Transporteigenschaften von Bündeln metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren

Diplomarbeit von Christoph W. Marquardt

Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

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

Karlsruhe, im April 2006

Inhaltsverzeichnis

1.	Vorw	<i>i</i> ort	1		
2.	Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren				
	2.1.	Geometrische Struktur	3		
	2.2.	Herstellung der Kohlenstoff-Nanoröhren	5		
	2.3.	Elektronische Bandstruktur	8		
		2.3.1. Bandstruktur von Graphen	8		
		2.3.2. Metallische und halbleitende Röhren	9		
		2.3.3. Krümmungseffekte	10		
		2.3.4. Zustandsdichte	12		
	2.4.	Transportmessung an einzelnen Röhren	13		
		2.4.1. Luttingerflüssigkeit	13		
	2.5.	Raman-Spektroskopie an Nanoröhren	15		
		2.5.1. Prinzip der resonanten Raman-Spektroskopie	15		
		2.5.2. Phononmoden	15		
3.	Experimentelles				
	3.1.	Typ A: Interdigitale Elektroden	19		
	3.2.	Typ B: Elektroden zur Vierpunktmessung	19		
		3.2.1. Vorbereitungen eines Wafers	20		
		3.2.2. Elektronenstrahllithographie	20		
		3.2.3. Gatekontaktierung	22		
		3.2.4. Sputtern	22		
	3.3.	Deponieren von Nanoröhren	27		
		3.3.1. Vorbereitung zur Deposition	27		
		3.3.2. Röhrenkontaktierung via Dielektrophorese	27		
		3.3.3. Eigenschaften verschiedener Elektrodenmaterialien	29		
		3.3.4. Qualität der Röhrensuspension	33		
	3.4.	Zweiter Lithographieschritt	34		
	3.5.	Tempern	36		
	3.6.	Charakterisierung der Proben	36		

		3.6.1.	Transportmessungen	36		
		3.6.2.	Raman-Spektroskopie	42		
		3.6.3.	Impedanzspektroskopie	42		
		3.6.4.	Rasterkraftmikroskopie	42		
4.	Messergebnisse und Diskussion					
	4.1.	Transportmessungen				
		4.1.1.	Transportmessungen an Proben vom Typ A	45		
		4.1.2.	Transportmessungen an Proben vom Typ B	55		
	4.2.	Raster	kraftmikroskopie	62		
	4.3.	Raman	-Spektroskopie	65		
	4.4.	Impeda	anzspektroskopie	71		
		4.4.1.	Messung während der Röhrendeposition	71		
		4.4.2.	Einfluss des Rasterelektronenmikroskops	71		
5.	Zusa	mmenfa	assung	75		
A.	Diele	ektrophc	pretische Kraft	77		
	A.1. Die Kraft auf einen Dipol					
	A.2.	Die Po	larisierbarkeit	78		
	A.3.	Das Di	rehmoment auf einen Dipol	79		
Β.	. Zusätzliche Raman-Daten					
C.	C. Universelle Leitwertfluktuationen					
Danksagung						
Literaturverzeichnis						

1. Vorwort

Aufgrund ihrer besonderen mechanischen wie auch elektronischen Eigenschaften spricht man Kohlenstoff-Nanoröhren ein großes Anwendungspotenzial zu. Insbesondere aufgrund der interessanten elektronischen Bandstruktur wird intensiv über den Einsatz auf dem Gebiet der molekularen Elektronik nachgedacht. Abhängig von dem jeweiligen atomaren Aufbau exististieren halbleitende sowie auch metallische Modifikationen, die eine Verwendung vom elektromigrationsfreien elektrischen Leiter bis hin zum Halbleiterbauelement auf Nanometerskala versprechen.

Auch für die Grundlagenforschung sind Nanoröhren von höchstem Interesse aufgrund ihrer Eigenschaft als quasi-eindimensionale Strukturen. So werden z.B. Anstrengungen unternommen, Röhren und Bündel hinsichtlich möglicher supraleitender Eigenschaften zu untersuchen. Von Supraleitung in Bündeln aus Kohlenstoff-Nanoröhren wurde schon 2001 von einer französischer Gruppe berichtet [1], allerdings konnte das Ergebnis nie reproduziert werden. Das in diesem Versuch vermessene Röhrenbündel war heterogen, bestand also aus halbleitenden und metallischen Einzelröhren, wobei die Anzahl der Röhren in diesem Bündel mit etwa 300 relativ groß war.



Abbildung 1.1.: Querschnitt eines heterogenen (a) sowie eines homogenen, rein metallischen Röhrenbündels (b). Halbleitende und metallische Röhren sind in weis bzw. schwarz illustriert.

Da an Einzelröhren Supraleitung nie nachweisbar war, liegt die Vermutung nahe, dass die Kopplung zwischen den metallischen Röhren für das Phänomen der Supraleitung in Nanoröhren entscheidend ist. Mit zunehmender Bündelstärke wächst die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich in heterogenen Bündeln mehrere metallische Röhren berühren (siehe Bild 1.1). Eine supraleitende Röhrenanordnung könnte daher in dem Experiment von 2001 durchaus vermessen worden sein.

Am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlruhe werden seit 2001 erfolgreich Kohlenstoff-Nanoröhren gezielt mit vorhandenen Elektroden kontaktiert [2, 3, 4]. Darüberhinaus gelang es, das Prinzip der zur Kontaktierung verwendeten Dielektrophorese derart anzuwenden, dass eine Separation der beiden Spezies erfolgt und nur metallische Röhren abgeschieden werden [5, 6].

Ist wirklich die Kopplung zwischen metallischen Röhren in einem Bündel für supraleitende Eigenschaften verantwortlich, so sollte dieser Effekt an dielektrophoretisch abgeschiedenen, rein metallischen Proben leichter zu beobachten sein.

Als Vorbereitung zur Klärung dieser wichtigen Frage sollen in dieser Diplomarbeit Proben aus rein metallischen, dielektrophoretisch abgeschiedenen Röhrenbündeln hergestellt, kontaktiert und hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften untersucht werden.

2. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren sind kleine zylinderförmige Kohlenstoffmoleküle, die in einer Vielfalt unterschiedlicher Typen existieren. Prinzipiell unterscheidet man zwischen einwandigen Nanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) und mehrwandigen Nanoröhren (multi-walled carbon nanotubes, MWCNT). Während die SWCNTs aus nur einer Wand, also einem einlagigen Zylinder bestehen, besitzen die MWCNTs mehrere solcher Wände, sind also aus mehreren ineinander steckenden Zylindern aufgebaut.

Von Interesse für diese Arbeit sind die SWCNTs (siehe Abbildung 2.2), die herausragende Eigenschaften besitzen. Im Folgenden wird zunächst die grundlegende geometrische Beschaffenheit dieser einwandigen Röhren sowie die Möglichkeiten ihrer Herstellung erläutert. Im Anschluss daran erfolgt eine Einführung in die Eigenschaften der elektronischen Bandstruktur und des Transports an einzelnen Nanoröhren. Abschließend wird ein kurzer Überblick über die Gitterschwingungsmoden und die Ramanspektroskopie an Nanoröhren gegeben.

2.1. Geometrische Struktur

Zum Verständnis des Molekülaufbaus einer SWCNT ist es sehr hilfreich, zunächst die Struktur von Graphit zu betrachten. Graphit besteht aus einzelnen zweidimensionalen Schichten, sog. Graphenschichten, die aufeinander gestapelt sind und durch van-der-Waals-Wechselwirkung zusammen gehalten werden. Eine einzelne solche Graphenschicht ist in Abbildung 2.1 zu erkennen.

Zweidimensionale Kohlenstoffgitter enstehen durch sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome, die die Elektronenkonfiguration $2s^22p^2$ haben. Aus dem s-Orbital und zweien der p-Orbitale entstehen in Linearkombination drei Hybridorbitale, die in einer Ebene trigonal ausgerichtet sind (120° zueinander) und Bindungen mit den Nachbaratomen ermöglichen (σ -Bindungen). Es bildet sich folglich ein zweidimensionales hexagonales Gitter. Das weitere, nicht hybridisierte *p*-Orbital, dessen Ausrichtung senkrecht zu dieser Ebene ist, bildet mit den *p*-Orbitalen der Nachbaratome π -Bindungen, deren Elektronen über die Ebene hinweg delokalisiert sind.



Abbildung 2.1.: Das hexagonale Kohlenstoffgitter einer Graphen-Ebene. Eingezeichnet ist ein $\vec{C_h}$ -Vektor des Typs (4, 2). Der schattierte Teil wird zu einer Röhre aufgerollt. Danach zeigt der Vektor \vec{T} parallel zur Röhrenachse und $\vec{C_h}$ entlang des Umfangs. (Bildquelle [7])

Eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre kann man sich nun als einzelne zu einem Zylinder aufgerollte Graphenschicht vorstellen. Wie diese Schicht aufgerollt wird, gibt ein sogenannter Chiraler Vektor $\vec{C_h}$ an. Durch ihn ist die Chiralität der Nanoröhre festgelegt:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a_1} + m \cdot \vec{a_2}$$
 mit m, $n \in \mathbb{Z}$ (2.1)

Der Satz Vektoren $\vec{a_1}$ und $\vec{a_2}$ bezeichnet in Abbildung 2.1 eine Basis des Graphengitters. Ausgehend von einem Atom des hexagonalen Gitters zeigt $\vec{C_h}$ auf ein zweites Atom, das beim Aufrollen der Ebene in das erste übergehen soll. Er liegt dann genau auf einem kompletten Umfang der entstandenen Nanoröhre. Der Chirale Vektor, also in der beschriebenen Basis das Tupel (n, m), legt somit eindeutig die Atomstruktur der Nanoröhre fest.

Oft unterscheidet man zwischen bestimmten Formen von Nanoröhren. So bezeichnet man alle (n, 0)-Röhren als "Zig-Zag-Röhren", alle Röhren des Typs (n, n)als "Armchair-Röhren" und alle weiteren Formen generell als "chirale Röhren" (siehe Abbildung 2.2).

Über den Betrag von $\vec{C_h}$ lässt sich der Durchmesser einer Röhre bestimmter Chiralität berechnen:

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

Dabei bezeichnet a_{C-C} den Abstand zweier benachbarter Kohlenstoffatome im hexagonalen Gitter.



Abbildung 2.2.: Röhren verschiedener Chiralität. Von links nach rechts eine Zig-Zag-Röhre (0, 10), eine Armchair-Röhre (10, 10) und eine chirale Röhre (7, 10). (Bildquelle [7] modifiziert)

2.2. Herstellung der Kohlenstoff-Nanoröhren

Der Weg vom Röhrenwachstum bis hin zur fertigen Röhrensuspension lässt sich grob in die drei Arbeitschritte Röhrenwachstum, Vereinzelung der Röhren und Längenseparation unterteilen, die im Folgenden kurz erläutert werden.

Röhrenwachstum

Seit der Entdeckung der Fullerene (1985 [8]) bzw. der Nanoröhren (1991 [9]) wurde an der Herstellung sogenannter Fullerenröhren gearbeitet. Es gibt derzeit mehrere Verfahren, die alle auf demselben Prinzip aufbauen: Es werden Bedingungen geschaffen, bei denen Kohlenstoffatome, die man zuvor aus einer Quelle (z.B. Graphit, Kohlenstoffmonoxid) bezieht, sich durch Katalyse zu SWCNTs anordnen.

Beim sogenannten *HiPco-Prozess* (High Pressure Carbon MonOxide) [10] wachsen Röhren bei geeigneten, hohen Temperaturen und Drücken in einem CO-Strom mit Eisenpartikel als Katalysator. Dies erfolgt gemäß $CO + CO \Rightarrow CO_2 + C(SWCNT)$.

Im *CVD-Verfahren* (Chemical Vapor Deposition) [11] dienen verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie z.B. CH_4 oder C_2H_4 , als Quelle für den atomaren Kohlenstoff, die in einem Ofen über Katalysatorpartikel geleitet werden. Die Röhren können dann gerichtet auf der Katalysatoroberfläche wachsen.

Sowohl im *Arc-Discharge-Verfahren* (Verfahren der Bogenentladung) [9], als auch im *PLV-Verfahren* (Pulsed Laser Vaporization) [8, 12, 13] wird als Quelle für die Kohlenstoffatome Graphit verwendet. In einem Ofen wird der Kohlenstoff in atomare Form gebracht, wobei als Energiequelle dazu entweder eine elektrische Entladung oder ein Laser verwendet wird (siehe Abbildung 2.4). Bei geeigneten Bedingungen, also der Wahl entsprechender Parameter wie Druck und Temperatur, beginnen Röhren zu wachsen. Das Hinzufügen von Katalysatoren wie Ni oder

Co zum Graphit fördert die Entstehung speziell von einwandigen Röhren. Durch einen Argon-Strom können die SWCNTs abtransportiert und abgefiltert werden. Das Endprodukt kann somit dem Aufbau entnommen werden, wobei es neben den gewünschten SWCNTs auch viele Nebenprodukte enthält. Nach Aufbereitung erhält man ein sogenanntes Buckypaper, das zu über 90% aus SWCNTs besteht und als Ausgangsmaterial zur weiteren Verarbeitung dient (Abbildung 2.3).



Abbildung 2.3.: Elektronenmikroskopische Abbildung eines Buckypapers.

In dieser Diplomarbeit wurden ausschließlich Röhren verwendet, die von Dr. Frank Hennrich und Regina Fischer am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe im PLV-Verfahren hergestellt wurden [12, 13]. Der Aufbau ist in Abbildung 2.4 zu sehen.



Abbildung 2.4.: Aufbau für das PLV-Verfahren des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH). Im Zentrum ist in schwarz das mit Co bzw. Ni dotierte C-Target zu erkennen. (Bildquelle [12])

Vereinzelung der Röhren in einer Suspension

Unmittelbar nach dem PLV-Prozess liegen die Röhren in Bündeln vor und sind miteinander verflochten, zum einen durch das ungerichtete Wachstum bei ihrer Entstehung und zum anderen aufgrund einer starken van-der-Waals-Wechselwirkung untereinander. Um vereinzelte Röhren zu erhalten, wird das Endprodukt zunächst in Lösung gebracht. 0.5mg der SWCNTs werden in 1ml D₂O und einer Seife gegeben und danach mehrere Stunden einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Dabei lösen sich die Bündel auf und es liegen anschließend einzelne SWCNTs vor, die von Seife umgeben sind [14]. Dies schützt sie vor erneuter Bündelbildung. Am Beispiel von Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) als Seife ist eine Röhre in einer zylindrischen SDS-Mizelle im Querschnittsmodell 2.5 a) zu sehen.



Abbildung 2.5.: a) Querschnittsmodell einer SWCNT in einer SDS-Mizelle (Bildquelle [14]). b) Fraktion einer fertigen Röhrensuspension

Als Seife für die Suspensionen dieser Arbeit wurde Sodium Cholate (auch Natrium Cholat, NaCh) verwendet. Auch wenn sich die Struktur von NaCh von der des SDS unterscheidet, ist der Prozess der Vereinzelung dennoch identisch.

Um die in der Lösung vorhandenen Nebenprodukte abzutrennen, werden die Lösungen zentrifugiert und das Sediment verworfen. Dabei ist es sehr wichtig, auf eine schwache Zentrifugation zu achten (in diesem Fall t = 30min mit maximal 6000g), um sich zwar der restlichen Bündel zu entledigen, lange Röhren aber beizubehalten.

Längenseparation

Die produzierten Röhren unterscheiden sich in vielen Merkmalen, wie z.B. Chiralität, Durchmesser und außerdem der Länge. Durch das Verfahren der *Size Exclusion Chromatography* [15] können die Röhren in einer Suspension nach deren Länge selektiert werden. Dazu lässt man die Lösung durch eine mit Gel Filtration Medium gefüllte Glassäule fließen. Das aus der Molekularbiologie bekannte Gel besteht aus kleinen Teilchen, die in der Glassäule für die SWCNTs eine Anordnung von Nanoporen darstellen. In diesen Poren verweilen kurze Röhren länger als lange und benötigen daher mehr Zeit für das Durchwandern der Glassäule. Am unteren Ende der vertikalen Säule können Fraktionen der Suspension entnommen werden, wobei die Röhrenlänge mit der Zeit abnimmt.

2.3. Elektronische Bandstruktur

2.3.1. Bandstruktur von Graphen

Ein einfacher theoretischer Zugang zur elektronischen Bandstruktur der SWCNT kann über die Zone Folding Methode gefunden werden. Dazu ist zunächst die elektronische Bandstruktur von Graphen von Interesse. Diese ist entlang von Linien hoher Symmetrie in Graph 2.6 zu sehen, welcher auf berechneten Daten beruht [16]. Während die das hexagonale Gitter formenden σ -Bindungen



Abbildung 2.6.: Bandstruktur von Graphen. Die Fermienergie ist auf Null gesetzt. (Bildquelle [16])

deutlich separierte Bänder aufweisen (\approx 11eV), ist zu erkennen, dass sich das π -Valenz- und das π^* -Leitungsband im K-Punkt der Brillouinzone berühren. Damit ist Graphen ein Halbmetall, wobei zum späteren Verständnis des halbleitenden bzw. metallischen Wesens der Röhren betont sei, dass die "Fermi-Fläche" aus einzelnen Punkten besteht.

