

Leitfähigkeit von Bündeln metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren

Diplomarbeit von Ines Klugius

Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen
Korreferent: Prof. Dr. Georg Weiß

Karlsruhe, im Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	1
2	Kohlenstoff-Nanoröhren	3
2.1	Geometrische Struktur	3
2.2	Elektronische Eigenschaften	5
2.2.1	Bandstruktur von Graphen	5
2.2.2	Zone-Folding-Methode	5
2.2.3	Zustandsdichte	7
2.2.4	Krümmungseffekte	8
2.2.5	Ausgewählte Phononmoden	8
2.3	Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren	10
3	Experimentelles	13
3.1	Probenherstellung	13
3.1.1	Elektrodenstrukturierung	13
3.1.2	Kontaktierung der Nanoröhren via Dielektrophorese	18
3.1.3	Zweiter Lithographieschritt	23
3.1.4	Tempern	24
3.2	Charakterisierung der Proben	25
3.2.1	Impedanzspektroskopie	25
3.2.2	Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM)	25
3.2.3	Transportmessungen	28
3.2.4	Rasterkraftmikroskopie	30
3.2.5	Raman-Spektroskopie	31
4	Messergebnisse	35
4.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	35
4.2	Transportmessungen	38
4.2.1	Transportmessungen an Proben vom Typ A	38
4.2.2	Transportmessungen an Proben vom Typ B	39
4.3	Rasterkraftmikroskopie	43
4.4	Raman-Spektroskopie	46
5	Diskussion	49

6	Zusammenfassung	55
A	Zusätzliche REM-Aufnahmen	57
B	Zusätzliche Raman-Spektren	59
C	Strom-Spannungs-Kennlinien, differentielle Leitwerte	61
	Literaturverzeichnis	69

1 Vorwort

Kohlenstoff-Nanoröhren sind seit ihrer Entdeckung im Jahre 1991 [1] Gegenstand der aktuellen Forschung. Neben besonderen mechanischen Eigenschaften wie einer hohen Stabilität [2, 3] besitzen sie herausragende elektronische Eigenschaften: Die Bandstruktur einer Kohlenstoff-Nanoröhre hängt stark von ihrer Geometrie ab. Infolgedessen existieren Kohlenstoff-Nanoröhren mit halbleitenden oder metallischen Eigenschaften [4, 5, 6], wofür ihnen im Bereich der molekularen Elektronik ein großes Anwendungspotential zugesprochen wird [7, 8].

Halbleiterbauelemente und Leiterbahnen aus Nanoröhren könnten herkömmliche Bauelemente ersetzen, die aufgrund von technologischen und physikalischen Limitationen nicht weiter verkleinert werden können. Da sie ballistische Leiter sind, ist eine mögliche Anwendung von einzelnen metallischen Nanoröhren ihr Einsatz als Interconnect, d.h. als Verbindungsstruktur für integrierte Schaltungen. In diesem Zusammenhang ist neben den Transporteigenschaften einzelner metallischer Nanoröhren [9] das Verständnis des Ladungstransports durch Bündel von metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren von großem Interesse, da eine Parallelschaltung vieler metallischer Nanoröhren die Eigenschaften von Interconnects aus Nanoröhren verbessern könnte.

An heterogenen Bündeln aus metallischen und halbleitenden Nanoröhren wurden in der Vergangenheit Transportmessungen realisiert [10, 11]. Hier ist davon auszugehen, dass die metallischen Nanoröhren, die den Ladungstransport dominieren, durch die überzähligen halbleitenden Röhren voneinander separiert sind und deshalb nur schwach miteinander wechselwirken.

Am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe werden seit 2003 erfolgreich Kohlenstoff-Nanoröhren gezielt mit vorhandenen Elektroden kontaktiert [12, 10, 13]. Darüberhinaus gelang es, das Prinzip der Dielektrophorese derart anzuwenden, dass eine Separation der halbleitenden und metallischen Röhren erfolgt und nur metallische Röhren abgeschieden werden [14, 15]. Dies ermöglicht die Herstellung homogener, nur aus metallischen Nanoröhren bestehender Bündel.

Die Eigenschaften homogener Nanoröhrenbündel lassen noch viele Fragestellungen offen. Ziel dieser Arbeit ist es, derartige Bündel hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften zu untersuchen. Abweichungen von Transporteigenschaften einzelner metallischer Nanoröhren können ein Hinweis auf verstärkte Kopplung metallischer Röhren untereinander sein.

In dieser Arbeit wurden, aufbauend auf der Diplomarbeit von Christoph W. Marquardt [16], Proben aus rein metallischen, dielektrophoretisch abgeschiedenen Röhrenbündeln hergestellt und verschiedenen Ausheizschritten unterzogen. Nach jedem Ausheizschritt wurden diese Bündel unter Minimierung der Kontaktwiderstände hinsichtlich ihres temperaturabhängigen Leitwertes untersucht. Dabei konnte auf verschiedene Elektroden- und Röhrenabstände eingegangen werden.

2 Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren sind zylinderförmige Kohlenstoff-Moleküle, die aus aufgerollten Graphen-Schichten (einzelne Graphit-Ebenen) bestehen. Grundsätzlich ist zwischen einwandigen (single-walled nanotubes, SWNT) und mehrwandigen Nanoröhren (multi-walled nanotubes, MWNT) zu unterscheiden. In der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Eigenschaften einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren untersucht.

Im folgenden Kapitel werden die Grundlagen der Eigenschaften einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren dargestellt. Es wird die geometrische und elektronische Struktur vorgestellt sowie kurz auf den Herstellungsprozess der verwendeten Nanoröhren eingegangen.

2.1 Geometrische Struktur

Kohlenstoff-Atome besitzen die Elektronenkonfiguration $2s^2 2p^2$. Im Fall von Graphen hybridisieren das s-Orbital und zwei der p-Orbitale zu drei im Winkel von 120° zueinander in einer Ebene liegenden sp^2 -Hybridorbitalen. Diese ermöglichen kovalente Bindungen mit den Nachbaratomen (σ -Bindungen) und es entsteht ein planares hexagonale Gitter. Die nichthybridisierten p_z -Orbitale stehen senkrecht zu dieser Ebene und bilden untereinander π -Bindungen. Letztere sind hauptsächlich für die elektronischen Eigenschaften verantwortlich, während die σ -Bindungen für die geometrische Struktur verantwortlich sind.

Es gibt beliebig viele Möglichkeiten, eine solche Graphenschicht zu einer einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre aufzurollen. Zur Charakterisierung einer Nanoröhre dient der sogenannte Chirale Vektor \vec{C}_h , dessen Länge und Richtung beschreiben, welche Atome beim Aufrollen ineinander übergehen:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{mit} \quad n, m \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnen $\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \cdot a$ und $\vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \cdot a$, mit dem Abstand zweier Kohlenstoffatome $a = 0,142$ nm und $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = 0,2461$ nm, die Basisvektoren des Gitters.

Abbildung 2.1 zeigt das hexagonale Graphengitter mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , sowie exemplarisch dem chiralen Vektor (5,1). Das Zahlenpaar (n,m) legt die geometrische Struktur einer Nanoröhre also eindeutig fest. Röhren bestimmter Chiralitäten werden gesondert benannt, wie „Zig-Zag“-Röhren mit dem Tupel

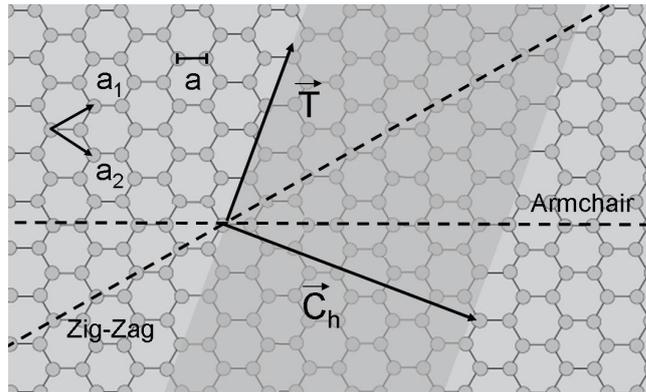
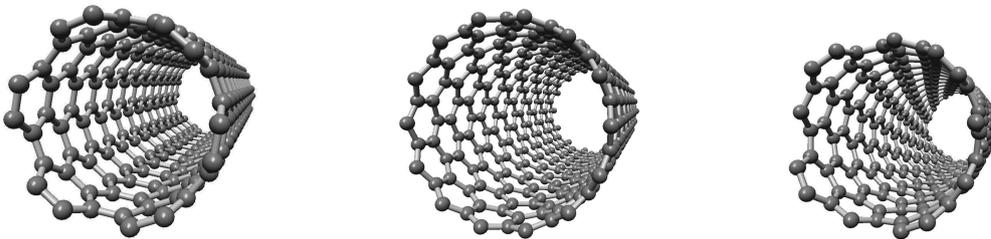


Abbildung 2.1: Das hexagonale Gitter von Graphen. Eingezeichnet sind die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 , der Abstand zweier Kohlenstoffmoleküle a , sowie der Chirale Vektor $\vec{C}_h = 5 \cdot \vec{a}_1 + 1 \cdot \vec{a}_2$. Der grau hinterlegte Teil wird zylindrisch aufgerollt, sodass der Vektor \vec{T} die Richtung der Röhrenachse beschreibt. Außerdem sind die ausgezeichneten „Zig-Zag“- und „Armchair“-Richtungen markiert.

$(n,0)$ und „Armchair“-Röhren mit dem Tupel (n,n) . Sämtliche andere Röhrentypen werden generell chirale Röhren genannt. In Abbildung 2.2 sind exemplarisch Nanoröhren verschiedener Chiralitäten gezeigt.



(a) Armchair, $d = 0,81\text{nm}$

(b) Zig-Zag, $d = 1,09\text{nm}$

(c) Chiral, $d = 0,90\text{nm}$

Abbildung 2.2: Verschiedene Röhrentypen und ihre Durchmesser: (a) Armchair-Röhre $(6,6)$ (b) Zig-Zag-Röhre $(14,0)$ (c) Chirale Röhre $(9,4)$

Ist der Chirale Vektor bekannt, lässt sich der Durchmesser einer Kohlenstoff-Nanoröhre berechnen:

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

2.2 Elektronische Eigenschaften

2.2.1 Bandstruktur von Graphen

Zum Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren ist es sinnvoll, erst einige Eigenschaften von Graphen zu betrachten.

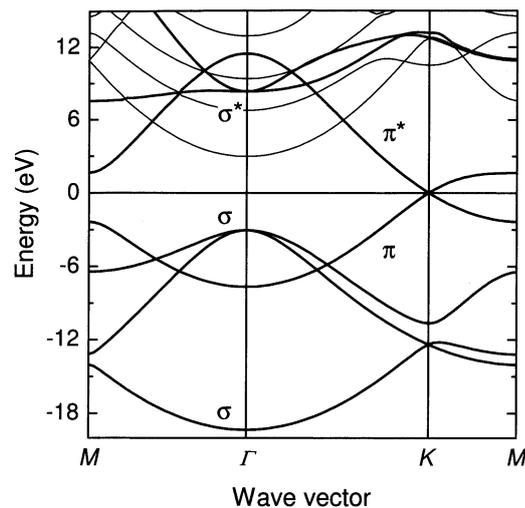


Abbildung 2.3: Bandstruktur von Graphen entlang der Hochsymmetriepunkte, *ab initio*-Rechnung (Daten [17]). Die Fermienergie wurde zu Null gesetzt. Zu erkennen sind die separierten σ - und σ^* -Bänder, sowie das sich im K -Punkt berührende π (Valenz)- und π^* (Leitungs)-Band. (Bildquelle [18])

Die Bandstruktur von Graphen entlang der Hochsymmetriepunkte ist in Abbildung 2.3 gezeigt [18]. Die σ -Bindungen der sp^2 -Hybridorbitale bilden bindende und antibindende Elektronenbänder, deren vollbesetzte σ -Bänder von den unbesetzten σ^* -Bändern um mehrere eV (≈ 11 eV) separiert sind. Das π - und π^* -Band des nicht hybridisierten p_z -Elektrons sind hingegen nicht vollständig separiert, sie berühren sich am K -Punkt der Brillouin-Zone, die Fermifläche besteht folglich aus einzelnen Punkten. Damit ist Graphen ein Halbmetall.

2.2.2 Zone-Folding-Methode

Ein einfaches Modell zur Herleitung der elektronischen Bandstruktur und des daraus resultierenden teils halbleitenden, teils metallischen Charakters von Nanoröhren unterschiedlicher Chiralität bietet die Zone-Folding-Methode.

Wird Graphen zu einer SWNT gerollt, müssen periodische Randbedingungen

eingeführt werden, sodass die Bloch-Wellenfunktionen der Relation

$$\exp(i\vec{k}\vec{r}) = \exp(i\vec{k}(\vec{r} + \vec{C}_h)) \quad (2.3)$$

genügen, beziehungsweise die Relationen

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi \cdot i \quad \Leftrightarrow \quad |\vec{C}_h| = i \cdot \lambda \quad \text{mit} \quad i \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

gelten (auch: Confinement). Die \vec{k}_{\parallel} -Vektoren, die entlang der Röhrenachse zeigen, bleiben kontinuierlich, während die \vec{k}_{\perp} -Vektoren, senkrecht dazu und entlang des Röhrenumfangs, quantisiert werden. Man kann deshalb eine Kohlenstoff-Nanoröhre als quasi-eindimensionalen Leiter bezeichnen. Die erlaubten \vec{k} -Vektoren bilden nun in der Brillouinzone von Graphen parallele Linien. Dieser Sachverhalt wird schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt, wobei Dichte und Richtung der Linien von der Chiralität der betrachteten Nanoröhre abhängen.

Beinhalten diese Linien erlaubter Zustände den K-Punkt und somit einen Berührungspunkt zwischen Valenz- und Leitungsband, existieren Zustände bei der Fermienergie und es liegt eine metallische Nanoröhre vor. Wenn diese Linien den K-Punkt nicht schneiden, existiert eine Bandlücke und die betrachtete Nanoröhre ist halbleitend. Die besondere, aus separaten Punkten bestehende Fermifläche von Graphen ist also für die unterschiedlichen Eigenschaften verschiedener Nanoröhrentypen verantwortlich.

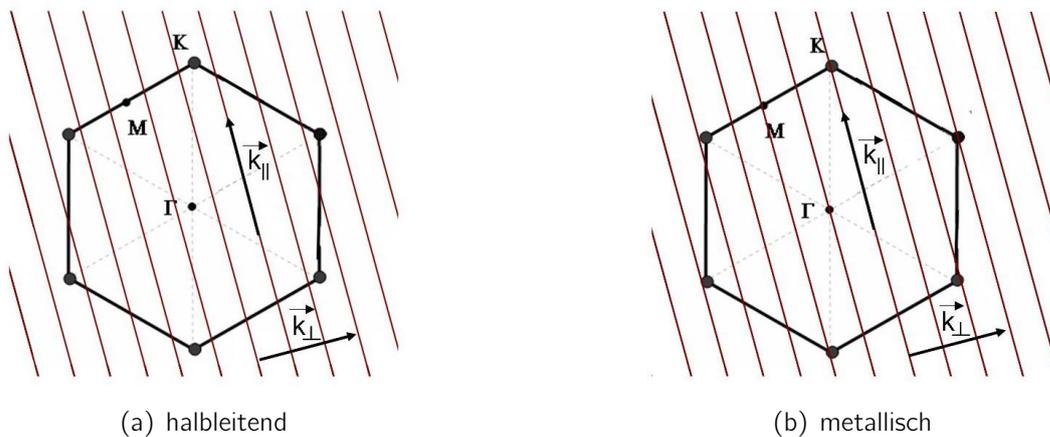


Abbildung 2.4: Linien erlaubter \vec{k} -Vektoren zweier verschiedener Nanoröhren in der Brillouinzone von Graphen. In Abbildung (a) beinhalten sie den K-Punkt nicht, die Nanoröhre ist demnach halbleitend. Abbildung (b) zeigt eine metallische Röhre.

Beinhalten die Linien erlaubter \vec{k} -Vektoren den K-Punkt, gilt:

$$\vec{K} \cdot \vec{C}_h = 2\pi \cdot i \quad (2.5)$$

mit der Position des K-Punktes $\vec{K} = \frac{1}{3} (\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ im reziproken Raum mit den Basisvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 . Für metallische Nanoröhren gilt also

$$2\pi \cdot i = \frac{1}{3} (\vec{k}_1 - \vec{k}_2) (n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3} (n - m) \quad (2.6)$$

$$\Leftrightarrow (n - m) = 3 \cdot i \quad \text{mit} \quad i \in \mathbb{Z}. \quad (2.7)$$

Ist $(n - m)$ ein Vielfaches von drei, ist die Röhre metallisch. Unter allen Röhrentypen überwiegen also die halbleitenden Röhren, wohingegen nur ein Drittel metallisch ist, wie auch die Armchair-Röhren mit (n, n) [6, 5].

2.2.3 Zustandsdichte

Die Zahl der für den Ladungstransport zur Verfügung stehenden Elektronen für ein bestimmtes Energieintervall, die Zustandsdichte, hängt stark von der Dimensionalität eines Systems ab. Daher beruhen die Unterschiede der elektronischen Eigenschaften von Graphen und einem graphenähnlichen Material mit Quanten-Confinement, wie es die Zone-Folding-Methode beschreibt, hauptsächlich auf der reduzierten Dimensionalität. Für i eindimensionale elektronische Bänder gilt für die Zustandsdichte $n(E)$ [19]:

$$n(E) = \frac{2}{q|k_z|} \sum_i \int dk_z \delta(k_z - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k_\perp, k_z)}{\partial k_z} \right|^{-1}, \quad (2.8)$$

wobei $q|k_z|$ der Bereich der Brillouinzone und E^\pm die Dispersionsrelation ist. k_i sind die Werte, für die $E - E^\pm(k_\perp, k_z) = 0$ gilt. In der Nähe des K-Punktes können die π - und π^* -Bänder von Graphen als linear angesehen werden, während die weiter von der Fermi-Energie entfernten Bänder parabolisch angenähert werden.

Abbildung 2.5 zeigt die Bandstruktur einer metallischen und einer halbleitenden Nanoröhre. Die aus Gleichung 2.8 resultierende Zustandsdichte ist jeweils rechts davon gezeigt. Zu beachten ist, dass im metallischen Fall $n(E_F) \neq 0$ ist, resultierend aus der linearen Dispersionsrelation in der Nähe des K-Punktes, während die Zustandsdichte für halbleitende Röhren bei der Fermi-Energie verschwindet.

Die Singularitäten in der Zustandsdichte von Kohlenstoff-Nanoröhren werden van-Hove-Singularitäten genannt. Die in Abbildung 2.5 eingetragenen Abstände zwischen den Singularitäten bestimmen die charakteristischen Absorptionslinien einzelner Nanoröhren. Liegt eine Vielzahl von Röhren unterschiedlicher Chiralität vor, ergeben sich Absorptionsbanden.

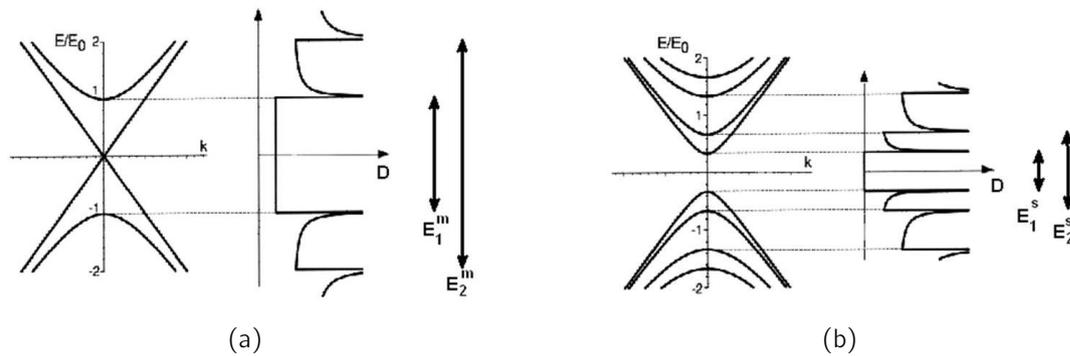


Abbildung 2.5: Bandstruktur und Zustandsdichte einer metallischen (a) und einer halbleitenden (b) Röhre, die jeweiligen Energiedifferenzen zwischen van-Hove-Singularitäten sind rechts davon eingezeichnet.

2.2.4 Krümmungseffekte

Die Zone-Folding-Methode berücksichtigt nicht die Krümmung der zur Röhre „geformten“ Graphen-Ebene. Tatsächlich verändern sich aber die ursprünglichen Bindungslängen der Kohlenstoffatome, und die π -Orbitale stehen nicht mehr parallel zueinander, sondern radial von der Zylinderwand ab [20]. (Sie sind des weiteren für die Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Röhren verantwortlich.) Dies führt zu leichten Korrekturen der Bandstruktur: Der Kreuzungspunkt von π - und π^* -Band liegt nun nicht mehr genau am K-Punkt, sondern leicht verschoben dazu. Dadurch bildet sich auch bei den als metallisch bezeichneten Nanoröhren eine Energielücke („secondary gap“, im Gegensatz zum „primary gap“ der halbleitenden Röhren) [21, 22]. Sie ist um ein bis zwei Größenordnung kleiner als die Energielücke der halbleitenden Röhren und somit so klein, dass sich bei Raumtemperatur dennoch metallisches Verhalten zeigt.

Eine Ausnahme unter den als metallisch bezeichneten Röhren bilden die Armchair-Röhren. Hier verschieben sich die Berührungspunkte von Valenz- und Leitungsband in Richtung der Linien erlaubter \vec{k} -Vektoren und es kommt nicht zur Ausbildung einer Energielücke. Es bleiben also nur die Armchair-Röhren metallisch, während die anderen als „quasi-metallisch“ bezeichnet werden.

Mit dem Durchmesser einer Röhre ändert sich natürlich auch der Krümmungsradius und damit der Einfluss der Krümmungseffekte (siehe Abbildung 2.6(b)).

2.2.5 Ausgewählte Phononmoden

Hier seien kurz einige Phononmoden von Kohlenstoff-Nanoröhren vorgestellt.

Bei der Radialen Atmungsmode (*Radial Breathing Mode*, RBM) schwingen alle Atome radial in Phase, wie in Abbildung 2.7 (a) gezeigt ist. Sie ist eine niederenergetische Mode.

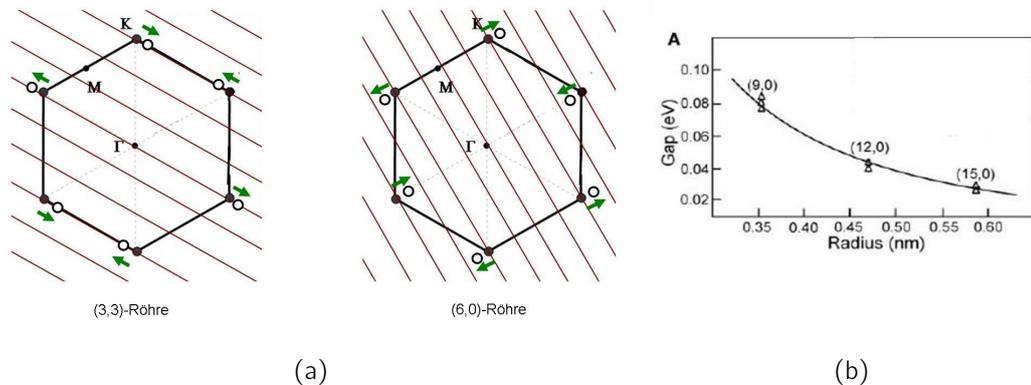


Abbildung 2.6: (a) Zwei Brillouin-Zonen verschiedener Nanoröhren mit Linien erlaubter \vec{k} -Vektoren. Die Fermipunkte verschieben sich aufgrund von Krümmungseffekten, wobei die Armchair-Röhre (rechts) metallisch bleibt, die Zig-Zag-Röhre (links) wird quasi-metallisch. (b) Energielücken quasi-metallischer Zig-Zag-Röhren als Funktion des Röhrendurchmessers. (Bildquelle [22] mod.)

