
Elektrooptische und elektromechanische Charakterisierung von Carbon Nanotubes

Christian Dupraz



München 2007

Elektrooptische und elektromechanische Charakterisierung von Carbon Nanotubes

Christian Dupraz

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Christian Dupraz
aus München

München, den 24.10.2007

Erstgutachter: Prof. Dr. J.P. Kotthaus
Zweitgutachter: Prof. Dr. H.E. Gaub
Tag der mündlichen Prüfung: 6.5.2008

ὅσοι δε μὴ παντελῶς αὐτῶν τῶν ἀποτελουμένων
εἰσίν, ἐκ τούτων εἰσίν οἱ κατὰ τὸν ἄνευ
φθόγγω τρόπον τὴν ἅμα ἀοήματι περίοδον τῶν
κυριωτάτων πρὸς γαληνισμόν ποιοῦνται.

Epikur, Brief an Herodot

Inhaltsangabe

Carbon Nanotubes vereinigen mehrere einzigartige Eigenschaften auf sich, die aus ihrer Größe und ihrem Aufbau resultieren. Durch ihren quasi-eindimensionalen Charakter sind im elektrischen Transport Quantenphänomene zu beobachten. Die Gitterstruktur und räumliche Einschränkung bedingt, dass es sowohl halbleitende, als auch metallische Nanotubes gibt. In elektrischen Transportmessungen können sie gut unterschieden werden, eine genauere Charakterisierung des Nanotubegitters erlaubt die optische Spektroskopie.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer Kombination aus elektrischen und optischen Messungen an Carbon Nanotubes. Um elektrische Messungen an ihnen möglich zu machen, wurden die Nanotubes zunächst kontaktiert. Dabei wurde durch unterschiedliche Prozessierung hinsichtlich der Kontaktmetalle und der Anordnung der Nanotubes versucht den Einfluss der Kontakte und des Substrats zu reduzieren. Einfache Leitwertmessungen zeigen Quantenphänomene, wie Coulombblockade und Einzelelektronentunneln. Ebenso können Luttinger-Liquid-Phänomene an ihnen beobachtet werden.

Eine simultane Beobachtung von optischen und elektronischen Eigenschaften ist durch Photostrommessungen möglich. Diese wurden vornehmlich in Lock In-Technik durchgeführt und zeigen zwei Probenverhalten, einen normalen monoton mit der Spannung ansteigenden Photostrom, sowie einen auf niedrige Spannungsbereiche beschränkten Photostrom, der vornehmlich an Coulombblockade dominierten Proben auftritt. Dort kann er auch in gatespannungsabhängigen Messungen nachvollzogen werden. Die Proben zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit des Photostroms mit deutlicher Zunahme zu niedrigen Temperaturen. Bedingt durch einen relativ hohen Probenwiderstand kann für die Anstiegszeit nur eine gerätebedingte Minimalzeit von $40 \mu\text{s}$ angegeben werden. In einigen Messanordnungen dominieren bolometrische Effekte den Photostrom. In energieaufgelösten Photostrommessungen sind Resonanzen zu erkennen, die mit van Hove Singularitäten in Verbindung gebracht werden können. Die Struktur der Resonanzen legen zusätzliche exzitonische Effekte nahe. Diese Messungen wurden sowohl mit durchstimmbaren Tisa-Lasern, als auch mit einem Fourierspektrometer durchgeführt. Damit konnten auch niederenergetischere Anregungen beobachtet werden. Die Ausbeute an verwertbaren energieaufgelösten Messungen ist allerdings sehr niedrig, so dass keine Statistik damit betrieben werden konnte.

In einer deutlich anderen Probenanordnung wurde die Auswirkung von mechanischer Manipulation auf den Leitwert von Nanotubes studiert. Im experimentellen Aufbau waren Elongationen bis 3 % realisierbar. Die Auswirkungen auf den Leitwert der manipulierten Nanotubes sind unterschiedlich und zeigen zum einen eine erhöhte Streuung unter Dehnung, zum anderen eine Beeinflussung der Größe der Bandlücke.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Einführung in Carbon Nanotubes	4
1. Abgrenzung zu verwandten Strukturen	4
2. Morphologie von Nanotubes	6
3. Herstellungsverfahren für Nanotubes	9
4. Nanotube-Aufbereitung.....	12
5. Physikalische Eigenschaften	14
III. Theoretische Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Nanotubes	17
1. Elektronische Struktur	17
2. Peierls Instabilität	26
3. Elektronischer Transport.....	26
4. Einfluss der Kontakte	28
5. Coulombblockade	29
6. Tomonaga-Luttinger Flüssigkeitstheorie	33
7. Photoleitungsprozesse.....	35
IV. Probenpräparation	38
1. Vorbehandlung des Nanotubematerials	38
2. Präparation für Leitwert- und Photostrommessungen.....	39
3. Präparation für Stressexperimente	45
V. Messaufbau und Messmethoden	48
1. Elektrischer Messaufbau.....	48
2. Probenhalter und Kryostaten	49
3. Messaufbau für optische Messungen	51
4. Fourierspektroskopie.....	53
5. Messaufbau für Stressmessungen.....	59
VI. Experimentelle Ergebnisse	64
1. Elektrischer Transport durch MWNT und SWNT	64
a. Unterscheidung zwischen metallischen und halbleitenden Nanotubes.....	64
b. Temperaturabhängigkeit des Leitwertes.....	66
c. Coulombblockade.....	73

d. Bandstrukturphänomene	77
2. Photostrommessungen an SWNT und MWNT	79
a. Zweiterminale Photostrommessungen	79
b. Störsignale.....	86
c. Leistungsabhängigkeit	87
d. Frequenzgang	89
e. Temperaturabhängigkeit	93
f. Wellenlängenabhängigkeit	95
3. Photostrom-Fourierspektroskopie.....	98
4. Stressinduzierte Leitwertmanipulation von SWNT	108
VII. Ausblick.....	122
Literaturverzeichnis.....	125

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Kohlenstofffamilie	4
Abbildung 2 Graphengitter mit geometrischen Verhältnissen.....	6
Abbildung 3 STM-Aufnahme eines metallischen SWNT.....	8
Abbildung 4 Aufbau zur Nanotube-Herstellung im Lichtbogenverfahren.....	9
Abbildung 5 Aufbau zur Nanotube-Herstellung mit Laser-Ablation.....	10
Abbildung 6 CVD-Wachstum auf einer Probe	11
Abbildung 7 Vergleich der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien.....	13
Abbildung 8 Elastizitätsmodul verschiedener Materialien.....	14
Abbildung 9 Zugfestigkeit verschiedener Materialien gegenüber Nanotubes	15
Abbildung 10 Einheitszelle und Brillouinzone von zweidimensionalem Graphit...	18
Abbildung 11 Energiedispersionsrelation für Graphen.....	19
Abbildung 12 Brillouinzone verschiedener Nanotubes	20
Abbildung 13 Eindimensionale Energiedispersion von Nanotubes	21
Abbildung 14 DOS von metallischen und halbleitenden Nanotubes	23
Abbildung 15 Kataura-Plot.....	24
Abbildung 16 Brillouinzone von Graphen.....	28
Abbildung 17 Schema eines von einem Nanotube gebildeten Quantenpunktes	29
Abbildung 18 Energiediagramm für das Tunneln durch einen Quantenpunkt.....	31
Abbildung 19 Abhängigkeit des LL-Parameters vom Exponentialparameter γ	34
Abbildung 20 Modell für Photostromanregung.....	37
Abbildung 21 Übersicht über die chemische Funktionalisierung	39
Abbildung 22 Prozessierungsschritte für die Deposition auf die Oberfläche	40
Abbildung 23 STM-Aufnahme eines SDS-ummantelten SWNT auf Graphit	41
Abbildung 24 Probenprozessierung für die Anlagerung auf den Kontakten	42
Abbildung 25 AFM-Bild eines aufgetragenen MWNT	43
Abbildung 26 Variationen in der Prozessierung.....	44
Abbildung 27 Prinzip für den Aufbau des Stressexperimentes.....	45
Abbildung 28 Schritte für die Prozessierung auf flexiblem Substrat	46
Abbildung 29 Elektrischer Messaufbau für einfache Messungen bei 4 K.....	49
Abbildung 30 Eingebaute Probe und Durchfluss-Kryostat Optistat.....	50
Abbildung 31 Messaufbau für frequenzmodulierte optische Messungen	52

Abbildung 32	Fourierspektrometer IFS66v mit Strahlgang.....	54
Abbildung 33	Interferogramm sowie entsprechendes Spektrum	55
Abbildung 34	Messaufbau für Messungen mit dem Fourierspektrometer	56
Abbildung 35	Frequenzgang des Messaufbaus	57
Abbildung 36	Detektivität verschiedener IR-Detektoren.....	58
Abbildung 37	Eingspannte Cirlexfolie zur geometrischen Eichung.....	59
Abbildung 38	Zeitlicher Verlauf des Widerstandes eines Straingages	60
Abbildung 39	Messaufbau für die Stressexperimente	61
Abbildung 40	Geometrischen Verhältnisse bei den Biegeexperimenten.....	62
Abbildung 41	Elongationsmessung eines Straingages	63
Abbildung 42	Vergleich von metallischen und halbleitenden Proben	65
Abbildung 43	Gatespannungsabhängigkeit eines halbleitenden Nanotubes	66
Abbildung 44	Temperaturabhängiger Leitwert.....	67
Abbildung 45	Temperaturabhängigkeit eines metallischen Nanotubes.....	67
Abbildung 46	Temperaturabhängigkeit der Coulombblockadeoszillationen	68
Abbildung 47	Arrhenius-Plot.....	69
Abbildung 48	Lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie.....	70
Abbildung 49	Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Leitwertes	71
Abbildung 50	Gewinnung der LL-Parameter	72
Abbildung 51	Bestätigung des gewonnenen LL-Parameters γ	72
Abbildung 52	Coulombblockadediagramm.....	73
Abbildung 53	Graustufendiagramm eines MWNT.....	74
Abbildung 54	Graustufendiagramm eines halbleitenden Nanotubes.....	75
Abbildung 55	Strom-Spannungskennlinie bei 185 K.....	76
Abbildung 56	Gatespannungsabhängigkeit mit Bandstrukturphänomenen.....	77
Abbildung 57	Gatespannungsabhängigkeit des Leitwertes	78
Abbildung 58	Leitwert und Photostrom mit HeNe-Laser	80
Abbildung 59	Leitwert und Photostrom mit Tisa-Laser	81
Abbildung 60	Leitwert und Photostrom mit Weißlichtanregung.....	82
Abbildung 61	Strom-Spannungskennlinie mit/ohne Lasereinstrahlung	83
Abbildung 62	Vergleich von Leitwert- und Photostromgraustufendiagramm	85
Abbildung 63	Photostromartefakt.....	86

Abbildung 64 Leistungsabhängigkeit des Photostroms	88
Abbildung 65 Frequenzabhängigkeit des Photostroms.....	90
Abbildung 66 Frequenzgang des Photostroms.....	91
Abbildung 67 Aufnahme des Photostromsignals mit dem Speicheroszilloskop	92
Abbildung 68 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und Photostroms.....	94
Abbildung 69 Wellenlängenabhängiger Photostrom mi gepulstem Tisa-Laser	96
Abbildung 70 Photostrombruttospektrum mit dem Fourierspektrometer.....	98
Abbildung 71 Photostromnettospektrum	99
Abbildung 72 Integral über das Bruttospektrum.....	100
Abbildung 73 Temperaturabhängigkeit des Integrals des Bruttospektrums	101
Abbildung 74 Nettospektrum durch Temperatur-Ratio.....	102
Abbildung 75 Nettospektrum mit scharfen Resonanzen.....	103
Abbildung 76 Nettospektrum durch Gatespannung	106
Abbildung 77 Nettospektrum durch Detektor	107
Abbildung 78 IV-Kurven unter verschieneen Elongationen	109
Abbildung 79 Regression von Probenwiderstand und Elongation	110
Abbildung 80 Leitwert unter zwei verschiedenen Elongationen.....	112
Abbildung 81 Entwicklung des Probenstromes unter Variation der Elongation.	113
Abbildung 82 Strom-Elongationsdiagramm	114
Abbildung 83 Entwicklung des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen	115
Abbildung 84 Temperaturabhängige Widerstandsänderung.....	115
Abbildung 85 Änderung der Bandstruktur bei uniaxialer Streckung.....	117
Abbildung 86 Änderung der Bandlückenenergie	117
Abbildung 87 Detailbild der Brillouinzone von Graphen.....	118
Abbildung 88 Streckungsabhängige Änderung der Bandlückenenergie.....	119
Abbildung 89 Widerstands-Elongationsdiagramm	120

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop)
APTES	3-Aminopropyl-Triethoxysilan
BBO	Bariumborat (BaB_2O_4)
CNT	Carbon Nanotube (Kohlenstoffnanoröhrchen)
CVD	Chemical Vapor Deposition (Gasphasenabscheidung, Beschichtungsverfahren)
CW	Continuous Wave (Dauerstrich, Lasermodus mit gleich bleibender Intensität)
DFT	Density Functional Theory (Methode zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes)
DNA	Desoxyribonuclein Acid
DOS	Density of States (Zustandsdichte)
DWNT	Double Wall Nanotube
EBD	Electron Beam Deposition (Ablagerung von Restgasen im REM-Vakuum)
FET	Feldeffekttransistor
FIR	Far Infra Red (Fernes Infrarot, Spektralbereich ab 50 μm bis 1000 μm)
HeNe-Laser	Helium Neon-Laser (Gas-Laser mit Emission bei 633 nm)
HRTEM	High Resolution TEM (hoch auflösendes Transmissionselektronenmikroskop)
IR	Infrared (Infrarot, Wellenlängenbereich jenseits des sichtbaren Spektrums)
IV-Kurve	Strom-Spannungs-Kurve (
LDF	Local Density Functional-Theorie (spezielle Näherung im Rahmend der DFT)
LL	Luttinger Liquid (Luttinger Flüssigkeit, im Gegensatz zu Fermi Flüssigkeit)
LOI	Lock In-Verstärker
MIR	Mid Infra Red (Mittleres Infrarot, Spektralbereich 2.5 μm bis 50 μm)
MOSFET	Metal-Oxid-Semiconductor-FET
MWNT	Multi Wall Nanotube
Nd:YAG	Neodym Yttrium Aluminium Granulat (Laser mit 1064 nm Wellenlänge)
OTS	Octadecyltrichlorosilan
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAM	Self Assembled Monolayer (einlagige Molekülschicht mit spezifischer Bindung durch eine Kopfgruppe zum Substrat)
SD	Source-Drain
SDS	Sodium Dodecyl Sulfat
SNR	Signal to Noise Ratio (Signal-Rausch Verhältnis)
SWNT	Single Wall Nanotube
TEM	Transmission Electron Microscope (Transmissionselektronenmikroskop)
TFT	Thin Film Transistor (Dünnschichttransistor)
Tisa-Laser	Titan : Saphir-Laser (durchstimmbarer Farbzentrenlaser bei 700 nm-1000 nm)

vdW	van der Waals (nicht-kovalente Bindungsart)
vHS	van Hove Singularität
ZBA	Zero Bias Anomaly

Kapitel 1

Einleitung

Grosse Entdeckungen werden manchmal zweimal gemacht, sei es, dass die Zeit noch nicht reif war, sei es, weil die Entdecker ihre Tragweite nicht begriffen und sie keinem größeren Publikum bekannt machten. Im Falle der Kohlenstoffnanoröhrchen trifft beides zu.

Ihre Entdeckung wird gemeinhin dem Japaner Sumio Iijima zugeschrieben, der 1991 in Nature (IJIMA 1991) über „helische Microtubuli aus graphitischem Carbon“ berichtet. Die Aufmerksamkeit der Wissenschaftsgemeinde für graphitische Kohlenstoffverbindungen war durch vorhergehende Arbeiten (KROTO 1985) an Fullerenen geweckt worden. Iijima beabsichtigte diese neuen Kohlenstoffmoleküle mit dem TEM (Transmissionselektronenmikroskop) genauer aufzulösen, konnte jedoch in dem erzeugten Ruß nichts Interessantes auflösen, bis er sich zu den Graphitelektroden wandte. Dort waren die von ihm als Nadeln bezeichneten Nanotubes (MWNT) zu sehen, deren einzelne Schalen gut aufzulösen waren (HARRIS 1999).

Ähnliche Nadeln wurden jedoch schon vor 1991 entdeckt und auch publiziert. In einer im Jahre 1952 erschienen Arbeit von Radushkevich und Lukyanovich sind klar Tubuli in Nanometergröße zu sehen, die innen hohl sind (MONTHIOUX 2006). Da die Veröffentlichung in einer sowjetischen Zeitschrift auf Russisch geschah, ist diese Entdeckung jedoch nicht in die breite Öffentlichkeit gelangt. Die wissenschaftlichen Instrumente waren zudem nicht weit genug entwickelt. In der Folgezeit konnte die Auflösung von Transmissionselektronenmikroskopen noch deutlich verbessert werden, so dass mit ihnen einzelne Kohlenstoffschalen auflösbar wurden. Als Iijima seine Entdeckung machte, waren Aufnahmen mit dem Rastertunnelmikroskop möglich (GE 1993).

Das Mittelalter war hingegen fern von allen Nano - und Mikrowelten. Nichtsdestoweniger scheint die Herstellung von Carbon Nanotubes durch Menschen schon damals stattgefunden zu haben. Neuere Untersuchungen an Damaszenerklingen zeigen, dass ihre einmaligen Eigenschaften mit der Präsenz von Nanodrähten aus Cementit erklärt werden können, das trotz hohem Kohlenstoffgehaltes für eine äußerst harte und bruchresistente Klinge sorgt (KOCHMANN 2004). Nach einer weiteren Untersuchung mit einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop konnten sogar Multi Wall Nanotubes gefunden werden. Ihre Bildung wird mit den komplizierten Schmiedetechniken erklärt, die nicht überliefert sind und daher zu rekonstruieren versucht werden (REIBOLD 2006).

Bedeutende Innovationen zeichnen sich oft durch Interdisziplinarität aus. Dieses Kriterium erfüllt die Forschung an Kohlenstoffnanoröhrchen besonders gut. Während die Carbonforschung bis in die 80er Jahre hinein hauptsächlich eine Domäne der Materialwissenschaftler war, entstand eine breiter werdende Forschergemeinschaft, die in immer niedrigere Größenskalen vordrang. Aus ihr entwickelte sich in den 90er Jahren die interdisziplinäre Disziplin der Nanotechnologie. Nicht dass der Nanometer die

ultimative Grenze der Auflösbarkeit wäre, in den Großprojekten der Hochenergiephysik wie dem DESY (HERA) dringt man auf Längenskalen von Attometern vor. Das geschieht jedoch mit erheblichem Aufwand und mit speziellen Methoden, die nur der Beobachtung dienen. Das besondere an der Nanotechnologie ist, dass hier mehrere Techniken greifen, die auf der gleichen Größenskala beobachten und auch manipulieren können. Diese mögliche Kontrolle limitiert natürlich auch die weitere Miniaturisierung, ermöglicht dafür jedoch Anwendungsmöglichkeiten.

Kohlenstoffnanoröhrchen sind ein wichtiges Rückgrat der Nanotechnologie, ihre erstaunlichen Eigenschaften werden in **Kap. II** beschrieben. Diese Eigenschaften waren ein Katalysator für die Forschung, da sich interessante Experimente und Anwendungen für Nanotubes in verschiedensten Gebieten fanden. In der Nanomechanik finden sie in Experimenten Anwendung als Federn, Resonatoren, Relais oder AFM-Spitzen (FENNIMORE 2003, MEYER 2005, KINARET 2003, HAFNER 2001, DIETZEL 2005). Ein wesentliches Anwendungsgebiet ist außerdem die Feldemission, da Nanotubes aufgrund ihrer Gestalt und elektrischen Eigenschaften gegenüber anderen Materialien eine deutlich niedrigere Schwellspannung haben. Mögliche Einsatzgebiete sind Flachbildschirme oder Kathoden in Lichtquellen (RINZELER 1995, AJAYAN 2001).

Als breitetes Anwendungsgebiet für Nanotubes wird normaler Weise die Mikroelektronik genannt. Um die Rechenleistung zu steigern, beschreibt die Halbleiterindustrie seit Jahren einen Weg zu immer kleinskaligeren Strukturgrößen auf Mikrochips. Dadurch ist es möglich, dem empirischer Beobachtung entstammenden Moore's Law Folge zu leisten. Dieses besagt eine bestimmte jährliche Steigerungsrate der Transistorendichte und damit der Rechenleistung. Natürlich ist diese Steigerung nicht streng zu nehmen, sie erfüllt aber bis heute ein exponentielles Gesetz sehr gut. Bisher wurden schon mehrfach Grenzen des Wachstums vorhergesagt, die allerdings immer durch technische Entwicklungen überschritten werden konnten. Es ist aber klar, dass der Miniaturisierung in der herkömmlichen Halbleitertechnologie Grenzen gesetzt sind, die sowohl finanzieller als auch physikalischer Natur sind. Es wurde daher bisher über einige Alternativtechnologien spekuliert, wozu auch der Einsatz von Nanotubes zählt. Diese Technologien müssen jedoch nicht nur die Machbarkeit erfüllen, sondern auch umsetzbar sowie unternehmenspolitisch gewollt sein. Das weitaus größte Know How und die umfassendste Infrastruktur liegen im Bereich der herkömmlichen Halbleitertechnologie, so dass ihre Möglichkeiten bis ans Äußerste getrieben werden, ein Neuanfang ist zu riskant. Da die meisten Arbeiten mit Nanotubes noch auf Halbleitertechnologien zurückgreifen, stoßen sie bei der Strukturierung auf ähnliche Grenzen. Diese liegen aktuell bei der 65 nm bis 90 nm Technologie bei Gatelängen von 50 nm und können mittelfristig voraussichtlich bis 30 nm und langfristig auf 10 nm reduziert werden. Es bleibt hier also von der Strukturgröße kein deutlicher Vorteil für die Nanotechnologie, solange die Herstellungstechniken großindustrielle Produktion zulassen.

Für Nanotubes kann es jedoch sein, dass ein noch bestehender Nachteil in einen Vorteil umgewandelt wird. Wie in **Kap. II** beschrieben, kommen SWNT in vielen verschiedenen Strukturformen vor, die im elektronischen und optischen Verhalten deutliche Unterschiede aufweisen. Momentan besteht noch das Problem, diese unterschiedlich strukturierten Nanotubes spezifisch herzustellen oder zu trennen. Einige Arbeiten weisen jedoch schon in die richtige Richtung. Es könnte daher möglich sein,

mit Nanotubes spezielle Bauteile der Elektronik oder Optoelektronik herzustellen, die dann schon die letzte Stufe der Miniaturisierung darstellen.

An dieser Schnittstelle ist auch diese Arbeit anzusiedeln. Sie befasst sich mit den elektronischen Eigenschaften von Nanotubes unter Einfluss von Licht und mechanischer Spannung. Damit integriert sie verschiedene Untersuchungsmethoden, die typischer Weise zur Charakterisierung von Carbon Nanotubes eingesetzt werden. Elektrische Messungen werden an einzelnen Nanotubes durchgeführt, um ihren metallischen oder halbleitenden Charakter festzustellen. Zudem können bei tiefen Temperaturen Quantenphänomene beobachtet werden. Optische Messmethoden wie Photolumineszenz und Ramanspektroskopie werden zur Bestimmung von Durchmesser und Chiralität herangezogen und geben Aufschluss über die elektronische Struktur. Es ist daher interessant, beide Methoden zu verknüpfen, um den Einfluss von Licht auf den elektronischen Transport zu untersuchen. Dabei wird eine typische Ensemblemethode mit einer Einzeltubemethode kombiniert. Während in diesem Ansatz die Nanotubes während der Messung nur angeregt werden, soll in einem zweiten Experiment eine Manipulation erfolgen, mit der die elektronische Bandstruktur direkt geändert werden kann. Durch mechanische Verbiegung soll das Nanotube gestreckt und damit die Gitterabstände verändert werden, was Auswirkungen auf den elektrischen Transport durch das Nanotube zeigen soll. MAITI (2003) sieht hier schon ein neues Anwendungsfeld in der Nanoelektronik als Straingage oder Drucksensor.

In Kapitel II. werden zunächst der Gegenstand dieser Arbeit, Carbon Nanotubes, vorgestellt und Aufbau und Herstellung sowie grundlegende und außerordentliche Eigenschaften wie thermische Leitfähigkeit und mechanische Festigkeit beschrieben. Da sich die Arbeit hauptsächlich mit den elektronischen Eigenschaften von Nanotubes beschäftigt folgt im Kapitel III. eine theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur von Nanotubes. Dort werden zudem besondere Phänomene im elektrischen Transportregime, wie Coulomb Blockade und Luttinger-Flüssigkeit erläutert. Die experimentelle Umsetzung wird in zwei Teilen in Kapitel IV. beschreiben. Zunächst wird auf die Probenprozessierung eingegangen, sowohl für die Proben auf Siliziumbasis, die in den optischen Messungen zur Verwendung kommen, als auch für jene auf flexiblem Substrat, mit denen der mechanische Einfluss auf die elektronische Struktur untersucht werden soll. Es folgt eine Beschreibung der Messmethoden (Kapitel V.), neben jener für die elektrische Charakterisierung auch für die optischen Methoden, inklusive der Fourierspektroskopie. Außerdem werden der Messaufbau für die Experimente mit mechanischer Manipulation beschrieben sowie die Eichmöglichkeiten für die Elongation. Das folgende Kapitel VI. stellt die in den Experimenten gewonnenen Ergebnisse dar und ordnet sie in das momentane Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Nanotubes ein. Dabei wird zunächst von den einfachen elektrischen Messungen ausgegangen und verschiedene Phänomene, die im elektrischen Transport bei tiefen Temperaturen auftauchen, werden besprochen. Anschließend kann auf Photoleitungsexperimente mit einfachen Strahlquellen eingegangen werden, die um wellenlängenabhängige Messungen mit einem durchstimmbaren Laser sowie dem Fourierspektrometer ergänzt werden. Darauf folgen die Darstellung der Ergebnisse, die aus den Verspannungsversuchen gewonnen werden, sowie ihre Einordnung in den gegenwärtigen Theorierahmen.

Kapitel II

Einführung in Carbon Nanotubes

1. Abgrenzung zu verwandten Strukturen

Wenn von Nanotubes die Rede ist, so sind nicht immer Carbon Nanotubes gemeint. Es gibt noch eine Reihe anderer Röhren, die die Nanometer-Dimension erreichen, jedoch aus anderen Elementen aufgebaut sind. Diese inorganischen Nanotubes bestehen z.B. aus V_2O_5 , BN oder WS_2 und kommen teilweise als SWNT oder als MWNT vor. Zur Herstellung werden ähnliche Verfahren eingesetzt, wie für Carbon Nanotubes (TENNE 2001). Es gibt zum anderen auch Mikrotubuli genannte organische Röhren, die aus organischem Material bestehen. Sie sind Hauptbestandteil des Grundgerüsts der Zelle, dem Cytoskeleton, das aus Proteinen aufgebaut ist, und haben einen Durchmesser von 25 nm (KIS 2002, DE PABLO 2003).

In der überwiegenden Zahl der Fälle ist mit Nanotube jedoch ein Carbon Nanotube gemeint. Es ist als eine spezielle Strukturform von Kohlenstoff zu verstehen, der durch

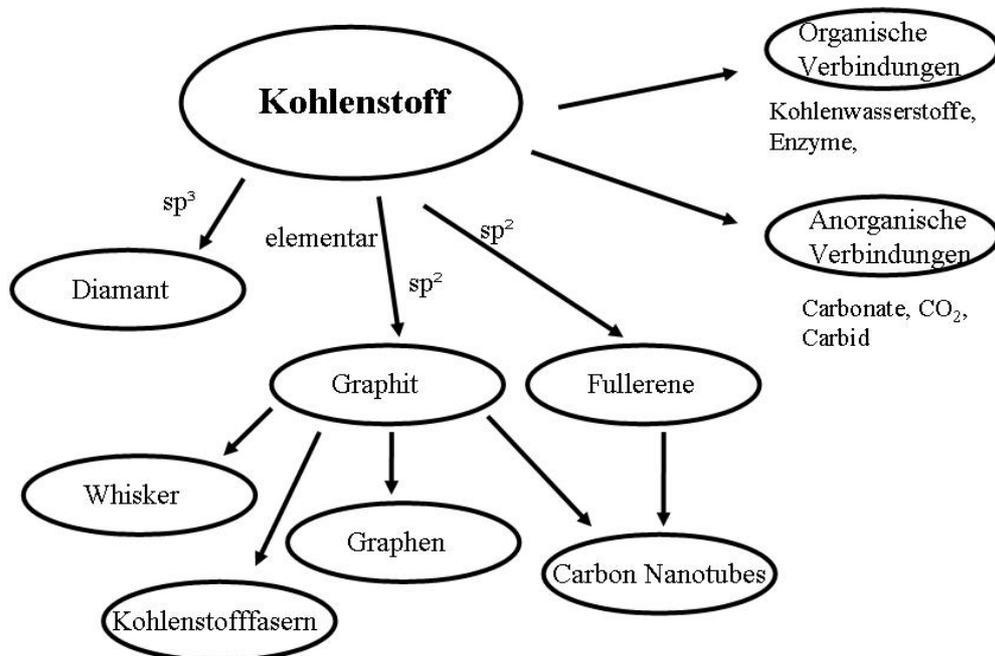


Abbildung 1 Kohlenstofffamilie

seine besondere Elektronenkonfiguration in einer Vielzahl von chemischen Verbindungen und Strukturen eingebaut ist (**Abb. 1**). Er kommt gebunden mit anderen Elementen in molekularen Strukturen wie in Biomolekülen, organischen Kohlenwasserstoffverbindungen oder in anorganischen Verbindungen wie Carbonaten vor. Elementar kommt Kohlenstoff hingegen in Diamant, Graphit und Fullerenen vor. In Diamant ist er sp^3 -hybridisiert und hat vier Nachbarn, mit denen er eine Tetraederstruktur bildet. Es sind dabei alle Elektronen lokalisiert, so dass reiner Diamant ein sehr guter Isolator ist. In Graphit ist Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert, so dass nur drei Bindungen ausgebildet werden, das Raumgitter ist hexagonal. Fullerene sind sphärische Kohlenstoffmoleküle, die wie Graphit hexagonal aufgebaut sind, für die Ausbildung der Krümmung jedoch auch Pentagone enthalten. Von Graphit sind noch zahlreiche Unterformen bekannt, die z.T. große technologische Bedeutung haben, wie z.B. Kohlenstofffasern. Die Anordnung der Graphitebenen in ihnen ist herstellungsabhängig. In qualitativ hochwertigen Fasern, die aus der Gasphase abgeschieden werden, sind sie zwiebelschalenförmig ums Zentrum angeordnet, haben aber größere Schichtabstände als in normalen Graphit. Im Zentrum befindet sich meist ein Multiwall-Nanotube, von dem sich eine Kohlenstofffaser auch durch den deutlich größeren Durchmesser von ca. 7 μm unterscheidet (DRESSELHAUS 2001). Gleichfalls morphologisch den Nanotubes nahe stehend sind Whisker aus Graphit, deren Ebenen ebenfalls konzentrisch liegen. Sie unterscheiden sich von Nanotubes zum einen durch die offenen Enden der Faser, zum anderen dadurch, dass die Ebenen in sich nicht geschlossen sind, sondern Spiralen bilden, sowie ebenfalls durch die größeren Dimensionen (HARRIS 1999).

Nanotubes liegen in der Modifikation zwischen Fullerenen und Graphit. Die Röhre selbst ist eine aufgerollte, in sich geschlossene Graphitfläche, die Abschlüsse der Röhre („Caps“) entsprechen einer Fullerenkugelhälfte. Sofern der Kohlenstoffzylinder nur aus einer Graphitschicht besteht, spricht man von Single Wall Carbon Nanotube (SWNT), bei mehrwandigen von Multiwall Carbon Nanotube (MWNT). Ein MWNT ist aus mehreren ineinander geschachtelten SWNT aufgebaut, wobei die einzelnen Röhren Schalen („shells“) genannt werden. Des Weiteren kommt der Begriff Double Wall Carbon Nanotube (DWNT) für zweischalige Nanotubes häufiger vor.

In einer Vielzahl von Fällen werden SWNT betrachtet, da sie den einfachsten Aufbau haben und sich viele Eigenschaften von MWNT auch über SWNT-Modelle erklären lassen. Dann etwa, wenn angenommen wird, dass die elektrische Leitung hauptsächlich über eine Schale erfolgt, oder wenn in Molekulardynamikstudien die Adsorption an Nanotubes studiert wird. In diesem Fall interessiert nur die äußerste Schale. Es ist hier jedoch wichtig zu wissen, dass in machen Fällen die äußerste Schale eines MWNT nicht für sich als SWNT vorkommen kann, da zu große Röhrendurchmesser energetisch ungünstig werden, die Wechselwirkung mit innenliegenden Schalen für MWNT diesen Durchmesser jedoch zulässt (GAO 1998, TANG 2005).

2. Morphologie von Nanotubes

Die Gitterstruktur von SWNT ist entscheidend für ihre sich trotz ähnlicher Gestalt stark unterscheidenden physikalischen Eigenschaften. Grob wird hier zwischen metallischen und halbleitenden SWNT unterschieden. Diese Bezeichnung umschreibt die elektronischen Eigenschaften der Nanotubes, die sich aus der Gitterstruktur ableiten lassen können (**Kap. III**). Zur Beschreibung des Gitters werden die zwei Gittervektoren a_1 und a_2 der Einheitszelle des Graphits verwendet, ihr Betrag a_0 ist 2.46 \AA , während der Abstand der Kohlenstoffatome im Gitter 1.44 \AA beträgt (**Abb. 2**). Aus einer Graphenebene wird nun eine nahtlose Röhre gerollt, so dass die Gitteratome an den Kanten der offen gedachten Ebene beim Zusammenfügen genau übereinander liegen. Es gibt jetzt genau einen Gittervektor,

$$C = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 \quad (2.1)$$

der dem Umfang der Röhre entspricht, dessen Ursprungspunkt also dem Endpunkt entspricht. Dieser Vektor wird chiraler Vektor $C(n,m)$ genannt. Er bestimmt die Struktur und geometrischen Eigenschaften eines Nanotubes vollständig, so dass es daher oft mit den Indizes n und m des chiralen Vektors beschrieben wird. Seine Richtung bestimmt auch den chiralen Winkel θ eines Nanotubes zwischen a_1 und c

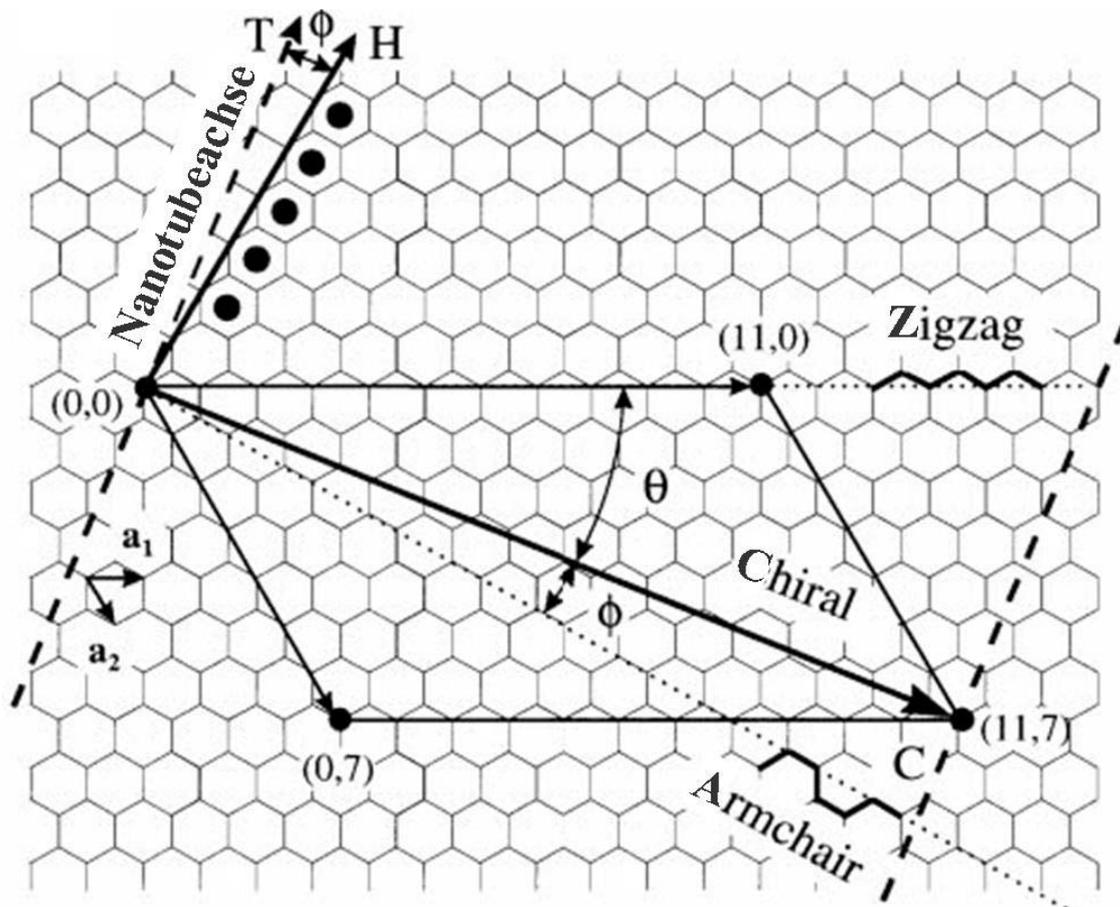


Abbildung 2 Graphengitter mit den Kanten und wesentlichen geometrischen Kennzeichen eines aufgeschnittenen (11,7)-Nanotubes, sowie den chiralen Vektoren für ein zigzag- und armchair-Nanotube (nach WILDÖER 1998)

$$\cos \theta = \frac{a_1 \cdot C}{|a_1| \cdot |C|} = \frac{n + m / 2}{\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (2.2)$$

oder

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3m}}{2n + m} \quad (2.3)$$

Mit ihm lassen sich zwei besondere Nanotubestrukturen leicht beschreiben, Nanotubes mit $\theta = 0^\circ$ heißen zigzag-Nanotubes, da beim Umfahren des Umfanges einem Zick-Zack-Muster des Gitters gefolgt wird. Sie sind mit $(n,0)$ indiziert, wohingegen Nanotubes mit (n,n) armchair-Nanotubes genannt werden, θ beträgt hier 30° . Beide Typen werden achiral oder symmorph genannt. Ihr Spiegelbild ist, im Gegensatz zur Mehrheit der anderen, chiralen Nanotubes, zu sich selbst identisch. In vielen theoretischen Arbeiten werden speziell diese Typen untersucht, da sie besondere Eigenschaften aufweisen. Der Umfang eines Nanotubes ist:

$$U = d \cdot \pi = \sqrt{C \cdot C} = a \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.4)$$

Auch für Nanotubes kann eine primitive Einheitszelle definiert werden. Sie entspricht einem Zylinder mit der Länge des Translationsvektors T, der dem kleinsten senkrecht zu C stehenden Gittervektor entspricht. Im Falle eines armchair-Nanotubes entspricht das genau dem Grapheneinheitsvektor. Für chirale Nanotubes gilt:

$$|T| = \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{w \cdot R} \cdot a = \frac{\sqrt{3} \cdot U}{w \cdot R} \quad (2.5)$$

wobei $R = 3$ für ganzzahlige $(n-m)/3w$, ansonsten gilt $R = 1$, außerdem ist w der größte gemeinsame Teiler von n und m . Damit kann die Anzahl der Hexagone in der Einheitszelle bestimmt werden, die der Fläche der SWNT-Einheitszelle durch die Fläche der Graphen-Einheitszelle entspricht und die bei der Bestimmung der Bandstruktur von Bedeutung ist:

$$q = \frac{|C \times T|}{|a_1 \times a_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{w \cdot R} \quad (2.6)$$

Auch bei Nanotubes mit kleinem Durchmesser kann sie groß sein, ein $(10,9)$ -SWNT hat 1084 C-Atome in der Basiszelle, wohingegen zigzag- und armchair-Nanotubes üblicher Weise kleine Einheitszellen haben (WHITE 1993, REICH 2004, LOUIE 2001, HARRIS 1999, SAITO 1998).

Die Struktur von Nanotubes ist nicht nur über geometrische Betrachtungen bekannt, sondern kann in einer Reihe von Experimenten direkt nachvollzogen werden. Mit einem Rastertunnel- oder Rasterkraftmikroskop ist es möglich, die atomare Struktur von SWNT aufzulösen (**Abb. 3**). Es können dabei die Indizes n und m aus dem Durchmesser des Nanotubes und dem chiralen Winkel abgeleitet werden. Allerdings ist hier die genaue Bestimmung des Durchmessers mit Ungenauigkeiten behaftet, meistens wird statt der gemessenen Höhe die horizontale Ausdehnung genommen (ODOM 2001, WILDÖER 1998). Eine andere Methode den chiralen Vektor zu bestimmen, ist die Elektronenstreuung in der HRTEM-Mikroskopie. Entsprechend einem hexagonalen

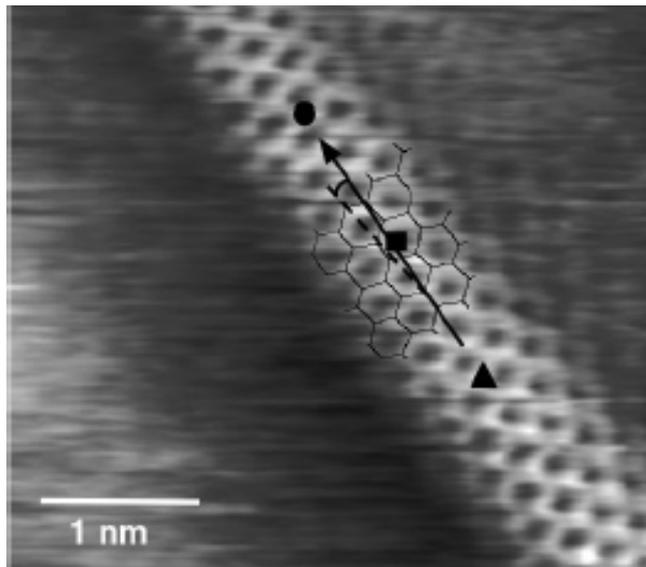


Abbildung 3 STM-Aufnahme eines metallischen SWNT mit atomarer Auflösung (ODOM 1998)

Gitter ist auch das Streumuster hexagonal aufgebaut, die Punkte erweitern sich jedoch senkrecht zur Nanotubeachse zu Strichen, weil der auf eine Fläche projizierte Abstand der Gitteratome zum Rand immer kleiner wird. Es kann aus dem Streumuster der Nanotubedurchmesser und der chirale Winkel bestimmt werden und damit auch der chirale Vektor, sofern der Durchmesser nicht zu groß ist, da hier Winkel und Durchmesser für verschiedene $C(n,m)$ zu nahe beieinander liegen (MEYER 2006, REICH 2004).

Eine Größenangabe für Nanotubes ist nach dem oben dargelegten nicht verallgemeinerbar. Je nach Struktur gibt es verschiedene Durchmesser. Ein typischer Durchmesser eines SWNT ist etwa 1.4 nm, entsprechend einem (10,10)-Nanotube, die Struktur und der Durchmesser ist jedoch auch durch die Herstellung beeinflusst. In einem SWNT-Ensemble haben die Durchmesser meistens eine Gaußverteilung um 1-1.5 nm. Von der Dimension des Durchmessers kommt auch der Name Nanotube. Der kleinste beobachtete Durchmesser eines SWNT ist 4 Å (HAYASHI 2003, MARÍN 2003), wobei hier echte freistehende SWNT beobachtet wurden. 4 Å Durchmesser sind auch das theoretische Limit für freie SWNT. Aus energetischen Gründen würde sich bei noch kleineren Durchmessern das Nanotube entrollen und sich daher Graphen bilden. In MWNT oder anderen räumlichen Verengungen können SWNT bis 3 Å Durchmesser vorkommen (ZHAO 2004, WANG 2000), für die innerste Schale eines MWNT wurde theoretisch als kleinstes Nanotube ein (2,2)-SWNT mit 3 Å Durchmesser berechnet (SAWADA 1992, MAO 2005). Nanotubes mit schmalen Durchmessern verhalten sich aufgrund der starken Krümmung in vielen Bereichen anders als Nanotubes im normalen Durchmesserbereich von 1 nm und mehr. An 4 Å-Nanotubes in Zeolithen wurde Supraleitung bei einer Temperatur von 15 K gemessen (TANG 2001). Der maximale Durchmesser von SWNT beträgt bis zu 100 nm (BUNNING 2004). Die Länge ist ebenfalls nicht einheitlich und liegt für ein einzelnes SWNT in der Größenordnung von μm . Das längste beobachtete einzelne SWNT hatte eine Länge von 4 cm (ZHENG 2004). MWNT haben einen größeren Durchmesser als SWNT, er liegt im Bereich von 5 nm bis über 100 nm. Sie sind normaler Weise aus SWNT-Schalen mit verschiedenen

Chiralitäten zusammengesetzt, deren Abstand untereinander, ähnlich dem Ebenenabstand in Graphit, 3.4 \AA beträgt. Diesen Abstand haben auch SWNT untereinander, wenn sie als Bündel vorkommen. Die Bündelung resultiert aus der Herstellung der SWNT, die van der Waals-Wechselwirkung hält die Nanotubes zusammen. Der genaue Vorgang der Bündelung während der Herstellung kann aber nicht eindeutig zugeordnet werden, es herrschen hier zwei verschiedene Auffassungen vor. Zum einen wird angenommen, dass die Nanotubes sich während des Wachstumsprozesses einzeln an einem Katalysatorpartikel bilden und sich erst danach bündeln (ZHANG 2006, LI 2001), zum anderen gibt es klare Aufnahmen von SWNT-Bündeln, die an einem Katalysatorpartikel wachsen (GAVILLET 2001). Diese zwei Prozesse schließen einander jedoch nicht aus, so dass sicher die Größe der Katalysatorpartikel dafür ausschlaggebend ist, welcher Prozess bevorzugt stattfindet. Die Bündel („bundles“, „ropes“) sind üblicher Weise $10\text{-}20 \text{ nm}$ im Durchmesser und über $100 \text{ }\mu\text{m}$ lang, die einzelnen SWNT sind hexagonal in ihnen gepackt. Durch ihre relativ große Dimension sind sie robuster und leichter in Anwendungen zu implementieren. Ein Bündel hat jedoch andere Eigenschaften als ein einzelnes Nanotube, insbesondere ist es unwahrscheinlich ein Bündel zu erhalten, welches nur aus halbleitenden oder nur aus metallischen Nanotubes besteht.

3. Herstellungsverfahren für Nanotubes

Es wurde schon mehrfach auf die Herstellung Bezug genommen, die bestimmend für die Ausbildung der verschiedenen Kohlenstoffstrukturen ist. Im Gegensatz zu Graphit und Diamant kommen Nanotubes nicht in verwertbaren Mengen und Zusammensetzungen natürlich vor, sondern müssen in speziellen Herstellungsprozessen synthetisiert werden. Ein und dasselbe Verfahren kann unter verschiedenen Rahmenbedingungen MWNT, SWNT oder Fullerene erzeugen. Gänzlich ohne natürliche Vorkommen sind auch Nanotubes nicht, es wurden MWNT in

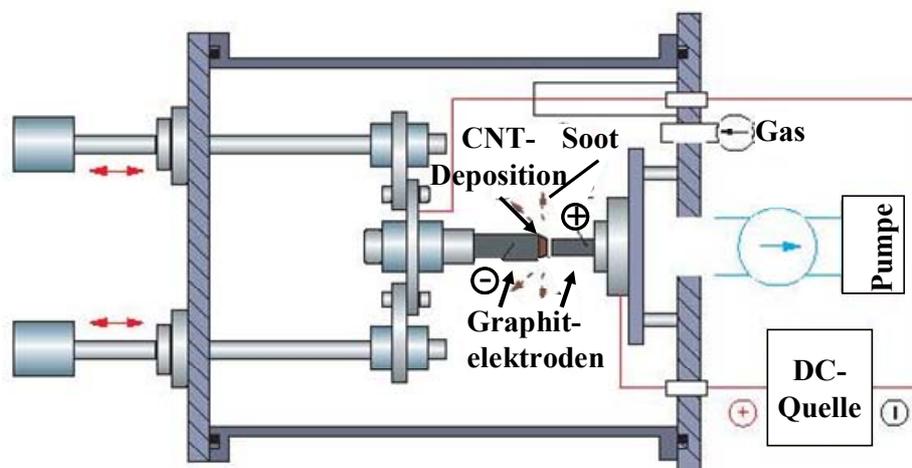


Abbildung 4 Aufbau zur Herstellung von Nanotubes mit dem Lichtbogenverfahren (aus ANDO 2004)

Kohlenlagerstätten gefunden. Da es auch gelungen ist, Nanotubes unter hydrothermalen Bedingungen zu synthetisieren, wird davon ausgegangen, dass die natürlich vorkommenden Nanotubes unter diesen Bedingungen entstanden sind (GOGOTSI 2000).

In seiner Pionierarbeit verwendete IJIMA (1991) ein von der Fullerenherstellung leicht abgewandeltes Lichtbogenverdampfungsverfahren. Bei diesem Verfahren befinden sich zwei Kohlenstoffelektroden in einer Kammer mit inerter Gasatmosphäre. Durch Anlegen einer Gleichspannung von ca. 20 V und bei Stromstärken von 50 bis 100 A entsteht ein Lichtbogen, durch dessen Gasplasma die Anode erodiert, während sich an der Gegenelektrode ein kohlenstoffhaltiger Niederschlag bildet, der auch Nanotubes enthält. Der Elektrodenabstand von ca. 1 mm muss während der Herstellung nachkorrigiert werden (**Abb. 4**). Als Gas werden Argon oder Helium verwendet, wobei der Druck wesentlich zur Ausbeute beiträgt, bei 665 mbar Heliumatmosphäre ist die Ausbeute optimal. Fullerene werden hauptsächlich bei Drücken unter 130 mbar produziert, außerdem ist bei ihrer Herstellung der Elektrodenabstand kleiner. Um SWNT herzustellen muss dem Elektrodenmaterial noch ein metallischer Katalysator wie Eisen, Kobalt oder Nickel beigemischt werden. Die bei diesem Verfahren lokal herrschenden Temperaturen liegen nahe 3800°C, der Schmelztemperatur von Graphit. Der Lichtbogenverdampfung ähnlich ist die Laser-Ablation, welche ebenfalls schon bei der Herstellung von Fullerenen eingesetzt wurde, unter anderem bei der Entdeckung des C₆₀-Moleküls (KROTO 1985). In diesem Verfahren wird ein Graphittarget durch hochenergetische Pulse eines Nd:YAG-Lasers verdampft. Der für die SWNT-Herstellung wiederum mit metallischen Katalysatoren angereicherte Graphitklotz befindet sich in einer auf 1200 °C geheizten Röhre, die von Helium oder Argon durchströmt wird. In diesem Gasfluss werden die bei der Kohlenstoffverdampfung entstehenden SWNT mittransportiert und auf einem Kältefinger abgelagert (**Abb. 5**). Mit der Laserablation wird eine höhere Ausbeute erzielt, als mit dem Lichtbogenverfahren, dafür neigen die SWNT hier stärker zur Bündelung. Ein weiterer Vorteil des Laserablationsverfahrens ist die enge Bandbreite der erzeugten Nanotubedurchmesser, der mittlere Durchmesser beträgt 1,38 nm. Dafür werden in beiden Verfahren neben den Nanotubes auch noch andere Kohlenstoffstrukturen wie Fullerene oder amorphes graphitisches Material sowie Reste der Katalysatoren gebildet,

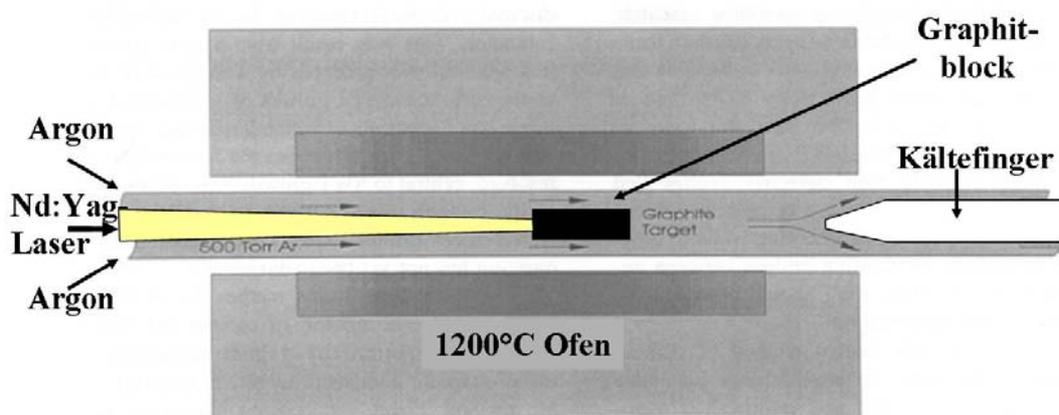


Abbildung 5 Aufbau für die Herstellung von Nanotubes mit Laser-Ablation (aus GUO 1995)

die in einem nachfolgenden Reinigungsschritt abgetrennt werden müssen (GUO 1995, THESS 1996).

Während die zwei gerade beschriebenen Methoden vor allem Nanotubes erzeugen, die nachher in Pulverform weiterverwendet werden, ist es mit CVD-Methoden (Chemical Vapor Deposition) auch möglich, Nanotubes in situ wachsen zu lassen. Dennoch wird das Potential dieser Methode gerade in der großmaßstäblichen industriellen Produktion von Nanotube-Pulver gesehen. Es ist wieder ein sehr universelles Verfahren, in dem viele verschiedene Kohlenstoffstrukturen hergestellt werden können, darunter Kohlenstofffasern. Der allgemeine Aufbau für das CVD-Verfahren besteht aus einem Ofen mit Temperaturen von 500-1000 °C, in dem sich in einer Röhre Katalysatormaterial befindet. Durch die Röhre wird ein Kohlenwasserstoffgas als Kohlenstoffquelle geleitet, so dass mit Hilfe des Katalysators folgende Reaktion erfolgt:



Es kann hier also an drei Stellen das Ergebnis reguliert werden, neben der Temperatur sind dies die Art der Kohlenstoffquelle und der Katalysator (**Abb. 6**). Das CVD-Verfahren kommt mit niedrigeren Temperaturen aus als die oben genannten Methoden. Die Kohlenwasserstoffe werden durch die als Katalysator fungierenden metallischen Nanopartikel dissoziiert, die Kohlenstoffatome lösen sich im Nanopartikel und bilden mit diesem eine Art Flüssig-Feststofflösung. Wenn der Kohlenstoffanteil zu hoch wird, übersättigt die Lösung und der Kohlenstoff fällt in einer kristallinen Röhrenform aus.

Es können hierbei zwei Wachstumsmodi unterschieden werden: Ein Basiswachstumsmodus („base growth mode“), bei dem das Katalysatorpartikel am meist metallischen Substrat sitzen bleibt und das Nanotube nach oben wächst, und einen Spitzenwachstumsmodus („Tip growth mode“), bei dem das Partikel mit dem Nanotube in die Höhe schwimmt (DAI 2001). Zur Herstellung von MWNT wird üblicher Weise Acetylen (C_2H_2) oder Ethylen (C_2H_4) mit Eisen, Nickel oder Kobalt als Katalysator bei eher niedrigen Temperaturen verwendet. Die tiefen Temperaturen führen auch dazu, dass die Qualität nicht hervorragend ist, da die MWNT noch viele Defekte in sich tragen. Die Temperatur für das SWNT-Wachstum liegt hingegen bei 850-1000°C, bei höheren Temperaturen wachsen Nanotubes mit schmalerem Durchmesser, die eine höhere mechanische Festigkeit haben. Es ist jedoch bei höheren Temperaturen zu berücksichtigen, dass die Kohlenstoffquellgase ohne Katalysator selbst dissoziieren

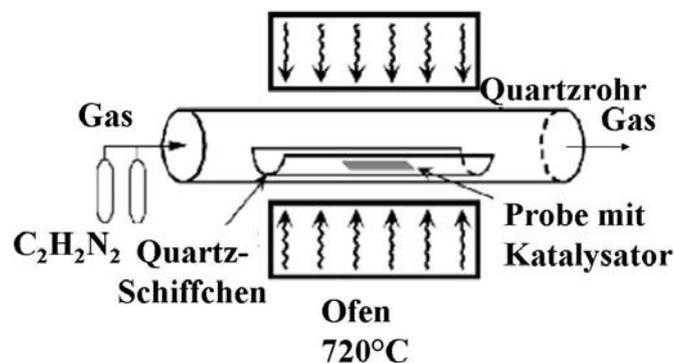


Abbildung 6 CVD-Wachstum auf einer Probe
(nach <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm>)

(„Pyrolyse“) und damit eine amorphe Kohlenstoffschicht auf den Nanotubes bilden, die ungewollt ist. Es wird daher bei höheren Temperaturen oft Methan, als stabilstes Kohlenwasserstoffgas verwendet, zum Einsatz kommt aber auch Kohlenmonoxid („CO“). Da mit CO ein relativ langsames Wachstum verbunden ist, wird mit einer Erhöhung des Gasdruckes und der Temperatur die Dissoziation beschleunigt. Der Katalysator wird in dieser, HiPCO (High Pressure CO) genannten, Herstellungstechnik gasförmig zur Verfügung gestellt, die Metallcluster bilden sich daher erst in der Prozesskammer. Je schneller die Dissoziation des CO erfolgt, desto kleiner sind die Cluster, an denen die SWNT zu wachsen beginnen, die resultierenden SWNT können daher als kleinsten beobachtbaren Durchmesser 0.7 nm haben. Das SWNT-Wachstum wird beendet, sobald der Cluster zu groß geworden ist (NIKOLAEV 1999).

Mit der CVD-Methode können viele parallel ausgerichtete Nanotubes hergestellt werden, indem poröses Silizium als Substrat verwendet wird. Die Nanotubes wachsen aufgrund der van der Waals-Wechselwirkung, die auch zur SWNT-Bündelung führt, parallel (LI 1996). Die Länge der Nanotubes kann über die Einwirkzeit des Gases eingestellt werden. Für Messungen an einzelnen Nanotubes ist katalytisches Wachstum ebenfalls interessant. Dafür wird die Position der Katalysatorinseln lithographisch definiert und nach erfolgtem Wachstum der Nanotubes ihre Position im AFM festgestellt, um nachher die Nanotubes mit Elektroden zu kontaktieren. Das CVD-Verfahren bietet also interessante Möglichkeiten, um viele verschiedene Nanotubeformen wachsen zu lassen, beinhaltet jedoch einen großen Parameterraum.

Neben den drei erwähnten Hauptherstellungsverfahren gibt es noch weitere Möglichkeiten, aus Kohlenstoff Nanotubes wachsen zu lassen, wie z.B. Ionen- oder elektronenstrahlinduziertes Wachstum, Pyrolyse oder elektrochemisches Wachstum (HARRIS 1999). Diese Verfahren haben jedoch keine große Verbreitung gefunden.

Gerade das Wachstum unter Lichtbogenverdampfung oder die MWNT-Herstellung mittels CVD führen oft zu defektreichen Nanotubes. Eine Verbesserung der Gitterstruktur der Nanotubes kann z.B. durch eine Erhitzung des Materials bei 2500-3000°C in Argonatmosphäre erreicht werden. Das erzeugte Material hat allerdings neben Defekten auch noch weitere Verunreinigungen, wie Katalysatorreste, amorphes Kohlenstoff und Fullerene, die in teils aufwendigen Verfahren entfernt werden müssen. Um graphitische Reste zu entfernen, kann das Material unter Sauerstoffatmosphäre erhitzt werden, die Oxidationsrate der Nanotubes ist langsamer als die der Graphitreste, da sie energetisch stabiler sind. Diese Methoden sind für MWNT geeignet, SWNT werden durch sie zu stark angegriffen.

4. Nanotube-Aufbereitung

Wie aus der Strukturbeschreibung der SWNT hervorgeht, gibt es eine große Vielzahl von Nanotubes mit unterschiedlichen Chiralitäten, Durchmessern und Längen. Da ihre Eigenschaften stark von der Chiralität abhängen, ist es gerade für Anwendungen, aber natürlich auch für Experimente von Bedeutung, gezielt eine Nanotubesorte zu haben. In letzter Zeit sind einige Anstrengungen unternommen worden, um Nanotubes zu trennen. Es kann z.B. das unterschiedliche Verhalten der metallischen oder halbleitenden Nanotubes verwendet werden, um diese zu unterscheiden. So verwenden KRUPKE

(2003) die unterschiedliche Dielektrizitätskonstante ϵ von metallischen gegenüber halbleitenden Nanotubes. Metallische SWNT haben eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante und werden daher in Lösung in einer Wechselstromdielektroforese zu den Elektroden hingezogen, während halbleitende SWNT in Lösung bleiben.

Ein Verfahren zur in situ Selektion von halbleitenden und metallischen SWNT wurde kürzlich von ZHANG (2006) entwickelt. Es ist allerdings nur für SWNT mit einem bestimmten Durchmesser geeignet, Ziel ist es, metallische SWNT zu zerstören. Das erfolgt in einer Methan-Plasmareaktion bei 400°C. Das Plasma ätzt dabei bevorzugt metallische SWNT, da sie aufgrund von besser verfügbaren elektronischen Zuständen reaktiver sind, halbleitende SWNT werden durch die Bandlückenenergie stabilisiert. Für SWNT mit kleineren und größeren Durchmessern als 1.3 nm bis 1.6 nm sind jedoch beide Sorten gleichermaßen reaktiv.

ARNOLD (2006) schlägt mit einer zerstörungsfreien Methode einen richtungweisenden Weg zur Separation von SWNT entsprechend ihrer Durchmesser vor. Das Verfahren setzt die Technik der Dichtegradienten-Ultrazentrifugation ein. In ihr wird das zu zentrifugierende Material in einem Lösungsmittel gelöst, dessen Dichte von der Höhenlage in der Kuvette abhängt. Zur Separation werden die SWNT mit DNA oder SDS im Ultraschallbad ummantelt. Nach stundenlangem Zentrifugieren bilden sich in der Lösung mit Dichtegradienten Bänder unterschiedlicher Färbung aus, die dem isopyknischen Punkt der entsprechenden SWNT entsprechen, dabei konzentrieren sich SWNT mit niedrigem Durchmesser an Punkten mit geringerer Dichte und separieren sich besser als SWNT mit größerem Durchmesser. Dieses kontraintuitive Ergebnis wird mit dem relativ größeren Auftrieb von schmalen DNA-ummantelten SWNT erklärt (ARNOLD 2005). Die Methode ist limitiert durch die diffusionsbedingte Bewegung der Nanotubes in Suspension. Allerdings war es möglich, Lösungen zu extrahieren, in denen 97 % der SWNT innerhalb einer Durchmesserschwankung von 0.2 Å lagen.

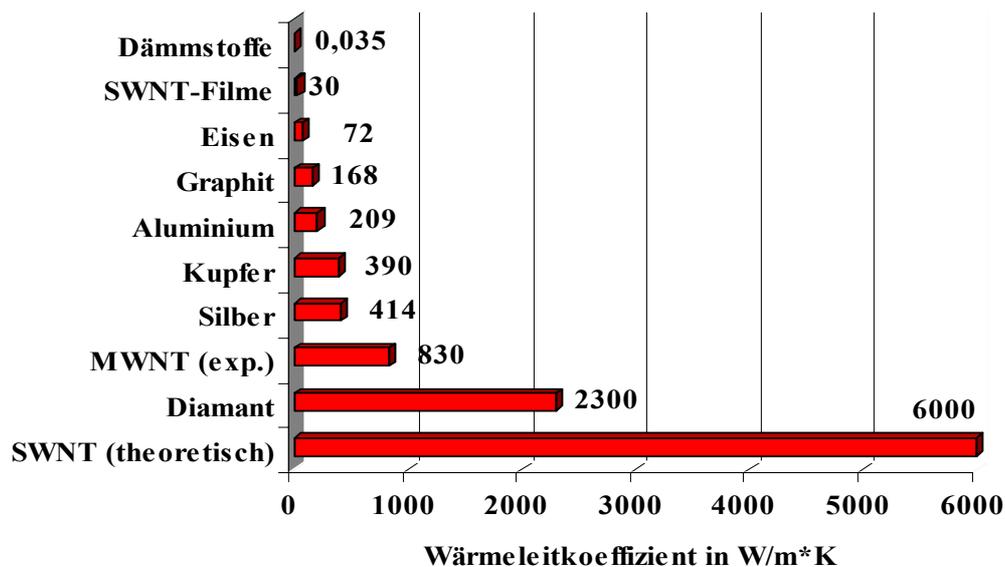


Abbildung 7 Vergleich der Wärmeleitfähigkeit verschiedener Materialien

5. Physikalische Eigenschaften

Nach der Strukturbeschreibung und einigen Anmerkung zur Herstellung von Nanotubes soll nun auf die wesentlichen und teilweise einzigartigen Eigenschaften von ihnen eingegangen werden. Wenn etwa der Wärmeleitkoeffizient κ betrachtet wird, so nimmt Diamant mit 2300 W/mK die Spitzenposition unter den bekannten Materialien ein (Abb. 7). Nach theoretischen Berechnungen soll dieser Wert in einzelnen SWNT aufgrund der langen freien Phononenweglänge deutlich übertroffen werden. BERBER (2000) berechnen für ein (10,10)-SWNT mittels Molekulardynamik-Simulationen Werte von 6600 W/mK. Experimentelle Ergebnisse für die Wärmeleitung in ungeordneten Matten von SWNT ergeben hingegen einen Wärmeleitkoeffizienten κ von 35 W/mK und für geordnete Filme 200 W/mK (HONE 2001). Es wird jedoch davon ausgegangen, dass in gebündelten Nanotubes die Phononenstreuung an den Nachbarn sowie an den Übergängen zwischen den Nanotubes einen starken Einfluss hat. Das wird auch durch Messungen an Graphit bestätigt, der deutlich schlechter leitend ist als eine einfache Graphenebene. Messungen an einzelnen MWNT bei Raumtemperatur ergeben Werte von κ von 650-830 W/mK (CHOI 2005) und 3000 W/mK (KIM 2001). Hier ist das Maximum erreicht, da bei höheren Temperaturen Umklappprozesse dominieren, in theoretischen Modellen wird das Maximum hingegen bei 85 K erreicht (CAO 2004). Eine gute Wärmeleitfähigkeit ist gerade in elektronischen Anwendungen von großem

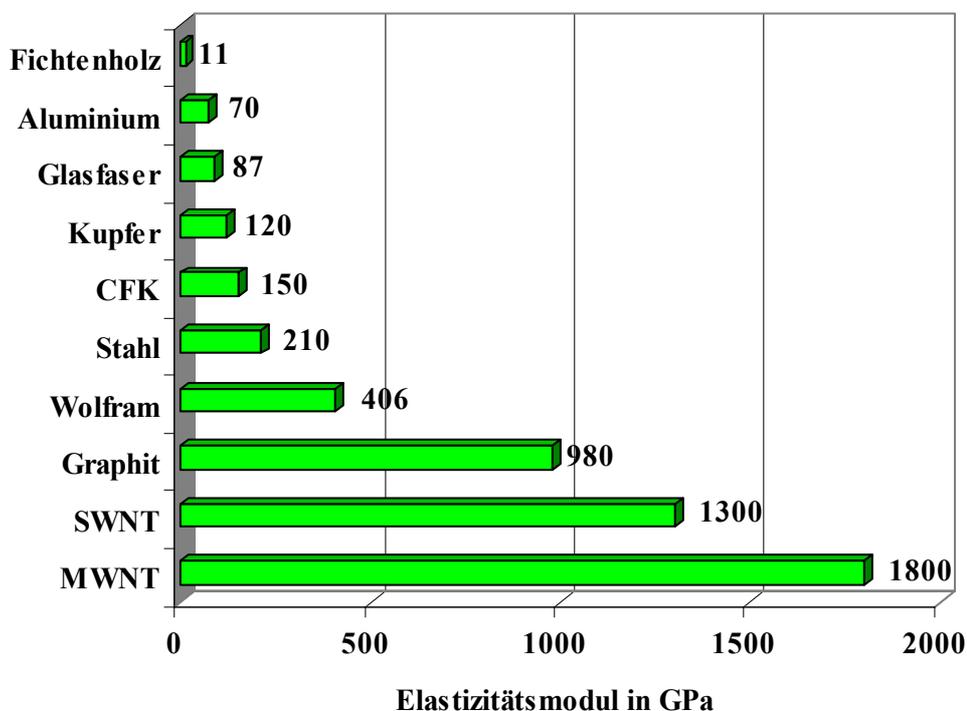


Abbildung 8 Elastizitätsmodul verschiedener Materialien (Quelle: STÖCKER 1994, Wikipedia)

Vorteil, um die bei hohen Integrationsdichten auftreten thermischen Belastungen zu reduzieren.

