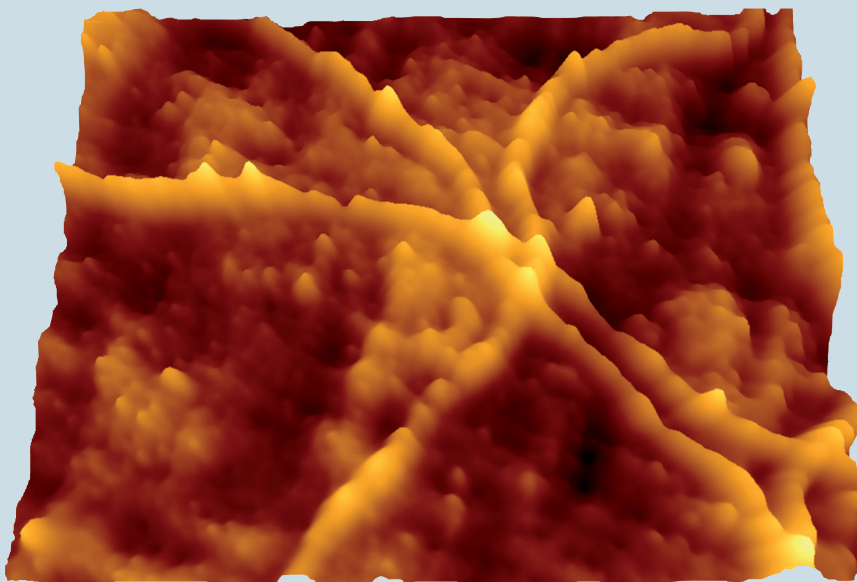


Torsten Koker

**Konzeption und Realisierung einer  
neuen Prozesskette zur Integration  
von Kohlenstoff-Nanoröhren über  
Handhabung in technische  
Anwendungen**





Torsten Koker

**Konzeption und Realisierung einer neuen Prozesskette zur  
Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung  
in technische Anwendungen**

Schriftenreihe des

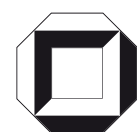
Instituts für Angewandte Informatik / Automatisierungstechnik

an der Universität Karlsruhe (TH)

Band 14

# **Konzeption und Realisierung einer neuen Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen**

von  
Torsten Koker



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)  
Fakultät für Maschinenbau, 2006

## **Impressum**

Universitätsverlag Karlsruhe  
c/o Universitätsbibliothek  
Straße am Forum 2  
D-76131 Karlsruhe  
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz  
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006  
Print on Demand

ISSN: 1614-5267  
ISBN-13: 978-3-86644-056-2  
ISBN-10: 3-86644-056-1







# **Konzeption und Realisierung einer neuen Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

von der Fakultät für Maschinenbau der

Universität Karlsruhe

genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl.-Ing. Torsten Koker**

aus Mannheim

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2006

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. G. Bretthauer

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. V. Saile



Der Mensch muß sich stets auf neue  
Überraschungen gefaßt machen.

*Max Planck (1858 - 1947)*



## Zusammenstellung wichtiger Symbole

$a_{C-C}$	Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Kohlenstoffatome in Graphen
$d_{\text{SWCNT}, m}$	Mittlerer Durchmesser einer SWCNT
$d_{\text{SWCNT}, a}$	Außendurchmesser einer SWCNT
$l_{\text{SWCNT}}$	Länge einer SWCNT
$t$	Wandstärke einer SWCNT
$n_1, n_2$	Linearfaktoren des Chiralitätsvektors einer SWCNT
$T$	Translationsvektor einer SWCNT
$d_R = \text{ggT}(2n_1 + n_2, 2n_2 + n_1)$	
$h_i$	Höhenkoordinate des AFM-Linienprofils $i$
$x_i$	Laterale Koordinate des AFM-Linienprofils $i$
$U$	Elektrische Spannung
$I$	Elektrischer Strom oder Lichtintensität
$R_C$	Elektrischer Kontaktwiderstand einer SWCNT zwischen zwei elektrischen Kontakten
$A(f)$	Realteil des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors
$\sigma$	Spezifische elektrische Leitfähigkeit oder empirische Standardabweichung
$\varepsilon$	Permittivität
$f$	Frequenz
$f_{\text{ü}}$	Übergangsfrequenz bei Wechselfeldinduktion
$cmc$	Kritische Mizellenkonzentration eines Tensids
$c_{\text{Tensid}}$	Tensidkonzentration einer Tensidlösung
$c_{\text{SWCNT}}$	SWCNT-Konzentration einer SWCNT-Suspension
$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$	Avogadrokonstante
$M_C = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Molmasse des Kohlenstoffs
$RV$	Ramanverschiebung
$E_{\text{Laser}}$	Lichtenergie des Lasers
$\lambda$	Lichtwellenlänge



## Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Größenskala und Herangehensweisen in der Nanotechnologie .....	1
Abb. 1.2:	A: Diamantgitter mit eingezeichnetem Tetraeder, B: Graphitgitter, C: Graphen, D: Fulleren $C_{60}$ .....	3
Abb. 1.3:	A, B: Perfekte SWCNT mit typischen Abmessungen, C: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einer einzelnen SWCNT.....	4
Abb. 1.4:	Aufrollen von Graphen (A) zu einer SWCNT (B).....	5
Abb. 1.5:	Graphengitter mit eingetragenen SWCNTs .....	5
Abb. 1.6:	A: Sesselförmige SWCNT, B: Zickzackförmige SWCNT, C: Chirale SWCNT, D: Rastertunnelmikroskopische (STM) Aufnahme einer chiralen SWCNT.....	6
Abb. 1.7:	A: CNT-Teppich aus CNTs mit annähernd gleicher Länge, B: Strukturierter CNT-Teppich, C: Einzelne CNTs an durch Katalysatorpunkten definierten Positionen auf einem Substrat, D: Verbindungen von mit Katalysator beschichteten Türmen durch CNTs (A - D: REM-Aufnahmen).....	9
Abb. 1.8:	Elektrische Eigenschaften von SWCNTs bei Raumtemperatur (nach [Dre 01a]) .	11
Abb. 1.9:	Experimentell ermittelte Strom-Spannungskennlinien einer metallischen (A) und einer halbleitenden (B) SWCNT .....	13
Abb. 1.10:	Elektrolytische Doppelschicht an der Außenfläche einer SWCNT in einem wässrigen Elektrolyten (nur teilweise dargestellt) .....	14
Abb. 1.11:	Berechnete Axialdehnung einer $(8, 8)^T$ -SWCNT als Funktion der injizierten Ladung (Elementarladung $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).....	14
Abb. 1.12:	A: Schematischer Schichtaufbau eines Mikrochips, B: Schematischer Aufbau eines Vias aus MWCNTs, C: REM-Aufnahme eines Prototyps eines MWCNT-Vias (noch nicht in einen Mikrochip integriert).....	16
Abb. 1.13:	A: Schematischer Aufbau (Querschnitt) eines SWCNT-FETs mit einer halbleitenden SWCNT, B: AFM-Aufnahme eines SWCNT-FETs .....	17
Abb. 1.14:	A: Schematischer Aufbau eines Datenspeichers mit CNTs als aktive Elemente, B: Detailansicht und Speicherung einer „Null“ bzw. „Eins“ .....	18
Abb. 1.15:	A: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Volumenstroms bzw. der mittleren Strömungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit mit Hilfe von SWCNT-Bündeln, B: Induzierte elektrische Spannung in Abhängigkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit.....	19
Abb. 1.16:	A: Schematischer Aufbau eines SWCNT-Gassensors, B: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Felds von Prototypen von SWCNT-Gassensoren, C: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Prototyps eines SWCNT-Gassensors, D: REM-Aufnahme des Zwischenraums zwischen den Elektroden .....	20
Abb. 1.17:	A: REM-Aufnahme eines herkömmlichen Cantilevers, B: REM-Aufnahme einer durch eine MWCNT verlängerten Cantilever-Spitze.....	20
Abb. 1.18:	A: Lichtmikroskopische Aufnahme einer elektrisch kontaktierten MWCNT-Faser, B: REM-Aufnahme der MWCNT-Faser, C: Glühen der Faser unter Stromfluss (lichtmikroskopische Aufnahme) .....	21

Abb. 1.19: A: Schematischer Aufbau eines EDLCs, B: REM-Aufnahme einer Elektrode mit MWCNTs für einen EDLC .....	22
Abb. 1.20: A: Schematischer Aufbau eines Pixels eines Feldemissionsbildschirms mit CNTs als Feldemitter, B: REM-Aufnahme einer CNT-Kathode für die Feldemission, C: Foto eines Prototyps eines Feldemissionsbildschirms mit CNTs als Feldemitter .....	22
Abb. 1.21: A: REM-Aufnahme eines „bucky-papers“ aus SWCNT-Bündeln, B, C: Versuchsaufbauten für Prototypen von SWCNT-Aktoren auf der Basis von SWCNT-„bucky-paper“ .....	25
Abb. 1.22: Dehnung des Translationsaktors in Abhängigkeit der Ansteuerfrequenz .....	26
Abb. 1.23: Dehnung des Translationsaktors in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Spannung .....	27
Abb. 2.1: Elementarzelle des Translationsaktors mit Substrat, wobei die eigentliche Elementarzelle bereits vom Substrat gelöst ist .....	34
Abb. 2.2: A: Reihen- und Parallelschaltung von Elementarzellen zu einer zweidimensionalen Aktorschicht (vom Substrat gelöst), B: Konzept des Translationsaktors (vom Substrat gelöst) und schematisch dargestellter Gegenelektrode; der Elektrolyt ist nicht dargestellt .....	35
Abb. 3.1 .....	42
Abb. 3.2 .....	43
Abb. 3.3 .....	43
Abb. 3.4 .....	43
Abb. 3.5 .....	43
Abb. 3.6 .....	44
Abb. 3.7 .....	44
Abb. 3.8 .....	44
Abb. 3.9 .....	44
Abb. 3.10 .....	44
Abb. 3.11: Problemstellung .....	46
Abb. 3.12: Idee einer Prozesskette für die Herstellung von aktiven Elektroden (die jeweiligen Prozesse sind grau unterlegt); für die mit „neu“ markierten Prozessschritte wurden im weiteren Verlauf der Dissertation wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Forschung erzielt .....	50
Abb. 4.1: Handschuhbox zum sicheren Umgang mit pulverförmigen SWCNTs; Innenvolumen ohne Schleuse ca. $0,35 \text{ m}^3$ .....	56
Abb. 4.2: A: AFM-Aufnahme (Topographie) des SWCNT-Rohmaterials mit eingezeichneten AFM-Linienprofilen 1 bis 3, B: AFM-Linienprofile (1: Verunreinigungen, 2 / 3: SWCNT-Bündel) .....	61
Abb. 4.3: A: Dispergierantrieb mit -schaft und Erlenmeyerkolben, B: Ansicht des Dispergierschafts von unten, C: Seitenansicht des Dispergierschafts .....	62



Abb. 4.4:	A: Elektrische Leitfähigkeit (1), Oberflächenspannung (2) und osmotischer Druck (3) in Abhängigkeit der SDS-Konzentration, B: Konzentration der Monomere bzw. der Mizellen als Funktion der Tensidkonzentration, C: Kugelförmige Mizelle.....	63
Abb. 4.5:	Flächenspezifische Anzahl der adsorbierten SDS-Moleküle in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der nicht adsorbierten SDS-Moleküle in einer wässrigen Lösung auf Graphon (1 ohne Ultraschallbehandlung, 2 mit Ultraschallbehandlung), $cmc_{SDS} = 8,2 \text{ mmol / l}$ (in $H_2O$ , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [Gre 68].....	64
Abb. 4.6:	Adsorption der SDBS-Moleküle an unterschiedlichen Ober- und Grenzflächen, dargestellt für $c_{SDBS, \text{frei}} > cmc_{SDBS}$ .....	66
Abb. 4.7:	Typisches Ramanspektrum von SWCNTs ( $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$ , $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$ , $d_{\text{SWCNT, m}}$ - Zuordnung über Gl. (4.14)) .....	72
Abb. 4.8:	A: Ramanspektrum einer gereinigten SWCNT-Suspension mit eingetragenen Schwingungsmoden ( $\lambda_{\text{Laser}} = 1064 \text{ nm}$ , $E_{\text{Laser}} = 1,165 \text{ eV}$ ), B: Kataura-Diagramm (die grau unterlegten Bereich 1 bis 3 ergeben sich mit Gl. (4.14) aus den Ramanverschiebungen der Peaks 1 bis 3 und einem Fehler von $\pm 10 \%$ ), C: Überlagerte G-Moden des Spektrums und Nachbildung durch zwei überlagerte Gaußkurven .....	73
Abb. 4.9:	A: AFM-Aufnahme (Topographie) einer HOPG-Oberfläche, B: AFM-Linienprofil 1 .....	75
Abb. 4.10:	A: AFM-Aufnahme (Topographie) einzelner SWCNTs auf einem HOPG-Substrat, B: AFM-Linienprofil 1 mit vermessenen Höhenunterschieden $\Delta h$ , C: AFM-Aufnahme (Topographie) einer einzelnen SWCNT oder eines Bündels auf HOPG, D: Linienprofil 2.....	76
Abb. 4.11:	A, B: Grenzfälle für die Abscheidung eines SWCNT-Bündels, das aus zwei SWCNTs aufgebaut ist, auf einem HOPG-Substrat (Graphen), C: Auf einem HOPG-Substrat abgeschiedenes SWCNT-Bündel, das aus drei SWCNTs mit minimalem Durchmesser besteht, mit minimaler Höhendifferenz $\Delta h$ .....	77
Abb. 4.12:	Höhendifferenz (Messwert mit Messunsicherheit) von 100 vermessenen SWCNTs bzw. SWCNT-Bündeln.....	78
Abb. 4.13:	A: AFM-Aufnahme (Topographie) sehr langer SWCNTs auf einem HOPG-Substrat, B: Linienprofil 1, C: AFM-Aufnahme (Topographie) sehr langer SWCNTs auf einer Filtermembran, D: Linienprofil 2 .....	79
Abb. 4.14:	A: Partikelgrößenverteilung einer ultrazentrifugierten SWCNT-Suspension, B: Partikelgrößenverteilung einer SDBS-Lösung mit einer Konzentration von $c_{SDBS} = 2,69 \text{ g / l}$ .....	82
Abb. 4.15:	Schematisch dargestelltes SWCNT-Bündel aus drei SWCNTs mit teilweise eingezeichneter SDBS-Schicht und eingezeichnetem hydrodynamischem Durchmesser, keine maßstabgetreue Darstellung.....	84
Abb. 4.16:	A: Partikelgrößenverteilung der SWCNT-Suspension, die Abb. 4.14 (A) zugrunde liegt, jedoch 64 Tage später, B: Relative Summenhäufigkeit $F(d_{\text{hydro}})$ der Verteilung aus (A).....	85

Abb. 4.17: A: Chip mit sechs Elektrodenfeldern und entsprechenden Zuleitungen, B: Obere Hälfte des Bereichs zwischen den Enden der Zuleitungen eines Elektrodenfelds (keine maßstabsgetreue Darstellung) .....	88
Abb. 4.18: A: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Elektrodenfelds Nr. 4 aus Nickel mit entsprechenden Zuleitungen, B: AFM-Aufnahme (Topographie) des zentralen Bereichs eines Elektrodenfelds Nr. 4 aus Kupfer, C: AFM-Linienprofil 1 .....	88
Abb. 4.19: A: Chiphalterung mit aufgeklebtem und kontaktiertem Chip, B: Chiphalterung mit Platine und Kanal, C: Kanal mit Mikropumpe und Ventilen, D: Gesamtsystem zur Abscheidung von SWCNTs .....	89
Abb. 4.20: Wichtige elektrische Spannungen (keine maßstabsgetreue Darstellung der Mikrostrukturen) .....	90
Abb. 4.21: A: Graphische Darstellung der Funktion $A(f)$ für metallische und halbleitende SWCNTs, $f_{\text{ü}}$ eingezeichnet für $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,45 \text{ S / m}$ , B: Graphische Darstellung der Funktion $A_{\text{halb}}(f) / A_{\text{met}}(f)$ , obere Kurve: $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,45 \text{ S / m}$ , $\sigma_{\text{SWCNT, met}} = 2 \text{ S / m}$ ; untere Kurve: $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,25 \text{ S / m}$ , $\sigma_{\text{SWCNT, met}} = 10 \text{ S / m}$ .....	93
Abb. 4.22: Prozessablauf zur Abscheidung ausgerichteter metallischer SWCNTs, im graumarkierten Bereich findet die Abscheidung der SWCNTs statt ( $\text{H}_2\text{O} = \text{Ultra-Reinstwasser}$ ), keine maßstabsgetreue Darstellung.....	94
Abb. 4.23: A: AFM-Aufnahme (Topographie) benachbarter Elektroden mit ausgerichteten und abgeschiedenen SWCNTs (Elektrodenfeld Nr. 4), B: AFM-Aufnahme (Topographie) benachbarter Elektroden im Bereich des Endes einer Elektrode mit ausgerichteten und abgeschiedenen SWCNTs (Elektrodenfeld Nr. 4), C: AFM-Aufnahme (Phase) ausgerichteter SWCNTs zwischen benachbarten Elektroden, D: AFM-Aufnahme (Amplitude) einer Elektrodenkante mit aufliegenden SWCNTs, E: AFM-Aufnahme (Topographie) einzelner SWCNTs zwischen benachbarten Elektroden, F: AFM-Linienprofil 1 .....	96
Abb. 4.24: Strom-Spannungskennlinie eines Elektrofelds mit abgeschiedenen SWCNTs (durchgezogene Linie), gestrichelte Linie: Gerade durch die Anfangs- und Endpunkte der Kennlinie.....	97
Abb. 4.25: Elektrodenfeld Nr. 4 mit aufgebrachtene SWCNTs und galvanisch abgeschiedenem Nickel (A: Lichtmikroskopische Aufnahme (Objektiv mit 50-facher Vergrößerung), B: AFM-Aufnahme (Topographie)).....	99
Abb. 4.26: Prozessablauf zur Abscheidung von SWCNTs und zur stoffschlüssigen Verbindung der CNTs mit den Elektroden, im graumarkierten Bereich findet die Nickelgalvanik statt ( $\text{H}_2\text{O} = \text{Ultra-Reinstwasser}$ ), keine maßstabsgetreue Darstellung .....	101
Abb. 4.27: A: AFM-Aufnahme (Topographie) von metallischen SWCNTs, die stoffschlüssig mit einer Elektrode verbunden sind, B: AFM-Aufnahme (Topographie) einer Nickelelektrode nach der Nickelgalvanik, C: AFM-Aufnahme (Topographie) einer Nickelelektrode vor der Nickelgalvanik .....	103
Abb. 7.1: Reaktor und typische Prozessparameter zur Herstellung von CNTs über Bohgenentladung .....	131

Abb. 7.2: Apparatur und typische Herstellungsparameter zur Synthese von SWCNTs über Laserablation .....	132
Abb. 7.3: Aufbau und beispielhafte Prozessparameter zur Herstellung von CNTs über CVD .....	132
Abb. 7.4: Synthese von SWCNTs mit dem HiPCO-Verfahren .....	133
Abb. 7.5: A: REM-Aufnahme eines ungereinigten SWCNT-Rohmaterials, B: REM-Aufnahme eines durch Gasphasenoxidation gereinigtes SWCNT-Rohmaterial..	134
Abb. 7.6: A: REM-Aufnahme eines ungereinigten SWCNT-Rohmaterials, B: REM-Aufnahme eines durch Flüssigphasenoxidation gereinigtes SWCNT-Rohmaterial .....	135
Abb. 7.7: A: SDS (ohne H <sub>2</sub> O), B: SDBS (ohne H <sub>2</sub> O).....	136
Abb. 7.8: A: Querschnitt einer SWCNT mit SDS-Schicht, B: Mechanismus der Suspendierung von SWCNTs in einer Tensidlösung.....	136
Abb. 7.9: A: SWCNT mit einhüllendem DNA-Strang, B: Querschnitt einer SWCNT mit einhüllendem DNA-Strang, C: AFM-Aufnahme (Phase) von SWCNTs, eingehüllt in DNA-Stränge.....	137
Abb. 7.10: A: Octadecylamin-Molekül, B: Mit Octadecylamin funktionalisierte SWCNT ..	137
Abb. 7.11: Mitdrehendes Koordinatensystem zur Beschreibung der Partikelgeschwindigkeiten $v_{\text{par}}$ bei der Zentrifugation.....	138
Abb. 7.12: A: Querschnitt durch drei schematische Dünnschichtelektroden mit eingezeichneten elektrischen Feldlinien, B: Draufsicht auf drei Dünnschichtelektroden mit AC-dielektrophoretisch abgeschiedenen metallischen SWCNTs (dunkelfeldmikroskopische Aufnahme), C: REM-Aufnahme einer Dünnschichtelektrode mit AC-dielektrophoretisch abgeschiedenen metallischen SWCNTs..	141
Abb. 7.13: A: Durch ein elektrisches Wechselfeld ( $f = 5$ MHz, Amplitude $\hat{E} = 2 \cdot 10^5$ V / m) ausgerichtete SWCNTs (AFM-Aufnahme), B: Elektroden mit dazwischen über ein elektrisches Wechselfeld ( $f = 5$ MHz, Amplitude $\hat{E} = 5 \cdot 10^5$ V / m) ausgerichteten SWCNTs (AFM-Aufnahme).....	143
Abb. 7.14: A: Flüssigkristallmolekül 5CB, B: Über Flüssigkristalle ausgerichtete MWCNTs (AFM-Aufnahme); für SWCNTs konnten in [Lyn 02] ähnliche Ergebnisse erzielt werden .....	143
Abb. 7.15: Durch AC-Dielektrophorese auf zwei Elektroden abgeschiedene SWCNT (AFM-Aufnahme) .....	144
Abb. 7.16: A: Versuchsaufbau zur Durchführung von Elektrophorese in einer SWCNT-Suspension, B: Elektrodenfeld (Kathode) mit abgeschiedenen SWCNTs.....	144
Abb. 7.17: A: Mit CH <sub>3</sub> -Gruppen funktionalisiertes Siliziumsubstrat nach einem SWCNT-Abscheidungsversuch (AFM-Aufnahme), B: Mit NH <sub>2</sub> -Gruppen funktionalisiertes Siliziumsubstrat nach der Abscheidung von SWCNTs (AFM-Aufnahme), C: Auf einem mit NH <sub>2</sub> -Gruppen funktionalisierten Bereich abgeschiedene SWCNT (AFM-Aufnahme) .....	145
Abb. 7.18: Grundsätzliche Möglichkeiten zur Integration von CNTs in Mikrostrukturen....	146



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprojekts am Institut für Angewandte Informatik des Forschungszentrums Karlsruhe in einem Zeitraum von drei Jahren angefertigt. Meinem Doktorvater Herrn Prof. G. Bretthauer möchte ich recht herzlich für die vorbildliche und intensive Betreuung und Unterstützung meiner Arbeit danken. Ein weiterer großer Dank geht an U. Gengenbach, der jederzeit zu hilfreichen Diskussionen bereit war, zahlreiche Kontakte hergestellt und mir den Rücken freigehalten hat. Bei Herrn Prof. V. Saile bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus möchte ich mich bei folgenden Kolleginnen und Kollegen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben: Ch. Adelhelm, K. Arnold, K. Bade, W. Bauer, P. Baumann, H. Becker, S. Behrens, M. Bergemann, J. Binder, P. Bley, U. Dettlaff-Weglikowska, T. Detzel, S. Diabaté, F. Eberle, F. Engelhardt, J. Engelmann, W. Faubel, L. Feher, R. Fodor, Prof. H. Gao, N. Graf, L. Gröll, Th. Gspann, H. Guth, H. Haffner, T. Hanemann, S. Harnisch, S. Heißler, A. Hofmann, J. Jäckel, F. Jung, S. Klink, H. Klosek, T. Koch, B. Köhler, H. Krug, T. Kunze, S. Maier, M. Menges, M. Offermann, H. Orth, G. Papagno, Z. Peña, K. Pulskamp, Ch. Pylatiuk, Ch. Reymermier, Prof. D. Ricci, S. Roth, R. Scharnowell, K.-P. Scheerer, C. Schroer, G. Schwartz, J. Schweinfurter, K. Seemann, H. Skupin, W. Rössler, S. Vollmannshäuser, R. Vouriot und A. Weddigen.

Mannheim, im Februar 2006

*Torsten Koker*



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Bedeutung von Kohlenstoff-Nanoröhren für technische Anwendungen.....	1
1.2	Entwicklungsstand von Kohlenstoff-Nanoröhren.....	2
1.2.1	Geometrie und Struktur.....	3
1.2.2	Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren und Beschreibung der synthetisierten Rohmaterialien.....	7
1.2.3	Wichtige Eigenschaften.....	9
1.2.4	Auswahl, Beschreibung und Bewertung verschiedener technischer Anwendungsmöglichkeiten.....	15
1.3	Entwicklungsstand von Aktoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren.....	24
1.3.1	Aufbau, Funktionsweise und Vorteile.....	24
1.3.2	Analyse und Diskussion wichtiger Nachteile.....	25
1.4	Entwicklungsstand zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in technische Anwendungen.....	27
1.4.1	Entwicklungsstand zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in ausgewählte technische Anwendungen.....	28
1.4.2	Methoden zur Integration von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen.....	29
1.5	Ziele der Arbeit.....	30
2	Konzeption eines Aktors auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren.....	33
2.1	Entwicklung des Aufbaus des Aktors.....	33
2.2	Neuartige Modellierung und wichtige Kenngrößen des Aktors im Vergleich mit einem kommerziellen Piezoaktor.....	35
2.3	Erste experimentelle Ergebnisse.....	37
3	Konzeption einer Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen.....	39
3.1	Spezielle Vorbereitung von Anwendungsmöglichkeiten zur Konzeption der Prozesskette und Auswahl eines Demonstrators.....	40
3.1.1	Auswahl der am besten geeigneten Kohlenstoff-Nanoröhren-Art und Ermittlung der idealen Anordnung der Kohlenstoff-Nanoröhren für bestimmte Anwendungen.....	40
3.1.2	Einheitliche Beschreibung und Einteilung der betrachteten Anwendungsmöglichkeiten anhand ausgewählter Merkmale.....	41

---

3.2	Beschreibung der zu lösenden Problemstellung.....	45
3.3	Ermittlung von Anforderungen an die Prozesskette .....	46
3.4	Entwicklung einer Idee für eine Prozesskette .....	47
3.5	Auswahl von Methoden zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung zur Realisierung eines Aktors.....	51
4	Realisierung der entwickelten Prozesskette.....	55
4.1	Einfache Möglichkeit zum sicheren Umgang mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in Pulverform .....	55
4.2	Auswahl und Charakterisierung eines kommerziellen Rohmaterials aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren.....	56
4.2.1	Auswahl eines kommerziellen Rohmaterials und Diskussion der dabei bestehenden Probleme .....	56
4.2.2	Charakterisierung des Rohmaterials mit ausgewählten Analysemethoden .....	58
4.3	Herstellung und Charakterisierung gereinigter Suspensionen mit sehr langen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren.....	61
4.3.1	Entwicklung einer neuen Methode zur Suspendierung des Rohmaterials und Auswahl von Systemkomponenten.....	62
4.3.2	Entwicklung eines Modells zur Bestimmung der notwendigen Tensidkonzentration und Diskussion der Temperaturabhängigkeit .....	63
4.3.3	Ermittlung geeigneter Prozessparameter zur Suspendierung und Ultrazentrifugation.....	68
4.3.4	Diskussion und Auswahl wichtiger Analysemethoden und Charakterisierung der hergestellten Suspensionen .....	69
4.3.5	Neue Methode zum effizienten Nachweis von einzelnen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in einer Suspension.....	80
4.4	Abscheidung sehr langer metallischer und ausgerichteter einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren über große Bereiche.....	86
4.4.1	Entwicklung von Elektrodenfeldern für die Abscheidung .....	86
4.4.2	Entwicklung einer automatisierbaren Umgebung zur Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit .....	88
4.4.3	Berechnung der Übergangsfrequenz unter Berücksichtigung toleranzbehafteter Eingangsgrößen.....	91
4.4.4	Entwicklung eines Prozessablaufs und Ermittlung geeigneter Prozessparameter .....	93
4.4.5	Charakterisierung von Elektrodenfeldern mit abgeschiedenen sehr langen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren .....	95



---

4.4.6 Neue Methode zur effizienten Charakterisierung der Homogenität abgeschiedener Kohlenstoff-Nanoröhren über große Bereiche .....	98
4.5 Stoffschlüssige Verbindung einer Vielzahl metallischer einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren mit Elektroden .....	100
4.5.1 Versuchsaufbau .....	100
4.5.2 Entwicklung eines Prozessablaufs und Ermittlung geeigneter Prozessparameter .....	100
4.5.3 Charakterisierung der Elektrodenfelder mit stoffschlüssig verbundenen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren .....	102
5 Zusammenfassung .....	105
6 Literaturverzeichnis .....	109
7 Anhang .....	131
7.1 Syntheseverfahren für Kohlenstoff-Nanoröhren .....	131
7.1.1 Bogenentladung .....	131
7.1.2 Laserablation .....	131
7.1.3 Chemische Gasphasenabscheidung .....	132
7.1.4 Hochdruckdisproportionierung von Kohlenmonoxid .....	132
7.2 Methoden zur Handhabung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und dazu notwendiger Hilfsprozesse .....	133
7.2.1 Reinigung von Rohmaterialien aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren ...	133
7.2.2 Suspendierung .....	135
7.2.3 Reinigung einer Suspension .....	138
7.2.4 Trennung nach elektrischen Eigenschaften in einer Suspension .....	139
7.2.5 Ausrichtung in einer Suspension .....	142
7.2.6 Ortsselektive Abscheidung aus einer Suspension auf einem Substrat .....	144
7.2.7 Elektrische und mechanische Kontaktierung .....	145
7.3 Vorgehensweisen zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in technische Anwendungen .....	146
7.4 Herleitung der Gleichung zur Bestimmung der äußeren Oberfläche $A_l$ einer bestimmten Masse von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren .....	147
7.5 Bestimmung der Wandstärke $t$ einer einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre .....	148



# 1 Einleitung

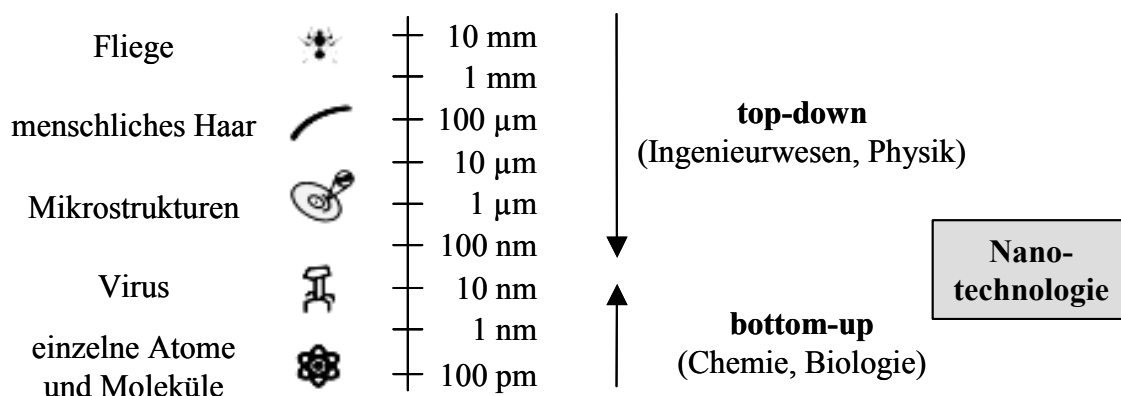
## 1.1 Bedeutung von Kohlenstoff-Nanoröhren für technische Anwendungen

Die Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren (carbon nanotubes, CNTs) in technische Anwendungen ist ein neues Themengebiet der Nanotechnologie.

Als Vater der Nanotechnologie gilt Richard Phillips Feynman. In seiner visionären Rede „There’s plenty of room at the bottom“ machte er 1959 u. a. darauf aufmerksam, dass kein bekanntes Gesetz der Physik dagegen spricht, die 24 Bände des Lexikons „Encyclopedia Britannica“ auf die Fläche eines Stecknadelkopfs zu schreiben [BBF 04]. Der Begriff Nanotechnologie wurde nach [Fle 02] jedoch erst 1974 durch Norio Taniguchi und unabhängig von ihm durch das Buch „Engines of Creation“ (1986) von K. Eric Drexler geprägt. Taniguchi beschrieb mit dem Begriff Herstellungsmethoden mit einer Präzision im Nanometerbereich<sup>1</sup> [BBF 04], wohingegen Drexler die Konstruktion makroskopischer Objekte aus einzelnen Molekülen als Nanotechnologie definierte [Fle 02].

Auch heute existieren für den Begriff Nanotechnologie unterschiedliche Definitionen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird darunter eine Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts verstanden, die sich mit der gezielten Herstellung, Untersuchung, Manipulation und Anwendung von Strukturen, die in mindestens einer Abmessung kleiner als 100 nm sind, befasst ([BBF 04], [TAB 03]).

In der Nanotechnologie existieren grundsätzlich zwei Herangehensweisen: Top-down und bottom-up (Abb. 1.1). Bei der zuerst genannten Herangehensweise werden Mikrostrukturen weiter miniaturisiert, wohingegen bei der bottom-up-Herangehensweise komplexe Strukturen gezielt aus atomaren bzw. molekularen Bausteinen aufgebaut werden [TAB 03]. Die Integration von CNTs in technische Anwendungen ist der bottom-up-Herangehensweise zuzurechnen.



**Abb. 1.1:** Größenskala und Herangehensweisen in der Nanotechnologie

<sup>1</sup> Zur besseren Vorstellung der Einheit Nanometer kann folgender Größenvergleich herangezogen werden: Ein Nanometer verhält sich zu einem Meter, wie der Durchmesser einer Kirsche zu dem der Erde [dpa 03].

Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich können physikalische und / oder chemische Eigenschaften besitzen, die bei makroskopischen Strukturen nicht beobachtbar sind. Der beschriebene Sachverhalt kann u. a. darauf zurückgeführt werden, dass die Oberflächeneigenschaften von Werkstoffen gegenüber den Volumeneigenschaften bei Nanostrukturen stärker in Erscheinung treten oder dominieren. So hängt beispielsweise das Spektrum und damit die Farbe des gestreuten Lichts von sphärischen Nanopartikeln aus Silber bei Rayleighstreuung<sup>1</sup> von deren Durchmesser ab (nach [Mir 05] und [Lav 03]).

Durch den Einsatz von Nanostrukturen in technischen Systemen eröffnet sich daher aus Sicht des Ingenieurs die Möglichkeit, neuartige Produkte mit außergewöhnlichen bzw. verbesserten Eigenschaften und / oder neuen Funktionalitäten zu schaffen.

Ein markantes Beispiel für Nanostrukturen sind CNTs - nahtlose Hohlzylinder mit Außendurchmessern im Nanometerbereich und Längen im Mikrometerbereich, die nur aus Kohlenstoff bestehen. Sie wurden 1991 von Sumio Iijima entdeckt [Iij 91]. CNTs sind die derzeit am besten erforschten Nanostrukturen und weisen u. a. herausragende mechanische, elektrische, elektromechanische, optische und thermische Eigenschaften auf. Das Anwendungsspektrum von CNTs ist breit und reicht von Feldeffekttransistoren über Aktoren und Sensoren bis hin zur Materialverstärkung und zu medizinischen Anwendungen.

CNTs liegen in der Regel als schwarzes Pulver vor, das in der Dissertation als Schüttgut nanoskopischer Bausteine bzw. Funktionselemente betrachtet wird. Kohlenstoff-Nanoröhren sind in Labormengen kommerziell erhältlich und stehen daher als neuartiges ingenieurtechnisches Material mit hohem Anwendungspotenzial zur Verfügung. Zur Nutzung des Potenzials in CNT-basierten Produkten müssen die CNTs über eine Prozesskette in technische Anwendungen integriert werden. Eine derartige Prozesskette muss Potenzial für industrielle Anwendbarkeit aufweisen. Die Integration soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Handhabung von CNTs realisiert werden. Unter Handhabung von Nanokomponenten (Nanohandhabung) wird dabei die Verarbeitung von CNTs ausgehend von einem Schüttgut ungeordneter, nanoskaliger Partikel über Verarbeitungs- und Hilfsprozesse verstanden. Verarbeitungsprozesse sind z. B. die Trennung von CNTs nach bestimmten Eigenschaften, die Ausrichtung und die Abscheidung von CNTs; unter einem Hilfsprozess wird u. a. die Reinigung von synthetisierten CNT-Materialien verstanden.

Da sich die vorliegende Dissertation mit der Integration von CNTs beschäftigt, wird im folgenden Abschnitt auf den Entwicklungsstand von Kohlenstoff-Nanoröhren eingegangen.

## **1.2 Entwicklungsstand von Kohlenstoff-Nanoröhren**

In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf die Geometrie und die Struktur von CNTs (Abschnitt 1.2.1) und die Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren (Abschnitt 1.2.2) näher eingegangen. Die Abschnitte 1.2.3 und 1.2.4 beschäftigen sich anschließend mit wichtigen Eigenschaften bzw. technischen Anwendungsmöglichkeiten von CNTs.

---

<sup>1</sup> Streuung elektromagnetischer Wellen, wobei die Wellenlänge der ankommenden Welle gleich der der gestreuten ist (elastische Streuung) (nach [Hen 91] und [PAT 00])

Unter dem Begriff Kohlenstoff-Nanoröhren können sowohl einzelne CNTs als auch ein Volumenmaterial aus einer Vielzahl von CNTs, das in der Regel aus Agglomeraten von Kohlenstoff-Nanoröhren besteht, verstanden werden. Im zuerst genannten Fall können die CNTs als nanoskalige Bausteine - Röhren aus einem Feststoff, die Funktionselemente darstellen - aufgefasst werden. Im zweiten Fall handelt es sich um ein nanoskaliges Material in Form eines Pulvers oder eines gewebeartigen Netzwerks.

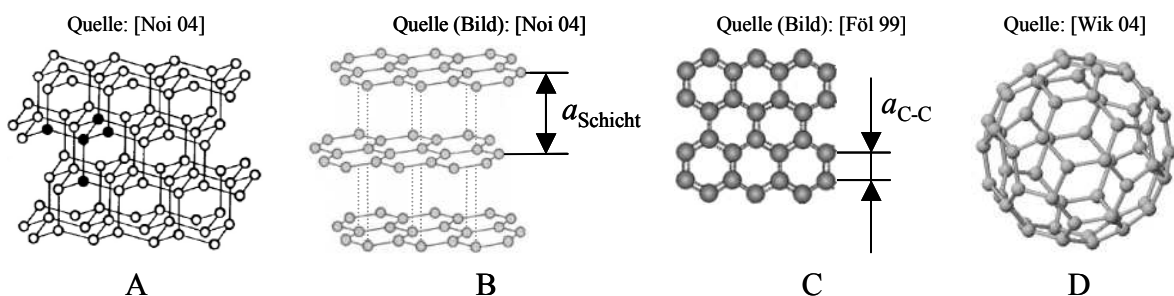
### 1.2.1 Geometrie und Struktur

Bis heute sind für das Element Kohlenstoff die Modifikationen Diamant, Graphit, Fulleren und CNT bekannt. Im Diamant sind die Kohlenstoffatome (C-Atome) tetraedrisch koordiniert, wobei jedes Atom kovalent an vier weitere gebunden ist (Abb. 1.2, A) [Klü 93]. Die Kohlenstoff-Bindungsorbitale sind  $sp^3$ -hybridisiert<sup>1</sup> [Dre 01b]. Graphit besteht aus planaren, hexagonal strukturierten Schichten aus C-Atomen (Graphen), die versetzt übereinander liegen (Abb. 1.2, B). Die Bindungsorbitale sind  $sp^2$ -hybridisiert [Dre 01b]. Innerhalb des Graphens ist jedes C-Atom kovalent an drei weitere gebunden, wofür drei der vier Valenzelektronen benötigt werden; die „vierten“ Valenzelektronen bauen ein über die gesamte Graphenschicht reichendes, delokalisiertes Elektronensystem auf, in dem die Elektronen innerhalb der Schicht frei beweglich sind ([Noi 04], [Sch 01]). Graphit besitzt daher parallel zu den Schichten eine gute elektrische Leitfähigkeit (nach [Sch 01]). Der Abstand  $a_{C-C}$  der Mittelpunkte zweier benachbarter Atome im Graphen (Abb. 1.2, C) beträgt nach [Dre 01a]

$$a_{C-C} = 0,142 \text{ nm} . \quad (1.1)$$

Zwischen den Graphenschichten bestehen van-der-Waals-Bindungen. Der Abstand der Mittelebenen benachbarter Graphenschichten beträgt je nach Stapelung [Dre 01b]

$$a_{\text{Schicht}} = 0,335 \text{ nm} \div \text{ca. } 0,344 \text{ nm} . \quad (1.2)$$

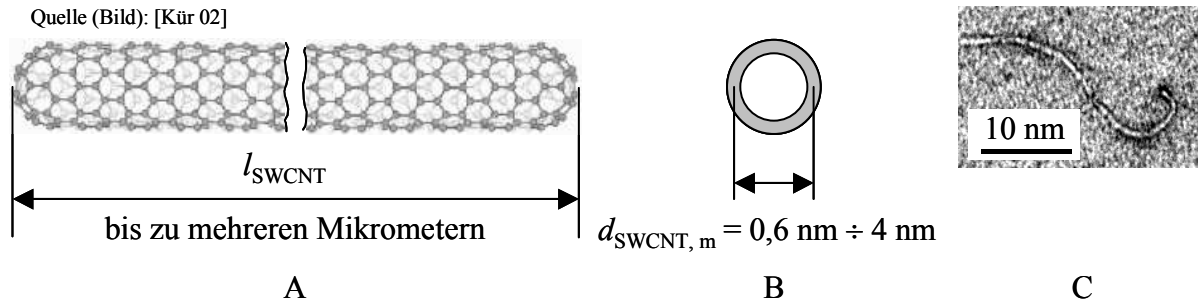


**Abb. 1.2:** **A:** Diamantgitter mit eingezeichnetem Tetraeder, **B:** Graphitgitter, **C:** Graphen, **D:** Fulleren  $C_{60}$

Fullerene sind kugelförmige Hohlstrukturen, die aus einer Schicht C-Atomen aufgebaut sind, wobei die Atome in Fünf- und Sechsecken koordiniert sind (Abb. 1.2, D). Jedes C-Atom ist wie beim Graphen kovalent an drei weitere gebunden und es existiert ein delokalisiertes Elektronensystem [Noi 04].

<sup>1</sup> Mathematische Beschreibung der Orbitale eines C-Atoms im angeregten Zustand als Linearkombination von einem s-Orbital und drei p-Orbitalen (nach [Mor 01])

CNTs existieren als ein- und mehrwandige Röhren. Perfekte einwandige CNTs (single-wall carbon nanotubes, SWCNTs) sind nahtlose Hohlzylinder, die aus um die Röhrenachse aufgewickeltem Graphen bestehen (Abb. 1.3, A und B). In Richtung der Röhrenachse betrachtet bestehen Kohlenstoff-Nanoröhren aus mehreren identischen Einheitszellen (Abb. 1.4). Im Idealfall sind CNTs durch jeweils zwei halbe Fullerene an den Enden abgeschlossen. Der mittlere Durchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  beträgt typischerweise zwischen 0,6 nm und 4 nm. Die Länge  $l_{\text{SWCNT}}$  liegt üblicherweise im Mikrometerbereich, wobei auch Röhren mit einer Länge von mehreren Millimetern existieren.



**Abb. 1.3:** A, B: Perfekte SWCNT mit typischen Abmessungen, C: Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahme einer einzelnen SWCNT

Bei SWCNTs sind die „vierten“ Valenzelektronen des Kohlenstoffs ebenfalls ungebonden und bilden ein über die gesamte Röhre reichendes, delokalisiertes Elektronensystem [Yau 01], das mit dem Elektronengas bei Metallen vergleichbar ist. Die Bindungorbitale der C-Atome sind bei SWCNTs, im Gegensatz zum Diamant,  $sp^2$ -hybridisiert [LEP 05]. Da es mehrere Möglichkeiten gibt, Graphen aufzurollen, existieren SWCNTs mit verschiedenen Strukturen, die sich durch die Orientierung der hexagonalen Struktur des Graphens zur Röhrenachse (Helizität) unterscheiden. Die Struktur einer SWCNT kann eindeutig über den Chiralitätsvektor  $\mathbf{C}_h$  beschrieben werden, der nach [Dre 01a] zwei kristallographisch äquivalente C-Atome der zweidimensionalen Graphenschicht miteinander verbindet (Abb. 1.4, A). Wird nun das Graphen in Richtung des Chiralitätsvektors so aufgerollt, dass die Anfangs- und Endpunkte (O und A) des Vektors aufeinander zu liegen kommen, so entsteht die zum jeweiligen Chiralitätsvektor gehörende SWCNT. Die Richtung der Röhrenachse und der Chiralitätsvektor bilden dabei einen rechten Winkel. Der Chiralitätsvektor selbst ist eine Linearkombination der Vektoren  $\mathbf{a}_1$  und  $\mathbf{a}_2$  des Graphengitters mit den jeweiligen Linearfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  (Abb. 1.4, A). Es gilt<sup>1</sup>:

$$\mathbf{C}_h = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 = a (n_1, n_2)^T, n_1 \wedge n_2 \in N \quad (1.3)$$

wobei

$$a = \sqrt{3} a_{\text{C-C}}. \quad (1.4)$$

<sup>1</sup> In der einschlägigen Literatur (z. B. [Sai 98]) werden sowohl das „T“ für Transposition als auch fälschlicherweise der Faktor  $a$  weggelassen.

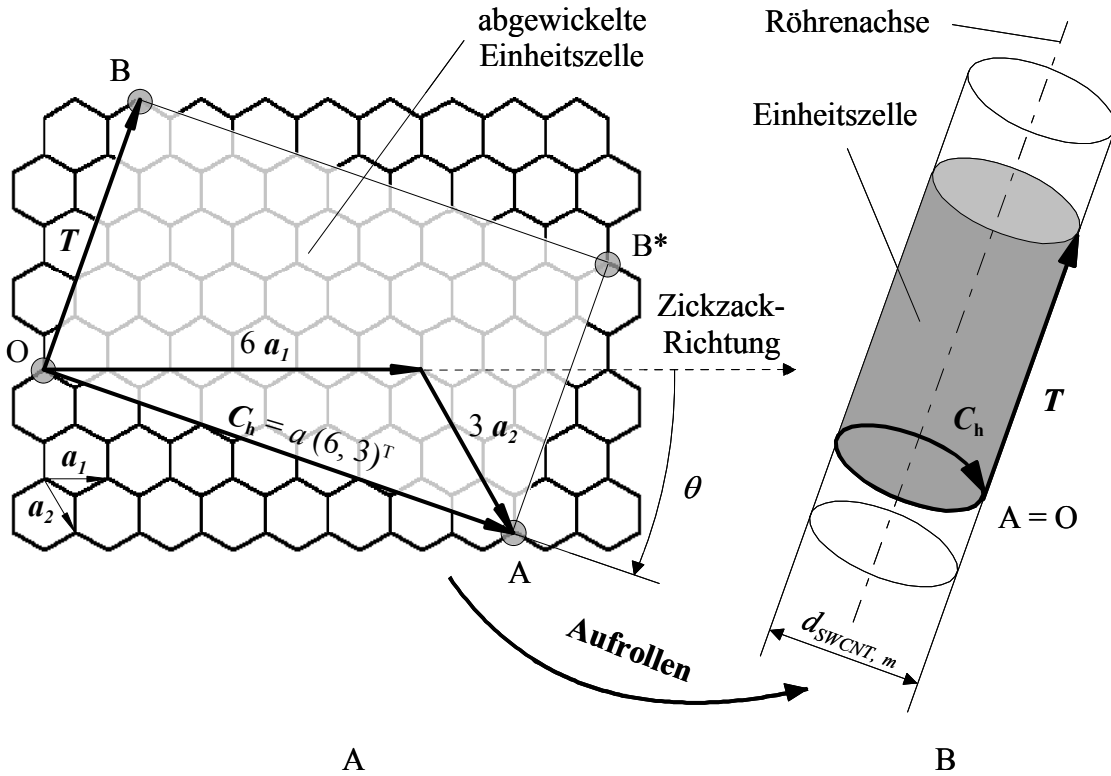


Abb. 1.4: Aufrollen von Graphen (A) zu einer SWCNT (B)

Die zugehörigen  $(n_1, n_2)^T$ -Röhren<sup>1</sup> werden üblicherweise in einem Graphengitter so eingetragen, dass die jeweiligen Endpunkte von  $C_h$  mit den Linearfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  beschriftet werden (Abb. 1.5).

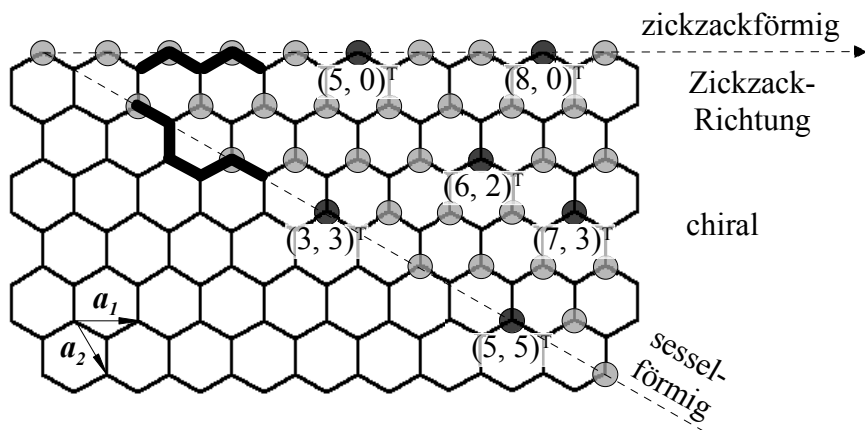


Abb. 1.5: Graphengitter mit eingetragenen SWCNTs

Eine weitere wichtige Größe ist der Chiralitätswinkel  $\theta$ , der als Winkel zwischen den Vektoren  $a_1$  (Zickzack-Richtung, Abb. 1.4) und  $C_h$  definiert ist und die Neigung der Hexagone bezüglich der Richtung der Röhrenachse beschreibt [Sai 98].

