

Zur kontrollierten Kontaktierung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Diplomarbeit
von
Daniel Secker

an der Fakultät Physik der Universität Karlsruhe (TH)

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

Karlsruhe, September 2003

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 3 |
| 2 | Kohlenstoff-Nanoröhren | 7 |
| 2.1 | Geometrische Struktur | 7 |
| 2.2 | Elektronische Struktur | 8 |
| 2.3 | Elektrischer Transport | 13 |
| 2.3.1 | Halbleitende Nanoröhren | 14 |
| 2.3.2 | Metallische Nanoröhren | 16 |
| 2.4 | Herstellung von Nanoröhren | 21 |
| 3 | Experimentelles | 23 |
| 3.1 | Herstellung der Elektroden | 24 |
| 3.1.1 | Waferpräparation | 24 |
| 3.1.2 | Lithografie | 25 |
| 3.1.3 | Ätzen der anorganischen Maske | 25 |
| 3.1.4 | Aufdampfen der Elektroden und Lift-off | 28 |
| 3.2 | Kontaktierung der Nanoröhren | 29 |
| 3.2.1 | Elektrische Anbindung der Elektroden | 29 |
| 3.2.2 | Dielektrophorese | 30 |
| 3.3 | Suche nach Alternativen zum Lift-off mit PMMA | 35 |
| 3.3.1 | Selektives Sputtern der oberen Metallschicht | 36 |
| 3.3.2 | Elektrochemischer Lift-off | 37 |
| 3.4 | Messungen | 44 |
| 4 | Ergebnisse | 47 |
| 4.1 | Strukturierung der Elektroden | 47 |
| 4.2 | Kontaktierung der Nanoröhren | 52 |
| 4.3 | Transportmessungen | 55 |
| 5 | Zusammenfassung | 69 |
| | Danksagung | 71 |
| | Literaturverzeichnis | 73 |

Kapitel 1

Einleitung

Die Nanotechnologie wurde im Laufe der letzten zehn Jahre zu einem Wissenschaftszweig, dem größtes Interesse in der Öffentlichkeit entgegengebracht wird. Sowohl auf Seiten der Grundlagenforschung als auch der Wirtschaft werden ihr bedeutende Zukunftsperspektiven zugesprochen. Insbesondere in der Computertechnologie erhofft man sich beträchtliche Fortschritte. Im ständigen Streben nach kürzeren Rechenzeiten werden die lithografisch erzeugten Strukturgrößen der Bauteile immer stärker verkleinert. Zum einen sind die technologischen Grenzen hierbei aber bald erreicht, zum anderen werden die Herstellungsverfahren extrem teuer. Ein wesentlicher Fortschritt könnte erzielt werden, wenn die Transistoren und Leiterbahnen schon aus sehr kleinen Bausteinen aufgebaut werden.

Die Kohlenstoff-Nanoröhren sind hierfür einer der Kandidaten, denen zur Zeit großes Potenzial zugesprochen wird. Grund dafür sind sowohl die beachtlichen elektrischen, als auch mechanischen Eigenschaften. Die riesige Stromtragfähigkeit von 10^9 A/cm² [1] ist gepaart mit einer hohen mechanischen Stabilität [2]. Des Weiteren offenbaren die Nanoröhren eine große Vielfalt an elektronischen Eigenschaften. Es existieren sowohl halbleitende als auch metallische Röhren.

Um die hochgesteckten Ziele und Zukunftsvisionen zu realisieren, ist ein grundlegendes Verständnis des elektrischen Transportes in Kohlenstoff-Nanoröhren notwendig.

Aber auch für die physikalische Grundlagenforschung sind Kohlenstoff-Nanoröhren eine hochinteressante Materialklasse. Insbesondere sind metallische Röhren ideale eindimensionale Leiter, an denen theoretische Modelle für den elektrischen Transport überprüft werden können.

Ein Problem für elektrische Transportmessungen an Kohlenstoff-Nanoröhren ist die Kontaktierung mit metallischen Elektroden. Der Mechanismus für den Transport durch die Schnittstelle Metall/Nanoröhre ist noch nicht abschließend verstanden. Im Experiment hat sich zur Kontaktierung bisher noch keine Standardmethode etabliert. Bei der ersten der beiden geläufigsten Methoden werden die Nanoröhren aus einer verdünnten Suspension großflächig auf ein Substrat aufgebracht. Nach Lokalisierung einer einzelnen Röhre im Rasterelektronenmikroskop werden lithografisch Elektroden aufstrukturiert [3, 4, 5]. Bei der zweiten Methode wird umgekehrt zuerst ein Feld von Elektroden strukturiert und dann werden die Nanoröhren großflächig aufgebracht. Ist die Suspension ausreichend verdünnt, liegt im günstigen Fall eine Röhre irgendwo zwischen zwei Elektroden [6, 5, 1]. Bei der ersten Methode liegen die Röhren also unter, bei der zweiten auf den Elektroden. Für Messungen des elektrischen Transports hat die erste Methode gegenüber der zweiten den Vorteil, dass die Nanoröhren in die Elektroden eingebettet und die Kontakte geschützt sind. Allerdings nimmt man den Nachteil in Kauf, dass die Nanoröhren einem Lithografieprozess ausgesetzt werden und so eventuell manipuliert werden bzw. chemische Veränderungen erfahren.

In beiden Fällen erfolgt keine ausschließliche Deposition von Röhren auf ausgewählte Kontakte. Vor zwei Jahren ist nun am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrum Karlsruhe gelungen, Nanoröhren mittels Dielektrophorese gezielt auf vorstrukturierte Elektroden zu deponieren [7]. Bei der vorliegenden Arbeit, die ebenfalls am INT angefertigt wurde, wird dieses Verfahren weiterentwickelt (Kap. 3.2.2). Ziel ist es nun, den Vorteil eingebetteter Kontakte mit der gezielten Deposition der Nanoröhren auf strukturierte Elektroden zu kombinieren, ohne jedoch einen zweiten Lithografieprozess durchführen zu müssen. Unsere Herangehensweise ist die Herstellung einer stabilen Maske für eine Schattenbedampfung, durch die mehrmals, insbesondere vor und nach der Deposition der Nanoröhren, Elektroden aufgedampft werden können (Kap. 3).

Mit dieser Methode könnte zum Beispiel ein experimentelles Ergebnis für den elektrischen Transport in metallischen Nanoröhren als eindimensionaler Leiter genauer untersucht werden. Für die beiden Konfigurationen, in denen die Röhre unter oder auf den Elektroden liegt, wurden bisher unterschiedliche Abhängigkeiten des Leitwertes von Temperatur und Spannung gemessen. Sie lassen sich mit einem Tunnelprozess in das Ende bzw. die Mantelfläche einer Röhre erklären, wobei das elektronische System des eindimensionalen Leiters als sogenannte Luttinger-Flüssigkeit betrachtet wird [5, 8](Kap. 2.3.2). Allerdings konnten bisher keine vergleichende Messungen an ein und

derselben Röhre in beiden Konfigurationen durchgeführt werden. Mit der in dieser Arbeit entwickelten Methode sollte dies möglich sein, indem man vor und nach dem zweiten Aufdampfen der Elektroden Transportmessungen durchführt.

Im folgenden Kapitel wird die Materialklasse der Nanoröhren vorgestellt und ihre für den elektrischen Transport relevanten Eigenschaften erläutert. Darauf folgt eine detaillierte Schilderung der Herstellung der anorganischen Maske und der Elektroden, der Deposition der Nanoröhren und der Durchführung von Transportmessungen. In Kapitel 4 werden die Messergebnisse vorgestellt und die daraus gefolgerten Rückschlüsse auf das verwendete Röhrenmaterial erläutert.

Kapitel 2

Kohlenstoff-Nanoröhren

Im Folgenden werden die notwendigen Grundlagen der Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren dargestellt, wobei ausschließlich die in dieser Arbeit untersuchten einwändigen Kohlenstoff-Nanoröhren (single-walled nanotubes, SWNT) betrachtet werden. Nach der Erläuterung der geometrischen und elektronischen Struktur der Röhren werden die wesentlichen Konzepte des elektronischen Transports dargestellt.

2.1 Geometrische Struktur

Ausgangspunkt ist das zweidimensionale Graphen-Gitter, aus dem Graphit aufgebaut ist. Darin ist der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert, wobei die drei sp^2 -Orbitale die Bindung der Kohlenstoffatome bewirken und das Elektron des p_z -Orbitals delokalisiert ist. Im Graphit werden benachbarte Ebenen durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten.

Die drei gleichwertigen Bindungen der Kohlenstoffatome zu ihren Nachbarn führen auf ein planares hexagonales Gitter, wie man es von Bienenwaben kennt.

In Nanoröhren stelle man sich nun diese Ebenen zu einem hohlen Zylinder aufgerollt vor. Hierbei gehe der Gitterplatz \mathbf{O} in den Gitterplatz \mathbf{C} über (Abb.2.1)[9].

Je nach Orientierung des Umfangvektors \vec{C} von \mathbf{O} nach \mathbf{C} im Graphen-Gitter ergibt sich eine andere Struktur. Seien \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Basisvektoren, so kann \vec{C} durch

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

dargestellt werden. Hierbei ist $\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) a$, $\vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right) a$, wobei a die Länge einer C-C-Bindung bezeichnet.

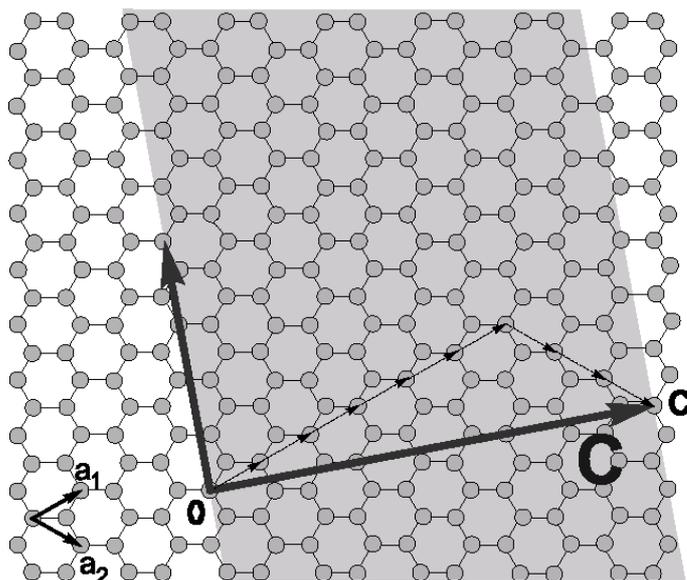


Abbildung 2.1: Graphen-Gitter, aus dem ein Streifen (grau) ausgeschnitten und zu einer Röhre aufgerollt wird. In diesem Fall ist $\vec{C} = 6 \cdot \vec{a}_1 + 3 \cdot \vec{a}_2$ und es liegt folglich eine (6,3)-Röhre vor (Bildquelle:[9]).

Das Zahlenpaar (n,m) beschreibt somit vollständig die geometrische Struktur der Nanoröhre. Sonderformen sind hierbei die sogenannten „armchair“-Röhren (n,n) und die „zig-zag“-Röhren $(n,0)$. Alle anderen Röhrentypen werden als „chirale“ Röhren bezeichnet (Abb. 2.2).

2.2 Elektronische Struktur

Zur Beschreibung der elektronischen Struktur der Nanoröhren, wird zunächst wieder die des Graphen betrachtet [10]. Bis zu Kap. 2.3.2 wird das elektronische System als nichtwechselwirkendes Elektronengas behandelt. Von den vier Valenzelektronen bilden die drei sp_2 -Hybridorbitale bindende σ - und antibindende σ^* -Elektronenbänder aus. Die vollbesetzten σ -Bänder sind hierbei von den unbesetzten σ^* -Bändern um mehrere eV separiert. Das nicht hybridisierte p_z -Elektron bildet analog ein π - und ein π^* -Band. Diese beiden Elektronenbänder sind aber nicht energetisch separiert, sondern berühren sich an den K-Punkten der Brillouin-Zone (die Ecken des Hexagons). Dies ist direkt an der Fermi-Energie der Fall und in deren Umgebung ist die Dispersion

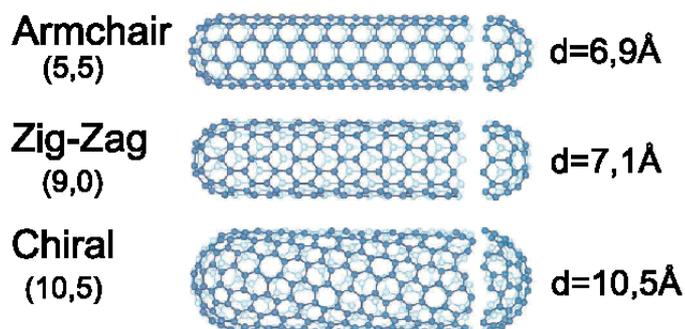


Abbildung 2.2: Drei Beispiele für unterschiedliche Röhrentypen. d bezeichnet den Durchmesser und die Begriffe „armchair“ und „chiral“ rühren von der Form der C-C-Bindungen entlang des Umfangs her. (Bildquelle: Rice University).

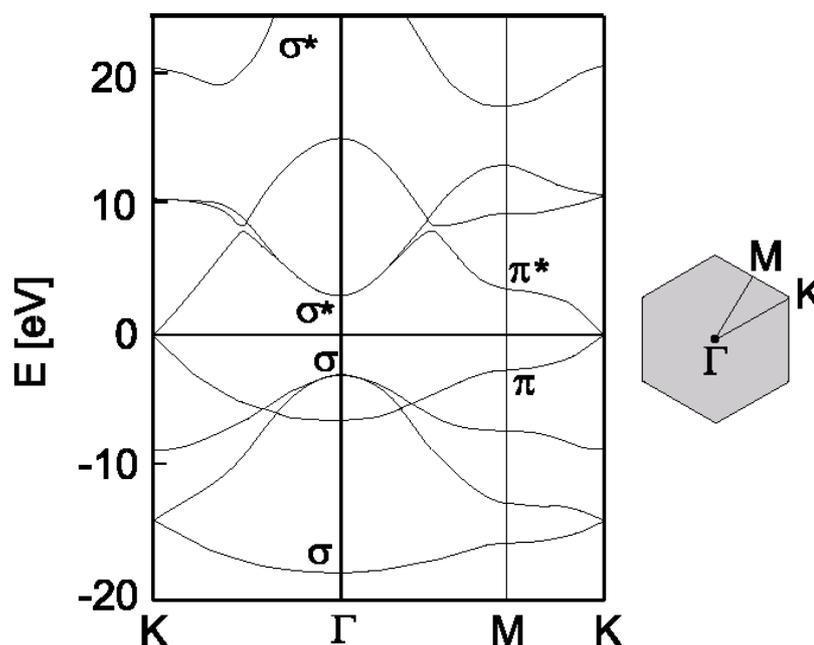


Abbildung 2.3: Bandstruktur von Graphen. Die σ -Bänder und das π -Band sind besetzt, die anderen nicht. In dieser Darstellung liegt E_F deshalb am Nullpunkt der Energieachse. Rechts ist die erste Brillouin-Zone dargestellt (Bildquelle:[11]).

nahezu linear (Abb. 2.3). Die 2-dimensionale Zustandsdichte D geht somit gegen Null für $E \rightarrow E_F$:

$$D = \frac{dn_{2d}}{dE} = \frac{dn_{2d}}{d\kappa} \left| \left(\frac{dE}{d\kappa} \right)^{-1} \right| \propto \kappa \propto |E - E_F| \quad (2.2)$$

Hierbei ist $\kappa = |\vec{k} - \vec{K}|$ und die 2-dimensionale Teilchendichte n_{2d} ist proportional zu κ^2 [10, 9].

Es liegt ein Halbleiter ohne Bandlücke vor. Graphit leitet folglich bei $T = 0$ K nicht.

Nun betrachten wir Kohlenstoff-Nanoröhren. Durch das Aufrollen der Graphenstreifen müssen periodische Randbedingungen in Richtung von \vec{C} eingefügt werden. Die Bloch-Wellenfunktionen müssen folglich der Relation

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

genügen.

Damit $\exp(i\vec{k}\vec{C}) = 1$ erfüllt ist, muß gelten: $\vec{k}\vec{C} = 2\pi j$, $j \in \mathbf{Z}$.

Die zur Röhrenachse senkrechten Wellenzahl-Vektoren sind quantisiert und nur die parallelen kontinuierlich. Die elektrische Leitung erfolgt also in einer Dimension.

Aus der Brillouin-Zone werden einzelne Linien erlaubter Zustände ausgeschnitten. Zur vereinfachten Darstellung ist dies in Abb. 2.4 am Beispiel einer (2,2)-Röhre dargestellt¹. Dadurch dass die Linien die K-Punkte schneiden, existieren Zustände an E_F . Betrachtet man die 1-dimensionale Zustandsdichte, bei der $n_{1d} \propto \kappa$, so folgt

$$D = \frac{dn_{1d}}{dE} = \frac{dn_{1d}}{d\kappa} \left| \left(\frac{dE}{d\kappa} \right)^{-1} \right| \propto const. \quad (2.4)$$

im Bereich der linearen Dispersion [9]. D verschwindet also nicht bei E_F und es liegt ein echtes Metall vor.

Im allgemeinen schneiden die Quantisierungslinien die K-Punkte nicht, was eine Bandlücke zur Folge hat. Es liegt also ein Halbleiter mit Bandlücke vor, da analog zum Graphen nur die Bänder unterhalb der Lücke (π und σ) gefüllt sind (Abb.2.3).

Die Chiralität, also die Indizes (m,n), einer Röhre entscheidet, ob ein Halbleiter oder ein Metall vorliegt. Damit eine Quantisierungslinie einen

¹In der Realität existiert diese aufgrund der extremen Krümmung jedoch nicht.

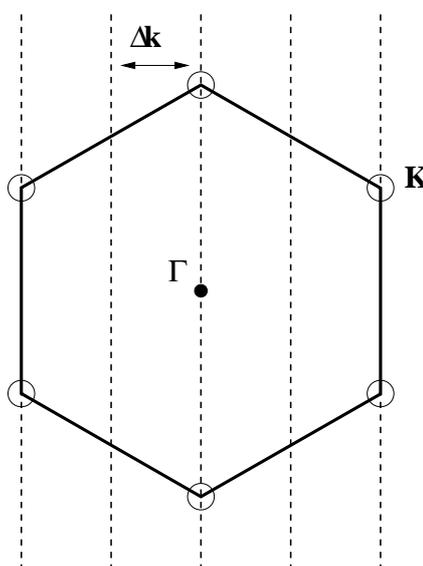


Abbildung 2.4: Brillouin-Zone von Graphen, erweitert um die periodischen Randbedingungen bei Kohlenstoff-Nanoröhren. Es gibt nur noch Zustände auf den vertikalen Linien. Deren Abstand beträgt $\Delta k = \frac{2\pi}{|\vec{c}|} = \frac{2\pi}{\sqrt{3} a \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}}$. a ist hierbei die Länge einer C-C-Bindung. In diesem Fall einer hypothetischen (2,2)-Röhre schneiden die Linien die K-Punkte und es gibt Zustände an E_F .

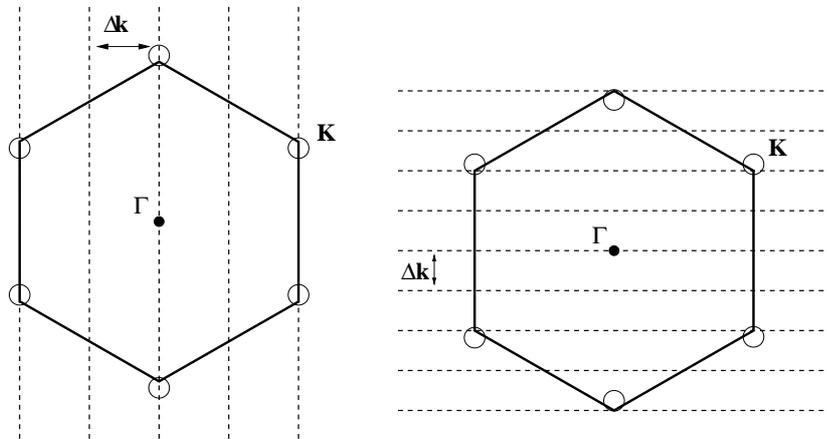


Abbildung 2.5: Brillouinzone einer (2,2)-Röhre (links) und einer (6,0)-Röhre (rechts). Die Kreise geben die Lage der Kreuzungspunkte der π - und π^* -Bänder an, nach Berücksichtigung der Krümmung der Röhren. Die „armchair“-Röhre bleibt metallisch, die „zigzag“-Röhre jedoch nicht.

K-Punkt trifft muss gelten: $\vec{K}\vec{C} = 2\pi j$.

Es ist $\vec{K} = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3\sqrt{3}} \right)$ und mit Gl. 2.1 folgt direkt:

$$\begin{aligned} 2n + m &= 3 \cdot j \quad , \quad \text{d.h.} \\ m - n &= 3 \cdot (j - n) = 3 \cdot l \quad , \quad \text{mit } l \in \mathbf{Z} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Ist $n - m$ ein Vielfaches von 3, so ist die Röhre metallisch, also $\frac{1}{3}$ aller möglich Nanoröhrentypen, insbesondere die „armchair“-Röhren (n,n). Alle anderen sind Halbleiter.

Die Krümmung der Graphen-Fläche ist bisher nicht berücksichtigt worden. Sie führt zu leichten Variationen in der Bandstruktur aufgrund der Tatsache, dass die π -Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome nicht mehr parallel stehen, sondern gegeneinander verkippt sind. Als Folge davon kreuzen sich die π - und π^* -Bänder nicht mehr direkt an den K-Punkten (Abb.2.5)[12].

Gilt $m - n = 3l \wedge m \neq n$, so treffen die Quantisierungslinien die Kreuzungspunkte nicht und es gibt eine kleine Energielücke. Diese ist jedoch im Vergleich zu der Quantisierungslücke der übrigen halbleitenden Röhren so klein, dass sich zumindest bei Raumtemperatur metallisches Verhalten zeigt (Abb.2.6). Man bezeichnet diese Röhren auch als „Quasi-Metalle“.

Bei den „armchair“-Röhren verschieben sich die Kreuzungspunkte entlang der Quantisierungslinien. Es gibt also immer Zustände an E_F und die Röhren sind metallisch.

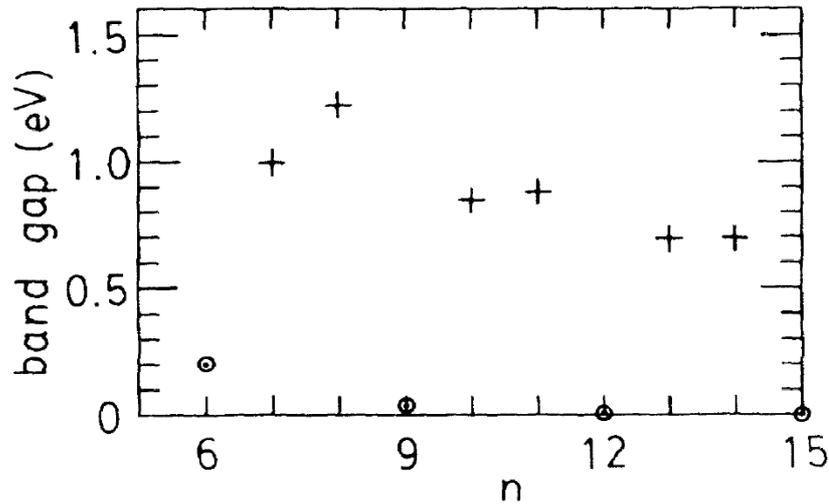


Abbildung 2.6: Bandlücke einiger „zigzag“-Röhren $(n,0)$. Für $m - n = 3l$ beträgt sie nur einige meV (Bildquelle: [13]).

2.3 Elektrischer Transport

In diesem Abschnitt wird der Transport durch ideale Nanoröhren erläutert. Defekte in der Gitterstruktur und daraus resultierende Streuvorgänge werden nicht berücksichtigt. Ebenso wird die Streuung an Phononen außer Acht gelassen.

Ausgehend von der Bandstruktur der metallischen Röhren erfolgt der elektrische Transport durch die beiden sich an der Fermi-Energie kreuzenden Bänder. Mit der Spinentartung ergeben sich 4 Moden. Der Leitwert beträgt bei voller Transmission somit vier Leitwertquanten, d.h. $4\frac{e^2}{h}$. Das entspricht einem Widerstand von 6.47 k Ω . Im Experiment ist der absolute Leitwert in der Regel durch die Kontaktwiderstände zwischen Röhre und metallischen Elektroden reduziert. Bei halbleitenden Nanoröhren ist der Leitwert durch die Bandlücke unterdrückt. Im Folgenden wird der Transport in metallischen und halbleitenden Röhren getrennt dargestellt.

