

# 6 Elektron-Phonon-Kopplung und optische Absorption in Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren zeichnen sich durch außergewöhnliche elektronische und mechanische Eigenschaften aus [Dre01]. Sie stellen quasi-eindimensionale Nanodrähte dar, die je nach Gitterstruktur metallisch oder halbleitend sind. Deren Anwendungspotential wurde z. B. beim Bau von molekularen Feldeffekt-Transistoren [Tan98, Mar98, Roc01] aus einzelnen Röhren oder kleinen Bündeln demonstriert. Der technische Einsatz als Spitzen zur Feldemission in Bildschirmen [deH95, Cho99], in chemischen Sensoren [Kon00, Col00] oder Kondensatoren [Niu97] sind weitere Felder laufender Entwicklungsarbeit.

Nanoröhren sind bis zu Stromdichten von  $10^9 \text{ A/cm}^2$  stabil [Fra98, Dai96]. Der Wert weist auf eine schwache Wechselwirkung zwischen den Leitungs-Elektronen und dem Gitter hin. Andere Experimente [Fra98, Bac00] berichten von Streulängen über  $1 \mu\text{m}$  bei Raumtemperatur; sie werden jedoch kontrovers diskutiert. Die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung und – in einem mikroskopischen Bild – Elektron-Phonon-Streulängen in einwandigen Nanoröhren sind Gegenstand einer Vielzahl von Studien, die sich v. a. auf Transportmessungen stützen. In Abschnitt 6.3 werden zeitaufgelöste Photoemissions-Messungen zur alternativen Bestimmung der Elektron-Phonon-Kopplung eingesetzt und diskutiert. Die Untersuchung findet dabei in „Echtzeit“ auf der Zeitskala der Streuprozesse statt.

Nach einer kurzen Einführung in die relevanten Eigenschaften des Materials<sup>1</sup> wird in diesem Kapitel u. a. die optische Absorption als eine Methode zur Charakterisierung von makroskopischen Nanorohr-Proben vorgestellt. Anschließend wird die Elektronendynamik diskutiert.

## 6.1 Struktur und elektronische Eigenschaften

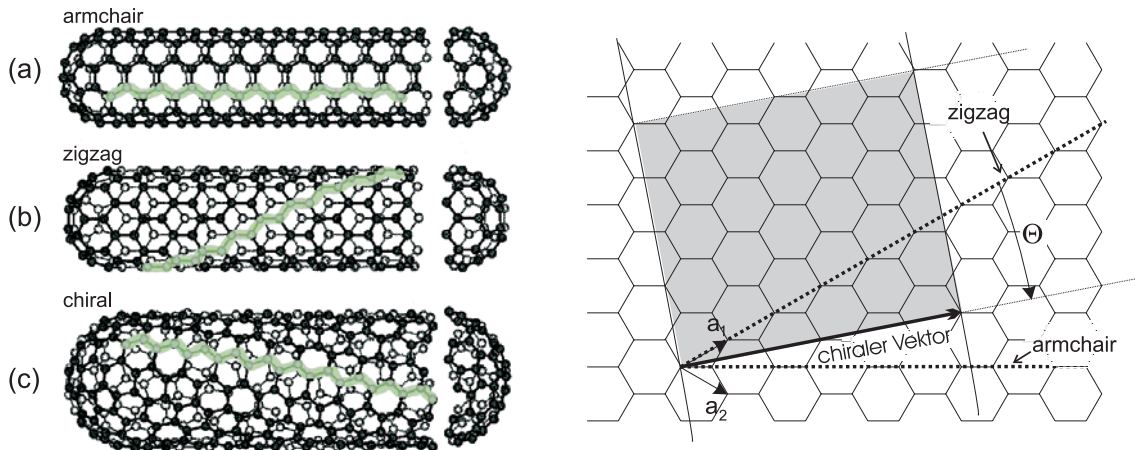
Kohlenstoff-Nanoröhren<sup>2</sup> sind Röhren, deren Wand aus  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen besteht (siehe Abbildung 6.1). Die Struktur der Röhren kann man sich z. B. durch eine aufgerollte Graphitschicht oder durch ein  $\text{C}_{60}$ -Molekül vorstellen, in das Kohlenstoffringe eingefügt werden. Die Zylinder können durch fullerenartige Halbkugeln abgeschlossen sein, die jeweils fünf Kohlenstoff-Pentagone enthalten. Nanoröhren zeichnen sich durch ihr großes Verhältnis von Länge ( $>1 \mu\text{m}$ ) zu Durchmesser (0,7–10 nm)

---

<sup>1</sup>Umfassende Darstellungen findet man in [Dre01, Sai98].

<sup>2</sup>Die Entdeckung von Nanoröhren wird S. Iijima zugeschrieben [Iij91], der die Strukturen 1991 in Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen beobachtet hat.

aus. In dieser Arbeit werden ausschließlich einwandige<sup>3</sup> Nanoröhren (single wall carbon nanotubes (SWNTs)) untersucht und diskutiert.



**Abbildung 6.1:** Grundtypen von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (links) und chiraler Vektor (rechts). (a) „armchair“: (5,5)-Nanoröhre. (b) „zigzag“: (9,0)-Nanoröhre. (c) „chirale“: (10,5)-Nanoröhre. Entlang der hellen grauen Linie stößt die imaginär aufgerollte Graphitschicht zusammen. Durch das Zahlentupel (n,m) ist der chirale Vektor als Vielfaches der Basisvektoren von Graphit  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  gegeben (hier (4,2)). Der grau schattierte Bereich kennzeichnet die Einheitszelle.

Entscheidend für die elektronische Struktur der Röhren sind die Orientierung der Graphitschicht zur Röhrenachse und der Durchmesser. Sie werden durch den chiralen Vektor  $\mathbf{C}_h$  ausgedrückt, der auf der Röhre einmal entlang dem Umfang läuft:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 := (n, m), \quad m \leq n; m, n \text{ ganze Zahlen.} \quad (6.1)$$

Der Durchmesser der Röhre ist:

$$d_t = \left| \frac{\mathbf{C}_h}{\pi} \right| = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (6.2)$$

mit  $a = 2,49 \text{ \AA}$  [Dre01]. Der Winkel  $\Theta$ ,  $0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$  gibt die Orientierung des chiralen Vektors in Bezug zur (n,0)-Richtung, also die Aufroll-Richtung an.

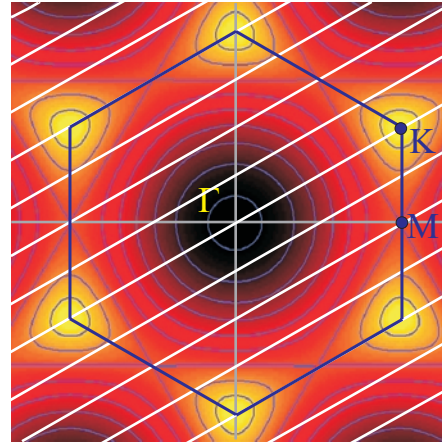
Die große Vielfalt möglicher Nanorohr-Typen wird gewöhnlich in drei Gruppen eingeteilt, nämlich „armchair“, „zigzag“ und „chirale“ Nanoröhren (Abb. 6.1). Die Bezeichnungen „armchair“ und „zigzag“ beschreiben die Form eines Querschnittes senkrecht zur Rotationsachse durch die Nanoröhre, nämlich mäanderförmig bzw. zickzackförmig. Hat die Nanoröhre dagegen keine ausgezeichnete Symmetrie, sondern ist axial-chiral (Abb. 6.1(c)), dann können die Hexagone aus Kohlenstoffatomen eine beliebige Orientierung zur Rotationsachse zwischen den Grenzfällen (a) und (b) einnehmen.

<sup>3</sup>Multiwand-Nanoröhren haben mehrschichtige Wände, die auch aus unterschiedlich ausgerichteten Schichten bestehen können. Dadurch entstehen die physikalischen Eigenschaften durch Überlagerung und Wechselwirkung vieler einzelner Röhren.

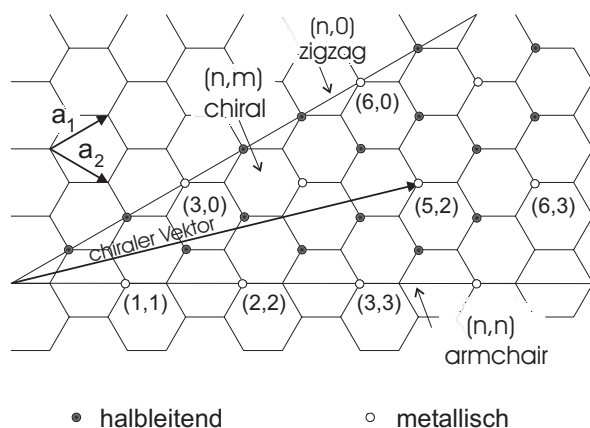
## Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von Nanoröhren ist eng mit der von Graphit verknüpft. Durch das Aufrollen der Graphitschicht wird die Translationsinvarianz senkrecht zur Röhrenachse aufgehoben, und es entsteht eine neue Quantisierung der elektronischen Zustände, wie in Abb.6.2 veranschaulicht.

**Abbildung 6.2:** Brillouin-Zone einer Graphitschicht und einer Nanoröhre (helle Linien). Durch periodische Randbedingungen senkrecht zur Röhren-Achse entsteht eine Quantisierung, hier für eine (4,4)-Röhre. Die Bandstruktur von Graphit ist durch die Farbskala angedeutet. Dabei bezeichnen gelbe Bereiche niedrige Energien in Bezug zum Fermi-Niveau und rote bis dunkle Bereiche höhere Energien bis hin zum  $\Gamma$ -Punkt der Bänder.