Die G-Moden (*High Energy Mode*, HEM) sind in Abbildung 2.7 (b) dargestellt. Sie beschreiben die Schwingungen, die benachbarte Atome gegeneinander in der Ebene des aufgerollten Gitters ausführen. Im Gegensatz zu Graphen muß bei Kohlenstoff-Nanoröhren zwischen Verschiebungen in Richtung des Umfangs und in Richtung der Röhrenachse unterschieden werden. Erstere Schwingung wird G-, die zweite Schwingung G+ genannt.

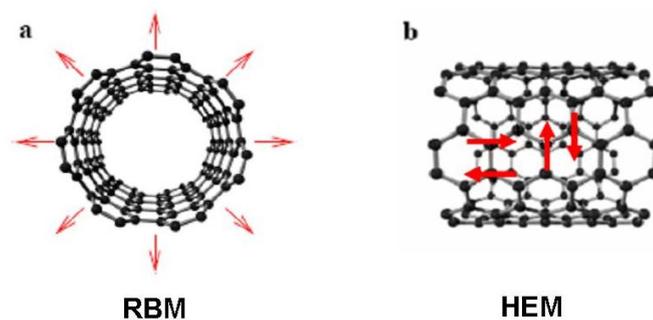


Abbildung 2.7: Radiale Atmungsmode (a) und G-Moden (b) von Kohlenstoff-Nanoröhren.

Eine weitere wichtige Mode ist die D-Mode. Sie ist nicht so anschaulich darzustellen und sei hier nur erwähnt.

2.3 Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren

Alle Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren beruhen darauf, Kohlenstoff zu sublimieren und Bedingungen zu schaffen, unter denen er sich durch Katalyse in Form von Nanoröhren neu anordnet. Je nach Herstellungsart und späterer Verwendung werden sie danach vereinzelt, von Verunreinigungen befreit und längensepariert.

Beim sogenannten *HiPCO-Prozess* (High Pressure Carbon Oxide) [23] dient Kohlenstoffmonoxid als Quelle, das bei hohen Drücken und Temperaturen zerlegt wird. Mit Eisenpartikeln als Katalysator wachsen die Röhren gemäß: $\text{CO} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C(NT)}$.

Bei der Herstellung mittels *CVD-Verfahren* (Chemical Vapor Deposition) [24] werden Katalysatorpartikel auf eine Oberfläche aufgebracht und atomarer Kohlenstoff aus Kohlenstoffverbindungen wie z.B. CH_4 in einem Ofen zugegeben. Bei Strukturierung der Katalysatorpartikel wachsen die Röhren auch gerichtet auf der Oberfläche.

Zwei Verfahren nutzen Graphit als Quelle, das durch Bogenentladung (*Arc-Discharge-Verfahren*) [1] bzw. durch Laserbeschuss (*Pulsed Laser Vaporization, PLV*) [25, 26, 27] sublimiert wird. Unter geeigneten Parametern und Zugabe von Katalysatoren wie Nickel und Kobalt zum Graphittarget können vorzugsweise einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren erzeugt werden.

Es sei angemerkt, dass keiner der Herstellungsprozesse selektiv ist, d.h. es entstehen immer halbleitende sowie metallische Kohlenstoff-Nanoröhren.

Die bei vorliegender Arbeit verwendeten Kohlenstoff-Nanoröhren wurden ausschließlich bei Prof. Kappes am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe im PVD-Verfahren hergestellt und durch Dr. Hennrich am INT gereinigt und aufbereitet [26, 27]. Der Aufbau der Produktionsanlage ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Die entstandenen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren werden durch einen Argonstrom abgeführt und mit einem Papierfilter aufgefangen. Sie liegen aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einzelnen Röhren in gebündelter, ungeordneter sowie mit amorphen Kohlenstoff und Katalysatorpartikeln verunreinigter Form vor.

Um die Nanoröhren zu vereinzeln sowie von Verunreinigungen zu befreien, wird das Röhrenmaterial mit D_2O und einer Seife in Lösung gebracht und mehrere Stunden mit Ultraschall behandelt, was die einzelnen Röhren voneinander trennt. Sie sind nun von einer Seifenmizelle umgeben, die eine erneute Bündelbildung verhindert [28] (siehe Abbildung 2.9). Die unerwünschten Nebenprodukte werden durch Zentrifugieren der Lösung entfernt, wobei die Parameter so einzustellen sind, dass übriggebliebene Bündel und Verunreinigungen abgetrennt, lange Einzelröhren jedoch in der Lösung erhalten bleiben. Als Seife wurde in dieser Arbeit

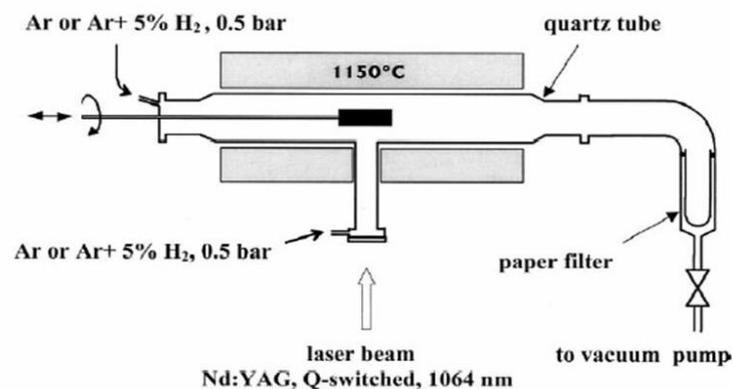


Abbildung 2.8: Aufbauprinzip der PVD-Anlage des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe. Das Graphittarget ist schwarz dargestellt. (Bildquelle [26])

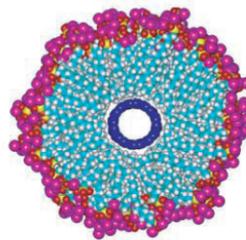


Abbildung 2.9: Querschnittsmodell einer einwandigen Nanoröhre in einer Seifen-Mizelle (Bildquelle [28])

Natrium Cholat (NaCh) verwendet.

Die Längenseparation der Nanoröhren geschieht mittels *Size Exclusion Chromatography* [29]. Die Lösung fließt dabei durch eine mit einem geeigneten Gel gefüllte Glassäule, welche die Einzelröhren mit längenabhängiger Geschwindigkeit passieren. Diese können danach fraktioniert entnommen werden. Übrige Gelrückstände werden durch Zentrifugieren entfernt. Die Charakterisierung der Suspension hinsichtlich Grad der Vereinzelung, Längen- und Durchmesser- und Bündelanteil erfolgt mittels AFM, UV/Vis-Spektroskopie und Fluoreszenzmessungen (siehe Abbildung 2.10). Zur Weiterverarbeitung liegen nun einzelne, eventuell längenseparierte SWNTs sowohl halbleitenden als auch metallischen Typs in einer wässrigen Lösung vor.

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Suspensionen verwendet. Erstere enthielt nicht längenseparierte Röhren und wurde ausschließlich bei Proben von Typ A verwendet, Proben von Typ B wurden mit längenseparierten Nanoröhren einer Längenverteilung von 730 ± 270 nm hergestellt (Bezeichnungen siehe

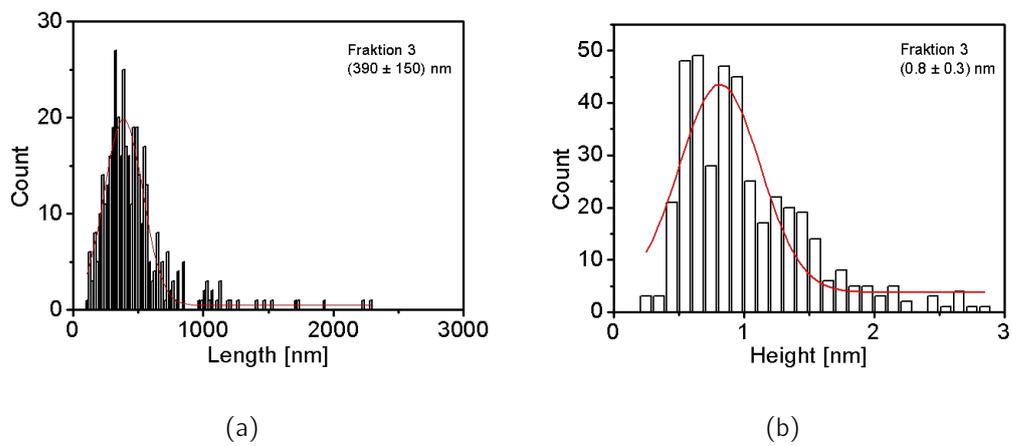


Abbildung 2.10: Längen- (a) und Durchmesserverteilung (b) einer Nanoröhrensuspension, ermittelt mit AFM

Abschnitt 3.1.3).

3 Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden Herstellung und Charakterisierung der Proben beschrieben. Außerdem wird auf Prinzipien und Methoden der durchgeführten Messungen eingegangen.

3.1 Probenherstellung

Um Nanoröhren deponieren und kontaktieren zu können, wurden geeignete Elektroden aus Palladium mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie hergestellt. Nach der Deposition der metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren wurden in einem zweiten Lithographieschritt weitere Elektroden zur Vierpunktmessung auf den Nanoröhrenfilm strukturiert. Außerdem wurde die gesamte Elektrodenstruktur mit einer zweiten Metallschicht aus Wolfram bedeckt, um die Elektroden gegenüber darauffolgenden Ausheizschritten (Tempern) unempfindlich zu machen.

3.1.1 Elektrodenstrukturierung

Wafervorbereitung

Als Trägersubstrat dient ein doppelschichtiger Wafer, bestehend aus hochdotiertem ($0,001-0,005 \Omega\text{cm}$) einkristallinen Silizium und einer Schicht Siliziumoxid (SiO_2) der Dicke 800 nm bzw. 1000 nm. Das leitfähige Material ermöglicht einerseits den Einsatz der Elektronenstrahlolithographie (Vermeidung von Aufladungseffekten), andererseits erlaubt es das Anlegen eines Gatepotentials.

Auf das Siliziumoxid wird eine ca. 150nm dicke Schicht eines organischen Resists, in diesem Fall Polymethylmethacrylat (PMMA 950k, umgangssprachlich auch Plexiglas), aufgetragen. Dies geschieht mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens: Der Wafer wird auf einer drehbaren Platte befestigt und ein Tropfen in Anisol gelöstes PMMA (4% PMMA) aufgebracht. Durch die Rotationsbeschleunigung verteilt sich das PMMA auf dem Wafer, wobei die Oberflächenspannung der Zentripetalkraft entgegenwirkt und sich so eine bestimmte Schichtdicke einstellt. (Verwendete Parameter: 6000 U/min für 90 s.) Beim anschließenden Ausbacken (ca. 165°C) verflüchtigt sich das Anisol, das PMMA wird hart und es bilden sich langkettige Kohlenwasserstoffverbindungen aus. Zur weiteren Verarbeitung wird der Wafer mit einem Diamantschneider in ca. $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ große

Stücke geschnitten.

Elektronenstrahlolithographie und Design

Die mit PMMA beschichteten Wafer werden nun mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) „beschrieben“. Dabei brechen die langkettigen Verbindungen des PMMA auf und die beschriebenen Bereiche können herausgelöst werden.

Der Elektronenstrahl des Mikroskops wird über eine CAD-Software (ELPHY Plus) gesteuert, mit welcher auch Belichtungsstärke und Design des Schreibvorgangs festgelegt werden können. Die Größe der beschreibbaren Fläche hängt von der Wahl der Vergrößerung des REMs ab, während die Wahl der Apertur, Stromstärke und Auflösung bestimmt. Um größere Strukturen mit hoher Genauigkeit herstellen zu können, wird die Probe mit einem präzise verfahrbaren Tisch bewegt (Anfahrgenauigkeit 100 nm). Diese „Nano-Stage“ wird ebenso über die oben genannte Software gesteuert.

Um die belichteten Strukturen herauszulösen, wird der Entwickler Methylisobutylketon (MIBK), gemischt mit Isopropanol, verwendet. Es liegt nun ein Negativ der gewünschten Elektrodengeometrie vor.

Das verwendete Design ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Die großflächigen Pads rechts und links erlauben später die Kontaktierung der Elektroden von außen. Das Innere des Designs, ein Feld von $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ Größe, ist in Abbildung 3.2 (a) bzw. (b) zu sehen. B-Proben von Typ A stehen vier Elektroden, bei Proben von Typ B drei Elektrodenpaare mit jeweils $3,2\mu\text{m}$ Abstand zur Deposition der Nanoröhren zur Verfügung. Messgrößen, die sich auf diesen Abstand beziehen, erhalten im folgenden den Zusatz „2-Pkt“. Über die restlichen freien Zuleitungen werden später in einem zweiten Lithographieschritt die Röhrenfilme mit zusätzlichen Elektroden zur Vierpunktmesung kontaktiert.

Sputterdeposition

Das im vorherigen Arbeitsschritt hergestellte Negativ wird nun mithilfe eines PVD (physical vapour deposition)-Verfahrens, der Sputterdeposition, mit dem gewünschten Elektrodenmaterial beschichtet. Bei der Sputterdeposition werden Atome aus einem Festkörper, dem Target, durch Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst und gehen in die Gasphase über. Wird nun das Substrat in die Nähe des Targets gebracht, können die herausgeschlagenen Atome darauf kondensieren und eine dünne Schicht bilden.

Die Sputteranlage besteht aus einer Hochvakuumkammer (ca. $5 \cdot 10^{-7}$ mbar), drei verschiedenen auswechselbaren Targets, die wahlweise mit einem RF- oder DC-Generator kontaktiert werden können, und einem drehbaren Probenhalter, dessen Achse zu jedem der Targets in einem Winkel von 12° steht. Außerdem gibt es eine Zuleitung für Argongas. Die Kammer ist mit dem dazugehörigen

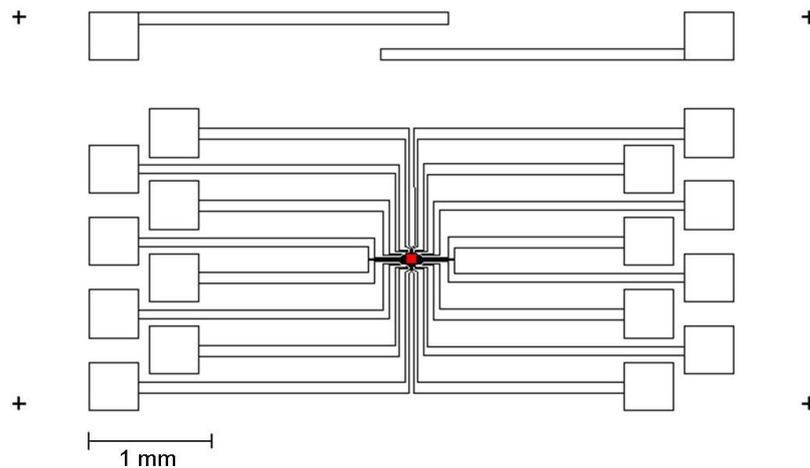


Abbildung 3.1: Probendesign mit Kontakt-Pads und Zuleitungen zur inneren Struktur (rot), wahlweise Typ A oder B. Die beiden freistehenden Balken dienen zur Gatekontaktierung.

Pumpsystem über ein Butterfly-Ventil verbunden, über das der Kammerdruck kontrolliert werden kann.

In die Kammer wird nun mit konstantem Fluss Argon eingelassen, während über das Butterfly-Ventil ein bestimmter Druck eingestellt werden kann. (Das Edelgas Argon wird verwendet, um Oxidation der Schichten zu vermeiden.) Zwischen dem ausgewählten Target und der Probe wird durch Anlegen der RF- bzw. DC-Spannung ein Niederdruckplasma gezündet, die anderen zwei Targets bleiben durch Klappen bedeckt. Die Argonionen schlagen, sofern sie bezüglich der Bindungsstärke der Targetatome genügend Energie besitzen, aus dem Target Atome heraus. Je nach Druck in der Kammer und der resultierenden mittleren freien Weglänge bewegen sich diese Atome ballistisch oder diffusiv auf das Target zu. Stöße mit Molekülen und Atomen der Kammeratmosphäre führen zu ungerichtetem und diffusivem Transport, die Targetatome treffen in diesem Fall aus verschiedenen Winkeln auf der Probe auf. Wenn allerdings ein Großteil der Atome keine Stöße erfährt, erreichen sie die Probenoberfläche hauptsächlich aus einem bestimmten Winkel, in diesem Fall 12° . Um trotzdem eine homogene Materialschicht zu erhalten, kann man den Probenhalter um seine eigene Achse rotieren lassen.

Es wurde gezeigt [16], dass in dem vorliegenden Fall gerichteter, ballistischer Materialfluss vorliegt. Bei rotierender Probe schlagen sich die Targetatome jedoch auch verstärkt an den Seitenwänden des Lacks der entwickelten Strukturen nieder. Sind diese in der Größenordnung der Lackdicke, erreichen nur noch wenige der gesputterten Atome die Oxidschicht und es entsteht eine zu dünne Schicht. Dieses Problem wurde durch einen Probenhalter, der senkrecht zu der Auftreff-

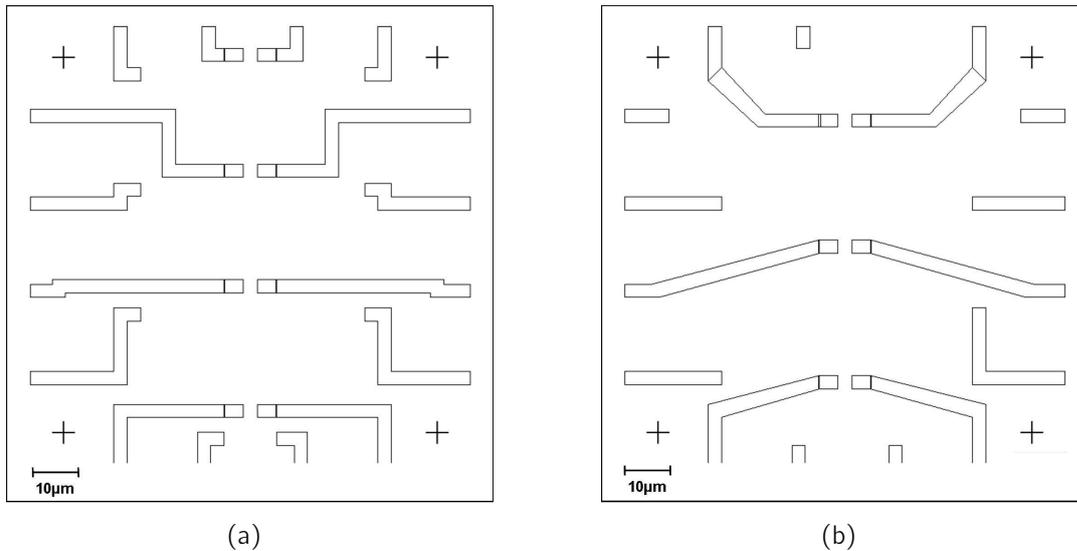


Abbildung 3.2: Innere Struktur (100 µm × 100 µm-Struktur) mit (a) vier Elektrodenpaaren zur Deposition von Nanoröhren (Design A) und (b) drei Elektrodenpaaren (Design B).

richtung der Atome steht, und den Verzicht auf die Rotation der Trägerachse weitgehend gelöst. Der schematische Aufbau der Sputteranlage ist in Abbildung 3.3 zu sehen.

Nach dem Sputterprozess wird im sogenannten Lift-Off-Prozess das PMMA sowie das überschüssige Sputtermaterial auf dem PMMA entfernt. Dazu wird die Probe in ein Bad aus Aceton gelegt und optional im Ultraschallbad behandelt, um das Ablösen zu unterstützen (siehe Abbildung 3.4).

Da das Elektrodenmaterial auch bei höheren Ausheiztemperaturen im Vakuumofen seine Morphologie nicht verändern soll, wurde zunächst versucht, Wolframelektroden zur Deposition der Kohlenstoff-Nanoröhren herzustellen (Schmelzpunkt von W unter Normaldruck: 3422 °C, von Pd: 1554,9 °C).

Wolfram hat einen spezifischen Widerstand von $\rho_W = 5,29 \cdot 10^{-8} \text{ m}\Omega$. Dieser Wert liegt zwischen den jeweiligen Werten der Materialien Gold ($\rho_{Au} = 2,21 \cdot 10^{-8} \text{ m}\Omega$) und Palladium ($\rho_{Pd} = 1,05 \cdot 10^{-7} \text{ m}\Omega$), bei deren Verwendung die Röhrendeposition in der Vergangenheit realisiert worden war. Es zeigte sich aber, dass der spezifische Widerstand der gesputterten Wolframschichten um einen Faktor 100 größer war als aufgrund des Literaturwerts erwartet, wenn mit gebräuchlichen Leistungen gearbeitet wurde ($P_{DC} = 100 \text{ W}$). Wahrscheinlich oxidiert trotz des Hochvakuums ein Teil des Wolframs und bildet einen weniger leitfähigen Film. Zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes wurde jeweils der Widerstand einer Teststruktur in Vierpunktmessung ermittelt und die Schichtdicke der Teststruktur per Rasterkraftmikroskop vermessen. Wie in Tabelle 3.1

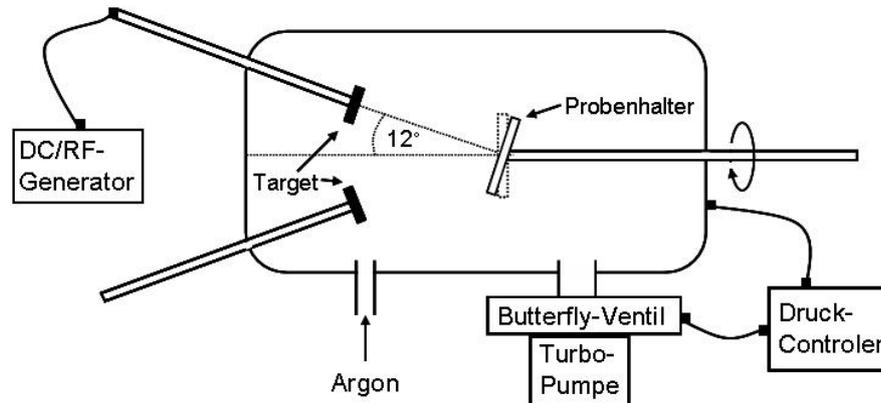


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Sputteranlage

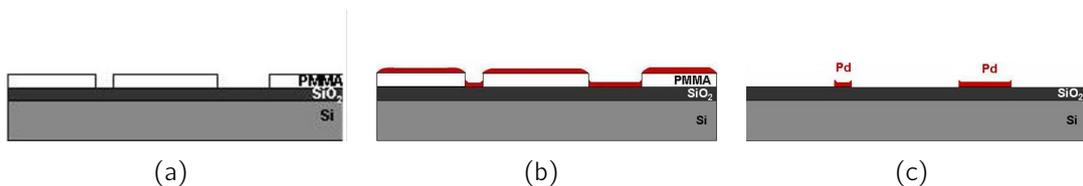


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Siliziumwafers mit Negativ der Elektrodenstruktur (a), sowie des besputterten Wafers vor (c) und nach (d) dem Lift-Off-Prozess.

zu sehen ist, konnte der spezifische Widerstand durch höhere Leistungen, Vorsputtern und Evakuieren der Kammer über Nacht verringert werden.