Das vorliegende Röhrenmaterial besteht aus inhomogenen Bündeln, die sowohl halbleitende als auch metallische Röhren enthalten (s.Kap. 2.4). Unter der Annahme, dass jede Röhrenform mit der selben Häufigkeit auftritt, ist jede dritte Röhre metallisch. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens mindestens einer metallischen unter z.B. 7 Röhren beträgt 94% [14]. Der Transport wird dann immer durch die metallischen Röhren dominiert werden. Zudem wird in Kapitel 3.2.2 noch erläutert werden, dass als Folge unseres Depositionsverfahrens stets mindestens eine metallische Röhre in den kontaktier-

ten Bündeln zu erwarten ist. Des Weiteren sind noch Wechselwirkungen der Röhren untereinander in Betracht zu ziehen. Die Röhren werden durch VAN DER WAALS-Kräfte untereinander zusammengehalten. Der Elektronenaustausch zwischen metallischen Röhren ist jedoch in inhomogenen Bündeln, die aus Röhren unterschiedlicher Chiralität bestehen, stark unterdrückt [15]. Die metallischen Röhren können deshalb als voneinander isoliert betrachtet werden. Für den Transport ist nur entscheidend, wieviele metallische Röhren zu den Elektroden Kontakt haben und zur Leitung beitragen.

2.3.1 Halbleitende Nanoröhren

Zwei Aspekte bestimmen den elektrischen Transport in halbleitenden Röhren: Die Bandlücke und Schottky-Barrieren an den Kontakten.

Aufgrund der Energielücke erfolgt der Transport thermisch aktiviert. Je höher die Temperatur, desto stärker ist die Ableitung der Fermi-Verteilungsfunktion um die Fermi-Energie verbreitert und um so mehr Ladungsträger gelangen ins Leitungsband. Dies ist natürlich auch stark von der Dotierung [16] abhängig und damit von der Lage der Fermi-Energie bezüglich der Bandlücke. Der Einfluss von Dotierungen auf den elektrischen Transport ist auch schon speziell untersucht worden [17]. Insbesondere wird der Einfluss verschiedener Gase durch Dotierungseffekte erklärt [18], weswegen halbleitende Kohlenstoff-Nanoröhren als chemische Sensoren dienen könnten [19].

Betrachten wir nun die Kontakte zwischen halbleitender Röhre und metallischer Elektrode. An einer Metall/Halbleiter-Grenzfläche kann sich eine sogenannte Schottky-Barriere ausbilden. Ist z.B. die Austrittsarbeit eines Metalls grösser als das elektrochemische Potenzial eines angrenzenden n-Halbleiters, so gehen Elektronen vom Halbleiter auf das Metall über. Dort baut sich eine negative Grenzflächenladung auf, die als Barriere für weitere Ladungsträger, in diesem Fall Elektronen, wirkt. Analog baut sich bei einem p-Halbleiter eine Schottky-Barriere auf, wenn das Metall eine kleinere Austrittsarbeit besitzt.

Die wesentliche Eigenschaft des elektrischen Transports durch einen Halbleiter besteht darin, dass er durch eine Gate-Elektrode gesteuert werden kann. Ein elektrisches Potenzial influenziert in den Halbleiter Ladungsträger oder entzieht ihm diese. Es wird also das elektrochemische Potenzial verschoben. Ein Bauteil mit dieser Eigenschaft bezeichnet man als polaren Feldeffekttransistor (FET). Zum Beispiel wird in einem p-Halbleiter, in dem Löcher den Transport dominieren, der Leitwert durch eine positive Gate-Spannung unterdrückt und eine negative stark erhöht (Abb. 2.7).

Die Gate-Spannung hat jedoch nicht nur Einfluss auf die Fermi-Energie der Nanoröhre, sondern insbesondere auch auf die Elektrostatik an den Schottky-

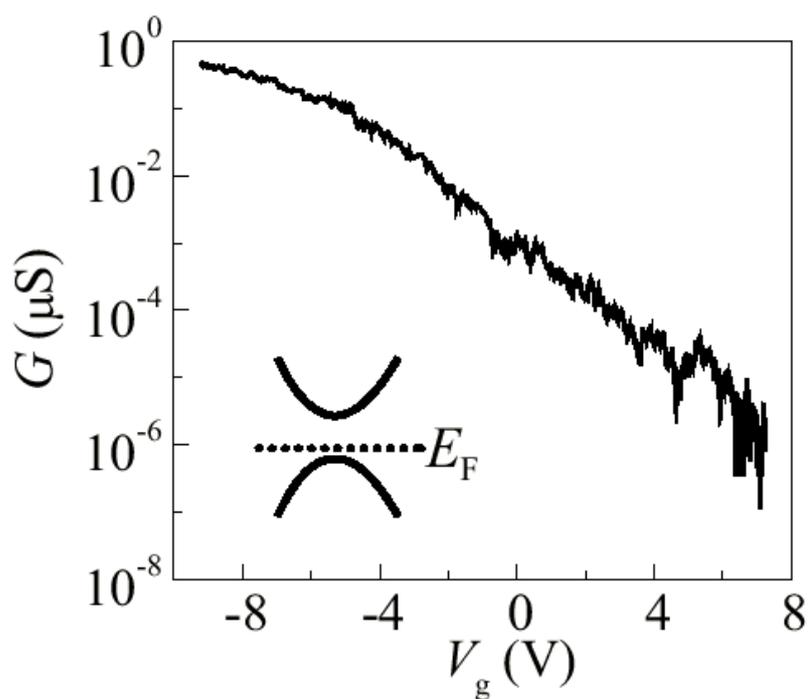


Abbildung 2.7: Abhängigkeit des Leitwertes von der Gate-Spannung einer *p*-dotierten halbleitenden Nanoröhre. Die eingefügte Skizze zeigt die Bandstruktur im Bereich der Bandlücke. Es gibt keine Zustände an der Fermi-Energie (Bildquelle: [5]).

Barrieren. Der Transport wird durch die Veränderung der Barrierenhöhe mit der Gate-Spannung wesentlich mitbestimmt. Es wird teilweise sogar angenommen, dass dies der entscheidende Einfluss der Gate-Spannung ist [20]. Hierbei wird auch vermutet, dass der wesentliche Effekt, den z.B. Sauerstoff auf eine halbleitende Nanoröhre ausübt, nicht ein Dotieren derselben ist. Viel eher wird die Austrittsarbeit des Metalls und damit wieder die Schottky-Barriere verändert.

Es ist auch ambipolares Verhalten beobachtbar, je nach Lage der Fermi-Energie und der Austrittsarbeiten der Metallelektroden [20, 4].

Die Funktionsweise eines Nanoröhren-FET ist offensichtlich recht komplex und Gegenstand aktueller Forschung.

Nun wird die Temperaturabhängigkeit des Leitwerts bei einer Gate-Spannung, bei der der FET leitet, betrachtet. Auch hier sind mehrere Aspekte in Betracht zu ziehen. Zum einen wird der Tunnelprozess durch die Barrieren bei Erhöhung der Temperatur aktiviert, zum anderen werden Ladungsträger durch thermische Emission aus dem Metall in die Nanoröhre induziert. Beide Prozesse sorgen für ein exponentielles Ansteigen des Stromes, wobei der erste bei tiefen Temperaturen dominiert, der zweite bei hohen (Abb. 2.8)[4]. Dieses Ergebnis kann als Bestätigung der dominierenden Rolle der Schottky-Barrieren angesehen werden. Die Dotierung eines Halbleiters beeinflusst die thermische Aktivierung des Transports über die Bandlücke. Diese Temperaturabhängigkeit ist allerdings von untergeordneter Bedeutung.

2.3.2 Metallische Nanoröhren

Der elektrische Transport in metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren zeigt in verschiedenen Temperaturregimes ein unterschiedliches Verhalten. Daher erfolgt eine getrennte Betrachtung dieser Bereiche.

Zuerst wird das Raumtemperatur-Verhalten betrachtet.

In einem Metall tragen viele Ladungsträger zum Transport bei, da die Zustandsdichte im Bereich der Fermi-Energie E_F von Null verschieden ist. Verschiebt man E_F ein wenig, ändert sich daran nichts. Es wird also keine Abhängigkeit des Leitwertes von einer Gate-Spannung beobachtet (Abb. 2.9).

Die Form der Strom-Spannungs-Kennlinie hängt sehr stark von den Kontakten ab. Sind diese ideal, d.h. die Kontaktwiderstände vernachlässigbar, ist ein ohmsches Verhalten zu erwarten. In der Regel sind die Kontakte aber hochohmig ($\approx 1\text{M}\Omega$) und stellen Tunnel-Barrieren dar. Der Transport ist unterdrückt und die Strom-Spannungs-Kennlinien sind nichtlinear mit einer

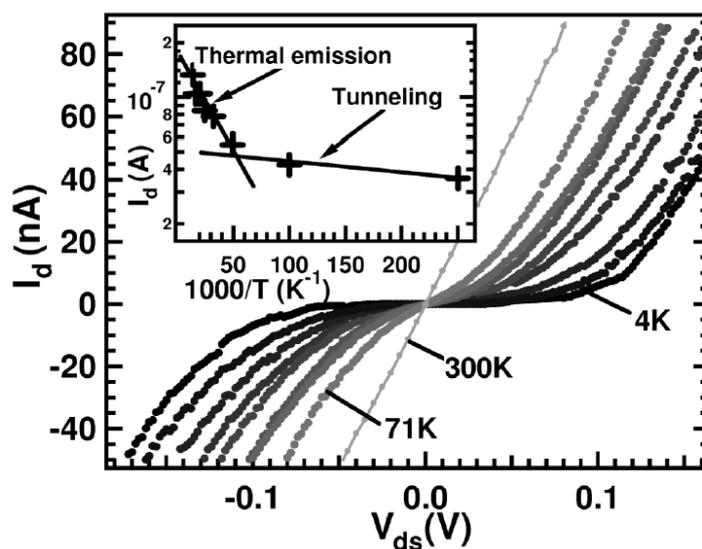


Abbildung 2.8: Strom-Spannungs-Kennlinien einer halbleitenden Röhre bei verschiedenen Temperaturen. Kleines Bild: Temperaturabhängigkeit des Stromes bei einer Spannung von 150 mV (Bildquelle: [4]).

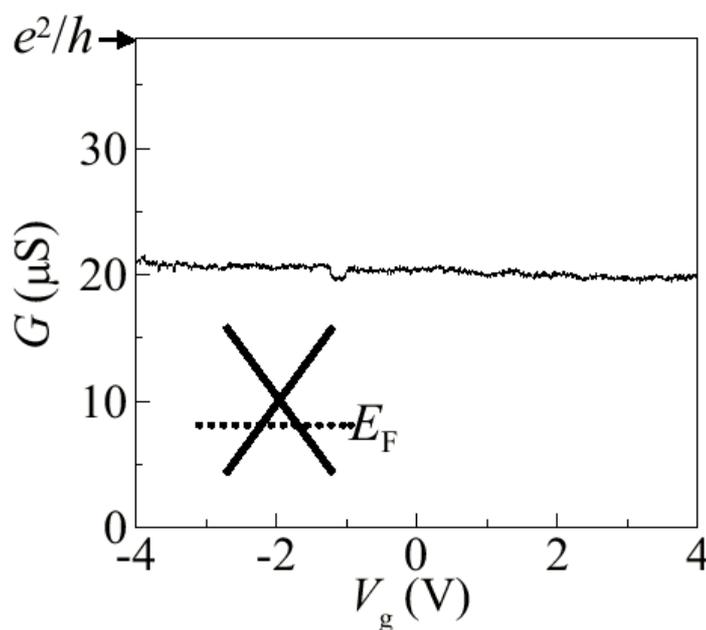


Abbildung 2.9: Abhängigkeit des Leitwertes von der Gate-Spannung einer metallischen Nanoröhre. Die eingefügte Skizze zeigt die Bandstruktur im Bereich der sich an den K-Punkten kreuzenden Bänder. Es gibt Zustände an der Fermi-Energie (Bildquelle: [5]).

positiven Krümmung bei positiver Spannung.

Bei tiefen Temperaturen kommt ein wichtiger Aspekt aus der mesoskopischen Physik ins Spiel. Können die Kontakte als Tunnel-Barrieren betrachtet werden, so ist die Nanoröhre ein Quantenpunkt, d.h. ihre Ladung quantisiert. Man beobachtet eine Coulomb-Blockade. Das bedeutet, dass man für den elektrischen Transport die Ladungsenergie U des Quantenpunkts, verursacht durch eine Elementarladung, überwinden muss. Erst wenn die angelegte Spannung grösser ist als $\frac{U}{e}$, fließt Strom [21]. U ist mit der Kapazität C verknüpft:

$$U = \frac{e^2}{2C} \quad (2.6)$$

Zur Abschätzung der Selbstkapazität einer Nanoröhre wird das Feld einer Linienladung der Länge L in ein Nah- und ein Fernfeld unterteilt. Das Fernfeld bei $r > L/2$ ähnelt dem einer Punktladung, das Nahfeld bei $r < L/2$ dem einer unendlich langen Linienladung. Die Anschlussbedingung bei $L/2$ hebt die Divergenz des zylindrischen Potentials auf. Daraus ergibt sich für die Kapazität einer Nanoröhre:

$$C = 2\pi\epsilon_0\epsilon L \frac{1}{1 + \ln \frac{L}{2r}} \quad (2.7)$$

Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2.5$ setzt sich aus den beiden Halbräumen mit $\epsilon = 1$ und $\epsilon = 4$ (SiO_2) zusammen. Bei einer Röhrenlänge von $L = 300 \mu\text{m}$ und einem Röhrenradius von 0.5 nm ergibt sich: $U \approx 12.9 \text{ meV}$.

Für $T \ll \frac{U}{k_B} \cong 150 \text{ K}$, sollte die Coulomb-Blockade in diesem Fall beobachtet werden können.

In Abhängigkeit einer Gate-Spannung werden sogenannte Coulomb-Oszillationen sichtbar (Abb. 2.10). Ist ein Ladungsenergie-Niveau des Quantenpunkts in Resonanz mit der Fermi-Energie der Elektrode, so wird die Blockade aufgehoben. Mit wachsender Gate-Spannung ist nacheinander resonantes Tunneln über die Niveaus mit der Ladungsenergie von einem, zwei, drei usw. zusätzlichen Ladungsträgern auf dem Quantenpunkt möglich. Das selbe gilt umgekehrt für eine abnehmende Gate-Spannung.

Durch die räumliche Beschränkung eines Ladungsträgers auf den Bereich zwischen den Tunnelbarrieren steht ihm eine begrenzte Zahl von Zuständen zur Verfügung und die Wellenzahlen k sowie die Gesamtenergie ist quantisiert. Für ein Teilchen in einem eindimensionalen Kasten der Länge L gilt für den Abstand der Energieniveaus („level-spacing“) [5, 22]:

$$\Delta E = \frac{dE}{dk} \frac{\Delta k}{2} = \hbar v_F \frac{\pi}{2L} \approx \frac{1 \text{ meV}}{L [\mu\text{m}]} \quad (2.8)$$

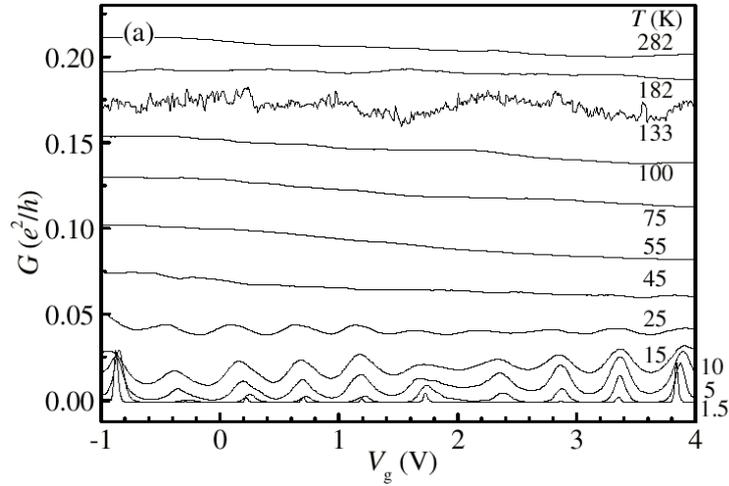


Abbildung 2.10: Gate-Abhängigkeit des Leitwertes einer metallischen Nanoröhre bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von 25 K werden Coulomb-Oszillationen sichtbar. Die Kurve bei 133 K ist die einzige nicht geglättete (Bildquelle: [5]).

Der Faktor $1/2$ berücksichtigt die beiden π -Energiebänder unter Annahme der Aufhebung ihrer Entartung.

Nun wird der mittlere Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und tiefen Temperaturen ($\ll 100$ K) betrachtet. Hier wird der Einfluss der Eindimensionalität der Kohlenstoff-Nanoröhren offenbar. In drei Dimensionen beschreibt das Konzept der Fermi-Flüssigkeit auch wechselwirkende Systeme. Es existiert eine 1:1 Korrespondenz zwischen Anregungen des wechselwirkenden Systems und des nicht wechselwirkenden Systems. In einer Dimension bedeutet aber die Tatsache, dass die Fermifläche nur noch aus zwei Punkten besteht, die Existenz einer eindeutigen Zuordnung $E(k)$. Dies führt dazu, dass Energieänderungen eines Ladungsträgers Auswirkungen auf viele andere haben. Es sind nur noch kollektive Anregungen möglich (u.a. Spinonen, Holonen) und man spricht von einer sogenannten Luttinger-Flüssigkeit [23, 24, 25].

Ist die Ankopplung einer Luttinger-Flüssigkeit an äußere Elektroden ideal, d.h. die Transmission durch die Kontakte ist $T = 1$, so wird, wie im wechselwirkungsfreien Fall, der Leitwert $G = 4\frac{e^2}{h}$ einer Nanoröhre erwartet. Das Verhalten als Luttinger-Flüssigkeit ist in diesem Fall im Leitwert nicht nachweisbar [26].

Stellen die Kontakte jedoch Tunnelbarrieren dar, so ist ein charakteristisches

Verhalten zu beobachten [8]. Bei kleinen Spannungen ($eU \ll k_B T$) folgt die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes einem Potenzgesetz:

$$G(T) \propto T^\alpha \quad (2.9)$$

Bei hohen Spannungen ($eU \gg k_B T$) gilt für den differentiellen Leitwert:

$$\frac{dI}{dV} \propto V^\alpha \quad (2.10)$$

Das Verhalten einer Nanoröhre beim elektrischen Transport als Luttinger-Flüssigkeit gilt zwar auch bei tiefen Temperaturen, insbesondere gilt Gl. 2.10. In diesem Bereich kommt jedoch auch die Coulomb-Blockade zum Tragen und der Leitwert wird stärker unterdrückt.

Der Exponent α hängt von der Zahl der Transportkanäle ab und bei Nanoröhren insbesondere davon, ob die Ladungsträger in das Ende einer Röhre („end-Kontakt“, α_{end}) tunneln oder in die Mantelfläche („bulk-Kontakt“, α_{bulk}) [27, 28, 8]:

$$\begin{aligned} \alpha_{end} &= \frac{(g^{-1} - 1)}{4} \\ \alpha_{bulk} &= \frac{(g^{-1} + g - 2)}{8} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Hierbei ist g ein Parameter zwischen 0 und 1, der die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wiedergibt. Der Fall $g = 1$ beschreibt die wechselwirkungsfreie Fermi-Flüssigkeit. g , ergibt sich als Verhältnis der Fermi- und der Plasmon-Geschwindigkeit $g = \frac{v_F}{v_\rho}$ [8]. v_ρ ist grösser als v_F , was sich in der Trennung von Spin- und Ladungsanregungen widerspiegelt, und hängt von der Abschirmlänge R_S ab:

$$v_\rho = \sqrt{v_F \left[v_F + \frac{2e^2}{\pi^2 \epsilon_0 \hbar} \ln \frac{R_S}{R} \right]} \quad (2.12)$$

R bezeichnet dabei den Radius der Nanoröhre. Mit einer angenommenen Abschirmlänge von 50 nm, $R = 0.5$ nm und der Fermi-Geschwindigkeit von Graphit $v_F = 8 \cdot 10^5$ m/s [10] ergibt sich: $g \approx 0.17$. Damit werden die Exponenten abgeschätzt zu $\alpha_{bulk} \approx 0.5$ und $\alpha_{end} \approx 1.18$.

Allerdings erwartet man im Experiment Abweichungen von diesen theoretischen Werten, da die Abschirmlänge R_S von der Geometrie und dem umgebenden Dielektrikum abhängen. Zwar ist g stabil gegen Änderungen der Abschirmlänge aufgrund der logarithmischen Abhängigkeit, aber die Exponenten α sind aufgrund der reziproken Abhängigkeit (Gl. 2.11) sehr sensitiv

auf Änderungen von g . Aus $g = 0.2$ ($R_S \approx 15$ nm) folgt $\alpha_{bulk} \approx 0.4$ und $\alpha_{end} \approx 1$. Die Abschirmlänge R_S ist sicher auch abhängig von der Dicke der isolierenden Oxidschicht, auf der sich die Elektroden und die Röhre befinden. Von Probe zu Probe sind Variationen in den Exponenten zu erwarten.

Experimentell wurden tatsächlich unterschiedliche Exponenten beobachtet, je nachdem ob die Röhre auf oder unter den Elektroden liegt [5]. Im ersten Fall ist der Exponent deutlich niedriger und offensichtlich liegt ein bulk-Kontakt vor. Sind die Elektroden auf die Röhren aufgedampft, scheinen die Ladungsträger in die Röhrenenden zu tunneln, also ein end-Kontakt vorzuliegen. Betrachtungen der Coulomb-Blockade zeigen zudem, dass in diesem Fall die Kapazität und damit die Länge des Quantenpunktes mit dem Elektrodenabstand übereinstimmen. Entweder wird die Röhre durch das Aufdampfen abgeschnitten oder das elektronische System modifiziert. Diese Fragen sind noch nicht geklärt. Außerdem wurden noch nie an der selben Nanoröhre Messungen in beiden Konfigurationen durchgeführt. Mit der in dieser Arbeit vorgestellten Kontaktierungsmethode sollte dies jedoch möglich sein.

2.4 Herstellung von Nanoröhren

Das Prinzip aller Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren beruht darauf, dass Kohlenstoff in atomare Form gebracht wird und sich zu Nanoröhren neu anordnet.

Bei zwei Verfahren wird Graphit in einer heißen Edelgasatmosphäre durch eine Bogenentladung [29] oder durch Laserbeschuss (Laserablation) [30] sublimiert. Bei geeigneter Wahl der Parameter entstehen mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren. Zur Herstellung von einwandigen Röhren werden dem Graphit Katalysatorpartikel aus Nickel, Eisen, Kobalt oder Yttrium beigefügt. Auf diesen Partikeln beginnt das Wachstum der Röhren.

Beim sogenannten HiPCO-Verfahren (High Pressure Carbon Monoxide) wird unter hohem Druck Kohlenstoffmonoxid zersetzt [31]. Ausgangsprodukt ist Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) und freiwerdende Eisenpartikel wirken als Katalysator.

Der Nachteil dieser Verfahren sind die Verunreinigungen durch Katalysatorpartikel, amorphen Kohlenstoff und Fullerene.

Eine Möglichkeit diese Verunreinigungen zu vermeiden ist die Herstellung mittels CVD (chemical vapor deposition)[32]. Dabei werden die Katalysatorpartikel auf eine geheizte Oberfläche aufgebracht und gasförmige Kohlenstoffverbindungen zugegeben. Zudem können durch Strukturierung der Katalysator-Partikel auf der Oberfläche Nanoröhren gezielt wachsen. Der Nachteil des Verfahrens ist, dass keine größeren Mengen an Nanoröhren

hergestellt werden können.

Die Nanoröhren, die bei den Messungen in dieser Arbeit verwendet wurden, sind am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) mittels Laserablation hergestellt worden [33]. Das Rohmaterial wurde in Salpetersäure gereinigt, in Dimethylformamid (DMF) suspendiert und durch Ultraschallbehandlung dispergiert. Aufgrund von van-der-Waals-Kräften haften die Röhren sehr stark aneinander, bilden Bündel und diese wiederum neigen dazu sich zu verflechten. Durch die Ultraschallbehandlung werden zumindest die Bündel voneinander getrennt. Die Messungen wurden mit stark verdünnten Suspensionen (transparent) durchgeführt. Unmittelbar vor dem Kontaktieren erfolgte eine etwa zweistündige Ultraschallbehandlung, da die Bündel dazu neigen, sich wieder aneinander zu lagern.

Kapitel 3

Experimentelles

Ziel ist es, eine anorganische Maske herzustellen, durch die mehrmals Elektrodenpaare deckungsgleich aufgedampft werden können [34]. In unserem Fall soll dies im Speziellen vor und nach der Deposition der Nanoröhren geschehen. Damit die Elektroden bei der Deposition von oben frei zugänglich sind, wird neben die Elektrodenspitzen ein Fenster strukturiert unter dem die Elektroden nach einer Schattenbedampfung zu liegen kommen (Abb.3.1). Hierfür ist ein großer Unterschnitt notwendig.