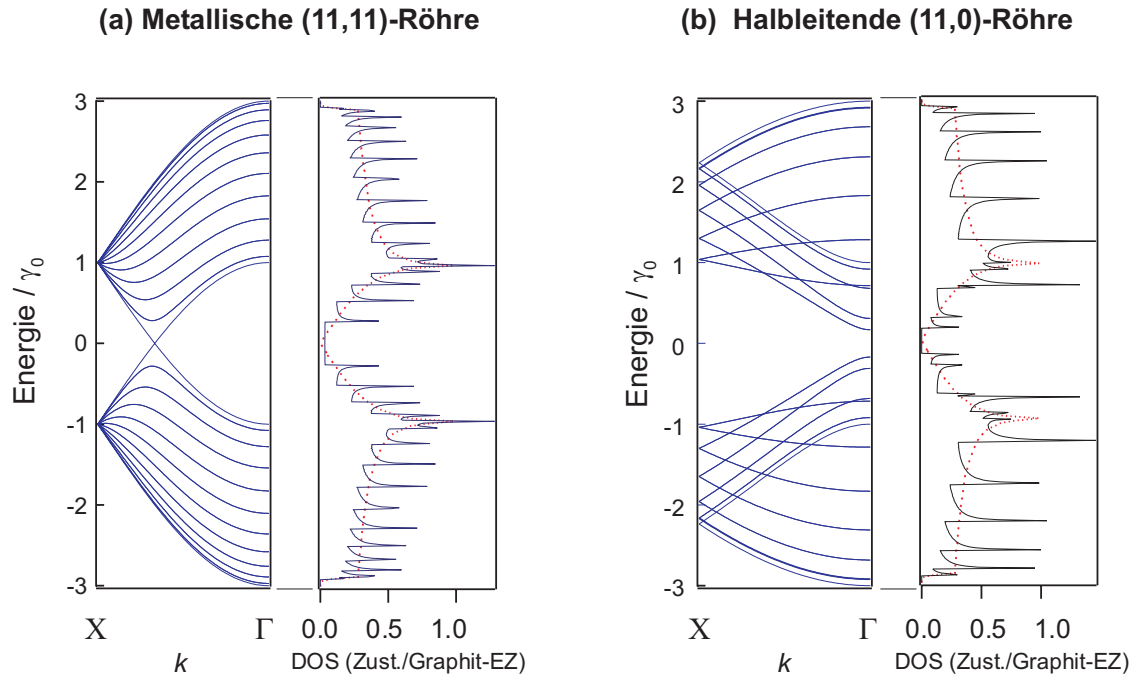
Im einfachsten Fall geht man von der tight-binding-Bandstruktur einer Graphitschicht [Sai98] aus und setzt die für die Nanoröhre erlaubten  $\mathbf{k}$ -Werte ein. Ist  $N$  die Zahl der Atome in einer Einheitszelle, entstehen jeweils  $N$  bindende und  $N$  antibindende Bänder aus den  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bändern der Graphitschicht.<sup>4</sup> Schneidet ein Band der Nanoröhre den  $K$ -Punkt der Graphit-Brillouin-Zone, also das Fermi-Niveau, ist die Röhre metallisch, sonst ist sie halbleitend. Entscheidend hierfür ist der chirale Vektor der Röhre. Eine  $(n,m)$ -Nanoröhre ist genau dann metallisch, wenn  $(n-m)$  Null oder ein ganzzahliges Vielfaches von 3 ist. Daraus folgt, dass alle armchair- $(n,n)$ -Röhren metallisch sind, zigzag- $(n,0)$ -Röhren aber nur dann, wenn  $n$  ein Vielfaches von 3 ist. Ein Drittel aller möglichen Nanoröhren sind somit metallisch, zwei Drittel halbleitend (siehe Abbildung 6.3).



**Abbildung 6.3:** Ob eine Nanoröhre metallisch oder halbleitend ist, hängt von ihrem chiralen Vektor  $C_h = (n,m)$  ab. Helle Kreise stehen für eine metallische Nanoröhre und dunkle Kreise für eine halbleitende Nanoröhre.

<sup>4</sup> $N = \frac{2(n^2+m^2+nm)^2}{\text{GGT}(2n+m, 2m+n)}$ , mit GGT: größter gemeinsamer Teiler.

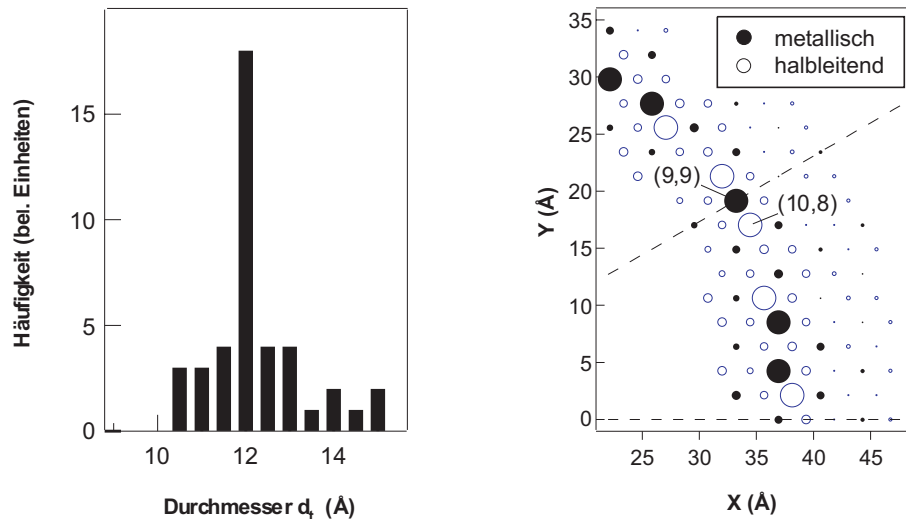
Abbildung 6.4 zeigt die Bandstruktur und die Zustandsdichte einer metallischen (11,11)-Röhre und einer halbleitenden (11,0)-Röhre. Der nahezu lineare Bandverlauf um das Fermi-Niveau von Graphit führt bei den metallischen Röhren zu einer näherungsweise konstanten Zustandsdichte. Die Energielücke der halbleitenden Nanoröhren ist invers proportional zu ihrem Durchmesser  $d_t$ :  $E_{gap} = \frac{2|\gamma_0|a}{\sqrt{3}d_t}$ . Durch das Abflachen der Bänder am Zonenrand entstehen die für eindimensionale Systeme charakteristischen Van Hove-Singularitäten (VHS). Die Zustandsdichte einzelner Nanoröhren oder kleiner Bündel wurde in STS-Messungen in Kombination mit der räumlichen Auflösung der Röhren-Struktur vermessen [Wil98, Kim99, Odo00].



**Abbildung 6.4:** Bandstrukturen und Zustandsdichten einer metallischen und einer halbleitenden Nanoröhre. Jeweils links sind die eindimensionalen Bänder der Nanoröhre in der reduzierten Brillouin-Zone dargestellt. Die Energie ist in Einheiten des Bandparameters  $\gamma_0$  aufgetragen. Die Bänder sind symmetrisch um den  $\Gamma$ -Punkt und um das Fermi-Niveau  $E = 0$ . Rechts sieht man die aus den Bändern ermittelte Zustandsdichte (DOS) als durchgezogene Linie. Die gestrichelte Linie ist die Zustandsdichte einer Graphitschicht bei gleichem Bandparameter.

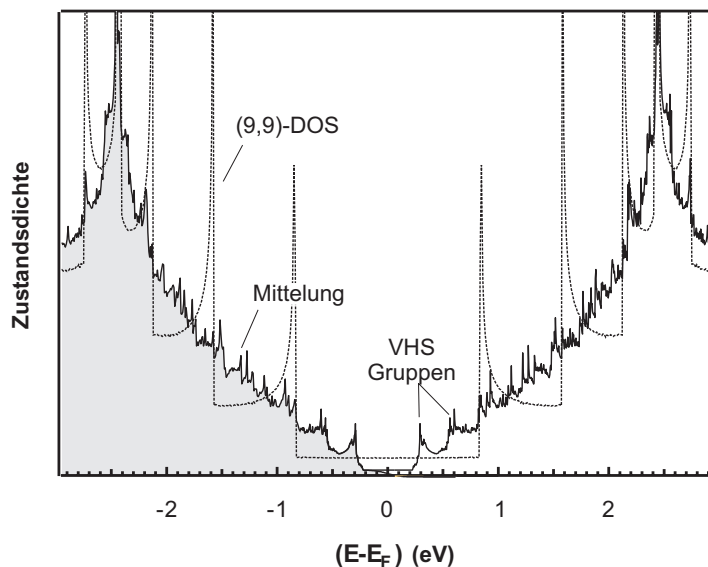
Der Bandparameter  $\gamma_0$  gibt die absolute Energie der Bänder an. Er weicht vom Wert für Graphit (3,033 eV [Sai98]) ab, jedoch existiert in der Literatur keine Übereinstimmung, wobei Werte für  $\gamma_0$  in einem Intervall von [2, 4; 3, 0] eV berichtet werden [Odo98, Wil98, Liu02, Yu 01].

In der Nanorohr-Probe liegen verschiedene Röhren-Typen vor. Aus TEM-Aufnahmen ermitteln Rinzler *et al.* [Rin98] die Durchmesserverteilung in dem verwendeten Rohmaterial (Abb. 6.5(a)). Die Zustandsdichte in makroskopischen Nanorohr-Proben entsteht durch eine Überlagerung von Zustandsdichten der einzelnen Röhren, wenn Wechselwirkungen zwischen den Röhren vernachlässigt werden. Eine solche gemittelte Zustands-



**Abbildung 6.5:** Durchmesserverteilung in den Nanoröhren-Proben aus [Rin98] (links). Häufigkeit der einzelnen Röhren-Typen bei der Durchmesserverteilung und einer Gleichverteilung der Chiralitäten (Häufigkeit entspricht der Kreisfläche). Der chirale Vektor ist im kartesischen Koordinatensystem einer Graphitschicht angegeben.

dichte unter der Annahme einer isotropen Chiralitäts-Verteilung (Abb. 6.5(b)) zeigt Abbildung 6.6. Die Zustandsdichte der einzelnen Röhren wurde gemäß ihrer statistischen Häufigkeit gewichtet.



**Abbildung 6.6:** Berechnete Zustandsdichte für die makroskopische Nanoröhren-Probe aus einer Mittelung über die Zustandsdichten der einzelnen Röhrentypen, die die beobachteten Durchmesser darstellen. Zum Vergleich ist die DOS einer (9,9)-Röhre gepunktet gezeichnet.