Dennoch war die Leitfähigkeit der Wolframfilme für die Deposition (siehe nächstes Kapitel) nicht ausreichend, um eine gezielte dielektrophoretische Abscheidung zu erreichen. Deshalb wurden zur Nanoröhrendeposition Palladiumelektroden gewählt, die mit einer Dicke von etwa 50 nm ($P_{DC} = 70$ W, 2 min) hergestellt wurden. Vor dem Palladium wurde eine wenige Nanometer dicke Titanschicht ($P_{RF} = 100$ W, 0:30 min) aufgesputtert, um die Haftung zwischen Siliziumoxid und Palladium zu verbessern. Um die gewünschte Stabilität der Struktur gegenüber Ausheizung zu erreichen, wurden in einem zweiten Lithographieschritt später nicht nur die 4-Punkt-Elektroden hinzugefügt, sondern zusätzlich die gesamte Elektrodenstruktur aus Palladium mit Wolfram bedeckt.

Die Kontaktierung der hochdotierten Siliziumschicht als Gate geschieht über die zwei freistehenden oberen Balken in der Struktur (siehe Abbildung 3.1). Vor dem Sputterprozess wurde das Siliziumoxid so eingeritzt, dass an dieser Stelle das gesputterte Material die Siliziumschicht mit den Kontaktbalken verbindet. Das Gate kann nun ebenfalls über die äußeren Pads elektrisch kontaktiert werden.

Sputterparameter	ρ_W in $m\Omega$
$P_{DC} = 100$ W	$4,52 \cdot 10^{-6}$
$P_{DC} = 200$ W	$4,25 \cdot 10^{-6}$
$P_{DC} = 400$ W	$1,70 \cdot 10^{-6}$
$P_{DC} = 400$ W vorsputtern, über Nacht evakuieren	$7,54 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 3.1: Spezifischer Widerstand einer Wolframschicht bei verschiedenen Sputterparametern

3.1.2 Kontaktierung der Nanoröhren via Dielektrophorese

Zur Kontaktierung der Nanoröhren sowie zur Separation metallischer und halbleitender Röhren wird das Prinzip der Dielektrophorese ausgenutzt [12, 10, 13, 14]. Dieses und die Durchführung der Deposition werden im Folgenden beschrieben.

Prinzip der Dielektrophorese

Mit Dielektrophorese bezeichnet man die Translationsbewegung eines polarisierbaren Objekts in einem inhomogenen elektrischen Feld. Im Gegensatz zur Elektrophorese, bei der sich ein geladenes Teilchen entlang der Feldlinien zum jeweiligen Pol bewegt, erfährt bei der Dielektrophorese auch ein ungeladenes polarisierbares Teilchen eine Kraft entlang des Feldgradienten.

Ein Dipol bestehe aus den zwei entgegengesetzten Ladungen Q und $-Q$, die im Abstand d voneinander liegen. In einem inhomogenen elektrischen Feld $\vec{E} = \vec{E}(\vec{x})$ erfährt er die Nettokraft

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

In erster Näherung ergibt sich $\vec{E}(\vec{x} + \vec{d}) = \vec{E}(\vec{x}) + \vec{d}\nabla\vec{E}(\vec{x})$ und somit für die dielektrophoretische Kraft:

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

mit dem Dipolmoment $\vec{p} = Q \cdot \vec{d}$. Die dielektrophoretische Kraft verschwindet also für ein homogenes elektrisches Feld. Die Abhängigkeit eines induzierten Dipolmoments vom äußeren elektrischen Feld ist definiert als

$$\vec{p} = \alpha V \vec{E},$$

wobei α die Polarisierbarkeit und V das Volumen des dielektrischen Körpers sind. Die dielektrophoretische Kraft kann nach einer Vektortransformation¹ und mit

¹ $A\nabla B + B\nabla A = \nabla(A \cdot B) - A \times (\nabla \times B) - B \times (\nabla \times A)$

$\nabla \times \vec{E} = 0$ (das elektrische Feld ist wirbelfrei) geschrieben werden als

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

soweit homogene Dielektrizität vorliegt. Also gilt für die dielektrophoretische Kraft:

$$\begin{aligned} \vec{F}_{DEP} &= \vec{\alpha} \cdot \left(\nabla |\vec{E}|^2 - (\vec{E} \cdot \nabla) \vec{E} \right) \cdot V \\ &= \frac{1}{2} \vec{\alpha} V \nabla |\vec{E}|^2 \end{aligned}$$

Die auf einen Körper wirkende Kraft ist also zu seinem Volumen und seiner Polarisierbarkeit proportional. Die elektrische Feldstärke geht quadratisch ein und der Effekt stellt sich auch in einem Wechselfeld ein. (Außerdem verschwindet die Kraft auf ein geladenes Teilchen, das in einem DC-Feld elektrophoretisch abgeschieden würde, im zeitlichen Mittel in einem Wechselfeld. So erfolgt die Deposition ausschließlich aufgrund der Polarisierbarkeit, die direkt mit den elektronischen Eigenschaften verknüpft ist, und nicht aufgrund des Ladungszustandes.) In einem nicht polarisierbaren Medium erfährt ein polarisierbarer Körper also eine Kraft in Richtung des Feldgradienten.

In einem polarisierbaren Medium ist dies allerdings nicht immer der Fall. Entscheidend sind hier die komplexen Dielektrizitätsfunktionen

$$\tilde{\epsilon}_{P,M} = \epsilon_0 \epsilon_{P,M} - i \frac{\sigma_{P,M}}{\omega}$$

mit der frequenzabhängigen Dielektrizitätszahl ϵ_r , Leitfähigkeit σ und Frequenz ω . Die Indizes P und M beziehen sich auf Partikel und Medium. Nimmt man als Näherung eine spärliche Form an, ergibt sich für die isotrope Polarisierbarkeit α :

$$\alpha = 3V \epsilon_M \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_P - \tilde{\epsilon}_M}{\tilde{\epsilon}_P + 2\tilde{\epsilon}_M} \right]$$

Der Term in Klammern ist der sogenannte Clausius-Mossotti-Faktor. In dieser Näherung ergibt sich für die dielektrophoretische Kraft:

$$\vec{F}_{DEP} = 2\pi R^3 \epsilon_M \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_P - \tilde{\epsilon}_M}{\tilde{\epsilon}_P + 2\tilde{\epsilon}_M} \right] \nabla |\vec{E}|^2$$

Dies muß unter Annahme einer ellipsoiden Form, die einer Nanoröhre eher entspricht, korrigiert werden:

$$\vec{F}_{DEP} = \frac{\pi d^2 l}{4} \epsilon_M \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_R - \tilde{\epsilon}_M}{\tilde{\epsilon}_M + (\tilde{\epsilon}_R - \tilde{\epsilon}_M)L} \right] \nabla |\vec{E}|^2$$

mit Länge l und Durchmesser d einer Nanoröhre. Die Indizes R und M beziehen sich auf Röhre und Medium. L ist ein sogenannter Depolarisationsfaktor. Er ist für Durchmesser gebräuchlicher Röhren von der Größenordnung 10^{-5} [14].

Entscheidend ist, dass der Realteil des Clausius-Mossotti-Faktors nun positive und negative Werte annehmen kann; so stimmt die Richtung der dielektrophoretische Kraft entweder mit der Richtung des Feldgradienten $\nabla \vec{E}(\vec{x})$ überein, oder sie zeigt in entgegengesetzte Richtung. Das betrachtete Partikel erfährt demnach entweder eine abstoßende oder eine anziehende Kraft [14].

Für die Dielektrizitätskonstante des Mediums D_2O läßt sich die Abschätzung $\epsilon_M = \epsilon_{D_2O} \approx 80$ treffen, für die Abschätzung der benutzten halbleitenden Nanoröhren $\epsilon_{R(halbleitend)} < 5$ [13]. Des Weiteren kann wegen der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit der metallischen Röhren $\epsilon_{R(metall)} \gg \epsilon_M$ und $\sigma_{R(metall)} \gg \sigma_M$ angenommen werden [30].

Für die Grenzfälle großer und kleiner Frequenzen gilt:

$$F_{DEP} \propto \Re[CMF] \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} \frac{\epsilon_R - \epsilon_M}{\epsilon_M}$$

$$F_{DEP} \propto \Re[CMF] \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \frac{\sigma_R - \sigma_M}{\sigma_M}$$

Folglich erfahren metallische Röhren im gesamten Frequenzbereich eine positive DEP. Unter der naheliegenden Annahme $\sigma_{R(halbleitend)} \ll \sigma_M$ würden halbleitende Nanoröhren immer eine abstoßende Kraft erfahren. Es zeigt sich aber, dass unterhalb einer Grenzfrequenz ω_C auch halbleitende Röhren abgeschieden werden (siehe Abbildung 3.5) [14]. Ihre Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Seifenumgebung muss deshalb höher liegen.

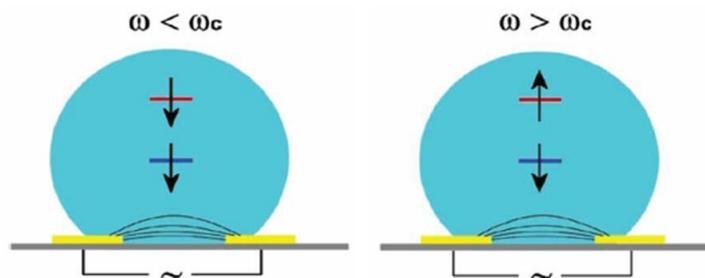


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Depositionsvorgangs. Metallische Röhren erfahren eine positive DEP, während halbleitende jenseits einer Grenzfrequenz ω_C abgestoßen werden (negative DEP). (Bildquelle [14])

Dieses Verhalten ermöglicht es, den Anteil der deponierten halbleitenden Röhren durch geeignete Wahl der Parameter Leitfähigkeit des Mediums bzw. Seifenkonzentration der Nanoröhrensuspension und angelegter Frequenz zu kontrollieren. Abbildung 3.6 zeigt optische Absorptionsspektren von Filmen aus Nanoröhren, die bei verschiedenen Frequenzen und Seifenkonzentrationen deponiert wurden. Die Höhe der beobachteten Absorptionsbanden ist direkt proportional

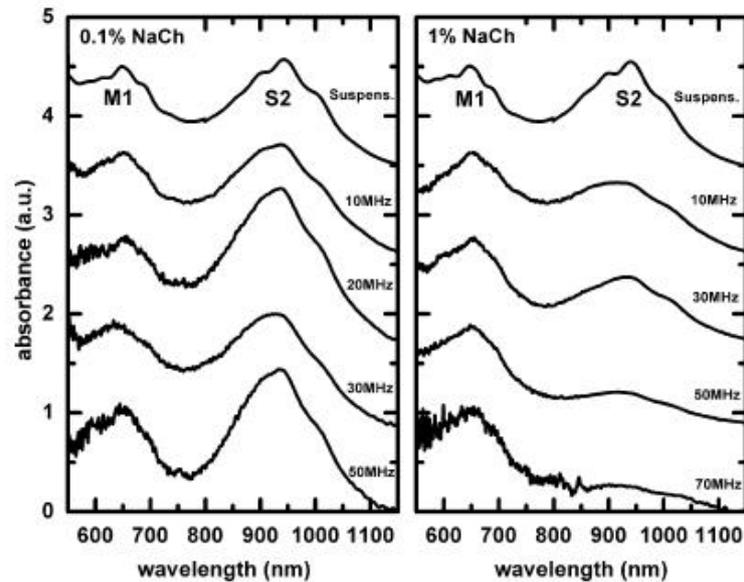


Abbildung 3.6: Optische Absorptionsspektren von Nanoröhrenfilmen, die bei Frequenzen von 10 MHz bis 70 MHz aus zwei Suspensionen unterschiedlicher Seifenkonzentration (0,1 % und 1% NaCh) abgeschieden wurden. Die Peaks M1 (metallisch) und S1 (halbleitend) können den Energiedifferenzen zwischen van-Hove-Singularitäten E_1^m und E_2^s aus Abbildung 2.5 zugeordnet werden. (Bildquelle [31])

zu der Konzentration halbleitender oder metallischer Röhren im Nanoröhrenfilm.

Da in dieser Arbeit rein metallische Filme erwünscht waren, wurden als Depositionsparameter $f = 50\text{MHz}$ und eine Seifenkonzentration von 1% Natrimcholatlösung gewählt. Es kann also von Filmen mit überwiegend metallischen Röhren ausgegangen werden.

Durchführung der Deposition

Die hergestellten Elektroden müssen nun von außen kontaktiert werden. Dazu wird die Probe zur Deposition mit leicht entfernbarem Natur-Kautschuk-Kleber in einem Chip-Carrier aus Keramik befestigt. Die Pads der Probe können über die Goldflächen auf dem Halter mit jeweils einem seiner Füßchen verbunden werden. Diese feine Kontaktierung geschieht mit einem Bonder, der mit einem Ultraschallpuls einen etwa $25\mu\text{m}$ dicken Aluminiumdraht auf Pads und Goldflächen verschweißt. Die Füßchen des Chip-Carrier lassen sich wiederum paarweise mit einem Koaxial-Kabel verbinden.

Als Signalgenerator wurde ein Agilent 33250A Function/Arbitrary Waveform Generator verwendet, dessen Signal über einen zweiten Generator gepulst wurde,

um Überhitzungen am Nanoröhrenfilm zu vermeiden. Als Pulsfrequenz stellten sich eine Pulslänge von $100 \mu\text{s}$ und eine Periodenlänge von 1 ms als zweckmäßig heraus [32]. Dieses Signal wurde mit einem RF Systems High Power RF Amplifier verstärkt und die an den Probenhalterfüßchen anliegende Spannung U_{PP} mithilfe eines Oszillographen eingestellt (etwa $U_{PP} = 18 \text{ V}$). Die tatsächlich an den inneren Elektroden anliegende Spannung konnte nicht direkt gemessen werden, sie hängt stark von der Dicke des Elektrodenmaterials und dessen Morphologie ab. Für eine erfolgreiche Deposition musste U_{PP} deshalb oft variiert werden.

Um während des Depositionsvorgangs die fortschreitende Abscheidung von Nanoröhren messtechnisch zu erfassen (in situ), wurde die Deposition alle 5 bzw. 10 sec unterbrochen und ein Keithley 6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter angeschlossen. Bei konstanter Spannung ($U_{SRC} = 0,5 \text{ mV}$) wurden die dazugehörigen Stromwerte I gemessen. In Abbildung 3.7 sind exemplarisch die Messwerte zweier Depositionsvorgänge aufgetragen.

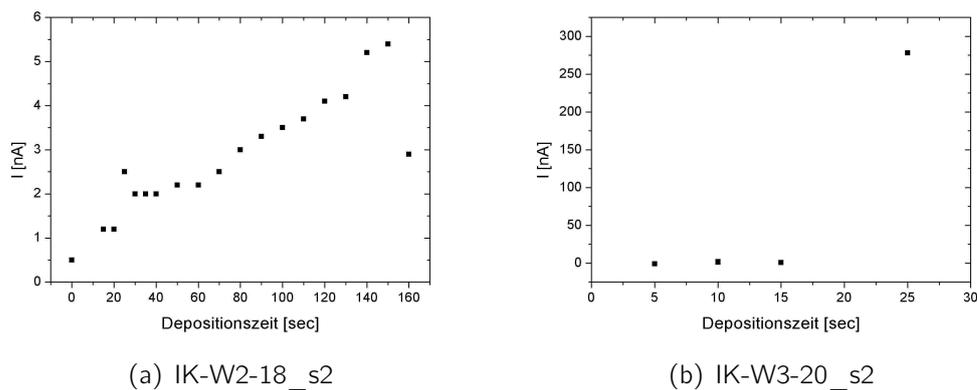


Abbildung 3.7: Stromwerte bei $U_{SRC} = 0,5 \text{ mV}$ an zwei verschiedenen Proben, bei moderater Depositionsspannung (a) und bei zu hoher angelegter Depositionsspannung (b). (Man beachte die unterschiedliche Skalierung.)

Es zeigt sich, dass sich ein homogener Nanoröhrenfilm dann bildet, wenn bei moderater Depositionsspannung U_{PP} der Strom I kontinuierlich mit der Depositionszeit zunimmt (Abbildung 3.7 (a)). Im Gegensatz dazu korreliert eine sprunghafte Zunahme von I (Abbildung 3.7 (b)) bei Anlegen einer zu hohen Spannung mit einer inhomogenen und für diese Untersuchungen unbrauchbare Morphologie (siehe Anhang A), die mutmaßlich durch Elektroosmose oder Konvektion aufgrund lokaler Überhitzung verursacht wird.

3.1.3 Zweiter Lithographieschritt

Zwischen die im ersten Schritt hergestellten Elektroden werden nun weitere Elektroden zur Vierpunktmessung auf den Nanoröhrenfilm strukturiert (siehe Abbildung 3.8). Dies geschieht in einem zweiten Lithographieschritt analog zur vorherigen Vorgehensweise mit Belacken, Ausheizen, und nach Strukturierung per Elektronenstrahlithographie, Entwickeln, Besputtern mit Wolfram und Lift-Off. Die Schwierigkeit besteht darin, die Probenstruktur, die relativ zum ersten Schreibvorgang immer leicht verschoben ist, exakt anzufahren.

Es existieren nach dem Einbau der Probe in das Mikroskop verschiedene Möglichkeiten, Probe und Elektronenstrahl zueinander in Position zu bringen. Die Verschiebung des Probentischs („Leo-Stage“), die auch im gewöhnlichen SEM-Gebrauch eingesetzt wird, ist zu ungenau, während die schon erwähnte auf der Leo-stage verankerte „Nano-Stage“ eine Verfahrensgenauigkeit von einigen 100nm besitzt. Außerdem kann der Elektronenstrahl innerhalb seines Schreibfeldes, dessen Größe von der eingestellten Vergrößerung abhängig ist, ausgelenkt werden.

Im Design des ersten Schritts sind Marker vorgesehen, die die Positionierung der Probe erleichtern. Abbildung 3.1 auf Seite 15 zeigt vier Kreuze in den Ecken der Struktur, deren Palladiumschicht trotz des PMMAs mit dem Elektronenmikroskop gut zu erkennen sind. Eines dieser Kreuze wird nun mit Hilfe der Leo-Stage angefahren und diese anschließend nicht mehr bewegt. (Die Position sollte auch nach dem zweiten Einbau hinreichend bekannt sein, da sonst während des Suchens unerwünschte Bereiche belichtet werden.)

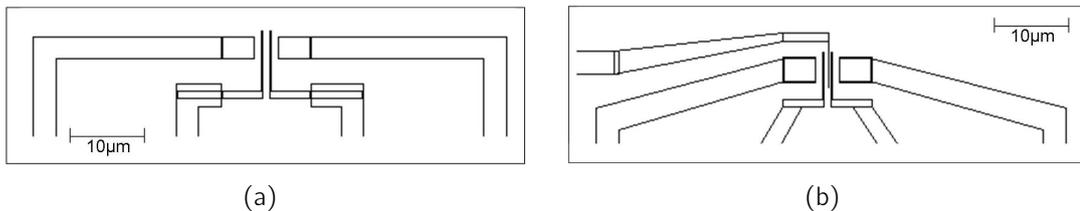


Abbildung 3.8: Ausschnitt eines Elektrodenpares mit inneren Elektroden von Typ A (a) und Typ B (b) zur Messung in Vierpunktkonfiguration, strukturiert in einem zweiten Lithographieschritt.

Ausgehend von diesem Marker können die anderen Kreuze mit der Nano-Stage angefahren und mit einem „Image Scan“ eingelesen werden, d.h. mit möglichst niedriger Strahlintensität, um überflüssiges Belichten zu vermeiden. Die tatsächlichen Position dreier dieser Marker wird nun ihrer Lage im Koordinatensystem des zu schreibenden Designs zugeordnet (3-Punkt-Adjustment). Damit stimmt das Koordinatensystem des ersten Lithographieschritts mit dem des zweiten Schritts überein.

Dies gilt allerdings nur für die Positionierung der Nanostage. Der Bereich, der durch Auslenkung des Elektronenstrahls erreicht wird, muss noch einer eventuellen Rotation angepasst werden. Dies geschieht im Idealfall dort, wo die höchste Genauigkeit notwendig ist, in diesem Fall im Bereich der inneren Elektroden. Die hier verwendeten Marker sind in den Ecken der Abbildungen 3.2 zu sehen. Sie werden erneut mit Image Scan eingelesen und dazu verwendet, den bestehenden Parametersatz zur Festlegung der Blendeneigenschaften temporär so zu variieren, dass das gewünschte Write Field mit dem vorliegenden identisch ist (4-Punkt-Alignment).

Daraufhin wird die innere $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ -Struktur mit ihren zusätzlichen, 200 nm breiten Vierpunktelektroden geschrieben. Der Abstand der zusätzlichen Elektroden beträgt $1\mu\text{m}$ bei Design A. Messgrößen, die sich auf diesen Elektrodenabstand beziehen, werden im folgenden mit „4-Pkt“ indiziert. Die drei Elektroden des Designs B liegen 300 nm und 500 nm voneinander einfernt, der kürzere Abstand bezieht sich auf Größen mit Indizes „4-Pkt. I“, der größere mit „4-Pkt. II“. Zusätzlich wurden auch sämtliche existierenden Elektroden erneut belichtet. Danach geschieht das Alignment der $120\mu\text{m}$ -Blende für die äußere Struktur an Markern, die hier nicht explizit gezeigt werden, sowie das erneute Strukturieren von Zuleitungen und Pads.

Nach diesem Arbeitsschritt liegt nun eine Probe vor, deren Palladiumzuleitungen gänzlich mit Wolfram bedeckt sind. Außerdem sind die deponierten Nanoröhren durch die beiden Hauptelektroden von unten und oben kontaktiert, was die Kontaktfläche zwischen Röhren und Metall vergrößert und Kontaktwiderstände dadurch minimiert [33]. Zusätzlich wird der Nanoröhrenfilm von oben mit zwei bzw. drei zusätzlichen, dünnen Elektroden zur Vierpunktmessung kontaktiert.

3.1.4 Tempern

Das Tempern der Proben geschah in einem Vakuumofen der Firma Gero. Dazu wurden sie in einem hitzebeständigen Keramikschieffchen in die Vakuumkammer des Ofens eingebaut und diese bis zu ca. 10^{-6} mbar evakuiert. Daraufhin wurde mit einer Rate von 200 K/h bis zur gewünschten Temperatur erhitzt und der Ofen abgeschaltet. Belüftung und Ausbau erfolgten erst wieder bei Raumtemperatur.

Die in der Vergangenheit aufgetretenen Probleme beim Erhitzen von Gold- und Palladiumelektroden traten nicht auf, die mit Wolfram bedeckten Elektroden zeigten wie erwartet keine Veränderung der Morphologie bis zur höchsten Ausheiztemperatur von 800°C . Problematisch zeigten sich aber kleine Reststücke der Kontaktierungsdrähte zur Deposition oder von vorangegangenen Transportmessungen aus Aluminium, die bei Temperaturen über 600°C im Vakuumofen schmelzen und auf der Probenoberfläche unerwünschte Kurzschlüsse bilden. Die-

se Reststücke vollständig zu entfernen, ohne die Elektrodenstruktur zu zerstören, erwies sich als schwierig.