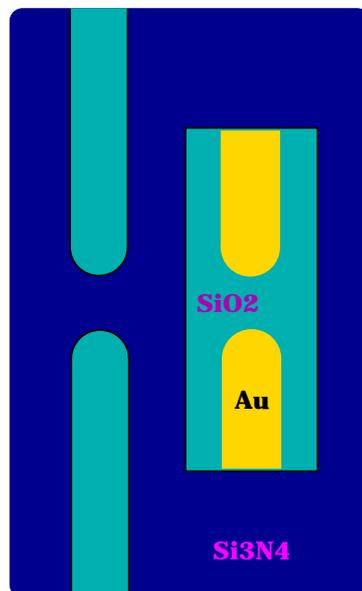


Abbildung 3.1: Aufsicht auf die freitragende anorganische Maske, durch die von schräg links die Elektroden aufgedampft sind. Sie liegen unter dem strukturierten Fenster in der Maske

An diesen Proben sollen dann, idealerweise vor und nach dem zweiten Bedampfen, Messungen der Strom-Spannungs-Kennlinien bis hinab zu Temperaturen von 4 K und der Temperaturabhängigkeit des Leitwertes erfolgen.

3.1 Herstellung der Elektroden

3.1.1 Waferpräparation

Zur Verfügung steht ein dreischichtiger Wafer aus Silizium, 800 nm Siliziumoxid (SiO_2) und 200 nm Siliziumnitrid (Si_3N_4).

Dieser wird mit etwa 700 nm Polymethylmethacrylat (PMMA NANOTM 950k) als Resist für die Elektronenstrahlithografie beschichtet. Hierzu wird der Wafer auf einem Spin-Coater in Rotation versetzt und das in Anisol gelöste PMMA mit einer Pipette daraufgegeben. So verteilt sich das PMMA gleichmäßig auf dem Wafer und bildet eine homogene Schicht. Die Schichtdicke wird im Wesentlichen durch die Rotationsgeschwindigkeit bestimmt, wobei sich ein Kräftegleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und Oberflächenspannung einstellt.

Die Spinparameter lauten im Einzelnen:

- in 10 s beschleunigen auf 2000 U/min
- Rotationsgeschwindigkeit 90 s halten
- in 10 s abbremsen bis zum Stillstand

Anschließend wird der Wafer eine halbe Stunde bei 165°C im Ofen ausgebacken, wobei das Lösungsmittel verdampft und das PMMA hart wird. Für die weitere Prozessierung wird der Wafer in einzelne Chips von etwa 5×10 mm zerteilt.

Bei diesem Prozess erreicht man eine Schichtdicke von ca. 350 nm. Um zu einer dickeren Schicht zu gelangen, könnte man die Rotationsgeschwindigkeit noch weiter herabsetzen. Unter 2000 U/min wird jedoch keine homogene Schicht mehr erreicht. Folglich wird obiger Prozess zweimal hintereinander durchgeführt. Dabei ist nur darauf zu achten, die PMMA-Lösung nicht unnötig lange auf der schon erhärteten PMMA-Schicht zu lassen, da diese sonst wieder angelöst wird. Der Spin-Prozess sollte also unverzüglich gestartet werden.

3.1.2 Lithografie

Elektronenstrahlithografie bezeichnet einen Prozess, bei dem in eine elektronenempfindliche Schicht, dem Resist, eine Struktur mittels eines fokussierten Elektronenstrahls übertragen wird. Der Resist ist in diesem Fall PMMA, dessen vernetzte Kohlenwasserstoffketten durch die Elektronen aufgebrochen werden.

Die Belichtung, auch „Schreiben“ der Struktur genannt, erfolgt mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM), dessen Elektronenstrahl durch ein Lithographiesystem gezielt gesteuert werden kann. Die Koordinaten werden aus einer CAD-Datei ausgelesen und von einem Digital-Analog-Wandler als XY-Signale an die Auslenkungseinheit des REM gesendet.

Auf einen Chip werden vier Elektrodenpaare geschrieben. Die Elektroden-spitzen sind etwa 200 nm breit und haben einen Abstand von 300 nm. Jede Elektrode ist mit breiten Zuleitungen (40 μm) und Kontaktierungsflächen („Pads“, 400 \times 500 μm) versehen.

Anschließend folgt der Entwicklungsvorgang. Die belichteten Bereiche haben für ein Lösungsmittel, den Entwickler, eine höhere Löslichkeit. Hier wird dafür Methylisobutylketon (MIBK) verwendet, gemischt mit Isopropanol im Verhältnis 1:3. Die Geschwindigkeit des Entwicklungsvorganges ist dabei von den Kettenlängen des PMMA abhängig, weshalb die belichteten Bereiche zuerst aufgelöst werden und dann die Entwicklung durch Spülen mit Isopropanol gestoppt wird (Abb.3.2). Der ganze Prozess dauert etwa 10 Sekunden.

3.1.3 Ätzen der anorganischen Maske

In zwei Ätz-Prozessen wird nun die anorganische Maske erstellt. Der erste wird als sogenanntes „Trockenätzen“ der zweite als „Nassätzen“ bezeichnet.

Zuerst wird die in PMMA geschriebene Struktur 1:1 auf die darunterliegende Si_3N_4 -Schicht übertragen. Dies erfolgt durch reaktives Ionenätzen (RIE, reactive ion etching). In eine Vakuumkammer ($\approx 10^{-6}$ mbar) wird Trifluormethan (CHF_3) eingelassen, und mittels einer Radiofrequenz-Quelle (13.6 MHz) eine Gasentladung gezündet. Dabei werden die Gasmoleküle teilweise ionisiert. Über dem Kathodenteller, auf dem sich die Probe befindet, baut sich so eine Gleichspannung auf, die die Ionen auf die Probe beschleunigt. Bei Stoßprozessen der Gasmoleküle bilden sich zusätzlich Radikale, die che-

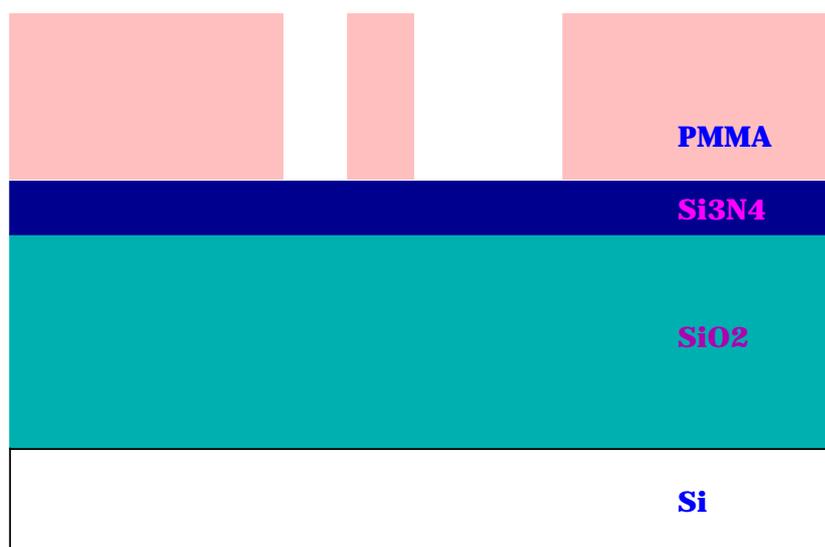


Abbildung 3.2: *Strukturquerschnitt nach der Entwicklung*

misch sehr reaktiv sind. Der Ätzprozess an der Oberfläche der Probe erfolgt so durch zwei unterschiedliche Komponenten. Zum einen die rein physikalische, auch Sputtern genannt, wobei durch den Impuls der Gasteilchen Atome aus der Oberfläche herausgeschlagen werden. Zum anderen die chemische, die zur chemischen Reaktion mit dem Oberflächenmaterial führt. Ziel ist es, stets gasförmige Reaktionsprodukte zu bekommen, die aus der Reaktionskammer abgepumpt werden können. Beim speziellen Fall des CHF_3 bedeutet dies, dass zur Vermeidung der Bildung von Teflon (Polytetrafluorethan), welches sich auf der Probe ablagern würde, dem Gasfluss eine kleine Menge Sauerstoff beigefügt wird. So wird der Kohlenstoff zu CO_2 verbrannt.

Hauptsächlich durch Regulierung des Gasdruckes und der eingestrahlten Leistung kann der Grad der Isotropie des Ätzprozesses eingestellt werden. Je höher der Druck, desto geringer ist die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle und desto isotroper wird die Impulsverteilung und damit auch der Ätzprozess. Bei diesem Prozess ist höchste Anisotropie erwünscht. Es sollen möglichst senkrechte Wände in die Nitrid-Schicht geätzt werden, ohne die PMMA-Maske, und damit die Struktur zu verbreitern. Die PMMA-Schicht ist deshalb so dick gewählt worden, weil sie ebenfalls geätzt wird und stark abdünnt. Wenn die Nitrid-Schicht durchgeätzt ist, bleibt vom PMMA nur noch ein kleiner Anteil (100 - 200 nm). Im Folgenden wird diese Dicke aber noch sehr entscheidend sein. Es sollte nicht zuviel und nicht zuwenig PMMA übrig bleiben. Der entscheidende Steuerungsparameter hierfür ist der Sauerstoffanteil im Gasfluss, der Kohlenstoff zu CO_2 verbrennt. Es erweist sich als

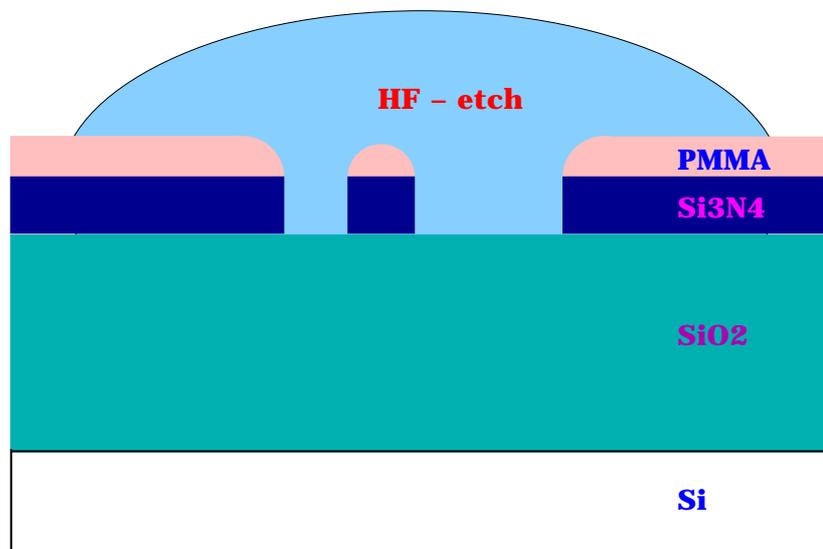


Abbildung 3.3: Strukturquerschnitt nach Ionenätzen und eingetaucht in Flusssäure

geeignet, einem CHF_3 - Fluss von 30 sccm einen Sauerstoffanteil von 1.6 sccm beizufügen. Bereits Abweichungen von 0.1 sccm bewirken eine Änderung der restlichen PMMA-Dicke von etwa 30 - 50 nm. Die Parameter im einzelnen lauten:

- $p = 20$ mTorr
- $P = 60$ W
- CHF_3 : 30 sccm ; O_2 : 1.6 sccm
- resultierende Gleichspannung: 246 ± 2 V
- $t = 23$ min

Der zweite Ätzprozess bewirkt den erwünschten Unterschnitt. Dazu wird der Chip in Flusssäure (HF, hier: Ammoniumfluorid-Ätzmischung 87.5 - 12.5) geworfen (Abb.3.3), die selektiv nur das Siliziumoxid auflöst, die Nitridschicht und das PMMA jedoch nicht. Das geschieht isotrop und so wird die Nitrid-Maske unterhöhlt. Es wird gerade solange geätzt (etwa 5:30 min), dass noch eine Oxidschicht von rund 200 nm übrig bleibt, die die danach aufgedampften metallischen Elektroden voneinander isoliert. Der Ätzvorgang wird durch Spülen mit Wasser gestoppt.

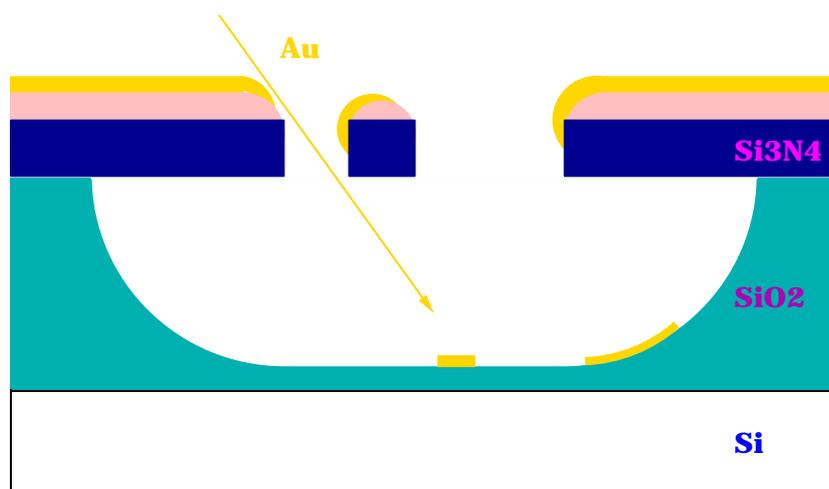


Abbildung 3.4: Strukturquerschnitt nach dem Aufdampfen der Goldschicht

3.1.4 Aufdampfen der Elektroden und Lift-off

Zum Zweck der Schattenbedampfung wird der Chip in eine Ultrahochvakuumkammer (Basisdruck: $\approx 1 \cdot 10^{-8}$ mbar) eingebaut. Das Metall wird durch ein Elektronenstrahlverdampfungssystem aufgetragen. Dabei befindet sich das Metall in einem Kohlenstofftiegel, der von einem Wolframdraht berührungsfrei umwickelt ist. Dieser wird durch einen Heizstrom zur Emission von Elektronen angeregt, die durch eine angelegte Spannung von etwa 1 kV auf den Tiegel beschleunigt werden. So wird eine hohe Heizleistungsdichte am Tiegel erzeugt, die das Metall zum Verdampfen bringt. Durch den niedrigen Druck ist die mittlere freie Weglänge in der Kammer so groß, dass die Metallatome kaum miteinander stoßen und ein gerichteter Strahl auf der Probe ankommt.

Die Schichtdickenmessung erfolgt mit einem Schwingquarz, dessen Eigenfrequenz sich durch abgelagertes Metall verändert.

Zur Haftvermittlung wird zuerst etwa ein Nanometer Titan aufgedampft und darauf dann, als eigentliches Elektrodenmaterial, 60 nm Gold. Beides geschieht unter einem Einfallswinkel von 42° zur Normalen. Dadurch kommen die Elektrodenanschlüsse unter dem daneben strukturierten Fenster zu liegen (Abb.3.4). Der azimutale Winkel wird zudem, nachdem 30 nm Gold aufgedampft sind, um etwa 10° verändert, sodass die Elektrodenanschlüsse noch etwas näher zusammenrücken. Außerdem sind dann die vordersten 200 nm nur halb so dick.

Nun folgt der sogenannte Lift-off. Der Chip wird in Aceton gelegt, wodurch das restliche PMMA aufgelöst und die daraufliegende Goldschicht weggeschwemmt wird. Zur Unterstützung des Ablösevorganges wird das Acetonbad kurz in ein Ultraschallbad gehalten. Die obere Metallfläche wird so fast vollständig entfernt. Einzig an den der Aufdampfrichtung zugewandten Kanten bleibt ein schmaler Streifen übrig, zumal auch das PMMA an den Kanten stärker abgedünnt ist. Dieser Metallstreifen erwies sich für nachfolgende Experimente als störend und in Kap. 3.3 wird dazu detailliert Stellung bezogen.

Die im vorigen Abschnitt erwähnte Bedeutung der Schichtdicke des PMMA wird hier ersichtlich. Bleibt nach dem Ionenätzen zu wenig PMMA übrig, so gelingt der Lift-off nicht mehr zuverlässig. Insbesondere werden die Metallstreifen an den Kanten breiter. Ist die PMMA-Schicht jedoch zu dick, so ist die Maske für die Schattenbedampfung zu hoch. Die Elektroden werden, rein geometrisch bedingt, sehr schmal. Daher wird mit dem O₂-Gehalt beim Ätzen die Schichtdicke des PMMA reguliert.

Beim zweiten Aufdampfen von nun etwa 30 nm Gold nach dem Kontaktieren der Nanoröhren erfolgt, im Unterschied zum ersten, kein Lift-off, da keine PMMA-Schicht mehr vorhanden ist. Zur Reduzierung der Wahrscheinlichkeit von metallischen Kontakten zwischen der Struktur und der oberen Goldfläche, z.B. durch Si-Splitter, die eine Brücke bilden, wird ein Großteil des Chips mit Klebestreifen abgeklebt. Ein Fenster von etwa 2 × 2 mm über den Elektroden bleibt frei.

3.2 Kontaktierung der Nanoröhren

3.2.1 Elektrische Anbindung der Elektroden

Um nun an die Elektroden eine Spannung anlegen zu können, müssen sie mit Zuleitungsdrähten versehen werden. Hierzu wurden schon in der Lithografie-Struktur die Elektroden mit breiteren Zuleitungen nach außen geführt und enden in großflächigen Pads.

Der Chip wird mit einem Kohleklebepad, das auch bei tiefen Temperaturen noch hält, in ein Chip-Gehäuse eingeklebt und die Elektroden-Pads werden durch Bonddrähte aus Aluminium ($\varnothing 25 \mu\text{m}$) mit je einem Kontaktfuß (Pin) des Gehäuses verbunden (Abb.3.5). Hierbei wird der Draht mit einem Ultraschallimpuls auf die Goldfläche geschweißt.

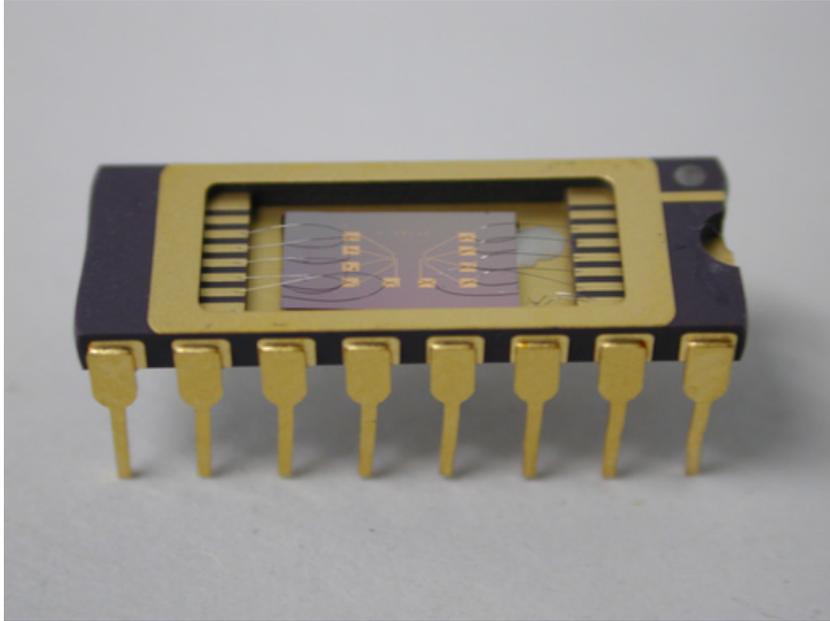


Abbildung 3.5: Gehäuse mit gebondetem Chip. Auf dem Chip sind die golden schimmernden Kontaktpads und die Zuleitungen zu erkennen. Von jedem Pad führt ein Al-Draht nach außen auf einen Kontakt des Gehäuses.

3.2.2 Dielektrophorese

Um nun die Nanoröhrenbündel zwischen die Elektroden zu platzieren, wird das Prinzip der Dielektrophorese ausgenutzt [7]. Dieses wird im Folgenden kurz erläutert.

Mit Dielektrophorese bezeichnet man die Translationsbewegung eines ungeladenen Objektes in einem inhomogenen elektrischen Feld [35]. Im Gegensatz zur Elektrophorese, bei der ein Teilchen sich entsprechend seiner Ladung entlang der Feldlinien zum einen oder anderen Pol bewegt, erfolgt bei der Dielektrophorese die Bewegung des ungeladenen Teilchens immer in Richtung des Feldgradienten, also unabhängig von der Richtung des Feldes. Betrachtet man ein leitfähiges Teilchen in einem nichtpolarisierbaren Medium, so wird es in einem elektrischen Feld polarisiert und erfährt im inhomogenen Feld eine Kraft in Richtung der größten Feldstärke. Ist nun aber das Medium selbst auch polarisierbar, so ist die Bewegungsrichtung des Teilchens vom Verhältnis der Dielektrizitätskonstanten abhängig. Denn hat nun, anschaulich gesprochen, das Medium die höhere Dielektrizitätskonstante, ist also stärker polarisierbar, so wird es in Richtung des Feldgradienten streben

und das Teilchen in die entgegengesetzte Richtung verdrängen. Man kann die dielektrophoretische Kraft durch folgende Relation beschreiben ([35], S.35):

$$F_{DEP}^{\rightarrow} \propto \varepsilon_m \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \nabla E_{rms}^2 \quad (3.1)$$

Hierbei sind ε_p und ε_m die Dielektrizitätskonstanten von Teilchen und Medium sowie E_{rms} die mittlere Feldstärke, sollte diese zeitlich nicht konstant sein.

Verwendet man ein Wechselfeld, so ändert sich für die dielektrophoretische Kraft nur insofern etwas, als dass die Dielektrizitätskonstanten frequenzabhängig sind. Der Vorteil eines Wechselfeldes ist, dass elektrophoretische Kräfte ausgemittelt werden. Man hat also keine überlagerte Bewegung, die von eventuellen Ladungen der Teilchen herrührt.

In unserem Fall sind die Teilchen nun Nanoröhrenbündel und daher kommt noch ein weiterer Aspekt ins Spiel. Die Leitfähigkeit und damit die Polarisierbarkeit von Röhren ist offensichtlich sehr anisotrop. Dies führt dazu, dass ein induziertes Dipolmoment parallel zur Röhrenachse liegt und ein Drehmoment auf die Röhren ausübt, das sie parallel zum Feld dreht. Ohne Dämpfung würden die Röhren also um die Feldrichtung oszillieren, mit Dämpfung richten sie sich zum Feld aus. In einem Wechselfeld ist diese Rotationsbewegung stark von der gewählten Frequenz sowie der Eigenfrequenz und damit über das Trägheitsmoment und die Polarisierbarkeit von der Länge der Röhren abhängig. Eine im Vergleich zur Eigenfrequenz hohe Frequenz führt zum quasistatischen Fall, bei dem kein Unterschied zum statischen Feld vorliegt. Eine hohe Frequenz sollte also eine zuverlässigere Ausrichtung der Röhren bewirken. Dies wird im Experiment auch beobachtet [36] und eine Frequenz von 1 MHz verwendet. Neben dieser Ausrichtung werden die Nanoröhren durch die dielektrophoretische Kraft zwischen die Elektroden gezogen und schließen so den Kontakt (Abb.3.6).

Bisher ist noch nicht berücksichtigt worden, dass die SWNT-Suspension inhomogen ist. Es gibt sowohl metallische als auch halbleitende Röhren, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Leitfähigkeit sehr unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten besitzen. Dies führt sogar dazu, dass bei entsprechender Wahl des Lösungsmittels nach Gl. 3.1 nur die metallischen Röhren angezogen und die halbleitenden abgestoßen werden. Tatsächlich ist dies gegenwärtig die einzige Methode zur Trennung dieser beiden Röhrenklassen [37]. Für diese Arbeit ist dies nur soweit von Bedeutung, als dass folglich in den kontaktierten Bündeln mindestens eine metallische Röhre vorhanden sein muss.

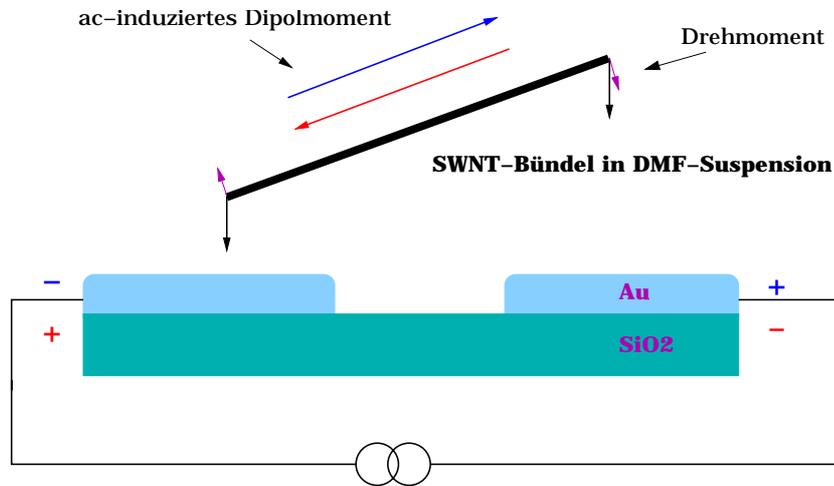


Abbildung 3.6: Kontaktieren einer Nanoröhre durch Dielektrophorese

Ein wesentlicher Punkt soll hier noch erwähnt werden. Es war noch nicht erklärt worden, warum bei der Herstellung der Elektroden ein Lift-off der oberen Goldschicht notwendig ist. Für die Dielektrophorese würde sie ein entscheidendes Hindernis darstellen. Eine metallische Fläche wirkt als Abschirmung für elektrische Felder, sodass ihre Reichweite abnimmt. Außerdem werden die Feldlinien zwischen den Elektroden verzerrt. Dies reduziert die Feldstärke und die Nanoröhren können nicht mehr kontaktiert werden.

