#), [737](#), S.[F4.6.1](#)
- 7 Balasubramanian K. und Burghard M. Semicond. Sci. Technol.. [2006](#), [21](#), S.[S22](#)
- 8 Balasubramanian K., et al. Nano Lett.. [2005](#), [5](#) (3), S.[507-510](#)
- 9 Balasubramanian K., et al. Appl. Phys. Lett.. [2004](#), [84](#), S.[2400](#)
- 10 Beenakker C. W. J. Phys. Rev. B. [1991](#), [44](#), S.[1646](#)
- 11 Bhushan B. Hrsg.: Springer: Handbook of Nanotechnology. [2004](#)
- 12 Birch J. A., et al. Solid State Phys.. [1975](#), [8](#), S.[2043](#)
- 13 Bukowski T. J., et al. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences. [2002](#), [27](#), S.[119](#)
- 14 Busse S. Untersuchung molekularer Erkennungsreaktionen mit einem integriert-optischen Mach-Zehnder-Interferometer. Hrsg.: Universität Mainz: Dissertation. [2000](#)
- 15 Carlson L. J., et al. Nano Lett.. [2007](#), [7](#), S.[3698](#)
- 16 Carmeli I., Mangold M., Frolov L., Zebli B., Carmeli C., Richter S. and Holleitner A. W. A Photosynthetic Reaction Center Covalently Bound to Carbon Nanotubes. Adv. Mater.. [2007](#), [19](#), S.[3901](#)
- 17 Chen R. J., et al. Appl. Phys. Lett.. [2001](#), [79](#), S.[2258](#)
- 18 Chen R. J., et al. Appl. Phys. Lett.. [2001](#), [79](#), [14](#), S.[2258](#)
- 19 Comsa G. H., et al. Solid State Commun.. [1977](#), [24](#), S.[547](#)
- 20 Dresselhaus M. S. Adv. Phys.. [2000](#), [49](#), S.[705](#)
- 21 Dresselhaus M. S. Carbon. [2002](#), [40](#), S.[2043](#)

- 22 Dresselhaus M. S. Adv. Phys.. 2000, 49, S.705
- 23 Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. A Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Phys. Rep.. 2005, 409, S.47-99
- 24 Dupraz Ch. Dissertation. Universität München, 2007
- 25 faculty.washington.edu
- 26 Aslan F. M., et al. PNAS. 2005, 102, S.8507 _____
- 27 Fisher R. A., et al. Rev. Sci. Instrum.. 1969, 40, S.365
- 28 Förster T. Transfer Mechanisms of Electronic Excitation. 10th Spiers Memorial Lecture. 1959 S.7-17
- 29 Freitag M., et al. Photoconductivity of single carbon nanotubes. Nano Lett.. 2003, 3, 8, S.1067
- 30 Freitag M., et al. Phys. Rev. B. 2000, 62, S.R2307
- 31 Freitag M., et al. Appl. Phys. Lett.. 2007, 91, S.031101
- 32 Freitag M., et al. Nano Lett.. 2007, 7, S.2037
- 33 Fujiwara A., et al. Jpn. J. Appl. Phys.. 2001, 40, S.L1229
- 34 Gaponik N., et al. J. Phys. Chem. B. 2002, 106, S.7177
- 35 gekauft bei www.invitrogen.com.
- 36 Govorov A. O., et al. Nanoscale Res Lett. 2006, 1, S.84
- 37 Green N. M. Methods Enzymol.. 1990, 184, S.51
- 38 Griffiths D. J. Introduction to Quantum Mechanics. Second International Edition London, Pearson Education Inc., 2005 S.322
- 39 Günter Schmid Nanoparticles From Theory to Application. Weinheim, Wiley-VCH, 2004
- 40 Guo T., et al. Chem. Phys. Lett.. 1995, 243, S.49
- 41 Hagen A., et al. Phys. Rev Lett.. 2005, 95, S.197401
- 42 Hamada N., et al. Phys. Rev. Lett.. 1992, 68, S.1579
- 43 Hartschuh A., et al. Science. 2003, 301, S.1354-1356
- 44 Heinze S., et al. Phys. Rev. Lett.. 2002, 89, S.106801

