



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Wachstumsprozess im Inneren von einwandigen Nanoröhrchen

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer.nat.)

Verfasserin / Verfasser: Matthias Holzweber
Matrikel-Nummer: 9707438
Studienrichtung (lt. Studien-
blatt): A 411 Physik
Betreuerin / Betreuer: Hans Kuzmany

Wien, am 4. November 2008

Vorwort

Seit ihrer Entdeckung im Jahr 1991 sind Kohlenstoffnanoröhrchen von großem wissenschaftlichen Interesse. Einige Industriezweige schenken den Nanoröhren wegen der einzigartigen Materialeigenschaften ebenfalls sehr viel Beachtung. Die Materialtechnik interessiert sich vor allem für die mechanischen Eigenschaften der Nanoröhrchen. Diese Röhrchen besitzen bei geringem Gewicht eine sehr hohe Reißfestigkeit im Vergleich zu den üblichen in der Materialtechnik verwendeten Materialien. Die Elektronikindustrie setzt große Erwartungen in die 1-2 nm kleinen Röhrchen wegen ihrer speziellen elektronischen Eigenschaften. Da ein Nanoröhrchen entweder halbleitenden oder metallischen Charakter zeigt, kann man Kombinationen von verschiedenen Kohlenstoffnanoröhren zum Bau von sehr kleinen elektronischen Schaltungen, oder metallische Röhrchen als Leiterbahnen verwenden. Im Vergleich dazu bewegen sich mit aktuellen Lithographiemethoden hergestellte Strukturen in der Größenordnung von 40 nm. Die Verwendung von Nanoröhren wäre ein großer Fortschritt im Miniaturisierungsprozess. Damit dieses Ziel erreicht werden kann, muss noch viel in die wissenschaftliche Forschung investiert werden, um gezielt spezifische Röhrchen mit den gewünschten Eigenschaften in großen Mengen herstellen zu können. In den letzten Jahren konnten verschiedene Herstellungsmethoden etabliert werden. Bisher beruhen alle Methoden auf metallischen Nanopartikeln. Eine alternative Herstellungsmethode basiert auf so genannten C_{60} Peapods. Bei hohen Temperaturen kann die lineare Kette von C_{60} Fullerenen im Inneren einer Nanoröhre in eine weitere innere Nanoröhre umgeformt werden. Auf diese Weise können doppelwandige Nanoröhren hergestellt werden. Dabei spielt die äußere Nanoröhre die Rolle eines atomar definierten Nanoreaktors. Die herausragende Reinheit der in dieser Umgebung hergestellten inneren Nanoröhren spiegelt sich in sehr schmalen Ramanlinien wider. Die so hergestellten Nanoröhren sind nicht nur chemisch rein, sondern haben auch einen durch die äußere Nanoröhre vordefinierten (deutlich kleineren) Durchmesser.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wird die detaillierte Temperaturabhängigkeit und der zeitliche Verlauf dieses Wachstumsprozesses innerer Nanoröhren untersucht. Als primäre Untersuchungsmethode kommt hierbei Ramanstreuung zum Einsatz. Diese ist hervorragend geeignet, um die verschiedenen involvierten Nanophasen von Kohlenstoff im Volumen quantitativ zu charakterisieren.

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 - Einleitung

1.1	Elektronische Struktur von Kohlenstoffphasen	1
1.2	Graphit – sp^2 hybridisierter Kohlenstoff	2
1.3	Fullerene	3
1.4	Einwandige Kohlenstoffröhrchen	5
1.4.1	Geometrische Struktur	7
1.4.2	Elektronische Eigenschaften von Graphen und Nanoröhren	11
1.5	Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen	17

Kapitel 2 - Stand der Forschung, externe Probenherstellung, Methoden und Zielsetzung

2.1	Peapods und doppelwandige Kohlenstoffnanoröhrchen	19
2.2	Herstellung der Kohlenstoffnanoröhrchen und Probenreinigung	21
2.3	Befüllung der Röhrchen	23
2.4	Methodische Hilfsmittel: Ramanstreuung, der Ramanprozess	23
2.5	Zielsetzung der Diplomarbeit	26

Kapitel 3 - Experimenteller Aufbau

3.1	Konzept Heizung	27
3.2	Konzept Ramanmessungen	27

Kapitel 4 - Probenbehandlung, Messung und Auswertung

4.1	Probenheizprozess	33
4.2	Ramanmessungen	34
4.2.1	Einbau der Proben und Justieren	34
4.2.2	Durchführung der Messungen	35
4.2.3	Spektren	37
4.3	Spektrenbearbeitung	38
4.4	Auswertung	39

Kapitel 5 - Ergebnisse und Schlussfolgerung	47
--	-----------

Kapitel 6 - Zusammenfassung	55
------------------------------------	-----------

Danksagung	57
-------------------	-----------

Referenzen	59
-------------------	-----------

Anhang A: Tabellen der durchgeführten Messungen	63
--	-----------

Anhang B: Publikationsliste	69
------------------------------------	-----------

Anhang C: Abstract	71
---------------------------	-----------

Lebenslauf	73
-------------------	-----------

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1	Hybridisierung der Orbitale von Kohlenstoff	1
Abb. 1.2	Struktureller Aufbau eines C ₆₀ „Balls“	3
Abb. 1.3	FT-Ramanspektrum von C ₆₀ , 1064 nm	4
Abb. 1.4	Ramanspektrum von SWCNTs, 488 nm	6
Abb. 1.5	Geometrische Struktur einwandiger Kohlenstoffnanoröhren	7
Abb. 1.6	Graphenebene mit Gittervektoren und Hamadavektor	8
Abb. 1.7	2D Bandstruktur von Graphen	13
Abb. 1.8	Tight Binding Zustandsdichten für metallische und halbleitende CNTs	17
Abb. 2.1	Ramanspektrum von Peapods mit 488 nm angeregt	19
Abb. 2.2	TEM-Aufnahme von C ₆₀ -Ketten in SWCNT-Bündeln	20
Abb. 2.3	OAS Spektrum der Laserablation SWCNT von H. Kataura	22
Abb. 2.4	FT Raman Spektrum bei 1064 nm von Laserablation SWCNTs	22
Abb. 2.5	Darstellung für Raman- und ir-aktive Schwingungsmoden	26
Abb. 3.1	Strahlengang eines Tripelmonochromatorspektrometers	28
Abb. 3.2	Fotographie: Raman Spektrometer an der Universität Wien	29
Abb. 3.3	Fotographie: Probenhalterung	30
Abb. 3.4	Fotographie: Kryostateinsatz	31
Abb. 3.5	Fotographie: Kryostatkammer mit montiertem Kryostateinsatz	31
Abb. 4.1	Ramanspektrum Probe 3, RBM, 568 nm wie gemessen	37
Abb. 4.2	Ramanspektrum Probe 4, G-Linie, 488 nm wie gemessen	38
Abb. 4.3	Übersichtsspektrum der Probe1 von 100 bis 3400 cm ⁻¹	40
Abb. 4.4	Spektren zur Ausheizung der Probe 1 bei 1280 °C, 676 nm	41
Abb. 4.5	Verschwinden der Peapodlinien in der Probe 1 bei 488 nm, 1280 °C	42
Abb. 4.6	Spektrum der bei 1200 °C behandelte Probe 2, 676 nm	43
Abb. 4.7	Spektren der bei 1250 °C behandelten Probe 3, 647 nm	44
Abb. 4.8	Detailansicht der inneren RBM der Probe 4, 1100 °C , 676 nm	45
Abb. 4.9	Peapodsignalverlauf Probe 4, Zoom auf Ag(2), 1100 °C, 488 nm	45
Abb. 5.1	RBM der Probe 1 und Probe 5, jeweils 1280 °C und 568 nm	47
Abb. 5.2	Detailansicht der Ag(2)-Mode der Probe 1, 1280 °C , 488 nm	48
Abb. 5.3	G-Linie der Probe 1 und Probe 5, jeweils 1280 °C und 647 nm	49
Abb. 5.4	Hochauflösende Spektren der RBM innerer CNTs , Probe 1, 568 nm	50

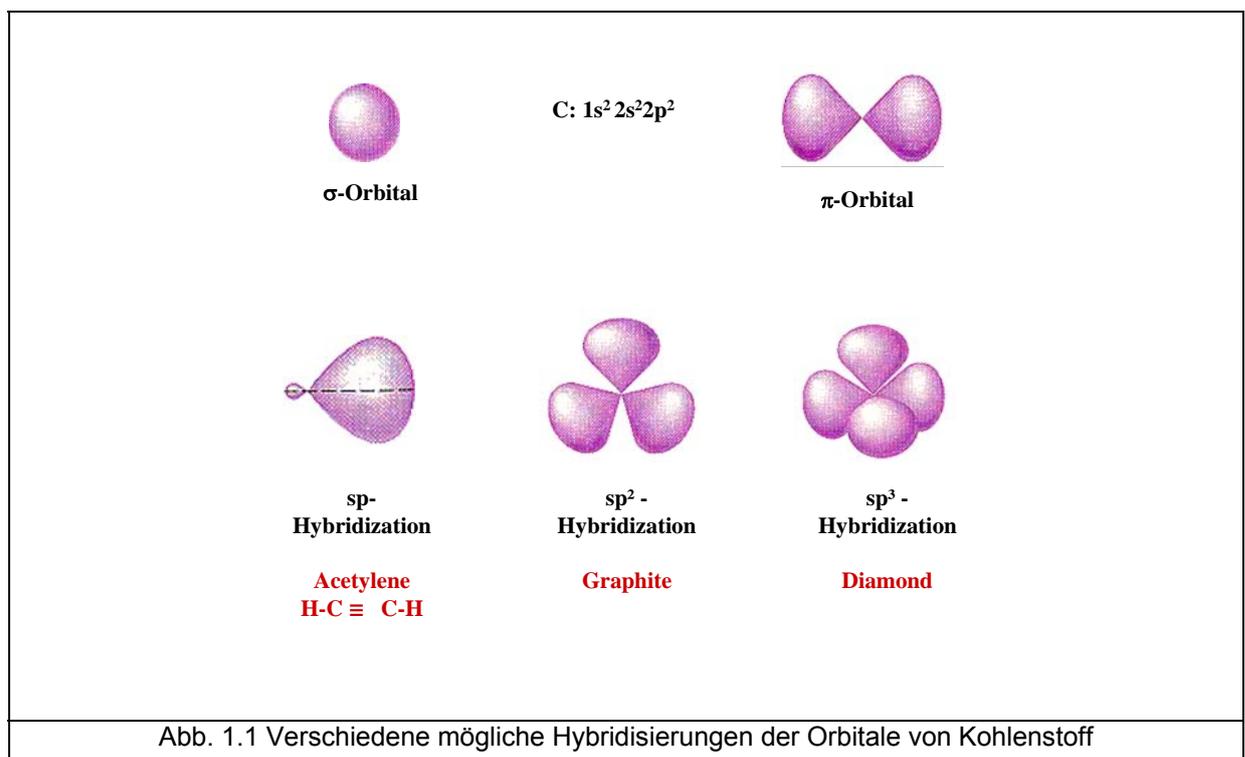
Abb. 5.5	Verhältnis der Linienintensitäten aller RBM-Linien, 568 nm, Probe 1	50
Abb. 5.6	Spektrum RBM von DWCNTs, Probe 4, 568 nm	51
Abb. 5.7	Probe 4, G-Linie, Ag(2) und Hg(7) Linien, 488nm	52
Abb. 5.8	C ₆₀ Signalverlust Probe 1 und 4	53
Abb. 5.9	Entwicklung des Signals zweier innerer Röhren	54

Kapitel 1 – Einleitung

Kohlenstoff kommt in der Natur in den verschiedensten Formen und Verbindungen vor. Diese Arbeit konzentriert sich auf reine Kohlenstoffverbindungen. Kohlenstoff ist in der Lage, Strukturen in vier unterschiedlichen Dimensionen zu bilden. Die dreidimensionale Struktur ist die bekannteste Kohlenstoffstruktur, der Diamant. Die zweidimensionale Struktur des Kohlenstoffs heißt Graphit, welcher aus einzelnen Graphenebenen aufgebaut ist. Rollt man eine dieser Ebenen auf, erhält man eine eindimensionale Röhrenstruktur, das Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Fullerene sind schließlich die nulldimensionale Form. Hierbei handelt es sich um kugelartige Kohlenstoffmoleküle.

1.1 Elektronische Struktur von Kohlenstoffphasen

Die Vielfalt der Erscheinungsformen des Kohlenstoffes ist eine unmittelbare Folge seiner speziellen elektronischen Struktur. Ein neutrales Kohlenstoffatom hat die elektronische Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Die vier Orbitale in der zweiten Schale können in Verbindungen unterschiedlich hybridisiert werden, wie in Abb. 1.1 ersichtlich ist.



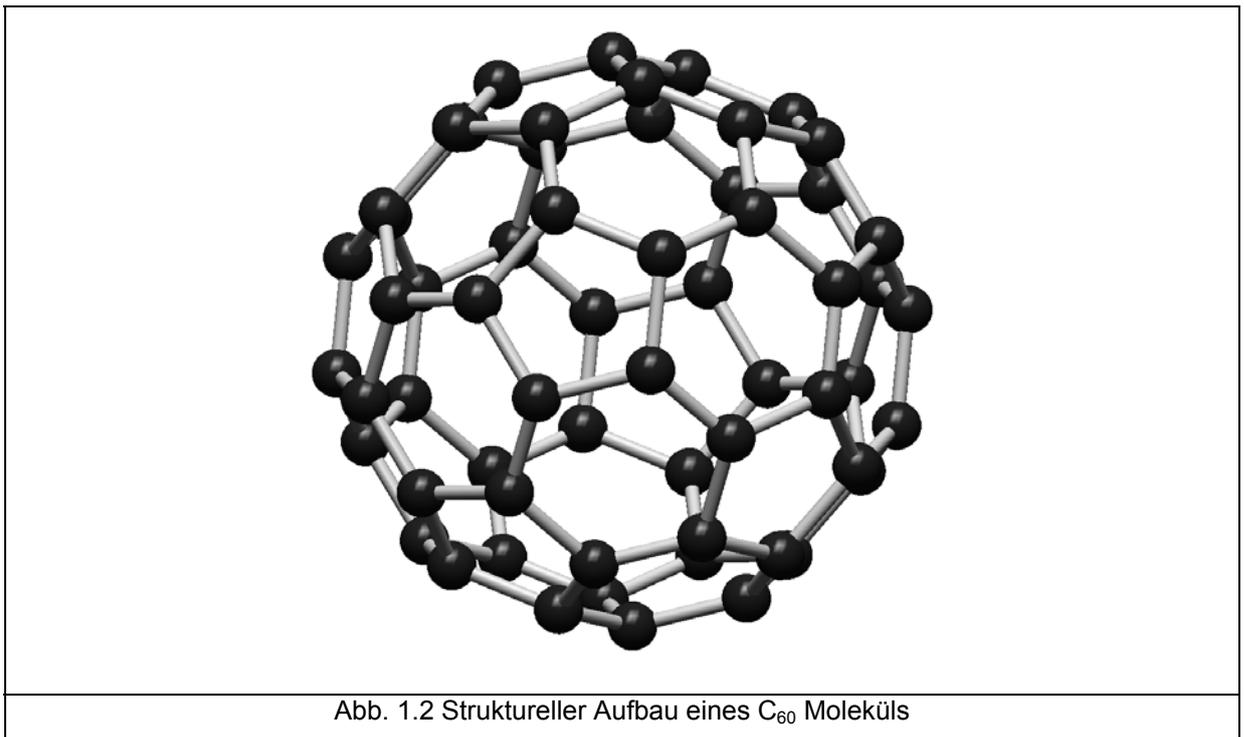
Bei jeder Hybridisierung geht zunächst eines der Elektronen des doppelt besetzten 2s Niveaus in das dritte beim neutralen Atom unbesetzte 2p Orbital über. Dies wird auch als „Promotion“ bezeichnet. Die vier dadurch entstehenden Orbitale können unterschiedlich hybridisieren. In der Diamantstruktur ist der Kohlenstoff sp^3 hybridisiert. Die vier Orbitale bilden dabei eine tetraedrisch angeordnete Form, wobei die hantelförmigen Orbitale von einer Tetraederecke zum Mittelpunkt der gegenüberliegenden Tetraederfläche ausgerichtet sind. Graphit ist eine sp^2 hybridisierte Form des Kohlenstoffs und besteht aus äquidistanten Graphenebenen. Bei der sp^2 Hybridisierung liegt eine Mischung von einem 2s und zwei 2p Orbitalen vor, die in einer Ebene angeordnet sind und gegeneinander um 120° verdreht sind. Im Falle von einer Graphenebene entsteht so ein hexagonales Gitter. Das dritte 2p Orbital steht normal auf die Ebene.

1.2 Graphit – sp^2 hybridisierter Kohlenstoff

Graphit ist ein Material mit sehr interessanten physikalischen Eigenschaften. Er ist eine sehr stabile Struktur von Kohlenstoff. Dieses Material ist schichtweise aufgebaut. Die einzelnen Schichten werden Graphenebenen genannt. Bei genauerer Betrachtung weisen diese eine typische hexagonale Bienenwabenstruktur auf. Die Elementarzelle von Graphen besteht aus zwei Atomen. Die Kohlenstoffbindungs­länge zwischen den Atomen in der Graphenebene beträgt 0,142 nm. Die einzelnen Bienenwaben der verschiedenen Schichten sind im Graphit versetzt gestapelt. Betrachtet man zwei solche versetzte Lagen, so findet sich ein Atom der Elementarzelle in der Mitte des Sechsecks und das andere über einem Atom der benachbarten Lage. Der Abstand der einzelnen Ebenen beträgt 0,334 nm. Die Wechselwirkung mit den drei Nachbaratomen in derselben Ebene ist dabei wesentlich stärker als die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn in den benachbarten Ebenen. In der Ebene gibt es starke kovalente Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen mit den nächsten drei Nachbaratomen, während zwischen benachbarten Ebenen lediglich eine van der Waals Wechselwirkung besteht. Durch diese Eigenheit ergeben sich stark anisotrope Materialeigenschaften für Graphit entlang der Graphenebenen und normal auf diese.

1.3 Fullerene

Fullerene [1] sind wie die Graphenebenen sp^2 hybridisierte Kohlenstoffstrukturen, allerdings mit einer sp^3 Zumischung wegen der Krümmung. Die Krümmung zu einer Kugel wird dabei durch das Einfügen von Fünfecken in die Hexagonstruktur der Graphenebene erreicht. Um die kugelförmige Struktur des Fulleren zu erreichen werden genau 12 Fünfecke benötigt. Diese erhält man aus der Eulerschen Polyederregel welche folgende Form hat: $E + F - K = 2$. E bezeichnet die Ecken, F die Flächen und K die Anzahl der Kanten des Polyeders. Damit das Molekül stabil ist, dürfen sich die Fünfecke nicht berühren. Jedes Fünfeck ist ausschließlich von Sechsecken umgeben. Die sich aus dieser Voraussetzung ergebende Struktur ist bei 20 Hexagonen das bekannteste der Fullerene, das C_{60} Molekül. Abb. 1.2 zeigt eine graphische Darstellung der Struktur des Moleküls.



Das C_{60} Molekül besitzt I_h Symmetrie, die bei Molekülen höchstmögliche Symmetrie. Alle weiteren Fullerene lassen sich durch Hinzufügen von C_2 Einheiten aus C_{60} konstruieren.

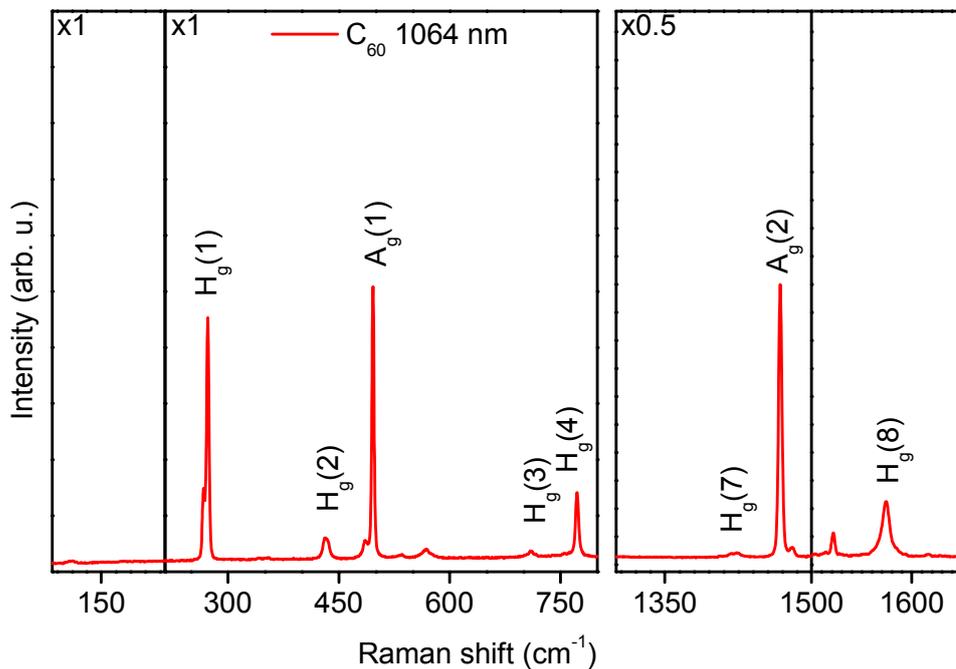


Abb. 1.3 Ramanspektrum von C_{60} mit 1064 nm angeregt. Den einzelnen Linien wurden die jeweiligen Schwingungsmoden des C_{60} Moleküls zugeordnet. Die Zahlen in den linken oberen Ecken geben jeweils den Vergrößerungsfaktor für den dargestellten Bereich an.

Abb. 1.3 zeigt ein Ramanspektrum eines aus C_{60} Molekülen aufgebauten Einkristalls. Zur Anregung wurde ein blauer Laser bei 488 nm verwendet, weil dieser energetisch recht gut mit der Resonanzfrequenz des Moleküls übereinstimmt. Bei den Linien, die man im Spektrum beobachtet, handelt es sich um sechs H_g Moden und zwei A_g Moden.

Neben C_{60} gibt es noch weitere, größere Moleküle mit ähnlicher Form. Die Symmetrie der größeren Fullerene ist im Allgemeinen niedriger als die von C_{60} . Durch die steigende Anzahl von Atomen ergibt sich eine Anzahl von stabilen Pentagonanordnungen im Molekül, sogenannte Strukturisomere. Beispiele für größere Fullerene sind C_{70} und C_{80} .

1.4 Einwandige Kohlenstoffröhrchen

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren (single wall carbon nanotubes, SWCNTs) sind Zylinder aus Graphenebenen. Durch Aufrollen der Graphenebene erhält man Kohlenstoffröhren (carbon nanotubes, CNT) [2]. Die Krümmung der Graphenebene, die durch dieses Aufrollen entsteht, hat zur Folge, dass die perfekte sp^2 Hybridisierung der Graphenebene gestört wird. Wird das Nanoröhrchen kleiner, erhöht sich die Krümmung der Graphenebene. Gleichzeitig erhält man mit zunehmender Krümmung einen wachsenden sp^3 Anteil.

Kohlenstoffnanoröhren wurden erstmals 1991 von S. Iijima entdeckt [3]. Seither wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung von Röhrchen entwickelt. Zu den wichtigsten Verfahren mit Durchmessern im Bereich von 1 bis 2 nm zählen Laserverdampfung [4], Bogenentladung [5] und der CVD Prozess [6]. Die Röhrchen können beliebig lang werden, typische Längen liegen aber im μm Bereich. Unter Standardbedingungen ordnen sich CNTs in Bündeln an. Die Bündel werden wie die Graphenebenen im Graphit durch Van der Waals Kräfte zusammengehalten.

Das besondere Interesse an den Kohlenstoffnanoröhrchen liegt in deren speziellen Eigenschaften begründet. Sie zeichnen sich durch hohe Biegsamkeit und Reißfestigkeit aus. Auch die Elektronikindustrie setzt Hoffnung in diese Nanostrukturen, da es sowohl CNTs mit metallischem als auch halbleitendem Verhalten gibt. CNTs werden heute unter anderem als Kandidaten für neue Verbundwerkstoffe und bottom-up Ansätze in der Miniaturisierung elektronischer Bauteile gehandhabt.