Ziel ist es, genau ein Röhrenbündel zu kontaktieren. Eine Idee dazu ist die Verwendung eines Spannungsteilers, indem man in den Stromkreis einen Serienwiderstand einfügt. Wird der Kontakt durch ein Bündel geschlossen und niederohmig, so fällt der Großteil der Spannung am Serienwiderstand ab und keine weiteren Bündel werden kontaktiert. Dies ist aber leider eine idealisierte Vorstellung. Bei einer Frequenz von 1 MHz spielen die kapazitiven Blindwiderstände eine große Rolle. Zum einen ist da die Struktur selbst, die mit dem leitenden Si-Substrat eine Kapazität von etwa 35 pF bildet, zum anderen besitzen die Kabel selbst eine Kapazität in der selben Größenordnung, die den Serienwiderstand kurzschließt. Eine Kapazität von 35 pF führt bei einer Frequenz von 1 MHz zu einem Blindwiderstand von $\frac{1}{\omega C} \approx 5 \text{ k}\Omega$. Solange das kontaktierte Bündel also einen Widerstand besitzt, der nicht in der selben Größenordnung oder darunter liegt, werden weitere Bündel kontaktiert. Mit den verwendeten Goldelektroden stößt man aber an Grenzen im Bereich von 1 M Ω . Es ist gezeigt worden [7], dass Silberelektroden einen niedrigeren Kontaktwiderstand bewirken, aber bei

dieser Arbeit sind dabei experimentelle Schwierigkeiten aufgetaucht, die in Kapitel 4.1 erläutert werden.

Andere Möglichkeiten wären z.B., entweder die Frequenz zu senken, was jedoch wie oben erwähnt eine schlechte Ausrichtung der Röhrenbündel zur Folge hat, oder die Kapazitäten zu erniedrigen. Dies könnte zum Beispiel durch ein dickeres Oxid erreicht werden, das aber leider bei dem gegebenen Wafer nicht zur Verfügung steht. Die Vermeidung von Koaxialkabeln bringt auch keinen entscheidenden Vorteil.

Die ganzen Bemühungen zielen also in die Richtung, niederohmige Kontakte zu erreichen.

Um nun doch nur ein Bündel zu kontaktieren, muss der Kontaktierungsprozess so kurz als möglich sein. Im Idealfall entfernt man die Röhren-Suspension gerade nachdem das erste Bündel kontaktiert ist. Zur Abschätzung dieser Zeitspanne wurden bei mehreren Proben nach unterschiedlich langer Einwirkzeit die Zahl der kontaktierten Bündel im Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Unter der Annahme, dass bei gegebener Konzentration der Suspension und gegebener Spannung pro Zeiteinheit gleich viele Bündel kontaktiert werden, kann aus dem statistischen Mittel die gewünschte Zeitspanne bestimmt werden. Bei der hier verwendeten Suspension und einer Spannung von 1 V ist im Mittel nach 30 bis 45 Sekunden ein Bündel kontaktiert.

Der experimentelle Aufbau und Ablauf sieht nun wie folgt aus:

- Das Chip-Gehäuse wird in einen IC-Sockel eingebaut, dessen Pins einzeln angesteuert werden können (Abb.3.7).
- Der Pin einer Elektrode wird mit dem Innenleiter des zugeführten Koaxialkabels verbunden, der Pin der anderen Elektrode mit dem Außenleiter, der mit dem Gehäuse auf Erde liegt.
- Mit einem Funktionsgenerator wird nun eine Spannung von 1 V und 1 MHz angelegt und auf den Chip ein Tropfen ($5 \mu\text{l}$) der SWNT-Suspension gegeben.
- Nach 30 - 40 Sekunden wird der Tropfen vorsichtig mit einem Stickstoffstrom abgeblasen, der Chip mit Ethanol gespült und wieder abgeblasen.
- Nun erst wird die Spannungsquelle abgetrennt, indem der Innenleiter geerdet wird. So wird verhindert, dass das Abschalten des Funktionsgenerators eventuell einen so großen Strom induziert, dass die Nanoröhren durchbrennen.

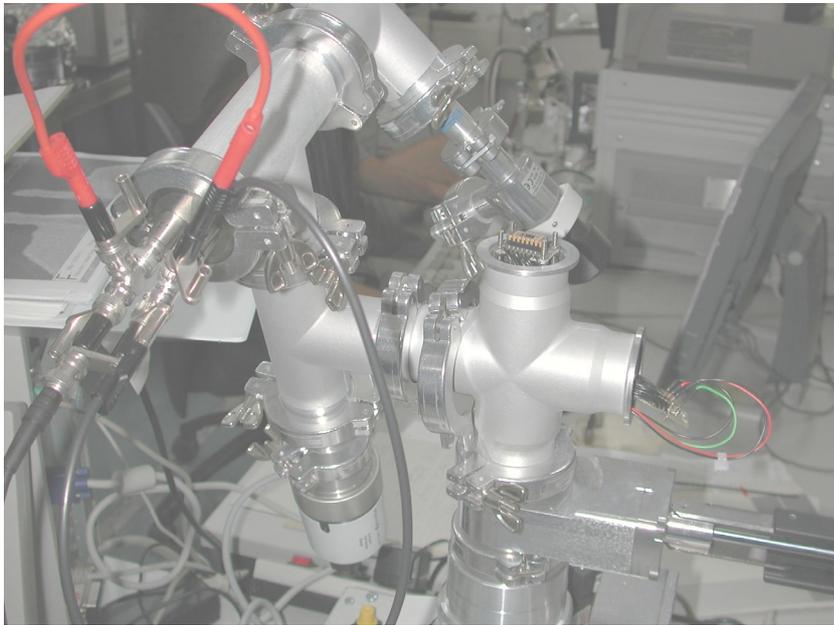


Abbildung 3.7: Chip-Gehäuse im Sockel, der in ein evakuierbares Gehäuse eingesetzt ist (Bildmitte). Mit den kleinen Kabeln rechts werden die einzelnen Pins kontaktiert und mit dem grossen roten Kabel links können sie geerdet werden.

- Mit einem Sourcemeter wird bei einer Gleichspannung von 10 mV getestet, ob ein Kontakt erreicht wurde. Allerdings sollte vorher etwa 15min gewartet werden bis jegliche Alkoholreste verdunstet sind, da diese sonst einen Kontakt vortäuschen.
- Das Chip-Gehäuse wird nun ausgebaut und in einem Lichtofen bei 280°C unter Argonfluss 10 Minuten getempert. Dadurch wird der Kontaktwiderstand erheblich reduziert bzw. ein Kontakt überhaupt erst erzielt. Typischerweise misst man danach, wieder in obigem Messaufbau, bei 10 mV einen Widerstand von 1 - 5 MΩ. Ein negativer Einfluss des Temperns auf die Röhren, d.h. ein mögliches Zerstören der Struktur und damit der elektronischen Eigenschaften, kann durch Absorptionsmessungen am selben Material ausgeschlossen werden [38].
- Ist jetzt noch kein Kontakt messbar, kann der ganze Kontaktierungsprozess wiederholt werden. Andernfalls wird im Rasterelektronenmikroskop überprüft, ob ein oder mehrere Röhrenbündel kontaktiert wurden.
- Es ist stets darauf zu achten, dass sobald das Gehäuse aus dem Sockel genommen wird, alle seine Pins kurzgeschlossen werden, damit Aufladungen auf dem Chip verhindert und dadurch mögliche Entladungen vermieden werden. Diese könnten sonst die Röhren oder gar die ganze Struktur zerstören.

Eine experimentelle Beobachtung ist, dass aus verdünnten Suspensionen, die mehr als eine Woche alt sind, keine Nanoröhren mehr deponiert werden. Es wurde deshalb immer nach 2 Tagen eine neue verdünnte Suspension (klar, transparent) aus einer hochkonzentrierten Suspension (schwarz, nicht transparent) im Verhältnis 1:10⁴ hergestellt.

3.3 Suche nach Alternativen zum Lift-off mit PMMA

Bei der Herstellung der Struktur wird die obere Goldschicht nach dem ersten Aufdampfen der Elektroden mittels Lift-off beseitigt (siehe Kapitel 3.1.4). Dies gelingt jedoch wie erwähnt nicht vollständig und an den der Aufdampfrichtung zugewandten Kanten bleibt ein schmaler Metallstreifen übrig. Beim Kontaktieren der Nanoröhren kommt es vor, dass vereinzelt Röhren zufällig einen Kontakt zwischen einer Elektrode und diesem Metallstreifen ausbilden. Auch wenn das an beiden Elektroden der Fall ist, ist dies vorerst kein Problem, da die Metallstreifen nicht durchgängig verbunden sind. So existiert

auch zwischen den Elektroden kein weiterer Strompfad. Nach dem zweiten Aufdampfen überbrückt jedoch die obere Goldschicht all diese Kontakte und sorgt so dafür, dass sie alle zum Stromfluss zwischen den beiden Elektroden beitragen. Wird der Gesamtwiderstand nicht zu klein ($< 1k\Omega$), bilden also wenige Röhren eine Brücke, so können sie bei Raumtemperatur und Normaldruck, d.h. unter Anwesenheit von O_2 , durch einen Stromstoss „durchgebrannt“ werden [39].

Trotzdem wäre es natürlich wünschenswert, all diese Komplikationen zu vermeiden, indem man die obere Goldschicht vollständig entfernt. Zu diesem Zweck sind zwei verschiedene Möglichkeiten ausprobiert worden. Zum einen selektives Sputtern und zum anderen ein elektrochemischer Lift-off der oberen Metallschicht. Diese Methoden sind auf der makroskopischen Skala bekanntermaßen erfolgreiche Verfahren. Unklar ist jedoch bisher, wie gut sie auf die mikroskopische Skala übertragen werden können. Ausgetestet wurden die Methoden mit Silber. Die aufgetretenen Schwierigkeiten sind jedoch nicht materialspezifisch und so ist bei Gold, soweit prinzipiell möglich, kein besseres Ergebnis zu erwarten. Alle Methoden scheinen bis zu einer bestimmten Grössenskala zu funktionieren. Sobald aber der Abstand von aufzulösender und zu schützender Metallschicht im Bereich weniger Mikrometer und darunter liegt, und das ist hier ja der Fall, stösst man auf prinzipielle Hindernisse.

3.3.1 Selektives Sputtern der oberen Metallschicht

Wie schon bei der Beschreibung der Erstellung der anorganischen Maske erwähnt (siehe Kapitel 3.1.3), besteht das Ionenätzen aus einer chemischen Komponente und einer physikalischen, dem sogenannten „Sputtern“. Letzteres soll nun dazu verwendet werden die obere Metallschicht zu entfernen. Als Reaktionsgas wird Argon verwendet. Dieses ist als Edelgas chemisch sehr inert und im gezündeten Plasma liegt es fast ausschließlich in der einfach ionisierten Form vor. Diese Ar^+ -Ionen werden von der Gleichspannung auf die Probe beschleunigt und schlagen so die Metallatome heraus. Natürlich soll aber die Struktur selbst geschützt bleiben. Daher wird sie auf ein leicht positives Potenzial gelegt, sodass die Ar^+ -Ionen abgestossen werden.

Im der Realisierung wird nun das komplette Chip-Gehäuse in einem Sockel in die RIE-Kammer gelegt. Die Pins, die mit der Struktur verbunden sind, werden über ein Kabel durch eine Vakuumdurchführung aus der Kammer geführt und an einen Gleichspannungsgenerator angeschlossen. Die genauen Parameter lauten:

- Argon: 50 sccm
- $P = 50$ W

- $p = 75 \text{ mTorr}$
- $t = 6 \text{ min}$
- resultierende Gleichspannung $\approx -160\text{V}$
- angelegte Gegenspannung an Struktur: $+15\text{V}$

Zuerst wurden Versuche mit zwei einfachen Metallflächen gemacht. Anstatt des strukturierten Chips sind zwei mit Silber bedampfte Chips von je etwa $4 \times 4 \text{ mm}$ in das Gehäuse eingeklebt. Ein Chip ist mit Leitsilber geerdet und leitend mit dem Kathodenteller verbunden. Beim anderen ist die Ag-Fläche vom Chip-Gehäuse isoliert und mit der Gleichspannungsquelle verbunden. Nach dem Sputter-Prozess ist wie erwartet nur bei ersterem die Silberschicht verschwunden.

Eine Schwierigkeit die noch überwunden werden muss, ist, dass die Bonddrähte des geschützten Chips des öfteren durchschmelzen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in der Kammer ein Wechselstrom durch das RF-Signal einkoppelt und über das Kabel zur Erde abfließt. Dieser Strom wird durch Einfügen einer Spule in den Stromkreis gedrosselt und die Bonddrähte schmelzen nicht mehr durch. Bei einer Frequenz von 13.6 MHz ist für einen Blindwiderstand von $100 \text{ k}\Omega$ bis $1 \text{ M}\Omega$ eine Induktivität von einigen 10 mH nötig. Solch eine Spule wird durch etwa 70 Windungen Kupferdraht auf einen Ferritring von 3.5 cm Durchmesser erzeugt.

Dieser sehr zuverlässig funktionierende Prozess soll nun auf einen Chip mit der Elektrodenstruktur übertragen werden. Dabei stellt sich heraus, dass sobald die geschützte Struktur und die abzutragende Metallschicht einen kleineren Abstand als wenige μm haben, die Bonddrähte wieder durchschmelzen und so alle Metallflächen abgetragen werden. Eine Erklärung hierfür ist recht naheliegend. Je kleiner der Abstand der Metallflächen ist, desto höher ist die Feldstärke, die sich durch den hohen Potenzialunterschied aufbaut. Bei 175 V und $1 \mu\text{m}$ sind dies immerhin $1.75 \cdot 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}$. Durch das Plasma gibt es einen Kurzschluss und es fließt kurzzeitig ein sehr hoher Gleichstrom, der die Bonddrähte zum Schmelzen bringt.

Dieses Problem konnte nicht umgangen werden und so muss diese Alternative zum Lift-off verworfen werden.

3.3.2 Elektrochemischer Lift-off

Bei dieser Methode wird die Metallschicht in einer chemischen Reaktion aufgelöst. Anorganisch-chemische Reaktionen können in zwei Klassen eingeteilt

werden. Zum einen die sogenannten Säure-Base-Reaktionen, bei denen Protonen von einem Reaktionspartner (Säure) zum anderen (Base) übergehen. Zum andern die Redox-Reaktionen, bei denen Elektronen vom Oxidationsmittel an das Reduktionsmittel übergeben werden. Die Redox-Reaktionen werden von den elektrochemischen Potenzialen der Reaktionspartner getrieben und können so durch eine von außen angelegte Spannung gesteuert werden. An der Kathode läuft immer die Reduktion und an der Anode die Oxidation ab. Auf diesem Prinzip basieren die drei im Folgenden beschriebenen Alternativen.

Die experimentelle Realisierung erfolgt in allen Fällen im Chip-Gehäuse. Der jeweilige Elektrolyt wird als grosser Tropfen auf den Chip inklusive der Goldkontakte des Gehäuses gegeben.

Auflösen von Silber in Salpetersäure

Silber löst sich in verdünnter Salpetersäure [40]. Hierbei werden Ag-Atome zu Ag^+ -Ionen oxidiert und der Stickstoff im Nitrat zu Stickstoffmonoxid reduziert:



Die zu schützende Ag-Struktur wird bezüglich einer Opfer-Anode, die ebenfalls in die Nitratlösung taucht, auf ein negatives Potenzial gelegt, wirkt also als Kathode. Als Opferanode kann zum Beispiel auch eine Silberelektrode verwendet werden. Dies hat jedoch den großen Nachteil, dass diese aufgelöst wird und die Ag^+ -Ionen an der Kathode wieder reduziert werden. Hier bilden die zu schützenden Elektroden die Kathode und ihre Spitzen würden „zusammenwachsen“. Als Anode wird also eine inerte Elektrode verwendet. In diesem Fall ist dies ein Goldkontakt des Chip-Gehäuses, und oxidiert wird der Sauerstoff im H_2O .

Aufgelöst wird aber, wie gewünscht, die nichtkontaktierte Silberfläche auf dem Chip. Das Problem der Ag^+ -Reduktion an den Elektroden besteht also weiterhin (Abb. 3.8).

Ein Versuch dies zu verhindern besteht darin, Kochsalz der Salpetersäure zuzufügen. Die gelösten Silber-Ionen werden dadurch direkt als Silberchlorid ausgefällt. Nachträglich kann dieses leicht durch Auflösen in Ammoniak wieder entfernt werden. Die Verbesserung ist zwar deutlich, aber wiederum nur auf einer Skala von einigen μm ausreichend. Die Elektrodenspitzen werden unbrauchbar (Abb. 3.9).

Auf dieser kleinen Skala werden die Diffusionslängen der Ionen bedeutsam. Die Ag^+ -Ionen wandern schneller zur Kathode als sie von einem Cl^- -Ion abgefangen werden können. Deshalb ist die Chlorid-Konzentration schon auf ein Maximum nach oben gesetzt worden. Bei einer noch höheren Konzentration

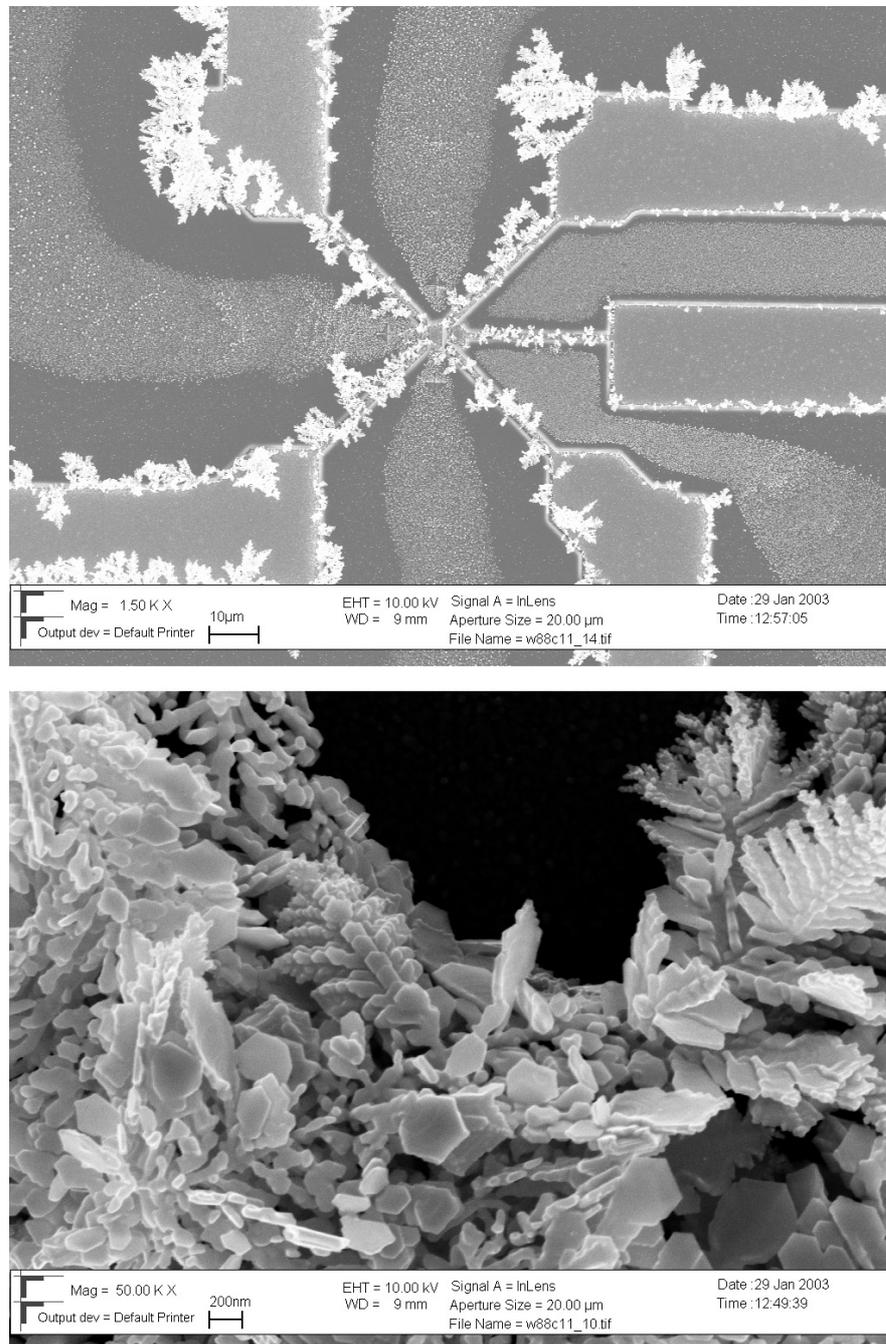


Abbildung 3.8: Oben: Struktur nach Auflösen der oberen Silberschicht in HNO_3 . Man erkennt fünf Zuleitungen zu den Elektroden, die auf die Bildmitte zulaufen (die mittlere Zuleitung rechts führt zu einem strukturierten Fenster). Die oben auf der Maske liegenden Silberflächen sind größtenteils aufgelöst (dunklere Bereiche). Das gelöste Silber ist offensichtlich zu den als Kathode geschalteten Elektroden gewandert und wurde dort reduziert. Unten: Die starke Vergrößerung zeigt das dendritenartige Abscheiden des Silbers.

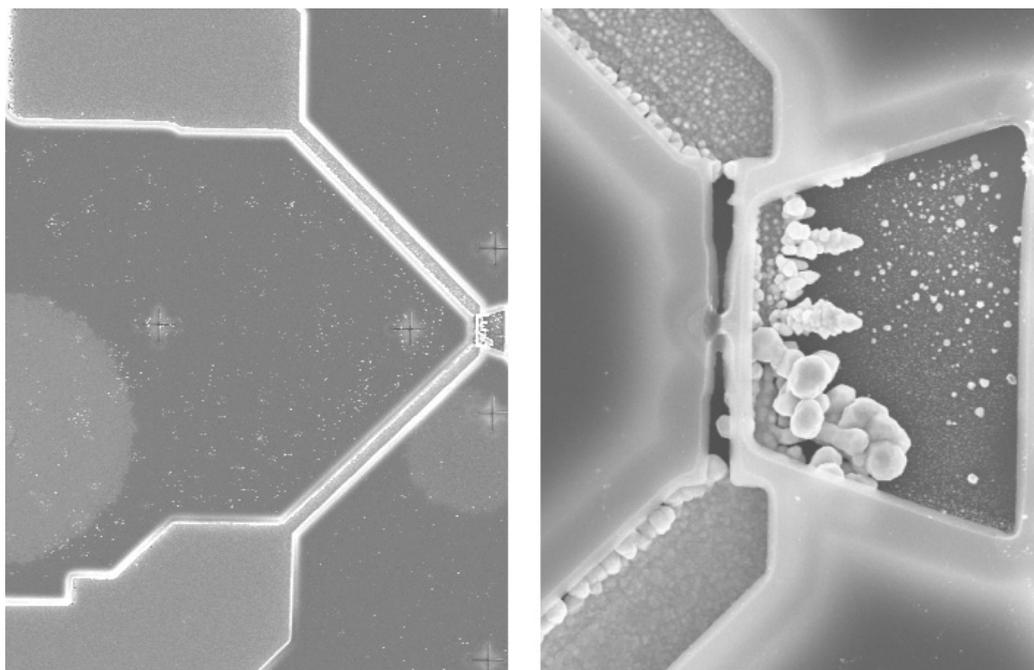


Abbildung 3.9: Analog zu Abb. 3.8. Nun ist jedoch der Salpetersäure Kochsalz zugesetzt und das ausgefällte Silberchlorid mit Ammoniak wieder aufgelöst worden. Links: Man erkennt zwei Zuleitungen zu den Elektrodenspitzen, die sich am rechten Bildrand befinden (Bildgröße: $60 \times 80 \mu\text{m}$). Rechts: In der Vergrößerung erkennt man die beiden strukturierten Elektrodenspitzen in der Nitridmaske. Die aufgedampften Ag-Elektroden sind durch das Fenster wegen des elektrochemisch abgeschiedenen Silbers nicht mehr zu erkennen (Bildgröße: $6 \times 8 \mu\text{m}$). (In Kap. 4.1 sind die Strukturen deutlich dargestellt und erklärt.)

bildet sich mit der Salpetersäure ein Königswasserartiges Gemisch und alles Silber wird aufgelöst. Königswasser greift sogar das Gold des Chip-Gehäuses an.