<sup>1</sup> Bei der Bezeichnung von SWCNTs über die Linearfaktoren wird der Faktor  $a$  weggelassen.

Nach [Dre 01a] gilt:

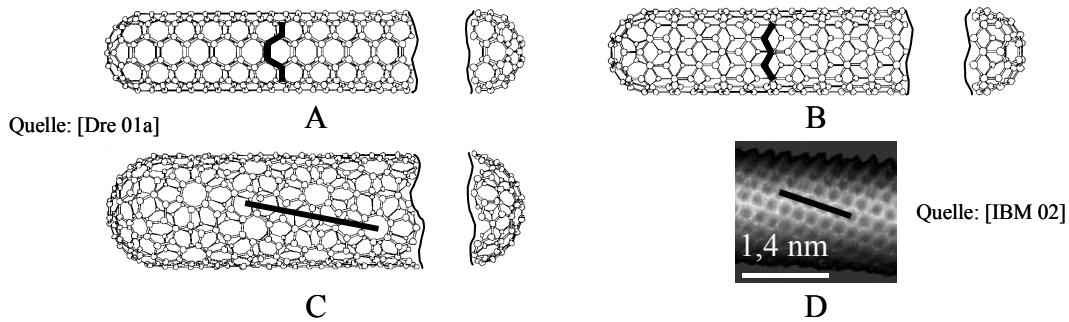
$$\theta = \arcsin\left(\frac{\sqrt{3} n_2}{2 \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}\right), 0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ. \quad (1.5)$$

Aufgrund der Symmetrie des hexagonalen Graphengitters lassen sich mit dem in Gl. (1.5) angegebenen Winkelbereich alle SWCNTs darstellen.

Mit Hilfe des Chiralitätswinkels können die SWCNTs in drei Gruppen eingeteilt werden: Zickzackförmig, sesselförmig und chiral (Tab. 1.1, Abb. 1.5 und Abb. 1.6).

Struktur	Chiralitätswinkel	Chiralitätsvektor
zickzackförmig	$\theta = 0^\circ$ (1.6)	$\mathbf{C}_h = a (n_1, 0)^T$ (1.7)
sesselförmig	$\theta = 30^\circ$ (1.8)	$\mathbf{C}_h = a (n_1, n_1)^T$ (1.9)
chiral	$0^\circ <  \theta  < 30^\circ$ (1.10)	$\mathbf{C}_h = a (n_1, n_2)^T$ mit $n_1 \neq n_2 \wedge n_2 \neq 0$ (1.11)

**Tab. 1.1:** Chiralitätswinkel und -vektoren unterschiedlicher SWCNT-Strukturen [Sai 98]



**Abb. 1.6:** **A:** Sesselförmige SWCNT, **B:** Zickzackförmige SWCNT, **C:** Chirale SWCNT, **D:** Rastertunnelmikroskopische (STM) Aufnahme einer chiralen SWCNT

Der mittlere Durchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  einer SWCNT berechnet sich nach [Dre 01a] mit Gl. (1.1) zu:

$$d_{\text{SWCNT}, m} = \frac{\sqrt{3} a_{\text{C-C}}}{\pi} \cdot \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}. \quad (1.12)$$

Das durch das Graphengitter gebildete Muster einer SWCNT wiederholt sich in regelmäßigen Abständen in Richtung der Röhrenachse, was mit Hilfe einer Einheitszelle beschrieben werden kann. Die abgewickelte Einheitszelle einer SWCNT ist im Graphengitter über den Chiralitätsvektor und den Translationsvektor  $\mathbf{T}$  definiert (Abb. 1.4).



Die Länge des Translationsvektors und damit der Einheitszelle berechnet sich mit Gl. (1.1) wie folgt [Dre 01a]:

$$|\mathbf{T}| = \frac{3 a_{C-C} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}{d_R} \quad (1.13)$$

wobei

$$d_R = \text{ggT}(2 n_1 + n_2, 2 n_2 + n_1), \text{ ggT} = \text{größter gemeinsamer Teiler.} \quad (1.14)$$

Die Anzahl der Hexagone  $N_{\text{Hexagon}}$  und die Anzahl  $N_C$  der C-Atome pro Einheitszelle berechnen sich mit Gl. (1.14) nach [Dre 01a] und [Sai 98] zu:

$$N_{\text{Hexagon}} = \frac{2 (n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2)}{d_R} \quad (1.15)$$

$$N_C = 2 N_{\text{Hexagon}} \quad (1.16)$$

SWCNTs kommen normalerweise nicht als einzelne Röhren vor, sondern bilden durch Selbstorganisation Bündel von bis zu ca. 1000 SWCNTs, worin die Kohlenstoff-Nanoröhren durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden ([CNI 00a], [Liu 99]). Die SWCNTs eines Bündels weisen im Allgemeinen unterschiedliche Strukturen auf.

Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (multi-wall carbon nanotubes, MWCNTs) hingegen bestehen aus mehreren, koaxial ineinander angeordneten SWCNTs mit unterschiedlichen Durchmessern, die im Allgemeinen nach [Aja 97] unterschiedliche Strukturen aufweisen. Der Abstand der Mittelflächen der einzelnen SWCNTs beträgt nach [IPN 02a] zwischen 0,34 nm und 0,36 nm und ist damit geringfügig größer als der Abstand der Mittelebenen  $a_{\text{Schicht}}$  benachbarter Schichten im Graphit (s. Gl. (1.2)). Der Außendurchmesser von MWCNTs beträgt typischerweise 5 nm bis 100 nm, die Länge entspricht der von SWCNTs. Auch MWCNTs liegen in der Regel nicht einzeln, sondern in Form größerer Agglomerate vor.

CNTs kommen in der Realität nicht als perfekte Röhren vor, sondern sind mit Defekten behaftet. Sind z. B. in der Röhrenwand ein oder mehrere Sechsecke durch Fünf- und / oder Siebenecke ersetzt, so entstehen gekrümmte oder geknickte Röhren. Weiterhin kann sich auch die Helizität entlang der Röhrenachse ändern. Großflächigere Defekte sind u. a. Löcher in der CNT-Seitenwand und fehlende Fullerenkappen.

## 1.2.2 Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren und Beschreibung der synthetisierten Rohmaterialien

Es existieren grundsätzlich vier Verfahren für die Synthese von CNTs:

- Bogenentladung
- Laserablation
- Chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapour deposition, CVD)
- Hochdruckdisproportionierung von Kohlenmonoxid (high pressure CO disproportionation, HiPCO).

Alle genannten Verfahren basieren darauf, dass einzelne C-Atome durch Energiezufuhr in die Gasphase überführt werden und aus der Gasphase zu festen CNTs reagieren. Für die Synthese von SWCNTs sind Katalysatoren notwendig. Bei der Herstellung von MWCNTs über CVD sind ebenfalls Katalysatoren erforderlich. Eine detaillierte Beschreibung der aufgeführten Syntheseverfahren ist im Anhang 7.1 zusammengestellt.

Bei der Herstellung von CNTs entsteht immer ein Gemisch von CNTs unterschiedlicher Strukturen, Durchmessern und Längen. Durch die Wahl bestimmter Herstellungsparameter ist es mit einem CVD-Verfahren gelungen, SWCNTs herzustellen, von denen die meisten  $(6, 5)^T$ - und  $(7, 5)^T$ -Röhren sind; der Zusammenhang zwischen den gewählten Parametern und den Strukturen der synthetisierten SWCNTs ist jedoch noch ungeklärt [Res 04]. Die Herstellung solcher SWCNT-Chargen wird u. a. dadurch erschwert, dass der Wachstumsmechanismus von CNTs derzeit noch nicht vollständig bekannt ist. Die Längen- und Durchmesser-Verteilung der CNTs hängt vom Herstellungsverfahren ab (Tab. 1.2) und kann in bestimmten Grenzen durch die Wahl der Verfahrensparameter beeinflusst werden.

Neben CNTs entstehen bei der Synthese auch Nebenprodukte wie Graphit, Fullerene, amorpher Kohlenstoff und kohlenstoffbeschichtete Katalysatorpartikel ([Dae 03], [Dai 01]). Derartige Partikel und Materialien stellen Verunreinigungen im synthetisierten Material dar, welches im Folgenden als CNT-Rohmaterial bezeichnet wird. Die Reinheit des CNT-Rohmaterials hängt sowohl vom Herstellungsverfahren als auch den Verfahrensparametern ab. Auch die Defektdichte der CNTs hängt vom Syntheseverfahren ab (Tab. 1.2).

	Bogenentladung	Laserablation	CVD	HiPCO
Länge (SWCNTs)	< 10 $\mu\text{m}$ [Sai 98]	bis ca. 100 $\mu\text{m}$ [Are 03]	bis ca. 100 $\mu\text{m}$ [Geo 04]	ca. 1 $\mu\text{m}$ [Nik 99]
$d_{\text{SWCNT, m}}$	0,6 nm $\div$ 1,4 nm	1 nm $\div$ 2 nm	0,6 nm $\div$ 4 nm	ca. 1 nm
Defektdichte	gering	gering	hoch	gering [Oko 03]
Reinheitsgrad	gering	sehr hoch [Are 03]	mittel	sehr hoch

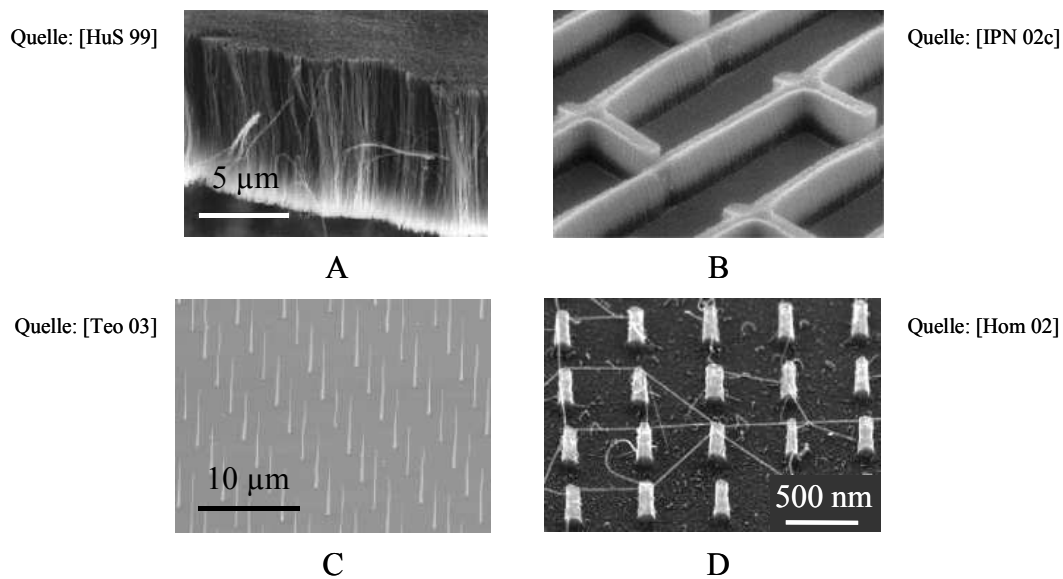
**Tab. 1.2:** Vergleich verschiedener Herstellungsverfahren anhand des CNT-Rohmaterials (nicht referenzierte Informationen aus [Dae 03])

Das CNT-Rohmaterial liegt nach der Synthese über Bogenentladung oder Laserablation in der Regel als schwarzes Pulver oder feines, gewebeartiges Netzwerk vor (nach [Düs 01]). Bei einer Synthese von Kohlenstoff-Nanoröhren auf einem Wafer über CVD bleiben die CNTs als schwarze Beschichtung zurück. Die Beschichtung kann z. B. mechanisch vom Wafer gelöst werden und es wird ebenfalls ein schwarzes Pulver oder feines Netzwerk erhalten.

Mit Laboranlagen kann bei den vorgestellten Syntheseverfahren typischerweise ein SWCNT-Durchsatz von ca. 450 mg / h bis 45 g / h erreicht werden [Dae 03], was auch für MWCNTs gilt. Im Gegensatz dazu hat die Fa. Mitsui eine Anlage für die Produktion von MWCNTs mit einer geplanten Jahreskapazität von 120 t aufgebaut [Mit 02]. Weiterhin kann die Fa. Thomas Swan & Co Ltd. 6 kg SWCNT-Rohmaterial pro Monat produzieren [Swa 06].

Die chemische Gasphasenabscheidung ist derzeit das einzige Herstellungsverfahren, das eine Synthese von CNTs direkt auf einem Substrat zulässt, wobei die CNTs eine mehr oder weniger feste Verbindung zum Substrat aufweisen. Hierbei ist es auch möglich, CNTs mit annähernd gleicher Länge senkrecht zu einem Substrat dicht nebeneinander wachsen zu lassen, wodurch eine Art CNT-Teppich entsteht ([Fan 99], [Geo 04]) (Abb. 1.7, A).

Durch die Verwendung von Substraten, die partiell mit Katalysator beschichtet sind, können CNTs an definierten Stellen synthetisiert werden, was als ortsselektive Synthese bezeichnet wird [Ang 04] (s. auch Anhang 7.3). Sind hierbei die lateralen Abmessungen der einzelnen Katalysatorflächen deutlich größer als der Außendurchmesser der CNTs, dann können strukturierte CNT-Teppiche realisiert werden (Abb. 1.7, B). Liegen die Abmessungen der Katalysatorflächen jedoch in der Größenordnung der Außendurchmesser der CNTs, so lässt sich auf den einzelnen Flächen jeweils eine einzelne CNT synthetisieren (nach [Teo 03]) (Abb. 1.7, C). Hierbei ist es auch möglich, die CNTs z. B. durch ein elektrisches Feld in eine bestimmte Richtungen wachsen zu lassen [Jos 02]. Weiterhin ist es bereits gelungen, CNTs zwischen definierten Punkten wachsen zu lassen und folglich eine Verbindung der Katalysatorpunkte durch CNTs zu realisieren [Dai 99] (Abb. 1.7, D). Die ortsselektive Synthese ist neben der Handhabung von CNTs eine weitere Möglichkeit zur Integration von CNTs in technische Anwendungen (s. Anhang 7.3).



**Abb. 1.7:** **A:** CNT-Teppich aus CNTs mit annähernd gleicher Länge, **B:** Strukturierter CNT-Teppich, **C:** Einzelne CNTs an durch Katalysatorpunkten definierten Positionen auf einem Substrat, **D:** Verbindungen von mit Katalysator beschichteten Türmen durch CNTs (A - D: REM-Aufnahmen)

### 1.2.3 Wichtige Eigenschaften

CNTs haben eine Vielzahl herausragender und ungewöhnlicher Eigenschaften. Die Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren sind jedoch in beträchtlichem Maße von der Qualität der CNTs, vor allem der Defektdichte abhängig. Da CNTs längliche Strukturen mit sehr hohem Aspektverhältnis darstellen, unterscheiden sich die meisten Eigenschaften in Richtung

der Röhrenachse deutlich von denen in Durchmesserrichtung (Anisotropie). Der Schwerpunkt der folgenden Abschnitte liegt auf den mechanischen, elektrischen, elektromechanischen und toxischen Eigenschaften, die im weiteren Verlauf der Arbeit zentrale Bedeutung haben.

Ein direkter Vergleich der Eigenschaften von CNTs mit denen anderer Werkstoffe ist in der Regel nicht möglich. Die Ursache hierfür ist die Tatsache, dass die Eigenschaften von Werkstoffen form- und größenabhängig sind und Werkstoffkennwerte meist nur für makroskopische Abmessungen vorliegen. Weiterhin muss zwischen den Eigenschaften einzelner CNTs oder CNT-Bündel und einem Schüttgut von CNTs unterschieden werden. Die im Folgenden vorgestellten Eigenschaften beziehen sich auf einzelne CNTs oder CNT-Bündel als nanoskalige Bausteine.

Da die Bestimmung der Eigenschaften von CNTs noch Gegenstand der Forschung ist, weichen die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse teilweise stark voneinander ab.

### Mechanische Eigenschaften

Für den E-Modul  $E$ , die Zugfestigkeit  $\sigma_{\max}$  und die maximal ertragbare Dehnung  $\varepsilon_{\max}$  bei Zugbeanspruchung in Richtung der Röhrenachse liegen in der Literatur sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelte Werte vor. Eine Zusammenstellung der entsprechenden Zahlenwerte für SWCNTs und MWCNTs ist in Tab. 1.3 zu finden, wobei die Werte je nach Quelle sehr stark differieren. Die Ursachen hierfür sind u. a. CNTs mit unterschiedlichen Defektdichten [Sal 99], mehr oder weniger gut geeignete Versuchsbedingungen und verschiedene Festlegungen der Querschnittsfläche einer CNT. Hierbei werden sowohl Vollzylinder [Cor 97] als auch Hohlzylinder unterschiedlicher Wandstärken ([TuZ 02], [Lie 00]) zugrunde gelegt.

	SWCNTs	MWCNTs	Stahl (30 CrNiMo 8, vergütet)
$E / (\text{MN} / \text{mm}^2)$	0,3 ÷ 5,5 [1] (typisch: 1,0)	0,01 ÷ 1,9 [4] (typisch: 1,0)	0,21
$\sigma_{\max} / (\text{kN} / \text{mm}^2)$	6,2 ÷ 107 [2]	11 ÷ 150 [5]	1,25 ÷ 1,45 [Pal 94]
$\varepsilon_{\max} / \%$	12 ÷ 40 [3]	2,5 ÷ 16 [6]	≥ 9,5 [Pal 94]

**Tab. 1.3:** Mechanische Eigenschaften von CNTs und eines Vergütungsstahls mit makroskopischen Abmessungen ([1]: [Xia 02], [Yak 96]; [2]: [Zho 01], [Mor 05]; [3]: [Mor 05], [Yak 97]; [4]: [Sal 99], [Won 97]; [5]: [YuM 00], [Dem 02]; [6]: [YuM 00], [Yak 01])

Die Ursache für die teilweise sehr hohen Zahlenwerte für den E-Modul und die Zugfestigkeit ist die kovalente Bindung zwischen den C-Atomen, die zu den stärksten in der Chemie zählt. Es existieren widersprüchliche Aussagen über die Gleichheit der mechanischen Eigenschaften von SWCNTs und MWCNTs ([TuZ 02], [ThC 99]).

Vor dem Versagen von SWCNTs unter Zugbeanspruchung ordnen sich die Atome in einem bestimmten Bereich zu langgezogenen Mustern an und bilden bei höherer Belastung eine monoatomare Kette, die bei steigender Belastung zerreißt ([Yak 97], [Mar 04a]). Unter Druck-

belastung in Richtung der Röhrenachse beulen und knicken SWCNTs zu verschiedenen Figuren aus [Yak 96]. CNTs können weiterhin bis zu 180° gebogen werden und springen nach Entlastung unbeschädigt in die Ausgangslage zurück ([CNI 00b], [Yak 01]).

### Elektrische Eigenschaften

SWCNTs sind je nach Struktur und Durchmesser und damit abhängig von den Linearfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  metallisch leitend oder halbleitend, wobei die Größe der Bandlücke vom mittleren Durchmesser der SWCNTs abhängt (Tab. 1.4).

elektrische Eigenschaft	Linearfaktoren, Struktur	Energie $E_g$ der Bandlücke
metallisch leitend	$n_1 - n_2 = 0$ (sesselförmig) (1.17) [Sai 98]	$E_g = 0 \text{ eV}$ (1.18)
halbleitend (sehr kleine Bandlücke)	$n_1 - n_2 = 3j, j = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ (1.19) [Lou 01]	$E_g \sim \frac{1}{d_{\text{SWCNT}, m}^2}$ (1.20) [Lou 01]
halbleitend (große Bandlücke)	$n_1 - n_2 \neq 3k, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (1.21)	$E_g \sim \frac{1}{d_{\text{SWCNT}, m}}$ (1.22) [Lou 01]

Tab. 1.4: Elektrische Eigenschaften von SWCNTs

Die meisten der halbleitenden und die Gl. (1.19) erfüllenden SWCNTs haben jedoch aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Energie der Bandlücke vom mittleren Röhrendurchmesser (Gl. (1.20)) und der in der Praxis verfügbaren Röhrendurchmessern eine so geringe Bandlücke, dass derartige CNTs bei Raumtemperatur als metallisch leitend betrachtet werden können [Lou 01]. Es ergibt sich das in Abb. 1.8 dargestellte Schema, wonach ein Drittel aller SWCNTs metallisch leitend ist. Die Energie der Bandlücke  $E_g$  einer  $(10, 9)^T$ -SWCNT beträgt bei Raumtemperatur nach [Sch 00] ca. 0,7 eV (Silizium:  $E_g \approx 1,1 \text{ eV}$ , Germanium:  $E_g \approx 0,7 \text{ eV}$  [Zeg 96]).

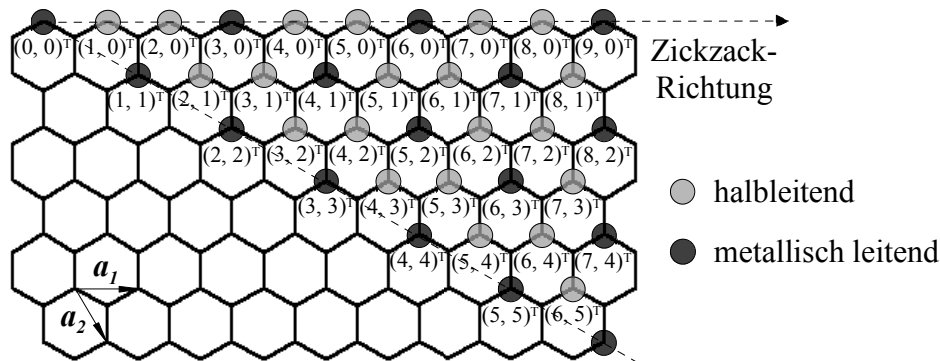


Abb. 1.8: Elektrische Eigenschaften von SWCNTs bei Raumtemperatur (nach [Dre 01a])

Wird eine metallische oder halbleitende SWCNT mit zwei Metallkontakten, die einen von Null verschiedenen Abstand in Richtung der Röhrenachse aufweisen, kontaktiert, so fließt bei einer zwischen den Kontakten angelegten Gleichspannung ein Strom durch die SWCNT. Die SWCNT verhält sich dabei als elektrischer Widerstand. Der Widerstand hängt bei metallischen und halbleitenden SWCNTs u. a. von der Länge  $l_{\text{SWCNT, I}}$  des stromdurchflossenen Bereichs der SWCNT [Sai 98], der Defektdichte der CNT [Cha 04] und der Art [Sai 98] und Qualität [Mar 04c] der Kontaktierung ab. Bei halbleitenden SWCNTs existiert zusätzlich eine Abhängigkeit vor allem von der angelegten Spannung, da durch den Metall-Halbleiter-Kontakt unter bestimmten Bedingungen Schottky-Barrieren<sup>1</sup> an den Kontaktstellen entstehen ([Will 02], [Mar 04c]), die sich nach [Föl 04] wie Dioden verhalten.

Im Folgenden wird zunächst die zuletzt genannte Abhängigkeit vernachlässigt und die Angaben gelten sowohl für metallische als auch halbleitende SWCNTs. Perfekte SWCNTs verhalten sich bei Raumtemperatur als ballistische Leiter<sup>2</sup>, wenn gilt ([Sai 98], [Krs 03], [Wil 02], [Urb 03]):

$$l_{\text{SWCNT, I}} < l_0, \text{ mit : mehrere } 100 \text{ nm} < l_0 < \text{ca. } 1,4 \text{ } \mu\text{m}. \quad (1.23)$$

Dabei werden die Elektronen über sogenannte Leitungskanäle in der Röhre ohne Streuung zwischen den Anschlusskontakten geleitet ([Sai 98], [Col 00a]). Der theoretisch minimale Widerstand einer perfekten SWCNT mit perfekten metallischen Kontakten im ballistischen Leitungsbereich entspricht dem minimalen Kontaktwiderstand ([Sai 98], [Rei 04]):

$$R_{\text{SWCNT, min}} = R_{\text{c, min}} = 6,5 \text{ k}\Omega. \quad (1.24)$$

Der minimale Kontaktwiderstand ist nach [NN 04a] quantenmechanischen Ursprungs und im ballistischen Leitungsbereich unabhängig von  $l_{\text{SWCNT, I}}$ . Der Kontaktwiderstand  $R_{\text{c}}$  fällt über die gesamte Länge  $l_{\text{SWCNT, I}}$  ab und erhöht sich mit steigender Dichte nicht periodischer Defekte [Cha 04] und durch eine nicht ideale Kontaktierung [Rei 04].

Ist jedoch

$$l_{\text{SWCNT, I}} \geq l_0, \quad (1.25)$$

so ergibt sich der Widerstand der Röhre aus dem Kontaktwiderstand  $R_{\text{c}}$  und einem ohmschen Anteil ([Sai 98], [Wil 02]):

$$R_{\text{SWCNT}} = R_{\text{c}} + \rho_{\text{SWCNT}} \cdot l_{\text{SWCNT, I}} \quad (1.26)$$

wobei

$$1 \text{ k}\Omega / \mu\text{m} \leq \rho_{\text{SWCNT}} \leq 5 \text{ k}\Omega / \mu\text{m}. \quad (1.27)$$

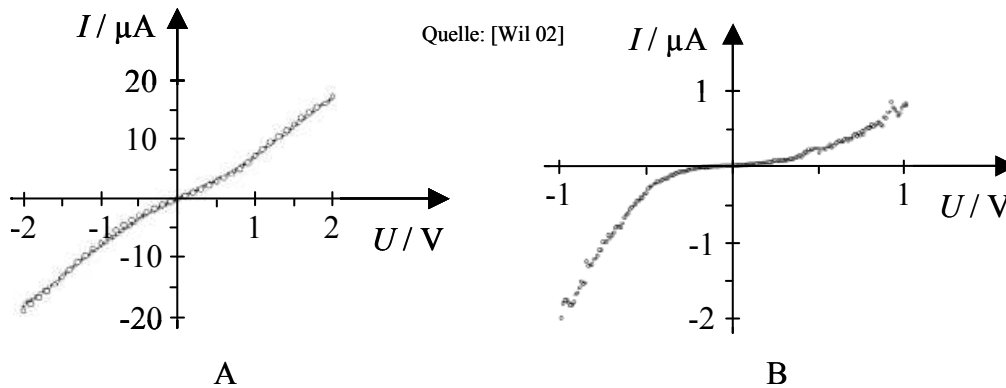
Für eine perfekte metallische SWCNT mit  $l_{\text{SWCNT, I}} = 200 \text{ } \mu\text{m}$  und  $\rho_{\text{SWCNT}} = 3 \text{ k}\Omega / \mu\text{m}$  ergibt sich mit Gl. (1.26) und Gl. (1.24) ein Widerstand bei einer perfekten elektrischen Kontaktierung von  $R_{\text{SWCNT}} = 0,6 \text{ M}\Omega$ . Als Vergleich dazu wird der Widerstand eines massiven Kupferdrahts mit gleicher Länge und einem Durchmesser von  $1,4 \text{ nm}$  mit den in [Cor 02] und

<sup>1</sup> Barriere zu einem Halbleiter, die durch die Bildung einer an Ladungsträgern verarmten Schicht im Halbleiter entsteht (nach [Bor 04])

<sup>2</sup> Leiter, der Ladungsträger ohne Streuung leitet (nach [Bor 04])

[Düs 03] angegebenen Daten bei Vernachlässigung des zu erwartenden starken Anstiegs des spezifischen Widerstands bei einer derartigen Miniaturisierung ca.  $6 \text{ M}\Omega$  betragen.

In Abb. 1.9 sind experimentell ermittelte Strom-Spannungskennlinien für eine metallische und eine halbleitende SWCNT dargestellt. Unter sonst gleichen Bedingungen ist die Steigung der Kennlinie einer halbleitenden SWCNT im linearen Bereich gleich der Steigung der Kennlinie einer metallischen [Rot 03].



**Abb. 1.9:** Experimentell ermittelte Strom-Spannungskennlinien einer metallischen (A) und einer halbleitenden (B) SWCNT

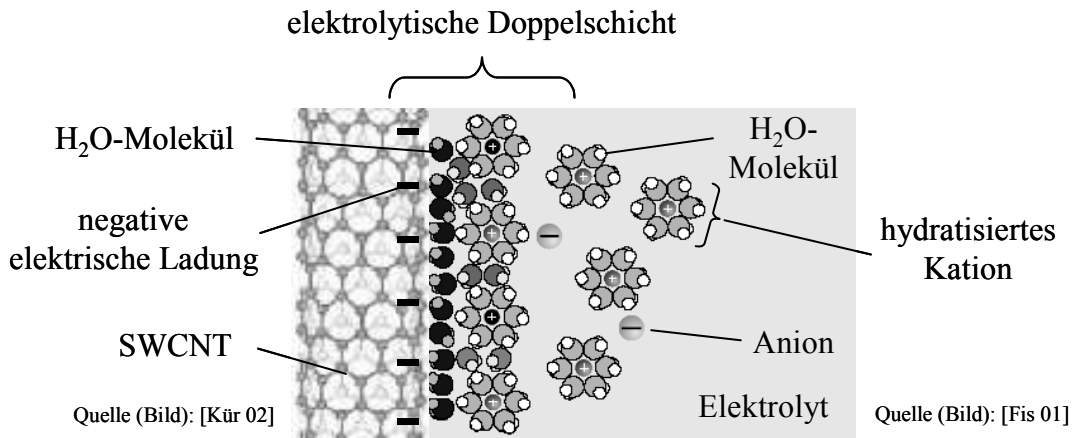
Für die elektrischen Eigenschaften von SWCNT-Bündeln und MWCNTs, die in der Regel aus metallischen und halbleitenden SWCNTs bestehen, wird u. a. auf [Lou 01] und [Zhe 01] bzw. [For 01] und [Col 01] verwiesen.

### Elektromechanische Eigenschaften

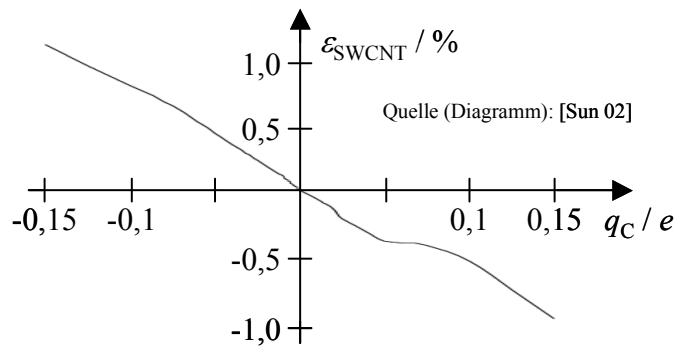
Befindet sich eine SWCNT in einem flüssigen Elektrolyt, so bildet sich nach [Fis 01] an der Außenfläche der SWCNT eine sogenannte elektrolytische Doppelschicht aus Elektronen der CNT und solvatisierten Ionen des Elektrolyten (Abb. 1.10).

Werden durch eine Änderung des elektrischen Potentials der SWCNT, z. B. durch Anlegen einer elektrischen Spannung, Elektronen oder Löcher in die CNT injiziert, so werden die eingebrachten Ladungen durch entsprechende Ionen des Elektrolyten kompensiert und die Doppelschicht wird umgeladen (nach [Bau 99]). In einem bestimmten Potenzialbereich findet dabei kein Übergang der injizierten Ladungen über die Doppelschicht statt (nicht-faradaysches Verhalten) [Maz 00] und es kommt nicht zu chemischen Reaktionen wie Elektrolyse oder galvanischer Abscheidung. Durch das Umladen der Doppelschicht entstehen hingegen quantenmechanische, quantenchemische und elektrostatische Effekte, die zu einer Längenänderung der kovalenten Bindungen der CNT führen; hieraus resultiert eine Dehnung der CNT in axialer und radialer Richtung, wobei die Dehnungen vom Vorzeichen und Betrag der injizierten Ladung abhängen ([Bau 99], [Sun 99], [Sun 00], [Maz 00], [Fra 01]). Die Größe der Dehnungen sind weiterhin von der Struktur der SWCNT abhängig [Sun 02]. In der Literatur sind verschiedene Berechnungen der Dehnung einer SWCNT in Abhängigkeit der injizierten Ladung verfügbar ([Sun 02], [Ver 03], [Gar 02] und [Sun 03]). In Abb. 1.11 ist die Axialdehnung  $\varepsilon_{\text{SWCNT}}$  einer SWCNT in Abhängigkeit der injizierten Ladung  $q_C$  pro C-Atom graphisch dargestellt. Bei einer entsprechenden Aufladung der SWCNT können danach Axialdehnungen

von ca. 1,2 % erreicht werden. Im Vergleich dazu können mit piezoelektrischen Keramiken maximale Dehnungen von 0,2 % [NN 00] und mit thermisch aktivierten Formgedächtnislegierungen von bis zu 8 % [Mad 04] erreicht werden.



**Abb. 1.10:** Elektrolytische Doppelschicht an der Außenfläche einer SWCNT in einem wässrigen Elektrolyten (nur teilweise dargestellt)



**Abb. 1.11:** Berechnete Axialdehnung einer  $(8, 8)^1$ -SWCNT als Funktion der injizierten Ladung (Elementarladung  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ )

Die beschriebenen elektromechanischen Eigenschaften wurden bereits durch Aktorprototypen mit SWCNT-Bündeln (s. Abschnitt 1.3.1) experimentell bestätigt [Bau 99]; am experimentellen Nachweis der elektromechanischen Eigenschaften von einzelnen SWCNTs wird derzeit gearbeitet ([Fra 01], [Min 01] und [Mey 03]).

### Toxizität

Einzelne SWCNTs, MWCNTs und Bündel der genannten Nanostrukturen sind nach [Ben 00] als lungengängige Fasern einzustufen. Es kann angenommen werden, dass die aufgeführten Teilchen bis in die Alveolen<sup>1</sup> der Lunge vordringen und ein gesundheitsgefährdendes Potenzial entfalten können (nach [Ben 00]). Die toxikologische Charakterisierung von CNTs und anderen Nanopartikeln befindet sich derzeit noch in den Anfängen und die in der Literatur verfügbaren Angaben sind widersprüchlich: Das Spektrum reicht von Aussagen, dass CNTs

<sup>1</sup> Lungenbläschen



gesundheitlich unbedenklich sind ([Huc 01a], [Huc 01b]), bis zum Hinweis, dass CNTs als hoch toxisches Material behandelt werden sollten (nach [Ser 98]). Hierbei ist jedoch unklar, ob die Toxizität von den CNTs selbst oder von Katalysatorpartikeln verursacht wird [Gao 03]. Toxikologische Untersuchungen im Forschungszentrum Karlsruhe am im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten CNT-Rohmaterial (s. Abschnitt 4.2.1) haben ergeben, dass CNTs in tierische Zellen eindringen und deren Biochemie nachteilig beeinflussen können [Dia 04].

Zusammenfassend kann zu den Abschnitten 1.2.1 bis 1.2.3 festgestellt werden, dass CNTs Festkörper mit hohem Aspektverhältnis darstellen und in Form von ein- und mehrwandigen Röhren vorkommen. SWCNTs weisen unterschiedliche Strukturen auf, wobei hierdurch bedingt ca. ein Drittel aller SWCNTs metallisch leitend und ca. zwei Drittel halbleitend sind. Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen u. a. einen sehr hohen E-Modul und eine sehr große Zugfestigkeit. Durch die Injektion von elektrischen Ladungen können SWCNTs in einem Elektrolyten in Richtung der Röhrenachse außergewöhnlich stark gedehnt werden; SWCNTs stellen somit Nanoaktoren mit großem Potenzial dar. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten SWCNT-Rohmaterialien beeinflussen die Biochemie tierischer Zellen nachteilig. CNTs sind in Labormengen kommerziell verfügbar, wobei an der Vergrößerung der Produktionsmengen erfolgreich gearbeitet wird. Die synthetisierten Rohmaterialien sind Gemische aus agglomerierten metallischen und halbleitenden CNTs und verschiedenen Verunreinigungen.

CNTs stellen neue ingenieurtechnische, nanoskalige Bausteine bzw. Funktionselemente mit großem Potenzial für neuartige Anwendungen und optimierte Produkte dar. Im nächsten Abschnitt wird daher auf wichtige technische Anwendungsmöglichkeiten von CNTs näher eingegangen.

#### **1.2.4 Auswahl, Beschreibung und Bewertung verschiedener technischer Anwendungsmöglichkeiten**

Für CNTs ergeben sich aufgrund der herausragenden Eigenschaften eine Vielzahl interessanter Anwendungsmöglichkeiten. Im Folgenden werden wichtige Anwendungsmöglichkeiten ausgewählt und deren Funktionsweise detailliert beschrieben. Die ausgewählten Anwendungen wurden zur besseren Übersicht bestimmten Themengebieten zugeordnet. Weiterhin wird eine Bewertung durch Diskussion wichtiger Vor- und Nachteile durchgeführt.

Die einzelnen CNT-Anwendungen befinden sich derzeit in unterschiedlichen Entwicklungsstadien, wobei das Spektrum von ersten Ideen bis hin zu kommerziellen Produkten reicht. Zur Auswahl der Anwendungsmöglichkeiten, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit näher betrachtet werden sollen, wurden folgende zu erfüllende Kriterien entwickelt:

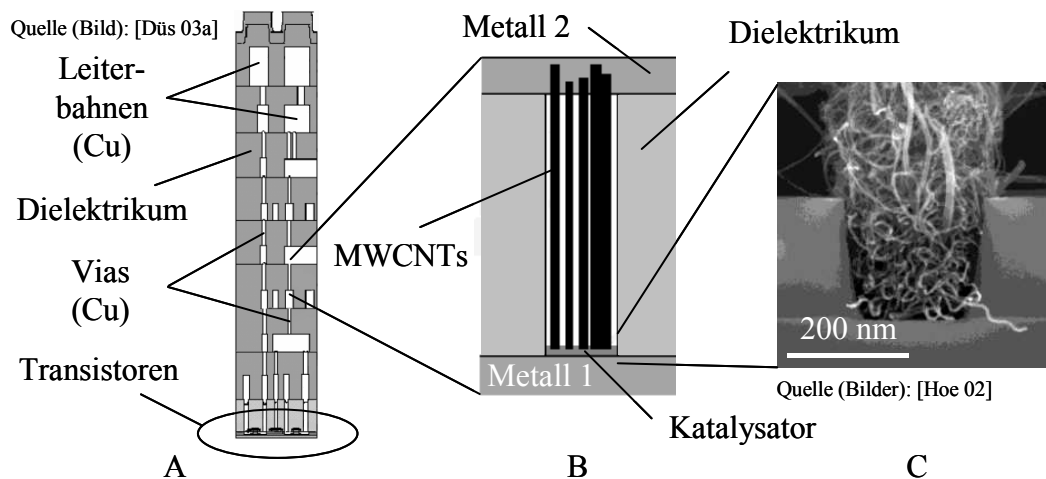
- Konkrete Anwendung
- Ausreichendes Wissen über die Funktionsweise der Anwendung vorhanden
- Funktionsweise der Anwendung experimentell nachgewiesen
- Marktpotenzial derzeit oder innerhalb der nächsten 10 Jahre vorhanden.

Die aufgestellten Kriterien wurden als Ausschlusskriterien auf die in der Literatur dokumentierten Anwendungsmöglichkeiten angewendet und die Anwendungen entsprechend ausgewählt.

## Elektronik und Datenverarbeitung

### Vias

In Mikrochips sind die einzelnen Ebenen durch elektrische Verbindungen (Vias) miteinander verbunden (Abb. 1.12, A). Bei der Fa. Infineon Technologies AG existiert die Idee, die Vias mit CNTs zu realisieren [Düs 03] (Abb. 1.12, B und C).



**Abb. 1.12:** **A:** Schematischer Schichtaufbau eines Mikrochips, **B:** Schematischer Aufbau eines Vias aus MWCNTs, **C:** REM-Aufnahme eines Prototyps eines MWCNT-Vias (noch nicht in einen Mikrochip integriert)

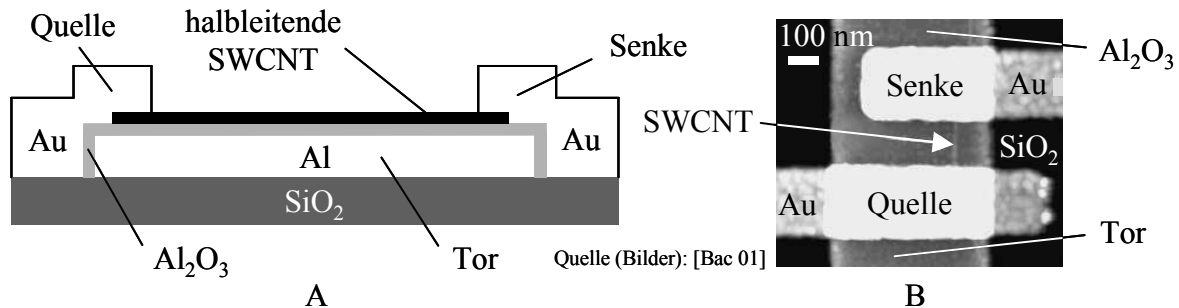
Aufgrund der Eigenschaften von CNTs sind u. a. folgende Vorteile zu erwarten: Höhere Stromdichte [NN 04a] und / oder geringere Überhitzungsgefahr [Col 00a], keine Elektromigration [Bau 02] und Verkleinerung der Schaltkreise [Stä 00].

Die prototypischen Vias von Infineon werden derzeit mit Hilfe von MWCNTs realisiert. Es kann angenommen werden, dass die MWCNTs aus metallischen und halbleitenden SWCNTs im Verhältnis von ca. 1 : 2 bestehen. Die entsprechenden Chipebenen werden daher jedoch sowohl durch Elemente mit metallischem Verhalten als auch durch Bausteine mit halbleitendem Verhalten, die parallel geschaltet sind, verbunden. Hierdurch bedingt wird das Potenzial, das durch die Verwendung von CNTs theoretisch besteht, nicht vollständig ausgeschöpft, da Vias aus Materialien mit metallischem Verhalten bestehen sollen.

### Feldeffekttransistoren

Wie bereits erläutert, wirkt ein elektrischer Kontakt zwischen einem Halbleiter und einem Metall unter bestimmten Bedingungen als Diode. Werden zwei solcher Dioden gegengerichtet hintereinander geschaltet, was durch Kontaktieren eines Halbleiters an zwei unterschiedlichen Stellen mit einem Metall realisiert werden kann, so entsteht ein Transistor [Vog 98]. Wird der Halbleiter mit einer halbleitenden SWCNT realisiert und wird entlang der CNT eine von der

Röhre elektrisch isolierte Torelektrode angebracht, so entsteht ein SWCNT-Feldeffekttransistor (SWCNT-FET) ([Mar 04b], [San 98]) (Abb. 1.13). Der elektrische Widerstand der halbleitenden SWCNT kann hierbei z. B. durch Anlegen einer Spannung zwischen Tor und Quelle verändert werden [Vog 98].



**Abb. 1.13:** **A:** Schematischer Aufbau (Querschnitt) eines SWCNT-FETs mit einer halbleitenden SWCNT, **B:** AFM-Aufnahme eines SWCNT-FETs

Dabei ergeben sich folgende Vorteile: Verkleinerung von Schaltkreisen [Won 02] durch Transistoren geringerer Abmessungen und bessere Leistungsfähigkeit als herkömmliche Silizium-MOS<sup>1</sup>-Feldeffekttransistoren [Mar 04b].

Werden solche Transistoren als sogenannte ambipolare Transistoren ausgeführt, so können gleichzeitig von der Quelle Elektronen und von der Senke Löcher in die CNT injiziert werden [NN 03]. Bei der Rekombination der Ladungen entsteht an der entsprechenden Stelle der CNT linear polarisiertes Infrarotlicht ([Mis 03], [Fre 04]). Es besteht somit die Möglichkeit, derartige Transistoren als Lichtquellen für die optische Datenübertragung einzusetzen (nach [NN 03]).

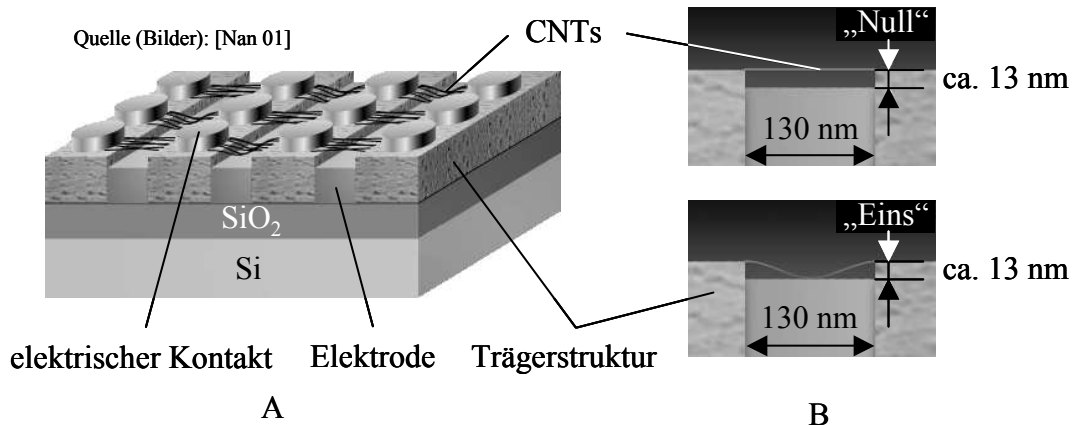
### **Datenspeicher**

Die Fa. Nantero, Inc. entwickelt einen nicht flüchtigen Schreib- / Lesespeicher (nonvolatile random access memory, NRAM), der CNTs als aktive Elemente nutzen soll. Als Basis wird ein oxidiertes Siliziumwafer verwendet, auf dem sich linienförmige Trägerstrukturen mit jeweils einer dazwischen liegenden Elektrode befinden (Abb. 1.14). An den Trägerstrukturen sind CNTs über einen elektrischen Kontakt so befestigt, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren zunächst benachbarte Trägerstrukturen verbinden, ohne die dazwischen liegende Elektrode zu berühren; es sind jeweils mehrere CNTs an einer Trägerstruktur mit demselben elektrischen Kontakt verbunden.

Durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen einem elektrischen Kontakt und einer Elektrode werden die mit dem Kontakt verbundenen CNTs gegenüber der Elektrode elektrisch aufgeladen und es entsteht ein elektrisches Feld zwischen den CNTs und der Elektrode. Durch die durch das Feld entstehenden Anziehungskräfte können die CNTs in einem bestimmten Bereich zwischen den Trägerstrukturen mit der Elektrode in Kontakt gebracht werden (Speichern einer „Eins“). Durch Änderung der Krafrichtung des Felds kann der Kontakt wieder gelöst werden (Speichern einer „Null“). Beide Zustände sind ohne ein ange-

<sup>1</sup> Metal oxide semiconductor

legtes elektrisches Feld durch zwei lokale Minima der Gesamtenergie des Systems stabil. Das Lesen eines Speicherelements erfolgt durch Bestimmung des ohmschen Widerstands zwischen dem jeweiligen Kontakt und der jeweiligen Elektrode. Bei einer gespeicherten „Eins“ ergibt sich dabei ein deutlich geringerer Widerstand als bei einer gespeicherten „Null“ (nach [Rue 00] und [Nan 01]). In der Literatur sind zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit keine Angaben bezüglich der von Nantero verwendeten CNT-Art auffindbar. Nach [Nan 01] wurden bereits mehrere Funktionsmuster derartiger Datenspeicher hergestellt.



**Abb. 1.14:** A: Schematischer Aufbau eines Datenspeichers mit CNTs als aktive Elemente, B: Detailansicht und Speicherung einer „Null“ bzw. „Eins“

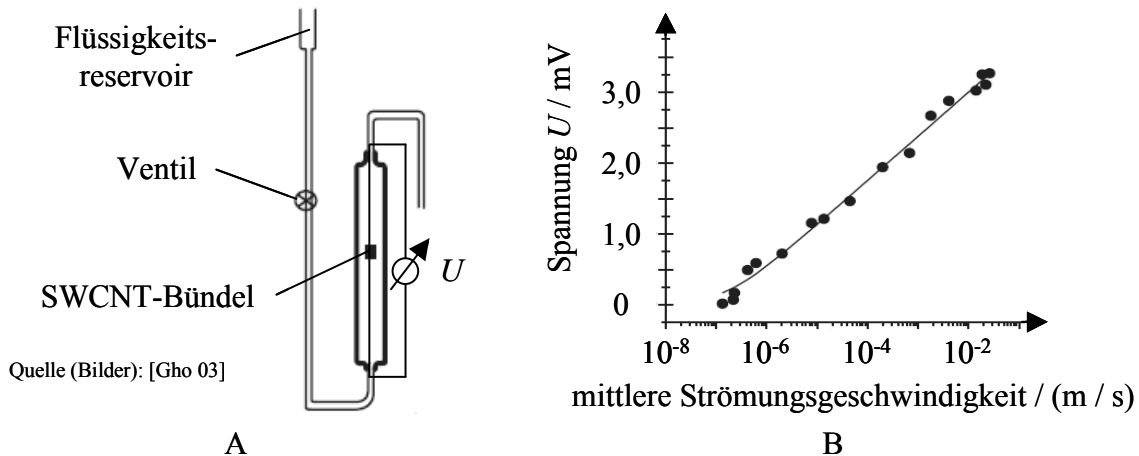
Gegenüber bestehenden Speichertechnologien werden u. a. folgende Vorteile erwartet: Höhere Geschwindigkeit und Speicherdichte, deutlich geringerer Energieverbrauch, robuster gegenüber extremen Temperaturen / Magnetismus und sehr hohe Lebensdauer; derartige Speicher eignen sich u. a. für den Einsatz in Laptops und PDAs (personal digital assistant) (nach [Nan 01]).

## Messtechnik

### Volumenstromsensoren

Fließt eine polare Flüssigkeit oder ein flüssiger Elektrolyt laminar entlang von SWCNT-Bündeln, so kann zwischen den Enden der Bündel eine induzierte elektrische Spannung gemessen werden. Ein entsprechender Versuchsaufbau ist in Abb. 1.15 (A) dargestellt. Zwischen der induzierten Spannung und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit, die proportional zum Volumenstrom durch das System ist, besteht dabei über fast sechs Größenordnungen ein logarithmischer Zusammenhang (Abb. 1.15, B). Die induzierte Spannung hängt weiterhin vom polaren Charakter bzw. der Ionenstärke und der Viskosität der Flüssigkeit ab. Der beschriebene Prototyp des Sensorelements hat folgende Gesamtabmessungen: Länge (in Strömungsrichtung) 1 mm, Breite 2 mm und Dicke 0,2 mm ([Gho 03], [Soo 04]).