2.3.2. Metallische und halbleitende Röhren

Rollt man nun die Graphenebene zu einer SWCNT, dann bleiben die $\vec{k_{||}}$ -Vektoren, die entlang der Röhrenachse zeigen, weiterhin kontinuierlich und die Blochfunktionen der elektronischen Zustände in dieser Richtung ähneln denen eines 3D-Kristalls. Orthogonal dazu, also entlang eines Umlaufs der Röhre, erfolgt nun aber eine Quantisierung von $\vec{k_{\perp}}$. Es gilt dabei:

$$|\vec{C_h}| = i \cdot \lambda \qquad \Leftrightarrow \qquad \vec{k} \cdot \vec{C_h} = 2\pi \cdot i \qquad \text{mit} \quad i \in \mathbb{Z}$$
 (2.3)

Zeichnet man diese erlaubten \vec{k} -Vektoren in die Brillouinzone ein, so erscheinen sie dort als parallele Linien, deren Abstand und Ausrichtung von der Chiralität der betrachteten Röhre abhängt (Abbildung 2.7). Mit zunehmendem Durchmesser der Röhre liegen die Linien immer dichter zusammen, bis sie im Grenzfall einer unendlich großen Röhre wieder ein Kontinuum bilden.

Deutlich erkennbar ist, dass die erlaubten Werte nicht immer den K-Punkt beinhalten. Gehört dieser Punkt, in dem sich Valenz- und Leitungsband berühren, zu der Menge der erlaubten Werte, so ist die Röhre metallisch. Andernfalls ergibt sich eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband (primary gap) und die Röhre ist halbleitend.



Abbildung 2.7.: Brillouinzone einer SWCNT. Die erlaubten \vec{k} -Vektoren bilden parallele Linien, die in diesem Fall nicht den K-Punkt beinhalten. Folglich ist eine Röhre dieser Chiralität halbleitend.

Mit den Basisvektoren des reziproken Gitters $\vec{k_1}$ und $\vec{k_2}$ lässt sich die Position des K-Punktes schreiben als $\vec{K} = \frac{1}{3} (\vec{k_1} - \vec{k_2})$. Mit der Quantisierungsbedingung gilt daher für metallische Röhren:

$$\vec{K} \cdot \vec{C_h} = 2\pi \cdot i = \frac{1}{3} \left(\vec{k_1} - \vec{k_2} \right) \left(n \cdot \vec{a_1} + m \cdot \vec{a_2} \right) = \frac{2\pi}{3} \left(n - m \right)$$

$$\Leftrightarrow \qquad (n-m) = 3 \cdot i \qquad \text{mit} \quad i \in \mathbb{Z} \tag{2.4}$$

Gleichung (2.4) drückt aus, dass alle Röhren, bei denen n - m ein Vielfaches von 3 ist, metallisch sind. Die anderen Röhren dagegen sind halbleitend. Offensichtlich ist ein Großteil aller existierenden Röhrentypen halbleitend, nur ein Drittel gemäß diesem Ausdruck metallisch.



Abbildung 2.8.: a) Brillouinzonen zweier verschiedener Röhrentypen. Die Berührungspunkte (o) von Valenz- und Leitungsband - die Fermipunkte - verschieben sich aufgrund von Krümmungseffekten (rote Pfeile). Die Armchair-Röhre (oben) bleibt metallisch, wohingegen sich bei der quasimetallischen Zig-Zag-Röhre (unten) ein secondary gap öffnet. b) Energielücken in Abhängigkeit des Röhrenradius. Im oberen Teil sind die Energielücken der halbleitenden Röhren (primary gap, in blau) aufgetragen, während die secondary gaps der quasi-metallischen Röhren (schwarz) in der unteren Vergrößerung zu sehen sind. Die Armchair-Röhren (rot) haben keine Energielücke. (Bildquelle [17] modifiziert)

2.3.3. Krümmungseffekte

Die Zone Folding Methode kann also die Existenz metallischer und halbleitender SWCNTs erklären. Jedoch baut sie auf der planaren Atomstruktur von Graphen auf und vernachlässigt alle Effekte, die direkt durch Krümmung dieser Ebene entstehen. Zum einen verändern sich die Bindungslängen von benachbarten Kohlenstoffatomen, es entsteht also eine Verzerrung des ursprünglichen Gitters. Zum anderen stehen die π -Orbitale der Kohlenstoffatome nicht mehr parallel zueinander, sondern vielmehr radial von der zylindrischen Wand der Röhre ab. Als Folge berühren sich Leitungs- und Valenzband nicht mehr genau am K-Punkt, sondern etwas verschoben dazu (siehe Abbildung 2.8 a)). Dies lässt bei einem Großteil der zuvor als metallisch bezeichneten Röhren eine kleine Bandlücke - das sogenannte secondary gap - entstehen, das um eine oder zwei Größenordnungen kleiner als die Energielücke der halbleitenden Röhren - das primary gap - ist. Derartige Röhren werden quasi-metallisch genannt. Lediglich die Armchair-Röhren mit (n, n) bleiben metallisch, da sich der Berührpunkt von Valenz- und Leitungsband in Richtung der parallelen Linien bewegt und er damit noch immer zu den erlaubten k-Werten gehört. Die Größe der Energielücke für Röhren unterschiedlichen Typs ist in Abbildung 2.8 b) als Funktion des Röhrenradius zu sehen.



(b) halbleitende Röhre

Abbildung 2.9.: Die Bandstruktur (links) und Zustandsdichte (rechts) einer metallischen (a) und halbleitenden Röhre (b). In blau sind die Energieabstände zwischen van-Hove Singularitäten eingezeichnet.

2.3.4. Zustandsdichte

Die Zustandsdichte eines elektronischen Systems hängt stark von dessen Dimensionalität ab. Für einen eindimensionalen Leiter mit i Bändern gilt ([16]):

$$D(E) \propto \sum_{i} \int dk_{||} \delta(k_{||} - k_{i}) \left| \frac{\partial E^{\pm}(k_{\perp}, k_{||})}{\partial k_{||}} \right|^{-1}$$

Hierbei ist $k_{||}$ der Betrag des Vektors parallel der Röhrenachse, E^{\pm} die Dispersionsrelation und k_i gegeben durch die Punkte, für die $E - E^{\pm}(k_{\perp}, k_{||}) = 0$ gilt. Mit diesem Ausdruck gelangt man über die Bandstruktur zu der Zustandsdichte,

wie sie in Abbildung 2.9 zu sehen ist. Da der Kehrwert der Ableitung des Bandverlaufs nahe der K-Punkte eingeht, resultiert ein waagrechter Verlauf eines Bandes in einer sogenannten *van-Hove Singularität* der Zustandsdichte.

Deutlich zu erkennen ist, dass in der metallischen Röhre bei $E = E_F$ Zustände existieren, während die Zustandsdichte der halbleitenden Röhren wie erwartet verschwindet.

Bezeichnet man die Energieabstände der jeweils ersten van-Hove Singularitäten mit E_1 , die der jeweils zweiten mit E_2 etc. (siehe Bild 2.9) und betrachtet sie in Abhängigkeit von der Chiralität der Röhren, stellt man fest, dass sie mit 1/d skalieren. In Bild 2.10 sind die Energieabstände über dem Röhrendurchmesser aufgetragen.



Abbildung 2.10.: Energielücken von van-Hove Singularitäten über dem Röhrendurchmesser in der Tight-Binding-Näherung. In schwarz sind die metallischen Röhren und in rot die halbleitenden zu erkennen. (Bildquelle [18] modifiziert)

2.4. Transportmessung an einzelnen Röhren

2.4.1. Luttingerflüssigkeit

Die durch das Aufrollen einer Graphenebene zu einer SWCNT entstehende Quantisierung erzeugt aus dem zuvor zweidimensionalen Gebilde einen quasi-eindimensionalen Leiter. In einem derartigen System ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen infolge schwacher Abschirmung nicht mehr zu vernachlässigen und die Theorie des Fermigases unzureichend.

Ein solches System kann unter bestimmten Bedingungen durch die Theorie der Luttingerflüssigkeit (engl. Luttinger Liquid, Abkürzung LL) beschrieben werden, in der niederenergetische Anregungen ($E < E_F$) des Systems kollektiver Art sind. Tragen die Quasiteilchen der Fermiflüssigkeit Ladung und Spin, so sind die kollektiven Moden der LL Ladungs- bzw. Spinwellen [19, 20].

Die charakteristische Größe des Systems ist der Luttingerparameter g, der für eine Röhre endlicher Länge gegeben ist als:

$$g = \left[1 + \frac{2E_C}{\Delta E}\right]^{-1/2} \tag{2.5}$$

Dabei ist E_C die Ladungsenergie der Röhre und ΔE der Abstand der Energieniveaus, wenn man die Röhre zwischen ihren Kontakten als Quantenpunkt betrachtet.

Ist die Röhre kontaktiert, so müssen zum Ladungstransport Elektroden in die Luttingerflüssigkeit tunneln. Im Gegensatz zum Tunneln in eine Fermiflüssigkeit, bei dem die Tunnelrate für Elektronen mit $E \approx E_F$ temperatur- und spannungsunabhängig ist, ist das Tunneln in eine LL abhängig von der Energie des tunnelnden Elektrons. Dieses ist in so fern verständlich, da das Elektron nun eine kollektive Anregung des elektronischen Systems der Röhre machen muss. Der vorhergesagte Verlauf ist ein Potenzgesetz-Verhalten, also gilt für kleine Spannungen $(eU << k_BT)$:

$$G(T) \propto T^{\alpha}$$
 (2.6)

bzw. für große Spannungen ($eU >> k_BT$):

$$\frac{dI}{dU} \propto U^{\alpha} \tag{2.7}$$

Für eine Nanoröhre ist der Exponent α gegeben durch:

$$lpha_{end} = rac{(g^{-1} - 1)}{4} \ lpha_{bulk} = rac{(g^{-1} + g - 2)}{8}$$

Dabei wird zwischen dem Tunneln in die Enden einer LL (α_{end}) und dem Tunneln in den Mittelteil einer LL (α_{bulk}) unterschieden.

Zur Abschätzung des Exponenten müssen zunächst Vorhersagen für den Luttingerparamter gemacht werden. Tunnelt ein Elektron durch einen Metallkontakt in die Röhre, so ist dieser Vorgang mit einer Erhöhung der Ladungsenergie E_c verbunden, welche in einem einfachen Modell als

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \approx \frac{e^2}{2\epsilon_0 \epsilon_r L}$$

angenommen wird [20]. Neben der Länge L der Röhre geht auch ϵ_r mit in die Gleichung ein, was verdeutlicht, dass die dielektrische Umgebung der Röhre die Transporteigenschaften beeinflußt. Der Abstand der Energieniveaus ΔE kann prognostiziert werden, wenn man sich die Röhre als 1D-Box der Länge L vorstellt. Entsprechende Abschätzungen [21, 20] und Messungen [22] ergeben $E_C/\Delta E \approx 6$. Der Luttingerparameter ergibt sich damit zu g = 0.28, wobei nochmals betont sei, dass Röhrengeometrie und dielektrische Umgebung diesen Wert beeinflussen. Mit diesem g erhält man die Exponenten $\alpha_{end} \approx 0.65$ und $\alpha_{bulk} \approx 0.24$.

Betrachtet man die Kontaktierung einer Röhre mit *zwei* Kontakten, also eine Reihenschaltung zweier Tunnelbarrieren, und nimmt an, dass deren Widerstände das System dominieren, so wird der differentielle Leitwert beschrieben durch [19]:

$$\frac{dI}{dU} \propto T^{\alpha} \cosh\left(\gamma \frac{eU}{2k_{B}T}\right) \left| \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} + \gamma \frac{ieU}{2\pi k_{B}T}\right) \right|^{2}$$
(2.8)

Dabei gibt der γ -Faktor an, wie sich die angelegte Spannung U auf die Barrieren verteilt. Sind die Tunnelwiderstände gleich, so ist $\gamma = 1/2$, dominiert eine Seite, dann ist $\gamma = 1$. Bei einer angelegten Spannung U_0 berechnet sich der Strom daraus über $I(U_0, T) = \int_0^{U_0} \frac{dI}{dU} dU$. Damit ergibt sich der lineare Leitwert G als

$$G(U_0, T) = \frac{I}{U_0} = \frac{1}{U_0} \int_0^{U_0} \frac{dI}{dU} dU$$
(2.9)

2.5. Raman-Spektroskopie an Nanoröhren

2.5.1. Prinzip der resonanten Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie wird mit einem Laser einer bestimmten Wellenlänge in das zu charakterisierende Material eingestrahlt. Ein Großteil der einfallenden Photonen wird dort elastisch gestreut. Diese Rayleigh-gestreuten Photonen detektiert man bei gleicher Frequenz wie die einfallenden. Ein kleinerer Teil des Lichts streut aber auch inelastisch und unterscheidet sich daher in Frequenz bzw. Wellenlänge von den Rayleigh-gestreuten Photonen. Diese Änderung der Wellenlänge, auch als Raman-Shift bezeichnet, enthält Informationen zu Vibrations-, Rotations- oder elektronischen Energien des Materials.

Liegen Proben aus wenigen Molekülen, z.B. Nanoröhren vor, so ist man aufgrund schwacher Intensität mit einem schlecht detektierbaren Raman-Spektrum konfrontiert. Abhilfe schafft hier die Verwendung eines Lasers mit der Energie nahe eines sehr wahrscheinlichen elektronischen Übergangs der Nanoröhren, etwa der Differenz zweier van-Hove-Singularitäten (siehe Abbildung 2.9). Die hohe Dichte besetzter Anfangs- bzw. freier Endzustände macht einen elektronischen Übergang an dieser Stelle sehr wahrscheinlich. Diese Art der Spektroskopie wird *resonante Raman-Spektroskopie* genannt.

Hat also ein einfallendes Photon der Energie $\hbar \omega_{Photon1}$ ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, so kann das Elektron inelastisch streuen. Dabei wird ein Phonon der Energie $\hbar \omega_{Phonon}$ emittiert oder absorbiert (Stokes- oder Antistokesprozess). Anschließend rekombiniert das Elektron wieder unter Emission eines Photons der Energie $\hbar \omega_{Photon2}$, welches detektiert wird. Bei diesem Vorgang gilt wie folgt die Energie- und Impulserhaltung:

$$\begin{split} &\hbar\omega_{Photon1} = \hbar\omega_{Photon2} \pm \hbar\omega_{Phonon} \\ &\hbar\vec{k}_{Photon1} = \hbar\vec{k}_{Photon2} \pm \hbar\vec{q}_{Phonon} \end{split}$$

2.5.2. Phononmoden

Nicht alle Phononmoden einer Kohlenstoff-Nanoröhre sind ramanaktiv. Im Folgenden sind Moden vorgestellt, die in gängigen Raman-Studien diskutiert werden.

Radial-Breathing-Mode

Die Radiale Atmungsmode (engl. Radial Breathing Mode, Abkürzung RBM) ist in Abbildung 2.11a) illustriert. Alle Atome der Nanoröhre schwingen dabei radial in Phase, der Name Atmungsmode ist also sehr bezeichnend.



Abbildung 2.11.: Radiale Atmungsmode (a) und G-Moden (b) einer Nanoröhre. Die obere Mode in b) ist die G+ Mode, die untere die G- Mode. (Bildquelle a: [23])

Der Raman-Shift dieser Mode ist sehr empfindlich hinsichtlich des Durchmessers der Röhre. In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass er die Abhängigkeit

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d} + C_2 \tag{2.10}$$

besitzt. Die Konstanten C_1 und C_2 wurden auf verschiedene Arten theoretisch und experimentell bestimmt. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in [16] zu finden, wobei eine aktuellere Untersuchung [23] die Werte $C_1 = (215\pm2)$ cm⁻¹nm und $C_2 = (18\pm2)$ cm⁻¹ ergab.

G-Moden

Die G-Mode wird auch High-Energy-Mode (HEM) genannt. Sie ist in Bild 2.11b) dargestellt. Benachbarte Atome im hexagonalen Gitter schwingen in der Ebene gegeneinander. Im Gegensatz zu Graphen, bei dem nur eine solche Mode existiert, muss bei einer aufgerollten Nanoröhre zwischen Schwingungen entlang der Röhrenachse (G+) und Schwingungen entlang des Umfangs (G-) unterschieden werden.

D- und D*-Mode

Der bereits erwähnte Prozess der einfach resonanten Ramanspektroskopie ist in Bild 2.12 a) für eine metallischen Röhre dargestellt. Die Bandstruktur um den K-Punkt wurde linearisiert. Ein einfallendes Photon regt ein Elektron aus dem Anfangszustand i in den Zustand a an, aufgrund des kleinen Photonenimpuls ist der Übergang senkrecht eingezeichnet. Anschließend kann das Elektron (nicht-resonant) ein Phonon emittieren. Da die Rekombination des Elektrons die Impulserhaltung fordert, können in einem solchen Prozess nur Phononen mit $q_{Phonon} \approx 0$ auftreten (siehe Bild).



Abbildung 2.12.: Verschiedene Resonanzprozesse in einem System mit linearen elektronischen Bändern. a) Einfacher Resonanzprozess, b) Doppelresonanzprozess (z.B. Dund D*-Mode), c) Doppelresonanzprozesse mit unterschiedlichen Anregungsenergien (Rückstreuprozesse des Elektrons sind nicht eingezeichnet). Aus dem letzten Bild geht die Abhängigkeit des Raman Shifts von Moden, die auf Doppelresonanzprozessen beruhen, von der Laserenergie hervor. (Bildquelle [16] modifiziert)

Das angeregte Elektron kann aber auch in einen weiteren Eigenzustand b gestreut werden. Dieser sogenannte *Doppelresonanzprozess* wird in Abbildung 2.12 b) veranschaulicht. Bei diesem Vorgang sind nur bestimmte Kombinationen von Phononenimpuls und -energie gemäß der Phononendispersionen erlaubt. Auch hier ist die Impulserhaltung gefordert, wodurch das Elektron im k-Raum nahe der Stelle seiner Anregung rekombinieren muss. Dies kann durch elastische Streuung des Elektrons an einem Defekt geschehen (wie z.B. bei der D-Mode). Im Bild ist der Zustand nach der Defektstreuung mit c gekennzeichnet.