Dabei können Nanotubes selbst als elektrischer Leiter oder Schaltelement fungieren, da sie interessante elektronische Eigenschaften haben. Wie im Falle der Phononen haben auch Elektronen in defektfreien SWNT große freie Weglängen.

Weitere außerordentliche Charakteristika haben Nanotubes in Hinsicht auf ihre mechanische Festigkeit. Sie sind, zumindest auf nanoskaliger Basis, eines der steifsten und stärksten bekannten Materialien, wie ein Vergleich zu anderen viel verwendeten Stoffen zeigt (**Abb. 8**). Diese Einschränkung ist nötig, da die Elastizitätstheorie auf makroskopischen Kontinuumstheorien beruht. So ist es für SWNT und auch für MWNT, wenn man die Definition für das Elastizitätsmodul $1/V \partial^2 E / \partial \epsilon^2$ (Youngs Modul) nimmt, nur sinnvoll, Dehnungen in axialer Richtung zu betrachten. Es wird dafür statt des Volumens eine Fläche betrachtet, so dass ein theoretischer Wert analog dem von Graphit erhalten wird. In Experimenten wird jedoch auch aus der TEM-Beobachtung der Amplitude der Oszillation des freien Endes eines einseitig festgemachten Nanotubes sein Elastizitätsmodul bestimmt. BABIC (2003a) bestimmen aus den Oszillationen die mechanische Charakteristik für beidseitig aufliegende SWNT. Für MWNT wurde ein mittlerer Wert von 1800 GPa und für SWNT ein Wert von 1300 GPa bestimmt, die Werte streuen jedoch relativ stark (TREACY 1996, SALVETAT 1999). Die Werte sind höher als für Graphit, welches einen Elastizitätsmodul von 1020 GPa hat. Bemerkenswert ist zudem, dass das Elastizitätsmodul von SWNT nahezu unabhängig von Durchmesser und Chiralität sein soll (HERNANDÉZ 1998), bei MWNT wurde hingegen festgestellt, dass das Elastizitätsmodul mit zunehmendem Durchmesser und steigender Defektzahl geringer wird, während MWNT mit gewellten Röhren stabiler sind, da hier Verschiebungen

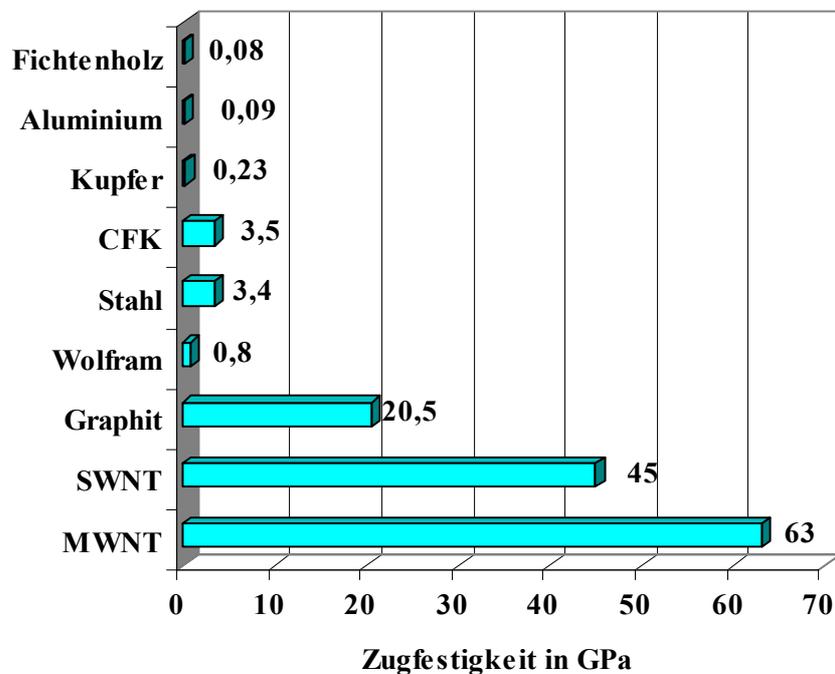


Abbildung 9 Zugfestigkeit verschiedener Materialien im Vergleich zu Nanotubes (STÖCKER 1994, Wikipedia)

durch stärkere Interschalenwechselwirkung unterdrückt werden (GAO 2000, GAILLARD 2005, BARBER 2005).

Während das Elastizitätsmodul die Steifheit eines Materials angibt, ist in der Werkstoffkunde auch die Bruchfestigkeit eines Materials eine wichtige Kenngröße, d.h. bei welchen Kräften reißt ein Nanotube? Zur Messung dieses Sachverhaltes wurden Nanotubes mit EBD-Ablagerungen beidseitig an AFM-Spitzen festgeklebt und an ihnen gezogen. Für MWNT wurden daraus Zugfestigkeiten von 11 bis 63 GPa abgeleitet, dabei wurden Längungen der MWNT von 12 % erreicht (YU 2000, YAKOBSON 2001). Messungen an SWNT ergaben maximale Längungen von 15 % vor dem Bruch bei Raumtemperatur, während die Bruchfestigkeit von SWNT-Bündeln mit 45 GPa ermittelt wurde (WALTERS 1999). Längungen bis 30 % in SWNT beobachteten BOZOVIC (2003) Durch diese Bruchfestigkeit setzen sich Nanotubes gegenüber anderen Materialien deutlich ab (**Abb. 9**), zumal Nanotubes eine deutlich geringere Dichte haben, so dass sich das Festigkeits-/Gewichtsverhältnis nochmals deutlich erhöht. Auf dieses Verhältnis zielen Vorschläge ab, Nanotubes für solch gewagte Projekte wie einen Weltraumaufzug zu verwenden. Sie sind die einzigen Materialien, die nominell in der Lage sein sollten, den Belastungen standzuhalten (EDWARDS 2000). Da bei den Abschätzungen meistens von den Extremwerten für defektfreie Nanotubes ausgegangen wird, scheint das Projekt aufgrund der Imperfektion von real hergestellten Nanotubes jedoch noch wenig realistisch (PUGNO 2006). Bei hohen Temperaturen werden SWNT superplastisch und können bis zu 280 % gedehnt werden. Allerdings wurden zu diesen Messungen aus MWNT gewonnene SWNT verwendet, die daher einen relativ großen Durchmesser aufwiesen (HUANG 2006).

Anders verhält sich die Steifigkeit, wenn nicht einzelne Nanotubes betrachtet werden. So wurden für SWNT-Bündel Elastizitätsmodule von 76 GPa festgestellt (JAROENAPIBAL 2004), was mit der schwachen van der Waals-Bindung der einzelnen SWNT untereinander begründet wird. Ähnlich verhält es sich mit Matten aus MWNT, bei denen Elastizitätsmodule von 34 GPa gemessen wurden, wobei es auch problematisch ist großflächige Matten homogen wachsen zu lassen (DECK 2007). Die Steifigkeit von SWNT-Bündeln kann jedoch erhöht werden, wenn durch Bestrahlung in einem REM oder TEM bei hoher Beschleunigungsspannung Kohlenstoffatome zwischen den Nanotubes eingebaut werden, die ausgebildete kovalente Bindung ist deutlich stärker als eine vdW-Bindung (KIS 2004). Die bisher angegebenen Daten bezogen sich alle auf Dehnungsversuche, in Kompression sind Nanotubes jedoch deutlich weniger fest, Messungen ergaben Werte von nur 820 MPa, es wird dafür das seitliche Einbeulen (Buckling) der Nanotubes verantwortlich gemacht (WATERS 2004). Radiale Elastizitätsmoduli sind stark durchmesserabhängig, für ein 0.8 nm SWNT wurden 200 GPa gemessen (WANG 2006).

Kapitel III

Theoretische Beschreibung der elektronischen

Eigenschaften von Nanotubes

Der regelmäßige Aufbau und ihre Dimension machen Nanotubes zu einem für theoretische Berechnungen sehr interessanten Objekt. Es gibt daher eine Fülle an Literatur zu ihrem theoretisch berechneten mechanischen, optischen und elektronischen Verhalten. Diese ist auch für das Verständnis der experimentellen Befunde von Bedeutung. Im Folgenden soll daher die aus Modellen abgeleitete elektronische Struktur von SWNT dargestellt werden sowie das daraus folgende Verhalten im elektrischen Transport. Als besondere Effekte können dabei Coulombblockade sowie Luttinger-Flüssigkeitsverhalten auftreten. Die Darstellung beschränkt sich auf SWNT, da es zu ihnen deutlich mehr theoretische Arbeiten gibt. Physikalische Eigenschaften von MWNT werden wegen der komplizierteren theoretischen Handhabbarkeit selten berechnet und daher oft durch Übertragung der Ergebnisse von SWNT angenähert.

1. Elektronische Struktur

Die elektronische Struktur von Carbon Nanotubes wird zunächst durch die Struktur von Graphit angenähert. Es liegen hier die gleichen Bindungsverhältnisse vor, jedes C-Atom hat vier Valenzelektronen, ein 2s-Elektron und drei 2p-Elektronen. Das s-Elektron und zwei p-Elektronen bilden σ -Bindungen aus, die in der Graphitebene liegen und für die starke Bindung mit drei Nachbaratomen sorgen. Es wird damit ein hexagonales Gitter gebildet, das auch Bienenwabenstruktur genannt wird. Die σ -Bindung ist durch die hohe Bindungsenergie und Lokalisierung für die elektronischen Eigenschaften relativ unwichtig, wohingegen die mit dem 4. Valenzelektron gebildete π -Bindung deutlich näher an der Fermifläche liegt und damit für die elektrische Transporteigenschaften von Graphit und Carbon Nanotubes bestimmend ist.

Die Bandstruktur von Graphit kann gut in der Näherung für quasigebundene Elektronen (tight binding approximation) berechnet werden. In **Abb. 10** ist das Raumgitter und das reziproke Gitter von Graphit zu sehen, der Rhombus im Raumgitter entspricht der Einheitszelle, das eingedunkelte Sechseck des reziproken Gitters der ersten Brillouinzone. Γ , K und M stellen die Hochsymmetriepunkte dar, entlang deren Umfang üblicher Weise die Energiedispersionsrelation dargestellt wird (SAITO 1998). Um die Bandstruktur von Graphit zu berechnen, muss die Schrödingergleichung gelöst werden. Das Graphitgitter hat eine Basis von zwei unterschiedlichen Atomen, so dass folgendes Eigenwertproblem zu lösen ist:

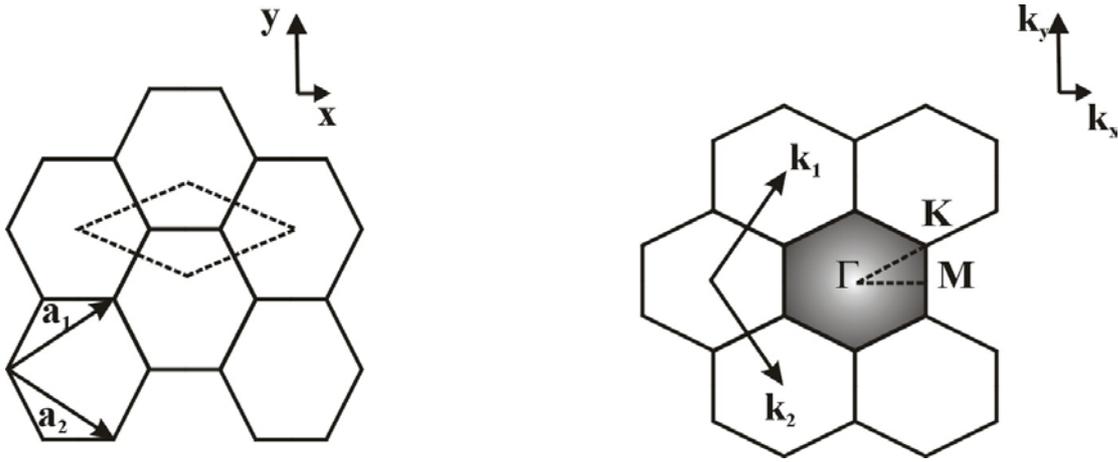


Abbildung 10 Einheitszelle und Brillouinzone von zweidimensionalem Graphit

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

und

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Wobei ε_{2p} als Energie des 2p-Orbitals aus der Integration über ein einzelnes Atom gewonnen wird, S die Überlappintegral-Matrix ist und

$$f(k) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (3.3)$$

aus der Berücksichtigung der drei nächsten Nachbarn im Gitter stammt.

Die Eigenwerte für das π^* und π -Band (bonding und antibonding) dieses Problems sind:

$$E_{g2D}^{\pm}(k) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 w(k)}{1 \mp sw(k)}, \quad (3.4)$$

die wenn das Überlappintegral s Null ist mit der Funktion

$$w(k) = \sqrt{|f(k)|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (3.5)$$

zu

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (3.6)$$

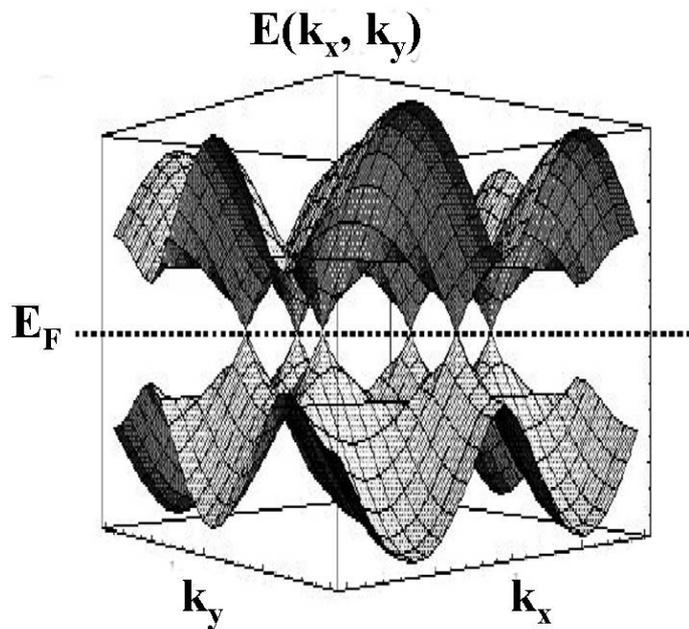


Abbildung 11 Energiedispersionsrelation für Graphen
(aus VENEMA 2000)

vereinfacht werden können. Dabei ist γ_0 das Überlappintegral, dessen Wert meist mit ca. - 3 eV angenommen wird, und $a = 2.46 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von Graphen. Wie aus der Berechnung der DOS folgt, ist die DOS am Fermi-niveau Null, Graphit ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von Null. Grund hierfür ist, dass in der Basis zwei gleiche Atome sitzen, andernfalls gäbe es unterschiedliche ε_{2p} für zwei verschiedene Atome und damit würde eine endliche Bandlücke auftreten.

In **Abb. 11** ist die Energiedispersionsrelation für Graphen dreidimensional dargestellt, dabei ist die obere Fläche die Energie für das antibindende π^* -Band und die untere Fläche jene für das π -Band. Die Bänder berühren sich am Fermi-niveau an den Eckpunkten der hexagonalen Brillouinzone.

Die Berechnung der Energiedispersionsrelation von Graphen geht von einem unendlich ausgedehnten Gitter aus. Da Nanotubes aufgerollte Graphengitter mit endlichem Umfang sind, ist der Wellenvektor nicht frei wählbar (HAMADA 1992). Während der Vektor k_z in Richtung der Nanotubeachse kontinuierlich ist, muss jeder Vektor senkrecht zur Nanotubeachse gemäß den Randbedingungen

$$m \cdot \lambda = |c| = \pi \cdot d \quad (3.7)$$

und

$$k_{\perp,m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{|c|} \cdot m = \frac{2}{d} \cdot m \quad (3.8)$$

quantisiert sein, alle anderen Wellenvektoren löschen sich durch Interferenz aus. Dabei nimmt m die Werte $-q/2+1, \dots, 0, \dots, q/2$ an, wobei q der Anzahl der Hexagone in der Einheitszelle entspricht. Die Wellenfunktion eines Elektrons muss also eine

Phasenverschiebung von 2π oder einem ganzzahligen Vielfachen davon haben, um nicht per Interferenz ausgelöscht zu werden. Damit besteht die erste Brillouinzone eines SWNT aus q parallelen Linien, die um $2/d = k_{\perp}$ auseinander liegen (**Abb. 12**), ihre Gleichungen sind:

$$k_{\perp} = \frac{2n+m}{qwR}k_1 + \frac{2m+n}{qwR}k_2 \quad (3.9)$$

und

$$k_z = -\frac{m}{q}k_1 + \frac{n}{q}k_2 \quad (3.10)$$

k_1 und k_2 sind die reziproken Gittervektoren des Graphens. Diese so genannten k -Linien können mit $v \in [-w, w]$ indiziert werden, wobei die Nulllinie durch den Mittelpunkt Γ des Graphenhexagons geht. Der Abstand der Linien nimmt mit dem Radius ab, die Anzahl der Linien nimmt jedoch zu. Um nun die elektronischen Eigenschaften eines SWNT zu erhalten, wird die zweidimensionale Bandstruktur von Graphen genommen und mit der Brillouinzone eines SWNT gefaltet. Diese Näherung wird Zone Folding Approximation genannt und ist der am weitesten verbreitete theoretische Ansatz für Bandstrukturberechnungen von Nanotubes. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Lage der Linien zum K-Punkt der Graphen-Brillouinzone. Wird dieser geschnitten, so haben die Energiebänder eine Bandlückenenergie von Null und das Ferminiveau ist endlich, womit das Nanotube metallisch ist. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn das Verhältnis des Abstandes zwischen Nulllinie und K-Punkt zum Abstand k_{\perp} zweier benachbarter Linien ganzzahlig ist. Da der Abstandsvektor durch $(2n+m)/3k_{\perp}$ gegeben ist, ergibt sich als Bedingung für metallische SWNT, dass $2n+m$ durch 3 teilbar sein muss. Oft wird äquivalent angegeben, dass $(n-m)$ durch 3 teilbar sein muss, was für armchair-Nanotubes (n,n) immer gegeben ist und für zigzag-Nanotubes $(n,0)$ nur für durch 3 teilbare n . Aus dieser Abschätzung wird abgeleitet, dass bei zufällig verteilten (n,m) -SWNT ungefähr ein Drittel metallisch ist, während zwei Drittel halbleitend sind.

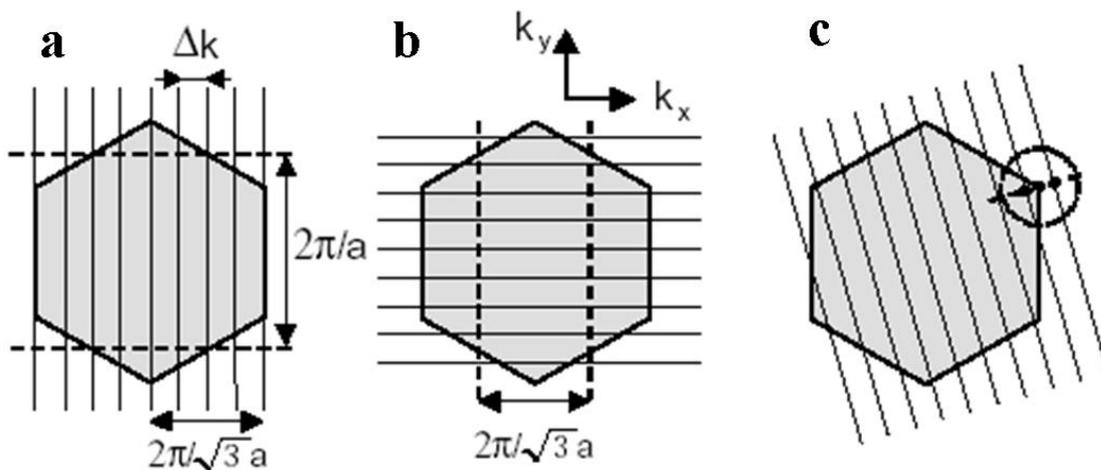


Abbildung 12 Brillouinzone für ein armchair (a), ein zigzag (b) und ein chirales Nanotube (nach VENEMA 2000)

Generell gelten eindimensionale Energiebänder als instabil gegen Störungen. Im Fall der Nanotubes bewirkt jedoch das Kreuzen der Bänder nahe dem K-Punkt, dass sie relativ robust gegen Störungen sind und daher metallisches Verhalten auftreten kann (SAITO 1992).

Um die eindimensionale Energiedispersionsrelation eines SWNT zu berechnen, werden in die Eigenwertgleichung für E_{g2D} die erlaubten k -Werte eingesetzt. Für (n,n) armchair-Nanotubes lautet diese $n\sqrt{3}k_{x,p}a = 2\pi \cdot p$ ($p = 1, \dots, 2n$), und damit die Dispersionsrelation

$$E_p^{arm}(k) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 \pm 4 \cos \frac{p\pi}{n} \cos \frac{ka}{2} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2}} \quad (3.11)$$

wobei k ein Vektor ist, der die gleiche Richtung wie der ΓK -Vektor hat. Alle armchair-Nanotubes haben an der Zonengrenze ($ka = \pi$) einen hohen Grad an Entartung (**Abb. 13**), sie haben $4n$ Subbänder, von denen zwei nichtentartet und der Rest zweifach entartet ist. Alle armchair-Nanotubes haben außerdem eine Entartung des höchsten Valenzbandes mit dem niedrigsten Leitungsband, die sich bei $k = \pm 2\pi/3a$ befindet und sind damit ein Zero-Band-Gap-Halbleiter und damit bei endlichen Temperaturen metallisch (SAITO 1998). Der zweite einfache Spezialfall sind zigzag-Nanotubes $(n, 0)$, die eine Randbedingung $nk_{y,p}a = 2\pi p$ haben und damit die Energiedispersionsrelation

$$E_p^{zig}(k) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 \pm 4 \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{p\pi}{n} + 4 \cos^2 \frac{p\pi}{n}} \quad (3.12)$$

ergeben. Für zigzag-SWNT ist nun zu entscheiden, ob sie metallisch sind. In diesem Fall wird die Bandlücke bei $k = 0$ Null, andernfalls ist sie endlich. Außerdem gilt für gerade n , dass dispersionslose Bänder existieren, diese werden bei der Betrachtung der DOS von Bedeutung. Im allgemeineren Fall von chiralen Nanotubes wird zwischen metallischen SWNT und halbleitenden SWNT unterschieden, entsprechende der Regel $(n-m)/3 \in \mathbb{N}$. Außerdem kann hier zwischen zwei verschiedenen metallischen SWNT

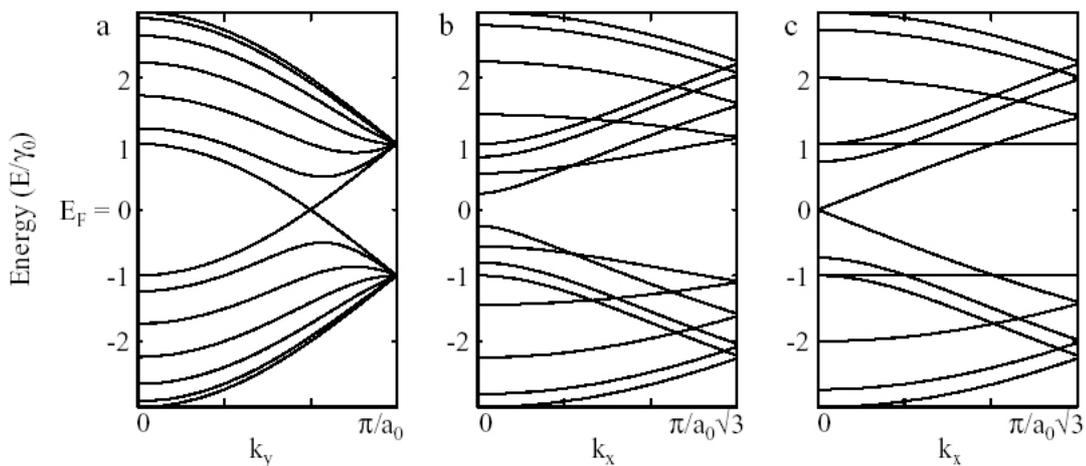


Abbildung 13 Eindimensionale Energiedispersion für (a) ein (6,6) armchair, (b) ein halbleitendes (7,0) zigzag und (c) ein metallisches (6,0) zigzag Nanotube (aus JANSSEN 2001)

unterschieden werden, Typ 1 hat eine vierfache Entartung bei $k = 0$, Typ 2 hat eine 2fache Entartung bei $k = \pm 2\pi/3T$. Für letztere muss die Bedingung erfüllt sein, dass $(n-m)/3$ ein ganzzahliges Vielfaches des größten gemeinsamen Teilers von (n, m) ist. Die eindimensionale Dispersionsrelation für chirale Nanotubes wird mit

$$E_{\mu}^{\pm}(k) = E_{g2D}^{\pm} \left(k \frac{K_2}{|K_2|} + \mu K_1 \right) \quad (3.12)$$

$$\text{mit } \mu = 1, \dots, q \text{ und } -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}$$

mit den Vektoren K_1 und K_2 in Richtung des Umfanges und einem reziproken Vektor in Axialrichtung gegeben (mit SAITO 2001, REICH 2004, HARRIS 1999, KOPITZKI 1993, SAITO 1998).

Aus dieser Relation kann die eindimensionale Zustandsdichte (DOS, Density of States) berechnet werden:

$$D(E) = \frac{T}{2\pi \cdot q} \sum_{\pm} \sum_{\mu=1}^q \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}^{\pm}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}^{\pm}(k) - E) dE \quad (3.13)$$

wobei über q Leitungs- und Valenzbänder aufsummiert wird. Die Zustandsdichte ist normaler Weise stark von der Dimensionalität des betrachteten Problems abhängig und weist daher Stufen oder Divergenzen auf. Um den K-Punkt, d.h. für kleine k , kann die Dispersionsrelation von Graphen vereinfacht werden und ist dann linear von k abhängig:

$$E(k) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} \gamma_0 k a \quad (3.14)$$

Mit dieser k -Näherung wird die Zustandsdichte an der Fermienergie für metallische SWNT konstant mit $D(E_F) = a/(2\pi^2\gamma_0 d)$ und hängt invers vom Durchmesser ab, unabhängig von der Chiralität des Nanotubes (MINTMIRE 1998a). Sie hat im Gegensatz zur DOS von Graphen einen endlichen Wert bei $E = 0$ (**Abb. 14**). Einen allgemeineren Ausdruck von $D(E)$ für alle Typen von Nanotubes leiten MINTMIRE (1998b) ab. Die Berechnungen bestätigen eine erwartete $1/\sqrt{E}$ -Abhängigkeit:

$$D(E) = \frac{4a}{\pi^2 d \gamma_0} \sum_{\mu=-\infty}^{\infty} g(E, E_{\mu}) \quad (3.15)$$

$$\text{mit } g(E, E_{\mu}) = \begin{cases} |E| / \sqrt{E^2 - E_{\mu}^2} & \text{für } |E| > |E_{\mu}| \\ 0 & \text{für } |E| < |E_{\mu}| \end{cases}$$

In dieser Mintmire-White-Näherung hängt die Bandstruktur nur vom Durchmesser eines SWNT ab. Für $E = E_{\mu}$ wird die Funktion divergent, die hier liegenden van Hove-Singularitäten befinden sich an den Stellen, an denen die eindimensionale

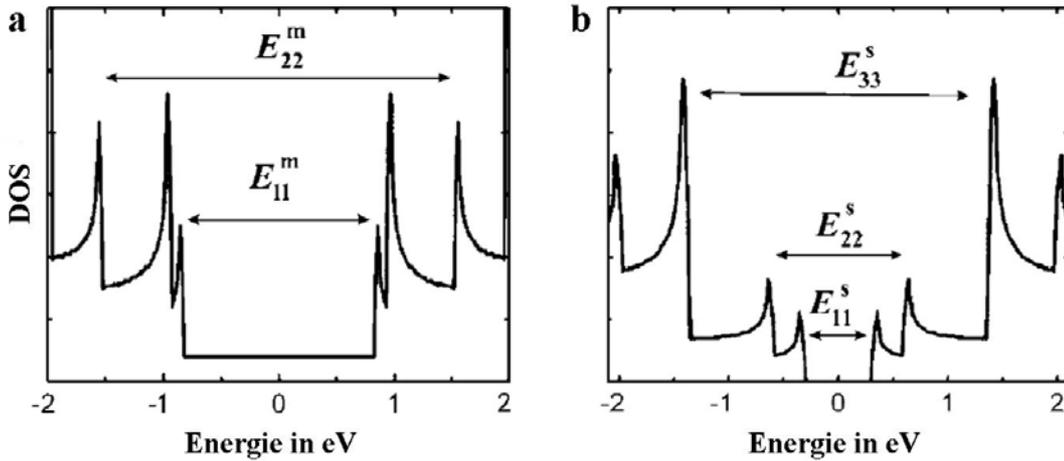


Abbildung 14 DOS eines metallischen (15,0) zigzag Nanotubes (a) und eines halbleitenden (14,0) zigzag Nanotubes (b) mit deutlichen van Hove Singularitäten (aus BALASUBRAMANIAN 2006)

Dispersionsrelation flach wird. Mit der linearen k-Näherung kann der Abstand der höchstliegenden Valenzbandsingularität zur niedrigstliegenden Leitungsbandsingularität für metallische und halbleitende Nanotubes angegeben werden:

$$E_{11}^{met.}(d) = 6a_{c-c}\gamma_0 / d \quad (3.16)$$

und

$$E_{11}^{HL}(d) = 2a_{c-c}\gamma_0 / d \quad (3.17)$$

Es ist hier eindeutig die indirekte Proportionalität der Energieabstände mit dem Nanotubedurchmesser zu sehen, die unabhängig von der Chiralität ist. Der Abstand des nächsthöheren Paares von van Hove Singularitäten in halbleitenden Nanotubes entspricht dem Doppelten des ersten Paares (WHITE 1998). Dieses theoretische Ergebnis ist in **Abb. 15** dargestellt. Die Bandlückenenergie ist gegen den Durchmesser aufgetragen und wird Kataura-Chart genannt, da diese Abhängigkeit in Absorbptionsmessungen von KATAURA (1999) bestätigt werden konnte. Nur metallische SWNT ohne Bandlücke haben diese Proportionalität nicht. Die Energieabstände der van Hove-Singularitäten sind in der optischen Spektroskopie von großer Bedeutung.

Bei genauerer Betrachtung findet man noch eine feinere Strukturierung der DOS. Gerade für kleinere SWNT-Durchmesser ist die lineare k-Näherung nicht mehr korrekt. Während die Äquipotentiallinien der Energie nahe des K-Punktes zirkular verlaufen, was der Näherung entspricht, haben sie in größerer Entfernung eine Dreiecksform. Dieser Effekt, der auch Trigonal Warping genannt wird, bewirkt unter anderem, dass die van Hove-Singularitäten in der DOS in metallischen zigzag-Nanotubes in zwei Maxima aufspalten, wie in **Abb. 14** zu sehen ist. In armchair-Nanotubes liegen die Maxima an derselben Stelle so dass keine Aufspaltung zu sehen ist, wohingegen in chiralen SWNT die Aufspaltung vom chiralen Winkel abhängt. Für halbleitende SWNT gibt es ebenfalls keine Aufspaltung, da sie nicht entartet sind. Nur in sehr starken axialen Magnetfeldern wird die Symmetrie zwischen den sonst äquivalenten Punkten K

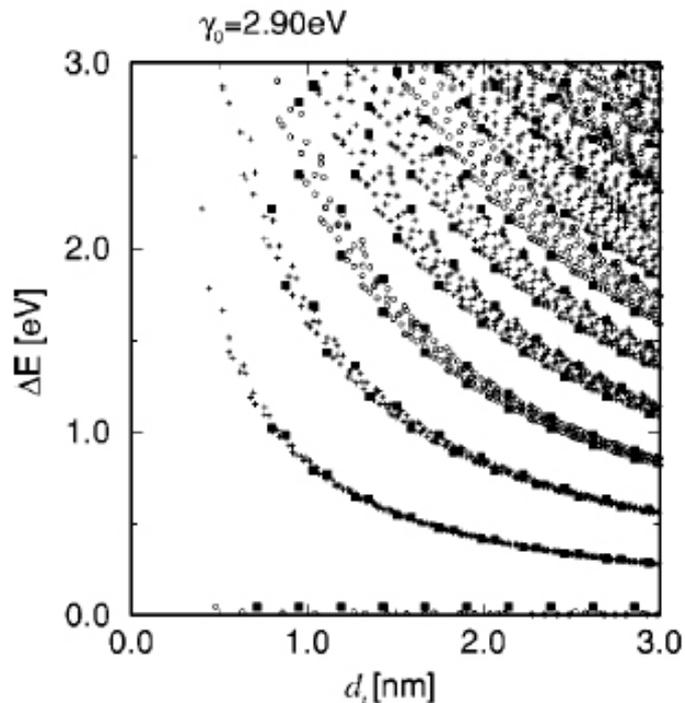


Abbildung 15 Kataura-Plot: Energieabstände der vHS gegen Nanotubedurchmesser für alle (n,m)-Nanotubes mit Durchmessern von 0.7 nm bis 3 nm, an der x-Achse liegen die Werte für metallische Nanotubes ohne Bandlücke (aus SAITO 2000)

und K' in der Brillouinzone gebrochen. Allerdings wird in halbleitenden Nanotubes die Position der vHS abhängig von der Chiralität verschoben, so dass auch die Bandlücke leicht variieren kann. Die Größe der Aufspaltung wird für ein metallisches (18,0)-Nanotube mit 0.18 eV angegeben (SAITO 2000, SAITO 2001, REICH 2000).

Die Ableitung der DOS und der Dispersionsrelation erfolgt an einigen Stellen durch Annahmen, die bei noch genauerer Betrachtung ein falsches physikalisches Bild ergeben. Dabei stellt sich heraus, dass die DOS eben nicht nur vom Durchmesser abhängig ist, sondern auch von der Chiralität des Nanotubes. Welche Effekte wurden nun bei der obigen Berechnung nicht berücksichtigt? In der Zone Folding-Näherung wird die Krümmung der aufgerollten Graphenebene nicht korrigiert. Aus dieser Krümmung folgt, dass Kohlenstoffatome die zueinander senkrecht zur Rollachse liegen nicht mehr den gleichen Abstand haben wie in der Ebene, sondern einen kleineren. Außerdem verändern sich in einer aufgerollten Graphenebene die Winkel des Hexagons. Um die Veränderung durch diese Effekte zu sehen, werden daher variierte Graphengittervektoren eingesetzt. Es zeigt sich, dass obwohl sich die Brillouinzone damit ändert, die Lage der erlaubten Zustände gleich bleibt. Allerdings ändert sich im Modell der quasigebundenen Elektronen die Wechselwirkungsenergie der Kohlenstoffatome untereinander, da sie linear vom Abstand abhängt. Die drei nächstliegenden Kohlenstoffatome werden unterscheidbar und damit ist eine Symmetriebedingung nicht mehr erfüllt, die im Falle des Graphen für sein Zero-Band-Gap verantwortlich ist. Zusätzlich zu den Gitterveränderungen sind auch die p_z -Orbitale nicht mehr parallel ausgerichtet, durch σ - und π -Hybridisierung stehen die p_z -Orbitale

zudem nicht senkrecht zur gekrümmten Oberfläche (KLEINER 2001). Aus diesen Änderungen folgt, dass es auch bei metallischen Nanotubes eine Bandlücke geben kann. Dabei bilden armchair-Nanotubes eine Ausnahme, der Fermiwellenvektor verschiebt sich hier parallel zu den erlaubten Linien in der Zone-Folding Näherung. Für chirale und zigzag-Nanotubes ist das nicht der Fall, so dass eine Bandlücke auftritt, die vom chiralen Winkel und dem Durchmesser abhängt:

$$E_{gap} = \frac{\gamma_0 a^2}{4d^2} \cos 3\theta \quad (3.18)$$

Diese Bandlücke ist in der Größenordnung von 10 meV und damit nicht sehr groß. Die Nanotubes, die diesen Effekt zeigen, werden auch quasimetallisch genannt (KANE 1997, REICH 2004). Da der Durchmesser quadratisch eingeht, ist diese Korrektur vor allem für Nanotubes mit kleinem Durchmesser wichtig. Bei diesen kann es sogar zu einer Hybridisierung der σ^* - und π^* -Orbitale kommen, allerdings ist dieser Effekt nur bei SWNT unter 7 Å von Bedeutung, diese sehr kleinen Durchmesser werden selten erreicht (BLASE 1994).

Für höherenergetische Übergänge im sichtbaren Bereich interessiert jedoch nicht so sehr der Bereich in der Nähe des Fermi-niveaus, sondern der Verlauf der Bänder an den Zonenrändern. Wenn hier genauere ab-initio-Berechnungen der Bandstrukturen angestellt werden, so ist zu erkennen, dass sich im Leitungsband von Nanotubes, verglichen mit Zone-Folding-ab-initio-Berechnungen an Graphen, deutliche Veränderungen der Energien ergeben. Dabei erhöht sich die Energie der σ^* -Bänder und jene der π^* -Bänder erniedrigt sich. Dieser Effekt wird Rehybridisierung der σ und π -Zustände genannt. Er betrifft vor allem zigzag-Nanotubes und chirale Nanotubes mit kleinem Winkel θ , hier liegen die π -Bänder deutlich niedriger, wohingegen armchair-Nanotubes und solche mit großem Winkel θ weniger Band-Verschiebung erfahren. Zusammenfassend kann aus der Struktur eines SWNT abgeleitet werden, dass es halbleitende und metallische Nanotubes gibt. Halbleitende Nanotubes haben eine Bandlücke, die invers vom Durchmesser abhängt und nur leicht mit der Chiralität variiert. Metallische nicht-armchair-Nanotubes haben eine kleine Bandlücke, die invers vom quadrierten Durchmesser abhängt, zudem spalten bei ihnen die van Hove-Singularitäten auf.

Bisher wurden ideale Nanotubes betrachtet, die bei einem einfachen Aufbau trotzdem einige Spezialbetrachtungen nötig machen. In der Realität gibt es Abweichungen vom idealen Bild. Dazu zählen Gitterfehler oder Wechselwirkungen mit anderen Materialien, wie dem Substrat. Der Stone-Wales-Defekt ist der bekannteste Defekt im Nanotubegitter, er besteht aus zwei Pentagon-Heptagon-Paaren. Es kann jedoch gezeigt werden, dass für armchair-Nanotubes mit nur einem solchen Defekt die DOS an der Fermienergie nicht wesentlich geändert wird, sie sind relativ robust gegenüber Defekten. Das gilt auch für den Einbau von Dotieratomen an Kohlenstoffstellen, während Fehlstellen zu einer deutlichen Änderung der Bandstruktur am Fermi-niveau führen können (CHOI 2000, LOUIE 2001).

2. Peierls Instabilität

Als weiteres Phänomen könnte die Peierls-Instabilität die elektronischen Eigenschaften von Nanotubes beeinflussen. Sie wurde zunächst jedoch nur theoretisch betrachtet und spielte in experimentellen Arbeiten keine Rolle, bis Arbeiten an sehr schmalen SWNT ein neuerliches Interesse daran weckten. Ursprünglich wurde von Peierls die Bildung einer Gitterverzerrung für eindimensionale Metalle vorgeschlagen, welche energetisch begünstigt wäre, und zum Auftreten einer Bandlücke führen würde, also einen Übergang vom Metall zum Halbleiter bedingen würde (SAITO 1998, MASTROPIETRO 2002). Diese Peierlsverzerrung spielt im Leitwert von konjugierten Polymeren eine große Rolle (JENEKHE 1986) und führt durch die Variation der Bindungslängen, die durch die Brechung der Translationssymmetrie ausgedrückt werden kann, zu einer deutlichen Bandlücke. Durch das Aufnehmen von mechanischer Energie durch die Änderung der Bindungsabstände kann eine Entartung aufgehoben und die totale Energie der freien Elektronen abgesenkt werden. Nanotubes haben ebenfalls konjugierte π -Elektronensysteme und verhalten sich zum Teil metallisch, daher kann bei ihnen auch eine Peierlsverzerrung erwartet werden. Als Modellsystem werden dafür armchair-Nanotubes betrachtet, die nicht nur durch Streckung oder Stauchung verzerrt werden können, sondern auch durch Verdrillung (FIGGE 2001). Während für konjugierte Polymere die Bandlückenenergie im Bereich von eV liegen kann, ist diese, wenn sie über einen LDF-Ansatz berechnet wird, für Nanotubes deutlich kleiner. Das liegt zum einen daran, dass die DOS an der Fermienergie für Nanotubes deutlich kleiner ist, und zum anderen eine Gitterverzerrung bei Nanotubes mehr Energie benötigt (MINTMIRE 1992). Während in den konjugierten Polymeren die Peierlsverzerrung bei Raumtemperatur noch deutliche Effekte zeigt, ist die Verzerrung in Nanotubes nur bei deutlich tieferen Temperaturen stabil. Die Temperatur T_{PD} , unterhalb der sie auftritt, wird auch Metall-Halbleiter-Übergangstemperatur genannt. MINTMIRE (1992) schätzen ab, dass sie deutlich unterhalb Raumtemperatur, bei unter 1 K liegt. PISANEC (2007) bestimmen T_{PD} mit 10^{-8} K, wobei die Übergangstemperatur durchmesserabhängig ist und bei schmalen Nanotubes höher liegt. So wurde für ein (5,5)-Nanotube ein Wert von 9.1 K errechnet (HUANG 1996). Um Supraleitungsexperimente (TANG 2001) in sehr schmalen Nanotubes zu erklären, berechnen CONNÉTABLE (2005) die Übergangstemperatur für 4 Å-SWNTs und kommen dabei auf Werte im Raumtemperaturbereich, BARNETT (2005) erhalten für ähnliche Nanotubes Temperaturen um 5 K.

3. Elektronischer Transport

Die oben beschriebenen elektronischen Eigenschaften von Nanotubes sind jeweils im ungestörten Zustand abgeleitet, in dem das Fermienergielevel um Null liegt. Wird nun eine Spannung an den Enden des Nanotubes angelegt, so kann elektrischer Transport erfolgen, dessen Charakteristika durch die elektronische Struktur des Nanotubes bestimmt werden. Für Nanotubes sind, bedingt durch ihren idealen Aufbau und ihre Eindimensionalität, zahlreiche ausgefallene Transportphänomene wie Coulomb Blockade, Luttinger-Flüssigkeit und ballistischer Transport vorhergesagt worden.

Im einfachsten Fall, dem eines armchair-Nanotubes, das metallisch ist, können das Valenz- und das Leitungsband am Fermineiveau jeweils zwei Elektronen mit unterschiedlichem Spin aufnehmen. Mit der Landauer-Formel kann der Leitwert mit

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{n=1}^{N_{\max}} T_n \quad (3.19)$$

angegeben werden, wobei T_n die Transmissionswahrscheinlichkeit ist (BÜTTIKER 1985). Falls keine Streuung auftritt, $T_n=1$, entspräche der Leitwert dieses Nanotubes dem Zweifachen eines Leitwertquants $4 e^2/h$, ungefähr $150 \mu\text{S}$. Wenn durch Anlegen einer äußeren Spannung das Fermineiveau verschoben wird, können weitere Bänder zum elektrischen Transport beitragen, der Leitwert nimmt zu. Mit stärkerer Verschiebung des Fermineiveaus können allerdings Bänder auch ganz entleert werden und der Leitwert sinkt wieder. Halbleitende Nanotubes können Bandlücken bis zu 1 eV haben, im Gegensatz zu metallischen Nanotubes kann ihr Leitwert durch Anlegen einer Gatespannung jedoch stark moduliert werden.

Selbst bei Ausbildung bestimmter Defekte findet in einem metallischen (n,n) -Nanotube nahezu ballistischer Transport statt, in einiger Entfernung zum Fermineiveau erniedrigt sich der Leitwert jedoch im Falle von Dotierung mit Stickstoff oder Bor um ein Leitwertquantum, da das Elektron eines Kanals zurückgestreut wird. Als anschauliches theoretisches Argument wird dafür ins Feld geführt, dass in einem (n,n) -Nanotube die Kopplung der zwei leitenden Elektronen infolge der Spiegelsymmetrie untersagt ist (CHOI 2000). Dieses Argument zählt hingegen nicht im Falle von halbleitenden Nanotubes, die bei hohem Leitwert infolge des Gatefeldes in entartetem Zustand gleicher Symmetrie sind und daher Elektronen zurückgestreut werden können. Während in metallischen Nanotubes die freie Weglänge $1.6 \mu\text{m}$ betragen kann, liegt sie bei halbleitenden SWNT in der Größenordnung von 100 nm (McEUEEN 1999, PARK 2004).

Neben Gitterdefekten sowie durch mechanische Beeinflussung, wird Elektronenstreuung auch durch Phononen verursacht und erniedrigt damit den Leitwert. Elektronen können an den longitudinalen, torsionalen und „radialen Breathing“ Phononenmoden streuen. In metallischen Nanotubes, in denen ballistischer Transport stattfindet, ist dieser auf niedrige Spannungen beschränkt, da hier inelastische Streuung an akustischen Phononen noch gering ist (ROCHE 2005). In halbleitenden Nanotubes bei niedrigen Spannungen ist die Streuung durchmesserabhängig, in dünnen Nanotubes ist die effektive Masse höher, so dass die Mobilität aufgrund der Streuung mit dem Durchmesser zunimmt (WHITE 1998a, PENNINGTON 2005). Damit können Nanotubes mit größerem Durchmesser höhere Ströme tragen (SVIZHENKO 2005). Des Weiteren ist die Elektron-Phononstreuung chiralitätsabhängig, so sind z.B. Umklappprozesse in chiralen Nanotubes deutlich häufiger als in achiralen (KAUSER 2006).

4. Einfluss der Kontakte

Streuprozesse finden nicht nur an Phononen statt, sondern auch an den Kontakten. Damit elektrischer Transport durch ein Nanotube stattfinden kann, muss es an Source- und Drain-Reservoirs gekoppelt sein. Diese Reservoirs sind üblicher Weise metallische Elektroden, die sehr gut leitend sind und daher kaum zum Gesamtwiderstand des Systems beitragen. Der Übergang von einem dreidimensionalen Leiter zu einem eindimensionalen Leiter ist jedoch nicht problemlos, wie auch die experimentell festgestellten hohen Kontaktwiderstände belegen. Es gibt hierfür einige theoretische Erklärungsansätze. So argumentiert TERSOFF (1999), dass die Leitung zwischen Metallen und Nanotube unterdrückt ist, da die Fermienergiezustände sich nicht über beide Systeme erstrecken, wie in **Abb. 16** dargestellt ist. Durch Verwendung eines Metalls mit einer besser passenden Fermioberfläche könnte diese Situation aufgehoben werden. Für armchair-Nanotubes wäre das ein Metall mit großem Fermiwellenvektor. Andererseits ist der Wellenvektor eines metallischen nicht-armchair Nanotubes gegenüber einem armchair-Nanotube reduziert, so dass kein Metall mit hohem Fermiwellenvektor nötig ist damit der Wellenvektor erhalten bleibt und der Kontaktwiderstand reduziert ist.

Ein weiteres Argument ergibt sich bei der Betrachtung der Richtung des Wellenvektors, der in armchair-Nanotubes in axialer Richtung lang ist, jedoch in Normalrichtung rasch abfällt. Für eine hohe Transmissionswahrscheinlichkeit spielt die Wellenvektorerhaltung eine große Rolle. Dabei ist das Fenster möglicher Wellenvektorenwerte für armchair-Nanotubes, zigzag-Nanotubes und Nanotubes mit kleinem Durchmesser größer als für chirale Nanotubes und solche mit größerem Durchmesser (ANANTRAM 2000). Eine möglichst große Kontaktfläche erhöht die Transmissionswahrscheinlichkeit. Für Wellenvektoren die die Wellenvektorerhaltung verletzen spielen Defekte und Unordnung eine wichtige Rolle und führen zu einer erhöhten Transmission. Ein wichtiger Faktor für die Kontaktwiderstände ist die Art des Metalls, so vergleichen NEMEC (2006) Palladium und Titan. Dabei wird festgestellt, dass eine schwache Metall-Nanotube Hybridisierung zu einem niedrigeren Kontaktwiderstand führt. Titan bindet etwas stärker an das Nanotube und bewirkt eine

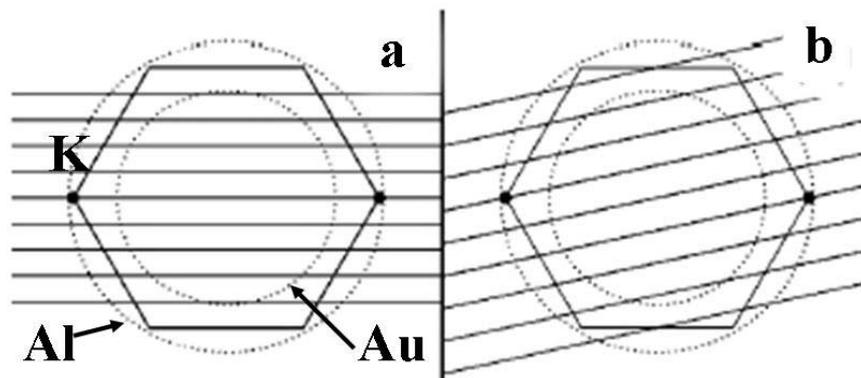


Abbildung 16 Brillouinzone von Graphen mit 1D Subbändern eines metallischen armchair Nanotubes (a) und eines quasimetallischen chiralen Nanotubes (b), der kleine Innenkreis ist die projizierte Fermisphäre von Gold, der äussere Kreis jene von Aluminium (aus TERSOFF 1999)

höhere Bandverschiebung. DAG (2003) führen jedoch den niedrigeren Kontaktwiderstand von Molybden im Vergleich zu Gold auf die stärkere kovalente Bindung und damit eine verringerte Barrierenhöhe zurück.

5. Coulombblockade

Der elektrische Transport in Nanotubes bei tiefen Temperaturen wird oft von Coulombblockadeeffekten dominiert. Coulomb Blockade ist ein Quantenphänomen, welches durch die elektrostatische Abstoßung der Elektronen aufgrund der Coulombwechselwirkung bedingt wird. Es ist dafür mindestens eine gut leitende Ladungsinsel notwendig, die über zwei Tunnelbarrieren an die Zuleitungen gekoppelt ist (Abb. 17). Die Barrieren müssen einen deutlich höheren Widerstand als $h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$ haben, wie aus der Heisenbergschen Unschärferelation in Verbindung mit der Ladeenergie des Quantenpunktes abgeschätzt werden kann. Die Anzahl der Elektronen auf der Insel soll durch Ladungsfluktuationen nicht beeinflusst werden, zur Abschätzung wird die RC-Konstante in die Energie-Zeit-Unschärferelation eingesetzt. Diese Ladeenergie ist die Energie, die notwendig ist um ein weiteres Elektron gegen die Coulomb-Abstoßung auf die Ladungsinsel zu bringen und beträgt

$$E_C = \frac{e^2}{2C_\Sigma} \quad (3.20)$$

wobei $C_\Sigma = C_S + C_D + C_g + C_{\text{Rest}}$ die Gesamtkapazität der Ladungsinsel zu den Zuleitungen und der Gateelektrode ist (BEENAKKER 1991). Für ein Nanotube wird sie üblicher Weise mit der Formel für eine zylinderförmige Kapazität abgeschätzt

$$C_\Sigma = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 L}{\ln(2z/r)} \quad (3.21)$$

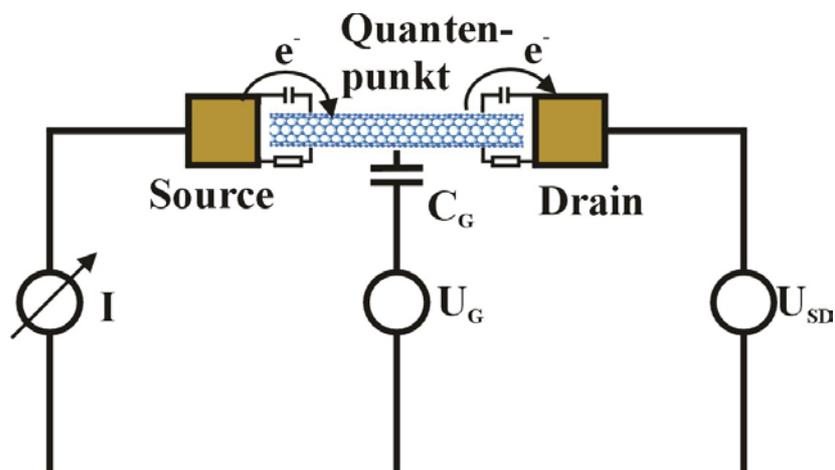


Abbildung 17 Schema eines von einem Nanotube gebildeten Quantenpunktes

Dabei ist L die Länge des Nanotubes, r sein Durchmesser und z die Entfernung zur Gateelektrode, die in diesem Fall der Oxiddicke entspricht. Für die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums wird üblicher Weise der Wert 2 angesetzt, das ist ungefähr der Durchschnitt des Wertes für Luft und für Siliziumoxid (YAO 2001). Mit dieser Formel kann die in der vorliegenden Arbeit erwartete Kapazität der Nanotube-Quanteninsel angegeben werden. Der Source-Drain-Elektrodenabstand beträgt normalerweise 500 nm, der Durchmesser der verwendeten SWNT 1.4 nm und die Oxiddicke 150 nm, mit diesen Werten ergibt sich ein Wert von 10.4 aF, der einer Ladeenergie von 7.7 meV entspricht. Mit der klassischen Ladeenergie kann eine Abschätzung der Temperatur gegeben werden, für die Coulombblockade beobachtbar ist. Wenn die thermische Energie $k_B T$ der Elektronen in den Source- und Drain-Kontakten deutlich unter der Ladeenergie der Ladungsinsel liegt, können die diskreten Energieniveaus in elektrischen Transportmessungen beobachtet werden. Der Leitwert verschwindet, weil keine Elektronen auf die Insel tunneln können. Die Temperatur ist als obere Grenze zu sehen und kann mit

$$T \ll \frac{e^2}{2k_B C_\Sigma} \quad (3.22)$$

angegeben werden. In den hier verwendeten Probengeometrien ergibt sich ein Wert von 90 K, der deutlich unterschritten werden muss, damit das Tunneln unterdrückt ist. Aus thermodynamischen Überlegungen kann die Wahrscheinlichkeit für die Anzahl N der auf der Ladungsinsel befindlichen Elektronen N mit Hilfe des großkanonischen Ensembles abgeschätzt werden:

$$P(N) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{F(N) - \mu N}{k_B T}\right) \quad (3.23)$$

dabei bezeichnet μ das elektrochemische Potential der Zuleitungen und $F(N)$, die freie Energie, die bei tiefen Temperaturen durch die Grundzustandsenergie $U(N)$ angenähert werden kann.

Wie kann nun diese Blockade überwunden und die Elektronenzahl geändert werden? Zur Beschreibung der Coulomb-Blockade in geschlossenen Quantenpunkten wird meist das Constant-Interaction Modell verwendet, das von zwei Grundannahmen ausgeht. Zum einen werden über die Kapazität C des Quantenpunktes die Wechselwirkungen aller Elektronen untereinander und mit der Umgebung zusammengefasst, zum anderen ist das Energiespektrum des Quantenpunktes unabhängig von der Zahl der enthaltenen Elektronen (KOUWENHOVEN 2001). In diesem Modell wird die Grundzustandsenergie eines mit N Elektronen besetzten Quantenpunktes durch

$$U(N) = [e(N - N_0) - C_g V_g]^2 / 2C_\Sigma + \sum E_n \quad (3.24)$$

ausgedrückt, wobei der Term $V_g C_g$, die durch eine anliegende Gatespannung in das System eingebrachte Ladung ist. Durch U kann das elektrochemische Potential des Quantenpunktes definiert werden über $\mu_{QP}(N) = U(N) - U(N-1)$. Für das elektrochemische Potential der Kontakte gilt, wenn an ihnen eine Spannung eV_{SD} anliegt $eV_{SD} = \mu_S - \mu_D$. Für $V_{SD} \approx 0$ entspricht $U(N)$ gerade dem elektrochemischen Potential $\mu_{QP}(N)$, so dass

$$\mu_{QP}(N) = (N - N_0 - 0.5)E_c - e\alpha V_g + E_N \quad (3.25)$$

und damit die Additionsenergie berechnet werden kann zu

$$\Delta\mu(N) = \mu_{QP}(N+1) - \mu_{QP}(N) = e^2/C_\Sigma + \Delta E \quad (3.26)$$

wobei $\Delta E = E_N - E_{N+1}$ und E_N der höchste besetzte Einteilchenzustand eines N-Elektronen-Quantenpunktes ist. Im Falle von Entartung kann ΔE Null sein. Der Konversionsfaktor $\alpha = C_g/C_\Sigma$ verbindet den Abstand der Coulombblockade-Oszillationen in Abhängigkeit von der Gatespannung mit der Additionsenergie und ist damit ein Umrechnungsfaktor von der Spannungsskala in die Energieskala des Quantenpunktes (KOUWENHOVEN 2001, HÜTTEL 2001).

Die Gleichungen liefern eine Antwort auf die Frage, wie die Blockade überwunden werden kann. Wegen der Energieerhaltung muss das chemische Potential des Quantenpunktes zwischen dem chemischen Potential der Source- und Drainkontakte liegen, $\mu_S > \mu_{QP}(N) > \mu_D$. In diesem Fall können N oder N-1 Elektronen auf dem Quantenpunkt sein, und ein Strom fließt. Je höher die SD-Spannung ist, desto größer ist das Transportfenster. Es kann vorkommen, dass sogar zwei Energieniveaus des Quantenpunktes $\mu_{QP}(N)$ und $\mu_{QP}(N+1)$ im Transportfenster liegen, damit können zwei Elektronen auf die Insel tunneln, der Stromfluss ist deutlich höher. (**Abb. 18**) Dieses nichtlineare Transportregime liegt auch vor, wenn der angeregte Zustand des darunter liegenden Niveaus in das Fenster fällt. Wenn die SD-Kennlinie eines Systems in Coulombblockade betrachtet wird, so kann der lineare Bereich der Blockade bei niedrigen SD-Spannungen vom nichtlinearen Bereich unterschieden werden, in dem der Strom stark ansteigt und in dem Mehrelektronenprozesse stattfinden, die Kennlinie wird Coulomb-Staircase genannt. Neben der SD-Spannung wird die Coulombblockade durch den Einfluss eines äußeren Potentials gesteuert, was über $e\alpha V_g$ ausgedrückt wird. Durch dieses Potential werden die Energieniveaus auf dem Quantenpunkt gegenüber dem chemischen Potential durchgeschoben, so dass periodisch μ_{QP} in das Transportfenster fällt, was auch für $V_{SD} = 0$ mV der Fall ist. Dabei steigt der Strom an, was an einem Maximum im Leitwert zu sehen ist. Die Elektronenzahl auf dem Quantenpunkt kann dadurch über einen weiten Bereich variiert werden. Das sich dabei wiederholende Muster der Maxima wird Coulombblockadeoszillation genannt. Dabei sind die Abstände der Maxima relativ einheitlich für relativ große Ladeinseln, da hier die

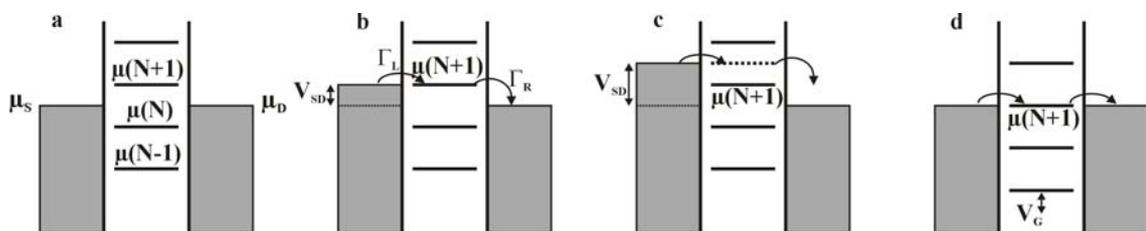


Abbildung 18 Energiediagramm für das Einzelelektronentunneln durch einen Quantenpunkt: a, kein Niveau in Resonanz - Coulombblockade b, niedrige SD-Spannung öffnet Transportfenster c, höhere SD-Spannung, so dass auch angeregte Zustände zum Transport beitragen d, Verschieben der Energieniveaus des Quantenpunktes mit der Gatespannung

quantenmechanische Wechselwirkung vernachlässigt werden darf. In einer Leitwertmessung wird mit dem Durchfahren von Gatespannung und SD-Spannung eine Matrix gewonnen, die graphisch veranschaulicht werden kann. In dieser gewöhnlich in Graustufen dargestellten Abbildung sind sowohl die Oszillationen als auch die nichtlineare Kennlinie zu erkennen und ergeben zusammen weiße Blockadebereiche und dunklere Bereiche mit Stromfluss. Die weißen Bereiche nehmen im Idealfall die Form von Rauten an, die Coulombblockadediamanten genannt werden. In diesem Blockadebereich ist die Elektronen- oder Löcherzahl gleich, aus seiner Begrenzung kann der Konversionsfaktor α abgeleitet werden. Dazu wird die Steigung s_S und s_D der Begrenzungslinien betrachtet. Die mit der Gatespannung steigenden Begrenzungslinien entsprechen Resonanzen mit der Drain-Elektrode. An den mit der Gatespannung fallenden Linien entspricht das chemische Potential der Sourceelektrode dem chemischen Potential des Quantenpunktes. Der Konversionsfaktor α wird daraus zu $\alpha = 1/(|s_S| + |s_D|)$ und damit aus den SD- und Gatespannungsabhängigkeiten bestimmt (HÜTTEL 2005)

$$\alpha = \frac{C_g}{C_\Sigma} = \left(\frac{\delta V_g^D}{\delta V_{SD}} - \frac{\delta V_g^S}{\delta V_{SD}} \right)^{-1} \quad (3.27)$$

Die Steigungen der Source- und Drain-Resonanzen müssen dabei nicht gleich sein, da der Quantenpunkt unterschiedlich an die Kontakte ankoppeln kann. Mit Hilfe von α und der Gatespannungsperiodizität kann die Größe des Quantenpunktes abgeschätzt werden (WEIG 2004), indem in die Gleichung für die Additionsenergie eingesetzt wird

$$\Delta V_g = \frac{1}{e\alpha} \left(\frac{e^2}{C_\Sigma} + \Delta E \right) \quad (3.28)$$

Mit den vereinfachenden Annahmen bei der Ableitung der Coulombblockade mit Hilfe des Constant-Interaction-Modells werden einige Sachverhalte vernachlässigt, so werden Prozesse höherer Ordnung wie Kottunneln nicht beachtet. Ebenso wenig sind Wechselwirkungen aufgrund von Spineffekten berücksichtigt. Diese führen dazu, dass die Abstände der Energieniveaus im Quantenpunkt nicht einheitlich sind. Für kleine Quantenpunkte mit wenigen Elektronen sind die Effekte am größten. Diese Quantenpunkte werden oft künstliche Atome genannt, da an ihnen, ähnlich wie in der Atomphysik, ein Schalenbau festgestellt werden kann. Dabei sind Quantenpunkte im Gegensatz zu Atomen nur zweidimensional. Die Additionsenergie ist für bestimmte Elektronenzahlen wie 2, 6 und 12 deutlich höher, weil hier die Schalen abgeschlossen werden (TARUCHA 1998, DREXLER 1994).

Mit Hilfe von Magnetfeldern kann die Transportspektroskopie erweitert werden und Entartungen aufgehoben werden. Da keine magnetfeldabhängigen Experimente gemacht wurden, soll nicht weiter darauf eingegangen werden.

6. Tomonaga-Luttinger Flüssigkeitstheorie

Die Dimension von Nanotubes macht sie nicht nur zu guten Beobachtungsobjekten für Coulombblockade, sondern hat auch früh das Interesse an Betrachtungen zu Ladungstransport in eindimensionalen Leitern geweckt. Für den Fall eindimensionaler Leiter ist ein gegenüber dem Fermiflüssigkeitsmodell abweichendes Verhalten der Ladungsträger zu erwarten. In der Originalarbeit von LUTTINGER (1963) wird gezeigt, dass ein solches System keine Diskontinuität der Impulsverteilung an der Fermioberfläche hat. Dieser abweichende Zustand wird Tomonaga-Luttingerflüssigkeit genannt, und basiert auf einer starken Elektron-Elektron-Wechselwirkung, die bei Eindimensionalität erreicht wird. Damit gehen einige interessante Eigenschaften einher, so etwa dass der Landausche Quasiteilchencharakter zurücktritt und durch kollektive Anregungen ersetzt wird. Diese Anregungen bosonischen Charakters sind Ladungsdichte- und Spindichtewellen, deren Geschwindigkeiten nahe der Fermigeschwindigkeit liegen. Sie sind jedoch abhängig von der Teilchendichte und Stärke der Wechselwirkung. Da sie sich unabhängig voneinander bewegen, kann es zu einer Spin-Ladungs-Trennung kommen. Der Zustand der Spin- und Ladungswellen wird durch Störstellen stark beeinflusst, so dass es zum Abschnüren des Leiters kommen kann (VOIT 1994, EGGER 1997, EGGER 1999). Als weiteres Charakteristikum eines Luttinger-Liquids (LL) gilt die Unterdrückung der Elektronentunnel-DOS, d.h. dass bei dem Übergang von einem Metallkontakt zu einem LL über eine Barriere die Tunnelrate bei niedrigen Energien unterdrückt ist, was zu einer exponentiellen Temperaturabhängigkeit führt, die mit der folgenden Gleichung umschrieben werden kann:

$$G = aT^\gamma \quad (\text{für } k_B T \gg eV) \quad (3.29)$$

Außerdem gilt für den Probenstrom bei niedrigen Temperaturen

$$I_{SD} = bV^\delta \quad (\text{für } k_B T \ll eV) \quad (3.30)$$

Dabei sind die beiden Exponenten γ und δ für eine Luttinger-Flüssigkeit über die Gleichung

$$\delta = \gamma + 1 \quad (3.31)$$

verbunden (NYGÅRD 1999, SKAKALOVA 2006). Zur Charakterisierung eines LL wird normaler Weise der Luttinger-Parameter g herangezogen, der die Stärke der Elektronenwechselwirkung beschreibt. Dabei gilt für nicht wechselwirkende Elektronen $g = 1$, dieser Wert wird für Fermiflüssigkeiten verwendet, während abstoßende Coulomb-Wechselwirkung zu $g < 1$ führt. Für ein LL in einem Nanotube werden Werte von g in der Größenordnung von 0.2 – 0.3 angegeben. Dabei kann g mit der Formel

$$g = \left(1 + \frac{4E_C}{\Delta E}\right)^{-0.5} \quad (3.32)$$

über die Ladeenergie und den Abstand der Einteilchen-Energieniveaus angegeben werden. Praktisch wird g jedoch meistens über die Exponenten der Exponentialgesetze abgeschätzt, da es für g und γ folgende Relationen gibt

$$\gamma_{bulk} = \frac{(g^{-1} + g - 2)}{8} \quad (3.33)$$

und

$$\gamma_{end} = \frac{(g^{-1} - 1)}{4} \quad (3.34)$$

wobei hier zwischen dem Tunneln der Elektronen am Ende eines LL zum seitlichen Tunneln in den eindimensionalen Leiter mit LL unterschieden wird (YAO 2001). In der Literatur finden sich Werte für Nanotubes im Bereich von 0.16 bis 0.3 (NYGÅRD 1999, POSTMA 2001, GAO 2004). In **Abb. 19** wird die Verbindung von g mit γ für beide Gleichungen gezeigt, dabei ist $g=1$ für $\gamma=0$, für niedrige γ ist also kein ausgeprägtes LL-Verhalten zu erwarten. Allerdings gibt es auch Lösungen im Bereich $g > 1$, in diesem Fall handelt es sich dann allerdings um Systeme mit anziehender Wechselwirkung.