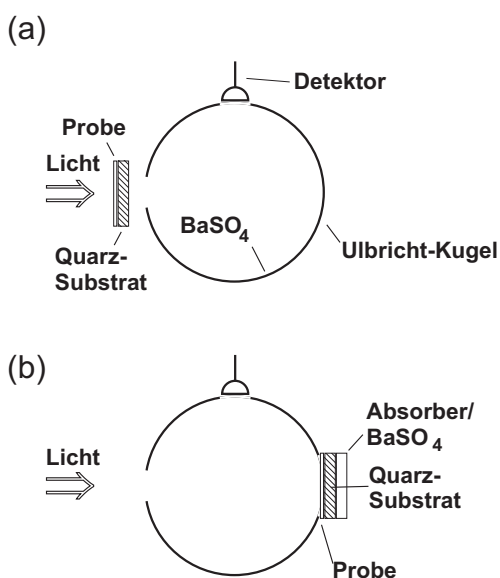
Auffällig in der gemittelten Zustandsdichte ist, dass sich bei Energien bis etwa  $\pm 1$  eV Gruppen von Van Hove-Singularitäten bilden, die vorwiegend halbleitenden bzw. metallischen Röhren zugeordnet werden können. Wie sich zeigen wird, treten diese Peaks aus der gemittelten Zustandsdichte auch in den optischen Absorptionsspektren auf.

## 6.2 Optische Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren

Trotz intensiver Bemühungen zahlreicher Arbeitsgruppen ist es bisher nicht gelungen, Proben selektiv aus Kohlenstoff-Nanoröhren eines bestimmten Typs, halbleitenden oder metallischen, herzustellen. Für viele Experimente, u. a. zeitaufgelöste Photoemission, greift man auf die verfügbaren Nanorohr-Lösungen und Filme zurück, die eine Vielzahl von Rohr-Typen enthalten [Rin98].<sup>5</sup>

Für eine aussagekräftige Interpretation der Messergebnisse ist die Kenntnis über die Zusammensetzung der Proben wichtig. Rinzler *et al.* ermitteln die Durchmesser-Verteilung in den Nanorohr-Proben aus TEM-Aufnahmen von Bündel-Querschnitten [Rin98]. Ähnlich den STM-Aufnahmen von einzelnen Bündeln [Wil98] sind diese Experimente jedoch aufwendig und auf kleinste Probenbereiche beschränkt. Zur Analyse von makroskopischen Proben eignet sich die optische Absorptions-Spektroskopie. In der Spektralanalyse kann man einzelne Peaks halbleitenden oder metallischen Nanoröhren zuordnen und Rückschlüsse auf Durchmesser und Chiralität der Röhren ziehen. Die spektrale Position der Absorptionsmaxima benutzen Jost *et al.* zur Kontrolle und Optimierung des Syntheseprozesses [Jos99]. In diesem Abschnitt wird nun eine weiterführende Methode vorgestellt, mit der man aus der Analyse der Feinstruktur von Absorptionsspektren semi-quantitative Informationen über die Probenzusammensetzung erhalten kann.

### 6.2.1 UV-vis-NIR-Absorptionsspektren



**Abbildung 6.7:** Messaufbau für die Absorptions- und Reflexionsexperimente.

Für die Messungen wurde aus dem SWNT-Material (siehe 3.2.2) ein dünner Film hergestellt, indem die Nanoröhre-Lösung mit einer handelsüblichen Modellbau-Farb-Sprühpistole auf ein Suprasil-Substrat (Heraeus) aufgetragen wurde, bis mit dem Auge ein gräulicher Film sichtbar wurde. Die Nanoröhren liegen auch hier nicht einzeln, sondern in Bündeln vor.

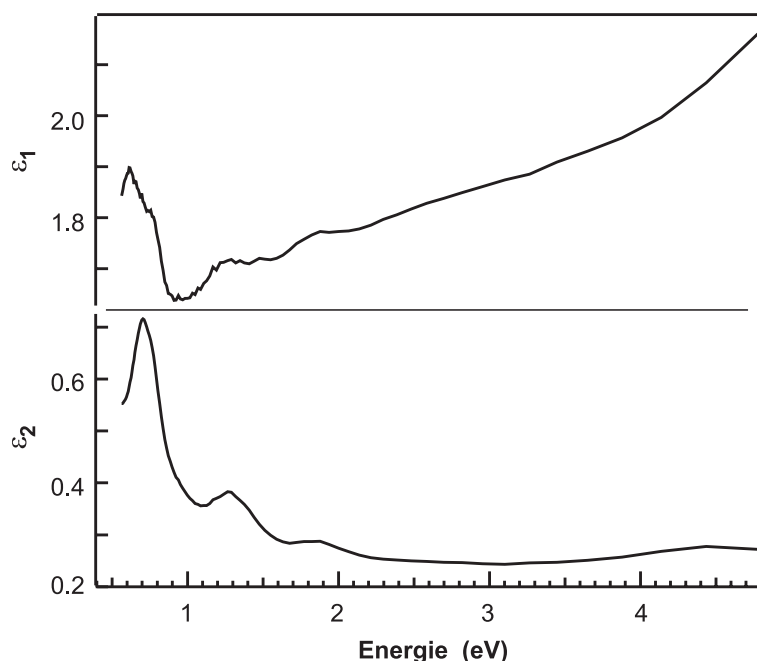
Um die Transmissionsfunktion, die Absorption und die Reflexion einzeln zu bestimmen, sind drei Messungen notwendig. Erstens misst man mit dem Aufbau 6.7(a) die Transmission ( $T$ ) durch die Probe. Abweichend von der gängigen Methode war eine sog. Ulbricht-Kugel Bestandteil des Strahlengangs. Damit kann man in einem zweiten Experiment eine Summe aus Absorption ( $A$ ) und Reflexion ( $R$ ) messen (Aufbau 6.7(b)), indem das Licht durch die

Probe geleitet wird, dahinter von einer Bariumsulfatscheibe diffus reflektiert wird,

<sup>5</sup>Photoemission oder optische Absorption konnte bisher nicht an einzelnen Röhren untersucht werden. Problematisch sind hier die niedrigen Emissionsquerschnitte und Absorptionsquerschnitte von einzelnen Röhren. Bei der optischen Anregung muss außerdem die Zerstörschwelle beachtet werden.

noch einmal durch die Probe dringt und dann in der Ulbricht-Kugel auf den Detektor reflektiert wird. Die Ulbricht-Kugel ist ein mit  $\text{BaSO}_4$  ausgekleideter Hohlraum, der nur drei kleine Öffnungen für die Lichtquelle, die Probe und den Detektor aufweist. Vereinfachend wird in der Ulbricht-Kugel das Licht so lange (wellenlängenunabhängig) reflektiert, bis es auf den Detektor trifft. In einer dritten Messung ersetzt man den Reflektor hinter der Probe durch einen schwarzen Absorber und misst nur die diffuse Reflexion von der Probe.

Aus den Größen  $T(\omega)$ ,  $R(\omega)$  und  $A(\omega)$  wurden die dielektrischen Funktionen  $\epsilon_1, \epsilon_2$  der Nanorohr-Probe unter Beachtung von Mehrfach-Reflexionen und Absorptionen innerhalb der Probe errechnet [Mad96] und in Abbildung 6.8 gezeichnet. Da die Filmdicke nur unzureichend abgeschätzt werden konnte, ist v. a. der absolute Wert von  $\epsilon_2$  mit Unsicherheit behaftet. In der Analyse wurde sie als freier Parameter behandelt und aus der Randbedingung  $T + R + A = 1$  ermittelt.

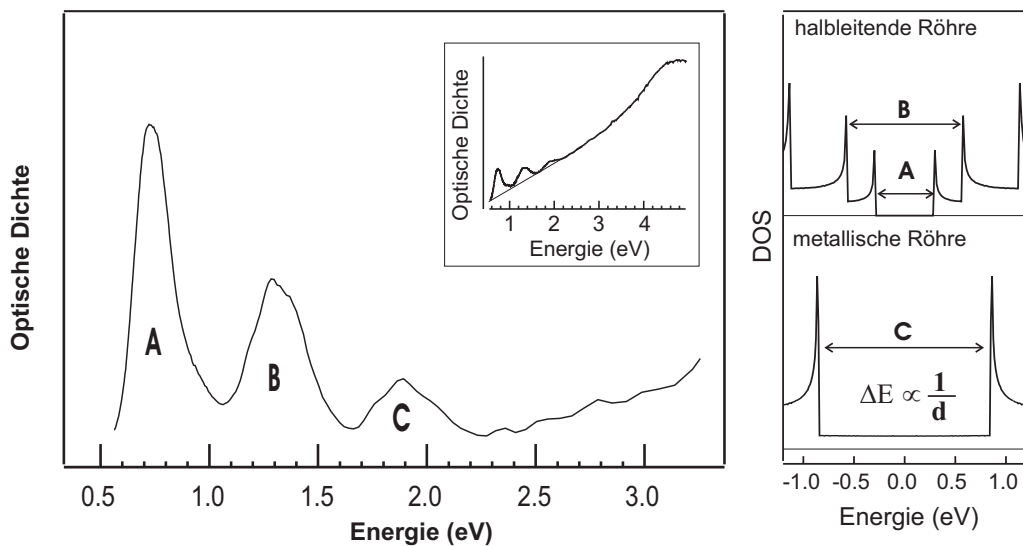


**Abbildung 6.8:** Dielektrische Funktionen der Nanorohr-Probe aus den Messungen für  $T(\omega)$ ,  $R(\omega)$  und  $A(\omega)$ .

Die dielektrischen Funktionen zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Elektronen-Energie-Verlustspektroskopie (EELS) [Knu99]. Ein Unterschied wird jedoch deutlich, wenn man die optische Eindringtiefe berechnet. Bei einer Wellenlänge von 520 nm ergeben die Daten aus [Knu99] einen Wert von 50 nm, wohingegen das Ergebnis aus den Messungen in Abb. 6.8 um nahezu eine Größenordnung höher ist. Vermutlich liegt der Grund hierfür in der großen Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\epsilon_2$ . Als Vergleichsmaßstab seien die Eindringtiefen in Graphit von 500 nm und 50 nm parallel bzw. senkrecht zu den Schichten erwähnt. Qualitativ liegen die Ergebnisse zwischen denen für Fullerene und Graphit.