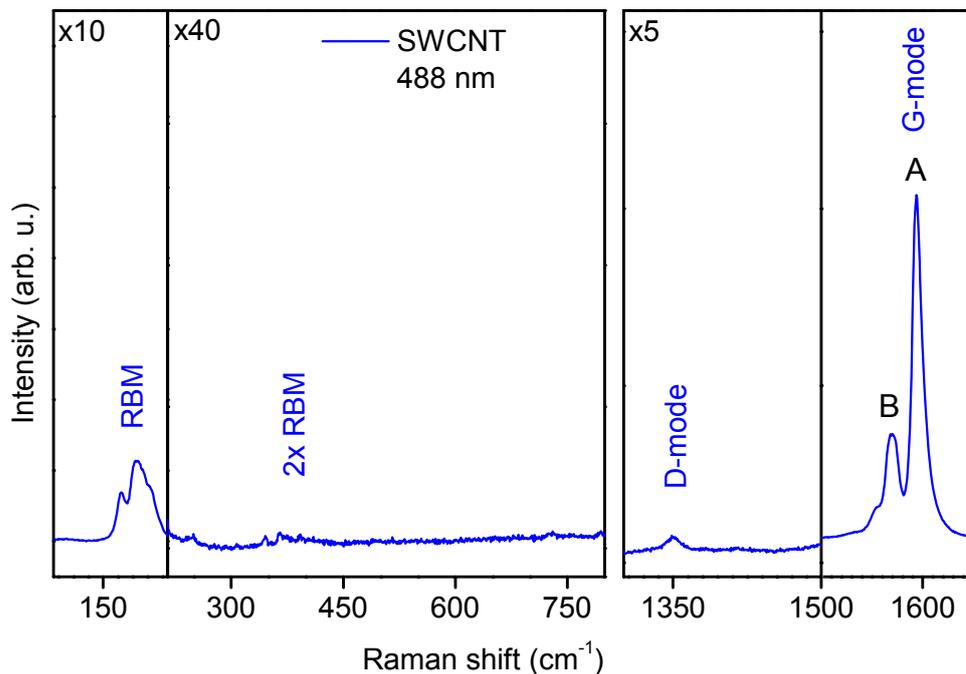
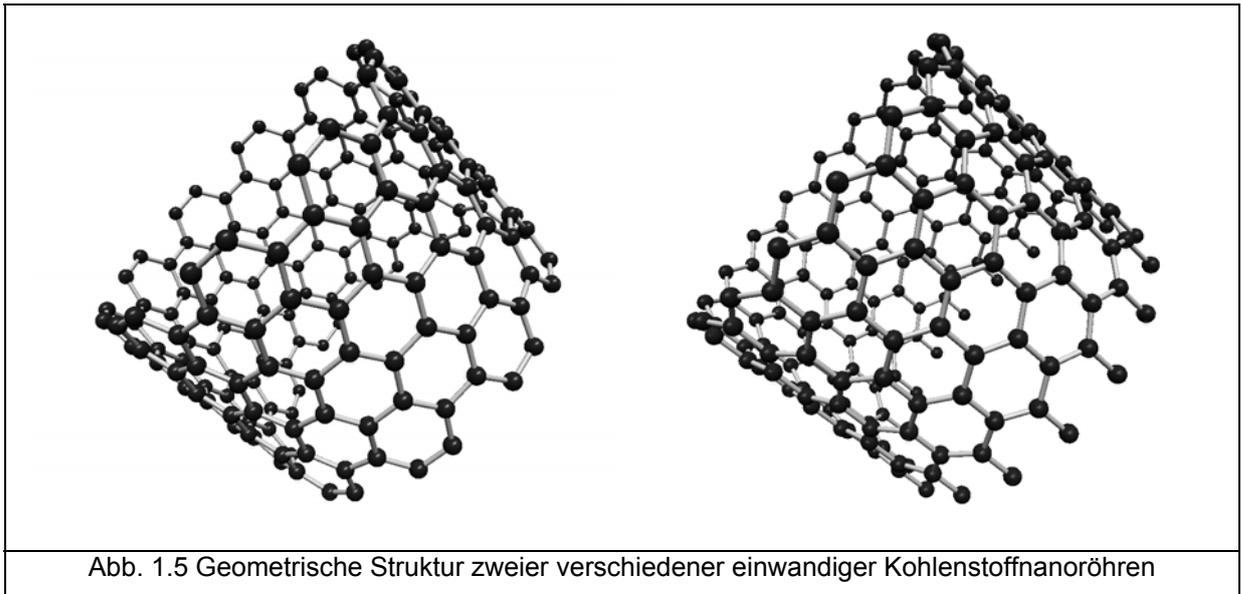


Abb. 1.4 Ramanspektrum von SWCNTs, die mit 488 nm angeregt wurden. Den einzelnen Linien wurden die charakteristischen Schwingungsmoden der SWCNTs zugeordnet. Die Faktoren in den linken oberen Ecken geben jeweils den Vergrößerungsfaktor für den dargestellten Bereich an.

In Abb. 1.4 wird ein Raman Spektrum von SWCNTs gezeigt. Die Linie die man im ersten Fenster beobachtet, ist der radialen Atmungsmode (radial breathing mode, RBM) von SWCNTs zugeordnet. Die Linienlage und die Breite dieser Linie gibt Aufschluss über die Durchmesser-Verteilung der SWCNTs in der gemessenen Probe [7] [8]. Die Linien bei 400 cm^{-1} sind ebenfalls der RBM zugeordnet. Die Signalverschiebung entspricht zweimal der Phononenenergie der RBM. Im dritten Bereich erkennt man die Defektmode oder D-Mode. Diese Mode steht im Zusammenhang mit Störungen der Translationssymmetrie entlang der CNTs. Die G-Mode, welche im vierten Fenster des Bildes abgebildet ist, kommt von der C=C Streckerschwingung, wobei die Komponente A der LO Schwingung längs der Röhrenachse und die Komponente B der TO Schwingung tangential zur Röhrenachse zugeordnet wird. Abb. 1.5 zeigt graphische Darstellungen von zwei Nanoröhren.



1.4.1 Geometrische Struktur

Bei CNTs handelt es sich um eindimensionale Festkörper. Diese Festkörper kennzeichnet eine diskrete Translationssymmetrie längs einer Achse. Die Elementarzelle besteht aus einem Zylindermantel. Die einzelnen Arten unterscheiden sich durch die Zylinderhöhe, den Zylinderdurchmesser sowie die Orientierung der Aufrollrichtung der Mantelfläche des CNTs in der Graphenebene. Längs des Umfangs muss dabei auf periodische Randbedingungen geachtet werden. Dies hat zur Folge, dass nur eine diskrete Menge geometrisch erlaubter Durchmesser realisiert werden kann.

Die geometrische Struktur eines SWCNTs, und damit auch die daraus resultierenden physikalischen Eigenschaften werden durch den Chiralitätsvektor H vollständig bestimmt [9]. Beim Chiralitätsvektor H handelt es sich um den Hamadavektor, der auch als Faltungsvektor bezeichnet wird. Dieser Vektor verbindet zwei beliebige äquivalente Gitterpunkte in der Graphenebene und hat daher die Form $m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2$. m und n sind die chiralen Indizes des Röhrchens. Die beiden Punkte A und 0 werden beim Aufrollen zur Deckung gebracht. Dadurch wird H zum Umfang des Nanoröhrchens. Der Vektor normal zu H wird Translationsvektor T genannt. Er gibt die Länge der Elementarzelle und somit die Höhe des Zylindermantels des SWCNT an. In Abb. 1.6 werden die zweckmäßig gewählte Vektorbasis und diese beiden Vektoren, Hamadavektor und Translationsvektor, dargestellt. Der chirale Winkel Θ

bezeichnet den Winkel zwischen zick zack (englisch zig zag) Richtung und dem Chiralitätsvektor H. Aufgrund der hohen Symmetrie der Graphenebene kann dieser Winkel nur Werte zwischen 0° und 30° annehmen. Für die speziellen Winkel $\theta = 0^\circ$ und 30° wird der Translationsvektor minimal und damit die Elementarzelle besonders klein. Diese speziellen Vektoren sind ebenfalls in Abb. 1.6 abgebildet. Wenn man die Graphenebene entlang dieser speziellen Hamadavektoren aufschneidet und dann die entstandenen Ränder betrachtet, wird die Namenswahl für die beiden Vektoren, „armchair“ und „zig zag“, klar ersichtlich. Der Vektor bei $\theta = 0^\circ$ bildet ein „zig zag“ Muster und jener bei $\theta = 30^\circ$ erinnert an einen „armchair“. Die große Menge aller anderen CNT-Realisierungen zwischen diesen ausgezeichneten Vektoren werden als chirale CNT bezeichnet.

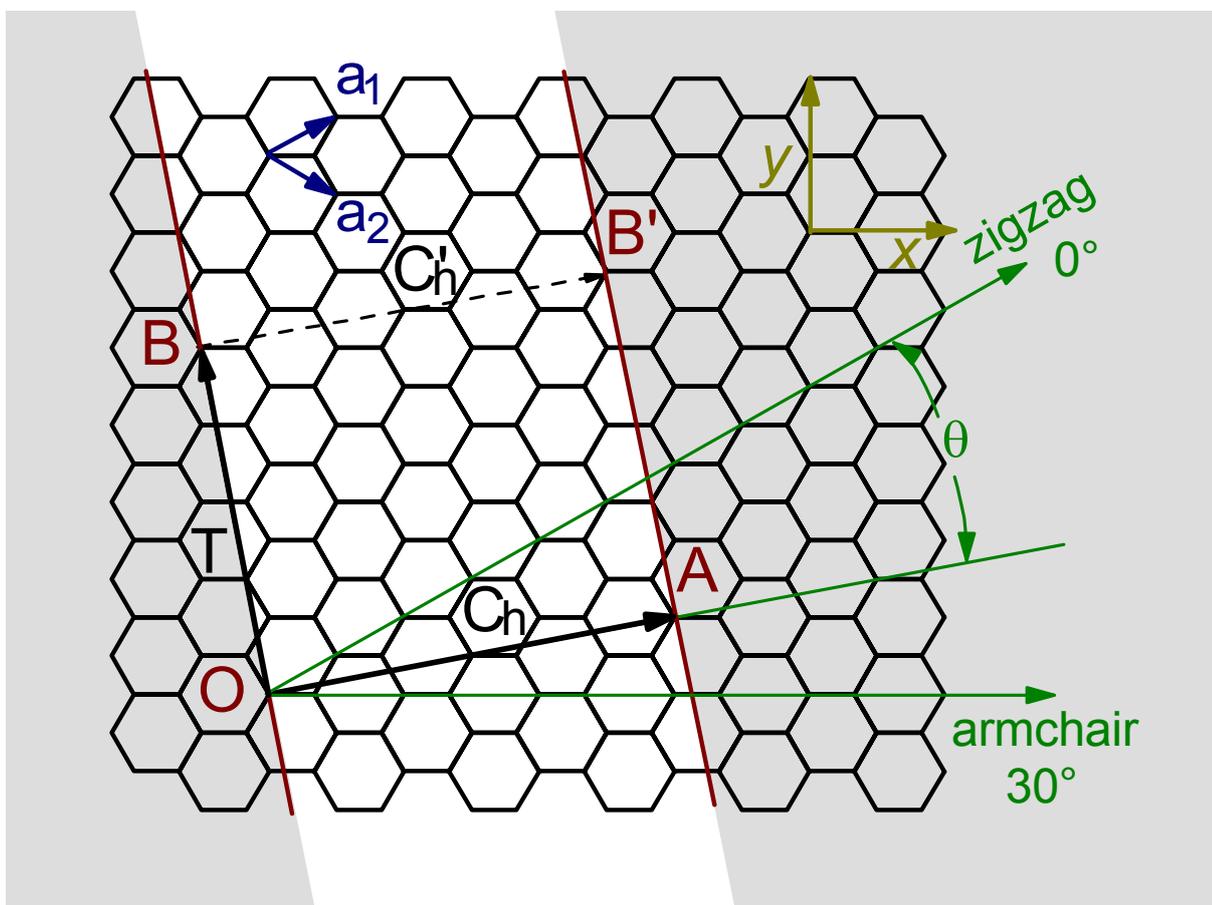


Abb. 1.6 Einheitszelle eines (4,2) CNT (blau) in der Graphenebene. a_1 und a_2 spannen die zweiatomige Elementarzelle auf. Der Chiralitätsvektor H zeigt von O nach A und T von O nach B. Der H Vektor von armchair und zig zag CNTs zeigt in die jeweilige eingezeichnete Richtung. Der chirale Winkel θ liegt zwischen H und der zig zag Richtung. Der gesamte Bildausschnitt entspricht 10 Elementarzellen des (5,5) armchair CNT, nach [10].

Die Werte für m und n sind ganze Zahlen und geben an, wie viele Schritte in a_1 bzw. in a_2 Richtung benötigt werden, um den gewünschten Vektor darzustellen. In kartesischen Koordinaten lauten die Einheitsvektoren a_1 und a_2 der neuen schiefwinkligen Vektorbasis des Graphengitters [11]:

$$a_1 = a_0 \begin{pmatrix} 3/2 \\ -\sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad a_2 = a_0 \begin{pmatrix} 3/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Der Wert von $a_0 = 0.141$ nm entspricht dabei dem C-C Abstand in der Graphenebene ist. Stellt man H mit diesen Vektoren dar, werden armchair und zickzack CNTs ganz leicht erkennbar. Bei armchair CNTs sind die beiden Vektoren in Richtung der Einheitsvektoren, aus welchen sich H zusammensetzt, gleich lang, also $m = n$. Bei zickzack CNTs ist einer dieser Vektoren 0 und H somit parallel zum anderen Einheitsvektor, also $m \neq 0$ und $n = 0$. Der Vektor H ist invariant unter Austausch von m und n . Diese Operation entspricht einer Spiegelung an der armchair Richtung. Dabei wird die Graphenebene in sich selbst übergeführt. Unter Verwendung der Vektoren a_1 und a_2 erhält man den metrischen Tensor:

$$T_m = 3a_0^2 \begin{pmatrix} 1 & 1/2 \\ 1/2 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Der Durchmesser d eines CNTs mit den Indizes m und n lässt sich mittels

$$d = \frac{a_0 \sqrt{3}}{\pi} \sqrt{m^2 + mn + n^2} \quad (3)$$

berechnen. Der Chiralitätswinkel θ kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\Theta = \arccos \frac{m + 2n}{2\sqrt{m^2 + mn + n^2}} \quad (4)$$

Der Translationsvektor T kann ebenfalls in dieser Basis in der Form $(t_1 a_1, t_2 a_2)$ dargestellt werden. Da das Skalarprodukt der Vektoren T und H gleich 0 sein muss, folgt für die Komponenten

$$t_1(m + 2n) + t_2(2m + n) = 0 \quad (5)$$

und weiters mit einem beliebigen Parameter λ :

$$t_1 = \lambda(2m + n) \quad t_2 = -\lambda(m + 2n) \quad (6)$$

t_1 und t_2 müssen jeweils ganze Zahlen sein. Dabei ist darauf zu achten, dass t_1 und t_2 kleinstmöglich gewählt werden, damit T genau der Länge der Elementarzelle des CNT entspricht und nicht etwa einem Vielfachen der Elementarzelle. Diese Lösung findet man einfach durch Kürzen mit dem größtem gemeinsamen Teiler (ggT) von $(2m+n)$ und $(m+2n)$. Auf diese Weise wird der Translationsvektor eindeutig bestimmt und hat in der Basis von a_1 und a_2 folgende Form:

$$T = \frac{1}{d_r} \begin{pmatrix} 2m+n \\ m+2n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad d_r = \text{ggT}(2m+n, m+2n) \quad (7)$$

$$|T| = 3a_0 \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{d_r} \quad (8)$$

Das von den Einheitsvektoren a_1 und a_2 aufgespannte Parallelogramm enthält zwei Kohlenstoffatome. Daher berechnet man die Anzahl der C Atome je CNT-Elementarzelle durch

$$N = 4 \frac{m^2 + mn + n^2}{d_r} \quad (9)$$

1.4.2 Elektronische Eigenschaften von Graphen und Nanoröhren

Die Kohlenstoffatome in Graphen bilden drei sp^2 Orbitale in einer Ebene und normal dazu ein p Orbital. Die drei sp^2 Orbitale bilden σ Bindungen in der Ebene zu den drei nächsten Nachbarn, und das verbleibende p Orbital bildet eine π Bindung. Die Energielücke zwischen bindendem und antibindendem σ Band beträgt in etwa 25 eV und ist damit viel zu groß, um bei Streuexperimenten mit sichtbarem Licht eine Rolle zu spielen [11]. Interessant sind daher die Elektronen im π Band mit den zugehörigen Löchern im antibindenden π^* Band, weshalb wir uns speziell auf die Zustandsdichte der π Elektronen beschränken werden. Die Einheitszelle von Graphen besteht aus zwei C Atomen und besitzt damit auch zwei π Elektronen. Es muss folglich auch zwei π Bänder geben. Diese Bänder lassen sich in guter Näherung mit einem Tight Binding Modell beschreiben. Aus der Theorie für die Tight Binding Näherung erhält man die Sekulärgleichung

$$\det(H - ES) = 0 \quad (10)$$

Mit H in dieser Gleichung ist der Hamiltonoperator bezeichnet. E ist die Energie als Funktion des Impulses. S ist die Matrix für die Überlappe der Blochfunktionen. Die Gleichung bestimmt die Energie-Impuls Relationen $E(k)$ und dadurch auch die Bandstruktur. Die Elemente der Transfermatrix erhält man durch $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$. ϕ_i und ϕ_j sind Bloch Funktionen, wobei die Matrix S deren Überlappe $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ enthält. Durch die zwei Atome an den Positionen A und B in der Einheitszelle sind S und H 2x2 Matrizen. Die Blochfunktionen für Graphen lauten dann

$$\Phi_{AB}(r) = \frac{1}{N} \sum_R e^{ikr} \phi_{AB}(r - R) \quad (11)$$

N beschreibt die Anzahl der Elementarzellen, R ist der Ortsvektor zu Atomen an einem der Plätze A oder B in der Elementarzelle, $\phi_{A,B}$ sind die identen atomaren Wellenfunktionen für den elektronischen 2p Zustand. In dieser allgemeinen Form lässt sich die Berechnung aber noch nicht durchführen. Wir beschränken uns in guter Näherung also darauf, lediglich den Überlapp, also die Wechselwirkung nächster Nachbarn zu betrachten. Das bedeutet, dass jedes Atom am Ort A nur drei nächste Nachbarn auf B hat und umgekehrt.

$$H_{AB} = \langle \phi_A(r) | H | e^{ikR_1} \phi(r - R_1) + e^{ikR_2} \phi(r - R_2) + e^{ikR_3} \phi(r - R_3) \rangle \quad (12)$$

R_i sind die Koordinaten der nächsten Nachbarn. Alle drei Nachbarn sind gleich weit entfernt und $\phi_{A,B}(r)$ sind kugelsymmetrisch. Dadurch lässt sich der Term

$\langle \phi_A(r) | H | \phi_B(r - R_i) \rangle = \gamma_0$ herausheben, wobei es sich bei γ_0 um das Transferintegral zwischen nächsten Nachbarn handelt. Setzt man nun die Atomkoordinaten ein, erhält man

$$H_{AB} = \gamma_0 \left[\exp ia_0 \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2\sqrt{3} \end{pmatrix} + \exp ia_0 \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/2 \\ 1/2\sqrt{3} \end{pmatrix} + \exp ia_0 \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ -1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \right] \quad (13)$$

Die restlichen Komponenten von H werden auf dieselbe Weise gewonnen. Durch Umformen der Gleichung (13) folgt

$$H_{AB} = \gamma_0 \left(\exp(-ia_0 k_y / \sqrt{3}) + 2 \cos(a_0 k_x / 2) \exp(ia_0 k_y / 2\sqrt{3}) \right) \quad (14)$$

Anschließend werden noch die Elemente der 2x2 Matrix S aus Gleichung (10) bestimmt, welche die Überlappe der Blochfunktionen enthalten. Als Näherung werden die Nebendiagonalelemente Null gesetzt. Damit wird S zur Einheitsmatrix $S_{AB} = \delta_{AB}$ und die Lösung der Sekulärgleichung (10) zu

$$E(k) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos(a_0 k_x \sqrt{3} / 2) \cos(a_0 k_y / 2) + 4 \cos(a_0 k_y / 2)^2} \quad (15)$$

Diese Dispersionsrelation ist für das Leitungsband und das Valenzband in Abb. 1.7 dargestellt.

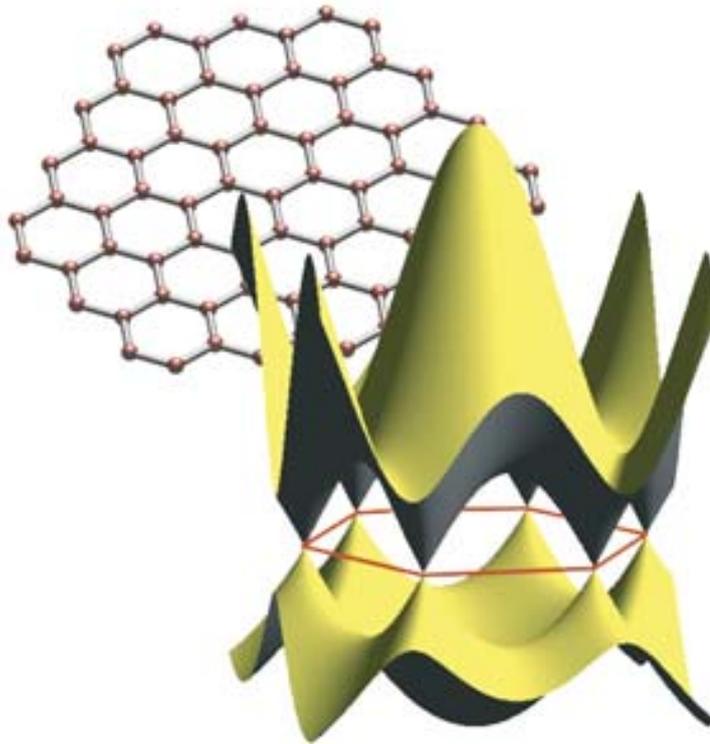


Abb. 1.7 2D Bandstruktur von Graphen. An den 6 K Punkten berührt das Leitungsband die aus 6 Punkten bestehende Fermifläche ($E=0$) und damit auch das Valenzband. Die Asymmetrie von Valenz und Leitungsband wurde gemäß [12] berücksichtigt, nach [13].

Die elektronische Struktur von CNTs lässt sich direkt aus Gleichung (15) bestimmen. Der Impuls entlang des Chiralitätsvektors H muss dafür jedoch diskrete Werte annehmen, um die periodischen Randbedingungen zu erfüllen. Für ein CNT gibt es also keine zweidimensionale Bandstruktur mehr, sondern nur noch Schnitte mit dieser parallel zur Achse des CNTs. Betrachtet man ein armchair ($m,n=m$) CNT, so ist dessen Umfang durch $3a_0m$ gegeben. Daraus folgt unmittelbar

$$3a_0mk_x = 2\pi j \quad j = 1, \dots, 2m .$$

Für ein armchair CNT gibt es also gerade $2m$ parallele Schnitte. Für ein zick zack ($m,n=0$) CNT erhält man $\sqrt{3}a_0k_x m = 2\pi j \quad j = 1, \dots, 2m .$

Durch das Einsetzen dieser Randbedingungen führt (15) für armchair CNTs zu (16) und für zick zack CNTs zu den Subbändern (17)

$$E(k) = \pm\gamma_0 \left[1 \pm \cos \frac{\pi j}{m} \cos \frac{ka}{2} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2} \right] \quad j = 1, \dots, 2m \quad (16)$$

$$E(k) = \pm\gamma_0 \left[1 \pm \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{\pi j}{m} + 4 \cos^2 \frac{\pi j}{m} \right] \quad j = 1, \dots, 2m , \quad (17)$$

wobei $\gamma_0 = 2.9[eV]$ das Transferintegral und $a = 0.246[nm] = \sqrt{3}a_0$ die Gitterkonstante von Graphen sind. Der Impuls k geht für jedes Subband von $-\pi/L$ bis $+\pi/L$, L gibt die Länge der Elementarzelle des jeweiligen CNT an. Für chirale CNTs gilt der allgemeine Fall (18)

$$E_{m,n}(k) = \pm \gamma_0 \sqrt{3+2 \left[\begin{aligned} & (-1)^{\frac{m+2n}{d_r}} \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \frac{m}{\sqrt{m^2+mn+n^2}} + j\pi \frac{m+2n}{m^2+mn+n^2} \right) + \\ & (-1)^{\frac{2m+n}{d_r}} \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \frac{-n}{\sqrt{m^2+mn+n^2}} + j\pi \frac{2m+n}{m^2+mn+n^2} \right) + \\ & (-1)^{\frac{-m+n}{d_r}} \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \frac{m+n}{\sqrt{m^2+mn+n^2}} + j\pi \frac{-m+n}{m^2+mn+n^2} \right) \end{aligned} \right]} \quad (18)$$

$$d_r = ggT(2m+n, m+2n) \quad j = -\frac{m^2+mn+n^2}{d_r}, \dots, \frac{m^2+mn+n^2}{d_r} - 1$$

Die Anzahl der Subbänder muss der Anzahl der Atome (π Elektronen) in der Elementarzelle entsprechen. Für j gibt es $2(m^2+mn+n^2)$ verschiedene Werte und zusätzlich noch je 2 Vorzeichen für jeden dieser Werte. Ein Vergleich mit N aus (9) zeigt explizit, dass dies tatsächlich der Fall ist. Das positive Vorzeichen steht für das Leitungsband, das negative Vorzeichen für das Valenzband.