Eine weitere Möglichkeit das Elektron zurückzustreuen, besteht durch ein weiteres Phonon. Dieser Raman-Prozess zweiter Ordnung ist bei doppeltem Raman-Shift zu finden, aufgrund der Beteiligung von zwei Phononen aber viel unwahrscheinlicher und damit von geringerer Intensität.

Lange Zeit blieb die Abhängigkeit des Raman-Shifts verschiedener Moden von der Anregungsenergie unverstanden. Genau dies ist aber eine Eigenschaft von Doppelresonanzprozessen. Betrachtet man den oben diskutierten Fall der Anregung eines Elektrons bei einer größeren Anregungsenergie (siehe Abbildung 2.12 c), darin sind die Rückstreuprozesse des Elektrons zur Bewahrung der Übersicht nicht eingezeichnet), so stellt man leicht fest, dass die zweite Resonanzbedingung ein Phonon mit größerem Impuls verlangt. Je nach Verlauf der Phononendispersion bedarf es daher eines Phonons höherer oder auch niedrigerer Energie.

Für Bündel von SWCNT stellte sich heraus [24], dass der Ramanshift der D-

Mode sehr gut durch den in der Laserenergie linearen Ausdruck

 $\omega_D = 1210 + 53 \cdot E_{Laser} \quad [\text{cm}^{-1}] \tag{2.11}$

wiedergegeben wird.

3. Experimentelles

Um Transportmessungen an metallischen Nanoröhrenbündeln durchzuführen, mussten dafür geeignete Proben hergestellt werden. Für eine erste Untersuchung konnten Röhren auf bereits vorhandenen interdigitalen Elektroden kontaktiert werden, an denen dann eine Zweipunktmessung durchgeführt wurde. Für eine Vierpunktmessung mit dem Ziel, Kontaktwiderstände zu eliminieren, wurden zunächst geeignete Elektrodenpaare mittels Elektronenstrahllithographie hergestellt, Röhren darauf deponiert und anschließend in einem zweiten Lithographieschritt das zur Vierpunktmessung notwendige weitere Elektrodenpaar angebracht. Die Herstellung der Proben, ihre Charakterisierung, sowie auch Prinzipien und Methoden der Messung sollen im Folgenden erläutert werden.

3.1. Typ A: Interdigitale Elektroden

Um erste Untersuchungen und Tests zur Kontaktierung von Nanoröhren durchzuführen, konnten sogenannte interdigitale Elektroden verwendet werden (siehe Schema 3.1). Diese auf Glas strukturierten Goldelektroden werden in der Arbeitsgruppe von Dr. Ralph Krupke zur standardmäßigen dielektrophoretischen Separation und Untersuchung von Röhrenmaterial verwendet. Sie stellten sich für diesen Zweck ebenfalls als geeignet heraus.

Der Abstand der gegenüberliegenden Elektroden d ist etwa 1.8 μm .

3.2. Typ B: Elektroden zur Vierpunktmessung

Die Proben zu Vierpunktmessung wurden auf ein leitfähiges Substrat strukturiert. Dies erlaubt zum einen das Anlegen eines Gatepotenzials, zum anderen ermöglicht es die mehrfache Strukturierung mittels Elektronenstrahllithographie, da Aufladungseffekte vermieden werden.





3.2.1. Vorbereitungen eines Wafers

Begonnen wurde mit einem doppelschichtigem Wafer aus hochdotiertem Silizium $(0,001-0,005\,\Omega\text{cm})$ und 800 nm Siliziumoxid (SiO_2) . In einem Spin-Coater wurde mithilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens eine etwa 150 nm dicke Schicht eines organischen Resists, hier Polymethylmethacrylat (PMMA 950k) aufgetragen. Dabei wird der Wafer auf einer Drehplatte angebracht und sehr schnell rotiert. Ein Tropfen des in Anisol gelösten PMMA verteilt sich von der Zentrifugalkraft getrieben, gleichmäßig auf dem SiO₂, wobei die entgegenwirkende Oberflächenspannung dafür sorgt, dass sich eine bestimmte Schichtdicke einstellt.

Der Controler des Systems beschleunigte speziell in diesem Fall die Drehplatte in 10s auf 6000U/min. Bei dieser Rotationszahl verweilte er 90s, woraufhin er in 10s die Drehplatte wieder abbremste.

In diesem Zustand ist das PMMA immer noch flüssig und wird bei 165°C etwa 30min lang ausgebacken. Bei diesem Schritt verflüchtigt sich das Anisol, das PM-MA verhärtet sich, und es bilden sich langkettige Kohlenstoffverbindungen aus. Zur weiteren Verarbeitung erfolgte der Zuschnitt des Wafers zu 5x6mm großen Chips.

3.2.2. Elektronenstrahllithographie

Mittels Elektronenstrahllithographie werden lokal Kohlenstoff-Brückenbindungen des PMMA aufgebrochen, wodurch kurzkettige Moleküle entstehen.

Zur kontrollierten Bestrahlung bzw. Belichtung wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM) 1530 der Firma LEO verwendet, dessen Elektronenstrahl über die CAD-Software ELPHY gesteuert werden kann. Diese Software ermöglicht weiterhin die Konstruktion der individuellen Nanostrukturen sowie die Festlegung der nötigen Belichtungsparamter.

Die durch die Belichtung entstandenen kurzen Molekülketten wurden anschließend durch einen Entwickler herausgelöst. In diesem Fall wurde als Entwickler Methylisobutylketon (MIBK) verwendet, das im Verhältnis 1:3 mit Isopropanol gemischt ist. Nach der Zeit von 20s im Entwicklerbad wurde der Chip in ein Stoppbad aus Isopropanol getaucht, das das weitere Einwirken des MIBK auch auf die langkettigen Moleküle beendet, und anschließend mit Stickstoff getrocknet.

Jetzt liegt ein Chip vor, der mit einer individuellen Maske aus PMMA bezogen ist und zur weiteren Bearbeitung bereit steht.

Das spezielle Design der Proben für die Vierpunktmessung ist in Abbildung 3.2 a) dargestellt. Auffallend sind die 8 großen Pads zur linken und rechten Seite. Diese werden später mit äußeren Zuleitungen verbunden. Folgt man den Leitungen der Pads, so gelangt man zur zentralen Struktur der Probe, die rot markiert und in Abbildung 3.2 b) vergrößert gezeichnet ist. Diese enthält gleich vier Elektrodenpaare, wovon eines wiederum rot umrahmt ist. Die oberen beiden Elektrodenpaare (α und β) sind äquivalent und stellen Elektrodenlücken von 3 μ m dar. Der Abstand der Elektroden der beiden unteren äquivalenten Paare (γ und δ) beträgt jeweils 5 μ m. Auf jedes dieser Elektrodenpaare werden später Nanoröhren deponiert.



Abbildung 3.2.: Das mit ELPHY erstellte Design für die Vierpunktmessung. In (a) ist die gesammte Struktur zu erkennen, wobei der rote Bereich im Zentrum in (b) vergrößert dargestellt ist. Dort ist auch eines der Elektrodenpaare markiert, auf die Nanoröhren deponiert werden.

3.2.3. Gatekontaktierung

Bevor nun ein Metall auf die Probe mit der PMMA-Maske aufgebracht wird, soll eine Kontaktierung des Substrates, also des nicht oxidierten Siliziums vorbereitet werden. Hierzu dienen die beiden waagerechten Strukturen des Designs, die Gatestrukturen, die in Abbildung 3.2 a) ganz oben zu sehen sind. Mit einem Diamantschneider wird quer zu ihnen ein Schnitt in die Probe gemacht, der sowohl den Lack, das SiO₂, als auch einen Teil des dotierten und daher leitenden Siliziums durchdringt. Wird nun, wie im nächsten Abschnitt 3.2.4 beschrieben, ein Metall auf die Oberfläche aufgebracht, so stellt sich eine Verbindung zwischen den Gatestrukturen und dem Silizium her (siehe Abbildung 3.3). Dadurch kann das Silizium dann, wie alle anderen wichtigen elektronischen Teile des Chips, über die Pads einfach nach außen kontaktiert werden.



Abbildung 3.3.: Nach der Entwicklung sind die belichteten Gatestrukturen im PMMA freigelegt. (a) Ein tiefer, quer zu diesen Elektroden verlaufender Schnitt macht den Kontakt zwischen diesen Strukturen und dem dotierten Silizium möglich, der nach dem Auftragen des Metalls hergestellt ist (b).

3.2.4. Sputtern

Nach der Entwicklung des PMMAs und nach dem Einritzen der Gatestrukturen wurde der Chip zur Weiterverarbeitung in eine Sputterapparatur der Firma Bestec eingebaut. Diese besteht im Wesentlichen aus einer Hochvakuumkammer mit einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar und dem zugehörigen Pumpsystem, welches über ein Butterfly-Ventil mit Druck-Controler an die Kammer angeschlossen ist. Weiterhin gibt es in der Kammer eine Zuleitung für Argongas, drei unterschiedliche Targets mit verschiedenen Sputtermaterialien sowie einen drehbaren Probenhalter. Die Targets sind in einem Winkel von 12° zur Achse des Probenhalters



angebracht (siehe Abbildung 3.4) und nach außen wahlweise zu einem DC- oder RF-Generator kontaktiert.

Abbildung 3.4.: Schematischer Aufbau der Sputterapparatur. Der Probenträger (blau) wurde nachträglich um 12° gekippt und auf das Rotieren der Probe um die Probenträgerachse verzichtet.

Lässt man in die Kammer Argon mit konstanter Flussrate ein, so kann man am Pressure-Controler einen gewünschten Kammerdruck einstellen. Nun regelt das Butterfly-Ventil den Argon-Druck der Kammer auf diesen Wert. Durch Anlegen einer DC- oder RF-Spannung wird ein Argonplasma direkt an einem ausgewählten Target gezündet. Die Argonionen, die zum Target hin beschleunigt werden, schlagen aus diesem Atome heraus, die sich danach in sämtliche Richtungen bewegen und auch auf der Probe niederschlagen.

Das von den Argonionen abgetragene Targetmaterial bewegt sich auf zwei verschiedenen Arten hin zur Probe. Stöße mit den Molekülen und Atomen der Kammeratmosphäre führen zu diffusivem und ungerichtetem Transport. Hierbei treffen die Atome des Targets unter verschiedensten Winkeln auf die Probenoberfläche auf. Dennoch erfährt ein Teil der ausgelösten Atome gar keine oder wenig Stöße. Diese ballistische Bewegung führt zum Eintreffen auf der Probe unter einem bestimmten Winkel. Je nach Kammerdruck überwiegt die ballistische oder die diffusive Bewegung, was zu unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten der entstehenden Strukturen führt.

In seiner ursprünglichen Konfiguration ist die Achse des Probenhalters der Sputterapparatur nicht um 12° geneigt, also nicht parallel zur Targetachse. Überwiegt



Abbildung 3.5.: REM-Aufnahme einer Teststruktur. Die Elektrode auf dem Wafer weist drei verschieden dicke Materialschichten auf, die im Bild unterschiedlich hell erscheinen. Die hellste Schicht zeigt einen deutlichen Schatten, der durch die standardmäßige 12° Verkippung des Targets zur Probe bei überwiegend ballistischem Transport entsteht. Der Pfeil deutet die Richtung des ballistischen Materialtransports an.

diffusiver Transport, so kommt ein Großteil des Sputtermaterials unter verschiedenen Winkeln bei der Probe an. Rotiert man nun während des Sputterns den Probenträger mit einem Motor um die eigene Achse, erhält man eine relativ homogene Materialschicht. Überwiegt allerdings der ballistische Transport, so führt die 12° Neigung des Targets dazu, dass vermehrt gesputterte Atome genau unter 12° zur Probennormalen auftreffen. (Dies kann auch gezielt eingesetzt werden und ist als *Off-Axis-Sputtern* bekannt.) Dabei schlagen die Atome auch verstärkt auf den Seitenwänden des Lacks der entwickelten Strukturen nieder (Abbildung 3.6 b)). In extrem schmalen Strukturen, bei denen die Strukturbreite vergleichbar mit der Lackhöhe ist, gelangt mit dieser Handhabung fast kein Material mehr bis hin zum Oxid. Wird zunehmend Material auf den Seitenwänden deponiert, so kommt es außerdem zu einer Überbrückung des Materials auf dem PMMA und dem Material auf dem Oxid. Ein Lift-Off wird dadurch erheblich erschwert oder gar unmöglich gemacht.

Die in dieser Arbeit verwendeten Sputterparamter führten zu überwiegend ballistischem Transport. Lässt man die Probe ungekippt auf dem Probenträger während des Sputterns rotieren, so erhalten die 100 nm-Strukturen viel zu wenig Material und existieren nach dem Lift-Off nicht mehr. Sputtert man ohne Rotation, kann man eindeutig den Schatten, der von der 12°-Kippung rührt, erkennen, ein Zeichen für überwiegenden ballistischen Transport (Abbildung 3.5). Abhilfe schafft hier die präzise Kippung des Probenhalters um 12° hin zum Target sowie der Verzicht auf die Rotation um die Probenträgerachse, so dass ankommende Sputteratome immer senkrecht auf die Probe treffen. Ein entsprechender Probenhalter wurde angefertigt.

Als Elektrodenmaterial wurden Aluminium, Palladium und Gold getestet, wobei letztlich die Röhrendeposition für die Gold- und Palladiumelektroden optimiert werden konnte (siehe dazu den Abschnitt zur Deposition 3.3). Zu ihrer Herstellung wird zunächst 15s lang mit 50W DC-Leistung Titan gesputtert. Diese wenige nm dicke Schicht wirkt als Haftvermittler zwischen dem SiO₂ und dem Gold oder Palladium, welches sofort im Anschluss 2:30min bei 100W RF-Leistung gesputtert wird. In dieser Zeit entsteht eine etwa 20nm dicke Schicht. Während des gesamten Vorgangs wird der Argondruck in der Kammer auf 2, $8 \cdot 10^{-2}$ mbar geregelt.



⁽b)

Abbildung 3.6.: a) Schichtenschema der Probe nach dem Sputtern. An den zuvor belichteten Stellen liegt die Metallschicht direkt auf dem Oxid. b) Treffen die Sputteratome bei überwiegend ballistischem Transport nicht senkrecht auf die Probe, so können kleine Strukturen nicht korrekt geformt werden. Der schematische Aufbau des Chips nach Beendigung des Sputterns ist in Abbildung 3.6 a) zu sehen. Im nächsten Arbeitsschritt wird der Chip in ein Bad aus Aceton gelegt. Dieser sogenannte Lift-Off Prozess entfernt alle Reste des PMMAs von dem Chip und somit auch überschüssiges Sputtermaterial, das auf dem PMMA liegt. Mit einer sanften und kurzen Ultraschallbehandlung kann man das Ablösen unterstützen. Übrig bleibt allein die gewünschte Struktur auf dem Wafersubstrat.

3.3. Deponieren von Nanoröhren

3.3.1. Vorbereitung zur Deposition

Die interdigitalen Elektroden bzw. auch die durch das Sputtern entstandenen Metallelektroden können über ihre zugehörigen Pads nun nach außen elektrisch kontaktiert werden. Um die Handhabung der Probe zu vereinfachen, wurde sie für die Dauer der Röhrendeposition mit Natur-Kautschuk-Kleber in einen Chip Carrier aus Keramik befestigt, wie er aus der Halbleitertechnologie bekannt ist (Abbildung 3.7). Mit einem $25\mu m$ starken Aluminiumdraht werden nun die Pads des Chips mit den Kontakten des Chip Carriers verbunden. Diese feine Verdrahtung erfolgt mit einem Bonder, der zunächst mit einer Nadel den Draht auf den Oberflächen anbringt und dann mittels eines kurzen Ultraschallimpulses verschweißt.



Abbildung 3.7.: Chip Carrier mit Probe des Typs B. Auffallend sind die goldenen Füßchen (Pins). Jedes dieser Pins ist mit einem der klaviertastenartigen Kontakte im Innern des Carriers verbunden. Von dort aus führen Bonddrähte zu den Kontaktpads der Probe. Diese Drähtchen schimmern silbern.

Nach diesem Vorgang ist jedes der Pads auf dem Chip mit einem der Pins (Kontaktfuß) des Chip Carriers verbunden, so dass jede innere Elektrode des Chips von außen ansprechbar ist. (Abbildung 3.7)

3.3.2. Röhrenkontaktierung via Dielektrophorese

Zur Kontaktierung der Nanoröhren macht man sich das Prinzip der Dielektrophorese (DEP) zu Nutze [2, 3, 4, 5]. Ein durch ein Wechselfeld induzierter Dipol erfährt im selben inhomogenen Feld eine Kraft in Richtung des Feldgradienten gemäß Anhang A.



Abbildung 3.8.: Schema des Kontaktierens von Nanoröhren durch Dielektrophorese. Ein induzierter Dipol einer Nanoröhre ist in blau eingezeichnet. Er erfährt in dem anliegenden inhomogenen Feld eine Kraft (rot).

Bringt man auf zwei sich gegenüberliegende Elektroden der Probe ein Tropfen Nanoröhrensuspension auf (siehe Schema 3.8), so wird durch eine angeschlossene Wechselspannung in den leitfähigen Nanoröhren ein solcher Dipol induziert, der von der Polarisierbarkeit der Röhren abhängt. Ist die umgebende Suspension nicht polarisierbar, so erfahren die polarisierten Röhren eine Kraft in Richtung des durch die Elektrodengeometrie bestimmten Feldgradienten und damit in dessen Richtung.