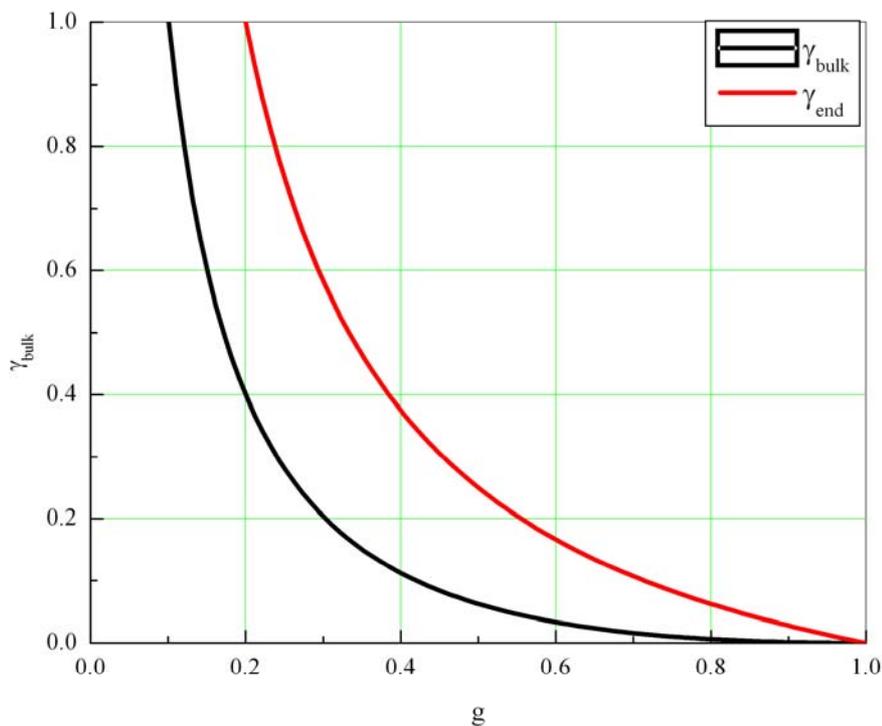


Abbildung 19 Verknüpfung des LL-Parameters mit dem empirisch bestimmten Exponentialparameter γ für die Fälle des Tunnelns über die Seiten (bulk) und über die Enden (end) des Nanotubes

7. Photoleitungsprozesse

Ein wichtiger Bestandteil des experimentellen Teils sind Untersuchungen zum Verhalten des Photostromes von Nanotubes. Daher soll hier kurz auf die möglichen Prozesse eingegangen werden, die im Nanotube mittelbar und unmittelbar zu einer feststellbaren Photoleitung führen können.

Allgemein kann für den Teil des Leitwertes der durch Lichteinstrahlung entsteht

$$\Delta\sigma = \Delta ne\mu + ne\Delta\mu \quad (3.35)$$

geschrieben werden (NEPPL 1979). Dabei drückt der erste Term den Anteil des durch zusätzlich entstehende freie Ladungsträger getragenen Photostroms aus. Es kann hierbei noch zwischen Elektronen und Löcher unterschieden werden, deren Anzahl und auch Mobilitäten verschieden sein können. Der zweite Term berücksichtigt eine durch Lichteinstrahlung geänderte Mobilität. Insbesondere bei Systemen mit vielen den Strom tragenden Ladungsträgern kann dieser zweite Term wichtiger sein, wenn die Zahl der durch das Licht erzeugten Ladungsträger relativ gering ist. Der Beitrag der Mobilität zur Photoleitung beruht hauptsächlich auf ihrer Temperaturabhängigkeit.

Für die Erhöhung der Ladungsträgerzahl kann zwischen extrinsischen und intrinsischen Übergängen unterschieden werden (SZE 1981). Intrinsische Übergänge sind Band-zu-Band-Übergänge, bei denen die Energie der Photonen größer oder gleich der Bandlücke ist, so dass freie Ladungsträger erzeugt werden können. Die optischen Übergänge können dann mit den van Hove Singularitäten in Verbindung gebracht werden und es sollten mehrere Anregungen entsprechend den Abständen der Valenzband- und Leitungsbandsingularitäten zu sehen sein (**Abb. 14**). Damit ein Photostrom sichtbar ist müssen die erzeugten Elektronen und Löcher noch durch ein anliegendes elektrisches Feld zu den Kontakten transportiert werden.

Wenn die Photonenenergie nicht ausreichend ist, damit die Bandlücke überwunden werden kann, sollte kein Beitrag zum Photostrom durch zusätzliche Ladungsträger erwartet werden. Infolge von starken exzitonischen Effekten sind in Nanotubes dennoch auch bei kleinerer Photonenenergie Übergänge möglich. Ein Teil der fehlenden Anregungsenergie wird dabei von dem entstehenden Elektron-Loch-Paar getragen, die Bindungsenergien können dabei bis zu 400 meV betragen (ZHAO 2006). Diese hohen Energien haben ihren Grund in der starken räumlichen Einschränkung der Ladungsträger in den Nanotubes. Durch die starke Bindung trägt ein solches Exziton jedoch zunächst nicht zum Photostrom bei, da das Elektron-Loch-Paar elektrisch neutral ist. Dazu muss es erst durch ein entsprechend starkes elektrisches Feld getrennt werden (**Abb. 20**). Durch die Bandverbiegung an den Schottkykontakten kommen dort die stärksten Potentialänderungen vor. Neben exzitonischen Seitenbanden werden zusätzlich phononische Anregungen beobachtet. Diese können teils komplexer Natur sein, da auch Multiphononprozesse vorkommen. In Photolumineszenz-Experimenten wird eine starke Elektron-Phonon-Kopplung beobachtet, die damit ein wichtiger Mechanismus für die optischen Übergänge ist (HTOON 2005). Die Phononenemission ist ein wesentlicher Konkurrenzprozess zu radiativen Relaxationsprozessen und führt zu einem weiteren Beitrag in der Photoleitung, der im zweiten Term von 3.35 beschrieben ist.

Dieser zweite Term, der auf einer Änderung der Mobilität basiert ist ebenfalls komplexer. Da es vor allem Heizeffekte der einfallenden Strahlung sind, werden diese Effekte als bolometrisch bezeichnet. Ein Bolometer mißt die Intensität einfallenden Lichtes durch die Erwärmung infolge der Absorption der Strahlung. Das auf die Probe fallende Licht wird zum Teil reflektiert und zum Teil durch Band-Band-Übergänge im Nanotube aufgenommen. Allerdings tragen nicht alle dabei erzeugten Ladungsträger zum Transport bei, sondern rekombinieren wieder. Bei einer strahlenden Rekombination wird die Energie wieder aus dem System abgegeben, wohingegen nichtstrahlende Rekombination zur Emission von Phononen und damit zur Aufnahme von thermischer Energie führt. Neben strahlungsloser Rekombination können Phononen auch bei Intradbandrelaxation emittiert werden. Die Erwärmung bewirkt eine Änderung der temperaturabhängigen Mobilität. Dabei kann die Strahlung an verschiedenen Stellen absorbiert werden und zur Erwärmung beitragen. Neben der oben angeführten phonongestützten Interbandanregung kann das Licht die kinetische Energie einiger Elektronen erhöhen. Je nach Kopplung zum Gitter wird diese Energie über Elektron-Elektron-Streuprozesse an weitere Elektronen übertragen, so dass sich die Elektronentemperatur erhöht. Durch weitere Relaxationsprozesse gehen die Elektronen wieder in den Ausgangszustand über, indem die Energie an das Gitter weitergegeben wird. Vom Gitter kann die Energie an das Austauschgas oder Substrat weitergegeben werden. Die Änderung des Leitwertes aufgrund dieser bolometrischen Effekte kann nach NEPPL (1979) durch

$$\Delta\sigma = \frac{\partial\sigma}{\partial T_{el}} \frac{P\tau_e}{C_{el}} + \frac{\partial\sigma}{\partial T_{lat}} \frac{P\tau_0}{C_{lat}} \quad (3.36)$$

angegeben werden. Hier bezieht sich der erste Term auf die bolometrische Anregung der Elektronen und der zweite Term auf jene des Gitters. Unter τ_e wird die Energierelaxationszeit verstanden, in der die Energie vom heißen Elektronengas an das Gitter abgegeben wird. τ_0 ist hingegen die Zeitkonstante, mit der die thermische Energie des Gitters an die Umgebung abgegeben wird. Bei guter Ankopplung an das Gitter respektive Austauschgas und Substrat reduziert sich die entsprechende Relaxationszeit τ und der bolometrische Einfluss wird geringer. Es ist allerdings auch klar, dass eine niedrige Wärmekapazität C des geheizten Systems und eine hohe Einstrahlleistung P eine verstärkende Wirkung haben.

Wie können die verschiedenen Effekte, die zu einem Photostrom führen, nun unterschieden werden? Es wird dazu zum einen die Zeit betrachtet, mit der die Probe auf ein Lichtsignal reagiert. Für Band-zu-Band-Übergänge wird eine sehr kurze Reaktionszeit erwartet, während bolometrische Effekte im Allgemeinen langsamer sind. So berichten MA (2004) aufgrund von Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen von Relaxationszeiten von 100 fs. Bei bolometrischen Effekten muß wiederum unterschieden werden zwischen dem Aufheizen des Gitters und dem Aufheizen der Elektronen. Letzteres geschieht bei Halbleiterstrukturen in sehr kurzer Zeit von unter 10 μ s (NEPPL 1979). Das Aufheizen des Gitters ist hingegen langsamer, aber ebenfalls abhängig von der thermischen Ankopplung. Das selbe gilt für Aufheizeffekte über das Substrat, die Kontakte oder das Austauschgas, wobei natürlich auch die Größe des Systems eine Rolle spielt. Neben der Reaktionszeit der Probe auf das eingestrahelte Licht kann vor allem auch die Wellenlängenabhängigkeit des Photostroms Aufschluß geben, ob es sich um Band-zu-Band-Übergänge handelt. Es sollten Anregungen bei Energien

zu sehen sein, die den van Hove-Singularitäten entsprechen, oder aber durch exzitonische und phononische Effekte zum Teil verschoben sind.

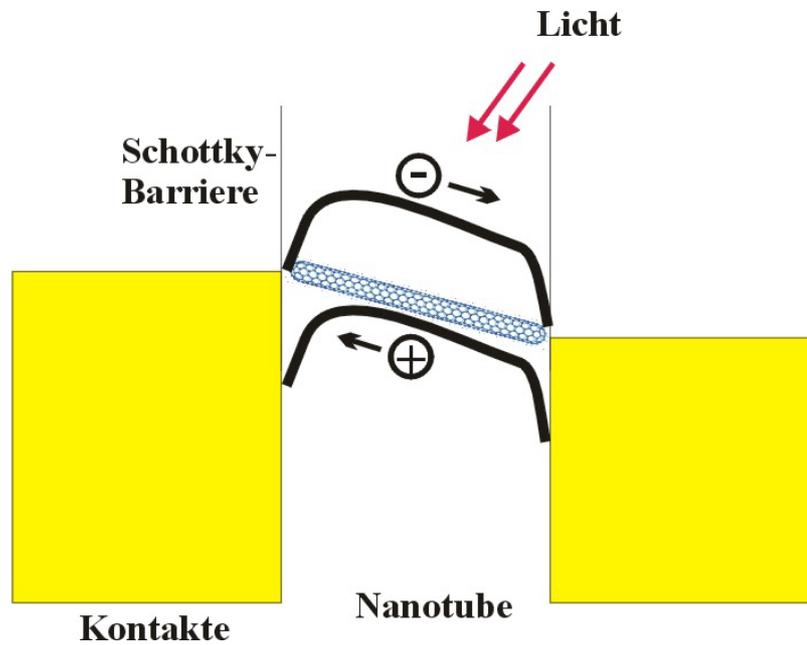


Abbildung 20 Modell für Photostromanregung, in der Mitte zwischen den Kontakten im Nanotube erzeugte Ladungsträger werden durch anliegendes Feld separiert und wandern zu den Elektroden

Kapitel IV

Probenpräparation

Im folgenden Kapitel wird die Präparation der Nanotubeproben bis zum Einbau in den Messaufbau beschrieben. Dabei sind, bedingt durch unterschiedliche Substrate, verschiedene Prozessierungsfolgen für die Stressexperimente gegenüber den normalen Leitwert- und Photoleitungsexperimenten zu berücksichtigen.

1. Vorbehandlung des Nanotubematerials

Eine grundsätzliche Entscheidung für den Ablauf der Prozessierung ist die Auswahl der Quelle des Nanotubematerials. Hier werden die Nanotubes entweder in situ auf dem Chip gewachsen, oder aber sie werden in wässriger Lösung auf den Chip gegeben. Für die erste Variante spricht, dass mit entsprechender Erfahrung Nanotubes hoher Güte gewachsen werden können, wobei in einigen Arbeiten eine starke Streuung der Durchmesser vorkommt. Die Deposition aus wässriger Lösung erlaubt es hingegen, verschiedenste CNT-Typen in hohem Durchsatz zu verwenden, ohne einen hohen Synthesaufwand zu betreiben. Zudem ist die Wahl des Probedesigns relativ offen, die hohen thermischen Belastungen des katalytischen Wachstums können vermieden werden. Es wurde daher der Deposition der Vorzug gegeben, zumal auf keine Vorkenntnisse in Wachstumsprozessen zurückgegriffen werden konnte.

Die Vorbereitung des Nanotubematerials ist für alle Versuche ähnlich. Zu unterscheiden ist hier nur, ob die Nanotubes in Lösung oder als Pulver vorliegen. Die verwendeten SWNTs stammen von der Firma Tubes@Rice und wurden im Laserablationsverfahren hergestellt. Ihr Durchmesser liegt bei 1 nm bis 3 nm, ihre Länge zwischen 0,2 μm und 10 μm . Sie werden in wässriger Lösung geliefert. Des Weiteren wurden MWNTs der Firma ILJIN Nanotech Co. Ltd. verwendet. Diese wurden im Lichtbogenverdampfungsverfahren hergestellt und lagen in Pulverform vor. DWNTs (Double Wall Nanotubes) von Sigma Aldrich wurden ebenfalls in Pulverform geliefert. Das pulverförmige Material wurde in Wasser unter Zugabe von SDS (Sodium Dodecyl Sulfat) gelöst. Im Falle der MWNT wurden 60 mg CNT-Material mit 60 mg SDS in 8 ml Wasser gelöst. Im Falle der von Tubes@Rice in Lösung gelieferten SWNT wurde 10 ml der Suspension 100 mg SDS zugefügt.

Wasser als Lösungsmittel hat den Vorteil, dass es nicht so schnell verdampft, so dass bei der Deposition nicht alle Nanotubes aus der Lösung abgelagert werden. SDS wird verwendet um die Nanotubes, die häufig als Bündel (Bundle, Rope) vorliegen, zu separieren (**Abb. 21**). In Wasser gelöst dissoziiert SDS in ein positiv geladenes Natrium-Ion und ein negativ geladenes Dodecylsulfat-Ion. Letzteres besteht aus einer hydrophoben Alkylkette und einer negativ

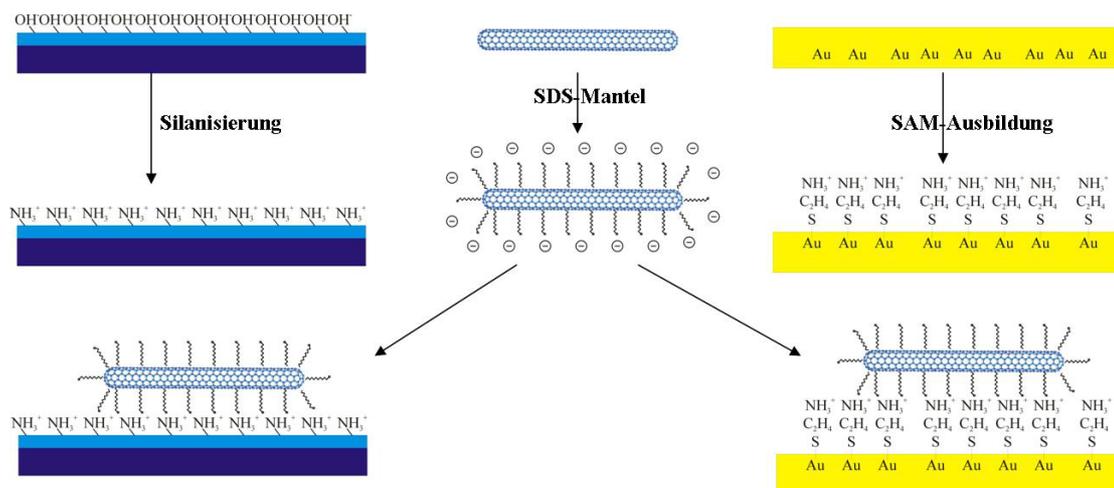


Abbildung 21 Übersicht über die chemische Funktionalisierung für die Prozessierung, bei Anlagerung der Nanotubes an die Substratoberfläche (links) und auf die Elektroden (rechts)

geladenen hydrophilen Sulfatgruppe, und bildet um die Nanotubes Mizellen. Der hydrophobe Schwanz zeigt dabei zu den Nanotubes, die negativ geladene Kopfgruppe nach außen (WANG 2004). Die negative Ladung bewirkt, dass die so ummantelten Nanotubes sich gegenseitig abstoßen und vermindert dadurch die Koagulation, während der hydrophile Schwanz für eine bessere Wasserlöslichkeit sorgt. Damit das Nanotubematerial separiert wird, muss die Lösung mit einem starken Ultraschallrüssel behandelt werden. Bei der Ersterstellung der Nanotube-Suspension dauert die Ultraschallbehandlung mit einem Ultraschallrüssel bei hoher Leistung 10 Minuten. Ihr folgt das 10 minütige Zentrifugieren bei 10000 g. Dabei setzen sich koagulierte Nanotubeansammlungen ab, der Überstand hingegen enthält hauptsächlich einzelne Nanotubes, die von einer SDS-Mizelle umgeben sind.

Mit diesem Verfahren wurde durch O'CONNELL (2002) eine deutliche Verbesserung der Absorptions- und Emissionsspektren erzielt. Neben den Nanotubebündeln, die eine Dichte zwischen 1.0 g/cm^3 und 1.2 g/cm^3 haben, werden dadurch auch von der Herstellung stammende Katalysatorpartikel mit Dichten von 2 g/cm^3 bis 3 g/cm^3 herauszentrifugiert, einzelne mit SDS ummantelte Nanotubes sind hingegen leichter und verbleiben auch nach der Zentrifugierung in der Lösung.

Aus dieser Stammsuspension wird durch Herunterverdünnen die letztendlich verwendete Lösung hergestellt. Diese wird vor der Deposition 1 Minute mit dem Ultraschallrüssel behandelt und dann zentrifugiert.

2. Präparation für Leitwert- und Photoströmmessungen

Die Nanotubesuspension benötigt ein Substrat, auf das sie aufgebracht werden kann. Dieses kann unstrukturiert sein, wie nachfolgend beschrieben ist (Abb. 22), jedoch ist auch die Deposition auf strukturierte Flächen möglich.

Als Substrat wurde meistens Silizium verwendet. Der hochdotierte Siliziumwafer (100) vom n-Typ der Firma CrysTec hat eine 150 nm dicke Isolatorschicht aus thermisch

oxidiertem SiO₂. Nach dem Cleaven der Siliziumwaver mit dem Diamantritzer zu 4.5 x 4.5 mm² großen Chips werden diese in 60 °C heißem Aceton von der Schutzlackschicht befreit. Wie jeweils mit dem Lichtmikroskop nachgeprüft wird, werden dadurch nicht alle Verunreinigungen abgelöst, insbesondere vom Ritzen übrige Krümel, die sich elektrostatisch aufladen, sind schwer zu entfernen. Sie werden durch vorsichtiges Darüberstreifen mit acetongetränkten Linsenputztüchern entfernt. Um letzte organische Monolagen zu entfernen, kann, nach einem Isopropanolbad und Abblasen mit Stickstoff, der Chip im Lab-Ash unter Sauerstoffplasma gereinigt werden oder auf einer heißen Platte bei 200 °C über 2 Minuten ausgeheizt werden. Nun kann der Chip silanisiert oder alternativ mit optischer Lithographie strukturiert werden.

Grundsätzlich ist die Substratwahl frei, jedoch ist zu berücksichtigen, dass der SDS-Mantel der Nanotubes negativ geladen ist, so dass negativ geladene Oberflächen diese abstoßen. Die SiO₂-Oberfläche wird von negativ geladenen Hydroxylgruppen (OH) abgesättigt. Diese Gruppen werden durch Silanisieren mit APTES (3-Aminopropyl-Triethoxysilan) ausgetauscht. Dabei bildet sich zwischen der Oberfläche des Siliziumoxids und der Methoxy-Endgruppe des Silans eine Si-O-Bindung aus (VARVARIN 1989). Die Amino-Endgruppe des APTES, die nun die Oberflächenchemie bestimmt ist positiv geladen und hydrophil. Durch ihre positive Ladung adsorbieren die SDS-ummantelten Nanotubes aufgrund der elektrostatischen Anziehungskraft bevorzugt auf der silanisierten Oberfläche. Die Probe wird hierfür 15 Minuten in eine wässrige Lösung gelegt. Die Lösung enthält 0.55 g APTES pro Liter Wasser, entsprechend einer 0.25 mmolaren Lösung. Nach dem Herausnehmen wird sie mit destilliertem Wasser gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. In einer

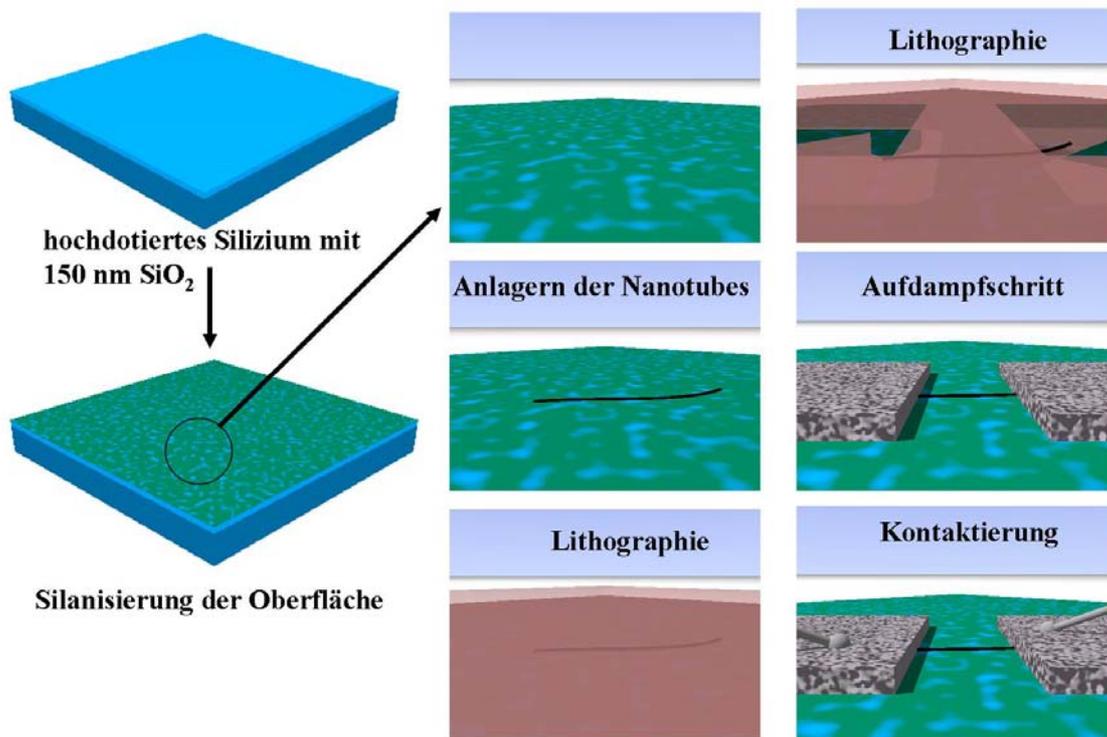


Abbildung 22 Prozessierungsschritte für die Deposition der Nanotubes auf die Chip-Oberfläche

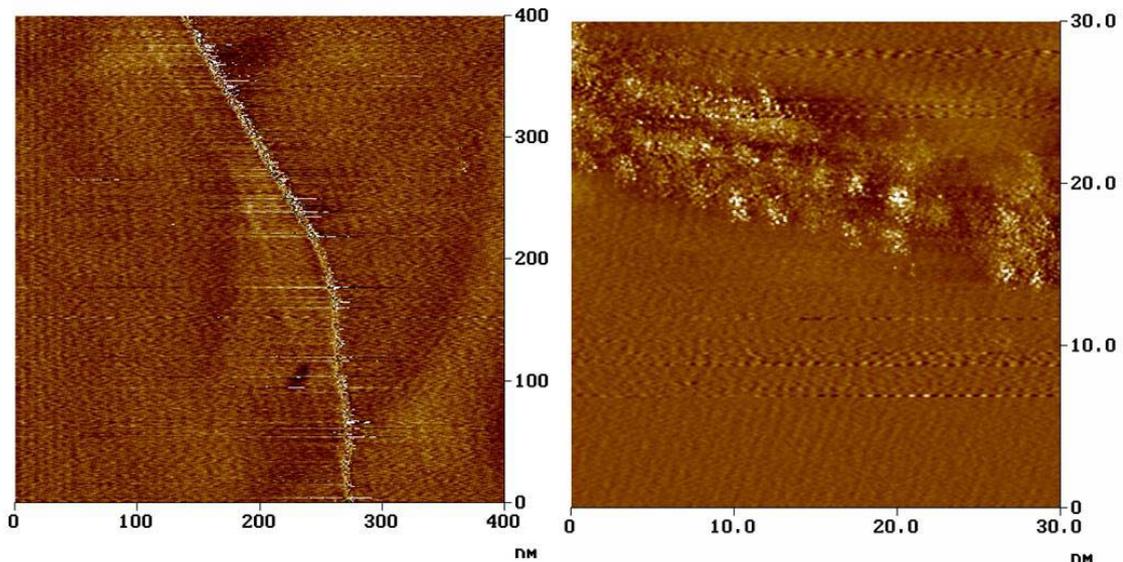


Abbildung 23 STM-Aufnahme eines SDS-ummantelten SWNT auf Graphit (Aufnahme C. ROHR)

verbesserten Rezeptur wird zur besseren Ausbildung der Silan-Monolage als Lösungsmittel ein Gemisch von Wasser, Essigsäure und Methanol mit dem Volumenverhältnis 1 : 1 : 23 verwendet (**Abb. 23**).

Die Anwendung auf Glassubstraten ist analog zu jener auf Siliziumchips. Bei der Anwendung auf Gallium-Arsenid wurde der Nanotubelösung längere Zeit zum Einwirken gelassen, so dass sie zum Teil eintrocknete, die Oberflächenadsorption ist hier nichtspezifisch, da die Oberfläche nicht funktionalisiert werden konnte.

Nach der Silanisierung werden ein paar Tropfen der vorbehandelten Nanotube-Suspension auf den Chip gegeben und 15 bis 45 Minuten einwirken gelassen. Zur Reduktion der Evaporation sind die Proben durch ein Uhrglas abgedeckt. Nach dem Einwirken werden die Chips in Wasser gespült und mit Stickstoff abgeblasen. Die so auf der Oberfläche liegenden Nanotubes können nur noch schwer durch Prozessierungsschritte abgelöst werden und sind relativ stabil. Es sind jedoch keine Prozessierungen mit Sauerstoffplasma oder Reaktivem Ionen Ätzen mehr möglich, da das Kohlenstoffgerüst dann oxidiert werden kann.

Im folgenden Lithographieschritt werden die Nanotubes mit metallischen Kontakten versehen. Es reicht hierbei die optische Lithographie einzusetzen, da die Länge der Nanotubes einige μm betragen kann. Bei der optischen Lithographie am Maskaligner können Strukturgrößen bis $0,5 \mu\text{m}$ reproduzierbar erzielt werden. Dazu wird der Photolack 1813 der Firma Shipley 30 s bei 5500 U/min aufgeschleudert. Um die minimalen Strukturgrößen zu erzielen, müssen Lackwülste möglichst minimiert werden. Der Chip wird daher über die Kanten hinweg mit Lack benetzt, sich trotzdem an den Ecken bildende Wülste werden mit einem Skalpell entfernt. Der Chip wird nun bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Mitte einer Heizplatte erhitzt, so dass der Lack aushärtet. Im Maskaligner wird der Chip möglichst nah an die mit dem Jeol-REM hergestellte Chrommaske gepresst. Dieser Schritt ist kritisch, um die benötigten Strukturabstände zu erreichen, bei zu festem Pressen bricht der Chip. Die Belichtung mit der Quecksilberdampfampe dauert 13 s. Anschließend wird der Chip im Entwickler (1:3 Shipley 351/Wasser) für 10 s mit anschließendem Stoppen in Wasser entwickelt. Aufgrund des relativ geringen

Elektrodenabstandes ist es wichtig, den Chip möglichst kurz zu entwickeln, da der Lackwulst sonst Durchbrüche hat. Daher wird statt der Stoppuhr während des Entwickelns die zu entwickelnde Struktur beobachtet. An der gleichmässigen Färbung der entwickelten Stellen kann erkannt werden, dass die Bondpads frei werden. Eine anschließende Kontrolle im Lichtmikroskop bestätigt die korrekte Belichtung und Entwicklung. Die Probe kann nun in die UHV-Aufdampfanlage von BesTec eingebaut werden. Um möglichst einfache Metal-Nanotube-Übergänge an den Elektroden zu haben, wurde im Falle der oberflächenadsorbierten Nanotubes meistens kein Haftvermittler verwendet, sondern direkt Gold in der Dicke von 60 nm aufgedampft. Nach einem Lift-Off in 60°C warmen Aceton oder Remover ist die Probe für die elektronische Charakterisierung fertig. Jede Struktur auf dem Chip wird mit dem Spitzenmessplatz auf Kontaktierung getestet. Der Chip wird nun mit Leitsilber in einen Chipcarrier geklebt, dessen Kontaktfüße zum Schutz der Probe kurzgeschlossen sind. Strukturen mit endlichem Widerstand können gebondet werden, die Probe ist nun fertig für den Einbau in den Messaufbau.

Um den Kontaktwiderstand zu verringern, wurde statt Gold auch Palladium als Elektrodenmaterial verwendet. Hierbei wurde auf Haftvermittler komplett verzichtet, ohne Einbussen beim Lift-Off auf Siliziumchips zu haben.

Abweichend von dem beschriebenen Verfahren wurde auch versucht, die Nanotubes nach dem Lithographieschritt aufzubringen (**Abb. 24**). In diesem Falle wird nicht die Siliziumoxidschicht funktionalisiert sondern die Goldelektrode. Gegenüber den Silanen muss sich hier insbesondere die Kopfgruppe, die an das Substrat bindet, unterscheiden. Thiol-Gruppen (SH) sind dafür bekannt kovalente Bindungen mit Gold auszubilden. Moleküle mit dieser Endgruppe bilden auf glatten Goldoberflächen wohlgeordnete molekulare Monolagen, sogenannte Self Assembled Monolayer (SAM) aus (KAWASAKI 2000). Um die Tubes vor allem auf den Gold-Elektroden abzulagern, ist es daher notwendig, dass wieder eine positiv geladene Endgruppe am Schwanz des

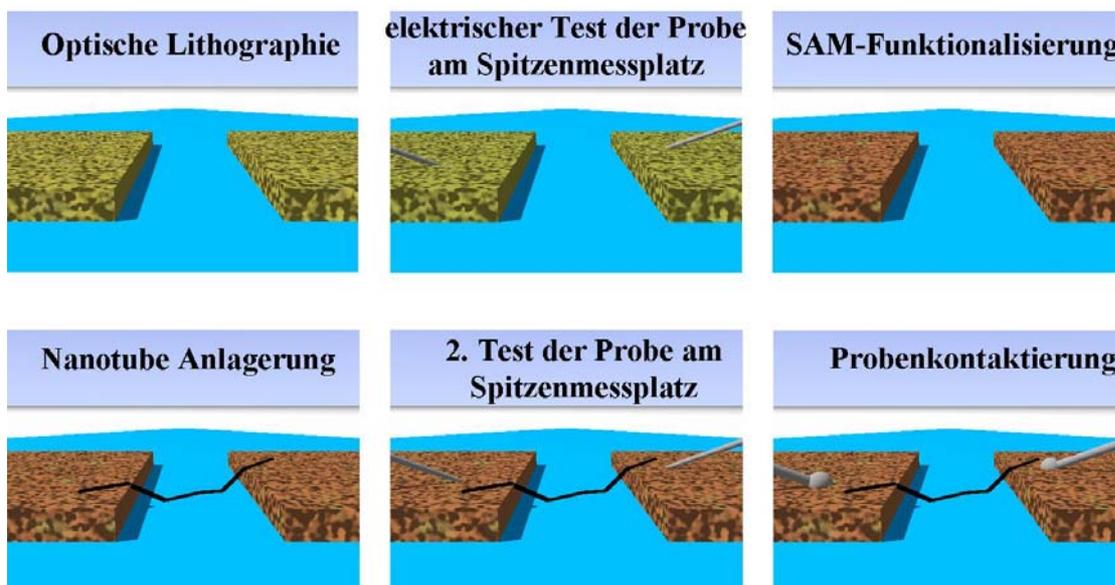


Abbildung 24 Probenprozessierung für die Anlagerung der Nanotubes auf den Kontakten

SAM-Moleküls ist. Für Cysteamin (2-Aminoethanethiol) ist das gegeben, an den Enden sind eine Thiolgruppe und eine Aminogruppe. MAUBACH et al. (2003) benutzten Cysteamin schon zur selektiven Anlagerung von DNA als Nanodrähte über Goldelektroden, es liegt nahe, dazu auch Nanotubes zu verwenden. Diesen Ansatz verwenden auch RAO (2003), wobei durch Stempeltechnik und die Verwendung polarer und unpolarer Endgruppen sogar eine Vorzugsrichtung vorgegeben werden konnte. Ein ähnlicher Ansatz, aber mit unterschiedlicher Funktionalisierung von Elektroden und Substrat, wird von MCGILL (2006) verwendet, wobei die Silanisierung des Oxides mit dem hydrophoben OTS zu einem besseren Transistorverhalten führt, weil dadurch die hysteresebedingende Wasseradsorption an Nanotubes unterbunden werden soll.

Für die Funktionalisierung wird der prozessierte Chip für 15 Minuten in eine 10 mmolare Lösung von Cysteamin in Ethanol gelegt und nach dem Herausnehmen in Ethanol gespült. Der so präparierte Chip wird nun, wie oben beschrieben mit einer Nanotubesuspension behandelt. Der Vorteil dieser Methode ist eine gute Kontrolle der Strukturen, da der Chip vor der Deposition der Nanotubes am Spitzenmessplatz auf Leitfähigkeit getestet werden kann. Nach der Deposition wird nochmals der Widerstand gemessen und viel versprechende Strukturen können elektrisch kontaktiert werden.

Um den Substrateinfluss auf die Nanotubes möglichst gering zu halten, wurden verschiedene Methoden getestet, um einfache freitragende Nanotubes zu bekommen. Zwar könnte angenommen werden, dass im Falle der Assemblierung der Nanotubes auf den Kontakten, diese keinen Kontakt mehr zum Substrat haben. Selbst MWNTs sind jedoch nicht so steif, dass sie als Balken angesehen werden können, sondern hängen

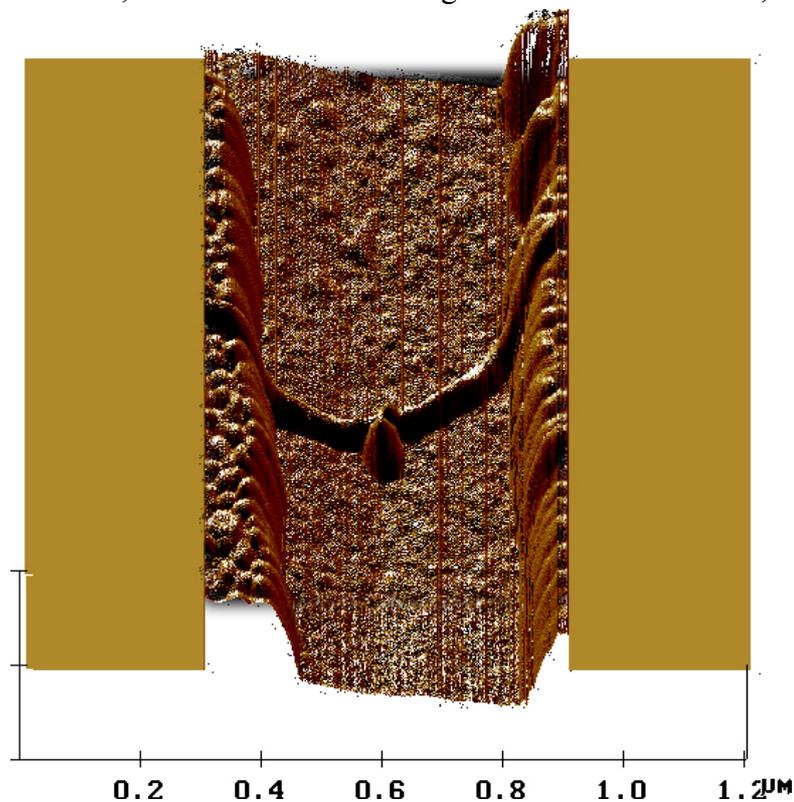


Abbildung 25 AFM-Bild eines auf einen strukturierten Chip aufgetragenen MWNT

durch (Abb. 25). Diese Eigenheit wird zusätzlich durch Kapillareffekte verstärkt, bei normalen atmosphärischen Bedingungen ist auf Oberflächen immer ein sehr dünner Wasserfilm vorhanden, an den oberflächlich abgelagerte Nanoobjekte adhäsiv gebunden sind. Bei üblicher Prozessierung betrug die Höhe der Elektroden 60 nm und der Kanal zwischen zwei Elektroden 500 nm. Indem das Ratio von Elektrodenhöhe zu Kanalbreite vergrößert wird, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit freitragende Nanotubes zu erhalten. Das ist möglich, indem z.B. die Elektroden durch längeres Aufdampfen deutlich dicker gemacht werden. Mit dem üblichen Einschichtlack 1813 ist es kein Problem Schichtdicken von 400 nm zu erreichen. Der Lift-Off ist zwar etwas langwieriger, jedoch ist eine gute Kontrolle durch die elektrische Überprüfung am Spitzenmessplatz gegeben. Alternativ kann nach dem normalen Aufdampfprozess ein nasschemischer Ätzschritt vorgenommen werden, um einen Teil der Oxidschicht zu entfernen. Allerdings ist der Effekt bei 150 nm SiO₂ etwas geringer als bei der Elektrodenaufhöhung. Als Ätzlösung wird gepufferte Flusssäure verwendet. Die Ammoniumfluorid-Ätzmischung AF 87.5-12.5 ätzt SiO₂ mit einer Rate von ca. 1.8 nm/s. Ein Chip wird daher 50 s geätzt, um ca. 90 nm Oxid abzunehmen. Der Ätzstopp erfolgt anschließend durch zweimaliges Tunken in Wasser und in Isopropanol. Die Ratio von Höhe zu Kanallänge bei dieser Methode ist nur 0.3, wohingegen die Elektrodenaufhöhung eine Ratio von 0.8 ergibt. Um das Durchhängen der Nanotubes zu vermindern, kann daher der Ätzschritt auch an Proben mit oberflächenassemblierten Nanotubes erfolgen, bei denen die Elektroden die Nanotubes fixieren (Abb. 26). Die Variation der Prozessierung erfolgte hauptsächlich mit dem Ziel eine höhere Ausbeute an photosensitiven Proben zu erhalten. Es konnten jedoch letztendlich mit allen Probengeometrien Photoströme gemessen werden. Die Ausbeute war jedoch sehr gering, so dass keiner Technik ein Vorzug eingeräumt werden konnte. Am vielversprechendsten scheint allerdings der Ansatz zu sein, Palladium als Elektrodenmaterial zu verwenden. Dieser wurde als letztes versucht und führte zu einigen Proben, die gut in optischen Messungen verwendet werden konnten und auch

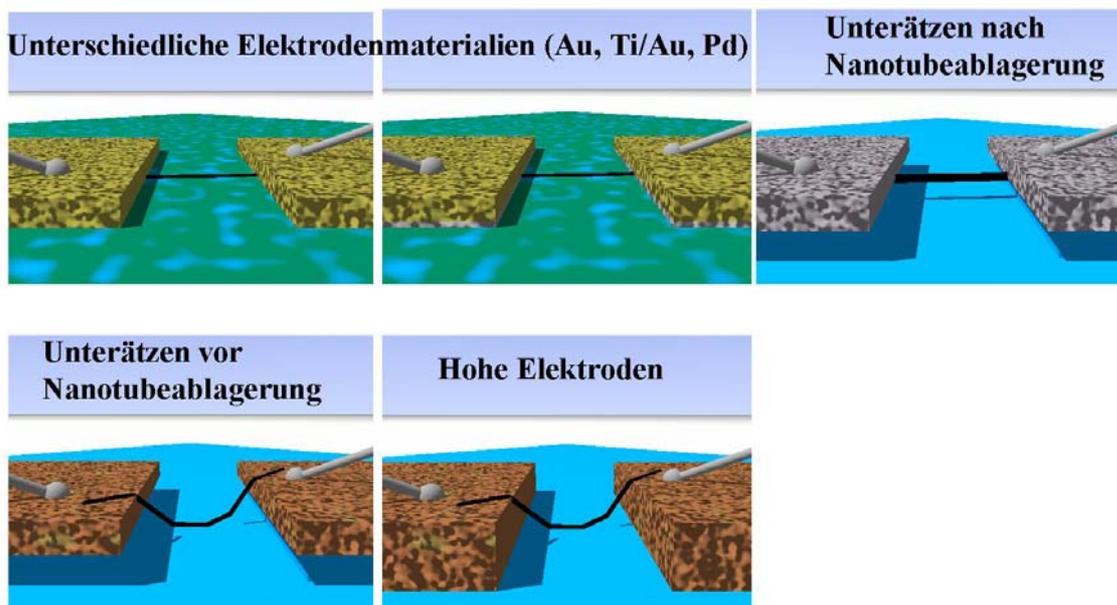


Abbildung 26 Variationen in der Prozessierung

interessante elektronische Eigenschaften aufwiesen.

Ein weiterer interessanter Ansatz, um Nanotubes teilweise freitragend zu machen, wurde nur in seiner Machbarkeit überprüft und dürfte für rein optische Messungen interessant sein (HETSCH 2006). Der Chip wird dabei so strukturiert, dass er von vielen parallel liegenden Gräben durchzogen ist. Um großflächig ein kurzperiodisches Muster zu erhalten, muss holographische Lithographie als Hilfsmittel herangezogen werden. Die vorhandene optische Lithographie am Maskaligner erlaubt nur Strukturgrößen bis ca. $0.5\ \mu\text{m}$, Rasterelektronenlithographie hingegen eignet sich nicht für großflächiges Schreiben. Mit holographischer Lithographie lassen sich Perioden von $440\ \text{nm}$ erreichen, wobei eine Periode einen Wall und einen Graben umfasst. Es wird mit Reaktivem Ionen Ätzen eine Ätztiefe von bis zu $130\ \text{nm}$ erreicht, so dass eine Ratio von 0.59 erreicht wird. Damit kann durch nachträgliche Deposition der Nanotubes auf einen so präparierten Chip eine freitragende Struktur erhalten werden.

3. Präparation für Stressexperimente

Die mechanische Manipulation von Nanotubes erfordert einen leicht abgewandelten Probenaufbau als oben für normale Leitwertmessungen oder Photostrommessungen beschrieben. Dabei soll die Manipulation möglichst gleichmäßig über das ganze Nanotube hinweg erfolgen. Am einfachsten wird das durch eine Streckung des Nanotubes zwischen zwei Kontakten erreicht. Es ist möglich dafür die normalen Siliziumchips zu verwenden, wenn diese auf einen Piezokristall aufklebt werden und dieser mit einer Spannung angeregt wird. Die dabei erreichten Elongationen sind jedoch mit $0.2\ \%$ relativ klein. Zur Streckung der Nanotubes wurde daher auf die Idee der Verbiegung zurückgegriffen (**Abb. 27**). Hierzu wird ein unverbogener Substratbalken eingespannt, beim Verbiegen bleibt die neutrale Faser in der Mitte des Balkens ohne Längenänderung, während die Oberseite des Substrates eine Streckung, die Unterseite eine Stauchung erfährt. Wie in **Kap. V** dargestellt wird, ist die Elongation dabei direkt proportional zur Dicke des Substrates. Um auf dem gleichen Ausgangssubstrat zu bleiben, wurden anfänglich Versuche auf flexiblen Siliziumchips durchgeführt. Diese müssen sehr dünn sein um nicht zu zerbrechen. Es wurden $60\ \mu\text{m}$ dicke schwachdotierte Siliziumwaver der Firma CrysTec verwendet, die im RTA-Ofen (Rapid Thermal Annealing) thermisch oxidiert wurden. In der Prozessierung sind dünne Substrate nur beim Greifen mit der Pinzette schwieriger. Sowohl Belackung, als auch Belichtung und Aufdampfen sind problemlos. Das Aufschleudern erzeugt kleinere Lackwülste, da der Lack gut vom Chip auf den Schleuderteller abgleitet, das Anpressen der Maske am optischen Belichtungsplatz bricht zwar vielen Chips ein Eck ab, dieses ist jedoch, im

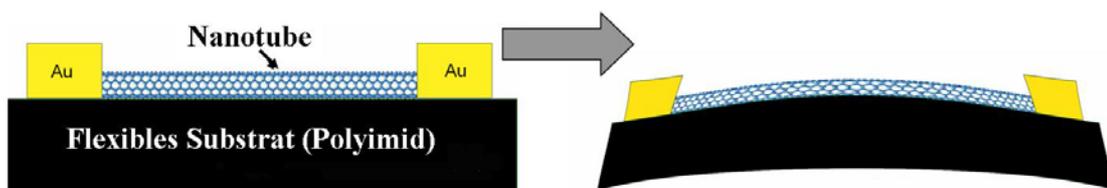


Abbildung 27 Prinzip für den Aufbau des Stressexperimentes

Gegensatz zu den 275 µm dicken Chips meist viel kleiner und nur randnah. Es stellte sich jedoch heraus, dass dünne Siliziumchips keine starke Elongation zulassen und zudem beim Einbau, Bonden und Verspannen einen hohen Ausschuss durch Bruch haben.

Es wurde daher ein dickeres flexibles Material gesucht. In MCB-Experimenten (Mechanically Controlable Break Junction) wird oft ein Bronzesubstrat mit Polyimidüberzug als Isolator verwendet (MULLER 1996). Ein Kunststoffsubstrat bietet meistens den Vorteil der Flexibilität, muss allerdings auch tieftemperaturtauglich und ein Isolator sein. Letztere Eigenschaften erfüllt Kapton sehr gut, es wird in der Elektronik verbreitet als Isolator verwendet. Normale Kaptonfolie ist jedoch nur in geringen Schichtdicken erhältlich. Es konnte jedoch mit Cirlex eine dickere Variante von Kapton gefunden werden, die die Kriterien elektrische Isolation, Biegsbarkeit und Tieftemperaturtauglichkeit sehr gut erfüllt. Cirlex besteht aus Polyimid und ist in Dicken bis 1.5 mm erhältlich. Die verwendete Polyimidfolie hat eine Dicke von 0.76 mm. Das Zuschneiden der Folie zu geeigneten Substratstücken erfolgt mit der Schere. Da die Oberfläche des Polyimid noch nicht optimal für eine Deposition von Nanotubes geeignet ist, müssen noch ein paar Präparationsschritte folgen. Zum einen ist die verwendete Cirlexfolie makroskopisch relativ rau, zum anderen ist sie chemisch noch nicht für eine Silanisierung geeignet.

Zur Planarisierung wird die Probe daher zwei bis drei Mal mit Polyimid überzogen (**Abb. 28**). Dabei werden, wie beim Belacken, mit einer Pipette ein paar Tropfen Pyralin PI 2562 auf die Probe gegeben und bei langsamer Geschwindigkeit 10 s bei 800 U/min und 40 s mit 1200 U/min aufgeschleudert. Die Schicht wird durch langsames

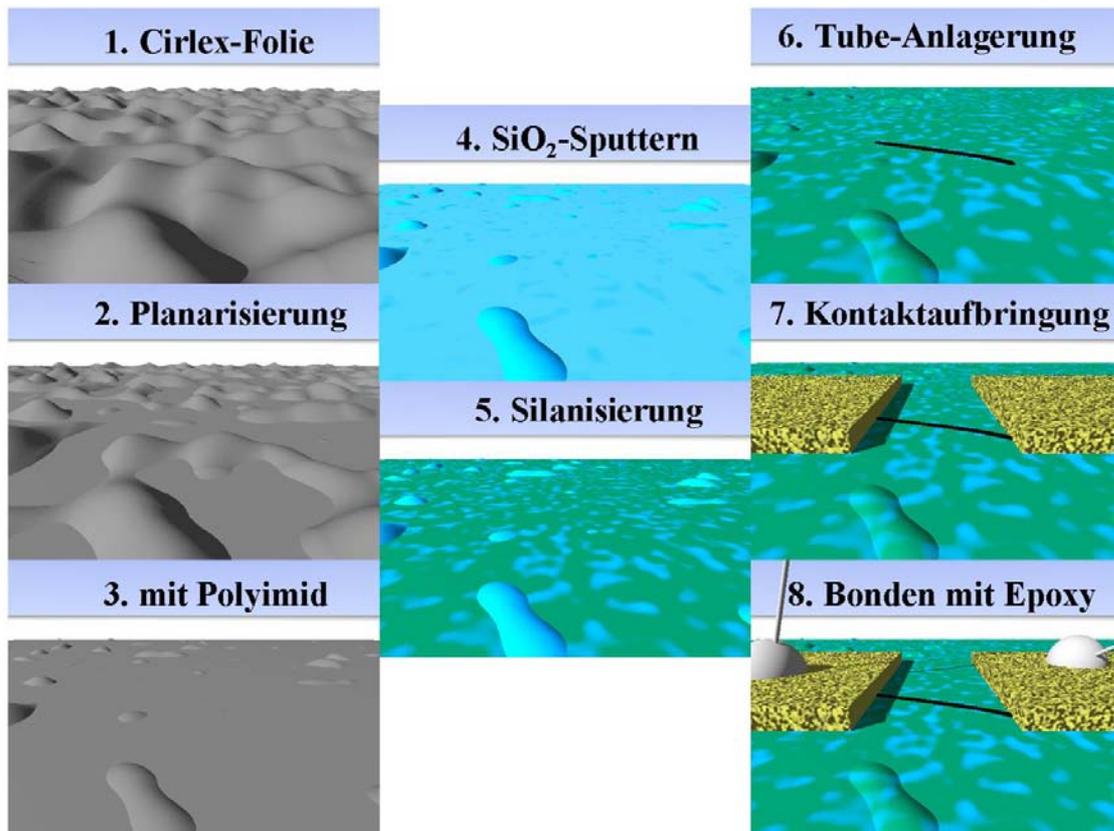


Abbildung 28 Schritte für die Prozessierung auf flexiblem Substrat

Aufschleudern dicker und kann damit größere Unebenheiten ausgleichen, mit den verwendeten Parametern wird eine Dicke von 4 µm pro Arbeitsgang erzielt. Im Anschluss wird die Probe auf der Herdplatte ausgebacken, dabei wird die Temperatur in zwei Schritten von 20°C über 150°C auf 250°C gefahren und dann 30 min belassen. Hierdurch wird löslicher Polyamidester in unlösliche Imide umgewandelt. Um eine möglichst hohe chemische Inertheit der Probe zu gewährleisten, muss diese noch für eine Stunde bis auf 350°C erhitzt werden, das erfolgt im Geroofen unter Stickstoffgasatmosphäre. Dabei werden eventuell im ersten Heizschritt nicht verflüchtigte Lösungsmittel sowie der bei der Umwandlungsreaktion entstehende Alkohol verdampft. Nach zwei bis drei Planarisierungsschritten sind im Lichtmikroskop nur mehr sehr vereinzelte Aufwölbungen auf der Probe zu sehen. Um mit einer chemisch ähnlichen Oberfläche wie auf Siliziumchips arbeiten zu können, folgt nun ein Sputterschritt, in dem 3-5 nm Siliziumoxid aufgebracht werden. Der Silanisierungsschritt sowie die Anlagerung der Nanotubes auf das Substrat gleichen der oben beschriebenen Prozessierung auf Siliziumchips. In der optischen Lithographie wird mit Rücksicht auf den folgenden Bondungsschritt eine andere Maske verwendet. Die Bondpads müssen deutlich größer dimensioniert werden, so dass nur 6 Strukturen pro Probe prozessiert werden können. Die Elektrodenabstände sind hierbei ca. 1 µm. Die Belichtungszeit ist im Vergleich zu Siliziumchips deutlich reduziert und beträgt 9 s. Andernfalls werden die Elektroden nicht mehr separiert, bedingt durch das flexible und robuste Substrat können die Proben sehr stark an die Maske gepresst werden. Im Aufdampfschritt wurde meistens eine 1-2 nm dünne Titanschicht als Haftvermittler verwendet, der 60 nm Gold folgten. Versuche mit Palladium führten zu unbefriedigenden Ergebnissen, da die Elektrodenmetallisierung sich beim Lift-Off teilweise mit ablöste. Nach einem Widerstandstest im Spitzenmessplatz können die Proben gebondet werden. Vor dem Einbau der Probe in den Halter wird am äußersten Ende ein Loch gebohrt, an dem später der Draht zum Verbiegen des Chips angebracht wird.

Mehrere Bondversuche am Wedgebonder wie auch am Ballbonder zeigten, dass die Probe aufgrund ihrer Flexibilität nicht gut gebondet werden kann. Es muss daher per Hand gebondet werden. Hierfür wird ein leitfähiger Zweikomponentenepoxidkleber (Epotecny E205) verwendet, der tieftemperaturtauglich ist. Kleine Tröpfchen des Klebers werden auf die 1 mm x 1 mm großen Bondpads gegeben und in diese Kupferdrähte getaucht. Nach 15 Minuten Aushärtung bei 120°C ist die Probe für den Einbau in den Messaufbau bereit. Alternativ kann die elektrische Kontaktierung der Probe auch durch Löten erfolgen. Auch hier wird jeweils ein Tropfen Indium auf die Bondpads und die Drähte gegeben, um sie dann miteinander zu verschmelzen. Indium wird verwendet, da es bei Temperaturen um 200 °C verarbeitbar ist und somit dem Polyimidträgermaterial weniger Schaden zufügt als Lötzinn, das sich allerdings durch das beinhaltete Flussmittel besser verarbeiten lässt. Es wurde dem Kleben der Vorzug gegenüber dem Löten gegeben, da hier geringere elektrische Spannungen beim Verarbeiten anliegen.

Kapitel V

Messaufbau und Messmethoden

Im folgenden soll kurz der Messaufbau sowie die eingesetzten Messtechniken beschrieben werden. Da die elektrische Charakterisierung der CNTs im Vordergrund stand, fand für die unterschiedlichen Experimente in den elektronischen Messungen immer ein ähnlicher Aufbau Verwendung. Dieser wurde dann entsprechend den zu untersuchenden zusätzlichen Variablen erweitert.

1. Elektrischer Messaufbau

Die normale Probenpräparation führt zu dreiterminalen Strukturen mit Source- und Drainelektrode sowie einem hochdotierten Rückkontakt als Gateelektrode. Für einfache Testmessungen an ungebundenen Proben werden zwei Spitzenmessplätze verwendet, es ist nur ein Spannungsgeber, ein Multimeter und ein Strom-Spannungsverstärker notwendig, um einfache Strom-Spannungskurven zu erhalten oder Widerstände zu messen. Es wird meistens ein 10 M Ω -Vorwiderstand zum Schutz der Probe eingesetzt. Die eigentliche Messung findet ebenfalls in Zweipunktaufbau statt (**Abb. 29**), da der Probenwiderstand groß gegenüber den Zuleitungswiderständen ist, können diese vernachlässigt werden. Als Spannungsquelle für die Source-Drain und die Gatespannung finden sowohl ein Knick S252 DC-Calibrator als auch ein Yokogawa 7651 Verwendung. Der Probenstrom wird von einem Strom-Spannungswandler der Typen Femto DLPCA-200, Keithly 427 oder Ithaco 1211 verstärkt und von einem Multimeter HP 34401A detektiert. Die Spannungsquellen sowie Multimeter werden über GPIB-Schnittstellen angesteuert und ausgelesen. Um rauschärmere Messungen zu ermöglichen, wird üblicher Weise Lock In-Technik eingesetzt. Dazu prägt ein Lock In-Verstärker der SD-Gleichspannung einer Spannungsquelle mittels einer Additionsschaltung ein sinusförmiges Wechsellspannungssignal auf, welches dann an die Source-Elektrode angelegt wird. Das Signal wird über einen Stromverstärker an den Lock In-Verstärker zurückgegeben. Für sehr empfindliche Messungen wird dazu ein externer Stromverstärker verwendet, in den anderen Fällen reicht der interne Stromverstärker des Lock In. Für das Wechsellspannungssignal wird üblicher Weise eine Frequenz von 117 Hz und eine Amplitude von bis zu 5 mV gewählt. Das Rauschen der Messung kann durch eine längere Integrationszeit vermindert werden, in den meisten Fällen wird 500 ms integriert. Der aus dem Lock In ausgelesene Wert wird durch die Amplitude des angelegten Wechsellspannungssignals geteilt, um den Leitwert zu erhalten.

Die Probe selbst befindet sich mit ihrem 24-poligen Chipcarrier auf einem Sockel eines Probenstabes, der mit dünnen (twisted Pair) Kabeln elektrisch angeschlossen ist (**Abb. 30**). Um Kurzschlüsse, und damit zerstörte Proben, während der Messung zu

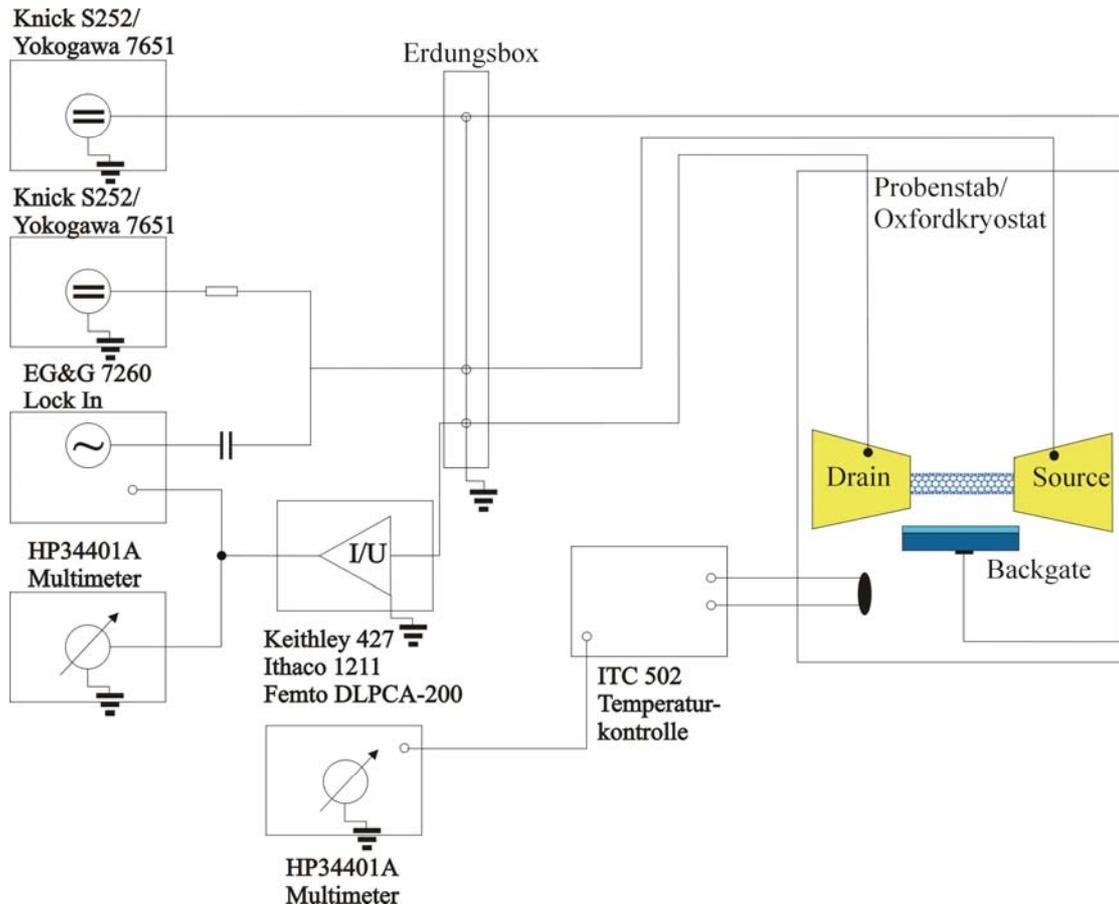


Abbildung 29 Elektrischer Messaufbau für einfache Messungen bei tiefen Temperaturen (4 K)

reduzieren, werden die elektrischen Zuleitungen vom Probenstab aus zu einer Erdungsbox geführt. Diese ermöglicht es, durch Umschalten die Probe von den elektrischen Geräten zu trennen und auf Erde zu legen. In diesem Aufbau können 11 zweiterminale Strukturen getestet und elektrisch untersucht werden, ein Anschluss ist für das Backgate übrig.

2. Probenhalter und Kryostaten

Neben der Veränderung elektrischer Variablen kann auch aus der Variation der Temperatur eine Aussage über Transportphänomene gemacht werden. Daher wurde der elektrische Aufbau in Systeme eingebaut, die es erlauben bei verschiedenen Temperaturen zu messen. In einfachster Weise ist das mit evakuierbaren Probenstäben möglich, die in thermischen Kontakt mit Kältereservoirs wie flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gebracht werden können. Die Kannenmessungen erlauben lange Messzeiten ohne Probenwechsel und mit geringem mechanischen Schwingungseintrag, die Temperaturen können jedoch nur sehr beschränkt variiert werden. Bei einigen Messungen wurde die Temperatur im Probenstab mit einem temperaturabhängigen

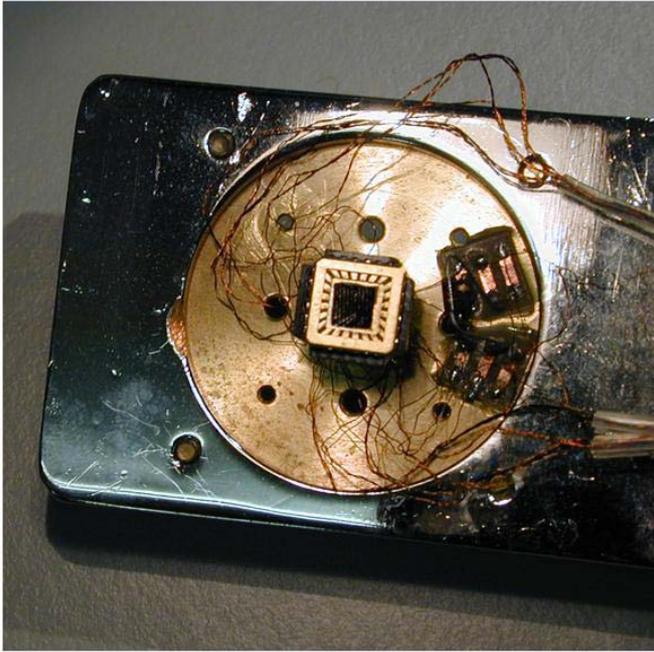


Abbildung 30 Eingebaute Probe auf einem Probenstab (links) und der für optische Tieftemperaturmessungen verwendete Durchfluss-Kryostat Optistat von Oxford (rechts)

Allen-Bradley-Widerstand aus Kohlenstoff gemessen, der in einem der Durchflusskryostaten mit Temperaturregelung geeicht wurde. Durch Herausziehen des Probenstabes aus der Heliumkanne ist es möglich die Temperatur im Probenstab zu variieren. Außer den elektrischen Zuleitungen wurde im Fourierprobenstab auch ein Lichtwellenleiter verwendet. Dieser erlaubt es, FIR-Licht des Fourierspektrometers (IFS 113v) einzukoppeln. Da die Probe hierauf nicht reagierte, wurde stattdessen eine Glasfaser eingezogen, um mit höherenergetischem NIR-Licht des Fourierspektrometers IFS 66v zu arbeiten. Die Glasfaser endete mit festem Abstand von der Probe, um diese ganzflächig zu beleuchten. Dadurch wird die einkopplungsbedingt relativ kleine Intensität des Lichtes nochmals deutlich reduziert, so dass auch hiermit kein Photostromsignal eines Nanotubes gemessen werden konnte.

Es wurde daher auch ein Aufbau verwendet der Freistrahlmessungen zuließ. Fensterkryostaten erlauben die Messung mit großen Freiheitsgraden bei der Wahl der Lichtquellen. Es konnten zwei Fensterkryostaten der Firma Oxford verwendet werden. Der zuerst zur Verfügung stehende Fensterkryostat hatte ein zu kleines Reservoir, so dass Messungen bei 4 K nur bis zu vier Stunden möglich waren, zudem musste aufgrund eines nicht behebbaren Kältelecks die Vakuumkammer auch während der Messungen gepumpt werden. Abhilfe schaffte der Kryostat Optistat von Oxford, mit dem Messungen über 24 Stunden und Stand By-Zeiten ohne Heliumfüllen bis zu 6 Tage möglich sind (**Abb. 30**). Beide Kryostaten sind Durchflußkryostaten, d.h. die Probe befindet sich nicht in einem Heliumbad, sondern wird durch Helium gekühlt, welches aus dem Reservoir in den Probenraum gepumpt wird. Es ist zwar möglich, das Vakuum durch Schließen des Nadelventils zu erhöhen, damit ist aber keine Temperaturkonstanz mehr möglich, da der kühlende Heliumstrom fehlt. Mit dem Verschluss des Nadelventils sind allerdings kurzfristig Messungen bei Temperaturen bis zu 1.5 K möglich, sofern

vorher ein Vorrat an flüssigem Helium vom Reservoir in das Probenraumvolumen gepumpt wurde. Um einen einheitlichen Durchfluss und damit eine gleich bleibende Durchflussleistung und Temperatur zu garantieren, wird zwischen dem Flansch des Probenraumvolumens und der Heliumpumpe ein Variostat eingefügt. Das ermöglicht, bei schwach reagierenden Proben sehr lange integrierende Messungen am Fourierspektrometer durchzuführen, teilweise musste über Nacht gemessen werden. Ein Durchflusskryostat besitzt zudem den Vorteil, durch Ändern der Pumpleistung die Temperatur im Bereich 2 K bis 70 K relativ schnell anpassen zu können. Diese kann durch die Temperaturregeleinheit ITC 502 aufgezeichnet und mittels eines Heizwiderstandes auch geregelt werden.

Zu Test- und Eichzwecken wurden zusätzlich Bolometerkryostaten verwendet. Diese unterscheiden sich im Aufbau von den Durchflußkryostaten dadurch, dass sich die Probe im Vakuum befindet, ihre Kühlung erfolgt durch den Einbau nahe der Bodenplatte des Heliumreservoirs. Das Vakuum ist damit sehr gut und dürfte unter 10^{-6} mbar betragen. Bis zu diesem Wert wurde der Kryostat vor dem Abkühlen gepumpt. Das Licht wird ebenfalls über ein Fenster eingekoppelt, allerdings muss für einen Probenwechsel der Kryostat geöffnet werden. Das bedeutet, er muss wieder warm werden und danach neu gepumpt und abgekühlt werden.

3. Messaufbau für optische Messungen

Um eine Änderung der Probencharakteristika unter Einfall von Licht zu sehen, wird normaler Weise eine Stromspannungskennlinie einmal mit Licht und einmal ohne Licht im Dunkeln aufgenommen. Für die meisten hier untersuchten Proben reichte dieses Vorgehen jedoch nicht, weil sie zu unempfindlich waren, und ein Unterschied, wenn überhaupt, dann nur sehr schwach zu erkennen war. Ein Signal von 1 nA ist in einer I-V-Kurve im Bereich von μ A nur durch starkes Vergrößern sichtbar, und daher nur ein sehr kleiner Spannungsbereich durchstimmbar, sofern das kleine Signal durch Erhöhen der Sensitivität des Stromspannungswandlers vergrößert wird. Es wurde daher ein Großteil der Photostrommessungen in Lock In-Technik durchgeführt (**Abb. 31**). Dabei wird das Licht durch einen Scitec-Chopper moduliert, dessen Frequenz dem Lock In-Verstärker als externe Referenzfrequenz eingespeist wird, der diese mit dem verstärkten Signal der Probe vergleicht und nur Probensignale mit der vorgegebenen Frequenz aufsummiert. Im Prinzip wird dadurch ein Mittelwert über die Differenz des Stromes im Licht-An zum Strom im Licht-Aus-Zustand ermittelt. Je mehr Perioden in ein Summationsintervall, das ist die Integrationszeit, fallen, desto rauschärmer wird die Messung. Üblicherweise wird eine Sekunde Integrationszeit gewählt. Der Chopper kann das Licht im Bereich 0 Hz bis 7.3 kHz je nach Chopperrad und Lichtquelle modulieren. Gerade Weißlichtquellen haben einen relativ großen Strahldurchmesser, so dass hier meistens ein zweiblättriges Chopperrad verwendet werden musste, womit nur Frequenzen bis 250 Hz möglich waren. Bedingt durch den relativ langen Weg durch den Kryostaten konnten zur Fokussierung nur Linsen mit Arbeitsabstand ab 100 mm verwendet werden.