Die Zustandsdichte ist dann gegeben durch Gleichung (19)

$$g(\varepsilon) = \int_{E_{m,n}=\varepsilon} \frac{s}{\partial E_{m,n}(k)} dk \quad (19)$$

Hier werden die reziproken Steigungen der Bandstruktur gleicher Energie aufintegriert. Der Grad Entartung wird mit s angegeben und ist in diesem Fall 2 für die Spin-Einstellungen Spin hinauf und Spin hinunter. Jedes Minimum oder Maximum in einem Band wird zu einer van Hove Singularität. Die CNTs haben entweder metallischen oder halbleitenden Charakter. Das hängt davon ab, ob einer der parallelen Schnitte durch die zweidimensionale Bandstruktur von Graphen einen

der K-Punkte trifft oder nicht. Für alle metallischen CNTs ist in der Tight Binding Näherung

$$\frac{(m-n)}{3} = j \quad j = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty \quad (20)$$

eine hinreichende und notwendige Bedingung.

Die Übergangsenergien zwischen den van Hove Singularitäten im Valenz und Leitungsband skalieren in erster Näherung mit dem inversen Durchmesser.

Eine einfache Näherungsformel zur Berechnungen der Übergangsenergien lautet:

$$\varepsilon_{ij} \approx i \frac{2\gamma_0 a_0}{d} \quad (21)$$

Für alle Werte von ε für $(i \bmod 3) = 0$ spricht man von einem metallischen Röhrrchen.

Diese Röhrrchen werden mit ε_{ij}^M nummeriert, wobei $j = i/3$ gesetzt ist. Die anderen

Übergänge werden mit ε_{ij}^S nummeriert, wobei $j = i - (i \text{ div } 3)$ ist.

Für die genaue Berechnung der Übergänge zwischen den van Hove Singularitäten gilt folgende semiempirische Formel [14]:

$$E_{ii}(p, d_t, \theta) = a \frac{p}{d_t} \left[1 + b \log_{10} \frac{c}{p/d_t} \right] + \beta_p \frac{\cos 3\theta}{d_t^2} + \frac{\gamma}{d_t} \quad (21)$$

d_t ist der Durchmesser des Nanoröhrrchens. P ist ein Zählparameter für die Energieübergänge mit $p = 1, 2, 3, \dots$. Die Werte der Parameter lauten:

$$a = 1,049 \text{ nm} \cdot \text{eV}, \quad b = 0,456 \quad c = 0,812 \text{ nm}^{-1}$$

Tabelle 1.1: Fitparameter für β nach [14]. Die Werte wurden aus einem experimentellen Katauraplot [15] bestimmt.

	E_{11}^S	E_{22}^S	E_{11}^M	E_{33}^S	E_{44}^S
p	1	2	3	4	5
β_p (eV)	0,05(I)	-0,19(I)	-0,19(L)	0,42(I)	-0,4(I)
β_p (eV)	-0,07(II)	0,14(II)	0,26(U)	-0,42(II)	0,4(II)

$\gamma=0$ für $p=1,2,3$; $\gamma=0,305$ für $p=4,5$

(I) und (II) sind Bezeichnungen für die Nanotube-Familien [16]. Die Familienzuordnung erhält man aus $(n-m) \text{ Mod } 3$. Die metallischen Röhren sind $(n-m) \text{ Mod } 3=0$. Diese Parameter der Tabelle 1.1 wurden aus Ramanmessdaten, welche mithilfe eines Tripelmonochromator-Spektrometers aufgenommen wurden, ermittelt.

Bei sehr dünnen CNTs mit Durchmessern kleiner als 1 nm werden die Voraussetzungen für den Tight Binding Ansatz zunehmend nicht mehr erfüllt. Die Krümmung bewirkt dann eine zunehmende Abweichung von der planaren sp^2 Geometrie. Winkel und Längen sind nicht mehr für alle Bindungen in der Elementarzelle gleich. In Abb. 1.8 ist sowohl die Zustandsdichte eines metallischen (blau) als auch eines halbleitenden (grün) CNTs mit ähnlichem Durchmesser dargestellt. Die Zustandsdichten sind auf die Anzahl der Kohlenstoffatome normiert.

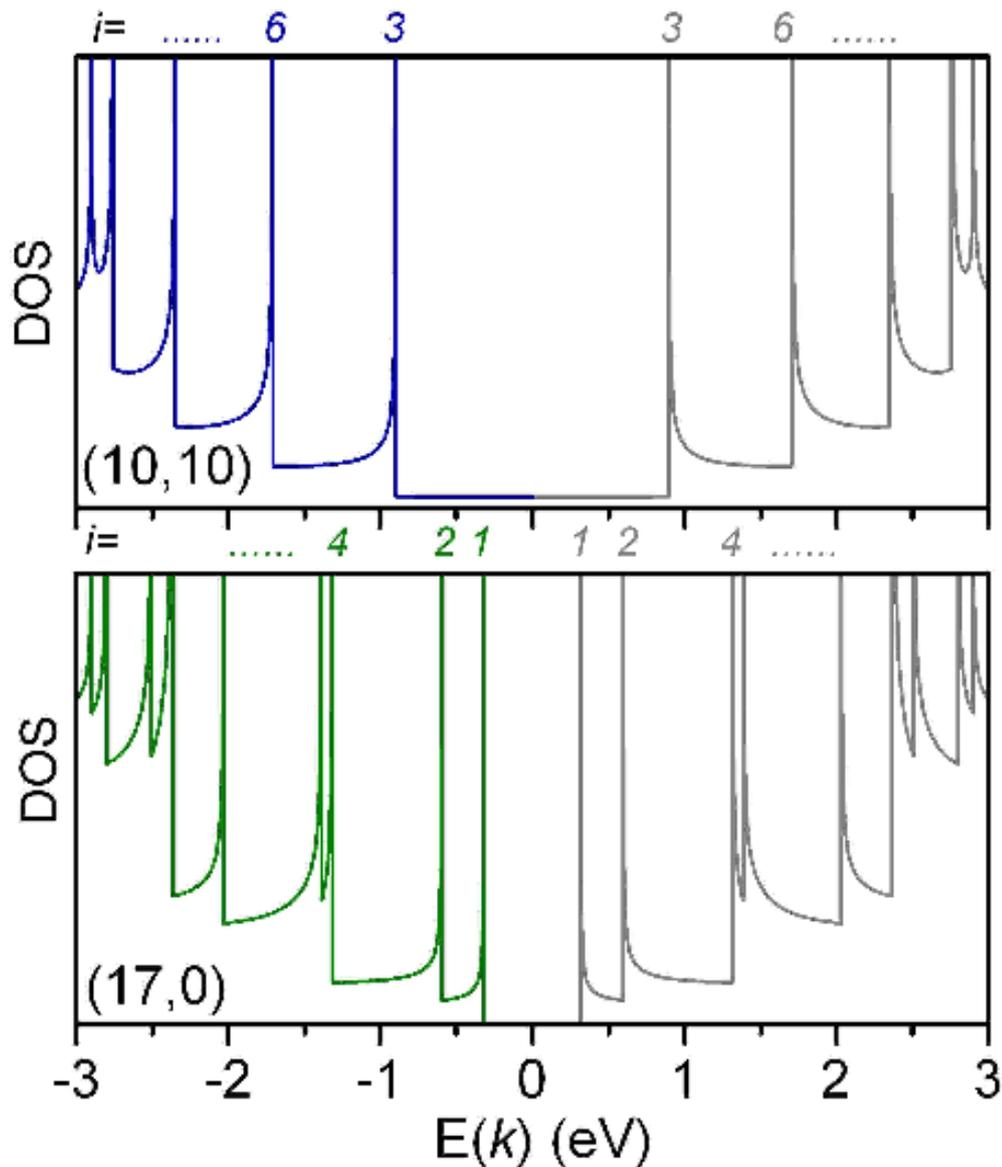


Abb. 1.8 Tight Binding Zustandsdichten für ein metallisches (Blau) und ein halbleitendes CNT (Grün). Es ist die Zustandsdichte je Kohlenstoffatom aufgetragen, nach [10].

1.5 Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen

Bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (multi wall carbon nanotubes, MWCNTs) handelt es sich um konzentrisch ineinander verschachtelte Kohlenstoffröhrchen verschiedenen Durchmessers. Diese MWCNTs erreichen einen Durchmesser von bis zu 200 nm. MWCNTs weisen generell metallisches Verhalten auf und können daher als Leiter oder Drähte in der Mikroelektronik eingesetzt werden. Sie haben zwar noch immer die Röhrchenstruktur, aber wegen der großen

Durchmesser sind quantenmechanische Effekte vernachlässigbar und die Materialeigenschaften entsprechen weitgehend jenen von Graphit.

Kapitel 2 – Stand der Forschung, externe Probenpräparation, Methoden und Zielsetzung der Diplomarbeit

2.1 Peapods und doppelwandige Kohlenstoffnanoröhrchen

Peapods (Erbsenschalen) sind mit C_{60} gefüllte CNTs [17]. Damit die Nanoröhrchen befüllt werden können, brauchen sie einen Innendurchmesser von mindestens 1,18 nm. In den Peapods bilden die C_{60} Moleküle eine lineare Kette im Inneren der Kohlenstoffröhre. Peapods haben ebenfalls eindimensionalen Charakter, wie schon die CNTs selbst. Der Energiegewinn beim Befüllen liegt für C_{60} Peapods in etwa bei 3,5 eV pro Molekül [18].

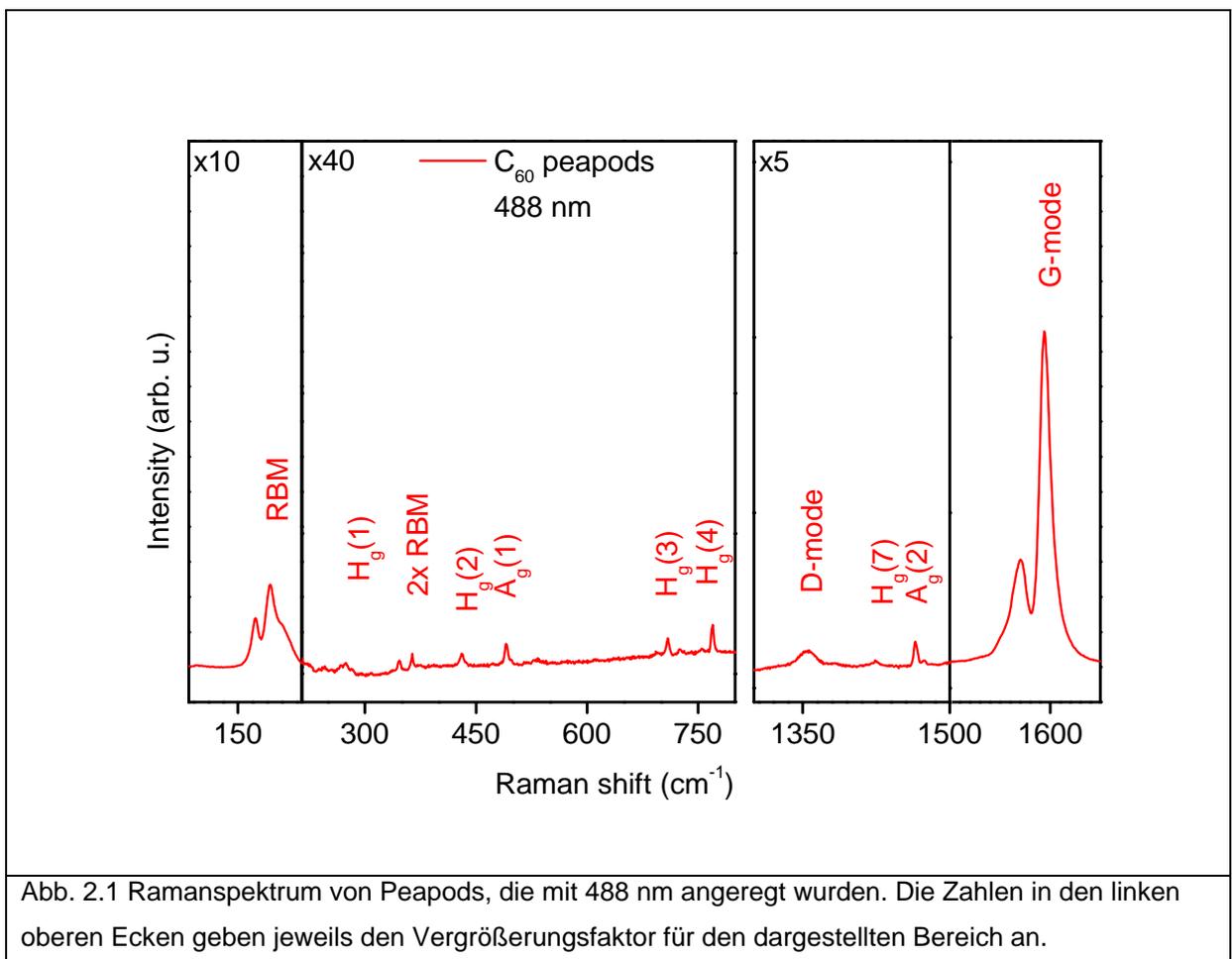


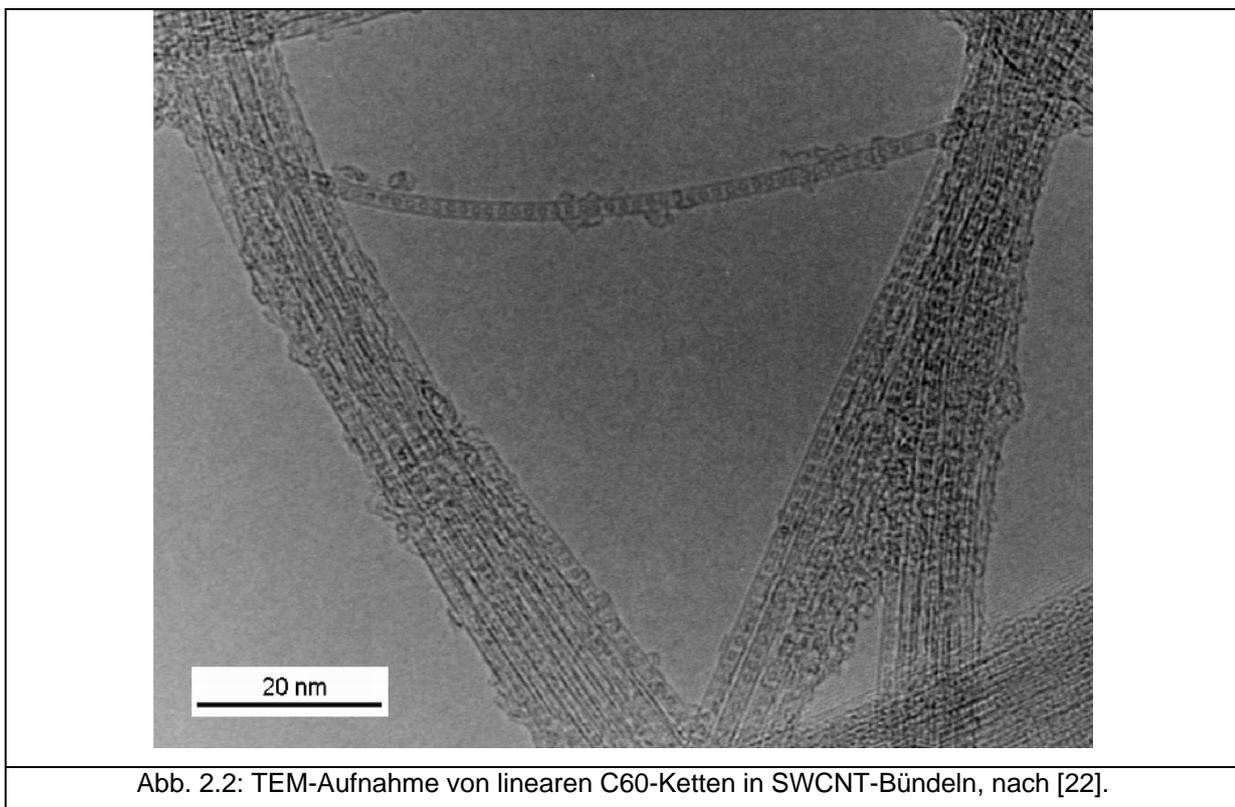
Abb. 2.1 Ramanspektrum von Peapods, die mit 488 nm angeregt wurden. Die Zahlen in den linken oberen Ecken geben jeweils den Vergrößerungsfaktor für den dargestellten Bereich an.

Betrachtet man das Spektrum in Abb. 2.1 genauer, so erkennt man darin sowohl die Linien von C_{60} (Abb. 1.3) als auch die Linien der SWCNTs (Abb. 1.4). RBM und Oberton der RBM, D-Mode und G-Mode gehören zu den Nanoröhrchen. Die A_g und H_g Moden gehören zum eingeschlossenen C_{60} . Es fällt jedoch auf, dass eine Linie des C_{60} Spektrums nicht mehr beobachtbar ist. Die $H_g(7)$ Mode von C_{60} wird durch das wesentlich größere Signal der G-Mode der Nanoröhrchen überlagert.

Abb. 2.2 zeigt eine TEM-Aufnahme von Peapods. Die C_{60} „Bälle“ sind im Inneren des Röhrchens sehr schön zu erkennen.

Es können auch größere Moleküle wie zum Beispiel C_{70} oder C_{80} in SWCNTs gefüllt werden. Der Innendurchmesser der Nanoröhrchen muss für die Befüllung aber der jeweiligen Molekülgröße entsprechend größer sein [19] [20].

Die Befüllung von MWCNTs mit Fullerenen ist bisher noch nicht gelungen.



Wie anfangs beschrieben haben sich mehrere CNT Herstellungsverfahren etabliert. Eines davon basiert auf der Umwandlung von C_{60} Peapods bei hohen Temperaturen in dynamischem Vakuum in ein Nanoröhrchen. Während dieses

Erhitzungsprozesses wird die eindimensionale Fullerenkette in ein zweites, inneres SWCNT umgewandelt [20]. Das äußere SWCNT, das vor dem Umwandlungsprozess mit Fullerenen gefüllt war, fungiert hierbei als Nanoreaktor. Er ermöglicht die Verschmelzung von Fullerenen in ein inneres Nanoröhrchen mit sehr schmalen Durchmesser. Außerdem fungiert das Röhrchen als eine physikalische Barriere, die für den Wachstumsprozess Reinraumbedingungen gewährleistet. Da die Reaktion in einem sehr gut geschützten Bereich abläuft, wird das neue innere CNT aus chemisch reinem Kohlenstoff hergestellt. Die dabei entstehende Struktur sind zweiwandige Kohlenstoffnanoröhrchen (double wall carbon nanotubes, DWCNTs).

2.2 Herstellung der Kohlenstoffnanoröhrchen und Probenreinigung

Die gebündelten SWCNTs wurden durch Laserablation unter Verwendung eines binären NiCo Katalysators bei 1200 °C von Dr. H. Kataura hergestellt [23]. Das erzeugte Material wurde bei 650 °C in Vakuum behandelt. Die Behandlung in Vakuum entfernt Fullerene, die ein Nebenprodukt der Herstellung durch Laserablation sind. Die Röhrchen wurden in eine H₂O₂/H₂O Lösung eingebracht und auf 100 °C gehalten. In der Lösung wurden bei 100 °C amorphe Kohlenstoffpartikel oxidiert. Durch Auswaschen und sorgfältige Filterung wurden dann noch die verbleibenden Nebenprodukte entfernt. Im Anschluss wurden die gereinigten SWNTs durch Abfiltrieren zu einem dünnen schwarzen Papier (Bucky Paper) geformt. Dieses wird in einem sehr guten Vakuum erneut auf 1250 °C geheizt, wodurch die verbleibenden Metallpartikel verdampft werden. Das Bucky Paper hat eine Dicke von 0,03 mm und die Länge der einzelnen SWCNTs beträgt einige Mikrometer. Die Reinheit der SWCNT Probe wurde aus den relativen Intensitäten der Absorptionspeaks berechnet und ergab eine Reinheit von circa 90%. Die OAS Daten der Nanoröhrchen werden in Abb. 2.3 präsentiert.

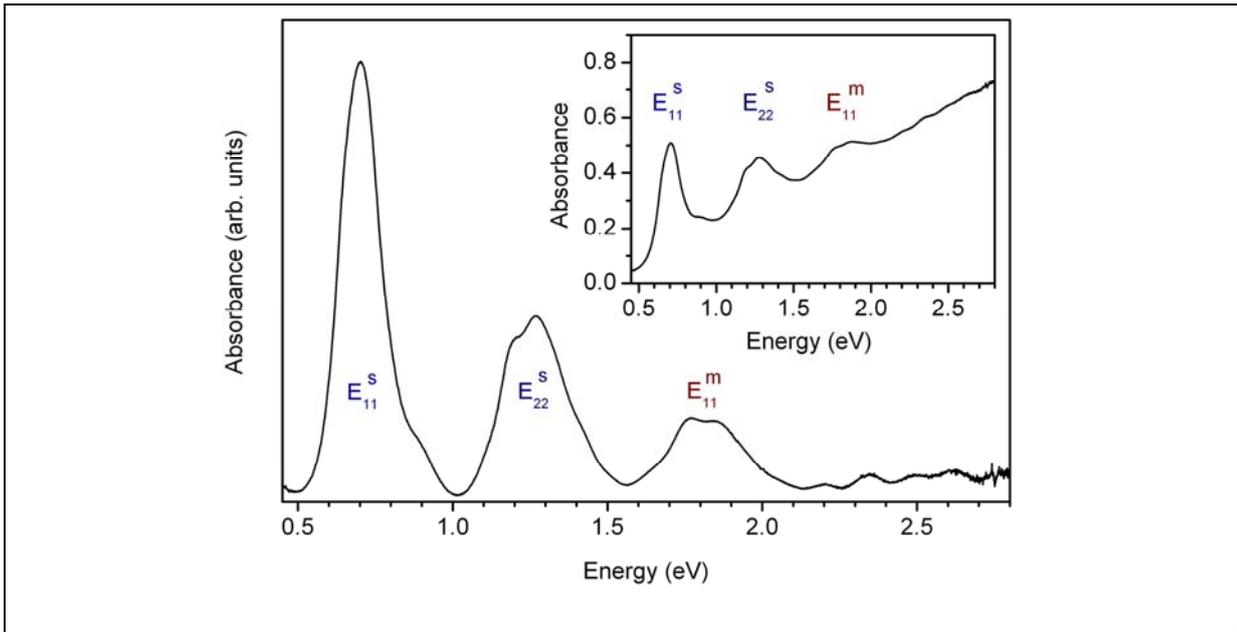


Abb. 2.3 Optische Absorption von SWCNT. Das Hauptfenster zeigt das OAS Spektrum der Laserablation SWCNT von H. Kataura. Das Insert in der Ecke rechts oben zeigt die gemessene Absorption vor dem Entfernen des Untergrunds. [22]

Die Gaußsche Durchmesserverteilung der Nanoröhrchen wurde aus den Absorptionspeaks errechnet und beträgt 1,37 nm und hat eine Varianz von 0,08 nm. Das Fourier Ramanspektrum (FTRS) ist in Abb. 2.4 abgebildet. Das außergewöhnlich niedrige D/G Verhältnis im FTRS ist ein Indikator für die ausgezeichnete Kristallinität der SWCNTs erzeugt durch Laserablation.