3.2 Charakterisierung der Proben

Die Charakterisierung der dielektrophoretisch abgeschiedenen Nanoröhrenfilme erfolgte mittels Impedanzspektroskopie, Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen, Rasterkraftmikroskopie und Raman-Spektroskopie. Außerdem wurden Transportmessungen in Zwei- und Vierpunktkonfiguration durchgeführt. Im Folgenden wird auf Prinzipien und Methoden der durchgeführten Messungen eingegangen.

3.2.1 Impedanzspektroskopie

Während die in situ DC-Messung als Maß für die Depositionsrates der Kohlenstoff-Nanoröhren dient, so dient die Impedanzspektroskopie der Charakterisierung des Films nach der Deposition. Dazu wurde ein Agilent 4284A Precision LCR-Meter verwendet, mit welchem vor und nach der Deposition Spektren im Frequenzbereich von 20Hz bis 1MHz aufgenommen wurden.

Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch die frequenzabhängige Phasenverschiebung und Impedanz der Probe IK-W3-19_s2 vor ((a) und b)) und nach ((c) und d)) der Deposition. Vor der Deposition besitzt die Probe einen rein kapazitiven Widerstand: Die Phasenverschiebung θ zwischen Spannung und Strom beträgt $\theta = -90^\circ$ und $|Z| = 1/(\omega C)$ bzw. $\ln|Z| = \text{konst.} - \ln(2\pi C \cdot f)$. Die Kapazität C der Anordnung lässt sich aus der Steigung m der Impedanzmessung (siehe (b)) ermitteln: $C = -m/2\pi$. (Messungen unter $f=1000\text{Hz}$ sind hier zu vernachlässigen, da der mögliche Bereich zur Messung der Impedanz überschritten wird.) Nach der Deposition zeigt sich ein ohmscher Widerstand: Es sind $\theta=0^\circ$ und $|Z|=R$ für kleine f .

3.2.2 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM)

Abbildung 3.10 zeigt eine REM-Aufnahme eines typischen Nanoröhrenfilms mit den beiden zur Deposition und später zur Zweipunktmessung benötigten Palladiumelektroden. Es zeigt sich, dass zwischen den Elektroden homogene Filme abgeschieden wurden, die aus ausgerichteten Nanoröhren bestehen. (Die im Elektronenmikroskop weiß erscheinenden Partikel sind wahrscheinlich durch die Längenseparierung entstandene Verunreinigungen der Suspension, die zusammen mit den Nanoröhren deponiert wurden.)

Zwei Proben nach dem zweiten Lithografieschritt der Typen A und B sind in den Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeigt. Im Vergleich zu Abbildung 3.10 sind

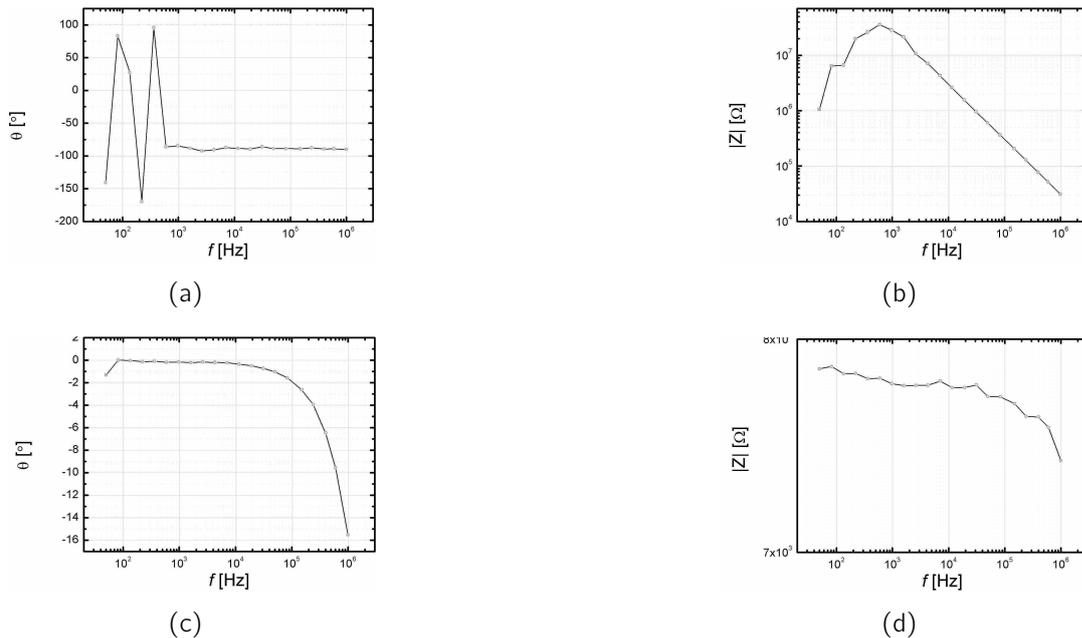


Abbildung 3.9: Impedanzmessungen an der Probe IK-W3-19_s2 vor (a und b) und nach (c und d) der Deposition

die zusätzliche Wolframstruktur auf den Elektroden und die Elektroden zur Vierpunktmessung auf dem Film zu sehen. Die Nanoröhrenbündel sind nun wie gewollt an den äußeren Elektroden von oben und unten, sowie mit den Vierpunktelektroden von oben kontaktiert.

Des Weiteren sind hier Abweichungen vom vorgesehenen Design zu erkennen, die durch Überbelichtung des PMMAs während der Elektronenstrahlithographie entstanden sind. Die tatsächlichen Elektrodenabstände der Proben, an denen später Leitwertmessungen unternommen wurden, sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Sie wurden mit der Software LEO 1530 des Elektronenmikroskops ermittelt.

Probenname	d(2-Pkt.)	d(4-Pkt.)	d(4-Pkt. I)	d(4-Pkt. II)
IK-W2-11_s4	2670nm	950nm	-	-
IK-W3-19_s2	2600nm	-	160nm	360nm
IK-W3-W19_s3	2600nm	-	170nm	370nm

Tabelle 3.2: Elektrodenabstände

Diese Überbelichtung trat hauptsächlich bei Proben auf, die auf einen Siliziumwafer mit einer 1000nm anstelle einer 800nm dicken Oxidschicht strukturiert wurden. Eventuell ist eine erhöhte statische Aufladung der Oxidoberfläche für diese Überbelichtung verantwortlich.

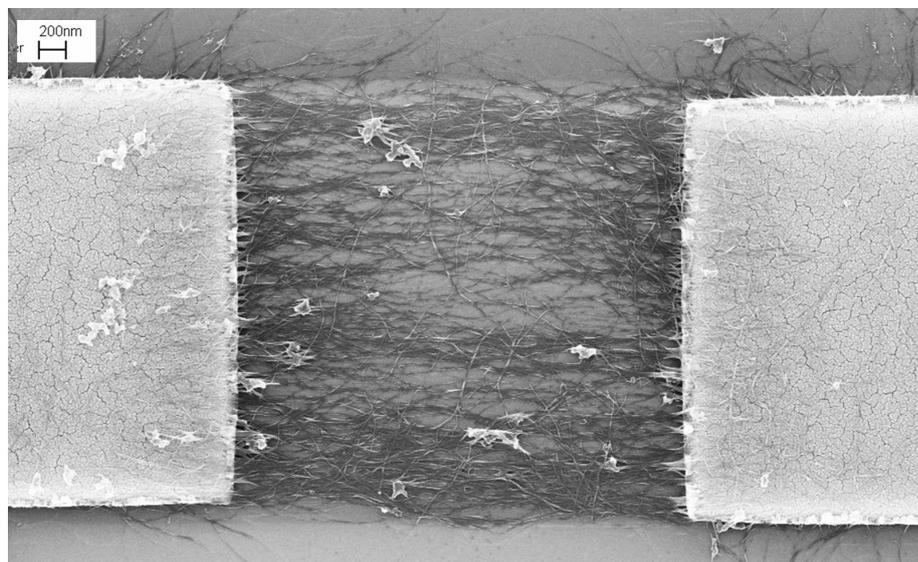


Abbildung 3.10: REM-Aufnahme der Probe IK-W3-19_S2 nach der Deposition

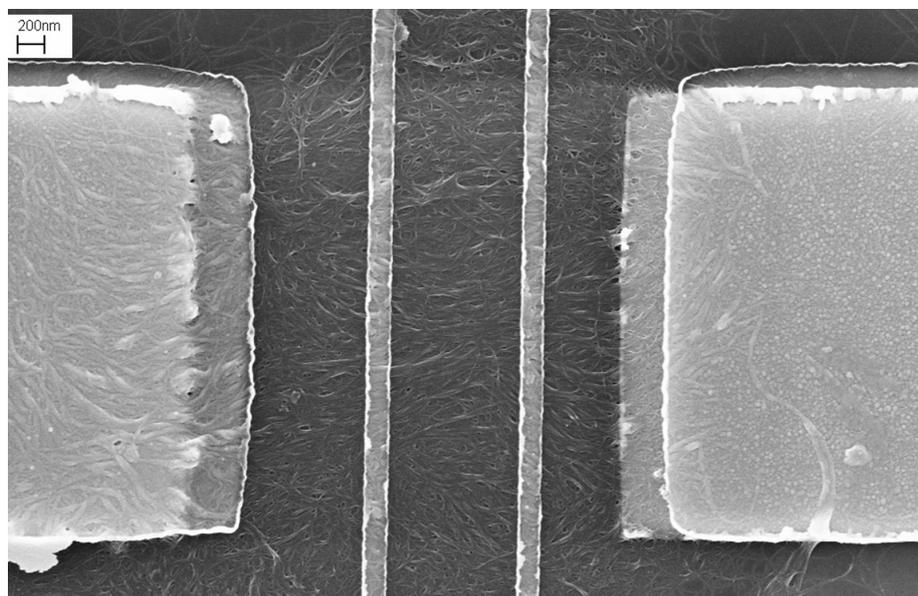


Abbildung 3.11: REM-Aufnahme der Probe IK-W2-11_s4 (Typ A) nach dem zweiten Lithographieschritt

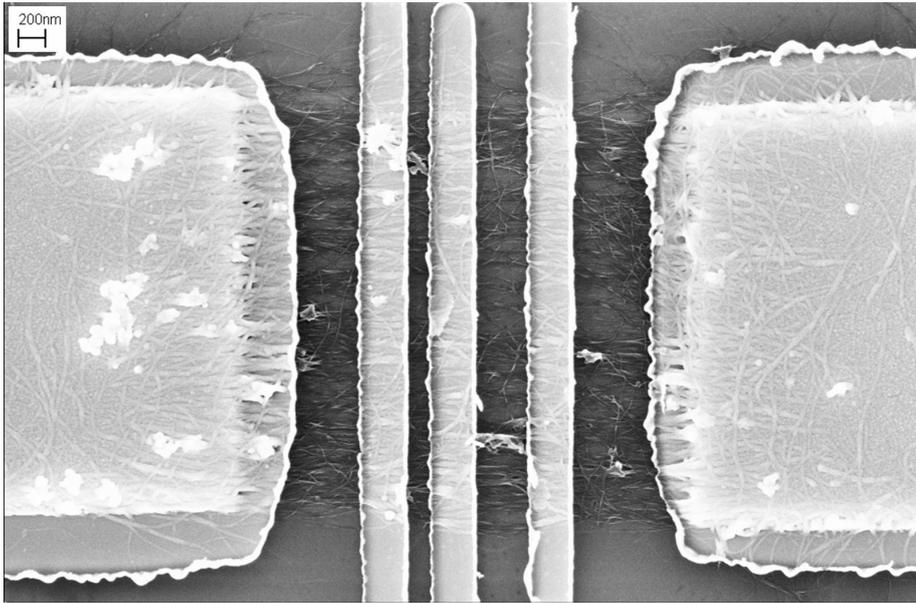


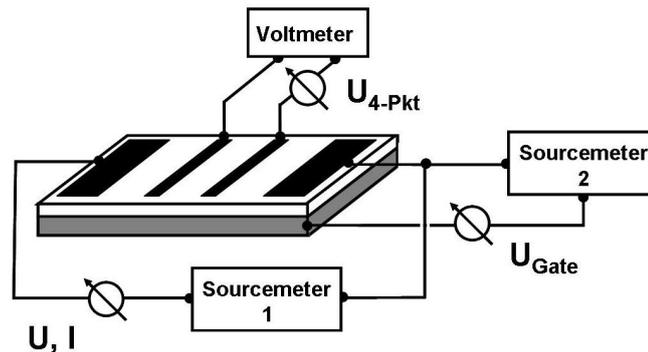
Abbildung 3.12: REM-Aufnahme der Probe IK-W3-20_s3 (Typ B) nach dem zweiten Lithographieschritt

3.2.3 Transportmessungen

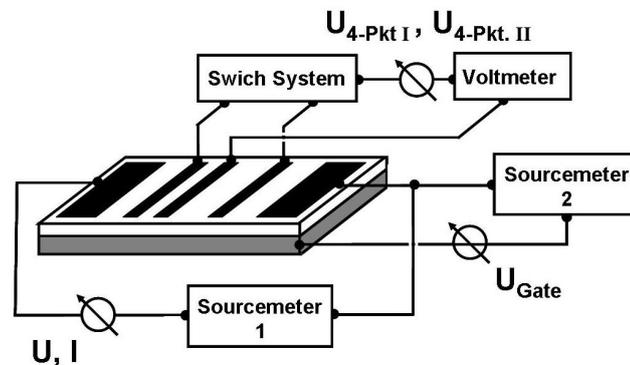
Die Messungen des temperaturabhängigen Leitwerts erfolgten mit einem Durchflusskryostaten Konti UHV der Firma CryoVac, mit dem sich Abkühlvorgänge bis zur Heliumtemperatur von 4,2K durchführen lassen. Flüssiges Helium wird mit einer Heliumpumpe in einen Kühlfinger im Inneren des Kryostaten gesaugt, das sich bis zu 10^{-8} mbar evakuieren lässt. Der Heliumfluss wird über ein Ventil an der Zugschleife sowie über einen regelbaren „Heber“ eingestellt. Zusätzlich kann mit einer Heizspirale geheizt und so eine konstante Temperatur eingestellt werden.

Die zu vermessende Probe wurde mit Leitsilber auf einen Probenträger aus Kupfer geklebt, auf den davor ebenso ein Plättchen aus einkristallinem Saphir angebracht worden war. Damit wird die Probe thermalisiert und gleichzeitig elektrisch isoliert.

Es wurden gleichzeitig Messungen in Zwei- und in Vierpunktkonfiguration durchgeführt, wobei sich die Beschaltung zur Vermessung der beiden Probentypen (Typ A besitzt zwei, Typ B drei zusätzliche Elektroden zur Vierpunktmessung) leicht unterschied. Beide Schaltskizzen sind in Abbildung 3.13 zu sehen. Zur Anregung diente ein 6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter von Keithley, über welches zur temperaturabhängigen Leitwertmessung ein konstanter Strom, bzw. zur Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien veränderliche Strom-Werte eingestellt werden können. Zur stromlosen Messung des Spannungsabfalls über dem Nanoröhrenfilm diente ein 2182A Nanovoltmeter, wobei



(a) Schaltskizze zur Leitwertmessung von Proben Typ A



(b) Schaltskizze zur Leitwertmessung von Proben Typ B

Abbildung 3.13: Elektronische Beschaltung zur Transportmessung. Die Beschaltung der Proben von Typ B (b) unterscheidet sich von der Beschaltung der Proben von Typ A (a) durch ein zusätzliches Swich System, welches eine alterierende Messung des Spannungsabfalls über den Elektrodenabständen I und II erlaubt.

bei Messungen an Proben vom Typ B ein Keithley 7001 Swich System zwischengeschaltet wurde (3.13 (b)). Die temperaturabhängigen Messungen erfolgten im sogenannten Delta-Modus, um einen etwaigen Spannungsoffset des Nanometers zu kompensieren. Dabei wird für jeden Messwert ein positiver und ein negativer Stromwert angelegt und aus den gemessenen Spannungswerten $U = U_{Offset} \pm U_{4-Pkt}$ der reale Spannungsabfall U_{4-Pkt} errechnet. Desweiteren konnte mithilfe eines Keithley 2400 SourceMeter eine Gatespannung an das Siliziumsubstrat angelegt und die Gateabhängigkeit des Leitwertes des Nanoröhrenfilms überprüft werden.

Ein großes Problem stellte die Zerstörung der Proben durch elektrostatische Entladungen dar, wovon meist die empfindlichen Vierpunktelektroden betroffen waren. Teilweise entstanden sogar Risse durch den gesamten Nanoröhrenfilm,

was die Probe auch für Messungen in Zweipunktconfiguration unbrauchbar machte. (Eine REM-Aufnahme einer derartigen Probe ist in Anhang A zu sehen.) Um dieses Problem zu minimieren, wurde versucht, der elektrostatischen Aufladung des eigenen Körpers durch Erdungsarm- und -fußbänder entgegenzuwirken. Zusätzlich wurden einige Maßnahmen ergriffen, um die Probe direkt zu schützen: Alle Elektroden der Probe wurden über Bonddrähte mit dem Kupferträger verbunden und erst nach dem Einbau entfernt. Außerdem konnten alle elektrischen Zuleitungen zur Probe über einen Schalter auf Masse gelegt werden.

Desweiteren baut sich aufgrund des hohen Innenwiderstandes im Laufe der Zeit eine Spannung an den Geräteanschlüssen des Nanovoltmeters auf. Aus diesem Grund wurden die Anschlüsse und Masse über 50Ω -Widerstände verbunden. Diese Widerstände wurden erst unmittelbar vor Beginn der Messungen entfernt. Trotz aller Vorsichtsmaßnahmen konnte nicht vermieden werden, dass viele Proben unmittelbar nach dem Einbau oder während der Messungen unbrauchbar wurden.

Zukünftig könnten eventuell kommerzielle ESD-Bauteile, die über Zenerdioden die elektrischen Zuleitungen mit Masse verbinden, die Probe vor zu hohen Spannungsspitzen schützen und diese Probleme minimieren.

Ein weiteres Problem stellten elektrische Kontakte zwischen Silizium und Elektroden dar, die wahrscheinlich durch das Kontaktieren der Probe entstehen. Es wurde versucht, dieses Problem durch dickere Oxidschichten (1000 nm statt 800 nm) zu umgehen.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie

Informationen über das Höhenprofil ausgewählter Proben wurden mit einem Rasterkraftmikroskop, (AFM, atomic force microscope) gewonnen. Während einer AFM-Messung wird eine an einer kleinen Blattfeder (Cantilever) befestigte Nadel zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt. Mit der Oberflächenbeschaffenheit ändert sich der Abstand der Nadel zur Probenoberfläche und der Cantilever biegt sich dabei, je nach erfahrener Wechselwirkung, positionsabhängig unterschiedlich weit. Diese Auslenkung kann mit optischen Sensoren gemessen und rückkoppelnd zur Steuerung der vertikalen Position der Probe verwendet werden, so dass sich Nadel und Probenoberfläche immer im gleichen Abstand befinden. Dazu wird ein Piezokristall benutzt, aus dessen Spannung sich das Höhenprofil berechnen läßt. Ein Schema des Aufbauprinzips findet sich in Abbildung 3.14.

In dieser Arbeit wurde ein AFM der Firma Digital Instruments mit einem Silizium-Cantilever NSC15 der Firma Ultra Sharp verwendet. Er wurde im intermittierenden Modus bzw. tapping mode betrieben. Dazu wird der Cantilever während des Rasterns zu einer vertikalen Schwingung in seiner Resonanzfrequenz

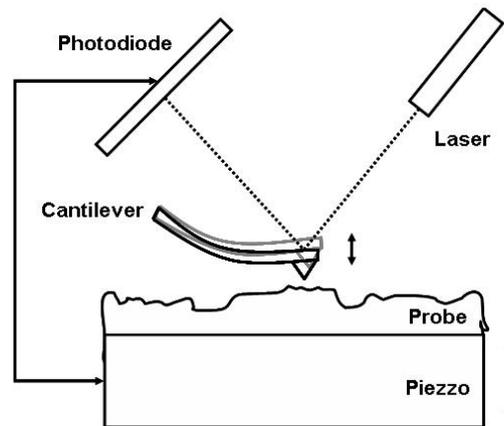


Abbildung 3.14: Prinzip des Rasterkraftmikroskops

angeregt und berührt in jeder Schwingungsperiode einmal die Probe. Die maximale Schwingungsamplitude wird vom Oberflächenprofil der Probe beeinflusst und kann somit als Regelsignal die Piezospaltung steuern und den Abstand zwischen Probe und Spitze konstant halten.

Der verwendete Cantilever besaß eine Resonanzfrequenz zwischen 265kHz und 400kHz und einen Spitzenradius von ca. 10nm. Dieser begrenzt die laterale Auflösung auf $\approx 10\text{nm}$, während Messungen vertikaler Unterschiede mit einem AFM sehr genau sein können ($<1\text{nm}$).

3.2.5 Raman-Spektroskopie

Unter Raman-Spektroskopie versteht man die spektroskopische Untersuchung der inelastischen Streuung von Licht an Molekülen oder Festkörpern.

Das zu charakterisierende Material wird mit einem Laser bestrahlt, wobei die meisten Photonen elastisch gestreut und unter der gleichen Frequenz wie die einfallenden Photonen detektiert werden. Da aber ein kleiner Teil der Photonen auch inelastisch streut, werden auch Frequenzen beobachtet, die gegen die des einfallenden Laserlichts spektral verschoben sind. Diese Änderungen der Wellenlänge werden auch als Raman-Shift bezeichnet, sie entsprechen den für das Material charakteristischen Anregungsenergien von Schwingungen oder von (optischen) Phononen.

Ein einfallendes Photon der Energie $\hbar\omega_{\text{Photon1}}$ erzeugt ein Elektron-Loch-Paar, dessen Elektron unter Emission oder Absorption eines Phonons der Energie $\hbar\omega_{\text{Phonon}}$ inelastisch streut. Unter Einhaltung der Energie- und Impulserhaltung rekombiniert das Elektron und emittiert ein Photon mit einer von der Energie des einfallenden Photons verschiedenen Energie $\hbar\omega_{\text{Photon2}}$. Im Fall der Emission

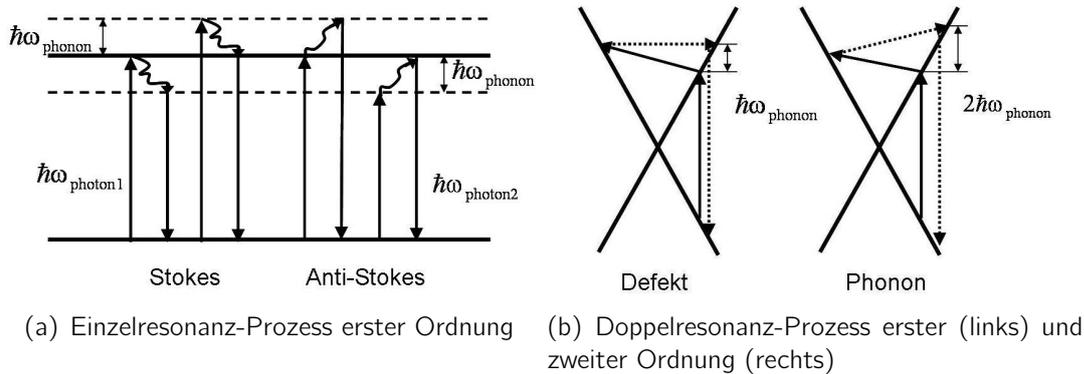


Abbildung 3.15: Resonante Ramanstreuungen: (a) Stokes- und Anti-Stokes-Einzelresonanz erster Ordnung (G-Mode und RBM). (b) Anti-Stokes-Doppelresonanz erster und zweiter Ordnung mit linearer Bandstruktur (D- bzw. D*-Mode).

eines Photons spricht man von einem Stokes- ($\hbar\omega_{\text{Photon1}} < \hbar\omega_{\text{Photon2}}$), im Fall der Absorption von einem Anti-Stokes-Prozess ($\hbar\omega_{\text{Photon1}} > \hbar\omega_{\text{Photon2}}$).