Für Weißlichtmessungen wurden Quartz Halogen Projektorenlampen von Gilway mit Leistungen von 50 W bis 150 W verwendet. Um mehr Leistung auf die Probe

einstrahlen zu können, wurde die Glühbirne in einen Reflektor eingebaut. Dennoch kann nicht das gesamte Licht auf die Probe fokussiert werden, der Strahl lässt sich relativ schlecht fokussieren, so dass mit einem Strahldurchmesser auf der Probe von 10 mm gerechnet werden muss. Eine Weißlichtquelle eignet sich für den Test der Proben auf Photoleitung, aber trägt relativ viel Wärme in den Kryostaten ein, so dass der Heliumverbrauch steigt. Mit einem Gitterspektrometer Spectra ProTM 275 von Acton Research kann das Licht der Lampe im Bereich 380 nm bis 850 nm monochromatisiert werden. Dadurch wird die Intensität allerdings sehr stark reduziert, so dass damit nur wenige Versuche an Proben unternommen wurden.

Um bei höheren Chopperfrequenzen messen zu können, werden bevorzugt Laser eingesetzt, da durch den kleineren Spot die Intensität sehr hoch gehalten werden kann. Zugleich können sie mit Chopperrädern mit bis zu 60 Schlitzen kombiniert werden und damit Frequenzen bis 7.3 kHz ermöglichen. Vielfach wird ein Helium-Neon-Laser verwendet, der über einen Justage-Spiegel in den Kryostaten gelenkt wird. Von den verwendeten Lasern hat der Helium-Neon-Laser den saubersten Spot und ist bis auf ca. 100 μm zu fokussieren. Damit ist allerdings das Treffen der Struktur erschwert. Abhilfe schafft ein Teleskop mit CCD-Kamera, durch das leicht seitlich auf die Probe geblickt werden kann, wodurch die Justage erheblich vereinfacht wird. Um bei noch höheren Modulationsfrequenzen zu messen wird eine gepulste Laserdiode eingesetzt. Es kann eine extern angelegte Pulsfrequenz verwendet werden, z.B. durch den Lock In-Verstärker mit einer entsprechend hohen Amplitude. Der Lock In erlaubt Messungen bis 250 kHz. In der Praxis stellt sich jedoch heraus, dass höhere Frequenzen nicht verwendet werden können, da der Strom-Spannungswandler bei hohen Verstärkungen keine entsprechende Dynamik zulässt (**Abb. 35**). Die verwendete Laserdiode hatte eine Wellenlänge von 633 nm. Das Strahlprofil ist jedoch nicht ideal, da das Licht in der

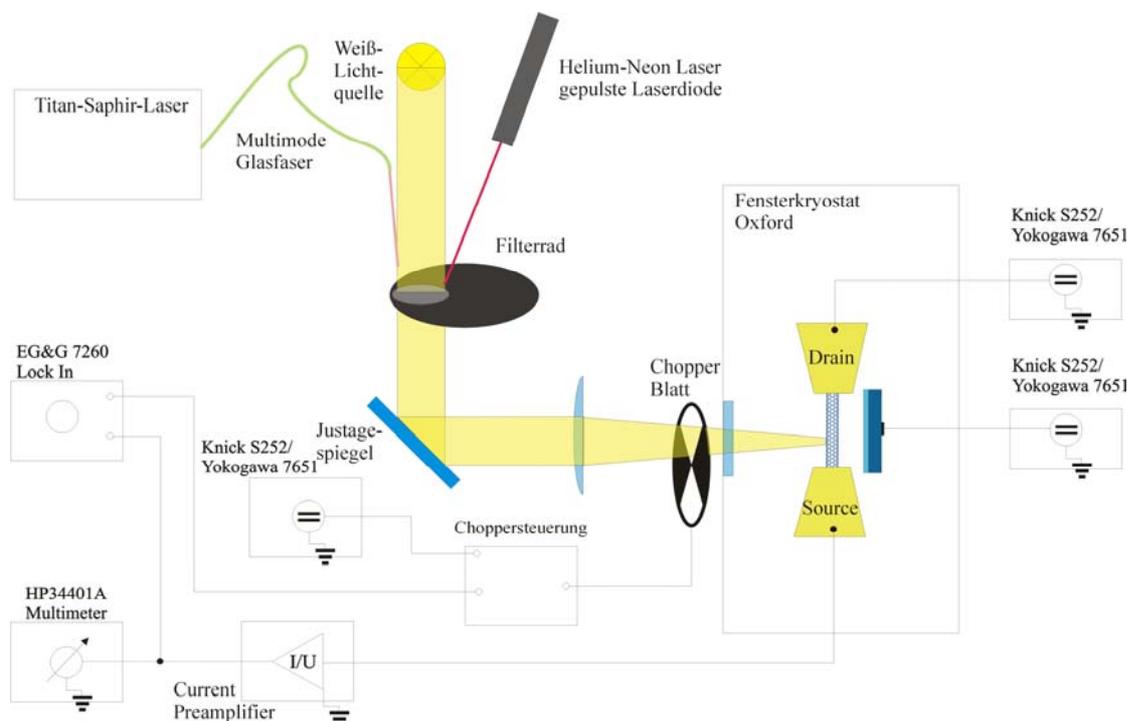


Abbildung 31 Messaufbau für frequenzmodulierte optische Messungen

Diode flächig erzeugt wird, so dass der auf der Probe fokussierte Strahl einen deutlich größeren Durchmesser als jener des Helium-Neon-Lasers hat.

In den Photostrommessungen interessiert neben der Variation von Temperatur, Anregungsfrequenz und Spannung auch die Abhängigkeit von der Photonenenergie. Für Weißlichtexperimente wurden Versuche unternommen mit Bandpassfiltern eine Aussage über die Wellenlängenabhängigkeit zu treffen, die auf der Probe ankommende Intensität wurde damit jedoch zu stark reduziert. Zudem war die Anzahl der Stützstellen zu niedrig. Das Gitterspektrometer führt gleichfalls zu einer reduzierten Intensität, so dass bei Proben mit guter Photoresponse sogar das Fourierspektrometer eine bessere Probenantwort bewirkt. Für Proben mit messbaren, aber kleinen Photoströmen wird daher ein Titan:Saphir-Laser verwendet. Dieser durchstimmbare Festkörperlaser hat als aktives optisches Medium einen mit Ti^{3+} -Ionen dotierten Al_2O_3 -Kristall (Saphir), der über einen weiten Bereich als verstärkendes Lasermedium wirkt. Er befindet sich in einem anderen Zimmer als der Messaufbau mit dem Kryostaten, so dass sein Strahl über eine Glasfaser hinübergeführt wird, was zu deutlichen Verlusten führt. Bei einer Leistung am Austritt des Tisa-Lasers von einem Watt, konnten durch die Multimode-Glasfaser maximal 100 mW durchgeführt werden. Es wurden zwei verschiedene Titan:Saphir-Laser verwendet, die jeweils von einem Argon-Ionen-Laser gepumpt wurden, da der Kristall bei 490 nm maximal absorbiert. Zum einen wurde ein Dauerstrich-Laser (CW) verwendet, dessen Wellenlänge durch ein mit einem Motor verstellbares Prisma kontinuierlich durchgestimmt werden kann. Der zweite Titan:Saphir-Laser, der benutzt wurde, erlaubt sowohl einen CW als auch gepulsten Betrieb. Durch Kerr-Linsen-Modenkopplung wird eine Repetitionsrate von ca. 80 MHz erreicht. Es soll dadurch ein geringerer thermischer Eintrag auf die Probe bewirkt werden. Dafür wird in Kauf genommen, dass anders als mit dem CW-Laser der Wellenlängenbereich nicht mit einem Motor durchgefahen werden kann, da mehr als eine Stellschraube verändert werden muss um den Laser durchzustimmen. Mit beiden Lasern kann im Bereich 700 nm bis 1000 nm gearbeitet werden, in den Randbereichen ist die Leistung jedoch deutlich geringer, so dass die übliche Leistung des Pumpasers von 12 kW erhöht werden muss, um ein Lasern zu erreichen, das zudem im langwelligen Bereich nicht in den Pulsmodus kommt. Um den Energiebereich zu erweitern, wurde zusätzlich ein BBO-Kristall als Frequenzverdoppler eingesetzt (DEMTRÖDER 1991, FROWEIN 2007).

4. Fourierspektroskopie

Durch Vorgängerarbeiten (SCHAEFLEIN 2003) bestanden Hinweise auf eine optische Aktivität der Nanotubes bis weit in den Bereich des Mittleren Infrarots (MIR). Um diesen relativ großen Wellenlängenbereich spektroskopisch abdecken zu können, ist es schwierig, um die Fourierspektroskopie herum zu kommen. Mit ihr können Spektren quasisimultan über einen großen Spektralbereich aufgenommen werden, bei gleichzeitig gegenüber einem Gitterspektrometer höherer Intensität auf der Probe.

Es soll kurz auf die Funktionsweise eines Fourierspektrometers eingegangen werden (mit <http://www.ir-spektroskopie.de/>). Zentraler Bestandteil eines Fourierspektrometers ist ein Interferometer, das in vielen Fällen, wie auch hier, ein Michelson-Interferometer

ist. Das einfallende Licht wird in einem Strahlteiler in zwei möglichst gleich starke Teile aufgespaltet und durchläuft die beiden Arme eines Michelsoninterferometers. Dabei wird es im Referenzarm durch einen fest stehenden Spiegel zurückgeworfen, während im Messarm ein beweglicher Spiegel das Licht zum Strahlteiler reflektiert, an dem beide Strahlen vereinigt werden und nun durch weitere Spiegel auf die Probe und den Detektor gelenkt werden (**Abb. 32**). Ab dem Vereinigungspunkt interferieren die vereinigten Strahlen aus Mess- und Referenzarm konstruktiv für eine optische Weglängendifferenz von Null, und destruktiv für eine Weglängendifferenz von einer halben Wellenlänge, was einer Spiegelverschiebung um ein Viertel der Wellenlänge entspricht. Wenn nur monochromatisches Licht verwendet würde, ergäbe sich damit ein Intensitätsverlauf, der einer Cosinusfunktion entspricht. Ein Detektor würde folgenden Intensitätsverlauf zeigen

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} x\right) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(4\pi\nu \cdot X) \quad (5.1)$$

wobei x die Weglängendifferenz, X der Spiegelweg und ν die Wellenzahl ist. Normalerweise wird jedoch eine Lichtquelle mit sehr breitem Emissionsspektrum verwendet, wodurch die Intensitätsverteilung komplexer wird. Für den Fall, in dem beide Arme genau gleich lang sind, interferieren jedoch alle Wellenlängen konstruktiv, dieser Punkt wird auch Zero Retardation Point (ZRP) genannt. Er ist der Nullpunkt des Spiegelweges. Je größer die Entfernung zum Nullpunkt, desto gleichverteilter werden

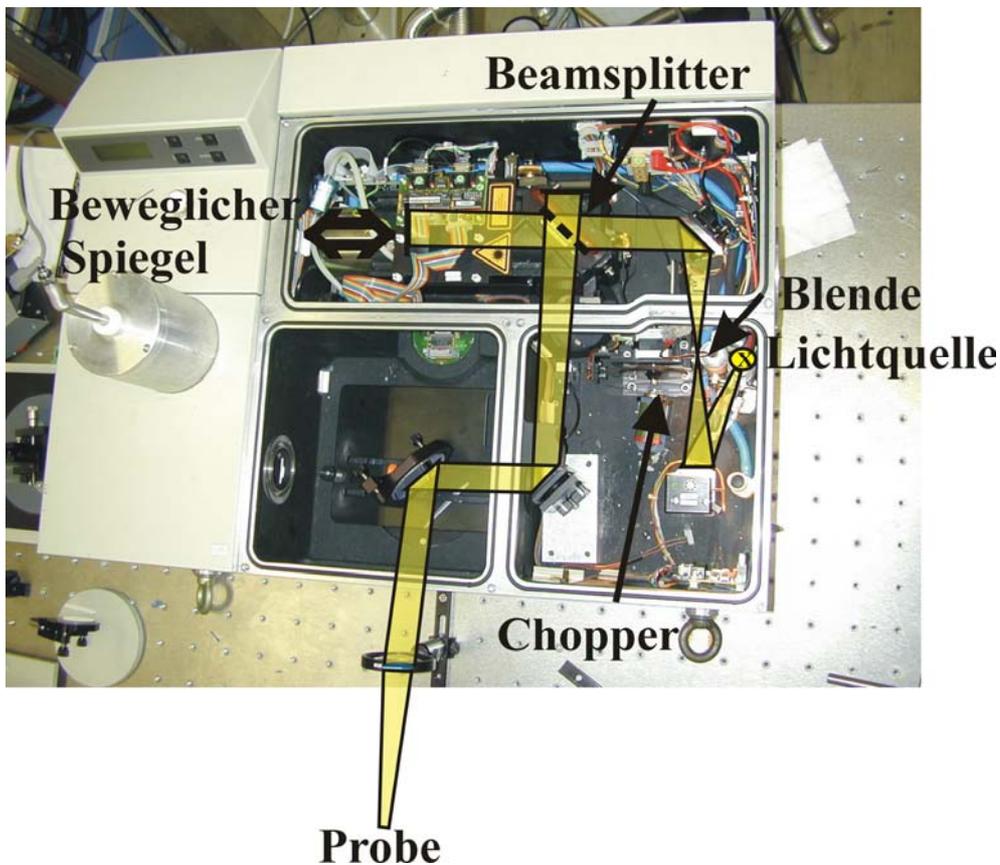


Abbildung 32 Fourierspektrometer IFS66v mit Strahlgang

die Phasenunterschiede der verschiedenen Wellenlängen, so dass die Schwankung der Intensität um einen Mittelwert immer schwächer wird (**Abb. 33**). Die Intensität am Detektor bei polychromatischer Interferenz kann mit dem Integral über die Bandbreite B , d.h. den verfügbaren Wellenzahlen, dargestellt werden

$$I(x) = \int_B I(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} I(\nu) D(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (5.2)$$

wobei $D(\nu)$ eine Fensterfunktion ist, die in B Eins und sonst Null ist. Das ist die Fouriercosinustransformation. Üblicherweise interessiert aber das Spektrum, also die Wellenlängenabhängigkeit und nicht die Spiegelpositionsabhängigkeit. Durch die inverse Fouriercosinustransformation

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) D(\nu) \cos(2\pi\nu x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) D(\nu) \exp(i2\pi\nu x) dx \quad (5.3)$$

kann sie abgeleitet werden, wobei hier angenommen wurde, dass $I(x)$ als gerade Funktion vorliegt, so dass die Eulersche Formel verwendet werden kann. Das ist für ein Interferogramm üblicher Weise gegeben, da es spiegelsymmetrisch um den Nullpunkt ist. Die Weglängenunterschiede der Spiegel sind durch einen Helium-Neon-Laser, der ebenfalls beide Arme durchläuft sehr genau detektierbar.

In der Anwendung wird mit einem FourierSpektrometer meist in Transmission gemessen, d.h. die zu untersuchende Probe wird vom Strahl nach dem Strahlteiler durchleuchtet und das Signal am dahinter liegenden Detektor aufgenommen. Das ist jedoch nicht das endgültige Probenspektrum, sondern das Einstrahlspektrum, da die Dispersion des FourierSpektrometers berücksichtigt werden muss. Es gibt keine über die Bandbreite homogene Intensität, da die Lichtquelle, wenn sie als schwarzer Strahler betrachtet wird, eine dem Planckschen Strahlungsgesetz entsprechende Energieverteilung mit einem Maximum hat. Der Strahlteiler bewirkt ebenfalls eine Änderung des Einstrahlspektrums. Normalerweise wird daher das Spektrum ohne Probe als Referenz aufgenommen und durch das Einstrahlspektrum geteilt, um das Probenspektrum zu erhalten.

Das verwendete FourierSpektrometer ist ein IFS66v der Firma Bruker, das von einem Messrechner mit der FourierSpektroskopie-Software Opus kontrolliert wird. Mit dem

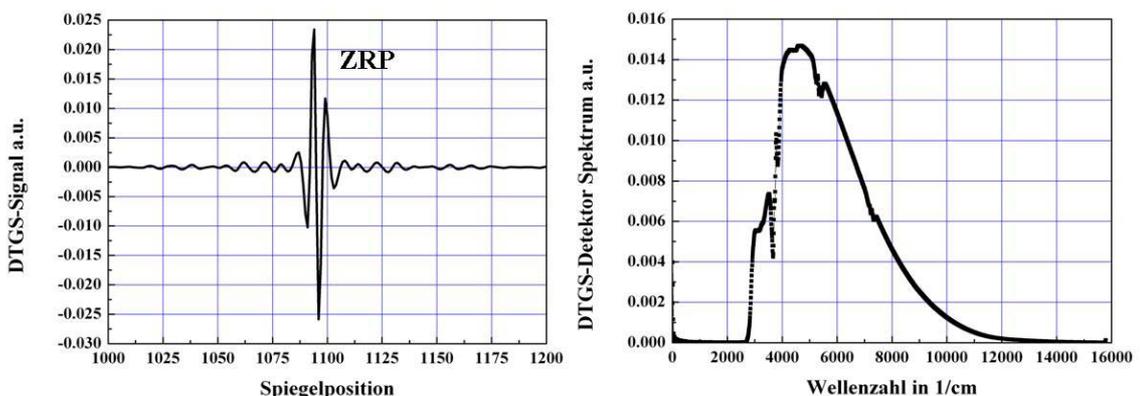


Abbildung 33 Interferogramm ohne Probe (links), aufgenommen mit dem IFS66v mit DTGS-Detektor, Beamsplitter 402 und NIR-Quelle, sowie entsprechendes Spektrum (rechts)

Rechner werden sowohl die Software-Einstellungen als auch die Hardware-Einstellungen vorgenommen. Neben der Wahl der Strahlquelle für den geeigneten Wellenlängenbereich sind das die Blende, die für größere Auflösungen verkleinert werden muss, die Auflösung, die die Weglänge des Spiegelscans festlegt, und die Aufnahmegeschwindigkeit, welche die Zahl der aufgenommenen Datenpunkte pro Sekunde festlegt. Des Weiteren wird die Anzahl der Scans festgelegt. Je mehr Scans vorgenommen werden, desto geringer ist das Rauschen, das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert sich um die Wurzel des Faktors der Erhöhung der Anzahl der Scans. Gleichzeitig steigt allerdings die Aufnahmezeit, die ebenfalls durch die Erhöhung der Auflösung gesteigert wird. Da die Nanotubeproben nur einen sehr schwachen Photoresponse zeigten, mussten sehr viele Scans in einer Messung vorgenommen werden. Für Messungen über 100000 Scans sind Messzeiten von bis zu 16 h notwendig. Um ein Interferogramm zu erhalten, das aus dem Rauschen herausstach, war deshalb die Zeit des Einzelscans zu minimieren. Dazu wurde zum einen ein beidseitiger Aufnahmemodus des Interferogramms gewählt, so dass jeweils sowohl während des Spiegelvorschubes als auch während des Zurückfahrens ein Interferogramm aufgenommen wurde. Zum anderen wurde die Auflösung stark heruntersgesetzt und eine möglichst hohe Geschwindigkeit gewählt. Durch die relativ grobe Auflösung ist es möglich, die größte Blendeneinstellung zu verwenden, so dass die eingestrahlte Leistung maximiert werden kann.

Der Aufbau für eine fourierspektroskopische Transportmessung ist in **Abb. 34** gezeigt. Das Signal der Probe wird in einen Strom-Spannungswandler eingespeist und von diesem an den für externe Detektoren bestimmten Eingang des Fourierspektrometers gegeben. Die externen Probenparameter wie Temperatur und angelegte Spannungen bleiben während einer Messung konstant, so dass der Stromverstärker in eine hohe Empfindlichkeit eingestellt werden kann, da die Photoströme im Bereich von Nanoampere liegen. Hierdurch wird allerdings die Abtastrate begrenzt, da die Bandbreite des Verstärkers mit zunehmender Empfindlichkeit abnimmt, wodurch das Interferogramm und damit auch das Spektrum flacher wird. Mit einem Netzwerkanalysator wurden für den verwendeten Messaufbau mit einem Ithaco 1211

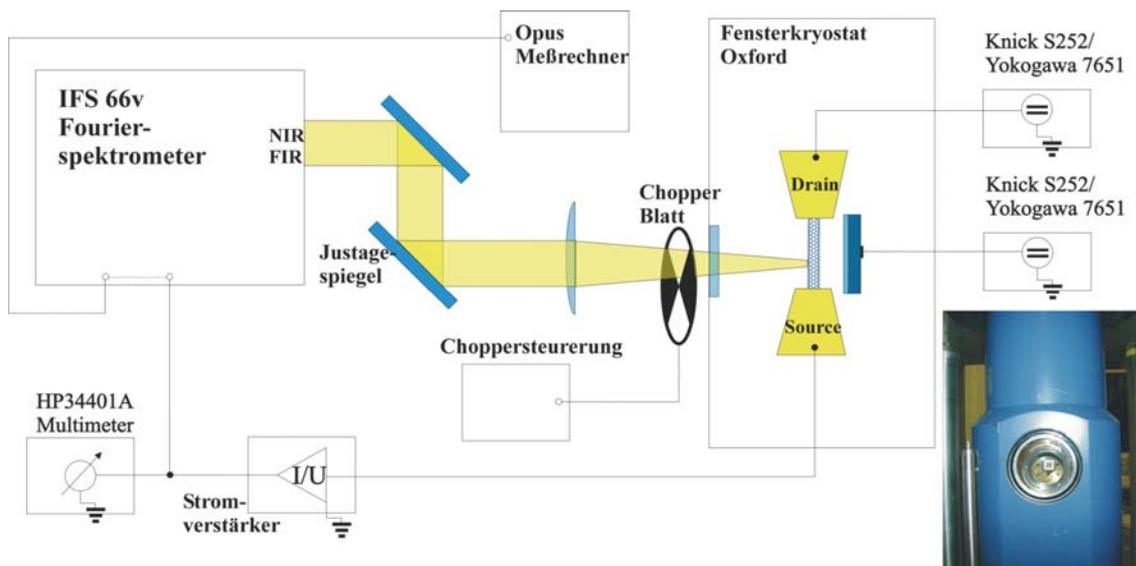


Abbildung 34 Messaufbau für optische Messungen mit dem Fourierspektrometer

die Grenzfrequenzen bestimmt (**Abb. 35**). Für eine 10^9 -fache Verstärkung sind es 2.7 kHz, für 10^8 8.5 kHz und für 10^7 23 kHz. Im Fourierspektrometer werden bei entsprechenden Verstärkungsfaktoren 3 kHz und 7.5 kHz als Abtastrate eingestellt. Der im Spektroskopieprogramm angegebene Wellenzahlbereich endet zwar bei 15797 cm^{-1} , die spektrale Intensität des Fourierspektrometers ist aber mit den zur Verfügung stehenden Strahlteilern erst unterhalb 11000 cm^{-1} stark genug, um ein ausreichend großes Messsignal zu haben um sowohl mit dem DTGS-Detektor als auch an den Nanotubeproben zu messen. Das entspricht ungefähr 900 nm. Durch verschiedene Strahlteiler aus KRS5 und Mylarfolie ist es möglich im Wellenzahlenbereich bis 60 cm^{-1} zu kommen, jedoch sind die Kryostatenfenster dann nicht mehr transparent. Mit einer Kombination aus Quarzfenstern, KBr- und KRS5-Fenster ist es möglich im Fensterkryostaten bis $25\text{ }\mu\text{m}$ oder 400 cm^{-1} zu messen. Als Referenz, zur Justage und zu Testzwecken wird ein im Gerät eingebauter DTGS-Detektor eingesetzt. Mit diesem lassen sich über den gesamten untersuchten Spektralbereich Spektren aufnehmen. Ein DTGS-Detektor ist ein pyroelektrischer Detektor und besteht aus deuteriertem Triglycinsulfat, unterschiedliche Strahlungsleistungen verändern die Polarisation des Materials und führen zu einer veränderten Spannung. Ein großer Vorteil dieses Detektortyps ist seine flache spektrale Charakteristik. Dafür ist der Detektor relativ träge und muss mit einem Peltierelement gekühlt werden, damit er unterhalb der Curie-Temperatur des Detektormaterials arbeiten kann. In **Abb. 36** ist die Detektivität für eine Vielzahl von IR-Detektoren gezeigt, sie ist eine Kennzahl für das SNR von Detektoren und direkt proportional zur

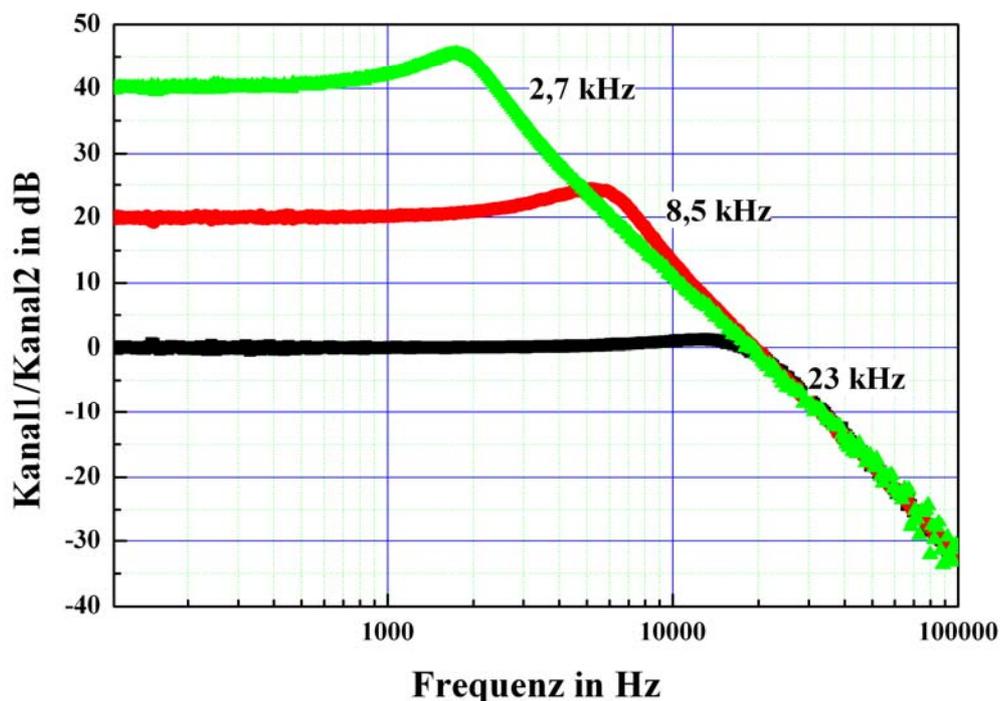


Abbildung 35 Frequenzgang des Messaufbaus, gemessen an einem Testwiderstand und dem Stromverstärker Ithaco 1211, bei Verstärkungen von 10^7 , 10^8 und 10^9

Empfindlichkeit des Detektors. Neben dem DTGS-Detektor wurde für den FIR-Bereich ein Bolometer als Referenz verwendet, dessen Empfindlichkeit jedoch nur minimal in den durch die Kryostatenfenster begrenzten Spektralbereich hineinreichte. Im NIR und FIR-Bereich stehen eine Vielzahl von Detektoren zur Verfügung, die ein deutlich besseres SNR als der DTGS-Detektor haben. Dafür ist der abgedeckte Spektralbereich deutlich kleiner, zudem haben diese Detektoren eine wellenlängenabhängige Sensitivität, was für normale Spektrenaufnahmen unproblematisch ist, weil dieser Einfluss durch zweimaliges Messen, mit und ohne Probe heraus fällt.

Da in den spannungsabhängigen Photoleitungsmessungen fast immer in Lock In-Technik gearbeitet wurde, lag es nahe, sie auch am Fourierspektrometer anzuwenden. Der normale Scanmodus des Fourierspektrometers nennt sich Fast-Scan oder Continuous-Scan, der Spiegel wird in kurzen Intervallen wiederholt über seinen gesamten Scanbereich gefahren und die Signale jedes einzelnen Scans aufaddiert und gemittelt. Um einen Lock In-Verstärker zu verwenden, wird im Step-Scan-Verfahren gearbeitet, hierbei wird der Spiegel während der Messung nur einmal über seinen Weg bewegt. Das erfolgt jedoch langsam, Schritt für Schritt, in jeder Zwischenposition wird die Intensität des einfallenden Lichtes moduliert und das Signal dann vom Lock In-Verstärker gemittelt. In Phasenmodulation wird dazu die Phase an jedem Messpunkt durch eine sinusförmige Bewegung des Spiegels mit der Amplitude ϵ und der Frequenz ω moduliert. Die Demodulation erfolgt über den Lock In-Verstärker. Bei Amplitudenmodulation wird das Licht des Fourierspektrometers mit einem Chopper moduliert. Mit der Step-Scan-Technik ließen sich zwar die Detektorsignale zu Interferogrammen verarbeiten, das Probensignal war jedoch zu schwach. Zudem führt schon eine kleine Drift zu nicht mehr verwertbaren Interferogrammen, so dass es besser im Continuous-Scan Verfahren aufgenommen wurde.

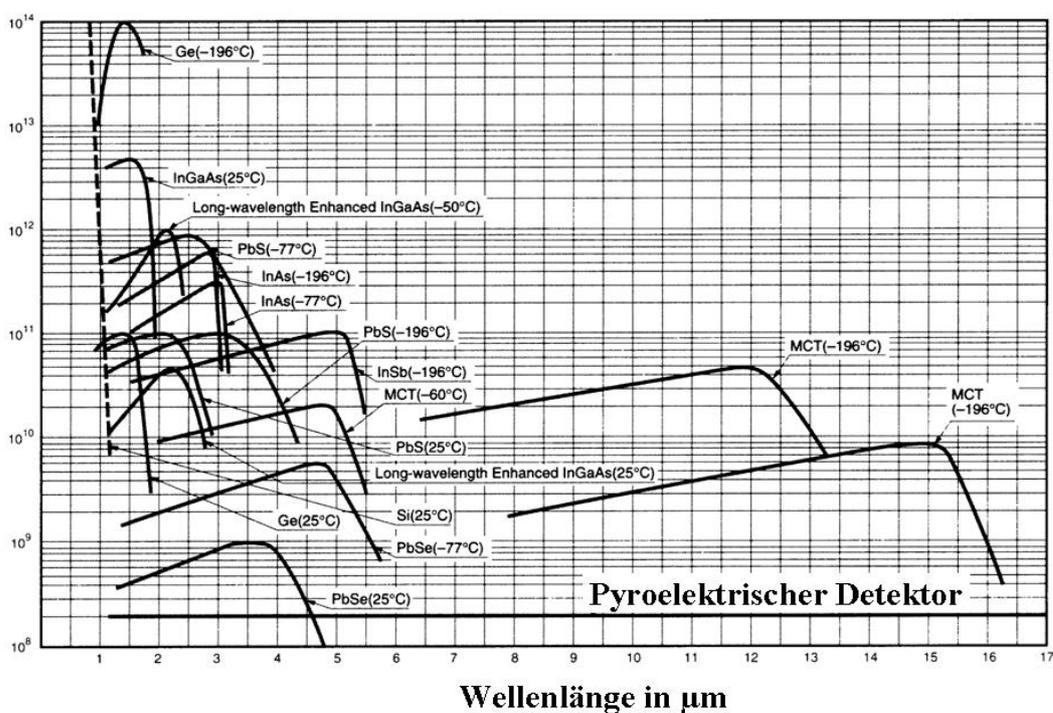


Abbildung 36 Detektivität verschiedener IR-Detektoren (aus <http://www.ir-spektroskopie.de>)

5. Messaufbau für Stressmessungen

Während für die elektrooptischen Messungen der freie optische Zugang im Vordergrund steht, ist es in den Stressmessungen wichtig, eine Möglichkeit zu haben, das flexible Substrat in situ zu verbiegen. Das ist bei Raumtemperaturmessungen problemlos möglich, indem z.B. eine Schraube mit breitem Kopf in eine Platte mit Gewinde gedreht wird. Der Schraubenkopf liegt auf dem flexiblen Substrat auf und drückt es nach unten (**Abb. 37**). Dabei kann die Höhenlage der Schraube mit einer Schieblehre gemessen werden. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wird hingegen eine von außen regelbare Verstellung gebraucht. Der erste Ansatz dafür war die Verwendung einer piezomechanischen Manipulatoreinheit in einem Probenstab. Ein Nanopositionierer der Firma Attocube gewährleistet die Verschiebung in z-Richtung auch bei kryogenen Temperaturen (4 K). Mit einer Regeleinheit kann von außen über Anlegen einer Wechselspannung ein Stift der am Chip anliegt nach oben und unten gefahren werden. Dabei kann eine CCD-Kamera die Bewegung aufzeichnen. Da der Piezomanipulator nach dem Slip-Stick-Verfahren arbeitet ist es jedoch nicht möglich reproduzierbare Bewegungen durchzuführen. Der Piezokristall im Motor wird durch einen Spannungsimpuls kontrahiert und lässt damit einen Schritt zu, durch eine Aneinanderreihung vieler Schritte kann eine Strecke von mehreren mm zurückgelegt werden. Diese Schritte sind nicht äquidistant und temperaturabhängig. In einem ersten Experiment wurden dünne flexible Siliziumchips mit dem Piezomotor verbogen. Das funktionierte tadellos bis zu Temperaturen von 4 K. Nach einem Substratwechsel, der notwendig wurde um größere Elongationen zu erreichen, wurde deutlich dickeres Polyimid verwendet. Hierbei stellte sich heraus, dass der Piezomotor insbesondere bei niedrigen Temperaturen überfordert ist. Die Verstellkraft des Motors nimmt zu niedrigen Temperaturen ab, so dass der Gegendruck der verbogenen Probe über die Kraft des Motors hinaus geht und der Manipulator dadurch sogar in die Gegenrichtung gedrückt wird, sobald eine Spannung zum Verfahren angelegt wird. Als Alternative zur piezomechanischen Regulation bei tiefen Temperaturen konnte ein

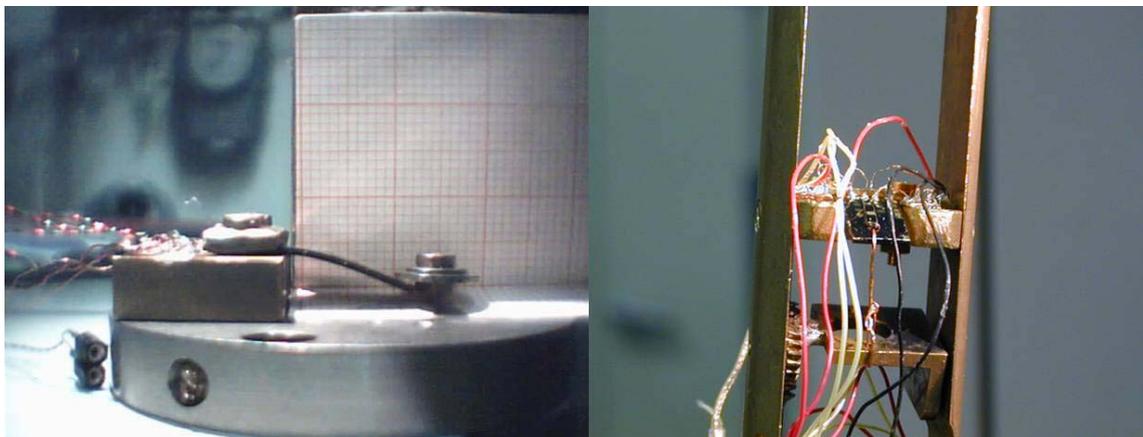


Abbildung 37 Eingspannte Circlerfolie zur geometrischen Eichung (links) und eingebaute Probe im Zahnradprobenstab (rechts)

Probenstab verwendet werden, bei dem über einen Zahnradmechanismus am Stabkopf eine Drehung eines Stabes erreicht wurde, der in Höhe der Probe die Drehung um die senkrechte Achse über eine Schnecke wieder in eine waagrechte Rotation umwandelt. Die Probe wird durch einen abnehmbaren Probenhalter in den Probenstab geschraubt, der über sechs elektrische Messleitungen verfügt (**Abb. 37**). An der waagrecht drehbaren Halterung kann ein Draht angebracht werden, der mit der Probe verbunden wird. Damit kann die Probe durch drehen an der Mikrometerschraube am Kopf des Probenstabes verbogen werden. Bei Raumtemperaturmessungen ist der Probenstab offen und damit auch die Stärke der Verbiegung messbar. Damit kann auch für tiefe Temperaturen in der Helium- oder Stickstoffkammer die Verbiegung eingestellt werden. Wie in **Kap. IV.** beschrieben ist die Grundidee des Aufbaus, dass aus der Verbiegung der Cirlexfolie eine oberflächliche Verspannung erfolgt. Für die Experimente ist es notwendig, die daraus folgende Elongation abzuleiten. Es ist möglich die Elongation direkt zu messen, indem Widerstände verwendet werden, die sich stressabhängig ändern. Diese „Straingages“ sind mäanderförmig aufgebrachte Metallstreifen, die sich typischerweise in einem Polyimidfilm befinden (**Abb. 41**). Der Widerstand der verwendeten Straingages der Firma Omega liegt bei 120 Ohm und ändert sich bei der Verbiegung direkt proportional zur Länge, womit man direkt die Elongation bestimmen kann:

$$\varepsilon = \frac{L_{\text{gebogen}} - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{gebogen}} - R_0}{R_0} \quad (5.4)$$

Die Straingages werden dafür mit Epoxykleber auf die Cirlexfolie aufgebracht und elektrisch kontaktiert. In **Abb. 38** ist der Zeitverlauf des Widerstandes eines Straingages

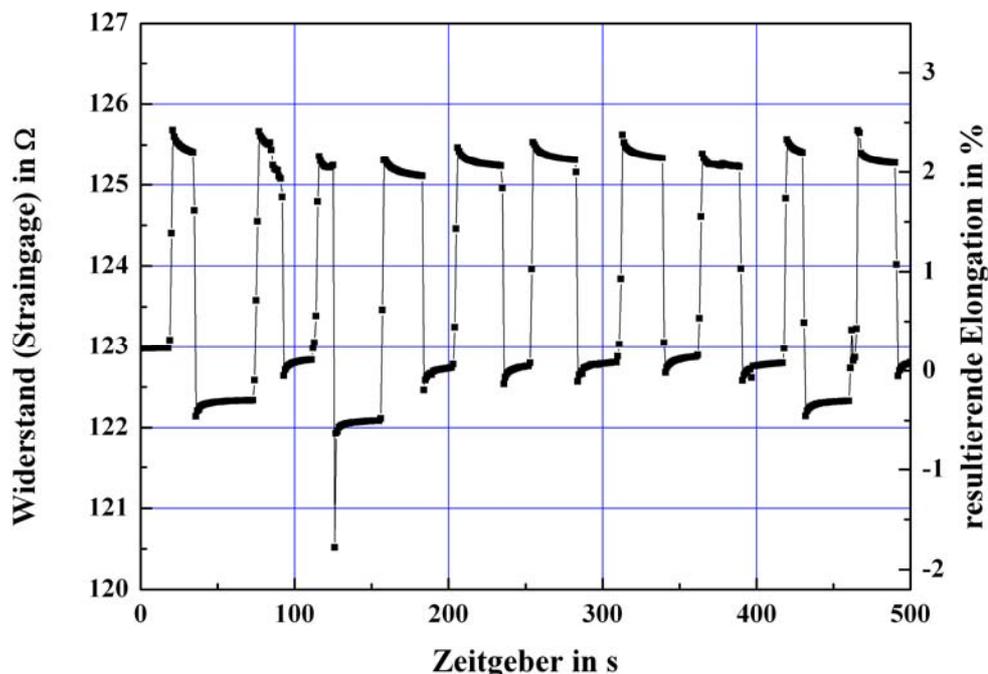


Abbildung 38 Zeitlicher Verlauf des Widerstandes eines Straingages bei der Eichung der Elongation von Polyimid

zu sehen, bei dem die Cirlexfolie abwechselnd von der Ruhelage in eine maximale Biegelage gebracht wird. Dabei treten Elongationen von 2.2 % auf. Es ist auch zu erkennen, dass die Elongationsänderung reproduzierbar ist, kleine Abweichungen können dadurch entstehen, dass der Kleber einen Teil der Verspannung aufnimmt. Es können daher auch langsame Relaxationsprozesse auftreten.

In den eigentlichen Messungen wird gewöhnlich auf eine gleichzeitige Strainmessung verzichtet, da der Platz auf der Probenoberseite begrenzt ist und ein Aufkleben auf der Unterseite zwar auch Elongationsänderungen aufzeichnet, jedoch mit inversem Vorzeichen. In Messungen wurde die jeweilige Elongation durch Berechnung approximiert. Es kann rein geometrisch die Elongation eines gebogenen Balkens bestimmt werden. In **Abb. 39** ist eine Prinzipzeichnung eines eingespannten Körpers zu sehen, der einen Bogen eines Kreises mit Radius R beschreibt. In einem so gebogenen Körper gibt es eine neutrale Faser, an der die Biegespannung Null und damit auch die ursprüngliche Länge erhalten ist. Die Elongation des obersten Kreisbogens $\epsilon = \Delta l/l_n$ beträgt

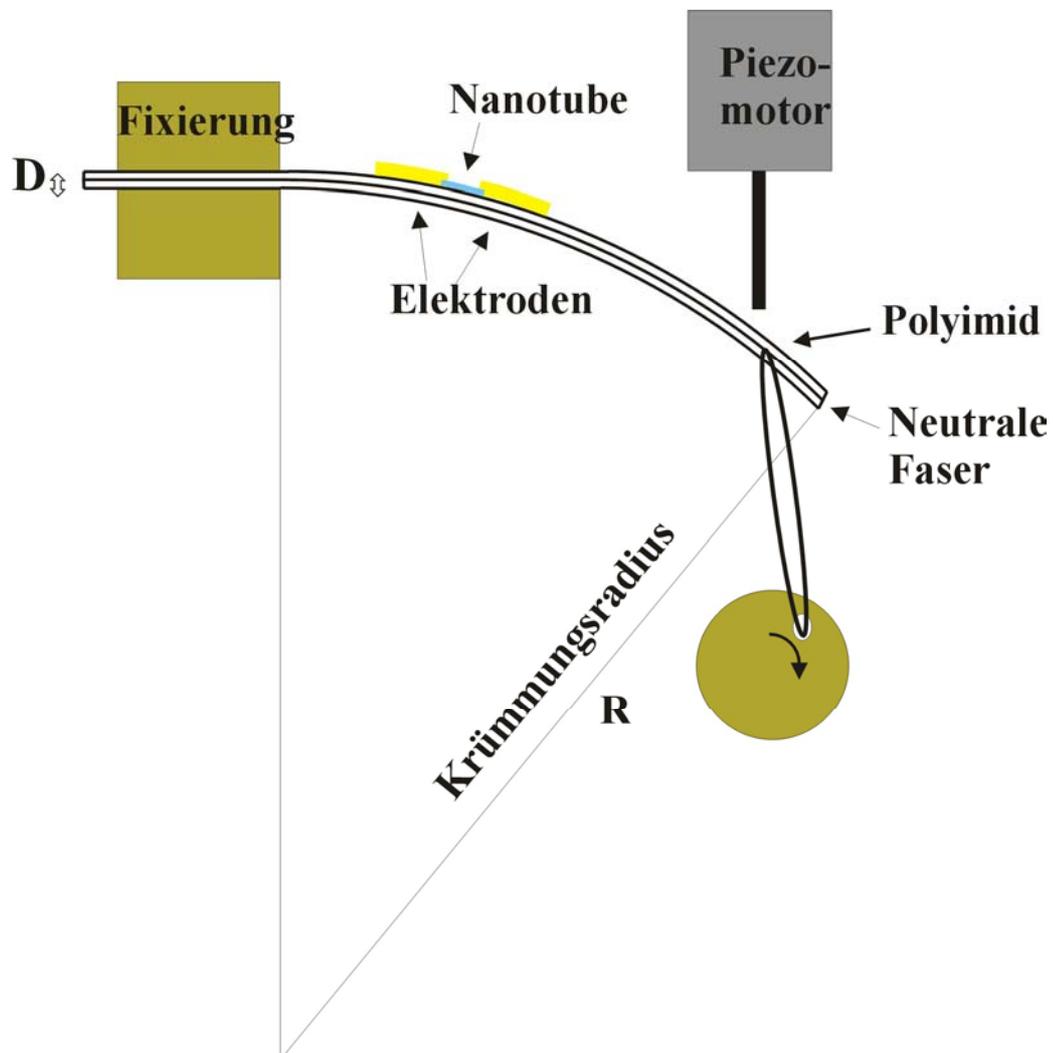


Abbildung 39 Messaufbau für die Stressexperimente

$$\varepsilon = \frac{l_a - l_n}{l_n} = \frac{2\pi(R_a - R_n)}{2\pi R_n} = \frac{(R_n + D/2) - R_n}{R_n} = \frac{D}{2R_n} \quad (5.5)$$

und hängt damit nur von der Materialstärke D und dem Krümmungsradius R ab. Da der Krümmungsradius bei den Messungen schlecht direkt zu bestimmen ist, muss er durch andere Parameter ausgedrückt werden. In **Abb. 40** sind die geometrischen Verhältnisse veranschaulicht, der Kreisbogen wird durch die Kreissehne b angenähert. Aus dem mit der Winkelhalbierenden, dem Krümmungsradius R als Hypotenuse sowie $b/2$ gebildeten Dreieck, sowie dem Dreieck aus a , b und einer Kreistangente können die Relationen

$$\sin \alpha / 2 = \frac{b}{2R} \quad (5.6)$$

und

$$\sin \alpha / 2 = \frac{a}{b} \quad (5.7)$$

abgelesen werden. Gleichsetzen ergibt damit eine einfache Gleichung für R und damit für ε

$$\frac{b}{2R} = \frac{a}{b} \Rightarrow R = \frac{b^2}{2a} \Rightarrow \varepsilon = \frac{Da}{b^2} \quad (5.8)$$

Die Größe b wird beim Einbau der Cirlexfolie bestimmt und ist der Abstand zwischen dem Loch für die Drahtbefestigung und der Einklemmung der Folie. Die Größe a wird bei Raumtemperatur am offenen Probenstab für verschiedene Stellungen der Mikrometerschraube bestimmt. In der Approximation wurde vernachlässigt, dass bei stärker werdender Verbiegung die Größe b sich durch die Elongation selbst ändert. In **Abb. 41** sind die Ergebnisse für die Messung der Elongation mit einem Straingauge mit den errechneten Werten verglichen. Die errechneten Elongationswerte sind linear, während die Elongationswerte der Straingagemessung bei starken Auslenkungen stärker ansteigen. Insgesamt ist jedoch ein sehr ähnliches Muster der Elongationswerte zu

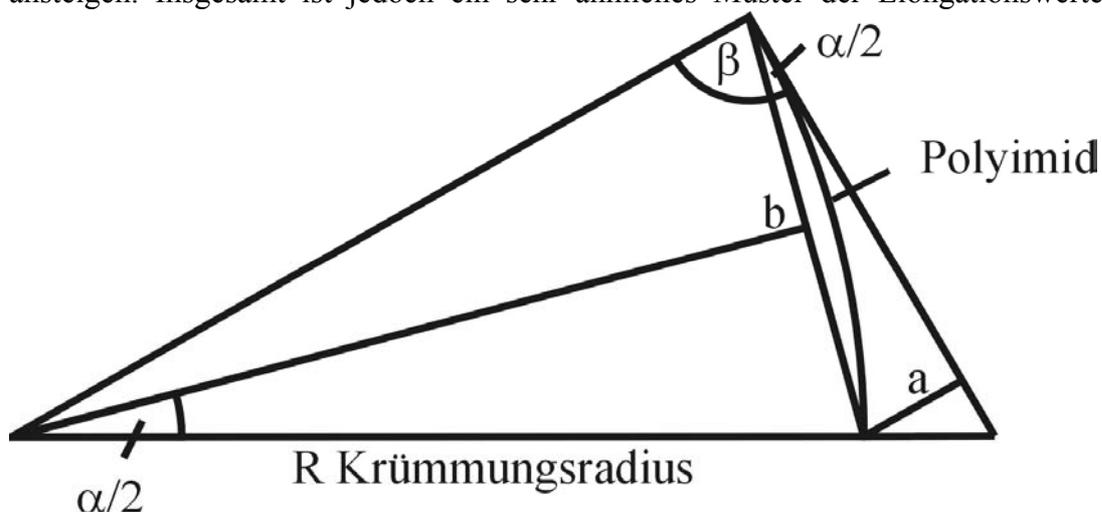


Abbildung 40 Veranschaulichung der geometrischen Verhältnisse bei der Verbiegung

sehen.

Zu einer Messung werden normalerweise die Mikrometerschraubenstände notiert. Da diese dichter liegen als die bestimmten a -Werte, werden sie über eine Regressionsgerade in die Gleichung für die Elongation eingefügt.

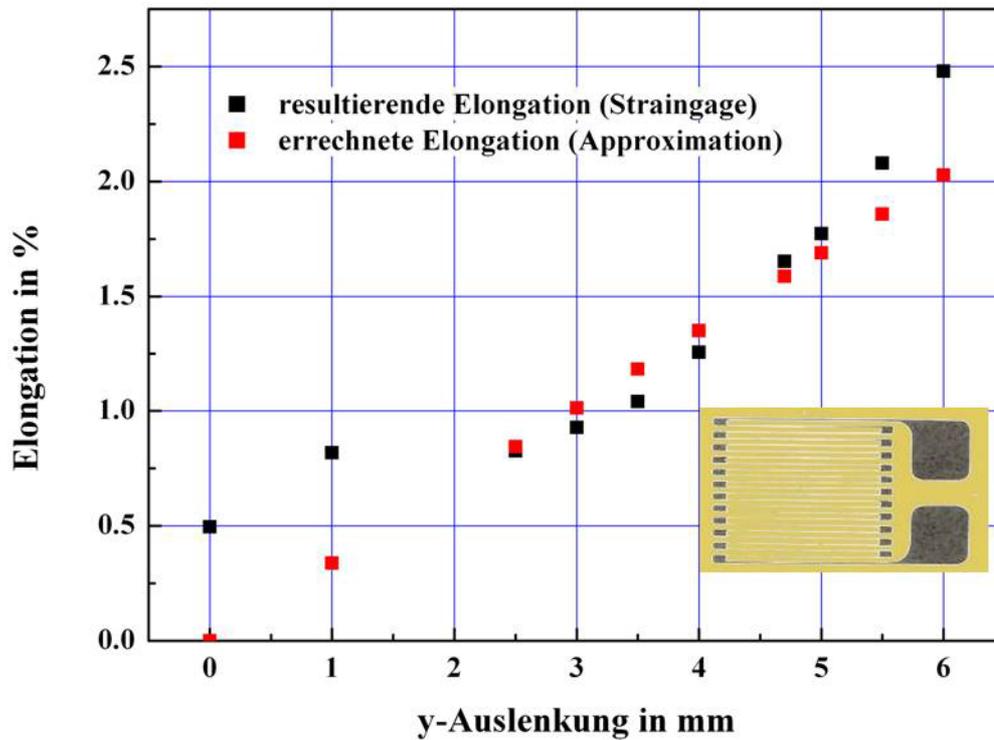


Abbildung 41 Vergleich der Elongationsmessung eines Straingages mit der aus den abgemessenen geometrischen Verhältnissen ermittelten Elongation, Inset: Bild eines Straingages

Kapitel VI

Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die wesentlichsten experimentellen Ergebnisse der elektrischen Messungen präsentiert und analysiert. Es werden von einfachen Transportmessungen ausgehend einige Charakteristika der elektronischen Eigenschaften von Nanotubes dargestellt. Dazu gehören neben dem Transistorverhalten und der Coulombblockade auch mögliches Luttinger-Flüssigkeitsverhalten.

Nach der Behandlung der einfachen Transportmessungen mit dreiterminaler Geometrie geht die Betrachtung zu Photoleitungsmessungen über, die mit verschiedenen Anregungsquellen durchgeführt wurden. Neben einfachen Gaslasern zählen dazu Farbzentrenlaser und Puls laser sowie Fourierspektrometer.

Als letzte Fragestellung wird der elektrische Transport unter Variation der mechanischen Spannung diskutiert.

1. Elektrischer Transport durch MWNT und SWNT

a. Unterscheidung zwischen metallischen und halbleitenden Nanotubes

Zur Charakterisierung der Nanotubeproben werden zuerst einfache Strom-Spannungskennlinien oder Leitwert-Spannungskennlinien bei höheren Temperaturen aufgenommen. Der Temperaturbereich reicht dabei von 80 K bis 300 K, da der Kryostat bei Probenwechseln nicht auf Raumtemperatur gebracht werden muss. Deutlich unterhalb von 80 K ändert sich oft das Leitwertverhalten der Proben, da sie hier in das Coulombblockaderegime kommen können. Durch spezielle Präparation wurde Coulomb-Blockade und Einzelelektronentunneln an Nanotubes jedoch auch schon bei Raumtemperatur beobachtet (POSTMA 2001, CUI 2002). In der Regel können bei Raumtemperatur nichtlineare I-V-Kurven mit halbleitenden Nanotubes in Verbindung gebracht werden, während lineare I-V-Kurven metallischen Nanotubes entsprechen. In **Abb. 42** sind die I-V-Kurven zweier unterschiedlicher Strukturen bei einer Temperatur von ca. 140 K zu sehen. Während die Probe J9 mit einem Widerstand von 0.5 M Ω , aufgrund der nichtlinearen I-V_{sd}-Kurve halbleitenden Charakter zeigt, ist die Probe D1 metallisch. Sie hat einen Probenwiderstand von 100 k Ω und ein lineares Verhalten der I-V_{sd}-Kurve. Es können jedoch auch Nanotubes, die durch ihre Chiralität eigentlich metallisch sein müssten, nichtlineares Verhalten zeigen, etwa wenn sie Defekte beinhalten, oder schlecht an die Kontakte angekoppelt sind. Umgekehrt zeigen halbleitende Nanotubes mit kleiner Bandlücke in der I-V_{sd}-Kurve oft ein lineares

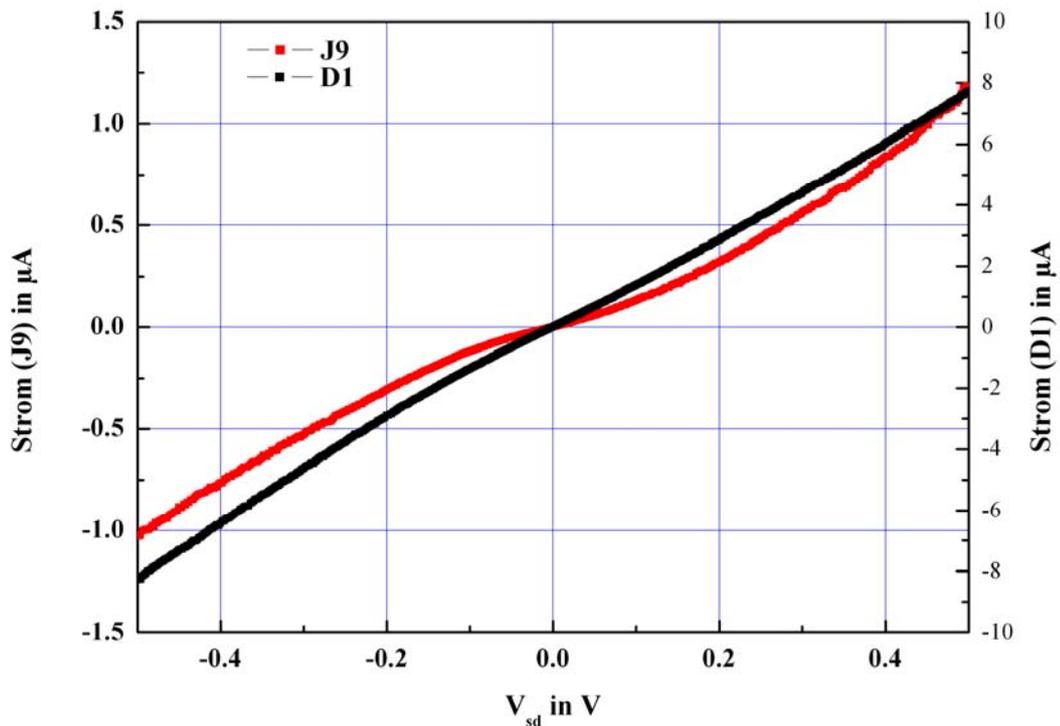


Abbildung 42 Probe Nthf6 bei 140 K, Vergleich zweier Strukturen, D1 mit metallischem Verhalten und J9 mit halbleitendem Verhalten

Verhalten (ZHOU 2000). Des Weiteren sind nicht alle I - V_{SD} -Kurven symmetrisch, das kann mit einer nicht genau in der Mitte der Bandlücke liegenden Fermienergie erklärt werden. Die Messung der I - V_{SD} -Charakteristik erfolgt normaler Weise in einem Bereich von ± 1 V, um die Nanotubes nicht zu schädigen, wenngleich im ballistischen Transportregime sehr hohe Stromdichten möglich sind (YAO 2000).

Eine relativ sichere Zuordnung des elektronischen Charakters in halbleitend und metallisch ist nur mittels der Gate-Abhängigkeit des elektrischen Transportes möglich. Wie bei einem normalen Halbleiter auch, ist es möglich an einem halbleitenden Nanotube Transistorcharakteristika zu sehen. Die Aufnahme erfolgt normaler Weise bei Temperaturen über dem Coulombblockadebereich, in dem Quantenphänomene die typischen Kennlinien überdecken. In **Abb. 43** ist die bei 160 K gemessene Kennlinie eines solchen Nanotube-Transistor zu sehen, dessen Aufbau dem eines Feldeffekttransistors entspricht. Bei niedrigen Gatterspannungen ist der Stromfluss stark unterdrückt und nimmt für negative Gatespannungen wie in einem p-Kanal MOSFET stark zu (HERING 1998). Dieses Verhalten wurde schon früh beobachtet (TANS 1998) und es wurde daher angenommen, dass Nanotubes p-dotiert sein würden und die Löcherleitung dominiert. Das Transistorverhalten wird mittlerweile jedoch nicht mehr mit einer direkten Beeinflussung der Ladungsträger im Nanotubekanal erklärt, Feldeffekttransistoren erfordern ohmsche Kontakte, wohingegen viele Nanotubetransistoren hochohmige Kontakte haben. Wie an der Gatespannungsabhängigkeit in **Abb. 43** zu sehen ist, zeigt das Nanotube auch bei positiver Gatespannung einen Stromanstieg und damit auch n-dotiertes Verhalten analog einem ambipolaren FET. Das Verhalten kann gut mit dem Modell eines Schottky-Barrieren-Transistors erklärt werden (HEINZE 2002). Am Übergang vom

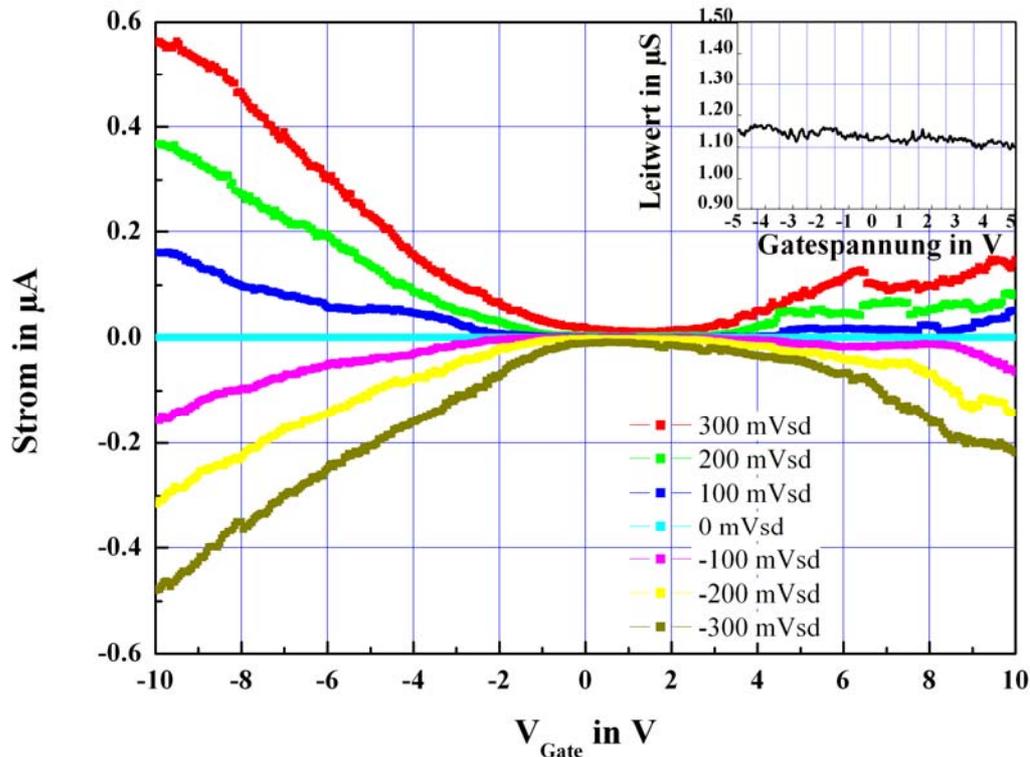


Abbildung 43 Gatespannungsabhängigkeit von Probe Highpad3_d4 bei 162 K, im Inset ist die Leitwertabhängigkeit eines metallischen Nanotubes (nthf12_g6) bei 85 K und -50 mV_{SD} gezeigt

metallischen Kontakt zum halbleitenden Nanotube bildet sich eine Schottky Barriere aus, deren Höhe durch das anliegende elektrische Feld der Gateelektrode verändert werden kann, so dass der Kontaktwiderstand gesenkt werden kann. In diesem Bild ist nicht das Nanotube entscheidend für das Aussehen der Übertragungskennlinie, sondern die Kontakte, welche z.B. eine Verbesserung der Schaltcharakteristik verursachen, wenn sie spitzer geformt sind und damit größere Feldstärken am Schottky-Übergang liegen. Die Asymmetrie der Kennlinie kann in diesem Bild mit einer gegenüber dem Nanotube und Gate erhöhten oder erniedrigten Austrittsarbeit des Metalls erklärt werden. Das führt für ein Gatespannungsvorzeichen zu einer erniedrigten Barriere am Schaltpunkt, für die entgegengesetzte Polarität jedoch zu einer Erhöhung der Barriere und damit zu unterschiedlich hohen Strömen (HEINZE 2002, DERYCKE 2002, YANG 2005). Neben stark gatespannungsabhängigen Proben gibt es viele Proben, die nur schwach bis gar nicht auf ein Gatter reagieren, wie am Inset in **Abb. 43** zu sehen ist. Dieses ist ein Charakteristikum für metallische Nanotubes.

b. Temperaturabhängigkeit des Leitwertes

Nach der Vorcharakterisierung der Nanotubes wird die Probe heruntergekühlt, dabei steigt der Probenwiderstand an. In **Abb. 44** ist die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes eines halbleitenden SWNT bei 0 mV SD-Spannung gezeigt. Der Leitwert geht von 0.23 μS bei 170 K über 0.09 μS bei 100 K bis auf 0.0015 μS bei 4 K herunter, dabei ist unter 40 K eine stärkere Abnahme zu erkennen. Darüber folgt der Leitwert einem Potenzgesetz T^γ das auch in anderen Messungen beobachtet werden kann, mit

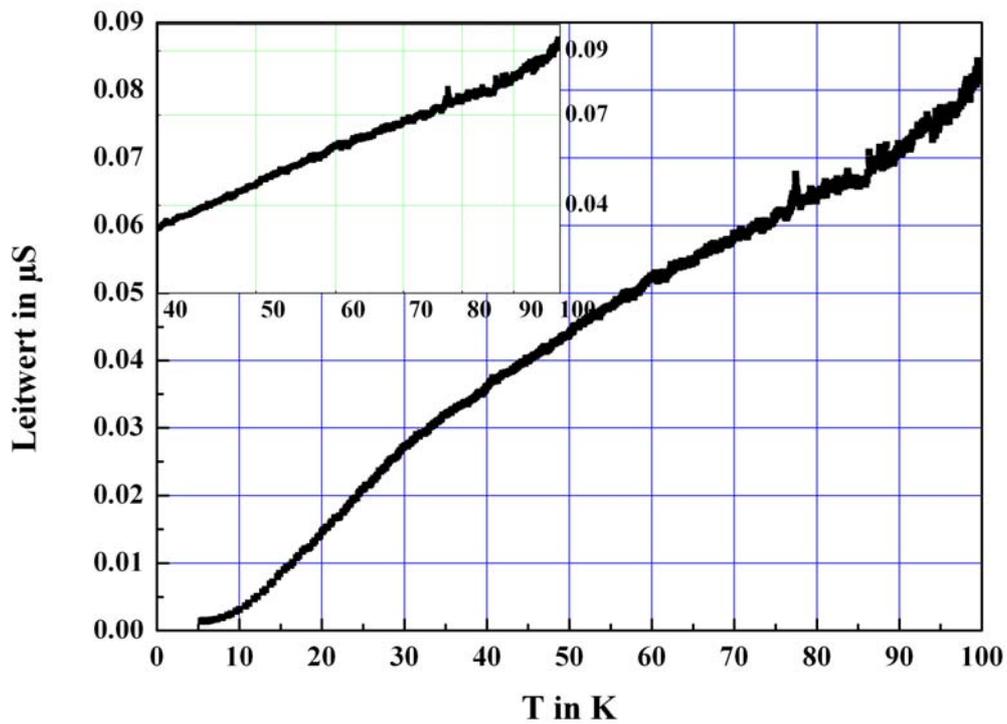


Abbildung 44 Temperaturabhängiger Leitwert der Probe Pdswn1_f6 bei 0 mV_{SD}, der Proportionalitätsfaktor γ bei höheren Temperaturen ist 0.9

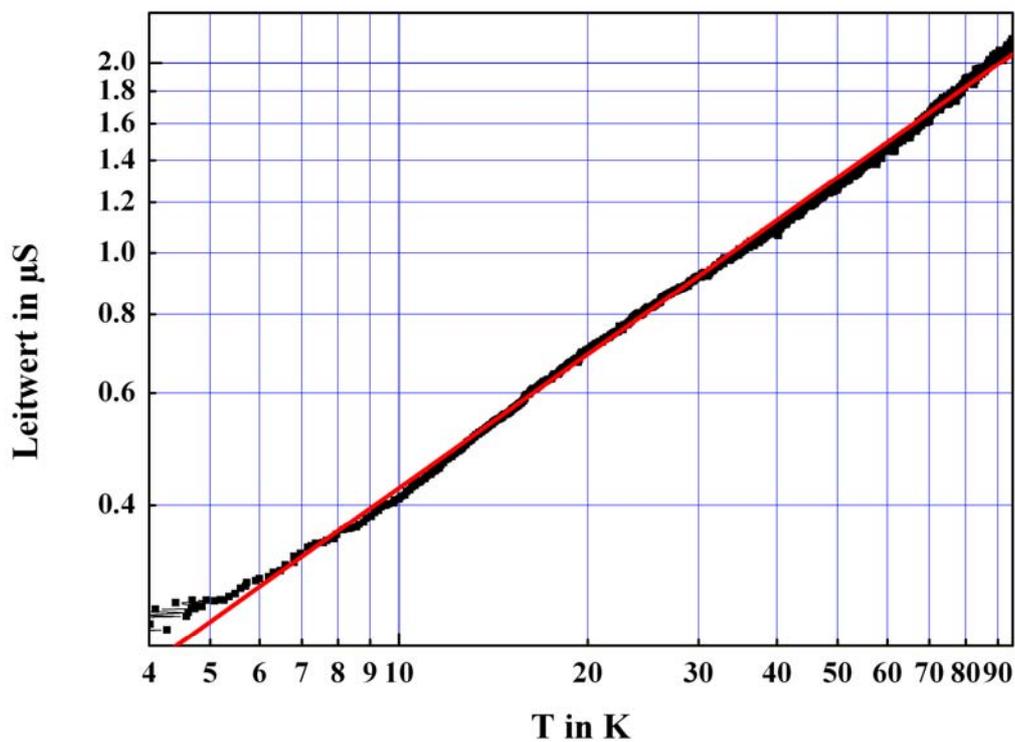


Abbildung 45 Temperaturabhängigkeit des Leitwerts eines metallischen Nanotubes (highpad1_c6) bei 0 mV_{SD}, $\gamma = 0.7$

$\gamma = 0.9$, wobei der Wert für γ in der Literatur (NYGARD 1999, POSTMA 2001, YAO 1999) und auch bei den hier gemachten Messungen stark streut, für metallische Nanotubes liegt er eher tiefer bei Werten um 0.3, wobei Werte von 0.1 bis 0.9 beobachtet werden (HUNGER 2004), und steigt bis auf Werte von 4 bei halbleitenden Nanotubes an (SKAKALOVA 2006).