In einem polarisierbaren Medium ist dies allerdings nicht immer so. Die Kraft ist dort für ein stabförmiges Objekt näherungsweise gegeben durch Formel A.4 mit

$$\left\langle \vec{F}_{DEP} \right\rangle \propto \epsilon_{\text{Medium}} \, \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_{\text{Röhre}} - \tilde{\epsilon}_{\text{Medium}}}{\tilde{\epsilon}_{\text{Medium}} + (\tilde{\epsilon}_{\text{Röhre}} - \tilde{\epsilon}_{\text{Medium}})L} \right] \nabla |\vec{E_0}(\vec{r})|^2 \tag{3.1}$$

Darin ist *L* ein sogenannter Depolarisationsfaktor, der für Röhren mit einem Durchmesser zwischen 0.8 und 1.4nm von der Größenordnung 10^{-5} ist [5]. Wie man erkennt, kann der Realteil des sogenannten Clausius-Mossotti-Faktors (CMF) aus Anhang A sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Die resultierende dielektrophoretische Kraft zeigt damit in Richtung des Feldgradienten, ist also anziehend (auch bezeichnet als positive DEP [5]), oder in Gegenrichtung, ist also abstoßend (negative DEP). Entscheidend dafür sind die komplexen Dielektrizitätsfunktionen $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 \epsilon_r - i \frac{\sigma}{\omega}$ im CMF, die die frequenzabhängige Dielektrizitätszahl und elektrische Leitfähigkeit sowie die Frequenz enthalten. Der Realteil des CMF kann im Limes für große und kleine Frequenzen unter der Annahme $L \ll 1$ geschrieben werden als

$$F_{DEP} \propto \Re[CMF] \xrightarrow{\omega \to \infty} \frac{\epsilon_{\text{Röhre}} - \epsilon_{\text{Medium}}}{\epsilon_{\text{Medium}}}$$
 (3.2)

$$F_{DEP} \propto \Re[CMF] \xrightarrow{\omega \to 0} \frac{\sigma_{\text{Röhre}} - \sigma_{\text{Medium}}}{\sigma_{\text{Medium}}}$$
 (3.3)

Für metallische Röhren ist aufgrund der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger ϵ_{Metall} und σ_{Metall} sehr viel größer als die entsprechenden Größen des D₂O mit der Seife. Daher wird für sie bei allen Frequenzen positive DEP erwartet. Dies gilt ebenso für die quasimetallischen Röhren, deren Energielücke bei Raumtemperatur viel kleiner als die thermische Energie ist.

Nimmt man für $\epsilon_{D_2O} \approx 80$ an, schätzt für die vorliegenden halbleitenden Röhren $\epsilon_{Halbl} < 5$ ab (siehe [4]) und bedenkt, dass ihre Leitfähigkeit im Vergleich zu der Suspension verschwindet, so erwartet man für den gesamten Frequenzbereich negative DEP. Im Experiment existiert aber eine Übergangsfrequenz, unterhalb derer positive DEP, also Abscheidung von halbleitenden Röhren, verifiziert wurde [5]. Dies ist mit einer endlichen Oberflächenleitfähigkeit der Röhren zu erklären, die das Röhren-Mizellen-Gebilde in der Lösung besitzt.

Durch die geeignete Wahl der Abscheidefrequenz und der Leitfähigkeit der Lösung (Seifenkonzentration) ist also die Zusammensetzung des Nanoröhrenfilms hinsichtlich halbleitenden und metallischen SWCNTs einstellbar. Im Falle von in 1 Gew.-% NaCh-Lösung dispergierten SWCNTs erhält man bei einer Abscheidefrequenz von 50MHz Proben, die nur metallische SWCNTs erhalten. Bei 1MHz hingegen erhält man Proben mit metallischen und halbleitenden Röhren. Dies wurde durch optische Absorbtionsmessungen an vergleichbaren Proben verifiziert werden (siehe Abbildung 3.9).

3.3.3. Eigenschaften verschiedener Elektrodenmaterialien

Der die Deposition bestimmende Parametersatz besteht aus Depositionsfrequenz $f = \frac{\omega}{2\pi}$, Depositionsspannung U_{pp} (Spitze-Spitze) sowie Depositionszeit Δt . Um nur metallische Röhren der verwendeten NaCh-Seifenlösung abzuscheiden, wurde mit einer Frequenz von f = 50MHz gearbeitet. Es stellte sich heraus, dass die restlichen beiden Parameter für jede Probe neu anzupassen sind, wenn sie sich in Elektrodenmaterial und Elektrodengeometrie von anderen unterscheidet.

Als Signalgenerator für die Deposition wurde ein Agilent 33250A Function/ Arbitrary Waveform Generator verwendet, dessen Sinussignal mit einem RF Systems High Power RF Amplifier verstärkt wurde.



Abbildung 3.9.: Optisches Absorptionsspektrum von dielektrophoretisch abgeschiedenen Nanoröhrenfilmen. Zu sehen sind Peaks im Kurvenverlauf der Absorbanz, die den Energien E_1^m bzw. E_2^s aus der Skizze 2.9 zugeordnet werden können. Für die in dieser Arbeit verwendete einprozentige NaCh-Lösung erkennt man bei einer Depositionsfrequenz von f = 50MHz deutlich das Abflachen des Peaks von halbleitende Röhren. (Bildquelle [25] modifiziert)

Bei der Elektrodenherstellung wurden drei Materialien getestet: Aluminium, Gold und Palladium. Desweiteren wurde auf interdigitalen Goldelektroden deponiert. Die Eigenschaften dieser Materialen für die Deposition werden im Folgenden kurz erläutert.

Typ A: Interdigitale Au-Elektroden

Die Deposition auf den großflächigen interdigitalen Elektroden war sehr unkompliziert. Typische Spannungen lagen bei etwa $U_{pp} = 9V$, die ca. $\Delta t = 5$ min angelegt wurden.

Zu Beginn der Deposition stellt die Lücke zwischen den Elektroden eine kapazitive hochohmige Impedanz dar. Der für die Depositionskraft relevante Feldverlauf ist in Bild 3.10 a) illustriert. Ein Großteil der angelegten Spannung fällt an dieser Stelle ab. Durch die wachsende Anzahl abgeschiedener Nanoröhren, die die Lücke überbrücken, sinkt die Impedanz der Lücke und die an ihr abfallende Spannung. Damit wird auch die DEP-Kraft kleiner, bis die Deposition schließlich zum Erliegen kommt. Die Menge abgeschiedener Nanoröhren, bzw. ihr Widerstand, ist demnach an Goldelektroden nach unten begrenzt.

Um dickere Filme abzuscheiden, macht der Einsatz eines anderen Elektrodenma-





Abbildung 3.10.: Illustration des Feldverlaufs während der Deposition an den interdigitalen Elektroden (a) und den Proben der Vierpunktmessung (b). Skizziert ist ebenfalls der Mechanismus des "Verlängerns" der Elektroden durch die metallischen Nanoröhren (d), welcher bei Al durch das Oxid verhindert wird (c).

terials, wie z.B. Aluminium, Sinn. Seine natürliche, isolierende Oxidationsschicht verhindert eine gute elektronische Ankopplung der Röhren, wodurch der Spannungsabfall vor allem über das Oxid stattfindet. Dadurch sinkt die Impedanz der Elektrodenlücke mit zunehmender Menge abgeschiedener Röhren nicht und die Deposition stoppt nicht.

Typ B: Al-Elektrode

Die Deposition an selbst hergestellten Aluminiumelektroden zur Vierpunktmessung erwies sich als deutlich komplizierter. Der unter Berücksichtigung der verschiedenen dielektrischen Eigenschaften der Elektroden und des Substrates erwartete Feldverlauf ist für derartige Strukturen in Abbildung 3.10 b) dargestellt (nicht berechnet). Er wird durch das leitfähige Si-Substrat stark beeinflusst, wodurch starke Inhomogenitäten direkt an den Elektroden entstehen. Im Gegensatz zu den interdigitalen Elektroden, mit einem Feldverlauf wie in Abbildung 3.10 a), zeigt der Feldgradient und damit die DEP-Kraft hier nicht direkt senkrecht in Richtung der Probe, sondern eher nach links und rechts hin zu den Elektroden. Dies erschwert die Überbrückung der Kontakte durch Nanoröhren erheblich. In der REM-Aufnahme 3.11 a) ist das typische Ergebnis einer solchen Deposition gezeigt. Nanoröhren liegen nur direkt an den Kontakten und sind dort als dunkler Saum erkennbar.



Abbildung 3.11.: a) Probe $W129C004\beta$ aus Al nach 4min Deposition bei 50MHz und $U_{pp} = 30$ V. Nanoröhren sind um die Kontakte als dunkler Saum erkennbar. b) Probe $W129C035\delta$ aus Pd nach 5s Deposition bei 50MHz und $U_{pp} = 25$ V. Nanoröhren überbrücken die beiden Kontakte.
Typ B: Au- oder Pd-Elektrode

Eine Möglichkeit, die Deposition trotz des Si zu ermöglichen, ist zu hohen Spannungen, aber kleinen Depositionszeiten überzugehen ($U_{pp} \approx 25$ V, $\Delta t \approx 8$ s). Desweiteren zeigte sich aber auch die Verwendung von Gold oder Palladium als Elektrodenmaterial als sehr günstig. Eine Erklärungsmöglichkeit ist in den Skizzen 3.10 c) und d) dargestellt.

Da der elektrische Kontakt der Röhren an Aluminium aufgrund seines Oxids schlecht ist, werden während der gesamten Depositionszeit immer mehr Nanoröhren direkt an den Elektroden abgeschieden, ohne dass der Feldverlauf beeinflusst wird. Mit Gold oder Palladium kontaktieren die Nanoröhren aber sehr gut. Eine ausreichende Menge an Röhren verändert den Verlauf des Feldes, die Elektroden werden "verlängert", da sich neue Nanoröhren an den bereits abgeschiedenen anlagern. Die Lücke "wächst zu".

Das Ergebnis einer derartigen Kontaktierung ist in Abbildung 3.11 b) festgehalten. Die Vorstellung vom Mechanismus des "Zuwachsens" wird durch die Beobachtung unterstützt, dass eine Überbrückung von Goldelektroden mit halbleitenden Nanoröhren (f = 1MHz) ebenfalls sehr schwierig ist.

3.3.4. Qualität der Röhrensuspension

Das Alter der Röhrensuspension ist ein weiterer Parameter, der die Abscheidung beeinflusst. Nach gewisser Zeit (Größenordnung 1 Monat) verschlechterte sich das Ergebnis der Deposition zunehmend, bis schließlich kaum noch Nanoröhren kontaktiert werden konnten. Eine kurze Ultraschallbehandlung (etwa 15min) der Suspension unmittelbar vor der Deposition verbesserte das Ergebnis der Deposition sofort.

Was genau in der Lösung geschieht, nachdem die Röhren im Herstellungsprozess vereinzelt wurden, ist unklar. Vorstellbar ist z.B. die langsame Ausbildung von Seifenüberstrukturen, in denen die Röhren in ihren Mizellen aneinander gebunden sind. Eine Ultraschallbehandlung könnte solche Überstrukturen auflösen und den ursprünglichen Zustand herstellen.

3.4. Zweiter Lithographieschritt

Die zur Röhrendeposition verwendenten Elektroden der selbst hergestellten Proben können im Zuge der Vierpunktmessung als Source- bzw. Drainelektrode verwendet werden. Die beiden weiteren Elektroden sollen in einem zweiten Lithographieschritt auf die bereits vorhandenen Elemente des Chips platziert werden. Im Wesentlichen ist der Ablauf derselbe wie zuvor: Zunächst wurde der Chip mit PMMA belackt, bei 165°C ausgebacken und im REM belichtet. Danach wurde er entwickelt und besputtert, anschließend einem Lift-Off unterzogen.

Um den Elektronenstrahl des REMs auf eine gewünschte Stelle der Probe zu bringen, sei es zum Zwecke der Probenbetrachtung oder im Zuge der Elektronenstrahllithographie, kann zum einen der Probentisch, die sogenannte Stage samt Probe bewegt werden. Diese Bewegung ist relativ ungenau und daher unzureichend. Zur besseren Ausrichtung kann desweiteren der Elektronenstrahl selbst ausgelenkt werden. Dies ist allerdings nur in einem bestimmten Rahmen möglich, der sogenannten Working Area, der von der eingestellten Vergrößerung abhängt. Übersteigt die Größe einer zu belichtenden Struktur die Abmaße der Workingarea, muss die Stage verfahren werden (Stitching). Doch da dies eben ungenau ist, sind die Strukturen an diesen Stellen oft zueinander versetzt. Nach Möglichkeit ist ein solches Stitching schon bei der Konstruktion des Designs zu vermeiden.

Die Eigenschaften der Elektronenstrahlauslenkung selbst wird über einen Parametersatz bestimmt, der u.a. Skalierung und Ausrichtung festlegt. Dieser Parametersatz muss in regelmäßigen Abständen neu bestimmt werden, um eine hohe Präzision bei der Lithographie zu gewährleisten.

Diese beiden Mechanismen, die im normalen Betrieb parallel arbeiten, werden nun beim zweiten Lithographieschritt zur Probenausrichtung getrennt genutzt. Zunächst wird die Probe im REM betrachtet und im sogennanten Stage-Only-Modus grob im Strahlengang ausgerichtet. Der Strahl, nun unausgelenkt in seiner Grundposition, soll danach grob auf die Mitte des zu beschreibenden Bereichs fallen. Die Betrachtung muss dabei extrem kurz und mit kleinen Scanraten, d.h. niedrigen Strahldosen, geschehen, da sonst der komplette Bildbereich belichtet wird. Ist die grobe Ausrichtung mithilfe dieser Schnappschussmethode erreicht, hilft die Software ELPHY zur feineren Justage. Im sogenannten Beam-Only-Modus, bei dem die Stage sich nun nicht mehr bewegt, können bestimmte zuvor festgelegte und markante Punkte auf dem Chip gescannt werden. Der zuvor erwähnte Parametersatz zur Steuerung der Elektronenstrahlauslenkung wird nun so verändert, dass die Ausrichtung perfekt erscheint.

Es stellte sich heraus, dass der Bildkontrast der Probe während der Ausrichtung wesentlich von der PMMA-Schicht beeinflusst wird. Die Elektroden aus Gold und Palladium sind auch noch unter der Schicht im Bild zu erkennen, hingegen verschwindet der Kontrast der Elektroden aus dem leichten Element Aluminium fast völlig.

Bei den Proben der Vierpunktmessung wurden die Ansätze der Zuleitungen für die beiden weiteren Elektroden schon im ersten Lithographieschritt geschrieben, sie mussten nun im zweiten Schritt bis über die Nanoröhren verlängert werden. Weiterhin wurde auf die Endkontakte der Nanoröhren, also auf Source und Drain, eine weitere Metallschicht strukturiert. Die darauf liegenden Röhren sind somit fest an ihren Enden umschlossen. Dies soll den Kontaktwiderstand erheblich verringern. Die verwendeten kreuzförmigen Marker zum Zweck des beschriebenen Ausrichtens sind in allen vier Ecken des 100μ m-Feldes zu erkennen (Abbildung 3.2 b)).

Nach den weiteren Behandlungen, u.a. Sputtern mit den gleichen Parameter wie zuvor, war die Probenherstellung abgeschlossen. Ein fertiges Elektrodenpaar ist in Abbildung 3.12 zu sehen.



Abbildung 3.12.: Elektroden nach dem zweiten Lithographieschritt. Auf das von den Nanoröhrenbündeln überbrückte, breite Elektrodenpaar ist erkennbar eine weitere Metallschicht strukturiert, die die Röhren an ihren Enden bedeckt. Die weiteren beiden für die Vierpunktmessung essentiellen Elektroden, deren horizontale Zuleitungen die Bündel von oben kontaktieren, sind auf der linken Seite zu erkennen.

3.5. Tempern

Um die Auswirkungen des Temperns der Proben auf die Transporteigenschaften zu untersuchen, wurden diese in einem Vakuumofen der Firma Gero ausgeheizt.

Da die Schmelztemperatur von Objekten mit ihrer Größe abnimmt, stellten sich insbesondere die feinen Elektroden der Proben zur Vierpunktmessung als sehr empfindlich heraus. Daher wurde das Tempern direkt nach der Kontaktierung und somit vor dem zweiten Lithographieschritt durchgeführt. Desweiteren verbesserte die Verwendung von Pd anstelle von Au als Elektrodenmaterial die Widerstandsfähigkeit der Elektroden aufgrund der höheren Schmelztemperatur wesentlich.

Nach dem Einbau der Proben in die Vakuumkammer des Ofens wurde diese bis zu einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert, anschließend in 40min linear bis zur gewünschten Maximaltemperatur (z.B. 750°C) aufgeheizt und dann der Ofen abgeschaltet. Erst nach dem Abkühlen der Proben auf Zimmertemperatur wurde die Kammer belüftet und die Proben entnommen.

3.6. Charakterisierung der Proben

Die Charakterisierung der Proben erfolgt hauptsächlich durch elektrische Transportmessungen. Darüberhinaus wurden die Proben mittels REM, AFM, Ramanund Impedanzspektroskopie untersucht, um Informationen zur Morphologie, Zusammensetzung und Wechselwirkung zwischen Röhren zu erhalten.