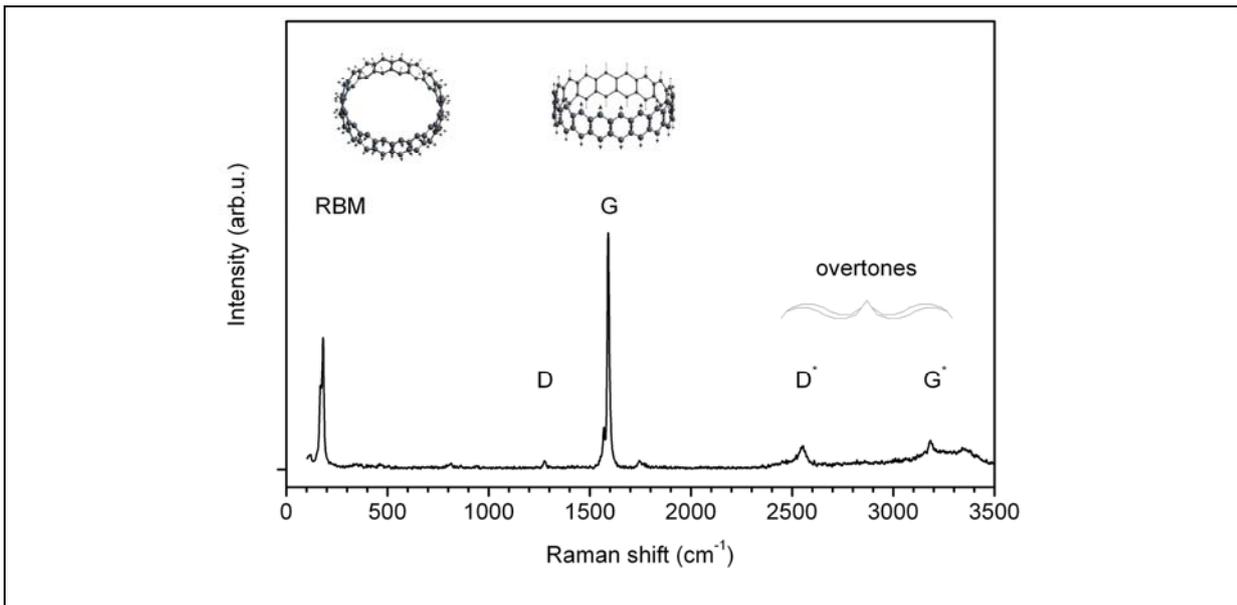


Abb. 2.4 FT Ramanspektrum bei 1064 nm von Laserablation SWCNTs von H. Kataura zur Verfügung gestellt. Diese Messung zur Charakterisierung wurde im Labor an der Universität Wien durchgeführt.

2.3 Befüllung der Röhren

Das Bucky Paper und die Fullerene wurden in einer Ampulle versiegelt und in einem Ofen auf 650 °C hochgeheizt und zwei Stunden lang auf der Temperatur gehalten [24]. Anschließend wurde die Ampulle auf Raumtemperatur abgekühlt. Das SWCNT Papier wurde danach in Toluol eine Stunde lang ultraschallbehandelt, um die Fullerene an der Außenseite der Nanoröhren zu entfernen. Zum Abschluss wurde die Probe noch abfiltriert, um ein Stück Peapod-Papier zu erhalten. Das fertige Peapod-Probenmaterial wurde unserem Labor von H. Kataura vom Department of Physics der Metropolitan University of Tokyo, Japan zur Verfügung gestellt ¹.

2.4 Methodische Hilfsmittel: Ramanstreuung, der Ramanprozess

Ramanspektroskopie basiert auf der Analyse von inelastisch gestreutem Licht. Die Streuung geschieht an optischen Moden von Quasiteilchen. Ramanstreuung basiert auf einer Änderung der Polarisierbarkeit von Molekülen oder der Suszeptibilität von Kristallen durch angeregte Quasiteilchen. Beim Ramanprozess werden sehr oft und auch in dieser Arbeit optische Phononen untersucht.

In einer vereinfachten Beschreibung erfolgt der Prozess durch die Modulation des Responses durch die Molekül- oder Kristallschwingungen. Für ein angelegtes Feld $E(\omega)$ führt die Polarisierbarkeit α_0 von Orbitalen eines Moleküls zu einem Dipolmoment, das als Quelle für die auslaufende elektromagnetische Welle dient. Wenn das Molekül mit einer Frequenz Ω vibriert, ändert sich die Distanz zwischen den Atomen periodisch, und die Polarisierbarkeit wird moduliert. In diesem Fall hat das totale Dipolmoment die Form

$$P_D(\omega) = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos \Omega t) E_0 \cos \omega t \quad (22)$$

Die Anwendung der trigonometrischen Summenregeln führt zu

$$P_D(\omega) = \alpha_0 E_0 \cos \omega t + (\alpha_1 E_0 / 2) [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t] \quad (23)$$

¹ Ich möchte Dr. H. Kataura für das Probenmaterial danken.

Abhängig davon, ob das Quasiteilchen absorbiert oder erzeugt wird, ist die Energie des emittierten Lichts höher oder niedriger als die Energie des einfallenden Lichts. Im ersten Fall spricht man von Anti-Stokes Streuung und im zweiten Fall von Stokes Streuung.

Das auslaufende Licht oszilliert dann nicht nur mit der Frequenz ω , sondern in zwei Seitenbändern auch mit den Frequenzen $\omega+\Omega$ und $\omega-\Omega$. Da typische Frequenzen für optisches Licht von der Ordnung von 10.000 bis 20.000 cm^{-1} sind, und die Phononenfrequenzen in Bereichen von einigen 100 cm^{-1} sind, können die Linienverschiebungen sehr klein sein. Die Intensität der Seitenbänder ist ebenfalls um mehrere Größenordnungen kleiner als jene des Hauptbands ω .

In der quantenmechanischen Formulierung wird die Streugeometrie durch Impulskonservierung beschrieben. Dabei muss die Summe der Impulsvektoren von Phonon (q) und gestreutem Photon (k_s) gleich dem Impulsvektor des einfallenden Photons (k_i) sein. Die dazugehörigen mathematischen Beziehungen lauten

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\Omega \quad (24)$$

$$\hbar k_i = \hbar k_s \pm \hbar q \quad (25)$$

Die Indizes s und i beziehen sich auf das gestreute Licht und das einfallende Licht. Das + Zeichen steht für Phononenerzeugung und das – Zeichen gilt für Phononenabsorption. Ω ist die Frequenz des Phonons.

Durch diese Vektorbeziehung hängt die Phononenimpulsrichtung von der Beobachtungsrichtung ab. Streuung kann man nur an Quasiteilchen mit sehr kleinen q -Werten im Vergleich zur Größe der Brillouinzone beobachten. Für 180° Rückstreuung wird der maximal erlaubte Wert von q beobachtet.

Ein Phonon kann nur zu einem Ramanprozess beitragen, wenn es eine Änderung in der Polarisierbarkeit induziert. Das ist nicht notwendigerweise für jede Vibration der Fall. Die Ramanaktivität hängt von der mechanischen Deformation, die in das Molekül oder in die Einheitszelle eines Kristalls induziert wird, ab.

Für die Beschreibung des Raman Streuprozesses in Kristallen kann man analog zu (22) vorgehen. Anstatt der skalaren Polarisierbarkeit α verwendet man den Suszeptibilitätstensor χ_{jl} . Dabei wird die Auslenkung der Atome durch die Normalkoordinaten der Oszillationen Q_k ersetzt. Die Suszeptibilität kann bezüglich der Normalkoordinaten Q_k entwickelt werden. Man erhält in Analogie zu α in (22)

$$\chi_{jl} = (\chi_{jl})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \sum_{k,m} \left(\frac{\partial^2 \chi_{jl}}{\partial Q_k \partial Q_m} \right)_0 Q_k Q_m + \dots, \quad (26)$$

wobei die Summe über alle Normalkoordinaten zu bilden ist [25]. $\frac{\partial \chi_{jl}}{\partial Q_k}$ ist eine Komponente des abgeleiteten Polarisierbarkeitstensors. Dieser Tensor ist auch bekannt als Ramantensor und wird oft in der Form $(\chi_{jl})_k$, χ_{jlk} oder $\chi_{jl,k}$ geschrieben. Die Intensität des gestreuten Lichts ist proportional zum Quadrat des Ramantensors. Die Komponenten des Tensors haben drei Indices. Die Indizes j und l laufen über die Koordinaten von 1 bis 3, und k läuft über alle $3N - 3$ Normalkoordinaten der Vibrationen, wobei N der Anzahl der Atome in der Einheitszelle entspricht. Anders formuliert läuft k über alle optischen Moden mit dem Wellenvektor $q=0$. Im speziellen Fall von Inversionssymmetrie schließen sich Raman und Infrarotaktivität aller Schwingungsmoden gegenseitig aus. Der allgemeine Fall erlaubt aber keinen unmittelbaren Schluss von der Änderung der Polarisierbarkeit auf die Änderung des Dipolmoments. Die Situation wird anhand einiger Modellmoleküle in Abb. 2.5 erläutert. In den ersten beiden Zeilen werden die Molekülform und die für die Moleküle möglichen Schwingungen dargestellt. In den folgenden beiden Zeilen wird die Änderung der Polarisierbarkeit α nach der Normalkoordinate Q aufgetragen, welche durch $d\alpha/dQ$ mit der Ramanaktivität des Moleküls zusammenhängt. Die folgenden drei Zeilen behandeln die Infrarotaktivität der Moleküle. Die Infrarotaktivität der Moleküle erhält man durch die Ableitung des Dipolmoments P_D nach der Normalkoordinate Q. Ist diese Ableitung ungleich null, so ist das Molekül infrarotaktiv.

molecule					
vibration					
change of α with Q					
$\frac{d\alpha}{dQ}$	$\neq 0$	$\neq 0$	$\neq 0$	$= 0$	$= 0$
Raman active	yes	yes	yes	no	no
change of \vec{P}_D with Q					
$\frac{d\vec{P}_D}{dQ}$	$= 0$	$\neq 0$	$= 0$	$\neq 0$	$\neq 0$
infrared active	no	yes	no	yes	yes

Abb. 2.5 Veranschaulichende Darstellung für Raman-aktive und infrarot-aktive Schwingungsmoden in Molekülen. [25]

2.5 Zielsetzung der Diplomarbeit

In dieser Arbeit wird der Einfluss von Temperatur und Heizdauer auf den Umwandlungsprozess untersucht. Zur Charakterisierung der Proben wird in diesen Experimenten Ramanspektroskopie verwendet. Ramanspektroskopie eignet sich zum quantitativen Nachweis der eingeschlossenen C_{60} Fullerene und der aus diesen hervorgehenden Nanoröhren, weil man aus der Relation der verschiedenen Linien zueinander Rückschlüsse über die relative Menge der C_{60} Moleküle in den einzelnen Proben schließen kann. Zielsetzung dieser Arbeit ist die Charakterisierung des Umwandlungsprozesses von Peapods in DWCNTs bei unterschiedlich hohen Temperaturen.

Kapitel 3 – Experimenteller Aufbau

Für den Heizprozess wurde ein horizontaler Röhrenofen verwendet. Zur Untersuchung der Proben wurde Ramanspektroskopie gewählt, weil sich sowohl das Ausgangsmaterial als auch das nach der Umwandlung entstehende Endprodukt sehr gut durch Ramanspektroskopie charakterisieren lassen.

3.1 Konzept Heizung

Für die Umwandlung der Peapods in DWCNTs wurde ein Temperaturbereich von 1100 – 1280 Grad Celsius gewählt. Für den Heizprozess stand im Labor ein horizontaler Röhrenofen mit einem Röhrendurchmesser von 38 mm bereit. Die Proben wurden vor dem Erhitzen in ein Quarzrohr eingefügt und evakuiert, bis das Vakuum besser war als 10^{-7} mbar. Danach wurde die Probe in den Röhrenofen geschoben und auf 500 °C vorgeheizt, um Verunreinigungen auf der Probe zu beseitigen. Im Anschluss daran musste die Probe wieder aus dem Ofen entfernt und der Ofen auf die jeweilige Umwandlungstemperatur hochgeheizt werden. Sobald diese erreicht war, verblieb die Probe für die geplante Heizdauer im Ofen. Nach Beendigung der Heizphase wurde die Probe aus dem Ofen entfernt und auf Raumtemperatur gekühlt. Im Anschluss wurde die Probe aus dem Vakuum entfernt und zur Messung in das Ramanspektrometer eingebaut.

3.2 Konzept Ramanmessungen

Für die Ramanmessungen stand ein Dilor xy Tripelmonochromator-Spektrometer zur Verfügung. Die Proben wurden mittels Argon-Krypton-Laser angeregt. Die Einfädung des Strahls ging dabei folgendermaßen vonstatten: Der erste Spiegel lenkte den Strahl um 90 ° waagrecht Richtung Vormonochromator ab. Nach Passieren des Vormonochromators erfuhr der Strahl durch zwei weitere Spiegel eine Höhenversetzung und traf dann auf das Prisma, welches den Laserstrahl in das Spektrometer einfädelt. Abb. 3.1 zeigt schematisch den Strahlenverlauf im Spektrometer.

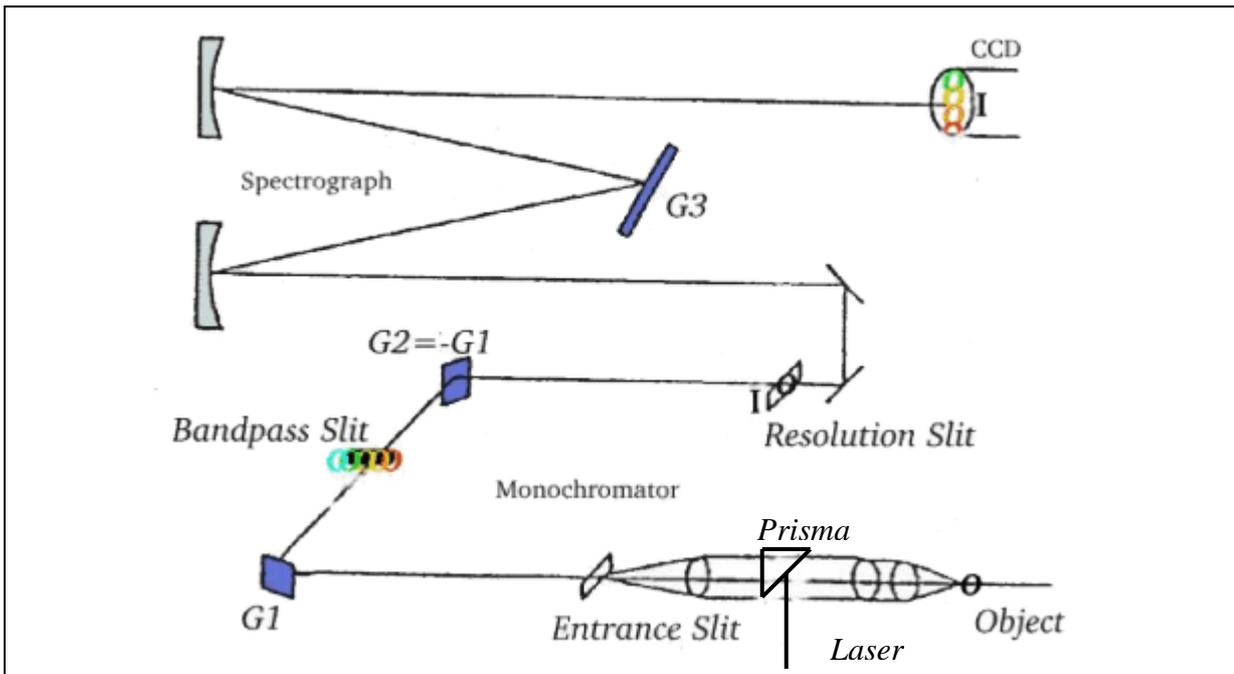


Abb. 3.1 Schematischer Strahlengang eines Tripelmonochromator-Spektrometers im normalauflösenden (subtraktiven) Modus. G1, G2 und G3 sind die drei Gitter des Spektrometers, I: Spalt der die Auflösung bestimmt, Entrance Slit: Eintrittsspalt, Bandpass Slit: Bandpass Spalt, CCD: Detektor, Object: Probe, Laser: einlaufender Laserstrahl, Prisma: Umlenkprisma, G1 und G2 fungieren als Monochromator. G3 dient zur spektrographischen Aufspaltung der unterschiedlichen Frequenzen. Der Laserstrahl tritt im 90° Winkel auf die Verbindungsline zwischen Eintrittsspalt und Probe ein und wird durch ein Umlenkprisma auf die Probe gelenkt. Von der Probe wird der Strahl in das Spektrometer zurückgestreut, nach [26].

Vom Einkopplungsprisma wird der Strahl auf die Probe umgelenkt und das inelastisch gestreute Licht daraufhin gemäß dem Strahlengang in Abb. 3.1 gemessen. Das elastisch gestreute Licht wird ausgeblendet. Beim Einfädeln des Laserstrahls ist darauf zu achten, dass alle Blenden sauber passiert werden, damit möglichst wenig Signal verloren geht. Im Labor standen für die Messungen eine Anzahl verschiedener Laser zur Verfügung. Abb. 3.2 zeigt ein Bild unseres Ramanspektrometers. Neben den in Abb. 3.2 abgebildeten Lasern gab es noch einen Argonlaser, der als Pumplaser für den Farbstofflaser und den Titan-Saphir-Laser eingesetzt war.

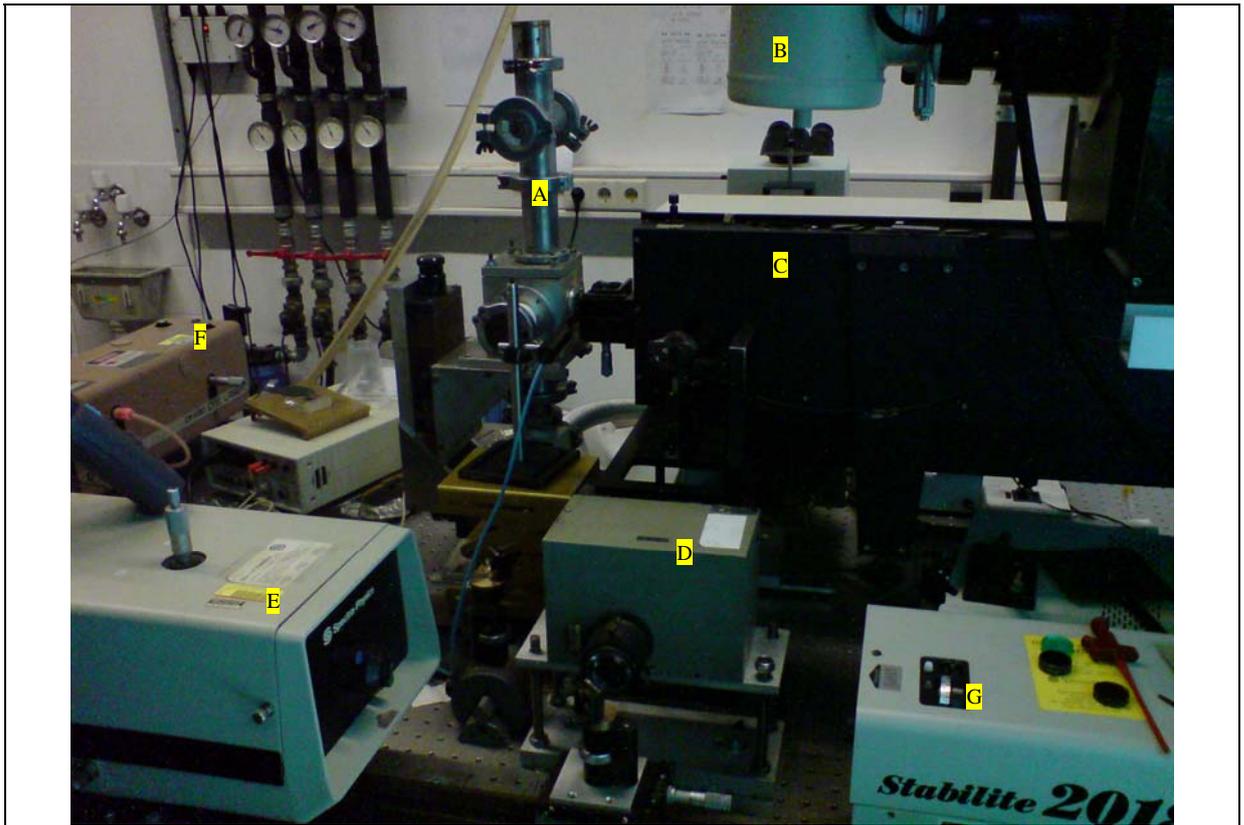


Abb. 3.2 Raman Spektrometer an der Universität Wien. (A) Geschlossener Kryostat mit montierter Probenhalterung, (B) Detektor, (C) Spektrometer, (D) Vormonochromator, (E) Titan-Saphir-Laser, (F) Farbstofflaser, (G) Argon-Krypton Mischgaslaser.

Für die Messungen fiel die Entscheidung zugunsten des Argon-Krypton Mischgaslasers aus, weil dieser wohldefinierte Laserlinien, verteilt über den ganzen sichtbaren Spektralbereich, besitzt. Zur Charakterisierung wurden vier dieser Spektrallinien ausgewählt. Von den blauen Laserlinien wählte ich die Linie bei 488 nm. Peapods lassen sich im blauen Spektralbereich am besten beobachten. Als zweite Laserlinie fiel die Wahl auf gelb bei 568 nm. Diese Laserlinie ist deutlich schwächer, aber die einzige verfügbare Laserlinie im gelben Spektralbereich. Als ersten Vertreter des roten Spektralbereichs wurde 647 nm gewählt. Zum Abdecken des tiefroten Spektralbereichs wurde schließlich noch die Laserlinie bei 676 nm ausgewählt. Die roten Laserlinien eignen sich besonders gut zur Beobachtung der RBM von den inneren und äußeren Nanoröhrchen. Zur Messung konnten die Proben in speziellen Halterungen verschraubt werden. Dadurch wurde eine Verunreinigung der Probe durch Fremdstoffen verhindert. Die Probenhalterung wurde aus Kupfer gefertigt, um möglichst gute Wärmeableitung von der Probe zum Kryostat zu gewährleisten. Die Probenhalterung wurde in einem Stickstoffkryostat montiert und

anschließend evakuiert. Im Kryostat wurde die Probe erneut geheizt, um eine möglichst geringe Verunreinigung zu gewährleisten. Vor der Messung wurde die Probe auf 80 Kelvin abgekühlt und während der gesamten Messung auf dieser Temperatur gehalten.



Abb. 3.3 Probenhalterung aus Kupfer, die bei den Experimenten verwendet wurden. Die Probe wird zwischen den beiden Plättchen eingeklemmt und verschraubt. (A) Probenhalterungsgrundplatte, (B) Blende mit Probe auf dem Messspalt

Abb. 3.3 zeigt den Aufbau einer Probenhalterung, welche ich für meine Experimente habe anfertigen lassen. Die äußeren drei Gewindebohrungen dienen zur Fixierung der gesamten Halterung am Kryostatfinger. Die inneren vier Bohrungen dienen zur Verschraubung der Blende mit dem Messspalt. Die Probe wird zwischen den beiden Kupferplättchen eingeklemmt. Der Kryostatfinger mit montierter Probe ist in Abb. 3.4 abgebildet.

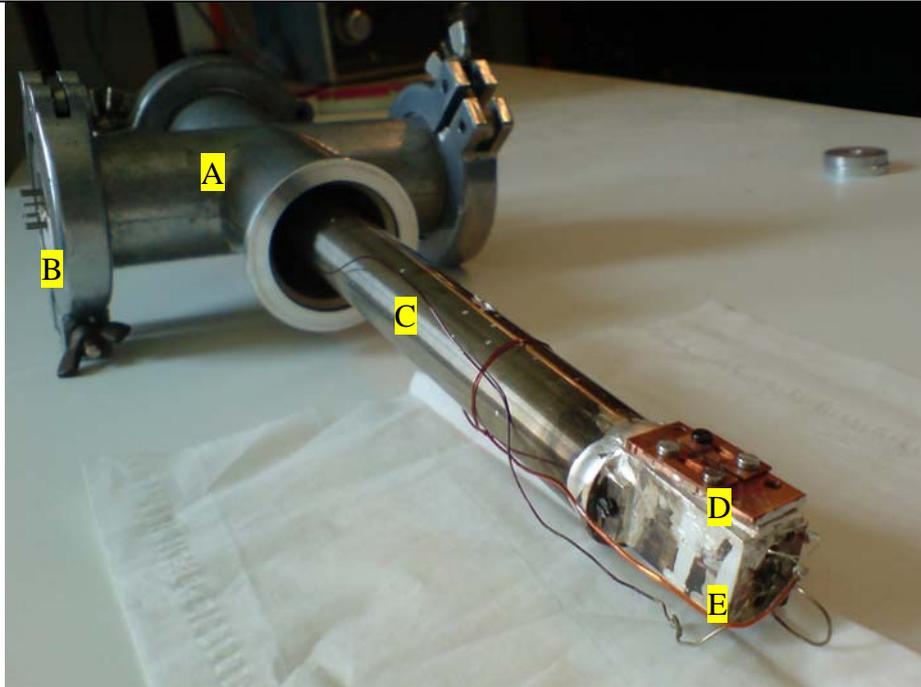


Abb. 3.4 Kryostateinsatz mit fertig montiertem Probenhalter auf dem Kühlfinger. (A) KF40 Vakuumbauteil, (B) KF40 Blende mit Durchführung für elektrische Leitungen, (C) hohler mit Stickstoff befüllbare Kühlfinger, (D) auf Metallblock montierter Probenhalter, (E) Heizelement und Temperaturfühler

Der Kryostatfinger wird in die Kryostatkammer eingeführt und mit einer KF40-Schelle vakuumdicht verschlossen. Der geschlossene evakuierte Kryostat ist in Abb. 3.5 zu sehen.