Wesentliche Vorteile des diskutierten Prinzips der Volumenstrombestimmung sind nach [Gho 03]: Hohe Sensibilität bei geringen mittleren Strömungsgeschwindigkeiten, geringe Ansprechzeit (< 1 ms) und Miniaturisierbarkeit des Sensorelements.



**Abb. 1.15:** **A:** Versuchsaufbau zur Bestimmung des Volumenstroms bzw. der mittleren Strömungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit mit Hilfe von SWCNT-Bündeln, **B:** Induzierte elektrische Spannung in Abhängigkeit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit

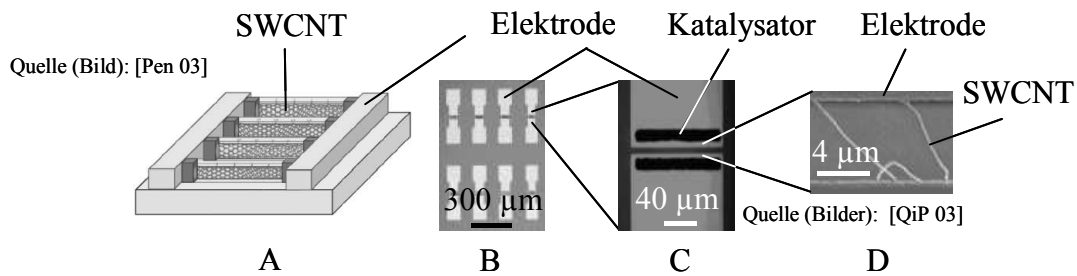
Anstelle der verwendeten SWCNT-Bündel sind nach [Kra 01] jedoch metallische SWCNTs für derartige Sensoren besonders geeignet. Das vorgestellte Funktionsmuster stellt daher nicht das mit CNTs erreichbare Optimum dar.

### Gassensoren

Der elektrische Widerstand einer halbleitenden SWCNT in einem SWCNT-FET kann nicht nur durch eine elektrische Spannung zwischen Tor und Quelle sondern auch durch die Absorption von Gasmolekülen auf der CNT-Oberfläche beeinflusst werden [QiP 03]. Durch Bestimmung des elektrischen Widerstands solcher Transistoren, die nicht zwangsläufig eine Torelektrode besitzen müssen (Abb. 1.16), können in einem Gasgemisch unterschiedliche Gase detektiert [Kon 00] und / oder deren Konzentration bestimmt werden [QiP 03]. Bei den Gasen Sauerstoff [Col 00b], Ammoniak und Stickstoffdioxid [Kon 00] konnten derartige Effekte bereits experimentell nachgewiesen werden. Der hierbei ausgenutzte Effekt ist in weniger ausgeprägter Form auch bei Sensoren, die anstelle von halbleitenden SWCNTs metallische SWCNTs oder „bucky-paper“ aus SWCNT-Bündeln verwenden, vorhanden (nach [Kon 00]).

Über eine Änderung der thermoelektrischen Leistung von metallischen SWCNTs können u. a. auch die Gase Helium, Stickstoff und Wasserstoff nachgewiesen werden [Adu 01].

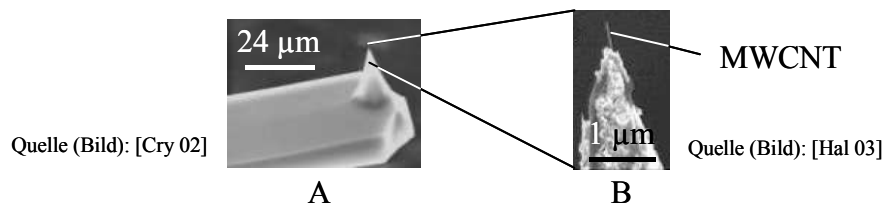
In der Literatur werden u. a. folgende Vorteile derartiger Sensoren genannt: Hohe Empfindlichkeit [Bas 02], Möglichkeit der Detektion sehr geringer Gaskonzentrationen ( $\leq 1$  ppb) [QiP 03], kein Drift [Val 03], schnelles Antwortverhalten [Kon 00], geringe Betriebsspannung, einfache Beeinflussung des Grundwiderstands des Sensors durch thermische Behandlung [Val 03], sehr geringe Größe des Sensorelements [Kon 00] und funktionsfähig bei Raumtemperatur [QiP 03].



**Abb. 1.16:** **A:** Schematischer Aufbau eines SWCNT-Gassensors, **B:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Felds von Prototypen von SWCNT-Gassensoren, **C:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Prototyps eines SWCNT-Gassensors, **D:** REM-Aufnahme des Zwischenraums zwischen den Elektroden

### *Sonden für Rasterkraftmikroskopie*

Cantilever<sup>1</sup> für die Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) werden üblicherweise aus Silizium über Ätzen hergestellt [Bru 03]. Die lateralen Abmessungen der Spitzen von Cantilevern verringern sich normalerweise zum Spitzenende hin, wobei Spitzenradien von ca. 2 nm realisierbar sind [Nan 04] (Abb. 1.17, A). Derartige Spitzen aus Silizium sind mechanisch sehr empfindlich (Bruch, Verschleiß). Wird eine solche Spitze durch eine CNT (meist eine mehrwandige) verlängert (Abb. 1.17, B), so können folgende Vorteile erreicht werden: Robuster gegenüber Kollision [Bas 02], höhere Auflösung [Del 02] (vor allem für Proben mit hohem Aspektverhältnis [Bau 02]), Abbilden von Spalten mit hohem Aspektverhältnis möglich und geringere Probenbeschädigung [Bal 01].



**Abb. 1.17:** **A:** REM-Aufnahme eines herkömmlichen Cantilevers, **B:** REM-Aufnahme einer durch eine MWCNT verlängerten Cantilever-Spitze

Cantilever mit CNT-Spitzen werden z. B. von der Fa. Nanoscience Instruments, Inc. vertrieben [Nan 05].

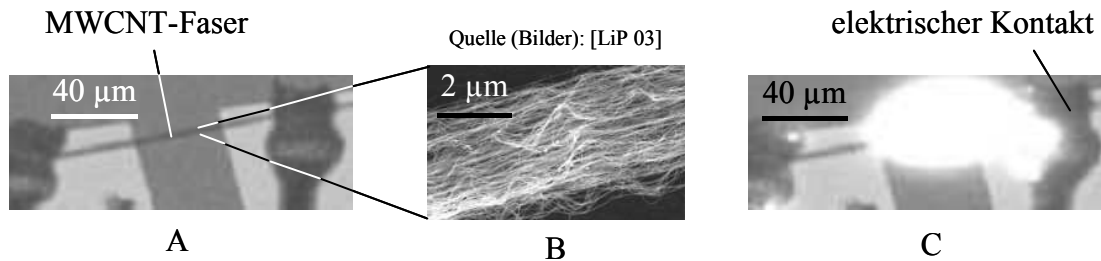
### *Lichtquellen für linear polarisiertes Licht*

Wird eine sich im Vakuum befindende Faser, die aus einer Vielzahl von MWCNTs besteht, an beiden Enden elektrisch kontaktiert, so kann die Faser durch einen elektrischen Strom von ca. 0,2 mA zum Glühen gebracht werden (Abb. 1.18); ein Teil des dabei ausgesendeten wei-

<sup>1</sup> Biegebalken mit Abmessungen im Mikrometerbereich und einer sehr feinen Spitze zum Abtasten von Oberflächen mit einer Auflösung im Subnanometerbereich

ßen Lichts ist linear polarisiert, wobei die Polarisationsrichtung parallel zur Achse der Faser ist [LiP 03].

Lichtquellen, die linear polarisiertes Licht aussenden, werden u. a. für optische Sensoren benötigt, wobei im geschilderten Fall ein Polarisationsfilter entfallen kann.



**Abb. 1.18:** **A:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer elektrisch kontaktierten MWCNT-Faser, **B:** REM-Aufnahme der MWCNT-Faser, **C:** Glühen der Faser unter Stromfluss (lichtmikroskopische Aufnahme)

Die beschriebene Lichtquelle sendet jedoch nur teilweise polarisiertes Licht aus, wobei anzunehmen ist, dass die Polarisationsrichtung des von den einzelnen MWCNTs ausgesendeten Lichts an jeder Stelle der Röhre tangential zur jeweiligen Röhrenachse ist. Eine Ursache dafür, dass das ausgesendete Licht des Gesamtsystems nur teilweise polarisiert ist, kann sein, dass bei den verwendeten CNT-Fasern die einzelnen MWCNTs nicht überall parallel zur Faserachse ausgerichtet sind (s. Abb. 1.18, B).

## Bereitstellung und Speicherung elektrischer Energie

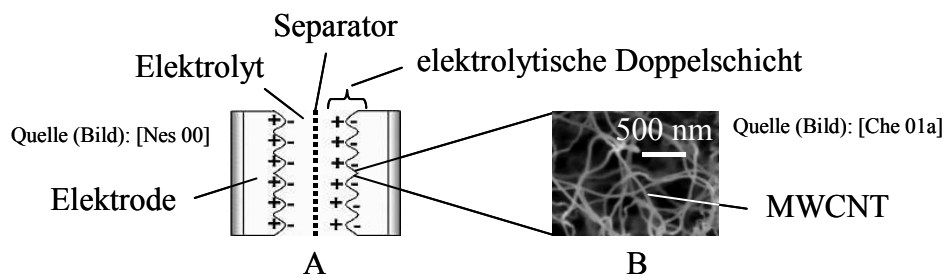
### *Spannungsquellen*

Der bereits vorgestellte Volumenstromsensor generiert unter den beschriebenen Bedingungen eine elektrische Spannung und kann somit nach [Gho 03] auch als Spannungsquelle z. B. für biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden.

### *Elektrodenmaterial in elektrolytischen Doppelschichtkondensatoren*

Ein elektrolytischer Doppelschichtkondensator (electrochemical double layer capacitor, EDLC) besteht im Allgemeinen aus zwei Elektroden mit möglichst großer Oberfläche, die sich in einem Elektrolyt befinden. Beide Elektroden sind durch einen ionendurchlässigen, aber elektrisch isolierenden Separator voneinander getrennt, um eine Berührung zwischen den Elektroden und damit einen Kurzschluss zu vermeiden (Abb. 1.19). Durch das Anlegen einer entsprechenden elektrischen Spannung zwischen den Elektroden kann die sich an der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt befindende Doppelschicht umgeladen werden und elektrische Energie in der Doppelschicht gespeichert werden (nach [Nam 03]).

Durch die Verwendung von Elektroden mit CNTs (Abb. 1.19, B) ergeben sich u. a. folgende Vorteile: Hohe massenspezifische Kapazität, sehr hohe Energiedichte [AnK 01] und sehr kurze Entladungszeit [Bau 02].

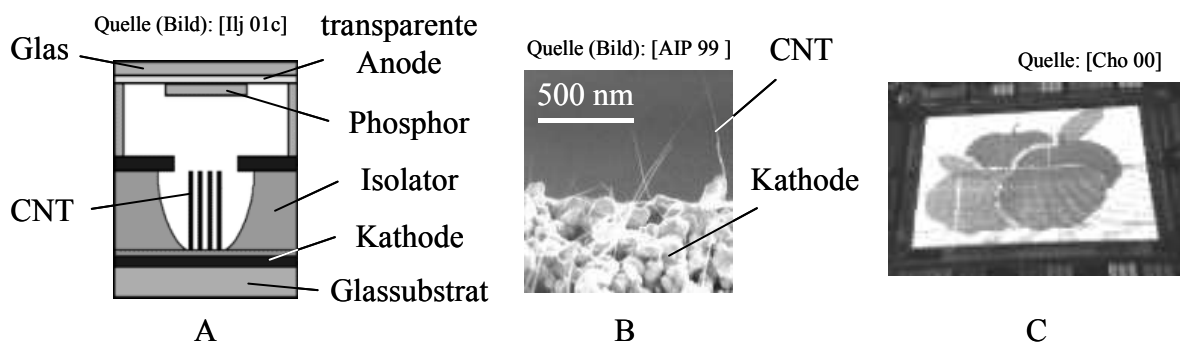


**Abb. 1.19:** A: Schematischer Aufbau eines EDLCs, B: REM-Aufnahme einer Elektrode mit MWCNTs für einen EDLC

Derzeit werden zur Realisierung derartiger Elektroden MWCNTs und Gemische aus metallischen und halbleitenden CNTs verwendet. Aufgrund des relativ geringen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen bei MWCNTs und der Verwendung von halbleitenden SWCNTs für Elektroden, die metallisches Verhalten aufweisen sollen, wird das durch den Einsatz von CNTs theoretisch mögliche Potenzial nicht vollständig genutzt.

### Feldemitter für Elektronen

Als Feldemission wird die nichtthermische Emission von Elektronen aus einer Festkörperoberfläche aufgrund des Tunneffekts bei einem ausreichend starken elektrischen Feld bezeichnet [NN 04b]. Ist die Festkörperoberfläche zu einer Spitze geformt, so entsteht an der Spitze eine Feldüberhöhung und es werden geringere Spannungen für die Feldemission benötigt (nach [Hir 04]). CNTs sind aufgrund des großen Aspektverhältnisses, des sehr kleinen Spitzenradiuses, der großen chemischen Stabilität und der großen mechanischen Festigkeit sehr gut als Feldemitter geeignet [Sai 00]. Es wurden bereits Prototypen von Feldemissionsbildschirmen [Cho 00] (Abb. 1.20, A und C), Digitalanzeigen [Hoe 03] und Kaltkathodenlichtquellen ([CTI 02], [Sai 00]) mit CNTs als Feldemitter realisiert. Weiterhin existieren bereits ein tragbares Röntgenstrahlspektrometer mit derartigen Feldemittern als kommerzielles Produkt [OIA 01].



**Abb. 1.20:** A: Schematischer Aufbau eines Pixels eines Feldemissionsbildschirms mit CNTs als Feldemitter, B: REM-Aufnahme einer CNT-Kathode für die Feldemission, C: Foto eines Prototyps eines Feldemissionsbildschirms mit CNTs als Feldemitter



Derartige Emittter sollen u. a. eine gute elektrische Leitfähigkeit, ein hohes Aspektverhältnis und einen geringen Spitzenradius aufweisen. Zur Realisierung von CNT-Emitttern werden jedoch derzeit in der Regel ein Gemisch aus metallischen und halbleitenden CNTs oder MWCNTs verwendet, die nicht ausgerichtet sind. Die verwendeten CNT-Arten sind daher für derartige Emittter nicht ideal.

## **Werkstofftechnik**

### ***Werkstoffzusatz***

Die Eigenschaften von vor allem Polymeren und Keramiken können durch eine Beimischung von CNTs in weiten Bereichen verändert werden. So kann z. B. bei Polystyrol durch Zugabe von 1 Massenprozent MWCNTs der E-Modul um bis zu 42 % und die Zugfestigkeit um ca. 25 % erhöht werden [Qia 00]. Bei nanokristalliner Aluminiumoxidkeramik mit 5 Massenprozent CNTs wurde bei gleichbleibender Härte eine Erhöhung der Bruchzähigkeit in der Größenordnung von 25 % festgestellt [Aja 01]. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei einem Epoxydharz, das mit 1 Massenprozent SWCNTs gefüllt ist, die thermische Leitfähigkeit um bis zu 125 % erhöht wird [Bie 02]. Die elektrische Leitfähigkeit von Aluminiumoxidkeramik steigt durch eine Beimischung von 15 Volumenprozent CNTs um den Faktor  $10^{13}$  an [Zha 03].

Epoxydharze, die mit unterschiedlichen Mengen an SWCNTs oder MWCNTs gefüllt sind, werden z. B. von der Fa. Zyvex<sup>®</sup> vertrieben [Zyv 05]. Kunststoffe, die mit CNTs gefüllt sind, werden u. a. von der Fa. Babolat<sup>™</sup> für Tennisschläger [Bab 03] und der Fa. Easton Sports für Baseballschläger [Eas 05] eingesetzt.

Durch die Verwendung von SWCNT-Bündeln bzw. MWCNTs können im Wesentlichen nur die jeweils äußeren SWCNTs mit der zu verstärkenden Matrix wechselwirken, sodass die jeweils inneren SWCNTs nicht zur Materialverstärkung beitragen. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit von Werkstoffen ist die Verwendung von ausschließlich metallischen Elementen zweckmäßig. Die verwendeten Füllmaterialien sind daher bezüglich der eingesetzten CNT-Arten nicht optimiert.

### ***Fasern / Garne***

Mit Hilfe von SWCNTs und dem Polymer Polyvinylalkohol (PVA) lassen sich durch einen speziellen Spinnprozess Fasern mit einigen bemerkenswerten mechanischen Eigenschaften herstellen. Derartige Fasern, die einen Durchmesser von ca. 50  $\mu\text{m}$  haben und ca. 60 Massenprozent SWCNTs enthalten, weisen eine Zugfestigkeit von 1800 N /  $\text{mm}^2$  (X38 CrMoV 5 1: Zugfestigkeit  $\leq 1900$  N /  $\text{mm}^2$  [Ber 97]) und eine Bruchdehnung von bis zu 500 % auf (PTFE: Bruchdehnung  $\leq 500$  % [Ber 97]). Hieraus resultiert eine außergewöhnlich hohe massenspezifische Zähigkeit der Fasern (Tab. 1.5) (nach [Dal 03]).

	SWCNT / PVA	Spinnenseide (Lebensleine)	Kevlar	Graphit
$z$ / (J / g)	570	165	33	12

**Tab. 1.5:** Vergleich der maximal absorbierbaren massenspezifischen mechanischen Energie  $z$  (Zähigkeit) von Fasern aus unterschiedlichen Materialien (nach [Dal 03])

Als Zusammenfassung des Abschnitts 1.2.4 lässt sich festhalten, dass CNTs aufgrund der herausragenden Eigenschaften eine Vielzahl technischer Anwendungsmöglichkeiten mit großem Potenzial aufweisen, die sich in unterschiedlichen Entwicklungsstadien befinden. Dem Potenzial der Anwendungen steht jedoch nur eine sehr geringe Anzahl an Markteinführungen CNT-basierter Produkte gegenüber. Die Anwendungen, die in der Dissertation näher betrachtet werden, wurden über aufgestellte Ausschlusskriterien ausgewählt. Die ausgewählten Anwendungsmöglichkeiten sind in den Themenfeldern Elektronik / Datenverarbeitung, Messtechnik, Bereitstellung / Speicherung elektrischer Energie, Feldemitter und Werkstofftechnik angesiedelt. Für die betrachteten Anwendungen konnten wichtige Vorteile identifiziert werden. Einige Anwendungsmöglichkeiten weisen jedoch vermeidbare Nachteile auf, da noch keine Optimierung bezüglich der am besten geeigneten CNT-Art und der idealen Ausrichtung der CNTs durchgeführt wurde, was ein Hindernis für deren Kommerzialisierung darstellt.

Eine weitere interessante Anwendungsmöglichkeit von CNTs, die die Ausschlusskriterien erfüllt, stellen Aktoren dar. Auf den Entwicklungsstand hierzu wird im nächsten Abschnitt im Detail eingegangen.

### 1.3 Entwicklungsstand von Aktoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren

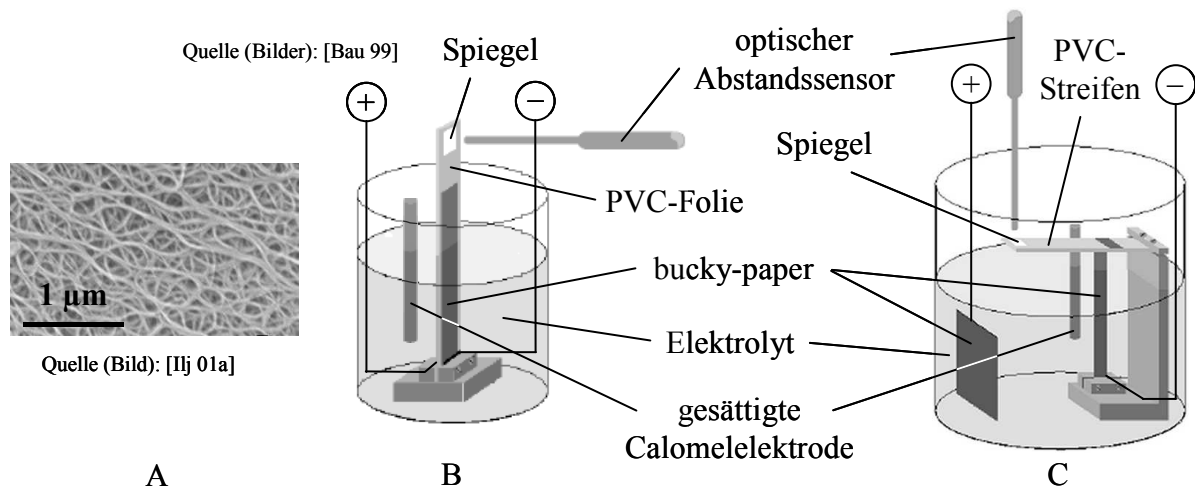
Aufgrund der elektromechanischen Eigenschaften von SWCNTs sind derartige Nanostrukturen prinzipiell für den Aufbau von Aktoren geeignet. Der Aufbau und die Funktionsweise derartiger Aktoren werden im folgenden Abschnitt beschrieben, wobei die Informationen aus [Bau 99] entnommen wurden. Anschließend werden die Vor- und Nachteile des vorgestellten Konzepts analysiert und diskutiert.

#### 1.3.1 Aufbau, Funktionsweise und Vorteile

Durch Vakuumfiltern einer SWCNT-Suspension werden Membranen (sogenanntes „bucky-paper“) hergestellt (Länge 20 mm, Breite 3 mm, Dicke 15  $\mu\text{m}$ ), die aus nicht ausgerichteten und verknäulten SWCNT-Bündeln bestehen (Abb. 1.21, A). Die Membranen werden mit doppelseitigem Klebeband auf die Vorder- und Rückseite einer PVC-Folie (Länge 24 mm, Breite 3,3 mm, Dicke 215  $\mu\text{m}$ ) geklebt (Abb. 1.21, B). Ein Ende eines derartigen Aktorstreifens wird am Boden eines Gefäßes, das mit 1 M wässriger NaCl-Lösung (Elektrolyt) gefüllt ist, befestigt. Werden beide „bucky-paper“ mit einem elektrischen Potenzial unterschiedlichen Vorzeichens, aber gleichen Betrags beaufschlagt, so kann eine Auslenkung des Aktorstreifens aus der Ruhelage am nicht fixierten Ende beobachtet werden. Die Auslenkung beträgt bei einer Potenzialdifferenz von  $\pm 1$  V zwischen der jeweiligen Elektrode und einer gesättigten

Calomelektrode<sup>1</sup> als Referenz ca.  $\pm 0,15$  mm. Die angelegten Potenziale mit unterschiedlichem Vorzeichen bewirken u. a., dass sich die SWCNTs auf der einen Seite des PVC-Streifens in Richtung der Röhrenachse verlängern und auf der anderen Seite des Streifens verkürzen; beide Effekte tragen zur Biegung des Aktorstreifens bei.

In [Bau 99] ist weiterhin ein Aktor dokumentiert, bei dem ein „bucky-paper“ senkrecht zu einem PVC-Biegebalken befestigt ist und den Balken verbiegt (Abb. 1.21, C). Ein weiteres „bucky-paper“ dient als Gegenelektrode.



**Abb. 1.21:** A: REM-Aufnahme eines „bucky-papers“ aus SWCNT-Bündeln, B, C: Versuchsaufbauten für Prototypen von SWCNT-Aktoren auf der Basis von SWCNT-„bucky-paper“

Es sind u. a. folgende Vorteile des erläuterten Aktorprinzips zu erwarten [Bau 99]: Große Dehnung bei geringer elektrischer Spannung, große volumen- und massenspezifische Arbeit pro Zyklus, funktionsfähig bei höheren Temperaturen und höhere Lebensdauer als Aktoren aus elektrisch leitfähigen Polymeren. Es existieren jedoch auch einige wichtige Nachteile der auf „bucky-paper“ basierten Aktoren, die im Folgenden analysiert und detailliert beschrieben werden.

### 1.3.2 Analyse und Diskussion wichtiger Nachteile

#### (1) Geringe Aktorsteiifigkeit

„Bucky-paper“ besitzt einen relativ niedrigen E-Modul, der in [Bau 99] mit  $E_{BP} = 1200$  N / mm<sup>2</sup> angegeben wird. Der E-Modul von „bucky-paper“ entspricht somit dem von Polyethylen hoher Dichte (HDPE). Die Hauptursache hierfür ist die Tatsache, dass die einzelnen SWCNTs innerhalb des „bucky-papers“ nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Aufgrund der Abmessungen des verwendeten „bucky-papers“ ergibt sich hieraus eine geringe Zugsteifigkeit des in Abb. 1.21 (C) dargestellten Aktorprototyps. Bei einer Änderung der äußeren Belastung an der Wirkfläche des Aktorausgangs ist daher mit einer relativ großen

<sup>1</sup> Elektrochemische Halbzelle auf der Basis von flüssigem Quecksilber und einer mit Kaliumchlorid (KCl) und Diquecksilberdichlorid ( $Hg_2Cl_2$ , Calomel) gesättigten Lösung (nach [Pla 97] und [BGF 98])

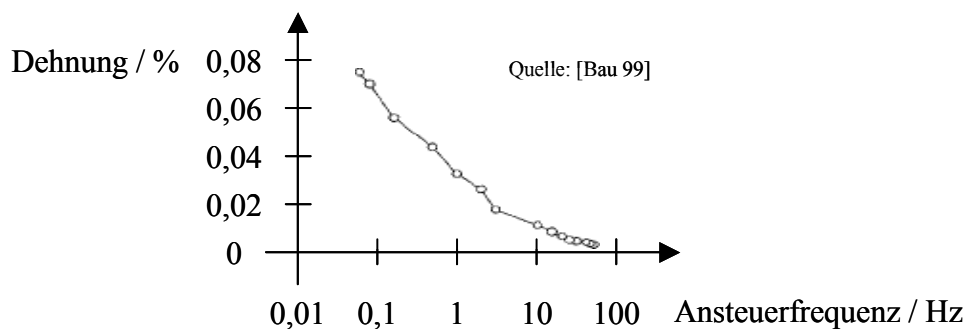
Änderung der geometrischen Position der Wirkfläche zu rechnen. Ähnliches gilt auch für den beschriebenen Biegeaktor.

(2) Geringe maximale Betriebslasten und geringe maximale Aktorkräfte

Da das verwendete „bucky-paper“ ein ungeordnetes Netzwerk aus SWCNT-Bündeln ist, die über van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken, kann es bei einer Belastung des Aktors mit zu großen Betriebskräften zu irreversiblen Umstrukturierungsvorgängen im „bucky-paper“ kommen. Hierdurch ändern sich die Eigenschaften des Aktors irreversibel. Weiterhin sind die vom Aktor maximal erzeugbaren Kräfte relativ gering, da die Aktorkräfte durch eine Relativbewegung der SWCNT-Bündel untereinander beim Überschreiten der van-der-Waals-Kräfte zwischen den Bündeln begrenzt sind. Es kann weiterhin angenommen werden, dass die von den CNTs erzeugten Kräfte aufgrund von Reibungsvorgängen durch Relativbewegungen der CNTs untereinander nicht vollständig am Aktorausgang abgegriffen werden können.

(3) Geringe maximale Auslenkungsfrequenz

Die Dehnung des Aktors nimmt mit steigender Ansteuerfrequenz stark ab (Abb. 1.22) [Bau 99].



**Abb. 1.22:** Dehnung des Translationsaktors in Abhängigkeit der Ansteuerfrequenz

Eine Ursache hierfür kann die relativ große Zeitkonstante des Aktors sein. Da beim Betrieb des Aktors die elektrolytische Doppelschicht der CNTs umgeladen werden muss, handelt es sich hierbei im Wesentlichen um das Auf- bzw. Entladen eines Kondensators über die Gesamtheit der CNTs als elektrischer Widerstand. Die Zeitkonstante des Aktors kann daher mit der Zeitkonstante  $\tau$  einer Reihenschaltung aus einem ohmschen Widerstand  $R$  und einem idealen Kondensator (Kapazität  $C$ ) abgeschätzt werden:

$$\tau = R C . \quad (1.28)$$

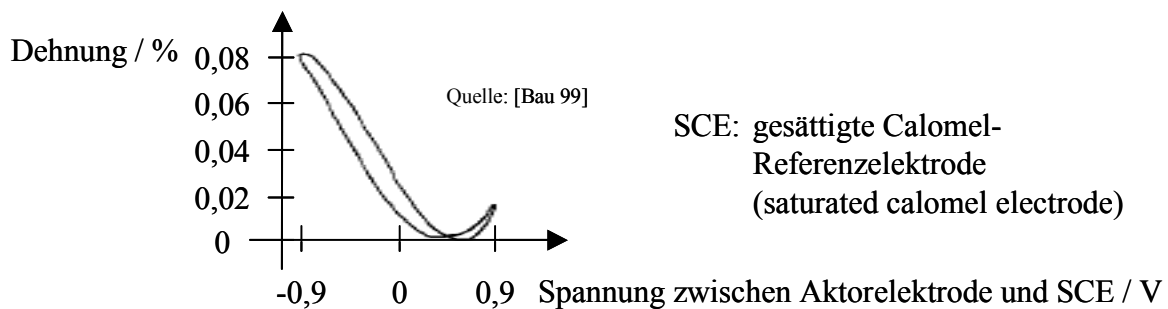
Da der spezifische elektrische Widerstand von „bucky-paper“ mit  $\rho_{BP} = (1,5 \div 4) \cdot 10^{-5} \Omega\text{m}$  [Det 04] relativ hoch ist<sup>1</sup> (Kupfer:  $\rho \approx 2 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  [Vog 98]), liegt hier eine relevante Ursache einer großen Zeitkonstanten.

<sup>1</sup> Hauptursachen: Vorhandensein von halbleitenden SWCNTs und Tunnelvorgänge beim Übergang der Elektronen von einem SWCNT-Bündel zum anderen

Zum Aufrechterhalten einer bestimmten Dehnungsamplitude muss der Aktor weiterhin bei steigenden Frequenzen aufgrund zunehmender Massenträgheit größere Kräfte erzeugen. Die Begrenzung der maximalen Aktorkräfte, wie unter (2) erläutert, kann auch eine Ursache der in Abb. 1.22 gezeigten Aktorcharakteristik sein.

#### (4) Nichtlinearität und Hysterese

Zwischen der Aktordehnung und der angelegten elektrischen Spannung besteht nach [Bau 99] kein linearer Zusammenhang; weiterhin tritt eine Hysterese auf (Abb. 1.23). Die Ursachen hierfür können die im verwendeten „bucky-paper“ vorwiegend enthaltenen halbleitenden SWCNTs und die bereits erwähnten Reibungsvorgänge durch Relativbewegungen der CNTs untereinander sein.



**Abb. 1.23:** Dehnung des Translationsaktors in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Spannung

#### (5) Abnahme des Aktorhubs mit steigender Zyklenzahl

In [Bau 99] wird von einer Abnahme des Aktorhubs um ca. 33 % nach 140.000 Zyklen berichtet. Eine Ursache hierfür können die bereits diskutierten irreversiblen Umstrukturierungsvorgänge im „bucky-paper“ sein.

Zusammenfassend kann zum Abschnitt 1.3 festgestellt werden, dass Aktoren auf der Basis von SWCNTs eine neue Technologie mit wichtigen Vorteilen darstellt. Das derzeit verwendete „bucky-paper“ aus SWCNT-Bündeln als Energiewandler weist jedoch wesentliche Nachteile auf und die herausragenden elektromechanischen Eigenschaften der SWCNTs werden nicht optimal ausgenutzt.

## 1.4 Entwicklungsstand zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in technische Anwendungen

Nachdem in den vorigen Abschnitten auf die Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten eingegangen wurde, liegt der Schwerpunkt im Folgenden auf der Integration von CNTs in technische Anwendungen. Die Integration von CNTs ist ein wesentlicher und erfolgsentscheidender Schritt bei der Realisierung CNT-basierter Produkte. Ohne eine Integration der CNTs können die herausragenden Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren in technischen Produkten nicht nutzbar gemacht werden.

CNTs können sowohl durch ortsselektive Synthese als auch durch Nanohandhabung in technische Anwendungen integriert werden. Die jeweiligen Vorteile sind im Anhang 7.3 zusammengestellt. Aufgrund der Themenstellung liegt der Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation auf der Integration von CNTs über Handhabung.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die bisher verwendeten Ansätze zur Integration von CNTs über Handhabung in die ausgewählten Anwendungen im Detail dargestellt und bewertet. Anschließend werden wichtige Methoden für Verarbeitungs- und Hilfsprozesse zur Integration von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung vorgestellt.

#### **1.4.1 Entwicklungsstand zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in ausgewählte technische Anwendungen**

Eine Möglichkeit zur Integration von CNTs über Handhabung stellt die Manipulation von Kohlenstoff-Nanoröhren per Hand, 3D-Manipulator oder AFM dar. In [Sai 00] wird zur Herstellung prototypischer Feldemitter für Kaltkathodenlichtquellen über Bogenentladung synthetisiertes MWCNT-Rohmaterial mit einem elektrisch leitfähigen Klebstoff per Hand auf einer Metallelektrode fixiert. Für die Realisierung von Lichtquellen, die linear polarisiertes Licht aussenden, werden CVD-synthetisierte Fasern aus MWCNTs mit einem 3D-Manipulator unter einem optischen Mikroskop auf vorgefertigte Mikroelektroden montiert [LiP 03]. Zur Herstellung von SWCNT-FETs werden u. a. eine oder mehrere einzelne SWCNTs so mit der Spitze eines AFMs manipuliert, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren auf vorstrukturierte Elektroden zu liegen kommen [The 00]. Bei einer derartigen Herstellung eines Transistors müssen die metallischen und halbleitenden SWCNTs anschließend messtechnisch identifiziert werden.

Durch das Eintrocknen einer SWCNT-Suspension auf einem Mikroelektrodenfeld werden in [Col 00b] Gassensoren gefertigt. Für die Realisierung von SWCNT-FETs wird ebenfalls eine Suspension auf einem Substrat, das gleichzeitig als Torelektrode dienen kann, eingetrocknet. Die SWCNTs verbleiben nach dem Eintrocknen der Suspension als einzelne Röhren und Bündel beliebig verteilt auf dem Substrat zurück. Nach der Erfassung der Lage von einzelnen SWCNTs werden eine oder mehrere einzelne Röhren lithographisch mit elektrischen Kontakten versehen (nach [Mar 04b]). Auch hierbei müssen anschließend die metallischen und halbleitenden SWCNTs messtechnisch identifiziert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Integration von CNTs stellt die Verwendung von CNT-gefüllten Materialien dar. Zur Realisierung von CNT-Kathoden für SWCNT-FETs werden Vertiefungen in einem Glassubstrat mit einer Paste aus Epoxydharz und CNTs gefüllt [Wan 98]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass immer eine bestimmte Anzahl an CNTs automatisch so ausgerichtet ist, dass die Kohlenstoff-Nanoröhren Elektronen emittieren [Col 00a].

Zur Herstellung von Aktoren, Gassensoren und Elektroden für EDLCs werden die CNTs über ein elektrisch kontaktiertes „bucky-paper“ in die entsprechenden Anwendungen integriert ([Bau 99], [Adu 01] und [Niu 97]).

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die CNTs über elektrische oder magnetische Felder in Anwendungen zu integrieren. Zur Herstellung von AFM-Sonden können MWCNTs mittels eines elektrischen Wechselfelds auf der Spitze eines beschichteten Silizium-Cantilevers abgeschieden werden. Hierzu wird zwischen dem Cantilever und einer Gegenelektrode, die sich in

einer MWCNT-Suspension befinden, eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 5 MHz angelegt [Mae 02]. Die CNTs richten sich dabei tangential zu den elektrischen Feldlinien aus [Che 01b] und scheiden sich aufgrund des inhomogenen elektrischen Felds zwischen der Cantilever-Spitze und der Gegenelektrode auf der Spitze des Cantilevers ab (AC-Dielektrophorese) (nach [KrR 03a]). In [Hal 03] wurde gezeigt, dass eine derartige Abscheidung auch über inhomogene magnetische Wechselfelder möglich ist. Zur Realisierung von Prototypen von CNT-Kathoden für Feldemissionsbildschirme kann ein Glassubstrat mit Elektrodenstrukturen verwendet werden, das sich in einer Suspension mit positiv geladenen SWCNTs befindet. Durch das Anlegen eines negativen elektrischen Potentials an die Elektroden werden die positiv geladenen SWCNTs auf den Elektroden abgeschieden [Cho 01].

Die Herstellung von Funktionsmustern und Prototypen von CNT-Anwendungen erfolgt derzeit in erster Linie durch Verfahren, die nicht serientauglich sind, was ein deutliches Hindernis für die Kommerzialisierung von CNT-basierten Produkten darstellt. Derartige Verfahren sind u. a. die Positionierung von einzelnen CNTs mit Hilfe eines AFMs und das lithographische Anbringen von elektrischen Kontakten an CNTs, die beliebig auf einem Substrat verteilt sind.

#### 1.4.2 Methoden zur Integration von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen

Die Realisierung von Verarbeitungs- und Hilfsprozessen zur Integration von CNTs über Handhabung in technische Anwendungen kann mit Hilfe verschiedener Methoden realisiert werden. Die wichtigsten Methoden sind in Tab. 1.6 und Tab. 1.7 zusammengestellt. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Methoden ist im Anhang 7.2 zu finden.

Verarbeitungsprozesse		
Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs in einer Suspension	Ausrichtung von SWCNTs in einer Suspension	Ortsselektive Abscheidung von SWCNTs aus einer Suspension auf einem Substrat
<ul style="list-style-type: none"> <li>• AC-Dielektrophorese</li> <li>• Anionenaustausch-Chromatographie</li> <li>• Chiralitätsspezifische Funktionalisierung von SWCNTs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausrichtung mit Hilfe eines elektrischen Wechselfelds</li> <li>• Ausrichtung in Flüssigkristallen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• AC-Dielektrophorese</li> <li>• Elektrophorese</li> <li>• Wechselwirkung mit partiell chemisch modifizierten Oberflächen</li> </ul>

**Tab. 1.6:** Wichtige Methoden zur Realisierung von Verarbeitungsprozessen

Hilfsprozesse			
Reinigung von Rohmaterialien aus SWCNTs	Suspendierung von SWCNTs	Reinigung einer Suspension mit SWCNTs	Elektrische und mechanische Kontaktierung von SWCNTs
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gasphasenoxidation</li> <li>• Flüssigphasenoxidation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suspendierung in Tensidlösungen</li> <li>• Suspendierung in DNA-Lösungen</li> <li>• Suspendierung funktionalisierter SWCNTs in Tetrahydrofuran</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ultrazentrifugation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materialabscheidung und Festkörperreaktion</li> </ul>

**Tab. 1.7:** Wichtige Methoden zur Realisierung von Hilfsprozessen

## 1.5 Ziele der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Dissertationsschrift besteht darin, einen wesentlichen Beitrag zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen zu leisten. Dazu wird ein Konzept für eine Prozesskette zur Integration von SWCNTs in technische Anwendungen entwickelt, die Realisierung der Prozesskette und der einzelnen neuen Prozessschritte beschrieben und die Anwendung davon für einen Aktor auf der Basis von SWCNTs gezeigt. Als Teilziele sind dabei zu realisieren:

- Entwicklung eines Konzepts für einen neuen Aktor auf der Basis von SWCNTs (Kapitel 2)
- Erstellung einer Prozesskette zur Integration von SWCNTs über Handhabung in technische Anwendungen (Kapitel 3)
- Realisierung der neuen Prozesskette mit den einzelnen Prozessschritten am Beispiel des entwickelten Aktorkonzepts (Kapitel 4).

Zum Erreichen der Ziele bezüglich des Aktors werden im Kapitel 2 ein neuer Aufbau des Aktors entwickelt und die elektromechanischen Eigenschaften von SWCNTs über ein Modell erstmals eindeutig und sinnvoll beschrieben.

Zur Realisierung der Ziele bei der Entwicklung der Prozesskette wird in Kapitel 3 ein Konzept einer neuen Prozesskette zur Integration von SWCNTs über Handhabung in technische Anwendungen abgeleitet. Hierzu werden in Abschnitt 3.1 ausgewählte technische Anwendungsmöglichkeiten zur Konzeption der Prozesskette vorbereitet. In den Abschnitten 3.2 bis 3.4 werden die zu lösende Problemstellung beschrieben, Anforderungen an die Prozesskette ermittelt und eine Idee für die Prozesskette entwickelt. Das Kapitel schließt mit einer Gegenüberstellung, Diskussion und Auswahl von wichtigen Methoden zur Integration von SWCNTs über Handhabung zur Realisierung eines Aktors ab.



In den Abschnitten 4.1 und 4.2 werden eine neue Möglichkeit zum sicheren Umgang mit SWCNTs vorgestellt und kommerzielle SWCNT-Rohmaterialien bewertet und durch ausgewählte Analysemethoden charakterisiert. Anschließend werden erstmals SWCNT-Suspensionen, die sehr lange SWCNTs enthalten, hergestellt und charakterisiert. In Abschnitt 4.4 werden sehr lange metallische und ausgerichtete SWCNTs über große Bereiche abgeschieden und u. a. mit einer neuen Methode charakterisiert. Das Kapitel 4 schließt mit der stoffschlüssigen Verbindung einer Vielzahl von SWCNTs mit Elektroden über Galvanotechnik und einer entsprechenden Charakterisierung ab.

Im Kapitel 5 werden die wesentlichen Ziele der Dissertation zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.



## 2 Konzeption eines Aktors auf der Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren

### 2.1 Entwicklung des Aufbaus des Aktors

Zur Überwindung der in Abschnitt 1.3.2 diskutierten Nachteile des „bucky-paper“-Aktors wird im Folgenden ein neuartiges Konzept für einen Aktor auf der Basis von SWCNTs vorgestellt. Das Konzept wird mit den sich ergebenden Vorteilen zunächst für einen Translationsaktor erläutert, wobei für die Beschreibung ein kartesisches Koordinatensystem verwendet wird, dessen x-Achse parallel zur Wirkungsrichtung des Aktors ist (Abb. 2.1).

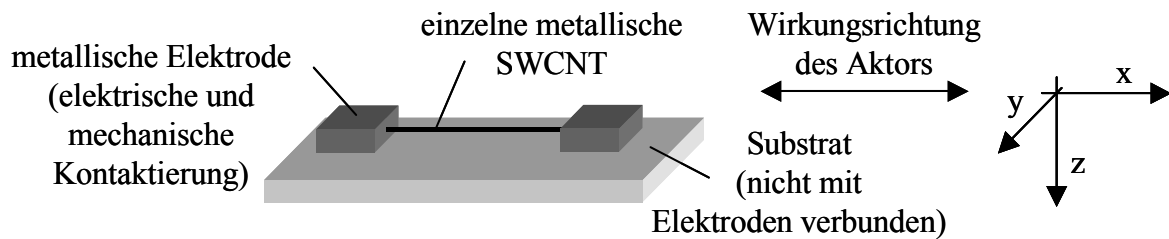
Die kleinste Einheit des Aktors bildet eine sogenannte Elementarzelle. Die Elementarzelle besteht aus einer einzelnen metallischen SWCNT, die parallel zur x-Achse ausgerichtet und mit Hilfe zweier metallischer Elektroden stoffschlüssig elektrisch und mechanisch kontaktiert ist (Abb. 2.1). Da die elektromechanische Längenänderung der SWCNT aufgrund des großen Aspektverhältnisses der Röhre deutlich größer ist als deren Durchmesseränderung, werden durch die parallele Ausrichtung der Kohlenstoff-Nanoröhre zur Wirkungsrichtung des Aktors die elektromechanischen Eigenschaften der CNT optimal ausgenutzt. Durch die Verwendung einer metallisch leitenden und durch metallische Elektroden elektrisch kontaktierten SWCNT, ist im Vergleich zu einer halbleitenden SWCNT die Injektion einer bestimmten Ladungsmenge innerhalb einer bestimmten Zeit bei einer geringeren elektrischen Spannung zu erwarten (s. Abb. 1.9). Weiterhin kann dadurch die Zeitkonstante  $\tau$  des Aktors (s. Gl. (1.28)) verringert werden. Ein weiterer Vorteil der Verwendung einer metallischen SWCNT (elektrisch kontaktiert durch metallische Kontakte), ist die lineare Strom-Spannungskennlinie des Systems (s. Abb. 1.9). Mit dem in Abb. 1.11 dargestellten annähernd linearen Zusammenhang zwischen der injizierten Ladung und der resultierenden Axialdehnung der Röhre ist eine nahezu lineare Aktorkennlinie<sup>1</sup> zu erwarten. Die stoffschlüssige mechanische Koppelung der SWCNT mit den Elektroden hingegen dient zur Ein- und Ausleitung von Kräften in bzw. aus der CNT. Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung einer einzelnen SWCNT im Vergleich zu einem SWCNT-Bündel liegt darin, dass die mechanische Verbindung der Elektroden durch die kovalenten Bindungen der CNT und nicht durch van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen Röhren des Bündels realisiert wird. Hierdurch wird eine größere Steifigkeit der Elementarzelle in x-Richtung erreicht. Da nach [Bau 99] weiterhin zu erwarten ist, dass sich die elektrolytische Doppelschicht lediglich an der äußeren Oberfläche eines Bündels ausbildet, tragen die Röhren im Inneren des Bündels nicht zur Energieumwandlung bei; die Röhren im Bündelinneren müssen zusätzlich als passives Material von den äußeren aktiven Röhren mitgedehnt werden. Hierdurch wird bei sonst gleichen Bedingungen die am Aktorausgang abgreifbare Kraft verringert werden. Darüber hinaus bestehen Bündel in der Regel aus metallischen und halbleitenden SWCNTs.

Die in Abb. 2.1 dargestellten Elektroden lassen sich über Dünnschichtprozesse direkt auf einem Substrat herstellen. Ist das Substrat mit einer Opferschicht versehen, so können die Elek-

---

<sup>1</sup> Funktioneller Zusammenhang zwischen der am Aktor anliegenden elektrischen Spannung und der durch einen unbelasteten Aktor erzeugten Dehnung am Aktorausgang

troden nach Integration der SWCNT durch Wegätzen der Opferschicht vom Substrat gelöst und als freitragende Strukturen durch die SWCNT bewegt werden.

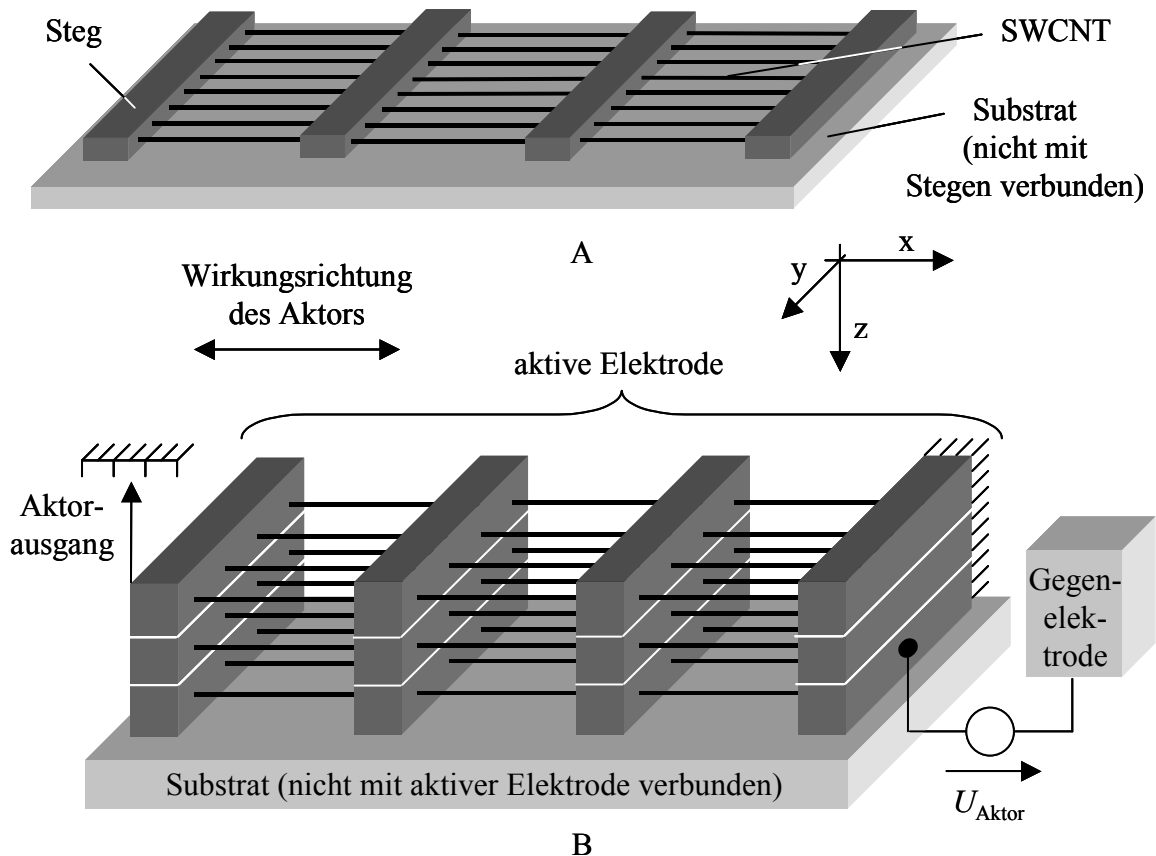


**Abb. 2.1:** Elementarzelle des Translationsaktors mit Substrat, wobei die eigentliche Elementarzelle bereits vom Substrat gelöst ist

Zur Realisierung technisch nutzbarer Längenänderungen eines Translationsaktors ist es aufgrund der relativ geringen Länge von SWCNTs notwendig, eine Vielzahl von Elementarzellen in Reihe (in x-Richtung) zu schalten. Weiterhin ist es zur Bereitstellung ausreichender Aktorkräfte erforderlich, viele Elementarzellen parallel zu schalten, was zunächst durch eine Aneinanderreihung von Elementarzellen in y-Richtung realisiert wird. Durch die erstmals vorgestellte Reihen- und Parallelschaltung einer Vielzahl von Elementarzellen entsteht eine zweidimensionale Aktorschicht (Abb. 2.2, A). Die einzelnen Elektroden zur elektrischen und mechanischen Kontaktierung der SWCNTs werden in der Aktorschicht zu sogenannten Stegen zusammengefasst. Zur weiteren Erhöhung der Aktorkräfte besteht die Möglichkeit, mehrere Aktorschichten in z-Richtung zu einer dreidimensionalen aktiven Elektrode übereinander zu stapeln (Abb. 2.2, B).