3.6.1. Transportmessungen

Um den temperaturabhängigen Leitwert der Proben zu untersuchen, sollten sie in einen Kryostaten eingebaut werden. Dazu wurde ein Probenträger benötigt, der eine gute thermische Ankopplung an das kühlende Kryostateninnere gewährleistet. Gleichzeitig sollte eine elektrische Kontaktierung des Si-Substrates der Probe vermieden werden. In Abbildung 3.13 ist ein Träger skizziert, der diese Anforderungen erfüllt. Als Sockel dient eine Kupferplatte, die fest auf den Kühlfinger des Kryostaten geschraubt werden kann. Darauf wurde mit Leitsilber eine Schicht einkristallinen Saphirs Al_2O_3 aufgeklebt. Al_2O_3 ist elektrisch isolierend, als Einkristall aber gut thermisch leitend. Die zu vermessende Probe wurde nun ebenfalls mit Leitsilber auf dieser Schicht angebracht.

Zur elektrischen Kontaktierung wurde die Probe durch Bonddrähte mit kleinen



Abbildung 3.13.: Probenträger aus Kupfer angebracht auf dem Kühlfinger des Kryostaten.

Kupferstreifen kontaktiert, die elektrisch isoliert auf dem Kupfersockel angebracht waren. Erst von diesen Leiterstreifen führten normale Kupferdrähte durch den Kryostaten zu den Messgeräten. Dieser Schritt garantiert die Thermalisierung der Drähte.

Eine Schaltskizze zum elektrischen Anschluss an die Messgeräte zeigt Bild 3.14. Diese Konfiguration der Vierpunktmessung wurde auch bei den interdigitalen Elektroden, welche nur zwei Kontakte besitzen, angewandt. Dabei wurde ein Kontakt mit U+ und I+, der andere mit U- und I- verbunden. Diese Pseudo-Vierpunktmessung verhindert Beiträge der Drähte und Messleitungen zu den Messergebnissen. Als Anregung für die Leitwertmessungen wurde ein konstanter Strom von typischerweise 10nA gewählt, welcher über Drain und Source (I- und I+) durch ein Keithley 6430 Sub-Femptoamp Remote Sourcemeter erbracht wurde. Der stromlose Spannungsabgriff über U+ und U- erfolgte mit einem Keithley 2182A Nanovoltmeter. Um einen Spannungsoffset des Nanovoltmeters zu kompensieren, arbeiteten die beiden Keithley-Geräte während des Abkühlvorgangs im sogenannten Delta-Modus. Dabei erzeugte die Stromguelle nacheinander einen positiven und negativen Strom I_0 . Aus den bei $+I_0$ und $-I_0$ gemessenen Spannungswerten $U_{Nano} = U_{Offset} \pm U$ konnte anschließend durch Mittelung der Offset eliminiert werden. Die Ansteuerung aller Messgeräte erfolgte ausschließlich computergesteuert mit National Instruments LabView.

Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 3.15 zu sehen.

Die vermessenen Proben zeigten sich äußerst empfindlich auf elektrostatische Entladungen. Vor allem die feinen inneren Strukturen der Vierpunktmessungsproben zum stromlosen Spannungsabgriff wurden oft durch derartige Einflüsse zerstört. So stellte sich beispielsweise heraus, dass die Verwendung von Koaxial-



Abbildung 3.14.: Kontaktierung der Vierpunktmessungsproben während den Transportmessungen.

kabeln unzureichend war, da schon ein Annähern an die freiliegenden Stecker die unmittelbare Zerstörung der Elektroden durch "induzierte Ströme" zur Folge hatte. Aus diesem Grund wurden abgeschirmte Triaxkabel verwendet. Desweiteren wurden zum Schutz während des Einbaus alle elektrischen Zuleitungen einer Probe direkt auf dem Kupferprobenträger durch Bonddrähte miteinander verbunden, die erst nach dem Einbau entfernt wurden.

Als Folge der Zerstörung der inneren Kontakte während der Präparation oder des Einbaus standen sie bei der Messung nicht mehr zur Verfügung. Da das als Stromquelle dienende Sourcemeter auch parallel die Spannung misst, konnte daher trotzdem eine normale Zweipunktmessung an diesen Proben durchgeführt werden.

CryoVac

Um schnelle Abkühlvorgänge bis zu einer Minimaltemperatur von etwa 4K durchzuführen, eignete sich der Durchflusskryostat Konti UHV der Firma CryoVac (siehe Fotos 3.15 a) und b)). In seinem evakuierten Inneren (typischerweise $p \approx 5 \cdot 10^{-8}$ mbar) befindet sich ein Kühlfinger, der mit einer Heliumleitung umwickelt ist. Der Eingang dieser Leitung wird zu Beginn der Messung an einen Tank mit flüssigem Helium angeschlossen, wohingegen der Ausgang über ein Ventil mit einer Pumpe verbunden ist. Durch den entstehenden Heliumdurchfluß wird die Probe abgekühlt.

Neben der Kühlleitung befindet sich im Innern auch eine Heizspirale. Die Leistung der Heizung, sowie auch die Öffnung des Ventils der Heliumleitung werden über einen CryoVac TIC 304-MA Controler geregelt, der wiederum über LabView computergesteuert ist. Dieser Controler macht eine Regelung der Temperatur auf eingestellte Werte möglich.

Heliox

Zum Erreichen wesentlich tieferer Temperaturen (etwa 230mK) wurden ausgewählte Proben zusätzlich in dem Helium³-Kryostaten Heliox der Firma Oxford vermessen (siehe Foto 3.16). Die Handhabung dieses Gerätes ist aufwendiger als die des CryoVacs. Dies liegt an seinem Funktionsprinzip. Im Gegensatz zum Konti-Kryostat besteht der Heliox im Wesentlichen aus einem Heliumbad, in das eine weitere evakuierte Kammer eingelassen ist. Innerhalb dieser Kammer, die in Bild 3.17 illustriert ist, befindet sich separiert der Probenraum, der mit Helium³-Gas geflutet werden kann. Dieses Heliumisotop besitzt aufgrund seiner geringeren Nullpunktenergie eine etwas tiefere Siedetemperatur als Helium⁴. Ebenfalls im Innern dieser Kammer befinden sich die Sorptionspumpe und der sogenannte 1K-Pot.

Ein Kühlvorgang auf Temperaturen bis zu etwa 230mK erfolgt nun in zwei Schritten: Das Kondensieren des Helium³ und das Abpumpen.

In der Kondensationsphase wird über eine Leitung flüssiges Helium aus dem äußeren Helium⁴-Bad am 1K-Pot vorbei abgepumpt. Aufgrund der Erniedrigung des Dampfdrucks des Helium⁴ sinkt dort die Temperatur auf etwa 1.8K, woraufhin das Helium³ im Probenraum kondensiert und sich flüssig unten im Probenraum ansammelt.

lst das Helium³ vollständig einkondensiert, beginnt man es abzupumpen. Dazu wird die Temperatur der Aktivkohle der Sorptionspumpe auf 4.2K gesenkt, die sodann beginnt, das Helium³ zu adsorbieren. Die in dieser Phase durch Verdunstungskälte erreichten Temperaturen können nur so lange gehalten werden, bis das Helium³ vollständig verdampft ist.

Der Heliox-Kryostat ermöglicht außerdem die Untersuchung einer Magnetfeldabhängigkeit. Dazu wurde ein Magnetfeld senkrecht zur Probenebene angelegt und im Bereich von -2T bis +2T variiert.

Neben den zuvor beschriebenen Keithley Messinstrumenten wurde zeitweise auch mit einer LR-700 AC Resistance Bridge der Firma Linear Research INC in Vierpunktkonfiguration gemessen.



(a)



(b)

Abbildung 3.15.: a) Messaufbau zur Transportmessung mit dem Durchflusskryostaten Konti der Firma CryoVac. b) Geöffneter Konti-Kryostat. Der goldene Kühlfinger mit Probenhalter aus Kupfer ist zu erkennen.



Abbildung 3.16.: Helium³-Kryostat Heliox der Firma Oxford



Abbildung 3.17.: Skizze zum Kühlprinzip des Heliox-Kryostaten. Erkennbar ist die Phase des Kondensierens (links) sowie die Phase des Helium³-Abpumpens (rechts) (Bildquelle [26]).

3.6.2. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren wurden mit einem konfokalen Ramanmikroskop CRM 200 der Firma Witec aufgenommen. Die Konfokalität hat zur Folge, dass ein Bild nur aus der scharfen Abbildung der Punkte, die in der Fokalebene liegen, besteht. Bereiche und Schichten einer zu vermessenden Probe, die nicht im Fokus liegen, tragen dazu nicht bei. Diese Konfokalität kann man sich zu Nutze machen, z.B. um nur Informationen zu einem Nanoröhrenfilm zu erhalten, ohne den Einfluss des darunter liegenden Siliziumsubstrats.

Es wurde ein Ne/He Laser der Wellenlänge 632.82nm ($E_{Laser} \approx 1.96\text{eV}$) verwendet mit einer Leistung von P = 0.55mW. Die Spotgröße beträgt etwa 500nm. Daraus resultiert eine Leistungsdichte von 0.2MW/cm^2 . Dieser für Raman-Messungen niedrige Wert wurde gewählt, um Erhitzungs- oder Strahlenschäden des Röhrenmaterials zu vermeiden. Darüberhinaus wurde in einer Argon-Atmosphäre gemessen, um Oxidation zu vermeiden. Die spektrale Auflösung des Systems beträgt ca. 6cm^{-1} .

Für die Dauer von 30s wurde ein Spektrum aufgenommen, anschließend ein zuvor aufgenommener Background subtrahiert.

3.6.3. Impedanzspektroskopie

Während der Kontaktierung von Nanoröhren auf den Elektroden ist man mit der Problematik konfrontiert, dass sich dieser Vorgang praktisch nicht observieren lässt. Zwar kann *nach* der Deposition eine DC-Widerstandsmessung und eine REM-Betrachtung ein einfaches Maß für die Menge abgeschiedener Röhren geben, auf den Vorgang der Deposition kann so aber nicht direkt Einfluss genommen werden.

Es stellt sich die Frage, ob die Vorstellung einer kontrollierten Kontaktierung (bei der man den Vorgang einfach bei gewünschter Röhrendichte stoppt) durch eine online-Messung realisiert werden kann. Eine Möglichkeit hierfür bietet die Impedanzspektroskopie. Mit einem Agilent 4284A Precision LCR-Meter wurden vor, während und nach der Deposition Spektren der Proben im Frequenzbereich 20Hz bis 1MHz aufgenommen.

3.6.4. Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope; Abkürzung AFM) ist ein Instrument, mit dem Informationen zum Höhenprofil einer Probe gewonnen werden können. Dabei rastert der sogenannte Cantilever - ein dünner Balken,



Abbildung 3.18.: Prinzip der Rasterkraftmikroskopie im Tapping-Mode.

an dessen freien Ende sich eine Nadel mit einem Krümmungsradius von einigen Nanometern befindet - horizontal zeilenweise einen Bereich der Probe nahe ihrer Oberfläche ab. Der Abstand der Nadel zur Oberfläche ändert sich mit dem Höhenprofil der Probe und lässt den Cantilever eine sich ändernde Wechselwirkung erfahren. Diese wird nun rückkoppelnd zur Steuerung eines Piezokristalls verwendet, der die vertikale Position der Probe verändert. Somit kann der Abstand der Nadel zur Probenoberfläche konstant gehalten werden. Aus der Spannung dieses Piezokristalls lassen sich die topographischen Informationen der Probe in vertikaler Richtung mit einer Genauigkeit im Subnanometerbereich errechnen.

Ein AFM lässt sich in verschiedenen Modi betreiben. Zur Charakterisierung eines Films aus Nanoröhren bietet sich der sogenannte Tapping Mode an, um die mechanische Manipulation der Probe möglichst gering zu halten. Hierbei regt man den Cantilever zu einer vertikalen Schwingung in seiner Resonanzfrequenz an (siehe Abbildung 3.18), während er über die Oberfläche rastert. In dem tiefsten Punkt der Schwingung lässt man ihn dabei die Oberfläche berühren. Jegliche Veränderung im Höhenprofil hat Einfluss auf die Amplitude der Schwingung, die man als Rückkopplungsparameter nutzt, um die Spannung am Piezokristall zu steuern.

Verwendet wurde in dieser Arbeit ein AFM der Firma Digital Instruments mit einem Silizium Cantilever NSC15/ALBS der Firma MikroMasch. Dieser Cantilever besitzt eine Resonanzfrequenz zwischen 265kHz und 400kHz (typisch 325kHz) und einen Spitzenradius von etwa 10nm. Letzteres macht sofort klar, warum zwar AFM-Messungen von vertikalen Höhenunterschieden sehr genau sind (<1nm), die laterale Auflösung allerdings deutlich schlechter ist ($\gtrsim 10$ nm).

4. Messergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Transportmessungen vorgestellt und die Temperaturabhängigkeiten des Leitwertes diskutiert. Zusätzlich werden die Daten der Rasterkraftmikroskopie präsentiert, die die mittlere Schichtdicke der abgeschiedenen Nanoröhrenfilme, sowie deren Bündeldicke beschreiben. Um Informationen über die Kopplung der Nanoröhren im Bündel zu erhalten, wurde Ramanspektroskopie durchgeführt, deren Resultate im Anschluss dargestellt werden. Abschließend erfolgt eine kurze Abhandlung über die Impedanzspektroskopie, die während und nach der Röhrendeposition zur elektrischen Charakterisierung durchgeführt wurde.

4.1. Transportmessungen

4.1.1. Transportmessungen an Proben vom Typ A

Die Messungen an Röhren, die auf interdigitalen Elektroden deponiert wurden, sind herkömmliche Zweipunktmessungen (bzw. Pseudo-Vierpunktmessungen, siehe Abschnitt 3.6.1). In Bild 4.1 a) ist ein kleiner Ausschnitt der Elektroden von Probe SAWC037-B im ungetemperten Zustand zu sehen. Der temperaturabhängige Leitwert dieser Probe, wie er im Durchflusskryostaten gemessen wurde, ist in Abbildung 4.2 aufgetragen.

In dieser doppelt logarithmischen Darstellung ist ein Bereich zu erkennen (< 60K), der ein Power-Law-Verhalten mit dem Exponenten $\alpha = 1.25$ zeigt. Das Nebenbild in 4.2 zeigt eine alternative Auftragung über der reduzierten Temperatur $T_{red} = \frac{k_B T}{eU}$, der der Exponent 0.55 zu entnehmen ist. Diese Auftragung diskutieren wir in Abschnitt 4.1.2. Zu höheren Temperaturen hin flacht die Kurve ab.

Ein ähnliches Power-Law-Verhalten wurde auch bei früheren Messungen an metallischen Einzelröhren und heterogenen Bündeln festgestellt, wobei das Abflachen der Kurve zu höheren Temperaturen hin nicht erklärt wurde [19, 3].

Die Transportmessung an dieser Probe wurde mehrmals wiederholt, nachdem sie Temperprozessen mit verschiedenen Temperaturen unterzogen wurde. Da



Abbildung 4.1.: REM-Bilder der Probe SAWC037-B im ungetemperten Zustand (a) und nach einem Tempern bei 500°C (b). Am jeweiligen rechten und linken Bildrand sind die Elektroden zu sehen, die von den Nanoröhren überbrückt werden.



Abbildung 4.2.: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe SAWC037-B. Erkennbar ist ein Power-Law-Verhalten mit Exponent $\alpha = 1.25$. Eine Auftragung über der reduzierten Temperatur (Inset) führt aufgrund der Messung bei konstantem Strom und damit verbunden bei temperaturabhängiger Spannung zu einem Exponenten 0.55.

die Röhren einer Seifensuspension entstammen, in der sie vereinzelt und von einer Mizelle umgeben sind (siehe Abbildung 2.5 a)), liegt die Vermutung nahe, dass die Seife auch nach der Deposition die Röhren umgibt und sie auch in den Bündeln voneinander trennt. Das Tempern könnte die Seifenmoleküle austreiben und dadurch die Wechselwirkung zwischen den Röhren in den Bündeln verändern. Der erhöhte Kontrast in den REM-Bildern von getemperten Röhren (siehe Abbildung 4.1 b)) im Vergleich zu denen der ungetemperten, spricht für eine solche Abreicherung der Seife.

Der Leitwert über der Temperatur nach dem Tempern der Probe bei 500°C, 650°C und schließlich 750°C ist in Diagramm 4.3 zu sehen. Offensichtlich werden



Abbildung 4.3.: Temperaturabhängiger Leitwert der Probe SAWC037-B nach verschiedenen Tempergängen (analog zu Abb. 4.2).

die Kurven mit jedem Temperschritt flacher. Der Leitwert bei Raumtemperatur sinkt, wohingegen er für tiefe Temperaturen ansteigt. Interessant ist weiterhin, dass, im Gegensatz zu den vorherigen Messungen, *G* in diesem Bereich mit abnehmender Temperatur sogar zunimmt, was deutlich an der grünen Kurve zu erkennen ist, die nach dem Tempern bei 650°C gemessen wurde. Dieser Trend ist noch deutlicher zu erkennen, wenn man das Widerstandsverhältnis R_{272K}/R_{4K} über der Ausheiztemperatur T_{temp} aufträgt (siehe Abbildung 4.4), da dabei Veränderungen in der Größe der Kontaktfläche (z.B. aufgrund einer Änderung der Morphologie des Au-Films) herausfallen.



Abbildung 4.4.: Relative Widerstandsänderung der Probe SAWC037-B als Funktion der Ausheiztemperatur.

Messbereich oberhalb von 60 K

Das Abflachen der ursprünglichen schwarzen Kurve zu hohen Temperaturen hin setzt bei allen getemperten Proben schon bei tieferen Temperaturen ein. Exemplarisch ist die grüne Kurve des Plots 4.3 nochmals in Abbildung 4.5 aufgezeichnet. Der Leitwert im oberen Temperaturbereich lässt sich durch ein Potenzgesetz-Verhalten mit invertiertem Vorzeichen beschreiben. Der Exponent *a* dieser Abhängigkeit beträgt -0.3. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Temperaturbereich sehr klein ist (Faktor 2-3).