Ist die Frequenz des einfallenden bzw. des ausfallenden Lichts resonant mit einem elektronischen Übergang im betrachteten Material, spricht man von resonanter Raman-Spektroskopie. Laserenergien im Bereich der Differenz zweier van-Hove-Singularitäten erweisen sich zur Spektroskopie von Kohlenstoff-Nanoröhren als zweckmäßig, da hier die Wahrscheinlichkeit der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares hoch ist. Damit erhöht sich Intensität und Detektierbarkeit des Raman-Spektrums.

Des weiteren ist zwischen Streuprozessen erster und zweiter Ordnung sowie Einzelresonanz- und Doppelresonanzprozessen zu unterscheiden.

Wie Abbildung 3.15 (a) zeigt, beinhaltet der Einzelresonanzprozess erster Ordnung nur einen resonanten Übergang, die Emission bzw. Absorption des beteiligten Phonons erfolgt nicht resonant. Unter Einhaltung der Impulserhaltung können deshalb nur Phononen mit ausreichend kleinen Impulsen emittiert bzw. absorbiert werden. Zu diesen sogenannten optischen Phononen gehören bei einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren die Radiale Atmungsmode und die G-Moden.

Im Doppelresonanzprozess erster Ordnung wird das angeregte Elektron in einen weiteren Energieeigenzustand gestreut, wobei hier aber nur Phononen mit gemäß der Phononendispersion erlaubten Impulsen beteiligt sein können ($k_{\text{Phonon}} > 0$). Um die Impulserhaltung zu erfüllen, muss das Elektron erneut an einem Defekt oder einem zweiten erlaubten Phonon rückstreuen können. Letzteres ist ein Einzelresonanzprozess zweiter Ordnung, der in einem doppelt so großen Raman-Shift resultiert wie derjenige der defektinduzierten Rückstreuung. In einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren ist die D-Mode aufgrund einer doppelt resonanter Streuung erster Ordnung messbar. Bei doppeltem Raman-Shift ist deren Oberton ,

die D*-Mode, aufgrund eines Einzelresonanzprozesses zweiter Ordnung detektierbar. Abbildung 3.15 (b) zeigt einen doppelt resonanten Anti-Stokes-Prozess erster (links) und zweiter (rechts) Ordnung mit Defekt- bzw. Phononrückstreuung am Beispiel der linearisierten Bandstruktur einer metallischen Kohlenstoff-Nanoröhre.

In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich mit einem roten Laser der Energie $E_{\text{Laser}} \approx 1,96\text{eV}$ gearbeitet, durch den bei einem Röhrendurchmesser von ca. 1,2nm hauptsächlich metallische Kohlenstoff-Nanoröhren angeregt werden [34, 35].

4 Messergebnisse

4.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um der Frage nachzugehen, in welcher der Nahordnung die dielektrophoretisch aus wässriger Seifenlösung abgeschiedenen Nanoröhrenfilmen vorliegen, wurden TEM-Untersuchungen vorgenommen.

Zur Verwendung der Transmissionselektronenmikroskopie müssen Elektronen die zu mikroskopierende Probe durchstrahlen können, was mit dem vorliegenden Probenotyp nicht ohne weiteres zu realisieren war. Deshalb wurden Vergleichsproben hergestellt, indem Nanoröhren mittels Filtration aus wässriger Seifenlösung auf einem Papierfilter abgeschieden wurden. Dieser auch buckypaper genannte Nanoröhrenfilm sollte in der Nahordnung den DEP-Filmen sehr ähnlich sein, auch wenn die Zusammensetzung hinsichtlich metallischer und halbleitender Röhren sehr verschieden ist. In beiden Proben entstehen Bündel aus von Seifenmizellen umgebenen Nanoröhren. Ergebnisse aus den TEM-Untersuchungen an den Vergleichsproben sollten sich direkt auf den DEP-Film übertragen lassen.

Die Auswirkung des Temperns auf die Seifenmizellen für die hergestellten rein metallischen Filme und die betrachteten buckypapers sollten ebenfalls vergleichbar sein. Mit Hilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen können nun Veränderungen der Bündelgeometrie als Funktion des Temperns festgestellt werden.

Abbildung 4.1 (a) zeigt zum Vergleich den Querschnitt eines im PLV-Verfahren hergestellten Bündels, dessen Nanoröhren nach dem Herstellungsprozess nicht vereinzelt wurden. Es besteht aus in dichtester Packung triangular angeordneten Röhren, die sich im Abstand $a = 0,34$ nm befinden. Das entspricht der aus der van-der-Waals-Wechselwirkung resultierenden Distanz zweier Graphen-Ebenen in Graphit. Rechts davon ist ein vergleichbares Bündel in Seitenansicht zu sehen (Abbildung 4.1 (b)). Es ist zu erkennen, dass sich die triangulare Ordnung über die Bündellänge hinweg fortsetzt.

Es wurden TEM-Aufnahmen von einem buckypaper gemacht, das aus einer Nanoröhrensuspension hergestellt wurde, welche mit der in der Probenherstellung verwendeten vergleichbar ist. Daraufhin wurde das buckypaper einem Tempernschritt im Vakuumofen von 500°C unterzogen und erneut untersucht.

Abbildung 4.2 zeigt zwei ausgewählte Aufnahmen der Bündelstruktur. Ungetempert (a) scheint die Struktur weniger einheitlich zu sein als bei gewachsenen

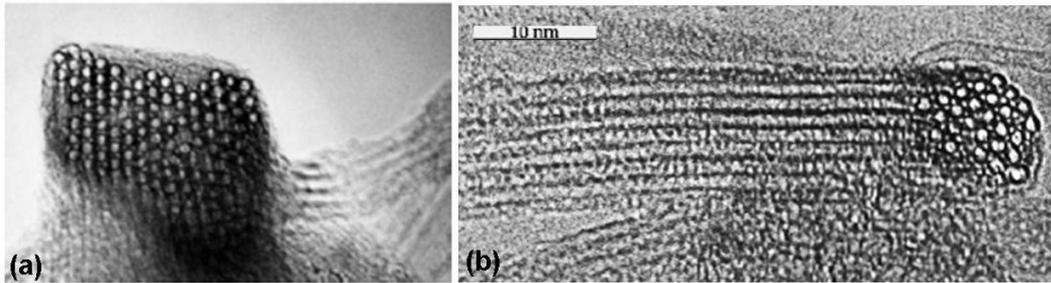
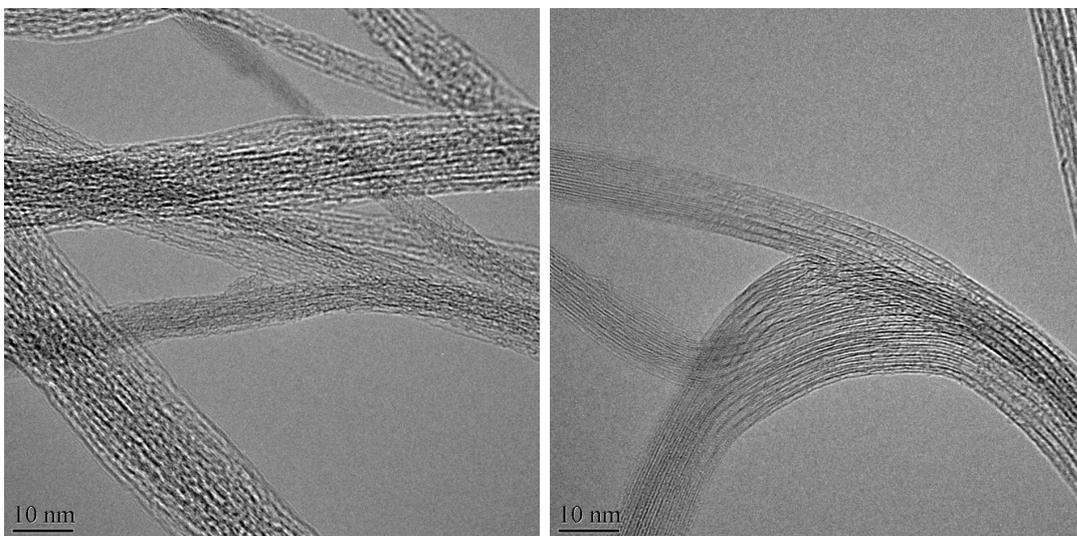


Abbildung 4.1: TEM-Aufnahmen zweier Bündel nach dem Herstellungsprozess. (a) Das Bündel steht parallel zum Elektronenstrahl, im Querschnitt ist die Anordnung der Röhren in dichtester Packung zu erkennen. (b) Seitliche Sicht. Die regelmäßige Anordnung setzt sich im ganzen Bündel fort. (Bildquelle aus [36] mod.)

Bündeln, die einzelnen Röhren innerhalb eines Bündels sind zum Teil verwoben. Sie weichen also in ihrer Geometrie deutlich von den zuvor gezeigten Nanoröhrenbündeln ab. Außerdem erscheinen die Nanoröhren in den Aufnahmen verunreinigt, die einzelnen Röhren sind nur undeutlich zu erkennen. Aufnahmen der bei 500°C getemperten Probe (Abbildung 4.2 b)) hingegen zeigen vorwiegend geordnetere und saubere Bündel mit deutlich zu erkennenden Einzelröhren.



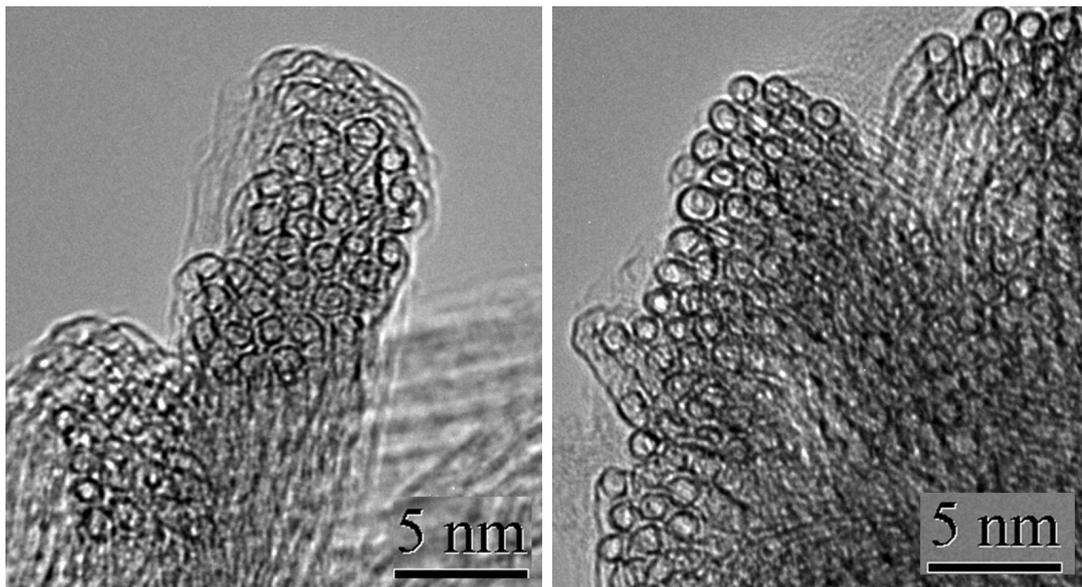
(a) ungetempert

(b) getempert 500°C

Abbildung 4.2: TEM-Aufnahmen eines Buckpapers, ungetempert (a) und bei 500°C getempert (b). Es sind jeweils charakteristische Nanoröhrenbündel zu sehen.

Informationen über das Innere eines Bündels erhält man durch Aufnahmen des Querschnitts, bei welchen die Fokusebene des Elektronenstrahls senkrecht zur Bündelachse steht (Abbildung 4.3). Auch hier erscheinen die ungetemperten

Bündel (a) eine geringere Ordnung als die getemperten (b) aufzuweisen. Interessant sind die Abstände zwischen den einzelnen Röhren. Sie sind beim unbehandelten buckypaper anscheinend größer als im getemperten Fall. Des Weiteren erkennt man, dass die ungetemperten Nanoröhren unter mechanischem Stress stehen, sie erscheinen im Gegensatz zu den getemperten Röhren im Querschnitt nicht so regelmäßig kreisförmig.



(a) ungetempert

(b) getempert 500°C

Abbildung 4.3: TEM-Aufnahmen eines Buckypapers, ungetempert (a) und bei 500°C getempert (b). Es sind jeweils Bündel im Querschnitt zu sehen. Der Abstand der einzelnen Röhren der erhitzten Probe ist gegenüber denjenigen des ungetemperten Bucky Papers deutlich verringert.

Zur Verifikation der Abstandsunterschiede wurden geeignete TEM-Aufnahmen des Bucky Papers hinsichtlich der charakteristischen Längen Röhrenabstand und Röhrendurchmesser untersucht. Eine Analyse der Aufnahmen „per Hand“ ergab für die unbehandelten Bündel einen durchschnittlichen Röhrenabstand $d = 0,36$ nm, für die ausgeheiztem Bündel ergab sich $d = 0,27$ nm mit einem jeweiligen geschätzten Fehler von $\pm 0,04$ nm.

Der Röhren-Röhren-Abstand in den aus einer Seifenlösung abgeschiedenen Nanoröhren-Bündeln verringert sich demnach durch ein Ausheizen der Probe.

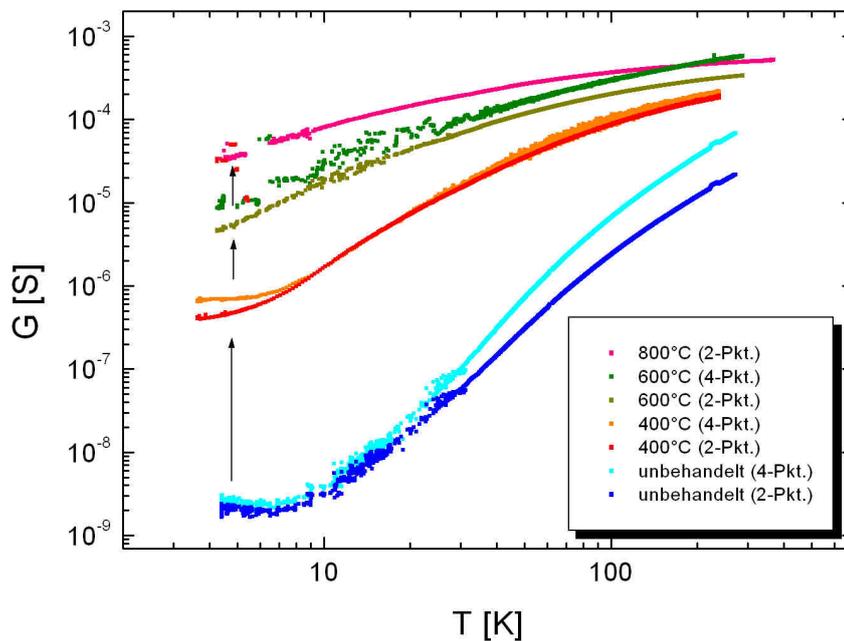


Abbildung 4.4: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe IK-W2-11s4 nach Ausheizen bei verschiedenen Temperaturen

4.2 Transportmessungen

4.2.1 Transportmessungen an Proben vom Typ A

Jede Probe wurde schrittweise erhitzt (getempert) und erneut vermessen, um den Einfluss des Erhitzens auf den Leitwert der deponierten Röhren zu untersuchen. Dabei wurden, je nach Widerstand der Probe, kleine konstante Ströme bzw. Spannungen im Bereich von $I_{SRC} = 10..100$ nA bzw. $U_{SRC} = 1..10$ mV angelegt. In Abbildung 4.4 sind die Messergebnisse in Zwei- und in Vierpunktmessung für Probe IK-W2-11_s4 in doppelt logarithmischer Auftragung dargestellt (ungetempert und bei 400°C, 600°C und 800°C getempert).

Der Leitwert der hergestellten Nanoröhrenfilme wurde im Durchflusskryostaten hinsichtlich seiner Temperaturabhängigkeit untersucht. Es wurde in Vierpunktkonfiguration gemessen, um die Einflüsse von Kontaktwiderständen zu eliminieren. Messaufbau und Probendesign sind in den Abschnitten 3.2.3 und 3.1.3 beschrieben.

Die Leitfähigkeit des Nanoröhrenfilms nimmt ersichtlich mit jedem Tempersschritt zu, insbesondere bei tiefen Temperaturen; die gezeigten Kurven werden mit jedem Tempersschritt flacher. Trägt man die relative Widerstandsänderung

$R_{\text{Raumtemp.}}/R_{4\text{K}}$ als Funktion der Ausheiztemperatur auf (siehe Abbildung 4.5), zeigt sich dieses Verhalten deutlich.

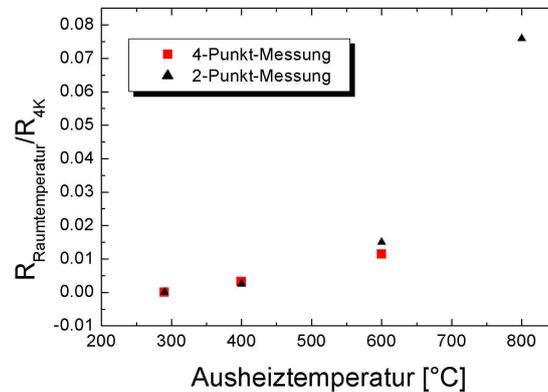


Abbildung 4.5: Relative Widerstandsänderung der Probe IK-W2-11s4 als Funktion der Ausheiztemperatur

Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen hier nur bei getemperten Proben und bei tiefen Temperaturen Nichtlinearität. Diese Daten werden hier nicht gezeigt, da sie im Gegensatz zu den Strom-Spannungs-Kennlinien, die bei Proben von Typ B aufgenommen wurden, nicht weiter zur Interpretation der Messergebnisse herangezogen werden.

4.2.2 Transportmessungen an Proben vom Typ B

Das Design der Proben von Typ B wurde gewählt, um einerseits kürzere Bündellängen zu untersuchen und andererseits Vierpunktmessungen an Elektrodenpaaren mit verschiedenen Abständen durchführen zu können. Des Weiteren ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die einzelnen Nanoröhren den kürzeren Elektrodenabstand überbrücken. Der Messaufbau ist in Kapitel 3.2.3 beschrieben.

Abbildung 4.6 zeigt den temperaturabhängigen Leitwert der Probe IK-W3-19_s3 ungetempert und nach einem Temperschritt (300°C) in doppelt logarithmischer Auftragung. Gemessen wurde mit konstantem Strom von $I_{src} = 100 \text{ nA}$ bzw. $I_{src} = 1 \mu\text{A}$ in Zweipunktconfiguration (2-Pkt.) sowie in Vierpunktkonfiguration an Elektrodenpaaren mit 160 nm Abstand (4-Pkt. I) und 360 nm (4-Pkt. II) Abstand.

Messungen an kleinen Elektrodenabständen weisen eine höhere Leitfähigkeit auf. Das Tempern bewirkt neben der von Proben von Typ A und in der Arbeit von C. Marquardt [16] beobachteten Leitwerterhöhung ein Angleichen der relativen Widerstände (siehe Abbildung 4.7)

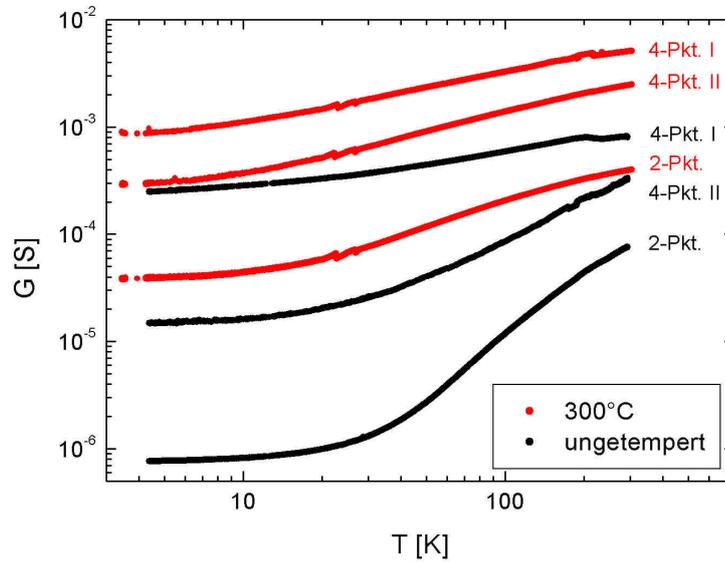


Abbildung 4.6: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe IK-W3-19s2 ungetempert und nach einem Tempergang

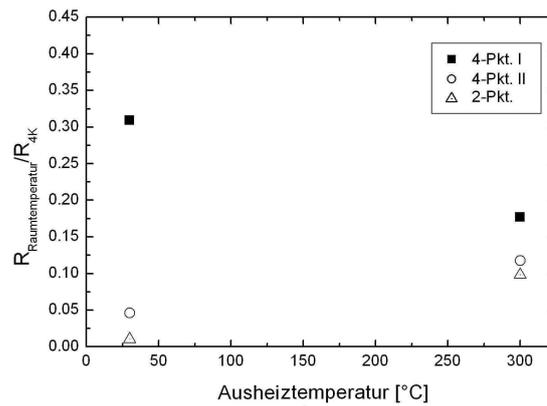


Abbildung 4.7: Relative Widerstandsänderung der Probe IK-W3-19s2 als Funktion der Ausheiztemperatur

Zusätzlich wurden von jeder Probe Strom-Spannungskennlinien (IVs) bei konstanten Temperaturen aufgenommen. In Abbildung 4.8 werden exemplarisch der spannungsabhängige differentielle Leitwert und die Strom-Spannungskennlinien in ungetempertem Zustand über den Abstand 4-Pkt. II gezeigt, die restlichen Daten sind in Anhang C zu finden.

Unterhalb von etwa 100K zeigen die IVs Nichtlinearität, die allerdings nur zu beobachten sind, wenn das vermessene Spannungsintervall in der Größenordnung liegt, in der diese auftreten. Bei der Messung mit Elektrodenabstand 4-Pkt. I konnte dies nicht realisiert werden, da der Spannungsabfall im Inneren der Probe um ein Vielfaches geringer ist als die außen angelegte Spannung. Aufgrund der empfindlichen Geometrie der Proben konnte nicht zu höheren Spannungen an den äußeren Elektroden übergegangen werden.