Die Abmessung der Stege in x-Richtung (Stegbreite) sollte so gering wie möglich sein, denn die Stege tragen als passives Element nicht zu einer Längenänderung bei. Weiterhin sollte auch die Anzahl der in x-Richtung angeordneten Stege möglichst gering sein, woraus sich ergibt, dass der Abstand zwischen den Stegen möglichst groß sein sollte. Die im Aktor verwendeten SWCNTs sollten daher möglichst lang sein.

Zum Betrieb des Aktors muss sich die aktive Elektrode zusammen mit einer Gegenelektrode in einem vorzugsweise flüssigen Elektrolyten befinden, wobei zwischen den beiden Elektroden die Spannung  $U_{\text{Aktor}}$  angelegt wird. Die aktive Elektrode, die Gegenelektrode und der Elektrolyt werden darüber hinaus in ein gemeinsames Gehäuse integriert. Der erste oder letzte in x-Richtung liegende Steg der aktiven Elektrode wird am Gehäuse fixiert und der Steg am anderen Ende der aktiven Elektrode dient als Aktorausgang. Der Aktorausgang muss gegenüber dem Gehäuse beweglich und abgedichtet sein. Für weitere Informationen zum Aktorgehäuse wird auf [Häg 04] verwiesen.



**Abb. 2.2:** **A:** Reihen- und Parallelschaltung von Elementarzellen zu einer zweidimensionalen Aktorschicht (vom Substrat gelöst), **B:** Konzept des Translationsaktors (vom Substrat gelöst) und schematisch dargestellter Gegenelektrode; der Elektrolyt ist nicht dargestellt

Das Konzept des vorgestellten Translationsaktors wurde in [Häg 04] bestätigt und wurde in [Kok 05a], [Kok 05b], [Kok 05c] und [Kok 06b] veröffentlicht. Weiterhin wurde das entwickelte Aktorkonzept zum Patent angemeldet [Kok 04].

Für die Realisierung eines SWCNT-Biegeaktors können die aufgeführten Ideen analog verwendet werden.

## 2.2 Neuartige Modellierung und wichtige Kenngrößen des Aktors im Vergleich mit einem kommerziellen Piezoaktor

Nachdem im vorigen Abschnitt der Aufbau des Aktors beschrieben wurde, sollen im Folgenden wichtige Kenngrößen des Aktors mit denen eines kommerziellen Piezoaktors verglichen werden. Hierzu ist es notwendig, die elektromechanischen Eigenschaften von SWCNTs sinnvoll und eindeutig durch ein Modell zu beschreiben. Der in Abb. 1.11 dargestellte Graph beschreibt die elektromechanischen Eigenschaften als Axialdehnung  $\varepsilon_{\text{SWCNT}}$  einer mechanisch unbelasteten SWCNT in Abhängigkeit der injizierten Ladung  $q_C$  pro C-Atom. Eine derartige Beschreibung ist zum einen nicht eindeutig, da eine Axialdehnung einer SWCNT auch durch äußere Kräfte, die in die Röhre eingeleitet werden, hervorgerufen werden kann. Zum anderen

ist die Modellierung der elektromechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der injizierten Ladung  $q_C$  für technische Anwendungen nicht sinnvoll, da die Bestimmung der in die SWCNT eingebrachten Ladung schwierig ist. Es wurde daher ein elektromechanisches Modell für SWCNTs entwickelt, das die Aktoreigenschaften erstmals als Axialkraft beschreibt, die von der Kohlenstoff-Nanoröhre in Abhängigkeit der elektrischen Spannung zwischen SWCNT und Elektrolyt erzeugt wird. Das elektromechanische Modell ist aus zwei Teilmodellen zusammengesetzt. Mit Hilfe des mechanischen Teilmodells wird der Zusammenhang zwischen der Axialdehnung einer unbelasteten SWCNT und der von der Kohlenstoff-Nanoröhre erzeugten Axialkraft beschrieben. Das elektrische Teilmodell stellt einen Zusammenhang zwischen der in die SWCNT injizierten Ladung und der elektrischen Spannung zwischen der Kohlenstoff-Nanoröhre und dem Elektrolyt dar.

Im mechanischen Teilmodell ist die SWCNT als Feder beschrieben, an der die von der Kohlenstoff-Nanoröhre erzeugte Axialkraft und eine äußere mechanische Belastung der SWCNT angreifen. Die von der Kohlenstoff-Nanoröhre erzeugte Axialkraft ergibt sich dabei über das Hooksche Gesetz aus der Axialdehnung der unbelasteten SWCNTs und dem E-Modul der Röhre (s. Gl. (7.18) im Anhang). Die Grundlage des elektrischen Teilmodells ist die gemessene Kapazität der elektrolytischen Doppelschicht einer Graphitoberfläche in einem wässrigen Elektrolyten. Die entsprechenden Werte wurden aus der Literatur entnommen. Über die Kapazität der Doppelschicht wurde der Zusammenhang zwischen der in die SWCNT injizierten Ladung und der elektrischen Spannung zwischen der Kohlenstoff-Nanoröhre und dem Elektrolyt ermittelt.

Mit Hilfe des entwickelten elektromechanischen Modells einer SWCNTs wurde ein elektromechanisches Modell des Aktors abgeleitet. Das Modell des Aktors besteht aus einer Reihen- und Parallelschaltung der einzelnen Federn, die die SWCNTs darstellen, und der von den einzelnen SWCNTs in Abhängigkeit der angelegten elektrischen Spannung erzeugten Axialkräften. Auf die Details der entwickelten elektromechanischen Modelle wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher eingegangen und es wird auf [Kok 05c] verwiesen.

Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit eines Aktors nach dem entwickelten Konzept wird ein Beispielaktor gewählt, dessen aktive Elektrode eine Länge von 3,8 mm (x-Richtung), eine Breite von 4,8 mm (y-Richtung) und eine Dicke von 0,8 mm (z-Richtung) aufweist. Über das erläuterte elektromechanische Modell können die maximale Kraft bzw. die maximale Längenänderung des Aktors berechnet werden. Die Maximalkraft entspricht der Kraft des Aktors, die sich bei einem fest eingespannten Aktor und der maximal möglichen elektrischen Aktorspannung ergibt. Die maximale Längenänderung des Aktors hingegen stellt sich ein, wenn der mechanisch unbelastete Aktor mit maximaler elektrischer Spannung betrieben wird. Die maximale elektrische Spannung, mit der der Aktor betrieben werden kann, wird durch die elektrochemische Zersetzung des Elektrolyten (Elektrolyse) begrenzt. Die sich hieraus ergebenden Werte des SWCNT-Aktors sind in Tab. 2.1 zusammengestellt. In Tab. 2.1 sind weiterhin die entsprechenden Größen eines kommerziellen Piezoaktors der Fa. Piezosystem Jena GmbH als Vergleich aufgeführt.

	Beispielaktor	Piezoaktor (Fa. Piezosystem Jena GmbH)
max. Aktorspannung $U_{\text{Aktor, max}} / \text{V}$	$\pm 0,7$	160
max. Kraft in x-Richtung / N	+66 / -86	-100
max. Längenänderung / $\mu\text{m}$	-11,3 / +14,6	+1,6

**Tab. 2.1:** Leistungsfähigkeit des Beispielaktors (Elektrolyt: 0,5 M wässrige Kochsalzlösung) im Vergleich zu einem kommerziellen Piezoaktor mit identischen Abmessungen; die maximale Aktorspannung ist durch die elektrochemische Zersetzung des wässrigen Elektrolyten begrenzt

Gegenüber kommerziellen Piezoaktoren kann theoretisch mit dem entwickelten Aktorkonzept bei einer deutlich geringeren Betriebsspannung eine vergleichbare Kraft und eine deutlich größere Längenänderung erreicht werden. Die maximale Dehnung der aktiven Elektrode des Beispielaktors beträgt  $-0,3\%$  /  $+0,38\%$  und die in [Sun 02] berechnete Axialdehnung von  $> 1\%$  (s. Abb. 1.11) können u. a. aufgrund der begrenzten Aktorspannung nicht erreicht werden. Die Zeitkonstante des Beispielaktors liegt nach Gl. (1.28) bei ca.  $30\ \mu\text{s}$ . Durch die Verwendung von nicht wässrigen Elektrolyten besteht die Möglichkeit, die maximale Spannung des Aktors zu vergrößern und somit höhere Aktorkräfte bzw. Längenänderungen zu erreichen.

Derartige Aktoren besitzen großes Potenzial für den Einsatz als Positionier- und Stellelemente in mechatronischen Systemen der Makro-, Mikro- und Nanotechnologie.

Zusammenfassend kann zum Abschnitt 2.2 festgestellt werden, dass durch das vorgestellte Aktorkonzept, welches einzelne metallische SWCNTs verwendet, die stoffschlüssig elektrisch und mechanisch kontaktiert sind, die in Abschnitt 1.3.2 diskutierten Nachteile des „bucky-paper“-Aktors vermieden werden können. Durch eine Reihen- und Parallelschaltung einer Vielzahl von SWCNTs können mit dem entwickelten Aktorkonzept, verglichen mit einem kommerziellen Piezoaktor, theoretisch vergleichbare Kräfte und eine ca. 9-fach größere Längenänderung bei einer ca. 230-fach geringeren elektrischen Spannung erreicht werden. Die genannten Werte wurden mit Hilfe entwickelter elektromechanischer Modelle für eine SWCNT und den Aktor ermittelt.

Zur Realisierung derartiger Aktoren ist eine Prozesskette zur Integration von SWCNTs in Mikrostrukturen notwendig. Auf die Konzeption der Prozesskette wird im nächsten Kapitel näher eingegangen.

## 2.3 Erste experimentelle Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde eine Prozesskette zur Integration von SWCNTs in technische Anwendungen entwickelt und aufgebaut; die Prozesskette ist in den Kapiteln 3 und 4 detailliert beschrieben. Mit dem aufgebauten Prozess ist es möglich, einzelne metallische Kohlenstoff-Nanoröhren aus einer SWCNT-Suspension auf Elektrodenfeldern

abzuscheiden. Die Elektrodenfelder bestehen im Falle des Aktors aus parallelen Dünnschichtelektroden (s. Abb. 4.18). Durch die Wahl geeigneter Prozessschritte und -parameter ist es möglich, mit den abgeschiedenen SWCNTs mindestens zwei benachbarte Elektroden, die einen Abstand von  $(5,6 \pm 0,6) \mu\text{m}$  aufweisen, zu verbinden (s. Abb. 4.23, A und B). Die Kohlenstoff-Nanoröhren sind nach der Abscheidung parallel zur Wirkungsrichtung des Aktors (x-Richtung) ausgerichtet (s. Abb. 4.23 (C) und Abb. 4.25 (B)) und liegen im Bereich der Elektroden auf den Elektroden auf (s. Abb. 4.23, D). Die Abscheidung und Ausrichtung der SWCNTs erfolgt sehr homogen über dem gesamten Elektrodenfeld (s. Abb. 4.25, A). Die Strom-Spannungskennlinie eines Elektrodenfelds mit abgeschiedenen SWCNTs ist fast linear (s. Abb. 4.24), was die Abscheidung von nahezu nur metallischen SWCNTs bestätigt.

Mit der entwickelten Prozesskette ist es darüber hinaus möglich, die abgeschiedenen SWCNTs mit den Elektroden mechanisch und elektrisch zu verbinden (s. Abb. 4.27), was über galvanische Abscheidung von Elektrodenmaterial auf den Elektroden nach der Abscheidung der SWCNTs realisiert wird.

Es konnte somit im Rahmen der Dissertation die erste Schicht eines SWCNT-Aktors realisiert werden, wobei anzumerken ist, dass die Schicht noch stoffschlüssig mit dem Substrat verbunden ist. Die entwickelte Prozesskette besitzt das Potenzial, mehrere Aktorschichten nacheinander abzuscheiden und zu kontaktieren und somit einen Schichtaufbau zu realisieren.



### **3 Konzeption einer Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen**

Im Gegensatz zu den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von CNTs haben bisher nur sehr wenige Markteinführungen CNT-basierter Produkte stattgefunden. Es gibt daher einen erheblichen Handlungsbedarf zur Überwindung der erläuterten Diskrepanz, was vor allem für Anwendungen, bei denen die CNTs als nanoskalige Bausteine bzw. Funktionselemente eingesetzt werden, gilt. Die Motivation hierbei ist es, die herausragenden Eigenschaften von CNTs in technischen Produkten nutzbar zu machen.

Zur Herstellung von kommerziellen Produkten sind industrielle Prozesse notwendig. Hierbei müssen neben der Bereitstellung von Verarbeitungs- und Hilfsprozessen, wie z. B. das Reinigen von CNT-Rohmaterialien, Prozessketten bzw. Herstellungsprozesse vorhanden sein, die aus Sicht der Herstellung von der Produktidee zum marktfähigen Produkt führen. Bei den in Abschnitt 1.2.4 ausgewählten CNT-Anwendungen ist es in den meisten Fällen notwendig, die CNTs in vorgefertigte Strukturen, vor allem Mikrostrukturen, zu integrieren. Die Begriffe Prozesskette und Herstellungsprozess beziehen sich daher in der vorliegenden Arbeit ausschließlich auf die Integration der CNTs in entsprechend vorgefertigte Mikrostrukturen, die mit Hilfe von Standardtechnologien der Mikrosystemtechnik hergestellt werden können.

Zur Überwindung der diskutierten Diskrepanz wird daher in den folgenden Abschnitten ein Konzept einer neuen Prozesskette zur Integration von CNTs über Handhabung in vorgefertigte Mikrostrukturen zur Realisierung technischer CNT-Anwendungen entwickelt. Die Idee im Rahmen der Dissertation besteht darin, eine Prozesskette bereitzustellen, die zur Herstellung möglichst vieler unterschiedlicher CNT-Anwendungen verwendet werden kann. Die Prozesskette soll dabei zum ersten Mal alle für die Integration der entsprechenden SWCNTs notwendigen Prozessschritte enthalten. Darüber hinaus soll der Herstellungsprozess Potenzial für industrielle Anwendbarkeit aufweisen.

Hierzu werden im Abschnitt 3.1 zunächst einige der vorgestellten Anwendungsmöglichkeiten von CNTs bezüglich der am besten für die jeweilige Anwendung geeigneten CNT-Art, deren Position und Ausrichtung optimiert, um bestehende Nachteile zu vermeiden. Der Aufbau der ausgewählten Anwendungen wird anschließend erstmals einheitlich beschrieben und die Anwendungen werden in Gruppen eingeteilt. Hierdurch wird die Grundlage für die Entwicklung einer Prozesskette geschaffen, die grundsätzlich zur Realisierung einer Vielzahl unterschiedlicher CNT-Anwendungen eingesetzt werden soll. Nach der Beschreibung der zu lösenden Problemstellung (Abschnitt 3.2) werden in Abschnitt 3.3 die Anforderungen für die zu entwickelnde Prozesskette ermittelt. In den Abschnitten 3.4 und 3.5 wird eine neue Idee für die Prozesskette vorgestellt und es werden Methoden zur Integration von SWCNTs über Handhabung zur Realisierung des entwickelten Aktorkonzepts gegenübergestellt, diskutiert und ausgewählt.

### **3.1 Spezielle Vorbereitung von Anwendungsmöglichkeiten zur Konzeption der Prozesskette und Auswahl eines Demonstrators**

#### **3.1.1 Auswahl der am besten geeigneten Kohlenstoff-Nanoröhren-Art und Ermittlung der idealen Anordnung der Kohlenstoff-Nanoröhren für bestimmte Anwendungen**

Einige der in Abschnitt 1.2.4 beschriebenen CNT-Anwendungen weisen Nachteile auf, die vermieden werden können. Vor der einheitlichen Beschreibung der Anwendungen ist es daher sinnvoll, einige CNT-Anwendungen zu optimieren. Da nicht für alle vorgestellten CNT-Anwendungen eine Optimierung zweckmäßig erscheint, werden im Folgenden nur die jeweils betroffenen Anwendungen aufgeführt. CNTs können sowohl als einzelne nanoskalige Funktionselemente in Mikrostrukturen als auch als Volumenmaterial von einer Vielzahl von CNTs in Form eines Pulvers zum Einsatz kommen. Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Integration von CNTs in Mikrostrukturen liegt, werden die Anwendungsmöglichkeiten von CNTs in Form eines Volumenmaterials (d. h. als Elektrodenmaterial in elektrolytischen Doppelschichtkondensatoren, Werkstoffzusatz und Fasern / Garne) im Folgenden nicht weiterverfolgt.

Bei der Optimierung wurden folgende Punkte berücksichtigt:

- Verwendung der für die jeweilige Anwendung am besten geeigneten CNT-Art (MWCNTs, metallische oder halbleitende SWCNTs)
- Optimierung der Anordnung der CNTs untereinander (einzelne SWCNTs im Vergleich zu einzelnen SWCNT-Bündel oder „bucky-paper“ aus SWCNT-Bündeln)
- Optimierung der Positionierung und Ausrichtung der CNTs relativ zu den Mikrostrukturen, in denen die Kohlenstoff-Nanoröhren integriert sind.

Im Folgenden sind Optimierungsvorschläge für bestimmte Anwendungsmöglichkeiten und die sich daraus ergebenden Vorteile dokumentiert.

#### **Vias**

Eine Optimierung der in Abschnitt 1.2.4 vorgestellten Vias kann durch die Verwendung von ausschließlich metallischen SWCNTs erreicht werden. Hierbei ist zu erwarten, dass bei gleichbleibenden Abmessungen der Vias ein geringerer elektrischer Widerstand und eine nahezu lineare Strom-Spannungskennlinie erreicht werden.

#### **Datenspeicher**

In der Literatur sind zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit keine Angaben bezüglich der von Nantero für einen Datenspeicher verwendeten CNT-Art auffindbar.

Es wird vom Autor vorgeschlagen, ausschließlich metallische SWCNTs für den vorgestellten Speicher zu verwenden. Hierdurch besteht die Möglichkeit, dass der für einen bestimmten Aufladungszustand der CNTs innerhalb einer bestimmten Zeit notwendige Strom bei geringeren Steuerspannungen zur Verfügung gestellt werden kann. Bei der Verwendung höherer Steuerspannungen kann entsprechend ein bestimmter Aufladungszustand der CNTs in kürze-

rer Zeit erreicht werden, wodurch höhere Taktraten bei der Speicherung realisiert werden können.

### **Volumenstromsensoren und Spannungsquellen**

Als Optimierung des in Abschnitt 1.2.4 beschriebenen Volumenstromsensors wird vorgeschlagen, ausschließlich metallische SWCNTs zu verwenden, die parallel zur Strömungsrichtung des Fluids ausgerichtet sind. Es ist zu erwarten, dass hierdurch größere elektrische Spannungen induziert werden und von außen abgegriffen werden können.

Die vorgestellte Optimierung kann auch auf die im Abschnitt 1.2.4 beschriebene Spannungsquelle angewendet werden.

### **Lichtquellen für linear polarisiertes Licht**

Die Optimierung besteht hier zunächst in der Verwendung von CNTs, die überall parallel zu einer Vorzugsrichtung ausgerichtet sind. Weiterhin ist es sinnvoll, ausschließlich metallische SWCNTs zu verwenden. Hierdurch ist zu erwarten, dass die gleiche Lichtintensität bereits bei geringeren elektrischen Spannungen erreicht wird. Bei einer Beibehaltung der höheren Spannungen ist eine größere Lichtintensität zu erwarten.

### **Feldemitter für Elektronen**

Zur Optimierung von Feldemittern aus CNTs ist es sinnvoll, ausschließlich einzelne metallischen SWCNTs zu verwenden, die parallel zueinander und senkrecht zur Kathode bzw. Anode ausgerichtet sind. Hierdurch sind im Vergleich zu den bisher hergestellten CNT-Emittern u. a. geringere Betriebsspannungen zu erwarten.

### **3.1.2 Einheitliche Beschreibung und Einteilung der betrachteten Anwendungsmöglichkeiten anhand ausgewählter Merkmale**

Für die Entwicklung von Herstellungsprozessen für CNT-basierte Produkte ist es neben der im vorigen Abschnitt vorgestellten Optimierung weiterhin notwendig, den prinzipiellen Aufbau aller ausgewählten Anwendungsmöglichkeiten einheitlich zu beschreiben. Hierdurch können definierte Zielobjekte für die Konzeption einer Prozesskette zur Realisierung CNT-basierter Produkte geschaffen werden. Der Vorteil hiervon ist, dass Gemeinsamkeiten und Unterschiede der CNT-Anwendungen leicht identifiziert und gegenübergestellt werden können. Es eröffnet sich somit die Möglichkeit, dass die zu entwickelnde Prozesskette oder Teile der Prozesskette grundsätzlich für mehrere CNT-basierte Produkte verwendet werden können.

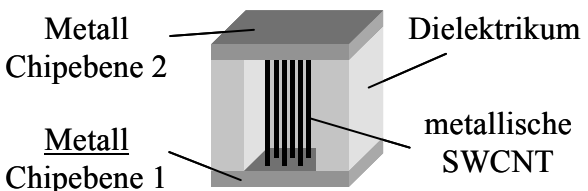
Eine derartige Beschreibung wird mit Hilfe noch zu definierender Merkmale realisiert. Die Merkmale sollen für alle Anwendungen identisch sein; die Ausprägungen der Merkmale sind jedoch unterschiedlich.

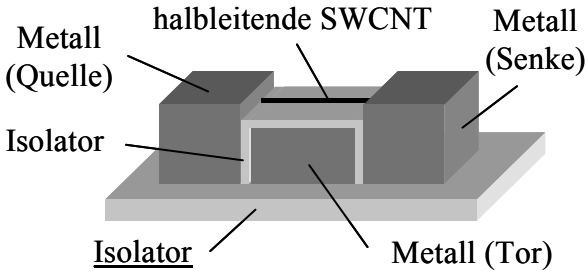
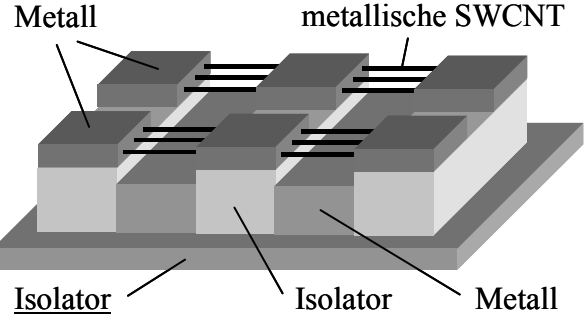
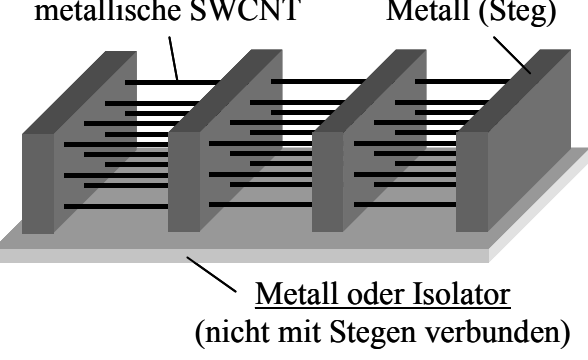
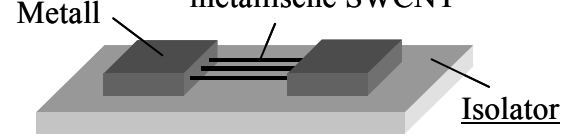
Alle im Rahmen der Dissertation vorgestellten CNT-Anwendungen – bis auf das Elektrodenmaterial in EDLCs und die Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Werkstofftechnik – sind grundsätzlich aus CNTs aufgebaut, die in verschiedenartige Mikrostrukturen integriert sind. Die verwendeten Mikrostrukturen werden fast ausschließlich durch Dünnschichtprozesse der Mikrosystemtechnik hergestellt und befinden sich daher in der Regel auf einem Substrat. Je nach Anwendung müssen den Anforderungen entsprechend unterschiedliche CNTs in be-

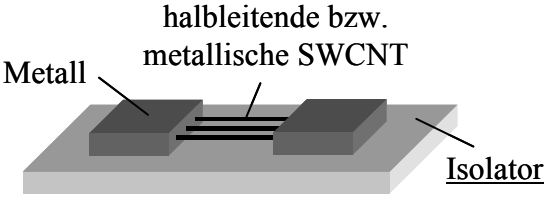
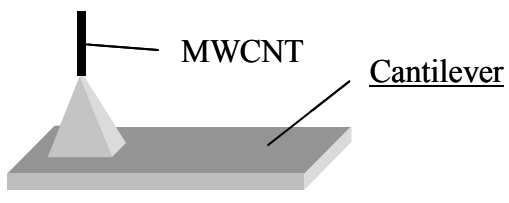
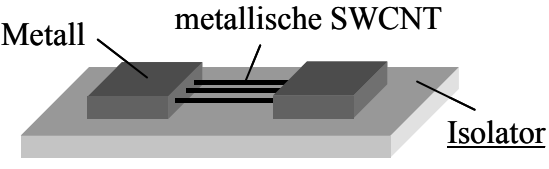
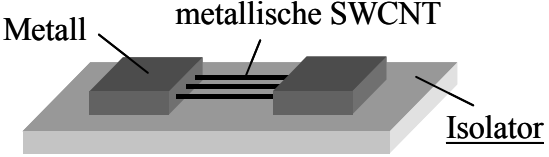
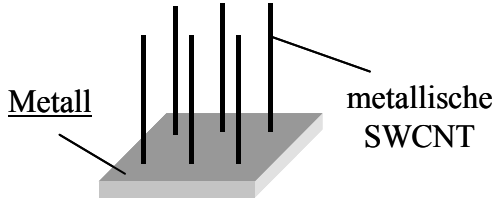
stimmter Weise in Mikrostrukturen integriert werden. Die für die Beschreibung zu verwendenden Merkmale sollten sich daher sowohl auf die CNTs und die Mikrostrukturen selbst als auch auf die Anordnung bzw. Ausrichtung der CNTs relativ zu den Mikrostrukturen beziehen. Da die notwendigen Mikrostrukturen, wie bereits erläutert, auf Substraten aufgebaut sind, eignen sich die jeweiligen Substrate sehr gut als Referenzflächen für die Anordnung der CNTs. Zur Beschreibung von CNT-Anwendungen haben sich folgende Merkmale als zweckmäßig erwiesen:

- Am besten geeignete CNT-Art (MWCNTs, metallische oder halbleitende SWCNTs)
- Ausrichtung der CNTs bezüglich des Substrats
- Anzahl der CNTs
- Mikrostrukturen, in die die CNTs integriert werden müssen.

Bei der Festlegung der Merkmalsausprägungen für die einzelnen Anwendungen wurden die im vorigen Abschnitt diskutierten Optimierungen berücksichtigt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 zusammengestellt. Bezüglich der SWCNT-FETs wurden die vorgestellten Transistoren für logische Schaltungen in Mikrochips durch Leistungstransistoren mit einer Vielzahl von parallel geschalteten, halbleitenden SWCNTs erweitert. Weiterhin ist anzumerken, dass bei SWCNT-FETs für logische Schaltungen in Mikrochips eine Vielzahl von Designs in Bezug auf die verwendeten Mikrostrukturen existieren. Es wird sich daher auf ein häufig verwendetes Design beschränkt.

Anwendung	am besten geeignete CNT-Art	Ausrichtung der CNTs bezüglich dem Substrat	Anzahl der CNTs	Mikrostrukturen, in die die CNTs integriert werden müssen
Vias	metallische SWCNTs	$\perp$	$\gg 1$	 <p>Metall Chipebene 2</p> <p>Dielektrikum</p> <p>Metall Chipebene 1</p> <p>metallische SWCNT</p> <p><b>Abb. 3.1</b></p>

<p>Feld-effekt-transis-toren</p>	<p>halblei-tende SWCNTs</p>	<p>  </p>	<p>1, Leis-tungs-transis-toren: &gt;&gt; 1</p>	 <p><b>Abb. 3.2</b></p>
<p>Daten-spei-cher</p>	<p>metallische SWCNTs</p>	<p>  </p>	<p>&gt;&gt; 1</p>	 <p><b>Abb. 3.3</b></p>
<p>Akto-ren</p>	<p>metallische SWCNTs</p>	<p>  </p>	<p>&gt;&gt; 1</p>	 <p><b>Abb. 3.4</b></p>
<p>Volu-men-strom-sen-soren</p>	<p>metallische SWCNTs</p>	<p>  </p>	<p>&gt; 1</p>	 <p><b>Abb. 3.5</b></p>

Gassensoren	halbleitende bzw. metallische SWCNTs		> 1	 <p>halbleitende bzw. metallische SWCNT Metall Isolator</p> <p><b>Abb. 3.6</b></p>
Sonden für AFM	MWCNTs	⊥ (zu einem Cantilever)	1	 <p>MWCNT Cantilever</p> <p><b>Abb. 3.7</b></p>
Lichtquellen für linear polarisiertes Licht	metallische SWCNTs		>> 1	 <p>Metall metallische SWCNT Isolator</p> <p><b>Abb. 3.8</b></p>
Spannungsquellen	metallische SWCNTs		>> 1	 <p>Metall metallische SWCNT Isolator</p> <p><b>Abb. 3.9</b></p>
Feldemitter für Elektronen	metallische SWCNTs	⊥	>> 1	 <p>Metall metallische SWCNT</p> <p><b>Abb. 3.10</b></p>

**Tab. 3.1:** Merkmalsausprägungen der ausgewählten und optimierten Anwendungen zur einheitlichen Beschreibung der Anwendungen (die Substrate sind durch Unterstreichung der jeweiligen Beschriftung kenntlich gemacht)

Die vorgestellten Merkmale zur Beschreibung von CNT-Anwendungen können auch als sogenannte „design rules“ für CNT-basierte Produkte aufgefasst werden. Mit Hilfe derartiger „design rules“ besteht, ähnlich wie in der Mikrosystemtechnik [Dic 04], auf einfache Weise die Möglichkeit entsprechende Prozesse für die Prozesskette zur Herstellung des jeweiligen Produkts oder der Produktklasse auszuwählen.

Die in Tab. 3.1 zusammengefassten Anwendungsmöglichkeiten lassen sich in zwei Gruppen einteilen (Tab. 3.2):

- Anwendungen mit Ausrichtung der CNTs parallel zu einem Substrat
- Anwendungen mit Ausrichtung der CNTs senkrecht zu einem Substrat bzw. Cantilever.

Ausrichtung der CNTs relativ zu einem Substrat bzw. Cantilever	
	⊥
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Feldeffekttransistoren</li> <li>• Datenspeicher</li> <li>• Aktoren</li> <li>• Volumenstromsensoren</li> <li>• Gassensoren</li> <li>• Lichtquellen für linear polarisiertes Licht</li> <li>• Spannungsquellen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vias</li> <li>• Sonden für AFM</li> <li>• Feldemitter für Elektronen</li> </ul>

**Tab. 3.2:** Einteilung der ausgewählten Anwendungsmöglichkeiten

Bei der Mehrzahl der ausgewählten Anwendungen, bei denen die CNTs eine Ausrichtung relativ zu einem Substrat aufweisen, sind die Kohlenstoff-Nanoröhren parallel zum jeweiligen Substrat ausgerichtet (s. Tab. 3.2). Alle Anwendungen der Gruppe, bei denen die CNTs parallel zu einem Substrat ausgerichtet sind, zeichnen sich darüber hinaus durch ein sehr großes Marktpotenzial aus. Die Entwicklung der Prozesskette wird daher für die genannte Gruppe von Anwendungen weitergeführt. Die zu entwickelnde Prozesskette kann sicherlich nicht in der Art entwickelt werden, dass der Herstellungsprozess quasi als Universalprozess für alle Anwendungen der ausgewählten Gruppe gleichermaßen geeignet ist. Für die Entwicklung der Prozesskette werden daher als Demonstrator die Aktoren herausgegriffen, da derartige Aktoren eine neuartige und interessante Entwicklung darstellen. Die Entwicklung wird jedoch im Folgenden so durchgeführt, dass der Herstellungsprozess auf die anderen Anwendungen der ausgewählten Gruppe durch entsprechende Anpassungen übertragbar ist.

### 3.2 Beschreibung der zu lösenden Problemstellung

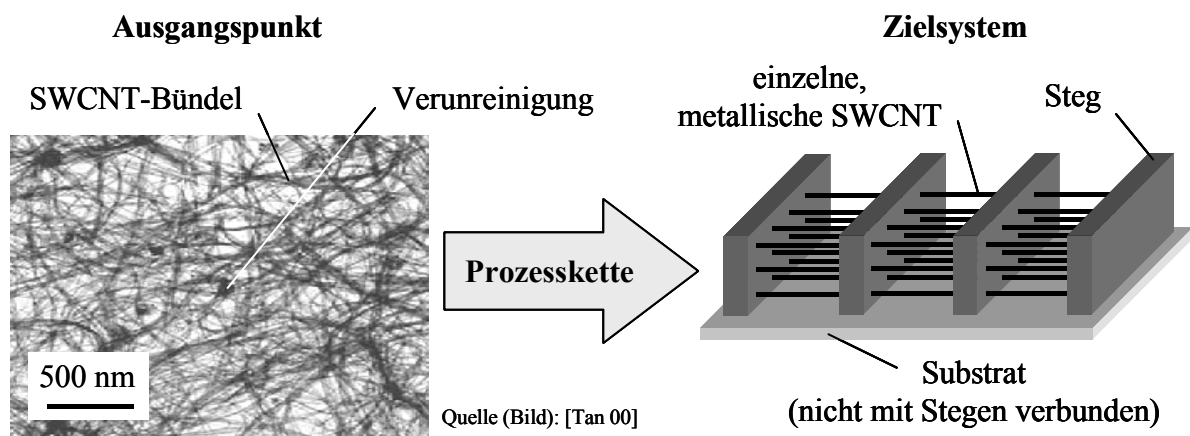
Nachdem im vorigen Abschnitt das Zielsystem für die Prozessentwicklung festgelegt und der Aufbau des Systems beschrieben wurde, wird im Folgenden die zu lösende Problemstellung analysiert.

Da die Aktorschichten bzw. die aktive Elektrode der Aktoren SWCNTs als aktive Elemente enthalten und die Herstellung von SWCNTs im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht behandelt werden soll, wird ein kommerzielles SWCNT-Rohmaterial den Ausgangspunkt für die Prozesskette darstellen. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Rohmaterial in Form eines Pulvers oder als feines, gewebeartiges Netzwerk vorliegt.

Ein SWCNT-Rohmaterial besteht aus SWCNT-Bündeln und verschiedenartigen Verunreinigungen. Die Kohlenstoff-Nanoröhren-Bündel können unterschiedliche Durchmesser und Längen aufweisen. Es kann darüber hinaus davon ausgegangen werden, dass die Bündel wiederum aus halbleitenden und metallischen SWCNTs im Verhältnis von ca. 2 : 1 aufgebaut sind. Die einzelnen SWCNTs selbst können wiederum unterschiedliche Durchmesser und Längen aufweisen. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass die einzelnen Bündel verzweigt sind und ein ungeordnetes Netzwerk aus CNTs bilden.

Die in Abb. 2.2 vorgestellten Aktorschichten bzw. die aktive Elektrode der Aktoren hingegen sollen aus einer geordneten Struktur von einzelnen metallischen SWCNTs aufgebaut sein. Die CNTs müssen dabei mindestens zwei Stege, die einem bestimmten Abstand zueinander aufweisen, stoffschlüssig miteinander verbinden.

Die Aufgabe des zu entwickelnden Herstellungsprozesses besteht nun darin, ein SWCNT-Rohmaterial durch eine Prozesskette so zu verarbeiten, dass Aktorschichten bzw. aktive Elektroden für Aktoren hergestellt werden können (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** Problemstellung

Nachdem nun das Zielsystem und die zu lösende Problemstellung festgelegt und beschrieben sind, können im nächsten Abschnitt die Anforderungen an die zu entwickelnde Prozesskette ermittelt werden.

### 3.3 Ermittlung von Anforderungen an die Prozesskette

Die an den Gesamtprozess gestellten Anforderungen sind in Tab. 3.3 zusammengestellt.

Auf die üblicherweise in einer Anforderungsliste angegebenen Zahlenwerte wird verzichtet, da die Angabe von Zahlenwerten im derzeitigen Entwicklungsstadium der Prozesskette zum einen teilweise noch nicht möglich ist und zum anderen eine große Lösungsvielfalt für die Konzeption ermöglicht werden soll.



<p><b>Gesamtfunktion</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Realisierung der für die Aktoren notwendigen Integration von CNTs in entsprechend vorgefertigte Mikrostrukturen</li> <li>• Integration der CNTs über Nanohandhabung</li> <li>• Möglichst homogene Verteilung und Ausrichtung der metallischen SWCNTs innerhalb einer Aktorschicht bzw. einer aktiven Elektrode</li> <li>• Möglichst guter Kontakt zwischen den metallischen SWCNTs und den Stegen (geringer Kontaktwiderstand <math>R_c</math> der SWCNTs) zur Realisierung einer geringen Zeitkonstanten <math>\tau</math> des Aktors (s. Gl. (1.28))</li> </ul> <p><b>Qualität</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Möglichst hohe Reproduzierbarkeit</li> <li>• Möglichst hohe Prozessstabilität</li> </ul>	<p><b>Randbedingungen</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Automatisierbar</li> <li>• Skalierbar bezüglich der verarbeitbaren SWCNT-Massen</li> <li>• Möglichst geringe Anzahl an Prozessschritten</li> <li>• Modularer Aufbau</li> <li>• Möglichst geringe fixe und variable Kosten</li> <li>• Möglichst hohe Prozessausbeute</li> <li>• Verwendung möglichst vieler Standardkomponenten und -prozesse</li> <li>• Übertragbar auf andere CNT-Anwendungen, bei denen die CNTs parallel zu einem Substrat ausgerichtet sind</li> </ul> <p><b>Sicherheit</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vermeidung einer CNT-Exposition des Menschen (Atemwege, Lunge, Augen, Mund, Haut)</li> </ul>
--	--

**Tab. 3.3:** Anforderungen an die Prozesskette zur Integration von SWCNTs über Nanohandhabung in Mikrostrukturen zur Herstellung von Aktoren

### 3.4 Entwicklung einer Idee für eine Prozesskette

Im Folgenden wird eine Idee für eine gesamte Prozesskette zur Integration von SWCNTs in Mikrostrukturen über Handhabung ausgehend vom SWCNT-Rohmaterial bis zum integrierten System entwickelt.

Die Mikrostrukturen, in die die CNTs integriert werden sollen, bestehen aus metallischen Stegen, die parallel zueinander in einem bestimmten Abstand angeordnet sind (s. Abb. 3.4). Die Stegstrukturen sollen zunächst mit einer geringen Höhe (z. B. wenige 100 nm) auf einem Substrat über geeignete Standarddünnschichtprozesse hergestellt werden. Zur Ablösung der Aktorschichten bzw. aktiven Elektroden nach deren Aufbau vom Substrat ist es notwendig, eine Opferschicht zwischen den Stegstrukturen und dem Substrat einzubringen (Abb. 3.12). Auf das Einbringen einer derartigen Opferschicht wird jedoch verzichtet, da ein Ablösen von Aktorschichten bzw. aktiven Elektroden vom Substrat im Rahmen der Dissertation nicht näher betrachtet werden soll.

Zur Realisierung der Aktorschichten bzw. der aktiven Elektroden müssen die SWCNT-Bündel des CNT-Rohmaterials, welche Agglomerate von SWCNTs darstellen, aufgebrochen werden, um einzelne SWCNTs zu erhalten. Darüber hinaus muss eine Reagglomeration der vereinzelt SWCNTs verhindert werden. Das Aufbrechen der Bündel soll durch Dispergieren<sup>1</sup> von SWCNT-Rohmaterial in einer Flüssigkeit (Suspendieren) erreicht werden, wobei die vereinzelt SWCNTs durch einen Stabilisator an einer Reagglomeration gehindert werden sollen. Hierdurch soll SWCNT-Rohmaterial in eine stabile Suspension einzelner SWCNTs überführt werden.

Das Überführen von SWCNT-Rohmaterial in eine Suspension hat neben der Vereinzelung der Bündel in stabile individuelle SWCNTs einen weiteren entscheidenden Vorteil. Da die Toxizität von CNT-Materialien noch nicht abschließend geklärt ist, ist nach [Bun 00] zunächst davon auszugehen, dass es sich um ein toxisches Material handelt. Weil CNTs lungengängige Fasern darstellen, ist es für die Arbeitssicherheit oberste Priorität, eine Freisetzung von Kohlenstoff-Nanoröhren in die Luft und die Bildung von Aerosolen<sup>2</sup> zu verhindern. Das Entstehen von Aerosolen ist jedoch beim Arbeiten mit Suspensionen deutlich unwahrscheinlicher als beim Arbeiten mit pulverförmigen Materialien.

Da SWCNT-Rohmaterialien nicht nur SWCNTs, sondern auch Verunreinigungen enthalten, kann es je nach Art und Menge der Verunreinigungen notwendig sein, das Rohmaterial zu reinigen. Es besteht auch die Möglichkeit, die SWCNT-Suspensionen zu reinigen (s. Abb. 3.12).

Nach der Herstellung einer derartigen SWCNT-Suspension sollen die vereinzelt SWCNTs aus der Suspension so auf die bereitgestellten Stegstrukturen aufgebracht werden, dass eine Schicht aus einzelnen metallischen SWCNTs auf den Strukturen zurückbleibt. Die Schicht soll dabei aus nur einer Lage SWCNTs bestehen. Die SWCNTs sollen dabei mindestens zwei Stege miteinander verbinden und parallel zur x-Richtung ausgerichtet sein (Abb. 3.12). Weiterhin sollen die CNTs nach dem Aufbringen einen bestimmten Abstand in y-Richtung zueinander aufweisen, damit der Aufbau einer elektrolytischen Doppelschicht auf der gesamten äußeren Oberfläche der CNTs gewährleistet ist. Hierzu ist es notwendig, die SWCNTs in der Suspension nach den elektrischen Eigenschaften metallisch und halbleitend zu trennen, parallel zur x-Richtung auszurichten und einzelne metallische SWCNTs auf den Stegstrukturen abzuscheiden.

Da die SWCNTs als eine Art Schicht auf die Stegstrukturen aufgebracht werden sollen, können hierdurch auf einfache Weise SWCNTs mit unterschiedlichen Längen integriert werden. Derartiges gilt jedoch nur für Kohlenstoff-Nanoröhren, deren Länge größer ist als der Abstand zwischen benachbarten Stegen.

Nach der Abscheidung der ersten SWCNT-Schicht sollen die SWCNTs elektrisch und mechanisch mit den Stegen verbunden werden. Hierzu soll Stegmaterial auf den Stegstrukturen durch ein geeignetes Standardbeschichtungsverfahren aufgebracht werden, sodass die CNTs

---

<sup>1</sup> Feinstes Verteilen eines Stoffs A in einem Stoff B, so dass die Teilchen des Stoffs A im Stoff B schweben (nach [Dro 96])

<sup>2</sup> Im Fall von SWCNTs: Luftgetragene feste Partikel [Ben 00]

im Bereich der Stege zwischen dem aufgebracht Material und den bereits vorhandenen Stegen eingebettet und stoffschlüssig mit den Stegen verbunden werden (Abb. 3.12).

Anschließend soll erneut eine Schicht mit SWCNTs aufgebracht und kontaktiert werden, so dass mit Hilfe eines derartigen Schichtaufbaus eine dreidimensionale aktive Elektrode entsteht.

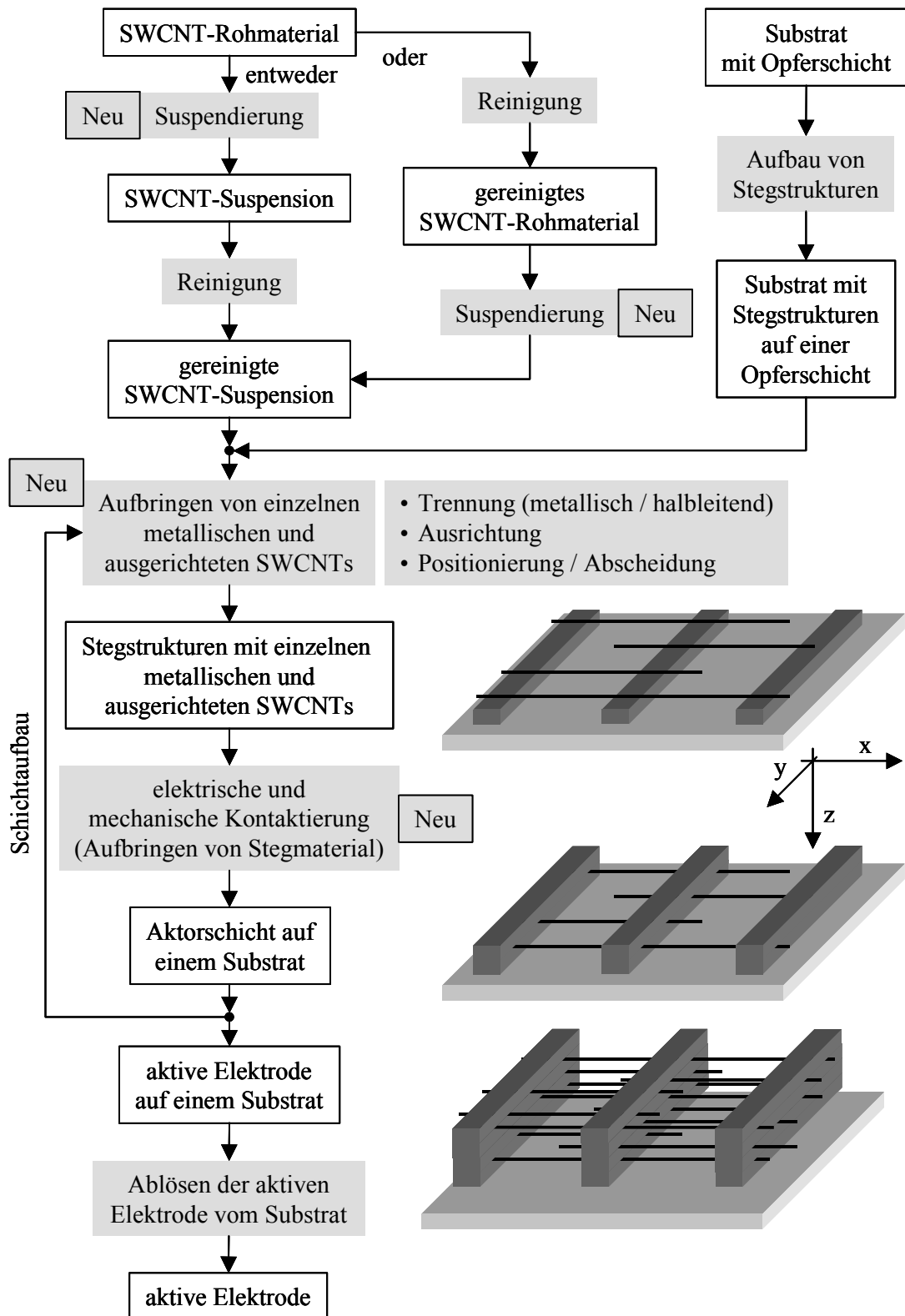
Mit der vorgestellten Idee für die Prozesskette wurden am Beispiel von aktiven Elektroden die notwendigen Prozessschritte zur Integration von SWCNTs in Mikrostrukturen identifiziert. Die einzelnen Prozessschritte wurden weiterhin in einem Prozessablaufschema zu einer Prozesskette kombiniert (s. Abb. 3.12). Das Prozessablaufschema beschreibt erstmals den gesamten Herstellungsprozess für ein CNT-basiertes Produkt ausgehend vom SWCNT-Rohmaterial bis hin zum integrierten System. In Abb. 3.12 sind diejenigen Prozessschritte mit dem Wort „Neu“ markiert, bei deren Realisierung im weiteren Verlauf der Dissertation wesentliche Neuerungen gegenüber dem Stand der Forschung erzielt werden konnten.

Die diskutierte Prozesskette ist bezüglich der Integration der SWCNTs aus verschiedenen Verarbeitungs- und Hilfsprozessen zusammengesetzt, die in Tab. 3.4 aufgeschlüsselt sind.

Verarbeitungsprozesse	Hilfsprozesse
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs in einer Suspension</li> <li>• Ausrichtung von SWCNTs in einer Suspension</li> <li>• Positionierung / Abscheidung von SWCNTs aus einer Suspension auf Stegstrukturen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Suspendierung von SWCNT-Rohmaterialien</li> <li>• Reinigung von SWCNT-Suspensionen bzw. SWCNT-Rohmaterialien</li> <li>• Stoffschlüssige elektrische und mechanische Kontaktierung von metallischen SWCNTs</li> </ul>

**Tab. 3.4:** Notwendige Verarbeitungs- und Hilfsprozesse zur Realisierung der Prozesskette

Zur Realisierung der vorgestellten Prozesskette ist es notwendig, bestimmte Methoden zur Realisierung der einzelnen Prozessschritte aus den in Abschnitt 7.2 zusammengestellten Methoden zur Handhabung von SWCNTs auszuwählen. Hierzu werden die Methoden im nächsten Abschnitt gegenübergestellt und diskutiert.



**Abb. 3.12:** Idee einer Prozesskette für die Herstellung von aktiven Elektroden (die jeweiligen Prozesse sind grau unterlegt); für die mit „neu“ markierten Prozessschritte wurden im weiteren Verlauf der Dissertation wesentliche Verbesserungen gegenüber dem Stand der Forschung erzielt

### 3.5 Auswahl von Methoden zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung zur Realisierung eines Aktors

Der Kern des zu entwickelnden Herstellungsprozesses ist die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs, die Ausrichtung und die Abscheidung von SWCNTs auf entsprechenden Stegstrukturen (Verarbeitungsprozesse). Die Methoden, mit denen die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses realisiert werden sollen, werden daher zunächst für die Verarbeitungsprozesse ausgewählt; anschließend werden Methoden für die Realisierung der Hilfsprozesse ausgewählt.