Der Leitwert in Metallen nimmt gewöhnlich mit fallenden Temperaturen zu, da Elektronen weniger an Phononen gestreut werden können. In Halbleitern steigt er jedoch an, da mit fallender Temperatur die Zahl thermisch angeregter Ladungsträger exponentiell sinkt. In den durchgeführten Experimenten fällt der Leitwert auch für metallische Nanotubes ab (**Abb. 45**). Dafür können verschiedene Ursachen angeführt werden, eine Schlüsselrolle spielen hier die relativ hohen Kontaktwiderstände. Wie in **Kap. III.6** dargestellt, sind Nanotubes ein System, in dem für die Elektronen ein Luttinger-Flüssigkeitsverhalten beobachtbar sein soll. Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes kann in vielen Messungen gut durch die in **Kap. III** beschriebenen Gleichungen angenähert werden. Neben dem LL-Verhalten spielen insbesondere bei tiefen Temperaturen Coulombblockadeeffekte eine wichtige Rolle. Als obere Temperaturabschätzung wurden für die Probengeometrie 90 K angegeben (**III.5**). Um Blockadeeffekte zu sehen, muss jedoch deutlich tiefer abgekühlt werden. In **Abb. 44** ist zu sehen, dass ab etwa 30 K ein stärkerer Leitwertabfall erfolgt. Dieser ist mit

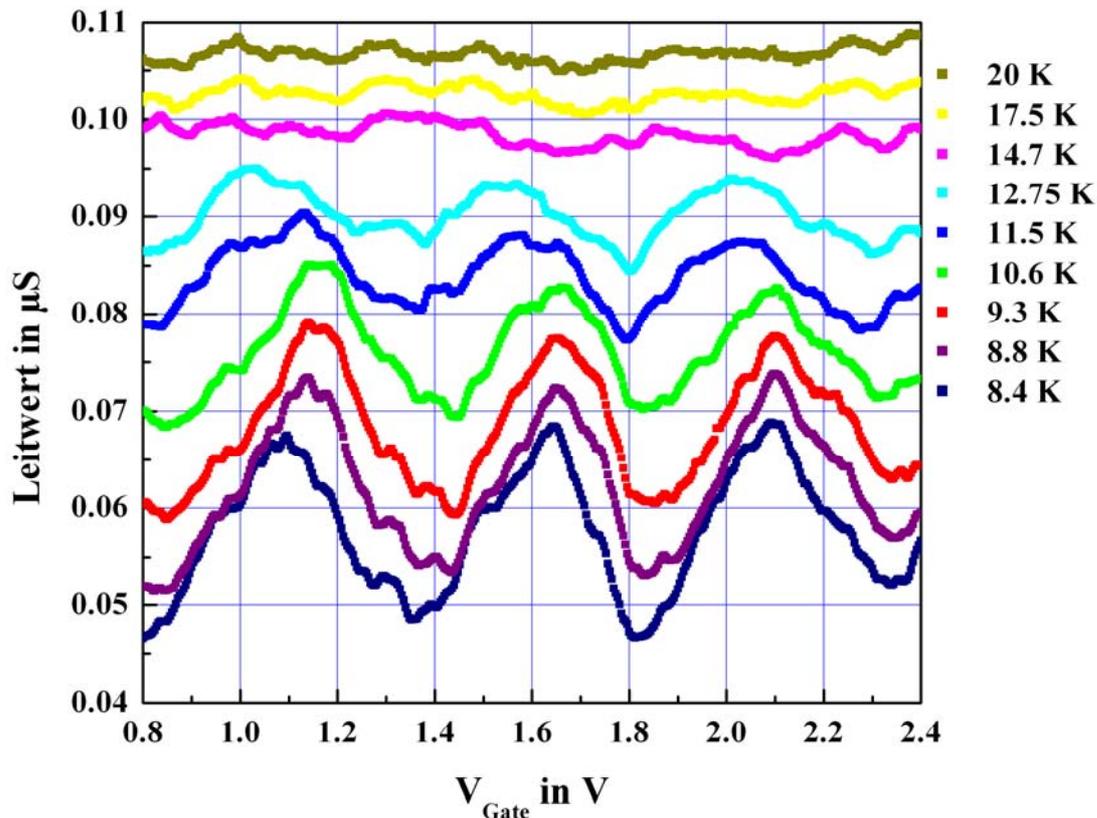


Abbildung 46 Temperaturabhängigkeit der Coulombblockadeoszillationen von Cndotsep1_1_7 bei $V_{SD} = 30$ mV

Coulombblockade zu verbinden und wird für die Ableitung des Potenzgesetzes (3.29) für die Luttinger-Flüssigkeit normaler Weise herausgerechnet (NYGARD 1999). Da Coulombblockade für nicht zu hohe Source-Drain-Spannungen auftritt, ist ihr Effekt auch am ausgeprägtesten um 0 mV herum. Andernfalls können die Elektronen aufgrund der hohen Potentialdifferenz durch die Energieniveaus der Quanteninsel fließen, weshalb bei höheren Spannungen der Leitwertabfall nicht so hoch ist.

Besser als in einer Leitwertmessung bei konstanten Spannungen ist das temperaturabhängige Auftreten der Coulombblockade beim Durchfahren des Gates zu sehen (Abb. 46). Es ist hier sehr gut der Übergang von relativ flachen Gatespannungsabhängigkeiten oberhalb von 15 K zu ausgeprägten Oszillationen zu erkennen, wobei der Leitwert generell abnimmt. Da in diesem Fall die Temperatur nur auf 8 K abgesenkt wurde und eine etwas höhere SD-Spannung von 30 mV anliegt, sind die Oszillationen noch thermisch relativ stark verbreitert. Um Coulombblockadephänomene besser auflösen zu können, sind auch Messungen von Nanotubeproben bei Millikelvin in ^3He - ^4He -Mischkryostaten verbreitet (JARILLO-HERRERO 2004, GRÄBER 2006). In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch nur Messungen bis etwa 2 K vorgenommen, in denen aufgrund der Inselgröße auch schon einige typische Coulombblockadephänomene aufgelöst werden konnten. Neben der Coulombblockade und dem Luttingerflüssigkeitsverhalten kann der Leitwertanstieg mit der Temperatur auch gut durch thermisch unterstütztes Tunneln erklärt werden. Insbesondere halbleitende Nanotubes zeigen oft einen höheren Proportionalitätsfaktor γ , so beträgt er bei der in Abb. 43 gezeigten Probe etwa 2.4. Im Bild der Schottkybarrieren

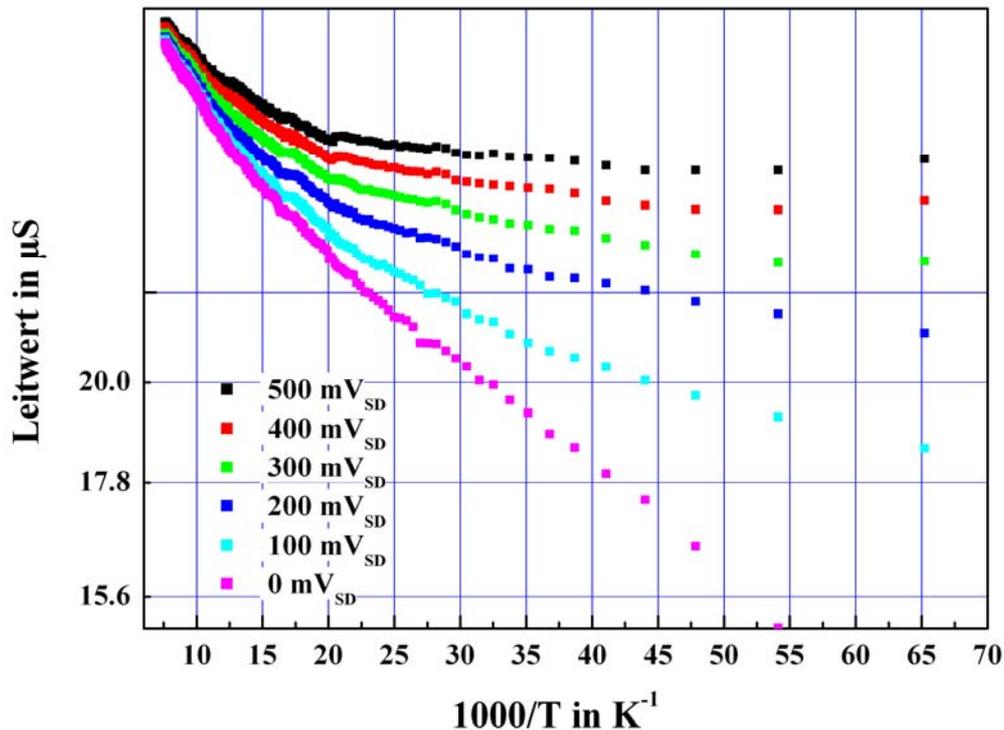


Abbildung 47 Arrhenius-Plot für Probe Pdswn3_b10, die daraus abgeleitete Aktivierungsenergie ist in Abb. 47 zu sehen

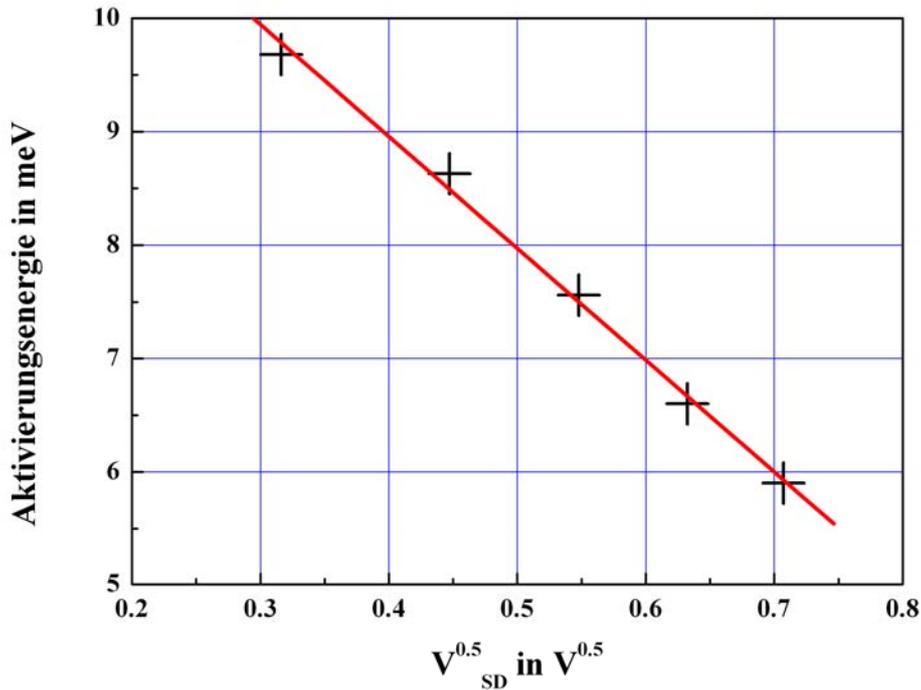


Abbildung 48 Lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie mit $V^{0.5}$ für Probe Pdswn3_b10

kann das Temperaturverhalten damit im wesentlichen auf die Kontakte zurückgeführt werden, während die LL-Interpretation auf physikalische Prozesse im Nanotube basiert (HUNGER 2004). Um den Einfluss von thermisch unterstütztem Tunneln genauer zu untersuchen, wird gewöhnlich ein Arrhenius-Plot herangezogen. Dieser ist die graphische Darstellung der Arrhenius-Gleichung, die ursprünglich für chemische Reaktionsraten abgeleitet wurde:

$$k = Ae^{-E_A / RT} \quad (6.1)$$

wobei E_A die Aktivierungsenergie ist. In **Abb. 47** ist der Arrhenius-Plot für ein SWNT mit Palladiumkontakten dargestellt, der Leitwert ist logarithmisch angetragen. Für höhere Temperaturen kann eine Ausgleichsgerade angelegt werden, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie bei 100 mV_{SD} mit 9.7 meV bestimmt werden kann. Hierbei wurden nur die Werte zwischen 76 K und 132 K verwendet, bei tieferen Temperaturen flacht die Kurve deutlich ab. Es herrscht dann normales Tunneln und nicht thermisch unterstütztes Tunneln vor. Es ist üblich die Spannungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie oder, um im Schottkybild zu bleiben, der Barrierenhöhe darzustellen (**Abb. 48**). Eine lineare Abhängigkeit mit der Wurzel der SD-Spannung ist typisch für barriarendominierten elektrischen Transport (SZE 1981, HUNGER 2004, SKAKALOVA 2006). Die lineare Regression ist allerdings für kleine Source-Drain-Spannungen nicht mehr gegeben.

Bisher wurden die Temperaturabhängigkeiten unter konstanten Source-Drain-Spannungen betrachtet. Wenn nun das Verhalten der gesamten Leitwertkurve beim Abkühlen betrachtet wird, so ist zu erkennen (**Abb. 49**), dass der Leitwert für niedrige SD-Spannungen deutlich stärker abnimmt als für hohe SD-Spannungen. Dieses ZBA (Zero Bias Anomaly) genannte Verhalten wurde oben schon im Rahmen der LL-

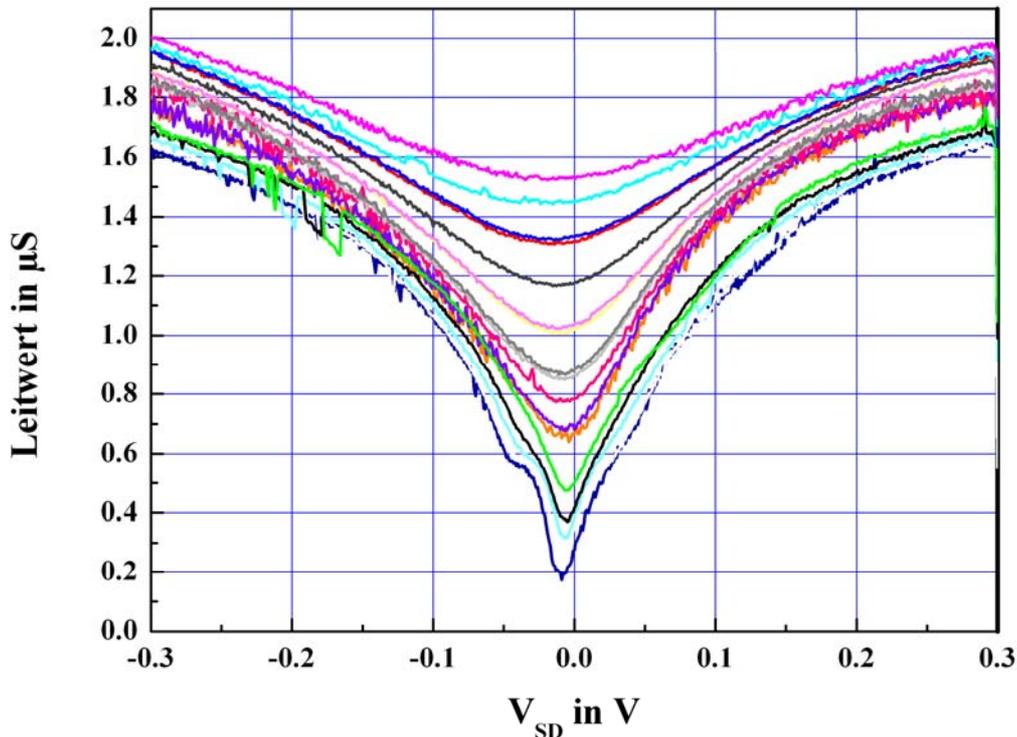


Abbildung 49 Temperatur- und Spannungsabhängigkeit des Leitwertes von nthf12_d8, Temperatur von 85 K auf 2 K abnehmend

Theorie erwähnt. Die Potenzgesetze 3.29 und 3.30 für die LL-Theorie aus **Kap. III.6** können graphisch dargestellt werden (**Abb. 50**). Dazu wird zum einen der logarithmisch skalierte SD-Strom für niedrige Temperaturen, in diesem Fall 4 K, gegen die logarithmisch skalierte angelegte SD-Spannung angetragen, dabei soll $k_B T$ deutlich kleiner als eV sein. Für die zweite Gleichung wird der logarithmisch skalierte Leitwert gegen die logarithmisch skalierte Temperatur angetragen. Da hierbei $k_B T$ deutlich größer als eV sein soll, wird der Leitwert bei 0 mV_{SD} genommen. Aus den an die Daten angepassten Ausgleichsgeraden können dabei die Exponenten γ und δ bestimmt werden, die im Beispiel für die Probe nthf12_d8 mit $\gamma = 0.46$ und $\beta = 1.15$ angegeben werden können. Diese Werte weichen nicht zu stark von der geforderten Relation zwischen γ und δ ab. Im vorliegenden Fall kann aus der Gatespannungsabhängigkeit der Probe auf ein metallisches Nanotube geschlossen werden, diese bieten bessere Voraussetzungen zur Beobachtung von LL-Phänomenen als halbleitende Nanotubes, da sie normaler Weise weniger Unordnung aufweisen.

Ein weiteres Potenzgesetz mit $dI/dV \propto V^\gamma$ verbindet den Leitwert mit der SD-Spannung, ebenfalls unter der Bedingung $eV \gg k_B T$. In **Abb. 51** ist diese Relation dargestellt, die zur weiteren Bestätigung für den Exponenten γ dienen kann. Im vorliegenden Fall ist der bei 2 K gewonnene Exponent mit 0.45 sehr nahe am Exponenten, der über die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes mit 0.46 gewonnen wurde. Bei höheren Temperaturen ist der Koeffizient allerdings mit 0.31 deutlich niedriger. Hier ist jedoch die Bedingung $eV \gg k_B T$ schlechter erfüllt. Mit den Werten für γ kann auch der Wert des Luttinger-Parameters g abgeschätzt werden. Er ist in

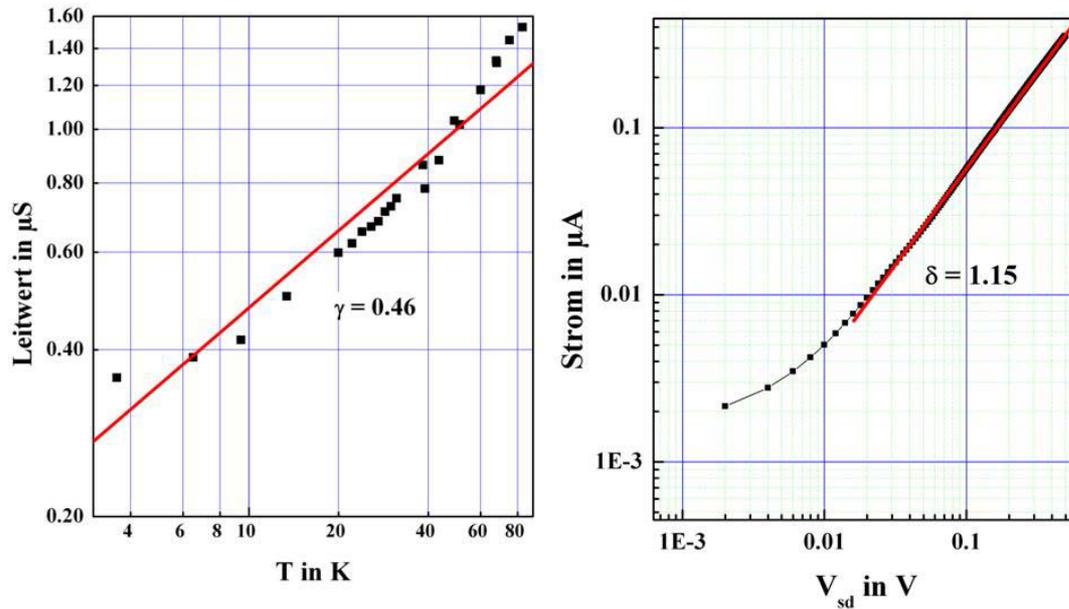


Abbildung 50 Gewinnung der LL-Parameter für Probe nthf12_d8, γ bei 0 mV_{SD} (links) und δ bei 4 K (rechts)

diesem Fall 0.18, wenn der Wert von γ als γ_{bulk} angenommen wird, und liegt damit in dem Bereich, der in anderen Messungen an Nanotubes gewonnen wurde (**Kap. III**).

Wie oben angeführt, muss ein mit steigender Temperatur abnehmender Widerstand nicht mit einem LL verbunden werden, die gewonnenen Exponenten passen zwar gut in

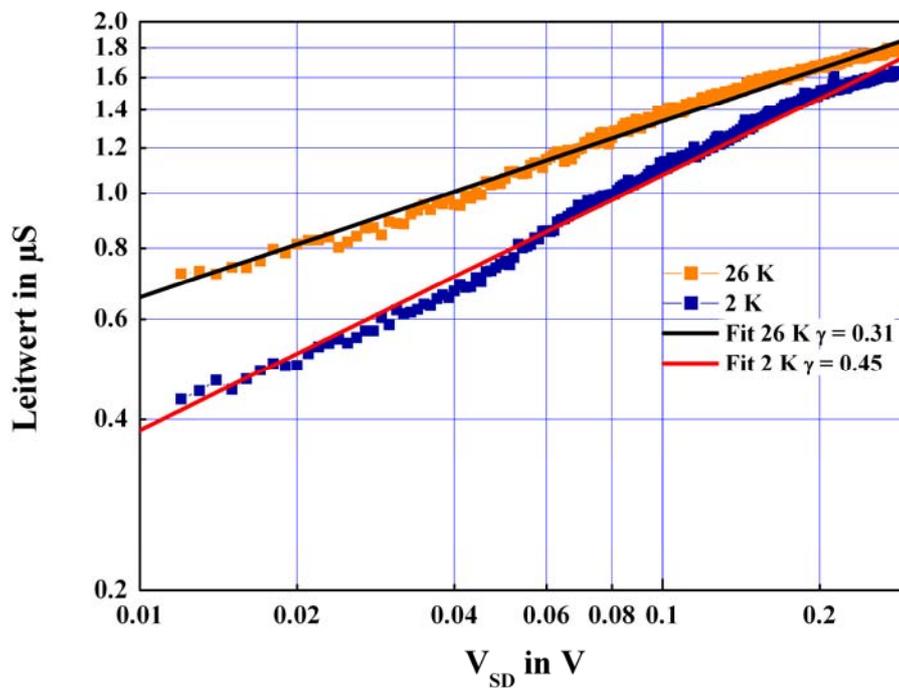


Abbildung 51 Bestätigung des in Abb. 49 für Probe nthf12_d8 gewonnenen LL-Parameters γ

ein LL-Interpretationsschema, jedoch wurden von SCHAEFLEIN (2003) einige alternative Erklärungsmodelle für eine ähnlichen Leitwert-Temperaturverlauf angegeben. Insbesondere sind dies die Umfeldbedingte Coulomb-Blockadetheorie und die Unordnungsverstärkte Coulomb-Blockadetheorie, die z.T. sehr ähnliche Abhängigkeiten erklären können. Im experimentellen Bereich mag der Nachweis eines Exponentialgesetzes im Tunnelverhalten zwar interessant sein, jedoch ist darauf hinzuweisen, dass im Rahmen der LL-Theorie auch eine Spin-Ladungstrennung der kollektiven Anregungen vorhergesagt wird. Dieses Phänomen ist bisher an Nanotubes nicht beobachtet worden, obwohl es physikalisch äußerst reizvoll erscheint.

c. Coulombblockade

Wie in **Abb. 46** gezeigt treten bei Temperaturen unter 15 K Coulombblockade-Phänomene auf, diese äußern sich in gatespannungsabhängigen Leitwertoszillationen sowie in einem abnehmenden Leitwert bei niedrigen SD-Spannungen. In einem idealen defektfreien Nanotube ohne räumliche Quantisierung würde erwartet werden, dass die Oszillationen regelmäßig sind und den Abstand der Elektroden widerspiegeln. Das ist jedoch bei wenigen Proben der Fall, oft kommt es vor, dass ein Nanotube in mehrere serielle Quantenpunkte zerfällt und daher in einer Graustufendarstellung ein relativ irreguläres Muster auftritt (**Abb. 52**), in dem zwar Diamantenstrukturen zu erkennen sind, die durch die Überlagerung jedoch schwer interpretierbar sind. Es ist typisch für solche seriellen Quantenpunkte, dass die Coulombblockadediamanten nicht mehr geschlossen sind, da bei niedrigen SD-Spannungen nicht für alle einzelnen Inseln das

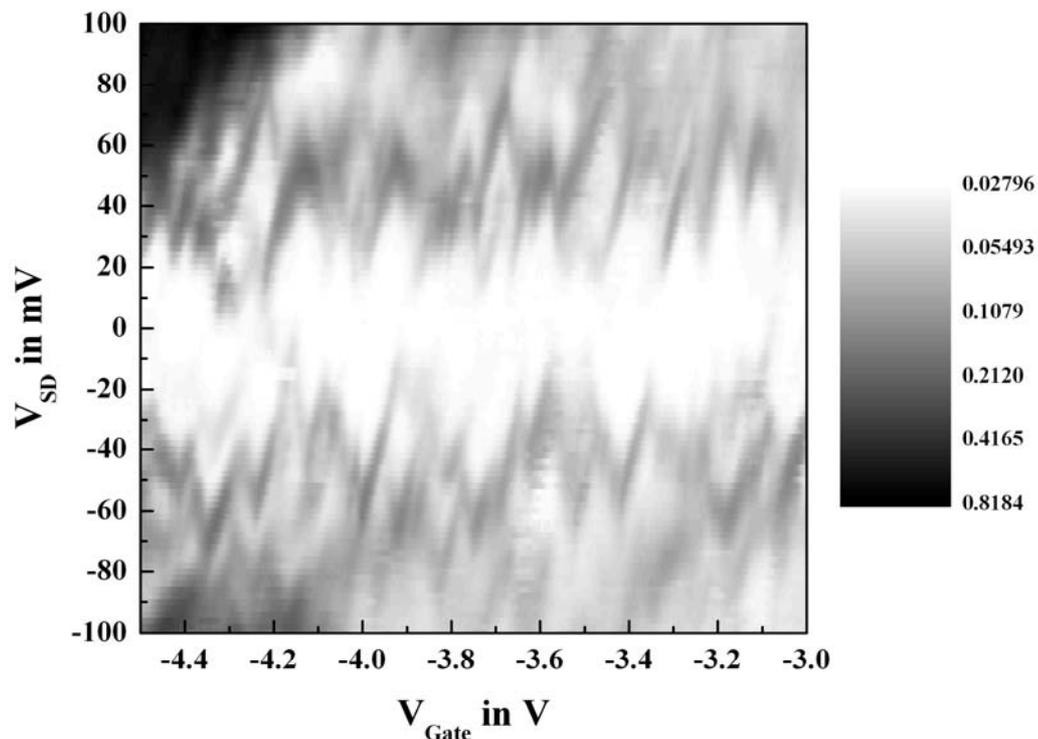


Abbildung 52 Coulombblockadediagramm für swnt3_f4 bei 4K, Leitwert in μS

chemische Potential mit der Gatespannung so eingestellt werden kann, dass Elektronen durch das ganze Nanotube tunneln können, sondern immer eine der Inseln blockierend ist. Das Nanotube ist ein halbleitendes SWNT, wie aus dem Leitwertverhalten bei 77 K (**Abb. 57**) und bei Raumtemperatur geschlossen werden kann. Halbleitende SWNT sind defektanfälliger als metallische SWNT (MCEUEN 1999). Trotzdem wird ähnliches Verhalten auch von metallischen SWNT berichtet (FUSE 2003, ZHOU 2006), wobei BOCKRATH (2001) mit Hilfe der Gatespannung die Defekte so beeinflussen konnten, dass sie über einen größeren Spannungsbereich transparent waren.

Nicht jede Probe enthält so viele Defekte, so dass an defektärmeren Nanotubes auch Coulombblockadeoszillationen mit einer relativ einheitlichen Periode auftreten können. In **Abb. 53** ist das Graustufendiagramm einer MWNT-Probe bei 4 K gezeigt. Es sind mehrere Coulombblockadediamanten ähnlicher Größe ausgebildet, das Nanotube zeigt metallischen Charakter, der Leitwert schwankt nur periodisch in Abhängigkeit von der Gatespannung, während global kein starker Anstieg und kein Sperren bei niedrigen Gatespannungen zu sehen ist. Die einfache Höhe der Diamanten beträgt ungefähr 15 mV, ihre Breite 180 mV bis 200 mV. Die Begrenzungslinien der Diamanten haben verschiedene Steigungen, die Ankopplung an Source- und Drainreservoir ist also unterschiedlich. Aus den Steigungen lässt sich nach der Gleichung 3.27 aus **Kap. III.5** der Konversionsfaktor α bestimmen, der 0.079 beträgt. Mit diesem und der Gatespannungsperiodizität kann die Kapazität des Quantenpunktes C_{Σ} abgeschätzt werden. Dabei wird die Einteilchenenergie vernachlässigt, wenngleich das nur für große Quanteninseln zulässig ist. Für das betrachtete Graustufendiagramm ergibt sich eine Kapazität von 10.7 aF, was sehr gut mit der in **Kap. III.5** angegebenen Abschätzung

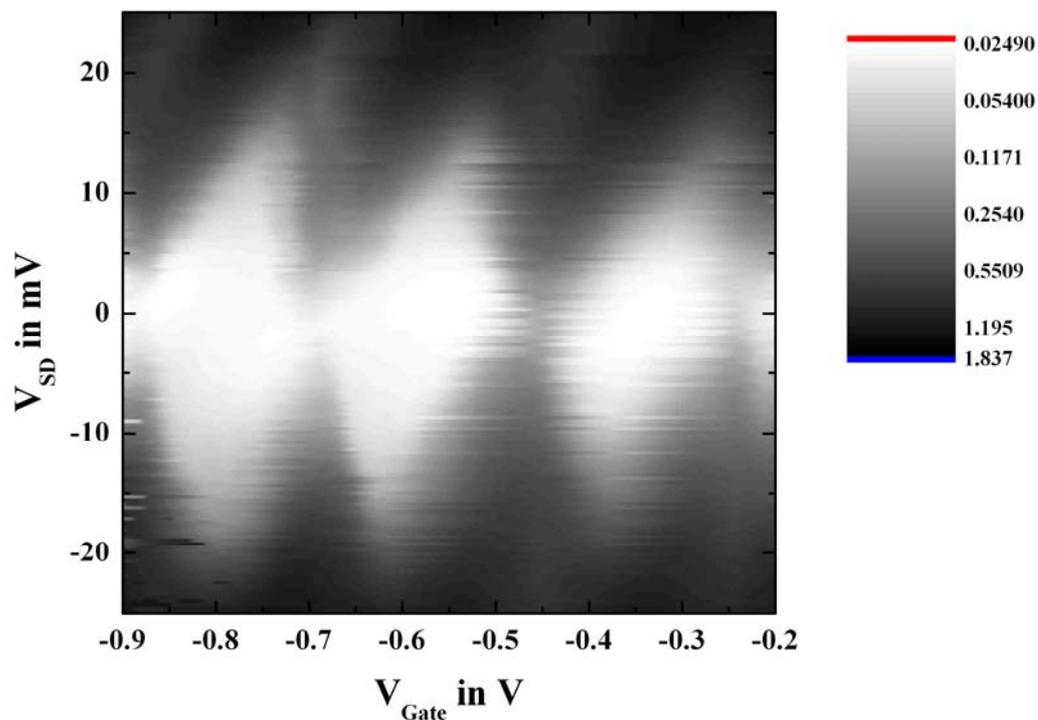


Abbildung 53 Graustufendiagramm für Probe nt9_c2 bei 4 K, Leitwert in μS

von 10.4 aF übereinstimmt. Die Ladeenergie beträgt in diesem Fall 7.7 meV. Es ist daran zu sehen, dass eine entsprechende Temperaturabschätzung wieder nur eine obere Grenze ist. Die Messung erfolgte bei 4 K und dennoch sind die Graustufendiamanten keineswegs ohne Rauschen, feinere Strukturen wie angeregte Zustände sind nicht aufgelöst.

Neben Proben mit vergleichsweise gewöhnlichen Oszillationen, kann es insbesondere bei halbleitenden Nanotubes unter Coulombblockade zu sehr großen Blockadebereichen kommen. In **Abb. 54** ist das Graustufendiagramm eines solchen halbleitenden SWNT mit Palladiumkontakten gezeigt. Bei im Betrag niedrigen Gatespannungen blockiert die Probe selbst bei relativ hohen SD-Spannungen. Zu beachten ist, dass in positiver SD-Spannung weiter gefahren wurde als in negativer Richtung. Qualitativ ähnelt diese Messung sehr jener von JARILLO-HERRERO (2004), wobei hier die isolierende Region um niedrige Gatespannungen deutlich größer ist. An halbleitenden Nanotubes haben auch LEEK (2005) eine entsprechend ausgedehnte isolierende Region gemessen. Diesem für halbleitende Nanotubes, infolge der Bandlücke, typischen Verhalten sind Coulomb-Blockade-Oszillationen überlagert, die schon bei 4 K sehr rauscharm sind. Wenngleich die Messung nicht sehr hochaufgelöst aufgenommen wurde, so sind doch ebenfalls angeregte Zustände zu erkennen. Leider konnte diese Probe nicht sehr intensiv untersucht werden, da nach der Aufnahme eines Übersichtsgraustufendiagramms, noch bei Testmessungen zum Erhalt möglichst rauschfreier Bedingungen im Bereich der angeregten Zustände um -6 V, die Probe zerstört wurde, der Leitwert ging auf Null zurück. Neben der interessanten Coulomb-Blockade-Charakteristik zeigte die Probe in einem ersten Test auch Photoleitung in den unblockierten Bereichen. Ein ähnliches Verhalten des Photostroms an Proben mit weniger rauschfreiem Coulombblockade-Verhalten ist weiter unten beschrieben (**Abb. 62**).

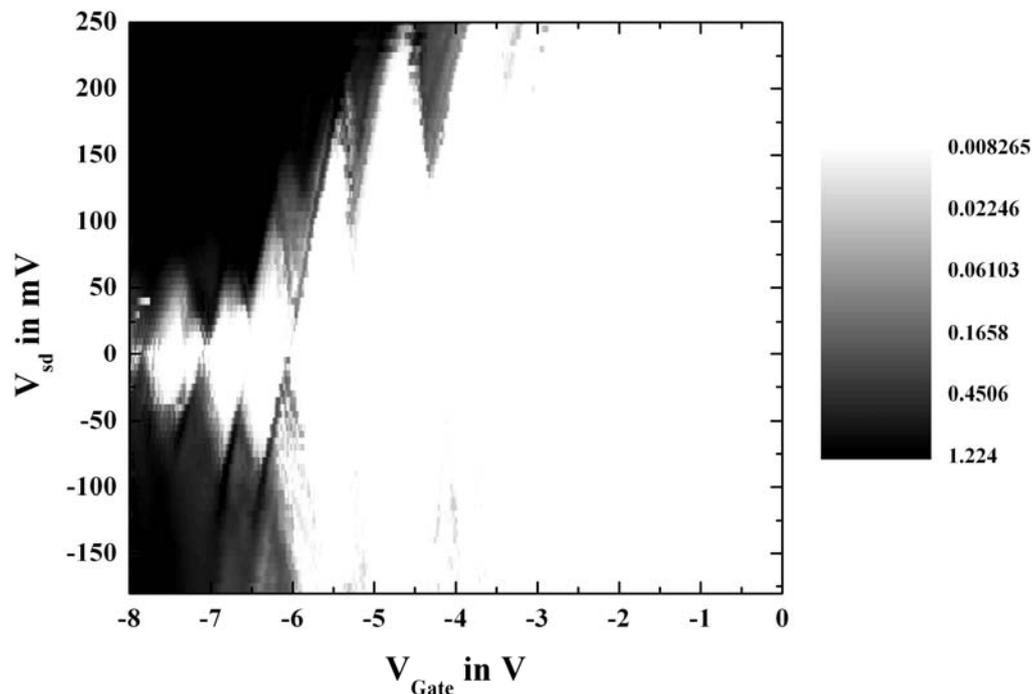


Abbildung 54 Graustufendiagramm für Probe pdswnt1_g2 bei 4 K, Leitwert in μS

Für die ersten Coulomb-Blockade-Diamanten neben dem Bandlückenbereich, ist es schwierig eine Charakterisierung zu treffen. Wie bei JARILLO-HERRERO (2004) zu sehen ist, reichen die bei 4 K aufgenommenen Daten noch nicht für eine gute Auflösung aus, um die feinen Resonanzen aufzunehmen, die Diamanten scheinen sich daher nicht zu schließen. Es ist jedenfalls schwierig aus den Daten den Konversionsfaktor α zu bestimmen. Für einen der ersten Diamanten ergibt sich 0.154, für den übernächsten Nachbarn schon nur 0.073. Damit ist es auch nicht mehr so einfach eine Größendimension für den Quantenpunkt anzugeben. Er läge hier bei 100 nm und 300 nm. Es ist jedoch nicht mehr die einfache Bestimmungsformel anwendbar, da die Einteilchenenergie nicht mehr zu vernachlässigen ist. Wie an einer kleinen Unregelmäßigkeit in der Abfolge der Diamanten bei -7 V zu sehen ist, dürfte das Nanotube nicht ohne Verunreinigungen sein. Alternativ sorgen Wechselwirkungen mit der Oberfläche für diese Unregelmäßigkeit. Leider sind keine Daten über das Verhalten bei stärker negativen Gatespannungen vorhanden, so dass die Größenentwicklung der Coulomb-Blockade-Diamanten nicht nachvollzogen werden kann. Es ist davon auszugehen, dass das vorhandene Diagramm den Bereich eines Coulomb-Blockade-Regimes mit wenigen Löchern oder sogar bis hin zu einem Loch zeigt. Wie die Kennlinie bei 185 K zeigt (Abb. 55), liegt bei der Probe nur Löcherleitung vor, zu hohen positiven Gatespannungen wurde kein Stromanstieg beobachtet.

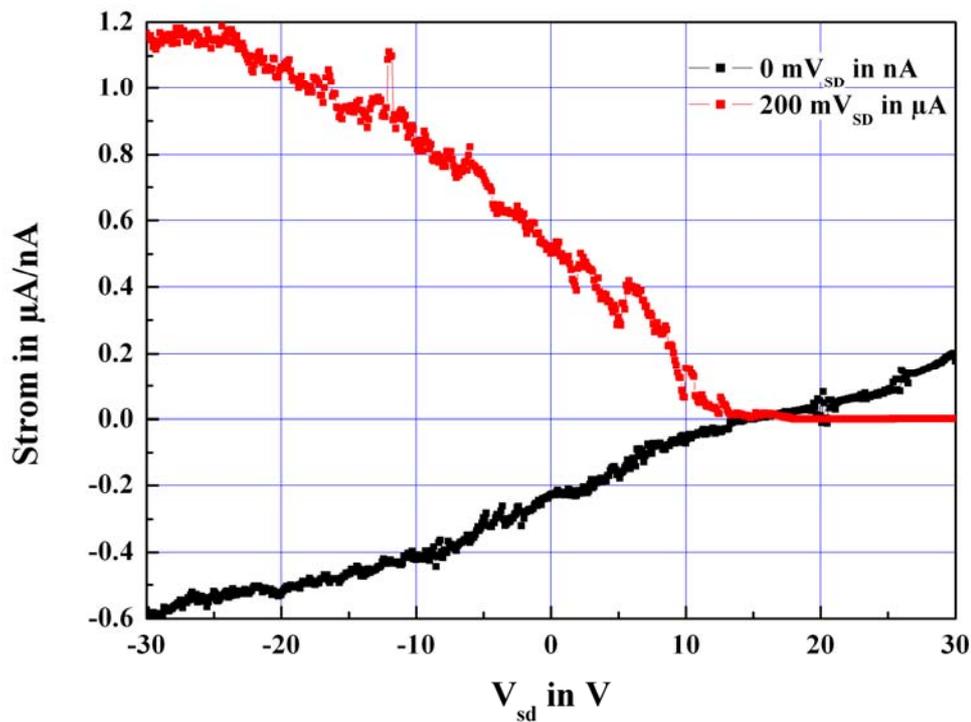


Abbildung 55 Strom-Spannungskennlinie für pdswn1_g2 bei 185 K

d. Bandstrukturphänomene

Während Coulombblockadephänomene in Nanotubes oft nur die Dimension des Nanotubes, d.h. seine Länge und in beschränktem Ausmaß seinen Durchmesser manifestieren, überdecken sie oft Phänomene, die enger mit der Bandstruktur eines Nanotubes verbunden sind. In **Abb. 56** ist die Gatespannungsabhängigkeit einer Probe bei einer Temperatur von 54 K zu sehen. Am meisten fällt dabei der gestufte Verlauf des Probenstroms auf, es sind dabei bei höherer SD-Spannung fünf Anstiege mit darauf folgenden Plateaus zu sehen, die Anstiege der 600 mV_{SD}-Kurve liegen bei 4.95 V, 1.85 V, -1.6 V, -5.1 V und 8.15 V, während die Plateaus bei 3.75 V, 0.9 V, -2.35 V, -6.35 V und -9.8 V erreicht werden. Ihr Abstand ist ähnlich jedoch nicht exakt äquidistant, mit Werten von 3 V bis 4 V. Eine mögliche Interpretation dieser Messung ist, dass mit Hilfe der Gatespannung das Fermi-niveau durchgeschoben wird und die verschiedenen Niveaus der eindimensionalen Subbänder erreicht werden. Ähnliche Plateaus werden von BABIC (2003b) und BIERCUK (2005) berichtet und mit van Hove Singularitäten in Verbindung gebracht. Im Vergleich zu der hier gemessenen Probe sind dort die Kontaktwiderstände jedoch deutlich niedriger, so dass in einem Regime nahe des idealen Leitwertes eines Nanotubes gemessen werden kann. Als

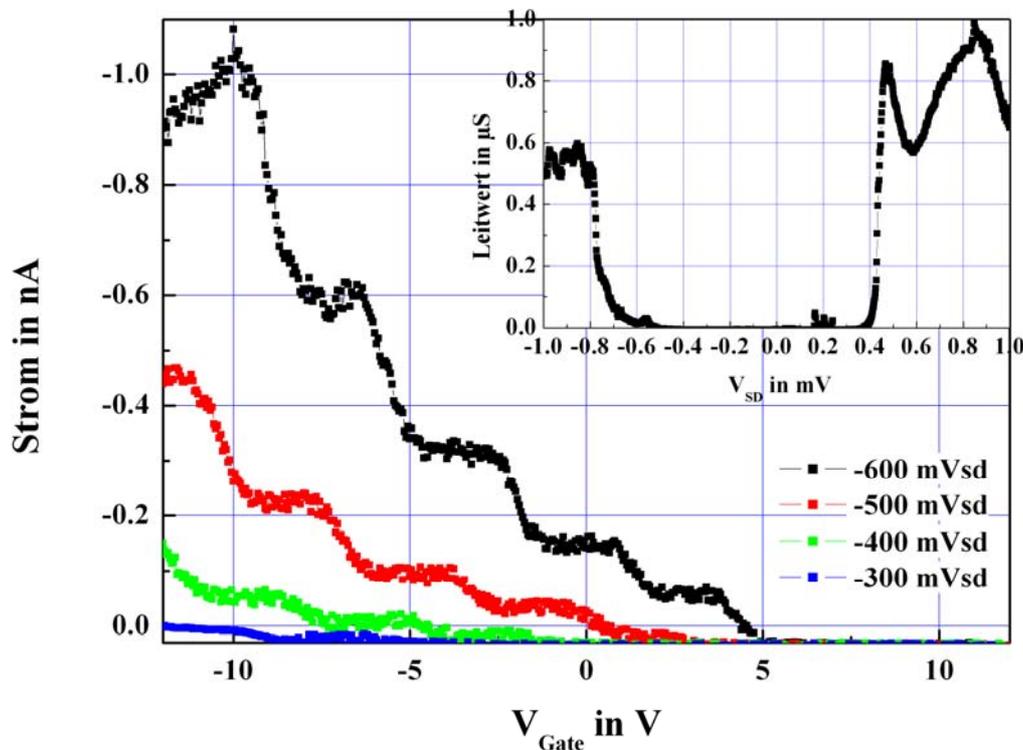


Abbildung 56 Gatespannungsabhängigkeit von Probe highpad7_e5 bei 54 K und verschiedenen SD-Spannungen, das Inset zeigt den Leitwert in Abhängigkeit von der SD-Spannung

alternative Erklärung könnte Coulomb-Blockade herangezogen werden. Es wurde jedoch bei 54 K gemessen, bei dieser Temperatur wurden bei anderen Proben keine Coulombblockadeoszillationen gesehen. Die Abstände der Stufen sind zudem relativ groß, so dass eine kleine Coulomb-Blockade-Insel, mit entsprechend hohen Ladeenergien, angenommen werden müsste. Beim weiteren Abkühlen auf 4 K wurde die Probe zerstört, so dass keine temperaturabhängigen Messungen durchgeführt werden konnten. Ähnliche Stufen, wenngleich nicht so ausgeprägt, wurden an einer defektreichen Probe gemessen. Die Messung erfolgte bei 77 K und zeigt bis zu vier Anstiege mit folgenden Plateaus (**Abb. 57**). Wie in **Abb. 52** zu sehen ist haben die Oszillationen bei 4 K eine kurze Periode, wenn die Stufen bei 77 K jedoch als durch Coulombblockade verursacht interpretiert werden, so treten auch hier sehr hohe Ladeenergien auf, womit die Insel sehr klein sein muss. Beide Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen können jedoch in Übereinstimmung gebracht werden, wenn angenommen wird, dass bei 77 K nur die Coulombblockade einer sehr kleinen Insel sichtbar ist, jedoch für die Anderen, ebenfalls defektinduzierten Inseln, erst bei tieferen Temperaturen die Barrierenhöhe groß im Vergleich zu $k_B T$ genug wird um Blockade auftreten zu lassen.

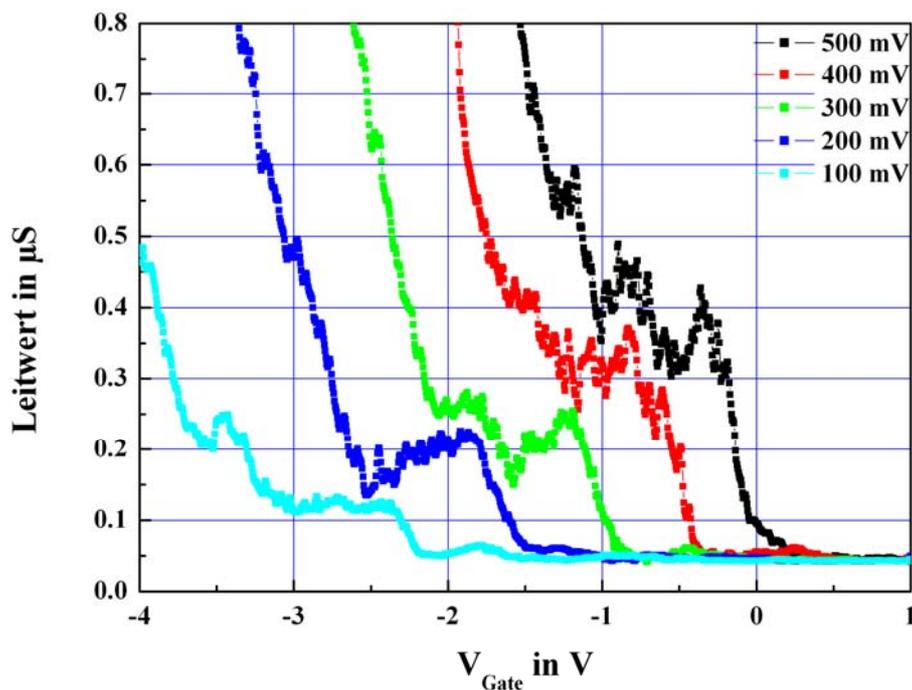


Abbildung 57 Gatespannungsabhängigkeit des Leitwertes von Probe swnt3_f4 bei 77 K

2. Photostrommessungen an SWNT und MWNT

Im Folgenden werden die Ergebnisse der optisch modulierten Leitwertmessungen vorgestellt. Dabei wird Photoleitung in Abhängigkeit von SD-Spannung und Gatespannung untersucht. Neben den elektrischen Parametern wird auch die Photonenenergie, die Frequenzabhängigkeit sowie die Temperaturabhängigkeit untersucht. Wenngleich es zu den elektrischen Eigenschaften von SWNT, sowie zu rein optischen Messungen eine unüberschaubare Anzahl an Arbeiten gibt, sind die bisherigen Arbeiten zu Photostrommessungen an Nanotubes abzählbar. So sind einige Messungen an großen SWNT-Ensembles mit Filmdicken von 25 nm (TAKENOBU 2006), hunderten Nanometern (FUJIWARA 2001, WU 2004, ITKIS 2006, LIEN 2006) bis zu einigen Mikrometern (LEVITSKY 2003, LU 2006, WEI 2006) durchgeführt worden. Es kommen auch photoelektrochemische Messmethoden zum Einsatz (BARAZZOUK 2004, CASTRUCCI 2006). Dabei wird in Lösung gemessen, wobei die Nanotubefilme an einer transparenten Elektrode adhiert sind. Gänzlich in Lösung messen BUNNING (2004, 2005). Hierbei bewirken durch Licht auf den Nanotubes bewegte Ladungen einen Ladungstransport auf außen angebrachten Elektroden. Eine ebenfalls indirekte Messmethode um Photostrom an Nanotubes zu messen verwenden MOHITE (2005, 2006). Es wird der Nanotubefilm als eine Elektrode eines Kondensators verwendet und der photogenerierte Verschiebungsstrom gemessen, wodurch das SNR gegenüber konventionellen Methoden erhöht ist, da kein Dunkelstrom fließt.

Die Messungen an großen Ensembles geben, bedingt durch die geringen Probenwiderstände, hohe Photostromsignale und wurden teilweise auch energieaufgelöst sowie temperaturabhängig gemessen. Proben mit einzelnen SWNT oder Bündeln davon ergeben deutlich niedrigere Signale, daher werden zum Teil sehr hohe Lichtintensitäten eingesetzt (BALASUBRAMANIAN 2004, 2005, 2006). Zur Einzel-SWNT-Untersuchung wird meistens eine Transistoranordnung gewählt (FREITAG 2003, QIU 2005, MARCUS 2006), die Messungen erfolgen bei 300 K, nur OHNO (2004) kühlen die Proben bis 10 K herunter. Die meisten Messungen sind auf den mit einem normalen Tisa-Laser erreichbaren Spektralbereich beschränkt, entsprechend 700 nm bis 1000 nm respektive 1.24 eV bis 1.77 eV. Bemerkenswerte Messungen werden von LEE (2005, 2007) in einer p-n-Dioden-Anordnung (LEE 2004) erzielt. Dabei ist es möglich über eine Split-Gate-Geometrie in einem einzelnen SWNT einen p-n-Übergang zu erzeugen. Die asymmetrische Bandstruktur in den freitragenden SWNT erlaubt dabei eine außerordentlich hohe Sensitivität. Diese löst Photoströme, bei im Vergleich zu anderen Arbeiten sehr niedrigen Intensitäten, über einen Spektralbereich von 0.5 eV bis 1.5 eV auf.

a. Zweiterminale Photostrommessungen

In den Messungen zeigte bei weitem nicht jede kontaktierte Probe, an der elektrischer Transport messbar war, eine Reaktion auf Licht. Im Gegenteil, das Hauptproblem bestand in der geringen Ausbeute an photoaktiven Proben. Dabei erfolgt nochmals eine Selektion durch die verwendbaren Strahlquellen. Die Proben zeigen in Tests mit einer

leistungsstarken Weißlichtquelle oder einem gut fokussierten HeNe-Laser die besten Signal-Rausch-Verhältnisse. Für wellenlängenabhängige Messungen ist das Fourierspektrometer geeigneter als das Gitterspektrometer, in dem sehr viel Leistung verloren geht. Nicht jede Probe, die auf Anregung durch das Fourierspektrometer eine Reaktion zeigt, lässt eine wellenlängenabhängige Messung zu. Das Rauschen verhindert oft die Aufnahme eines verwertbaren Interferogramms. Der gewählte Ausweg, die Verwendung eines durchstimmbaren Lasers erweitert die verwertbare Probenzahl ein bisschen, oft ist es dennoch erforderlich länger zu integrieren. Das Problem der geringen Responsivität der Proben ist auf die Anregungsintensität zurückzuführen. Diese liegt um mindestens einen Faktor 40 unter den Anregungsintensitäten vergleichbarer Messungen, in denen Intensitäten eines Tisa-Lasers von 1 kW/cm^2 erreicht wurden (FREITAG 2003). BALASUBRAMANIAN (2004) messen in einem konfokalen Aufbau in Bereichen von 0.5 MW/cm^2 bis 7 MW/cm^2 . Mit den verwendeten HeNe- und Tisa-Lasern werden Intensitäten von 25 W/cm^2 erreicht. Der verwendete Kryostat bedingte einen relativ großen Arbeitsabstand, weshalb der fokussierte Strahl mit Durchmessern in der Größenordnung von $100 \mu\text{m}$ immer noch relativ groß war. Zudem verschlechterte bei der Verwendung des Tisa-Lasers die Durchleitung durch eine Multimode-Glasfaser die Strahlqualität weiter. Im Falle des Fourierspektrometers beträgt die kleinste erzielbare Spotgröße ca. 0.25 cm^2 , so dass die maximalen Intensitäten mit 40 mW/cm^2 deutlich unter 1 W/cm^2 liegen. Die Spotgröße wird durch die Größe der Heizwendel der Lichtquelle limitiert. Es ist damit bei Raumtemperatur selbst an Ensemblemessungen nicht genügend Signal zu erzielen.

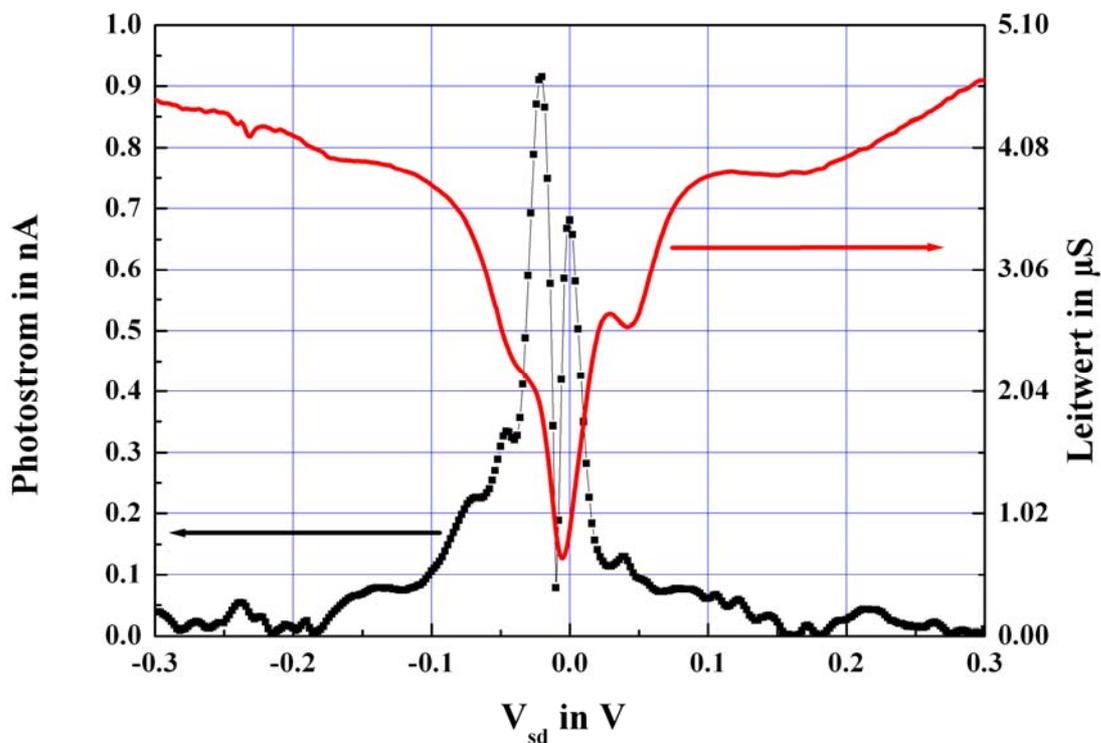


Abbildung 58 Photostrom und Leitwert von Probe highpad8_c8 bei 4 K, optische Anregung mit HeNe-Laser und 3.1 kHz Chopperfrequenz

Wenngleich die einfache Wiederholbarkeit der Ergebnisse an unterschiedlichen Proben bei der Photostrommessung insbesondere in der Energieabhängigkeit fehlte, konnte an einigen Proben Photoleitung unter Variation verschiedener Parameter gemessen werden. Dabei können Gemeinsamkeiten unterschiedlicher Proben herausgefunden werden.

Am einfachsten ist die Abhängigkeit des Photostroms von der anliegenden Source-Drain-Spannung zu messen. Dabei wird wie in **Kap. V** beschrieben mit einem Lock In-Verstärker gemessen. In allen Messungen geht dabei das Signal ohne anliegende Spannung auf Null herunter, während es meist schon bei kleinen SD-Spannungen ansteigt. Daraus kann geschlossen werden, dass photovoltaische Effekte bei den hier durchgeführten Experimenten vernachlässigbar sind. Diese Effekte treten vor allem am Übergang zu den Kontakten auf, da die Bänder infolge der Schottky-Kontakte lokal stärker verbogen sind, so dass hier ein lokales Feld zur Trennung von Elektronen und Löchern führt und eine Offset-Photospannung erzeugt. BALASUBRAMANIAN (2005) sehen bei orts aufgelösten Photostrommessungen mit extrem hohen Anregungsintensitäten auch ohne anliegende Spannung einen Photostrom, wenn nahe an den Kontakten angeregt wird, der auf die Bandverbiegung zurückgeführt wird. Mit der hier verwendeten Auflösung war eine gezielte Beleuchtung nur an einem Kontakt nicht möglich.

Um sicher zu gehen, dass der Photostrom tatsächlich lichtinduziert ist, wird dabei anfangs immer eine Photostrommessung mit Lichtquelle, sowie eine Vergleichsmessung mit abgeschatteter Quelle gemacht. Schwach bis gar nicht reagierende Proben werden damit von interessanten Kandidaten unterschieden.

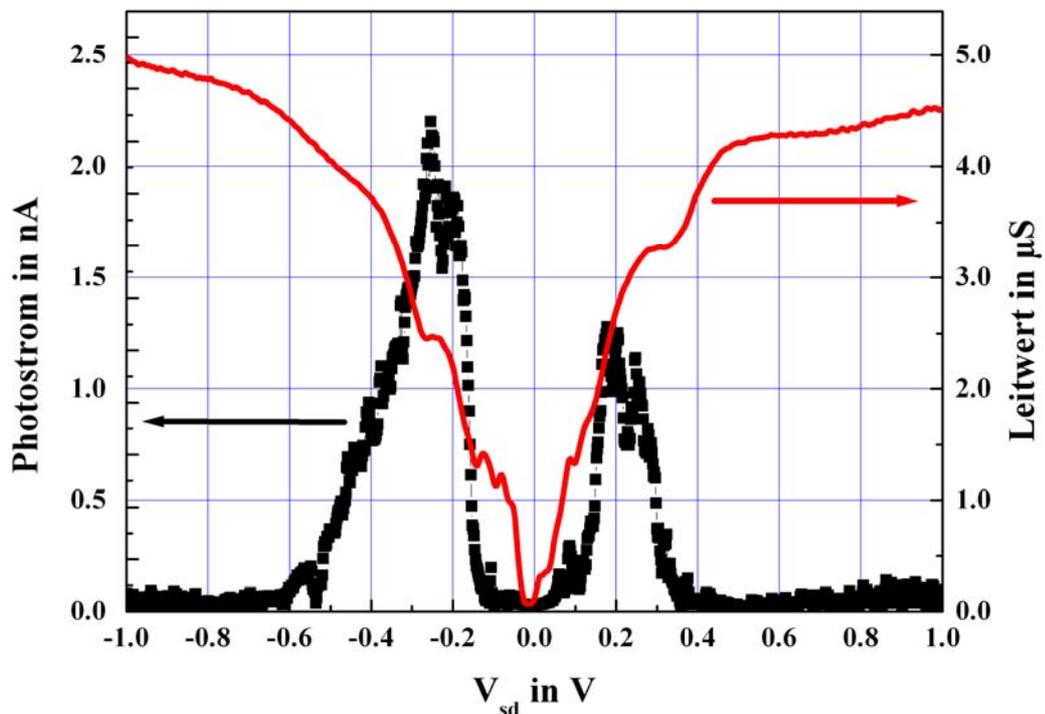


Abbildung 59 Photostrom und Leitwert für Probe highpad8_c6 bei 4 K, optische Anregung mit Tisa-Laser bei 905 nm mit 6.3 kHz Chopperfrequenz

Die aus den Messungen erhaltenen Photostromkurven können grob in zwei unterschiedliche Typen eingeteilt werden. Bei vielen Proben ist ein deutlich ausgeprägtes Photostromsignal nur bei niedrigen SD-Spannungen zu erkennen. In **Abb. 58** ist der Photostrom sowie der Leitwert einer photoaktiven Probe zu sehen. Der Photostrom ist dabei als Absolutwert aufgetragen, wie er vom Lock In aufgezeichnet wird, mit dem ebenfalls aufgezeichneten Phasenwinkel kann das Vorzeichen des Photostroms bestimmt werden. Dieses ist bei positiven Spannungen auch positiv und bei negativen Spannungen negativ, um Null erfolgt ein Phasensprung. In der Abbildung ist der ebenfalls bei 4 K gemessene Leitwert der Probe angetragen, um 0 mV ist ein ausgeprägtes Minimum zu erkennen, das mit Coulombblockade begründet werden kann. Die Blockade wird schon bei sehr geringen Spannungen aufgehoben und der Leitwert steigt stark an, in dieser Flanke liegt auch das Maximum des Photostroms, der daraufhin abnimmt und ab 200 mV gänzlich verschwindet. In **Abb. 59** ist eine sich ähnlich verhaltende Probe gezeigt, hier ist das Coulombblockadegap größer und ausgeprägter. Ein signifikanter Photostrom setzt auch erst ab 100 mV ein und erreicht wiederum sein Maximum in der steilen Leitwertflanke. Danach fällt der Photostrom zu höheren SD-Spannungen ab, wobei hier eine Asymmetrie zu sehen ist, die sich in der Leitwertkurve wieder erkennen lässt.

Neben dieser Photostromkennlinie gibt es auch Kennlinien, bei denen das Photosignal nicht wieder verschwindet. Der Photostrom steigt mit höheren SD-Spannungen an und sättigt in einigen Proben, geht jedoch nicht auf Null zurück. In **Abb. 60** sind Photostrom und Leitwert eines MWNT bei 4 K gezeigt, welches ein entsprechendes Photostromsignal zeigt. Im Vergleich zu **Abb. 58** geht dabei der Leitwert der ZBA um

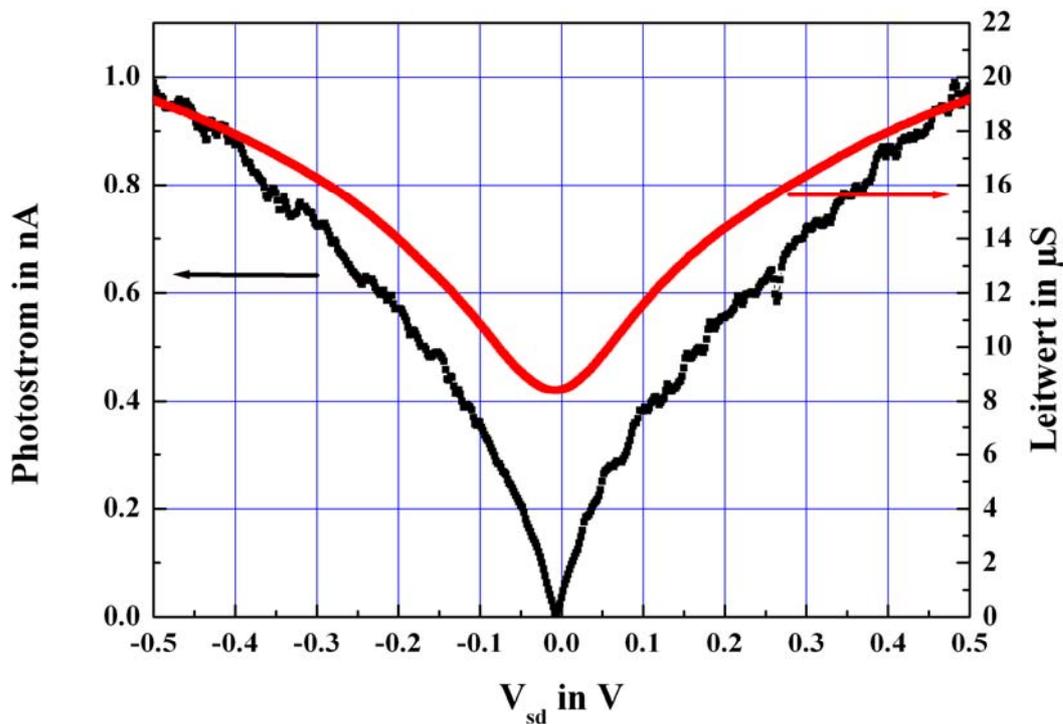


Abbildung 60 Photostrom und Leitwert der Probe nt13_j6 bei 4 K, Anregung mit Weißlicht und einer Chopperfrequenz von 220 Hz

0 mV nicht so stark zurück und ist insgesamt deutlich größer. Die Probe hat keine sehr hohen Kontaktwiderstände, weshalb sie sich auch nicht in einem ausgeprägten Coulombblockaderegime befindet, der Photostrom nimmt analog zum Leitwert mit der Spannung zu. Es treten also phänomenologisch zwei verschiedene Typen von Photostromkennlinien auf, eine mit Coulombblockade verbundene, sowie eine normale mit der SD-Spannung monotone Photoleitung.

Da der Lock In-Verstärker nur die Differenz zwischen Stromfluss unter Lichteinfall, sowie ohne Lichteinfall misst, sollte diese Differenz auch in der normalen Strom-Spannungskurve zu sehen sein. Das ist auch der Fall, jedoch muss dazu fast immer zu sehr großen Verstärkungen (10^9) gegangen werden, so dass nur ein sehr schmaler Ausschnitt um den Nullpunkt aufgenommen werden kann, typischer Weise wenige 10 mV. Andernfalls ist der Unterschied im reinen Strom nicht zu erkennen, da die Strom-Spannungs-Kurven quasi aufeinander liegen, wobei eine Subtraktion der Kurven bei wenig verrauschten Messung einen Photostrom zeigt. An einer metallischen MWNT-Probe konnte jedoch ein sehr starker statischer Photostrom gemessen werden (**Abb 61**), der schon in der IV-Kurve ersichtlich ist. Nach Subtraktion erreicht dieser bis zu 200 nA und sättigt bei höheren SD-Spannungen. Dieses hohe Signal ist zum Teil auch auf den Frequenzgang zurückzuführen, auf den weiter unten eingegangen wird. Der Stromfluss ist unter Lichteinfall erhöht, dabei ist kein Offset im Nullpunkt der Spannung zu sehen, wie im Inset am reinen Photostrom zu erkennen ist. Der Photostrom ist qualitativ dem Photostrom aus **Abb. 59** identisch, womit eine Äquivalenz von Lock In-Messung und reiner Strommessung bestätigt ist.