Die Lichtabsorption durch die Probe liefert Informationen über die Typen und Chiralitäten der Nanoröhren. Abbildung 6.9 zeigt links ein Spektrum nach dem Abzug eines linearen Untergrunds für den kontinuierlichen Beitrag des  $\pi$ -Plasmons [Lin94, Pic98]. Das

Spektrum wird von drei äquidistanten Peaks dominiert. Davon lässt sich jeder Peak einem direkten optischen Übergang zwischen zwei Gruppen von Van Hove-Singularitäten zuordnen. Die Maxima A und B können nur zu Übergängen in halbleitenden Röhren gehören, weil die metallischen Röhren der vorhandenen Durchmesser in diesem Energiebereich keine Singularitäten aufweisen. In halbleitenden Röhren beträgt der Energieabstand zwischen dem ersten Paar von Van Hove-Singularitäten um das Fermi-Niveau  $E_{11} = 2a\gamma_0/\sqrt{3}d_t$  (Peak A) und den zweiten  $E_{22} = 4a\gamma_0/\sqrt{3}d_t$  (Peak B). In metallischen Röhren ist die Energiedifferenz zwischen den ersten VHS dagegen  $E_{11} = 6a\gamma_0/\sqrt{3}d_t$  (Peak C) [Liu02]. Aus der Peak-Position kann man bei bekannter Durchmesserverteilung den tight-binding-Parameter  $\gamma_0$  oder bei Kenntnis von  $\gamma_0$  den mittleren Durchmesser der Nanoröhren ermitteln.



**Abbildung 6.9:** UV-vis-NIR-Absorptionsspektrum für SWNT-Bündel nach der Hintergrundkorrektur für das  $\pi$ -Plasmon. Die Teilabbildung zeigt das unkorrigierte Spektrum.

Geht man von der statistischen Verteilung von Chiralitäten von den Nanoröhren aus, wie bei der Mittelung der Zustandsdichten in Grafik 6.6, erwartet man im Absorptionsspektrum aber eine größere Zahl von Peaks und kleinere Peak-Abstände. Dies kann als erster Hinweis auf eine anisotrope Chiralitätenverteilung in den Proben gesehen werden. In Raman-Studien [Ban98] und Elektronenbeugungs-Experimenten [Cow97] fand man bereits Belege für eine Bevorzugung von Röhren nahe der armchair-Achse ( $\Theta = 30^\circ$ ) in der Chiralitätsverteilung.



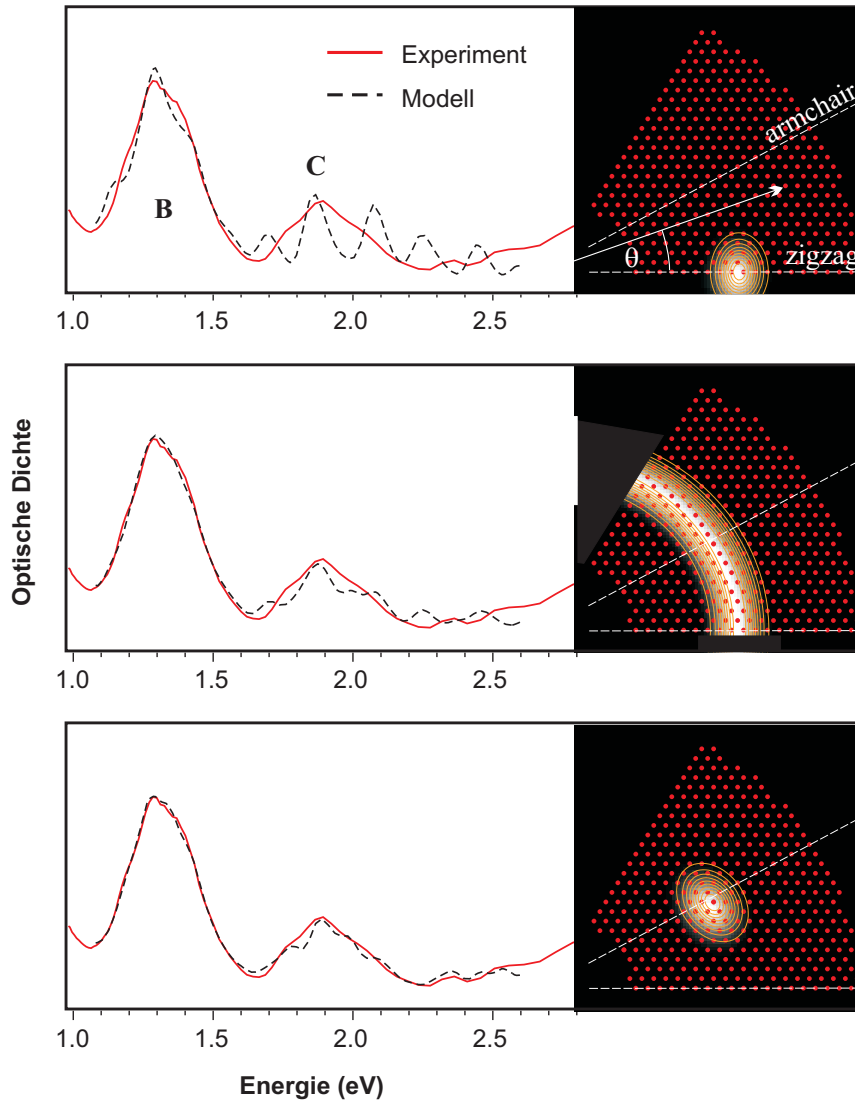
## 6.2.2 Modellierung von Absorptionsspektren

Das Absorptionsspektrum weist in und neben den drei Hauptpeaks noch Substrukturen auf. Um diese zu verstehen, ist eine genauere Betrachtung der Absorption und der Auswahlregeln nötig. Vereinfachend gehen wir dabei von einer tight-binding-Rechnung der Bandstruktur aus. Die Auswahlregeln für optische Übergänge unterscheiden sich nach der Polarisationsrichtung des Lichtes parallel  $E_{\parallel}$  oder senkrecht  $E_{\perp}$  zu der Röhrenachse. Bei paralleler Polarisation sind nur Übergänge zwischen sub-Bändern der Röhren erlaubt, die symmetrisch um das Fermi-Niveau liegen, also einer Drehimpuls-Änderung von  $\Delta J = 0$  entsprechen [Lin00]. Solche symmetrischen Übergänge führen nach der Modellierung von Lin [Lin00] zu drei Peaks im Spektrum, wie sie in unseren Experimenten beobachtet werden. Im Gegensatz dazu weist das von Lin *et al.* errechnete Absorptionsspektrum für Übergänge mit  $\Delta J = \pm 1$  nur einen Peak unterhalb von  $0,4\gamma_0 \approx 1,1$  eV auf und verläuft bei höheren Energien glatt. Ausgeprägte Peaks zwischen 1,1 eV und 2,6 eV sind also auf Übergänge mit  $\Delta J = 0$  zurückzuführen. Müssen vereinfachend nur Übergänge mit  $\Delta J = 0$  berücksichtigt werden, folgt, dass man von der Zustandsdichte (DOS) zur „Vereinten-Zustandsdichte“ (JDOS) gelangt, indem die Energieachse um einen Faktor Zwei reskaliert wird. Im Weiteren wird nun angenommen, dass die JDOS dem Absorptionsspektrum entspricht. Das impliziert, dass die Übergangsmatrixelemente als energieunabhängig angenommen werden.

Jede Nanoröhre verursacht charakteristische Singularitäten in der JDOS und somit im Absorptionsspektrum. Folglich könnte man die Häufigkeit der einzelnen Röhren anhand der Peaks identifizieren, wenn alle Singularitäten scharf im Spektrum aufträten wie in der theoretischen Verteilung (Abb. 6.6). Tatsächlich sind diese Singularitäten verbreitert und überlagern sich gegenseitig, so dass im Absorptionsspektrum lediglich drei Hauptpeaks mit Feinstruktur entstehen. Die im Spektrum enthaltenen Informationen sind jedoch ausreichend, um die Chiralitätsverteilung in den Nanorohr-Proben zu studieren. Dazu wird eine Chiralitätsverteilung angenommen, die durch eine Gaußsche Verteilung der Durchmesser  $d_t = d \pm \Delta d/2$  und Aufrollwinkel  $\Theta_t = \Theta \pm \Delta\Theta/2$  charakterisiert ist. Die zugehörigen vereinten Zustandsdichten wurden überlagert und mit einer 20 meV breiten Gauß-Funktion gefaltet, um die unten beschriebene Verbreiterung anzunähern. Ein Vergleich ausgewählter Modell-Spektren mit den Messergebnissen ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

Als erstes Vergleichsspektrum dient in Abb. 6.10(a) eine durch zickzack-Röhren dominierte Chiralitätsverteilung ( $\Theta = 0^\circ$ ) mit einer Breite der Winkelverteilung von  $\Delta\Theta = 6^\circ$ . Der mittlere Durchmesser wurde in der Fit-Routine innerhalb eines Bereiches von  $\pm 1 \text{ \AA}$  um den mittleren Wert von  $1,2 \text{ \AA}$  [Rin98] frei gelassen. Offensichtlich kann die Feinstruktur um das Absorptionspeak C nicht angemessen wiedergegeben werden. Hingegen liefert eine Verteilung um die armchair-Richtung  $\Theta = 30^\circ \pm 6^\circ$  eine deutlich bessere Übereinstimmung im Peak B und eine bessere Annäherung im Bereich von Peak C. Die Feinstruktur um 2,5 eV wird gut wiedergegeben. Behandelt man die Breite der chiralen Verteilung als freien Parameter um einen Mittelwert von  $0^\circ$ , so entsteht die beste Übereinstimmung bei einer nahezu isotropen Winkelverteilung, wie in Abbildungsteil (b), jedoch ist auch hier die Übereinstimmung von Modell und Experiment unbefriedi-

gend. Geht man wieder von einer armchair-Verteilung aus, so passt sich die Breite erneut zu  $6^\circ$  an, um den besten Fit zu ergeben. Ein von  $\Theta = 30^\circ$  abweichender Winkel lässt keine Verbesserung der Anpassung erkennen. Das Spektrum erlaubt keinen eindeutigen Schluss auf eine bestimmte Verteilung, jedoch einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Chiralitäten um die armchair-Richtung konzentriert sind.



**Abbildung 6.10:** Vergleich von experimentellen und modellierten Absorptionsspektren. Der Rechnung liegen verschiedene Chiralitätsverteilungen (rechts als Endpunkte der chiralen Vektoren dargestellt) zu Grunde: (a) zigzag-Röhren  $\Theta = 0 \pm 6^\circ$ ; (b) isotrope Verteilung des Aufrollwinkels  $\Theta$ ; (c) armchair-Röhren  $\Theta = 30^\circ \pm 6^\circ$ . Der helle Bereich kennzeichnet die berücksichtigten Röhren.