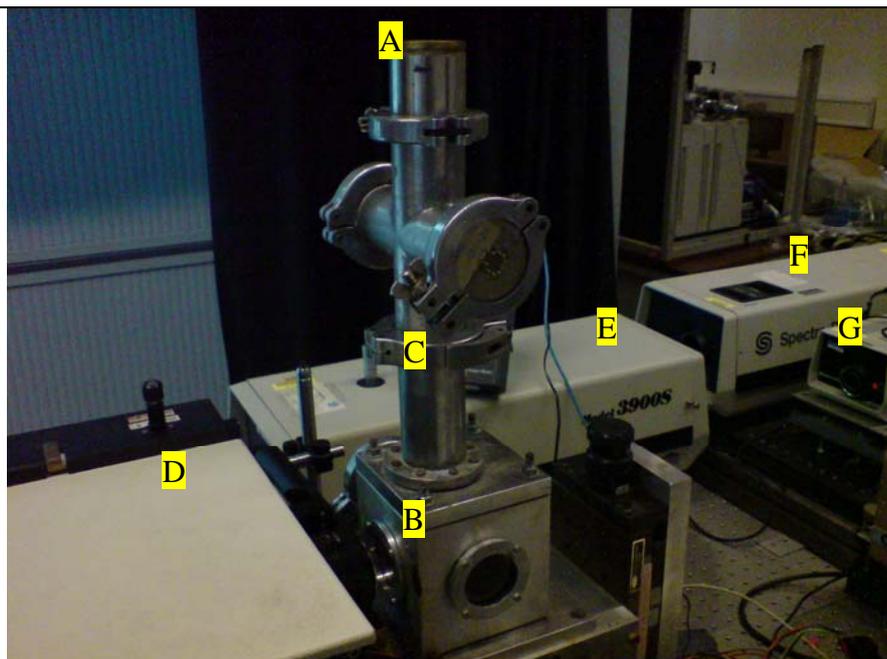


Abb. 3.5 Kryostatkammer mit montiertem Kryostateinsatz.

In Abb. 3.5 sind folgende Laborbestandteile abgebildet: (A) Stickstoffeinfüllöffnung des Kühlfingers des Kryostats, (B) Kryostatkammer mit dem Messfenster an der linken, dem Spektrometer zugewandten Seite, (C) Verbindungsstelle zwischen Kryostatfingerbauteil und Kryostatkammer, (D) Spektrometer mit Umschalthebel für Mikroskopmodus und Makromodus, (E) Titan-Saphir-Laser, (F) Argon-Laser, (G) Helium-Neon-Laser.

Kapitel 4 – Probenbehandlung, Messung und Auswertung

Die Proben wurden zur Umwandlung einem Heizprozess unterzogen. Diese Ausheizprozesse und Messungen mussten unter genau definierten Bedingungen durchgeführt werden, um vergleichbare Werte zu liefern. Im folgenden Kapitel werden die Umwandlung und Messprozesse für die einzelnen Proben detailliert beschrieben. Die anschließenden Kapitel erklären die Durchführung der Spektrenbearbeitung und Auswertung.

4.1 Probenheizprozess

Aufgrund der beschränkten Menge an Probenmaterial habe ich für meine Umwandlungsexperimente nur zwei Parameter variiert. Diese waren die Umwandlungstemperatur und die Umwandlungsdauer. Insgesamt konnten vier verschiedene Proben durchgemessen werden, davon eine mit langer und drei mit kurzer Heizdauer. Dabei musste ich bei der Probe 3 gerätetechnisch einen Kompromiss eingehen, weil es durch Probleme bei der Temperanlage vorübergehend nicht möglich war auf 1280 °C zu heizen. Deshalb habe ich die nächstmögliche Temperatur, 1250 °C verwendet.

Nun zur genauen Behandlung der einzelnen Proben:

Probe 1: Die erste Probe sollte Aufschluss geben, ob eine stufenweise Transformation beobachtet werden kann. Deshalb habe ich die Behandlungsmethode so gewählt, dass ein solches Verhalten gefunden werden kann. Der zweite Aspekt, der meine Entscheidung beeinflusst hat, waren Umwandlungsexperimente mit demselben Ausgangsmaterial, die bereits zu einem früheren Zeitpunkt durchgeführt wurden. Auf diese Weise standen zu Beginn des Experiments Messungen, welche zum Vergleich herangezogen werden konnten, zur Verfügung. Diese Vergleichsprobe wurde bei 1280 °C hergestellt. Dadurch waren die Umwandlungsbedingungen festgelegt.

Die Probe 1 wurde in zwei Schritten von je 30 Minuten bei 1280 °C behandelt. Nach jeder Heizphase wurde die Probe mittels Ramanmessungen charakterisiert.

Probe 2: Die Probe 2 wurde bei 1200 °C fünfmal je 30 min behandelt, wobei wieder nach jedem Temperungsschritt Ramanspektren aufgenommen wurden.

Probe 3: Diese Probe war für eine Temperung bei 1280 °C vorgesehen und sollte für jeweils zwei Stunden durchgehend im Ofen geheizt werden. Durch Probleme mit dem Ofen konnte aber nur bis 1250 °C geheizt werden. Daher wurde die höchstmögliche Temperatur bei 1250 °C als Temperatur für die zweistündigen Behandlungsphasen gewählt. Die Probe 3 wurde dreimal zwei Stunden getempert.

Probe 4: Diese Probe sollte einen besonders guten Aufschluss über das schrittweise Umwandlungsverhalten liefern. Daher wurde die Temperatur um weitere 100 Grad auf 1100 °C gesenkt und wieder auf eine Temperphase von 30 Minuten zurückgewechselt. Die Probe wurde viermal 30 min behandelt. Da sich bei den letzten beiden halbstündigen Temperphasen nur sehr kleine Änderungen einstellten, wurde die Temperdauer für die folgenden Behandlungen schrittweise erhöht. Die fünfte Behandlung dauerte eine Stunde und die Behandlungen sechs und sieben dauerten jeweils drei Stunden.

4.2 Ramanmessungen

4.2.1 Einbau der Proben und Justieren

Bevor mit der Messung begonnen werden kann, muss der Fokus möglichst gut auf eine waagrechte Strichform gebracht werden, um möglichst viel Signal durch die Fokussierspalte zu bekommen. Dafür wird eine Kamera in den Strahlengang eingefügt und mit den Spiegeln, die zur Strahlablenkung verwendet werden, feinjustiert. Ist der Fokus eingestellt, wird die Kamera aus dem Strahlengang entfernt. Nun werden noch die Einstellungen an der Elektronik und am PC vorgenommen. An der Elektronik werden die Spalte eingestellt. Dabei ist darauf zu achten, dass Spalt 2 und 4 ganz offen sind und Spalt 1 auf 100 µm und Spalt 3 auf 200 µm eingestellt sind. Diese Spalte bestimmen die Auflösung und schneiden die Laserlinie ab. Am PC wird noch

die Position bestimmt, wo das Spektrum aufgenommen werden soll. Wichtig ist auch die Auswahl der verwendeten Laserlinie, da das Spektrum mit einem Wert, der von der Anregungsenergie (Laserlinie) abhängt, entzerrt wird. Zuletzt muss man noch die Akkumulationszeit und die Anzahl der Akkumulationszyklen festlegen. Anschließend kann man mit der Messung beginnen.

Nach jeder Probenausheizung wird die Probe aus dem Ofen entnommen und in den Kryostat eingebaut. Der detaillierte Einbauvorgang und die Bestandteile der Probenhalterung sind in Kapitel 5.4 beschrieben. Ist der Probeneinbau abgeschlossen muss darauf geachtet werden, dass das Vakuum ausreichend gut (von der Größenordnung 10^{-5} mbar) ist, bevor mit dem Kühlen der Probe auf Stickstofftemperatur (80 K) begonnen wird. Im Anschluss daran werden die jeweiligen Ramanspektren aufgenommen. Die zur Anregung verwendeten Laserlinien sind, wie an früherer Stelle begründet, 488 nm, 568 nm, 647 nm und 676 nm.

4.2.2 Durchführung der Messungen

Zuerst wurde das Ausgangsmaterial charakterisiert und bei den vier Laserlinien gemessen. Für diese Messungen wurden die zwei Fenster bei der G-Linie und bei der RBM gewählt. Dort befinden sich die in Kapitel 1 gezeigten interessanten Linien der Peapods. Die Messungen zum Ausgangsmaterial sind in Tabelle A.1 im Anhang aufgelistet. Dabei gilt hier und für alle weiteren aufgenommenen Spektren die Nomenklatur $S_xH_yX_{abc}H$.

x Probennummer

y Umwandlungszyklus

X=A,B,C... Messfenster etwa mit 100 cm^{-1} beginnend

abc verwendete Laserlinie (in nm)

H Hochauflösender Modus (additiver Modus)

Probe 1: Für diese Probe wurde bei 568 nm, 647 nm und 676 nm ein Übersichtsspektrum von zirka 100 Wellenzahlen bis 3300 Wellenzahlen aufgenommen. Zusätzlich wurden noch hochauflösende Spektren zu dieser Probe erstellt. Beispielsweise wurde anhand des im Folgenden beschriebenen Spektrums

S1H5B568H die Verwendung der oben angeführten Nomenklatur erklärt. S1 bezeichnet die Probe 1, an der diese Messung vorgenommen wurde. H5 bezieht sich auf die Anzahl der Umwandlungszyklen, die diese Probe durchlaufen hat. Der Buchstabe B gibt das Messfenster an, auf welches das Spektrometer eingestellt war. In diesem Beispiel handelt es sich um das zweite Messfenster. 568 bezeichnet die Laserlinie, die zur Anregung der Probe verwendet wurde, in diesem Fall die gelbe Laserlinie bei 568 nm. Ist am Ende des Spektrennamen ein H angehängt, so bedeutet dies, dass es sich bei dem Spektrum um eine hochauflösende Messung handelt. Weil der Speichername nur 8 Zeichen erlaubt, wurde bei den hochauflösenden Spektren das voranstehende S weggelassen und die Proben nur mit 1 bis 4 durchnummeriert, anstatt wie bei den normalauflösenden Spektren mit S1 bis S4. Die unterschiedliche Anzahl der Messungen für die einzelnen Laserlinien lässt sich dadurch erklären, dass die Größe des Messfensters von der zur Anregung verwendeten Laserlinie abhängt und von blau zu rot kleiner wird. Hochauflösende Spektren geben eine detailliertere Information über die Probe und wurden für diese Probe ebenfalls aufgenommen.

Nach der zweiten Heizserie wurden nur noch die für die Probencharakterisierung interessanten Bereiche gemessen. Diese befinden sich zwischen 100 und 400 cm^{-1} und zwischen 1200 und 1700 cm^{-1} . Der erste dieser Bereiche gehört zur RBM. Im zweiten Bereich findet man die D-Mode, $A_g(2)$ -Mode, $H_g(7)$ Mode und G-Mode des zu charakterisierenden Materials. Eine Auflistung zu den Messungen an den vier Proben nach den diversen Heizschritten befindet sich im Anhang in den Tabellen A.2 bis A.19.

4.2.3 Spektren

Abb. 4.1 zeigt ein Spektrum von der RBM der Probe 3 nach dem dritten Heizschritt mit 568 nm angeregt. Im Bild ist der Datensatz der S3H3A568.txt wie gemessen dargestellt.

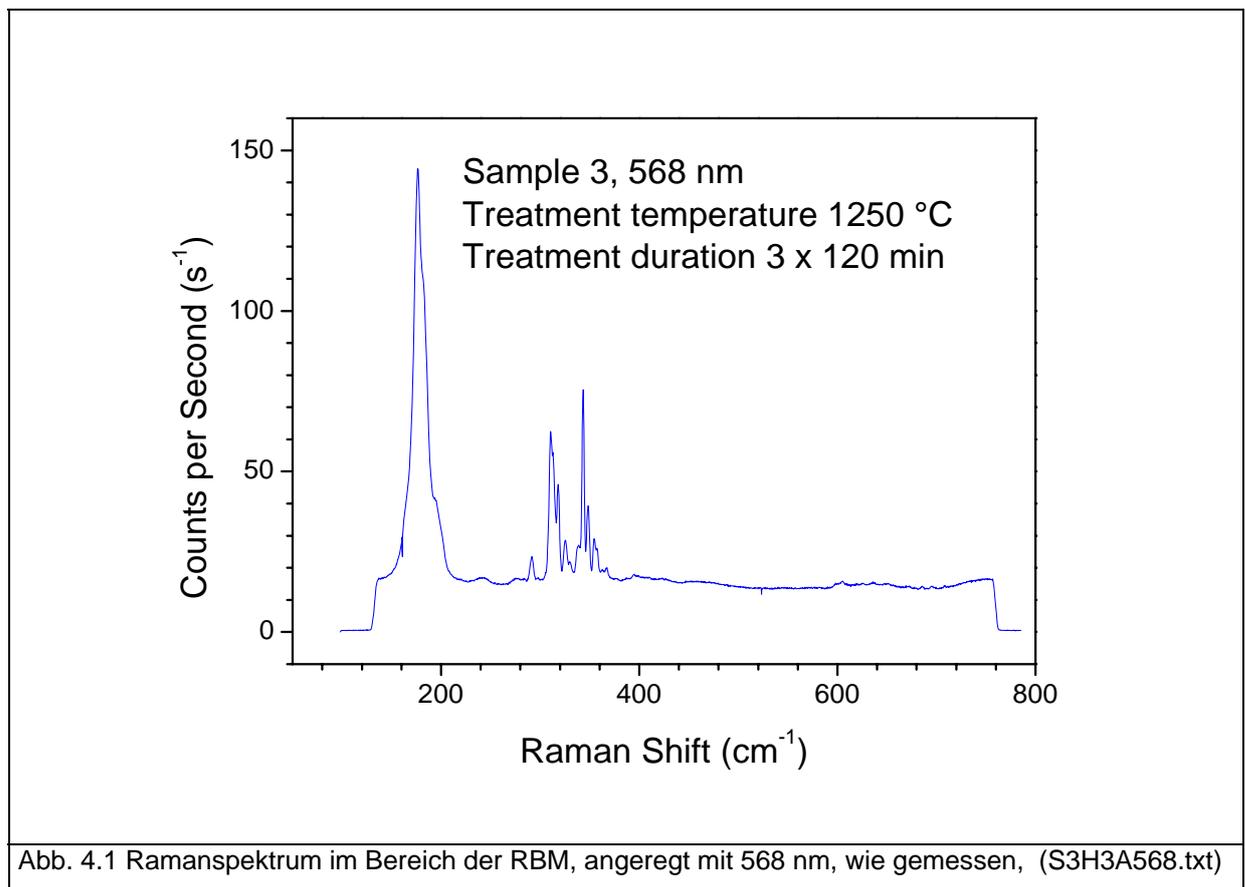


Abb. 4.2 zeigt ein Spektrum im Bereich der G-Linie.

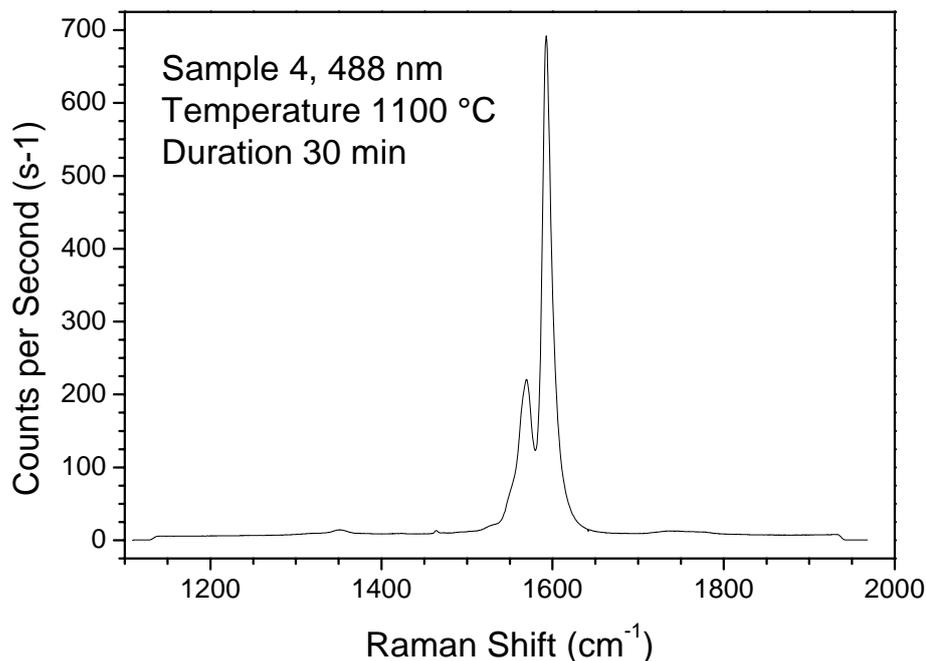


Abb. 4.2 Ramanspektrum für den Bereich der G-Linie, angeregt mit 488 nm, wie gemessen, (S4H1B488.txt)

Anhand dieser Spektren erkennt man, dass die Rohdaten zur Auswertung schlecht geeignet sind, weil sie störende Strukturen enthalten, die die Auswertung erschweren. Deshalb werden sie einer Bearbeitung unterzogen, welche im folgenden Kapitel behandelt wird.

4.3 Spektrenbearbeitung

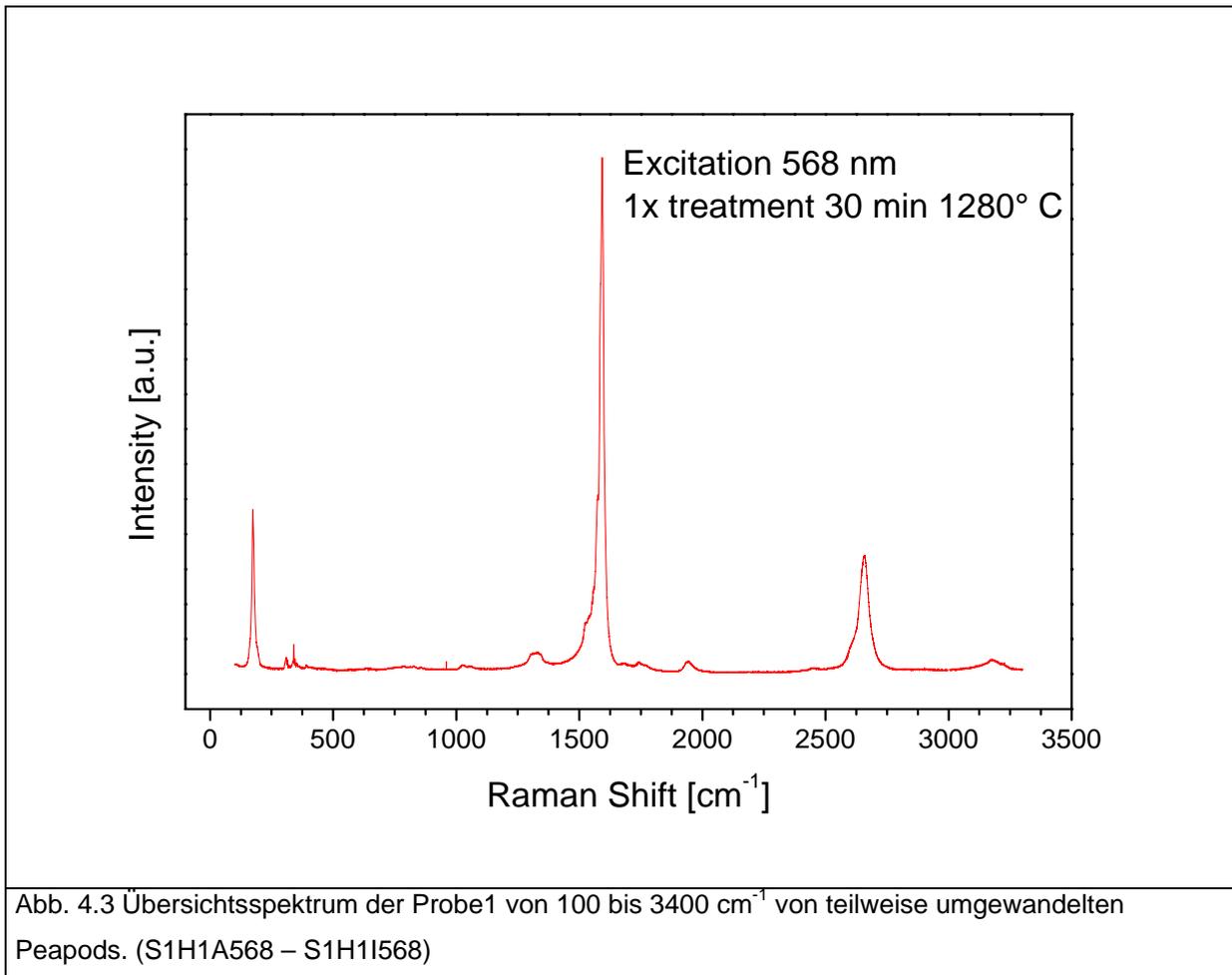
Für die Bearbeitung der Spektren wurde Origin 7 verwendet. Als erstes wurden die Spektren in Origin importiert. Sobald dies abgeschlossen war, wurden die Daten in einem Diagramm aufgetragen. Diese Rohdaten enthalten einen Untergrund und die Signalhöhe ist von der Anregungsintensität des Lasers sowie von der Geometrie der Anordnung abhängig. Abb. 4.1 zeigt ein solches Rohspektrum der RBM, das wie gemessen abgebildet ist.

Der erste Bearbeitungsschritt ist der Untergrundabzug. Außerdem gibt es am Rand der Spektren eine Abschnittkante. Diese ist leicht daran zu erkennen, dass der Untergrund schlagartig auf null abfällt. Dieser Teil des Spektrums wird entfernt, da er

keinerlei Information über die Probe enthält. Im dritten Schritt werden Spikes entfernt. Diese Funktion wird zwar bereits von der Spektrometersoftware übernommen, bei einzelnen Spikes versagt die automatische Korrektur jedoch. Diese werden dann per Hand aus den Spektren entfernt. Spikes sind Strukturen, die zu schmal sind um echte Linien zu sein. Nach diesem Schritt sind diese Spektren soweit fertig, aber noch schwer vergleichbar, weil die Signalintensität von mehreren Parametern abhängt. Leicht kontrollierbar ist die Laserleistung auf der Probe. Diese wurde durch einen Sensor bestimmt, der die Laserleistung in Milliwatt vor dem Auftreffen auf die Probe misst. Ein Parameter, der wesentlich weniger exakt bestimmbar ist, ist der Laserfokus. Diese Parameter beeinflussen jedoch nicht die Intensität zweier Linien zueinander im selben Spektrum. Da die Umwandlungsexperimente nur sehr geringen Einfluss auf die Signale der äußeren Röhren haben, habe ich diese dazu verwendet die Spektren zu normieren. Bei den Spektren im RBM-Bereich wurde hierfür die RBM Mode der äußeren Röhren herangezogen. Bei den Spektren im G-Linien Bereich wurde die G-Linie zur Normierung herangezogen. Dies lässt dann einen relativ einfachen Vergleich der Signalhöhen zu. In den folgenden Kapiteln werden nur noch fertig bearbeitete Spektren gezeigt.

4.4 Auswertung

Nach der graphischen Vorbearbeitung geht es an die eigentliche Auswertung. Dabei wird versucht, die Veränderungen der Spektren vom Ausgangsmaterial zum Endprodukt in Verbindung zu bringen. Dafür betrachtet man zuerst das Übersichtsspektrum und sucht nach Effekten, die man mit der Probenumwandlung in Verbindung bringen kann. Abb. 4.3 zeigt ein Übersichtsspektrum aufgenommen mit dem gelben Laser bei 568 nm.



Auf dem Bild sind mehrere Strukturen erkennbar, welche in Kapitel 1 bereits beschrieben wurden. Die große Linie bei 180 cm⁻¹ ist die RBM der äußeren CNTs. Bei 350 bis 400 cm⁻¹ befinden sich die Linien der bereits entstandenen inneren CNTs. Diese haben sich beim ersten Umwandlungsschritt ausgebildet. Eine weitere wichtige Struktur findet man bei 1300 cm⁻¹. Diese Struktur wird als Defektmode kurz D-Mode bezeichnet. Zwischen 1400 cm⁻¹ und 1500 cm⁻¹ befinden sich normalerweise die A_g(2) und die H_g(7) Moden. Beide gehören zum C₆₀ in den CNTs. Diese Linien sind in diesem Spektrum aus zwei Gründen nicht zu sehen. Erstens liegt die Anregungsenergie des gelben Lasers sehr ungünstig. Der zweite Grund ist die beinahe vollständige Zerstörung der C₆₀ Moleküle beim ersten Umwandlungsschritt. Die nächste und zugleich stärkste Mode heißt G-Mode. Bei 2650 cm⁻¹ finden wir dann noch die G'-Mode. Die letzte Linie im Spektrum ist der Oberton der G-Mode bei 3200 cm⁻¹. Für die weitere Arbeit sind die RBM-Moden, G-Mode und die C₆₀ Mode A_g(2) interessant.