Bei dem in Abb. 3.9 dargestellten Chip besteht die Lösung aus folgenden Anteilen:

- HNO_3 (65%): 5 ml
- H_2O : 2 ml
- NaCl: 1.1 g

Die angelegte Spannung beträgt 1 V.

Gestoppt wird der Prozess durch rasches Verdünnen und Spülen des Chips mit Wasser. Erst danach wird die Spannungsquelle abgetrennt.

Silbernitrat-Elektrolyse

Die zweite elektrochemische Variante ist eine direkte Elektrolyse zwischen einer zusätzlich strukturierten und der aufzulösenden Silber-Fläche. Letztere wird direkt als Anode kontaktiert, erstere als Kathode. An dieser soll also Silber abgeschieden werden zugunsten der nichtkontaktierten Elektroden. Als Elektrolyt wird eine 1-M AgNO_3 -Lösung verwendet und die angelegte Spannung beträgt 0.5 V.

Gestoppt wird dieser Prozess im Gegensatz zu ersterem durch Abschalten der Spannung, da in diesem Elektrolyten sich Silber nicht von alleine auflöst. Das Experiment zeigt im Übrigen, dass sich erstaunlicherweise die Anode vollständig auflöst und es nicht zur Inselbildung kommt. Sobald eine Region keine leitende Verbindung mehr zum Rest besitzt, sollte ja eigentlich der Auflösungsprozess gestoppt werden. Dieser erfolgt jedoch so schnell (innerhalb weniger Sekunden) und gleichmäßig, dass sich die Silberschicht fast vollständig auflöst.

Leider stellt sich heraus, dass die selben Schwierigkeiten wie beim oben beschriebenen Verfahren auftreten. Solange die Kathode von der Anode weiter entfernt ist als die zu schützenden Elektroden, wirken diese selbst als Kathode und reduzieren das Silber (Abb. 3.10).

Offensichtlich sind die sich einstellenden lokalen Potenziale der Elektrodenstruktur sehr unterschiedlich und hängen vermutlich auch von der lokalen Ionenkonzentration ab. Dieser Umstand lässt sich jedoch nicht umgehen.

Auflösen von Silber in Kaliumcyanid

Diese Variante ähnelt der ersten: Silber löst sich in einer Kaliumcyanid-Lösung langsam auf. Allerdings ist die chemische Reaktion eine ganz andere

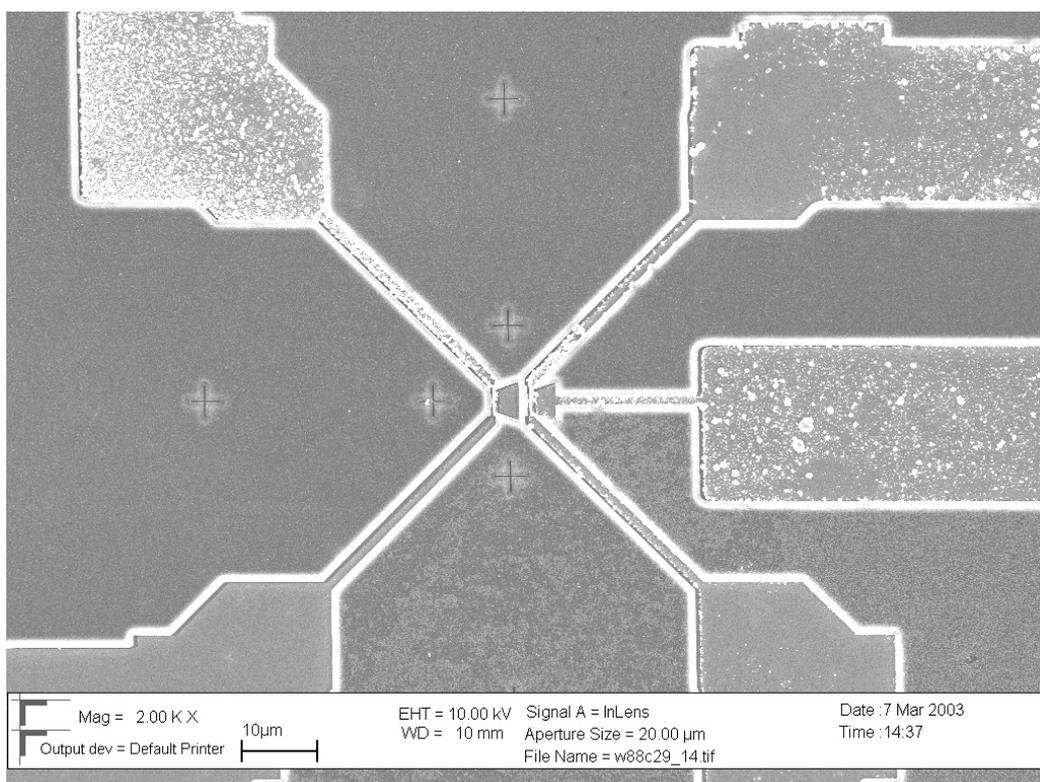
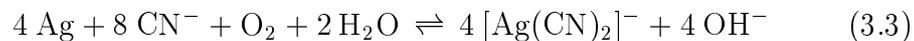


Abbildung 3.10: Struktur nach AgNO_3 -Elektrolyse. Die obenliegenden großen Ag-Flächen (Anode) sind fast vollständig aufgelöst. Rechts unten ist zu erkennen, dass der Prozess nicht überall gleichzeitig gestoppt wurde und sich kleine Inseln gebildet haben. Irgendwo auf der Fläche außerhalb dieses inneren Bereiches ist die Leitung wohl vorzeitig unterbrochen worden. Die Elektroden wirken jedoch, bis auf diejenige links unten, als Kathode und Silber wird abgeschieden (zu erkennen an den hellen Flecken auf den Elektrodenzuleitungen). Dies ist leider nicht kontrollierbar und hängt auch davon ab, wo die eigentliche Kathode (hier nicht zu sehen) genau platziert ist.

und verläuft viel langsamer. Deshalb kann sie besser kontrolliert werden. Die Reaktion lautet im Detail:



Hierbei fungiert der Sauerstoff direkt als Oxidationsmittel. Aufgrund der elektrochemischen Potenziale sollte Silber nicht durch Sauerstoff oxidiert werden [40]. Nicht umsonst zählt man es zu den Edelmetallen. Dieses Reaktionsgleichgewicht liegt also stark auf der Seite des elementaren Silbers. In Gegenwart von Cyanid-Ionen bildet sich jedoch ein äußerst stabiler Silber-Cyano-Komplex. Dem Gleichgewicht werden Silber-Ionen entzogen und effektiv das elektrochemische Potenzial so erniedrigt, dass Silber oxidiert wird. Die zu schützenden Elektroden werden also wieder als Kathode geschaltet, und eine Goldbank des Chip-Gehäuses als inerte Anode verwendet.

Prinzipiell treten hier die selben Probleme auf, wie bei den ersten beiden Methoden. Silber-Ionen werden an der Kathode reduziert. Ein Vorteil liegt jedoch darin, dass die gesamte Reaktion erheblich langsamer abläuft (20-30 s). Gesteuert werden kann die Geschwindigkeit durch die Hydroxid-Konzentration. Diese sollte ohnehin großzügig gewählt sein, um einen stark alkalischen pH-Wert zu garantieren. Im Sauren bildet sich sonst das hochgiftige Wasserstoffcyanid, auch als „Blausäure“ bekannt. Eine zu hohe OH^- -Konzentration verschiebt das Gleichgewicht jedoch so weit nach links, dass die Reaktion fast vollständig zum Stillstand kommt. Das Silber löst sich also nicht auf einen Schlag auf und die Cyanid-Ionen haben so etwas mehr Zeit, die Silber-Ionen auf dem Weg zur Kathode abzufangen und zu komplexieren. Die besten Ergebnisse sind folglich mit einer gesättigten Cyanid-Lösung erzielt worden (Abb. 3.11).

Optimal ist das Ergebnis aber auch hier nicht. Die Form der Elektrodenspitzen und ihre Morphologie ist doch sichtlich verändert worden. Des Weiteren hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, dieses Ergebnis zu reproduzieren. Eine besondere experimentelle Schwierigkeit besteht darin, den Prozess abrupt zu beenden. Nur ein Verdünnen des Elektrolyten genügt nicht, da bei der verwendeten hohen Cyanidkonzentration auch eine hohe Verdünnung noch Silber auflöst. Das Chip-Gehäuse ist deshalb komplett in ein Wasserbad zu tauchen. Man erzeugt eine beträchtliche Menge an chemischem Abfall. Bei dem Gefahrenpotenzial der Reagenz ist ohnehin gut abgesichert im Abzug zu arbeiten.

Wünschenswert wäre zudem die parallele Kontrolle des Auflöseprozesses unter dem Mikroskop, um den richtigen Zeitpunkt des Prozessendes zu erkennen. Ist nämlich die Silberschicht aufgelöst, d.h. die Anode verbraucht, funktioniert die ganze elektrochemische Zelle nicht mehr und die Silberelektroden werden auch aufgelöst.

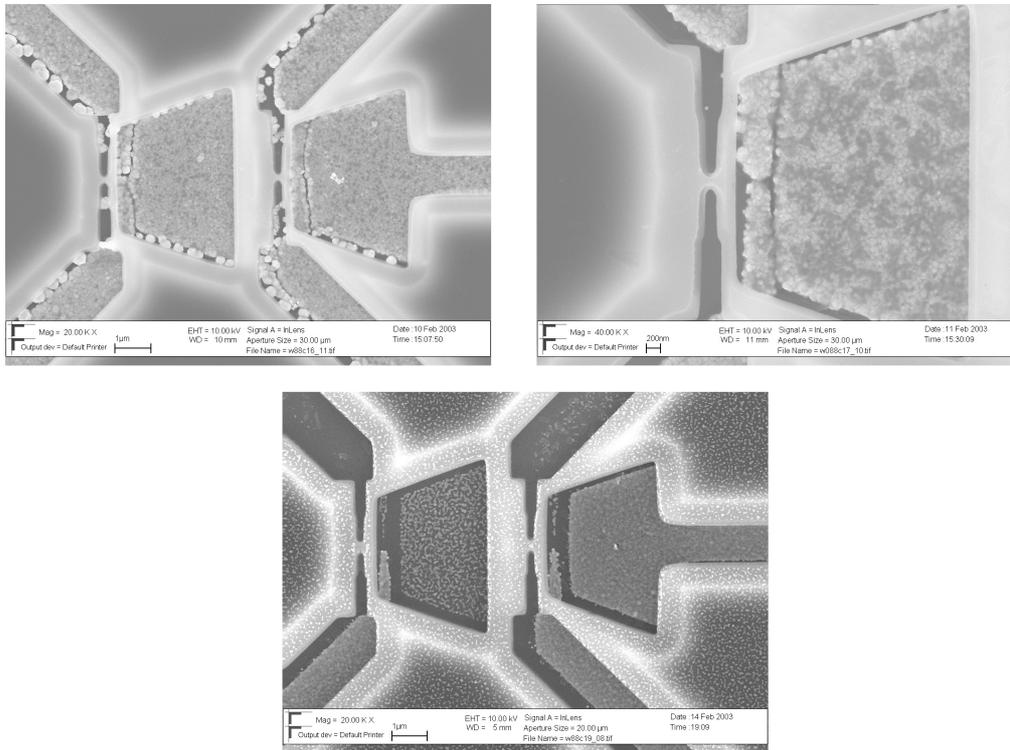


Abbildung 3.11: Strukturen, bei denen jeweils eine unterschiedliche Cyanid-Konzentration verwendet wurde: links oben 0.5M, rechts oben 5M, unten 8M. Im unteren Bild waren nur die beiden unteren Elektroden und das Gate rechts geschützt und die obere Silberschicht ist nicht vollständig aufgelöst.

Beides lässt sich aber schwer gemeinsam realisieren.

Erwähnt werden soll an dieser Stelle noch, dass dieser Prozess prinzipiell genauso mit Gold funktioniert. Es existiert der analoge Cyano-Komplex. Die experimentellen Hindernisse bleiben jedoch die selben.

3.4 Messungen

Bevor die Messungen erfolgen, wird noch das Substrat des Chips ebenfalls mit einem Kontakt versehen. So kann es zum einen auf festem Potenzial gehalten und zum anderen als Gate-Elektrode verwendet werden. Dies erfolgt mit einem Tropfen Leitsilber, wobei dann der Boden des Gehäuses ebenfalls noch mit einem Pin verbunden wird. Dieser Arbeitsschritt erfolgt nach dem Kontaktieren der Nanoröhren, da getrocknetes Leitsil-

ber durch Ethanol wieder angelöst wird und so den ganzen Chip verunreinigt.

Für Raumtemperaturmessungen wird nun in dem zum Kontaktieren verwendeten Aufbau das entsprechende Elektrodenpaar und eventuell ein Gate angeschlossen, das Gehäuse dicht verschlossen und bis auf etwa 10^{-4} mbar evakuiert.

Mit dem Sourcemeter legt man nun eine kleine Spannung U_{sd} an, z.B. 10 mV, und erhöht diese sukzessive bis typischerweise 1 V. Dabei wird der Strom beobachtet und darauf geachtet, dass dieser 1 μ A nicht übersteigt. Dies sind nur Richtwerte, die jedoch garantieren, dass der Stromfluss durch die Nanoröhre nicht zu groß ist und diese zerstört. Nun wird softwaregesteuert ein Spannungssweep von +1 V bis -1 V gefahren und der Strom aufgezeichnet. Solch eine Strom-Spannungs-Kennlinie kann noch numerisch differenziert werden, um eine Abhängigkeit des differentiellen Leitwertes von der Spannung zu bekommen. Allerdings ist dies bei Raumtemperaturmessungen aufgrund des erheblichen Rauschens nicht sonderlich sinnvoll und aussagekräftig.

Für Tieftemperaturmessungen wird das Chip-Gehäuse an einen Probenstab von etwa 2 m Länge montiert, an dessen unterem Ende ein IC-Sockel sitzt. Dessen Pins sind einzeln über feine Kupferkabel im Inneren des Stabes nach oben geführt. Außerdem ist an dem Sockel eine Silizium-Diode als Widerstandsthermometer angebracht, deren zwei Kontakte ebenfalls nach oben führen. Dort können alle Kabel einzeln über Miniatorschalter angesteuert werden. Der Probenstab wird von oben in eine 100-Liter-Kanne mit flüssigem Helium, die günstigerweise nicht mehr als zur Hälfte befüllt ist, geschoben. Über dem Flüssigkeitsspiegel bildet sich in der Gasphase ein Temperaturgradient aus. An der Oberfläche herrschen 4 K und an der Kannenöffnung Raumtemperatur.

Dieser Temperaturgradient wird nun ausgenutzt, um die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes zu messen. Der Stab wird so langsam in die Kanne geschoben, dass sich Probe und Thermometer immer im thermischen Gleichgewicht befinden. Bei einer üblichen Kühlrate von etwa 0.05 - 0.1 K/s ist dies näherungsweise sicher erfüllt. Dabei wird kontinuierlich der Strom gemessen, der bei einer angelegten Spannung von $U_{sd} = 10$ mV fließt. Niedrigere Spannungen sind nicht möglich, da sonst der zu messende Strom zu klein wird. Des Weiteren wird zur Eliminierung eines Strom- und Spannungs-offsets eine sogenannte pseudo-ac Methode verwendet. Dazu wird die Spannung abwechselnd mit positivem und negativem Vorzeichen versehen, also bei einer Messzeit von 5 s pro Messpunkt 2.5 s +10 mV und 2.5 s -10 mV angelegt. Der Mittelwert der Strombeträge über die 5 s wird der Spannung 10 mV zuge-

ordnet. Taucht der Probenstab in das flüssige Helium ein, sind 4.2 K erreicht und es werden analog zu den Raumtemperaturmessungen Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

Um Kennlinien bei mittleren Temperaturen aufnehmen zu können, wird der Probenstab entsprechend weit nach oben gezogen und lange genug gewartet bis sich die Temperaturmessung bei einem bestimmten Wert stabilisiert. Das ist um so einfacher, je kleiner der Temperaturgradient ist, was bei einer weniger voll befüllten Kanne, in der die Gasphase ein größeres Volumen einnimmt, der Fall ist. Außerdem ist es etwas einfacher beim Herausziehen als beim Hineinschieben des Stabes, da dieser selbst Wärme in die Kanne transportiert. So dauert es eine Zeitlang bis sich wieder ein stabiler Temperaturgradient einstellt.

Bei der Verwendung eines Kryostaten würde man sicherlich stabilere Temperaturwerte einstellen können und auch die Messung der Temperaturabhängigkeit wäre etwas genauer. Aber zum einen ist ein Kryostat nicht zwingend erforderlich, da keine Magnetfeld-abhängigen Messungen gemacht wurden, zum anderen ist die Zeitersparnis bei der beschriebenen Methode beträchtlich. Das Abkühlen einer Probe im Kryostaten nimmt viele Stunden in Anspruch und in der Helium-Kanne dauert es nur 1-2 Stunden. Außerdem sind die Fragestellungen eher qualitativer Natur und der Zeitaufwand für eine höhere Präzision hätte sich nicht ausgezahlt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Strukturierung der Elektroden

In Kapitel 3.1 wurden die Prozessabläufe zur Herstellung der Elektroden dargestellt. Im Folgenden werden einige experimentelle Details anhand von REM-Aufnahmen näher erläutert.

Die obere REM-Aufnahme in Abb. 4.1 zeigt die Aufsicht auf eine geätzte Struktur nach dem Bedampfen mit Gold. Bei dieser Probe wurde eine 350 nm dicke PMMA-Schicht zum Strukturieren verwendet, die nach dem darauf folgenden Ätzprozess vollständig abgetragen ist. Infolgedessen ist ein Lift-off des auf der Maske deponierten Goldes nicht möglich. Die Nitrid-Maske besitzt sehr scharfe wohldefinierte Kanten, weshalb bei der Schattenbedampfung die Konturen sehr genau übertragen werden. Dies wird auch in der unteren Aufnahme von Abb. 4.1 deutlich. Hier ist eine Struktur unter einem Winkel von 45° dargestellt. Man sieht die dünne freitragende Nitrid-Maske und durch das Fenster in der Maske ist im unteren Bereich des Bildes eine der aufgedampften Elektrodenspitzen zu erkennen.

Um beim Kontaktieren der Nanoröhren einen freieren Zugang zu den Elektroden zu haben, wird das Fenster wesentlich größer strukturiert (Abb. 4.2).

Wie schon erläutert, wirkt sich die obere Metallschicht nachteilig auf die dielektrophoretische Abscheidung der Nanoröhren aus (Kap. 3.2.2). Zum Zweck eines Lift-offs wird die PMMA-Schicht doppelt so dick gewählt. In Kapitel 3.1.3 ist schon die Bedeutung des Sauerstoffanteils beim Ionenätzen erwähnt worden. Die Abb. 4.3 zeigt drei Strukturen, bei denen von links nach rechts, 1.5 sccm, 1.7 sccm und 1.8 sccm O_2 (bei 30 sccm CHF_3) dem Gasstrom zugefügt wurden. Anschließend wurde identisch unterätzt,

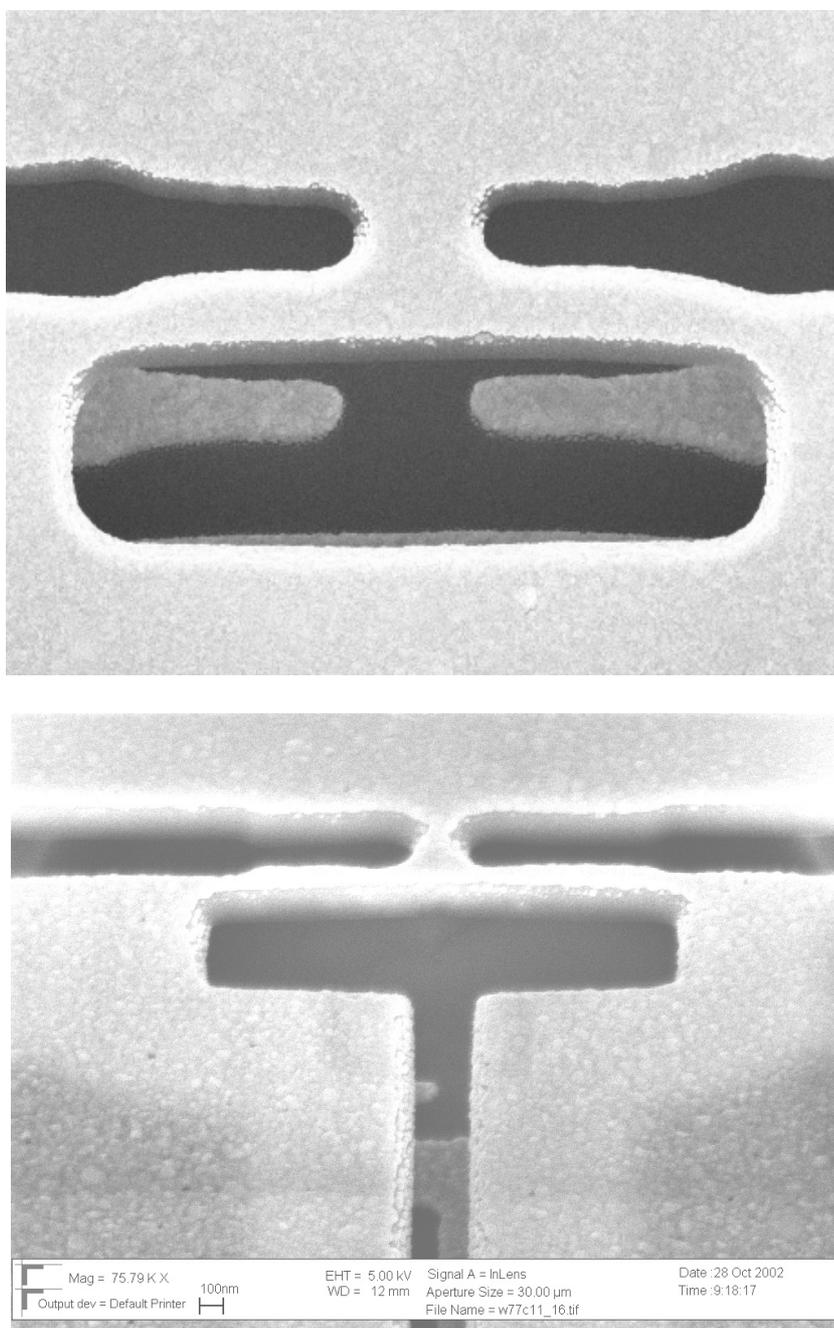


Abbildung 4.1: Oben: Aufsicht auf eine geätzte Struktur nach Schattenbedampfung mit Gold. Die tiefliegenden Elektroden sind durch ein Fenster in der Maske zu erkennen. Es wurde eine einfache PMMA-Schicht verwendet, weshalb kein Lift-off der oberliegenden Metallschicht erfolgt ist. (Bildbreite: $2.5 \mu\text{m}$) Unten: Sicht unter 45° von unten auf eine mit Gold bedampfte, freitragende Nitrid-Maske. Durch das Fenster in der Maske ist tiefliegend eine der Elektrodenspitzen zu erkennen und ein Teil der Metallfläche, die durch das Fenster aufgedampft wurde.

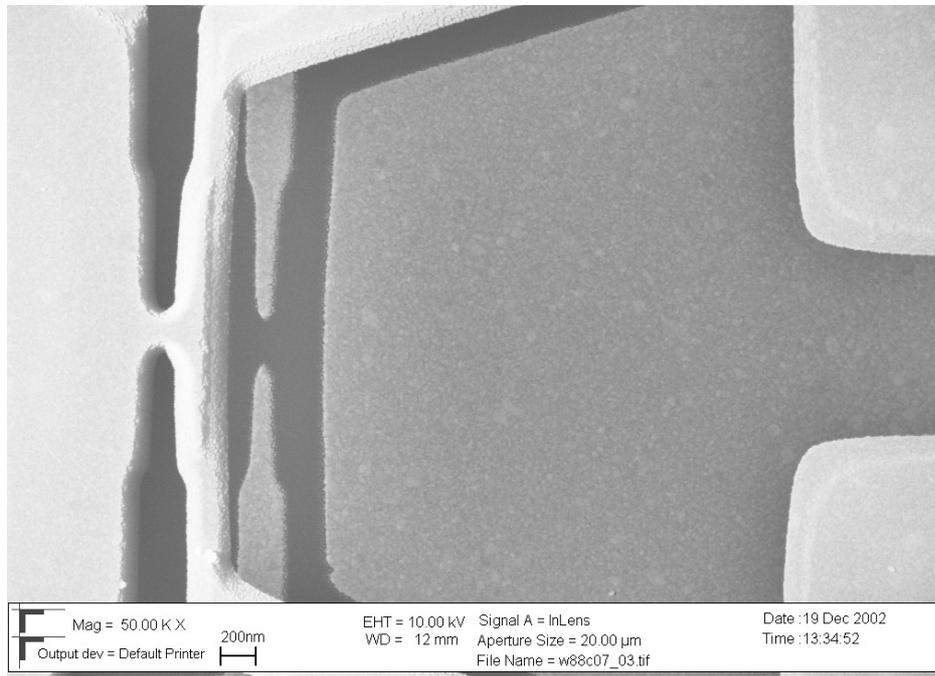


Abbildung 4.2: Struktur mit Gold-Elektroden und vergrößertem Fenster in der Maske

bedampft und ein Lift-off durchgeführt. Je weniger Sauerstoff verwendet wird, desto weniger PMMA wird abgetragen. Das hat zwei Konsequenzen. Erstens bedeutet mehr PMMA, dass die Maske für das Aufdampfen dicker wird. Daher werden bei der Schattenbedampfung Strukturen senkrecht zur Aufdampfrichtung schmaler abgebildet. Insbesondere werden die Elektrodenspitzen schmaler. Außerdem sind die Kanten der PMMA-Maske weniger scharf als die der reinen Nitrid-Maske und so werden die Konturen etwas verwaschen (z.B. zu sehen an der gewellten Kante der Gate-Elektrode der mittleren Struktur in Abb. 4.3).