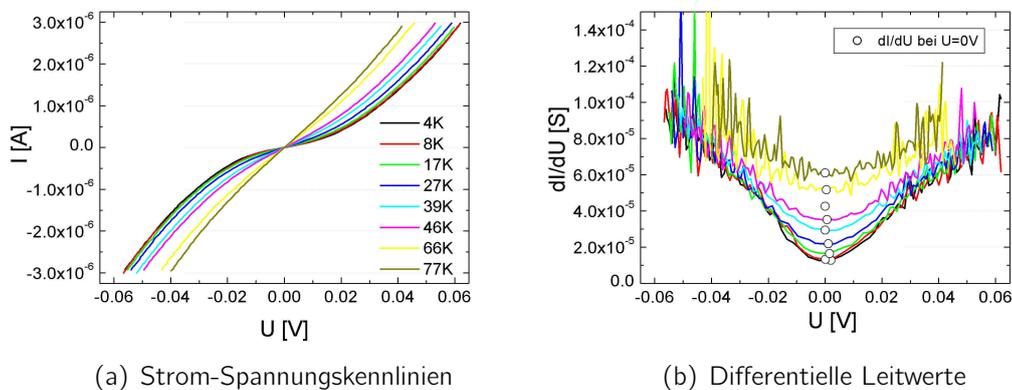


Abbildung 4.8: Strom-Spannungskennlinien (a) und spannungsabhängiger differentieller Leitwert (b) der Probe IK-W3-19_s2 in 4-Pkt.-Konfiguration (II), ungetempert bei verschiedenen Temperaturen

Bei konstantem angelegtem Strom erhöht sich im Tieftemperaturbereich die anliegende Spannung. Deshalb muss, obwohl mit möglichst kleinen Werten gearbeitet wurde, die Nichtlinearität des Strom-Spannungsverlaufs berücksichtigt werden. Da ausreichend viele IVs vorliegen, ist es möglich, das Temperaturverhalten der differentiellen Leitwerte bei Nullspannung mit den Werten der temperaturabhängigen Leitwertmessung zu vergleichen (siehe Abbildung 4.9). Es zeigt sich, dass bei tiefen Temperaturen die Werte leicht korrigiert werden, sich der Kurvenverlauf aber nicht signifikant ändert. Nichtlinearitäten der Strom-Spannungskennlinien tragen somit zum Kurvenverlauf der Leitwertmessung nur unwesentlich bei. Abbildung 4.10 zeigt erneut den temperaturabhängigen Leitwert des getemperten und ungetemperten Films, in Bezug auf die verschiedenen Elektrodenabstände.

Bei allen Messungen wurde die Abhängigkeit des Stroms (bei konstanter Anre-

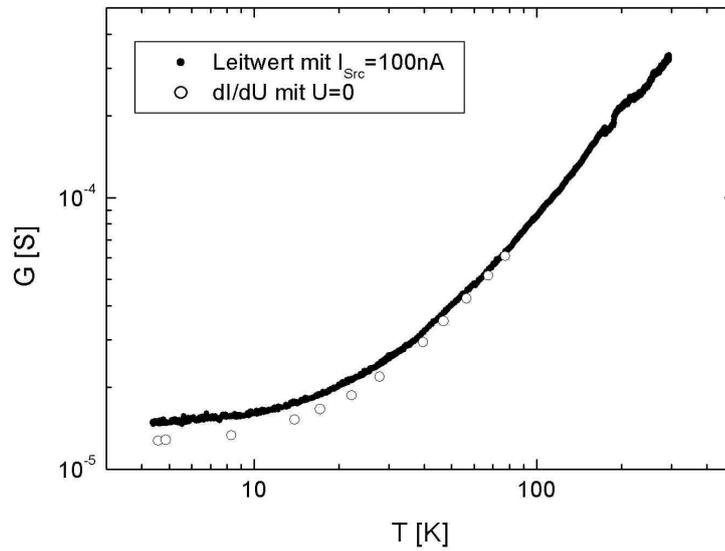


Abbildung 4.9: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe IK-W3-19s2, ungetempert in 4-Punkt-Messung II mit Nullspannungs-Korrekturen

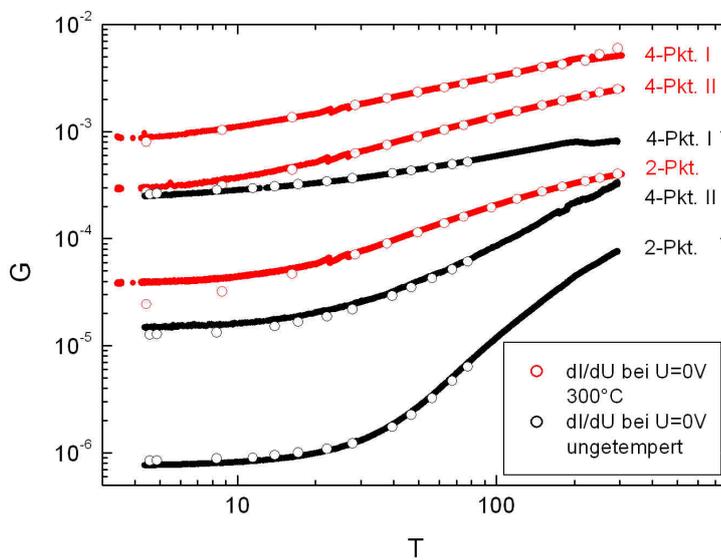


Abbildung 4.10: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe IK-W3-19s2 ungetempert und nach einem Temperschritt, mit Nullspannungs-Korrekturen

gung) von der angelegten Gatespannung überprüft. Weder bei Raumtemperatur noch bei 4K wurden Gateabhängigkeiten festgestellt.

4.3 Rasterkraftmikroskopie

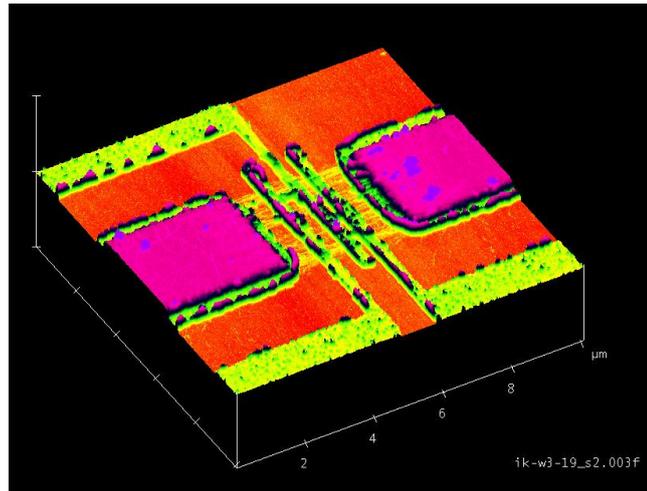


Abbildung 4.11: Dreidimensionale Darstellung der AFM-Messung an Probe IK-W3-19_s2

Es wurden an ausgewählten Proben AFM-Messungen durchgeführt, wobei hier exemplarisch die Messergebnisse einer Probe von Typ B (IK-W3-19_s2) vorgestellt werden. In Abbildung 4.11 ist das dreidimensionale Höhenprofil zu sehen. Die drei inneren Elektroden mit ihren Zuleitungen und die breiteren und dickeren äußeren Elektroden sind deutlich zu erkennen. Die darunter liegenden Nanoröhren erscheinen gelb.

Abbildung 4.12 zeigt eine Aufsicht der Probe, mit zwei vertikalen Querschnitten des Höhenprofils entlang der eingezeichneten Richtungen. Aus diesen Querschnitten lässt sich einerseits die Dicke der Elektroden und andererseits die Dicke und Beschaffenheit des Nanoröhrenfilms ablesen. Bei allen vermessenen Proben waren die Vierpunktelektroden etwa 50nm und die Palladium/Wolfram-Elektroden etwa 100nm dick.

Betrachtet man den Querschnitt durch den Nanoröhrenfilm genauer, erkennt man an der stark variierenden Dicke des Films, dass sich der Film aus vielen Bündeln unterschiedlicher Dicke zusammensetzt. Der Durchschnitt der Bündel variiert von 5nm bis 22nm, meist besitzen sie eine Dicke von 12nm.

Eine mittlere Filmdicke lässt sich bestimmen, indem man den Mittelwert aller Messpunkte im zu betrachtenden Bereich berechnet. Diese Dicke kann als ein Maß zur Bestimmung der Menge der abgeschiedenen Röhren und damit zur

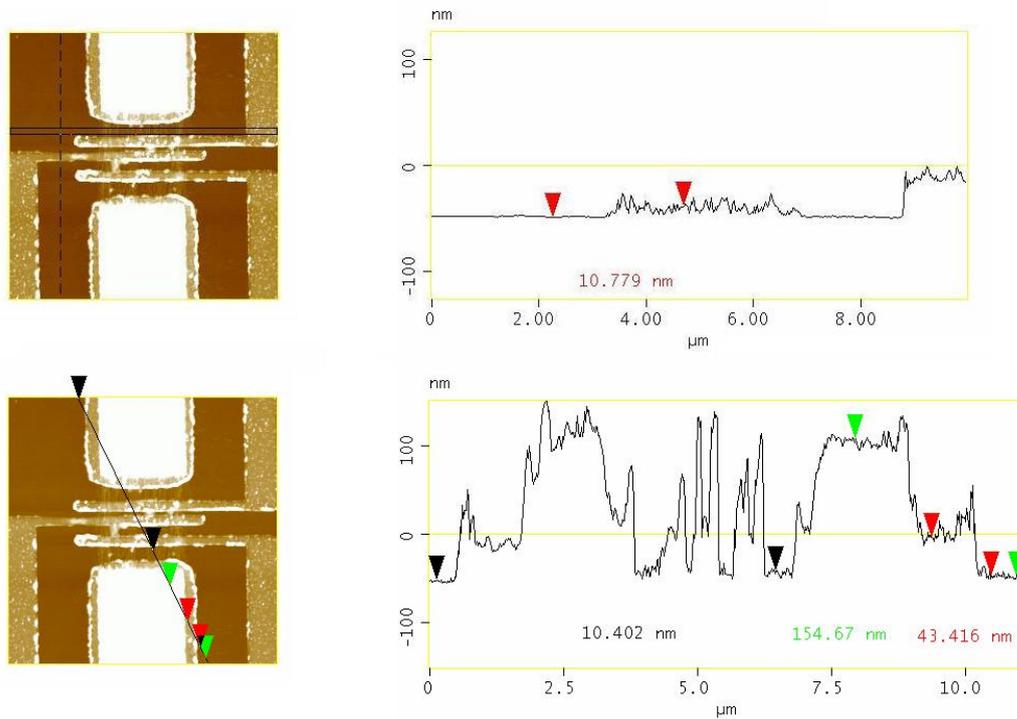


Abbildung 4.12: Querschnitt durch Probe IK-W3-19_s2 in zwei verschiedene Richtungen

Berechnung eines spezifischen Widerstands des Nanoröhrenfilms herangezogen werden (siehe Tabelle 4.1, 4.3 und 4.2). Es ist allerdings zu erwarten, dass die abgeschiedenen Bündel nicht aus dichtest gepackten Röhren bestehen. Da die Größe der Hohlräume schwer abzuschätzen ist, ist dies nur eine Abschätzung der Obergrenze der Nanoröhrenanzahl.

Geht man von Nanoröhren mit einem Durchmesser von 1 nm aus, die mit dem Abstand $a = 0,34$ nm zu ihren Nachbarn (Abstand zweier Graphenebenen in Graphit) dichtest gepackt (ABAB) liegen und über den gesamten Elektrodenabstand reichen, lässt sich die Anzahl der Röhren pro Film abschätzen:

$$n \approx \frac{A}{2\sqrt{3}(r+a)^2}$$

mit $A = \text{Filmdicke} \cdot \text{Elektrodenbreite}$ ($3\mu\text{m}$) und Röhrenradius $r = 0,5$ nm. Damit kann unter der Annahme paralleler Einzelröhren der Widerstand einer Nanoröhre ermittelt werden. Die resultierenden Daten sind den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 zu entnehmen.

	Elektrodenabs. in nm	Leitwert G in S	Spez. Widerstand in Ωm	$G_n=G/n$ in S	$R_n = 1/G_n$ in Ω
2-Pkt	2600	$3.93 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-8}$	$2.4 \cdot 10^7$
4-Pkt _I	160	$5.12 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^6$
4-Pkt _{II}	360	$2.47 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^6$

Tabelle 4.1: Probe **IK-W3-19_s2** bei Raumtemperatur, 300°C getempert: Spezifische Widerstände, abgeschätzter Leitwert G_n und Widerstand R_n pro Röhre. Die mittlere Filmdicke beträgt: **d=7,85nm**, Abschätzung der Röhrenanzahl: **n=9.63·10³**.

	Elektrodenabst. in nm	Leitwert G in S	Spez. Widerstand in Ωm	$G_n=G/n$ in S	$R_n = 1/G_n$ in Ω
2-Pkt	2600	$1,86 \cdot 10^{-4}$	$7.0 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$7.1 \cdot 10^7$
4-Pkt _I	170	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$8.6 \cdot 10^{-8}$	$1.2 \cdot 10^7$
4-Pkt _{II}	370	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$1.6 \cdot 10^7$

Tabelle 4.2: Probe **IK-W3-19_s3** bei Raumtemperatur, 300°C getempert: Spezifische Widerstände, abgeschätzter Leitwert G_n und Widerstand R_n pro Röhre. Die mittlere Filmdicke beträgt: **d=11,26nm**, Abschätzung der Röhrenanzahl: **n=1,38·10⁴**.

	Elektrodenabst. in nm	Leitwert G in S	Spez. Widerstand in Ωm	$G_n=G/n$ in S	$R_n = 1/G_n$ in Ω
2-Pkt	2670	$2.11 \cdot 10^{-4}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-8}$	$8.3 \cdot 10^7$
4-Pkt.	950	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	$7.1 \cdot 10^7$

Tabelle 4.3: Probe **IK-W2-11_s4** bei Raumtemperatur, 400°C getempert: Spezifische Widerstände, abgeschätzte Leitwerte G_n und Widerstände R_n pro Röhre. Die mittlere Filmdicke beträgt: **d=13,33nm**, Abschätzung der Röhrenanzahl: **n=1,64·10⁴**.

4.4 Raman-Spektroskopie

Um den Einfluss des Ausheizens auf die Nanoröhrenfilme von möglichst vielen Seiten zu beleuchten, wurden an zwei ausgewählten Proben nach verschiedenen Ausheizschritten Raman-Messungen durchgeführt.

Die Raman-Spektren im Stokes-Bereich, die an der ungetemperten und bei 500°C getemperten Probe IK_W3-19_s2 gemessen wurden, sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen. (Weitere Raman-Spektren sind in Anhang B zu finden.) Sie zeigen die für Nanoröhren typischen Peaks, die sich den Phonon-Moden zuordnen lassen. Bei 188 cm⁻¹ bzw. 190 cm⁻¹ liegt der Peak der radialen Atmungsmode, die defektinduzierte D-Mode liegt bei 1318 cm⁻¹ bzw. 1321 cm⁻¹. Bei etwa 1564 cm⁻¹ bzw. 1566 cm⁻¹ befindet sich der Doppelpeak der G-Moden, das Signal der D*-Mode bei 2631 cm⁻¹ bzw. 2641 cm⁻¹ und somit bei etwa doppelt so großer Raman-Verschiebung wie die D-Mode. Bei 522 cm⁻¹ bzw. 523 cm⁻¹ ist der Peak von Silizium zu finden.

Position x , Breite b und Intensitäten I der Raman-Shifts sowie jeweilige Ausheiztemperaturen T_A der vermessenen Proben können Tabelle 4.4 entnommen werden. (Zur Untersuchung der Peak-Positionen und -Intensitäten wurde bei jedem Signal erst ein linearer Hintergrund abgezogen. Die Breite wurde durch einen Lorenz-Fit ermittelt.)

Die Position der Raman-Signale ändert sich also durch das Ausheizen nicht wesentlich. Auch die Breite der Peaks erfährt keine signifikante Veränderung, eine Ausnahme stellt lediglich die RBM der Probe IK-W3-19_s2 dar, die aufgrund des starken Untergrunds schwer zu ermitteln war.

Auffällig ist allerdings die Intensität der defektinduzierten D-Mode bei der gezeigten ungetemperten Probe. Sie kann, mit der D*-Mode ins Verhältnis gebracht, als Maß für die Defektdichte herangezogen werden. Das Ausheizen verringert das Verhältnis D/D*, was auch bei der zweiten vermessenen Probe festzustellen ist. Die Werte sind ebenfalls Tabelle 4.4 zu entnehmen.

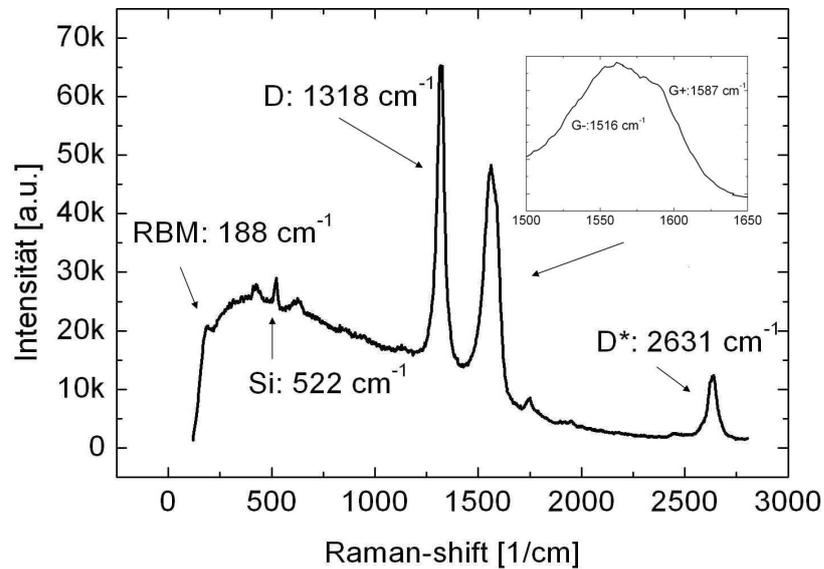


Abbildung 4.13: Raman-Spektrum der Probe IK-W3-19_s2, ungetempert. Im Inset sind die zwei Peaks der G-Mode zu sehen.

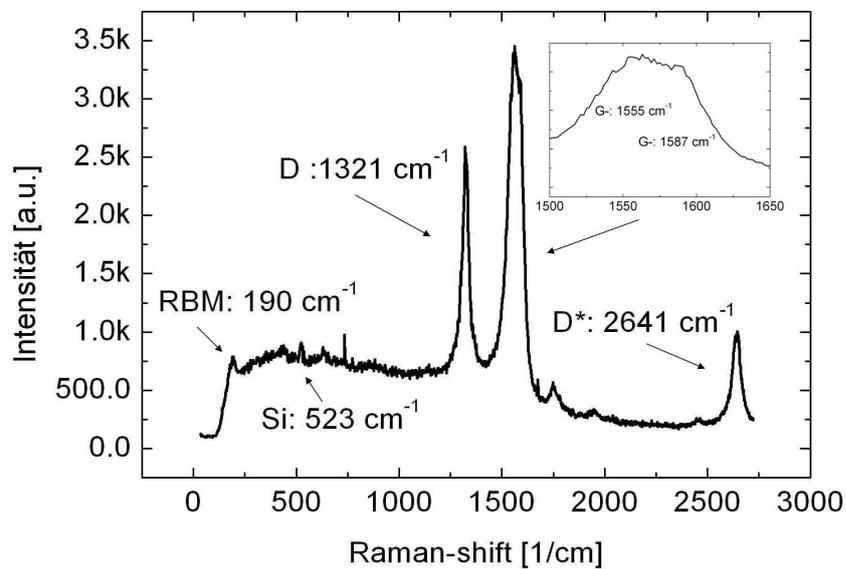


Abbildung 4.14: Raman-Spektrum Probe IK-W3-19_s2, getempert bei 500°C . Im Inset sind die zwei Peaks der G-Mode zu sehen.

Probe	T_A		RBM	D	G	D*	D/D* G/D*
IK-W3-19_s2	unget.	$x[\text{cm}^{-1}]$	188	1318	1564	2631	5,33 3,78
		$b[\text{cm}^{-1}]$	33	41	89	51	
		$I[\text{a.u.}]$	565	53021	37584	9944	
IK-W3-19_s2	500°C	$x[\text{cm}^{-1}]$	190	1321	1565	2641	1,66 3,81
		$b[\text{cm}^{-1}]$	85	37	85	49	
		$I[\text{a.u.}]$	177	1279	2944	772	
IK-W2-11_s4	600°C	$x[\text{cm}^{-1}]$	178	1313	1554	2623	1,70 6,66
		$b[\text{cm}^{-1}]$	44	41	82	62	
		$I[\text{a.u.}]$	6097	13149	51540	7740	
IK-W2-11_s4	800°C	$x[\text{cm}^{-1}]$	186	1314	1557	2619	1,11 5,91
		$b[\text{cm}^{-1}]$	47	52	85	67	
		$I[\text{a.u.}]$	4303	2866	12770	2159	

Tabelle 4.4: Position x , Breite b und Intensitäten I der Raman-Peaks im Stokes-Bereich, die jeweiligen Ausheiztemperaturen T_A der der vermessenen Proben, sowie das Verhältnis der Intensitäten D/D^* und G/D^* .

5 Diskussion

Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Frage, ob Bündel aus metallischen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sich wie eine Parallelschaltung von quasi-ballistischen Leitern verhalten, oder ob die Wechselwirkung zwischen den Röhren zu einem anderen Verhalten führt.

Bei den Messergebnissen fällt zunächst auf, dass trotz der hohen Zahl an Kohlenstoff-Nanoröhren der Widerstand der hergestellten Filme sehr hoch ist. Bei einer Vierpunktmessung paralleler Einzelröhren der Länge l_R mit Elektrodenabstand $d < l_R$ würde man einen Widerstand von $R = 6,5k\Omega/n$ mit der Röhrenanzahl n erwarten. Gemessen wurden jedoch Widerstände von typischerweise $R \approx 1k\Omega$ ausgeheizter Proben bei $n \approx 10^4$ Röhren.

Wie kann man diesen Sachverhalt erklären?

Da die untersuchten Nanoröhrenfilme aus einer Seifenlösung abgeschieden wurden, könnten verbleibende Seifenreste zwischen den einzelnen Nanoröhren den Ladungstransport beeinflussen. Tatsächlich konnten mit TEM-Messungen an Vergleichsproben, die in der Nahordnung den dielektrophoretisch hergestellten Filmen sehr ähnlich sind, Seife nicht nur an der Bündeloberfläche, sondern auch zwischen den Röhren im Inneren der Bündel nachgewiesen werden.

Die Hypothese, dass ein Ausheizen die Seifenreste vermindert, wurde ebenfalls an Vergleichsproben überprüft. Es konnte durch TEM-Aufnahmen gezeigt werden, dass ein Ausheizen der Proben zu einer Verkleinerung des Abstandes zwischen den einzelnen Röhren im Bündel und zu der bekannten hexagonalen Anordnung der Röhren untereinander führt. Folglich ist davon auszugehen, dass auch das Ausheizen der dielektrophoretisch hergestellten Filme die Seife zwischen den Röhren austreibt und ihre Nahordnung nun vergleichbar ist mit der Nahordnung von gewachsenen Bündeln mit hexagonaler Anordnung.

Die Veränderung in der Nahordnung der Nanoröhrenbündel durch das Ausheizen spiegelt sich auch in den Transportmessungen wider: Der temperaturabhängige Leitwert von ungetemperten Nanoröhrenfilmen zeigt bei jeder vermessenen Probe einen anderen Verlauf. Gemeinsam ist ihnen lediglich die starke Unterdrückung des Leitwertes bei tiefen Temperaturen. An dieser Stelle wird deshalb das Augenmerk auf den Temperaturverlauf getemperter Proben gelegt, da hier reproduzierbare Ergebnisse vorliegen.

Bei ausgeheizten Bündeln aus metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren ist Folgendes festzustellen:

Alle ausgeheizten Filme, an denen Transportmessungen durchgeführt wurden, zeigen eine Proportionalität des Leitwertes zur Quadratwurzel der Temperatur über ein großes Temperaturintervall.