Bei der folgenden Auswertung werden die einzelnen bearbeiteten Spektren der verschiedenen Proben verglichen. Durch Hinzufügen eines konstanten Wertes erscheinen sie auf der y-Achse verschoben.

Der Vergleich wird als erstes mit der Probe 1 durchgeführt. Die Probe 1 zeigt ein schönes Anwachsen des Signals beim ersten und beim zweiten Heizschritt. Die dritte Kurve stammt von einer in unserem Labor in Wien hergestellten Vergleichsprobe. Die Signalhöhe dieser Probe wird trotz Behandlung auf derselben Temperatur und bei selber Heizdauer nicht erreicht, wie man in Abb. 4.4 schön erkennen kann.

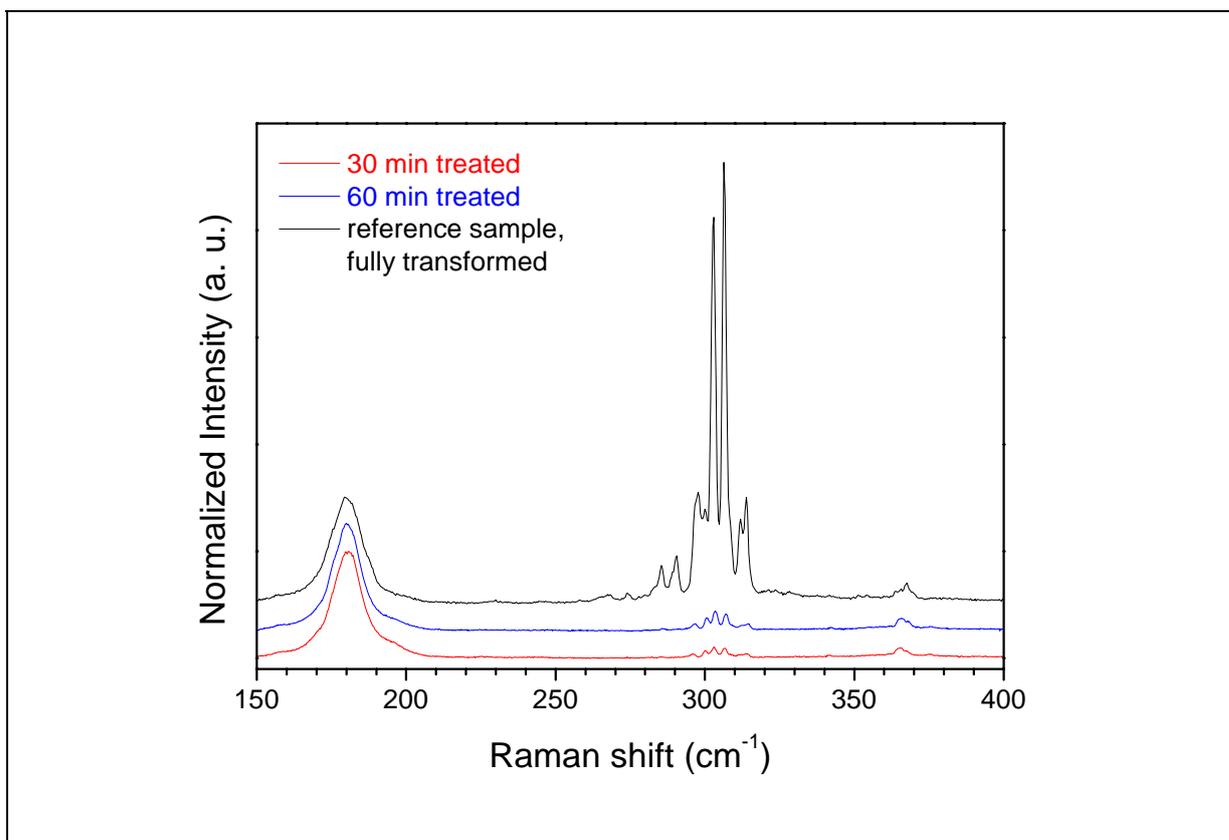
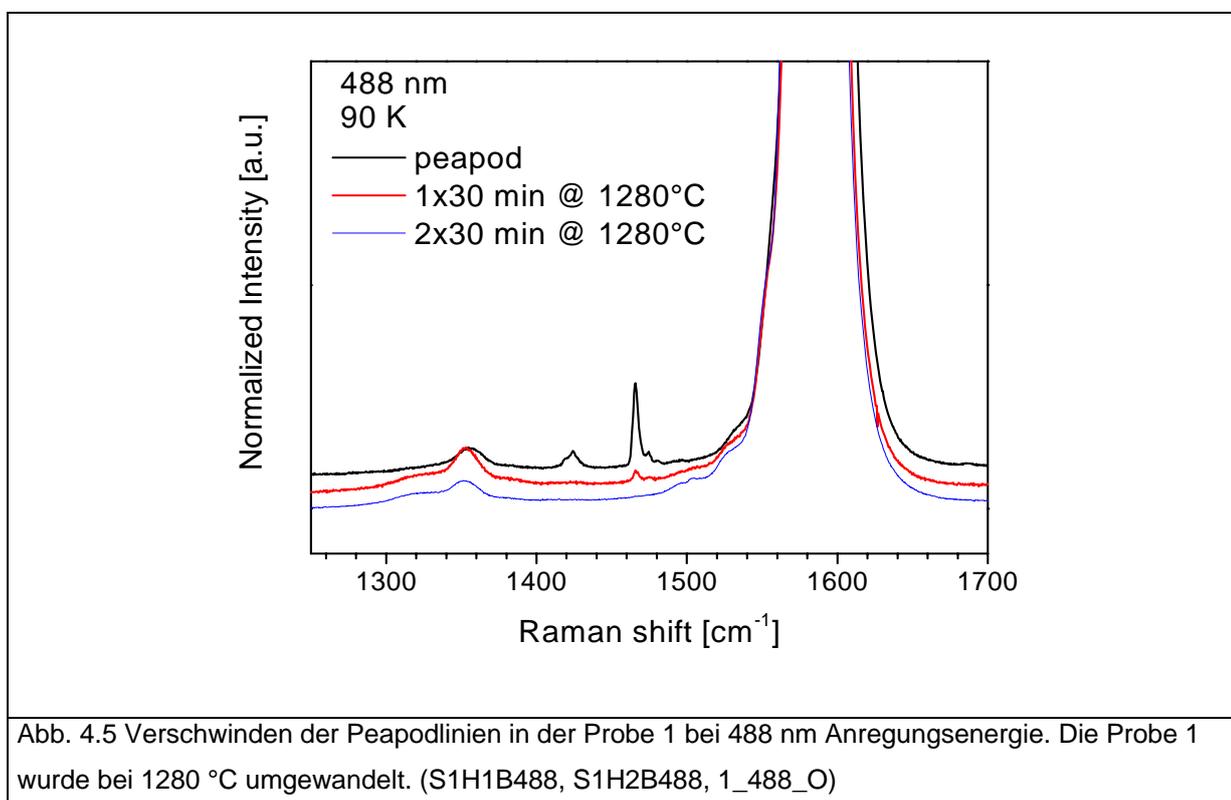


Abb. 4.4 Ramanspektren zur Umwandlung der Probe 1 bei 1280 °C. Die Probe wurde mittels 676 nm angeregt und bei Stickstofftemperatur gemessen. Das schwarze Spektrum stammt von einer vollständig umgewandelten Probe, die in diesem Labor bei 1280 °C aus den selben Kataura Peapodproben, welche auch für die Proben 1 bis 4 verwendet wurden, hergestellt wurde. (S1H1A676, S1H2A676)

Als nächstes betrachten wir den Bereich der $A_g(2)$ Mode mit dem blauen Laser, da sich zeigt, dass nur diese Anregungsenergie zu einer quantitativ auswertbaren Signalhöhe führt. Die anderen Spektren zeigen bereits in der nicht umgewandelten Form keine Anzeichen der $A_g(2)$ Mode. Sie sind aber vielleicht in Zukunft für die Untersuchung von Veränderungen der G-Mode und der D-Mode von Interesse. Bei

den Spektren, die mit dem blauen Laser angeregt wurden und die in Abb. 4.5 gezeigt sind, erkennt man schön, wie die Peapods verschwinden. Bei der D-Mode sieht man nach dem ersten Heizprozess einen deutlichen Anstieg in der Intensität. Dieser Anstieg ist ein Anzeichen dafür, dass in den neu geformten inneren CNTs eine sehr hohe Defektdichte herrscht, also die CNTs noch nicht perfekt ausgeformt sind. Mit dem nächsten Heizschritt kann man schön den Rückgang dieses Signals feststellen. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass bei weiterer Heizung die Anzahl der Defekte abnimmt. Zusätzlich ist ein Verschieben der G-Linie zu niedrigeren Wellenzahlen beobachtbar, was offenbar ebenfalls durch das Wachstum der inneren Nanoröhrchen verursacht wird. In Abb. 4.5 ist das durch ein Verschieben der hochfrequenten Flanke der Linie zu erkennen.



Als nächstes betrachten wir die Probe 2, deren Spektren in Abb. 4.6 zu sehen sind. Hier wurden 5 Spektren nach halbstündigen Heizphasen gemessen. Das Signal wächst bei der ersten und der zweiten Behandlung deutlich. Bei der dritten Behandlung stellt man jedoch kein weiteres Wachstum mehr fest. Das kleinere Signal bei der vierten Messung könnte auf eine Inhomogenität in der Probe zurückzuführen sein. Die Probe macht den Eindruck, als sei sie nach dem zweiten Ausheizprozess bereits vollständig umgewandelt.

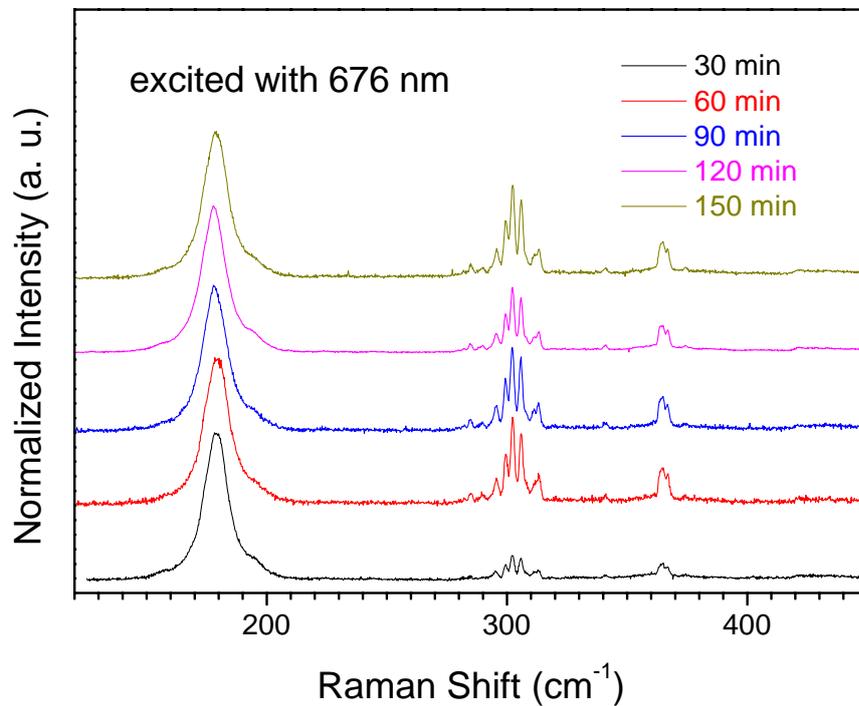


Abb. 4.6 Spektrum der bei 1200 °C behandelte Probe 2. Angeregt wurde die Probe bei 676 nm. (S2H1A676 - S2H5A676)

Bei Probe 3 habe ich die mit 647 nm angeregten Spektren betrachtet. Auffällig ist bei dieser Heizung, dass die Probe der Referenzprobe am nächsten kommt. Dieses Mal wird nach dem ersten Heizschritt kein weiteres Signalwachstum mehr festgestellt, wie man in Abb. 4.7 unmittelbar erkennt. Die erste große Linie bei 180 cm^{-1} ist die äußere RBM, nach welcher normiert wurde. Die Liniengruppe bei 300 cm^{-1} ist einem inneren Röhrrchen zugeordnet. Die oftmalige Aufspaltung der inneren RBM entsteht durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung eines bestimmten inneren CNT-Typs in verschiedenen äußeren Nanoröhrrchen.

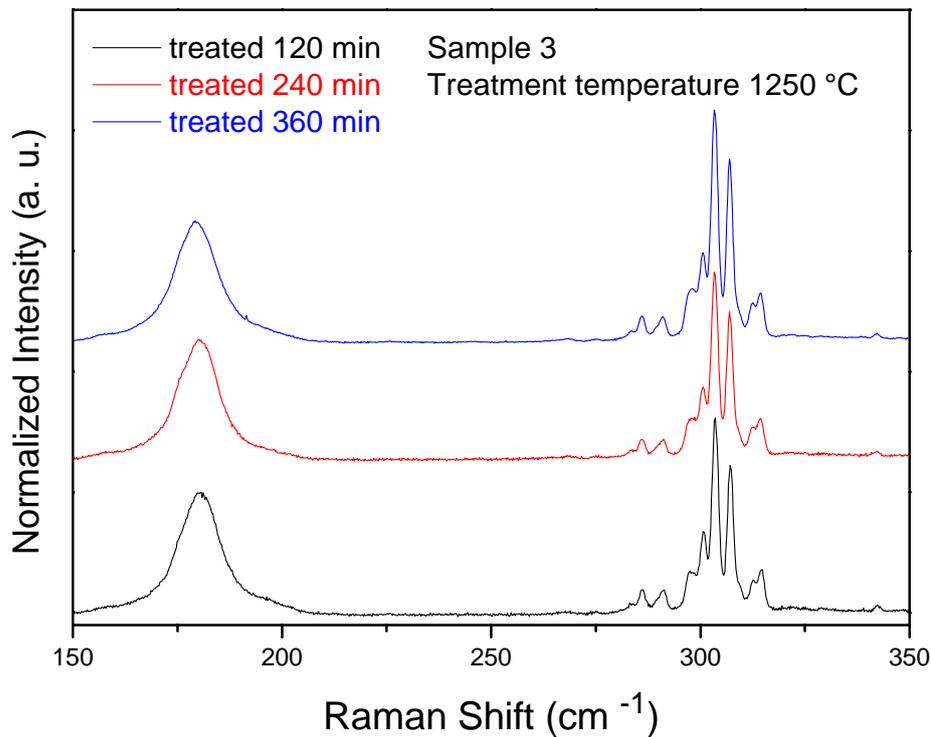


Abb. 4.7 Spektren der bei 1250 °C behandelten Probe 3. Die Anregung erfolgte mittels 647 nm Laserlinie. (S3H1A647-S3h5A647)

Die Probe 4 zeigt ein stufenweises Umwandlungsverhalten, sowohl bei dem Zuwachs der RBM der inneren CNTs, wie man in Abb. 4.8 sieht, als auch einen stufenweisen Abbau des Peapodsignals (siehe Abb. 4.9). Die Pfeile in Abb. 4.8 markieren die Positionen, wo das Linienwachstum quantitativ ausgewertet wurde. Dabei wurde die Signalhöhe der einzelnen Linien ermittelt und durch die maximale Signalhöhe geteilt. Auf diese Weise lässt sich das Wachstum der einzelnen Schritte graphisch sehr gut darstellen. Dieses Verfahren wurde bei allen vier Anregungsenergien durchgeführt, da sich dadurch unterschiedliche Nanoröhrchen, immer jene, die in Resonanz mit dem jeweils verwendeten Laser sind, beobachten lassen.

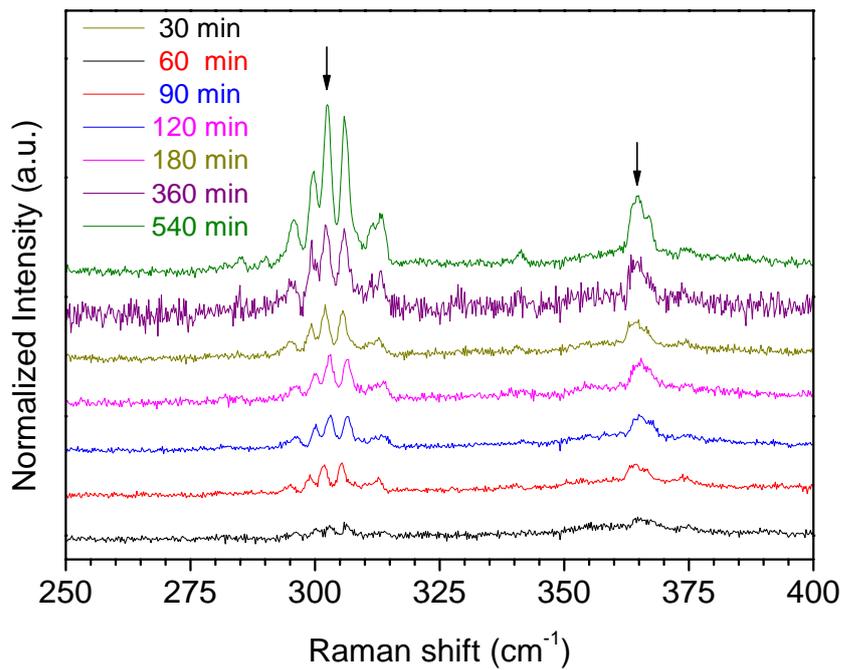


Abb. 4.8 Detailansicht der inneren RBM der Probe 4 (1100 °C Umwandlungstemperatur). Zur Anregung wurde der 676 nm Laser verwendet. Die Pfeilpositionen markieren ausgewertete Linienintensitäten (S4H1A676-S4H7A676)

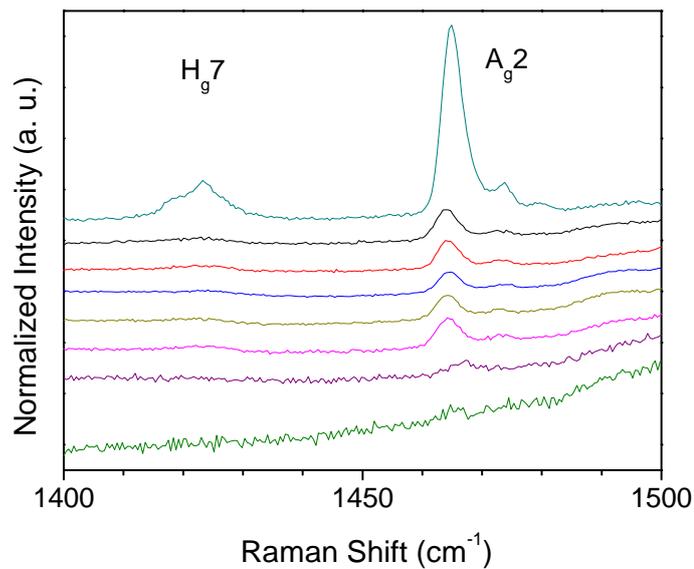
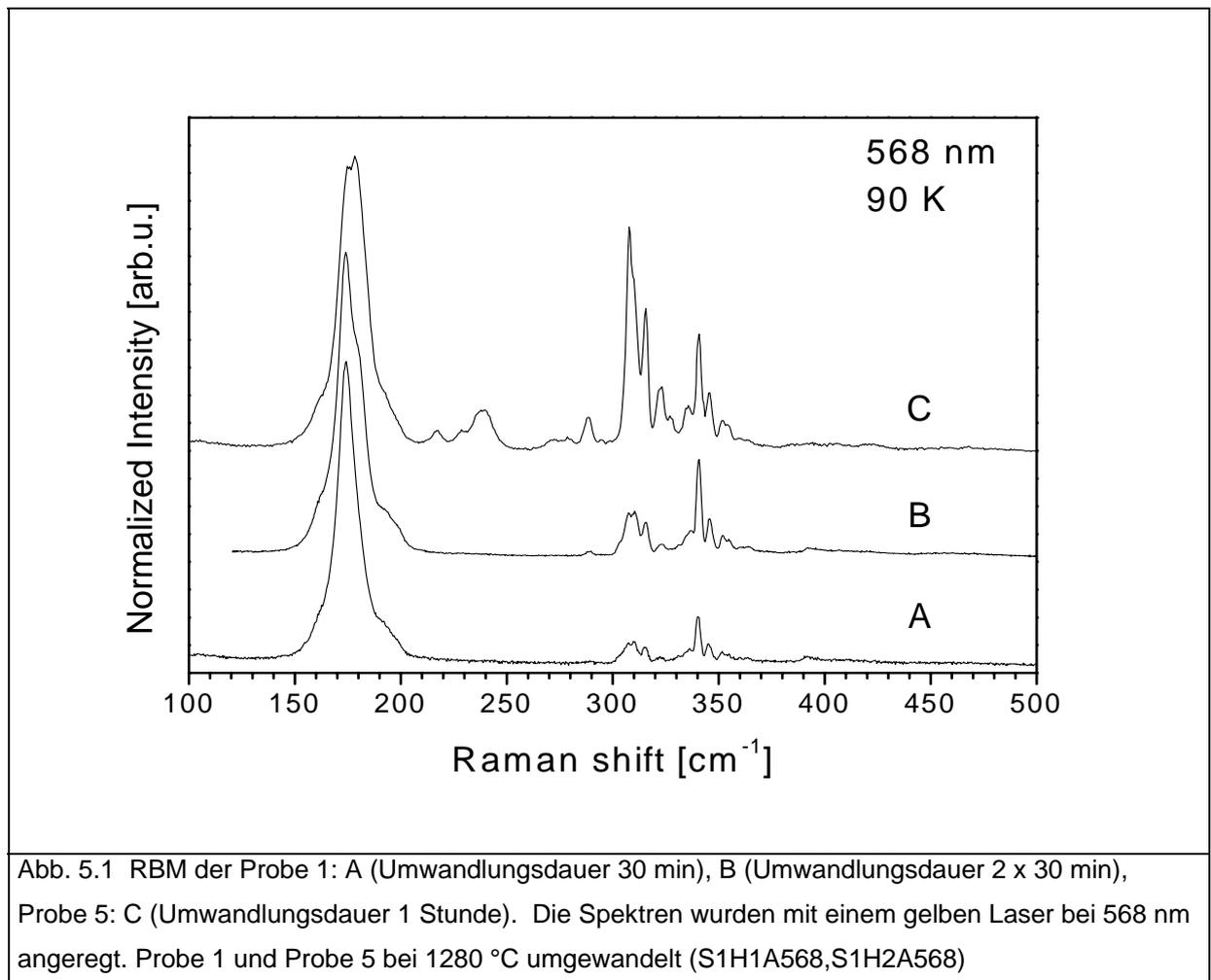


Abb. 4.9 Peapodsignal des Ausgangsmaterials (cyan). Die darunter liegenden Spektren (488 nm) zeigen den Response der Probe 4 (1100 °C) für die verschiedenen Umwandlungsphasen. Für die Behandlungsdauer gilt der Einsatz in Abb. 4.8 (S4H1B488 - S4H7B488, 1_488_O)

Kapitel 5 – Ergebnisse und Schlussfolgerung

Die Dauer des Heizprozesses hatte einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Ramanspektren. In allen Experimenten, in welchen ein zweites Röhrcchen im Inneren des schon vorhandenen Nanoröhrcchens gewachsen ist, wurden sehr schmale Ramanlinien im Spektralbereich der RBM beobachtet, wie in Abb. 5.1 ersichtlich ist. In einigen der folgenden Spektren wird eine Vergleichsprobe gezeigt, die bei 1280 °C eine Stunde umgewandelt wurde. Diese Probe war von Christian Kramberger umgewandelt und gemessen worden. Die Vergleichsprobe wird fortan als Probe 5 bezeichnet.



Nach dem ersten Umwandelungsschritt sind bereits Strukturen der inneren CNTs erkennbar. Das Signal der inneren Nanoröhrcchen wächst beim zweiten

Umwandlungsschritt deutlich,, erreicht aber nicht die Höhe einer Vergleichsprobe, die einem durchgehenden Umwandlungsprozess unterzogen wurde. Gleichzeitig mit dem Wachstum der inneren Röhrcchen wurde das Signal vom C_{60} , das sich bei 1425 und 1465 cm^{-1} befindet, nach dem ersten Umwandlungsschritt deutlich kleiner, wie Abb. 5.2 zeigt. Dieses Verhalten setzt sich beim zweiten Umwandlungsschritt fort.