- 45 Hernández-Martínez P. L. und Govorov A. O. Phys. Rev. B. 2008, 78, S.035314
- 46 Hirsch A. Angew. Chem. Int. Ed.. 2002, 41, S.1853
- 47 <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>
- 48 Hüttel A.K. Dissertation. Gekoppelte Quantenpunkte im Bereich niedrigster Elektronenzahlen. Universität München, 2005
- 49 Islam M. F., et al. Phys. Rev. Lett.. 2004, 93, S.037404
- 50 Itkis M. E., et al. Science. 2006, 312, S.413
- 51 Janik E. und Triboulet R. J. Phys. D: Appl. Phys.. 1983, 16, S.2333-2340
- 52 Janssen J. W. PhD Thesis. Spatially resolved spectroscopy of carbon nanotubes. Delft University of Technology, 2001
- 53 Jorio A. et al. Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. Phys. Rev. Lett.. 2001, 86, S.1118-1121
- 54 Jorio A., Dresselhaus M. S. und Dresselhaus G. Carbon Nanotubes: Adv. Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications. Hrsg.: A. Jorio, M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus: Topics in Appl. Phys. 111. Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2008
- 55 Journet C., et al. Nature. 1997, 338, S.756
- 56 Juarez B., Klinke C., Kornowski A. und Weller H. Nano Lett.. 2007, 12, S.3564
- 57 Kaempgen M. Dissertation. Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoffnanoröhren. Universität Stuttgart, 2006
- 58 Kaiser A. B. Synth. Met.. 1991, 45, S.183
- 59 Kaiser A. B. Rep. Prog. Phys.. 2001, 64, S.1
- 60 Kaiser A. B., et al. Phys. Rev. B. 1998, 57, S.1418
- 61 Kataura H., et al. Synthetic Metals. 1999, 103, S.2555
- 62 Kong J., et al. Phys. Rev Lett.. 2001, 87, S.106801
- 63 Krupke R., et al. Science. 2003, 301, S.344
- 64 Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Third Edition New York, USA, Springer, 2006

- 65 Lautenschlager P., et al. Phys. Rev. B. 1985, 32, S.3811
- 66 Lee J. U. Appl. Phys. Lett.. 2005, 87, S.073101
- 67 Lee J. U., et al. Appl. Phys. Lett.. 2004, 85, S.145
- 68 Lee J., Govorov A. O. und Kotov N. A. Nano Lett.. 2005, 5, S.2063
- 69 Lefebvre J., et al. Phys. Rev. Lett.. 2003, 90, S.217401
- 70 Liang W., et al. Nature. 2001, 411, S.665
- 71 Liebermann T. Oberflächenplasmonen-Fluoreszenzspektroskopie zur Detektion molekularer Erkennungsreaktionen. Hrsg.: Universität Mainz: Dissertation. 1999
- 72 Liu J., et al. Science. 1998, 280, S.1253
- 73 Maultzsch J., et al. Phys. Rev. B. 2005, 72, S.241402
- 74 McEuen P.L., et al. Phys. Rev. Lett.. 1999, 83, S.5098
- 75 Mintmire J. W. and White C. T. Phys. Rev. Lett.. 1998, 81, S.2506
- 76 Mintmire J. W. and White C. T. Applied Physics A. 1998, 67, S.65
- 77 Misewich J. A., et al. Science. 2003, 300, S.783
- 78 Montioux M. Carbon. 2002, 40, S.1809
- 79 Montioux M., et al. Carbon. 2001, 39, S.1261
- 80 Moy V. T., Florin E. L. und Gaub H. E. Science. 1994, 266, S.257
- 81 Neeleshwar S., et al. Phys. Rev. B. 2005, 71, S.201307(R)
- 82 Nepl. F., Kotthaus J. P. und Koch J. F. Phys. Rev. B. 1979, 19, S.5240
- 83 Nikolaev P., et al. Chemical Physics Letters. 1999, 313, S.91-97
- 84 OConnell M. J., et al. Science. 2002, 297, S.593
- 85 Pennington G. und Goldsman N. Phys. Rev. B. 2005, 71, S.205318
- 86 Pierce, piercenet.com Instructions NHS and Sulfo-NHS. piercenet.com.
- 87 probes.invitrogen.com probes.invitrogen.com.
- 88 Ravindran S., et al. Nano Lett.. 2003, 3, S.447

- 89 Reich S., Thomsen C., Maultzsch J. Carbon Nanotubes. Weinheim, Wiley-VCH, 2004
- 90 Robel I., et al. Adv. Mater.. 2005, 17, S.2458
- 91 Roche S., et al. Phys. Rev. Lett.. 2005, 95, S.76803
- 92 Roth S. One Dimensional Metals. VCH, 1995
- 93 Saito R., Dresselhaus G. und Dresselhaus M. S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. London, 1998
- 94 Saito R., et al. Phys. Rev. B. 2000, 61, S.2981
- 95 Schäflein C. G. Dissertation. Universität München, 2003
- 96 Scholes G. D. und Rumbles G. Nature Materials. 2006, 5, S.683
- 97 Senaratne W., et al. Nanobiotechnology. 2005, 1,1, S.23-34(12)
- 98 Sheng P. Phil. Mag.. 1992, 65, S.357
- 99 Sheng P. Phys. Rev. B. 1980, 21, S.2180
- 100 Sheng P., et al. Phys. Rev. B. 1983, 27, S.2583
- 101 Shim M. Nano Lett.. 2002, 2, S.285
- 102 Shiraishi M. und Ata M. Carbon. 2001, 39, S.1913-1917
- 103 Shiraishi M., et al. Synth. Met.. 2002, 128, S.235
- 104 Skakalova V., et al. Conference Proceedings. IWEPM, 2005
- 105 Smorodin T. Diplomarbeit. Universität München, 2005
- 106 Smorodin T., Beierlein U. und Kotthaus J.P. Nanotech.. 2005, 16, S.1123
- 107 Sze S. M. Physics of Semiconductor Devices. 2nd Edition New York, John Wiley & Sons, 1981
- 108 Thess A., et al. Science. 1996, 273, S.483
- 109 Trindade T., et al. Chem. Mat.. 2001, 13, S.3843
- 110 Tsang S. C. Nature. 1994, 372, S.159
- 111 Venema L. C. Electronic structure of carbon nanotubes. PhD Thesis. Delft University of Technology, 2000
- 112 Vieyra H. A. Masterarbeit. Universität München, 2007