In Abbildung 5.1 ist der in Vierpunktkonfiguration gemessene Leitwert der Probe IK-W2-11_s4 (Typ A) gezeigt. Der temperaturabhängige Leitwert nach zwei verschiedenen Temperschritten wurde über \sqrt{T} aufgetragen. Es zeigt sich ein linearer Verlauf zwischen ca. 40 und 300 K.

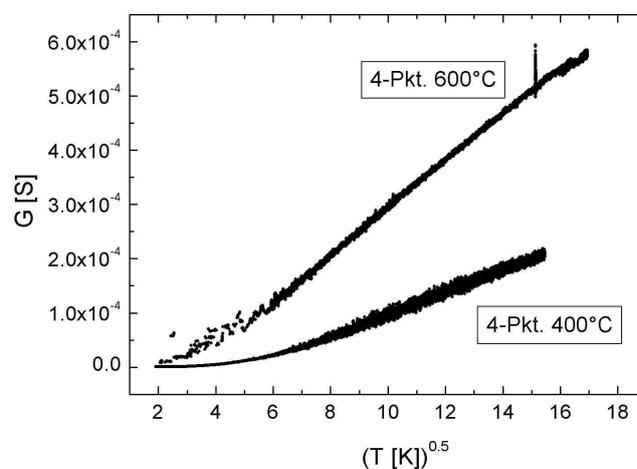


Abbildung 5.1: Leitwert G der Probe IK-W2-11_s4 in Vierpunktmessung, aufgetragen über \sqrt{T} , bei zwei verschiedenen Temperschritten. Die Linearität in \sqrt{T} ist deutlich zu erkennen.

Auch die beiden anderen vermessenen Proben IK-W3-19_s2 und IK-W3-19_s (Typ B) zeigen diese Abhängigkeit nach dem sie ausgeheizt wurden. In den Abbildungen 5.2 (a) und (b) ist die Auftragung der Leitwerte über \sqrt{T} zu sehen (hier für verschiedene Elektrodenabstände und nicht für verschiedene Ausheizschritte). Sie zeigen ebenfalls ein lineares Verhalten in \sqrt{T} über ein großes Temperaturintervall.

Transportmessungen an dielektrophoretisch abgeschiedenen Bündeln aus einwandigen, rein metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren wurden in der Vergangenheit von Christoph W. Marquardt durchgeführt [16]. In seiner Arbeit konnten Messungen in Zweipunktkonfiguration an ausgeheizten Bündeln, in Vierpunktkonfiguration nur an nicht ausgeheizten Bündeln realisiert werden. Bei einigen Proben wurde eine Abhängigkeit des Leitwertes von der Quadratwurzel der reduzierten Temperatur $T_{\text{red}} = \frac{k_b T}{eU}$ nachgewiesen. Dies könnte in Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen stehen.

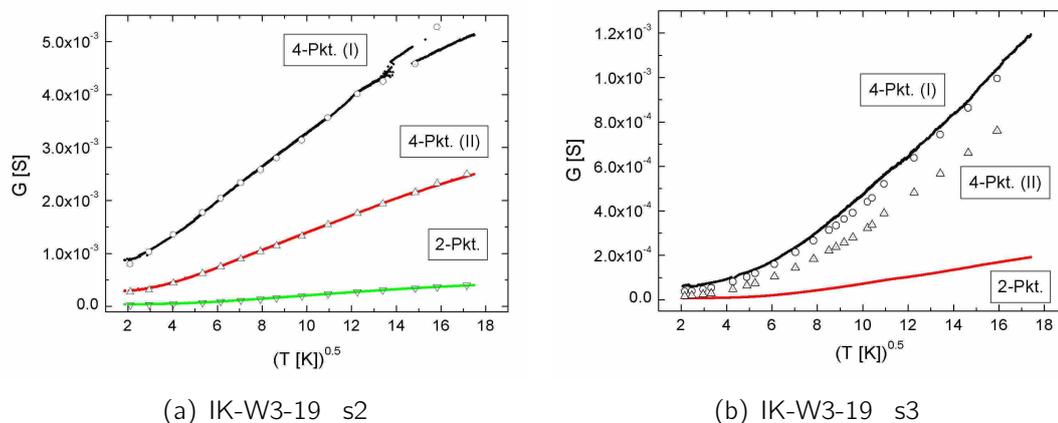


Abbildung 5.2: Leitwert G mit Nullspannungs-Korrekturen über \sqrt{T} der bei 300°C getemperten Proben (a) IK-W3-19_s2 und (b) IK-W3-19_s2, verschiedene Elektrodenabstände. Die Linearität in \sqrt{T} ist zu erkennen.

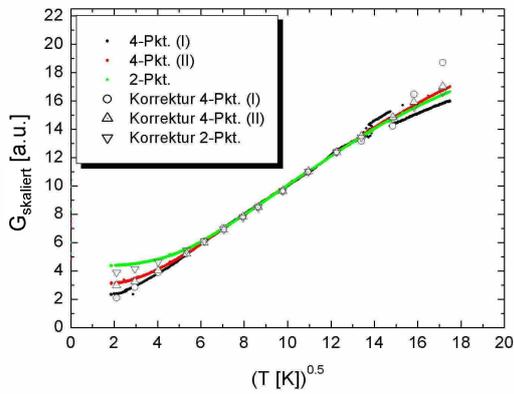
Eine weitere Eigenschaft der ausgeheizten Nanoröhrenfilme ist die kurze freie Weglänge:

Die Skalierung des Leitwerts wird in den Abbildungen 5.3 (a) und (b) deutlich. Die Temperaturverläufe wurden linear gefittet und mit den jeweiligen Parametern skaliert. Der lineare Anteil fällt auf eine Ursprungsgerade der Steigung eins. Dabei kollabieren die Kurven, d.h. die Leitfähigkeit skaliert über den gesamten Temperaturbereich mit den Steigungen m des linearen Fits (Daten siehe Tabelle 5.1). Diese Skalierung ist mit der Skalierung der Elektrodenabstände vergleichbar: Für die in den Abbildungen 5.2 und 5.3 aufgezeigten Messergebnisse der Probe IK-W3-19_s2 beispielsweise skalieren die beiden verschiedenen Elektrodenabstände zur Messung in Vierpunktkonfiguration mit $d_{4\text{-Pkt. II}}/d_{4\text{-Pkt. I}} = 2, 3$, die entsprechenden temperaturabhängigen Widerstände mit $R_{4\text{-Pkt. II}}/R_{4\text{-Pkt. I}} = 2, 0$.

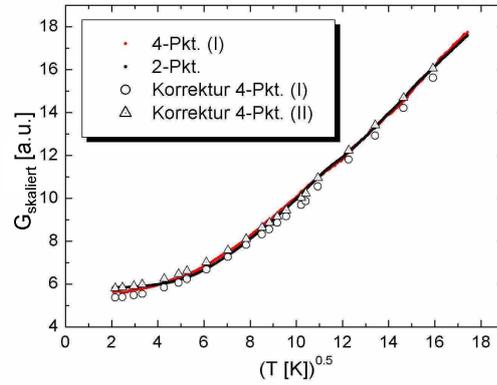
Der Widerstand der Nanoröhrenbündel skaliert also mit dem Elektrodenabstand. Es liegt demnach kein ballistischer Transport vor, wie für Einzelröhren zu erwarten wäre. Die mittlere freie Weglänge kann zu $l_{\text{MF}} \ll 160 \text{ nm}$ (kleinster Elektrodenabstand: $d_{4\text{-Pkt. I}} = 160 \text{ nm}$) abgeschätzt werden. Die mittlere freie Weglänge ist damit kleiner als für Einzelröhren bekannt ($l_{\text{MF}} \approx 1 \mu\text{m}$).

Auf welche Weise kann man die kurze freie Weglänge und \sqrt{T} -Abhängigkeit des Leitwerts von Bündeln metallischer Nanoröhren erklären?

Unter der Annahme, es lägen durch die Seife stark dotierte Röhren vor, ließe sich die kurze freie Weglänge durch Interbandstreuung als Folge der Verschiebung der Fermienergie um mindestens 1 eV (siehe Bandstruktur) begründen. Raman-Messungen zeigen jedoch im Vergleich von Messungen an ungetemperten und an getemperten Proben eine unveränderte Position der G-Moden sowie eine un-



(a) IK-W3-19_s2, skaliert



(b) IK-W3-19_s3, skaliert

Abbildung 5.3: Skalierter Leitwert G mit Nullspannungs-Korrekturen über \sqrt{T} der bei 300°C getemperten Proben (a) IK-W3-19_s2 und (b) IK-W3-19_s2. G skaliert im gesamten bzw. fast im gesamten Temperaturintervall.

	4-Pkt. I	4-Pkt. II	2-Pkt.
IK-W3-19_s2	$m=3,117 \cdot 10^{-4} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=1,481 \cdot 10^{-4} \text{S}$ $d = 160 \text{nm}$	$m=1,585 \cdot 10^{-4} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=-1,998 \cdot 10^{-4} \text{S}$ $d = 360 \text{nm}$	$m=2,953 \cdot 10^{-5} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=-9,049 \cdot 10^{-5} \text{S}$ $d = 2600 \text{nm}$
IK-W3-19_s3	$m=9,341 \cdot 10^{-5} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=-4,640 \cdot 10^{-4} \text{S}$ $d = 170 \text{nm}$	$m=7,258 \cdot 10^{-5} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=-4,054 \cdot 10^{-4} \text{S}$ $d = 370 \text{nm}$	$m=1,569 \cdot 10^{-5} \text{S}/\text{T}^{-1}$ $c=-8,470 \cdot 10^{-5} \text{S}$ $d = 2600 \text{nm}$

Tabelle 5.1: Parameter des linearen Fits der Leitwertauftragung über \sqrt{T} gemäß $G = m \cdot \sqrt{T} + c$ für die bei 300°C getemperten Proben IK-W3-19_s2 und IK-W3-19_s3. Zum Vergleich sind die Elektrodenabstände d aufgetragen.

wesentliche Veränderung der Intensität der G-Mode im Verhältnis zur Intensität der D^* -Mode. Außerdem bleibt die Breite der G-Mode weitgehend unverändert (siehe Tabelle 4.4). Bei Dotierung würde man im Gegensatz dazu erwarten, dass sich wie in Abbildung 5.4 einerseits die Peak-Intensität wie auch die Position der G-Mode verändert [37] und andererseits die G-Mode unterschiedlich breit ist [38].

Bei Messungen an Einzelröhren hat man ein Potenz-Verhalten $G \propto T^\alpha$ nachgewiesen, dessen Exponent α für verschiedene Device-Konfigurationen zwischen 0,3 und 0,7 variiert. Die Exponenten und deren starke Variation wurden im Bild einer Luttinger-Flüssigkeit erklärt, wo die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung von der dielektrischen Umgebung der Nanoröhre abhängt [39]. Es ist nicht zu erwarten, dass dieses Modell hier angewendet werden kann, da es nur in ein-

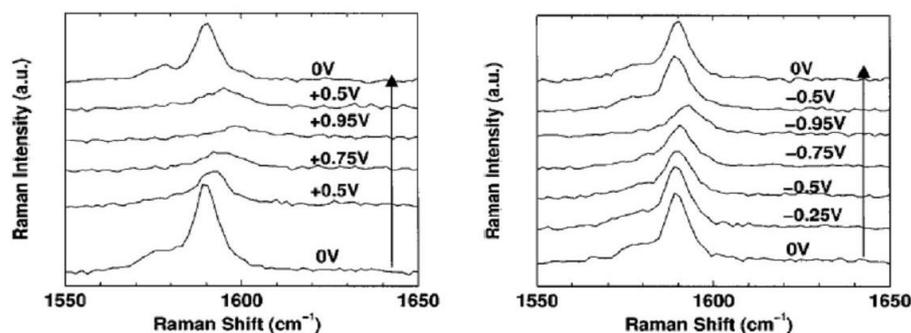


Abbildung 5.4: Zum Vergleich mit den Abbildungen 4.13 und 4.14, Abschnitt 4.4: Raman-Spektrum der G-Mode einer einzelnen metallischen Kohlenstoff-Nanoröhre für verschiedene elektrochemische Potentiale [37]. Es ist eine Verschiebung der Peak-Position sowie eine Verringerung der Peak-Intensität zu erkennen.

dimensionalen Systemen mit geringer Rückstreuwahrscheinlichkeit oder großen Weglängen und nicht in diffusiven Leitern wie im vorliegenden Fall gilt. Darüberhinaus zeigen die vermessenen Proben alle *genau* $\alpha = 0,5$ -Abhängigkeit, was sich im Luttinger-Bild nicht erklären lässt.

Des Weiteren können Coulomb-Blockade-Effekte ausgeschlossen werden, da bei tiefen Temperaturen keine Gateabhängigkeiten gemessen wurden. Die Magnetfeldabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde nicht untersucht, konnte aber in der Vergangenheit an ähnlichen Proben metallischer Nanoröhrenfilme ausgeschlossen werden [16].

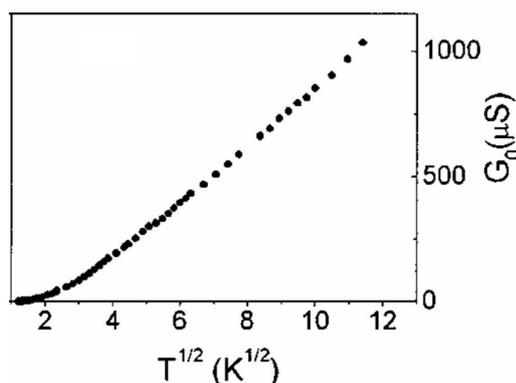


Abbildung 5.5: Zum Vergleich mit Abbildung 5.2: Leitwert einer Anordnung ausgerichteter mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren versus \sqrt{T} [40].

Interessanterweise wurde von einer \sqrt{T} -Abhängigkeit des Leitwertes bei einer Anordnung von ausgerichteten mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren berichtet

(siehe Abbildung 5.5) [40]. Als Erklärungsmöglichkeit wurde Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einem System mit starker Unordnung gemäß den Arbeiten von [41] und [42] angeführt. Allerdings werden in diesen Arbeiten lediglich störungstheoretische Korrekturterme angeführt, die in einem eindimensionalen System eine Proportionalität von $\delta G \propto -T^{-1/2}$ beschreiben. Da im vorliegenden Fall der Leitwert sich jedoch um mehrere Größenordnungen ändert und die \sqrt{T} -Abhängigkeit des Leitwertes über ein großes Temperaturintervall besteht, scheint diese Erklärungsmöglichkeit hier nicht zutreffend.

Eine Erklärung der \sqrt{T} -Abhängigkeit des Leitwertes und der kurzen freien Weglänge von Bündeln metallischer Nanoröhren steht demnach noch aus.

6 Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es ist gelungen, durch dielektrophoretische Abscheidung Filme aus metallischen Bündeln herzustellen und diese in Vierpunktkonfiguration zu kontaktieren. Desweiteren konnte ein Ausheizen dieser Proben zu hohen Temperaturen bis zu 800°C realisiert werden.
- Es konnten Hinweise auf die Existenz von Seifenresten zwischen den Nanoröhren und das Austreiben der Seife durch Ausheizen aufgezeigt werden. Außerdem wurde gezeigt, dass das Ausheizen der Proben die Abstände zwischen den Nanoröhren innerhalb der Bündel verringert und eine hexagonale Nahordnung hergestellt wird.
- Das Erhitzen der Proben erhöht den Leitwert der Nanoröhrenbündel sowie den die relative Widerstandsänderung $R_{\text{Raumtemp.}}/R_{4\text{K}}$. Dennoch weisen Bundel aus metallischen Nanoröhren nicht den geringen Widerstand auf, der im Fall paralleler quasi-ballistischer Leiter zu erwarten wäre.
- Bei allen vermessenen, ausgeheizten Proben konnte eine \sqrt{T} -Abhängigkeit des Leitwertes über ein großes Temperaturintervall festgestellt werden.
- Im Gegensatz zu metallischen Einzelröhren mit ballistischen Transporteigenschaften und einer mittleren freien Weglänge von $l_{\text{MF}} = 1 \mu\text{m}$ wurde diffuser Transport und eine mittlere freie Weglänge von $l_{\text{MF}} < 160 \text{ nm}$ festgestellt.

A Zusätzliche REM-Aufnahmen

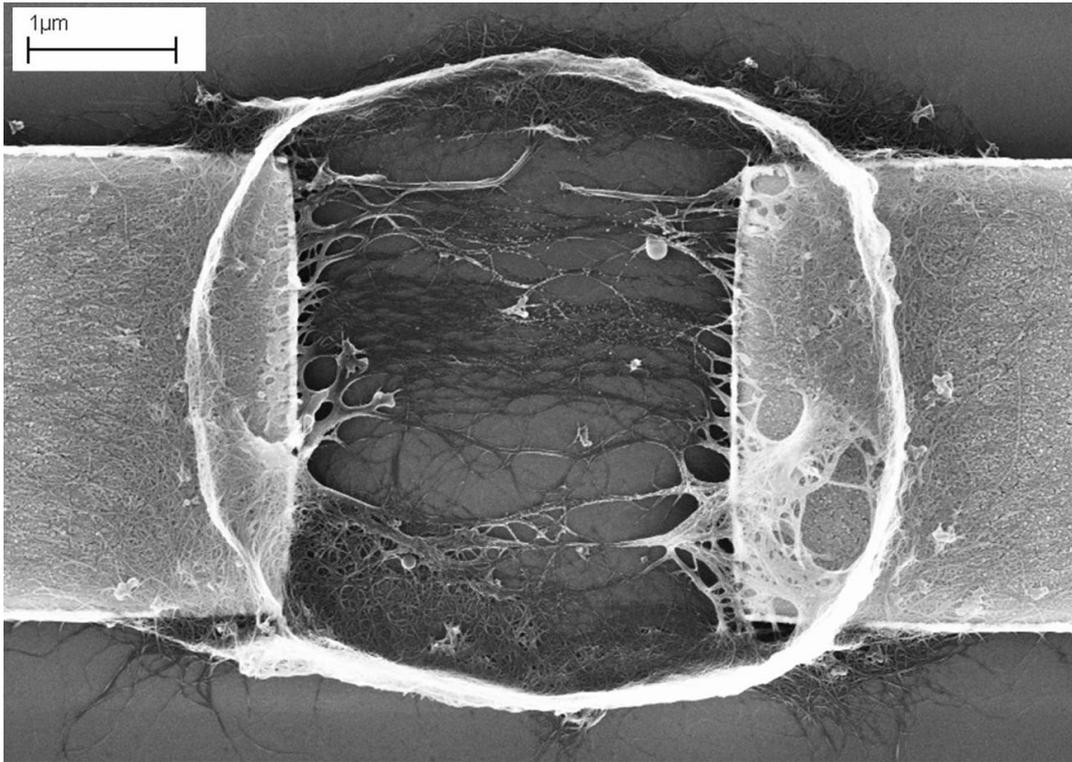
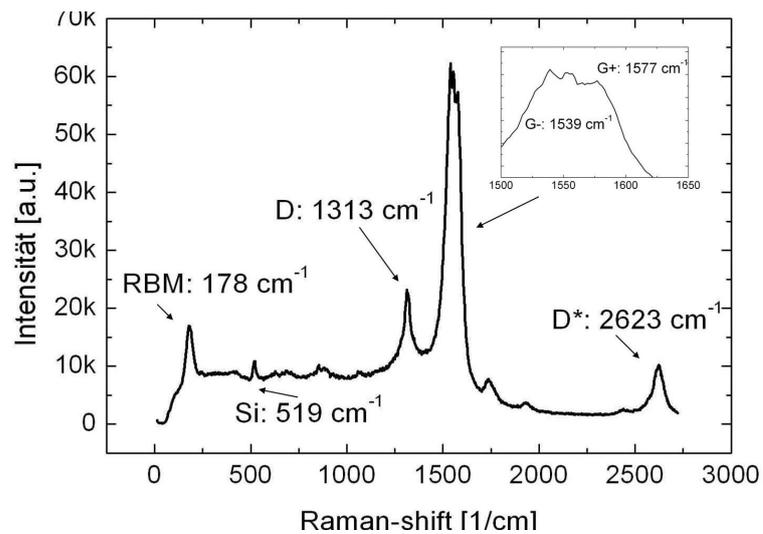
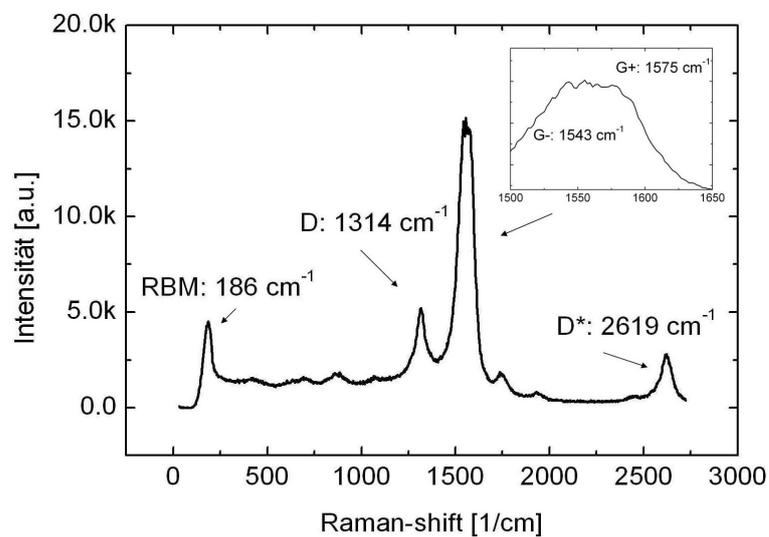


Abbildung A.1: REM-Aufnahme eines Nanoröhren-“Films“, der bei zu hohen Spannungen deponiert wurde (Probe IK-W2-16_s1).