Wie ist dieser Verlauf oberhalb einer Temperatur von etwa 60K zu erklären? Dazu betrachten wir die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Graphit. Graphit besteht, wie schon in 2.1 erwähnt, aus vielen gestapelten Graphen-Lagen. In einer Graphenebene existieren delokalisierte Elektronen, wobei die verschiedenen Graphenebenen nur über van-der-Waals-Wechselwirkung miteinander verbunden sind. Es ist daher leicht einzusehen, dass der spezifische Widerstand entlang der Ebenen ρ_a um mehreren Größenordnungen unter dem von ρ_c senkrecht zu den Ebenen liegt [27]. Für sogenanntes Kish-Graphit, synthetisch hergestelltes, einkristallines Graphit, ist die Temperaturabhängigkeit von ρ_a in Abbildung 4.6 dargestellt. Sehr ähnliche Daten sind auch aktuelleren Quellen [28] zu entnehmen. Deutlich erkennbar sind zwei Bereiche (20-80K und >100K), in denen Power-Law-Abhängigkeiten mit den Exponenten 1.5 und 0.4 vorliegen. Für die Leitfähigkeiten mit $\sigma = \rho^{-1}$, wie auch für den Leitwert sind die Exponenten entsprechend -1.5 und -0.4. Die Übergangstemperatur von etwa



Abbildung 4.5.: Gesonderte Auftragung der Kurve nach dem Tempern bei 650°C. Neben dem Potenzgesetz bei tiefen Temperaturen mit $\alpha = 0.6$ ist auch bei hohen Temperaturen ein Power-Law mit Exponent a = -0.3 zu verifizieren.



Abbildung 4.6.: Temperaturabhängigkeit des Verhältnises von spezifischem Widerstand zu dem bei 4.2K von einkristallinem Graphit (\circ) bzw. von compression-annealed pyrolytic graphite (\bullet). (Bildquelle [27])

100K liegt nahe der Entartungstemperatur des Elektronengases in Graphit von $T_F \approx \frac{22\text{meV}}{k_B} \approx 250\text{K}$ (siehe [28]). Innerhalb des in dieser Arbeit zugänglichen Messbereichs ist die Ladungsträgerkonzentration nicht konstant. Zusammen mit der Streuung an Phononen führt dies zu der angegebenen Temperaturabhängigkeit [27, 28].

Vergleicht man den Exponent des oberen Temperaturbereichs -0.4 mit dem a = -0.3 der Abbildung 4.5, so kann man eine überraschend gute Übereinstimmung feststellen. Möglicherweise geht das Transportverhalten von getemperten Röhrenbündeln oberhalb von etwa 60K in das von quasi-zweidimensionalen Graphit über. Diese Hypothese bedarf weiterer Überprüfung (siehe Ausblick).

Messbereich unterhalb von 60 K

Bild 4.5 lässt erkennen, dass auch bei den getemperten Proben ein Power-Law-Verhalten mit dem Luttinger-Exponenten $\alpha = 0.6$ zu finden ist, welches in diesem Fall gut mit dem vorhergesagten α_{end} aus Abschnitt 2.4.1 übereinstimmt. Um die Temperaturabhängigkeit bei noch tieferen Temperaturen zu verfolgen, wurde die Probe nach ihrem letzten Tempergang bei 750°C zusätzlich im Helium³-Kryostaten vermessen. Das Ergebnis ist in Diagramm 4.7 zu sehen.



Abbildung 4.7.: Messung an SAWC37-B im Heliox-Kryostaten nach einem Tempern bei 750°C. Power-Law-Verhalten bei tiefen Temperaturen mit $\alpha = 0.6$. Im oberen Temperaturverlauf ist auch hier ein negativer Exponent zu finden.

Als Anregung wurde ein konstanter Strom der Stärke I = 100nA verwendet. Damit ist bei 1K die thermische Energie k_BT vergleichbar mit $eU = e\frac{I}{G}$. Oberhalb 1K und damit im Gültigkeitsbereich der Formel 2.6 ist der Exponent $\alpha = 0.6$ zu finden.

Ein ähnlicher Exponent sollte sich im LL-Bild aus dem differentiellen Leitwert bestimmen lassen. Messungen bei zwei verschiedenen Temperaturen sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Trägt man nun dI/dU in doppelt logarithmischer Darstellung über der reduzierten Spannung eU/k_BT auf (siehe Abbildung 4.9), so erhält man für die Messung bei T = 235mK einen Exponenten $\alpha = 0.74$, der vergleichbar mit $\alpha = 0.6$ aus der temperaturabhängigen Messung (Abbildung 4.7) ist.

Messungen bei verschiedenen Temperaturen sollten im LL-Bild durch Skalieren von dI/dU auf eine universelle Kurve fallen. Trotz eines solchen Skalierens weicht die bei 5.1K gemessene Kurve bereits für $eU/k_BT > 20$ sehr stark von der 235mK-Kurve ab. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits in [19] gemessen (siehe Abbildung 4.10), allerdings erst bei deutlich höheren Temperaturen (\approx 70K). Offensichtlich zeigt sich das deutliche Abweichen der Transporteigenschaften vom LL-Verhalten in den getemperten, homogenen Bündeln gegenüber Messungen an heterogenen Bündeln nicht nur in der Temperaturabhängigkeit, sondern auch in der Spannungsabhängigkeit.

Magnetfeldabhängigkeit des differentiellen Widerstandes

An einer Probe haben wir eine unerwartete Magnetfeldabhängigkeit gemessen. Der differentielle Widerstand dieser Probe SAWC037-B wird in Abbildung 4.11 gezeigt. Der Widerstand nimmt mit zunehmendem Betrag des *B*-Feldes zunächst zu, bis er bei einer Feldstärke von etwa 0.5T seinen Maximalwert annimmt. Während des weitere Anstiegs des Feldes nimmt er wieder ab. Die maximale Widerstandsänderung ist dabei $\Delta R_{B,max}/R \approx \frac{R(0.5T) - R(0T)}{R(0T)} \approx 0.025$.

Mögliche Erklärung [29]: Bei hinreichend tiefen Temperaturen (T < 1K) führt die Interferenz von Elektronen auf zeitumgekehrten Pfaden zu einer verstärkten Rückstreuung der Elektronen. Diese Schwache Lokalisierung (engl. Weak Localization, Abkürzung WL) kann durch ein angelegtes Magnetfeld unterdrückt werden, was sich anhand eines negativen Magnetowiderstandes $\Delta R_B/R < 0$ bemerkbar macht.

Auch ein positiver Magnetowiderstand $\Delta R_B/R > 0$ kann durch Elektroneninterferenzen hervorgerufen werden, nämlich durch Schwache Antilokalisierung (engl. Weak Anti-Localization, Abkürzung WAL), die durch starke Spin-Bahn-Streuung entsteht. Durch ein angelegtes B-Feld wird der widerstandsenkende Effekt der WAL unterdrückt und somit der Widerstand erhöht. In [30] konnten an Gold und Silber WAL-Effekte beobachtet werden, wohingegen ein WAL-Effekt an leichten





Abbildung 4.8.: Differentieller Leitwert der Probe SAWC037-B in Abhängigkeit der Spannung bei 5K und 235mK. Die Rohdaten sind in a) dargestellt. Für die skalierte Auftragung in b) wurden beide Kurven durch ihren Wert dI/dU bei U = 0 geteilt. Zusätzlich unterscheiden sich beide Kurven in ihren horizontalen Achsen.



Abbildung 4.9.: Differentieller Leitwert bei 5.1K und 235mK in einer doppelt logarithmischen Auftragung über der reduzierten Spannung $\frac{eU}{k_BT}$. Ist $\frac{eU}{k_BT}$ deutlich größer als eins, und damit Formel 2.7 gültig, findet man in der 235mK-Kurve ein Power-Law in U mit einem Exponenten $\alpha = 0.74$. Bei 5K weichen die Transporteigenschaften vom LL-Verhalten ab.



Abbildung 4.10.: Zum Vergleich: Differentieller Leitwert über der reduzierten Spannung an heterogenen Bündeln, gemessen bei verschiedenen Temperaturen. (Bildquelle [19])



Abbildung 4.11.: Differentieller Widerstand der Probe SAWC037-B in Abhängigkeit des *B*-Feldes bei T = 300mK und einer Erregung von $I = 1\mu$ A.

Elementen wie z.B. Kohlenstoff als unwahrscheinlich betrachtet wird.

Aufgrund der Tatsache, dass an den interdigitalen Goldelektroden nur eine Zweipunktmessung möglich ist (bzw. Pseudo-Vierpunkt), gehörten Teile des Goldes zur vermessenen Anordnung, die somit für sehr kleine Temperaturen (T < 1K) einen WAL-Beitrag zum Ergebnis liefern können. Eine mögliche (spekulative) Erklärung des Kurvenverlaufs könnte eine Kombination von WAL bei kleinen Feldern (|B| < 0.5T) und WL bei hohen Feldern sein. Der genaue Verlauf und das Crossover-Feld (hier $B \approx 0.5T$) hängen von den jeweiligen Streuraten ab (elastische und inelastische Streuung, Spin-Bahn-Streuung).

Das Auftreten Universeller Leitwertfluktuationen in den Daten des Bildes 4.11 konnte nicht beobachtet werden (siehe die Untersuchung in Anhang C).

An zwei weiteren vergleichbaren Proben mit Elektroden aus Palladium konnte keine Magnetfeldabhängigkeit nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.1.2). Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein Au-spezifisches Phänomen handelt.

Wir fassen zusammen:

Die ungetemperten Nanoröhrenbündel zeigen eine deutliche Potenzgesetz-Abhängigkeit von G in T, wie sie in der Vergangenheit für einzelne metallische Röhren und heterogene Bündel nachgewiesen werden konnte [19, 3]. Somit scheint eine Kopplung zwischen den Röhren im Bündel bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar und die Probe lässt sich als Parallelschaltung vieler einzelner Nanoröhren betrachten.

Nach dem Tempern ist im unteren Temperaturbereich weiterhin ein Power-Law-Verhalten zu beobachten, welches z.B. im Rahmen der Luttinger-Theorie verstanden werden kann. Auch hier scheint keine bedeutende Wechselwirkung zwischen den Röhren aufzutreten. Eine wesentliche Veränderung zeigt sich vor allem oberhalb Temperaturen von etwa 60K. Dort kann die Abhängigkeit mit der von planaren miteinander wechelwirkenden Graphitebenen erklärt werden. Das Verhalten der Nanoröhrenbündel gleicht dort eher einem dreidimensionalen bzw. quasi-zweidimensionalen diffusiven Leiter.

Der Mechanismus der auftretenden Wechselwirkung zwischen den Nanoröhren ist unklar. Dennoch lässt ihre starke Temperaturabhängigkeit eine Beteiligung von Phononen vermuten. Wenn die ungetemperten Röhren mit Seife umgeben sind, ist der Abstand der einzelnen Röhren im Bündel voneinander sehr groß oder/und sie sind durch ein dämpfendes Medium voneinander getrennt. Erst durch das Austreiben der Seife während des Temperns können die Röhren miteinander wechselwirken.

In diesem Zusammenhang wurde vor kurzem ein Paper veröffentlicht [31] in dem über die Veränderung des Luttingerexponenten α an Bündeln von SWCNT unter Druck berichtet wird. Die Autoren erklären dies mit der Zu- oder Abnahme der Anzahl an Leitungskanälen.

4.1.2. Transportmessungen an Proben vom Typ B

Um Einflüsse von Kontaktwiderständen zu eliminieren, wurden Messungen an Proben des Typs B durchgeführt. Exemplarisch ist in der REM-Aufnahme 4.12 eine solche Probe zu sehen. Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes für alle gemessenen Proben ist in Abbildung 4.13 gesammelt aufgetragen. Die Messungen an den interdigitalen Proben wurden ebenfalls in dieses Diagramm mit aufgenommen. Aufgrund der größeren Elektroden und damit größeren Anzahl kontaktierter Röhren übersteigt der an ihnen gemessene Leitwert den an den selbst hergestellten Proben um Größenordnungen. Im Diagramm liegen sie daher alle in der oberen Hälfte, die Kurven der selbst hergestellten Proben in der unteren. Dennoch zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen Proben des Typs A und B im Kurvenverlauf:

In allen Kurven lässt sich abschnittsweise ein Potenzgesetz fitten. Die Exponenten streuen dabei stark um den Wert $\alpha = 0.6$ und lassen sich z.B. als α_{end} oder α_{bulk} der LL-Theorie verstehen unter dem Gesichtspunkt, dass sich der



Abbildung 4.12.: REM- Aufnahme der Probe $W129C035\delta$.

Luttingerparamter g und damit die Exponenten α mit der dielektrischen Umgebung ändert.

Bei dem Versuch eine universelle Kurve zu finden, wurde eine alternative doppelt logarithmische Auftragung des Leitwerts über der reduzierten Temperatur $T_{red} = \frac{k_B T}{eU}$ gewählt (Abbildung 4.14). Hier fällt die einheitliche $T_{red}^{0.5}$ -Abhängigkeit auf, die durch die gestrichelte Linie verdeutlicht wird. In dieser Darstellung kann ein linearer Fit mit der Funktion

$$\underbrace{\log(G)}_{=:y} = \log(a \cdot T_{red}^{\alpha}) = \underbrace{\log(a)}_{=:A} + \alpha \cdot \underbrace{\log(T_{red})}_{=:x}$$

und den Fitparametern A und α durchgeführt werden. Die Ergebnisse für jede gemessene Kurve sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Im Mittel über alle Messungen ergeben sich die Fitparameter zu $\hat{A} = -4.268 \pm 0.941$ und $\hat{\alpha} = 0.504 \pm 0.128$. Das beobachtete Verhalten der Kurven bei tiefen Temperaturen lässt sich somit durch die Formel

$$G(T, I_0) \propto \sqrt{\frac{k_B T}{e U(T, I_0)}}$$
(4.1)

ausdrücken. Eine Analyse der Formel 2.8 hinsichtlich dieses Ergebnisses steht aus. Möglicherweise ist Gleichung 4.1 dadurch zu verstehen, dass durch das Messen bei konstantem Strom I_0 die Integrationsgrenzen von Gleichung 2.9 von der Temperatur abhängen. Darüberhinaus sollte man trotz fehlender Magnetfeldabhängigkeit auch schwache Lokalisierungseffekte nicht ausschließen, die zu einer $T^{p/2}$ -Abhängigkeit des Leitwerts führen können [29], wobei p ein vom Streumechanismus abhängiger Parameter ist.



Abbildung 4.13.: Zusammenstellung aller Leitwertmessungen in einer Auftragung über der Temperatur.



Abbildung 4.14.: Leitwertmessungen über der reduzierten Temperatur.

Probenname	Fitparameter A	Fitparameter $lpha$
SAWC033	-3.828 ± 0.002	$0.520 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
SAWC036	-4.103 ± 0.004	0.594 ± 0.002
SAWC037 (ungetempert)	-3.928 ± 0.001	$0.553 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
<i>SAWC</i> 037 (500°C)	-3.480 ± 0.005	0.426 ± 0.002
<i>SAWC</i> 037 (650°C)	-3.275 ± 0.008	0.389 ± 0.003
<i>SAWC</i> 037 (750°C)	-2.720 ± 0.004	0.201 ± 0.002
<i>SAWC</i> 037 (750°C, Heliox)	-2.822 ± 0.002	0.362 ± 0.003
W129C018a_Source	$-4.965 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$0.450 \pm 7 \cdot 10^{-4}$
$W129C018\alpha$ _Nano	$-4.947 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0.486 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
$W129C032\alpha$ _Source	$-5.559 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0.600 \pm 4 \cdot 10^{-4}$
$W129C032\alpha$ _Nano	$-5.249 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	$0.668 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
$W129C035\delta$ _Source	$-3.891 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0.430 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
W129C038a_Source	$-5.824 \pm 4 \cdot 10^{-4}$	$0.729 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
$W129C038\alpha$ _Nano	$-5.051 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	$0.533 \pm 2 \cdot 10^{-4}$
W129C039β_Source	-4.118 ± 0.005	0.539 ± 0.021
W129C041δ Nano	-4.530 ± 0.003	0.580 ± 0.012

Tabelle 4.1.: Ergebnisse des Kurvenfits für die Parameter A und α .

Gateabhängigkeit der Messungen

Bei allen Proben der Vierpunktmessung wurde der Einfluss einer angelegten Gatespannung auf den Leitwert überprüft. Dabei wurde wie bei den Messungen zur Temperaturabhängigkeit ein konstanter Sourcestrom angelegt. In keiner Messung konnte dabei eine signifikante Gateabhängigkeit gesehen werden, im Gegensatz zu [20, 3].

Magnetfeldabhängigkeit

Im Gegensatz zu der Probe SAWC037-B mit Au-Elektroden wurde bei den beiden im Heliox-Kryostaten vermessenen Proben $W129C039\beta$ und $W129C041\delta$ mit Pd-Elektroden im Bereich -2T bis 2T keine Magnetfeldabhängigkeit beobachtet.

Supraleitung ?