Die beste Anpassung des Modells an die experimentellen Spektren ergab einen tight-binding-Parameter  $\gamma_0 = (2,65 \pm 0,01)$  eV. Gleichzeitig resultierte eine gegenüber dem mittleren Wert von  $1,2 \text{ \AA}$  leicht zu höheren Durchmessern verschobene Verteilung

aus dieser Anpassung. Von  $\gamma_0 = (2,65 \pm 0,01)$  eV abweichende Werte verschlechterten den Fit und resultierten in einer Röhren-Verteilung mit, im Vergleich zu den TEM-Aufnahmen [Rin98], unplausibel großen Durchmessern. Es bleibt anzumerken, dass eine reine armchair-Verteilung die Spektren nicht reproduzieren kann. Es entstehen zwar Feinstruktur-Peaks, wie um Peak C, jedoch weichen die Peaks A und B zu stark von den gemessenen Spektren ab.

### 6.2.3 Verbreiterung der Absorptionslinien

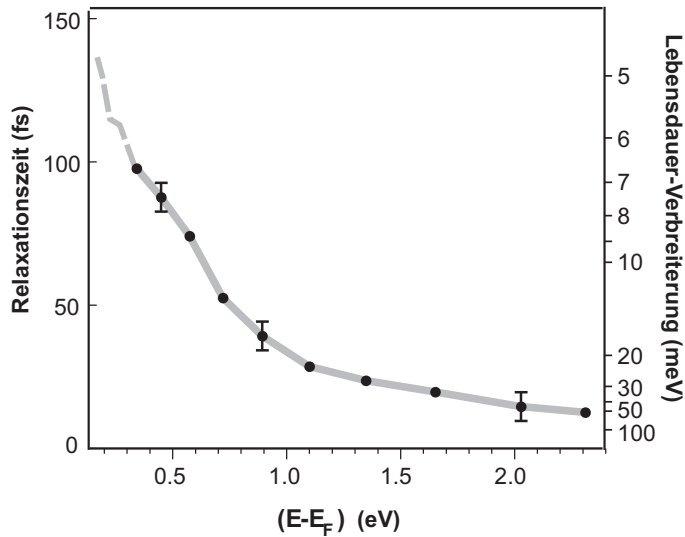
Abschließend soll kurz diskutiert werden, warum die Van Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte der Nanoröhren nicht alle einzeln auflösen sind. Als Beiträge, die die Linien im Spektrum verbreitern und die VHS ineinander verschmieren, sind dabei hervorzuheben: (i) Wechselwirkung zwischen den Röhren in den Nanorohr-Bündeln, (ii) Lebensdauer-Verbreiterung der Peaks von jeder einzelnen Nanoröhre, (iii) inhomogene Verbreiterungen.

Liegen die Nanoröhren nicht einzeln, sondern in Bündeln vor, führt die Wechselwirkung zwischen ihnen zu einer Aufspaltung/Verschiebung der Energieniveaus [Del98, Sta00a]. Berücksichtigt man, dass die Nanoröhren in Bündeln unterschiedliche Nachbarn haben können, so ist auch die Wechselwirkung uneinheitlich und führt zu einer Verbreiterung in den Spektren der Nanorohr-Probe.

Durch die begrenzte Lebensdauer haben die elektronischen Zustände eine bestimmte Linienbreite. Aus zeitaufgelösten Photoemissions-Messungen wurden die Relaxationszeiten angeregter Elektronen ermittelt. Das 2PPE-Experiment wurde analog den Messungen an Graphit (siehe Abschnitt 4.2.2) durchgeführt. Die Relaxationsdynamik in den Nanoröhren läuft wie in HOPG deutlich auf zwei getrennten Zeitskalen ab. Dabei wird der schnelle Relaxationskanal der internen Thermalisierung des Elektronengases durch Elektron-Elektron-Streuung zugeordnet und die langsamere Relaxation auf der Pikosekunden-Skala der Abkühlung des Elektronengases auf die Gittertemperatur. Die Relaxationszeiten werden mit einem bi-exponentiellen Abfall angepasst, um beide Prozesse trennen zu können.

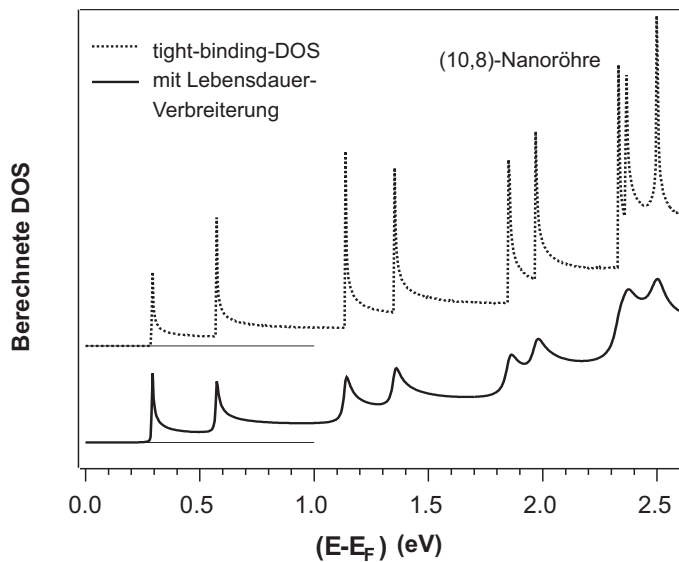
Die schnellen Relaxationszeiten aus der Anpassung sind in Abbildung 6.11 als Funktion der Energie bezüglich des Fermi-Niveaus dargestellt. Sie steigen mit abnehmender Energie von  $<20$  fs bei 2 eV über dem Fermi-Niveau auf  $\sim 150$  fs am Fermi-Niveau an. Es sind keine Hinweise auf eine Anisotropie der Lebensdauer, wie bei Graphit, gegeben. Unter Berücksichtigung von Sekundärelektronen-Kaskaden bilden die Relaxationszeiten eine Obergrenze für die elektronische Lebensdauer und somit eine Untergrenze für die Verbreiterung.

Zur Illustration der möglichen Konsequenz auf die optischen Spektren wurde die Zustandsdichte einer (10,8)-Röhre mit Gauß-Funktionen der entsprechenden Breite  $\Gamma = \hbar/\tau_1$  gefaltet. Es ist klar zu erkennen, dass vor allem die VHS bei Energien größer 1 eV signifikant verbreitert sind. Vermutlich ist die Messung der Relaxationszeiten besonders auf metallische Nanoröhren sensitiv. Elektronen aus langlebigen Zuständen halbleitender Nanoröhren [Ich02a] könnten durch schnellen Ladungstransfer auf metallische übergehen, dort streuen und ihre Energie abgeben. Möglicherweise hat die Diskussion der



**Abbildung 6.11:** Relaxationszeiten und entsprechende Lebensdauer-Verbreiterung in Kohlenstoff-Nanoröhren.

Verbreiterung also vornehmlich für die metallischen Röhren Gültigkeit. Die auch in den Peaks A und B für halbleitende Nanoröhren beobachtete Verbreiterung wird jedoch mit der Vorstellung plausibel, dass halbleitende Röhren in Bündeln von metallischen Röhren umgeben sind. Die metallischen Röhren stellen also zusammen mit dem Ladungstransfer zwischen den Röhren einen schnellen Relaxationskanal für angeregte Elektronen in halbleitenden Röhren dar. Wie beobachtet, erwartet man auch eine Verbreiterung der Absorptions-Linien halbleitender Nanoröhren. Dieses Bild wird durch Photoemissions-Messungen untermauert. Man beobachtet keine langlebigen Zustände von halbleitenden Nanoröhren, obwohl diese im Experiment optisch genauso angeregt werden wie metallische Röhren. Vermutlich relaxieren die Elektronen hier durch schnelleren Ladungstransfer auf die metallischen Röhren.



**Abbildung 6.12:** Illustration der Lebensdauer-Verbreiterung der Van Hove-Singularitäten am Beispiel einer (10,8)-Röhre.

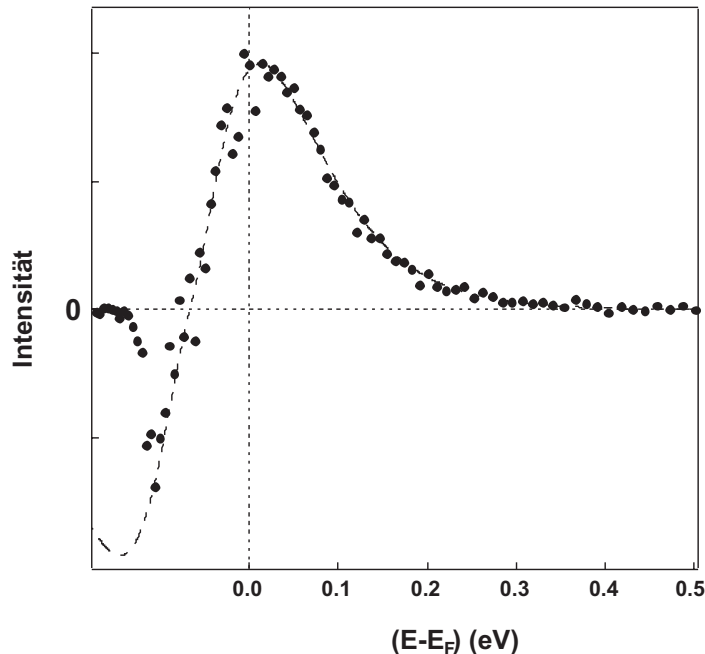
Als Drittes können auch Inhomogenitäten, wie Fehlstellen, Fremdatome, Adsorbate

oder Rückstände des Katalysator-Materials zu einer inhomogenen Verbreiterung der Absorptionslinien führen.