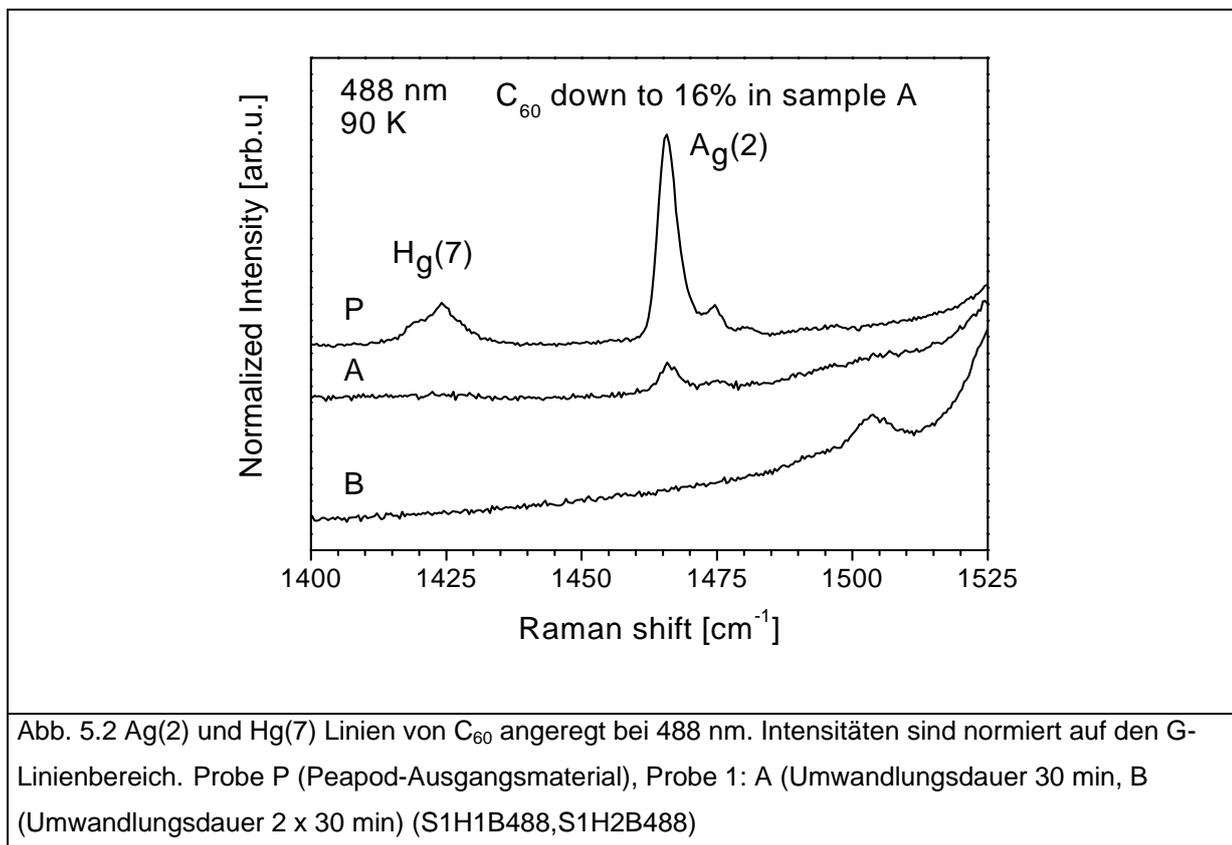
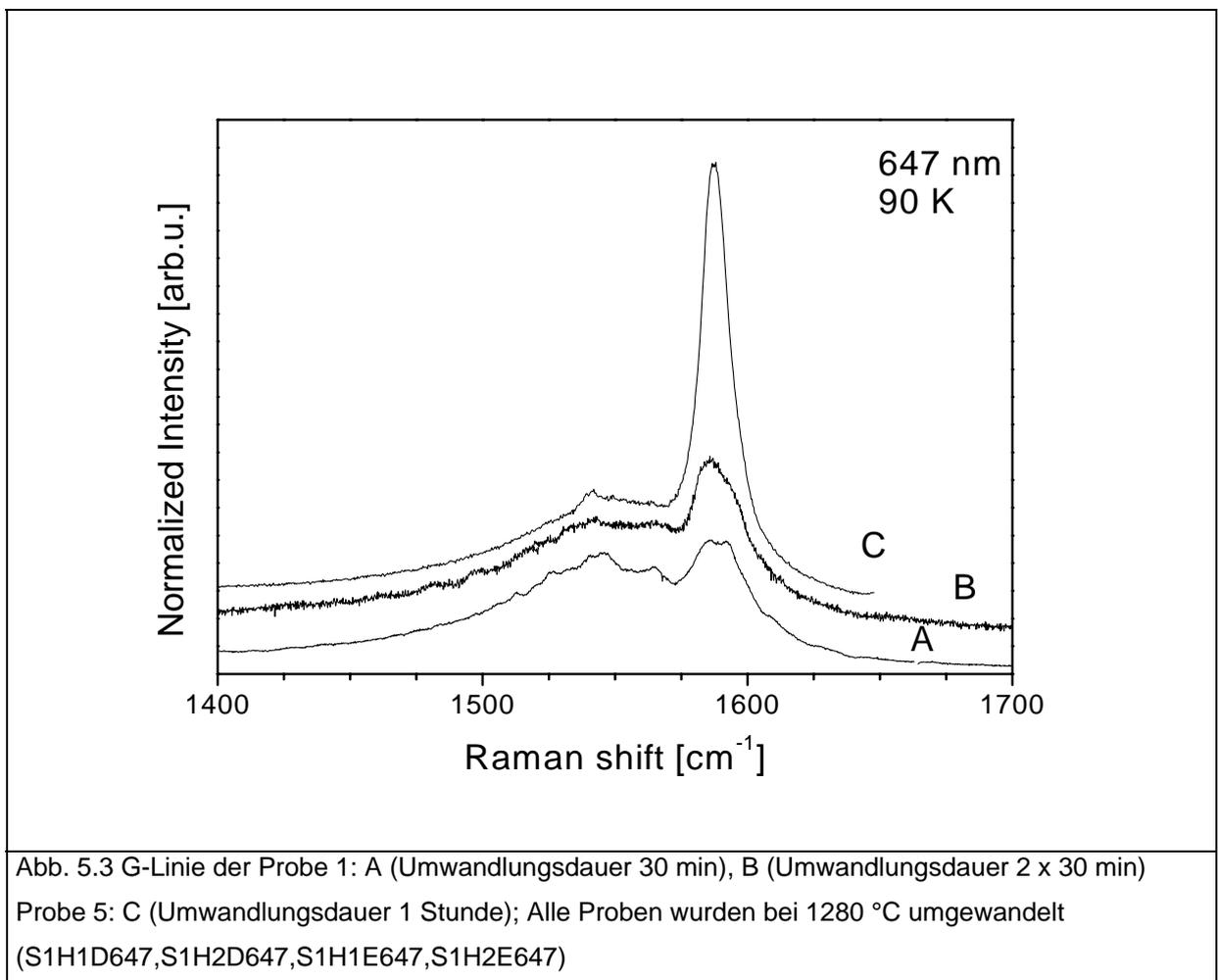


Abb. 5.2 $Ag(2)$ und $Hg(7)$ Linien von C_{60} angeregt bei 488 nm. Intensitäten sind normiert auf den G-Linienbereich. Probe P (Peapod-Ausgangsmaterial), Probe 1: A (Umwandlungsdauer 30 min, B (Umwandlungsdauer 2 x 30 min) (S1H1B488,S1H2B488)

Es ist jedoch kein direkter quantitativer Zusammenhang zwischen dem Signalverlust von den C_{60} Molekülen und dem Signalgewinn bei den inneren CNTs erkennbar. Dies kann als Anzeichen gedeutet werden, dass es einen Zwischenzustand gibt, der nicht mit Raman bei den verwendeten Anregungsfrequenzen beobachtet werden kann.

Die Linienform der RBM der äußeren Nanoröhrcchen ändert sich minimal beim Transformationsprozess. In den Spektren, die mit den roten Laserlinien gemessen wurden, zeigt sich eine wesentliche Formveränderung der G-Linie, wie in Abb. 5.3 zu sehen ist. Die breite Struktur der G-Linie hat eine Fano-Form, die ihren Ursprung in den metallischen äußeren CNTs hat. Die schmale Struktur zeigt keine Fano-Form und ist auch nicht in den Spektren des Ausgangsmaterials zu finden. Sie ist der

Resonanz aus einem E_{22} -Übergang eines halbleitenden inneren Röhrens zuzuordnen.



Die extrem schmalen Linien sind besonders gut in den hochauflösenden Ramanspektren in Abb. 5.4 zu erkennen. Das Bild zeigt das Signal von zwei verschiedenen Proben. Kurve B wurde zweimal einer dreißigminütigen Transformationsphase unterzogen. Die Linien dieser Messung erreichen nicht dieselbe Signalthöhe wie bei Kurve C, obwohl die gesamte Behandlungszeit und die Temperatur, bei der die Hitzebehandlungen durchgeführt wurden, identisch sind. Die dritte Kurve, Kurve A, wurde 30 Minuten geheizt. Das Signal dieser Probe ist wie zu erwarten am kleinsten. Die Signale wachsen als Funktion der Zeit. CNTs mit unterschiedlichen Durchmessern bilden sich in unterschiedlichen Zeiträumen, beginnend mit kleinen Durchmessern. Röhren mit größeren Durchmessern scheinen länger zu brauchen, um maximale Signalthöhe zu erreichen. Abb. 5.5 zeigt das Verhältnis von RBM-Intensitäten für zwei unterschiedlich umgewandelte Proben.

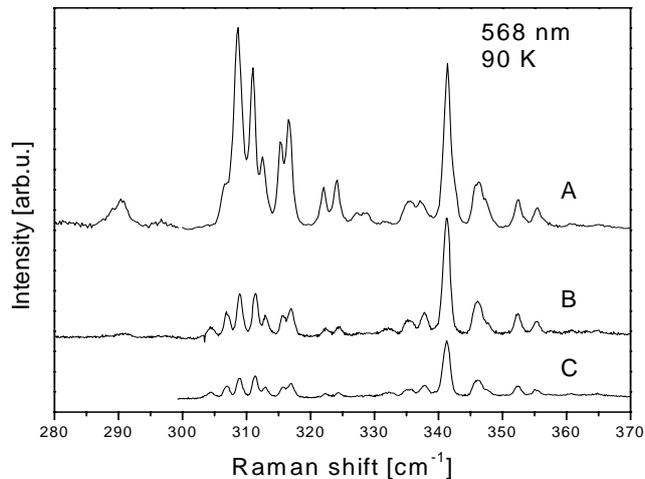


Abb. 5.4 Hochauflösende Spektren der RBM innerer CNTs angeregt mit 568 nm bei 90 K
 Probe 1: A (Umwandlungsdauer 30 min),
 B (Umwandlungsdauer 2 x 30 min),
 Probe 5: C (Umwandlungsdauer 1 Stunde),; Probe 1 und bei 1280 °C umgewandelt (1H1A568H, 1H2A568H, 1H2B568H)

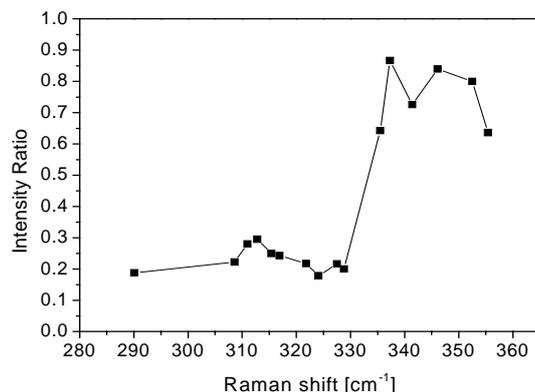


Abb. 5.5 Verhältnis der Linienintensitäten aller RBM-Linien aus der hochauflösenden Messung zu Probe 1 (relative Signalthöhe zwischen den Spektren B und A) aus Abb. 5.4

Es ist aus der Darstellung ersichtlich, dass in der schrittweise umgewandelten Probe B die CNTs mit kleinem Durchmesser ein vergleichbar größeres Signal haben als jene der Probe C. Die Röhrrchen mit größeren Durchmessern wurden jedoch deutlich weniger stark ausgebildet.

Für eine detaillierte Untersuchung des Umwandlungsprozesses wurde eine Probe bei einer niedrigeren Temperatur behandelt. Bei 1100 °C ist in den verschiedenen Bereichen ein schrittweises Umwandlungsverhalten erkennbar. Nach dem ersten Umwandschritt sind bereits Anzeichen der inneren Röhrrchen im Spektrum erkennbar. Die Spektren der bei 1100 °C umgewandelten Probe 4 zeigen dieses Verhalten besonders schön. Nach den verschiedenen Heizperioden kann man deutlich das wachsende Signal im Bereich von 300 bis 350 cm⁻¹ erkennen. Dieses Verhalten ist ebenfalls für alle weiteren Umwandschritte beobachtbar, wie man in Abb. 5.6 sieht.

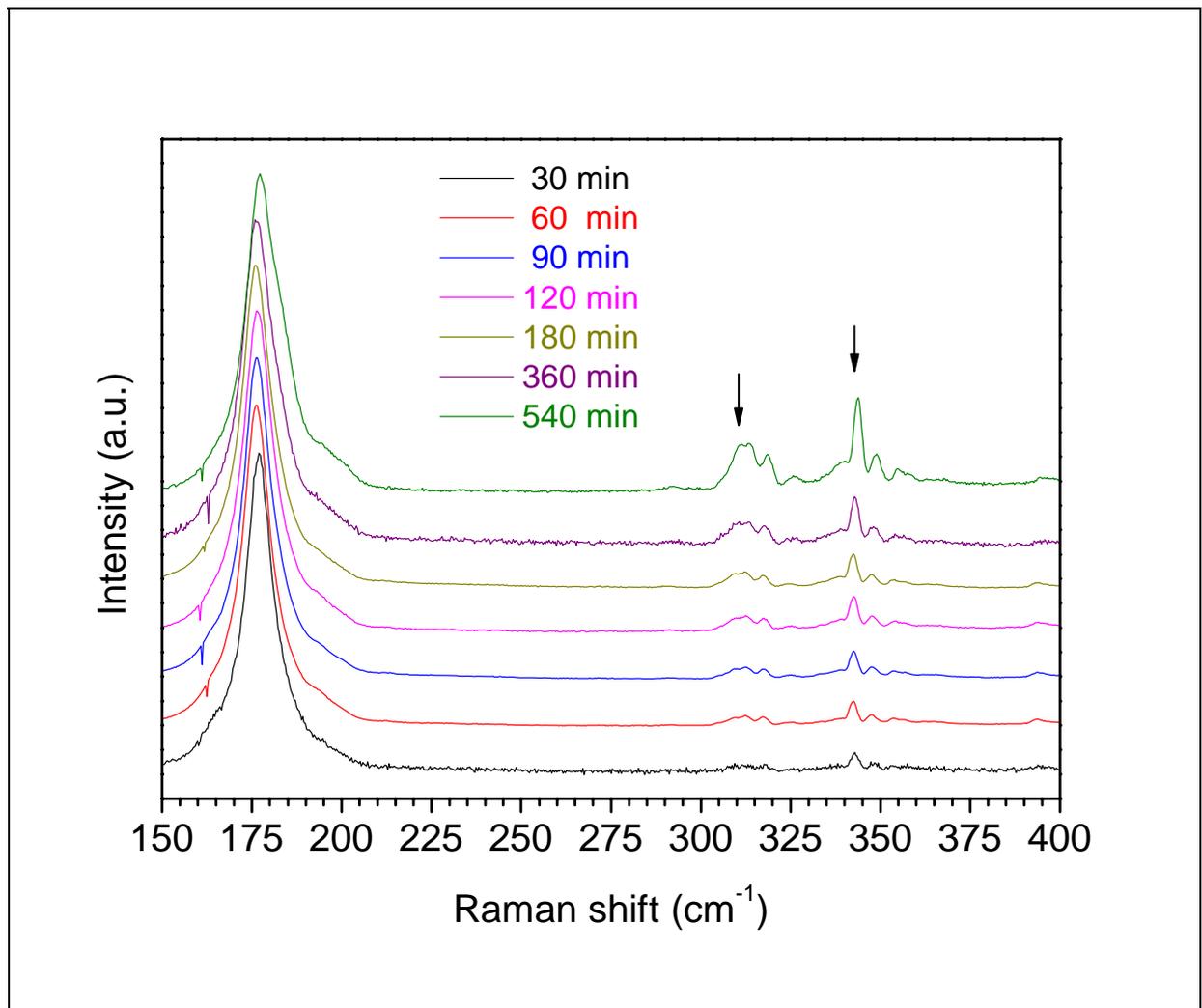


Abb. 5.6 RBM von DWCNTs mit 568 nm angeregt. Die Dauer der Hitzebehandlung steigt von unten nach oben, wie im Einsatz angegeben. Die Spektren sind nach dem Signal der äußeren RBM normiert. Die Probe 4 wurde bei 1100 °C umgewandelt. (S4H1A568-S4H7A568)

Gleichzeitig mit dem Signalwachstum der inneren Röhren wird das Signal der Peas bei 1425 und 1465 cm^{-1} deutlich kleiner. Diese Verhalten lässt sich sehr schön in Abb.5.7 beobachten.

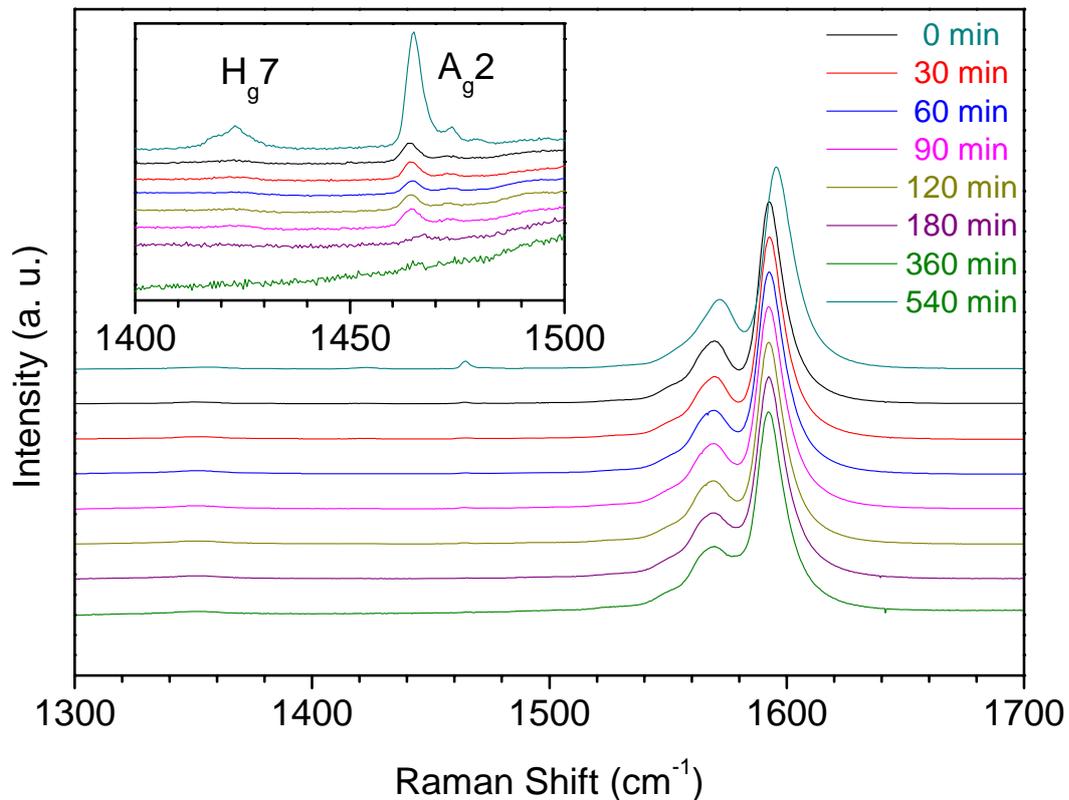
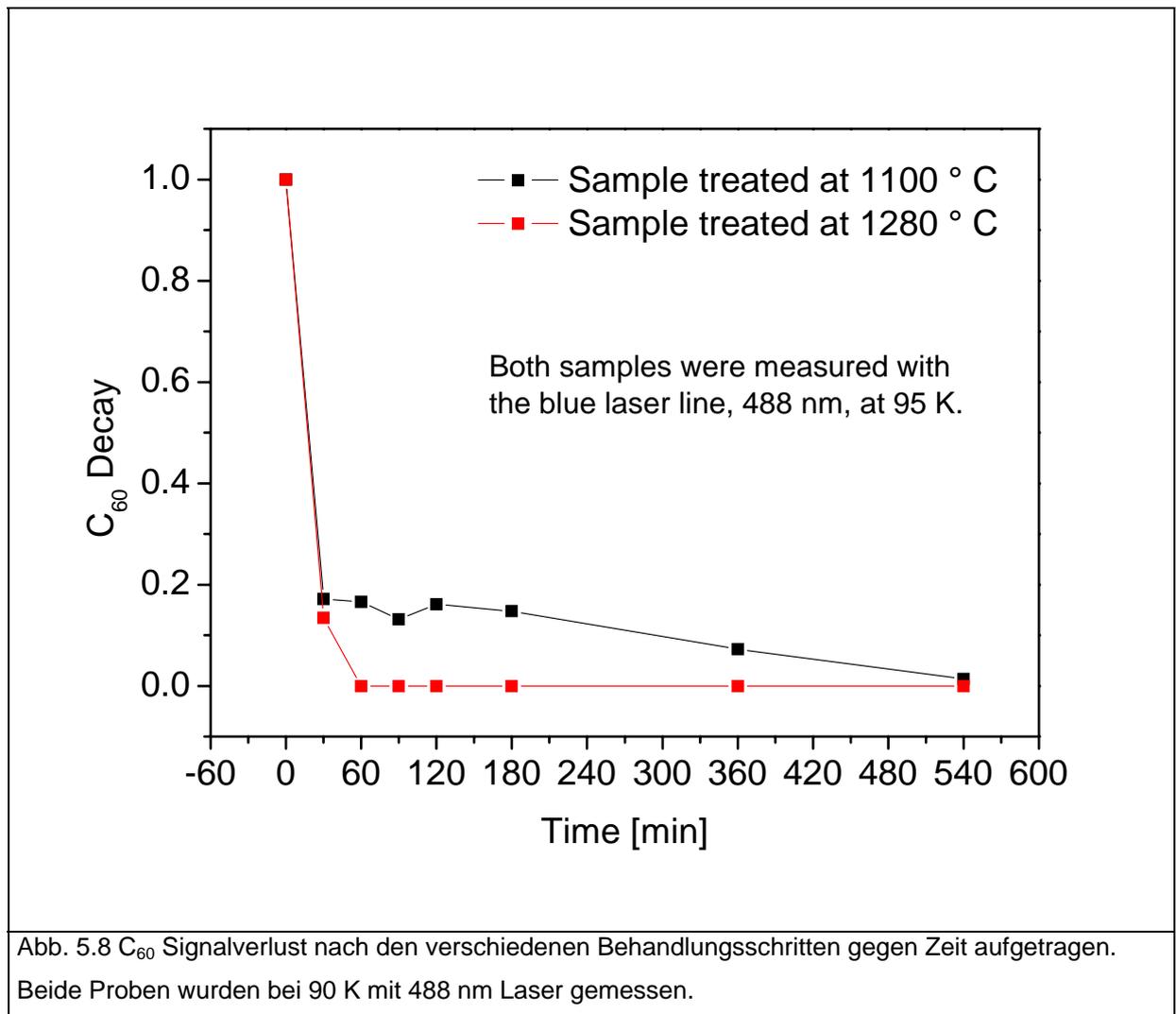


Abb. 5.7 G-Linie und der Bereich der Ag(2) und Hg(7) Linien mit 488nm angeregt. Das Fenster zeigt eine Vergrößerung des Bereichs der C₆₀ Linien. Die Probe 4 wurde bei 1100 °C umgewandelt. (S4H1B568-S4H7B568, 1_488_O)

Der Abfall des C₆₀ Signals ist stark von der Umwandlungstemperatur abhängig. Wie man in Abb. 5.8 sehr schön erkennen kann, dauert dieser Signalabfall bei 1100 °C mehrere Stunden. Was hierbei besonders auffällt, ist der Signalabfall in der ersten Umwandlungsphase. Das Peapodsignal fällt auf 20 %. Bei den folgenden Umwandlungsphasen wird dann das verbleibende Signal deutlich langsamer kleiner. Wird die Umwandlung bei 1280 °C durchgeführt, ist bereits nach einer Stunde kein C₆₀ Signal mehr in der Probe erkennbar.



Während das Peapodsignal schrumpft, bilden sich während der Umwandlungsphase innere Nanoröhrchen, die anhand der charakteristischen Linien im Bereich von 270 bis 400 cm⁻¹ erkennbar sind. Im Gegensatz zum schnell fallenden Peapodsignal wächst das Signal der inneren CNTs langsam. Nach 30 Minuten Heizen auf 1100 °C sind bereits über 80 % des Peapod Signals verschwunden. Es sind jedoch erst 10 % des CNT Signals beobachtbar. Zusätzlich ist noch ein unterschiedliches Signalwachstum für die verschieden großen inneren CNTs erkennbar. Abb. 5.9 zeigt die Entwicklung zweier verschiedener Linien welche zu zwei unterschiedlichen Röhrchendurchmessern gehören. Dem kleineren Röhrchen ist die Linie bei 364 cm⁻¹ zugeordnet. Die Linie bei 302 cm⁻¹ gehört zu dem größeren inneren Röhrchen.