B Zusätzliche Raman-Spektren



(a)



(b)

Abbildung B.1: Raman-Spektrum der Probe IK-W2-11_s4 (a) getempert bei 600°C
(b) getempert bei 800°C

C Strom-Spannungs-Kennlinien, differentielle Leitwerte

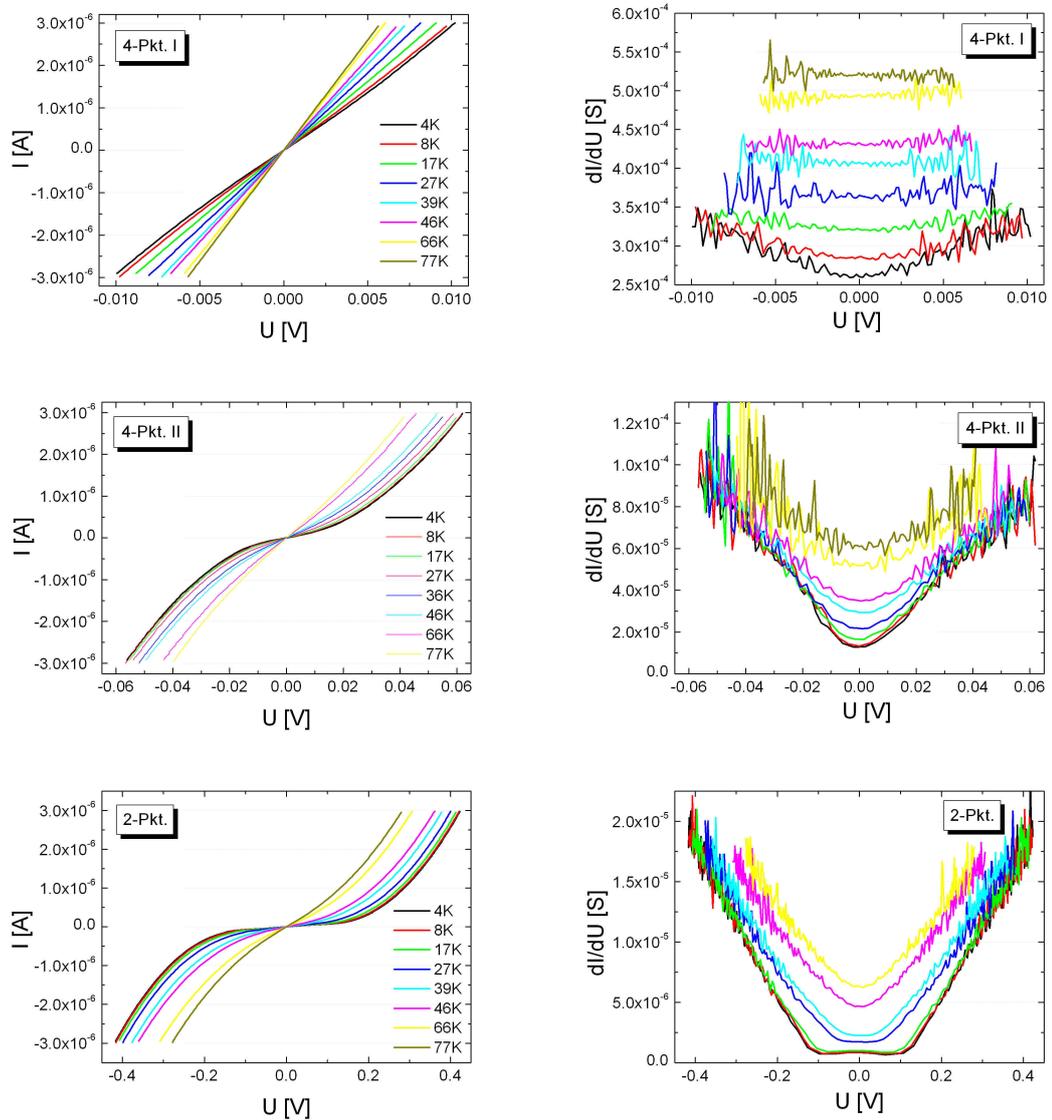


Tabelle C.1: IK-W3-19_s2, ungetempert, I-Sweep

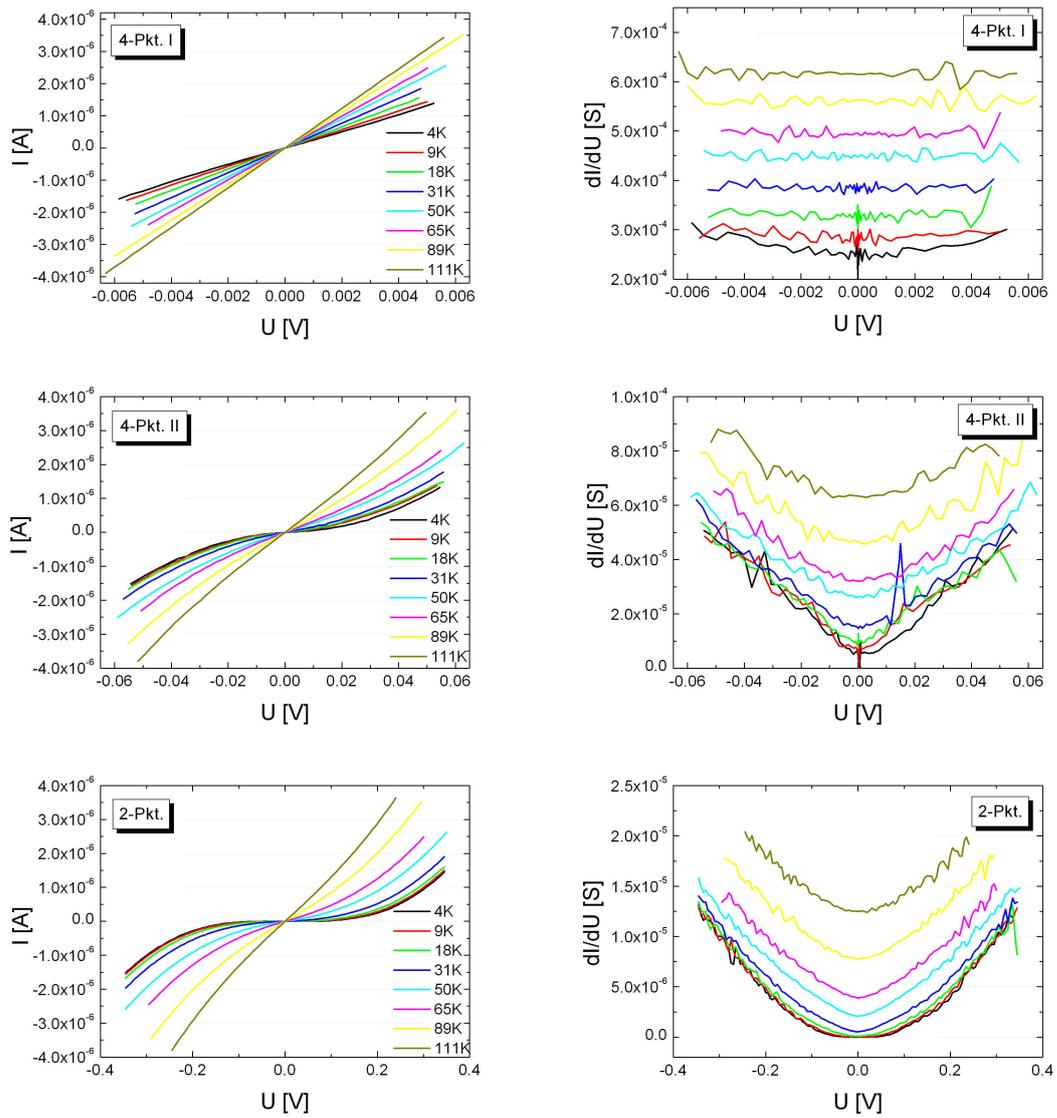


Tabelle C.2: IK-W3-19_s2, ungetempert, U-Sweep

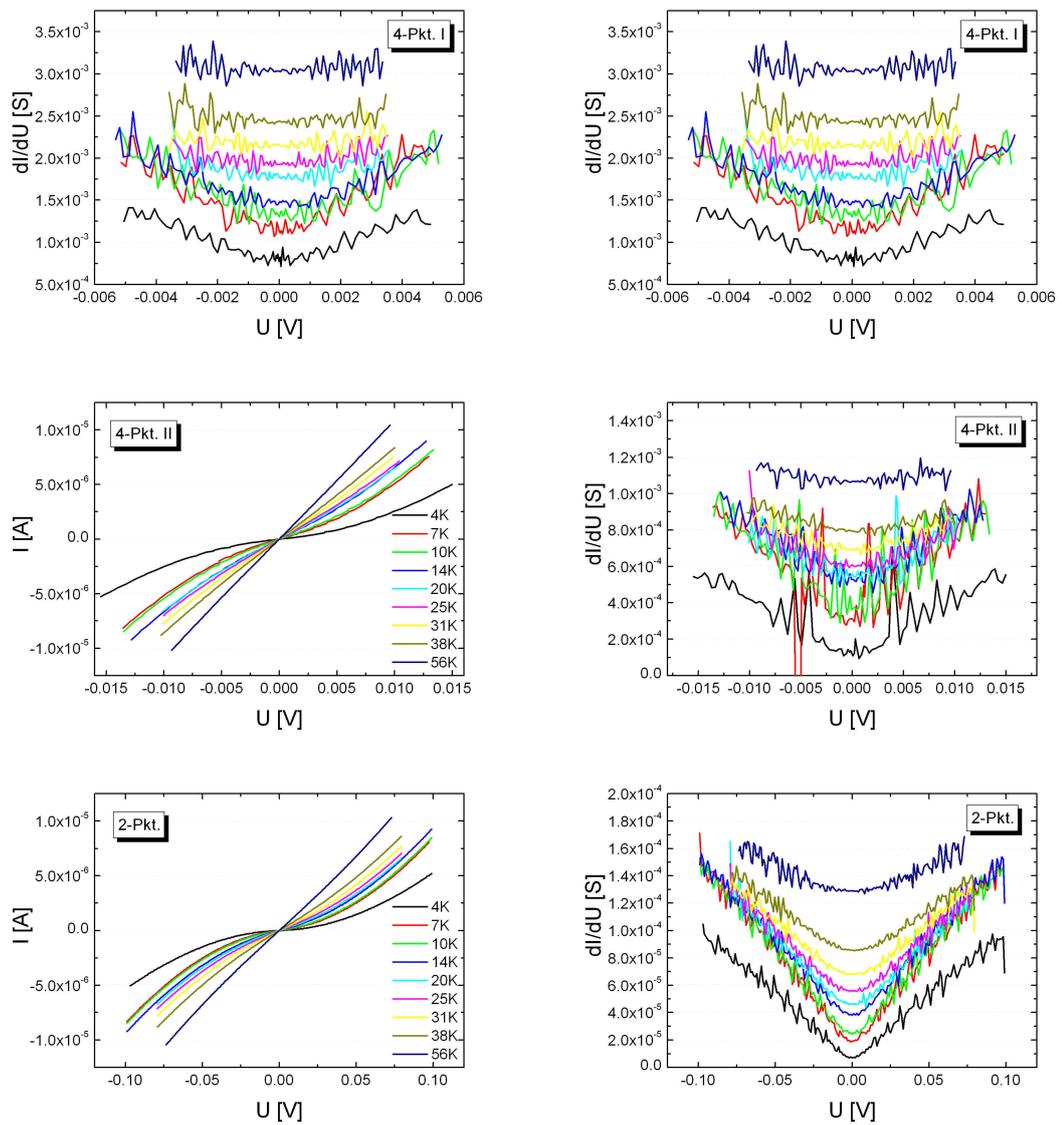


Tabelle C.3: IK-W3-19_s2, getempert 300°C, U-Sweep

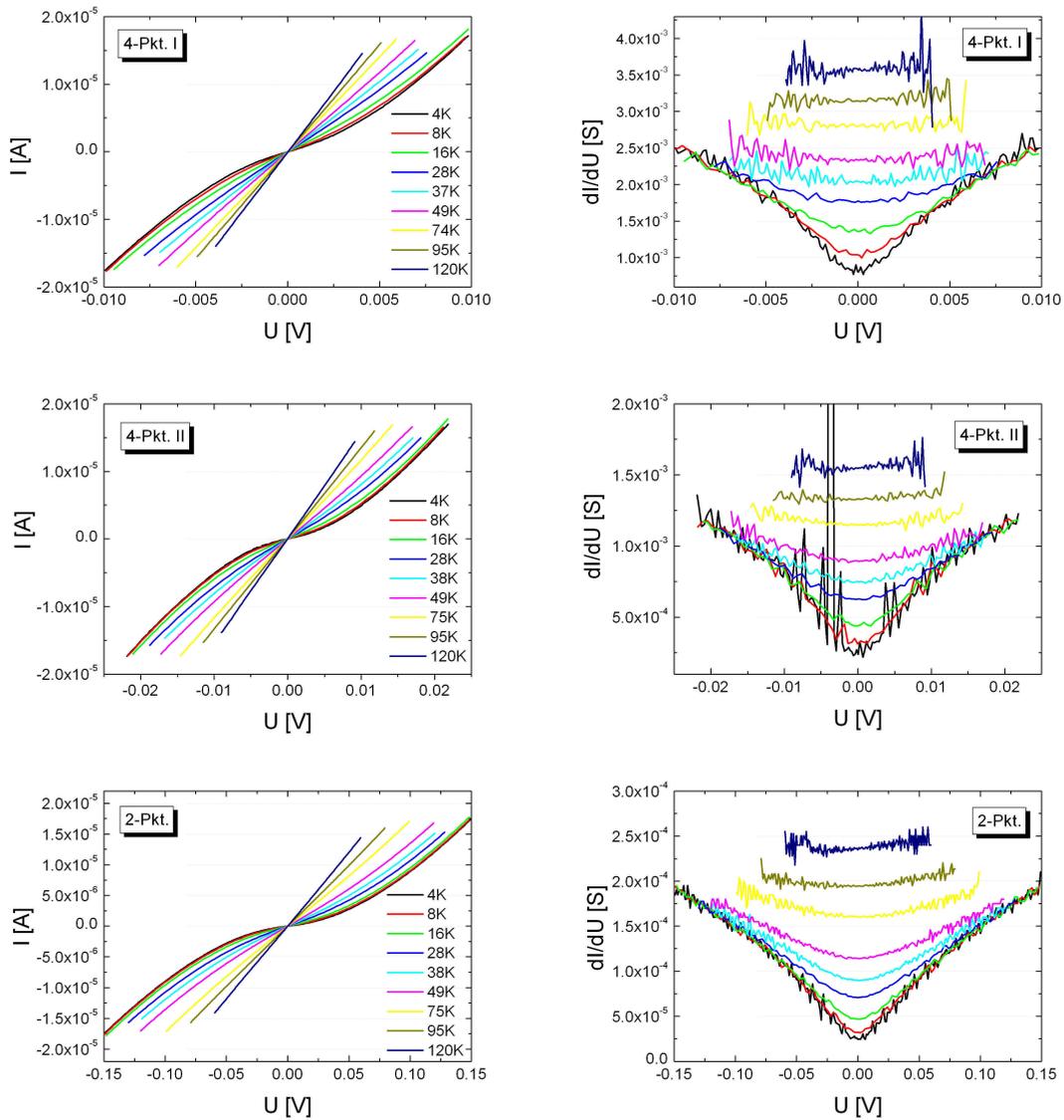


Tabelle C.4: IK-W3-19_s2, getempert 300°C, I-Sweep

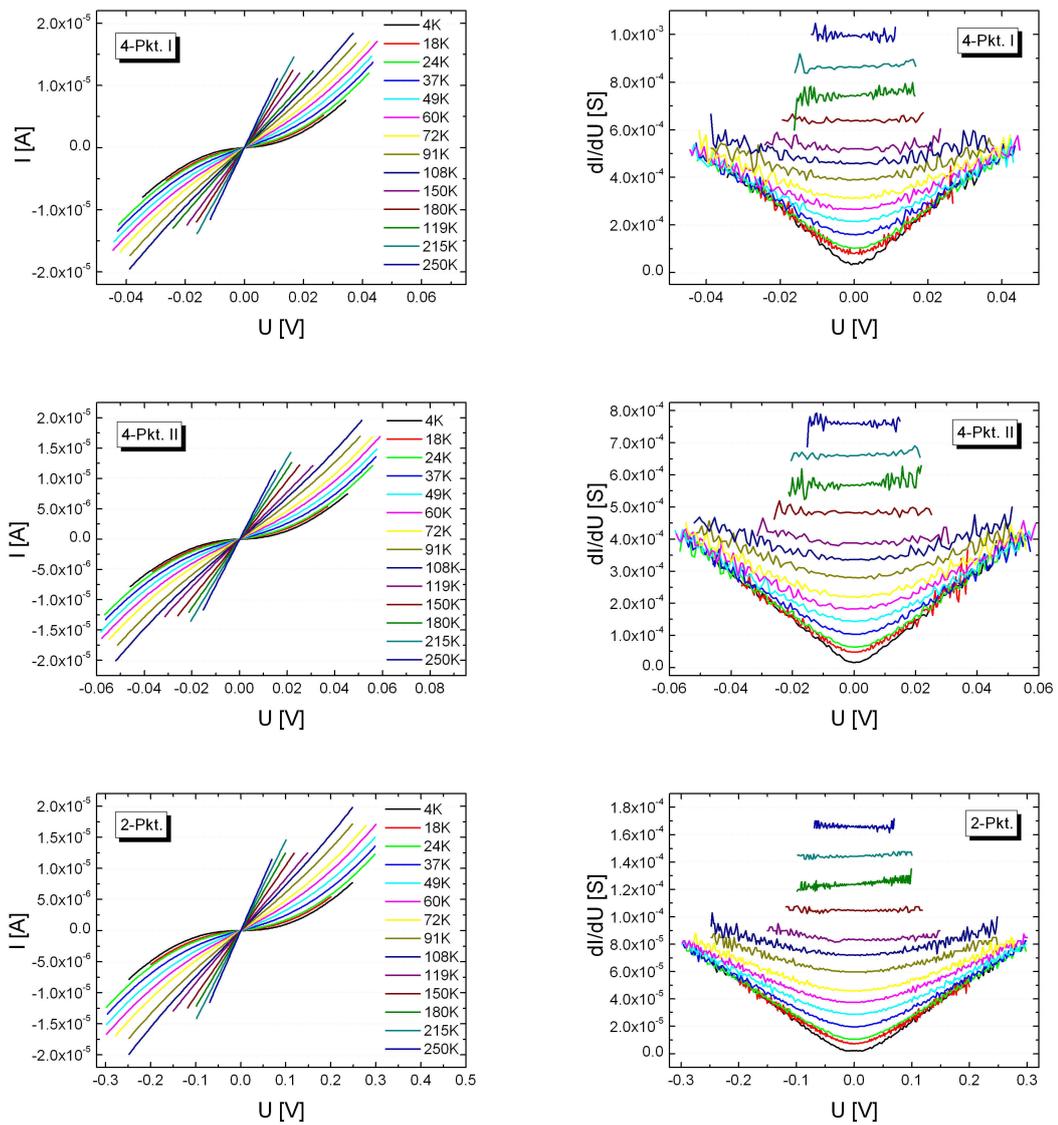


Tabelle C.5: IK-W3-19_s3, getempert 300°C

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit und meines Studiums einen großen Teil beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Professor von Löhneysen für die Ermöglichung dieser Diplomarbeit und seinem Interesse an ihrem Gelingen.

Sehr großer Dank gilt natürlich meinem Betreuer Dr. Ralph Krupke für seine immer offene Tür, seine Begeisterung und hilfreichen Gespräche. Ohne seine Ideen und seine Unterstützung wäre die Durchführung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Für die gute Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe und vielseitige Hilfe möchte ich Simone Dehm, Sabine Blatt, Dr. Frank Hennrich, Dr. Aravind Vijayaragavan, Dr. Matti Orion-Carl und insbesondere Christoph Marquardt danken.

Besonderer Dank gilt außerdem denjenigen, die mich in den letzten Jahren begleitet haben, insbesondere Silvia und Ingrid. Ohne Euch wäre manche Hürde nicht zu nehmen gewesen.

Und natürlich Gunther. Weil Du immer da warst.

Der größte Dank gilt meiner Familie und insbesondere meinen Eltern für ihre liebevolle und bedingungslose Unterstützung.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [2] H. Hoffschulz. Anwendungsperspektiven von Kohlenstoff-Nanoröhren. *Physikalische Blätter*, 56:53–56, 2000.
- [3] P. M. Ajayan. Nanotubes from Carbon. *Chem. Rev.*, 99:1787–1799, 1999.
- [4] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White. Are Fullerene Tubules Metallic? *Physical Review Letters*, 68:631, 1992.
- [5] R.Saito, M.Fujita, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on C60. *Physical Review B*, 46:1804, 1992.
- [6] N. Hamada, S.-I. Sawada, A. Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579, 1992.
- [7] S.J. Tans, A. Verschueren, C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393:6680, 1998.
- [8] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Decker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294:1317, 2001.
- [9] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, C. Dekker. Individual single-walled carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474–477, 1997.
- [10] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber, M.M. Kappes, H. v.Löhneysen. Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using AC-dielectrophoresis. *Nano Letters*, 3(8):1019–1023, 2003.
- [11] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, R.E. Smalley. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, 275:1922–1925, 1997.
- [12] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber, D. Beckmann, O. Hampe, S. Malik, M.M. Kappes, H. v.Löhneysen. Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields. *Applied Physics A*, 76:397–400, 2003.

- [13] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301:344–347, 2003.
- [14] R. Krupke, F. Hennrich, M.M. Kappes, H.v. Löhneysen. Surface conductance induced dielectrophoresis of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(8):1395–1399, 2004.
- [15] R. Krupke, F. Hennrich. Separation techniques for carbon nanotubes. *Advanced Engineering Materials*, 7(3):111–116, 2005.
- [16] C. W. Marquardt. Transporteigenschaften von Bündeln metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren. Master's thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [17] M. Machon, S. Reich, C. Thomsen, D. Sanches-Portal, P. Ordejon. *Ab initio* calculations of the optical properties of a 4Å-diameter single walled nanotube . *Physical Review B*, 66:155410, 2002.
- [18] S.Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. *Carbon Nanotubes*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2004.
- [19] J. W. Mintmire, C. T. White. Universal density of states für carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81:2506, 1998.
- [20] A. Kleiner, S. Eggert. Curvature, hybridisation, and STM images of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64:113402, 2001.
- [21] C.L.Kane, E.J.Mele. Size,shape and low energy electronic structure of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 78(10):1932–1935, 1997.
- [22] M. Ouyang, J.-L. Huang, C.L. Cheung C.M. Lieber. Energie gaps in 'metallic' single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292:702, 2001.
- [23] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via HiPco process : a parametric study. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19(4):1800–1805, 2001.
- [24] K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava. Synthesis of Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10):1616–1636, 2005.
- [25] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F.Curl & R.E. Smalley. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(14):162–163, 1985.

- [26] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. M. Kappes. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, 40:417–423, 2002.
- [27] F. Hennrich. *Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimeren und Kohlenstoffnanoröhren*. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2000.
- [28] M.J. O’Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman, R.E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297:593–596, 2002.
- [29] D.A. Heller, R.M. Mayrhofer, S. Baik, Y.V. Grinkova, M.L. Usrey, M.S. Strano. Concomitant length and diameter separation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126:14567–14573, 2004.
- [30] L. X. Benedict, S. G. Louie, M. L. Cohen. Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 52:8541–8549, 1995.
- [31] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Hennrich. Thin films of metallic carbon nanotubes and their optical spectra. *Advanced Materials*, 2006.
- [32] S. Blatt, F. Hennrich, A. Vijayaraghavan, R. Krupke. Influence of Structural and Dielectric Anisotropy on the Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 2007.
- [33] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker. High-Field electrical transport in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13):2941–2944, 2000.
- [34] F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D.E. Resasco, M.M. Kappes. Raman spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes from various sources. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109:10567–10573, 2005.
- [35] M. Oron-Carl, F. Hennrich, M.M. Kappes, H. v.Löhneysen, R. Krupke. On the electron-phonon coupling of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(9):1761–1767, 2005.
- [36] C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 67:1–9, 1998.

-
- [37] S. B. Cronin, S. G. Chou, A. K. Swan. Electrochemical gating of individual single-walled carbon nanotubes observed by electron transport measurements and resonant Raman scattering. *Applied Physics Letters*, 84:12, 2004.
- [38] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Sfeir, L. Brus, J. Hone, T. F. Heinz. Variable Electron-Phonon Coupling in Isolated Metallic Nanotubes Observed by Raman Scattering. *cond-mat/07053986*.
- [39] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, P.L. McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 397:598–601, 1999.
- [40] D. N. Davydov, J. Li, K.B. Shelimov, T. L. Haslett, M. Moskovits. Resistance and tunneling spectra of aligned multiwalled carbon nanotube arrays. *Journal of Applied Physics*, 88, 12:7205–7208, 2000.
- [41] B. L. Altshuler, A. G. Aronov. *Solid State Commun.*, 36:115, 1979.
- [42] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):287–337, 1985.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln verfasst habe.

Karlsruhe, 03. Juli 2007

Ines Klugius