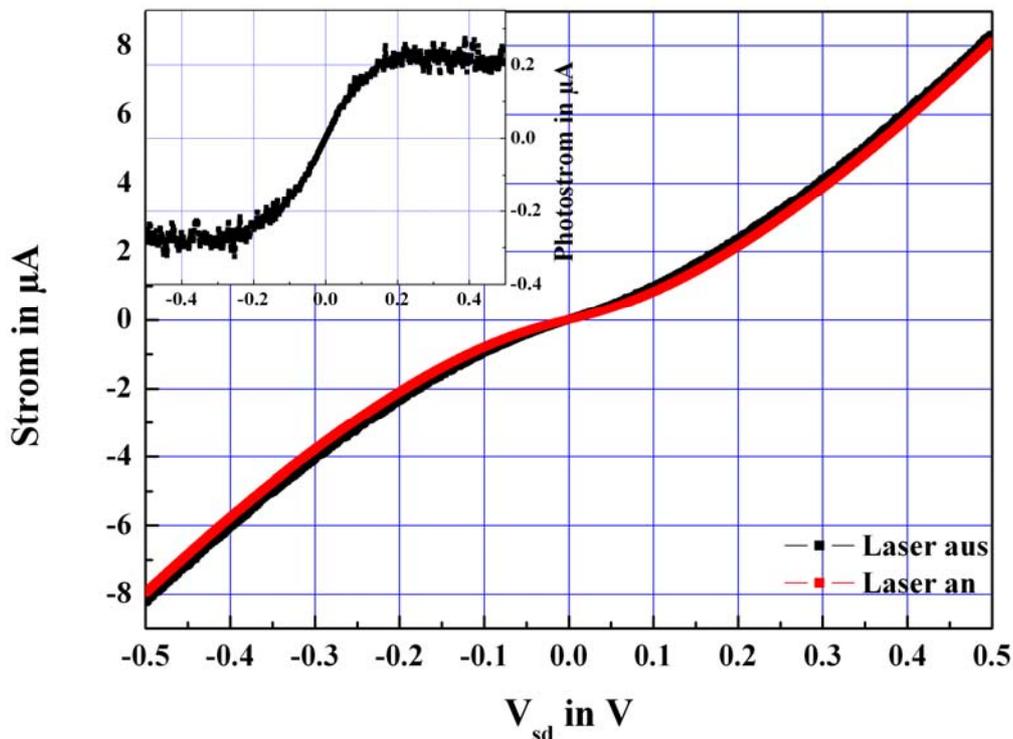


Abbildung 61 Strom-Spannungskennlinie von nt13_j8 bei 4 K mit/ohne Lasereinstrahlung, verwendeter Laser: Tisa gepulst bei 830 nm, Inset: Differenz der beiden Kurven

Wie schon gezeigt, kann bei den Photostrommessungen ein Probentypus gefunden werden, der an die Coulomb-Blockade angelehnt zu sein scheint. Dieses ist nur auf Basis eines Vergleiches unterschiedlicher Strom-Spannungs-Kennlinien festgestellt worden. Dabei wird jedoch nur auf Basis eines Blockadebereichs um den Ursprung geschlossen, dass Coulombblockade vorliegt. Es kann aber auch in gatespannungsabhängigen Photostrommessungen nachvollzogen werden. Nicht jede Probe zeigt gut ausgeprägte Coulombblockade-Oszillationen, die Messung kann z.B. relativ verrauscht sein. Aus diesem Grunde, und weil sie auch einen hohen Grad an Langzeitstabilität erfordern, gibt es nur relativ wenige Proben mit aufgenommenen sogenannten Photostromgraustufendiagrammen, die mit den Leitwertgraustufendiagrammen verglichen werden können. In **Abb. 62** sind die Messungen von Leitwert und Photostrom für die gleiche Probe gegenübergestellt. Die absolute Lage der Blockadebereiche ist nicht exakt vergleichbar, da die Leitwertmessung mit einer kürzeren Zeitkonstante aufgenommen wurde, bei Photostrommessungen wurde meistens länger integriert, da sie verrauschter sind. Es ist allerdings schon im Leitwertbild zu sehen, dass die Probe nicht rauscharm war, jedoch sind eindeutig gut ausgebildete Coulombblockadediamanten im Löcherleitungsbereich zu erkennen, deren Größe mit zunehmend negativer Gatespannung abnimmt. Es ist von einem defektreichen Nanotube auszugehen, die genauen Coulombblockadecharakteristika sind hingegen schwer abzuleiten. So könnte sich der relativ große Diamant um -3 V auch aus mehreren kleinen Diamanten aufbauen, wie bei tieferer Gatespannung auch zu sehen ist. Im Photostromdiagramm sind gute Übereinstimmungen mit dem Leitwertbild auszumachen. Insbesondere ist der Photostrom im Blockadebereich niedriger Leitwerte ebenfalls Null und hat sein Maximum dann gerade im Übergangsbereich von Blockade zur ersten Resonanz. Ähnlich wie in den gezeigten Source-Drain-Kennlinien nimmt der Photostrom bei höheren Spannungen wieder ab.

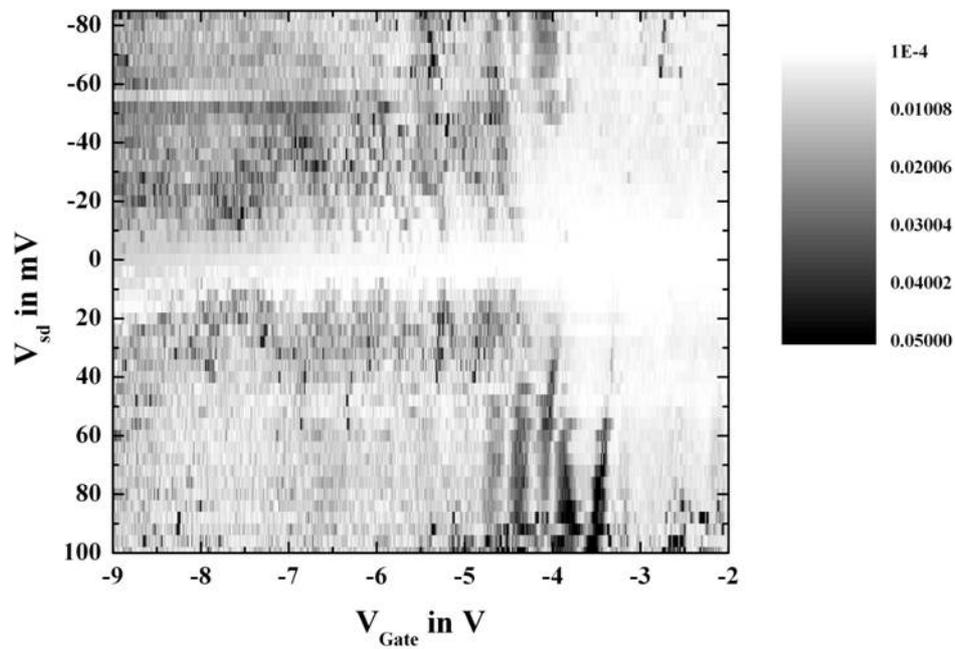
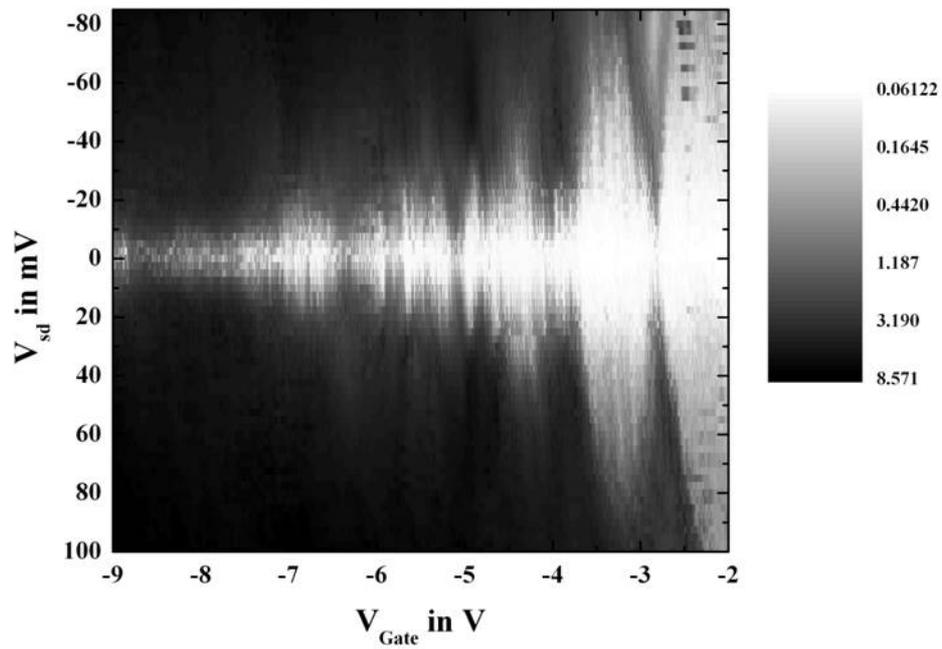


Abbildung 62 Vergleich des Leitwertgraustufendiagramms (oben in μS) mit dem Photostromgraustufendiagramm von pdswnthf6_e9 (unten in nA) bei 4 K, Anregung mit HeNe-Laser bei 3.1 kHz

b. Störsignale

Bevor auf weitere Charakteristika des Photostroms eingegangen wird, soll noch auf mögliche Probleme hingewiesen werden, die bei den Photostrommessungen auftreten können. Wie oben erwähnt kann eine Photoreaktivität gemessen werden, die nur auf Rauschen zurückzuführen ist. Mit einer Kontrollmessung ohne Licht kann dieser Fall jedoch einfach ausgeschlossen werden. Es kann allerdings vorkommen, dass bei Photostrommessung ohne Licht ein deutliches Signal auftritt, in einigen Fällen gab es ein Übersprechen des Choppers zum Lock In-Verstärker. Als Quelle konnte dafür ein stark verbogenes Chopperblatt ausgemacht werden, welches bei bestimmten Frequenzen ein Signal-Artefakt erzeugte, wie in **Abb. 63** zu sehen ist. Hier sind zwei Messkurven bei 0 mV angelegter Spannung und ohne Beleuchtung in Abhängigkeit der Chopperfrequenz gezeigt. Die Photostromsignale bei bestimmten Frequenzen über 100 Hz sind reproduzierbar, aber nur Artefakte. In normalen Messungen treten Störsignale nur bei Vielfachen von 50 Hz auf, dabei ist das Signal bei 50 Hz am größten.

Eine weitere Quelle für Photosignal von Nanotubes, das nicht in den Nanotubes entsteht, wird bei FREITAG (2003) erwähnt. An der Grenzfläche zwischen hochdotiertem p-Typ Silizium und dem Siliziumoxid wird eine Photospannung generiert, die sich bei Betrachtung des Stroms unter gechopptem Licht am Oszilloskop als Spitzen bei jedem Wechsel von An nach Aus und von Aus nach An bemerkbar macht. Diese Photospannung bewirkt auch eine Verschiebung der Gatespannung, so

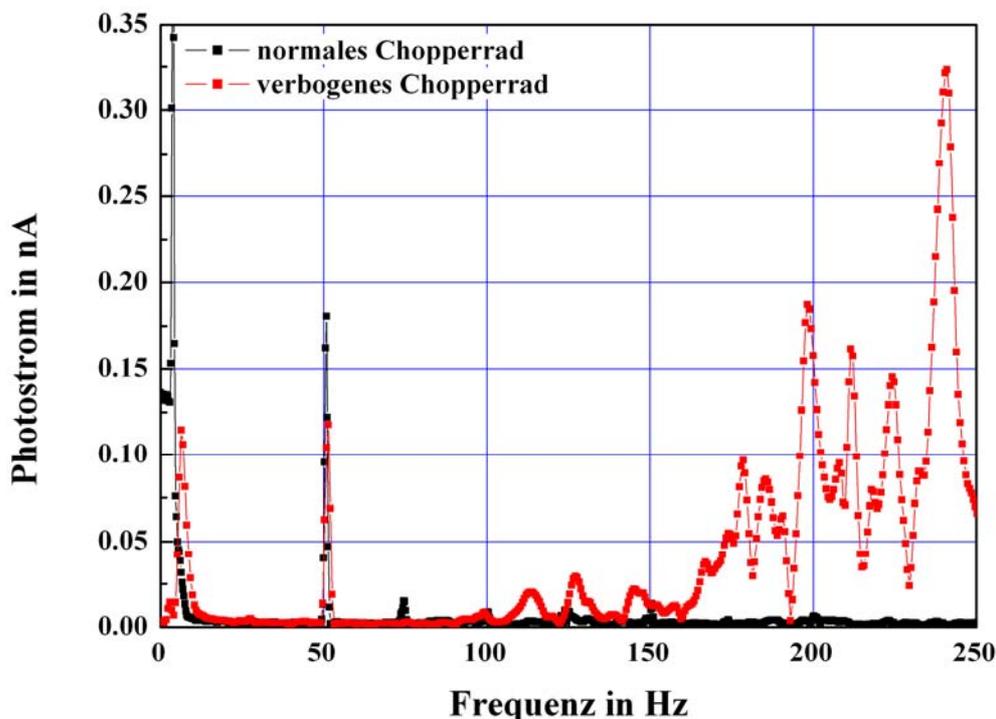


Abbildung 63 Photostromartefakt in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz an Probe nthf1_f7 bei 4 K ohne anliegende Spannung (0 mV_{SD}) und ohne Lichteinfall

dass die Probe beeinflusst werden kann. Diese Spitzen wurden in den hier gemachten Messungen nicht gesehen, unter anderem aufgrund der niedrigen Intensität, die um ein Vielfaches unter der von FREITAG (2003) lag. Normalerweise wurde das Signal ebenfalls an einem Oszilloskop betrachtet, wobei sehr kurze Photospannungsspitzen bei hohen Verstärkungsfaktoren des Stromverstärkers herausgefiltert werden. In den hier verwendeten Proben kann analog argumentiert werden, bis auf dass das Substrat n-Typ dotiert ist, und damit Ladungen negativer Polarität an der Grenzfläche sitzen.

MARCUS (2006) untersuchen eingehender die Effekte des Photogatings an Nanotubes. Mit Photogating ist die schon erwähnte zusätzliche Spannung gemeint, die durch Lichteinstrahlung entsteht. Am Oszilloskop wird dabei das gleiche Muster wie bei FREITAG (2003) gesehen, eine Stufenfunktion mit Spitzen. Die Spitzen werden jedoch als kapazitive Umladevorgänge interpretiert, während die Plateaus dem Strom entsprechen, der durch die Photogatespannung induziert ist. Im Detail werden durch Beleuchtung Elektronen im hochdotierten Silizium erzeugt. Ladungen an der Grenzfläche zum Oxid erzeugen eine Bandverbiegung, so dass die erzeugten Elektronen, respektive Löcher, an die Grenzfläche wandern und einen Teil der Ladungen ausgleichen. Dadurch ändert sich das Potential, was wiederum die Bandverbiegung verkleinert (KRONIK 1999, SCHRODER 2001). Voraussetzung für Photogating ist allerdings eine ausreichende Eintiefung des Potentials, um eine wirksame Ladungsträgerfalle zu haben. In Proben, die Photogating aufwiesen, konnte von MARCUS (2006) eine nichtlineare schwache Leistungsabhängigkeit festgestellt werden, bei einer Leistungsänderung von drei Größenordnungen verdreifachte sich der Photostrom. Für das Auftreten des Effektes muss der Laserspot nicht das Nanotube treffen, die Autoren stellten bei direkter Beleuchtung des Nanotubes gegenüber einer Beleuchtung in über einem mm Entfernung eine Photostromerhöhung um den Faktor drei fest. Die erzeugten Ladungsträger bewegen sich relativ frei im großflächigen Backgatesubstrat. Durch die Benutzung von reinen Quarzsubstraten können diese Photogatingeffekte umgangen werden, allerdings fehlt dann auch der wichtige Parameter Gatespannung (CASTELLINI 2004).

Die Beobachtung angeregter Proben ohne direkte Beleuchtung des Nanotubes konnte bei den vorliegenden Messungen ebenfalls gemacht werden. In Proben, bei denen eine der SD-Elektroden kurzgeschlossen zum Backgate war, konnte ein Photosignal erhalten werden, auch wenn der Spot nicht auf der Struktur war. Diese Proben zeichneten sich durch eine sehr flache SD-Spannungsabhängigkeit aus, der Photostrom bei 0 mV ist dann von Null verschieden. Durch die genannten Charakteristika sowie durch einen Test auf die Dichtigkeit der Proben zum Substrat ist es möglich solche Proben auszuschließen. Wie im Nachfolgenden gezeigt wird, ist auch die Leistungsabhängigkeit der Proben deutlich stärker von der einfallenden Leistung abhängig, als bei MARCUS (2006).

c. Leistungsabhängigkeit

Ein ebenfalls gut zu kontrollierender Parameter ist die einfallende Lichtleistung, die absoluten Werte sind allerdings aufgrund der Schwierigkeit einer exakten Spotgrößenbestimmung nicht als exakt anzusehen. Die relativen Werte können gut angegeben werden. Für Experimente mit Weißlicht wird dessen Intensität über einen Transformator geregelt, während Messungen mit Tisa- und HeNe-Lasern mit neutralen

Dichtefiltern durchgeführt werden, nur Halbleiterlaserdioden sind ebenfalls extern gut regelbar. In **Abb. 64** ist der Photostrom in Abhängigkeit der Intensität für eine Anregung mit dem Tisa-Laser zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass der Anstieg für niedrigere Intensitäten zunächst linear verläuft, dabei steigt der Photostrom von 8 pA auf 0.08 nA, verzehnfacht sich also bei einer Verzehnfachung der Intensität. Darüber nimmt die Steigung leicht ab, bei einer weiteren Verzehnfachung der Intensität erhöht sich das Photosignal von 0.08 nA auf 0.4 nA, verfünffacht sich also. Darüber flacht das Signal deutlich ab. Im Vergleich zu Proben mit indirekter Anregung über das Backgate ist die Dynamik jedoch deutlich höher (MARCUS 2006). Die Werte wurden durch zeitliche Mittelung gewonnen, so dass eine Standardabweichung angegeben werden kann. Der Quotient von Photosignal durch seine Standardabweichung erhöht sich leicht bei stärkeren Intensitäten, die Signalqualität wird etwas besser. Für weiterführende Messungen wurde jedoch bevorzugt im linearen Bereich gemessen, zugleich wurde auf gleich bleibende Intensität des Anregungslichtes geachtet, da aufgrund der nichtlinearen Leistungsabhängigkeit eine Korrektur nicht einfach durch die Normalisierung mit der gemessenen Leistung möglich ist. Ein Erklärungsversuch für das bei stärkeren Intensitäten sättigende Verhalten kann über den Wärmeeintrag gegeben werden. Obwohl die Intensität hoch sein muss, um überhaupt einen Photostrom zu sehen, bringt ein zu hoher Leistungseintrag auch eine lokale Erwärmung der Probe mit sich. Wie unten gezeigt wird, ist der Photostrom jedoch stark temperaturabhängig und nimmt bei Erwärmung ab. Da der Strahldurchmesser des Lasers relativ groß ist, wird trotz niedriger Intensitäten relativ viel Wärme eingetragen.

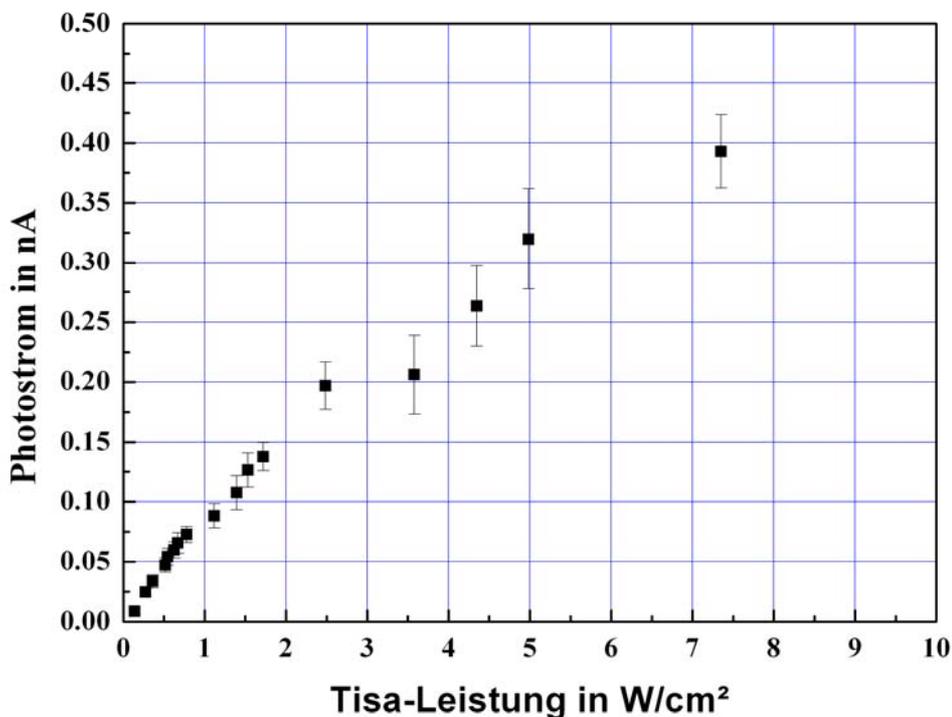


Abbildung 64 Leistungsabhängigkeit des Photostroms von Probe Highpad8_c8 bei 12 mV_{SD} und 4 K, Anregung mit Tisa-Laser bei 760 nm und 6.3 kHz Chopperfrequenz

d. Frequenzgang

Um den Photostrom näher zu charakterisieren, ist es eine einfache Möglichkeit, den Frequenzgang zu betrachten. Über die Reaktionszeit der Probe auf Licht kann der Anregungsmechanismus eingegrenzt werden. Im Lock In-Aufbau wird dazu die Frequenz des Choppers von niedrigen Frequenzen zu hohen Frequenzen durchgeföhren. Wenn das Photostromsignal bei hohen Frequenzen stark abnimmt, dann sind hauptsächlich bolometrische Effekte beitragend, da diese, abhängig von der Strukturgröße, relativ langsam sind. Noch langsamer als bolometrische Effekte sind jedoch die Auswirkungen der Photodesorption auf den Leitwert von SWNT. Dieser Effekt tritt allerdings hauptsächlich bei Bestrahlung mit UV-Licht auf, die Zeitkonstanten liegen hier bei einigen 10 s bis einigen 100 s (CHEN 2001, SHIM 2003). O₂-Photodesorption wird dabei als hauptverantwortlicher Mechanismus identifiziert und findet vor allem an SWNT-Titan-Kontakten statt, wodurch die Schottky-Barrieren beeinflusst werden (SHIM 2005). Während jedoch bei Anregung mit 5.1 eV geringe Intensitäten von 0.2 mW/cm² für eine starke Leitwertänderung der SWNT-Filme reichten, führte selbst stärkere Intensität von 1.3 W/cm² bei 1.6 eV zu keiner starken Änderung, Absorptionsmessungen vor und nach UV-Bestrahlung zeigen, dass sich die Position der Übergänge der vHS nicht signifikant ändert. In den hier vorgenommenen Messungen wurde kein driftendes Photostromsignal gemessen, was einer langsamen Änderung unter Lichteinfall entsprochen hätte. Es wurde jedoch auch nicht bei den Photonenenergien gemessen, die den stärksten Einfluss zeigten.

Bei Messungen, in denen der Einfluss von Photodesorption von geringer Bedeutung war, zeigten insbesondere solche an Filmen von Nanotubes ein bolometrisches Verhalten im Frequenzgang (ITKIS 2006). Unter bolometrischem Verhalten wird dabei ein Photostromsignal verstanden, das temperaturbedingt ist. Durch den Chopper wird der Lichtstrahl abwechselnd abgeschattet und durchgelassen, so dass auf der Probe ein Wechsel zwischen einem Zustand unter Bestrahlung und einem Zustand ohne einfallendes Licht herrscht. Die durch das Licht eingetragene Energie wird zum Großteil absorbiert, ein kleiner Teil wird reflektiert. Durch die Absorption von Licht heizt sich bei genügend großem Leistungseintrag die Probe auf, dadurch entsteht ein Unterschied in der Proben temperatur zwischen Lichteinfall und Dunkelzustand. Wie in **Kap. VI.1.b** zu sehen ist, verändert sich auch der Probenwiderstand mit der Temperatur zum Teil sehr stark. Somit ändert sich auch der Strom bei konstant anliegender Spannung, wenn der Lichteinfall eine signifikante Änderung in der Temperatur bewirkt. Diese Stromänderung wird in den Photostrommessungen aufgezeichnet. Sie enthält damit durch die bolometrischen Effekte Informationen über die Temperaturabhängigkeit des Nanotubewiderstandes. Diese bolometrischen Effekte überdecken teilweise die optische Anregung im Elektronensystem. Das bolometrische Signal kann durch die Messung des Frequenzganges gut identifiziert werden, bolometrische Effekte sind eher langsame Effekte. Allerdings muss hier zwischen dem Aufheizen im Gitter und jenen im Elektronensystem unterschieden werden (**Kap. III.7**). In der Probe muss ein Wärmeleitungsfluss nach Abschatten des Lichtes dafür sorgen, dass die Temperatur wieder abfällt. ITKIS (2006) geben die Zeitkonstante bolometrischer Prozesse mit 1 ms bis 100 ms an und beobachteten selber an freitragenden Filmen von SWNT Zeitkonstanten von 50 ms. Freitragende Bauelemente zeigen ein stärkeres bolometrisches Verhalten, da ein Wärmefluss über das Substrat

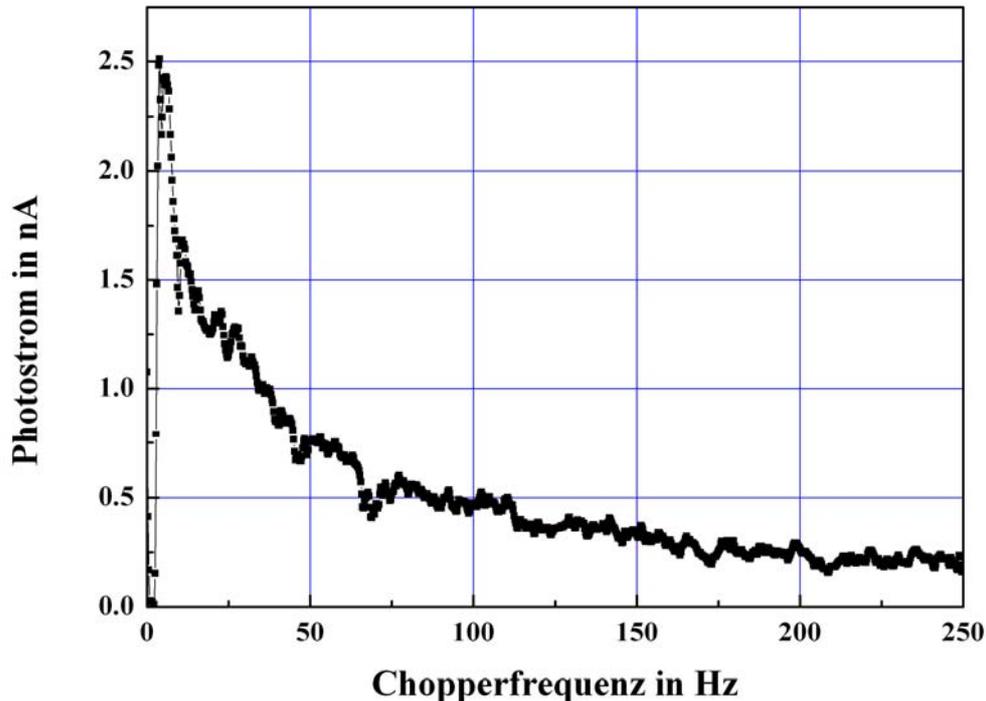


Abbildung 65 Frequenzabhängigkeit des Photostroms von Probe highpad8_f8 bei 30 mV_{SD} und 4 K, Beleuchtung mit Weißlicht, Zeitkonstante 29 ms

deutlich reduziert ist. Das Photostromsignal wird dabei zusätzlich durch Messungen unter Vakuum erhöht, Gase können andernfalls ebenfalls zum schnelleren Temperatureausgleich beitragen, weshalb das bolometrische Photostromsignal bei besserem Vakuum ansteigen sollte. ITKIS (2006) schließen, dass durch ultraschnelle Ladungsträgerrelaxationszeit der direkte Photostrom begrenzt ist und starke Elektron-Phononwechselwirkung die Probe aufheizt. Es gibt zum Frequenzgang von SWNT-Filmen noch weitere Messungen, die einen bolometrischen Photostrom nahe legen. LU (2006) ermitteln an SWNT-Filmen sogar Zeitkonstanten von über 1 s, wobei auch hier im Vakuum das Signal erhöht ist. Von Photostrommessungen an einzelnen SWNT sind ansonsten fast keine Zeitkonstanten bekannt. CASTELLINI (2004) geben für SWNT-Bündel Werte von 7.5 ms an, während der Frequenzgang an einzelnen SWNT Zeitkonstanten von 5 μ s bis 800 μ s aufweist (CASTELLINI 2005).

In den hier vorgenommenen Photostrommessungen wurden regelmäßig Frequenzgangmessungen des Photostroms gemacht. Dabei konnte in ersten Messungen eine starke Abnahme des Photostromsignals mit der Frequenz festgestellt werden. In **Abb. 65** ist der Frequenzgang des Photostroms einer SWNT-Probe bei 4 K und 30 mV_{SD} dargestellt. Die Lichtquelle ist dabei eine Projektorlampe, die zur Bündelung in einem Parabolspiegel positioniert ist. Das Signal nimmt sehr schnell von 2.5 nA auf 0.2 nA ab und hat eine Zeitkonstante von 29 ms, was unter den Werten von Nanotube-Filmen liegt und in etwa den Werten von Nanotube-Bündeln entspricht. Bei der Verwendung der starken Weißlichtquelle wurden auch bei anderen Proben vergleichbare Frequenzgänge gemessen, bei denen der Photostrom stark abfiel. Das ist nicht verwunderlich, da hierbei in einem breiten Spektralbereich mit hoher Leistung angeregt wurde und nur niedrige Chopperfrequenzen möglich sind. Der Kryostat hatte

dabei einen signifikant höheren Heliumverbrauch. Anders sehen die Frequenzgänge aus, die mit Hilfe von HeNe- oder Tisa-Lasern gewonnen wurden. **Abb. 66** zeigt den Frequenzgang der gleichen Probe wie in **Abb. 65**, die Anregung erfolgt jedoch mit einem Tisa-Laser. Der Photostrom ist über einen weiten Bereich bis 3 kHz konstant bei ungefähr 1 nA und hat nur bei niedrigen Frequenzen ein Maximum bis 2.5 nA. Wie in der Weißlichtmessung dürfte bei sehr niedrigen Frequenzen eine gerätebedingte Überhöhung enthalten sein, die zum einen vom Anlaufen des Chopperrades kommt. Bei der Messung wird durch Anlegen einer externen Spannung der Chopper von 0 Hz aus durchgefahren, so dass der Wechsel von keinem Signal auf ein sehr hohes Signal zu einem Überschwinger führt. Zum anderen sind niedrige Frequenzen im Rauschspektrum des unbeeinflussten Stromes enthalten, wie mit einem Spektrum-Analyser überprüft werden kann. Zudem können die oben schon erwähnten bolometrischen Effekte für das erhöhte Signal bei niedrigen Frequenzen sorgen. Diese sollten bei so niedrigen Frequenzen vornehmlich auf die Aufheizung des Substrats zurückzuführen sein. Der Frequenzgang der Proben mit Laserquellen kann bis 7.3 kHz aufgezeichnet werden, die Limitierung erfolgt durch die Choppergeschwindigkeit in Kombination mit der Anzahl der Schlitze auf dem Chopperblatt. Somit kann bis in einen Bereich von 100 μ s gemessen werden, wobei bis dorthin viele Proben einen flachen Verlauf des Frequenzganges zeigen, wenn mit Lasern gearbeitet wird. Die bolometrischen Effekte können also durch geringen Leistungseintrag reduziert werden, soweit sie die Gittertemperatur verändern und nicht die Elektronentemperatur. Letztere können deutlich schneller sein und werden erst bei Frequenzen deutlich jenseits der maximalen Chopperfrequenz von 7.3 kHz schwächer.

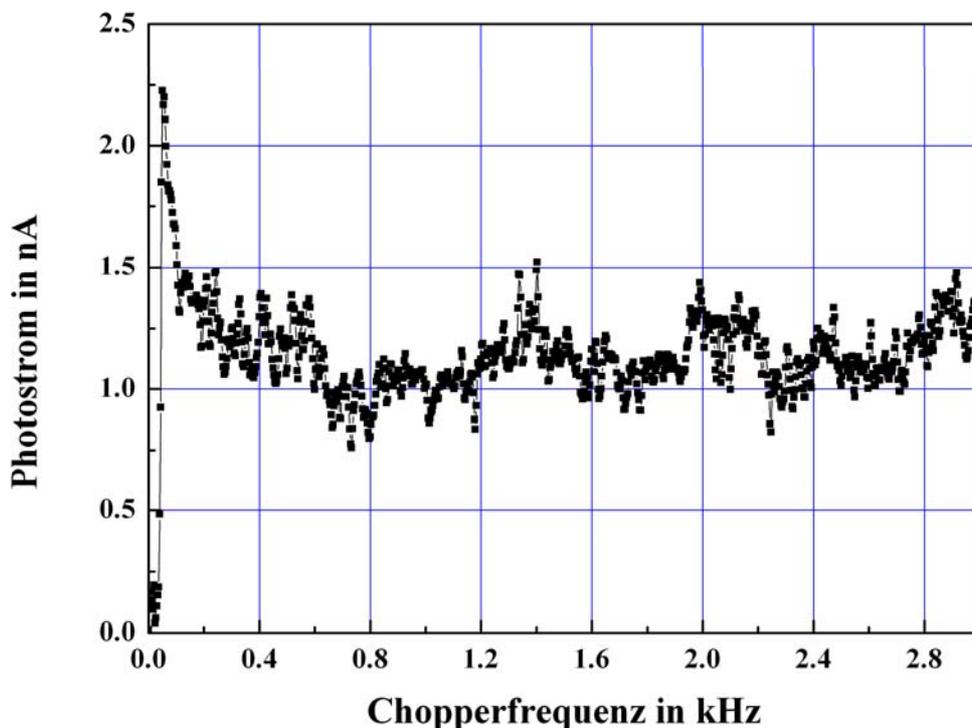


Abbildung 66 Frequenzgang des Photostroms von Probe highpad8_f8 bei 100 mV_{SD} und 4 K, Anregung mit Tisa-Laser bei 760 nm

Da sowohl die sehr langsamen Photodesorbitionsexperimente, als auch die bolometrischen Effekte stark druckabhängig sind, wurde eine im Durchflusskryostaten photoreaktive Probe auch in einen Bolometerkryostaten eingebaut, um im Vakuum zu messen. Dabei wurde keine wesentliche Photosignalverstärkung oder Abschwächung festgestellt.

Wenngleich die Choppergeschwindigkeit die Zeitauflösung in Lock In-Messungen limitiert, ist es möglich, die mit dem Aufbau bestimmbaren Grenzen für die Zeitkonstanten der Prozesse noch ein Stück weiter nach unten zu schieben. Es wurde schon darauf hingewiesen (**Kap. V.4**), dass die Zeitauflösung im elektrischen Aufbau durch den verstärkenden Strom-Spannungswandler gegeben ist. Die Zeitkonstante wird dabei umso kleiner, je niedriger der Verstärkungsfaktor ist. Es wurde daher versucht, Proben mit Verstärkungen von 10^7 zu messen. Um genügend große Signale zu bekommen, wurde dafür eine hohe SD-Spannung von 300 mV gewählt. Ein HeNe-Lasersignal wird gepulst auf die Probe geleitet, und das elektrische Signal über den Strom-Spannungswandler an ein LeCroy-Digitaloszilloskop gegeben, das von dem Chopper getriggert wird. Die resultierende Messung ist in **Abb. 67** gezeigt, dabei ist auch eine Kontrollmessung gezeigt, in der der Laser abgeschattet war. Um ein rauscharmes Signal zu bekommen, wurde über 3000 Kurven integriert. Das ist bei den kleinen Änderungen auch notwendig. Der Gleichstrom, dem das Photosignal aufsitzt, hat 80 nA, während das Photosignal ungefähr 100 pA beträgt. Der Chopper hat eine Frequenz von 3167 Hz, er erzeugt ein deutliches Rechtecksignal. Aus der Anstiegszeit kann eine noch kürzere Zeitkonstante abgelesen werden. Die Anstiegszeit für die Flanke

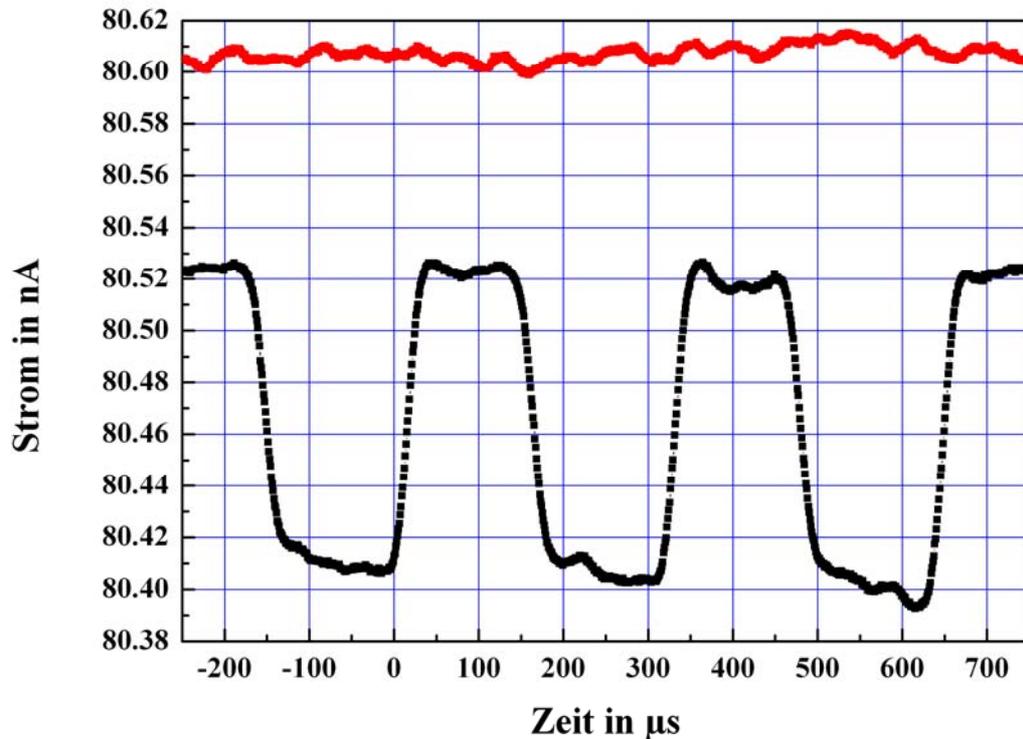


Abbildung 67 Aufnahme des gepulsten Photostromsignals von highpad8_f8 mit einem digitalen Speicheroszilloskop bei 300 mV_{SD} und 4 K, Anregung mit HeNe-Laser und 3.1 kHz Chopperfrequenz, Mittelung über 3000 Scans

des Rechtecksignals liegt deutlich unter 100 μs und kann mit 35 μs bis 40 μs angegeben werden. Das entspricht einer Frequenz von 25 kHz bis 28 kHz, hier liegt jedoch auch die Grenzfrequenz des Stromspannungswandlers für den verwendeten Verstärkungsfaktor (**Abb. 35**). Wenn bei kleineren Spannungen gemessen wird, kann zwar ein höherer Verstärkungsfaktor verwendet werden, das Rechtecksignal wird dadurch jedoch noch abgerundeter, da die Grenzfrequenz des Stromspannungswandlers noch niedriger liegt.

Die Messung von kontaktierten Nanotubes ist daher weniger geeignet, um die Zeitkonstanten der sehr schnellen elektronischen Prozesse in Nanotubes zu bestimmen, in rein optischen Messungen sind deutlich schnellere Messungen realisierbar. Es gibt jedoch auch eine Technik um mit elektrischen Signalen schnelle Messungen durchzuführen. Durch Photostromexperimente an Nanotubes in Lösung erzielen BUNNING (2004) hohe Zeitaufösungen bis 150 ps an SWNT. Dabei wird die Lösung in eine 50 Ω -Architektur eingebaut, die an einen Auston-Switch angelehnt ist (AUSTON 1980).

e. Temperaturabhängigkeit

Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit können Rückschlüsse auf einige Systemeigenschaften gezogen werden, wie schon anhand der Temperaturabhängigkeit des Leitwertes und des Stromes in **Kap. VI.1.b** gezeigt wurde. Diejenigen Proben, an denen Photostrom gemessen werden konnte, zeigten allesamt einen deutlich temperaturabhängigen Photostrom. In der Tat war es bei Raumtemperatur nicht möglich Photostrom zu messen, da zum einen das absolute Photostromsignal bei Raumtemperatur deutlich niedriger und zum anderen das Rauschen höher war. Die Proben mussten auf unter 100 K abgekühlt werden, um Photostrom messen zu können. Das deutliche Einsetzen eines Photostromsignals war dabei nicht bei allen Proben gleich, zum Teil konnte Photostrom erst unter 40 K gemessen werden. Wie in **Abb. 68** zu sehen ist, nimmt der Photostrom mit abnehmender Temperatur deutlich zu, so dass die Messungen des Photostroms meistens im Bereich um 4 K durchgeführt wurden, um beim maximalen Signal zu messen.

Bisher sind nur sehr wenige temperaturabhängige Photostrommessungen unternommen worden. An Filmen von SWNT können FUJIWARA (2001) ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit feststellen, mit deutlichem Anstieg des Photostromes zu niedrigen Temperaturen hin. Dabei soll hier einschränkend erwähnt werden, dass nur Messungen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt werden, bei Raumtemperatur und bei 10 K, daraus abgeleitete Proportionalitätsfaktoren sind daher nicht sehr gesichert. Interessant ist jedoch, dass in der spektralen Abhängigkeit die zwei beobachteten Maxima, die den ersten beiden Interbandlücken von halbleitenden SWNT zugeordnet wurden, eine unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit zeigten. ITKIS (2006) beobachten an dickeren SWNT-Filmen ebenfalls ein Ansteigen der Photoresponsivität mit abnehmender Temperatur. Diese wird jedoch als Beleg für bolometrisches Verhalten gewertet, da sie sehr genau dem Verlauf von dR/dT entspricht. Ein hoher negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes sorgt für eine gute Umwandlung von thermischen Signalen in elektrische Signale. Während die Reduzierung von Substrateinfluss und Austauschgasen den Koeffizienten erhöhen,

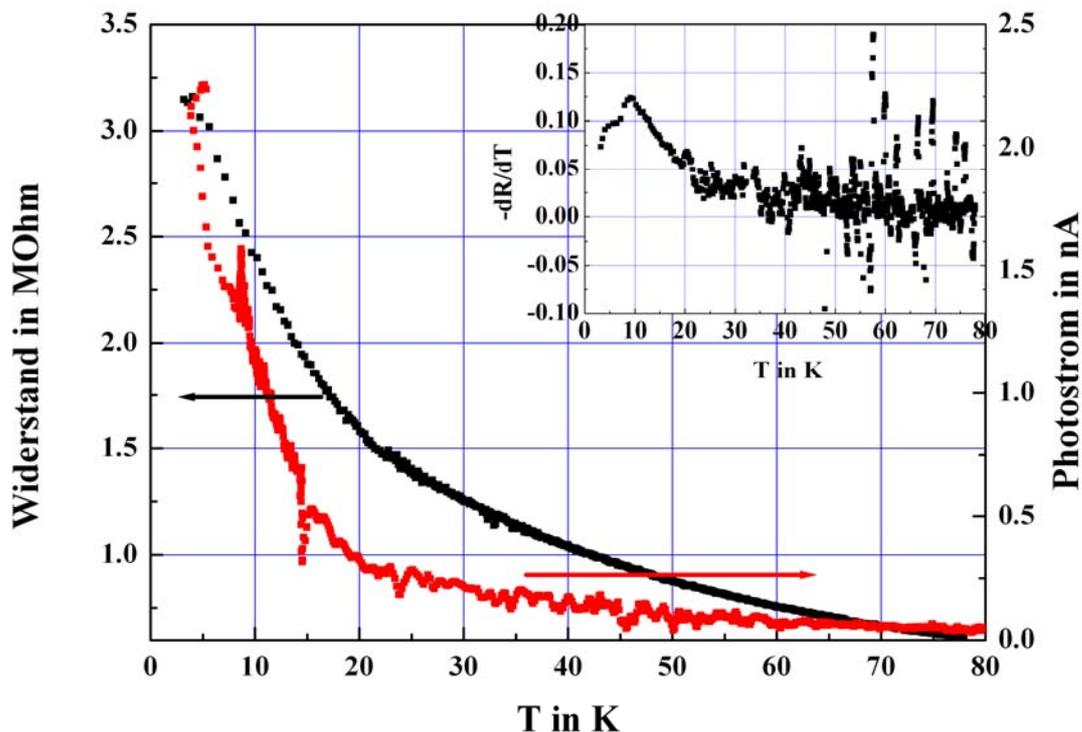


Abbildung 68 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und Photostroms von ntf12_d8, Widerstand bei 0 mV_{SD}, Photostrom bei 100 mV_{SD} mit Weißlicht und 23 Hz Chopperfrequenz, Inset: dR/dT

bewirken die zahlreichen Tunnelbarrieren zwischen den Nanotubes in einem Film eine Reduktion. Bei der Messung einer photoaktiven Probe in zwei unterschiedlichen Kryostatensystemen konnte kein wesentlicher Unterschied zwischen der Messung im gutem Vakuum eines Bolometerkryostaten ($< 10^{-6}$ mbar) und der Messung in Heliumatmosphäre gesehen werden. In diesem Fall würde eine Erhöhung der Photoresponsivität mit besserem Vakuum erwartet werden, da die Wärmeleitung über das Austauschgas reduziert ist. Allerdings wirken die elektrischen Zuleitungen und das Substrat immer noch als Wärmeleiter.

Bei einem Vergleich von dR/dT mit dem Photostrom im Inset von **Abb. 68** ist ein Ansteigen beider Werte mit abnehmender Temperatur klar zu erkennen, der Photostrom nimmt jedoch bei tiefen Temperaturen überproportional zu. Die Widerstandsdaten sind dabei aus einer Leitwertmessung bei 0 mV gewonnen, während der Photostrom bei einer SD-Spannung von 100 mV aufgezeichnet wurde. Gerade um den Nullpunkt ist die Widerstandsänderung jedoch am größten. Zudem wurde die Photostrommessung unter Bedingungen durchgeführt, die einen Anteil bolometrischer Effekte verstärkten. Bei 23 Hz Choppermodulation ist das Signal zwar sehr hoch, aber auch mit einem großen Anteil thermischer Effekte behaftet. Diese Effekte erklären einen Teil des ähnlichen Verhaltens des Photostroms in Abhängigkeit von der Temperatur mit der nach der Temperatur abgeleiteten Widerstandsänderung.

Kann die Temperaturabhängigkeit des Photostroms weiter quantifiziert werden und der Anstieg zu niedrigen Temperaturen hin noch weiter begründet werden? Normaler Weise

kann die Temperaturabhängigkeit des Photoleitwertes $\Delta\sigma(T)$ z.B. bei Halbleitern, basierend auf 3.35, mit folgender Formel

$$\Delta\sigma(T) = \Delta n(T)e\mu(T) + n(T)e\Delta\mu(T) = \Delta n(T)\frac{e^2}{m^*}\frac{l(T)}{v(T)} + n(T)e\Delta\mu(T) \quad (6.2)$$

ausgedrückt werden. Dabei ist Δn die Zahl der durch das eingestrahlte Licht erzeugten Ladungsträger und μ ihre Mobilität, die durch die Parameter effektive Masse m^* , freie Weglänge l und thermische Geschwindigkeit v beschrieben werden kann. $\Delta\mu$ drückt dabei die durch die Lichteinstrahlung veränderte Mobilität aus, die großteils auf bolometrische Effekte zurückgeführt wird und sowohl v als auch l beeinflusst. FUJIWARA (2001) unterscheiden in dieser Betrachtung ein diffusives und ein ballistisches Regime, wobei beide Regimes ein Abfallen von $\Delta\sigma$ mit steigender Temperatur zeigen. Die Temperaturabhängigkeit skaliert für das diffusive Transportregime jedoch mit $T^{-3/2}$, für das ballistische Regime aber mit $T^{-1/2}$. Der Unterschied ist hierbei die freie Weglänge, die im ballistischen Transport für temperaturunabhängig erachtet wird, im diffusiven Regime jedoch über Elektron-Phonon-Wechselwirkungen mit T^{-1} skaliert, während v in beiden Fällen nach $T^{-1/2}$ geht. Da beide Skalierungen in derselben Messung von FUJIWARA (2001) für zwei verschiedene Spektralbereiche festgestellt wurden, konnte in diesem Fall eine Abhängigkeit über die Mobilität ausgeschlossen werden. Die Mobilität ist nicht abhängig von der Energie, mit der die Ladungsträger angeregt werden. Daher wurde vorgeschlagen vorzugsweise eine Temperaturabhängigkeit der Zahl der Ladungsträger als Erklärung heranzuziehen.

f. Wellenlängenabhängigkeit

Bei Experimenten an einzelnen Nanotubes interessieren natürlich auch die elektronischen Übergänge in den Nanotubes. In rein optischen Experimenten wurden die elektronischen Anregungen bei unterschiedlichen Energien schon häufig nachgewiesen. In Photostromexperimenten sind bisher nur einige Arbeiten dazu bekannt, in denen hauptsächlich der von Tisa-Lasern abgedeckte Bereich untersucht wurde. Auch in vorliegender Arbeit wurde auf diese Technik zurückgegriffen, wenn die Photosignale bei niedrigen Intensitäten zu verrauscht waren, um beispielsweise mit dem Fourierspektrometer angeregt zu werden. Dieses Problem konnte jedoch mit dem Tisa-Laser nicht immer gelöst werden, da das Signal weiterhin niedrig und verrauscht war, so dass für jeden Messpunkt eine zeitliche Mittelung vorgenommen werden musste. Andere Proben zeigten zwar ein gut auflösbares Photostromspektrum, das allerdings keine spektralen Abhängigkeiten erkennen ließ, sondern hauptsächlich intensitätsabhängig war. Die Intensität des Tisa-Lasers ist wellenlängenabhängig und nimmt zu den Randbereichen seines Spektrums hin ab. Eine Korrektur erfolgt mittels Leistungsmessgerät oder mittels einer Silizium-Photodiode, die auf dem Probenstab angebracht wurde und während der Messung diffuses Licht des Lasers aufnahm.

In **Abb. 69** ist das Spektrum einer Probe zu sehen, die trotz Rauschens genügend Signal für eine aussagekräftige Messung hatte. Die Datenpunkte wurden dabei bei einer festen SD-Spannung durch eine Zeitreihe gewonnen und gemittelt, die Standardabweichung ist

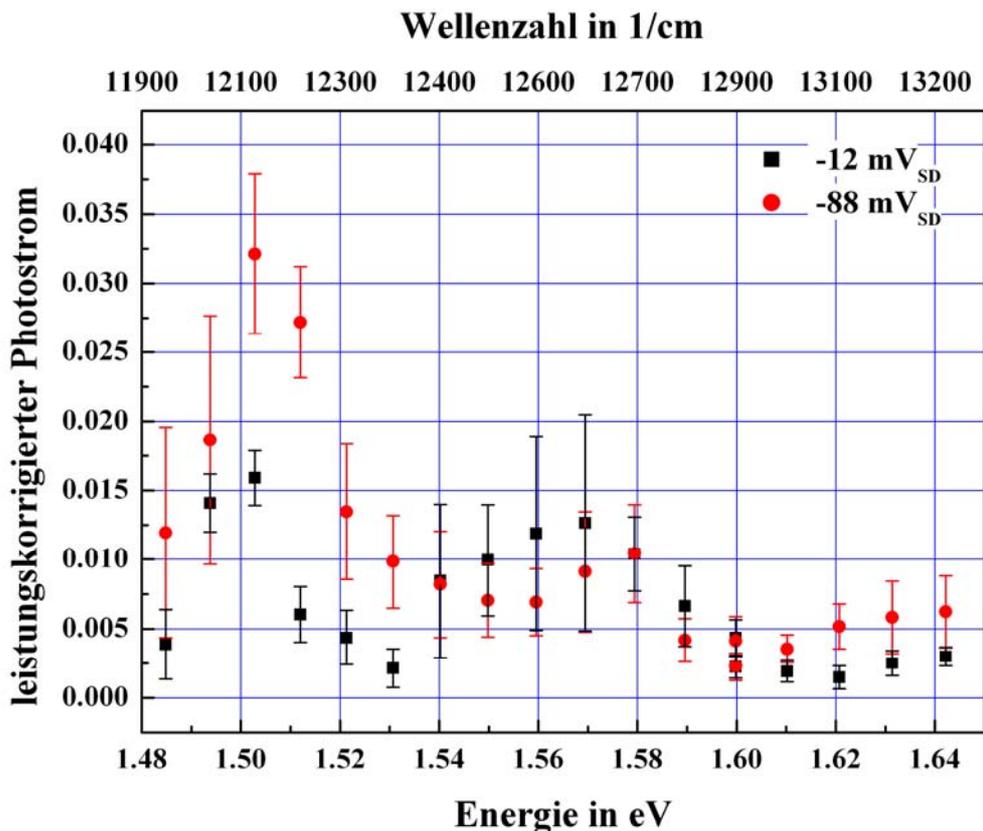


Abbildung 69 Wellenlängenabhängiger Photostrom von highpad8_f8 bei 4 K, bei zwei verschiedenen SD-Spannungen, Anregung mittels gepulstem Tisa-Laser, Chopperfrequenz 6.3 kHz

mit angezeigt. Die Messung ist reproduzierbar, wie die zweite Datenreihe bei anderer Source-Drain-Spannung zeigt. Das Signal ist relativ schwach, durch die Korrektur mit der Intensität sind die Absolutwerte nicht mehr Stromeinheiten. Die Korrektur ist mit $\pm 10\%$ relativ gering, da die Intensität durch neutrale Dichtefilter auf einen einheitlichen Wert eingestellt wurde. In den Photostromspektren zu beiden Spannungswerten ist ein starkes Maximum bei 1.5 eV, entsprechend 825 nm zu sehen und ein breiteres weniger ausgeprägtes Maximum um 1.58 eV entsprechend 785 nm zu erkennen.

Dieser Energiebereich wurde schon von FREITAG (2003) und QIU (2005) untersucht, dabei wurden ebenfalls Photostromresonanzen beobachtet. Da die Messungen jeweils im Off-Bereich der Kennlinie eines Nanotube-Transistors durchgeführt wurden, beobachten sie nur halbleitende SWNT. Die Resonanzenergie fällt dabei in den Übergangsbereich der zweiten vHS von halbleitenden Nanotubes mit Durchmesser 1.4 nm. QIU (2005) sehen insbesondere ein weiteres Seitenband im Spektrum der halbleitenden Nanotubes und bringen es mit einer exzitonischen Anregung in Verbindung.

Die hier untersuchte Probe zeigte jedoch bei 4 K keine ausgeprägte Gatespannungsabhängigkeit, sondern war eher durch Coulombblockade dominiert. Trotzdem können die Resonanzen mit Übergängen von van Hove Singularitäten erklärt werden, die Energie entspricht der Lage der ersten vHS eines metallischen Nanotubes mit Durchmesser von 1.6 nm. Wie in **Kap. III.1** dargestellt, führt bei metallischen

zigzag-Nanotubes der Effekt des Trigonal Wrapping zu einer Aufspaltung der vHS. Damit könnte das zweite Maximum des Photostromspektrums auch ohne exzitonische Effekte erklärt werden. Alternativ ist von der Position der Maxima natürlich auch eine Interpretation als Anregung im Bereich der zweiten vHS eines halbleitenden Nanotubes denkbar, die Anregungsenergie 1.6 eV entspricht einem Nanotube mit einem Durchmesser von ca. 1.2 nm, wobei dann für das Seitenmaximum ebenfalls exzitonische Effekte als Erklärung herangezogen werden müssten. Allerdings spricht die Gatespannungsabhängigkeit eher für ein metallisches Nanotube. MOHITE (2005) können in einer kapazitiven Photostrommessung an Ensembles ebenfalls die Übergänge an der ersten vHS von metallischen Nanotubes beobachten. Die dort beobachtete Resonanz befand sich bei 1.85 eV und wurde mit metallischen Nanotubes mit 1.2 nm Durchmesser in Verbindung gebracht. Auf die Diskussion der Natur der Anregung und auch von weiteren Seitenmaxima wird bei der Besprechung der Ergebnisse der Photostrom-Fourierspektroskopie noch weiter eingegangen.

3. Photostrom-Fourierspektroskopie

Während mit dem Gitterspektrometer und dem Tisa-Laser nur die Energiebereiche von 1.25 eV bis 3 eV abgedeckt werden, die mit den Übergängen der ersten vHS von metallischen SWNT sowie der zweiten vHS von halbleitenden SWNT in Verbindung gebracht werden können, ist es mit dem Fourierspektrometer möglich, auch im Bereich niedrigerer Energien zu messen, in dem der Übergang der ersten vHS von halbleitenden SWNT erwartet wird. Des Weiteren liegen die Anregungsenergien für MWNT, bedingt durch den größeren Durchmesser ebenfalls im niederenergetischeren Bereich.

Wie in **Kap. V** schon dargelegt sind die Intensitäten, die mit dem Fourierspektrometer erreichbar sind jedoch bedeutend niedriger als die mit Lasern erreichbaren Intensitäten, da zum einen der Spot nicht extrem klein fokussiert werden kann und zum anderen beim Durchgang durch das Fourierspektrometer Intensität verloren geht. Der unfokussierte Strahl des Spektrometers nach Durchgang durch den Strahlteiler NIR 401 hat, bei einer starken externen Weißlichtquelle, eine Intensität von 3 mW/cm². Wenn der Strahl auf 5 mm x 5 mm fokussiert wird, ergibt das eine Intensität von 0.15 W/cm², das ist sehr wenig im Vergleich zu anderen Arbeiten. Nur sehr wenige Proben zeigten mit dem Fourierspektrometer messbare Signale.

Ebenfalls in **Kap. V**. wurde die Gewinnung des Spektrums aus dem mit dem Fourierspektrometer gewonnenen Interferogramm gezeigt. Im Falle der

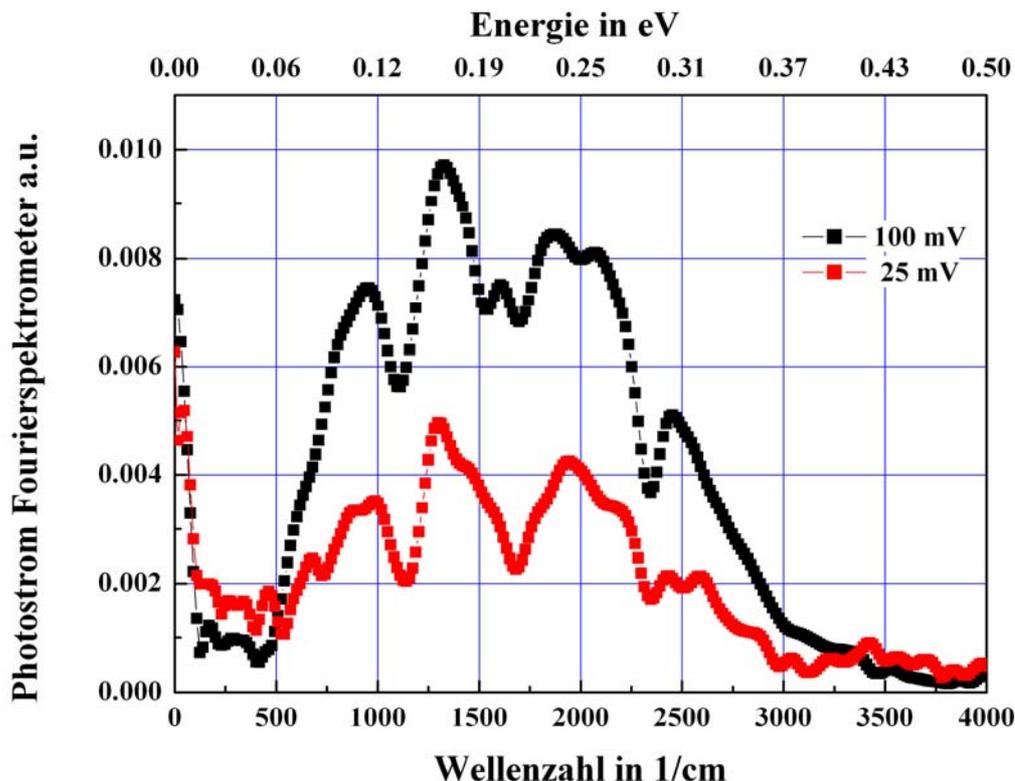


Abbildung 70 Photostrombruttospektrum von Probe pdswn13_i2 bei zwei verschiedenen SD-Spannungen und 4 K, aufgenommen mit dem Fourierspektrometer unter FIR-Beleuchtung, das Spektrum von 25 mV ist mit 4 multipliziert um das überproportional höhere Signal bei 100 mV zu zeigen

Photoströmmessungen an Nanotubes gibt es gegenüber der konventionellen Fourierspektroskopie eine Variation, da die Messung nicht in Transmission durchgeführt wird. Die im Kryostat eingebaute Probe selbst ist der Detektor, dessen Photostromsignal im Fourierspektrometer verarbeitet wird. Damit stellt sich jedoch das Problem, wie die Dispersion des Fourierspektrometers korrigiert werden kann. In einer konventionellen Messung würde eine Messung mit Probe und eine Hintergrundmessung ohne Probe durchgeführt werden und aus der Differenz das eigentliche Probenspektrum festgestellt werden. Da die Probe jedoch der Detektor ist, kann das in diesem Fall nicht gemacht werden.

Es wurde daher zunächst der Versuch unternommen, die Probe mit sich selbst zu korrigieren. In **Abb. 70** ist das Bruttospektrum einer SWNT-Probe im FIR-Bereich bei den zwei verschiedenen SD-Spannungen 25 mV und 100 mV zu sehen, das Signal geht dabei unterhalb von 500 cm^{-1} und oberhalb von 3500 cm^{-1} auf Null zurück, was auf die begrenzte Transmission der Kryostatenfenster und des Strahlteilers zurückzuführen ist. Dazwischen sind im Spektrum deutliche Maxima zu erkennen, die von Minima getrennt sind. Dieses Bruttospektrum enthält jedoch noch die Dispersion des Spektrometers, daher kann die wahre spektrale Charakteristik nicht aufgedeckt werden. Indem nun die Spektren, die bei unterschiedlichen SD-Spannungen aufgenommen wurden, durcheinander geteilt werden, kann versucht werden, ein Nettospektrum zu erhalten.

Wie **Abb. 71** zeigt, ist das Ergebnis jedoch nicht sehr aussagekräftig. Zu sehen ist ein fast kastenförmiges Nettospektrum, welches bei 500 cm^{-1} einsetzt und vor 3500 cm^{-1} verschwindet. Es ist überlagert von einigen deutlichen Schwankungen, die allerdings eher auf das schwache Signal der Messung mit geringer SD-Spannung zurückzuführen

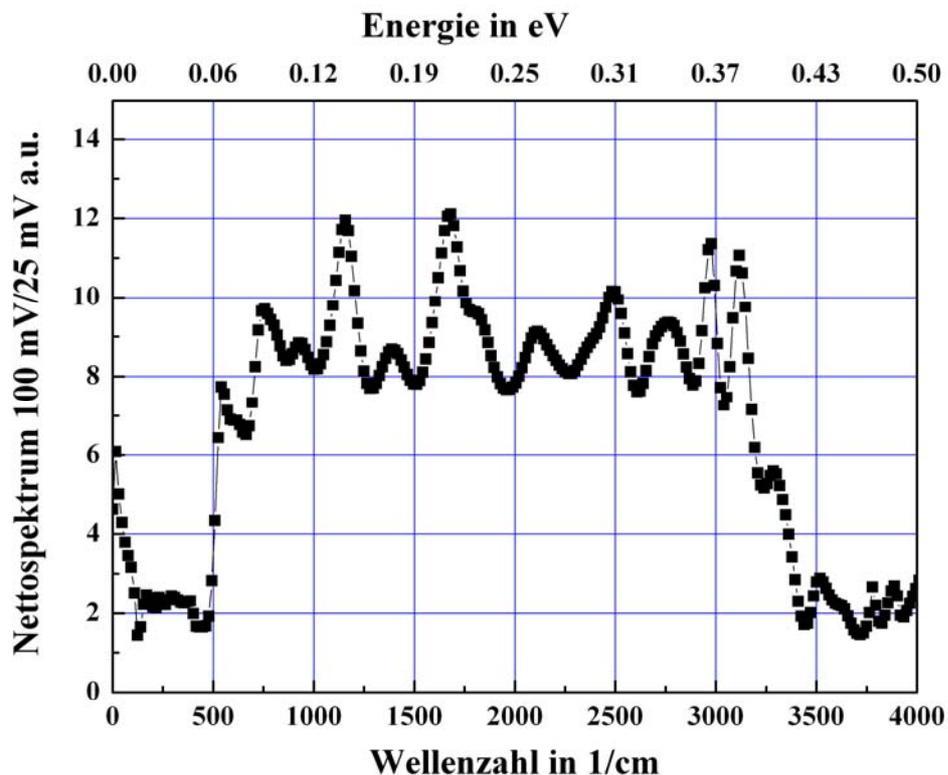


Abbildung 71 Nettospektrum von pdswn13_i2 aus **Abb. 72** (Spektrum 100 mV/Spektrum 25 mV)

sind, welches daher etwas verrauschter ist. Gerade die Minima des Bruttospektrums, die zum Großteil mit Absorption im Spektrometer verbunden werden können, bewirken bei der Division, dass das Nettospektrum an manchen Stellen deutliche Ausschläge hat. Anhand des Nettospektrums ist eine starke Erhöhung des Photostromsignals mit steigender SD-Spannung zu erkennen, während die Spannung vervierfacht wird, erhöht sich das Photostromsignal über den verwendeten Spektralbereich um das Achtfache. In **Abb. 70** sind 20000 Scans und 42000 Scans für das Interferogramm verwendet worden, damit sind die Spektren der Proben meist schon gut aufzulösen. Um das Rauschen kleiner zu bekommen, sind jedoch oft Messungen über 100000 Scans vorzunehmen, die dann 12 Stunden dauern können. Auch wenn Brutto- und Nettospektrum einer Probe mit guter Responsivität verwendet werden, so fällt das Nettospektrum meist sehr flach aus und gibt oft nur den verwendeten Spektralbereich des Spektrometers wieder. Es zeigt sich also, dass zum Erhalt des Nettospektrums die Variation der SD-Spannung nicht verwendet werden kann. Diejenigen Proben, welche genügend Responsivität auf das Fourierspektrometer zeigten, waren großteils Proben mit monotonem Verhalten in der SD-Abhängigkeit, dabei steigt das Signal, wie in monochromatischer Laseranregung oder breiter Weißlichtanregung, mit der Spannung an. Das kann auch durch Integration über das Spektrum gezeigt werden. In **Abb. 72** ist das Resultat für die Integration über mehrere aufgenommene Spektren bei verschiedenen SD-Spannungen für die Probe aus **Abb. 70** gezeigt. Die Anregung erfolgte bei relativ niedrigen Energien von 0.06 eV bis 0.372 eV, die eigentlich beabsichtigte Gewinnung eines aussagekräftigen Nettospektrums konnte damit jedoch nicht erreicht werden. Es ist damit ein sehr

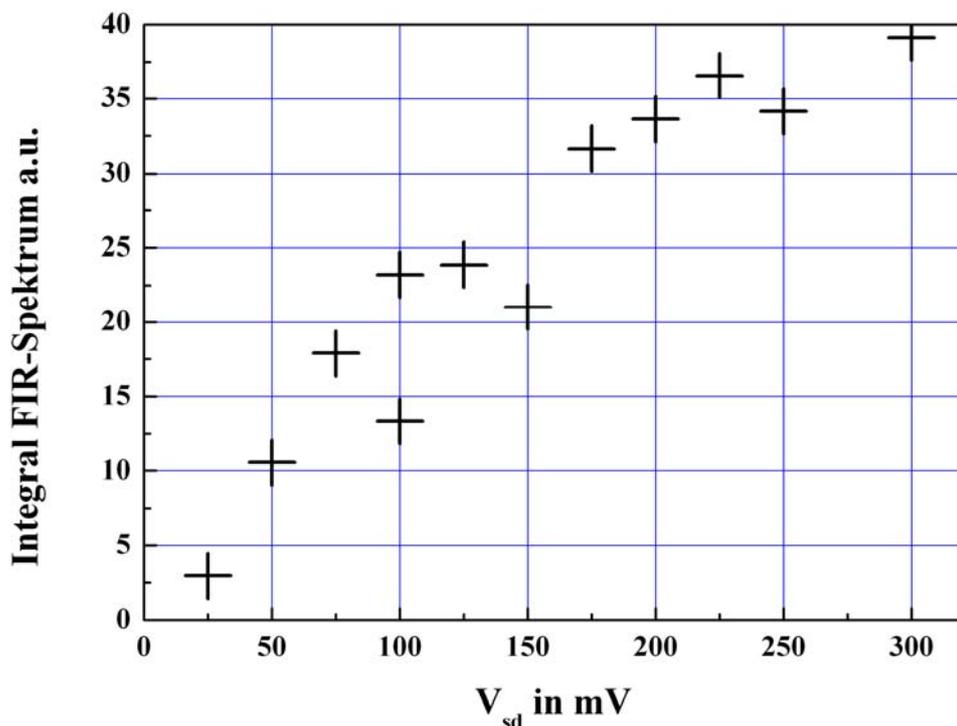


Abbildung 72 Integral über das Bruttospektrum von Probe pdswn13_i2 bei verschiedenen SD-Spannungen, Temperatur 4 K, Anregung mit FIR im Fourierspektrometer

zeitaufwendiges Verfahren, um den gleichen Sachverhalt darzustellen, der in einem einfachen Photostrom-Spannungsdiagramm besser dargestellt werden kann.