Mit der im Anhang 7.2.6 vorgestellten Elektrophorese besteht die Möglichkeit, die CNTs auf den Stegstrukturen abzuscheiden, wobei in der schematischen Abb. 7.16 (B) die CNTs senkrecht zur Kathode ausgerichtet sind. Es kann jedoch in der Literatur kein eindeutiger Nachweis dafür gefunden werden, dass CNTs nach einer Abscheidung mittels eines elektrischen Gleichfelds parallel zu den elektrischen Feldlinien ausgerichtet sind. Da nach [Che 01b] die Qualität der Ausrichtung mit sinkender Frequenz des elektrischen Felds abnimmt, ist zu erwarten, dass bei einem elektrischen Gleichfeld keine ausreichende Ausrichtung der CNTs erreicht werden kann.

Bei der Abscheidung von CNTs auf partiell chemisch modifizierten Oberflächen muss z. B. ein Substrat mit aufgebrachtene Stegstrukturen mit Linien einer bestimmten chemischen Eigenschaft versehen werden. Die Linien müssen parallel zur x-Achse (s. Abb. 2.2, B) verlaufen. Nach der Abscheidung der ersten SWCNT-Schicht ist es notwendig, eine Art Zwischenschicht auf der abgeschiedenen CNT-Schicht aufzubringen. Die Zwischenschicht muss anschließend erneut partiell chemisch modifiziert werden, um die nächste SWCNT-Schicht abzuscheiden zu können. Nach einem derart erfolgten Schichtaufbau ist es jedoch notwendig, die Zwischenschichten im Bereich zwischen den Stegen zu entfernen, damit sich die SWCNTs beim Betrieb des Aktors ungehindert dehnen können.

Zur Vermeidung der beschriebenen Zwischenschichten besteht die Möglichkeit, die CNTs zunächst auf eine Art Stempel, dessen Oberfläche partiell chemisch modifiziert ist, abzuscheiden. Anschließend müssen die SWCNTs mit Hilfe des Stempels auf die Stegstrukturen übertragen werden (Nanoimprint).

Über die Methode der AC-Dielektrophorese hingegen besteht grundsätzlich die Möglichkeit, SWCNTs mit der in Abb. 3.12 dargestellten Steganordnung parallel zur x-Achse auszurichten und auf den Stegen abzuscheiden. Wird für die Abscheidung ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz  $f > f_{\text{ü}}$  verwendet, so werden nur metallische SWCNTs auf den Stegen abgeschieden (s. Anhang 7.2.4). Mit Hilfe von AC-Dielektrophorese ist es daher möglich, alle drei notwendigen Verarbeitungsschritte mit einer Methode zu realisieren. Hierdurch kann die Anzahl der Verarbeitungsschritte auf ein Minimum reduziert werden und somit eine sehr gute Ausgangsposition für einen Herstellungsprozess mit hoher Reproduzierbarkeit geschaffen werden. Weiterhin ist anzumerken, dass mittels AC-Dielektrophorese auch andere Partikel wie z. B. einzelne Nanokugeln aus Latex, Herpesviren [Hug 99] und Tabakmosaikviren<sup>1</sup> [Mor 97] abgeschieden werden können; es handelt sich daher bei der AC-Dielektrophorese um eine universelle Methode.

---

<sup>1</sup> Stabförmiges Virus mit einem Durchmesser von 18 nm und einer Länge von 300 nm [Bol 06]

Die Ausrichtung, Trennung und Abscheidung von SWCNTs auf Stegstrukturen wird daher im Rahmen der Dissertation über AC-Dielektrophorese realisiert.

Die Funktionsfähigkeit der Abscheidung von metallischen SWCNTs über AC-Dielektrophorese wurde für SWCNT-Suspensionen mit D<sub>2</sub>O (Deuteriumoxid, schweres Wasser) auf der Basis der Tenside Natriumdodecylsulfat (sodium dodecyl sulfate, SDS, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OSO<sub>3</sub>Na) [KrR 03a] und Natriumdodecylbenzolsulfonat (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na) [KrR 04] nachgewiesen. Da mit SDBS eine größere Stabilität einer SWCNT-Suspension zu erwarten ist (s. Anhang 7.2.2), werden die SWCNTs im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit in einer wässrigen SDBS-Lösung suspendiert. Die hierbei üblicherweise angewendete Ultraschallsuspendierung führt jedoch zu einer Verringerung der Länge  $l_{\text{SWCNT}}$  der Kohlenstoff-Nanoröhren, wobei  $l_{\text{SWCNT}}$  von ca. 80 % der suspendierten CNTs kleiner als 1 µm ist [Aus 00]. Hieraus folgt, dass der Abstand zwischen benachbarten Stegen ebenfalls kleiner als 1 µm sein muss. Strukturen mit lateralen Abmessungen in der genannten Größenordnung können jedoch zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit nur mit fortgeschrittenen und kostenintensiven Verfahren der Dünnschichttechnologie, die bei der Herstellung von Mikrochips zum Einsatz kommen, realisiert werden. Weiterhin steigt mit sinkendem  $l_{\text{SWCNT}}$  die Anzahl der Stege in x-Richtung, wodurch sich die maximal mögliche Längenänderung einer Aktorschicht bzw. aktiven Elektrode verringert. Eine Ultraschallsuspendierung ist daher für die zu entwickelnde Prozesskette nicht einsetzbar und eine neue Methode zur Suspendierung muss angewendet werden.

Da die SWCNTs für die Handhabung in einer Tensidlösung suspendiert werden, bietet sich an, die Reinigung des SWCNT-Rohmaterials über eine Reinigung der Suspension durch Ultrazentrifugation durchzuführen. Es kann angenommen werden, dass hierbei die Größe  $l_{\text{SWCNT}}$  - im Gegensatz zu einer oxidativen Reinigung (s. Anhang 7.2.1) - nicht beeinflusst wird; weiterhin können durch Ultrazentrifugation in einer Suspension enthaltene SWCNT-Bündel entfernt werden.

Die elektrische und mechanische Kontaktierung abgeschiedener und im Stegmaterial eingebetteter SWCNTs wird nach der im Anhang 7.2.7 vorgestellten Methode nach Abschluss des Schichtaufbaus durchgeführt. Das Stegmaterial soll hierzu durch galvanische Metallabscheidung aufgebracht werden, da sowohl die AC-Dielektrophorese als auch die Galvanotechnik in einer flüssigen Umgebung durchgeführt werden. Hierdurch wird nach jeder abgeschiedenen SWCNT-Schicht ein aufwändiger Wechsel zwischen flüssiger und gasförmiger Umgebung, die beim Sputtern benötigt wird, vermieden. Weiterhin ist keine Ausrichtung zwischen einer Sputtermaske und den Stegstrukturen notwendig.

SWCNTs, deren Enden in ein Stegmaterial eingebaut sind, besitzen in der Regel einen relativ großen Kontaktwiderstand  $R_c$ , solange keine Wärmebehandlung durchgeführt wurde ([Lee 00], [Lia 01]). Weiterhin ist nach [Ter 99a] zu erwarten, dass der Kontaktwiderstand durch die im System vorhandenen Tenside noch vergrößert wird. Hieraus ergibt sich für den in Abschnitt 3.4 beschriebenen Schichtaufbau ein Vorteil, da durch die abgeschiedenen und in das Stegmaterial eingebauten SWCNTs nahezu kein Kurzschluss zwischen benachbarten Stegen zu erwarten ist. Es sollte daher möglich sein, auch nach mehrmaligem Durchlaufen der in Abb. 3.12 dargestellten Schleife des Schichtaufbaus, ein ausreichend großes elektrisches Feld

zwischen benachbarten Stegen aufzubauen und weitere SWCNTs dielektrophoretisch abzuschneiden.

Als Zusammenfassung kann dokumentiert werden, dass im Kapitel 3 zunächst einige Anwendungen von SWCNTs bezüglich der am besten geeigneten CNT-Art, der Anordnung der CNTs untereinander und der Lage der CNTs relativ zu Mikrostrukturen, in denen die CNTs integriert werden sollen, optimiert wurden. Nach der einheitlichen Beschreibung und Einteilung der Anwendungsmöglichkeiten, die CNTs als Funktionselemente nutzen, wurde entschieden, die Prozesskette für die Gruppe von Anwendungen durchzuführen, bei denen die CNTs parallel zu einem Substrat ausgerichtet sind. Als Demonstrator für die Entwicklung der Prozesskette wurde das entwickelte Aktorkonzept ausgewählt. Anschließend wurden die zu lösende Problemstellung beschrieben und Anforderungen an die zu entwickelnde Prozesskette ermittelt. Der Kern des Kapitels 3 stellt die Entwicklung einer Idee für eine gesamte Prozesskette zur Integration von SWCNTs über Handhabung ausgehend vom SWCNT-Rohmaterial bis zum integrierten System dar. Zur elektrischen und mechanischen Kontaktierung der abgetrennten SWCNTs soll dabei Stegmaterial auf den Stegen galvanisch aufgebracht werden. Durch mehrmaliges Abscheiden von SWCNTs und Aufbringen von Stegmaterial soll ein Schichtaufbau realisiert werden. Das Kapitel 3 schließt mit einer Gegenüberstellung, Diskussion und Auswahl wichtiger Methoden zur Handhabung von SWCNTs zur Realisierung der einzelnen Prozessschritte. Das SWCNT-Rohmaterial soll mit einer neuen Methode in einer SDBS-Lösung suspendiert und die CNTs sollen über AC-Dielektrophorese nach elektrischen Eigenschaften getrennt, ausgerichtet und abgeschieden werden.

Ausgehend vom beschriebenen Konzept wird im nächsten Kapitel die entwickelte Prozesskette realisiert.





## 4 Realisierung der entwickelten Prozesskette

Nachdem im vorigen Kapitel ein Konzept für eine Prozesskette zur Herstellung von Aktorschichten bzw. aktiven SWCNT-Elektroden vorgestellt wurde, liegt der Schwerpunkt der folgenden Abschnitte auf der Realisierung des entwickelten Konzepts. Die Funktionsfähigkeit der aufgebauten Prozesskette wird durch zahlreiche Versuche experimentell bestätigt.

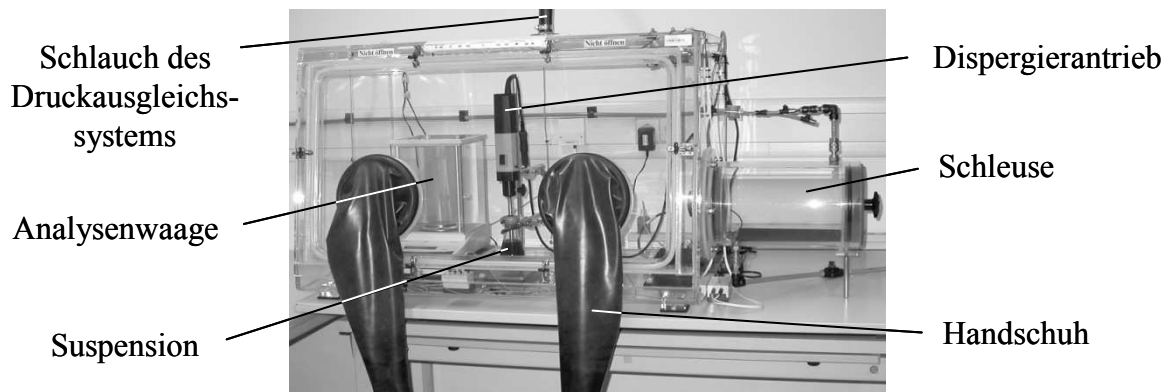
Im Abschnitt 4.1 wird zunächst eine Möglichkeit vorgestellt, mit der ein sicherer Umgang mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in Pulverform möglich ist. Im weiteren Verlauf wird ein kommerzielles SWCNT-Rohmaterial ausgewählt und charakterisiert. Das Rohmaterial wird durch eine Methode in eine gereinigte SWCNT-Suspension, die erstmals sehr lange Röhren enthält, überführt, wobei die Suspensionen mit Hilfe verschiedener Methoden charakterisiert werden. Anschließend werden aus den gereinigten Suspensionen über AC-Dielektrophorese sehr lange einzelne metallische SWCNTs in ausgerichteter Form auf vorgefertigten Stegstrukturen über große Bereiche abgeschieden. In einem nächsten Prozessschritt werden die abgeschiedenen SWCNTs über galvanische Metallabscheidung stoffschlüssig mit Stegen verbunden. Das Kapitel schließt mit einer Methode, mit der erstmals abgeschiedene SWCNTs effizient über große Bereiche charakterisiert werden können.

### 4.1 Einfache Möglichkeit zum sicheren Umgang mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in Pulverform

Die oberste Priorität beim Umgang mit SWCNTs ist es, die Bildung von Aerosolen, die im Labor eingeatmet werden können, zu verhindern. Zur Realisierung der genannten Sicherheitsanforderung findet der Umgang mit pulverförmigen SWCNTs ausschließlich in einer sogenannten Handschuhbox (glove box) statt. Hiervon ist vor allem das Öffnen von Behältnissen mit pulverförmigen SWCNTs, das Umfüllen, Abwiegen und Suspendieren von SWCNTs, das Eintrocknen von SWCNT-Suspensionen und das Herstellen sonstiger Proben mit pulverförmigen SWCNTs betroffen. Dafür wird eine Handschuhbox vom Typ Plexmaster-Quick-II der Fa. Glove-Box GANUK GmbH verwendet (s. Abb. 4.1). Die Box wurde mit einem Druckausgleichssystem versehen und zusätzlich mit Silikon abgedichtet. Der Materialaustausch zwischen der Box und der Umgebung erfolgt über eine evakuierbare und mit Gas flutbare Schleuse.

Mit der vorgestellten Möglichkeit kann ein sicherer Umgang mit pulverförmigen SWCNTs in einfacher Weise gewährleistet werden.

Der Umgang mit SWCNTs in suspendierter Form ist sicherheitstechnisch relativ unproblematisch. Da die Freisetzung von SWCNTs durch Verdampfen des Wassers einer Suspension ausgeschlossen ist, muss im Wesentlichen ein Verschütten und eine Aerosolbildung beim Umgang mit den Suspensionen verhindert werden.



**Abb. 4.1:** Handschuhbox zum sicheren Umgang mit pulverförmigen SWCNTs; Innenvolumen ohne Schleuse ca.  $0,35 \text{ m}^3$

## 4.2 Auswahl und Charakterisierung eines kommerziellen Rohmaterials aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Im Folgenden wird zunächst ein kommerzielles SWCNT-Rohmaterial ausgewählt und mit verschiedenen Analyseverfahren charakterisiert.

### 4.2.1 Auswahl eines kommerziellen Rohmaterials und Diskussion der dabei bestehenden Probleme

Auf dem Weltmarkt konnten 27 SWCNT-Rohmaterialien von insgesamt 14 Firmen identifiziert werden. Zur Auswahl eines geeigneten Materials wurden von den Produkten zunächst die durchschnittliche Reinheit, die minimale und maximale Länge der CNTs und der Preis pro Gramm Rohmaterial gegenübergestellt. Hierzu wurden die von den Firmen bereitgestellten Daten verwendet.

Bei den vorhandenen Daten zur Reinheit der SWCNT-Rohmaterialien ist bei einigen Produkten unklar, ob sich die Angaben auf den SWCNT- oder den Kohlenstoffgehalt im Rohmaterial beziehen, wobei der SWCNT-Gehalt die interessierende Größe ist. Zur Bestimmung des SWCNT-Gehalts eines Rohmaterials werden in der Regel REM- oder TEM-Aufnahmen verwendet, wodurch nur eine sehr geringe Menge des Materials untersucht wird. Es ist daher kein statistisch abgesicherter Rückschluss auf die Reinheit mehrerer Gramm an Rohmaterial möglich. Bezieht sich die Reinheit auf den Kohlenstoffgehalt, so ist festzuhalten, dass der Gehalt an Kohlenstoff aufgrund von Verunreinigungen des Rohmaterials mit anderen Kohlenstoffverbindungen nicht mit dem SWCNT-Gehalt identisch ist. Weiterhin ist teilweise unklar, ob sich die Angaben der Firmen auf Atom-, Massen- oder Volumenanteile beziehen.

Bezüglich der Länge der SWCNTs im Rohmaterial ist anzumerken, dass die Länge ebenfalls über mikroskopische Aufnahmen ermittelt wird. Da die SWCNTs im Rohmaterial jedoch in Form von Bündeln vorliegen, ist bei den verfügbaren Daten unklar, ob es sich um die Länge von Bündeln oder um die Länge einzelner, jedoch durch Ultraschallsuspendierung gekürzter Röhren, handelt. Im Hinblick auf die Übertragung der Daten auf größere Mengen an Rohmaterial gilt das gleiche wie bei der Bestimmung der Reinheit.

Da jedoch die Charakterisierung verschiedener SWCNT-Rohmaterialien den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten würde, werden für die Auswahl die verfügbaren Daten verwendet und am ausgewählten Rohmaterial verifiziert.

Die identifizierten Produkte wurden hierzu zunächst mit Hilfe folgender Ausschlusskriterien kategorisiert:

- Mittelwert aus maximaler und minimaler Länge  $> 3 \mu\text{m}$
- Reinheit  $\geq 50 \%$ .

Die Produkte, die die genannten Kriterien erfüllen, sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Firma	Produkt		durchschnittliche Reinheit	Länge / $\mu\text{m}$	Preis / (\$ / g)	Quelle
CarboLex, Inc.	AP-grade SWNT	1	60 Volumenprozent	2 ÷ 5	100,00	[Car 02]
	SE-grade SWNT	2	80 Volumenprozent	2 ÷ 5	800,00	[Car 03]
Sigma-Aldrich Chemie GmbH	636797, Carbon nanotube, single-walled	3	$\geq 90 \%$	0,5 ÷ 100	621,60	[Sig 04a] [Sig 04b]
Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.	SWNTs, 1280YJ	4	$> 90 \%$	0,5 ÷ 100	170,00	[NAM 03b]
Nanoledge, S. A.	Single Wall NT	5	55 Massenprozent	2 ÷ 5	65,00	[Nan 03a] [Nan 03b]
Iljin NanoTech Co., Ltd.	ArcSWNT-TH	6	60 Volumenprozent (ca. 35 Massenprozent)	5 ÷ 20	400,00	[Ilj 04]
	ArcSWNT-PU	7	$< 90$ Volumenprozent (ca. 65 Massenprozent)	5 ÷ 20	1300,00	

**Tab. 4.1:** Über Ausschlusskriterien ausgewählte kommerzielle SWCNT-Rohmaterialien

Für eine weitere Auswahl wurde eine Punktebewertung (0 Punkte bis 4 Punkte) der in Tab. 4.1 aufgeführten Produkte durchgeführt (Tab. 4.2). Hierbei wurde zunächst aus der angegebenen minimalen und maximalen Länge der SWCNTs ein gewichteter Mittelwert gebildet. Da

es für die Integration der CNTs in die Stegstrukturen notwendig ist, dass die minimale Länge der Kohlenstoff-Nanoröhren möglichst groß ist, wurde der Gewichtungsfaktor für die minimale Länge mit zwei und der für die maximale Länge mit Eins festgelegt. Für die weitere Bewertung wurden die Gewichtungsfaktoren für den gewichteten Mittelwert und die Reinheit jeweils mit drei und für den Preis / g mit Eins festgelegt. Der Hintergrund einer derartigen Festlegung der Gewichtungsfaktoren ist die Tatsache, dass die Länge und die Reinheit wichtige Merkmale des Rohmaterials für die Prozesskette sind. Der Preis / g ist hierbei zweitrangig, da nur sehr geringe Mengen an Rohmaterial benötigt werden.

	Länge			Rein- heit	Preis / g	Gewich- tungs- faktor	Produkt	Gesamt- wert	Wertig- keit	Rang- folge
	min.	max.	gewich- teter Mittel- wert							
	2	1	3	3	1					
	Punktzahl									
	1,3	0,0	0,9	1	3,9		9,6	0,34	VII	
	1,3	0,0	0,9	2	1,6		10,3	0,37	VI	
	0,0	4,0	1,3	4	2,2		18,1	0,65	II	
	<b>0,0</b>	<b>4,0</b>	<b>1,3</b>	<b>4</b>	<b>3,7</b>		<b>19,6</b>	<b>0,70</b>	<b>I</b>	
	1,3	0,0	0,9	2	4,0		12,7	0,45	V	
	4,0	0,6	2,9	1	2,9		14,6	0,52	IV	
	4,0	0,6	2,9	3	0,0		17,7	0,63	III	

**Tab. 4.2:** Punktebewertung der über Ausschlusskriterien ausgewählten kommerziellen SWCNT-Rohmaterialien

Da das Produkt 4 (1280YJ, Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.) den höchsten Gesamtwert und eine relativ große Wertigkeit aufweist, wird es im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Rohmaterial verwendet. Das ausgewählte Rohmaterial wird über ein spezielles CVD-Verfahren synthetisiert [NAM 03b] und liegt in Form eines Pulvers vor.

#### 4.2.2 Charakterisierung des Rohmaterials mit ausgewählten Analysemethoden

In den folgenden Abschnitten werden zunächst ausgewählte Angaben des Herstellers zum SWCNT-Rohmaterial dokumentiert. Anschließend wird das Rohmaterial mit ausgewählten Analysemethoden charakterisiert und die dabei bestehenden Probleme und die erzielten Ergebnisse diskutiert.

### Ausgewählte Angaben des Herstellers

Das SWCNT-Rohmaterial 1280YJ enthält als Hauptbestandteil 96,3 % Kohlenstoff und u. a. 2,9 % Kobalt [NAM 04]; aus [NAM 03a] geht weiterhin hervor, dass das Material mehr als 90 % SWCNTs und ca. 3 % amorphen Kohlenstoff enthalten soll. Bei den aufgeführten Angaben ist jedoch unklar, ob es sich um Atom-, Massen- oder Volumenanteile handelt. Die Länge der CNTs beträgt nach [NAM 03b] 0,5  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  und der Durchmesser  $d_{\text{SWCNT, m}}$  der einzelnen SWCNTs 0,8 nm bis 2,2 nm ([NAM 03c], [NAM 03d]).

Die Herstellerangaben werden im Folgenden durch eigene bzw. in Auftrag gegebene Analysen überprüft und ergänzt. Es sei jedoch angemerkt, dass es nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, eine vollständige Analyse des Rohmaterials durchzuführen.

### Chemische Elementanalyse

Vom Institut für Materialforschung I (Chemische Analytik) des Forschungszentrums Karlsruhe wurde eine Analyse der im Rohmaterial enthaltenen Elemente durchgeführt (Tab. 4.3).

Element	Massenanteil / %	Element	Massenanteil / %
C	84,95 $\pm$ 0,31	O	3,08 $\pm$ 0,07
Mo	4,2 $\pm$ 1,26	Co	2,8 $\pm$ 0,84

**Tab. 4.3:** Häufigste im Rohmaterial vorkommende Elemente (Massenanteile > 0,12 %)

Wie zu erwarten, ist der Kohlenstoff das im Rohmaterial hauptsächlich enthaltene Element. Der Massenanteil ist jedoch deutlich geringer als vom Hersteller des Rohmaterials spezifiziert. Die Elemente Molybdän und Kobalt sind typische Katalysatoren für die SWCNT-Synthese [Res 04], wobei sich der Kobaltanteil mit der Angabe des Herstellers deckt. Die Ursache des relativ hohen Sauerstoffgehalts ist ungeklärt; der Sauerstoff kann jedoch von Oxiden des Katalysators stammen.

### Analyse des im Rohmaterial enthaltenen Kohlenstoffs

Der im Rohmaterial enthaltene Kohlenstoff kann in Form von SWCNTs, MWCNTs, Fullerenen, Graphit und amorphem Kohlenstoff vorliegen.

Mit Hilfe der in [Itk 03] vorgestellten Methode ist es möglich, den Anteil an SWCNTs bzw. Verunreinigungen aus Kohlenstoff im Kohlenstoffanteil des Rohmaterials zu bestimmen. Hierzu wird eine Suspension des Rohmaterials in N,N-Dimethylmethanamid hergestellt und eine Absorptionsspektroskopie (Wellenlänge von 833 nm bis ca. 1330 nm, nahes Infrarot) durchgeführt. Aus dem Absorptionsspektrum kann dann u. a. der Anteil des Kohlenstoffs bestimmt werden, der in SWCNTs gebunden ist. Die Suspendierung und Aufnahme der Spektren wurden vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt. Es konnte jedoch kein charakteristisches Absorptionsspektrum gemessen werden [Det 05]. Das erläuterte Phänomen wurde bereits bei einem anderen SWCNT-Material festgestellt, das ebenfalls über ein CVD-Verfahren synthetisiert wurde [Det 05]. Eine Ursache hierfür wird vom Autor der vorliegenden Arbeit in der relativ hohe Defektdichte eines über CVD synthetisierten Materials gesehen.

### Bestimmung der Durchmesser-Verteilung der SWCNTs

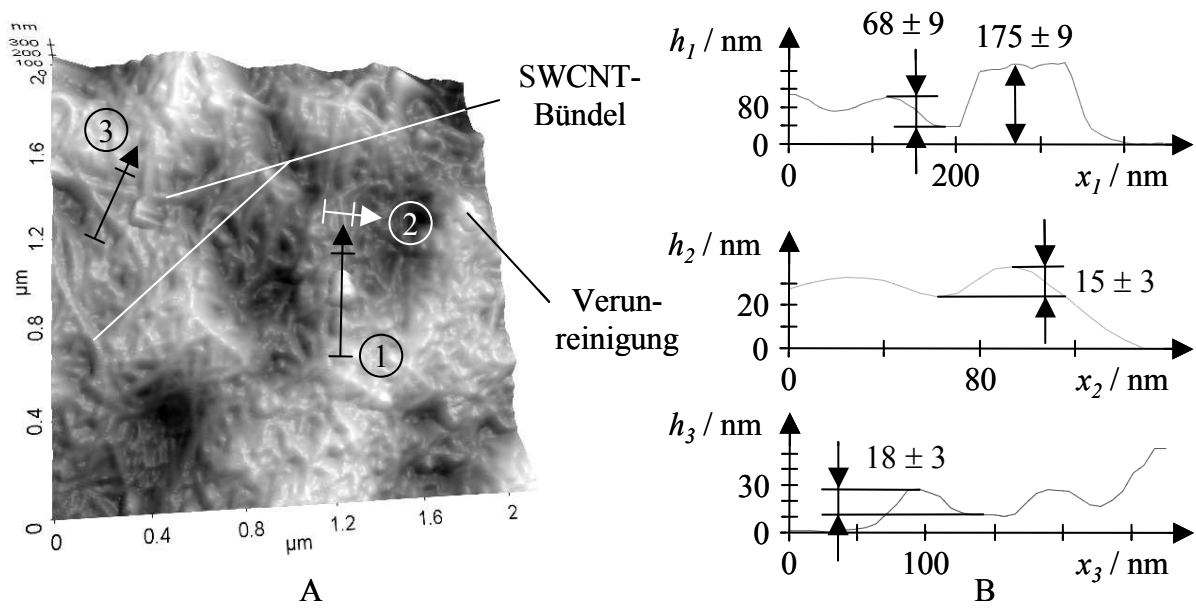
Eine Analyse der Verteilung der Durchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  wurde am Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt. Zur Bestimmung der Verteilung wird zunächst eine SWCNT-Suspension des Rohmaterials auf der Basis einer SDS- oder SDBS-Lösung hergestellt. Anschließend wird die Suspension mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen (260 nm bis 1500 nm) angeregt und zu jeder Anregungswellenlänge ein Spektrum des über Fotolumineszenz emittierten Lichts aufgenommen (Wellenlängenbereich von ca. 1080 nm bis 1700 nm). Die Intensität des emittierten Lichts kann dann in Abhängigkeit der Anregungs- und Emissionswellenlänge als 3D-Diagramm dargestellt werden. Da die Lage der Peaks von SWCNTs mit bestimmten Linearfaktoren in einem derartigen Diagramm berechenbar und damit bekannt ist, kann aus den gemessenen Daten eine Durchmesser-Verteilung bestimmt werden (nach [Leb 03]).

Aufgrund der sehr geringen Absorption des ausgewählten Rohmaterials konnte jedoch auch nur eine sehr geringe Lumineszenz gemessen werden; eine Bestimmung der Durchmesser-Verteilung war daher nicht möglich [Arn 05]. Eine Aussage über die mittleren Durchmesser der im Rohmaterial enthaltenen SWCNTs kann jedoch aus Ramanspektren, die an entsprechenden Suspensionen aufgenommen wurden, getroffen werden (s. Abschnitt 4.3.4).

### Rasterkraftmikroskopie

Der Ausgangspunkt für die rasterkraftmikroskopische Untersuchung des Rohmaterials ist eine SWCNT-Suspension, die durch Suspendieren des Rohmaterials in Ethanol mit der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Methode hergestellt wird. Zur Vermeidung einer signifikanten Veränderung des Rohmaterials wurde die Zeit für die Suspendierung auf 10 min beschränkt (Drehzahl  $11.000 \text{ min}^{-1}$ ). Die Suspension wurde unmittelbar nach der Herstellung mit einem Membranfilter (Millipore GmbH, Isopore™ Membrane Filter VCTP, Porendurchmesser 100 nm) vakuumfiltriert. Anschließend wurde der Filterkuchen mit dem AFM charakterisiert. In Abb. 4.2 ist eine typische AFM-Aufnahme eines derartigen Filterkuchens dargestellt.

In Abb. 4.2 (A) sind zum einen linienförmige, verknäulte Strukturen zu erkennen, die als SWCNT-Bündel interpretiert werden. Im Linienprofil Drei der Abb. 4.2 (B) sind zwei Bündel zu erkennen; der Außendurchmesser des einen Bündels beträgt  $(18 \pm 3) \text{ nm}$ . Der Außendurchmesser des SWCNT-Bündels im Linienprofil Zwei ergibt sich zu  $(15 \pm 3) \text{ nm}$ . Weiterhin sind in Abb. 4.2 (A) punktförmige Strukturen sichtbar, die als Verunreinigungen gedeutet werden. Die vertikalen Abmessungen zweier Fremdpartikel sind im Linienprofil Eins eingezeichnet.



**Abb. 4.2:** **A:** AFM-Aufnahme (Topographie) des SWCNT-Rohmaterials mit eingezeichneten AFM-Linienprofilen<sup>1</sup> 1 bis 3, **B:** AFM-Linienprofile (1: Verunreinigungen, 2 / 3: SWCNT-Bündel)

Eine Bestimmung der Länge der im Rohmaterial enthaltenen SWCNT-Bündel wurde nicht durchgeführt, da hieraus keine zufriedenstellende Aussage über die Länge der einzelnen SWCNTs abgeleitet werden kann. Weiterhin ist unklar, inwieweit die Länge der SWCNTs durch eine Suspendierung, die mit dem Rohmaterial durchgeführt werden soll, beeinflusst wird. Da jedoch die Länge der in einer gereinigten Suspension enthaltenen SWCNTs die interessierende Größe ist, wurde eine derartige Charakterisierung mit entsprechenden Suspensionen durchgeführt (s. Abschnitt 4.3.4).

### 4.3 Herstellung und Charakterisierung gereinigter Suspensionen mit sehr langen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

In den folgenden Abschnitten wird zunächst eine neue Methode zur Suspendierung von SWCNTs vorgestellt. Anschließend wird ein Modell zur Bestimmung der notwendigen Tensidmenge, die zur Suspendierung einer bestimmten Masse an SWCNT-Rohmaterial benötigt wird, entwickelt. Danach werden die Prozessparameter zur Herstellung gereinigter Suspensionen zusammengestellt und wesentliche Ergebnisse zur Charakterisierung der hergestellten Suspensionen dargelegt und diskutiert. Weiterhin wird eine neue Methode zur Analyse, ob die SWCNTs in einer Suspension einzeln oder in Form von Bündeln vorliegen, vorgestellt.

<sup>1</sup> Bei allen AFM-Linienprofilen in der Dissertation bezeichnet  $x_i$  die laterale Koordinate und  $h_i$  die Höhenkoordinate des Profils  $i$ . Die in den Topographieaufnahmen eingezeichneten Pfeile stellen die  $x_i$ -Richtung dar, wobei der Bereich des Profils durch die Begrenzungstriche markiert ist.

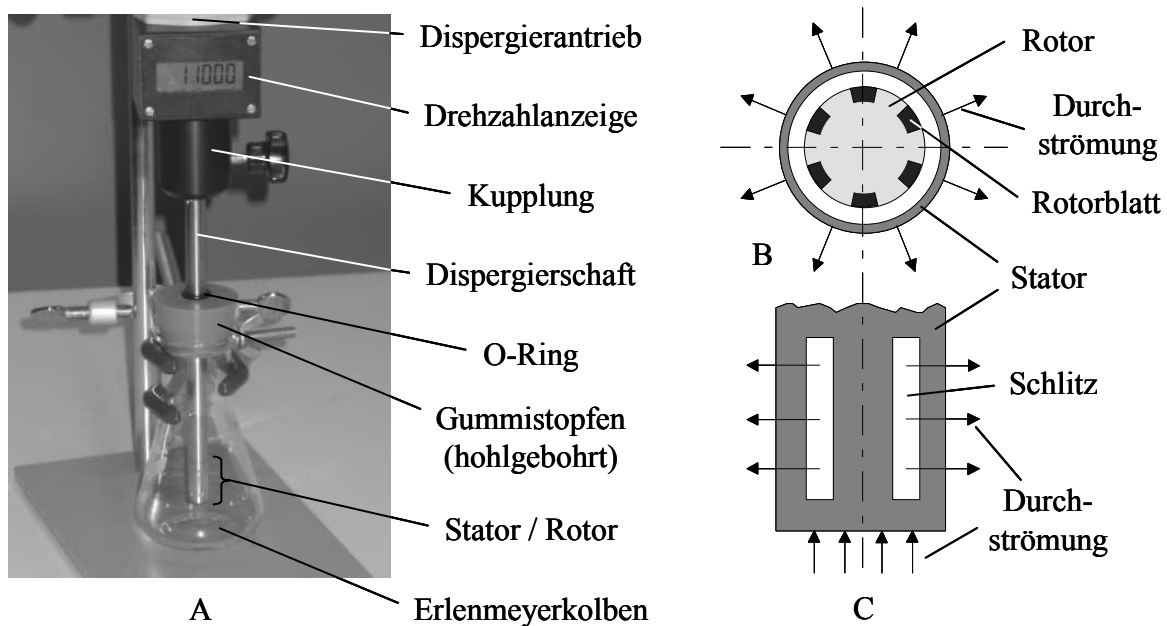
#### 4.3.1 Entwicklung einer neuen Methode zur Suspendierung des Rohmaterials und Auswahl von Systemkomponenten

Da eine Suspendierung des SWCNT-Rohmaterials über Ultraschall aufgrund des Zerteilens der Kohlenstoff-Nanoröhren in sehr kurze Röhrenstücke für die zu entwickelnde Prozesskette ungeeignet ist, muss eine andere Methode zur Suspendierung angewendet werden. In [OCO 02] wird zur Suspendierung von SWCNTs ein zweistufiger Prozess aus Ultraschallbehandlung und High-shear-Suspendieren verwendet, wobei von einer erfolgreichen Suspendierung berichtet wird.

Die Überlegung im Rahmen der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, das SWCNT-Rohmaterial lediglich über High-shear-Suspendieren in eine stabile Suspension zu überführen und somit den zerstörenden Prozess der Ultraschallbehandlung zu eliminieren.

Das Grundprinzip der High-shear-Suspendierung ist es, Scherkräfte in einer Flüssigkeit / Suspension zu induzieren und damit die enthaltenen Agglomerate (SWCNT-Bündel) aufzubrechen.

Zur Durchführung der Suspendierung des SWCNT-Rohmaterials wird ein Dispergierantrieb und -schaft der Fa. Ingenieurbüro CAT verwendet. Der Dispergierantrieb ist ein drehzahlge-  
regelter Motor mit einer maximalen Leistung von 500 W, wobei Drehzahlen von  $(11.000 \div 30.000) \text{ min}^{-1}$  realisiert werden können. Der verwendete Dispergierschaft besteht aus einem Stator und einem Rotor, die über eine Kupplung mit dem Dispergierantrieb verbunden sind (Abb. 4.3).



**Abb. 4.3:** A: Dispergierantrieb mit -schaft und Erlenmeyerkolben, B: Ansicht des Dispergierschafts von unten, C: Seitenansicht des Dispergierschafts

Durch die Drehung des Rotors im Stator wird das zu suspendierende Gemisch aus Flüssigkeit und Festkörpern von Dispergierschaft angesaugt und durch Schlitze am Umfang des Stators gepresst. Hierdurch werden die bereits erwähnten Scherkräfte induziert. Die Suspendierung



des SWCNT-Rohmaterials wurde in einem Erlenmeyerkolben mit einem Nennvolumen von 100 ml durchgeführt. Der Erlenmeyerkolben wurde mit einem hohlgebohrten Gummistopfen, in dem der Dispergierschicht geführt ist, und einem Dichtungsring (O-Ring) zwischen dem Stopfen und dem Dispergierschicht gegenüber der Umgebung abgedichtet.

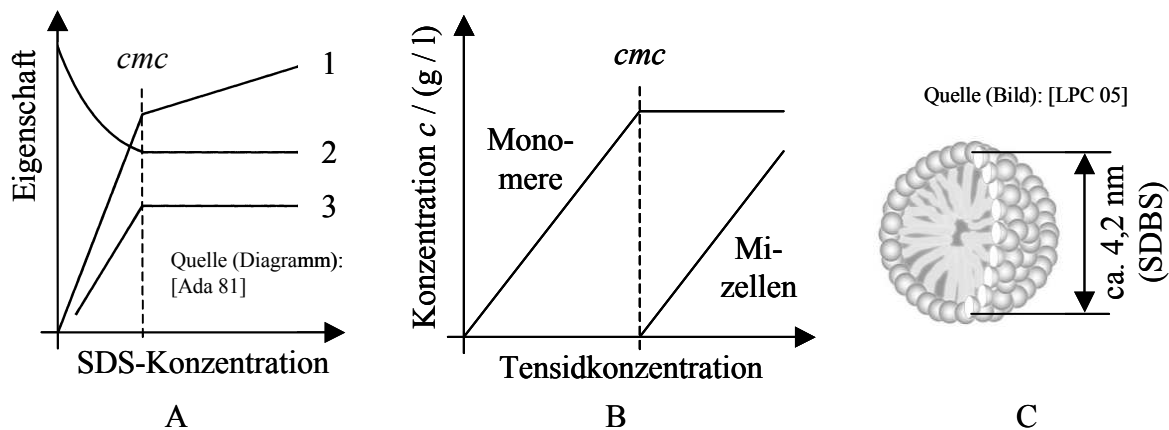
#### 4.3.2 Entwicklung eines Modells zur Bestimmung der notwendigen Tensidkonzentration und Diskussion der Temperaturabhängigkeit

Die SWCNTs sollen in der Suspension durch adsorbierte SDBS-Moleküle an einer Reagglomeration gehindert werden. Die für eine stabile Suspension notwendige SDBS-Konzentration  $c_{\text{SDBS}}$  ist daher von der SWCNT-Konzentration  $c_{\text{SWCNT}}$  der Suspension abhängig. Über die genannte Abhängigkeit sind in der einschlägigen Literatur keine Daten bezüglich SWCNTs verfügbar. Daher wurde ein Modell für den Zusammenhang zwischen der notwendigen SDBS-Konzentration und der SWCNT-Konzentration entwickelt. Das Modell wird im Folgenden vorgestellt, wobei zunächst auf das grundlegende Verhalten von Tensiden in wässriger Lösung eingegangen wird.

Werden bestimmte physikalische Eigenschaften einer Tensidlösung (z. B. Oberflächenspannung, elektrische Leitfähigkeit) in Abhängigkeit der Tensidkonzentration betrachtet, so kann bei einer bestimmten Konzentration ein abrupter Wechsel der Konzentrationsabhängigkeit der Eigenschaften festgestellt werden (Abb. 4.4, A). Eine derartige Tensidkonzentration wird kritische Mizellenkonzentration (critical micelle concentration, *cmc*) genannt (nach [Ada 81]).

Die *cmc* einer wässrigen SDBS-Lösung wurde in [Hai 03] mit unterschiedlichen Methoden experimentell bestimmt. Der Mittelwert beträgt bei 25 °C (Molmasse SDBS nach [PSE 05a]  $M_{\text{SDBS}} = 348,482 \text{ g/mol}$ )

$$cmc_{\text{SDBS}} = 2,81 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 0,979 \frac{\text{g}}{\text{l}}. \quad (4.1)$$

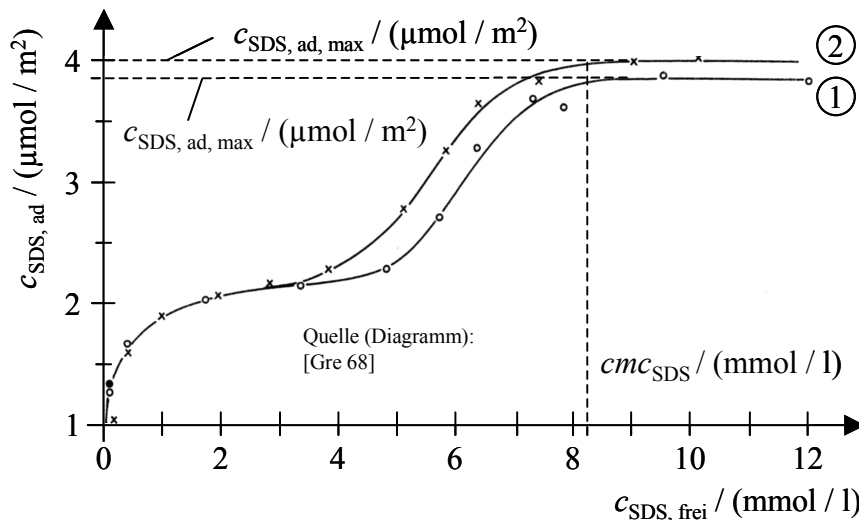


**Abb. 4.4:** A: Elektrische Leitfähigkeit (1), Oberflächenspannung (2) und osmotischer Druck (3) in Abhängigkeit der SDS-Konzentration, B: Konzentration der Monomere bzw. der Mizellen als Funktion der Tensidkonzentration, C: Kugelförmige Mizelle

Ist die Tensidkonzentration kleiner als die *cmc*, so liegen nahezu alle Tensidmoleküle als einzelne Ionen (sogenannte Monomere) in der Lösung vor, wobei mit steigender Tensidkon-

zentration die Konzentration der Monomere linear ansteigt (Abb. 4.4, B). Oberhalb der  $cmc$  ist die Konzentration der Monomere in erster Näherung konstant und die durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration hinzukommende Menge an Tensidmolekülen bildet sogenannte Mizellen (polymerische Form eines Tensids). Mizellen sind unterhalb einer Tensidkonzentration von ca.  $10 \cdot cmc$  kugelförmige Gebilde. In einer wässrigen Tensidlösung befindet sich der hydrophobe Teil der Tensidmoleküle im Innern der Mizelle und der hydrophile Teil an der Grenzfläche zwischen der Mizelle und der Lösung (Abb. 4.4 (C) und Abb. 7.7) (nach [Ros 78], [Ada 81]).

Befindet sich eine SWCNT in einer Tensidlösung, so stellt die Kohlenstoff-Nanoröhre eine freie Oberfläche in der Lösung dar, an der die Tensidmoleküle physikalisch adsorbieren. Die flächenspezifische Anzahl der adsorbierten Tensidmoleküle  $c_{Tensid, ad}$  steigt dabei mit der Tensidkonzentration an; oberhalb einer Gleichgewichtskonzentration der nicht adsorbierten Tensidmoleküle (Monomere und Mizellen)  $c_{Tensid, frei}$ , die dem Wert der  $cmc$  entspricht, ist  $c_{Tensid, ad}$  konstant (Abb. 4.5, am Beispiel des Tensids SDS) (nach [Ros 78]). Der Sättigungswert wird mit  $c_{Tensid, ad, max}$  bezeichnet.



**Abb. 4.5:** Flächenspezifische Anzahl der adsorbierten SDS-Moleküle in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der nicht adsorbierten SDS-Moleküle in einer wässrigen Lösung auf Graphon<sup>1</sup> (1 ohne Ultraschallbehandlung, 2 mit Ultraschallbehandlung),  $cmc_{SDS} = 8,2$  mmol / l (in H<sub>2</sub>O, 25 °C) [Gre 68]

Zum Erreichen einer guten Suspendierung der SWCNTs ist es notwendig, dass viele SDBS-Moleküle auf den CNTs adsorbieren. D. h. es soll gelten

$$c_{SDBS, ad} = c_{SDBS, ad, max} \cdot \quad (4.2)$$

Hieraus folgt, dass in der SWCNT-Suspension gelten muss:

$$c_{SDBS, frei} \geq cmc_{SDBS} \cdot \quad (4.3)$$

<sup>1</sup> Pulver aus graphitisiertem Kohlenstoff [ThW 80]

Da ein bestimmter Teil der eingewogenen SDBS-Masse an allen der Suspension zur Verfügung stehenden Ober- und Grenzflächen adsorbiert, muss die minimal einzustellende SDBS-Konzentration  $c_{\text{SDBS, min}}$  genau um den Anteil der adsorbierten SDBS-Moleküle größer als  $cmc_{\text{SDBS}}$  sein.

Da die Größe  $c_{\text{SDBS, ad, max}}$  an unterschiedlichen Ober- und Grenzflächen verschiedene Werte annimmt, ergibt sich die minimal notwendige SDBS-Konzentration  $c_{\text{SDBS, min}}$  zunächst zu

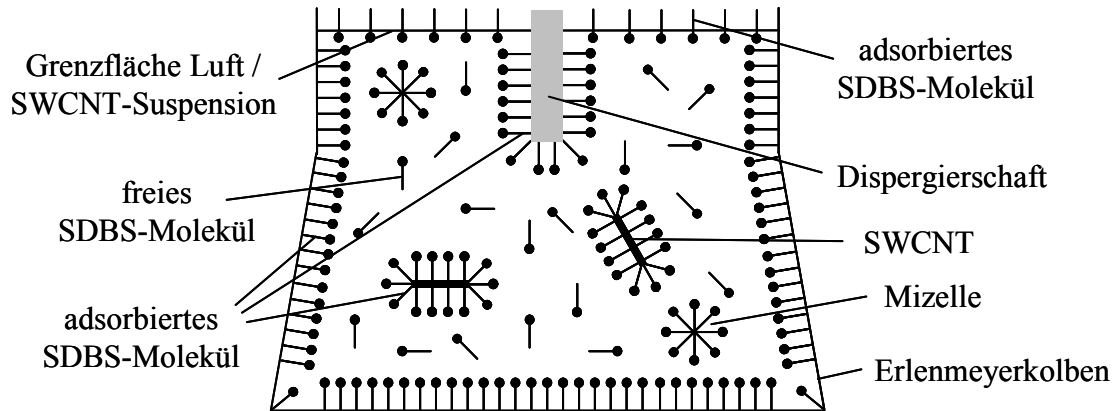
$$c_{\text{SDBS, min}} = cmc_{\text{SDBS}} + \frac{1}{V_{\text{Sus}}} \sum_{i=1}^{i=l} c_{\text{SDBS, ad, max, } i} A_i \quad (4.4)$$

$V_{\text{Sus}}$	Volumen der Suspension	$i$	Index der Ober- bzw. Grenzfläche
$l$	Anzahl der unterschiedlichen Ober- bzw. Grenzflächen	$c_{\text{SDBS, ad, max, } i}$	Sättigungswert der flächenspezifischen Anzahl der adsorbierten SDBS-Moleküle an der Ober- bzw. Grenzfläche $i$
$A_i$	Flächeninhalt der Ober- bzw. Grenzfläche $i$ .		

Bei der Herstellung einer SWCNT-Suspension mit der im vorigen Abschnitt vorgestellten Methode können die SDBS-Moleküle im Wesentlichen an folgenden Ober- und Grenzflächen adsorbieren:

- Oberfläche der SWCNTs ( $i = 1$ )
- Oberfläche des Dispergierschafers ( $i = 2$ )
- Oberfläche des Erlenmeyerkolbens ( $i = 3$ )
- Grenzfläche Luft / SWCNT-Suspension ( $i = 4$ ).

Zur Verdeutlichung des diskutierten Sachverhalts sind in Abb. 4.6 die aufgeführten Ober- und Grenzflächen mit adsorbierten SDBS-Molekülen eingezeichnet. Die Gleichgewichtskonzentration  $c_{\text{SDBS, frei}}$  der nicht adsorbierten SDBS-Moleküle ist in Abb. 4.6 größer als die kritische Mizellenkonzentration  $cmc_{\text{SDBS}}$  gewählt (s. Gl. (4.3)), sodass ein Teil der SDBS-Moleküle bereits Mizellen gebildet hat.



**Abb. 4.6:** Adsorption der SDBS-Moleküle an unterschiedlichen Ober- und Grenzflächen, dargestellt für  $c_{\text{SDBS, frei}} > cmc_{\text{SDBS}}$

Im Folgenden wird nun näher auf die Flächeninhalte  $A_i$  der aufgeführten Ober- bzw. Grenzflächen eingegangen.

Zur Bestimmung der Oberfläche  $A_I$  einer bestimmten Masse SWCNTs werden folgende Annahmen getroffen:

- Das SWCNT-Rohmaterial besteht zu 100 % aus SWCNTs mit einem Durchmesser von  $\bar{d}_{\text{SWCNT, m}} = 0,9 \text{ nm}$ ,
- die SDBS-Moleküle adsorbieren aufgrund der Molekülabmessungen nur an der Außenfläche der SWCNTs und
- das gesamte SWCNT-Rohmaterial liegt nach der Suspensierung in Form von einzelnen SWCNTs vor.

Die Größe  $A_I$  ergibt sich dann zu (Herleitung s. Anhang 7.4)

$$A_I = \frac{3 \sqrt{3} N_A a_{\text{C-C}}^2}{4 M_C} \left( 1 + \frac{t}{\bar{d}_{\text{SWCNT, m}}} \right) m_{\text{Rohmaterial}} \quad (4.5)$$

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad \text{Avogadrokonstante} \quad a_{\text{C-C}} = 0,142 \text{ nm} \quad \text{s. Gl. (1.1)}$$

[PTB 02]

$$M_C = 12,011 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{Molmasse des Kohlenstoffs [PSE 05c]} \quad t = 0,357 \text{ nm} \quad \text{s. Gl. (7.19)}$$

$$m_{\text{Rohmaterial}} \quad \text{Masse des SWCNT-Rohmaterials.}$$

Wird von einer Rohmaterialmasse von  $m_{\text{Rohmaterial}} = 50 \text{ mg}$  (s. Abschnitt 4.3.3) ausgegangen, so ergibt sich  $A_I$  zu  $91,7 \text{ m}^2$ .