Zur Weiterentwicklung des angedeuteten Analyse-Verfahrens der Probenzusammensetzung über optische Absorption von Nanorohr-Proben [Hag03] eignen sich besonders Nanoröhren, die nach dem HiPCO-Verfahren (Hochdruck-CO-Zersetzung) [Nik99,Chi01] hergestellt wurden. Die optischen Absorptionsspektren zeigen ausgeprägtere und schmalere Absorptionspeaks im zu Peaks A, B korrespondierenden Bereich. Das liegt vor allem an der im Vergleich zum Laser-Ofen-Material geringeren Inter-Röhren-Wechselwirkung, weil die Röhren einzeln oder in kleineren Bündeln vorliegen [Nik99,Chi01]. Weiterhin ist der energetische Abstand der Singularitäten höher, und es überlagern sich weniger Absorptions-Peaks, weil die Röhren kleinere Durchmesser aufweisen. Der den metallischen Röhren zugeordnete Hauptpeak C zeigt keine bemerkenswert schmalere oder weniger verbreiterten Strukturen. Möglicherweise tritt hier keine Veränderung gegenüber dem Laser-Ofen-Material auf, weil die Peak-Form durch die Lebensdauer-Verbreiterung bestimmt ist, die auf die Bündelgröße und Inter-Röhren-Wechselwirkung weniger sensitiv ist.

### 6.3 Elektron-Phonon-Kopplung

Zum Studium der Elektron-Phonon-Wechselwirkung wird das Gleichgewicht zwischen dem Gitter und dem Elektronengas, wie bereits in Kapitel 5 beschrieben, gestört. Im Zwei-Photonen-Photoemissions-Experiment wird die elektronische Verteilung in den Nanorohr-Proben als Funktion der Zeit nach dieser Störung beobachtet.



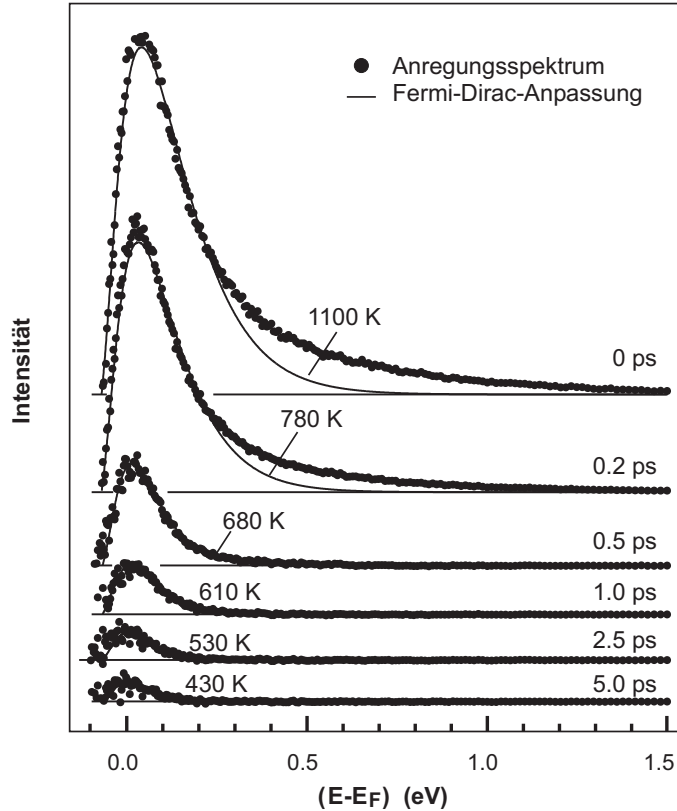
**Abbildung 6.13:** Photoemissionsspektrum von Kohlenstoff-Nanorohr-Material nach Abzug des Gleichgewichts-Spektrums (Anregungsspektrum) und Anpassung einer Fermi-Dirac-Differenz-Verteilung mit  $T_e = 640$  K,  $T_l = 300$  K (gestrichelte Linie).

Ein Anregungsspektrum für die typischen Anregungsbedingungen  $h\nu_{Pump} = 2,32$  eV und  $h\nu_{Abfrage} = 4,64$  eV zeigt Abbildung 6.13 bei  $\tau = 1$  ps. Die gestrichelte Linie gibt die Anpassung durch eine Fermi-Dirac-Differenz-Verteilung Gl. (4.5) mit  $T_e = 640$  K und  $T_l = 300$  K wieder. Das Spektrum hat bei dieser Verzögerungszeit die Form einer thermischen Elektronenverteilung. Die sekundäre Kante begrenzt das Spektrum zu niedrigen Energien.

Einen Überblick über die Elektronendynamik in den Nanorohr-Proben erhält man, wenn man die Zeitabhängigkeit der Spektren beobachtet (Abbildung 6.14).

Bei kleinen Verzögerungszeiten weicht die angeregte Elektronenverteilung von einer Fermi-Dirac-Verteilung ab; es besteht kein internes Gleichgewicht im Elektronengas. Diese Thermalisierung läuft mit einer charakteristischen Zeit von  $200 \pm 50$  fs ab, etwas schneller als mit  $250 \pm 50$  fs in HOPG. Nach 500 fs weicht die Verteilung im Rahmen der Nachweisempfindlichkeit nicht mehr von einer Fermi-Dirac-Statistik ab. Etwa eine Größenordnung langsamer verläuft das Abklingen der elektronischen Temperatur (Abbildung 6.15). Offensichtlich schneidet das Anregungsspektrum die Nulllinie nicht am Fermi-Niveau, wie erwartet. Dieser Effekt wird in Abschnitt 7.2 erklärt, hat jedoch auf die Auswertung der Elektronengas-Temperatur nur einen untergeordneten Einfluss<sup>6</sup>.

<sup>6</sup>Unter Berücksichtigung der Abweichung des Nulldurchgangs von Fermi-Niveau steigt beispielsweise



**Abbildung 6.14:** Anregungsspektren für Zeiten von 0 bis 5 ps nach der optischen Anregung. Die Linie gibt die Anpassung einer Fermi-Dirac-Verteilung bei niedrigen Energien mit der zugehörigen Temperatur an. ( $T_l = 300$  K).

### 6.3.1 Bestimmung der $e$ - $ph$ -Kopplungsstärke

Der Energietransfer vom Elektronengas an das Gitter kann im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells (siehe Gl. (2.6) und Gl. (2.7)) diskutiert werden. Die Nanorohr-Probe ist dafür ein besonders geeignetes System, da die Thermalisierung des Elektronengases schnell verläuft und entsprechend dem Modell ab  $\tau \approx 0,5$  ps von thermischen Verteilungen ausgegangen werden kann. Transportprozesse sind durch die Bündelstruktur der Nanorohr-Matte gehemmt, weil Ladungsträger-Diffusion senkrecht zu den Bündeln und zwischen den Bündeln langsam ist und die Bündel vornehmlich in der Ebene der Oberfläche ausgerichtet sind. Die elektronische Diffusion wird daher im Folgenden in den 2TM-Gleichungen vernachlässigt. Aufgrund der im Vergleich zum Gitter um drei Größenordnungen geringen Wärmekapazität des Elektronengases ( $c_e \ll c_l$ , [van63,Hon00,Mey68]) wird die Gittertemperatur  $T_l$  als konstant angenommen. Die gekoppelten Differentialgleichungen vereinfachen sich damit zu dem Ausdruck:

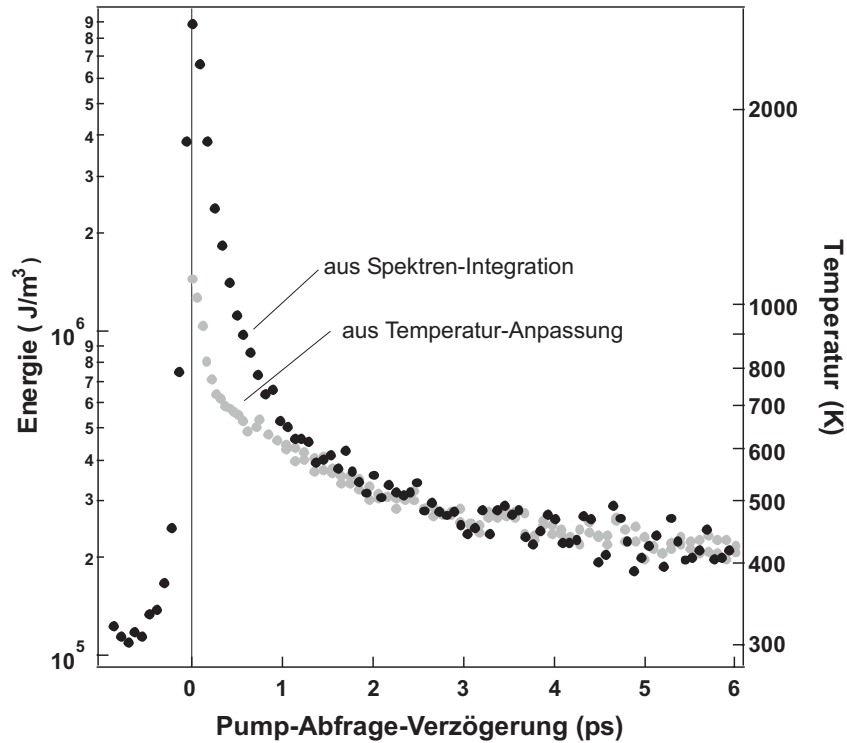
$$c_e(T_e) \frac{\partial}{\partial t} T_e = -H(T_e, T_l) \quad (6.3)$$

mit der spezifischen Wärmekapazität  $c_e$  der Elektronen und der Temperatur  $T_e$ . Um die Energiedichte des Elektronengases aus den Daten zu ermitteln, wurden zwei Ver-

---

die an ein HOPG-Anregungsspektrum bei  $T_l = 300$  K angepasste Temperatur um weniger als 8% im Vergleich zur Anpassung ohne Berücksichtigung einer solchen Verschiebung.

fahren eingesetzt. Zum einen ergibt sich die Energiedichte direkt aus der in den Spektren angepassten Temperatur unter Berücksichtigung der elektronischen Wärmekapazität von Graphit  $c_e = \gamma T$  mit  $\gamma = 12 \mu\text{J/mol K}^2$  und der Dichte der Nanorohr-Probe  $\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$  [Mey68, Ulb02].



**Abbildung 6.15:** Abkühlung und Energiedichte des Elektronengases aus einer Temperatur-Anpassung (helle Kreise) und aus dem energiegewichteten Integral über das Spektrum (dunkle Kreise) bei  $T_l = 300 \text{ K}$ .