Ebenso ist es möglich, die Temperaturabhängigkeit des Photostroms aus dem Integral über mehrere Spektren, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen werden, darzustellen. Für die gleiche Probe bei gleichem Spektralbereich ist diese Integration mehrerer Spektralkurven bei unterschiedlichen Temperaturen in (Abb. 73) zu sehen. Ein schon in Kap. VI.2.e dargestelltes Resultat kann hier wiederum in aufwendiger Weise gewonnen werden, das Photostromsignal nimmt mit der Temperatur ab. Dieses Verhalten ist genauso bei anderen Proben zu sehen, weshalb meistens bei 4 K gemessen wurde um ein möglichst großes Signal zu erhalten. Da die Spektren je nach Anzahl der Scans noch ein stärkeres Rauschen aufweisen können, schwanken die Integralwerte teilweise etwas stärker, zudem mitteln die Werte des Integrals die spektrale Information heraus. Wenn jedoch die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren dividiert werden, so ist es bei einigen Proben möglich tatsächlich eine Nichtlinearität des Signals auszunutzen und ein nicht flaches Nettospektrum zu erhalten.

Das erste so gewonnene Nettospektrum ist in Abb. 74 gezeigt, es wurde im nahen Infrarot aufgenommen, im Bruttospektrum war dabei deutliches Signal von 2000 cm^{-1} bis über 10000 cm^{-1} zu erkennen, unterhalb von 2500 cm^{-1} ist am Rauschen das schwächer werdende Signal zu sehen. Die SD-Spannung war bei allen Messungen gleich bleibend 50 mV. Es ist im Nettospektrum eine deutlich temperaturabhängige Energieabhängigkeit auszumachen, die Bruttospektren bei 1.6 K, 2.4 K, 2.7 K und 3.3 K werden durch das bei 6 K aufgenommene Bruttospektrum geteilt. Bei 5500 cm^{-1} , entsprechend 0.68 eV setzt eine stärker werdende Photoresponsivität ein, die sich mit

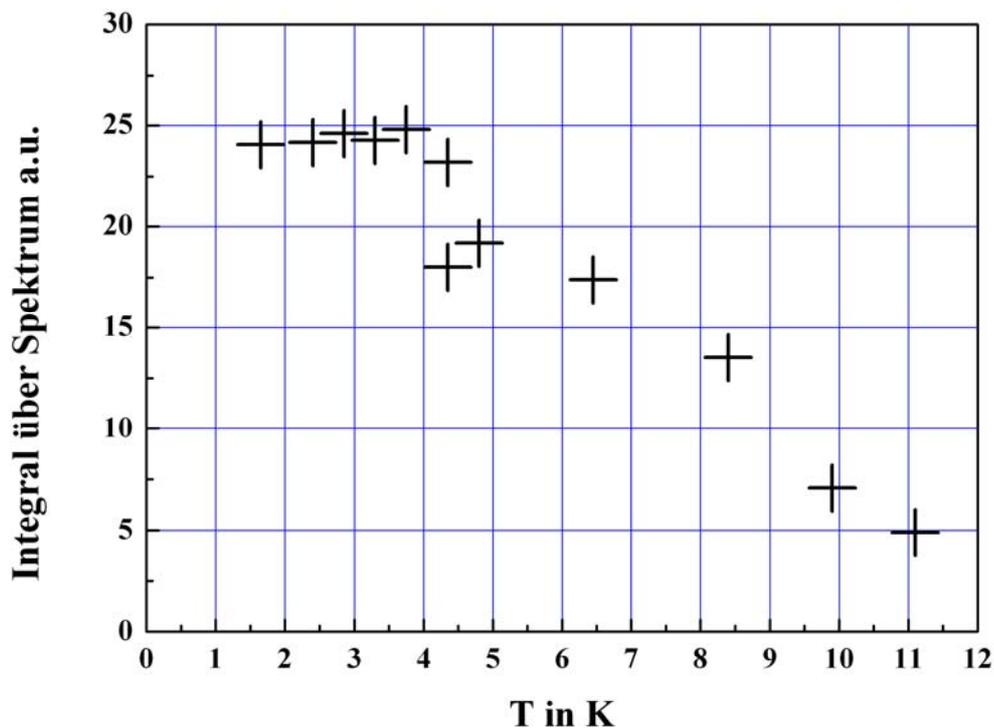


Abbildung 73 Temperaturabhängigkeit des Integrals des Bruttospektrums von Probe pdswn13_i2 bei 100 mV_{SD} und FIR-Beleuchtung

abnehmender Temperatur intensiviert. Wenngleich bei über 9000 cm^{-1} , also über 1.12 eV , nochmals ein Anstieg im Nettospektrum zu sehen ist, kann aufgrund des hier schon schwachen Bruttospektrums nicht gesagt werden, ob dort tatsächlich noch eine reale Probencharakteristik gezeigt wird. Die in **Abb. 74** gezeigte Charakteristik verwundert insofern ein bisschen, als die Anregung nach dem Einsetzen bei 0.68 eV nicht zurückgeht. Das ist eigentlich ein Hinweis auf das Vorliegen einer Anregung im Einteilchen-van Hove-Singulartäten-Bild, in dem keine scharfen Maxima, sondern mit $1/\sqrt{E}$ abfallende Anregungen zu sehen sein sollen (LEE 2007). Die breite Anregung könnte darauf zurückzuführen sein, dass in der vorliegenden Probe ein MWNT kontaktiert wurde. Bedingt durch mehrere Schalen ist daher die Interpretation leider nicht trivial. Wenn im Kataura-Plot der energetische Bereich von 1.3 eV bis 1.6 eV betrachtet wird, so entspricht er der Energie des Übergangs des ersten vHS-Paares E_{11} eines SWNT mit 1.5 nm Durchmesser. Das kann auch die innerste Schale eines MWNT sein, vergleichbare Energien sind aber auch auf höhere Anregungen bei Nanotubes mit grösserem Durchmesser zurückzuführen. Es werden daher in optischen Experimenten SWNT bevorzugt, da die Ergebnisse besser interpretierbar sind, wenngleich auch einige Arbeiten zu vHS in MWNT bekannt sind (BRENNAN 2003).

Auch FUJIWARA (2001) sehen an Ensemble-Messungen von SWNT mit 1.4 nm Durchmesser ein Maximum bei 0.7 eV und verbinden es mit der zweiten Interbandlücke, während eine schwächere Anregung bei 1.2 eV die erste Interbandlücke zeigt. Wie in **Kap. VI.2.e** diskutiert, wurde dort ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit

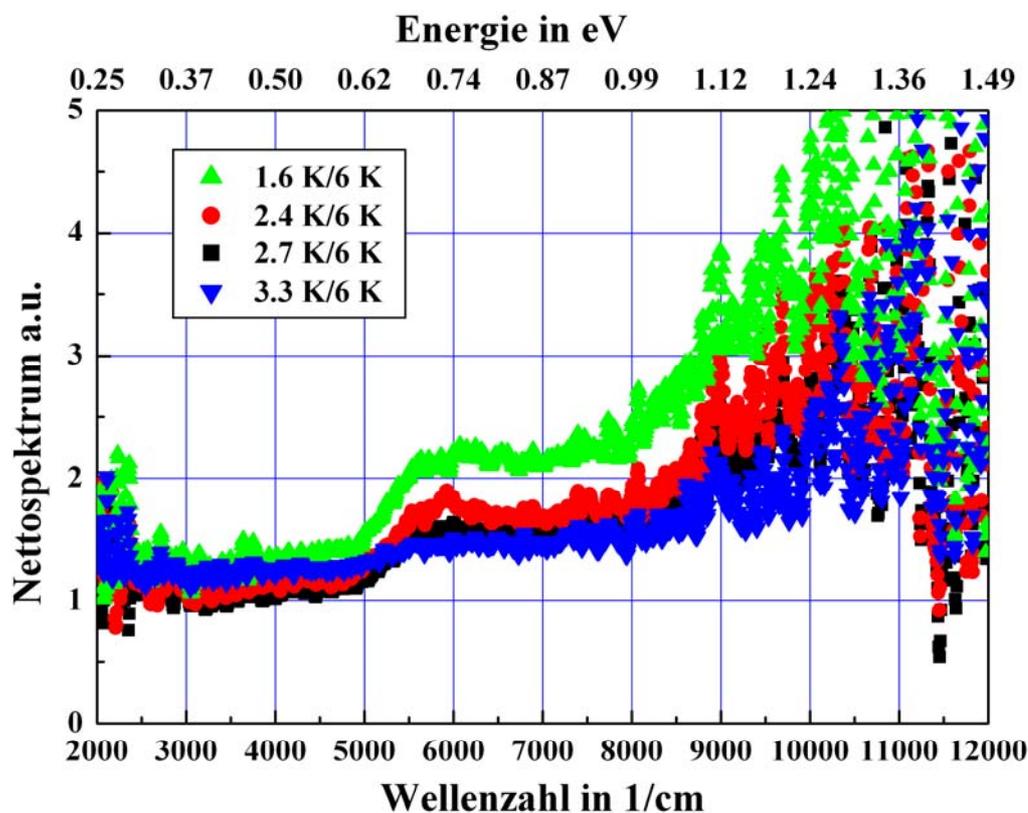


Abbildung 74 Nettospektrum von Probe nt13_j8 bei 50 mV_{SD} , Beleuchtung mit NIR und Strahlteiler 401

festgestellt, die interessanter Weise ebenfalls energieabhängig war. Das Maximum bei 0.7 eV wurde dort bei tiefen Temperaturen stärker angeregt, als jenes um 1.2 eV. Ähnlich wie bei der vorliegenden Messung ist dort der angeregte Energiebereich um 0.7 eV sehr breit. Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Absorptionsmaxima wird von FUJIWARA (2001) mit unterschiedlichen Anregungsmechanismen erklärt, das Maximum bei 0.7 eV soll durch exzitonische Anregung bedingt sein, während das Maximum bei 1.2 eV auf Interbandübergänge zurückzuführen sein soll. Diese Anregungsmechanismen hätten dann unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten, was insbesondere auf die unterschiedliche Ladungsträgergeneration durch Lichteinfall bei unterschiedlichen Temperaturen bedingt sein soll.

Es war mit einer weiteren Probe möglich über die Temperaturabhängigkeit ein nichtflaches Nettospektrum zu erhalten, das in einem ähnlichen Spektralbereich aktiv war. Dieses zeigte schärfere Resonanzen, bei denen das Spektrum wieder auf den Ursprungswert zurückgeht. Leider ist die Probe in **Abb. 75** etwas verrauschter. Die Bruttospektren wurden bei 1.6 K und 3 K aufgenommen. Es sind hier deutlich zwei Resonanzen bei 0.72 eV und bei 0.78 eV zu sehen, die daher mit einer Anregung der zweiten Interbandlücke eines halbleitenden SWNT erklärt werden könnten.

Es stellt sich jedoch die Frage, wieso zwei Anregungsenergien zu sehen sind. Auch die Gruppe um FREITAG (2003) hatte an Nanotube-Transistoren zunächst nur eine Anregung im Energiebereich bei 1.5 eV identifiziert, um dann in einer besser aufgelösten Messung (QIU 2005) noch ein Seitenmaximum zu entdecken. Mittlerweile

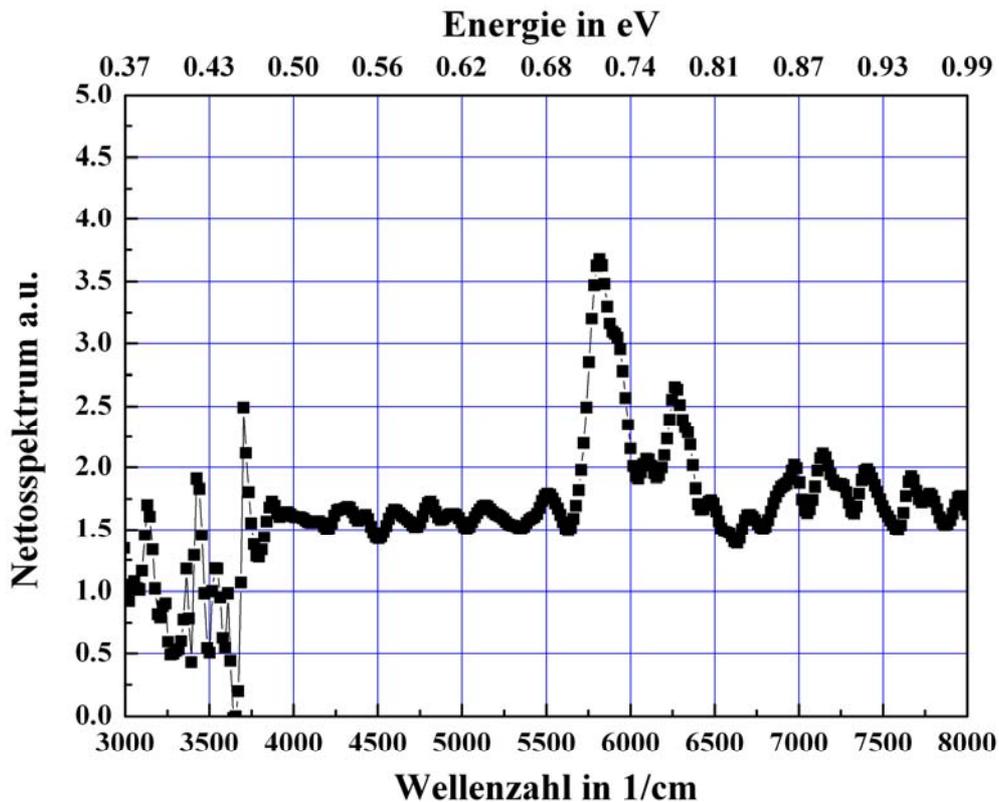


Abbildung 75 Nettospektrum von pdswnt3_b10, gewonnen aus Bruttospektren von 1.5 K und 2.6 K, 50 mV_{SD}, Beleuchtung mit NIR, Strahlteiler 402

wird das Bild einer Einteilchen-Anregung immer weniger gestützt, exzitonische Effekte werden immer stärker hervorgehoben (WANG 2005). Im Gegensatz zur einfachen Anregung, bei der die erzeugten Ladungsträger über die jeweiligen Elektroden ohne gegenseitige Beeinflussung abfließen, tritt im Nanotube aufgrund der räumlichen Einschränkung in den quasi eindimensionalen Leitern eine starke Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern auf. Optische Messungen haben ergeben, dass die Bindungsenergien dieser Exzitonen bis zu 400 meV betragen können (ZHAO 2006). Wie äußern sich diese exzitonischen Effekte nun im Photostromspektrum? Ein deutlicher Hinweis für diese kann aus der Existenz des Seitenmaximums abgeleitet werden. PERBEINOS (2005a) haben in einer Bethe-Salpeter-Berechnung der exzitonischen Banddispersion und dem daraus theoretisch folgenden Absorptionsspektrum gezeigt, dass insbesondere die Berücksichtigung der Exziton-Phonon-Kopplung einen deutlichen Unterschied in der Bandstruktur im exzitonischen Bild, gegenüber dem Freien-Elektron-Bild ausmacht. Während in letzterem Fall die Bandstruktur wenig verändert wird, sorgt die Mischung des Exzitons mit Phononen und mit anderen Exzitonen unterschiedlichen Impulses für das Auftreten eines Seitenmaximums, wie es auch experimentell beobachtet wurde (QIU 2005, LEE 2007). Dieses Seitenmaximum liegt jedoch meistens ungefähr 180 meV bis 200 meV oberhalb des ersten Anregungsmaximums. LEE (2007) sehen vereinzelt Abstände von 250 meV und schreiben diesen hohen Wert einer komplexeren Exziton-Phonon-Kopplung zu. Die in **Abb. 75** gezeigte Probe hat dagegen einen deutlich kleineren Abstand der Maxima von 60 meV, allerdings könnte im Spektrum um 0.9 eV noch ein Nebenmaximum hineininterpretiert werden, welches daher auf die Exziton-Phonon-Kopplung zurückgeführt werden könnte. Aufgrund des Rauschens ist diese Interpretation jedoch sehr wage. Das Nettospektrum hat einen breiten Hintergrund von 1.5 a.u.. Nur in diesem Bereich steigt neben dem Doppelmaximum das Signal auf einen Wert von 2 an und sieht damit der Messung von QIU (2005) sehr ähnlich. Dabei entspricht der Energiebereich natürlich nicht der zweiten optischen Anregung von halbleitenden SWNT, sondern der ersten. Interessanter Weise wird für diese erste Anregung in Rechnungen von PREBEINOS (2005a) und QIU (2005) nur eine sehr schmale Bandbreite, entsprechend einer Deltafunktion, vorhergesagt. Jedoch wird von LEE (2007) bei Photostrommessungen im gleichen Spektralbereich eine ähnliche Anregung, ebenfalls mit Seitenmaxima, beobachtet. Auch PLENTZ (2005) können in Photolumineszenzspektren ein Seitenmaximum mit 200 meV Abstand sehen. Unklar ist dennoch, wieso die beiden scharfen Maxima der Probe nur einen Abstand von 60 meV haben, während in Berechnungen von einer Verschiebung des spektralen Gewichtes mit Maximum bei 200 meV ausgegangen wird. Das entspricht der Kopplung über ein longitudinales optisches C-C-Streckungs-Phonon. Es kann jedoch sein, dass die deutlich tieferen Temperaturen noch zusätzliche Feinstrukturen im Spektrum freilegen. Die Halbwertsbreite der beiden Maxima beträgt 17 meV und 28 meV und der Abstand zwischen steigender Flanke des ersten Maximums und fallender Flanke des zweiten Maximums liegt mit 77 meV noch unter der Halbwertsbreite des bei QIU (2005) gezeigten Maximums.

Mit der Annahme der exzitonischen Natur des Photostroms kann nochmals auf die Temperaturabhängigkeit des Photostroms eingegangen werden. PREBEINOS (2005b) haben dazu interessante theoretische Betrachtungen angestellt. In einem idealen Nanotube können Phononen nicht Exzitonen mit unterschiedlichem Spin oder

unterschiedlicher Parität streuen, so dass das Exziton in einem Spin-Singlet-Band mit ungerader Parität thermalisiert. Wenn nun für diesen Fall die Temperaturabhängigkeit der radiativen Zerfallsrate betrachtet wird, so ist festzustellen, dass diese zu tiefen Temperaturen stark ansteigt. Damit müsste der Photostrom eher schwächer werden. Allerdings ist das das ideale Bild, das noch abgeändert werden muss um real vorkommende Effekte mit zu berücksichtigen. So sorgen die Kopplung an die Umwelt, Defekte, Verzerrungen und Effekte der endlichen Größe dafür, dass die Symmetrie gebrochen werden kann und daher Streuung und Thermalisierung zwischen Bändern mit unterschiedlichem Spin und unterschiedlicher Parität möglich sind. PREBEINOS (2005b) zeigen, dass dadurch bei tiefen Temperaturen die Lumineszenz stark unterdrückt wird, da Exzitonen in energetisch niedriger liegende Bänder thermalisieren, welche optisch verboten sind. Die radiative Zerfallsrate nimmt daher zu tiefen Temperaturen hin stark ab und liegt deutlich unter jener bei Raumtemperatur. Mit diesen Annahmen könnte das starke Ansteigen des Photostromes zu tiefen Temperaturen gut beschrieben werden, der für den Photostrom konkurrierende Kanal ist hier stark unterdrückt.

Im Gegensatz zu der bei SCHÄFLEIN (2003) gezeigten Messung, in der Bruttospektren bei unterschiedlichen Gatespannungen aufgenommen wurden, waren bei den Proben, welche mit dem Fourierspektrometer als Anregungsquelle gemessen werden konnten, die Unterschiede im Spektrum so gering, dass daraus fast kein Nettospektrum gewonnen werden konnte. Der zweite Parameter, der bei SCHÄFLEIN (2003) variiert wurde, war das Magnetfeld, welches jedoch in den hier verwendeten Aufbauten nicht zur Verfügung stand. An einer Probe konnte jedoch auch mit dem Fourierspektrometer eine Gatespannungsabhängigkeit ausgenutzt werden und zeigte dabei sehr scharfe Absorptionsmaxima. Die Probe ist ein Halbleitendes SWNT, das bei Temperaturen von 80 K eine Kennlinie hat, bei der im negativen Gatespannungsbereich wiederum eine Erhöhung des Stromes zu sehen ist. Bei 4 K wurden nun Messungen mit unterschiedlichen Gatespannungen durchgeführt, deren Resultat in **Abb. 76** als Nettospektrum gezeigt ist. Dabei wurde das Bruttospektrum bei -1.6 V durch jenes bei 1 V geteilt. Nachdem nur das Spektrum bei -1.9 V ein deutliches Signal zeigt, jenes bei 1 V jedoch sehr flach ist, könnte das Bruttospektrum schon fast als Nettospektrum verwendet werden. Im Spektrum sind drei starke und relativ scharfe Maxima zu erkennen, die bei 0.675 eV, 0.759 eV und 0.8377 eV liegen und damit ebenfalls dem Bereich der zweiten Interbandlücke eines halbleitenden Nanotubes mit einem Durchmesser um 1.4 nm entsprechen. Diese Probe konnte leider ebenfalls nur kurz gemessen werden, da sich ihre Charakteristik im Laufe der Zeit stark änderte. Die zuerst im Photostrom sichtbare starke Gatespannungsabhängigkeit und die Stärke des Photostroms insgesamt verringerte sich so stark, dass kein Nettospektrum mehr zu gewinnen war. Wichtig ist jedoch anzumerken, dass die gezeigten Fourierspektrometermessungen, wie auch bei den anderen gezeigten im Fourierspektrometer gemessenen Proben, reproduzierbar waren. Die drei Maxima waren in mehreren Messungen, die jeweils wieder aus einer Vielzahl von Scans bestehen, sichtbar, insbesondere beim niederenergetischsten Maximum könnte ansonsten aufgrund der Schärfe, d.h. der wenigen Messpunkte, von einem Artefakt ausgegangen werden. Diese schmale Breite wird jedoch auch in den oben angeführten Berechnungen für genau die erste optische Anregung eines halbleitenden SWNT

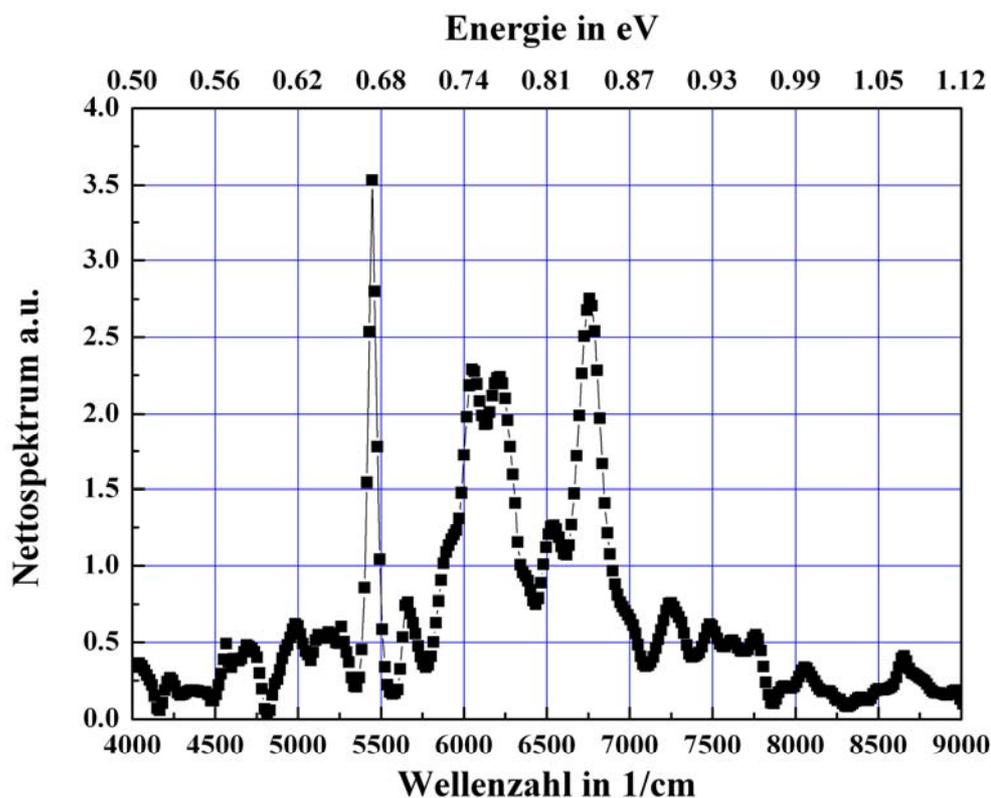


Abbildung 76 Nettospektrum für Probe pdswn3_f9 bei 4 K und 10 mV_{SD}, V_{Gate} 1 V und -1.6 V, Beleuchtung NIR und Strahlteiler 401

vorhergesagt, die Halbwertsbreite des Maximums bei 0.675 eV beträgt nur 7 meV. Die beiden folgenden Nebenmaxima haben Halbwertsbreiten von 40 meV und 19 meV. Auch hier scheint eine Anregung zu viel zu sein, dabei beträgt der Abstand vom ersten Maximum zum zweiten 84 meV und vom zweiten Maximum zum dritten 79 meV.

Da in diesem Spektralbereich nur von LEE (2007) vergleichbare Photostromdaten vorliegen, ist ein Abgleich interessant. Die dort gezeigten Messungen beziehen sich auf den Bereich zwischen 0.5 eV und 1.7 eV und zeigen in diesem Bereich bis zu fünf Anregungen, dabei sind mehrere Proben gezeigt. Darunter fällt ein Probenspektrum, welches in dem Bereich von 0.5 eV bis 1 eV dem gezeigten sehr nahe kommt. Sowohl die Lage der Maxima, ihre Höhe und auch ihre Breite korrelieren relativ gesehen sehr gut. Allerdings werden dabei nur zwei Maxima gekennzeichnet, auf eine schwächere Anregung zwischen den beiden starken Anregungen wird nicht weiter eingegangen.

Neben der Aufnahme der Spektren bei verschiedenen Temperaturen kann noch nach anderen Methoden gesucht werden, um ein Nettospektrum zu erhalten. Eine Möglichkeit ist, ein Spektrum eines Detektors mit flacher spektraler Charakteristik als Referenz zu nehmen. In **Kap. V** wurde der DTGS-Detektor beschrieben, der diese Eigenschaft hat. In **Abb. 77** ist das Nettospektrum von Probe Pdswn13_i2 gezeigt, welches aus der Division des Spektrums der Probe durch das mit dem DTGS-Detektor aufgenommene Spektrum zeigt. Im Nettospektrum sind zwar einige Strukturen zu erkennen, die allerdings zum Großteil auf die Minima der Bruttospektren zurückzuführen sind. Insgesamt kann jedoch eine nichtflache Charakteristik

herausgelesen werden, das Nettospektrum steigt von niedrigen Energien zu hohen Energien an. Dieses Resultat ähnelt in der Energieabhängigkeit stark der von MELE (2000) abgeleiteten Übergangsrate dritter Ordnung für ein metallisches Nanotube in der auch niederenergetische Subbandübergänge berücksichtigt sind. Im Dirac-Bild wären diese Übergänge zwar verboten, sind aber durch die Berücksichtigung von Trigonal-Wrapping-Effekten doch möglich.

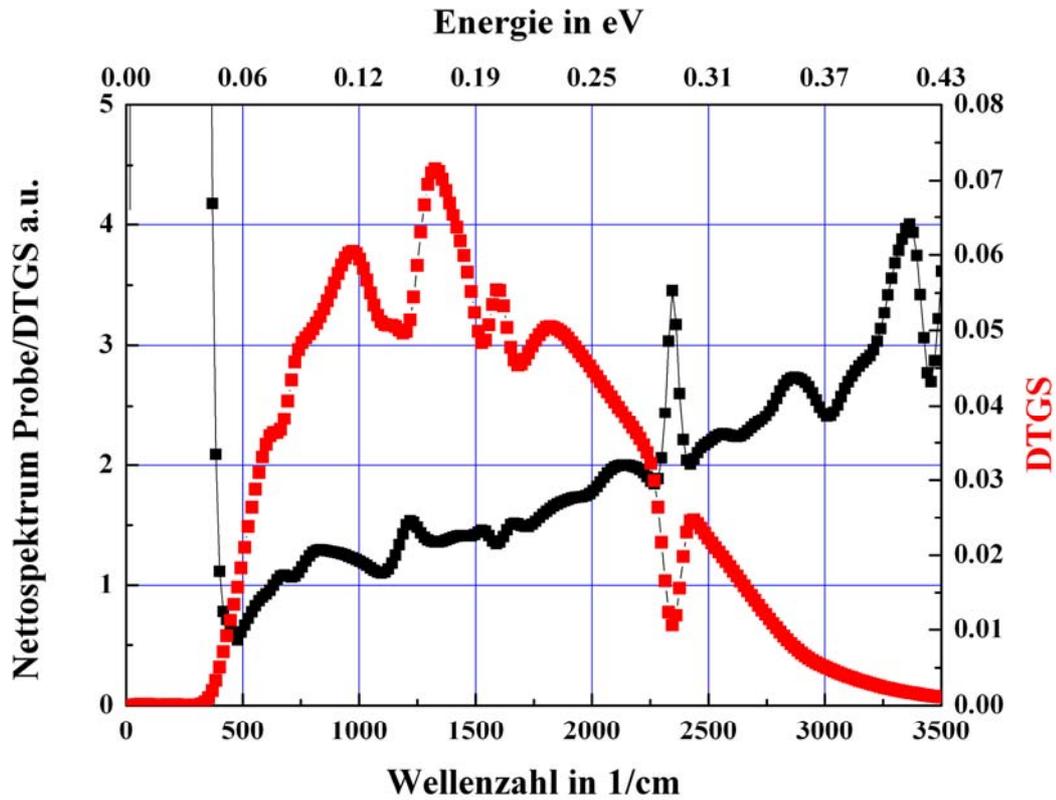


Abbildung 77 Nettospektrum von Probe pdswn13_i2 bei 4 K, 100 mV_{SD}, Beleuchtung mit FIR, Strahlteiler 303

4. Stressinduzierte Leitwertmanipulation von SWNT

Während in den Photostromexperimenten nur die elektronische Struktur der Nanotubes durch Temperatur und elektromagnetische Felder variiert wird, soll im hier vorgestellten Experiment durch mechanische Manipulation direkt Einfluss auf die Gitterstruktur des Nanotubes genommen werden. Wie in **Kap. III.1** beschrieben, basieren theoretische Berechnungen der Bandstruktur von Nanotubes auf jener von Graphen. Durch die Krümmung eines Nanotubes müssen aufgrund geänderter Gitterabstände Korrekturen eingefügt werden, die zu einer Änderung der DOS führen und damit auch den Leitwert eines Nanotubes ändern. Insofern ist es interessant zu untersuchen, inwiefern eine Verspannung eines Nanotubes eine Änderung im elektrischen Transportverhalten bewirkt, indem sie direkt Einfluss auf das Nanotubegitter nimmt. Da die mechanischen Eigenschaften von Nanotubes so einzigartig sind, gibt es relativ viele experimentelle wie theoretische Arbeiten zu ihnen. Dabei werden thermisch induzierte Vibrationen (KRISHNAN 1998, BABIC 2003a), mechanische Resonanzen (PONCHRAL 1999) untersucht, sowie axiale Streckversuche (YU 2000) als auch seitliche Biegeversuche (WONG 1997, CRONIN 2004, 2005) mit AFM-Spitzen unternommen. Mit Hilfe von Nanotubes werden auch Nanostrukturen mit beweglichen Teilen gebaut, z.B. nanoelektromechanische Systeme (SAZONOVA 2004, HALL 2006) oder nanomechanische Schalter (CHA 2005, JANG 2005). Hierbei kommen aufgrund der einfacheren Handhabbarkeit zum Großteil MWNT zum Einsatz (PAPADAKIS 2004).

Es werden jedoch relativ wenige Untersuchungen über das elektrische Verhalten von Nanotubes unter mechanischer Beeinflussung angestellt. Erste Ansätze verwendeten AFM-Manipulation von freitragenden Nanotubes bei gleichzeitiger Messung des Leitwertes (TOMBLER 2000, MINOT 2003). Die Nanotubes werden dazu über einen Graben gewachsen oder nach der Kontaktierung unterätzt. Durch Druck mit einer AFM-Spitze wird das Nanotube aus der Ruhelage nach unten gedrückt und damit gestreckt. Problematisch ist hierbei jedoch, dass durch die AFM-Spitze nur punktuell eine Belastung ausgeübt wird, so dass lokal eine Deformation des Nanotubes erfolgen kann, womit lokal die elektronische Struktur geändert wird und damit nicht klar zwischen lokaler Beeinflussung des Leitwertes und der elongationsbedingten Beeinflussung unterschieden werden kann. Theoretische Simulationen dieser Messanordnung erklären die teilweise starken Leitwertänderungen mit einem Übergang von sp^2 -Hybridisierung zur sp^3 -Hybridisierung in der entsprechenden Region mit schmalen Krümmungsradius (LIU 2000). Wie in **Kap. III** beschrieben, führt die sp^3 -Hybridisierung zu einer Lokalisierung der Elektronen, so dass keine delokalisierten π -Elektronen zur Verfügung stehen, die in Nanotubes üblicher Weise den Strom tragen, damit lassen sich Leitwertunterschiede um zwei Größenordnungen erklären.

Ebenfalls mit AFM-Manipulation arbeiten CAO (2003) und COHEN-KARNI (2006), diese setzt jedoch nicht direkt am Nanotube an, sondern bewegt im ersten Fall eine freitragende Elektrode nach unten, auf der das Nanotube gelagert ist und damit gestreckt wird. Im zweiten Fall wird eine mittels eines freitragenden Nanotubes gelagerte Goldinsel gedreht, hierbei wird das Nanotube verdrillt und nicht gedehnt. In beiden Fällen sind die Belastungen gleichmäßiger über das Nanotube verteilt. Elektrische

Messungen an mit dem AFM auf dem Substrat verschobenen und damit gestreckten Nanotubes machen BOZOVIC (2003). Nur GROW (2005) führen ähnliche Messungen wie in vorliegender Arbeit ohne AFM-Manipulation durch. Durch Dehnen des Substrates werden die Nanotubes dabei gestreckt. Der Aufbau ist präparativ sehr interessant und herausfordernd, der Chip wird von der Rückseite durchgeätzt bis nur noch eine dünne Membran übrig ist, auf der die Nanotubes kontaktiert liegen. Die Membran kann durch Überdruck gewölbt werden, wodurch sie und die Nanotubes gestreckt werden kann, allerdings sind in diesem Aufbau nur Messungen bei Raumtemperatur erfolgt.

In der hier verwendeten Probengeometrie sollen die Nanotubes möglichst gleichmäßig gestreckt werden, um die bei AFM-Messungen beschriebene problematische lokale Deformation zu umgehen. Die vorliegenden Messungen wurden in Zweipunkt-Geometrie vorgenommen, der Versuch der Inkorporation einer Gateelektrode war nicht erfolgreich, da entweder Kurzschlüsse auftraten oder nur eine sehr geringe Beeinflussung des Leitwertes zu sehen war. Als Parameter sind daher nur verschiedene Source-Drain-Spannungen, Temperatur und die variierbare mechanische Verspannung verfügbar. Die Ableitung der Verspannung aus den Messdaten ist in **Kap. V** beschrieben.

Bei der Mehrzahl der Proben ist mit einer Erhöhung der mechanischen Spannung eine Erhöhung des Probenwiderstandes verbunden. Das kann am einfachsten durch den Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinie bei verschiedenen Dehnungen gesehen werden. In **Abb. 78** ist diese Abhängigkeit anhand einer SWNT-Probe bei Raumtemperatur zu sehen. Die Probe hat eine lineare I-V-Kennlinie und zeigt eine deutliche Strom- und damit auch Widerstandsänderung. Bei Elongationswerten von 3 %, die damit schon nahe an der mit dem Aufbau realisierbaren Maximalwerten liegen,

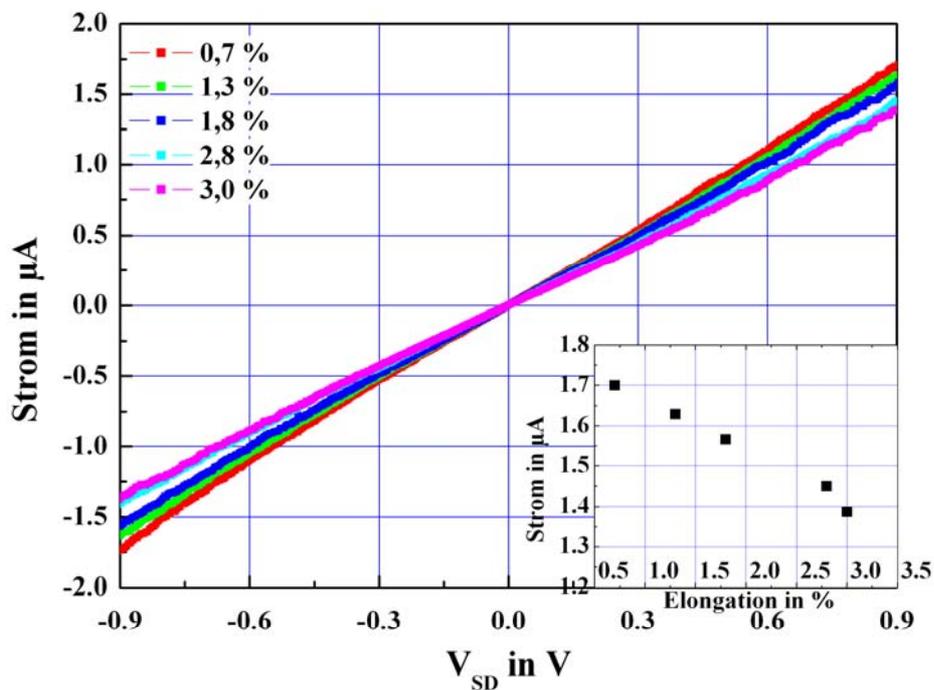


Abbildung 78 IV-Kurven von Probe biegea18b unter vershienen Elongationen bei Raumtemperatur, Inset: Strom bei 900 mV_{SD}

erhöht sich der Probenwiderstand um ca. 20 %, von 520 k Ω auf 630 k Ω . Die Probe verändert dabei nicht ihre lineare Strom-Spannungscharakteristik. Es ist an den I-V-Kurven zu sehen, dass die Widerstandsänderung proportional zur Elongation erfolgt. Bei genauerer Betrachtung im Inset von **Abb. 78**, in dem die Werte des Stromes bei 900 mV gegen die Elongation angetragen sind, kann nachvollzogen werden, dass der Zusammenhang in der Tat linear ist und sich nur für hohe Streckungen überproportional ändert.

Um für die Elongationsabhängigkeit mehr Stützpunkte zu erhalten, kann auch mit Hilfe eines Straingages die Elongation simultan zur elektrischen Messung des Nanotubes aufgezeichnet werden. In **Abb. 79** ist eine solche Messung gezeigt, sie wurde nur an einer Probe angewandt. Diese war sehr hochohmig und zeigte eine außerordentlich starke Änderung des Probenwiderstandes mit der Elongation. Es ist der bei 0 mV gemessene Probenwiderstand gegen die vom Straingage angezeigte Elongation aufgetragen. Der Probenwiderstand verdoppelt sich in der Messung, die Messpunkte zeigen jedoch eine starke Streuung. Diese ist neben dem Rauschen der Probe vor allem auf unterschiedliche Reaktionszeiten der Probe gegenüber dem Straingage zurückzuführen. In dem Aufbau war zunächst nur eine relativ grobe Manipulation möglich, so dass nicht langsam in reproduzierbaren Zwischenstufen gefahren werden konnte. Im Inset von **Abb. 79** ist die gleiche Messung in zeitlicher Auflösung gezeigt, die Probe wurde jeweils kurz in den verspannten Zustand gebracht und dann wieder entlastet. Sowohl das Straingage, als auch die Probe gehen in relaxiertem Zustand jeweils auf den gleichen Ausgangswert zurück. Dabei ist am Straingage eine größere

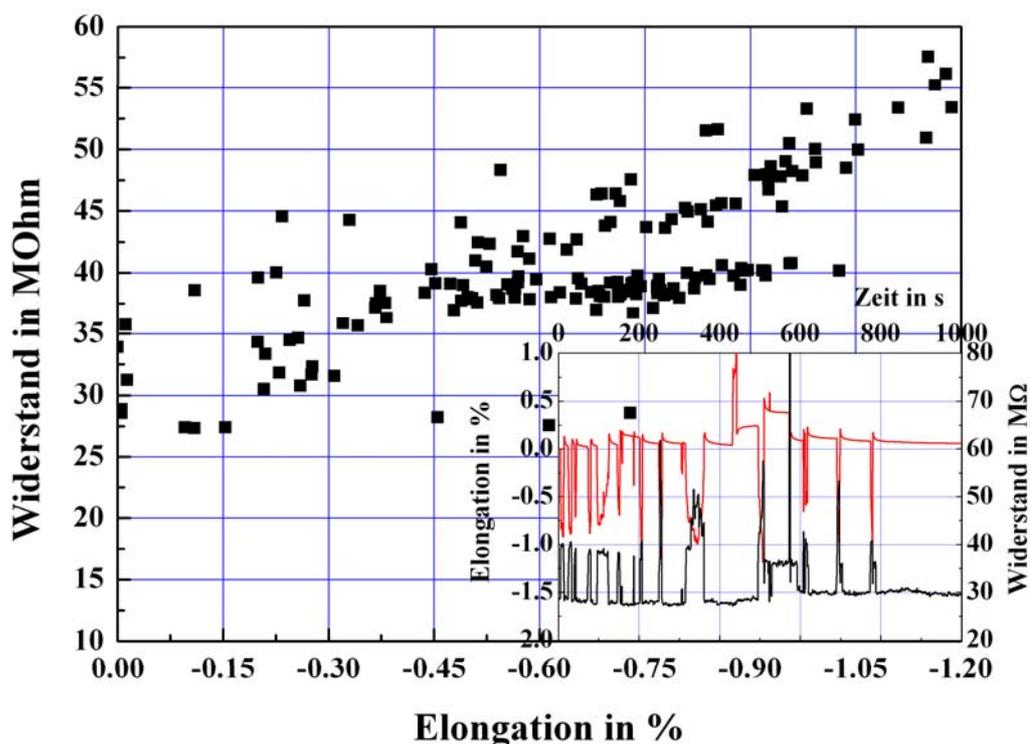


Abbildung 79 Regression von Probenwiderstand und mit Straingage gemessener Elongation von Probe biegegh1 bei Raumtemperatur, Inset: zeitlicher Verlauf von Elongation und Probenwiderstand

Hysteresis zu sehen, zudem ist anhand der negativen Elongation zu sehen, dass das Strain-Gage zwei Mal zu einem niedrigeren Widerstandswert zurückkehrt als zu Messbeginn. Die Hysteresis könnte an der größeren Fläche des Messstreifens im Vergleich zum Nanotube liegen, die Relaxation dürfte daher länger dauern. Zudem kann es sein, dass der Kleber, mit dem der Streifen festgeklebt wird, einen Teil der Deformation aufnimmt und damit niedrigere Elongationen gemessen werden.

Die im Folgenden verwendete geometrisch abgeleitete Elongation ist damit der direkt gemessenen Elongation nicht unterlegen. Durch die in der Messung gezeigte kurze Dauer der Streckung kann es zu Verfälschungen des Probenwiderstandes kommen, da das Multimeter Zeit braucht, um ins Gleichgewicht zu kommen. Daher kann es sein, dass der gemessene Widerstand der Probe tendenziell zu hoch ist. Der sehr hohe Probenwiderstand ist wahrscheinlich, ebenso wie die starke Widerstandsänderung, hauptsächlich auf schlechte Kontakte zurückzuführen. Durch gleichmäßige Streckung des Nanotubes sollten normalerweise nicht so hohe Widerstandsänderungen zu erwarten sein, zumal Nanotubes einen deutlich niedrigeren intrinsischen Widerstand haben. Dieser müsste sich daher mehr als Verdoppeln, um die starke Gesamtwiderstandsänderung des Systems zu erreichen.

Es kann jedoch sein, dass Oberflächenrauigkeiten im Substrat zu einer lokal stärkeren Deformation der Nanotubes führen und damit ähnliche Effekte wie in Elongationsmessungen mit dem AFM zum Tragen kommen. Die lokale Deformation von auf dem Substrat liegenden SWNT mit dem AFM führte bei BOZOVIC (2003) zu einer Verzwanzigfachung des Probenwiderstandes bei einer abgeschätzten lokalen Elongationsänderung um 7 %. TOMBLER (2000) ermittelte sogar eine Abnahme des Leitwertes eines freitragenden SWNT um zwei Größenordnungen bei einer abgeschätzten globalen Elongation von 3 %. In einem vergleichbaren Experiment stellen MINOT (2003) eine Verdoppelung des Widerstandes bei 2 % Elongation fest, dabei zeigen jedoch von den dort untersuchten sieben Proben zwei Proben eine Widerstandserniedrigung. Mechanische Manipulation ist also durchaus in der Lage extreme Widerstandsänderungen herbeizuführen, die Resultate schwanken jedoch auch in der gleichen Untersuchung stark. Wie schon erwähnt müssen bei AFM-Experimenten ebenfalls lokale Deformationen berücksichtigt werden, die derart starke Widerstandsänderungen erklären können.

Bevor auf weitere Ergebnisse eingegangen wird, soll noch kurz die Frage von Artefakten geklärt werden. Ist es möglich, dass mit dem relativ einfachen Messaufbau auch andere Einflüsse als die der Probe gemessen werden können? Hier gibt es im wesentlichen einen Übergang, der Auswirkungen zeigen könnte. Die Verbindungsstelle zwischen der Elektrode und dem Draht, die den Kontakt zum makroskopischen Messaufbau herstellt. In der Tat kommt es bei großen Dehnungen manchmal zum Abplatzen der Klebung. Das führt dazu, dass der Leitwert der Probe auf Null zurückgeht, da die Probe nach unten gedrückt wird und die losen Drähte den Kontakt zur Probe verlieren. Ein Abplatzen der Drähte ist jedoch nach dem Ausbau leicht festzustellen und erklärt die meisten unendlich hohen Widerstände. Als weiterer Test wurde eine kurzgeschlossene Probe genommen und wie üblich kontaktiert. Dabei erhöhte sich der Widerstand von 14Ω auf 18Ω in maximaler Dehnung und wurde dann bei Abreißen des Drahtes für das Multimeter unmessbar hoch. Da das System als eine Serie von Widerständen betrachtet werden kann, ist diese leichte Widerstandserhöhung vernachlässigbar, der Gesamtwiderstand ist die Summe der einzelnen Widerstände. Mit

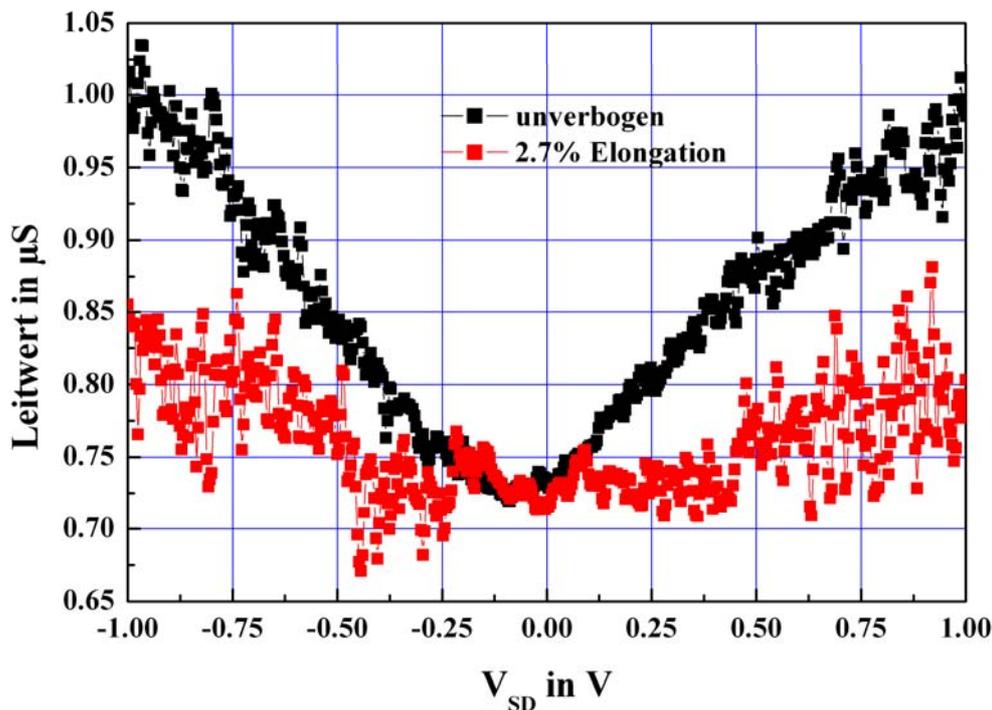


Abbildung 80 Leitwert von Probe biege_d3b unter zwei verschiedenen Elongationen bei Raumtemperatur

diesem Test ist auch die mögliche Widerstandsänderung der metallischen Kontakte geprüft. Die wesentlichen Widerstandsänderungen finden also im Nanotube oder am Nanotube statt. Leider ist es nicht möglich, mit dem Versuchsaufbau eine weitere Aufschlüsselung zwischen Kontaktwiderstand und dem intrinsischen Widerstand des Nanotubes zu unterscheiden.

Im Gegensatz zu der Probe von **Abb. 78** gibt es auch Proben, in denen die Widerstandsänderung durch Elongation nicht gleichmäßig über den gesamten SD-Spannungsbereich erfolgt. In **Abb. 80** ist der Leitwert in Abhängigkeit von der Spannung einer SWNT-Probe bei zwei verschiedenen Verspannungsgraden gezeigt. Die Leitwertkurve für den unverbogenen Zustand zeigt dabei eine Leitwertzunahme mit höheren Source-Drain-Spannungen, das Nanotube dürfte aufgrund der stark nichtlinearen Spannungscharakteristik ein halbleitendes Nanotube sein. Wenn die Probe unter mechanischem Stress steht, nimmt der Leitwert allerdings ab. Dabei findet die relativ größte Abnahme bei höheren Spannungen statt, außerdem ist die Leitwertkurve verrauschter. Der Widerstand erhöht sich bei einer Elongation von 2.7 % um 20 %. Dieses Verhalten kann mit zunehmenden Streuprozessen erklärt werden. Die Streuung muss dabei nicht auf zusätzliche Störstellen zurückgeführt werden, die allerdings in mechanisch gespannten Nanotubes auch entstehen können. CHAPLIK (2004) zeigt, dass die Verbiegung von Nanotubes zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führen kann, da die azimuthale Symmetrie aufgehoben wird. Das führt dazu, dass die gebogenen Teilstücke des Nanotubes als Streuzentrum für die ballistischen Elektronen fungieren. Das resultierende Verhalten des Leitwertes wird dabei gegenüber dem ungestörten Nanotube bei höheren Fermienergien stark beeinflusst, während bei

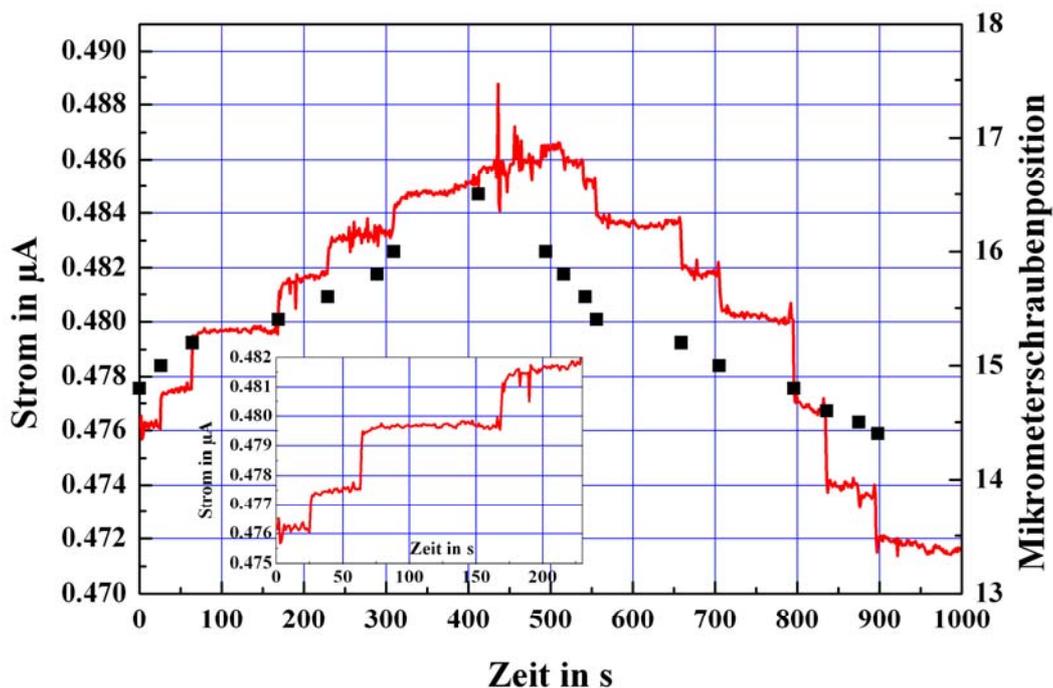


Abbildung 81 Entwicklung des Probenstromes von Probe *biege_d3a* unter Variation der Elongation bei Raumtemperatur, 20 mV_{SD} (Linie), Zeitpunkt und Position der Mikrometerschraube bei Verstellung (Punkte), Inset: Zoom der Probenstromkurve

niedrigen Fermienergien kaum Veränderung stattfindet. Das ist eine mögliche Erklärung für das in **Abb. 80** gezeigte Probenverhalten.

Neben Proben, die eine relativ starke Leitwertänderung von 20 % bis 100 % zeigen, gibt es Proben, deren Widerstand deutlich weniger stark durch die Elongation beeinflusst wird. Um den Einfluss der Elongation mit mehr Stützstellen zu erhalten, wurden neben den I-V-Kennlinien auch zeitabhängige Messungen bei einer festen Spannung durchgeführt. Während der Messung wurde mit der Mikrometerschraube und dem Zahnradmechanismus der Probenstreifen verbogen. Die Verbiegung erfolgte stufenweise. In **Abb. 81** ist der resultierende zeitliche Verlauf gezeigt, dabei ist der stufenförmige Verlauf des gemessenen Stromes deutlich zu sehen. Als weitere Information ist die Stellung der Mikrometerschraube eingezeichnet, dabei ist jeweils der Zeitpunkt der Verstellung zu erkennen. Die Probe wurde aus dem verbogenen Zustand zunächst in die Ruhelage gebracht und dann wieder gestreckt. Wie im Inset zu sehen ist, erfolgt die Widerstandsänderung sehr abrupt, nach der Stufung ändert sie sich jedoch noch weiterhin leicht in die gleiche Richtung. Aus den Mikrometerschraubenständen ist noch nicht die von der Probe erfahrene Elongation zu ersehen. Die Elongation wird aus ihnen abgeleitet, wie in **Kap. V** beschrieben ist. Die Probenmesswerte werden für einen bestimmten Mikrometerschrauben- und damit Elongationsstand gemittelt und dann in einem Widerstands-Elongations oder Strom-Elongations-Diagramm dargestellt. Wie in **Abb. 82** anhand der Standardabweichung zu erkennen ist, schwanken die zu jedem Elongationsstand ermittelten Werte nicht sehr stark. Allerdings liegen die Stromwerte, die aus der Entlastungsbewegung ermittelt wurden, unter jenen der erneuten Dehnung, d.h. der Widerstand in Entlastungsrichtung ist höher. Es sind also Relaxationsprozesse,

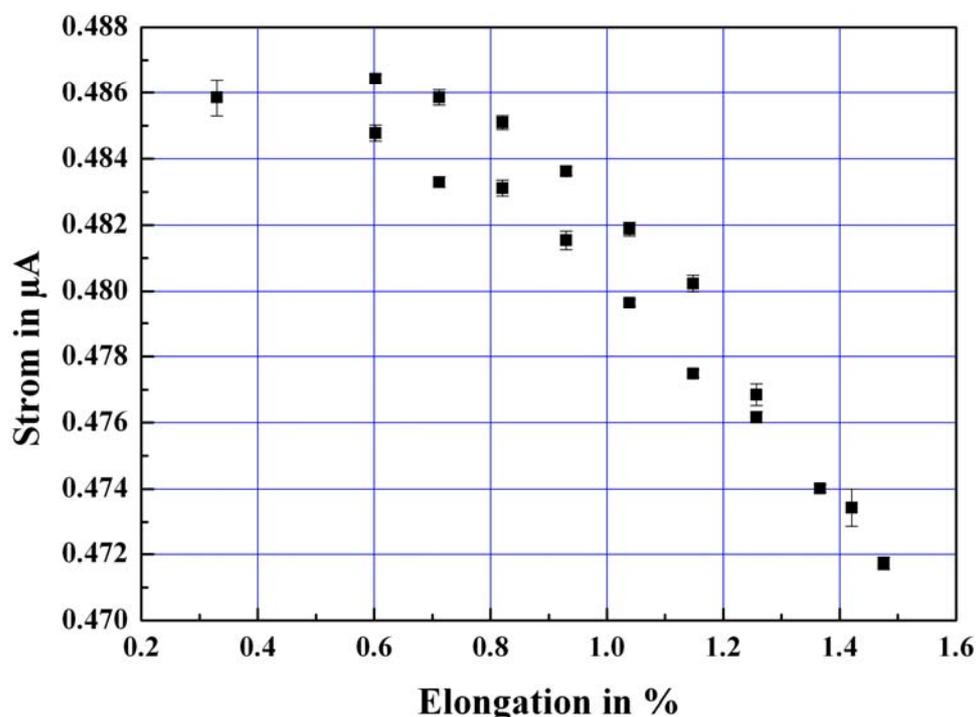


Abbildung 82 Strom-Elongationsdiagramm von Probe biege_d3a aus Abb. 81

die zu der Hysterese führen, nicht zu vernachlässigen. Wie in **Abb. 81** gesehen, ändert sich der Widerstand nach Verstellung noch leicht. Zudem kommt ein systematischer Fehler der Messung ins Spiel. Die Zeitnahme erfolgt manuell, dabei wird die Verstellung zu einem bestimmten Zeitpunkt notiert, daher kann es sein, dass die Probe noch für 2 Sekunden im vorherigen Elongationszustand ist. In Entlastungsrichtung werden also die höheren Widerstände übergewichtet, während bei Erhöhen der Spannung noch Werte des entspannteren Zustandes eingehen. Die gezeigte Probe weist nur eine relativ geringe Widerstandsänderung von 3 %, bei 1.5 % Elongation auf. MINOT (2003) berichten von metallischen SWNT-Proben, die unter mechanischer Manipulation keine Widerstandsänderung zeigen.

Mit Hilfe der Widerstands-Elongationsdiagramme wurden auch weitere Proben untersucht. Dabei sollte insbesondere die Temperaturabhängigkeit studiert werden. Die Probe in **Abb. 83** zeigt ebenfalls nur eine kleine Widerstandsänderung. Es sind hier die Werte für drei verschiedene Temperaturen angezeigt, Raumtemperatur, 77 K und 4 K. Die größte absolute Widerstandsänderung erfolgt in diesem Fall bei 4 K, da hier der Ausgangswiderstand schon am höchsten ist. Für die beiden anderen Temperaturen ist kaum Änderung zu sehen.

Zur besseren Vergleichbarkeit sind daher in **Abb. 84** die relativen Widerstandsänderungen angegeben, sie werden durch Division mit dem Widerstand im jeweils entspannten Zustand erreicht. Die negativen Elongationswerte resultieren aus Mikrometerschraubenständen, die jenseits des Entspannungspunktes liegen. Da in diesem Fall der Draht durchrutscht, bedeuten sie keine Stauchung des Probenstreifens, die Verbiegung wird erst nach der Messung bestimmt und damit ist der Nullpunkt auch erst nach der Messung klar. Im Vergleich der relativen Widerstandsänderungen ist gut zu erkennen, dass keine ausgeprägten Temperaturabhängigkeiten vorliegen. Die

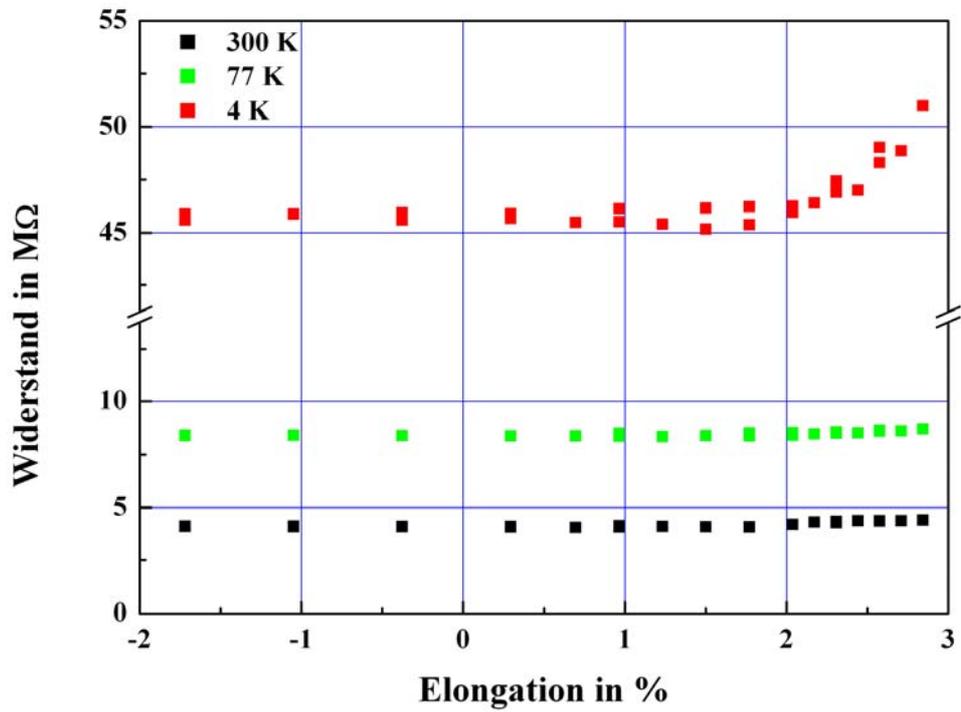


Abbildung 83 Entwicklung des Widerstandes von Probe biege_v1a in Abhängigkeit von der Elongation, bei verschiedenen Temperaturen

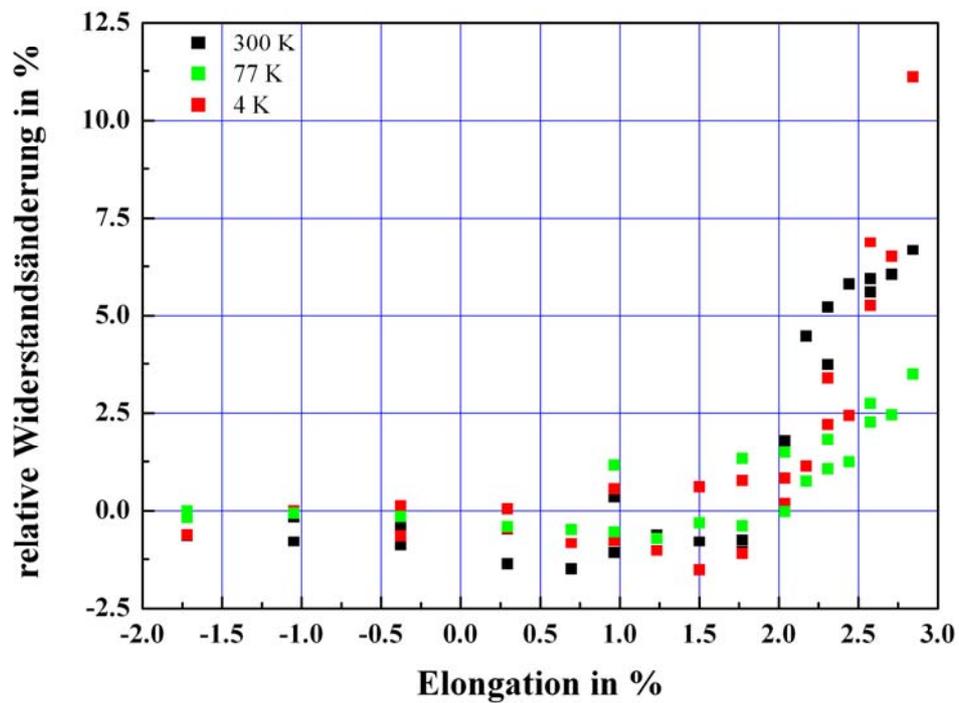


Abbildung 84 Relative Widerstandsänderung mit der Elongation von Probe biege_v1a bei verschiedenen Temperaturen

Widerstandsänderungen liegen bei Verspannungen von 2.8 % für Raumtemperatur bei 6.7 %, für 77 K bei 3.5 % und für 4 K bei 11 %. Es ist eindeutig zu sehen, dass die Änderung mit größeren Elongationen deutlich zunimmt, im Bereich bis 1.5 % ist fast keine Änderung zu sehen.

Das ähnliche Verhalten in den drei Temperaturbereichen spricht wieder für eine Dominanz von Streuprozessen, die keine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen sollten. Die Reversibilität der Messungen, auch nach dem Streckungsmaximum, spricht dafür, dass sich die Prozesse hauptsächlich im Nanotube abspielen. Ein vorher angestelltes Gedankenexperiment hätte vielleicht anders ausgesehen. Da Nanotubes so steif sind und die Elektrodenmaterialien wie Gold relativ weich sind, ist zunächst nicht klar, ob ein Nanotube bei Streckung nicht einfach aus dem Metallkontakt herausgezogen wird. In diesem Fall würde eine geringere Reversibilität erwartet werden, aber ebenfalls tendenziell eine Widerstandserhöhung, da sich die Kontaktfläche verkleinern würde. Da für die Kontaktwiderstände auch die spezielle Wechselwirkung der Orbitale von Nanotube und Metall wichtig ist, wäre auch eine Widerstandserniedrigung denkbar. Allerdings sprechen auch andere Experimente dafür, dass die Nanotubes mit dem Kontakt eine mechanisch robuste Bindung eingehen, CAO (2003) haben in ihrem Streckungsexperiment das Nanotube sogar auf den Kontakten liegen. Dabei zeigen schon einfache AFM-Experimente, in denen Nanotubes auf der Oberfläche liegend zu verschieben versucht werden, dass sie eine starke Oberflächenhaftung haben (HERTEL 1998). Ohne die feste Verankerung in die Metallkontakte wären auch Torsionsmessungen mit Nanotubes, wie sie unter anderem WILLIAMS (2002) durchführten, nicht realisierbar.

Während bei niedrigen Elongationen die elektronische Struktur wenig beeinflusst wird, scheint eine Elongation von 3 % größere Effekte zu zeigen. Wieviel Streckung ein Nanotube tragen kann, wurde schon in **Kap. II.5** erwähnt. Während BOZOVIC (2003) Elongationen bis 30 % messen, wird dort auch festgestellt, dass im Bereich zwischen 5 % und 10 % die Defektbildung in SWNT verstärkt einsetzt und zu Streuprozessen führt. Diese Aussagen können mit theoretischen Berechnungen von ZHANG (1998) unterlegt werden, abhängig von der Chiralität soll die Defektbildung bei Werten von 6 % bis 12 % einsetzen. Dabei wird von idealen Nanotubes ausgegangen. Sofern schon Defekte vorhanden sind, können Nanotubes auch schon früher reißen. SAMALKORPI (2004) betrachten in einer Molekularstudie die mechanischen Eigenschaften von defektbehafteten SWNT. Dabei stellen sie fest, dass sich bei ihnen das Elastizitätsmodul nur wenig ändert, aber die Zugfestigkeit um bis zu 40 % reduziert ist. Zudem wird gezeigt, dass Defekte in Nanotubes selber heilen können, indem offene Bindungen („dangling bonds“) wieder abgesättigt werden. In den hier durchgeführten Messungen lagen die Maximalwerte der Elongation bei ungefähr 3 %, sofern die Biegung des Polyimidstreifens vollständig in Dehnung umgesetzt wurde, wie Eichmessungen belegen. Aus dem Vergleich mit den oben angeführten Streckungen kann davon ausgegangen werden, dass die Nanotubes sich nicht im plastischen Verformungsbereich befinden.