Zweitens bedeutet mehr PMMA, dass der Lift-off vollständiger erfolgt. Bei der rechten Struktur in Abb. 4.3 ist auf dem freitragenden Steg in der Mitte das Gold nicht abgelöst worden.

Aufgrund dieser zwei gegeneinander wirkenden Effekte wird als Kompromiss ein Sauerstoffanteil von 1.6 sccm gewählt.

Für eine niederohmige Anbindung von Kohlenstoff-Nanoröhren an die Elektroden eignet sich Silber nachweislich besser als Gold (Kap. 3.2.2). In dieser Arbeit konnten jedoch in etwa 50% der Proben keine scharf begrenzten Elektroden aus Silber hergestellt werden. In Abb. 4.4 sind zwischen den Elektro-

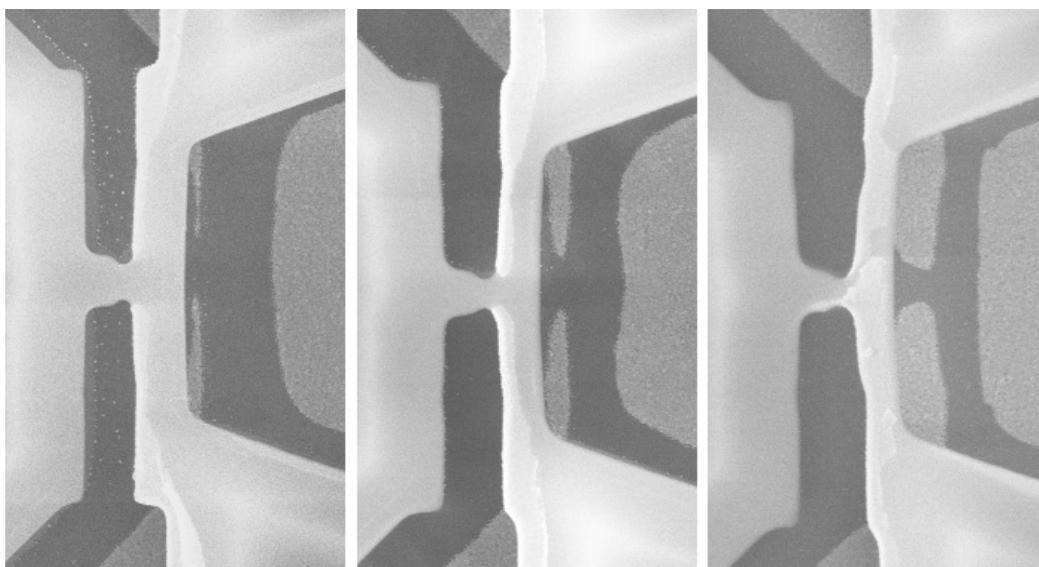


Abbildung 4.3: *Drei Strukturen nach dem Lift-off (jeweils $3 \times 5 \mu\text{m}$). Der Sauerstoffgehalt beim Ionenätzen betrug von links nach rechts: 1.5 , 1.7 , 1.8 sccm*

denspitzen und der Gate-Elektrode Silber-Partikel zu erkennen. Diese bilden Strukturen, die offensichtlich beim Bedampfen in eine bestimmte Richtung „wachsen“. Die fraktale Struktur ist sehr ähnlich der von elektrochemischen Abscheidungen. Als treibende Kraft könnte man sich ein elektrisches Feld vorstellen, das sich durch Deposition von Ladungen zwischen den einzelnen Flächen aufbaut. Dafür spricht, dass Silberspuren ausschließlich zwischen den Elektrodenspitzen und der daneben liegenden Metallfläche beobachtet werden, niemals weiter außen bei den Zuleitungen. Die Feldstärke zwischen geladenen Flächen ist an ihrem kleinsten Abstand am größten. Tatsächlich ist am Beispiel von Kupfer nachgewiesen worden, dass beim Verdampfen geladene Cluster emittiert werden [41]. Auf den voneinander isoliert aufwachsenden Elektroden können akkumulierte Ladungen nicht abfließen. Bei der konventionellen Lithografie ist der Elektrodenzwischenraum mit PMMA bedeckt und nach dem Lift-off sind keine Metallspuren zu erkennen.

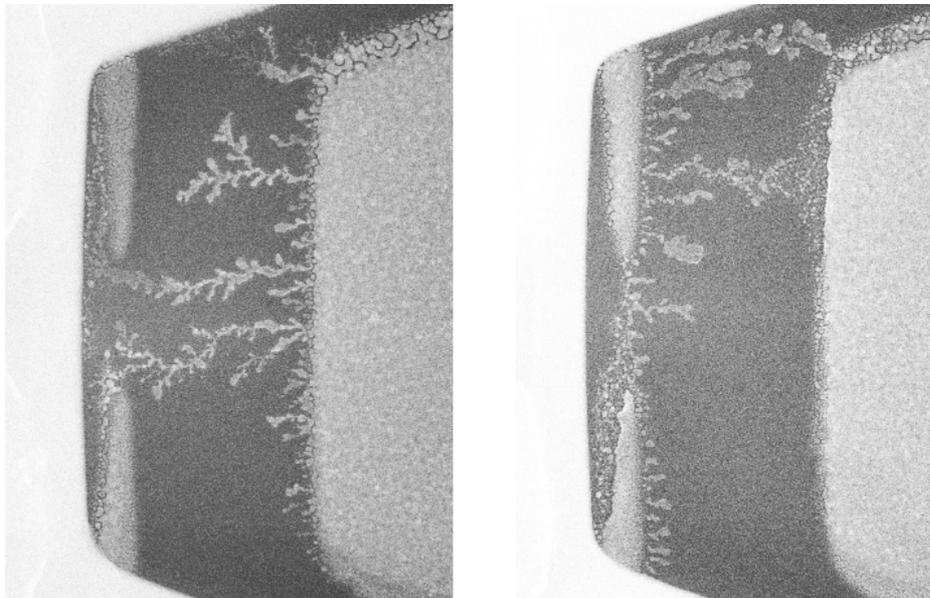


Abbildung 4.4: Zwei mit Silber bedampfte Strukturen. Silberpartikel diffundieren beim Bedampfen auf dem Substrat zwischen den Elektroden. (Bildhöhe: $2.5 \mu\text{m}$)

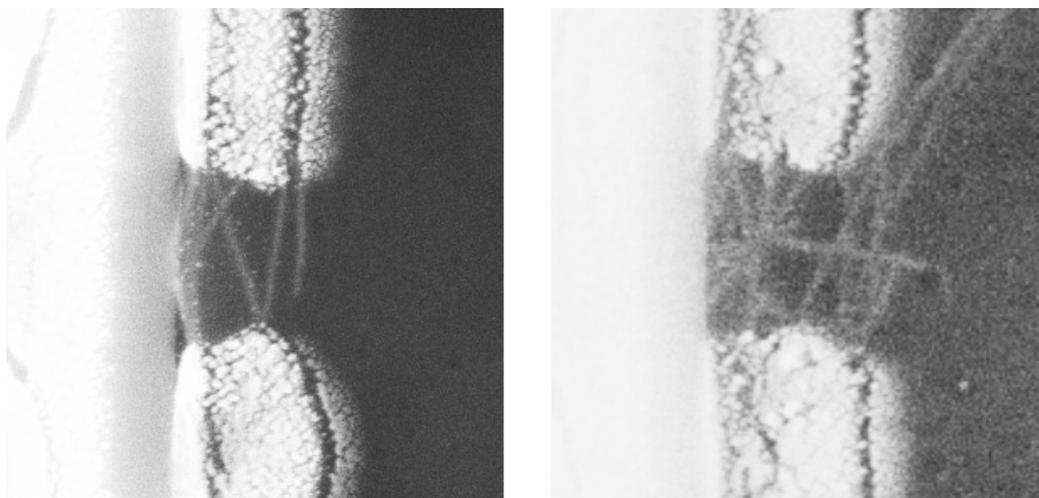


Abbildung 4.5: Zwei Elektrodenpaare, zwischen denen mehrere vereinzelt Bündel abgeschieden sind. (Bildhöhe: $1\ \mu\text{m}$)

4.2 Kontaktierung der Nanoröhren

Im Folgenden werden einige charakteristische Beispiele von kontaktierten Nanoröhrenbündeln dargestellt.

Zunächst werden einige Negativbeispiele besprochen, bei denen zwischen den Elektroden mehrere Bündel kontaktiert wurden, wobei es zwischen zwei Fällen zu unterscheiden gilt.

In Abb. 4.5 sind zwei Elektrodenpaare dargestellt, zwischen denen mehrere Bündel liegen, die aber einzeln deponiert wurden. In Kapitel 3.2.2 ist erklärt worden, dass bei Verwendung von Gold als Elektrodenmaterial, die Anzahl der kontaktierten Bündel nur durch die Zeit, die die Suspension auf den Elektroden bleibt, kontrolliert werden kann. Bei den beiden Proben wurde also die Einwirkzeit zu lang bemessen.

Im zweiten Fall, für den die beiden Strukturen in Abb. 4.6 beispielhaft sind, wurden vernetzte Bündel auf den Elektroden abgeschieden. Unzureichende Ultraschall-Behandlung zur Vereinzelnung der Bündel aber auch Alterungsprozesse spielen hier eine Rolle.

Durch weiteres Optimieren der Einwirkzeit ist es jedoch gelungen, nur ein oder zwei Bündel pro Elektrodenpaar zu kontaktieren. Insbesondere sind bei den letzten 6 hergestellten Chips nur ein oder zwei Bündel pro Elektrodenpaar deponiert worden. Die Abbildung 4.7 zeigt typische Beispiele. Ein Röhrenbündel vor und nach dem zweiten Aufdampfen der Elektroden zeigt Abb. 4.8.

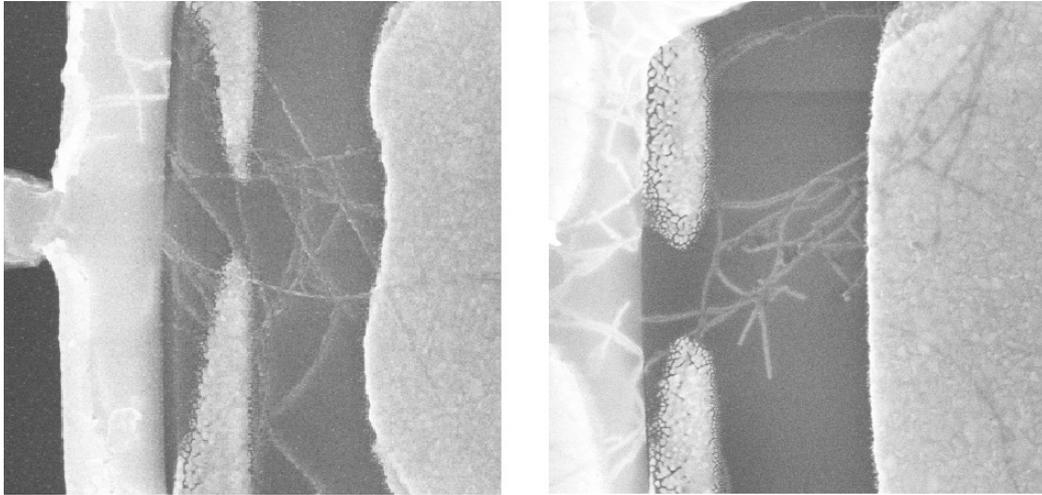


Abbildung 4.6: Zwei Elektrodenpaare, zwischen denen miteinander vernetzte Bündel abgeschieden sind. Insbesondere bei der rechten Struktur sind die Bündel sehr dick, bestehen folglich aus einer Vielzahl einzelner Röhren. (Bildhöhe: $2\ \mu\text{m}$)

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit ist somit erreicht worden. Es werden einzelne Nanoröhrenbündel gezielt zwischen zuvor strukturierte Elektroden deponiert. Weiterhin können durch wiederholtes Aufdampfen der Elektroden auf die Kontakte, diese von der Umgebung separiert werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass dies ohne einen zusätzlichen Lithografieprozess möglich ist. Die Nanoröhren werden somit weniger äußeren Einflüssen ausgesetzt. Prinzipiell sind nun auch vergleichende Transportmessungen an ein und derselben Röhre in den beiden Konfigurationen, Röhre auf den Elektroden und Röhre unter den Elektroden, möglich.

Der Grund für das unterschiedliche Erscheinungsbild der Elektroden vor und nach dem zweiten Bedampfen mit Gold in Abb. 4.8 ist wie folgt zu beschreiben: Beim zweiten Aufdampfen sind die Elektroden verbreitert und die Morphologie des Goldfilmes ist sehr grobkörnig. Zum einen ist die Maske wegen des fehlenden PMMA beim zweiten Aufdampfen dünner und die Elektroden werden deshalb breiter, zum anderen wurde beim zweiten Aufdampfen kein Titan als Haftvermittler verwendet. Deshalb bildet das Gold, das neben den zuerst aufgedampften Elektroden auf dem Oxid zu liegen kommt, keinen glatten geschlossenen Film.

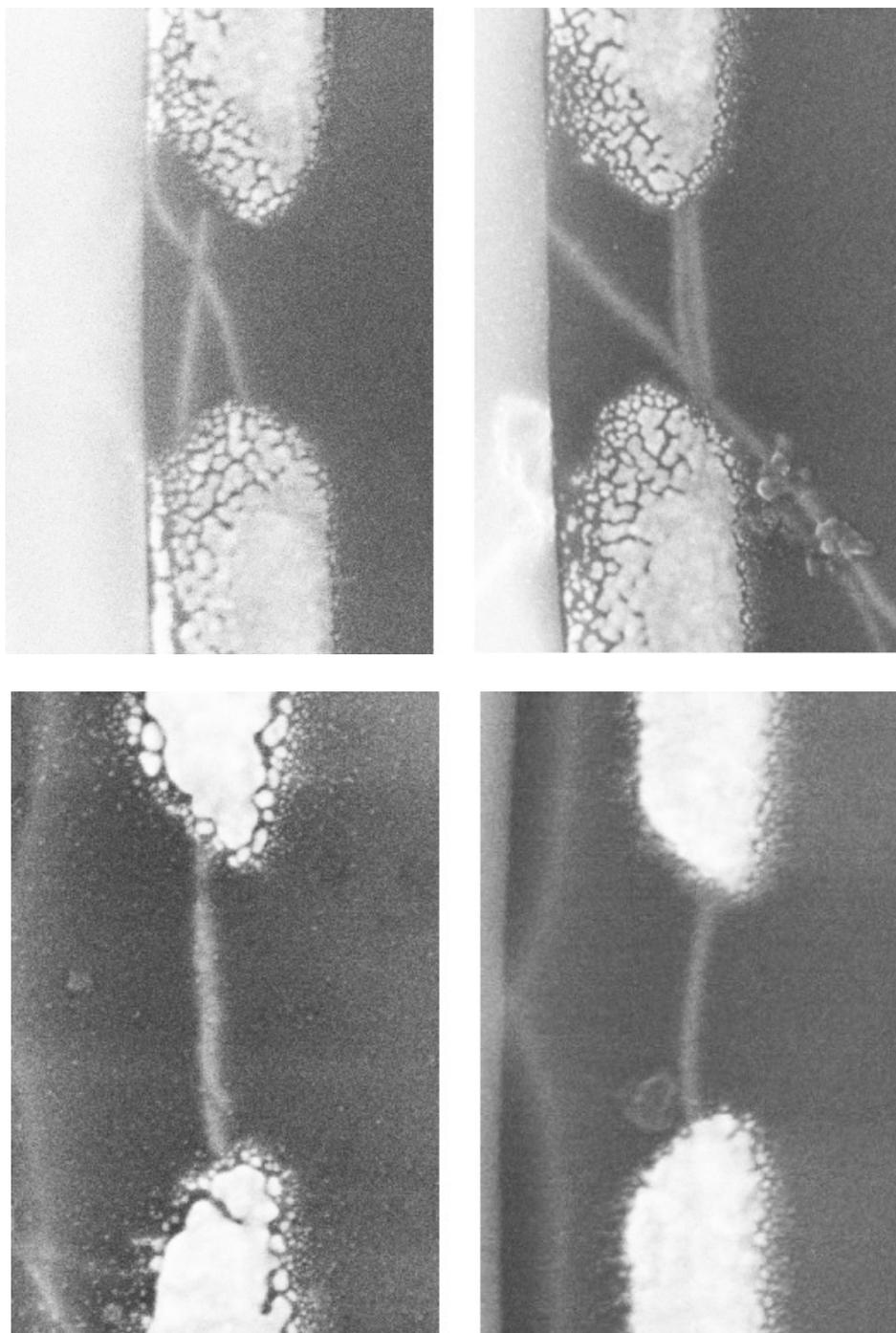


Abbildung 4.7: Oben: Zwei Elektrodenpaare, zwischen denen jeweils zwei Röhrenbündel kontaktiert sind. Rechts ist noch ein drittes Bündel an die beiden kontaktierten gepinnt. Unten: Zwei Beispiele für das Kontaktieren genau eines Röhrenbündels zwischen ein Elektrodenpaar. (Bildhöhe jeweils: $1\ \mu\text{m}$)

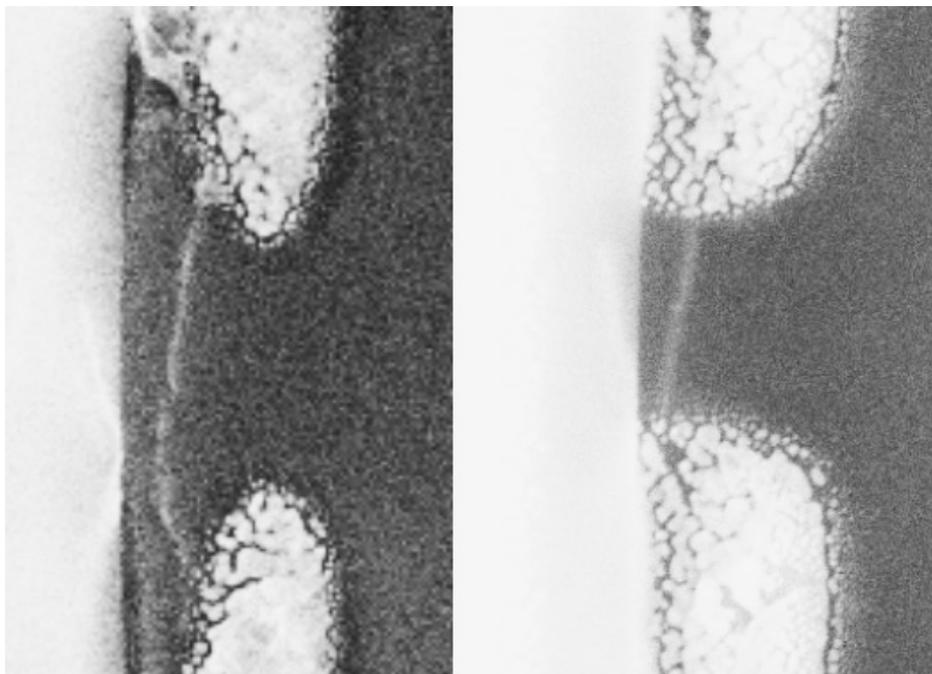


Abbildung 4.8: Ein kontaktiertes Röhrenbündel vor (links) und nach (rechts) dem zweiten Aufdampfen der Elektroden. (Bildhöhe: $1\ \mu\text{m}$)

4.3 Transportmessungen

In diesem Kapitel werden elektrische Transportmessungen durch Nanoröhrenbündel dargestellt. Sie können in drei unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Bei Ergebnissen vom Typ 1 wurde das für metallische Nanoröhren erwartete Verhalten eines Tunnelprozesses in eine Luttinger-Flüssigkeit beobachtet. Beim Typ 2 war dies nur bei höheren Temperaturen der Fall, bei tiefen Temperaturen dominierten Blockade-Effekte. Bei Messergebnissen vom Typ 3 ist ausschließlich ein Blockade-Verhalten zu tiefen Temperaturen beobachtet worden.

Typ 1

Als Beispiele für Messungen vom Typ 1 dienen diejenigen an den beiden Kontakten in Abb. 4.5.

Zuerst wird die Messung am linken Elektrodenpaar betrachtet.

Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes kann in zwei Bereichen durch ein Potenzgesetz beschrieben werden (Abb. 4.9). Zwischen 65 und 200

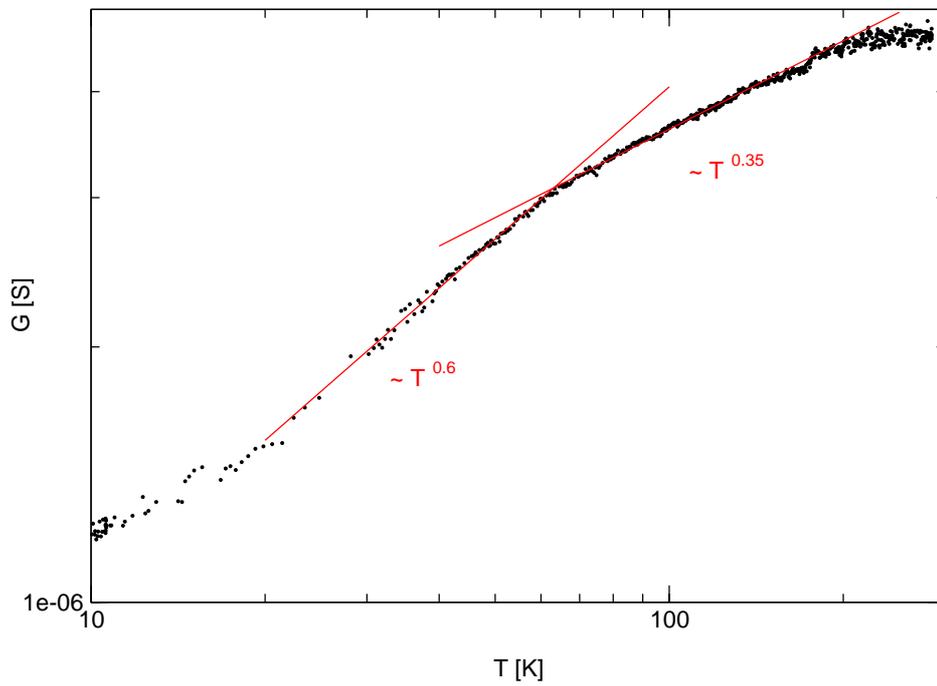


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit des Leitwertes einer Probe vom Typ 1. In zwei Bereichen kann die Kurve durch ein Potenzgesetz mit für eine Luttinger-Flüssigkeit typischen Exponenten beschrieben werden. Unter 65 K erfolgt möglicherweise ein Übergang von einem bulk- zu einem end-Kontakt.

K beträgt in der doppelt-logarithmischen Darstellung die Steigung einer angepassten Gerade 0.35. Der Leitwert G ist also proportional zu $T^{0.35}$. In Kapitel 3.4 ist erläutert worden, dass der Leitwert bei 10 mV gemessen wird. Dies liegt im Gültigkeitsbereich von Gl. 2.9, da $eU \ll k_B T$. Es wird somit das erwartete Verhalten beim Tunneln in eine Luttinger-Flüssigkeit bestätigt. Der Exponent von 0.35 korreliert mit einem bulk-Kontakt.

Unterhalb von 65 K, wo Gl. 2.9 keine Gültigkeit besitzt, wird anstelle einer erwarteten Sättigung des Leitwertes ein Übergang zu $G \propto T^{0.6}$ beobachtet. Aktuelle theoretische Diskussionen sagen unterhalb einer bestimmten Temperatur einen Übergang von einem bulk-Kontakt zu einem end-Kontakt voraus [42]. dies könnte hier der Fall sein.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt eine sehr deutliche Anomalie bei $U = 0$ V (Abb. 4.10). Deshalb wurde noch ein kleinerer Spannungsbereich genauer vermessen (Abb. 4.11).