Zum anderen kann – wie für das Magnesiumdiborid (siehe 5.1) – das energiegewichtete Integral über das Spektrum verwendet werden:

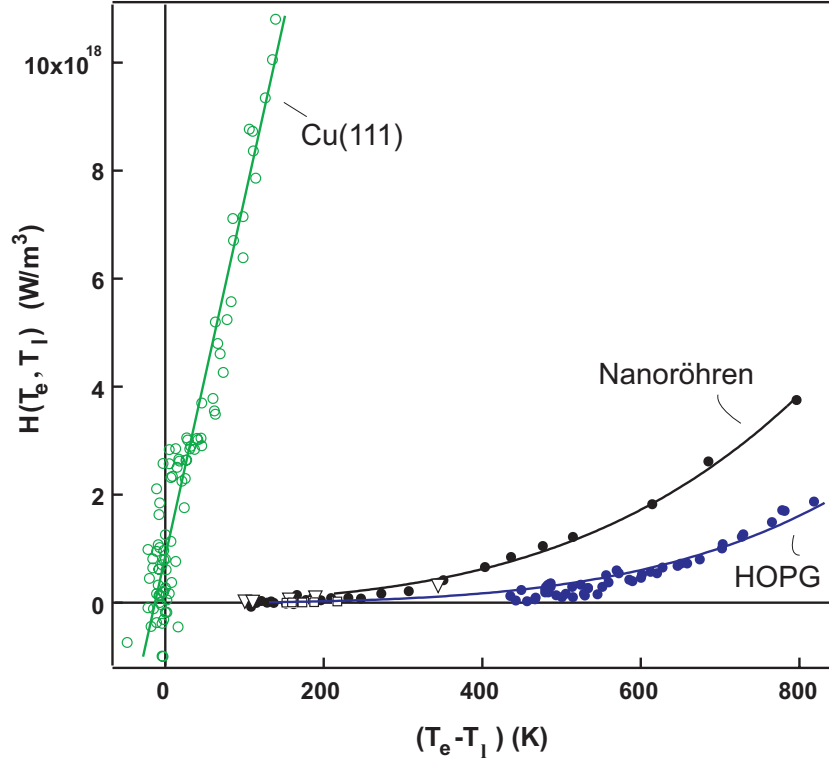
$$n \propto 2 \cdot \int_{E=E_F}^{\infty} I(E) \cdot E dE. \quad (6.4)$$

Hier wurde ausschließlich über das Elektronensignal integriert, weil das Lochsignal wegen der geringen Photonenergie des Abfragepulses nicht vollständig abgebildet wird. Zur Normierung der Anregungsdichte  $n$  wurde die Temperatur-Anpassung bei einer Verzögerungszeit von 3 ps verwendet und in eine Energie umgerechnet. Der Verlauf der Energiedichte bzw. der Temperaturen ist für Verzögerungszeiten von 1 ps bis 5 ps für beide Auswertungs-Verfahren nicht unterscheidbar. Unterhalb von einer Pikosekunde nach der Anregung liegt die Energiedichte, die die Integration ergibt, deutlich über den Werten aus der Temperatur-Anpassung. Dies ist auf die nicht durch eine thermische Verteilung beschreibbare Elektronenpopulation zurückzuführen. Bei der Integralbildung werden alle Elektronen berücksichtigt, wohingegen die Temperatur den hochenergetischen Teil



des Spektrums nicht wiedergeben kann und somit eine geringere Energiedichte errechnet wird. Die errechneten Temperaturen von  $\approx 2000$  K sind konsistent mit der absorbierten Fluenz des Pumpimpulses ( $50 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ).

Die Energietransfer-Rate ist die zeitliche Ableitung der Energiedichte (Abbildung 6.16).



**Abbildung 6.16:** Energietransfer-Rate zwischen elektronischem System und Gitter in Nanoröhren in einem Vergleich mit HOPG und Kupfer. Für die Nanoröhren entsprechen die Datenpunkt-Symbole unterschiedlichen Gittertemperaturen: ● 300 K; ○ 320 K; □ 41 K. Die durchgezogenen Linien geben Anpassungen der Theorie aus [All87, Gus98] an (siehe unten).

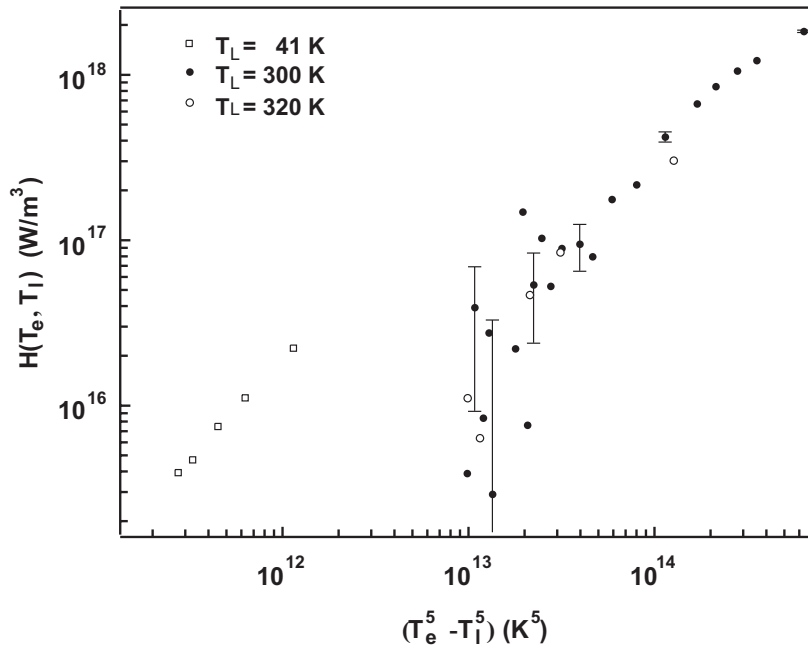
Die Theorie von Allen erlaubt, die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke mit der Energietransfer-Rate in Verbindung zu setzen [All87], (Abschnitt 2.1.2). Falls  $T_e, T_l \ll T_l$  gilt:

$$H(T_e, T_l) = h(T_e^5 - T_l^5) \quad (6.5)$$

$$h = \frac{144\zeta(5)k_B\gamma}{\pi\hbar} \frac{\lambda}{\Theta_D^2}. \quad (6.6)$$

Die Abhängigkeit der Energietransfer-Rate  $H(T_e, T_l)$  von der elektronischen Temperatur wird deutlich, wenn man sie als Funktion von  $(T_e^5 - T_l^5)$  darstellt, wodurch sich eine lineare Auftragung ergibt (Abbildung 6.17).

Die bestmögliche Übereinstimmung für den Energietransfer bei  $T_l = 300$  K im Nanorohr-Material erhält man für  $\lambda/\Theta_D^2 = (4 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-2}$ . Für die Gittertemperatur



**Abbildung 6.17:**  
Energietransfer-Rate  
zwischen elektronischem  
System und Gitter in Na-  
noröhren bei unterschiedli-  
chen Gittertemperaturen:  
● 300 K; ○ 320 K; □ 41 K.

von 41 K ermittelt man einen etwas größeren Wert von  $\lambda/\Theta_D^2 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{K}^{-2}$ , der jedoch wegen der geringeren Zahl von Datenpunkten und des kleinen abgedeckten Temperaturbereichs eine niedrigere Signifikanz aufweist. Mit einer Debye-Temperatur von 1000 K [Hon00] erhält man für die Raumtemperaturdaten einen Kopplungsparameter  $\lambda = (4 \pm 1)10^{-4}$ . Für höhere Werte der Debye-Temperatur [Ben95] erhält man eine bis um einen Faktor Drei größere Kopplungsstärke. Das Ergebnis für Nanoröhren ist im Folgenden den experimentellen Vergleichswerten für  $\text{MgB}_2$ , Kupfer und HOPG<sup>7</sup> gegenübergestellt (Tabelle 6.1).

	$\lambda/\Theta_D^2$ ( $\text{K}^{-2}$ )	$\Theta_D$ (K)	$\lambda$
HOPG	$(3, 3 \pm 1)10^{-10}$	1000 <sup>7</sup>	$(3 \pm 1)10^{-4}$
Nanoröhren	$(4 \pm 1)10^{-10}$	1000 [Hon00]	$(4 \pm 1)10^{-4}$
Kupfer	$(6, 8 \pm 2)10^{-7}$	343 [Kit96]	$0, 08 \pm 0, 02$
$\text{MgB}_2$	$(9 \pm 6)10^{-7}$	900 (siehe Kap. 5.2.2)	$0, 73 \pm 0, 45$

**Tabelle 6.1:** Elektron-Phonon-Kopplungsstärken für Nanoröhren, HOPG, Cu(111) und  $\text{MgB}_2$ .

Zur Anpassung der Kupfer-Temperaturen wurde unter Beachtung der niedrigen Debye-Temperatur die Hochtemperatur-Näherung (2.17)  $H(T_e, T_l) = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle C_e}{\pi k_B} \frac{(T_e - T_l)}{T_e}$  verwendet.<sup>8</sup> Im Vergleich zu den Edelmetallen Kupfer und Gold ( $\lambda = 0, 13$  [Bro90])

<sup>7</sup>Die Angabe einer Debye-Temperatur für Graphit ist schwierig, weil das Phononen-Spektrum nicht korrekt im Debye-Modell zu beschreiben ist. Von Spain wird jeweils eine Debye-Temperatur für die Schwingungs-Moden senkrecht zur Schichtebene und für die Moden parallel zur Schichtebene mit 100 K bzw. 2000 K angegeben [Spa73]. Um die Ergebnisse von HOPG und Nanoröhren vergleichen zu können, wurden identische Debye-Temperaturen von 1000 K angenommen.

<sup>8</sup>Ein Vergleich des zeitlichen Temperaturverlaufs aus dem Zwei-Temperatur-Modell mit den experi-

ist die Kopplungskonstante der Nanorohr-Probe gering. Die schwache Kopplung ist auch mit der Beobachtung hoher Stromdichten in den Nanoröhren vereinbar. Nach [Ben95, Zha02b] ist die Kopplung in Nanoröhren höher als in Graphit, weil die Krümmung der Röhren eine Hybridisierungsänderung hervorruft, die zusätzliche Kopplungskanäle öffnet.