Neben Streuprozessen, die die elektrischen Eigenschaften beeinflussen, gibt es auch theoretische Betrachtungen zu Bandstrukturänderungen von gedehnten SWNT. Wie in **Kap. III** schon behandelt, sind die elektronischen Eigenschaften von Nanotubes sensitiv auf die Änderung der Gitterstruktur. Eine Streckung bewirkt auch eine relative

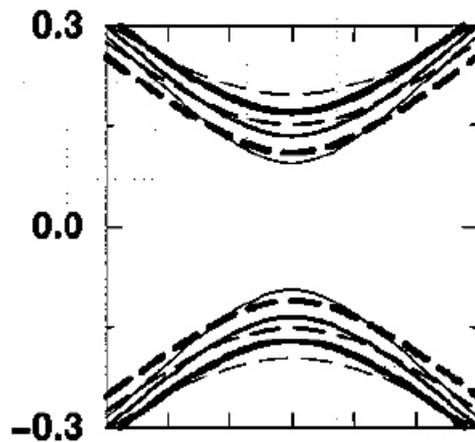


Abbildung 85 Änderung der Bandstruktur bei uniaxialer Streckung (YANG 1999)

Lageänderung der Kohlenstoffatome im Gitter und damit ein anderes elektrisches Verhalten.

Schon KANE (1997) sagten für armchair-Nanotubes die Öffnung einer kleinen Bandlücke durch mechanische Torsion voraus, während eine Dehnung weniger Effekte zeigen sollte. In einem Experiment zur Torsion von MWNT stellen COHEN-KARNI (2006) tatsächlich fest, dass sich der Leitwert ändern kann. Die Änderung ist jedoch nicht monoton, sondern eine Serie von Oszillationen, die von den Autoren als Wechsel vom halbleitendem Zustand zu metallischem Verhalten und zurück interpretiert wird. JIANG (2004) zeigen in einer Tight-Binding-Rechnung, dass für metallische SWNT in der Tat auch für uniaxiale Streckung Bandlückenenergien oszillieren können, sofern mit endlich ausgedehnten Nanotubes gerechnet wird. Dieses

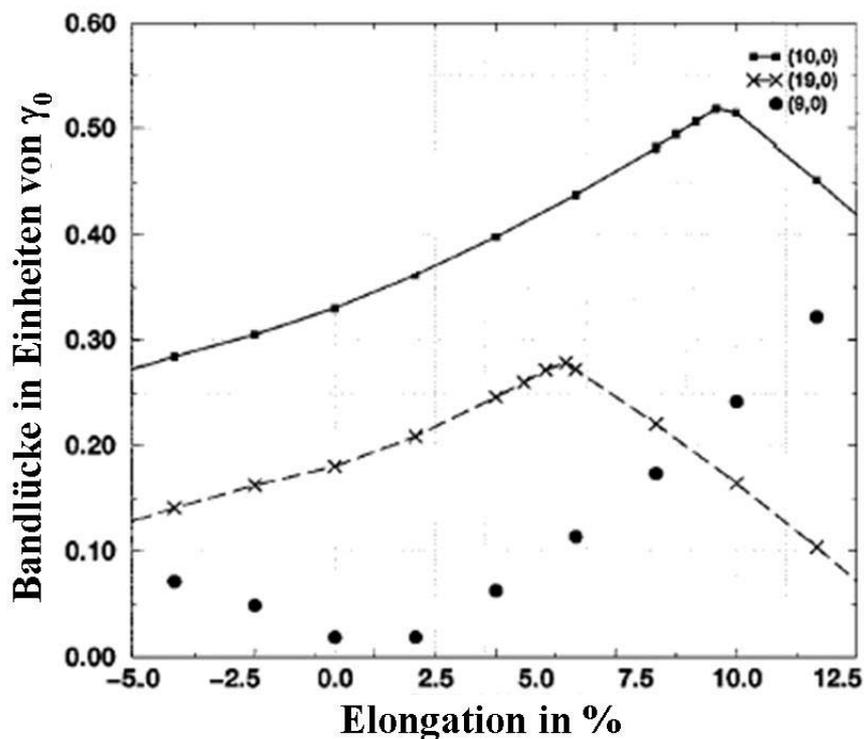


Abbildung 86 Änderung der Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Streckung für grosse Streckungen (YANG 1999)

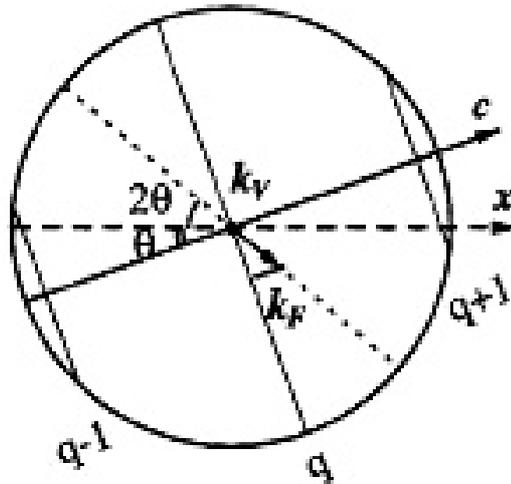


Abbildung 87 Detailbild der Brillouinzone von Graphen zur Veranschaulichung der Änderung der Lage des Fermipunktes unter uniaxialer Streckung (YANG 2000)

Verhalten kann mit Ramanspektroskopie an AFM-manipulierten SWNT nachgewiesen werden (CRONIN 2004).

YANG (1999, 2000) verallgemeinern die Berechnungen für Nanotubes unterschiedlicher Chiralität und demonstrieren, dass auch axiale Streckung zu einer Änderung der Bandlücke führen kann (**Abb. 85**). Allerdings ist diese Bandlückenenergieänderung wieder abhängig von der Chiralität, für zigzag-Nanotubes soll sie am stärksten und für armchair-Nanotubes am schwächsten sein. Dabei kann sogar eine Umkehr der Änderungstendenz $dE_g/d\sigma$ beobachtet werden (**Abb. 86**). In Ergänzung zu YANG (1999) finden OGATA (2003) auch für armchair-Nanotubes eine starke Bandlückenenergieänderung, jedoch tritt sie erst kurz vor dem mechanischen Kollaps bei 20 % Dehnung auf.

Die Beschreibung von YANG (1999) basiert auf einer π -Elektronenmethode, in der sich das Überlappintegral γ_0 in Abhängigkeit von den Bindungsvektoren ändert. Es resultiert daraus eine Bandlückenenergieänderung, die proportional zu $3\gamma_0$ ist und in Abhängigkeit von der Chiralität von zigzag nach armchair-Konfiguration kontinuierlich abnimmt. Eine Vorzeichenänderung folgt dabei aus einem Wechsel der Quantenzahl q , welche den Bandindex beschreibt. Die hierfür notwendige Elongation ist durchmesserabhängig und nimmt mit zunehmendem Radius ab. In einer Vierorbitalnäherung findet der Wechsel für (9,0)- und (10,1)-Nanotubes zwischen 2 % und 3 % Elongation statt. Wie sieht nun ein gestrecktes Nanotube in der Zone-Folding-Approximation aus? Das deformierte Gitter wird durch ein Graphengitter, das mit einem Streckungstensor korrigiert ist, dargestellt. Bei einer Transformation in das reziproke Gitter bleiben sowohl die Brillouinzone mit ihrer hexagonalen Form und ihren Eckpunkten k_V als auch die parallelen k-Linien unverändert (**Abb. 87**). Es ändert sich aber die Lage des Fermipunktes $k_F = k_V + \Delta k_F$, je nach Torsion γ und Streckung σ :

$$\begin{aligned} \Delta k_F^c r_0 &= (1 + \nu)\sigma \cos 3\theta + \gamma \sin 3\theta \\ \Delta k_F^t r_0 &= -(1 + \nu)\sigma \sin 3\theta + \gamma \cos 3\theta \end{aligned} \quad (6.3)$$

es sind hier die Änderungen in Richtung Nanotubeachse und senkrecht dazu dargestellt. Durch Einsetzen dieser geänderten Fermivektoren in die Dispersionsrelation ist die Änderung der Dispersionsrelation zu sehen. Wenn nun die DOS betrachtet wird, so kann eine Verschiebung der vHS festgestellt werden, was einer Änderung der Bandlücke entspricht. Dabei kann es vorkommen, dass zwei Singularitäten verschmelzen.

Was für die Elongation gilt, stimmt auch für die Kompression. Wie in **Abb. 88** zu sehen ist, erniedrigt sich die Bandlückenenergie für Nanotubes, bei der sie sich unter Streckung erhöht, am Nullpunkt gibt es für die meisten Chiralitäten keinen Vorzeichenwechsel von $dE_g/d\sigma$.

Das für einige Chiralitäten beschriebene nichtmonotone Verhalten von $dE_g/d\sigma$ konnte ebenfalls bei den hier gemachten Messungen beobachtet werden. In **Abb. 89** ist die relative Widerstandsänderung einer SWNT-Probe bei verschiedenen Temperaturen zu sehen. Die Raumtemperaturmessung verhält sich dabei monoton, der Widerstand erhöht sich um 8 %, bei 77 K ist die Widerstandsänderung nur 2 %. Es ist schon eine leichte Zwischenabnahme zu erkennen, die bei 4 K noch ausgeprägter ist. Hier nimmt der Widerstand bis 1.7 % Elongation um 5 % ab, um daraufhin wieder zuzunehmen. Dieses Verhalten kommt dem in YANG (1999) beschriebenen Verhalten relativ nahe, welches einer Änderung der Quantenzahl q entspricht. BOGAR (2005) berechnen für schmale SWNT in einem speziellen Fall ein analoges Verhalten der Bandlücke, in der eine indirekte Bandlücke bei niedrigen Elongationen geschlossen wird, um bei Werten über 2.7 % wieder aufzugehen. Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Durchmesser der verwendeten SWNT deutlich größer ist.

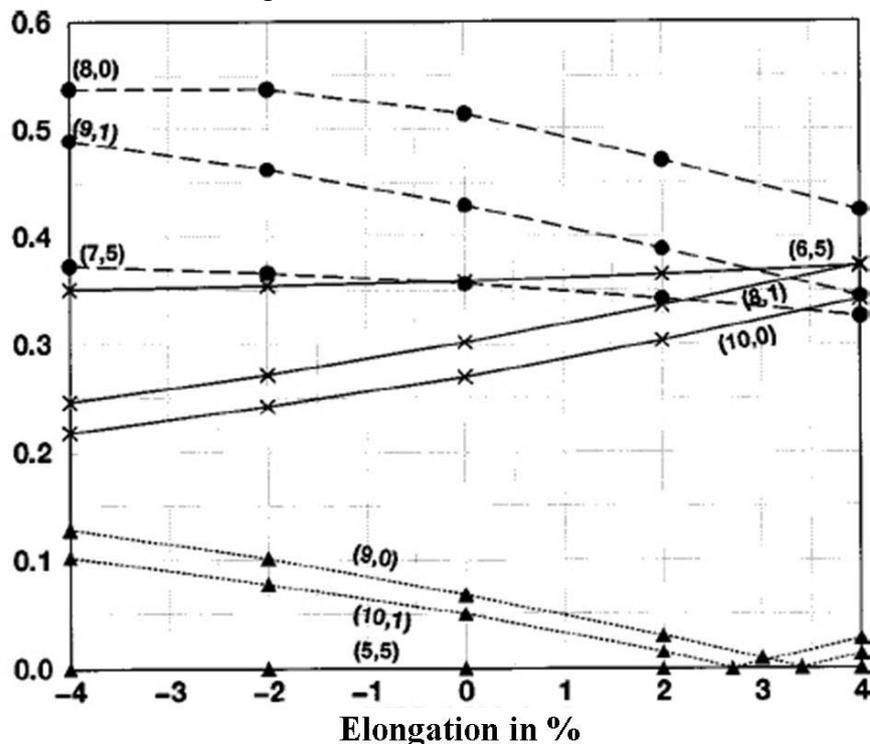


Abbildung 88 Änderung der Bandlückenenergie in Abhängigkeit von der Streckung (YANG 1999)

Aus den Messungen geht hervor, dass der Grad der Widerstandsänderung mit der Elongation zwischen einzelnen Proben sich sehr unterschiedlich verhalten kann. In theoretischen Berechnungen können in der Tat abhängig von der Chiralität unterschiedliche Dehnungssensitivitäten nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Absolutwerte ist jedoch schwierig, da diese je nach Berechnungsmodell stark schwanken können, sowohl die kritischen Elongationen, als auch $dE_g/d\sigma$ variieren stark (PULLEN 2005). Das kann auch in anderen experimentellen Arbeiten gesehen werden. MINOT (2003) sehen bei zwei halbleitenden SWNT eine Leitwerterhöhung, bei zwei metallischen SWNT keine Reaktion und bei zwei metallischen SWNT und einer halbleitenden Probe eine Leitwerterniedrigung. CAO (2003) sehen bei fünf SWNT mit schmaler Bandlücke eine Leitwerterniedrigung, die proportional zur Elongation bis 1 % ist, darüber scheinen die aufliegenden Nanotubes den Kontakt zur Elektrode zu verlieren, ein SWNT mit schmaler Bandlücke zeigt Leitwerterhöhung. Ein halbleitendes SWNT und zwei metallische SWNT zeigen ebenfalls abnehmende Leitwerte, dabei sind SWNT mit schmaler Bandlücke am empfindlichsten und metallische SWNT am wenigsten sensitiv auf Elongationserhöhungen. Andererseits sehen TOMBLER (2000) bei zwei sich metallisch verhaltenden SWNT, dass der Widerstand um zwei Größenordnungen zunehmen kann. Ähnliche Werte erhalten BOZOVIC (2003) bei Untersuchungen an 30 Proben, die wie die bisher erwähnten Untersuchungen ebenfalls mit dem AFM manipuliert wurden. Allerdings sind in dem Aufbau für eine Probe nur jeweils eine Messung im entspannten Zustand und eine nach der Spannung möglich. Durch Scanning Gate Mikroskopie wird zudem sichtbar, dass die Änderung des Leitwertes stark auf Streuzentren zurückzuführen ist, die sich im Bereich des Nanotubes befinden, der von der AFM-Spitze am stärksten bewegt und damit gedehnt wurde. Das

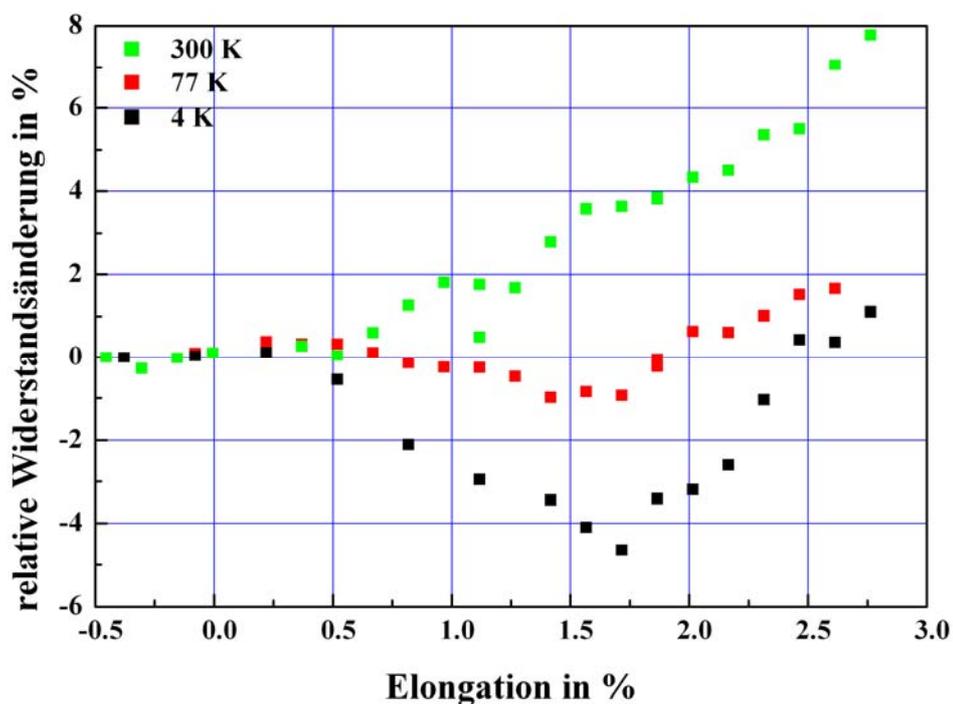


Abbildung 89 Widerstands-Elongationsdiagramm für Probe biega_v0a bei unterschiedlichen Temperaturen

zu zeigen ist zudem auch mit Hilfe des Backgates möglich, am stärksten ist die Widerstandsänderung im blockierenden Gatespannungsbereich und wird als resonante Rückstreuung interpretiert. Dabei zeigen vor allem Proben, die Bereiche mit über 10 % Elongation haben, eine starke Widerstandserhöhung, während im Übergangsbereich bei 5-10 % Elongation sowohl Proben mit starken Leitwertunterschieden als auch solche mit geringen Variationen vorkommen und unter 5 % keine starken Änderungen erfolgen. Ein ähnliches Verhalten in Bezug auf die Gatespannungsabhängigkeit stellen GROW (2005) fest, die stärkere Widerstandsänderung im Off-Bereich wird dabei auf eine Bandlückenänderung zurückgeführt und im Sine von YANG (1999, 2000) interpretiert. Von den 12 untersuchten Proben zeigten dabei sieben eine Leitwerterhöhung und fünf eine Erniedrigung. In einem Einzelexperiment an einem superplastischen Nanotube messen HUANG (2006) auch den Stromfluss, der sich von 80 μA im Ruhezustand auf 67 μA bei 40 % Elongation erniedrigt und bei noch höheren Streckungen (120 %) auf 47 μA und schließlich bei über 240 % fast verschwindet. Das ursprüngliche MWNT verringert dabei kontinuierlich seinen Durchmesser von 10 nm auf 1 nm, bis zum Reißen. Neben den Untersuchungen an einzelnen Nanotubes gibt es auch Messungen zu Filmen. Diese interessieren natürlich ebenfalls, insbesondere, da sie tendenziell anwendungsrelevanter sind. In einem Einzelexperiment zeigen KAEMPGEN (2005), dass sich die Resistivität einer mit einem Nanotubefilm bedeckten Folie von 20 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ auf 70 $\text{k}\Omega/\text{sq}$ erhöht, wenn sie zerknüllt wird. Es kann sein, dass dabei auch Nanotubes abgeschabt wurden, in einem anderen Versuch an Nanotubefilmen stellen HUR (2005) eine deutlich kleinere Widerstandsänderung von SWNT-TFTs fest, bei niedrigen Elongationen betrug sie 5 %, bei Elongationen von 20 % einige 10 %.

Da es nicht gelungen ist ein Gate in die hier durchgeführten Messungen einzufügen, war es leider nicht möglich in dem dadurch erhöhten Sensitivitätsbereich zu messen.

Kapitel VII

Ausblick

Sowohl die vorliegende Arbeit an Carbon Nanotubes, wie auch Vorgängerarbeiten (SCHAEFLEIN 2003, SMORODIN 2005) lassen Fragen offen, die es Wert sind vertiefend behandelt zu werden.

Einerseits ist es gelungen an einigen Proben energieaufgelösten Photostrom zu messen, andererseits waren es nur sehr wenige Proben, die diese Messungen erlaubten, so dass die Ergebnisse nicht ausreichend durch mehrfache Messungen an verschiedenen Proben gesichert werden konnten, und das, obwohl ein hoher Durchsatz an Proben stattgefunden hat.

Zum einen dürfte der bei vielen Proben noch sehr hohe Kontaktwiderstand dazu geführt haben, dass die Reaktion auf Anregungen mit Licht bei einigen Proben nicht mehr detektierbar war. Eine weitere Reduktion der Kontaktwiderstände ist ebenfalls notwendig, um eine bessere Zeitauflösung zu erhalten und Messzeiten im Fourierspektrometer zu reduzieren und damit bei höherer Auflösung messen zu können. Ein Ansatz zur Reduktion des Kontaktwiderstandes ist sicherlich die in situ-Herstellung der Nanotubes auf der Probe. Mit dem in **Kap. II.3** beschriebenen CVD-Verfahren ist es möglich, gegenüber den aus Lösung deponierten Nanotubes eine direktere Verbindung zwischen Elektrodenmaterial und Nanotube zu erreichen, da die Funktionalisierung des Nanotubes mit SDS nicht mehr notwendig ist. Andererseits ist es mit CVD-Wachstum schwieriger vom Durchmesser einheitliche Nanotubes zu erhalten. In der Chiralität sind jedoch auch die in dieser Arbeit verwendeten Nanotubes nicht einheitlich, was zur Zeit noch das größte Problem in Einzel-Nanotubeexperimenten darstellt, da sie bestimmend ist für den elektronischen Charakter des Nanotubes ist. Die in **Kap. II.4** beschriebenen Verfahren zur Separation von Nanotubes nach Chiralitäten sind bisher nur in Forschungsarbeiten umgesetzt worden und daher nicht verbreitet verfügbar. Für die Experimente an gestreckten Nanotubes zeigen die in **Kap. VI.3** vorgestellten theoretischen Berechnungen die starke Bedeutung der Chiralität.

Eine weitere Ursache für die geringe Ausbeute an Photostrommessungen ist die geringe Intensität des anregenden Lichtes. Für die energieaufgelösten Messungen ist die Fourierspektroskopie zwar die interessanteste Methode, da ein sehr weiter Spektralbereich abgedeckt werden kann, im Vergleich zu Lasern ist die Intensität jedoch um Größenordnungen kleiner. Das zeigte sich auch bei Photostrom-Messungen an Nanotubefilmen. Diese konnte in einem Messaufbau bei kleinen Arbeitsabständen mit einem gut fokussierten Tisa-Laser durchgeführt werden, bei einer Messung mit dem Fourierspektrometer war jedoch keine Reaktion zu sehen (MANGOLD 2006). Daher scheint es viel versprechender die Messungen in einem Laseraufbau durchzuführen. Durch die zur Verfügung stehenden Laser beschränkt sich der zur verwendbare Spektralbereich auf das Nahe Infrarot und den sichtbaren Spektralbereich. Hier sind allerdings auch Anregungen insbesondere der zweiten und dritten van Hove-Singularitäten möglich. Eine Verfeinerung des Aufbaus könnte durch Verwendung eines konfokalen Mikroskopes erfolgen, mit dem orts aufgelöster Photostrom gemessen werden könnte.

Mit diesen Verbesserungen sollte es möglich sein die temperaturabhängigen Messungen bis auf Raumtemperatur durchzuführen und auch die Energieabhängigkeit bei

verschiedenen Temperaturen zu verfolgen. Neben den in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Photoleitung existieren wenige Messungen zu diesem Sachverhalt, obgleich eine deutliche Auswirkung der Temperaturvariation auf den Photostrom festgestellt wurde.

Durch eine höhere Intensität und geringere Kontaktwiderstände sollte es möglich sein, eine umfangreichere Statistik zu den Anregungsenergien zu erhalten, so dass eine Typisierung durchgeführt werden kann. Es sollte sich hier eine Gleichwertigkeit von Photolumineszenz und Photostrommessungen herausstellen.

Vor dem Hintergrund der ungelösten Sortierung der Nanotubes und der geringen Ausbeute in optischen Experimenten bleibt eine zukünftige Anwendung von Einzelnanotubestrukturen in Detektoren noch ein entferntes Ziel. Für Nanotubefilme hingegen wurde schon eine Umsetzung als Bolometer demonstriert (ITKIS 2006, TARASOV 2007). Durch die Verwendung von großflächigen Filmen ist jedoch gegenüber bisherigen Technologien keine Reduktion der Größendimension zu erreichen, zumal für solche Anwendungen hauptsächlich der Preis entscheidend für die verwendete Technologie ist. Gleichfalls auf makroskopischer Ebene werden Nanotubes in Coatings für Detektoren verwendet, LEHMANN (2005) schützen mit ihnen pyroelektrische Detektoren vor zu starker Laserstrahlung.

Eine Kombination eines Biegeexperimentes mit der Anregung von Photoströmen schlagen PERSHIN (2005) vor. Die Generierung von Photostrom wird dabei darauf zurückgeführt, dass die Streukoeffizienten der Elektronen unterschiedlicher Bewegungsrichtungen sich unterscheiden und daher ohne anliegende Spannung ein Photostrom fließt. Es ist jedoch klar, dass die experimentelle Umsetzung dieser Idee nicht trivial ist.

Das Potential von Nanotubes in der Anwendung dürfte unbestritten sein, es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass in Relation zur bisherigen Forschung der aktuelle Anteil von Nanotubes in tatsächlich eingesetzten Produkten noch sehr gering ist.

Literaturverzeichnis

- [AJAYAN 2001] P.M. Ajayan and O.Z. Zhou, Applications of Carbon Nanotubes. In: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris: Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. Heidelberg 2001; S. 391-425 (= Topics in Applied Physics 80)
- [ANANTRAM 2000] M.P. Anantram, S. Datta and Y. Xue, Coupling of carbon nanotubes to metallic contacts. Physical Review B 61, 14219, 2000
- [ANDO 2004] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai and M. Kumar, Growing carbon nanotubes. Materials today 7, 22, 2004
- [ARNOLD 2005] M.S. Arnold, S.I. Stupp and M.C. Hersam, Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients. Nano Letters, 4, 713, 2005
- [ARNOLD 2006] M.S. Arnold, A.A. Green, J.G. Hulvat, S.I. Stupp and M.C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. Nature nanotechnology, 1, 60, 2006
- [AUSTON 1980] D.H. Auston, P. Lavallard, N. Sol and D. Kaplan, An amorphous silicon photodetector for picosecond pulses. Applied Physics Letters 36, 66, 1980
- [BARBER 2005] A.H. Barber, R. Andrews, L.S. Schadler and H.D. Wagner, On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes. Applied Physics Letters 87, 203106, 2005
- [BABIC 2003a] B. Babić, J. Furer, S. Sahoo, S. Farhangfar and C. Schönenberger, Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes. Nano Letters 3, 1577, 2003
- [BABIC 2003b] B. Babić, M. Iqbal and C. Schönenberger, Ambipolar field-effect transistor on as-grown single wall carbon nanotubes. Nanotechnology 14, 327, 2003
- [BALASUBRAMANIAN 2004] K. Balasubramanian, Y. Fan, M. Burghard, K. Kern, M. Friedrich, U. Wannek and A. Mews, Photoelectronic transport imaging of individual semiconducting carbon nanotubes. Applied Physics Letters 84, 2400, 2004
- [BALASUBRAMANIAN 2005] K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, M. Scolari, and A. Mews, Photocurrent Imaging of Charge Transport Barriers in Carbon Nanotube Devices. Nano Letters 5, 507, 2005
- [BALASUBRAMANIAN 2006] K. Balasubramanian and M. Burghard, Charge transport through carbon nanotubes interacting with light. Semiconductor Science and Technology 21, S22, 2006

- [BARAZZOUK 2004] S. Barazzouk, S. Hotchandani, K. Vinodgopal and P.V. Kamat, Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 17015, 2004
- [BARNETT 2005] R. Barnett, E. Demler and E. Kaxiras, Electron-phonon interaction in ultrasmall-radius carbon nanotubes. *Physical Review B* 71, 35429, 2005
- [BEENAKKER 1991] C.W.J. Beenakker, Theory of Coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Physical Review B* 44, 1646, 1991
- [BERBER 2000] S. Berber, Y.-K. Kwon and D. Tománek, Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84, 4613, 2000
- [BIERCUK 2005] M.J. Biercuk, N. Mason, J. Martin, A. Yacoby and C.M. Marcus, Anomalous Conductance Quantization in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 94, 26801, 2005
- [BLASÉ 1994] X. Blasé, L.X. Benedict, E.L. Shirley and S.G. Louie, Hybridization Effects and Metallicity in Small Radius Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 72, 1878, 1994
- [BOCKRATH 2001] M. Bockrath, W. Liang, D. Bozovic, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Tinkham and H. Park, Resonant Electron Scattering by Defects in Single-Walled Nanotubes. *Science* 291, 283, 2001
- [BOGAR 2005] F. Bogár, J.W. Mintmire, F. Bartha, T. Mező and C. Van Alsenoy, Density-functional study of the mechanical and electronic properties of narrow carbon nanotubes under axial stress. *Physical Review B* 72, 85452, 2005
- [BOZOVIC 2003] D. Bozovic, M. Bockrath, J.H. Hafner, C.M. Lieber, H. Park, M. Tinkham, Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B* 67, 33407, 2003
- [BRENNAN 2003] M.E. Brennan, J.N. Coleman, A. Drury, B. Lahr, T. Kobayashi and W.J. Blau, Nonlinear photoluminescence from van Hove singularities in multiwalled carbon nanotubes. *Optics Letters* 28, 266, 2003
- [BUNNING 2004] J.C. Bunning, K.J. Donovan and K. Scott, Observation of transient photocurrents on suspended nanotubes. *Journal of Applied Physics* 96, 3939, 2004
- [BUNNING 2005] J.C. Bunning, K.J. Donovan, K. Scott and M. Sommerton, Bimolecular recombination on carbon nanotubes. *Physical Review B* 71, 85412, 2005

- [BÜTTIKER 1985] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer and S. Pinhas, Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B* 31, 6207, 1985
- [CAO 2003] J. Chao, Q. Wang and H. Dai, Electromechanical Properties of Metallic, Quasimetallic, and Semiconducting Carbon Nanotubes under Stretching. *Physical Review Letters* 90, 157601, 2003
- [CAO 2004] J.X. Cao, X.H. Yan, Y. Xiao and J.W. Ding, Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon nanotubes: Role of the umklapp process. *Physical Review B* 69, 73407, 2004
- [CASTELLINI 2004] O.M. Castellini, M.S. Marcus, J.M. Simmons and M.A. Eriksson, Photoconductivity and Response Times of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles on Quartz. *APS Meeting Abstracts 2004*, 39005
- [CASTELLINI 2005] O.M. Castellini, M.S. Marcus, J.M. Simmons and M.A. Eriksson, Photoconductivity of Single-Walled Nanotubes on Quartz Substrates. *APS Meeting Abstracts 2005*, 27001
- [CASTRUCCI 2006] P. Castrucci, F. Tombolini, M. Scarselli, E. Speiser, S. Del Gobbo, W. Richter, M. De Crescenzi, M. Diociaiuti, E. Gatto and M. Venanzi, Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 89, 253107, 2006
- [CHAPLIK 2004] A.V. Chaplik, Electronic Spectrum and Ballistic Transport in Bent Nanotubes. *JETP Letters* 80, 130, 2004
- [CHEN 2001] R.J. Chen, N.R. Franklin, J. Kong, J. Cao, T.W. Tombler, Y. Zhang and H. Dai, Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 79, 2258, 2001
- [CHOI 2000] H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie and M.L. Cohen, Defects, Quasibound States, and Quantum Conductance in Metallic Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84, 2917, 2000
- [CHOI 2005] T.Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian and U. Sennhauser, Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the $3-\omega$ method. *Applied Physics Letters*, 87, 13108, 2005
- [COHEN-KARNI 2006] T. Cohen-Karni, L. Segev, O. Srur-Lavi, S.R. Cohen and E. Joselevich, Torsional electromechanical quantum oscillations in carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology* 1, 38, 2006
- [CONNÉTABLE 2005] D. Connétable, G.-M. Rignanese, J.-C. Charlier and X. Blase, Room Temperature Peierls Distortion in Small Diameter Nanotubes. *Physical Review Letters* 94, 15503, 2005

- [CRONIN 2004] S.B. Cronin, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, M.S. Dresselhaus and M. Tinkham, Measuring the Uniaxial Strain of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes: Resonance Raman Spectra of Atomic-Force-Microscope Modified Single-Wall Nanotubes. *Physical Review Letters* 93, 167401, 2004
- [CRONIN 2005] S.B. Cronin, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, M.S. Dresselhaus and M. Tinkham, Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain. *Physical Review B* 72, 35425, 2005
- [CUI 2002] J. B. Cui, M. Burghard and K. Kern, Room Temperature Single Electron Transistor by Local Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 2, 117, 2002
- [DAG 2003] S. Dag, O. Gülseren, S. Ciraci and T. Yildirim, Electronic structure of the contact between carbon nanotube and metal electrodes. *Applied Physics Letters* 83, 3180, 2003
- [DAI 2001] H. Dai, Nanotube Growth and Characterization. *Topics in Applied Physics* 80, S. 29-53, 2001
- [DECK 2007] C.P. Deck, J. Flowers, G.S.B. McKee and K. Vecchio, Mechanical behaviour of ultralong multiwalled carbon Nanotube mats. *Journal of Applied Physics* 101, 23512, 2007
- [DEMTRÖDER 1991] W. Demtröder, Laserspektroskopie – Grundlagen und Techniken. Berlin 1991
- [DE PABLO 2003] P.J. de Pablo, I.A.T. Schaap, F.C. MacKintosh and C.F. Schmidt, Deformation and Collapse of Microtubules on the Nanometer Scale. *Physical Review Letters*, 91, 98101, 2003
- [DERYCKE 2002] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller and P. Avouris, Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters* 80, 2773, 2002
- [DIETZEL 2005] D. Dietzel, S. Marsaudon, J.P. Aimé, C.V. Nguyen and G. Couturier, Mechanical properties of a carbon Nanotube fixed at a tip apex: A frequency-modulates atomic force microscopy study. *Physical Review B* 72, 35445, 2005
- [DRESSELHAUS 2001] M.S. Dresselhaus and M. Endo, Relation of Carbon Nanotubes to Other Carbon Materials. *Topics in Applied Physics* 80, S. 11-28, 2001
- [DREXLER 1994] H. Drexler, D- Leonard, W. Hansen, J.P. Kotthaus and P.M. Petroff, Spectroscopy of Quantum Levels in Charge-Tunable InGaAs Quantum Dots. *Physical Review Letters* 73, 2252, 1994

- [DUPRAZ 2003] C.J.-F. Dupraz, P. Nickels, U. Beierlein, W.U. Huynh and F.C. Simmel, Towards molecular-scale electronics and biomolecular self-assembly. *Superlattices and Microstructures* 33, 369, 2003
- [EDWARDS 2000] B.C. Edwards, Design and Deployment of a Space Elevator. *Acta Astronautica* 47, 735, 2000
- [EGGER 1997] R. Egger and A.O. Gogolin, Effective Low-Energy Theory for Correlated Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 79, 5082, 1997
- [EGGER 1999] R. Egger, Luttinger Liquid Behavior in Multiwall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 83, 5547, 1999
- [FENNIMORE 2003] A.M. Fennimore, T.D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, M.S. Fuhrer, J. Cummings and A. Zettl, Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature* 424, 408, 2003
- [FIGGE 2001] M.T. Figge, M. Mostovoy and J. Knoester, Peierls Transition with Acoustic Phonons and Solitons in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 86, 4572, 2001
- [FREITAG 2003] M. Freitag, Y. Martin, J.A. Misewich, R. Martel and P. Avouris, Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 3, 1067, 2003
- [FROWEIN 2007] H. Frowein, Titan-Saphir Laser – Grundlagen und Anwendungen des wichtigsten Kurzpulslasersystems. *Optik & Photonik* 1, 48, 2007
- [FUJIWARA 2001] A. Fujiwara, Y. Matsuoka, H. Suematsu, N. Ogawa, K. Miyano, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki and Y. Achiba, Photoconductivity in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics* 40, L 1229, 2001
- [FUSE 2003] T. Fuse, S. Moriyama, M. Suzuki, Y. Aoyagi and K. Ishibashi, Effect of the large current flow on the low-temperature transport properties in a bundle of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 83, 3803, 2003
- [GAILLARD 2005] J. Gaillard, M. Skove and A.M. Rao, Mechanical properties of chemical vapour deposition-grown multiwalled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 86, 233109, 2005
- [GAO 1998] G. Gao, T. Çağın and W.A. Goddard III, Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* 9, 184, 1998
- [GAO 2000] R. Gao, Z.L. Wang, Z. Bai, W.A. de Heer, L. Dai and M. Gao, Nanomechanics of Individual Carbon Nanotubes from Pyrolytically Grown Arrays. *Physical Review Letters* 85, 622, 2000

- [GAO 2004] B. Gao, A. Komnik, R. Egger, D.C. Glattli and A. Bachtold, Evidence for Luttinger-Liquid Behavior in Crossed Metallic Single-Wall Nanotubes. *Physical Review Letters* 92, 216804, 2004
- [GAVILLET 2001] J. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle and J.-C. Charlier, Root-Growth Mechanism for Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 87, 275504, 2001
- [GE 1993] M. Ge and K. Sattler, Vapor-condensation generation and STM-analysis of fullerene tubes. *Science* 260, 5107, 1993
- [GOGOTSI 2000] Y. Gogotsi, J. Libera, M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Material Research* 15,2591, 2000
- [GRAEBER 2006] M.R. Gräber, Accessing the quantum world through electronic transport in carbon nanotubes. Dissertation Universität Basel 2006
- [GROW 2005] R.J. Grow, Q. Wang, J. Cao, D. Wang and H. Dai, Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-films membranes. *Applied Physics Letters* 86, 93104, 2005
- [GUO 1995] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters* 243, 49, 1995
- [HAFNER 2001] J.H. Hafner, C.-L. Cheung, A.T. Woolley and C.M. Lieber, Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics & Molecular Biology*, 77, 73, 2001
- [HALL 2006] A.R. Hall, L.An, J. Liu, L. Vicci, M.R. Falvo, R. Superfine and S. Washburn, Experimental Measurements of Single-Wall Carbon Nanotube Torsional Properties. *Physical Review Letters* 96, 256102, 2006
- [HAMADA 1992] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules. *Physical Review Letters* 68, 1579, 1992
- [HARRIS 1999] P.J.F. Harris, Carbon nanotubes and related structures: new materials for 21st century. Cambridge 1999
- [HAYASHI 2003] T. Hayashi, Y.A. Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada, M. Endo and M.S. Dresselhaus, Smallest Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube. *Nano Letters* 3, 887, 2003
- [HEINZE 2002] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller and P. Avouris, Carbon Nanotube as Schottky Barrier Transistors. *Physical Review Letters* 89, 106801, 2002

- [HERING 1998] E. Hering, K. Bressler and J. Gutekunst, *Elektronik für Ingenieure*. Heidelberg 1998
- [HERNANDÈZ 1998] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier and A. Rubio, Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes. *Physical Review Letters* 80, 4502, 1998
- [HERTEL 1998] T. Hertel, E. Walkup and P. Avouris, Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. *Physical Review B* 58, 13870, 1998
- [HETSCH 2006] F. Hetsch, *Praktikumsarbeit LS Kotthaus*. LMU München 2006
- [HONE 2001] J. Hone, Phonons and Thermal Properties of Carbon nanotubes. *Topics in Applied Physics* 80, S. 273-287, 2001
- [HTOON 2005] H. Htoon, M.J. O'Connell, S.K. Doorn and V.I. Klimov, Single Carbon Nanotubes Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy: The Role of Phonon-Assisted Transitions. *Physical Review Letters* 94, 127403, 2005
- [HUANG 1996] Y. Huang, M. Okada, K. Tanaka and T. Yamabe, Estimation of Peierls-Transition Temperature in metallic Carbon Nanotube. *Solid State Communications* 97, 303, 1996
- [HUANG 2006] J.Y. Huang, S. Chen, Z.Q. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus and Z.F. Ren, Superplastic carbon nanotubes. *Nature*, 439, 281, 2006
- [HUNGER 2004] T. Hunger, B. Lengeler and J. Appenzeller, Transport in ropes of carbon nanotubes: Contact barriers and Luttinger liquid theory. *Physical Review B* 69, 195406, 2004
- [HUR 2005] S.-H. Hur, O.O. Park and J.A. Rogers, Extreme bendability of single-walled carbon Nanotube networks transferred from high-temperature growth substrates to plastic and their use in thin-film transistors. *Applied Physics Letters* 86, 243502, 2005
- [HÜTTEL 2001] A.K. Hüttel, *Tunnelgekoppelte Quantenpunktsysteme und ihre kapazitive Wechselwirkung*. Diplomarbeit LMU München 2001
- [HÜTTEL 2005] A.K. Hüttel, *Gekoppelte Quantenpunkte im Bereich niedrigster Elektronenzahlen*. Dissertation LMU München 2005
- [IJIMA 1991] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56, 1991

- [ITKIS 2006] M. E. Itkis, F. Borondics, A.Y. Yu and R.C. Haddon, Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Science* 312, 413, 2006
- [JANG 2005] J.E. Jang, S.N. Cha, G.A.J. Amaratunga, D.J. Kang, D.G. Hasko, J.E. Jung and J.M. Kim, Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 87, 163114, 2005
- [JANSSEN 2001] J.W. Janssen, Spatially resolved spectroscopy of carbon nanotubes. Ph.D Thesis Delft University of Technology 2001
- [JARILLO-HERRERO 2004] P. Jarillo-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, L.P. Kouwenhoven and H.S.J. van der Zant, Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot. *Nature* 429, 389, 2004
- [JAROENAPIBAL 2004] P. Jaroenapibal, D.E. Luzzi, S. Evoy and S. Arepalli, Transmission-electron-microscopic studies of mechanical properties of single-walled carbon Nanotube bundles. *Applied Physics Letters* 85, 4328, 2004
- [JENEKHE 1986] S.A. Jenekhe, A class of narrow-band-gap semiconducting polymers. *Nature* 322, 345, 1986
- [JIANG 2004] H. Jiang, W. Bu, J. Jiang and J. Dong, Electronic structure in finite-length deformed metallic carbon nanotubes. *European Physical Journal B* 42, 503, 2004
- [KAEMPGEN 2005] M. Kaempgen, G.S. Duesberg and S. Roth, Transparent carbon nanotube coatings. *Applied Surface Science* 252, 425, 2005
- [KANE 1997] C.L. Kane and E.J. Mele, Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 78, 1932, 1997
- [KATAURA 1999] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes. *Synthetic Metals* 103, 2555, 1999
- [KAUSER 2006] M.Z. Kauser and P.P. Ruden, Electron transport in semiconducting chiral carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 89, 162104, 2006
- [KAWASAKI 2000] M. Kawasaki, T. Sato, T. Tanaka and K. Takao, Rapid Self-Assembly of Alkanethiol Monolayers on Sputter-Grown Au(111). *Langmuir* 15, 1147, 1999
- [KIM 2001] P.Kim, L. Shi, A. Majumdar and P.L. McEuen, Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, 87, 215502, 2001

- [KINARET 2003] J.M. Kinaret, T. Nord and S. Viefers, A carbon-nanotube-based nanorelay. *Applied Physics Letters* 82, 1287, 2003
- [KIS 2000] A. Kis, S. Kasas, B. Babić, A.J. Kulik, W. Benoît, G.A. Bridges, C. Schönenberger, S. Catsicas and L. Forró, Nanomechanics of Microtubules. *Physical Review Letters* 89, 2002, 248101
- [KIS 2004] A. Kis, G. Csányi, J.-P. Salvetat, T.-N. Lee, E. Couteau, A.J. Kulik, W. Benoit, J. Brugger and L. Forró, Reinforcement of single-walled carbon Nanotube bundles by intertube bridging. *Nature Materials* 3, 153, 2004
- [KLEINER 2001] A. Kleiner and S. Eggert, Curvature, hybridization, and STM images of carbon nanotubes. *Physical Review B* 64, 113402, 2001
- [KOCHMANN 2004] W. Kochmann, M. Reibold, R. Goldberg, W. Hauffe, A.A. Levin, D.C. Meyer, T. Stephan, H. Müller, A. Belger and P. Paufler, Nanowires in ancient Damascus steel. *J. of Alloys and Compounds*, 372, L15, 2004
- [KOPITZKI 1993] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik. Stuttgart 1993
- [KOUWENHOVEN 2001] L.P. Kouwenhoven, D.G. Austing and S. Tarucha, Few-electron quantum dots. *Reports on Progress in Physics* 64, 701, 2001
- [KRONIK 1999] L. Kronik and Y. Shapira, Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications. *Surface Science Reports* 37, 1, 1999
- [KROTO 1985] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C.O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, C₆₀ Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162, 1985
- [KRISHNAN 1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos and M.M.J. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B* 58, 14013, 1998
- [KRUPKE 2003] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen and M.M. Kappes, Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 301, 344, 2003
- [LEE 2004] J.U. Lee, P.P. Gipp and C.M. Heller, Carbon Nanotube *p-n* junction diodes. *Applied Physics Letters* 85, 145, 2004
- [LEE 2005] J.U. Lee, Photovoltaic effect in ideal carbon Nanotube diodes. *Applied Physics Letters* 87, 73101, 2005
- [LEE 2007] J.U. Lee, P.J. Codella and M. Pietrzykoski, Direct probe of excitonic and continuum transitions in the photocurrent spectroscopy of individual carbon Nanotube *p-n* diodes. *Applied Physics Letters* 90, 53103, 2007

- [LEEK 2005] P.J. Leek, M.R. Buitelaar, V.I. Talyanskii, C.G. Smith, D. Anderson and G.A.C. Jones, Charge Pumping in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 95, 256802, 2005
- [LEHMANN 2005] J.H. Lehman, C. Engtrakul, T. Gennett and A.C. Dillon, Single-wall carbon nanotube coating on a pyroelectric detector. *Applied Optics* 44, 483, 2005
- [LEVITSKY 2003] I.A. Levitsky and W.B. Euler, Photoconductivity of single-wall carbon nanotubes under continuous-wave near-infrared illumination. *Applied Physics Letters* 83, 1857, 2003
- [LI 1996] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao and G. Wang, Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science* 274, 1701, 1996
- [LI 2001] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 11424, 2001
- [LIEN 2006] D.-H. Lien, W.-K. Hsu, H.-W. Zan, N.-H. Tai and C.-H. Tsai, Photocurrent Amplification at Carbon Nanotube-Metal Contacts. *Advanced Materials* 18, 98, 2006
- [LIU 2000] L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, S.Y. Wu, T.W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong and H. Dai, Controllable Reversibility of an sp^2 to sp^3 Transition of a Single Wall Nanotube under the Manipulation of an AFM Tip: A Nanoscale Electromechanical Switch? *Physical Review Letters* 84, 4950, 2000
- [LOUIE 2001] S.G. Louie, Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics* 80, S. 113-145, 2001
- [LU 2006] S. Lu and B. Panchapakesan, Photoconductivity in single wall carbon Nanotube sheets. *Nanotechnology* 17, 1843, 2006
- [LUTTINGER 1963] J.M. Luttinger, An Exactly Soluble Model of a Many-Fermion System. *Journal of Mathematical Physics* 4, 1154, 1963
- [MA 2004] Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. Bachilo, R.E. Smalley, R.B. Weisman and G.R. Fleming, Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* 120, 3368, 2004
- [MAITI 2003] A. Maiti, Band gap engineering with strain. *Nature materials* 2, 440, 2003
- [MANGOLD 2006] M. Mangold, persönliche Mitteilung und gemeinsames Experiment.

- [MAO 2005] Y.L. Mao, X.H. Yan, Y. Xiao, J. Xiang, Y.R. Yang and H.L. Yu, First-principles study of the (2,2) carbon Nanotube. *Physical Review B* 71, 33404, 2005
- [MARCUS 2006] M.S. Marcus, J.M. Simmons, O.M. Castellini, R.J. Hamers and M.A. Eriksson, Photogating carbon Nanotube transistors. *Journal of Applied Physics* 100, 84306, 2006
- [MARÍN 2003] C. Marín, M.D. Serrano, N. Yao and A.G. Ostrogorsky, Evidence for a bundle of 4 Å single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology* 14, L4, 2003
- [MASTROPIETRO 2002] V. Mastropietro, Peierls Instability with Electron-Electron Interaction: The commensurate Case. *Communications on Pure and Applied Analysis* 1, 135, 2002
- [MAUBACH 2003] G. Maubach, A. Csaki, D. Born and W. Fritsche, Controlled positioning of a DNA molecule in an electrode setup based on self-assembly and microstructuring. *Nanotechnology*, 14, 546, 2003.
- [McEUEEN 1999] P.L. McEuen, M. Bockrath, D.H. Cobden, Y.-G. Yoon and S.G. Louie, Disorder, Pseudospins, and Backscattering in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 83, 5098, 1999
- [McGILL 2006] S.A. McGill, S.G. Rao, P. Manandhar, P. Xiong and S. Hong, High-performance, hysteresis-free carbon Nanotube field-effect transistors via directed assembly. *Applied Physics Letters* 89, 161123, 2006
- [MELE 2000] E.J. Mele, P. Král and D. Tománek, Coherent control of photocurrents in graphene and carbon nanotubes. *Physical Review B* 61, 7669, 2000
- [MEYER 2005] J.C. Meyer, M. Paillet, S. Roth, Single-Molecule Torsional Pendulum. *Science* 309, 1539, 2005
- [MEYER 2006] J. Meyer: Structure and Properties of Carbon Nanotubes. Dissertation Universität Tübingen (2006)
- [MINOT 2003] E.D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, M. Brink and P.L. McEuen, Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain. *Physical Review Letters* 90, 156401, 2003
- [MINTMIRE 1992] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. White, Are Fullerene Tubules Metallic? *Physical Review Letters* 68, 631, 1992
- [MINTMIRE 1998a] J.W. Mintmire and C.T. White, First-principles band structures of armchair nanotubes. *Applied Physics A* 67, 65 1998

[MINTMIRE 1998b] J.W. Mintmire and C.T. White, Universal Density of States for Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 81, 2506, 1998

[MOHITE 2005] A. Mohite, S. Chakraborty, P. Gopinath, G.U. Sumanasekera and B.W. Alphenaar, Displacement current detection of photoconduction in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 86, 61114, 2005

[MOHITE 2006] A. Mohite, J.-T. Lin, G.U. Sumanasekera and B.W. Alphenaar, Field-Enhanced Photocurrent Spectroscopy of Excitonic States in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 6, 1369, 2006

[MONTHIOUX 2006] M. Monthieux and V.L. Kuznetsov, Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44, 1621, 2006.

[MULLER 1996] C.J. Muller, B.J. Vleeming, M.A. Reed, J.J.S. Lamba, R. Hara, L. Jones II and J.M. Tour, Atomic probes: a search for conduction through a single molecule. *Nanotechnology*, 7, 409, 1996

[NEMEC 2006] N. Nemeč, D. Tománek and G. Cuniberti, Contact Dependence of Carrier Injection in Carbon Nanotubes: An *Ab Initio* Study. *Physical Review Letters* 96, 76802, 2006

[NEPPL 1979] F. Neppel, J.P. Kotthaus and J.F. Koch, Mechanism of intersubband resonant photoresponse. *Physical Review B* 19, 5240, 1979

[NIKOLAEV 1999] 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, 1999

[NYGÅRD 1999] J. Nygård, D.H. Cobden, M. Bockrath, P.L. McEuen and P.E. Lindelof, Electrical transport measurements on single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A* 69, 297, 1999

[O'CONNELL 2002] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano, E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul, W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge, R.B. Weisman and R.E. Smalley, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 297, 593, 2002

[ODOM 1998] T.W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim and C.M. Lieber, Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* 391, 62, 1998

[ODOM 2001] T.W. Odom, J.H. Hafner and C.M. Lieber, Scanning Probe Microscopy Studies of Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics* 80, S. 173-211, 2001

- [OGATA 2003] S. Ogata and Y. Shibusaki, Ideal tensile strength and band gap of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B* 68, 165409, 2003
- [OHNO 2004] Y. Ohno, S. Kishimoto, T. Mizutani, T. Okazaki and H. Shinohara, Chirality assignment of individual single-walled carbon nanotubes in carbon Nanotube field-effect transistors by micro-photocurrent spectroscopy. *Applied Physics Letters* 84, 1368, 2004
- [PAPADAKIS 2004] S.J. Papadakis, A.R. Hall, P.A. Williams, L. Vicci, M.R. Falvo, R. Sperfinde and S. Washburn, Resonant Oscillators with Carbon-Nanotube Torsion Springs. *Physical Review Letters* 93, 146101, 2004
- [PARK 2004] J.-Y. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Üstünel, S. Braig, T.A. Arias, P.W. Brouwer and P.L. McEuen, Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 4, 517, 2004
- [PENNINGTON 2005] G. Pennington and N. Goldsman, Low-field semiclassical carrier transport in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B* 71, 205318, 2005
- [PEREBEINOS 2005a] V. Perebeinos, J. Tersoff and P. Avouris, Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 94, 27402, 2005
- [PEREBEINOS 2005b] V. Perebeinos, J. Tersoff and P. Avouris, Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes. *Nano Letters* 5, 2495, 2005
- [PERSHIN 2005] Y.V. Pershin and C. Piermarocchi, Photovoltaic effect in bent quantum wires in the ballistic transport regime. *Physical Review B* 72, 195340, 2005
- [PISANEC 2007] S. Pisanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A.C. Ferrari and F. Mauri, Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B* 75, 35427, 2007
- [PLENTZ 2005] F. Plentz, H.B. Ribeiro, A. Jorio, M.S. Strano and M.A. Pimenta, Direct Experimental Evidence of Exciton-Phonon Bound States in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 95, 247401, 2005
- [PONCHRAL 1999] P. Ponchral, Z.L. Wang, D. Ugarte and W.A. de Heer, Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science* 283, 1513, 1999
- [POSTMA 2001] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni and C. Dekker, Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature. *Science* 293, 76, 2001

- [PUGNO 2006] N.M. Pugno, On the strength of the carbon nanotube-based space elevator cable: from nanomechanics to megamechanics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 18, S 1971, 2006
- [PULLEN 2005] A. Pullen, G.L. Zhao, D. Bagayoko and L. Yang, Structural, elastic, and electronic properties of deformed carbon nanotubes under uniaxial strain. *Physical Review B* 71, 205410, 2005
- [QIU 2005] X. Qiu, M. Freitag, V. Perebeinos and P. Avouris, Photoconductivity Spectra of Single-Carbon Nanotubes: Implications on the Nature of Their Excited States. *Nano Letters* 5, 749, 2005
- [RAO 2003] S.G. Rao, L. Huang, W. Setyawan and S. Hong, Large-scale assembly of carbon nanotubes. *Nature* 425, 36, 2003
- [REIBOLD 2006] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke and D.C. Meyer, Carbon nanotubes in ancient Damascus saber. *Nature*, 444, 286, 2006
- [REICH 2000] S. Reich and C. Thomsen, Chirality dependence of the density-of-states singularities in carbon nanotubes. *Physical Review B* 62, 4273, 2000
- [REICH 2004] S. Reich, C. Thomsen and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim 2004
- [RINZELER 1995] A.G. Rinzeler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, D. Colbert and R.E. Smalley, Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire. *Science* 269, 1550, 1995
- [ROCHE 2005] S. Roche, J. Jiang, F. Triozon and R. Saito, Quantum Dephasing in Carbon Nanotubes due to Electron-Phonon Coupling. *Physical Review Letters* 95, 76803, 2005
- [SAITO 1992] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} . *Physical Review B* 46, 1804, 1992
- [SAITO 1998] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London 1998
- [SAITO 2000] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Physical Review B* 61, 2981, 2000
- [SAITO 2001] R. Saito and H. Kataura, Optical Properties and Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes. *Topics in Applied Physics* 80, S. 213-246, 2001
- [SAMMALKORPI 2004] M. Sammalkorpi, A. Kracheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund and K. Kaski, Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects. *Physical Review B* 70, 245416, 2004

- [SALVETAT 1999] J.P. Salvetat, J.-M. Bonard, N.H. Thomson, A.J. Kulik, L. Forró, W. Benoit and L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes. Applied Physics A 69, 255, 1999
- [SAWADA 1992] S. Sawada and N. Hamada, Energetics of Carbon Nano-Tubes. Solid State Communicatons 83, 917, 1992
- [SAZONOVA 2004] V. Sazonova, Y. Yalsh, H. Üstümel, D. Roundy, T.A. Arias and P.L. McEuen, A tunable carbon Nanotube electromechanical oscillator. Nature 431, 284, 2004
- [SCHAEFLEIN 2003] C.G. Schäflein, Elektronische Eigenschaften und Manipulation von Carbon Nanotubes. Dissertation LMU München 2003
- [SCHRODER 2001] D.K. Schroder, Surface voltage and surface photovoltage: history, theory and applications. Measurement Science and Technology 12, R16, 2001
- [SHIM 2003] M. Shim and G.P. Siddons, Photoinduced conductivity changes in carbon Nanotube transistors. Applied Physics Letters 83, 3564, 2003
- [SHIM 2005] M. Shim, J.H. Back, T. Ozel and K.-W. Kwon, Effects of oxygen on the electron transport properties of carbon nanotubes: Ultraviolet desorption and thermally induced process. Physical Review B 71, 205411, 2005
- [SKAKALOVA 2006] V. Skákalová, A.B. Kaiser, Y.-S. Woo and S. Roth, Electronic transport in carbon nanotubes: From individual nanotubes to thin and thick networks. Physical Review B 74, 85403, 2006
- [SMORODIN 2005] T. Smorodin, Selbstorganisation von Kohlenstoff Nanoröhrchen durch chemische Funktionalisierung. Diplomarbeit LMU München 2005
- [STÖCKER 1994] H. Stöcker (Ed.), Taschenbuch der Physik. Frankfurt 1994
- [SVIZHENKO 2005] A. Svizhenko and M.P. Anantram, Effect of scattering and contacts on current and electrostatics in carbon nanotubes. Physical Review B 72, 85430, 2005
- [SZE 1981] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. New York 1981
- [TAKENOBU 2006] T. Takenobu, Y. Murayama, M. Shiraishi and Y. Iwasa, Optical Observation of Carrier Accumulation in Single-Walled Carbon Nanotube Transistors. Japanese Journal of Applied Physics 45, L1190, 2006
- [TARUCHA 1998] S. Tarucha, T. Honda, D.G. Austing, Y. Tokura, K. Muraki, T.H. Oosterkamp, J.W. Janssen and L.P. Kouwenhoven, Electronic states in quantum dot atoms and molecules. Physica E 3, 112, 1998

- [TANG 2001] Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan and P. Sheng, Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 292, 2462, 2001
- [TANG 2005] T. Tang, A. Jagota, C.-Y. Hui and N.J. Glassmaker, Collapse of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* 97, 74310, 2005
- [TANS 1998] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren and C. Dekker, Room-temperature transistor based on a single nanotube. *Nature*, 393, 49, 1998
- [TARASOV 2007] M. Tarasov, J. Svensson, L. Kuzmin, E.E.B. Campbell, Carbon nanotube bolometers. *Applied Physics Letters* 90, 163503, 2007
- [TENNE 2001] R. Tenne and A.K. Zettl, Nanotubes from Inorganic Materials. *Topics in Applied Physics* 80, S.81-112, 2001
- [TERSOFF 1999] J. Tersoff, Contact resistance of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* 74, 2122, 1999
- [THESS 1996] 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
- [TOMBLER 2000] T.W. Tomblor, C. Zhou, L.Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang and S.-Y. Wu, Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature* 405, 769, 2000
- [TREACY 1996] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen and J.M. Gibson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature* 381, 678, 1996
- [VARVARIN 1989] A.M. Varvarin, L.A. Belyakova, V.A. Tertykh, L.A. Lazukina and V.P. Kukhar, Kinetics of chemisorption of trimethylisothiocyanatosilane and trimethylisocyanatosilane on silica and properties of the surface compounds. *Theoretical and Experimental Chemistry* 24, 482, 1989
- [VENEMA 2000] L.C. Venema, Electronic structure of carbon nanotubes. Ph.D Thesis Delft University of Technology 2000
- [VOIT 1994] J. Voit, One-dimensional Fermi liquids. *Rep. Prog. Phys.* 57, 977, 1994
- [WALTERS 1999] D.A. Walters, L.M. Ericson, M.J. Casavant, J. Liu, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, Elastic strain of freely suspended single-wall carbon Nanotube ropes. *Applied Physics Letters* 74, 3803, 1999

- [WANG 2000] N. Wang, Z.K. Tang, G.D. Li and J.S. Chen, Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature* 408, 50, 2000
- [WANG 2004] L. Wang and R.-H. Yoon, Hydrophobic Forces in the Foam Films Stabilized by Sodium Dodecyl Sulfate: Effect of Electrolyte. *Langmuir* 20, 11457, 2004
- [WANG 2005] F. Wang, G. Dukovic, L.E. Brus, and T.F. Heinz, The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science* 308, 838, 2005
- [WANG 2006] H.-Y. Wang, M. Zhao and S.X. Mao, Radial moduli of individual single-wall carbon nanotubes with and without electric current flow. *Applied Physics Letters* 89, 211906, 2006
- [WATERS 2004] J.F. Waters, L. Riester, M. Jouzi, P.R. Guduru and J.M. Xu, Buckling instabilities in multiwalled carbon nanotubes under uniaxial compression. *Applied Physics Letters* 85, 1787, 2004
- [WEI 2006] J. Wei, J.-L. Sun, J.-L. Zhu, K. Wang, Z. Wang, J. Luo, D. Wu and A. Cao, Carbon Nanotube Macrobundles for Light Sensing. *Small* 2, 988, 2006
- [WEIG 2004] E.M. Weig, Elektron-Phonon-Kavitäten: Transportuntersuchungen an freitragenden Quantenpunkten. Dissertation LMU München 2004
- [WHITE 1993] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Physical Review B* 47, 5485, 1993
- [WHITE 1998a] C.T. White and T.N. Todorov, Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature* 393, 240, 1998
- [WHITE 1998b] C.T. White and J.W. Mintmire, Density of states reflects diameter in nanotubes. *Nature* 394, 29, 1998
- [WILDÖER 1998] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391, 59, 1998
- [WILLIAMS 2002] P.A. Williams, S.J. Papadakis, A.M. Patel, M.R. Falvo, S. Washburn and R. Superfine, Torsional Response and Stiffening of Individual Multiwalled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters* 89, 255502, 2002
- [WONG 1997] W.W. Wong, P.E. Sheehan and C.M. Lieber, Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. *Science* 277, 1971, 1997
- [WU 2004] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J.M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J.R. Reynolds, D.B. Tanner, A.F. Hebard and A.G. Rinzler, Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films. *Science* 305, 1273, 2004

- [YAKOBSON 2001] B.I. Yakobson and P. Avouris, Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics 80, S.81-112, 2001
- [YANG 1999] L Yang, M.P. Anantram, J. Han and J.P. Lu, Band-gap change of carbon nanotubes : Effect of small uniaxial and torsional strain. Physical Review B 60, 13874, 1999
- [YANG 2000] L. Yang and J. Han, Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes. Physical Review Letters 85, 154, 2000
- [YANG 2005] M.H. Yang, K.B.K. Teo, W.I. Milne and D.G. Hasko, Carbon Nanotube Schottky diode and directionally dependent field-effect transistor using asymmetrical contacts. Applied Physics Letters 87, 253116, 2005
- [YAO 1999] Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balents and C. Dekker, Carbon Nanotube intramolecular junctions. Nature 402, 273, 1999
- [YAO 2000] Z.Yao, C.L. Kane and C. Dekker, High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. Physical Review Letters 84, 2941, 2000
- [YAO 2001] Z. Yao, C. Dekker and P. Avouris, Electrical Transport Through Single-Wall Carbon Nanotubes. Topics in Applied Physics 80, S.147-171, 2001
- [YU 2000] M.-F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly and R.S. Ruoff, Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load. Science 287, 637, 2000
- [ZHANG 1998] P. Zhang, P.E. Lammert and V.H. Crespi, Plastic Deformations of Carbon Nanotubes. Physical Review Letters 81, 5346, 1998
- [ZHANG 2006] C.-L. Zhang and H.-S. Shen, Temperature-dependent elastic properties of single-walled carbon nanotubes: Prediction from molecular dynamics simulation. Applied Physics Letters 89, 81904, 2006
- [ZHANG 2006] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang and H. Dai, Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction. Science, 314, 974, 2006
- [ZHANG 2006] L. Zhang, Y. Tan and D.E. Resasco, Controlling the growth of vertically oriented single-walled carbon nanotubes by varying the density of Co-Mo catalyst particles. Chemical Physics Letters 422, 198-203, 2006
- [ZHAO 2004] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R.O. Jones and Y. Ando, Smallest Carbon Nanotube is 3 Å in Diameter. Physical Review Letters 92, 125502, 2004

[ZHAO 2006] H. Zhao, S. Mazumdar, C.-X. Sheng, M. Tong and Z.V. Vardeny, Photophysics of excitons in quasi-one-dimensional organic semiconductors: single-walled carbon nanotubes and π -conjugated polymers. Physical Review B 73, 75403, 2006

[ZHENG 2004] L.X. Zheng, M.J. O'Connell, S.K. Doorn, X.Z. Liao, Y.H. Zhao, E.A. Akhadow, M.A. Hoffbauer, B.J. Roop, Q.X. Jia, R.C. Dye, D.E. Peterson, S.M. Huang, J. Liu and Y.T. Zhu, Ultralong single-wall carbon nanotubes. Nature materials, 3, 673, 2004

[ZHOU 2000] C. Zhou, J. Kong and H. Dai, Intrinsic Electrical Properties of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Band Gaps. Physical Review Letters 84, 5604, 2000

[ZHOU 2006] Z. Zhou, R. Jin, G. Eres, A. Subedi and D. Mandrus, Control of electron transport related defects in *in situ* fabricated single wall carbon nanotube devices. Applied Physics Letters 89, 133124, 2006

Verwendete Internet-Quellen

R. Arnold, (fast) Alles über die Fourierspektroskopie. <http://www.ir-spektroskopie.de/> (zuletzt abgegriffen: 21.10.2007)

IPE Nanotube Primer: <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm> (zuletzt abgegriffen: 21.10.2007)

Wikipedia, <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Kohlenstoffnanor%C3%B6hre&oldid=37870639>,
http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Carbon_nanotube&oldid=165568063
(zuletzt abgegriffen: 21.10.2007)

Danksagung

Eine Dissertation wird zwar alleine geschrieben, in ihr fließen jedoch die Anregungen und Hilfestellungen vieler Leute ein, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Zuerst danke ich natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. J.P. Kotthaus, der mir die Möglichkeit gegeben hat an einem für mich äußerst interessanten Thema mit einem perfekt ausgestatteten Lehrstuhl zu arbeiten, Deine Anregungen haben mir im Fortgang der Arbeit sehr geholfen.

Für das reibungslose Funktionieren der Labore und des Reinraums sorgten Dr. H. Lorenz und Wolfgang Kurpas, das wird einem oft erst bewusst, wenn etwas nicht funktioniert, herzlichen Dank dafür.

Für das Organisatorische von Post bis Lohnsteuerkarte sorgte sich hinreissend Martina Jüttner, die auch eine richtige Stimmungskanone ist, Danke auch hierfür.

Während meiner Doktorarbeit wurde ich von Dr. Udo Beierlein betreut, dem ich für viele Tipps, Anregungen und Hilfestellungen, sowie die angenehme Zusammenarbeit danken möchte.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei Carsten Rohr, der hochaufgelöste STM-Aufnahmen der verwendeten Nanotubes anfertigen konnte, die in **Abb. 23** zu sehen sind. Genauso spannend war es die Realisierung von freitragenden Nanotubes zu verfolgen, die Frederick Hetsch umsetzte.

An Stephan Manus ist in Elektronikfragen nicht vorbeizukommen, ihm möchte ich danken für die unzähligen Stunden, in denen er für mich an einem Probenstab oder einer Messbox und vielem anderen saß und damit viele Messungen erst möglich machte, und natürlich danke ich ihm auch für die Tipps und Hilfe bei HPV-Fragen.

Ohne Alexander Paul und Stefan Schöffberger ist der Reinraum innerhalb weniger Tage nicht mehr benutzbar, mit ihrem Geschick haben sie viele hoffnungslose Fälle doch noch zum Laufen gebracht, vielen Dank.

Ohne Pits Heliumfahrten und die Stickstoffversorgung wären Messungen bei tiefen Temperaturen nicht möglich gewesen und damit ein Grossteil der Arbeit ohne Erfolg.

In Fragen der Optik waren immer die Khaleds zur Stelle, Stefan, Martin und Alex sei dafür sehr gedankt. Ebenso möchte ich mich hier bei Prof. Dr. Alexander Holleitner bedanken, der mir bei der Laseroptik sehr geholfen hat.

In Computerfragen konnte ich mich immer an Andi Hüttel, Dominik Scheible, Andreas Gärtner, Daniel Schröer, Daniel König und Martin Kroner wenden, vielen Dank dafür.

Der Gemeinschaft im Doktorandenzimmer, Alexander Müller, Michael Olapinski, Klaus-Dieter Hof, Bernd Zebli und Mathias Fiebig möchte ich für die angenehme Atmosphäre danken, die kontroversen Diskussionen waren oft erheiternd.

Schließlich möchte ich mich bei allen übrigen, nicht speziell genannten Mitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden am Lehrstuhl für die gute Atmosphäre bedanken.

Mein Dank gilt auch meinen Eltern, die mir den Luxus einer guten Ausbildung ermöglichten und vieles Weitere.