Die Flächeninhalte der Oberflächen  $A_2$  (Dispergierschaft) und  $A_3$  (Erlenmeyerkolben) betragen jeweils ca.  $0,01 \text{ m}^2$ . Unter der Voraussetzung, dass bei der Suspendierung keine Schaumbildung auftritt, ergibt sich  $A_4$  zu ca.  $0,001 \text{ m}^2$ .

Bezüglich der Größe  $c_{\text{SDBS, ad, max, } l}$  sind in der Literatur keine Werte verfügbar. Es sind jedoch Angaben für die Adsorption von SDS auf Graphon in einer wässrigen Lösung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  dokumentiert [Gre 68] (s. Abb. 4.5):

$$c_{\text{SDS, ad, max, Graphon}} = (3,9 \div 4,0) \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}. \quad (4.6)$$

Graphon ist ein Pulver aus graphitisiertem Kohlenstoff, dessen Oberfläche hauptsächlich aus Graphen besteht (nach [ThW 80]). Da SWCNTs ebenfalls aus (aufgerolltem) Graphen aufgebaut sind, ist zu erwarten, dass sich das Adsorptionsverhalten von SDS auf CNTs bzw. Graphon nur sehr geringfügig unterscheidet. Weiterhin kann nach [Ros 78] angenommen werden, dass sich SDS und SDBS bezüglich der Adsorption ähnlich verhalten.

Zur Herstellung von Suspensionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird keine Ultraschallbehandlung durchgeführt; bei der Suspendierung wird jedoch über den Dispergierschaft mechanische Energie in das zu suspendierende Gemisch eingebracht. Die maximale flächenspezifische Anzahl der adsorbierbaren SDBS-Moleküle auf SWCNTs in einer wässrigen Lösung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  wird daher als Mittelwert der in Gl. (4.6) angegebenen Grenzen festgelegt:

$$c_{\text{SDBS, ad, max, } l} = 3,95 \frac{\mu\text{mol}}{\text{m}^2}. \quad (4.7)$$

Nach [Ros 78] und [Hai 03] liegt die flächenspezifische Anzahl der adsorbierbaren SDBS-Moleküle auf bzw. an den sonstigen zur Verfügung stehenden Ober- bzw. Grenzflächen ( $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$ ) in derselben Größenordnung wie auf der Oberfläche der SWCNTs ( $A_1$ ). Da die Flächeninhalte der Ober- bzw. Grenzflächen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  jedoch deutlich geringer sind als der Flächeninhalt der Oberfläche  $A_1$ , können alle Terme in Gl. (4.4) mit  $i \geq 2$  vernachlässigt werden.

Mit der Einführung eines Sicherheitsfaktors  $S$  ergibt sich aus Gl. (4.4) die einzustellende SDBS-Konzentration mit Gl. (4.5) bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  zu

$$c_{\text{SDBS}} = \left[ cmc_{\text{SDBS}} + c_{\text{SDBS, ad, max, } l} \frac{3\sqrt{3} N_A a_{\text{C-C}}^2}{4 M_C} \left( 1 + \frac{t}{d_{\text{SWCNT, m}}} \right) c_{\text{SWCNT}} \right] S \quad (4.8)$$

wobei

$$c_{\text{SWCNT}} = \frac{m_{\text{SWCNTs}}}{V_{\text{Sus}}} = \frac{m_{\text{Rohmaterial}}}{V_{\text{Sus}}}. \quad (4.9)$$

Beim Suspendierungsvorgang über das High-shear-Suspendieren steigt die Temperatur der Suspension an, was aus eigenen Messungen hervorgeht. Mit Hilfe der in [Kim 03], [Hai 03] und [Ros 78] angegebenen Temperaturabhängigkeiten der Größen  $cmc$  und  $c_{\text{Tensid, ad, max}}$  können Aussagen über die Stabilität der Suspension gegenüber einer Reagglomeration der SWCNTs in Abhängigkeit der Temperatur getroffen werden. Die Temperaturabhängigkeiten der genannten Größen sind ausgehend von einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Temperatur-

erhöhung um  $\Delta T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Temperaturverringering um  $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  verfügbar. Bei einer Temperaturerhöhung um  $\Delta T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ist zu erwarten, dass die maximale flächenspezifische Anzahl der an den CNTs adsorbierbaren SDBS-Moleküle steigt und damit die Stabilität der Suspension zunimmt. Bei einer Verringerung der Temperatur um  $\Delta T = 10 \text{ }^\circ\text{C}$  ist mit einer abnehmenden Stabilität der Suspension zu rechnen.

### 4.3.3 Ermittlung geeigneter Prozessparameter zur Suspendierung und Ultrazentrifugation

#### Suspendierung

Die SWCNT-Konzentration  $c_{\text{SWCNT}}$  der Suspension vor der Ultrazentrifugation wurde in Anlehnung an [KrR 03a] mit

$$c_{\text{SWCNT}} = 0,5 \frac{\text{g}}{\text{l}} \quad (4.10)$$

festgelegt. Bei einem Suspensionsvolumen von  $V_{\text{Sus}} = 100 \text{ ml}$  ergibt sich  $m_{\text{Rohmaterial}}$  mit Gl. (4.9) zu 50 mg.

Mit einem Sicherheitsfaktor von  $S = 1,2$  berechnet sich die notwendige SDBS-Konzentration der Tensidlösung bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  nach Gl. (4.8) zu

$$c_{\text{SDBS}} = 7,72 \frac{\text{mmol}}{\text{l}} = 2,69 \frac{\text{g}}{\text{l}}. \quad (4.11)$$

Bei der Wahl der Drehzahl des Dispergierantriebs ist die Schaumbildung in der Suspension ein wichtiges Kriterium. Durch die Bildung von Schaum entstehen zusätzliche Grenzflächen zwischen der in den Schaumblasen eingeschlossenen Luft und der Suspension. Die Grenzflächen werden von Tensidmolekülen besetzt, wobei der Flächeninhalt der Grenzflächen unbekannt ist. Eine Bestimmung der notwendigen SDBS-Konzentration ist im Fall einer Schaumbildung somit rechnerisch nicht möglich. Weiterhin wurde festgestellt, dass eine Suspension mit Schaum nur unzureichend vom Dispergierschaft angesaugt wird und die SWCNTs kaum suspendiert werden. Beim verwendeten System zur Suspendierung und einer SDBS-Konzentration von  $2,69 \text{ g/l}$  liegt die kritische Drehzahl, bei der eine Schaumbildung eintritt, bei ca.  $13.000 \text{ min}^{-1}$ . Für die Suspendierung wurde daher eine Drehzahl von ca.  $11.000 \text{ min}^{-1}$  verwendet. Die Suspendierzeit wurde mit 2 h festgelegt.

Durch die Suspendierung erwärmt sich die Suspension, wobei die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  deutlich geringer als  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ist. Es ist daher keine Destabilisierung der Suspension unmittelbar nach der Herstellung zu erwarten und die Bestimmung der notwendigen SDBS-Konzentration bei einer Temperatur von  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  ist berechtigt.

Für die Herstellung der Suspensionen wurde Ultra-Reinstwasser (spezifischer elektrischer Widerstand  $\leq 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  (99,7 Atomprozent, Carl Roth GmbH + Co. Kg) verwendet. Das Tensid SDBS (technical grade) wurde von der Fa. Sigma-Aldrich Chemie GmbH bezogen.

## Ultrazentrifugation

Die Suspensionen wurden mit einer Ultrazentrifuge der Fa. Beckman Coulter, Inc. (Ultrazentrifuge U7 - 65) und den Rotoren SW 50.1 bzw. SW 40 Ti bei 21 °C zentrifugiert. Die verwendeten Zentrifugierparameter und die zugehörigen Daten sind in Tab. 4.4 zusammengestellt.

Rotor	Drehzahl / min <sup>-1</sup>	relative Zentrifugationskraft / g, [Bec 05]		Zentrifugationszeit / h	Abmessungen der Zentrifugenröhrchen [Bec 04]	
		Durchschnitt	Maximum		Ø / mm	Länge / mm
SW 50.1	35.000	114.562	147.216	2,0	13	51
SW 40 Ti	32.000	129.311	182.125	2,5	14	89

**Tab. 4.4:** Rotordaten und verwendete Zentrifugierparameter

Nach der Ultrazentrifugation einer Suspension wurden 50 % bis 80 % des Überstands in den Zentrifugenröhrchen als gereinigte Suspension abgegossen oder -pipettiert.

### 4.3.4 Diskussion und Auswahl wichtiger Analysemethoden und Charakterisierung der hergestellten Suspensionen

Im folgenden Abschnitt sollen die Funktionsfähigkeit der Prozessschritte der Suspendierung und der Ultrazentrifugation nachgewiesen werden. Darüber hinaus sollen weitere Daten über die hergestellten Suspensionen, wie z. B. der mittlere Durchmesser und die Länge der SWCNTs gewonnen werden. Hierzu werden die hergestellten Suspensionen mit ausgewählten Analysemethoden charakterisiert. Die Probleme, die bei der Charakterisierung der Suspensionen bestehen, und die erzielten Ergebnisse werden diskutiert.

Zunächst ist es notwendig, SWCNTs in den ultrazentrifugierten Suspensionen nachzuweisen, was mit Hilfe der hierfür üblicherweise verwendeten Resonanz-Ramanspektroskopie durchgeführt wird. Weiterhin muss gezeigt werden, dass die in den Suspensionen enthaltenen SWCNTs hauptsächlich einzeln und nicht in Form von Bündeln vorliegen. Die in der Literatur hierzu dokumentierten Methoden sind zum einen die Adsorptionsspektroskopie [OCo 02] und zum anderen, nach Abscheiden der CNTs auf einem Substrat, bildgebende Verfahren wie z. B. die Rasterkraftmikroskopie [Düs 01]. Da die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten SWCNTs keine signifikante Absorption zeigen, wird zunächst auf die Rasterkraftmikroskopie zurückgegriffen. Hiermit können jedoch nur relativ geringe Probenvolumina untersucht werden, wobei die Analyse zeitaufwendig ist. Durch Versuche und theoretische Überlegungen konnte jedoch nachgewiesen werden, dass über Photonenkorrelationsspektroskopie<sup>1</sup> (photon correlation spectroscopy, PCS) erstmals effizient analysiert werden kann, wie viele SWCNT-Objekte einer Suspension als einzelne Röhren vorliegen.

<sup>1</sup> Auch unter den Begriffen Dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering, DLS) und quasi-elastische Lichtstreuung (quasi-elastic light scattering, QELS) bekannt

Zur Dimensionierung der Stegstrukturen, in die die SWCNTs integriert werden sollen, ist es sinnvoll, die Längenverteilung der SWCNTs nach der Ultrazentrifugation zu kennen. Die Bestimmung der Längenverteilung von CNTs wird in der Literatur durch Ausmessen einer Vielzahl von Röhren in AFM-Aufnahmen realisiert. Da die Länge der in den Suspensionen enthaltenen SWCNTs deutlich größer als 1  $\mu\text{m}$  ist (s. Abb. 4.13), ragen die meisten SWCNTs über die aufgenommenen Bildbereiche hinaus. Es ist daher ein äußerst zeitaufwendiges Verfolgen einzelner SWCNTs auf einem Substrat mit dem AFM notwendig. Aus Effizienzgründen wird die erläuterte Vorgehensweise nicht angewendet und es wird sich daher auf die Angabe einer Untergrenze der Länge der Mehrzahl der SWCNTs beschränkt.

Über die Rasterkraftmikroskopie soll weiterhin eine Aussage über die in einer Suspension neben SWCNT-Bündeln enthaltenen Fremdpartikel getroffen werden.

Die Suspensionen müssen nach der Herstellung in der Prozesskette weiterverarbeitet werden. Es ist daher notwendig, eine Aussage über die Reagglomeration der SWCNTs in Abhängigkeit der Zeit und damit die Langzeitstabilität der Suspensionen zu treffen. Eine derartige Aussage wird mit Hilfe der PCS getroffen.

Da die Ermittlung einer Durchmesserverteilung der SWCNTs im Rohmaterial nicht möglich war, kann mit Hilfe der Ramanspektroskopie zumindest eine Aussage über den Durchmesserbereich der in einer Suspension enthaltenen SWCNTs getroffen werden.

Bei der Ultrazentrifugation werden ein Großteil der SWCNTs in Form von Bündeln aus der Suspension entfernt. Es ist daher sinnvoll, die Konzentration der SWCNTs in den gereinigten Suspensionen zu bestimmen. Hierfür konnte jedoch in der Literatur keine effektive und zuverlässige Methode gefunden werden.

In Tab. 4.5 sind nun die zur Charakterisierung der Suspensionen verwendeten Methoden und deren Anwendungsgebiete zusammengestellt.

Methode	Anwendungsgebiet
Resonanz-Ramanspektroskopie	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nachweis von SWCNTs</li> <li>• Aussage über Durchmesserbereich der SWCNTs</li> </ul>
AFM	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahlverhältnis einzelne SWCNTs zu SWCNT-Bündeln</li> <li>• Untergrenze der Länge der Mehrzahl der SWCNTs</li> <li>• Anzahl der Fremdpartikel in einer Suspension (nach Abscheidung der Partikel auf einem Substrat)</li> </ul>
PCS	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Anzahlverhältnis einzelne SWCNTs zu SWCNT-Bündeln</li> <li>• Langzeitstabilität einer Suspension</li> </ul>

**Tab. 4.5:** Verwendete Methoden und deren Anwendungsgebiete zur Charakterisierung der Suspensionen

### Resonanz-Ramanspektroskopie

Moleküle und Teilbereiche von Molekülen können monochromatisches Licht aufgrund von Molekülschwingungen inelastisch streuen, d. h. die Wellenlänge des gestreuten Lichts unterscheidet sich von der des einfallenden Lichts (Ramanstreuung). Wird die zu untersuchende



Probe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt, so sind die auftretenden Wellenlängenverschiebungen zwischen anregendem und gestreutem Licht charakteristisch für das streuende Medium. Üblicherweise wird jedoch nicht von Wellenlängenverschiebung  $\Delta\lambda$ , sondern von Wellenzahl- bzw. Ramanverschiebung  $RV$  gesprochen. Für die Umrechnung zwischen  $\Delta\lambda$  und  $RV$  gilt:

$$RV = \frac{1}{\Delta\lambda}. \quad (4.12)$$

Die bei einer Ramanspektroskopie ermittelten Daten werden in einem Ramanspektrum dargestellt, in dem die Intensität des gestreuten Lichts  $I_{\text{streu}}$  (bezogen auf eine beliebige Intensität  $I_0$ ) über der Ramanverschiebung  $RV$  aufgetragen ist (nach [Hen 91]).

Zur Durchführung einer Ramanspektroskopie an einer SWCNT-Suspension wird die Suspension in der Regel durch Laserlicht mit Wellenlängen  $\lambda_{\text{Laser}}$  von ca. 405 nm bis 1450 nm ([Dre 00], [Dre 05]) (Lichtenergie  $E_{\text{Laser}}$  von ca. 3,06 eV bis 0,86 eV) bestrahlt.

Eine SWCNT besitzt charakteristische Schwingungsmoden, die im Ramanspektrum zu Banden bei bestimmten Ramanverschiebungen führen (Tab. 4.6 und Abb. 4.7). Die Ramanverschiebungen aufgrund des sogenannten radialen Atmungsmoden (radial breathing mode, RBM) sind in erster Näherung umgekehrt proportional von den mittleren Durchmessern der angeregten SWCNTs abhängig und können zu deren Bestimmung verwendet werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden für die genannte Abhängigkeit folgende Beziehungen verwendet (nach [Rei 04]):

$$RV_{\text{RBM}} = \frac{234 \frac{\text{nm}}{\text{cm}}}{d_{\text{SWCNT, m}}} - \frac{0,665 \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}}}{d_{\text{SWCNT, m}}^3} \quad (4.13)$$

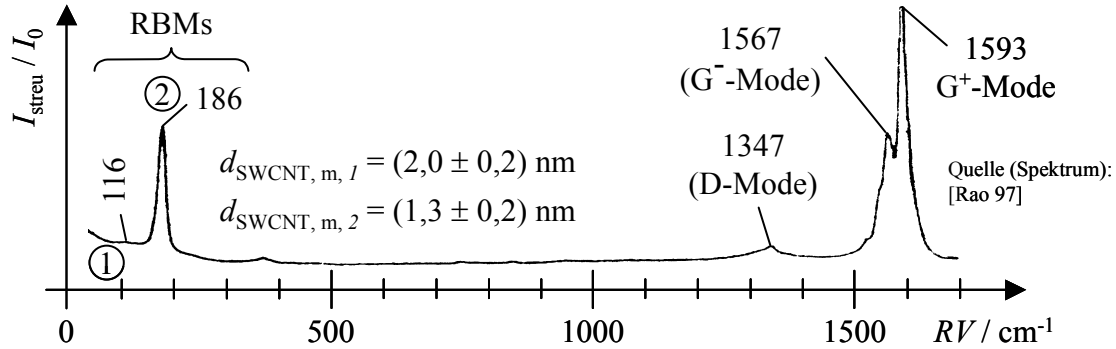
$$d_{\text{SWCNT, m}} = \frac{240,009}{RV_{\text{RBM}}^{1,006}} \frac{\text{nm}}{\text{cm}^{1,006}}. \quad (4.14)$$

Aufgrund von theoretischen Unzulänglichkeiten und Messungenauigkeiten ist davon auszugehen, dass die mit Gl. (4.13) und Gl. (4.14) ermittelten Werte in Anlehnung an [Rei 04] mit einem Fehler von ca.  $\pm 10\%$  behaftet sind.

Schwingungsmode		$RV / \text{cm}^{-1}$	Quelle
radialer Atmungsmodus (radial breathing mode, RBM)		$387 \pm 39$ ( $d_{\text{SWCNT, m}} = 0,6 \text{ nm}$ )	Gl. (4.13)
		$111 \pm 11$ ( $d_{\text{SWCNT, m}} = 2,1 \text{ nm}$ )	
defekt-induzierter Modus (defect-induced mode, D-Modus)		$< 1350$	[Rei 04]
graphitische Moden (graphitic modes, G-Moden)	$\bar{G}$ -Modus	$< 1580$	
	$G^+$ -Modus	$> 1580$	

**Tab. 4.6:** Wichtige Schwingungsmoden von SWCNTs mit zugehörigen Ramanverschiebungen

Mit einer gegebenen Lichtenergie  $E_{\text{Laser}}$  können jedoch nur Kohlenstoff-Nanoröhren mit bestimmten Linearfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  angeregt werden. Die mit einem bestimmten  $E_{\text{Laser}}$  anregbaren SWCNTs sind im sogenannten Kataura-Diagramm über dem mittleren Röhrendurchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  aufgetragen (Abb. 4.8, B). Jeder Datenpunkt in Abb. 4.8 (B) kann dabei mit Hilfe von [MaS 02b] einer bestimmten  $(n_1, n_2)^T$ -Röhre zugeordnet werden.



**Abb. 4.7:** Typisches Ramanspektrum von SWCNTs ( $\lambda_{\text{Laser}} = 514,5 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$ ,  $d_{\text{SWCNT}, m}$  - Zuordnung über Gl. (4.14))

Die im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendeten Ramanspektren wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe mit einem Gerät der Fa. Bruker Optik GmbH aufgenommen [Kok 06a] ( $E_{\text{Laser}} = 1,165 \text{ eV}$ ,  $\lambda_{\text{Laser}} = 1064 \text{ nm}$ ). Die hierbei verwendeten Suspensionen wurden auf der Basis von  $\text{D}_2\text{O}$  hergestellt. Ein typisches Spektrum einer Suspension, die mit den in Abschnitt 4.3.3 dokumentierten Prozessparametern hergestellt wurde, ist in Abb. 4.8 (A) dargestellt. Im Folgenden werden nun die einzelnen Moden des Spektrums diskutiert.

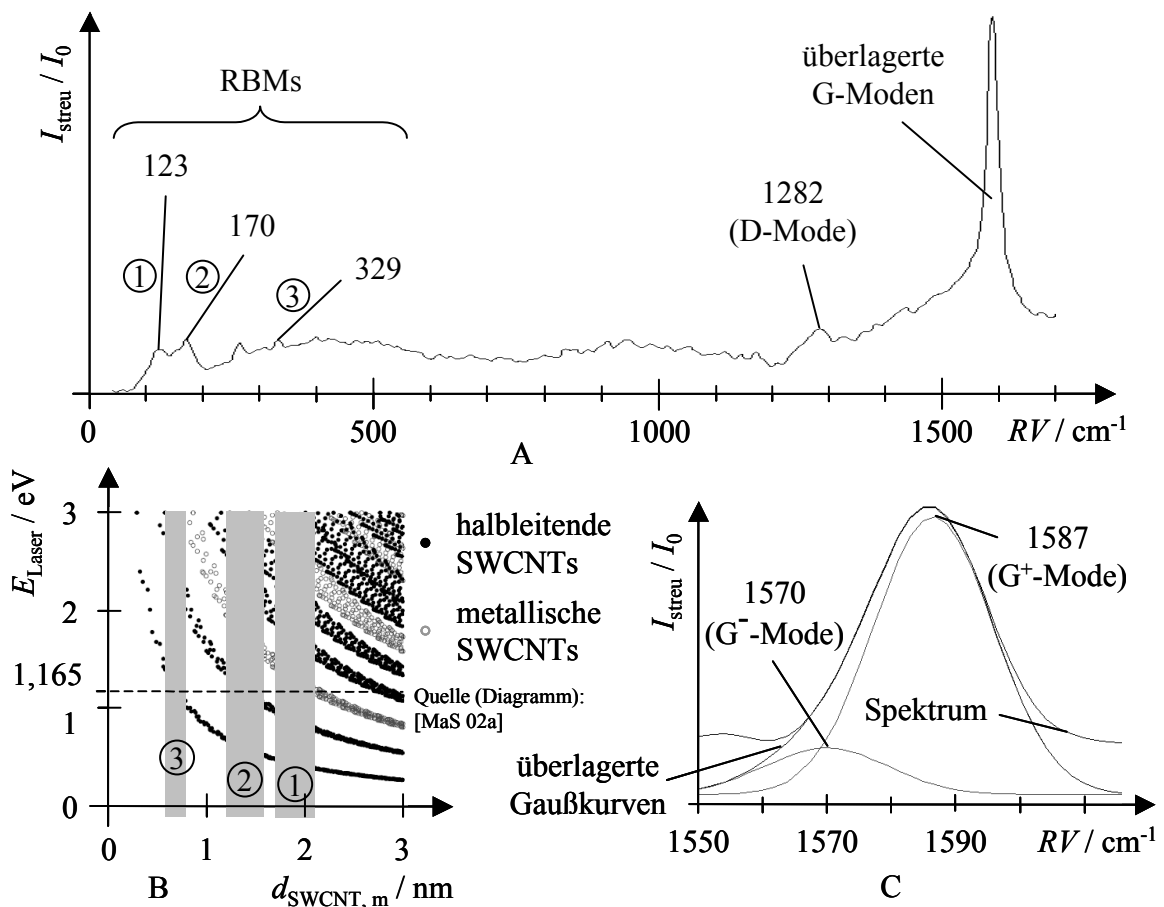
Im Bereich kleiner Ramanverschiebungen (bis ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) sind in Abb. 4.8 (A) fünf Banden zu erkennen. Die Ramanverschiebungen der einzelnen Banden betragen  $123 \text{ cm}^{-1}$ ,  $170 \text{ cm}^{-1}$ ,  $264 \text{ cm}^{-1}$ ,  $329 \text{ cm}^{-1}$  und  $399 \text{ cm}^{-1}$ . Die zugehörigen mittleren Röhrendurchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  ergeben sich nach Gl. (4.14) zu jeweils  $(1,9 \pm 0,2) \text{ nm}$ ,  $(1,4 \pm 0,2) \text{ nm}$ ,  $(0,9 \pm 0,1) \text{ nm}$ ,  $(0,7 \pm 0,1) \text{ nm}$  und  $(0,6 \pm 0,1) \text{ nm}$ . Nach dem Kataura-Diagramm in Abb. 4.8 (B) können jedoch mit der verwendeten Lichtenergie des Lasers von  $E_{\text{Laser}} = 1,165 \text{ eV}$  keine SWCNTs mit einem mittleren Durchmesser von  $(0,9 \pm 0,1) \text{ nm}$  und  $(0,6 \pm 0,1) \text{ nm}$  angeregt werden. Es können daher nur die drei in Abb. 4.8 (A) markierten Peaks den SWCNTs zugeordnet werden. Die drei identifizierten RBM-Ramanverschiebungen im Spektrum und die zugehörigen mittleren Röhrendurchmesser sind in Tab. 4.7 zusammengestellt.

Die zu den drei RBM-Ramanverschiebungen gehörenden mittleren Röhrendurchmesser sind mit den entsprechenden Fehlerbereichen in Abb. 4.8 (B) eingezeichnet.

Aus Tab. 4.7 ergibt sich, dass in der Suspension SWCNTs mit mittleren Durchmessern von  $0,6 \text{ nm}$  bis  $2,1 \text{ nm}$  enthalten sind. Die genannten Durchmesser decken sich mit den Angaben des Herstellers, die u. a. mit Hilfe des Ramanspektrums [NAM 03c] ( $\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Laser}} = 2,412 \text{ eV}$ ), ermittelt wurden.

Peak-Nr.	$RV_{\text{RBM}} / \text{cm}^{-1}$	$d_{\text{SWCNT}, m} / \text{nm}$	$(n_1, n_2)^{\text{T}}$ -Zuordnung $d_{\text{SWCNT}, m}$ nach Gl. (1.12)
1	123	$1,9 \pm 0,2$	$(22, 7)^{\text{T}} \rightarrow d_{\text{SWCNT}, m} = 2,1 \text{ nm}$
2	170	$1,4 \pm 0,2$	$(15, 4)^{\text{T}} \rightarrow d_{\text{SWCNT}, m} = 1,4 \text{ nm}$
3	329	$0,7 \pm 0,1$	$(7, 3)^{\text{T}} \rightarrow d_{\text{SWCNT}, m} = 0,7 \text{ nm}$

**Tab. 4.7:** Zuordnung der mittleren Röhrendurchmesser und der Linearfaktoren  $n_1$  und  $n_2$  zu den RBM-Ramanverschiebungen des Spektrums in Abb. 4.8 (A)



**Abb. 4.8:** A: Ramanspektrum einer gereinigten SWCNT-Suspension mit eingetragenen Schwingungsmoden ( $\lambda_{\text{Laser}} = 1064 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Laser}} = 1,165 \text{ eV}$ ), B: Kataura-Diagramm (die grau unterlegten Bereich 1 bis 3 ergeben sich mit Gl. (4.14) aus den Ramanverschiebungen der Peaks 1 bis 3 und einem Fehler von  $\pm 10 \%$ ), C: Überlagerte G-Moden des Spektrums und Nachbildung durch zwei überlagerte Gaußkurven

Im aufgenommenen Spektrum fällt auf, dass sich die Intensitäten der verschiedenen RBMs nicht, wie im Spektrum in Abb. 4.7, signifikant voneinander unterscheiden. Das Phänomen wurde bereits bei einem anderen, über CVD synthetisierten SWCNT-Rohmaterial festgestellt

[Swa 05]. Eine Ursache hierfür wird vom Autor der vorliegenden Arbeit in der relativ hohen Defektdichte CVD-synthetisierter Materialien gesehen.

Der D-Mode im Spektrum befindet sich bei einer relativ niedrigen Ramanverschiebung von  $1282\text{ cm}^{-1}$  und ist relativ stark ausgeprägt, was auf eine relativ große Defektdichte der SWCNTs im Rohmaterial hindeutet.

Zur Bestimmung der Ramanverschiebungen der G-Moden ist in Abb. 4.8 (C) der entsprechende Bereich des Spektrums aus Abb. 4.8 (A) vergrößert dargestellt. Der Peak kann ausreichend genau durch eine Funktion nachgebildet werden, die sich additiv aus zwei Gauß-Funktionen<sup>1</sup> zusammensetzt. Die Gauß-Kurven stellen die Banden des  $G^-$  - bzw.  $G^+$ -Modes dar, die sich im Spektrum überlagern. Die Ramanverschiebungen betragen  $1570\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1587\text{ cm}^{-1}$ .

### Rasterkraftmikroskopie

Die Charakterisierung der Suspensionen ist mit dem AFM nicht auf direktem Weg möglich. Zur Durchführung von AFM-Messungen ist es zum einen notwendig, die zu untersuchenden Partikel (SWCNTs, SWCNT-Bündel, sonstige Verunreinigungen) aus der Suspension auf ein geeignetes Substrat abzuscheiden. Zum anderen müssen die Tenside, die nach dem Entfernen der Suspension vom Substrat auf dem Substrat und den zu untersuchenden Partikeln zurückbleibenden, entfernt werden. Die experimentelle Durchführung der beschriebenen Schritte stellt sich jedoch aufgrund der im System vorhandenen Tenside als problematisch dar. Einerseits sollen die SWCNTs in der Suspension durch adsorbierte Tensidmoleküle an einer Reagglomeration gehindert werden. Andererseits müssen die zu untersuchenden Partikel bei der Abscheidung aus der Suspension und während der Entfernung der Suspension vom Substrat auf dem Substrat haften, d. h. mit dem Substrat quasi „agglomerieren“. Zur erfolgreichen Herstellung von Proben für die AFM-Charakterisierung wurden daher zahlreiche, teilweise in der Literatur dokumentierte Abscheidungsverfahren auf unterschiedlichen Substraten untersucht. Zur Abscheidung der CNTs wurden folgende Methoden untersucht:

- Eintrocknen einer Suspension auf einem Substrat
- Tauchbeschichtung eines Substrats
- Elektrophoretische Abscheidung von CNTs auf einem Substrat (s. Anhang 7.2.6).

Als Substrate wurden silanisierte<sup>2</sup> und nicht silanisierte Glasobjektträger für optische Mikroskope, oxidierte Siliziumwafer, silanisierte Siliziumwafer, gespaltenes Kaliumaluminiumsilikat (Muskovit-Glimmer) und stark-ausgerichteter Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) untersucht. Im Folgenden wird jedoch nur diejenige Methode vorgestellt, mit der AFM-Proben auf dem entsprechenden Substrat erfolgreich hergestellt werden konnten.

Als Substrat für die durchzuführende AFM-Charakterisierung hat sich stark-ausgerichteter pyrolytischer Graphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) als besonders geeignet erwiesen (Goodfellow GmbH, C 000620). Die wesentlichen Vorteile von HOPG sind die che-

---

<sup>1</sup> Mit den hierfür üblicherweise verwendeten Lorentz-Funktionen kann nur eine unzureichende Nachbildung erreicht werden.

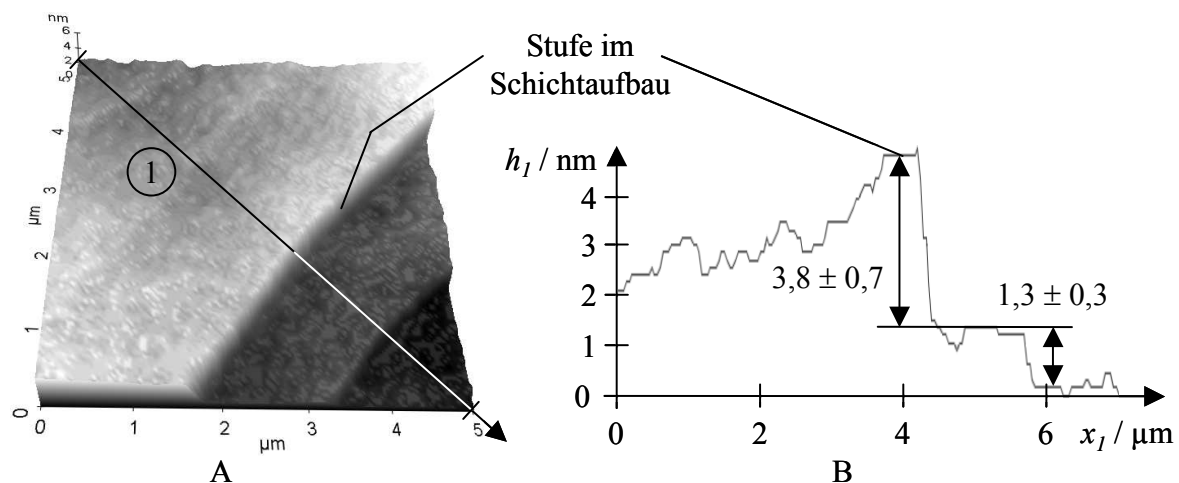
<sup>2</sup> Unter Silanisierung wird die kovalente Funktionalisierung einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche mit Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ) verstanden (nach [Tre 03]).

mische Ähnlichkeit der Oberfläche zu SWCNTs und das einfache Erreichen einer sehr sauberen Oberfläche durch Abschälen einiger Graphitschichten mit Hilfe eines Klebestreifens. Durch die chemische Ähnlichkeit haften die SWCNTs ausreichend gut auf dem Substrat. Da mit einem AFM die Kräfte zwischen der Cantilever-Spitze und der zu vermessenden Oberfläche gemessen werden, können Messfehler in senkrechter Richtung zum Substrat aufgrund von wechselnden Materialien (Substrat / SWCNTs) und damit wechselnden Kräften minimiert werden. Die äußere Oberfläche der im Rohmaterial enthaltenen Verunreinigungen besteht ebenfalls aus Kohlenstoff. Es wird daher angenommen, dass auch die Verunreinigungen ausreichend gut auf einem HOPG-Substrat haften, so dass die auf dem HOPG abgeschiedenen Partikel einen ausreichend guten repräsentativen Querschnitt der in der Suspension enthaltenen festen Bestandteile darstellen.

In Abb. 4.9 (A) ist eine AFM-Aufnahme (Topographie) einer HOPG-Oberfläche dargestellt. Die erkennbare Treppenstruktur resultiert aus Stufen im Schichtaufbau des Graphits.

Zur Abscheidung der Partikel wird die nachfolgend erläuterte Methode angewendet. Zunächst werden 100  $\mu\text{l}$  der Suspension auf das Substrat gegeben. Nach 30 min wird die Suspension vom Substrat ablaufen gelassen und die auf dem Substrat verbleibende Flüssigkeit bei Raumtemperatur eingetrocknet. Anschließend wird das HOPG für 1,5 min in Ultra-Reinstwasser eingetaucht und die Probe bei Raumtemperatur getrocknet. Die beschriebenen Schritte werden mindestens fünf Mal hintereinander ausgeführt, wobei das Substrat beim letzten Mal für 5,5 min in Ultra-Reinstwasser eingetaucht wird. Durch das mehrmalige Wiederholen der Abscheidungsschritte wird die Anzahl der abgeschiedenen Partikel erhöht.

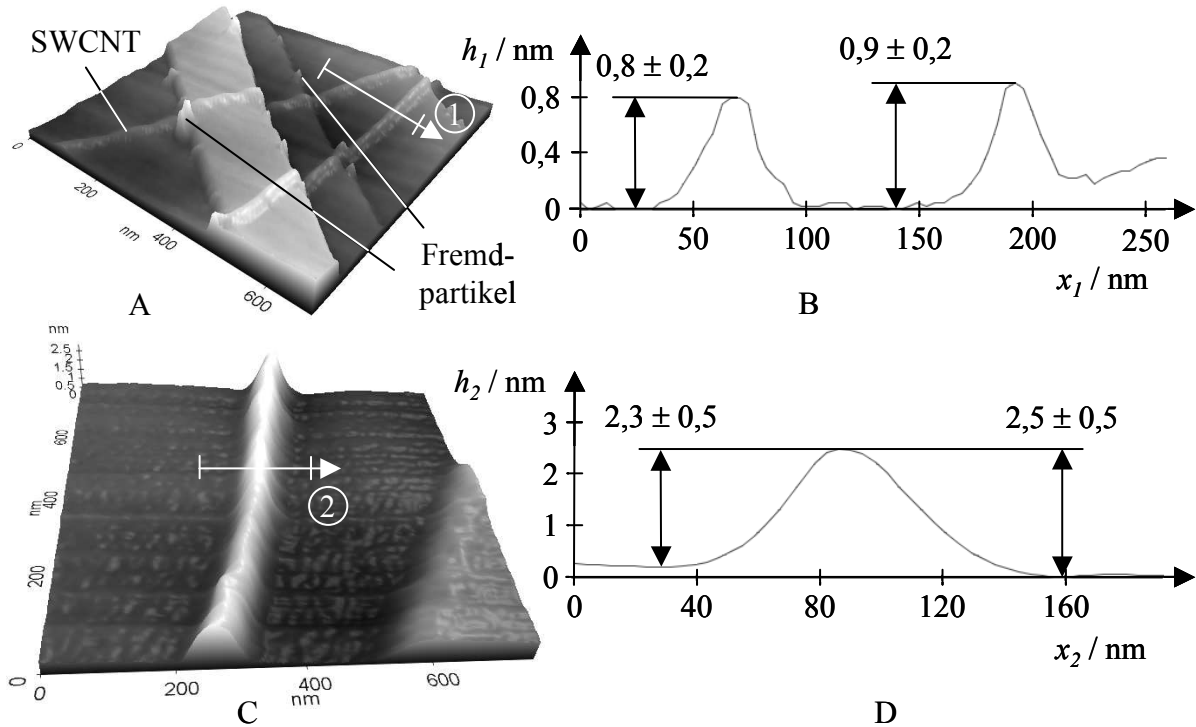
Die vorgestellte Methode zur Abscheidung von Partikeln aus einer Suspension auf einem Substrat stellt eine Kombination der Methoden Tauchbeschichtung und Eintrocknen einer Suspension auf einem Substrat dar.



**Abb. 4.9:** A: AFM-Aufnahme (Topographie) einer HOPG-Oberfläche, B: AFM-Linienprofil 1

Für die Herstellung der AFM-Proben wurden unterschiedliche Suspensionen verwendet, die mit identischen Prozessparametern, hergestellt wurden. Die AFM-Charakterisierung wurde mit dem Gerät XE-100 der Fa. PSIA Inc. im Non-Contact-Mode durchgeführt.

In Abb. 4.10 sind nun einige typische AFM-Aufnahmen mit zugehörigen AFM-Linienprofilen zusammengestellt. In Abb. 4.10 (A) sind die Treppenstruktur des HOPGs und zwei darüber liegende, einzelne SWCNTs zu erkennen und im Linienprofil (Abb. 4.10 (B)) sind die Außendurchmesser der SWCNTs vermessen. Die Abb. 4.10 (C und D) zeigt eine einzelne SWCNT oder ein SWCNT-Bündel mit vermessenem Außendurchmesser und ein Teil einer Stufe im Schichtaufbau des HOPGs.



**Abb. 4.10:** **A:** AFM-Aufnahme (Topographie) einzelner SWCNTs auf einem HOPG-Substrat, **B:** AFM-Linienprofil 1 mit vermessenen Höhenunterschieden  $\Delta h$ , **C:** AFM-Aufnahme (Topographie) einer einzelnen SWCNT oder eines Bündels auf HOPG, **D:** Linienprofil 2

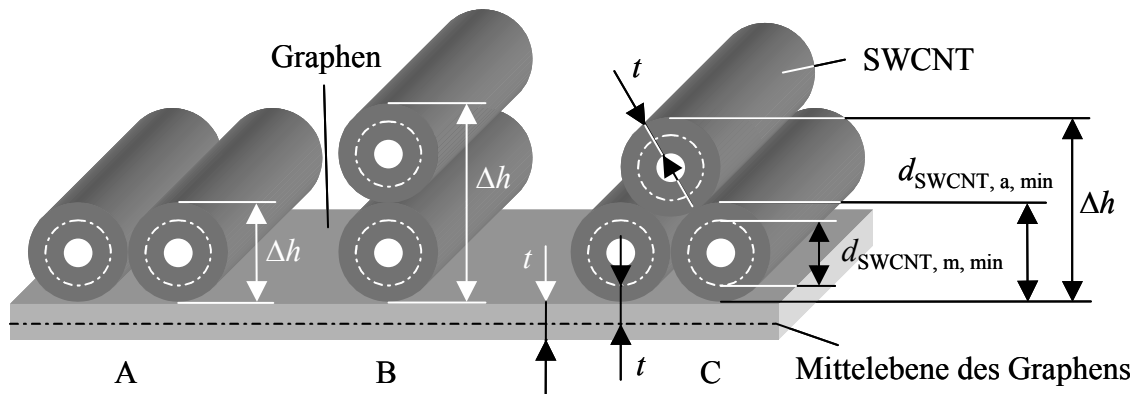
Zur Bestimmung des Anzahlverhältnisses von einzelnen SWCNTs zu Bündeln muss anhand des mit dem AFM gemessenen Höhenunterschieds  $\Delta h$  (s. Abb. 4.10, B, D) entschieden werden, ob es sich beim vermessenen Objekt um eine einzelne SWCNT oder ein Bündel handelt.

Zur Durchführung der genannten Zuordnung ist ein Entscheidungskriterium notwendig, welches im Folgenden vorgestellt wird. Aufgrund der ramanpektroskopischen Untersuchungen und der Herstellerangaben ist bekannt, dass in den Suspensionen SWCNTs mit einem mittleren Durchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  von 0,6 nm bis 2,2 nm enthalten sein können. Mit der Wandstärke einer SWCNT von  $t = 0,357$  nm (s. Gl. (7.19) im Anhang 7.5) ergibt sich ein Bereich für die Außendurchmesser  $d_{\text{SWCNT}, a}$  von 1,0 nm bis 2,6 nm. Bei idealen Messbedingungen ist der Außendurchmesser einer einzelnen SWCNT mit dem gemessenen Höhenunterschied  $\Delta h$  identisch. Für einzelne SWCNTs gilt daher

$$1,0 \text{ nm} \leq \Delta h \leq 2,6 \text{ nm}. \quad (4.15)$$

Bezüglich der Festlegung des bei SWCNT-Bündeln zu erwartenden Höhenunterschieds wird zunächst davon ausgegangen, dass die Bündel ausschließlich aus SWCNTs mit minimalem

Außendurchmesser ( $d_{\text{SWCNT}, a, \min} = 1,0 \text{ nm}$ , s. Gl. (4.15)) aufgebaut sind. Bei einem Bündel, das aus zwei derartigen SWCNTs besteht, werden zunächst zwei Grenzfälle, wie das Bündel auf dem Substrat zu liegen kommen kann, unterschieden (s. Abb. 4.11 A, B). Es besteht weiterhin die Möglichkeit, dass das Bündel verdreht ist und die beiden dargestellten Grenzfälle periodisch entlang der Röhre ineinander übergehen. Der Fall eines verdrehten Bündels, der am wahrscheinlichsten eingeschätzt wird, wird sich in einer AFM-Aufnahme durch eine quasi periodisch ändernde Höhendifferenz  $\Delta h$  entlang der Röhre darstellen, was jedoch nicht beobachtet werden konnte. Darüber hinaus ist die Existenz eines Bündels, das aus drei SWCNTs aufgebaut ist, aus energetischen Gründen wahrscheinlicher als ein Bündel aus zwei SWCNTs. Die in Abb. 4.11 A und B dargestellten Fälle und der Fall eines verdrehten Bündels werden daher ausgeschlossen.



**Abb. 4.11:** **A, B:** Grenzfälle für die Abscheidung eines SWCNT-Bündels, das aus zwei SWCNTs aufgebaut ist, auf einem HOPG-Substrat (Graphen), **C:** Auf einem HOPG-Substrat abgeschiedenes SWCNT-Bündel, das aus drei SWCNTs mit minimalem Durchmesser besteht, mit minimaler Höhendifferenz  $\Delta h$

Die kleinste zu erwartende Höhendifferenz bei einem Bündel, das aus drei SWCNTs mit einem Außendurchmesser von 1,0 nm besteht, tritt bei dem in Abb. 4.11 C dargestellten Fall auf.

Die Höhendifferenz für SWCNT-Bündel ergibt sich danach zu

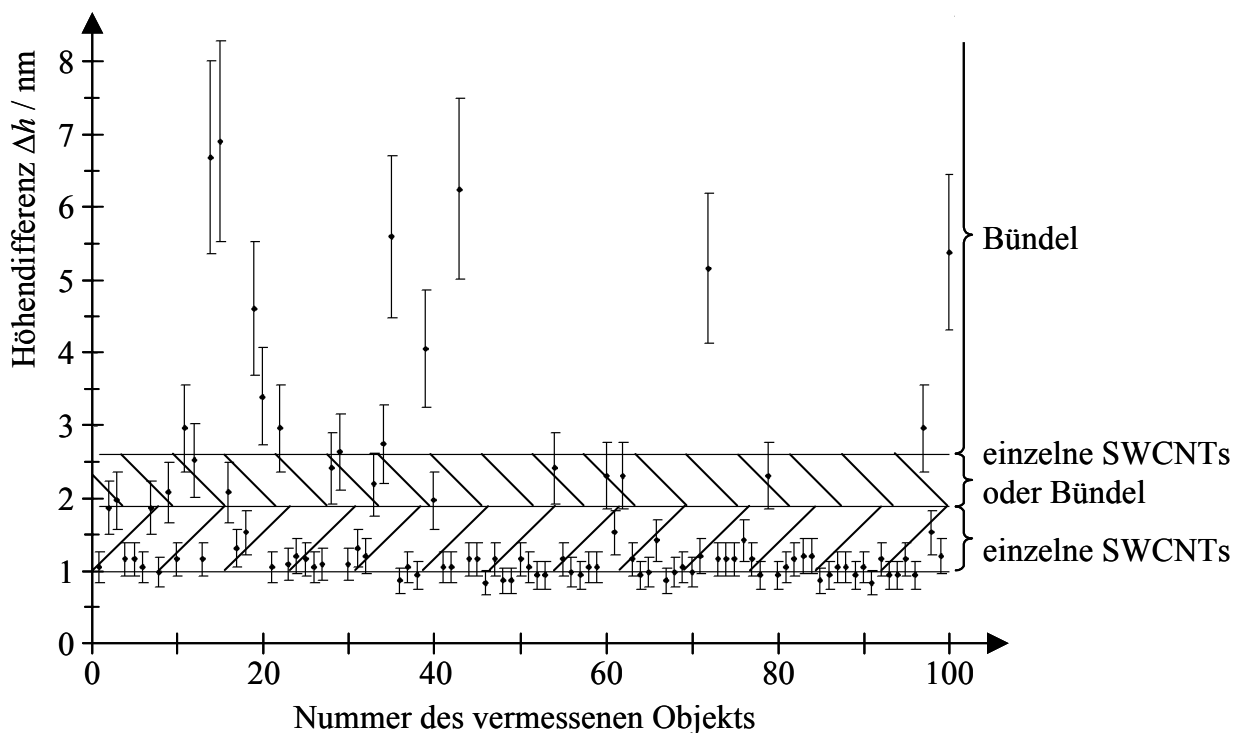
$$\Delta h \geq \left(1 + \frac{1}{2} \sqrt{3}\right) d_{\text{SWCNT}, a, \min} = 1,9 \text{ nm} . \quad (4.16)$$

Aus Gl. (4.15) und Gl. (4.16) ergibt sich nun das in Tab. 4.8 zusammengestellte Entscheidungskriterium.

einzelne SWCNT	$1,0 \text{ nm} \leq \Delta h < 1,9 \text{ nm}$	(4.17)
einzelne SWCNT oder Bündel	$1,9 \text{ nm} \leq \Delta h \leq 2,6 \text{ nm}$	(4.18)
Bündel	$\Delta h > 2,6 \text{ nm}$	(4.19)

**Tab. 4.8:** Entscheidungskriterium für die Zuordnung der Höhendifferenz  $\Delta h$  zu einer einzelnen SWCNT bzw. einem Bündel

In Abb. 4.12 sind die Höhendifferenzen von 100 vermessenen SWCNTs bzw. SWCNT-Bündeln dargestellt; weiterhin sind die entsprechenden Bereiche des Entscheidungskriteriums aus Tab. 4.8 markiert.



**Abb. 4.12:** Höhendifferenz (Messwert mit Messunsicherheit) von 100 vermessenen SWCNTs bzw. SWCNT-Bündeln

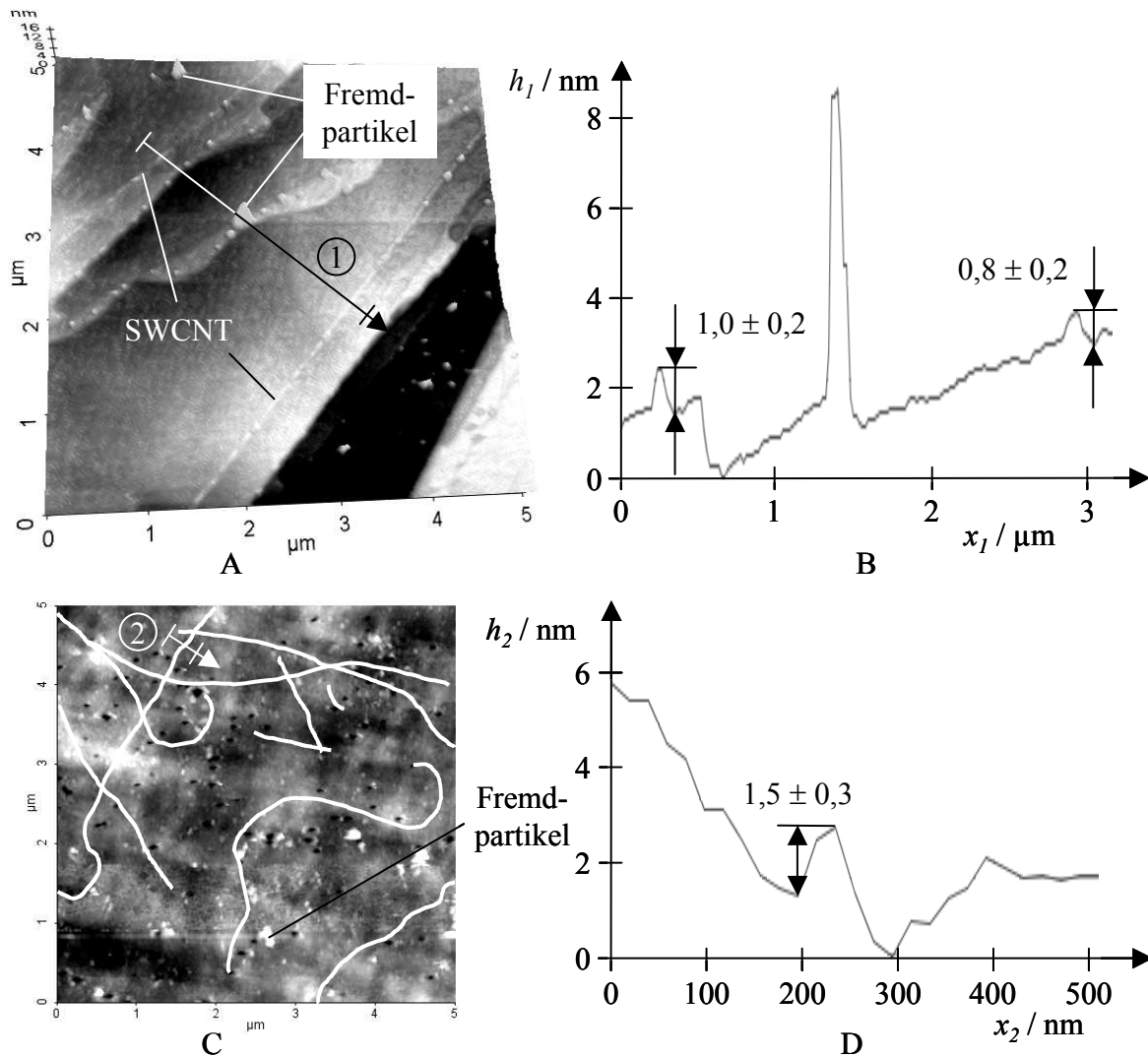
Aus den in Abb. 4.12 dargestellten Daten ergibt sich, dass die im Durchschnitt in den Suspensionen enthaltenen SWCNT-Objekte zu  $(73 \div 91)$  % einzelne SWCNTs und zu  $(9 \div 27)$  % SWCNT-Bündel darstellen.