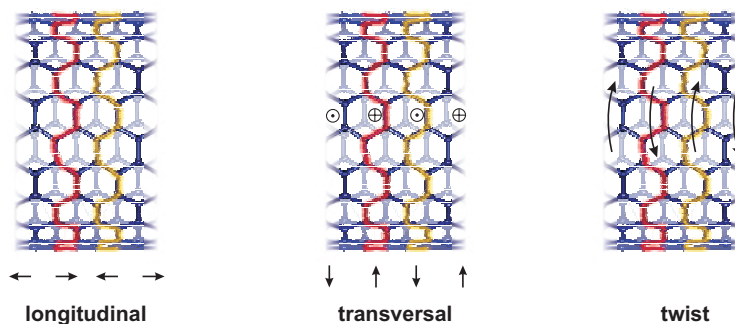
Die Kopplungsstärke  $\lambda$  steht nach Allen [All87] mit der Elektron-Phonon-Streuzeit in folgender Beziehung:

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} = 24\pi\zeta(3) \frac{k_B}{\hbar} \frac{\lambda}{1 + \lambda} \frac{T_e^3}{\Theta_D^2}. \quad (6.7)$$

Die Streurrate steigt also mit zunehmender Kopplungsstärke an. Aus den Nanorohr-Raumtemperaturdaten ermittelt man eine Streuzeit von 15 ps bei Raumtemperatur, wohingegen die Daten bei 41 K Gittertemperatur eine Streuzeit von 1,5 ps ergeben. Mit einer Fermi-Geschwindigkeit von  $10^6$  m/s entspricht das inelastischen Streulängen von  $15 \mu\text{m}$  und  $1,5 \mu\text{m}$ . Die außerordentlich großen mittleren Streulängen zeigen eine qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten von Frank *et al.* an mehrwandigen Nanoröhren [Fra98] und Transportmessungen [App01b, App01a], die für Raumtemperatur Streulängen von über  $1 \mu\text{m}$  angeben. Diese Streulängen aus der 2PPE beziehen sich auf metallische Nanoröhren, da das gemessenen Abkühlungsverhalten durch deren Population am Fermi-Niveau bestimmt wird.

### 6.3.2 Mögliche Streumechanismen

Vor allem die Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung von der Gittertemperatur kann Auskunft über die dominanten Streuprozesse geben, die den Energietransfer vermitteln. Als ein Beispiel für eine solche Untersuchung wird im Folgenden die Elektronen-Kopplung an verschiedene akustische Phononenmoden von Nanoröhren besprochen. Für eine detaillierte Diskussion sei auf [Her00] verwiesen.



**Abbildung 6.18:** Akustische Phononenmoden einer Nanoröhre.

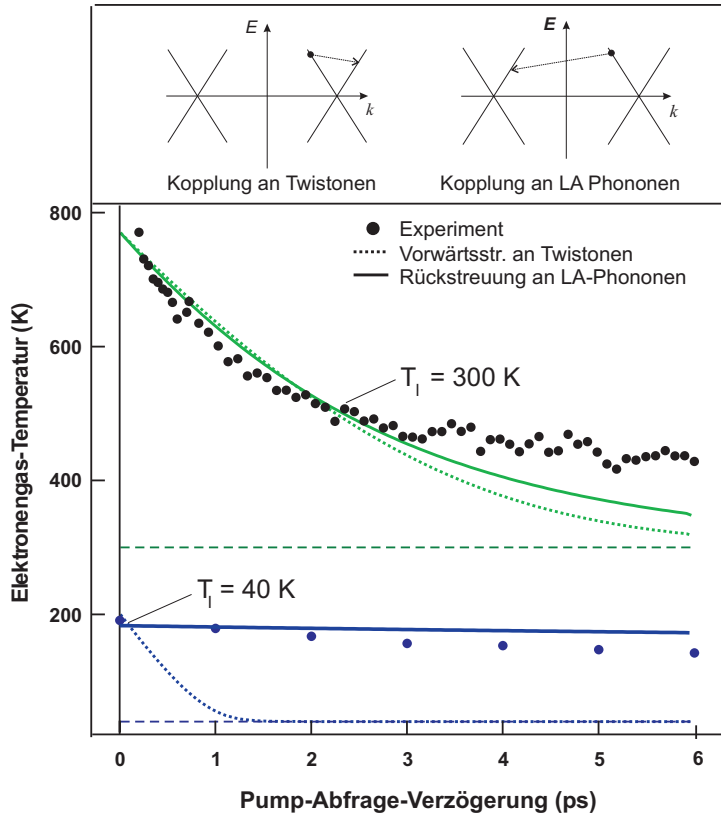
Aus den drei akustischen Phononenmoden entstehen beim Aufrollen der gedachten Graphitschicht zu einer Nanoröhre wiederum eine zur Röhrenachse longitudinale Mode,

---

mentellen Daten zeigt, dass der Transporteffekt bei der Ermittlung der Elektron-Phonon-Kopplung in Cu(111) vernachlässigt werden kann (siehe 7.1).

zwei transversale Moden und eine weitere „Twist“-Mode, die einer Verdrehung der entlang dem Umfang laufenden Kohlenstoffringe gegeneinander entspricht.

Die Energietransfer-Rate zwischen Elektronen und Gitter wurde auf der Basis von Gleichung (2.11) mit dem tight-binding-Störungs-Hamilton-Operator aus [Jis93] für die unterschiedlichen Moden berechnet.



**Abbildung 6.19:** Abkühlung des Elektronengases bei unterschiedlichen Gittertemperaturen. Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen an ein Streu-Szenario mit longitudinalen akustischen Phononen, wohingegen die gepunkteten Linien Anpassungen für Streuung an Twistonen wiedergeben. Die Streuprozesse sind in einer schematisierten Bandstruktur nahe dem Fermi-Niveau im oberen Teil der Abbildung veranschaulicht.

Bei Raumtemperatur kann der Temperaturabfall des Elektronengases mit zwei Streu-Szenarien qualitativ erklärt werden: der Rückstreuung an longitudinalen Phononen und der Vorwärtsstreuung an Twistonen (siehe Abbildung 6.19). Die absolute Größe der Elektron-Phonon-Kopplung gibt der Parameter  $q_0 = \frac{1}{\gamma_0} \left( \frac{\partial \gamma(\mathbf{r})}{\partial |\mathbf{r}|} \right)_0$  an, welcher der Änderung des tight-binding-Überlappintegrals  $\gamma_0$  bei einer Gitterverzerrung entspricht. Die verwendeten Werte betragen  $q_0 = 1,0$  für Twistonen und  $q_0 = 0,8$  für longitudinale Phononen. Bei einer Gittertemperatur von 40 K kann mit diesen Werten von  $q_0$  nur das Elektron-LA-Phonon-Szenario den beobachteten Temperaturabfall wiedergeben. Vermutlich ist dieser Streumechanismus dominant im Vergleich zur Streuung an Twistonen. Andere Mechanismen lassen keinen signifikanten Beitrag zur Kopplung erwarten. So ist die Rückstreuung an Twistonen um etwa zwei Größenordnungen schwächer. Die Kopplung an transversale Moden oder optische Moden ist ebenfalls zu gering, um den Temperaturabfall zu reproduzieren [Jis93, Jis01].

Die angegebene Rechnung und der Vergleich mit den experimentellen Daten beruhen auf dem Wechselwirkungsterm aus [Jis93], der jedoch umstritten ist, weil bei dessen

Verwendung die Leitfähigkeit einer Graphitschicht nicht korrekt wiedergegeben werden kann [Pie80]. Die Methode zur Aufklärung der mikroskopischen Streumechanismen ist hier demnach beschrieben, um das prinzipielle Vorgehen darzustellen. Die quantitativen Aussagen der für Abbildung 6.19 durchgeführten Rechnungen sollten mit einer weiterführenden Theorie verglichen werden.

## 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die optischen Absorptionsspektren von Kohlenstoff-Nanorohr-Proben zeigen drei Haupt-Absorptionspeaks auf einem nahezu linear ansteigenden  $\pi$ -Plasmon-Hintergrund. Die Peaks können Gruppen von Van Hove-Singularitäten in der Proben-Zustandsdichte zugeordnet werden, die jeweils nur von halbleitenden oder metallischen Röhren stammen. Besonders die Unterstruktur in den Absorptionsspektren weist auf eine starke Gewichtung der Röhrentypen um die armchair-Richtung  $\Theta = 30^\circ \pm 6^\circ$  in der Probe hin.

Das diskutierte Vorgehen zur Analyse der Chiralitätsverteilung könnte zu einem leistungsfähigen Analyse-Werkzeug weiterentwickelt werden. Vor allem die optischen Spektren von HiPCO-Material [Nik99, Chi01] und in Mizellenlösung vereinzelter Nanoröhren [O'CO2] sowie Fluoreszenzspektren von HiPCO-Material [Bac02] weisen eine detailliertere Struktur und somit einen höheren Informationsgehalt auf. Eine erweiterte Berechnung der optischen Eigenschaften unter Berücksichtigung genauerer Bandstruktur-Rechnungen, von nicht symmetrischen Übergängen  $\Delta J \pm 1$  und den einzelnen Übergangsmatrix-Elementen zusammen mit einer statistischen Auswertung der Durchmesserverteilung könnte eine quantitative Auswertung der Chiralitätsverteilung ermöglichen.

Mit Hilfe von Zwei-Photonen-Photoemission konnte das Abkühlungs-Verhalten einer lasergeheizten Elektronenverteilung bei Gittertemperaturen zwischen 41 K und 320 K beobachtet werden. Das Elektronengas erreicht durch die Laseranregung Temperaturen bis über 1100 K. Aus der Energietransfer-Rate zwischen elektronischem System und Gitter wurde die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante in der Nanorohr-Probe zu  $\lambda = (4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$  bestimmt. Die Besonderheit der Methode liegt in der nicht-invasiven Messung. Bei Transportmessungen an Nanoröhren hingegen muss grundsätzlich die Einwirkung von Kontaktwiderständen berücksichtigt werden. Ein mikroskopisches Modell für die Kopplung einzelner Phononenmoden könnte Auskunft über die dominanten Streuprozesse geben.

Ein nächster experimenteller Schritt könnte die gezielte Beeinflussung der Elektrodynamik durch Interkalation/Dotierung [Boc00, Cla00] der Nanoröhren sein. Da es bisher nicht gelungen ist, Kohlenstoff-Nanorohr-Matten ausschließlich aus halbleitenden oder metallischen Röhren herzustellen, scheint auch die Untersuchung von rein halbleitenden Proben aus doppelwandigen BN-Nanoröhren [Cum00, Bla94] oder möglichen metallischen BeB<sub>2</sub>-Röhren [Zha02a] vielversprechend zu sein.