Der differenzielle Leitwert zeigt nach Gl. 2.10 eine Potenz-Abhängigkeit von der Spannung für $eU \gg k_B T$: $dI/dU \propto U^\alpha$. Der gemessene Exponent von 0.38 bzw. 0.39 stimmt sehr gut mit dem aus der Temperaturabhängigkeit des Leitwertes ermittelten überein.

Ein ähnliches Ergebnis zeigen die Messungen am rechten Kontakt aus Abb. 4.5. Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes folgt für hohe Temperaturen einem Potenzgesetz, nun aber mit dem Exponenten 0.64 (Abb. 4.12).

Die Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen bei tiefen Temperaturen ebenfalls eine Anomalie bei $U = 0$ V, allerdings weniger scharf, und der differenzielle Leitwert folgt einer potenziellen Abhängigkeit von U (Abb. 4.13). Der Exponent beträgt 0.54 und ist dem der Temperaturabhängigkeit vergleichbar.

Insgesamt bestätigen die Messungen das erwartete Verhalten für einen Tunnelprozess in eine Luttinger-Flüssigkeit. Der Transport wird durch mindestens eine metallische Nanoröhre dominiert und die Kontakte zu den Elektroden stellen Tunnelbarrieren dar. Sehr ähnliche Kennlinien wurden bisher auch von anderen Arbeitsgruppen an hochohmigen Kontakten aufgenommen [1, 5, 27].

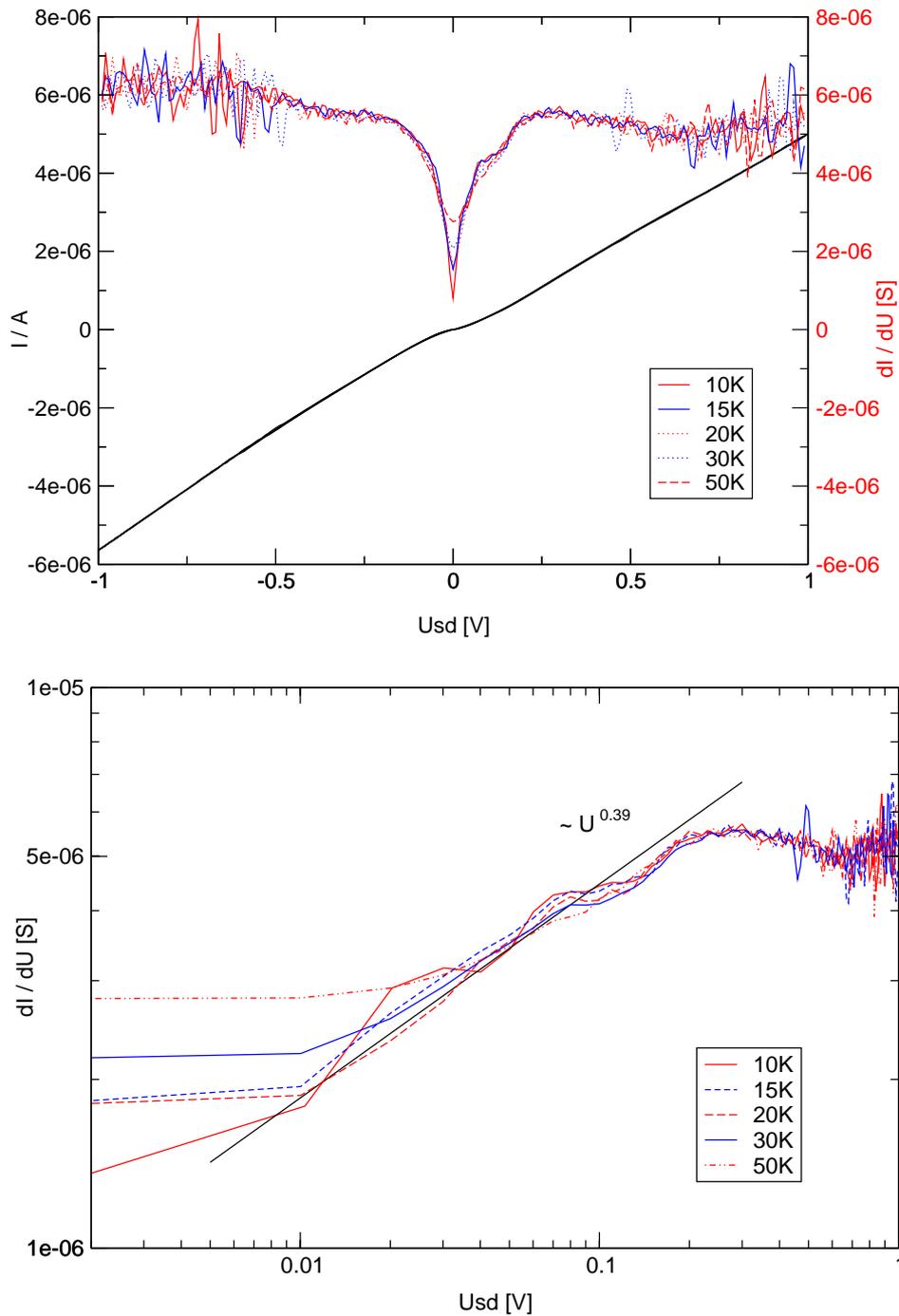


Abbildung 4.10: Oben: Strom-Spannungs-Kennlinien und differentieller Leitwert der Probe vom Typ 1 aus Abb. 4.9 in Abhängigkeit von der Temperatur über den Spannungsbereich ± 1 V. Unten: Der differentielle Leitwert folgt für $eU \gg k_B T$ einem Potenzgesetz $dI/dU \propto U^{0.39}$ in Übereinstimmung mit der Temperaturabhängigkeit des Leitwertes. Oberhalb von 0.3 V tritt allerdings eine Abweichung auf.

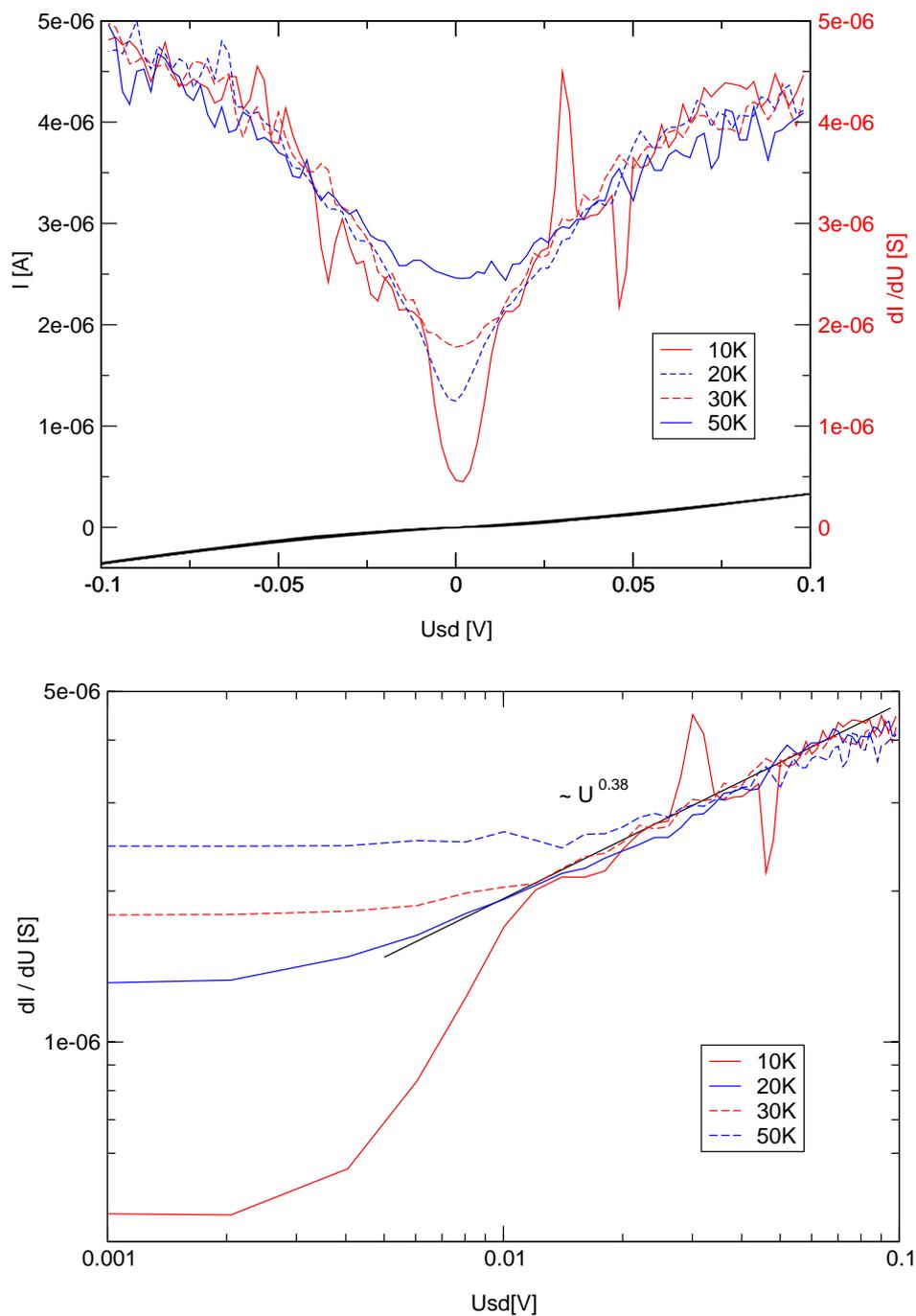


Abbildung 4.11: Die Anomalie aus Abb. 4.10 ist genauer vermessen worden über den Spannungsbereich ± 100 mV.

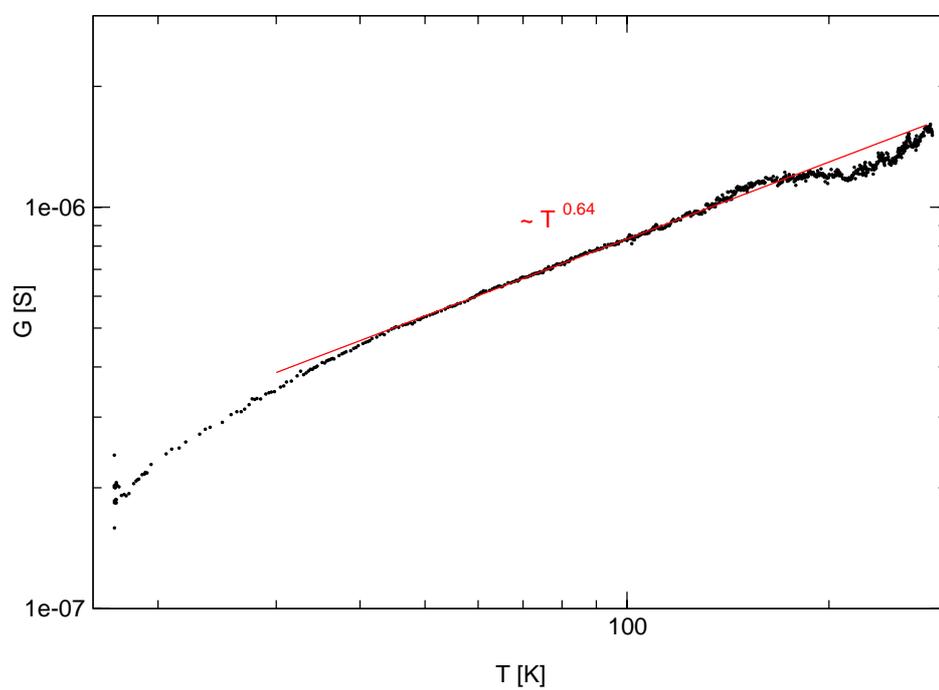


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit des Leitwertes einer Probe vom Typ 1. G ist für hohe Temperaturen proportional zu $T^{0.64}$.

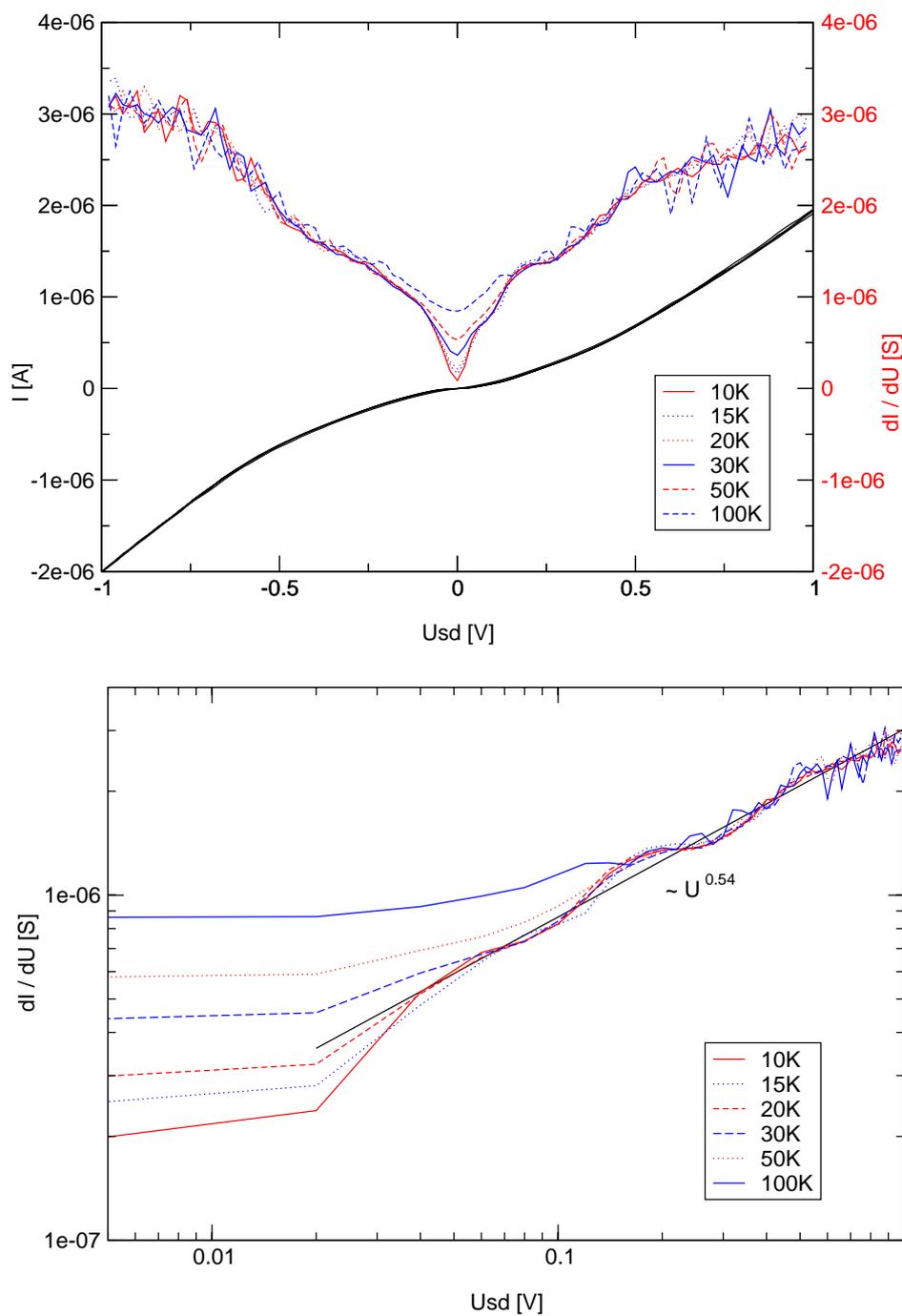


Abbildung 4.13: Oben: Strom-Spannungs-Kennlinien und differenzieller Leitwert der Probe vom Typ 1 aus Abb. 4.12. Unten: Der differenzielle Leitwert folgt einem Potenzgesetz $dI/dU \propto U^{0.54}$.

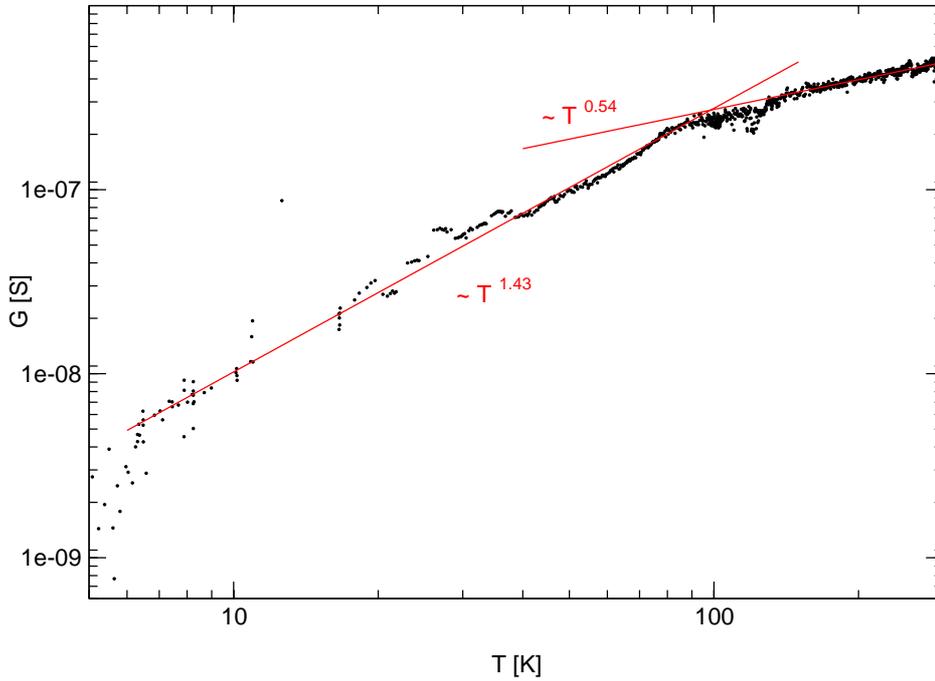


Abbildung 4.14: Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes einer Probe vom Typ 2. Oberhalb von 90 K beträgt der Exponent 0.54, typisch für einen Tunnelprozess in eine Luttinger-Flüssigkeit. Unterhalb von 90 K beträgt der Exponent 1.43 und ist kompatibel mit einem Quantenpunkt auf der Röhre.

Typ 2

Abb. 4.14 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes und Abb. 4.15 Strom-Spannungs-Kennlinien eines Kontaktes vom Typ 2. Die Unterschiede zu den oben aufgezeigten Messungen der ersten Klasse sind offensichtlich. Die Temperaturabhängigkeit folgt oberhalb von 90 K einem Potenzgesetz mit einem Exponenten von 0.54. Die Unterdrückung des Leitwertes zu tiefen Temperaturen ist jedoch sehr viel stärker. Aber auch hier gilt ein Potenzgesetz, allerdings mit einem Exponenten von 1.43. Die Strom-Spannungs-Kennlinie wird durch ein Blockade-Verhalten dominiert und kann durch ein Coulomb-Blockade-Modell [21] gut angenähert werden, allerdings ohne das level-spacing zu berücksichtigen. Dabei geht die Annahme ein, dass ein Quantenpunkt existiert, der über zwei Barrieren mit den Kapazitäten C_1 und C_2 an die Zuleitungen gekoppelt ist. Weiterhin seien die Barrieren nicht unendlich hoch, was in den Parametern B_1 und B_2 , berücksichtigt wird [43]. $B_{1,2} = 0$ bezeichnet eine unendlich hohe Barriere. Q_0 gibt den Ladungszustand des Quantenpunkts wieder und als Parameter

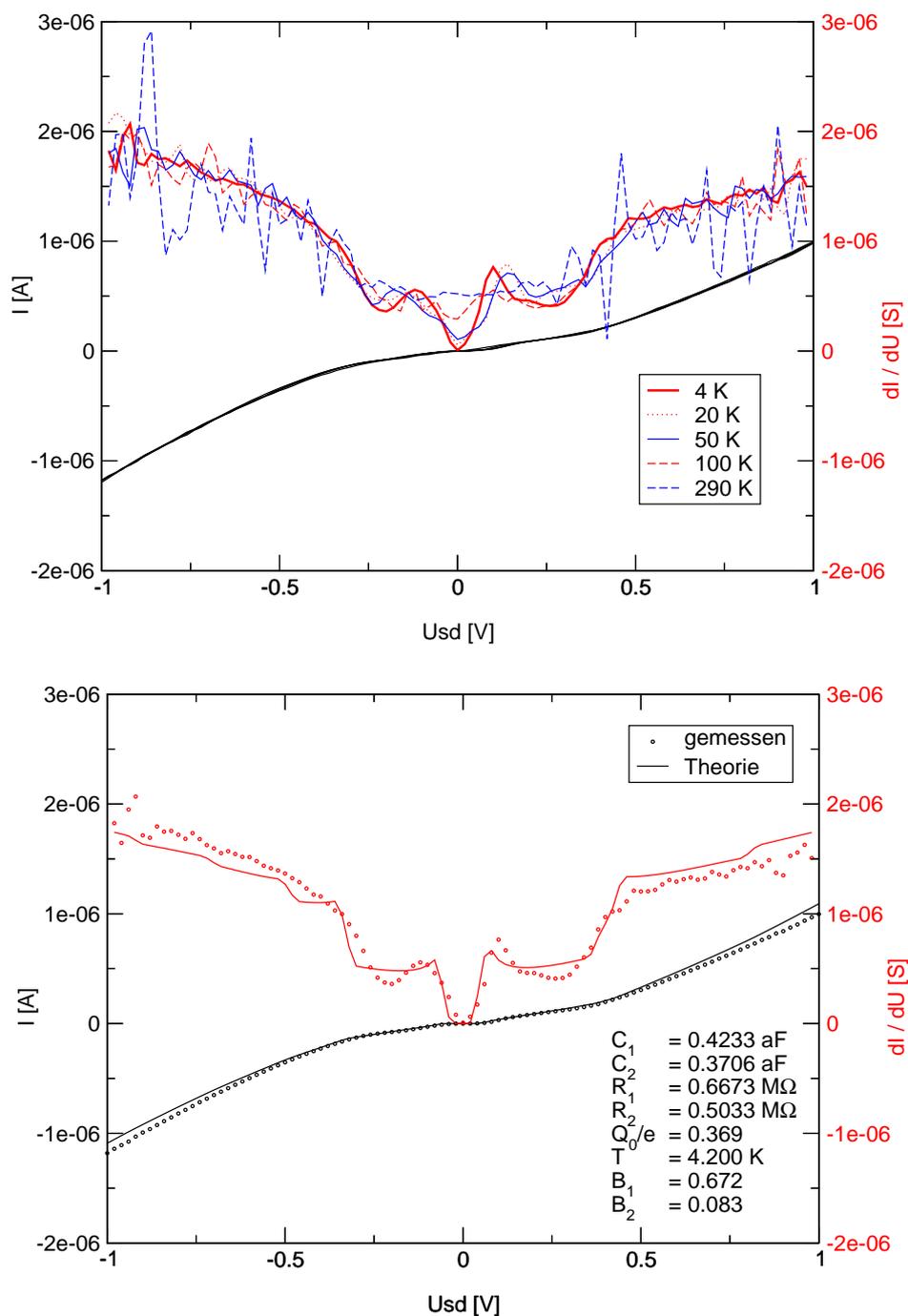


Abbildung 4.15: Typ 2 Probe. Oben: Die Strom-Spannungs-Kennlinien und der differentielle Leitwert zeigen eine Coulomb-Blockade bei tiefen Temperaturen. Unten: Bei 4 K wurde an die Kennlinie eine theoretische Kurve für die Blockade an einer Insel angepasst. Die errechnete Gesamtkapazität von etwa 0.8 aF lässt auf eine Quantenpunkt auf der Röhre von 25 nm Länge schließen.

der Kurve dienen noch die beiden Widerständen R_1 und R_2 . Von Interesse sind insbesondere die beiden berechneten Kapazitäten. Aus ihnen ergibt sich die Gesamtkapazität zu 0.8 aF. Aus Gl. 2.7 folgt als Abschätzung für die Länge des Quantenpunktes: $L \approx 25$ nm. Offenbar bilden zwei Defekte auf der Röhre eine Insel. Stellen nun die Zuleitungen des Quantenpunktes eine Luttinger-Flüssigkeit dar, so gilt das Modell aus Kapitel 2.3.2 nicht mehr. In der Tat gibt es eine sehr aktuelle theoretische Arbeit über den Transport durch eine Doppelbarriere in einem eindimensionalen Leiter [44]. Betrachtet werden darin die Temperaturabhängigkeiten einer von der Gate-Spannung U_g abhängigen Coulomb-Oszillation, mit der Höhe $G_p = G(U_g^*)$ und der Breite w . Aus den Berechnungen für asymmetrische Barrieren bei tiefen Temperaturen folgt: $G_p \propto T^{2\alpha}$ und $w \propto T^0$. α ist hierbei der Luttinger-Exponent. Da die Breite w nicht von der Temperatur abhängt gilt auch für $U_g \neq U_g^*$, also unabhängig von der Gate-Spannung $G \propto T^{2\alpha}$. Aus dem gemessenen Exponenten von 1.43 folgt also: $\alpha = 0.71$. Dies stimmt recht gut mit einem Exponenten für einen in diesem Fall erwarteten end-Kontakt überein.