Darüber hinaus kann aus den für die Charakterisierung von Suspensionen angefertigten AFM-Aufnahmen geschlossen werden, dass die Mehrzahl der in den Suspensionen enthaltenen SWCNTs eine Länge  $l_{\text{SWCNT}}$  von größer als  $4 \mu\text{m}$  aufweisen. In Abb. 4.13 (A und C) sind zwei typische solcher AFM-Aufnahmen (Topographie) dargestellt, wobei in Abb. 4.13 (C) die SWCNTs durch weiße Linien hervorgehoben sind. Die Länge der SWCNTs kann durch einen Vergleich der CNTs mit den Längenskalen an den linken bzw. unteren Bildrändern abge-



schätzt werden. Die Linienprofile in Abb. 4.13 (B und D) machen deutlich, dass es sich um einzelne SWCNTs und nicht um Bündel handelt.

Eine Länge von 4  $\mu\text{m}$  stellt für SWCNTs, die suspendiert wurden, eine äußerst große Länge dar; bei der üblicherweise durchgeführten Suspendierung mittels Ultraschall ist die Länge von ca. 80 % der SWCNTs kleiner als 1  $\mu\text{m}$ . Das im Rahmen der hier diskutierten AFM-Untersuchungen erzielte Ergebnis zur Länge der SWCNTs wird auch durch die Abscheidungsversuche in Abschnitt 4.4 (s. Abb. 4.23) bestätigt.



**Abb. 4.13:** **A:** AFM-Aufnahme (Topographie) sehr langer SWCNTs auf einem HOPG-Substrat, **B:** Linienprofil 1, **C:** AFM-Aufnahme (Topographie) sehr langer SWCNTs auf einer Filtermembran, **D:** Linienprofil 2

Auf den angefertigten AFM-Aufnahmen sind weiterhin nur eine relativ geringe Anzahl von Fremdpartikeln zu finden (s. Abb. 4.10 (A und C) und Abb. 4.13 (A und C)), was eine erfolgreiche Reinigung der Suspensionen mit Hilfe der Ultrazentrifugation bestätigt.

In einer Zusammenfassung der Abschnitte 4.3.1 bis 4.3.4 lässt sich festhalten, dass es im Rahmen der vorliegenden Dissertation gelungen ist, nur durch eine High-shear-Suspendierung SWCNT-Suspensionen herzustellen, die einzelne SWCNTs enthalten, wobei die Länge der meisten der SWCNTs größer als 4  $\mu\text{m}$  ist. Hierdurch wird ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Forschung erzielt. Die in den Suspensionen nach der Ultrazentrifugation enthaltenen SWCNT-Objekte stellen zu (73  $\div$  91) % einzelne SWCNTs dar, was unter Zuhilfenahme eines Entscheidungskriteriums ermittelt wurde. Die mittleren Durchmesser  $d_{\text{SWCNT}, m}$  der SWCNTs liegen im Bereich von 0,6 nm bis 2,1 nm und die SWCNTs weisen eine relativ große Defektdichte auf. In den Suspensionen sind nach der Reinigung durch Ultrazentrifugation nur eine sehr geringe Anzahl an Fremdpartikeln enthalten. Durch ein neu entwickeltes Modell ist es erstmals möglich, die notwendige Tensidkonzentration für eine SWCNT-Suspension rechnerisch zu bestimmen. Für die Suspendierung und Ultrazentrifugation wurden entsprechende Prozessparameter ermittelt.

#### **4.3.5 Neue Methode zum effizienten Nachweis von einzelnen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren in einer Suspension**

Der Nachweis von einzelnen SWCNTs in einer Suspension (nach Abscheidung der Kohlenstoff-Nanoröhren auf einem Substrat) über AFM ist äußerst zeitaufwändig. Im Folgenden wird daher eine Methode zum effizienten Nachweis von einzelnen SWCNTs in einer Suspension vorgestellt.

Mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) ist es möglich, die Durchmesser-Verteilung von suspendierten sphärischen Partikeln mit Abmessungen im Submikrometerbereich und eindeutig definiertem Lichtstreuverhalten zu bestimmen. Hierzu wird die Brownsche Molekularbewegung der Partikel ausgenutzt. Bei gleicher Temperatur und Viskosität einer Suspension bewegen sich die darin enthaltenen Partikel mit großem Durchmesser langsamer als solche mit kleinem.

Zur Bestimmung der Durchmesser-Verteilung wird die Suspension mit einem Laser bestrahlt und die Intensität des von den Partikeln gestreuten Lichts als Funktion der Zeit durch eine Lochblende registriert. Bei einer Suspension, die vorwiegend Partikel mit großem Durchmesser enthält, verlaufen die Intensitätsschwankungen aufgrund der geringeren Partikelgeschwindigkeit langsamer als bei einer Suspension aus vorwiegend kleinen Partikeln. Da die PCS auf der Brownschen Molekularbewegung basiert, handelt es sich bei der ermittelten Durchmesser-Verteilung um die Verteilung der hydrodynamischen Durchmesser der Partikel. Der hydrodynamische Durchmesser ist die Grundlage für die Beschreibung des Bewegungsverhaltens von Partikeln in einer Flüssigkeit (nach [Raw 94]).

Aus den über die PCS gemessenen Daten kann ein Diagramm berechnet werden, in dem die relative Häufigkeit  $h(d_{\text{hydro}})$  der hydrodynamischen Partikeldurchmesser in Abhängigkeit von  $d_{\text{hydro}}$  aufgetragen ist:

$$h(d_{\text{hydro}}) = \frac{N_{\text{Par}}(d_{\text{hydro}})}{N_{\text{Par}}(\bar{d}_{\text{D, hydro}})} \quad (4.20)$$

$N_{\text{Par}}(d_{\text{hydro}})$  Anzahl der Partikel mit einem bestimmten hydrodynamischen Durchmesser  $d_{\text{hydro}}$

$N_{\text{Par}}(\bar{d}_{\text{D, hydro}})$  Anzahl der Partikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser  $d_{\text{hydro}}$ , der dem empirische Modalwert<sup>1</sup>  $\bar{d}_{\text{D, hydro}}$  entspricht.

Darüber hinaus kann aus dem gemessenen Intensitätsverlauf weiterhin der anzahlgewichtete empirische Median<sup>2</sup>  $\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}$  und die empirische Standardabweichung  $\sigma$  der hydrodynamischen Durchmesser ermittelt werden (nach [Raw 94]).

Für Partikel, deren Durchmesser  $d$  kleiner als ein Zehntel der Wellenlänge des verwendeten Laserlichts ist, gilt für die Intensität  $I_{\text{streu, PCS}}$  des gestreuten Lichts [Raw 94]:

$$I_{\text{streu, PCS}} \sim d^6. \quad (4.21)$$

Aufgrund des in Gl. (4.21) beschriebenen Zusammenhangs kann bei Suspensionen mit Partikeln, deren Durchmesser stark voneinander abweichenden, das Streulicht der Partikel mit kleineren Durchmessern in der Regel nicht mehr detektiert werden. Die PCS ist daher gut für monomodale<sup>3</sup> Proben mit einer empirischen Varianz<sup>4</sup> von

$$\sigma^2 < 0,3 \cdot [\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}]^2 \quad (4.22)$$

geeignet (nach [Raw 94]).

Die Analyse der Suspensionen wurde mit dem Gerät ALV-NIBS der Fa. Malvern Instruments Ltd. durchgeführt ( $\lambda_{\text{Laser}} = 632,8 \text{ nm}$ ,  $E_{\text{Laser}} = 1,959 \text{ eV}$ ).

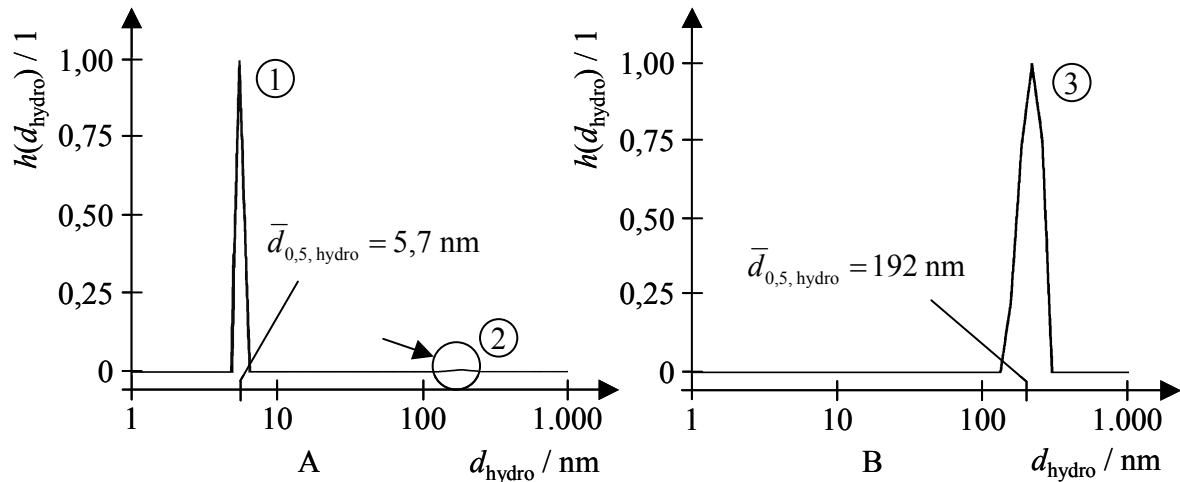
In Abb. 4.14 (A) ist beispielhaft die reproduzierbare Partikelgrößenverteilung einer SWCNT-Suspension und in Abb. 4.14 (B) die der entsprechenden SDBS-Lösung dargestellt. Die Tensidlösung und die Suspension sind mit den in Abschnitt 4.3.3 dokumentierten Prozessparametern hergestellt.

<sup>1</sup> Derjenige hydrodynamische Durchmesser  $d_{\text{hydro}}$ , der am häufigsten vorkommt (nach [Rug 96])

<sup>2</sup> Wert bei einer stetigen Zufallsgröße, für den gilt, dass auf dessen rechter und linker Seite die Flächeninhalte unter der Verteilungsdichte identisch sind (nach [Rug 96])

<sup>3</sup> Es tritt nur ein Peak in der Partikelgrößenverteilung auf [Raw 94].

<sup>4</sup> Der Ausdruck  $[\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}]^2$  in Gl. (4.22) steht für die quadrierte Einheit der Größe  $\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}$ . Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gilt:  $[\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}]^2 = \text{nm}^2$ .



**Abb. 4.14:** **A:** Partikelgrößenverteilung einer ultrazentrifugierten SWCNT-Suspension, **B:** Partikelgrößenverteilung einer SDBS-Lösung mit einer Konzentration von  $c_{\text{SDBS}} = 2,69 \text{ g/l}$

In Abb. 4.14 (A) sind ein stark ausgeprägter Peak (1) und ein sehr schwach ausgeprägter Peak (2) zu erkennen. Die Daten des Peaks 1 sind in Tab. 4.9 zusammengestellt; der Peak 2 liegt bei einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 200 nm und weist eine sehr schwache Ausprägung auf. Die hergestellten SWCNT-Suspensionen können daher als monomodal angesehen werden und sind mit der angegebenen Varianz gut für eine PCS geeignet. Die untersuchten SDBS-Lösungen sind ebenfalls monomodal; die Proben sind jedoch aufgrund einer Varianz von  $\sigma^2 = 3 \text{ nm}^2$  weniger gut für eine PCS geeignet (s. Gl.(4.22)).

	$d_{\text{hydro, min}} / \text{nm}$	$d_{\text{hydro, max}} / \text{nm}$	$\bar{d}_{0,5, \text{hydro}} / \text{nm}$	$\sigma^2 / \text{nm}^2$	$\sigma / \text{nm}$
SWCNT-Suspension (Peak 1)	ca. 4,8	ca. 6,3	5,7	0,2	0,4
SDBS-Lösung (Peak 3)	ca. 120	ca. 280	192	3	1,7

**Tab. 4.9:** Daten der Peaks 1 und 3 aus Abb. 4.14

Aufgrund der eingestellten Tensidkonzentration liegen in beiden untersuchten Flüssigkeiten sowohl SDBS-Monomere als auch kugelförmige SDBS-Mizellen vor. Über den Vergleich des Diagramms der Suspension mit dem der Tensidlösung kann zunächst festgestellt werden, dass Peak 1 im Diagramm der Suspension nicht von der SDBS-Lösung verursacht wird. Der Peak muss daher von den Teilen des SWCNT-Rohmaterials stammen, die nach der Ultrazentrifugation noch in der Suspension enthalten sind. Weiterhin liegt es nahe, dass Peak 2 bzw. 3 aufgrund des nahezu identischen Medians  $\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}$  von ca. 200 nm von den gleichen Partikeln hervorgerufen wird. Es kann angenommen werden, dass die Peaks 2 bzw. 3 nicht von Mizellen (Durchmesser ca. 4,2 nm, s. Abb. 4.4), sondern von einer sehr geringen Anzahl an Fremdpartikeln in der SDBS-Lösung verursacht werden.

Als Ursache für Peak 1 kommen generell einzelne SWCNTs, SWCNT-Bündel und Verunreinigungen im Rohmaterial in Frage. Auf AFM-Aufnahmen, die auf der Grundlage der in Abschnitt 4.3.4 diskutierten Abscheidungsmethode entstanden sind, sind im Wesentlichen einzelne SWCNTs bzw. Bündel und im Vergleich dazu nahezu keine Verunreinigungen aus dem Rohmaterial zu sehen (s. Abb. 4.10 als repräsentative Beispielaufnahme). Daraus ergibt sich, dass der angesprochene Peak von einzelnen SWCNTs bzw. Bündeln hervorgerufen wird.

In [Rei 04] wird berichtet, dass SWCNTs Licht absorbieren, dessen elektrischer Feldstärkevektor parallel zur Röhrenachse schwingt; ist der elektrische Feldstärkevektor hingegen senkrecht zur Röhrenachse ausgerichtet, so findet nahezu keine Absorption statt. Bei einer PCS wird zur Analyse der Durchmesser das Licht verwendet, das von den Partikeln zurückgestreut wird und demzufolge nicht absorbiert worden ist.

Hieraus folgt, dass aus dem für die Analyse zur Verfügung stehenden Lichts keine Informationen über die Länge der SWCNTs enthalten sein können. Da die SWCNTs bzw. die Bündel in der Suspension nicht ausgerichtet sind, erscheinen SWCNTs bzw. Bündel bezüglich des Lichtstreuerverhaltens als sphärische Partikel. Die mit Hilfe der PCS gewonnenen Informationen stammen daher in erster Linie von der radialen Ausdehnung der SWCNTs bzw. der Bündel.

Die Kohlenstoff-Nanoröhren bzw. die Bündel sind in der Suspension von einer Tensidschicht umgeben, wobei angenommen werden kann, dass sich die Tensidschicht mit den CNTs in der Suspension mitbewegt. Da mit Hilfe der PCS eine hydrodynamische Partikelgröße bestimmt wird, folgt, dass die hiermit ermittelten Durchmesser den Durchmessern von einzelnen SWCNTs bzw. Bündeln mit SDBS-Schicht zugeordnet werden können.

Der mittlere Abstand  $l_{\text{SDBS}}$  der Kopfgruppe eines adsorbierten SDBS-Moleküls von der Außenseite einer SWCNT (s. Abb. 7.7 (B) und Abb. 7.8 (A)) kann mit [OCo 02], [Dre 01a], [PSE 05b] und [PSE 05c] zu

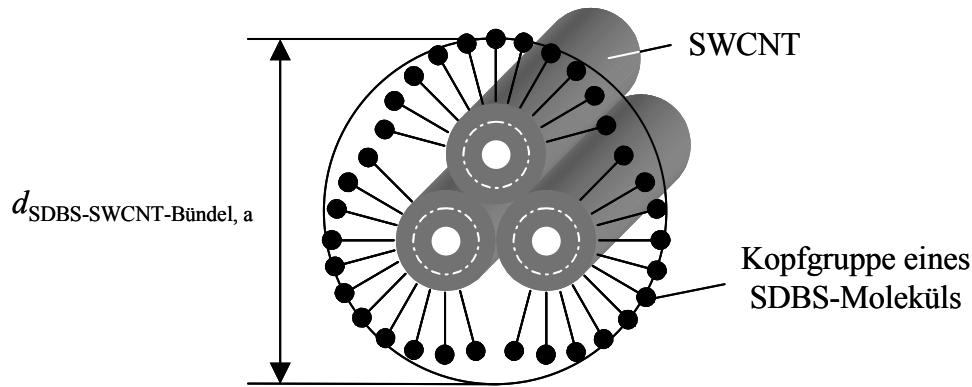
$$l_{\text{SDBS}} = 2,1 \text{ nm} \quad (4.23)$$

bestimmt werden. Die Größe  $l_{\text{SDBS}}$  entspricht in etwa der Länge eines SDBS-Moleküls. Mit einem Durchmesserbereich der in den Suspensionen enthaltenen SWCNTs von  $d_{\text{SWCNT}, m} = (0,6 \div 2,2) \text{ nm}$  (s. Tab. 4.7) ergeben sich die in Tab. 4.10 zusammengestellten Außendurchmesser  $d_{\text{SDBS-SWCNT}, a}$  verschiedener SDBS-SWCNTs.

$d_{\text{SWCNT}, m} / \text{nm}$	$d_{\text{SDBS-SWCNT}, a} / \text{nm}$
0,6	4,8
1,5	5,7
2,2	6,4

**Tab. 4.10:** Außendurchmesser unterschiedlicher SDBS-SWCNTs

Bei einem Bündel, das aus drei SWCNTs mit mittleren Durchmessern von 0,6 nm besteht, ergibt sich ein Außendurchmesser  $d_{\text{SDBS-SWCNT-Bündel}, a}$  mit SDBS-Schicht von ca. 6,3 nm (Anordnung der SWCNTs im Bündel s. Abb. 4.15).



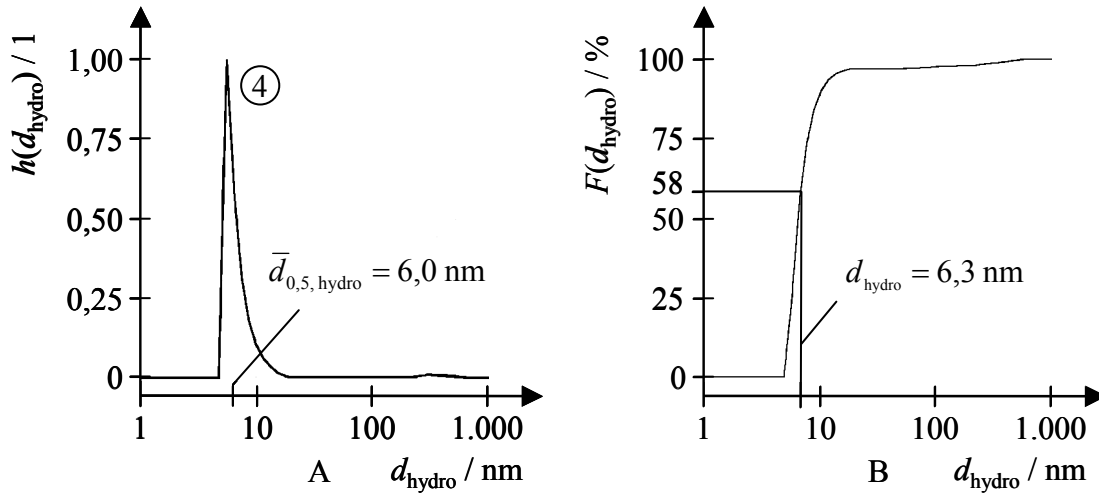
**Abb. 4.15:** Schematisch dargestelltes SWCNT-Bündel aus drei SWCNTs mit teilweise eingezeichneter SDBS-Schicht und eingezeichnetem hydrodynamischem Durchmesser, keine maßstabsgetreue Darstellung

Der über die PCS bestimmte minimale hydrodynamische Durchmesser  $d_{\text{hydro, min}}$  beträgt ca. 4,8 nm (s. Tab. 4.9) und ist mit dem minimalen Außendurchmesser  $d_{\text{SDBS-SWCNT, a}}$  einer SDBS-SWCNT (s. Tab. 4.10) identisch. Gleiches gilt für die maximalen Durchmesser, wobei hier eine zu vernachlässigende Differenz von ca. 0,1 nm besteht. Es kann daher die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die über die PCS ermittelten hydrodynamischen Durchmesser von einzelnen SDBS-SWCNTs und nicht von SDBS-SWCNT-Bündeln stammen.

Die PCS mit der im Rahmen der Dissertation entwickelten Interpretation der Messergebnisse stellt damit eine Methode zum Nachweis von einzelnen SWCNTs in einer Suspension dar. Die Analysezeit beträgt ca. 20 min und es wird ein Suspensionsvolumen von ca. 100 nl analysiert. Die Vorteile der Methode im Vergleich zur vorgestellten Rasterkraftmikroskopie sind u. a. eine deutlich geringere Analysezeit (AFM ca. 8 h) und die Untersuchung eines erheblich größeren Volumens der Suspension (AFM ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  nl). Im Vergleich zu der in der Literatur oft angewendeten Absorptionsspektroskopie, mit der durch die Breite von Peaks empirisch abgeschätzt wird, ob die Mehrzahl der SWCNT-Objekte in einer Suspension einzelne SWCNTs darstellen (nach [OC02]), liefert die PCS eine Partikelgrößenverteilung. D. h. es kann eindeutig und effizient bestimmt werden, wie viele SWCNT-Objekte in einer Suspension einzelne SWCNTs bzw. SWCNT-Bündel darstellen.

Die in Abb. 4.14 (A) dargestellte Durchmesserverteilung weist ab einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 6,3 nm (minimaler Außendurchmesser eines SDBS-SWCNT-Bündels) bis zu einem hydrodynamischen Durchmesser von ca. 120 nm eine relative Häufigkeit von Null auf. Es liegen daher nahe 100 % der SWCNT-Objekte in der Suspension in Form von einzelnen SWCNTs vor. Im Vergleich hierzu ergab die AFM-Charakterisierung, dass lediglich (73 ÷ 91) % der SWCNT-Objekte in der Suspension als einzelne Kohlenstoff-Nanoröhren vorliegen. Die Diskrepanz kann zum einen durch eine zu geringe Anzahl an mit dem AFM vermessenen Röhren erklärt werden. Zum anderen kann es durch die Entfernung der Tenside vom HOPG-Substrat durch das Spülen mit Ultra-Reinstwasser zu einer Reagglomeration von abgeschiedenen SWCNTs, die nicht ausreichend genug auf dem HOPG gehaftet haben, gekommen sein.

Mit Hilfe der PCS wurde auch die Langzeitstabilität der hergestellten Suspensionen untersucht. In Abb. 4.16 ist die Durchmesserverteilung der SWCNT-Suspension, die Abb. 4.14 (A) zugrunde liegt, dargestellt; zwischen beiden Analysen liegt jedoch ein Zeitraum von 64 Tagen.



**Abb. 4.16:** A: Partikelgrößenverteilung der SWCNT-Suspension, die Abb. 4.14 (A) zugrunde liegt, jedoch 64 Tage später, B: Relative Summenhäufigkeit  $F(d_{\text{hydro}})$  der Verteilung aus (A)

Die entsprechenden Daten des Peaks 4 sind in Tab 4.11 zusammengestellt.

	$d_{\text{hydro, min}} / \text{nm}$	$d_{\text{hydro, max}} / \text{nm}$	$\bar{d}_{0,5, \text{hydro}} / \text{nm}$	$\sigma^2 / \text{nm}^2$	$\sigma / \text{nm}$
SWCNT-Suspension (Peak 4)	ca. 4,6	ca. 21	6,0	0,1	0,3

**Tab. 4.11:** Daten des Peaks 4 aus Abb. 4.16

Wird davon ausgegangen, dass alle Objekte mit einem hydrodynamischen Durchmesser von größer gleich 6,3 nm SWCNT-Bündel darstellen, so ergibt sich aus Abb. 4.16 (B), dass ca. 58 % der vermessenen SWCNT-Objekte einzelne SWCNTs darstellen. Es hat folglich innerhalb des untersuchten Zeitraums von ca. zwei Monaten eine Reagglomeration der SWCNTs stattgefunden. Die Vergrößerung des Durchmessers  $\bar{d}_{0,5, \text{hydro}}$  von 5,7 nm (s. Abb. 4.14, A) um 0,3 nm auf 6,0 nm (Vergrößerung um ca. 5 %) kann vernachlässigt werden, da es sich hier um Abmessungen im Nanometerbereich handelt.

Mit der PCS ist es damit möglich, die Langzeitstabilität von SWCNT-Suspensionen effizient zu analysieren. Hierdurch wird ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Forschung erzielt.

Nachdem es mit den in Abschnitt 4.3.3 festgelegten Prozessparametern möglich ist, erfolgreich SWCNT-Suspensionen herzustellen, die überwiegend sehr lange und nahezu nur einzelne SWCNTs enthalten, können im nächsten Abschnitt metallische SWCNTs aus den Suspensionen auf Stegstrukturen abgeschieden werden.

## 4.4 Abscheidung sehr langer metallischer und ausgerichteter einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren über große Bereiche

Zur Realisierung von Aktorschichten bzw. aktiven Elektroden müssen aus einer gereinigten Suspension ausgerichtete metallische SWCNTs auf entsprechenden Stegstrukturen abgeschieden werden. Die Abscheidung soll in einem Prozessschritt mit Hilfe von AC-Dielektrophorese durchgeführt werden.

In den folgenden Abschnitten wird zunächst auf die zur Abscheidung entwickelten Stegstrukturen eingegangen. Anschließend werden eine neue technische Umgebung zur Abscheidung der CNTs, die Bestimmung der Übergangsfrequenz unter Berücksichtigung toleranzbehafteter Eingangsgrößen und der verwendete Prozessablauf mit entsprechenden Prozessparametern erläutert. Im weiteren Verlauf werden wichtige Ergebnisse zur Charakterisierung der abgeschiedenen SWCNTs diskutiert. Der Abschnitt schließt mit der Vorstellung einer neuen Methode zur effizienten Charakterisierung abgeschiedener SWCNTs über große Bereiche.

### 4.4.1 Entwicklung von Elektrodenfeldern für die Abscheidung

Die in Abschnitt 2.1 eingeführten Stegstrukturen zur mechanischen und elektrischen Kopplung der SWCNTs werden im Folgenden als Elektrodenstrukturen bezeichnet. Mehrere Elektroden bilden ein sogenanntes Elektrodenfeld.

#### Materialauswahl

Für die Kontaktierung von abgeschiedenen SWCNTs kommen die Elemente Titan, Chrom, Nickel und Niob in Frage. Das Metall für die Kontaktierung soll dabei galvanisch auf den Elektrodenfeldern aufgebracht werden.

Das galvanische Abscheiden von Titan ist nur aus einer Salzschieme bei Temperaturen von 700 °C bis 940 °C erfolgreich möglich und beim Element Niob ist aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie zur Clusterbildung keine zufriedenstellende Galvanik zu erwarten (nach [Kar 00]). Für die Kontaktierung der SWCNTs kommen daher nur die Elemente Chrom und Nickel in die nähere Auswahl.

Aus Sicht der Galvanik ist das Element Nickel gegenüber dem Element Chrom zu bevorzugen, da der Abscheidungsprozess besser beherrschbar ist. Da Nickelkarbid darüber hinaus elektrisch leitend ist, wird Nickel für die galvanische Kontaktierung der SWCNTs verwendet. Weiterhin wird Kupfer - aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit - als Vergleichselektrodenmaterial eingesetzt.

Die Elektrodenfelder wurden auf einem oxidierten Siliziumwafer aufgebaut, wobei als Haftvermittlungsschicht für die Nickel- und Kupferstrukturen Titanitrid (Schichtdicke ca. 25 nm) verwendet wurde.

#### Geometrie und Herstellung

Zum Erreichen einer großen axialen Längenänderung des Aktors bei gegebenen Abmessungen ist es sinnvoll, die Elektrodenbreite  $a$  (Abb. 4.17, B) möglichst klein und den Elektrodenabstand  $b$  möglichst groß zu gestalten. Der Elektrodenabstand  $b$  muss darüber hinaus an die Längenverteilung der SWCNTs in der Suspension angepasst sein, sodass viele



SWCNTs benachbarte Elektroden verbinden. Eine weitere Randbedingung für die Abmessung  $b$  ist die Lage des Schwerpunkts einer SWCNT in x-Richtung relativ zu den Elektroden nach der Abscheidung. Da die genannte Fragestellung zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit noch nicht abschließend geklärt ist und da weiterhin die Längenverteilung der SWCNTs in der Suspension unbekannt ist, wurden Elektrodenfelder mit unterschiedlichen Elektrodenabständen  $b$  konzipiert.

Das grundlegende Design eines Elektrodenfelds ist in Abb. 4.17 (B) dargestellt. Jedes der Elektrodenfelder besteht aus elf Elektroden, wodurch sich zehn Elektrodenzwischenräume für die Abscheidung der SWCNTs ergeben. Zur Minimierung von unerwünschten Verzerrungen des elektrischen Felds im zentralen Bereich des Elektrodenfelds, wurde die Elektrodenüberlappung  $c$  und der Abstand  $d$  zwischen den Enden der Zuleitungen wie folgt gewählt:

$$c = 20 b \quad (4.24)$$

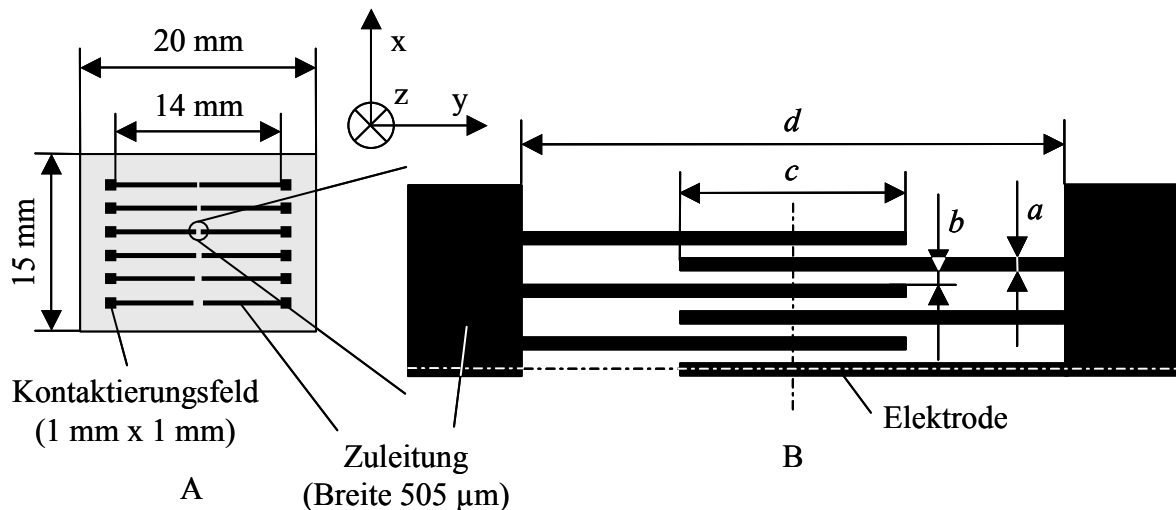
$$d = 100 b. \quad (4.25)$$

Die nominellen Abmessungen  $a$  bis  $d$  der unterschiedlichen Elektrodenfelder sind in Tab. 4.12 zusammengestellt.

Nr.	Elektrodenbreite $a / \mu\text{m}$	Elektrodenabstand $b / \mu\text{m}$	Elektrodenüberlappung $c / \mu\text{m}$	Abstand $d$ der Enden der Zuleitungen / $\mu\text{m}$
1	1	1	20	100
2	2	2	40	200
3	3	3	60	300
4	4	4	80	400
5	5	5	100	500
6	5	7	140	700

**Tab. 4.12:** Nominelle Abmessungen der Elektrodenfelder Eins bis Sechs

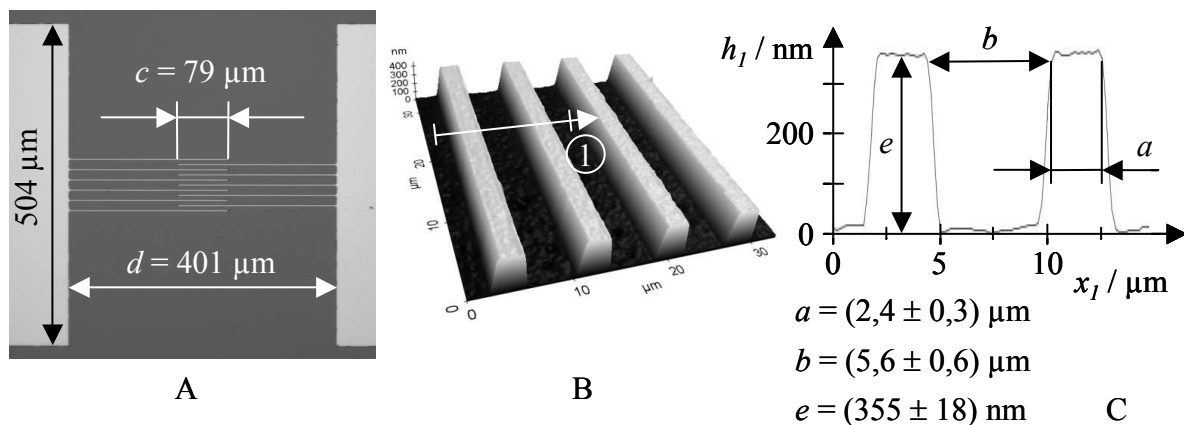
Die Schichtdicke  $e$  der Strukturen wurde mit 300 nm festgelegt und die unterschiedlichen Elektrodenfelder sind auf einem Chip integriert (Abb. 4.17, A).



**Abb. 4.17:** **A:** Chip mit sechs Elektrodenfeldern und entsprechenden Zuleitungen, **B:** Obere Hälfte des Bereichs zwischen den Enden der Zuleitungen eines Elektrodenfelds (keine maßstabsgetreue Darstellung)

Die beschriebenen Mikrostrukturen wurden vom Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe über die Standardverfahren Sputtern, optische Lithographie und Ätzen hergestellt. In Abb. 4.18 sind einige Aufnahmen der Strukturen zusammengestellt.

Die Abweichungen zwischen den Soll- und den Istabmessungen sind durch eine nicht optimierte Herstellung der Strukturen zu erklären, was jedoch für die Abscheidung der SWCNTs keine Einschränkung darstellt.



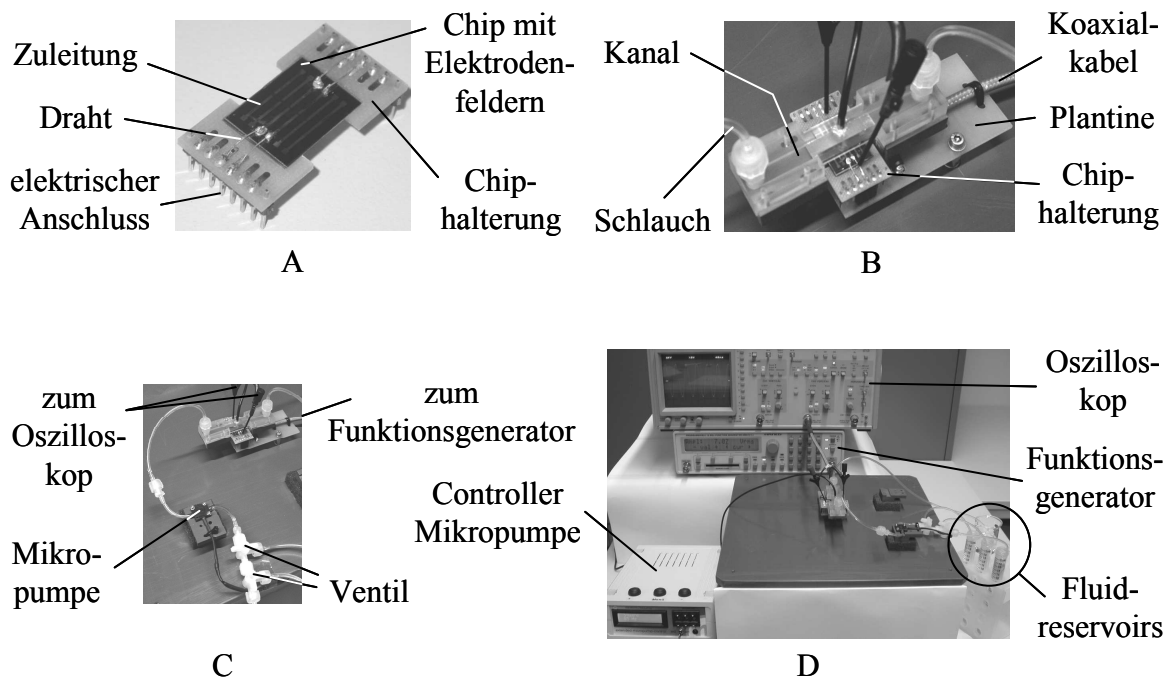
**Abb. 4.18:** **A:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Elektrodenfelds Nr. 4 aus Nickel mit entsprechenden Zuleitungen, **B:** AFM-Aufnahme (Topographie) des zentralen Bereichs eines Elektrodenfelds Nr. 4 aus Kupfer, **C:** AFM-Linienprofil 1

#### 4.4.2 Entwicklung einer automatisierbaren Umgebung zur Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit

Der im vorigen Abschnitt beschriebene Chip mit unterschiedlichen Elektrodenfeldern wird zur Integration in einen Versuchsaufbau auf eine Chiphalterung aufgeklebt und mit den elek-

trischen Anschlüssen der Chiphalterung verbunden (Abb. 4.19, A). Die Chiphalterung wird zum Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen benachbarten Elektroden auf eine Platine aufgesteckt (Abb. 4.19, B).

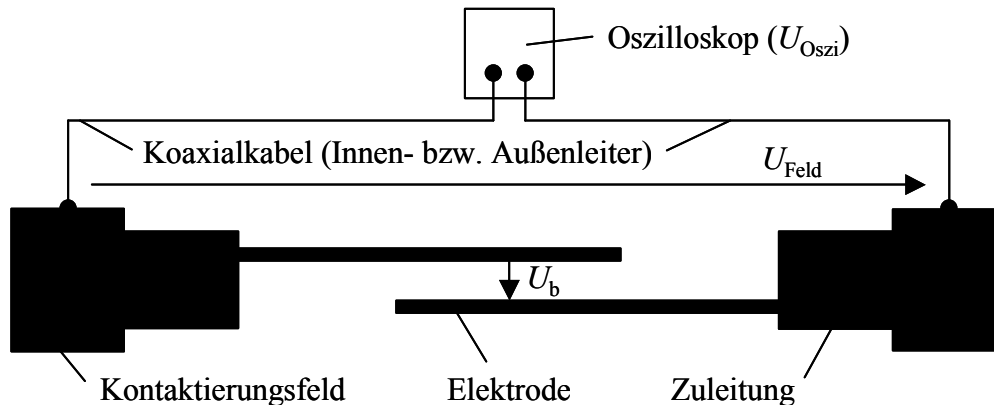
Als Spannungsquelle für die hochfrequente Wechselspannung wurde der Funktionsgenerator HM8131-2 der Fa. HAMEG GmbH eingesetzt (Amplitude Quellenspannung:  $10 \text{ mV} \leq \hat{u}_q \leq 10 \text{ V}$ , Frequenz:  $100 \text{ } \mu\text{Hz} \leq f \leq 15 \text{ MHz}$ , Ausgangsimpedanz:  $50 \text{ } \Omega$ ). Die elektrische Verbindung zwischen dem Funktionsgenerator und der Platine wurde über ein Koaxialkabel vom Typ RG 400 / U (Impedanz  $Z_0 = 50 \text{ } \Omega$ , Länge  $0,15 \text{ m}$ ) realisiert. Die elektrische Verschaltung muss so ausgeführt sein, dass die Ausgangsspannung des Funktionsgenerators zwischen den Kontaktierungsfeldern und somit zwischen jeweils benachbarten Elektroden des Elektrodenfelds anliegt. Zur Bestimmung der elektrischen Spannung  $U_{\text{Feld}}$ , die am Elektrodenfeld anliegt, kam ein Oszilloskop zum Einsatz, das über ein Koaxialkabel RG 400 / U (Länge  $0,15 \text{ m}$ ) an den Kontaktierungsfeldern des Elektrodenfelds angeschlossen wurde (Abb. 4.19 und Abb. 4.20).



**Abb. 4.19:** **A:** Chiphalterung mit aufgeklebtem und kontaktiertem Chip, **B:** Chiphalterung mit Platine und Kanal, **C:** Kanal mit Mikropumpe und Ventilen, **D:** Gesamtsystem zur Abscheidung von SWCNTs

Aufgrund der relativ hohen Frequenzen der eingesetzten elektrischen Felder ist der Effektivwert  $U_{\text{Osz}}$  der am Oszilloskop angezeigten Spannung nicht zwangsläufig gleich dem Effektivwert  $U_{\text{Feld}}$  (Abb. 4.20). Weiterhin kann zunächst auch nicht von einer Gleichheit des Effektivwerts  $U_b$  - der Spannung, die zwischen benachbarten Elektroden eines Elektrodenfelds anliegt - und  $U_{\text{Feld}}$  ausgegangen werden. Zur Bestimmung der Spannung  $U_b$  aus der Spannung  $U_{\text{Osz}}$  wurde eine elektrotechnische Modellierung des Versuchsaufbaus durchgeführt. Bei der Modellierung wurden die beiden Koaxialkabel, das Elektrodenfeld mit Zuleitungen und das Oszilloskop berücksichtigt. Auf die Details der Modellierung wird im Rahmen

der Dissertation nicht näher eingegangen; es sei jedoch angemerkt, dass bei der Modellierung der im System enthaltenen ohmschen Widerstände der Skineneffekt<sup>1</sup> und die Abhängigkeit der spezifischen Widerstände von der Größe des Leiterquerschnitts berücksichtigt wurden. Die Auswertung der Gleichungen der komplexen Wechselstromrechnung wurde numerisch mit Hilfe der Software mathcad<sup>®</sup> 11 [Mat 03] durchgeführt. Hieraus ergibt sich, dass die Effektivwerte  $U_{\text{Oszi}}$ ,  $U_{\text{Feld}}$  und  $U_{\text{b}}$  bis auf wenige Prozent identisch sind. Im Folgenden wird daher von der Gleichheit der genannten Spannungen ausgegangen.



**Abb. 4.20:** Wichtige elektrische Spannungen (keine maßstabsgetreue Darstellung der Mikrostrukturen)

Zur Handhabung der für die Abscheidung und Kontaktierung von SWCNTs notwendigen Fluide (Ultra-Reinstwasser, gereinigte SWCNT-Suspension, Nickelsulfamatelektrolyt) wurde ein fluidisches System entwickelt. Das Kernelement des Systems ist ein Kanal, in dem der Chip mit den Elektrodenfeldern integriert ist, sodass die entsprechenden Fluide über die Elektrodenfelder geleitet werden können (Abb. 4.19, B). Zur Realisierung einer homogenen laminaren Strömung über den Elektrodenfeldern wurden die Kanalbreite mit 6 mm, die Kanalhöhe mit 1,5 mm und die Kanallänge mit 66 mm festgelegt. Das System wird über eine Piezomikropumpe der Fa. Bartels Mikrotechnik GmbH gespeist (Typ mP5, Flüssigkeitsvolumenstrom:  $\text{ca. } 50 \text{ nl / min} \leq \dot{V} \leq 5 \text{ ml / min}$ , maximaler Förderdruck: 500 mbar) (s. Abb. 4.19, C). Für die Fittings wurde das bewährte Luer Lock-System verwendet. Das Gesamtsystem zur Abscheidung der SWCNTs ist in Abb. 4.19 (D) dargestellt.

Die entwickelte technische Umgebung für die Abscheidung von SWCNTs ist im Wesentlichen aus Standardkomponenten aufgebaut. Der Abscheidungsprozess kann durch den Einbau von z. B. Magnetventilen in das fluidische System und der Ansteuerung der Ventile, der Mikropumpe und des Funktionsgenerators über eine entsprechende Software leicht automatisiert werden.

<sup>1</sup> Stromverdrängung an die Oberfläche eines elektrischen Leiters bei Wechselspannung, wodurch der wirksame Leiterquerschnitt sinkt und der ohmsche Widerstand des Leiters ansteigt (nach [Kau 03])

#### 4.4.3 Berechnung der Übergangsfrequenz unter Berücksichtigung toleranzbehafteter Eingangsgrößen

In [KrR 04] wurde die dielektrophoretische Kraft  $\bar{F}_{\text{DEP}}$  auf eine halbleitende SWCNT für zwei spezifische elektrische Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{Sus}}$  der Suspension in Abhängigkeit der Frequenz des elektrischen Felds berechnet. Hieraus kann die Übergangsfrequenz  $f_{\text{ü}}$  bestimmt werden. Es werden jedoch in [KrR 04] teilweise keine eindeutigen Angaben darüber gemacht, welche Zahlenwerte für die übrigen Größen verwendet wurden, von denen die dielektrophoretische Kraft ebenfalls abhängt (s. Gl. (7.4) bis Gl. (7.8) im Anhang 7.2.4). Die Ergebnisse sind damit nicht auf die vorliegende Arbeit übertragbar.

Zur Bestimmung von  $f_{\text{ü}}$  wird daher nun der Realteil des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors  $A(f)$  (s. Gl. (7.5)) berechnet, da hierin die Frequenzabhängigkeit der dielektrophoretischen Kraft im interessierenden Frequenzbereich verankert ist. In Gl. (7.5) bis Gl. (7.8) sind zunächst für die Größen  $d_{\text{SWCNT}}$ ,  $l_{\text{SWCNT}}$ ,  $\varepsilon_{\text{SWCNT}}$  und  $\sigma_{\text{SWCNT}}$  die entsprechenden Größen einer tensidbeschichteten SWCNT einzusetzen. In der Literatur ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt, in wie weit die Tensidschicht zu berücksichtigen ist. Unter zu Hilfenahme von [KrR 04] können jedoch für die in Gl. (7.5) bis Gl. (7.8) benötigten Größen Zahlenwerte ermittelt werden (Tab. 4.13), wobei zwischen metallischen und halbleitenden SWCNTs zu unterscheiden ist.

S W C N T	$\text{Aspektverhältnis} \left( a_{\text{SWCNT}} = \frac{l_{\text{SWCNT}}}{d_{\text{SWCNT}}} \right): 0,4 \cdot 10^3 < a_{\text{SWCNT}} < 33,5 \cdot 10^3 \quad (4.26)$ <p>(entspricht <math>2,5 \mu\text{m} \leq l_{\text{SWCNT}} \leq 20 \mu\text{m}</math> und <math>0,6 \text{ nm} \leq d_{\text{SWCNT}} \leq 6 \text{ nm}</math>)</p>	
	metallisch	$1.000 \varepsilon_0 \leq \varepsilon_{\text{SWCNT, met}} \leq 10.000 \varepsilon_0 \quad (4.27)$ $2 \frac{\text{S}}{\text{m}} \leq \sigma_{\text{SWCNT, met}} \leq 10 \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (4.28)$
	halbleitend	$2 \varepsilon_0 \leq \varepsilon_{\text{SWCNT, halb}} \leq 6 \varepsilon_0 \quad (4.29)$ $0,25 \frac{\text{S}}{\text{m}} \leq \sigma_{\text{SWCNT, halb}} \leq 0,45 \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (4.30)$
Suspension (D <sub>2</sub> O, SDBS)	$75 \varepsilon_0 \leq \varepsilon_{\text{Sus}} \leq 85 \varepsilon_0 \quad (4.31)$	$27 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S}}{\text{m}} \leq \sigma_{\text{Sus}} \leq 31 \cdot 10^{-3} \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (4.32)$

**Tab. 4.13:** Zahlenwerte zur Beschreibung der Funktion  $A(f)$  (elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F / m}$ )

Durch die Einführung einer relativ großen Schwankungsbreite beim Aspektverhältnis  $a_{\text{SWCNT}}$  werden Röhren unterschiedlicher Durchmesser (mit und ohne Tensidschicht) und Längen berücksichtigt.

Mit Hilfe einer Sensitivitätsanalyse (totales Differential an einem bestimmten Arbeitspunkt) wurde erstmals zunächst der Einfluss der in Tab. 4.13 angegebenen Schwankungsbreiten bis zu einer Frequenz  $f$  von 100 MHz untersucht. Hiernach sind die Schwankungsbreiten lediglich

bei den Größen  $\sigma_{\text{SWCNT, met}}$  und  $\sigma_{\text{SWCNT, halb}}$  von Bedeutung und können bei den übrigen Größen vernachlässigt werden.