- 113 Wang F., et al. Science. 2005, 308, S.838
- 114 Wang W., et al. Solid-State Electronics. 2003, 47, S.1735-1740
- 115 Weber P., et al. Science. 1989, 243, S.85
- 116 White C. T. und Todorov T. N. Nature. 1998, 393, S.240
- 117 Wilchek M. and Bayer E. A. Methods Enzymol. 1990, 184, S.5
- 118 Wilchek M., Bayer E. A. Hrsg.: Alan R. Liss Inc.: Protein Recognition of Immobilized Ligands. 1989 S.83-90
- 119 Wildöer J. W. G., et al. Nature. 1998, 391, S.59
- 120 www.invitrogen.com
- 121 www.piercenet.com
- 122 Yao Z., et al. Topics in Applied Physics. 2001, 80, S.147-171
- 123 Zebli B. Diplomarbeit. Universität München, 2004
- 124 Zebli B., Vieyra H. A., Carmeli I., Hartschuh A., Kotthaus J. P. and Holleitner A. W. Optoelectronic Sensitization of Carbon Nanotubes by CdTe Nanocrystals. Phys. Rev. B. 79, S. 205402, 2009

Danksagung

Zuerst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg P. Kotthaus, der mir die Möglichkeit gegeben hat, unter besten Bedingungen an einem spannenden Thema zu arbeiten. Ich danke Dir auch für Deine fachlichen und nichtfachlichen Gespräche, die mir immer sehr geholfen haben und sehr interessant waren.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Alexander W. Holleitner für seinen großen Einsatz bei der Betreuung meiner Doktorarbeit. Ich danke Dir für Deine Unterstützung und Deine fortwährende Bereitschaft, Dein Wissen weiterzugeben.

Ich bedanke mich bei Hugo Vieyra, Dr. Itai Carmeli, Prof. Dr. Achim Hartschuh, Dr. Markus Döblinger, Stefan Manus, Markus Mangold, Leo Prechtel, Simone Kaniber, Xaver Vögele, Klaus Hof und Andi Gärtner für die exzellente Zusammenarbeit.

Im Rahmen meiner Arbeit konnte ich die Chemielabore von Prof. Dr. Friedrich Simmel und Prof. Dr. Hermann Gaub benutzen. Ich bedanke mich sowohl dafür als auch für die sehr hilfreichen fachlichen Gespräche.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei Reinhold Rath und Phillip Altpeter, die den Reinraum für alle Mitarbeiter am Lehrstuhl Kotthaus in Schuß halten.

Ein Dankeschön geht auch an Wolfgang Kurpass für seine Hilfe in technischen Fragen, Hans-Peter Kiermeier für seine Heliumfahrten und Dr. Heribert Lorenz für seinen Einsatz zur Organisation des Lehrstuhls.

Vielen Dank auch an Martina Jüttner für ihre große Hilfe bei allen organisatorischen Belangen des Arbeits- und Universitätsalltags. Ich danke Dir auch dafür, daß Du mit Deinem sonnigen Gemüt immer gute Laune verbreitest.

Ich möchte mich bei allen hier genannten und nicht speziell genannten Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden am Lehrstuhl Kotthaus für die nette Atmosphäre bedanken.

Ich danke meinen Eltern, die mich immer unterstützen und mir eine gute Ausbildung ermöglicht haben.

Lebenslauf

Bernd Uwe Zebli, geboren am 29. Dezember 1976 in Stuttgart

Seit Juli 2005	Promotion in Physik am Lehrstuhl von Prof. Dr. J. P. Kotthaus der Ludwig-Maximilians-Universität München
09. Sept. 2004	Diplom der Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München
2001 – 2004	Studium der Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München
2000 - 2001	Studium der Physik, University of California at San Diego
04.Sept. 2000	Vordiplom in Physik, Universität Bayreuth
1998 – 2000	Grundstudium der Physik, Universität Bayreuth
1997 – 1998	Grundstudium der Elektrotechnik, Technische Universität München
1996 – 1997	Zivildienst
25. Juni 1996	Allgemeine Hochschulreife
1987 – 1996	Theodor-Heuss-Gymnasium Mühlacker, Baden-Württemberg