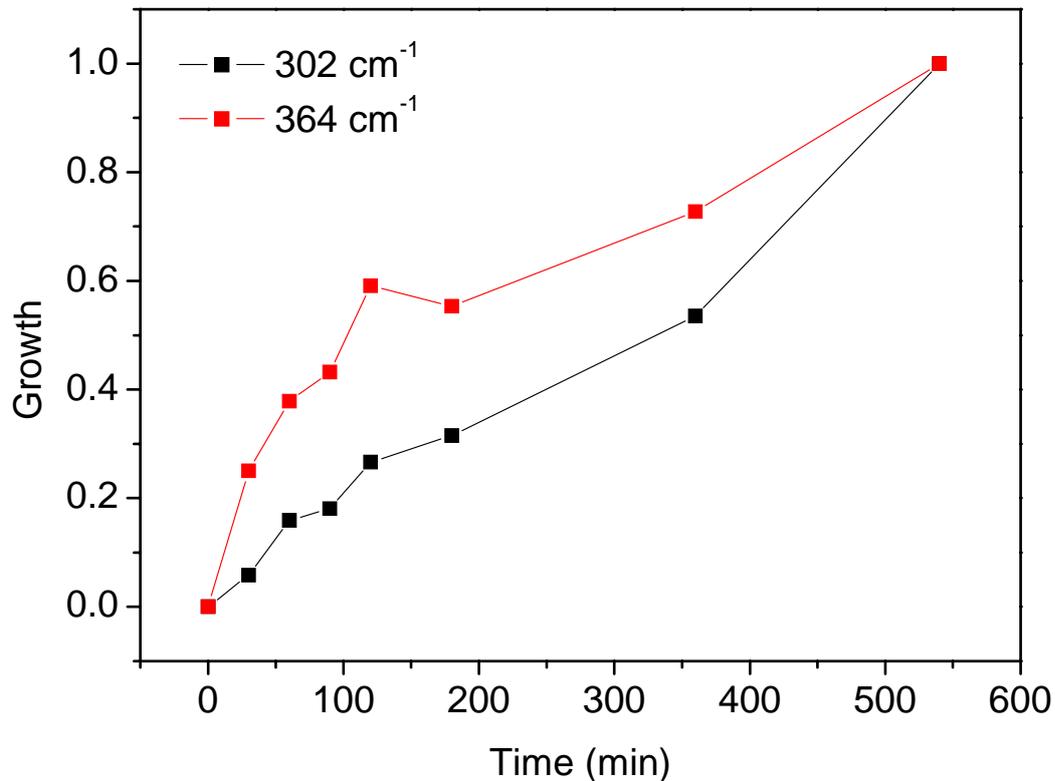


Abb. 5.9 Zeitliche Entwicklung des Signals zweier verschiedener innerer Röhren. Die Spektren wurden mit dem 676 nm Laser bei 90 K aufgenommen.

Das Wachstum des kleinen Röhrens zeigt zu Beginn einen steilen Anstieg und im späteren Verlauf einen flacheren Anstieg. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei dem größeren Röhren zu Beginn ein langsameres Wachstum und einen steileren Anstieg bei den letzten Heizphasen. Vergleicht man nun den Anstieg des CNT-Signals und den Abfall des Peapodsignals erkennt man dass die Nanoröhren zeitlich versetzt zur Zerstörung der Peapods geformt werden. Dies führt zu dem Schluss, dass eine Zwischenphase existiert, welche durch Ramanspektroskopie nicht beobachtbar ist. In einem auf diesen Experimenten basierenden Folgeexperiment wurde dieses Ergebnis reproduziert und die Zwischenphase mittels Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesen [27].

Kapitel 6 – Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Umwandlungsprozess von Peapods in zweiwandige Kohlenstoffnanoröhren untersucht. Die Umwandlung selbst wurde in einem Röhrenofen unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Dabei wurden vier Proben mit unterschiedlichen Umwandlungsbedingungen transformiert. Der Temperaturbereich lag dabei zwischen 1100 °C und 1280 °C, und die Dauer der einzelnen Umwandlungsschritte wurde zwischen 30 min und 3 h variiert. Nach jedem dieser Schritte wurde die Probe durch Aufnahme und Auswertung von Ramanspektren charakterisiert. Zur besseren Beobachtung der unterschiedlichen interessanten Linien, welche ihre Resonanzen in unterschiedlichen Frequenzbereichen haben, wurden vier Laserlinien über den sichtbaren Spektralbereich verteilt zur Probencharakterisierung ausgewählt. Die Linie bei 488 nm eignet sich sehr gut zur Beobachtung des C₆₀ Signalverlaufs nach den einzelnen Umwandlungsschritten. Bei 1280 °C fällt das Peapodsignal nach 30 min auf 16 % ab. Nach 60 min oder länger ist kein Peapodsignal mehr beobachtbar. Bei 1100 °C geht der Abfall zu Beginn ebenfalls schnell. Nach 9 h ist aber noch immer ein C₆₀ Signal erkennbar. Betrachtet man das Wachsen der inneren CNTs funktioniert dies besser bei 568, 647 und 676 nm. Die Linien wachsen bei langen Umwandlungszeiten besser als bei kurzen Umwandlungszeiten. Auch höhere Temperaturen begünstigen den Wachstumsprozess. Die größte Signalstärke bei den inneren CNTs wurde bei der Probe 3 erreicht, die dreimal zwei Stunden bei 1250 °C umgewandelt wurde. Die maximale Signalthöhe war jedoch schon nach dem ersten Heizschritt erreicht. Das bedeutet, dass die Umwandlung nach diesem Schritt fast vollständig war. Beobachtet man das Verhalten der unterschiedlichen Linien genau, so kann man bei den Heizserien mit kurzer Behandlungsdauer bei 1100 °C das Wachstumsverhalten der inneren Röhren mit unterschiedlichen Durchmessern beobachten. Dabei erkennt man, dass die CNTs mit großen Durchmessern langsamer wachsen als CNTs mit kleineren Durchmessern. Zum Abschluss wird noch das Wachstum der inneren CNTs mit dem Verschwinden des C₆₀ Signals verglichen. Hier stellt sich heraus, dass das C₆₀ Signal schneller zerstört wird, als das CNT Signal wächst. Der Signalanstieg der CNTs ist gleichmäßiger über die Heizphasen verteilt als der Rückgang des Peapodsignals. Dies ist ein Indiz für eine Zwischenphase, die durch Ramanspektroskopie nicht beobachtbar ist.

Danksagung

Ich möchte mich bei meinen Eltern für ihre moralische und finanzielle Unterstützung während meines Studiums bedanken. Bei Problemen sind sie mir immer geduldig zur Seite gestanden. Meiner Cousine Isabella möchte ich für das Korrekturlesen der Endfassung danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt Hans Kuzmany, meinem Diplomarbeitsbetreuer. Er nahm sich ausführlich Zeit für Erklärungen. Wenn es Probleme gab, stand er mir mit Rat und Tat zur Seite, selbst wenn seine Zeit knapp bemessen war. Er ist mir mit seinem umfangreichen Erfahrungsschatz bei der Anfertigung der Diplomarbeit beigestanden.

Weiter möchte ich noch allen Leuten aus der Arbeitsgruppe danken. Auf ihre Unterstützung konnte ich mich immer verlassen. Trotzdem fand sich zwischendurch immer ein wenig Zeit für den einen oder anderen auflockernden Scherz. Die Namen meiner Kollegen lauten Rudi Pfeiffer, Ferenc Simon, Michael Mannsberger, Akos Kukovez, Florian Hasi, Alexander Grüneis, Martin Hulman, Andreas Stangl, Thomas Pichler, Christoph Schaman, Christian Hölzl und Christian Kramberger.

Hier möchte ich besonders Christian Kramberger hervorheben, da er sich sehr viel Zeit genommen hat, um mir bei der Lösung von so manchem unlösbar scheinenden Problem zu helfen.

Zuletzt gilt mein Dank noch Dr. H. Katatura. Von ihm stammt das hervorragende Probenmaterial, das mir für meine Experimente zur Verfügung stand.

Matthias Holzweber

Referenzen

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley:
C60 Buckminsterfullerene
Nature,**318**,162--163,(1985)
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Eklund:
Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes
(1996)
- [3] S. Iijima:
Helical Microtubules of Graphitic Carbon
Nature,**354**,56--58,(1991)
- [4] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley:
Catalytic Growth of Single-walled Nanotubes by Laser Vaporization
Chem. Phys. Lett.,**243**,49--54,(1995)
- [5] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan:
Large-scale synthesis of carbon nanotubes
Nature,**358**,220--222,(1992)
- [6] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon and J. G. Santiesteban:
Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure
Appl. Phys. Lett.,**62**,657-659,(1993)
- [7] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus:
Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes
Science,**275**,187--191,(1997)
- [8] H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, C. Kramberger, A. Gruneis, T. Pichler, H. Peterlik, H. Kataura and Y. Achiba:
Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode
Eur. Phys. J. B,**22**,307--320,(2001)
- [9] N. Hamada, S.-i. Sawada and A. Oshiyama:
New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules
Phys. Rev. Lett.,**68**,1579--1581,(1992)
- [10] C. Kramberger:
Angle resolved dielectric response in carbon nanotubes,
IFW-Dresden,(2008)
- [11] C. Kramberger:
Bestimmung der Durchmesser- und der Faltungsvektoren von Kohlenstoff Nanoröhren mittels Ramanspektroskopie
Universität Wien,(2004)
- [12] G. S. Painter and D. E. Ellis:
Electronic Band Structure And Optical Properties Of Graphite From A Variational Approach

Phys. Rev. B, **1**,4747,(1970)

- [13] www-als.lbl.gov
- [14] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta and A. Jorio:
Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes
Phys. Rev. Lett., **98**,067401,(2007)
- [15] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba:
Optical properties of single-wall carbon nanotubes
Synth. Met., **103**,2555--2558,(1999)
- [16] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley and R. B. Weisman:
Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes
Science, **298**,2361-2366,(2002)
- [17] B. W. Smith, M. Monthieux and D. E. Luzzi:
Encapsulated C60 in carbon nanotubes
Nature, **396**,323--324,(1998)
- [18] M. Melle-Franco, H. Kuzmany and F. Zerbetto:
Mechanical interactions in all-carbon peapods
J. Phys. Chem. B, **107**,6986--6990,(2003)
- [19] S. Bandow, M. Takizawa, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara and S. Iijima:
Smallest limit of tube diameters for encasing of particular fullerenes determined by radial breathing mode Raman scattering
Chem. Phys. Lett., **347**,23--28,(2001)
- [20] F. Simon, H. Kuzmany, H. Rauf, T. Pichler, J. Bernardi, H. Peterlik, L. Korecz, F. Fulop and A. Janossy:
Low temperature fullerene encapsulation in single wall carbon nanotubes: synthesis of N@C-60@SWCNT
Chem. Phys. Lett., **383**,362--367,(2004)
- [21] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka and S. Iijima:
Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes
Chem. Phys. Lett., **337**,48--54,(2001)
- [22] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, H. Kataura and Y. Achiba:
Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response
Phys. Rev. B, **66**,045411,(2002)
- [23] H. Ishii, H. Kataura, H. Shiozawa, H. Yoshioka, H. Otsubo, Y. Takayama, T. Miyahara, S. Suzuki, Y. Achiba, M. Nakatake, T. Narimura, M. Higashiguchi, K. Shimada, H. Namatame and M. Taniguchi:
Direct observation of Tomonaga-Luttinger-liquid state in carbon nanotubes at low temperatures
Nature, **426**,540--544,(2003)

- [24] H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba and W. Kratschmer:
High-yield fullerene encapsulation in single-wall carbon nanotubes
Synth. Met., **121**, 1195--1196, (2001)
- [25] H. Kuzmany:
Festkörperspektroskopie-Eine Einführung
(1989)
- [26] <http://physics.nist.gov/Divisions/Div844/facilities/raman/Ramanhome.html>
- [27] R. Pfeiffer, M. Holzweber, H. Peterlik, H. Kuzmany, Z. Liu, K. Suenaga and H. Kataura:
Dynamics of carbon nanotube growth from fullerenes
Nano Letters, **7**, 2428--2434, (2007)

Anhang A: Tabellen der durchgeführten Messungen

Tabelle A.1: Peapod Ausgangsmaterial

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	1_488_O.TXT	1_568_O.TXT	1_647_O.TXT	1_676_O.TXT
2	1_488_U.TXT	1_568_U.TXT	1_647_UU.TXT	1_676_UU.TXT
3			C1647O1.TXT	C1676O1.TXT
4			C1647O2.TXT	C1676O2.TXT
5			C1647U1.TXT	C1676U1.TXT
6			C1647U2.TXT	C1676U2.TXT

Zusätzlich wurden noch 2 Spektren mit dem 515 nm Laser aufgenommen.

1_515_U.TXT und 1_515_O.TXT

Tabelle A.2: Probe 1 nach der ersten Heizphase bei Normalauflösung:

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S1H1A488.txt	S1H1A568.txt	S1H1A647.txt	S1H1A676.txt
2	S1H1B488.txt	S1H1B568.txt	S1H1B647.txt	S1H1B676.txt
3		S1H1C568.txt	S1H1C647.txt	S1H1C676.txt
4		S1H1D568.txt	S1H1D647.txt	S1H1D676.txt
5		S1H1E568.txt	S1H1E647.txt	S1H1E676.txt
6		S1H1F568.txt	S1H1F647.txt	S1H1F676.txt
7		S1H1G568.txt	S1H1G647.txt	S1H1G676.txt
8		S1H1H568.txt	S1H1H647.txt	S1H1H676.txt
9		S1H1I568.txt	S1H1I647.txt	S1H1I676.txt
10			S1H1J647.txt	S1H1J676.txt
11			S1H1K647.txt	S1H1K676.txt
12			S1H1L647.txt	S1H1L676.txt
13				S1H1M676.txt

Tabelle A.3: Hochauflösende Spektren der Probe 1, erste Heizphase:

	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	1H1A568H.txt	1H1A647H.txt	1H1A676H.txt
2	1H1B568H.txt	1H1B647H.txt	1H1B676H.txt
3		1H1C647H.txt	1H1C676H.txt
4			1H1D676H.txt

Tabelle A.4: Probe 1, zweite Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S1H2A488.txt	S1H2A568.txt	S1H2A647.txt	S1H2A676.txt
2	S1H2B488.txt	S1H2B568.txt	S1H2B647.txt	S1H2B676.txt
3			S1H2C647.txt	
4			S1H2D647.txt	
5			S1H2E647.txt	
6			S1H2F647.txt	

Tabelle A.5: Probe 2, erste Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S2H1A488.txt	S2H1A568.txt	S2H1A647.txt	S2H1A676.txt
2	S2H1B488.txt	S2H1B568.txt	S2H1B647.txt	S2H1B676.txt
3	S2H1C488.txt	S2H1C568.txt	S2H1C647.txt	S2H1C676.txt
4	S2H1D488.txt	S2H1D568.txt	S2H1D647.txt	S2H1D676.txt

Tabelle A.6: Probe 2, zweite Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S2H2A488.txt	S2H2A568.txt	S2H2A647.txt	S2H2A676.txt
2	S2H2B488.txt	S2H2B568.txt	S2H2B647.txt	S2H2B676.txt
3	S2H2C488.txt	S2H2C568.txt	S2H2C647.txt	S2H2C676.txt
4	S2H2D488.txt	S2H2D568.txt	S2H2D647.txt	S2H2D676.txt

Tabelle A.7: Probe 2, dritte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S2H3A488.txt	S2H3A568.txt	S2H3A647.txt	S2H3A676.txt
2	S2H3B488.txt	S2H3B568.txt	S2H3B647.txt	S2H3B676.txt
3	S2H3C488.txt	S2H3C568.txt	S2H3C647.txt	S2H3C676.txt
4				S2H3D676.txt

Tabelle A.8: Probe 2, vierte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S2H4A488.txt	S2H4A568.txt	S2H4A647.txt	S2H4A676.txt
2	S2H4B488.txt	S2H4B568.txt	S2H4B647.txt	S2H4B676.txt
3	S2H4C488.txt	S2H4C568.txt	S2H4C647.txt	S2H4C676.txt
4				S2H4D676.txt

Tabelle A.9: Probe 2, fünfte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S2H5A488.txt	S2H5A568.txt	S2H5A647.txt	S2H5A676.txt
2	S2H5B488.txt	S2H5B568.txt	S2H5B647.txt	S2H5B676.txt
3	S2H5C488.txt	S2H5C568.txt	S2H5C647.txt	S2H5C676.txt
4				S2H5D676.txt

Tabelle A.10: Probe 3, erste Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S3H1A488.txt	S3H1A568.txt	S3H1A647.txt	S3H1A676.txt
2	S3H1B488.txt	S3H1B568.txt	S3H1B647.txt	S3H1B676.txt
3	S3H1C488.txt	S3H1C568.txt	S3H1C647.txt	S3H1C676.txt
4	S3H1D488.txt	S3H1D568.txt	S3H1D647.txt	S3H1D676.txt

Tabelle A.11: Probe 3, zweite Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S3H2A488.txt	S3H2A568.txt	S3H2A647.txt	S3H2A676.txt
2	S3H2B488.txt	S3H2B568.txt	S3H2B647.txt	S3H2B676.txt
3	S3H2C488.txt	S3H2C568.txt	S3H2C647.txt	S3H2C676.txt

4	S3H2D488.txt	S3H2D568.txt	S3H2D647.txt	S3H2D676.txt
---	--------------	--------------	--------------	--------------

Tabelle A.12: Probe 3, dritte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S3H3A488.txt	S3H3A568.txt	S3H3A647.txt	S3H3A676.txt
2	S3H3B488.txt	S3H3B568.txt	S3H3B647.txt	S3H3B676.txt
3	S3H3C488.txt	S3H3C568.txt	S3H3C647.txt	S3H3C676.txt
4				S3H3D676.txt

Tabelle A.13: Probe 4, erste Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H1A488.txt	S4H1A568.txt	S4H1A647.txt	S4H1A676.txt
2	S4H1B488.txt	S4H1B568.txt	S4H1B647.txt	S4H1B676.txt
3	S4H1C488.txt	S4H1C568.txt	S4H1C647.txt	S4H1C676.txt
4		S4H1D568.txt		S4H1D676.txt

Tabelle A.14: Probe 4, zweite Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H2A488.txt	S4H2A568.txt	S4H2A647.txt	S4H2A676.txt
2	S4H2B488.txt	S4H2B568.txt	S4H2B647.txt	S4H2B676.txt
3	S4H2C488.txt	S4H2C568.txt	S4H2C647.txt	S4H2C676.txt
4				S4H2D676.txt

Tabelle A.15: Probe 4, dritte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H3A488.txt	S4H3A568.txt	S4H3A647.txt	S4H3A676.txt
2	S4H3B488.txt	S4H3B568.txt	S4H3B647.txt	S4H3B676.txt
3	S4H3C488.txt	S4H3C568.txt	S4H3C647.txt	S4H3C676.txt
4				S4H3D676.txt

Tabelle A.16: Probe 4, vierte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H4A488.txt	S4H4A568.txt	S4H4A647.txt	S4H4A676.txt
2	S4H4B488.txt	S4H4B568.txt	S4H4B647.txt	S4H4B676.txt
3	S4H4C488.txt	S4H4C568.txt	S4H4C647.txt	S4H4C676.txt
4				S4H4D676.txt

Tabelle A.17: Probe 4, fünfte Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H5A488.txt	S4H5A568.txt	S4H5A647.txt	S4H5A676.txt
2	S4H5B488.txt	S4H5B568.txt	S4H5B647.txt	S4H5B676.txt
3	S4H5C488.txt	S4H5C568.txt	S4H5C647.txt	S4H5C676.txt
4				S4H5D676.txt

Tabelle A.18: Probe 4, sechste Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H6A488.txt	S4H6A568.txt	S4H6A647.txt	S4H6A676.txt
2	S4H6B488.txt	S4H6B568.txt	S4H6B647.txt	S4H6B676.txt
3	S4H6C488.txt	S4H6C568.txt	S4H6C647.txt	S4H6C676.txt
4				S4H6D676.txt

Tabelle A.19: Probe 4, siebente Heizphase

	488 nm Laserlinie	568 nm Laserlinie	647 nm Laserlinie	676 nm Laserlinie
1	S4H7A488.txt	S4H7A568.txt	S4H7A647.txt	S4H7A676.txt
2	S4H7B488.txt	S4H7B568.txt	S4H7B647.txt	S4H7B676.txt
3	S4H7C488.txt	S4H7C568.txt	S4H7C647.txt	S4H7C676.txt
4				S4H7D676.txt

Anhang B: Publikationsliste

Journal papers

Pfeiffer, R.; Holzweber, M.; Peterlik, H.; Kuzmany, H.; Liu, Z.; Suenaga, K. & Kataura, H. Dynamics of carbon nanotube growth from fullerenes
Nano Letters, **2007**, 7, 2428-2434

Proceedings

Holzweber, M.; Kramberger, C.; Simon, F.; Kukovecz, A.; Kuzmany, H. & Kataura, H. Catalyst free growth of single-wall carbon nanotubes (SWCNTs)
Molecular Nanostructures, **2003**, 685, 306-309

Holzweber, M.; Kramberger, C.; Simon, F.; Pfeiffer, R.; Mannsberger, M.; Hasi, F.; Kuzmany, H. & Kataura, H. The growth process of nanotubes in nanotubes
Electronic Properties Of Synthetic Nanostructures, **2004**, 723, 234-237

Kramberger, C.; Simon, F.; Pfeiffer, R.; Mannsberger, M.; Holzweber, M.; Hasi, F. & Kuzmany, H. Highly diameter selective C-13 enrichment in carbon nanotubes
Electronic Properties Of Synthetic Nanostructures, **2004**, 723, 251-254

Pfeiffer, R.; Kramberger, C.; Schaman, C.; Sen, A.; Holzweber, M.; Kuzmany, H.; Pichler, T.; Kataura, H. & Achiba, Y. Defect free inner tubes in DWCNTs
Molecular Nanostructures, **2003**, 685, 297-301

Pfeiffer, R.; Pichler, T.; Holzweber, M.; Plank, W.; Kuzmany, H.; Kataura, H. & Luzzi, D. E. Concentration of C-60 molecules in SWCNT
Structural And Electronic Properties Of Molecular Nanostructures, **2002**, 633, 108-112

Anhang C: Abstract

In this paper the transformation process from peapods to doublewall carbon nanotubes was investigated. The transformation itself was performed in a tube furnace under vacuum conditions. Four samples were transformed under different transformation conditions. The temperature range was chosen from 1100 °C to 1280 °C and the duration of the treatment steps varied between 30 minutes and 3 hours. After each of these steps, the Raman spectra were recorded and evaluated. For better observation of the different peaks of interest, which have their resonances at different frequency ranges, four laser lines scattered all over the visible spectral range were used for sample characterization. The laser line at 488 nm proved very effective for monitoring the development of the C₆₀ signal after the individual transformation steps. At 1280 °C the peapod signal had decreased to 16 % after 30 minutes. After 60 minutes or more the peapod signal was no longer observable. At 1100 °C the signal also started to decay rapidly, but after 9 hours of treatment at this temperature there was still an observable C₆₀ signal. The growth of the inner tubes could be better observed by using 568, 647 and 676 nm lasers. The peaks expanded better at longer treatment times. Higher temperature also speeds up to the growth process. The strongest signal for the inner CNTs was reached with sample 3, which was treated three times for two hours at 1250 °C. The maximum signal height was already reached in the first transformation step. Detailed observation of the various peaks showed a different growth process for different tube diameters. It was detected that the inner CNTs with big diameters took longer to grow than the ones with smaller diameters. Finally, the growth of the inner tubes was compared with the decrease of the C₆₀ signal. An analysis of the corresponding peaks revealed that the C₆₀ signal was destroyed faster than the signal of the inner tubes was emerging. The signal increase of the CNTs was distribute more evenly over the heating phases than the decrease of the peapod signal. This was taken as evidence for an intermediate state that could not be observed by Raman spectroscopy.

Lebenslauf

Name: Matthias Herbert Holzweber
Hauptwohnsitz: Mitterschlag 12, 3921 Langschlag
Geburtsdatum: 22.09.1977
Geburtsort: Zwettl
Staatsbürgerschaft: Österreich
Familienstand: ledig
Eltern: Romana und Herbert Holzweber

Schulbildung: 1983-1987 Volksschule Langschlag
1987-1991 Hauptschule Langschlag
1991-1996 Handelsakademie Zwettl
12.06.1996 Matura
seit 1997 Studium Physik Diplom an der Universität Wien.