Der Ausgangspunkt der Diplomarbeit basierte auf der Vermutung, dass eine Kopplung unter metallischen SWCNTs das Eintreten von Supraleitung ermöglicht. In den getemperten Proben, die aus Bündeln von metallischen Röhren bestehen, konnte allerdings bisher kein eindeutiger Hinweis auf Supraleitung gefunden werden. Eine Probe ($W129C039\beta$) zeigte jedoch bei 235mK eine auffällige Nullpunktanomalie im differentiellen Leitwert. Diese Anomalie ist in dieser

Form bisher nicht beobachtet worden (siehe Abbildung 4.15). Möglicherweise ist ein Teil der Probe supraleitend mit einem kritischen Strom in der Größenordnung von $I_C = 50$ nA. Eine Messung der Kennlinie als Funktion des Magnetfeldes steht aus. Deshalb kann zum jetzigen Zeitpunkt keine abschließende Bewertung erfolgen. Eine Abhängigkeit von der Gatespannung wurde nicht beobachtet.



Abbildung 4.15.: Differentieller Widerstand der Probe *W*129C039 β bei 235mK in Abhängigkeit des angelegten Stromes (a) bzw. in Abhängikeit der entsprechenden Spannung (b).

4.2. Rasterkraftmikroskopie

In diesem Abschnitt werden exemplarisch die AFM-Höheninformationen der Probe $W129C041\delta$ betrachtet, wie sie in einer 3D-Darstellung 4.16 aufgezeigt sind. Deutlich sind Bündel von Nanoröhren zu erkennen, die die Lücke zwischen den beiden großen Elektroden links und rechts überbrücken. Auf ihnen befinden sich die beiden schmalen, inneren Elektroden zur Vierpunktmessung. Zur Analyse empfiehlt sich die Betrachtung exemplarischer Querschnitte der Probe, wie sie in Abbildung 4.17 dargestellt sind. Aus Daten dieser Art kann man nun sehr einfach folgende wichtige Informationen gewinnen:





Dicke der Elektroden

In einem geeigneten Querschnitt, z.B. in Graph 4.17 c), lässt sich diese Größe einfach als Höheninformation ablesen. Bei allen vermessenen Proben ergibt sich eine Dicke von etwa 20nm.

Dicke vereinzelter Nanoröhrenbündel

Vereinzelte Bündel sind am besten in den seitlichen Ausläufern der Nanoröhrenstränge zu finden, wo sie sich deutlich erkennbar vom Substrat absetzen. Z.B. vermisst der blaue Marker in Abb.4.17 a) ein 3nm dickes Bündel. Die typische Bündeldicke variiert in allen gemessenen Proben und liegt zwischen 3 und 15nm. Vereinzelt sind extrem dicke Bündel mit bis zu 20nm Durchmesser zu beobachten. Die Zahl der Einzelröhren $N_{Röhren}$ in diesen Bündeln kann grob über die Querschnittsfläche der als zylindrisch angenommenen Bündel abgeschätzt werden, da



Abbildung 4.17.: Exemplarische Querschnitte durch die Probe $W129C041\delta$.

der Durchmesser der Einzelröhren über die RBM-Mode der Ramanspektroskopie bestimmt wurde und bekannt ist.

$$N_{
m R\ddot{o}hren} pprox rac{A_{
m B\ddot{u}ndel}}{A_{
m R\ddot{o}hre}} = rac{d_{
m B\ddot{u}ndel}^2}{d_{
m R\ddot{o}hre}^2} = rac{d_{
m B\ddot{u}ndel}^2}{(1.2 {
m nm})^2}$$

Die vermessenen Bündel setzen sich somit typischerweise aus etwa 5 bis 150 Röhren zusammen. Die extrem dicken Bündel mit 20nm können bis zu 270 Röhren enthalten. Diese Werte sind Obergrenzen, zum einen durch das Verfahren des Abschätzens, zum anderen durch die Tatsache, dass die bei der Deposition entstandenen Bündel nicht dichtest gepackt sind.

Höhe des Nanoröhrenfilms

Ein näherungsweises Maß für die Menge an Nanoröhren, die die beiden Elektroden überbrücken, ist die mittlere Filmhöhe der Nanoröhren. Nimmt man ein Profil, wie etwa 4.17b) und integriert über die interessante Stelle des Nanoröhrenfilmes, so lässt sich mit seiner gemessenen Breite diese mittlere Höhe errechnen. Da die laterale Auflösung des AFM sehr schlecht ist, weiterhin der Film "porös" ist, ist dieser Wert sehr grob und viel zu groß abgeschätzt. Aus diesem Grund ist er für eine exakte Verwendung nur bedingt geeignet. Dennoch lässt sich mit ihm ein beobachteter Trend verdeutlichen (siehe Abbildung 4.18): Proben mit dicken Filmen von Nanoröhren zeigen eine geringere Temperaturabhängigkeit des Leitwerts.



Abbildung 4.18.: Die relative Leitwertänderung über der mittleren Filmdicke. Eine dickerer Nanoröhrenfilm zeigt im Trend eine geringere Temperaturabhängigkeit.

4.3. Raman-Spektroskopie

Es wurden Raman-Spektren an Röhrenmaterialien verschiedener Proben aufgenommen, welche sich in Elektrodenmaterial, Depositionsfrequenz und Ausheiztemperatur unterscheiden (Tabelle 4.2). Desweiteren wurde ein sogenanntes Buckypaper vermessen. Dieses Papier besteht aus einem makroskopisch dicken

Probenname	Elektrodenmaterial	Depositionsfrequenz	Ausheiztemperatur
W129C032α	Au	50MHz	400°C
W129C035δ	Pd	50MHz	400°C
W129C038α	Pd	50MHz	400°C
W129C043β	Pd	1MHz	400°C
$W129C044\gamma$	Pd	50MHz	ungetempert
Buckypaper	-	-	-

Tabelle 4.2.: Übersicht der Proben, an denen Raman-Spektroskopie durchgeführt wurde.

Film ungeordneter und nicht ausgerichteter Bündel von Kohlenstoff-Nanoröhren, die sowohl metallisch als auch halbleitend sind.

Die resonante Raman-Spektroskopie ist durch einen elektronischen Übergang zwischen zwei Zuständen hoher Besetzungsdichte charakterisiert (siehe Abschnitt 2.5.1). Daher muss bei der Untersuchung stets bedacht werden, welche Art von Röhren angeregt wird. Abbildung 2.10 ist zu entnehmen, dass bei der Energie des roten Lasers $E_{Laser} \approx 1.96$ eV und einem Röhrendurchmesser von etwa 1.2nm ([32, 33]) fast ausschließlich metallische Röhren angeregt werden.

Das Raman-Spektrum des Buckypapers ist im Stokes-Bereich in Diagramm 4.19 dargestellt. Es zeigt die für Nanoröhren typischen Peaks, die sich den Phononmoden zuordnen lassen. Bei 192cm⁻¹ liegt der Peak der radialen Atmungsmode, die defektinduzierte D-Mode bei 1319cm⁻¹. Bei etwa 1570cm⁻¹ befindet sich der Doppelpeak der G-Moden und das Raman-Signal der D*-Mode bei 2624cm⁻¹.

Der Stokes-Bereich der Raman-Spektren aller Proben ist in Abbildung 4.20 zu sehen. Um die gemessenen Daten miteinander vergleichen zu können, wurden sie an dem Peak der G⁺-Mode normiert.

Die Radiale Atmungsmode

Zur Untersuchung der RBM wurde bei jedem Spektrum ein linearer Untergrund abgezogen (siehe dazu Abbildung 4.21). Mit Formel 2.10 und den Exponenten $C_1 = 215 \text{cm}^{-1}$ nm und $C_2 = 18 \text{cm}^{-1}$ aus [23] lässt sich aus den Ramanshifts der RBM unter der Annahme vorliegender Einzelröhren deren Durchmesser d_t



Abbildung 4.19.: Raman-Spektrum des Buckypapers.



Abbildung 4.20.: Raman-Spektren aller gemessenen Proben im Vergleich normiert an G⁺. Aufgetragen ist der Stokesbereich.



Abbildung 4.21.: Zur Untersuchung des Peaks der RBM wurde zunächst ein linearer Hintergrund (blau) von dem Spektrum abgezogen (a) und anschließend eine Lorentzkurve (rot) gefittet (b), wie hier exemplarisch anhand der Daten von Probe W129C032α verdeutlicht.

ermitteln. Das Ergebnis ist in Tabelle 4.3 aufgetragen und stimmt sehr gut mit den Literaturdaten [32, 33] überein.

Die G-Moden

Die G⁺-Mode liegt für alle Proben bei gleichem Ramanshift. Subtrahiert man in den Spektren aller Proben einen individuellen linearen Hintergrund, fittet für die beiden G-Moden eine zweifache Lorentzkurve und betrachtet die Breite der G⁻-Mode, so erhält man das Ergebnis in Diagramm 4.22. Unabhängig der Depositionsfrequenz oder des Temperns ist die Mode der untersuchten Proben zur Vierpunktmessung breiter als die des Buckypapers. Die Lebensdauer dieser Phononmode ist also bei den dielektrophoretischen Proben kürzer als beim Buckypaper (Fermis Goldene Regel [34]).

Die D- und D*-Mode

Der Shift der defektinduzierten D-Mode liegt bei allen Proben im Bereich 1317 \pm 5cm⁻¹. Dies stimmt sehr gut mit der von Formel 2.11 vorhergesagten Wert überein. Mit $E_{Laser} \approx 1.96$ eV ergibt sich dort $\omega_D \approx 1314$ cm⁻¹.

Der Shift der nicht defektinduzierten D*-Mode, also des Obertons von D, befindet sich bei dem doppeltem Wert. Aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit

Probenname	$d_t[nm]$	FWHM [nm]
$W129C032\alpha$	1.21	0.10
W129C035δ	1.21	0.12
W129C038α	1.20	0.28
W129C043β	1.21	0.11
W 129 C 044 γ	1.22	0.12
Buckypaper	1.29	0.41

Tabelle 4.3.: Bestimmung der Röhrendurchmesser über den Ramanshift der RBM

eines Prozesses zweiter Ordnung mit Emission von zwei Phononen, ist ihre Intensität weit geringer als die von D.

Nach erneuter Subtraktion eines linearen Hintergrunds konnte die Intensität der beiden Moden ins Verhältnis zueinander gebracht werden (siehe Abbildung 4.23). Dieses D*/D-Verhältnis ist für Proben mit rein metallischem Röhrenmaterial geringer als für heterogene Proben (metallische und halbleitende Röhren), d.h. die Wahrscheinlichkeit für elastische Rückstreuung von Elektronen innerhalb des Doppelresonanzprozesses ist größer bei Proben mit rein metallischen Röhren.

Unbekannte Moden

Während die wesentlichen Peaks der Spektren bekannten Phononmoden zugeordnet werden konnten, stehen andere aus Abbildung 4.20 noch zur Diskussion aus.

Bei 521cm⁻¹ ist ein Peak von Silizium zu finden. Die Peaks bei 409, 1740 und 1948cm⁻¹ könnten Prozesse zweiter Ordnung sein, bei denen zwei Phononen beteiligt sind. Die Ramanshifts lassen sich gut als Linearkombination mehrerer Ramanshifts anderer Moden darstellen:

$$409 \text{cm}^{-1} \approx 2 \cdot \omega_{RBM} \approx 2 \cdot 195 \pm 10 \text{cm}^{-1}$$

= 390 ± 20 cm⁻¹
$$1740 \text{cm}^{-1} \approx \omega_{RBM} + \omega_{G^-} \approx 195 \pm 10 \text{cm}^{-1} + 1535 \pm 10 \text{cm}^{-1}$$

= 1730 ± 20 cm⁻¹
$$1948 \text{cm}^{-1} \approx 2 \cdot \omega_{RBM} + \omega_{G^-} \approx 2 \cdot 195 \pm 10 \text{cm}^{-1} + 1535 \pm 10 \text{cm}^{-1}$$

= 1925 ± 30 cm⁻¹

Wir fassen zusammen:

Die signifikant breitere G⁻-Mode bei den dielektrophoretisch abgeschiedenen Proben (DEP-Proben) zeigt, dass die Kopplung der G-Mode an das elektronische


Abbildung 4.22.: Die Breite der G⁻-Mode aller Proben im Vergleich. Siehe zum Vergleich auch [33].



Abbildung 4.23.: Verhältnis von D*- zu D-Mode für homogene (links) und heterogene Proben (rechts).

System in diesen Proben stärker ist als bei dem Buckypaper. Interessanterweise gibt es aber keinen Unterschied zwischen homogenen und heterogenen DEP-Proben. Deshalb, und weil die am Buckypaper gemessenen Breiten mit denen an einzelnen metallischen SWCNTs übereinstimmt [33], könnten die Daten auf einen Einfluss der Morphologie hindeuten. Kempa et al. [35] zeigt, dass die Breite der G⁻-Mode metallischer Röhren mit dem Durchmesser der Bündel zunimmt.

Zur Fragestellung, ob metallische Röhren in homogenen Proben stärker miteinander koppeln als in heterogenen Proben ist Abbildung 4.23 aussagekräftig. Darin zeigt sich eindeutig, dass das Verhältnis D*/D für Proben aus Bündeln rein metallischer Röhren kleiner ist, ein Hinweis auf eine größere Wahrscheinlichkeit für elastische Streuung, wie man sie in einem quasi-dreidimensionalen Material aus gekoppelten metallischen SWCNTs erwarten würde.

4.4. Impedanzspektroskopie

4.4.1. Messung während der Röhrendeposition

Um einen Einblick zu bekommen, wie sich die Menge abgeschiedener Röhren auf einer Probe während des Vorgangs der Deposition mit der Zeit ändert, wurde die Änderung der Impedanz einer selbst hergestellten Probe mit Goldelektroden betrachtet.

Nach dem Aufbringen eines Tropfens Röhrensuspension auf die Elektroden, wurde die Kontaktierung der Röhren nach kurzen Depositionszeiten von 10s unterbrochen, um ein Impedanzspektrum im Bereich 50Hz-1MHz aufzunehmen. Der Absolutwert der Impedanz |Z|, sowie auch der Phasenwinkel θ ist über der Frequenz in Abbildung 4.24 aufgetragen. In der eingelassenen Graphik von a) sind zusätzlich zu den Daten mit Suspension (schwarz) die Spektren vor (rot) und nach der Deposition (blau), also ohne Tropfen, eingezeichnet. Vor der Deposition hat das Spektrum in der doppelt logarithmischen Auftragung die Form einer Gerade aufgrund der kapazitiven Kopplung der Elektroden mit dem leitenden Si-Substrat über die isolierende SiO₂-Schicht hinweg. Nach der Deposition flacht dieser Verlauf zu niedrigen Frequenzen hin – also im DC-Limes – ab, was dem ohmschen Widerstand der abgeschiedenen Nanoröhren zuzuschreiben ist.

Die Spektren, die während der Deposition mit Tropfen aufgenommen wurden zeigen bis auf die geringfügige Verkleinerung von |Z| im DC-Limes keine signifikante Änderung. Auch dem Phasenwinkel ist kein deutlicher Hinweis auf den Fortschritt der Deposition zu entnehmen. Grund dafür ist die geringe Impedanz der Suspension, die das zur Deposition verwendete Elektrodenpaar überbrückt und das Spektrum dominiert. Ohne Tropfen liegt die Impedanz nach der Deposition deutlich oberhalb der Impedanz der Probe mit Tropfen.

Um für das Maß abgeschiedener Nanoröhren sensitiv zu werden, muss die Impedanz der Suspension deutlich vergrößert werden. Führt man sich vor Augen, dass die Kontaktfläche der Suspension mit der Probe und damit auch mit den Elektroden sehr groß im Vergleich zu dem Bereich der Röhrenabscheidung ist, so kann man hier einen Ansatz finden. Eine stellenweise, isolierende Beschichtung der Probe zur Verringerung der Kontaktfläche Elektrode-Suspension stellt daher eine Möglichkeit zur Lösung des Problems dar.

4.4.2. Einfluss des Rasterelektronenmikroskops

Während der standardmäßigen Untersuchungen aller Proben nach der Röhrenkontaktierung stellte sich heraus, dass der Einfluss von Betrachtungen mit dem REM



Abbildung 4.24.: Impedanzspektroskopie während der Röhrendeposition.



Abbildung 4.25.: Der Einfluss der Rasterelektronenmikroskopie

auf die elektronischen Eigenschaften der Röhren sehr groß ist. Eine Zusammenstellung von Messungen an Probe $W129C018\alpha$ ist in Bild 4.25 aufgeführt. Zu Beginn zeigt diese Probe wieder das rein kapazitive Verhalten, welches von dem leitenden Substrat herrührt. Nach der Kontaktierung einer ersten Röhrenschicht liegt die Impedanz bei etwa $10^4\Omega$. Wird eine kontrollierende REM-Betrachtung durchgeführt, so steigt die Impedanz um etwa eine Größenordnung. Das gleiche Verhalten ist auch nach der Deposition einer zweiten Röhrenschicht zu beobachten.

Im Anschluss an die zweite Betrachtung mit dem REM wurde eine Impedanzspektroskopie nach drei Tagen Ruhezeit durchgeführt. Sie zeigt deutlich, dass der Effekt der Widerstandserhöhung zum Teil relaxiert.

Vor kurzem konnten Metall-Halbleiterübergänge von Röhren beobachtet werden, die durch Elektronenbestrahlung induziert wurden [36]. Die elektronische Bandstruktur von Nanoröhren stellte sich als sehr empfindlich bezüglich Aufladungseffekten heraus. Dabei relaxierten die Erscheinungen teilweise, aber nicht vollständig.

In Anbetracht dessen stellt die Analyse von Proben für Transportmessung im Rasterelektronenmikroskop keine geeignete Charakterisierungsmethode dar.