Typ 3

Es folgen nun zwei Beispiele der dritten Klasse von Messungen, die mit Luttinger-Flüssigkeit-Szenarien nicht zu beschreiben sind.

An dem kontaktierten Bündel aus Abb. 4.8 wurden vor dem zweiten Aufdampfen die Messungen durchgeführt, die in den Abb. 4.16 und 4.17 dargestellt sind.

Der Exponent eines möglichen Potenzgesetzes $G \propto T^\alpha$ ist mit 1.58 bereits bei höheren Temperaturen deutlich größer, als für einen Tunnelprozess in eine Luttinger-Flüssigkeit erwartet. Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt diesmal eine sehr breite Blockade bei 4 K. Unter der Annahme einer Coulomb-Blockade wird eine Untergrenze für die Ladungsenergie von 150 mV abgeschätzt. Aus den Gl. 2.6 und 2.7 resultiert eine Länge des Quantenpunktes < 20 nm. Eine Anpassung der Kennlinie mit einem Coulomb-Blockade-Modell für eine Insel ist jedoch nicht möglich. Der Transport durch das Nanoröhrenbündel ist also nicht durch einen einzelnen Quantenpunkt zu beschreiben.

Die Abhängigkeit des Leitwertes von der Gate-Spannung bei $U_{sd} = 200$ mV zeigt keine regelmäßigen Coulomb-Oszillationen, sondern nur ein zwar reproduzierbares, jedoch unregelmäßiges Muster. Auch ist der Leitwert in den Maxima noch so gering, dass die Blockade nicht aufgehoben ist. Als Erklärungs-

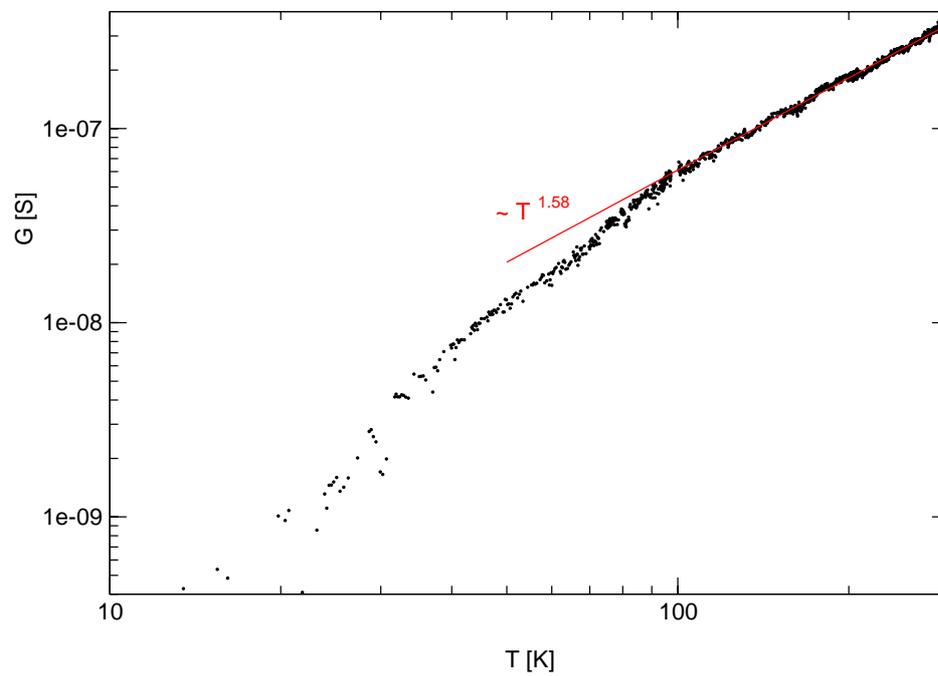


Abbildung 4.16: Temperaturabhängigkeit des Leitwertes einer Probe vom Typ 3. Der Exponent von 1.58 bei hohen Temperaturen ist deutlich größer als für einen Tunnelprozess in eine Luttinger-Flüssigkeit erwartet.

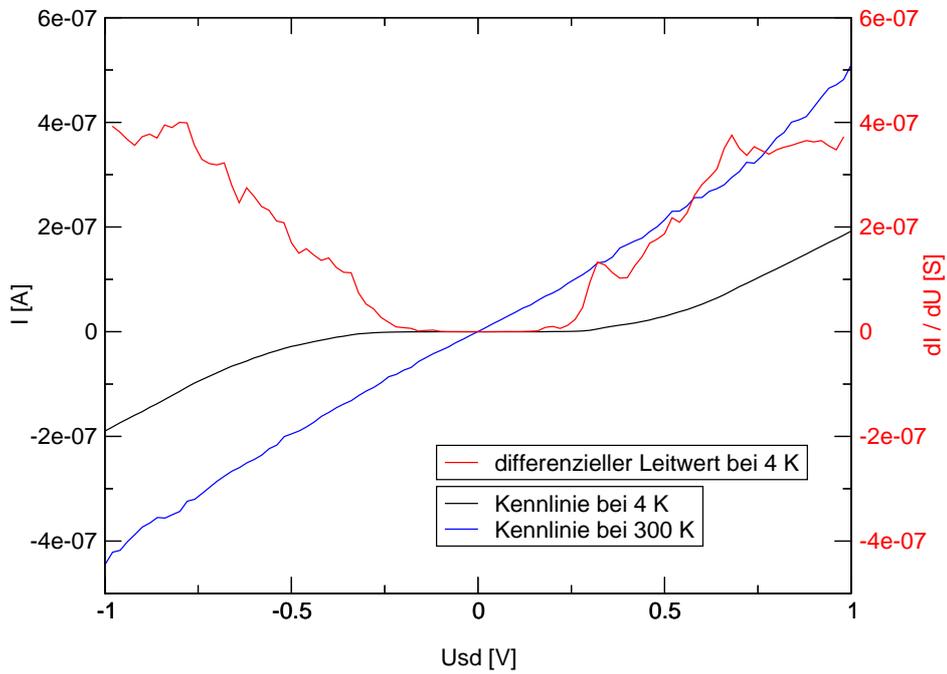


Abbildung 4.17: Oben: Strom-Spannungs-Kennlinien und differentieller Leitwert der Probe vom Typ 3 aus Abb. 4.16. Unten: Für die Abhängigkeit des Leitwertes von der Gate-Spannung bei 4 K wurde nicht direkt in der Blockade gemessen, sondern bei 200mV. Die höheren Ströme sind einfacher zu messen und von Strömen beim Auf- und Entladen des Oxids zu unterscheiden. Die Blockade wird bei keiner Gate-Spannung aufgehoben.

ansatz könnte man ebenfalls annehmen, dass das Röhrenbündel aus sehr vielen kleinen Quantenpunkten besteht. In diesem Fall wird die Coulomb-Blockade nie vollständig aufgehoben.

An dem Bündel aus Abb. 4.7 rechts unten wurden analoge Messungen zu den eben genannten gemacht. Abb. 4.18 zeigt zudem die Abhängigkeit der Blockade von der Gate-Spannung, welche auch hier nicht aufgehoben wird.

Zusammenfassung der Messergebnisse

Betrachtet man die Gesamtheit der erfolgten Messungen, so liegt der Schluss nahe, dass das verwendete Röhrenmaterial in hohem Maße defektbehaftet ist. Die Messergebnisse der ersten Klasse, die auf defektfreie Röhren hindeuten, wurden an Elektrodenpaaren mit mehreren kontaktierten Bündeln gemacht. Die Wahrscheinlichkeit, dass zumindest eine defektfreie Röhre vorliegt, ist also deutlich erhöht gegenüber dem Fall eines einzelnen kontaktierten Bündels. An Kontakten mit einzelnen Bündeln wurden ausschließlich Ergebnisse vom Typ 2 und 3 erzielt, die nur mit Defekten auf den Röhrenbündeln zu erklären sind. Allerdings eröffnet sich im Falle eines oder zweier dominierender Defekte die Möglichkeit, Tunnelprozesse innerhalb eines eindimensionalen Leiters zu untersuchen, wie dies an der vorgestellten Messung vom Typ 2 der Fall ist.

Vergleichende Messungen vor und nach dem zweiten Aufdampfen der Elektroden waren bisher nicht möglich. Zwei schwer zu umgehende Schwierigkeiten sind aufgetreten. In einigen Fällen gab es Kontakte zwischen den Elektroden und der oberen Metallschicht, die auf Kurzschlüsse durch Silizium-Splitter zurückzuführen sind. In anderen Fällen hatten die Nanoröhren keinen elektrischen Kontakt mehr zu den Elektroden und sind eventuell beim zweiten Aufdampfen durchgebrannt oder die Elektrodenstruktur wurde durch eine Entladung zerstört. Während des Aufdampfens sind die Elektroden nicht kontaktiert und deshalb auf keinem festen Potenzial. Möglicherweise gibt es einen Zusammenhang mit der in Kapitel 4.1 beschriebenen Migration von Silber.

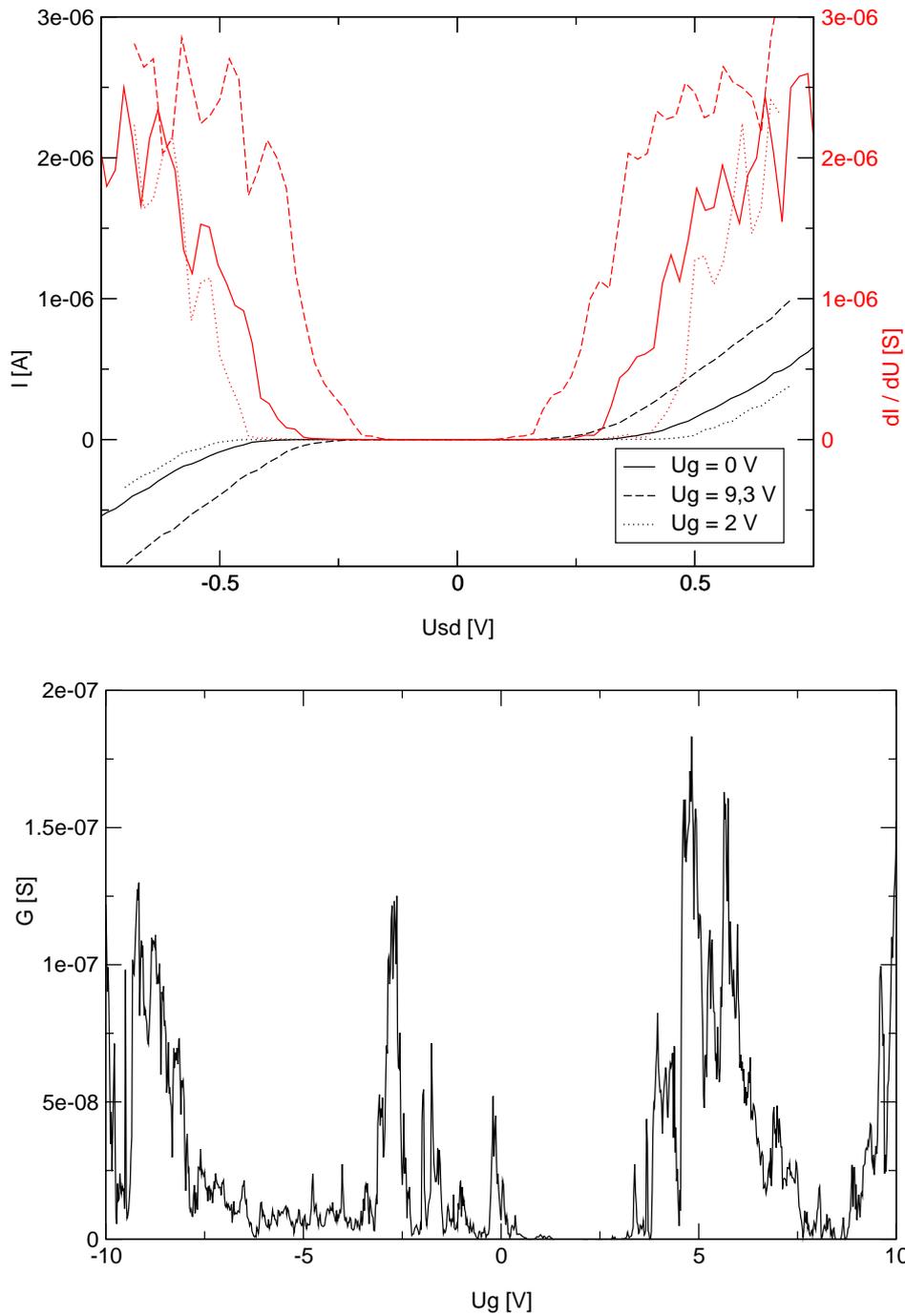


Abbildung 4.18: *Typ 3 Probe. Oben: Strom-Spannungs-Kennlinien und differenzieller Leitwert. Je nach Wahl der Gate-Spannung, misst man eine maximale ($U_g = 2$ V) oder eine minimale Blockade ($U_g = 9.3$ V). Aufgehoben wird sie aber nie. Unten: Die Abhängigkeit des Leitwertes von der Gate-Spannung bei 4 K ist in der Blockade bei $U_{sd} = 200$ mV gemessen.*

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen, reproduzierbar eine sehr stabile anorganische Maske herzustellen, durch die mit einer Schattenbedampfungstechnik metallische Elektroden auf der Skala von 100 nm hergestellt werden können. Dies ermöglicht die kontrollierte Deposition von Bündeln von Kohlenstoff-Nanoröhren zwischen Elektroden mittels Dielektrophorese. Erstmals sind somit eine kontrollierte Kombination von bottom-Elektroden und beinahe deckungsgleichen top-Kontakten möglich. Es wurden weiterhin Messungen des elektrischen Transports durchgeführt.

Die Messergebnisse zeigen teilweise ein für metallische Nanoröhren erwartetes Verhalten einer Luttinger-Flüssigkeit. In den meisten Fällen wurde jedoch hauptsächlich das Auftreten einer mehr oder minder ausgeprägten Blockade bei tiefen Temperaturen beobachtet. Diese kann auf einen oder mehrere Quantenpunkte auf der Nanoröhre zurückgeführt werden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die Nanoröhren mit Defekten behaftet sind, die sie in einzelne Segmente unterteilen.

Zieht man die Beobachtung aus Kap. 3.2.2, dass aus verdünnten Suspensionen nach einigen Tagen keine Röhren mehr deponiert werden, mit in Betracht, so liegt der Schluss nahe, dass das Röhrenmaterial einem Alterungsprozess unterworfen ist. Wird die Dichte der Defekte auf der Röhre zu hoch, sinkt offenbar die Polarisierbarkeit so stark ab, dass die Kontaktierung mittels Dielektrophorese unter den gewählten Versuchsparametern versagt. Die Wahl des Lösungsmittels spielt sicher eine wichtige Rolle, aber der Prozess ist noch nicht verstanden.

Da es schwierig ist, gezielt einzelne Defekte auf einer Nanoröhre zu erzeugen, eröffnet jedoch das zufällige Auftreten eines oder weniger Defekte die Möglichkeit, Quantenpunkte auf einem eindimensionalen Leiter zu

untersuchen.

Bei dem Versuch die Nanoröhren einzubetten, indem ein zweites Mal Elektroden auf die kontaktierten Röhren aufgedampft werden, sind folgende Probleme aufgetreten. Zum einen wurde beim zweiten Aufdampfen der elektrische Kontakt verloren, oder es gab eine elektrostatische Entladung. Zum anderen bildeten sich Kurzschlüsse zwischen der oberen Metallfläche und den Elektroden, möglicherweise durch Silizium-Splitter. Infolgedessen war es nicht möglich, vergleichende Messungen vor und nach dem zweiten Aufdampfen der Elektroden durchzuführen. Insgesamt sind diese Beobachtungen nicht ausreichend geklärt und es stellt sich die Aufgabe, diesen Arbeitsschritt weiterzuentwickeln.

Sollte es gelingen, die Probleme beim zweiten Aufdampfen der Elektroden zu überwinden und die Kontakte der Nanoröhren einzubetten, eröffnet sich die Möglichkeit den Einfluss der chemischen Umgebung auf den elektrischen Transport in Nanoröhren zu untersuchen. Die anorganische Maske selbst ist inert und stabil gegenüber dem Einfluss von Gasen. Daher sind Verunreinigungen durch Substrat und Maske unwahrscheinlich. Da die Kontakte von der Umgebung separiert sind, beschränkt sich die Wirkung verschiedenster Gase auf die Eigenschaften der Nanoröhren selbst.

Der elektrische Transport in Kohlenstoff-Nanoröhren eröffnet noch viele interessante Möglichkeiten und es lohnen sich sicher noch einige Anstrengungen, die hochgesteckten Ziele zu verfolgen.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt zuallererst Herrn Professor von Löhneysen für sein Interesse und überhaupt für die Ermöglichung dieser Arbeit.

Der größte Dank gilt natürlich meinem Betreuer Ralph Krupke, ohne dessen ausnahmslose Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Er nahm sich immer die Zeit, Probleme jeder Art zu diskutieren. Die äußerst angenehme Zusammenarbeit hat *alles* sehr erleichtert.

Vielen Dank an Heiko Weber für das ständige Interesse am Fortschreiten der Arbeit. Seine Ideen waren sehr hilfreich und für das grundlegende physikalische Verständnis habe ich viel von ihm gelernt.

Bedanken möchte ich mich bei allen anderen Kollegen meiner Arbeitsgruppe am INT. Detlef Beckmann für die Geduld, einem Laien die wichtigsten Linux-Grundbegriffe nahezubringen, jegliche Hilfe bei Problemen insbesondere technischer Art und natürlich für die allmorgendliche Aufmunterung beim Betreten des Büros während der Zeit des Schreibens. Letzteres gilt natürlich auch für Rolf Ochs, der mir zudem ebenso wie Jan Würfel jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Jan danke ich auch für die Unterstützung beim Verfassen dieser Arbeit mit von L^AT_EX. Joachim Reichert danke ich für die Hilfe insbesondere während meiner Einarbeitungszeit.

Frank Hennrich danke ich für die Herstellung der Nanoröhren und für viele interessante Gespräche auch über das Arbeitsgebiet hinaus.

Vielen Dank allen Mitarbeitern am INT für die unkomplizierte Zusammenarbeit und das angenehme Betriebsklima. Die nächsten drei Jahre mögen ebenso verlaufen. Besonderer Dank gilt hier auch Max Köntopp für die Rettung der Kaffeemaschine.

Für die moralische Unterstützung vielen Dank an Nicole, Armin, Svenja, Stefan, Sandra, Susi und Alberto. Ohne euch wäre manches schwerer gewesen.

Das selbe gilt natürlich auch für meine Familie. Danke Matze, Meli, Mam,

Volker und Paps. Auch sei besonders meinen Eltern dafür gedankt, mich bedingungslos, auch wenn es nicht immer leicht war, in meinem Studium unterstützt und es überhaupt erst ermöglicht zu haben.

Literaturverzeichnis

- [1] Z.Yao, C.L.Kane, and C.Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13):2941–2944, 2000.
- [2] H.Hoffschulz. Anwendungsperspektiven von Kohlenstoff-Nanoröhren. *Physikalische Blätter*, 56:53–56, 2000.
- [3] M.Bockrath, D.H.Cobden, P.L.McEuen, N.G.Chopra, A.Zettl, A.Thess, and R.E.Smalley. Single-electron transport in ropes of carbon nanotubes. *Science*, 275:1922–1925, 1997.
- [4] R.Martel, V.Derycke, C.Lavoie, J.Appenzeller, K.K.Chan, J.Tersoff, and Ph.Avouris. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87:256805, 2001.
- [5] J.Nygård, D.H.Cobden, M.Bockrath, P.L.McEuen, and P.E.Lindelof. Electrical transport measurements in single walled carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69:297–304, 1999.
- [6] S.J.Tans, M.H.Devoret, H.Dai, A.Thess, R.E.Smalley, L.J.Geerligs, and C.Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474–477, 1997.
- [7] R. Krupke, F.Henrich, H.B.Weber, D.Beckmann, O.Hampe, S.Malik, M.M.Kappes, and H.v.Löhneysen. Contacting single bundles of carbon nanotubes with alternating electric fields. *Applied Physics A*, 76:397–400, 2003.
- [8] C.Kane, L.Balents, and M.P.A.Fisher. Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 79:5086–5089, 1997.
- [9] Thomas Hunger. *Elektrischer Transport in Bündeln aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen mit semitransmissiven Kontakten*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003.

- [10] P.R.Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71:622–634, 1947.
- [11] R.Saito, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [12] A.Hagen and T.Hertel. Quantitative analysis of optical spectra from single-wall carbon nanotubes. *Nanoletters*, 3(3):383–388, 2003.
- [13] N.Hamada, S.Sawada, and A.Oshiyama. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68:1579–1581, 1992.
- [14] R.Krupke, F.Hennrich, H.B.Weber, M.M.Kappes, and H.v.Löhneysen. Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using ac-dielectrophoresis. *Nano Letters*, DOI:10.1021/nl0342343, 2003.
- [15] A.A.Maarouf, C.L.Kane, and E.J.Meele. Electronic structure of carbon nanotube ropes. *Physical Review B*, 61:11156–11165, 2000.
- [16] L.Duclaux. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). *Carbon*, 40:1751–1764, 2001.
- [17] V.Derycke, R.Martel, J.Appenzeller, and Ph.Avouris. Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 80(15):2773–2775, 2002.
- [18] P.G.Collins, K. Bradley, M.Ishigami, and A.Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287:1801–1804, 2000.
- [19] J.Kong, N.R.Franklin, C. Zhou, M.G.Chapline, Shu Peng, K.Cho, and H.Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287:622–625, 2000.
- [20] S.Heinze, J.Tersoff, R.Martel, V.Derycke, J.Appenzeller, and Ph.Avouris. Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Physical Review Letters*, 89(10):106801, 2002.
- [21] H.Grabert and M.Devoret. *Single Charge Tunneling, Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. NATO ASI Series. Plenum Press, New York, 1992.

- [22] H.Ibach and H.Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 3. Auflage, 1990.
- [23] J.M.Luttinger. An exactly soluble model of a many-fermion system. *Journal of Mathematical Physics*, 4:1154–1162, 1963.
- [24] A.Luther and I.Peschel. Single-particle states, Kohn anomaly, and pairing fluctuations in one dimension. *Physical Review B*, 9:2911, 1975.
- [25] F.D.M.Haldane. ‘Luttinger liquid theory’ of one-dimensional quantum fluids. *Journal of Physics C*, 14:2585, 1981.
- [26] R.Egger and H.Grabert. Applying voltage sources to a Luttinger liquid with arbitrary transmission. *Physical Review B*, 58(16):10761–10768, 1998.
- [27] M.Bockrath, D.H.Cobden, J.Lu, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, L.Balents, and P.L.McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 397:598–601, 1999.
- [28] R.Egger and A.Gogolin. Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 79:5082–5085, 1997.
- [29] C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.L.de la Chapelle, S.Lefrant, P.Deniard, R.Lee, and J.E.Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388:756–758, 1997.
- [30] A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scuseria, D.Tománek, J.E.Fischer, and R.E.Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273:483, 1996.
- [31] P.Nikolaev, M.J.Bronikowski, R.K.Bradley, F.Rohmund, D.T.Colbert, K.A.Smith, and R.E.Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313:91–97, 1999.
- [32] J.Kong, A.M:Cassell, and H.Dai. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 292:567–574, 1998.

- [33] S.Lebedkin, P.Schweiss, B.Renker, S.Malik, F.Hennrich, M.Neumaier, C.Stoermer, and M.M.Kappes. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, 40:417, 2002.
- [34] T.Hoss, C.Strunk, and C.Schönenberger. Nonorganic evaporation mask for superconducting nanodevices. *Microelectronic Engineering*, 46:149–152, 1999.
- [35] Herbert A.Pohl. *Dielectrophoresis*. Cambridge University Press, 1978.
- [36] X.Q.Chen, T.Saito, H.Yamada, and K.Matsushige. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Applied Physics Letters*, 78:3714, 2001.
- [37] R. Krupke, F.Hennrich, H.v.Löhneysen, and M.M.Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301:344–347, 2003.
- [38] F.Hennrich, R.Wellmann, S.Malik, S.Lebedkin, and M.M.Kappes. Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(1):178–183, 2003.
- [39] P.G.Collins, M.S.Arnold, and Ph.Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292:706–709, 2001.
- [40] A.F.Holleman, E.Wiberg, and N.Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 91.-100. Auflage, 1985.
- [41] In-D.Jeon, M.C.Barnes, Doh-Y.Kim, and N.M.Hwang. Origin of positive charging of nanometer-sized clusters generated during thermal evaporation of copper. *Journal of Crystal Growth*, 247:623–630, 2003.
- [42] Dimitry Polyakov. nicht veröffentlicht.
- [43] A.N.Korotkov and Yu.V.Nazarov. Single-electron tunneling coexisting with the barrier suppression. *Physica B*, 173:217–222, 1991.
- [44] D.G.Polyakov and I.V.Gornyi. Transport of interacting electrons through a double barrier in quantum wires. *Physical Review B*, 68:035421, 2003.