4.4. Impedanzspektroskopie

5. Zusammenfassung

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Diplomarbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Es ist gelungen, Bündel aus metallischen Nanoröhren durch dielektrophoretische Abscheidung herzustellen und deren Kopplung untereinander durch Austreiben von Seife zu verstärken, was zu einer systematischen Änderung der Leitfähigkeitseigenschaften führt.
- Erstmals kann ein echtes metallisches Verhalten (oberhalb von etwa 60K) beobachtet werden, bei dem der Leitwert mit abnehmender Temperatur ansteigt.
- Ein Öffnen einer Bandlücke der Größenordnung 10²meV wie für metallische Nanoröhrenbündel durch DFT vorhergesagt [37] konnte nicht beobachtet werden.
- Supraleitung konnte nicht nachgewiesen werden.
- Das D*/D-Verhältnis zeigt eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung bezüglich metallischer und halbleitender SWCNTs.

Für die Zukunft sollte versucht werden, die Kopplung durch Ausheizen bei höheren Temperaturen zu verstärken. Die Resistenz von Kohlenstoff-Nanoröhren gegen sehr hohe Temperaturen ermöglicht dies bei etwa 1000°C durchzuführen werden. Da in dieser Arbeit das Elektrodenmaterial die Ausheiztemperatur limitierte, muss daher zu einem anderen Material übergegangen werden. Hier bieten sich z.B. Wolfram oder Platin mit ihrer hohen Schmelztemperatur an.

Sollte es gelingen die Kopplung zwischen SWCNTs, und damit auch das "echt" metallische Verhalten zu tiefen Temperaturen hin zu erweitern, könnte Supraleitung eintreten, ähnlich wie vor kurzem bei MWCNTs berichtet [38].

Um Informationen über den Abstand der Röhren im Bündel zu erhalten, sowie den Einfluss der Seife auf diesen, wäre eine Untersuchung mit Röntgen-Kleinwinkelstreuung angebracht.

4.4. Impedanzspektroskopie

A. Dielektrophoretische Kraft

A.1. Die Kraft auf einen Dipol

Teilchen können aufgrund der Coulombkraft, die sie in einem Elektrischen Feld erfahren, bewegt werden, wenn sie eine Ladung Q tragen. Diese Elektrophorese (EP) kann experimentell genutzt werden um z.B. verschiedene Partikel voneinander zu trennen. Ist ein Teilchen nicht geladen, aber polarisierbar, so kann man es





via Dielektrophorese (DEP) manipulieren [42]. Dabei macht man sich die Tatsache zu Nutze, dass ein induzierter elektrischer Dipol in einem inhomogenen Feld eine Nettokraft erfährt. In Bild A.1 ist ein Dipol zu sehen, der aus zwei gleichen Ladungen im Abstand *d* zueinander besteht. Die Nettokraft, die er erfährt ist

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

Andert sich das elektrische Feld auf einer Längenskala, die viel größer als der Abstand der beiden Ladungen d voneinander ist, so kann man \vec{E} an der Stelle \vec{r}

entwickeln:

$$\vec{E}(\vec{r}+\vec{d}) pprox \vec{E}(\vec{r}) + \vec{d} \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r})$$

Terme höherer Ordnung wurden dabei vernachlässigt. In dieser Dipolnäherung ergibt sich die dielektrophoretische Kraft zu

$$\vec{F}_{DEP} = Q \cdot \left(\vec{E}(\vec{r}) + \vec{d} \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r})\right) - Q \cdot \vec{E}(\vec{r}) = Q \cdot \vec{d} \nabla \vec{E}(\vec{r})$$
$$= \vec{p} \cdot \nabla \vec{E}(\vec{r})$$
(A.1)

Hier wurde das Dipolmoment $\vec{p} = Q \cdot \vec{d}$ verwendet. \vec{F} zeigt in die Richtung des zunehmenden Feldes \vec{E} , wobei offensichtlich die Inhomogenität des elektrischen Feldes entscheidend ist, da die Kraft in einem homogenen Feld verschwindet. In einem AC-Feld $\vec{E}(\vec{r},t) = \Re[\vec{E_0}(\vec{r})e^{i\omega t}]$ ist das induzierte Dipolmoment $\vec{p} = \Re[\alpha \vec{E_0}(\vec{r})e^{i\omega t}]$ mit der komplexen elektrischen Polarisierbarkeit α . Die dielektrophoretische Kraft ergibt sich zu

$$\begin{split} \vec{F}_{DEP} &= \Re \left[\alpha \vec{E_0}(\vec{r}) e^{i\omega t} \right] \nabla \cdot \Re \left[\alpha \vec{E_0}(\vec{r}) e^{i\omega t} \right] \\ &= \Re \left[\alpha \vec{E_0}(\vec{r}) e^{i\omega t} \right] \cdot \Re \left[\alpha \nabla \vec{E_0}(\vec{r}) e^{i\omega t} \right] \\ &= \frac{1}{4} \alpha \vec{E_0}(\vec{r}) \nabla \vec{E_0}(\vec{r}) \left(e^{2i\omega t} + e^{-2i\omega t} \right) + \frac{1}{2} \Re \left[\alpha \vec{E_0}(\vec{r}) \nabla \vec{E_0}(\vec{r}) \right] \end{split}$$

Im Zeitmittel fällt der erste Term weg und es ergibt sich

$$\left\langle \vec{F}_{DEP} \right\rangle = \frac{1}{2} \Re \left[\alpha \vec{E_0}(\vec{r}) \nabla \vec{E_0^*}(\vec{r}) \right]$$

Ist die Phase des Feldes räumlich konstant, so vereinfacht sich der Ausdruck, außerdem kann die Vektorrelation $\vec{A}\nabla\vec{B} + \vec{B}\nabla\vec{A} = \nabla\left(\vec{A}\cdot\vec{B}\right) - \vec{A}\times\left(\nabla\times\vec{B}\right) - \vec{B}\times\left(\nabla\times\vec{A}\right)$ angewandt werden:

$$\left\langle \vec{F}_{DEP} \right\rangle = \frac{1}{4} \Re \left[\alpha \right] \nabla |\vec{E}_0(\vec{r})|^2 \tag{A.2}$$

A.2. Die Polarisierbarkeit

Um \vec{F}_{DEP} für eine Nanoröhre abzuschätzen, stellt sich die Frage, welche Form α in diesem Fall hat. Volumen, Form, etc. werden die Polarisierbarkeit beeinflussen. Nimmt man als Näherung eine spärische Form an, so kann man sie berechnen zu

$$\alpha = 3V\epsilon_m \left(\frac{\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_p + 2\tilde{\epsilon}_m}\right)$$

Dabei ist V das Partikelvolumen und $\tilde{\epsilon} = \epsilon_0 \epsilon_r - i \frac{\sigma}{\omega}$ eine komplexe Dielektrizitätsfunktion, mit Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , Dielektrizitätszahl ϵ_r und elektrischer Leitfähigkeit σ . Die Indizes m und p beziehen sich auf *medium* und *particle*. Der Term in den Klammern ist auch als *Clausius-Mossotti-Faktor* bekannt. In der Näherung eines sphärischen Objektes ist die Dielektrophoretische Kraft:

$$\left\langle \vec{F}_{DEP} \right\rangle = \pi R^3 \epsilon_m \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_p + 2\tilde{\epsilon}_m} \right] \nabla |\vec{E_0}(\vec{r})|^2 \tag{A.3}$$

Eine zutreffendere Näherung für eine Nanoröhre mit Länge *I* und Durchmesser *d* kann durch Annahme einer ellipsoiden Form erreicht werden. Dafür ergibt sich [5]:

$$\left\langle \vec{F}_{DEP} \right\rangle = \frac{\pi d^2 I}{8} \epsilon_m \Re \left[\frac{\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_m + (\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m)L} \right] \nabla |\vec{E_0}(\vec{r})|^2 \tag{A.4}$$

Dabei ist L ein Depolarisationsfaktor.

A.3. Das Drehmoment auf einen Dipol

Der Dipol in Abbildung A.1 erfährt neben der Nettokraft auch ein Drehmoment. In erster Ordnung lässt es sich zeitgemittelt schreiben als

$$\left\langle \vec{M} \right\rangle = \frac{1}{2} \Re[\vec{p} \times \vec{E}^*] = \frac{1}{2} \Re[\alpha \vec{E} \times \vec{E}^*]$$

A.3. Das Drehmoment auf einen Dipol

B. Zusätzliche Raman-Daten

In Kapitel 4.3 wird das Verhältnis D^*/D von verschiedenen Proben diskutiert. Zusätzlich dazu sind hier die Verhältnisse D/G und D^*/G aufgetragen.



Abbildung B.1.: Verhältnis der defektinduzierten D-Mode zur G⁺-Mode.



Abbildung B.2.: Verhältnis der defektunabhängigen D*-Mode zur G⁺-Mode.

A.3. Das Drehmoment auf einen Dipol

C. Universelle Leitwertfluktuationen



Abbildung C.1.: Symmetrischer (rechts) und Antisymmetrischer (links) Anteil des differentiellen Leitwerts in Abhängigkeit des Magnetfeldes *B*. Das Inset zeigt die ursprünglichen Daten, von denen ein lineares Signal (blau) abgezogen wird. Die Betrachtung beschränkt sich auf den näherungsweise linear beschreibbaren Bereich |B| > 0.5T, für |B| < 0.5T wurden die Daten auf Null gesetzt.

Die Magnetfeldabhängigkeit des differentiellen Widerstands in Bild 4.11 ist in dem Inset der Abbildung C.1 erneut in Form des differentiellen Leitwertes widergegeben. Zur Untersuchung dieser Daten für |B| > 0.5T hinsichtlich Universeller Leitwertfluktuationen (engl. Universal Conductance Fluctuations, Abkürzung UCF) wurde in diesen Bereichen zunächst ein lineares Signal subtrahiert (siehe blaue Linien). Aus der resultierenden Kurve G(B) wurde der symmetrischer Anteil

$$\Delta G_S(B) = \frac{G(B) + G(-B)}{2} \tag{C.1}$$

und der antisymmetrische Anteil

$$\Delta G_A(B) = \frac{G(B) - G(-B)}{2} \tag{C.2}$$

berechnet und in Abbildung C.1 rechts bzw. links aufgetragen (siehe dazu [30]).

Aufgrund ihrer Symmetrie in einem Magnetfeld *B*, tragen die UCF zum symmetrischen Anteil $\Delta G_S(B)$ bei.

Die Kurven in Abbildung C.1 enthalten für eine aussagekräftige statistische Auswertung zu wenige Messpunkte. Dennoch zeigen sie, dass sich die Amplitude des symmetrischen Anteils $\Delta G_S(B)$ nicht signifikant von der des antisymmetrischen Anteils $\Delta G_A(B)$ unterscheidet, im Gegensatz zu den Beobachtungen in [30]. Das Auftreten von UCF kann daher in diesem Fall nicht verifiziert werden.

Danksagung

Mit dem erfolgreichen Abschluss meiner Diplomarbeit erreiche ich ein wichtiges Ziel meines Physikstudiums. Ihr Gelingen war nicht allein mein Werk, viele Menschen haben mich auf diesem Weg unterstützt.

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor von Löhneysen dafür danken, dass er mir diese Diplomarbeit überhaupt ermöglicht hat und stets an ihrem Voranschreiten interessiert war.

Zu tiefstem Dank bin ich meinem Betreuer Dr. Ralph Krupke verpflichtet, dessen Tür immer für mich offen stand und dem stets ein gutes Arbeitsklima wichtig war. Diese Arbeit wurde getragen von seinen Visionen und Ideen.

Dr. Frank Hennrich danke ich für die Herstellung der Nanoröhrensuspensionen sowie für seinen kompetenten fachlichen Rat als Chemiker. Seine frische Art machten Unterhaltungen auch abseits der Wissenschaft zu willkommenen kreativen Pausen.

Großer Dank gilt Dr. Detlef Beckmann für seine professionelle Hilfe bei Ratlosigkeit jeglicher Art - von einfachen Tipps bis hin zur akuten Notfallhilfe (festgefrorener Heliumheber). Insbesondere danke ich ihm für seine Betreuung bei den Messungen am Helium³-Kryostaten.

Die angenehme Arbeitsatmosphäre im Büro wurde u.a. durch die freundliche Gesellschaft meiner Kollegen geschaffen, wofür ich ihnen sehr danke. Darüberhinaus danke ich Matti Oron-Carl besonders für die Betreuung der Raman-Messungen, Sabine Blatt für die vielen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen sowie die Korrektur dieser Arbeit und Simone Dehm für ihre Unterstützung bei der Probenherstellung. Jakob Brauer danke ich für seinen Rat bei organisatorischen Fragen zur Diplomarbeit, Dr. Cinzia Casiraghi für ihre Hilfestellung bei der Auswertung der Ramandaten und Dr. Aravind Vijayaraghavan insbesondere zur Betreuung der AFM-Messungen recht herzlich. Für jegliche Hilfe und Rat zu Beginn meiner Arbeit am INT danke ich Michelle Bergler und Jan Würfel.

Danken möchte ich auch vor allem denen, die mich schon länger auf meinem Weg begleiten. Vielen Dank meinen Freunden, insbesondere Johannes, Karsten

und Melanie, mit deren Hilfe ich immer einen Ausgleich zur Physik fand.

Vielen Dank Melanie für Deine Unterstützung jeglicher Art, besonders dafür, dass Du immer lachen kannst. Dies hat vieles einfacher gemacht.

Danke Familie Eisenhauer, insbesondere Delia, für Euren Support, den ich schon immer erhalten habe!

Der größte Dank gilt natürlich meiner Familie, die immer für mich da war. Vor allem meinen Eltern möchte ich insbesondere dafür danken, dass sie mein Studium ermöglicht und mich während dessen ausnahmslos unterstützt haben.

Literaturverzeichnis

- M. Kociak, A.Y. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, I.I. Khodos, Y.B. Gorbatov, V.T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86(11):2416, 2001.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M. M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301:344–347, 2003.
- [5] 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.
- [6] R. Krupke, F. Hennrich. Separation techniques for carbon nanotubes. Advanced Engineering Materials, 7(3):111–116, 2005.
- [7] http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brian, R.F.Curl & R.E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(14):162–163, 1985.
- [9] S. lijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.

- [10] M.J. Bronikowski, P.A. Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley. Gasphase 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.
- [11] K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava. Synthesis of Carbon Nanotubes. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5(10):1616–1636, 2005.
- [12] 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.
- [13] F. Hennrich. Spektroskopie an Fullerenen, Fullerendimeren und Kohlenstoffnanoröhren. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 2000.
- [14] M.J. O'Conell, 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.
- [15] 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.
- [16] S.Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch. Carbon Nanotubes. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2004.
- [17] C.L.Kane, E.J.Mele. Size, shape and low energy electronic structure of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 78(10):1932–1935, 1997.
- [18] http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/ maruyama/kataura/kataura.html.
- [19] 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.
- [20] J. Nygard, D.H. Cobden, M. Bockrath, P.L. McEuen, P.E. Lindelof. Electrical transport measurements on single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69:297–304, 1999.
- [21] 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*, 275:19221925, 1997.

- [22] 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.
- [23] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, C. Thomsen. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment. *Physical Review B*, 72:205438, 2005.
- [24] M.A. Pimenta, A. Joria, S.D.M. Brown, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, J.H. Hafner, C.M. Lieber, R. Saito, M.S. Dresselhaus. Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64:041401(R), 2001.
- [25] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Hennrich. Thin films of metallic carbon nanotubes and their optical spectra. *Advanced Materials*, 2006.
- [26] Oxford Instruments. *Practical Cryogenics An introduction to laboratory cryogenics*, 1997.
- [27] N.B. Brandt, S.M. Chudinov, Y.G. Ponomarev. Graphite and its compounds, volume 20.1 of Semimetals. North-Holland Physics Publishing, 1988.
- [28] X. Du, S.-W. Tsai, D.L. Maslov, A.F. Hebard. Metal-insulator-like behavior in semimetallic bismuth and graphite. *Physical Review Letters*, 94:166601, 2005.
- [29] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 57(2):287–337, 1985.
- [30] E. Scheer. Zur Geometrieabhängigkeit der Leitwertfluktuationen in nanostrukturierten Metallschichten. PhD thesis, Universität Karlsruhe (TH), 1995.
- [31] M. Monteverde, M. Nunez-Regueiro. Pressure control of conducting channels in single-wall carbon nanotube networks. *Physical Review Letters*, 94:235501, 2005.
- [32] 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.
- [33] 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.

- [34] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A.C. Ferrari, J. Robertson. Electron transport and hot phonons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95:236802, 2005.
- [35] K. Kempa. Gapless plasmons in carbon nanotubes and their interactions with phonons. *Physical Review B*, 66:195406, 2002.
- [36] A. Vijayaraghavan, K. Kanzaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi, H. Inokawa, Y. Ono,S. Kar, P.M. Ajayan. Metal-semiconductor transition in single-walled carbon nanotubes induced by low-energy electron irradiation. *Nano Letters*, 5(8):1575–1579, 2005.
- [37] Y.-K. Kwon, S. Saito, D. Tomanek. Effekt of intertube coupling on the electronic structure of carbon nanotube ropes. *Physical Review B*, 58(20):13314, 1998.
- [38] I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, H. Shinohara. Superconductivity in entirely end-bonded multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 96:057001, 2006.
- [39] C. Thomsen, S. Reich, J. Maultzsch. Resonant raman spectroscopy of nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2337–2359, 2004.
- [40] M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, Ph.Avouris, editor. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, volume 80 of Topics in Applied Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [41] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker. High-Field electrical transport in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13):2941–2944, 2000.
- [42] Hywel Morgan, Nicolas G. Green. AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles. Research Studies Press LTD., 2003.

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

Karlsruhe, 04. April 2006

Christoph W. Marquardt