Weiterhin gilt:

$$\frac{\partial A(f)}{\partial \sigma_{\text{SWCNT, met}}} > 0 \frac{\text{m}}{\text{S}}, \text{ für } 2 \frac{\text{S}}{\text{m}} \leq \sigma_{\text{SWCNT, met}} \leq 10 \frac{\text{S}}{\text{m}} \quad (4.33)$$

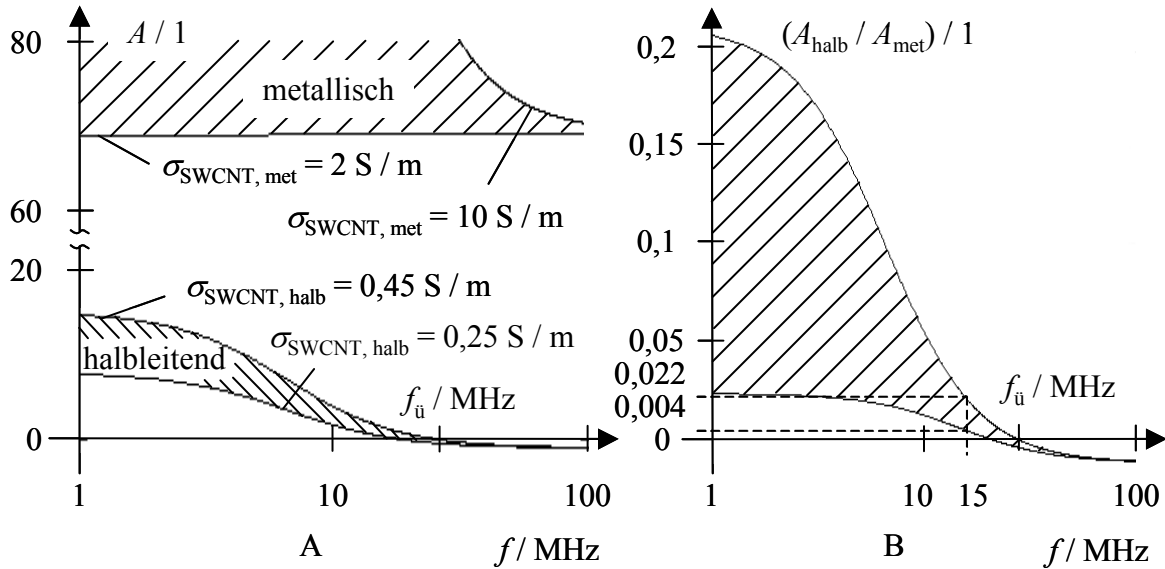
$$\frac{\partial A(f)}{\partial \sigma_{\text{SWCNT, halb}}} > 0 \frac{\text{m}}{\text{S}}, \text{ für } 0,25 \frac{\text{S}}{\text{m}} \leq \sigma_{\text{SWCNT, halb}} \leq 0,45 \frac{\text{S}}{\text{m}}, \quad (4.34)$$

d. h. die Funktion  $A(f)$  ist bezüglich der Größen  $\sigma_{\text{SWCNT, met}}$  und  $\sigma_{\text{SWCNT, halb}}$  für  $f \leq 100$  MHz monoton steigend. Für die in Tab. 4.13 aufgeführten Maximal- und Minimalwerte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von metallischen und halbleitenden SWCNTs ergibt sich jeweils eine spezieller Graph für den Realteil des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors  $A(f)$ . Die einzelnen Graphen sind in Abb. 4.21 (A) dargestellt. Aufgrund der beschriebenen Monotonie liegen alle Funktionswerte des Faktors  $A(f)$  für spezifische elektrische Leitfähigkeiten, die zwischen den Maximal- und Minimalwerten der Leitfähigkeiten liegen, zwischen den in Abb. 4.21 (A) dargestellten Grenzkurven (schraffierte Bereiche). Für halbleitende SWCNTs wechselt die Funktion  $A(f)$  bei der Übergangsfrequenz  $f_{\text{ü}}$  das Vorzeichen. In Abb. 4.21 (B) ist der Bereich, der sich für das Verhältnis von  $A_{\text{halb}}(f)$  zu  $A_{\text{met}}(f)$  für die in Tab. 4.13 angegebenen Schwankungsbreiten der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ergibt, dargestellt.

In Abb. 4.21 (A) ist die Funktion  $A(f)$  im Frequenzbereich von 1 MHz bis 100 MHz für die in Tab. 4.13 angegebenen Zahlenwerte mit den entsprechenden Schwankungsbreiten aufgrund der spezifischen Leitfähigkeiten der SWCNTs (s. Gl. (4.28) und Gl. (4.30)) graphisch dargestellt.

Mit den in Tab. 4.13 angegebenen Werten und der Schwankungsbreite der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von halbleitenden SWCNTs ergibt sich für die Übergangsfrequenz:

$$18,5 \text{ MHz} \leq f_{\text{ü}} \leq 25,5 \text{ MHz}. \quad (4.35)$$



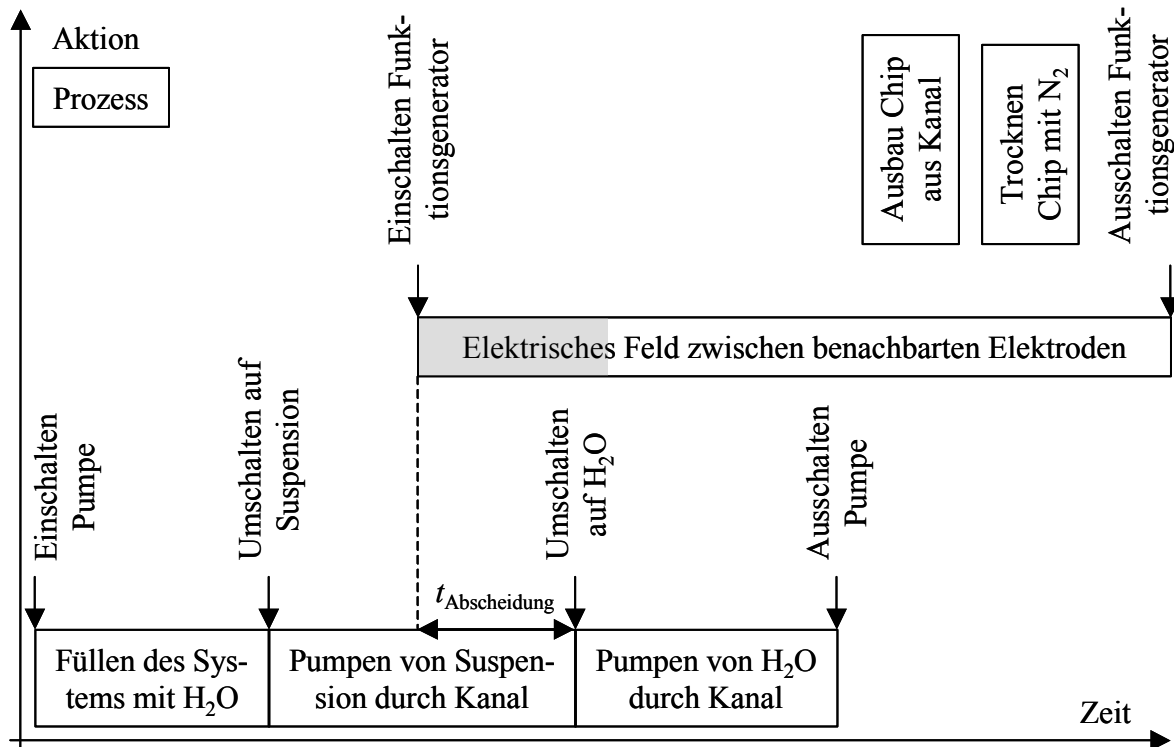
**Abb. 4.21:** **A:** Graphische Darstellung der Funktion  $A(f)$  für metallische und halbleitende SWCNTs,  $f_{\ddot{u}}$  eingezeichnet für  $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,45 \text{ S/m}$ ,  
**B:** Graphische Darstellung der Funktion  $A_{\text{halb}}(f) / A_{\text{met}}(f)$ , obere Kurve:  $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,45 \text{ S/m}$ ,  $\sigma_{\text{SWCNT, met}} = 2 \text{ S/m}$ ; untere Kurve:  $\sigma_{\text{SWCNT, halb}} = 0,25 \text{ S/m}$ ,  $\sigma_{\text{SWCNT, met}} = 10 \text{ S/m}$

#### 4.4.4 Entwicklung eines Prozessablaufs und Ermittlung geeigneter Prozessparameter

Zur dielektrophoretischen Abscheidung von SWCNTs mit dem beschriebenen Versuchsaufbau wurde mit Hilfe von Versuchen ein Prozessablauf mit entsprechenden Prozessparametern entwickelt. Der Prozessablauf ist in Abb. 4.22 dargestellt.

Der Prozess beginnt mit dem Einschalten der Mikropumpe und dem Füllen des fluidischen Systems mit Ultra-Reinstwasser. Anschließend wird über die Ventile die Fluidik auf die SWCNT-Suspension umgeschaltet. Nach dem Füllen des Systems mit der Suspension wird der Funktionsgenerator eingeschaltet und die dielektrophoretische Abscheidung der SWCNTs gestartet. Zum Beenden der Abscheidung wird über die Ventile die Fluidik auf Ultra-Reinstwasser umgeschaltet. Nach dem Entfernen der Tenside durch das Spülen mit Ultra-Reinstwasser wird die Pumpe ausgeschaltet, der Chip mit den Elektrodenfeldern aus dem Kanal ausgebaut und mit Stickstoff getrocknet. Der Prozess endet mit dem Ausschalten des Funktionsgenerators.

Für die Abscheidung wurde eine sinusförmige Wechselspannung mit der maximalen Frequenz des Funktionsgenerators von  $f = 15 \text{ MHz}$  verwendet. Die Frequenz liegt unterhalb des ermittelten Bereichs für die Übergangsfrequenz  $f_{\ddot{u}}$  (s. Gl. (4.35)). Das Verhältnis des Realteils des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors einer halbleitenden SWCNT zu dem einer metallischen SWCNT liegt jedoch bei einer Frequenz von 15 MHz zwischen 0,004 und 0,022 (s. Abb. 4.21, A). Die auf die halbleitenden SWCNTs wirkenden dielektrophoretischen Kräfte können daher vernachlässigt werden (s. Gl. (7.4), Anhang 7.2.4) und es kann angenommen werden, dass nahezu nur metallische SWCNTs abgeschieden werden.



**Abb. 4.22:** Prozessablauf zur Abscheidung ausgerichteter metallischer SWCNTs, im grau-markierten Bereich findet die Abscheidung der SWCNTs statt ( $\text{H}_2\text{O}$  = Ultra-Reinstwasser), keine maßstabsgetreue Darstellung

Die verwendeten effektiven elektrischen Feldstärken  $E_{b, \text{eff}}$

$$E_{b, \text{eff}} = \frac{U_b}{b} \quad (4.36)$$

liegen im Bereich von ca.  $(1,7 \cdot 10^5 \div 1,2 \cdot 10^6)$  V / m. Zum Erreichen der genannten Feldstärken sind für Elektrodenfelder aus Kupfer bzw. Nickel mit identischen Abmessungen verschiedene Quellenspannungen des Funktionsgenerators notwendig. Die Ursache hierfür kann auf die unterschiedlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften der verwendeten Elektrodematerialien zurückgeführt werden.

Für die Zeit  $t_{\text{Abscheidung}}$  (s. Abb. 4.22) haben sich 3 min bis 4 min in Kombination mit den verwendeten elektrischen Feldstärken als geeignet erwiesen. Zum Fördern der Fluide wurden Volumenströme von ca. 1 ml / min bis 1,6 ml / min eingestellt. Die Zeit  $t_{\text{Abscheidung}}$  entspricht nicht exakt der Zeit, in der SWCNTs abgeschieden werden. Die Ursache hierfür liegt darin, dass sich nach dem Umschalten auf Ultra-Reinstwasser noch für eine bestimmte Zeit  $t_0$  Suspension über dem Elektrodenfeld befindet. Aufgrund der Abmessungen des fluidischen Systems und der eingestellten Volumenströme kann jedoch abgeschätzt werden, dass  $t_0$  kleiner als 10 s ist und gegenüber der Zeit  $t_{\text{Abscheidung}}$  vernachlässigt werden kann.

Der entwickelte Prozessablauf zur Abscheidung von SWCNTs in Verbindung mit der leicht automatisierbaren Versuchsumgebung besitzt Potenzial für industrielle Anwendbarkeit.



#### 4.4.5 Charakterisierung von Elektrodenfeldern mit abgeschiedenen sehr langen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Zum Nachweis der Funktionsfähigkeit des Abscheidungsprozesses von ausgerichteten metallischen und einzelnen SWCNTs mit der entwickelten Versuchsumgebung wurden SWCNTs aus Suspensionen mit dem im vorigen Abschnitt speziell entwickelten Prozessablauf auf Elektrodenfeldern abgeschiedenen. Die Elektrodenfelder wurden nach der Abscheidung mit einem Rasterkraftmikroskop charakterisiert. Die Analyse, ob die abgeschiedenen SWCNTs hauptsächlich metallisch sind, wurde anhand von Strom-Spannungskennlinien durchgeführt, die für Elektrodenfelder mit abgeschiedenen SWCNTs aufgenommen wurden.

##### Rasterkraftmikroskopie

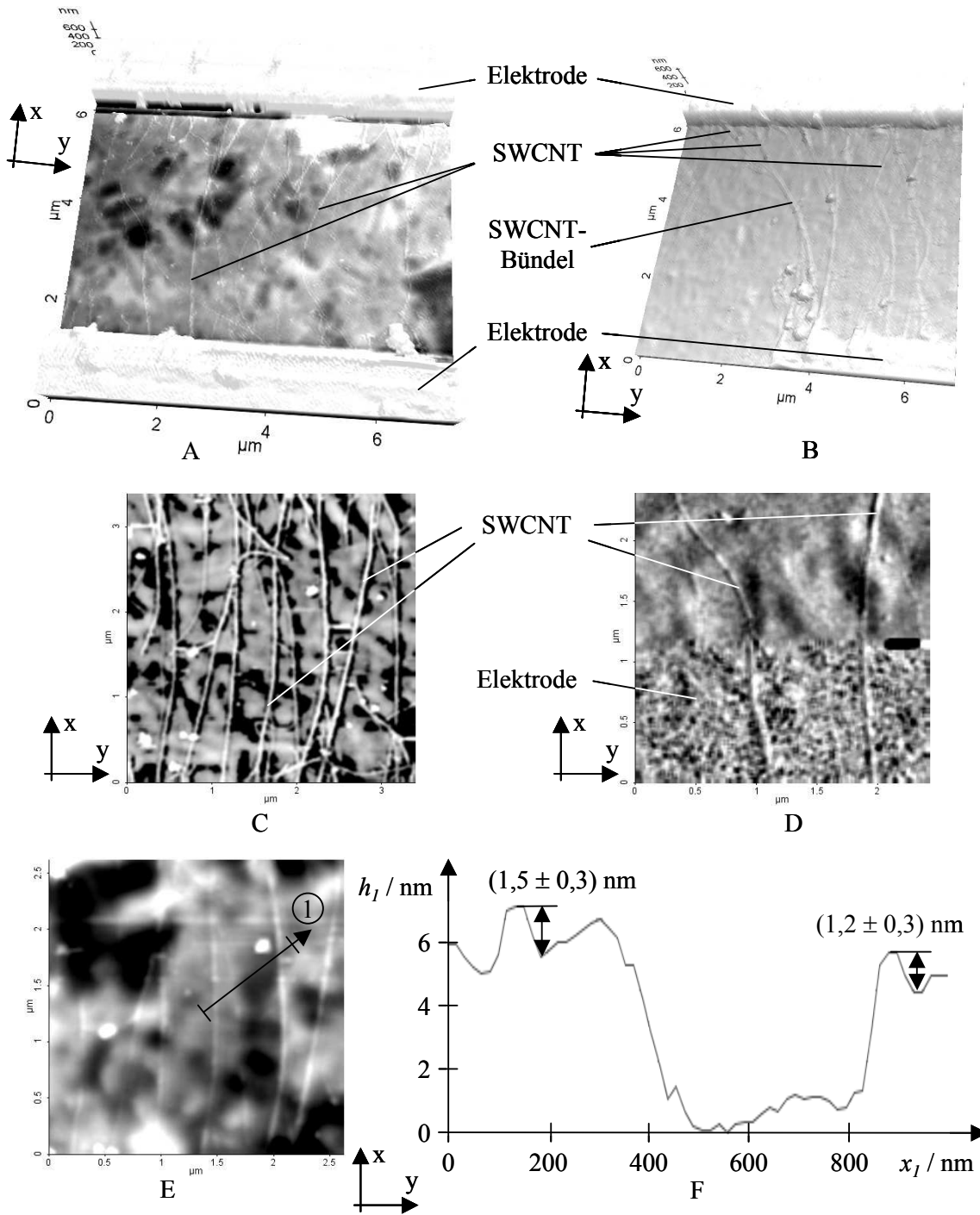
Die Charakterisierung der Elektrodenfelder wurde mit einem AFM vom Typ XE-100 der Fa. PSIA Inc. im Non-Contact-Mode durchgeführt. In Abb. 4.23 sind einige typische Aufnahmen zusammengestellt.

Die SWCNTs sind in den Bereichen der Elektrodenüberlappung in der Regel parallel zur x-Achse des Koordinatensystems ausgerichtet (Abb. 4.23, C). In Abb. 4.23 (A) sind bei einigen SWCNTs relativ große Abweichungen von der idealen Ausrichtung zu finden. Die Abweichung kann zum einen auf Verzerrungen des elektrischen Felds durch Fremdpartikel auf dem Elektrodenfeld oder auf Abweichungen von der idealen Elektrodengeometrie zurückgeführt werden. Zum anderen können die Abweichungen auch durch das Trocknen des Elektrodenfelds mit SWCNTs verursacht werden, die noch nicht stoffschlüssig mit den Elektroden verbunden sind. In Abb. 4.23 (B) ist zu erkennen, dass sich die SWCNTs parallel zu den elektrischen Feldlinien ausrichten.

Die Mehrzahl der abgeschiedenen SWCNTs verbindet mindestens zwei benachbarte Elektroden und liegt in Form von einzelnen SWCNTs vor (Abb. 4.23, A, B, E und F). Im AFM-Linienprofil der Abb. 4.23 (F) sind zwei einzelne SWCNTs mit Außendurchmessern von  $(1,5 \pm 0,3)$  nm bzw.  $(1,2 \pm 0,3)$  nm dargestellt (s. a. Tab. 4.8). Bei einer zu großen Anzahl dichte der CNTs auf dem Elektrodenfeld kann es jedoch zu einer Reagglomeration der SWCNTs kommen. In Abb. 4.23 (B) ist zu erkennen, dass mehrere einzelne SWCNTs im Elektrodenzwischenraum zu Bündeln reagglomeriert sind. Die SWCNTs sind im zentralen Bereich des Elektrodenfelds sehr homogen in x- und y-Richtung verteilt und parallel zur x-Richtung ausgerichtet (s. Abb. 4.25, A).

Generell wurde festgestellt, dass die Anzahl der abgeschiedenen SWCNTs mit steigender elektrischer Feldstärke und längerer Abscheidungszeit zunimmt, was im Einklang mit Gl. (7.4) (s. Anhang 7.2.4) steht.

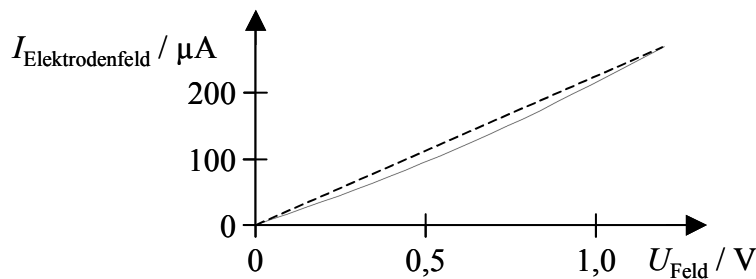
Zwischen den Elektrodenfeldern aus Kupfer und Nickel konnten, bis auf unterschiedliche Quellenspannungen des Funktionsgenerators zum Erreichen identischer Feldstärken  $E_{b, \text{eff}}$ , keine Unterschiede festgestellt werden.



**Abb. 4.23:** **A:** AFM-Aufnahme (Topographie) benachbarter Elektroden mit ausgerichteten und abgeschiedenen SWCNTs (Elektrodenfeld Nr. 4), **B:** AFM-Aufnahme (Topographie) benachbarter Elektroden im Bereich des Endes einer Elektrode mit ausgerichteten und abgeschiedenen SWCNTs (Elektrodenfeld Nr. 4), **C:** AFM-Aufnahme (Phase) ausgerichteter SWCNTs zwischen benachbarten Elektroden, **D:** AFM-Aufnahme (Amplitude) einer Elektrodenkante mit aufliegenden SWCNTs, **E:** AFM-Aufnahme (Topographie) einzelner SWCNTs zwischen benachbarten Elektroden, **F:** AFM-Linienprofil 1

### Strom-Spannungskennlinien

Zur Analyse der elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen SWCNTs wurde der Stromfluss  $I_{\text{Elektrodenfeld}}$  durch das jeweilige Elektrodenfeld in Abhängigkeit der an den Kontaktierungsfeldern angelegten elektrischen Spannung  $U_{\text{Feld}}$  gemessen. Durch die Adsorption von Sauerstoff können halbleitende SWCNTs in Bezug auf das elektrische Verhalten in metallische SWCNTs überführt werden [Col 00b], was beim Einsatz von SWCNTs in Gassensoren ausgenutzt wird. Die elektrischen Messungen wurden daher in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In Abb. 4.24 ist die Strom-Spannungskennlinie eines Elektrodenfelds mit abgeschiedenen SWCNTs dargestellt. Durch die Verwendung von elektrischen Spannungen im Bereich von 0 V bis 1,2 V kann sichergestellt werden, dass eventuell vorhandene halbleitende SWCNTs beim Erhöhen der elektrischen Spannung von 0 V bis 1,2 V in einen Zustand mit höherer elektrischer Leitfähigkeit geschalten werden (s. Abb. 1.9, B). Das Vorhandensein von halbleitenden SWCNTs führt daher zu einer nicht linearen Strom-Spannungskennlinie, wobei mit größer werdendem Anzahlverhältnis von halbleitenden SWCNTs zu metallischen SWCNTs die Abweichungen von einer linearen Kennlinie zunehmen.



**Abb. 4.24:** Strom-Spannungskennlinie eines Elektrodenfelds mit abgeschiedenen SWCNTs (durchgezogene Linie), gestrichelte Linie: Gerade durch die Anfangs- und Endpunkte der Kennlinie

Die Kennlinie in Abb. 4.24 ist fast linear, woraus folgt, dass nahezu alle abgeschiedenen SWCNTs metallisch sind. Die geringe Nichtlinearität kann durch einen geringen Anteil an abgeschiedenen halbleitenden SWCNTs erklärt werden, was auf die verwendete Frequenz der Wechselspannung, die kleiner als die Übergangsfrequenz  $f_{\text{ü}}$  ist, zurückgeführt wird. Weiterhin können Verunreinigungen wie z. B. Tensidreste an den Übergängen zwischen den SWCNTs und den Elektroden zu einer Verstärkung der Nichtlinearität beitragen.

Zusammenfassend kann zu den Abschnitten 4.4.2 bis 4.4.5 festgestellt werden, dass es mit dem vorgestellten Versuchsumgebung und dem entwickelten Prozessablauf möglich ist, mit bestimmten Prozessparametern nahezu nur metallische SWCNTs auf den Elektrodenfeldern abzuscheiden. Die SWCNTs sind nach der Abscheidung in der Regel parallel zur x-Achse ausgerichtet und verbinden mindestens zwei Elektroden, die einen Abstand von  $(5,6 \pm 0,6) \mu\text{m}$  aufweisen. Im Rahmen der Dissertation konnten somit erstmals sehr lange SWCNTs über AC-Diektrophorese auf Elektrodenfeldern so abgeschieden werden, dass die SWCNTs mindestens zwei Elektroden überbrücken. Die Abscheidung der SWCNTs erfolgt homogen in x- und y-Richtung und es kann eine Abscheidung über mehrere Elektroden in x-Richtung gewährleistet werden. Die Anzahldichte der SWCNTs auf dem Elektrodenfeld kann über die

Abscheidungszeit und über die elektrische Feldstärke beeinflusst werden, sodass eine Reagglomeration der SWCNTs nach der Abscheidung verhindert werden kann. Der Abscheidungsprozess kann leicht automatisiert und im Wesentlichen mit Standardkomponenten realisiert werden. Hierdurch konnte ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Forschung erzielt werden.

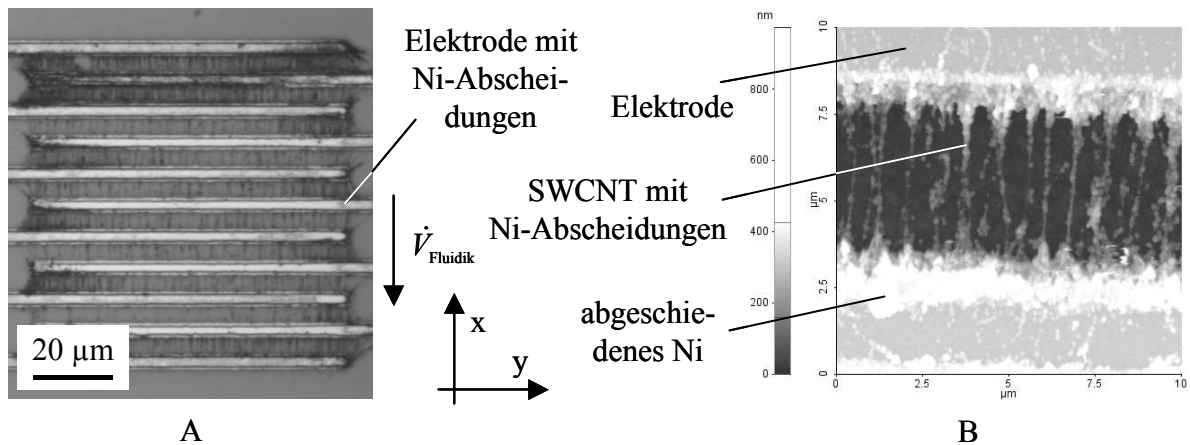
#### **4.4.6 Neue Methode zur effizienten Charakterisierung der Homogenität abgeschiedener Kohlenstoff-Nanoröhren über große Bereiche**

Um eine Aussage über die Homogenität der SWCNT-Abscheidung auf den Elektrodenfeldern treffen zu können, ist es sinnvoll, den gesamten Bereich eines Elektrodenfelds zu charakterisieren, in dem die einzelnen Elektroden überlappen und in dem somit eine Abscheidung von CNTs stattfindet. Der Begriff Homogenität bezieht sich hier sowohl auf die Verteilung als auch auf die Ausrichtung der SWCNTs (s. Tab. 3.3), wobei die Homogenität in x- und y-Richtung (s. Abb. 4.17) analysiert werden muss. Die Abmessungen des zu charakterisierenden Bereichs bei dem Elektrodenfeld mit der Nummer Vier betragen ca. jeweils 80  $\mu\text{m}$  in x- und y-Richtung (s. Tab. 4.12).

Die Charakterisierung von Bereichen mit derartigen Abmessungen ist mit einem AFM sehr zeitaufwändig. Bei einem Aufnahmebereich pro AFM-Aufnahme von 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  ergibt sich eine reine Aufnahmezeit von ca. 18,2 h (Rasterfrequenz 1 Hz, 256 Linien), was nicht akzeptabel ist.

Auf den Elektrodenfeldern mit den aufgetragenen SWCNTs wurde daher Nickel galvanisch abgeschieden. Der Prozess wurde in der Art durchgeführt, dass die Abscheidung sowohl auf den Kohlenstoff-Nanoröhren als auch auf den Elektroden stattfindet. Nach der Nickelabscheidung ist es mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Objektiv mit 50-facher Vergrößerung) möglich, eine Aussage über die erläuterte Homogenität über den gesamten Bereich der Elektrodenüberlappung in wenigen Minuten zu treffen. In Abb. 4.25 sind eine typische lichtmikroskopische Aufnahme bzw. eine AFM-Aufnahme dargestellt, wobei die Richtung des Volumensstroms  $\dot{V}_{\text{Fluidik}}$  der Fluide zur CNT-Abscheidung und anschließender Galvanik eingezeichnet ist.

In Abb. 4.25 (B) ist zu erkennen, dass im Wesentlichen die Kanten der Elektroden und die SWCNTs mit Nickel beschichtet sind, was durch die Verstärkung des elektrischen Felds in den genannten Bereichen während der Galvanik aufgrund der geometrischen Verhältnisse erklärt werden kann. In den Bereichen zwischen den einzelnen SWCNTs ist kein Nickel zu finden. Hierdurch bedingt kann anhand der lichtmikroskopischen Aufnahme in Abb. 4.25 (A) eine Aussage über die Homogenität der SWCNT-Abscheidung getroffen werden.



**Abb. 4.25:** Elektrodenfeld Nr. 4 mit aufgetragenen SWCNTs und galvanisch abgeschiedenem Nickel (**A:** Lichtmikroskopische Aufnahme (Objektiv mit 50-facher Vergrößerung), **B:** AFM-Aufnahme (Topographie))

Wird die Verteilung der abgeschiedenen SWCNTs in Richtung des Volumenstroms (negative y-Richtung) betrachtet, so fällt auf, dass über den ersten beiden Elektrodenzwischenräumen mehr SWCNTs abgeschieden sind als über den übrigen Zwischenräumen. Die Verteilung der CNTs in den übrigen Zwischenräumen ist jedoch sehr homogen. Die vermehrte SWCNT-Abscheidung über den ersten beiden Zwischenräumen kann durch eine Verarmung der SWCNT-Suspension über dem Elektrodenfeld in Richtung des Volumenstroms durch die CNT-Abscheidung erklärt werden. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die SWCNTs in x-Richtung ebenfalls sehr homogen verteilt sind. Lediglich an den Elektrodenenden tritt eine verstärkte Abscheidung von SWCNTs auf, was durch einen größeren Gradienten  $\nabla E_{\text{eff}}^2$  des quadratischen Effektivwerts der Feldstärke des elektrischen Wechselfelds an den Elektrodenenden während der Dielektrophorese erklärt werden kann (s. Gl. (7.4)).

Die Ausrichtung der SWCNTs ist, bis in den Bereichen an den Elektrodenenden (s. a. Abb. 4.23, B), im gesamten Elektrodenfeld sehr homogen und parallel zur x-Richtung.

Die homogene Abscheidung sehr langer SWCNTs über AC-Dielektrophorese über relativ große Bereiche konnte im Rahmen der vorliegenden Dissertation erstmals erreicht werden.

In einer Zusammenfassung des Abschnitts 4.4 kann dokumentiert werden, dass es mit der entwickelten automatisierbaren Versuchsumgebung möglich ist, eine Abscheidung von ausgerichteten metallischen und sehr langen SWCNTs auf Elektrodenfeldern über relativ große Bereiche mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit zu realisieren. Die Abscheidung und Ausrichtung der Kohlenstoff-Nanoröhren erfolgt über den gesamten Bereich der Elektrodenüberlappung sehr homogen und die meisten Röhren überbrücken mindestens benachbarte Elektroden. Hierdurch kann ein bedeutender Fortschritt gegenüber dem Stand der Forschung erzielt werden.

## 4.5 Stoffschlüssige Verbindung einer Vielzahl metallischer einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren mit Elektroden

In den folgenden Abschnitten werden die auf den Elektrodenfeldern über AC-Dielektrophorese abgeschiedenen SWCNTs durch galvanisches Abscheiden von Nickel auf den Elektroden stoffschlüssig mit den Elektroden verbunden. Die stoffschlüssige Verbindung der CNTs mit den Elektroden durch das Einbetten in Nickel stellt den ersten Schritt bei der elektrischen und mechanischen Kontaktierung der SWCNTs dar; der zweite Schritt ist die Durchführung der Festkörperreaktion zwischen den CNTs und dem Elektrodenmaterial (s. Anhang 7.2.7). Die Durchführung der thermisch induzierten Festkörperreaktion wird im Rahmen der Dissertation jedoch nicht betrachtet.

Zur stoffschlüssigen Verbindung der abgeschiedenen SWCNTs mit den Elektroden wird in Abschnitt 4.5.1 zunächst der verwendete Versuchsaufbau vorgestellt. Anschließend werden in den Abschnitten 4.5.2 und 4.5.3 der entwickelte Prozessablauf mit entsprechend ermittelten Prozessparametern und wichtige Ergebnisse zur Charakterisierung der galvanisierten Elektroden mit stoffschlüssig verbundenen SWCNTs vorgestellt.

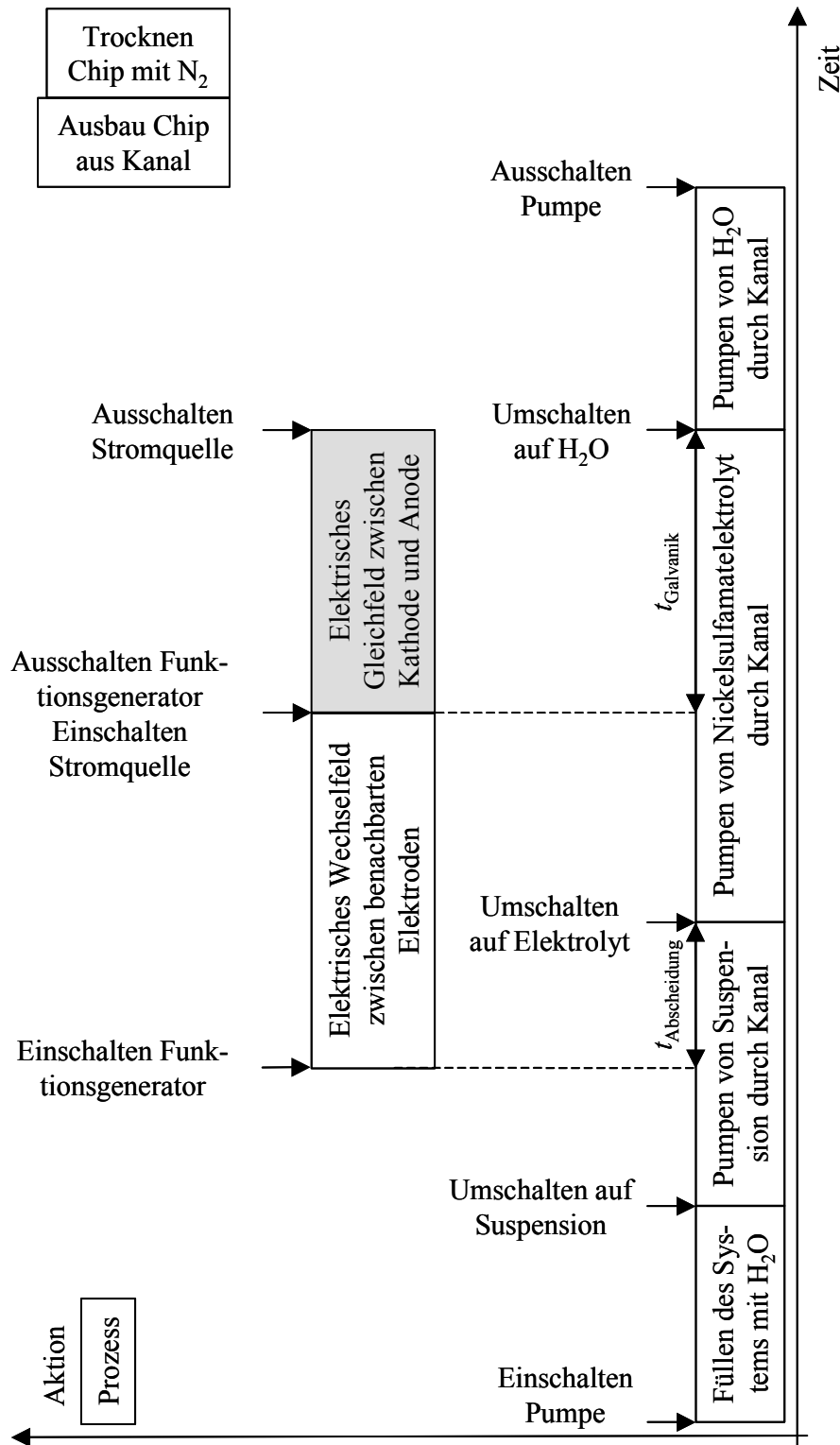
### 4.5.1 Versuchsaufbau

Im Abschnitt 4.4.2 wurde eine neu entwickelte automatisierbare Umgebung zur Abscheidung von Kohlenstoff-Nanoröhren mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit vorgestellt. Da mit der technischen Umgebung verschiedene Fluide über das Elektrodenfeld gefördert werden können, wird die Umgebung ebenfalls für die Nickelgalvanik verwendet. Zur galvanischen Abscheidung von Nickel muss die elektrische Verschaltung leicht modifiziert werden. Während bei der AC-Dielektrophorese eine elektrische Wechselspannung zwischen den Kontaktierungsfeldern und somit zwischen jeweils benachbarten Elektroden des Elektrodenfelds angelegt wird, muss für die Nickelgalvanik das gesamte Elektrodenfeld als Kathode gegenüber einer Anode geschaltet werden. Die beiden Kontaktierungsfelder des Elektrodenfelds müssen daher kurzgeschlossen werden. Als Anode wurde eine Platinfolie (Länge 25 mm, Breite 6 mm, Dicke 0,025 mm, Goodfellow GmbH, PT 000230/45) verwendet, die im Kanal auf der gegenüberliegende Seite des Elektrodenfelds integriert wurde (s. Abb. 4.19, B). Für die Energieversorgung bei der Nickelgalvanik wurde der Calibrator 5100B der Fa. Fluke Deutschland GmbH eingesetzt, der hierzu als Konstantstromquelle zwischen der Anode und der Kathode betrieben wurde ( $10 \mu\text{A} \leq I_{\text{Calibrator}} < 2\text{A}$ ). Als Elektrolyt wurde Nickelsulfamat verwendet, das vom Institut für Mikrosystemtechnik des Forschungszentrums zur Verfügung gestellt wurde.

### 4.5.2 Entwicklung eines Prozessablaufs und Ermittlung geeigneter Prozessparameter

Für die Durchführung der Nickelgalvanik zur stoffschlüssigen Verbindung der SWCNTs mit den Elektroden wurde ähnlich wie bei der AC-Dielektrophorese über Versuche ein Prozessablauf entwickelt und spezielle Prozessparameter ermittelt. Da die Galvanik unmittelbar nach der Dielektrophorese stattfindet ist in Abb. 4.26 der entwickelte Prozessablauf sowohl für die Dielektrophorese als auch für die Galvanik dargestellt. Der in Abb. 4.26 gezeigte Prozessablauf stellt eine Erweiterung des in Abb. 4.22 dargestellten Ablaufs dar. Es ist anzumerken,

dass für die Abscheidung metallischer SWCNTs die in Abschnitt 4.4.4 ermittelten Prozessparameter verwendet wurden.



**Abb. 4.26:** Prozessablauf zur Abscheidung von SWCNTs und zur stoffschlüssigen Verbindung der CNTs mit den Elektroden, im grau-markierten Bereich findet die Nickelgalvanik statt (H<sub>2</sub>O = Ultra-Reinstwasser), keine maßstabsgetreue Darstellung

Das Beenden der AC-Dielektrophorese wird durch Umschalten auf den Nickelsulfamatelektrolyt eingeleitet. Nach dem vollständigen Füllen des fluidischen Systems mit dem Elektrolyt wird der Funktionsgenerator ausgeschaltet, die elektrische Verschaltung geändert und die Stromquelle eingeschaltet. Nach der Zeit  $t_{\text{Galvanik}}$  wird die Galvanik durch Ausschalten der Stromquelle beendet und die Fluidik wird auf Ultra-Reinstwasser umgestellt. Nach dem Spülen des fluidischen Systems wird die Pumpe ausgeschaltet, der Chip aus dem Kanal ausgebaut und mit Stickstoff getrocknet.

Für die Nickelgalvanik im Rahmen der vorliegenden Arbeit hat sich eine Stromdichte  $i$  von

$$i = 0,125 \frac{\text{A}}{\text{dm}^2} \quad (4.37)$$

als geeignet erwiesen. Die eingestellte Stromdichte ist damit deutlich geringer als die üblicherweise verwendete Stromdichte von ca.  $1 \text{ A} / \text{dm}^2 \leq i \leq 2 \text{ A} / \text{dm}^2$ . Der beschriebene Sachverhalt kann durch die Verstärkung des elektrischen Felds während der Galvanik aufgrund der geometrischen Verhältnisse erklärt werden. Der über die Stromquelle einzustellende Gleichstrom  $I_{\text{Galvanik}}$  wurde über die projizierte Fläche des Teils des Elektrodenfelds bestimmt, die sich innerhalb des Kanals befindet und somit galvanisiert werden kann. Mit einer projizierten Fläche  $A_{\text{projiziert}}$  des Elektrodenfelds mit der Nummer Vier von

$$A_{\text{projiziert}} = 2,817 \text{ mm}^2 \quad (4.38)$$

ergibt sich  $I_{\text{Galvanik}}$  mit Gl. (4.37) zu

$$I_{\text{Galvanik}} = 35 \mu\text{A} . \quad (4.39)$$

Die Zeit  $t_{\text{Galvanik}}$  wurde mit 32 s festgelegt. Zum Fördern des Nickelsulfamatelektrolyts wurden Volumenströme von ca. 1 ml / min bis 1,6 ml / min eingestellt.

Nach dem Trocknen des Elektrodenfelds können die Elektroden mit den abgeschiedenen und stoffschlüssig mit den Elektroden verbundenen SWCNTs charakterisiert werden, was im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

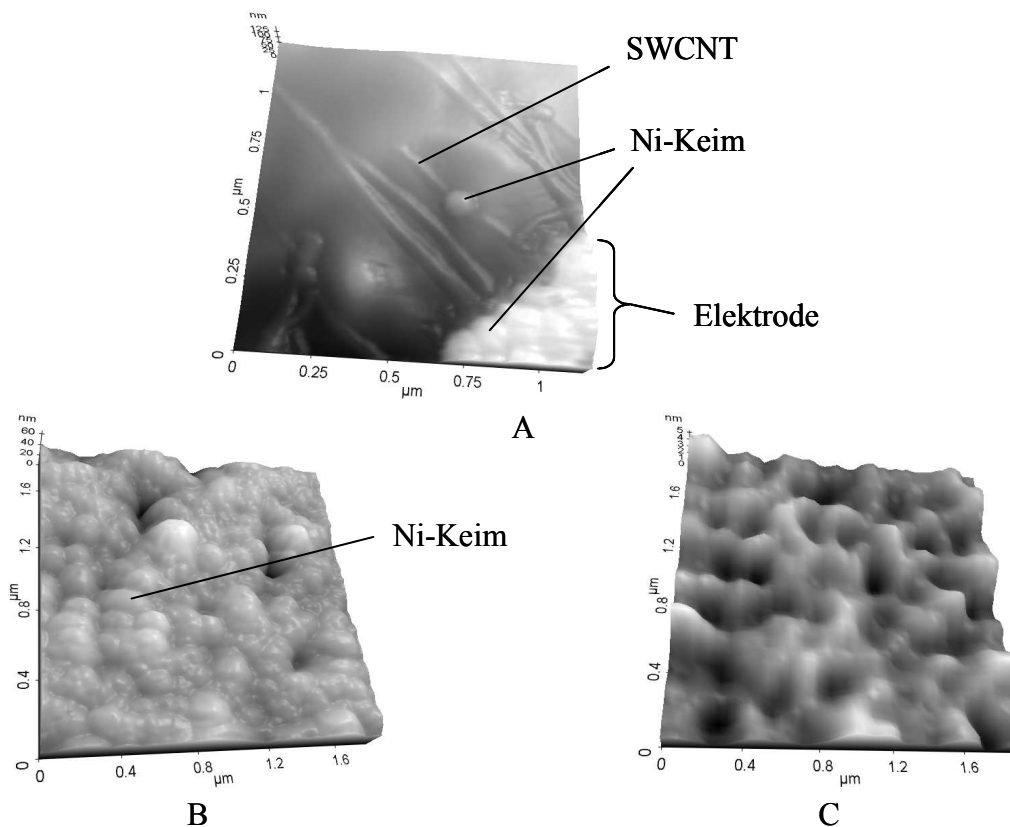
### 4.5.3 Charakterisierung der Elektrodenfelder mit stoffschlüssig verbundenen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Die Elektrodenfelder mit abgeschiedenen metallischen SWCNTs wurden nach der Galvanik mit dem AFM charakterisiert. In Abb. 4.27 sind entsprechende AFM-Aufnahmen dargestellt. In Abb. 4.27 (A) sind metallische SWCNTs zu sehen, die stoffschlüssig über die beschriebene Galvanik mit einer Elektrode verbunden wurden. Auf einer der SWCNTs ist ein Nickelkeim zu sehen. Eine mögliche Ursache hierfür liegt in der Tatsache, dass die SWCNT mit dem Nickelkeim einen relativ guten elektrischen Kontakt zur Elektrode aufweist. Es hat hierdurch eine Nickelabscheidung in Form eines Keims auf der metallischen SWCNT stattgefunden. In Abb. 4.27 (B) und Abb. 4.27 (C) sind Nickelelektroden jeweils nach und vor der Nickelgalvanik zu sehen. Es ist durch die veränderten Oberflächen zu erkennen, dass ein Aufwachsen von Nickelkeimen und somit eine Nickelabscheidung auf der in Abb. 4.27 (B) dargestellten Elektrode stattgefunden hat.



In Abb. 4.27 (A) ist somit eine Aktorschicht, die noch nicht vom Substrat abgelöst wurde, dargestellt.

Nach der stoffschlüssigen Verbindung der abgeschiedenen SWCNTs kann eine nächste Schicht von SWCNTs über AC-Dielektrophorese aufgebracht und erneut eine Galvanisierung der Elektroden durchgeführt werden.



**Abb. 4.27:** **A:** AFM-Aufnahme (Topographie) von metallischen SWCNTs, die stoffschlüssig mit einer Elektrode verbunden sind, **B:** AFM-Aufnahme (Topographie) einer Nickelelektrode nach der Nickelgalvanik, **C:** AFM-Aufnahme (Topographie) einer Nickelelektrode vor der Nickelgalvanik

Als Zusammenfassung von Kapitel 4 kann festgehalten werden, dass zum sicheren Umgang mit pulverförmigen SWCNTs eine Glove-Box eingeführt wurde. Nach der Auswahl und Charakterisierung eines kommerziellen Rohmaterials wurde ein Modell zur Bestimmung der notwendigen Tensidkonzentration zur Herstellung von SWCNT-Suspensionen entwickelt. Anschließend wurde das Rohmaterial erstmals lediglich über eine High-shear-Suspendierung in eine SWCNT-Suspension mit sehr langen einzelnen SWCNTs überführt. Hierfür wurden geeignete Prozessparameter ermittelt. AFM-Messungen zufolge stellen (71 ÷ 91) % aller SWCNT-Objekte in den hergestellten Suspensionen einzelne SWCNTs dar; die Länge der Mehrzahl der SWCNTs ist größer als 4 μm, was eine sehr große Länge für suspendierte SWCNTs darstellt. Die Anzahl der Fremdpartikel in den gereinigten Suspensionen ist sehr gering. Im Gegensatz zu einer AFM-Charakterisierung von SWCNT-Suspensionen ist es über eine Photonenkorrelationsspektroskopie gelungen, das Anzahlverhältnis von einzelnen

SWCNTs zu SWCNT-Bündeln in einer Suspension effizient und an einen relativ großen Suspensionsvolumen zu bestimmen. Hiernach liegen nahezu 100 % aller SWCNT-Objekte in den Suspensionen als einzelne Kohlenstoff-Nanoröhren vor. Nach der Entwicklung einer automatisierbaren Umgebung zur Abscheidung von SWCNTs, die im Wesentlichen aus Standardkomponenten aufgebaut ist, wurden zum ersten Mal sehr lange metallische SWCNTs über AC-Dielektrophorese auf Elektrodenfeldern abgeschieden. Zur Ermittlung der hierfür notwendigen Übergangsfrequenz wurden die Toleranzen der Eingangsgrößen bei der Berechnung berücksichtigt. Weiterhin wurde für die erfolgreiche SWCNT-Abscheidung ein Prozessablaufplan entwickelt und geeignete Prozessparameter ermittelt. Nahezu 100 % der abgeschiedenen SWCNTs stellen metallische Kohlenstoff-Nanoröhren dar. Die Röhren sind im Wesentlichen parallel zur x-Achse ausgerichtet und überbrücken mindestens benachbarte Elektroden, die einen Abstand von 5,6  $\mu\text{m}$  aufweisen. Bei der Herstellung der Elektrodenfelder kann somit auf fortgeschrittene und kostenintensive Verfahren der Dünnschichttechnologie, die bei der Herstellung von Mikrochips zum Einsatz kommen, verzichtet werden. Die Ausrichtung und Anordnung der SWCNTs ist über dem gesamten Elektrodenfeld sehr homogen. Die stoffschlüssige Verbindung der abgeschiedenen SWCNTs über Galvanotechnik wurde mit demselben Versuchsaufbau wie die Dielektrophorese durchgeführt, wobei lediglich die elektrische Verschaltung und die Fluide im Kanal geändert bzw. ausgetauscht werden müssen. Durch die Entwicklung eines Prozessablaufs mit geeigneten Prozessparametern ist es erstmals gelungen eine Vielzahl von metallischen SWCNTs mit Elektroden stoffschlüssig über Galvanotechnik zu verbinden. Durch die Realisierung des entwickelten Konzepts der Prozesskette besteht damit die Möglichkeit, aktive Elektroden für SWCNT-Aktoren durch eine Prozesskette mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit aufzubauen.

Teile der entwickelten Prozesskette sind in [Kok 04], [Kok 05c], [Kok 06b] und [Kok 06c] veröffentlicht und zum Patent angemeldet worden [Kok 04].

## 5 Zusammenfassung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit bestanden in der Entwicklung eines Konzepts für einen neuen Aktor auf der Basis von SWCNTs und in der Ableitung sowie Realisierung einer neuen Prozesskette zur Integration von SWCNTs über Handhabung in technische Anwendungen am Beispiel des entwickelten Aktorkonzepts.

Hierzu wurde in Kapitel 2 der Aufbau des Aktors entwickelt, bei dem ausschließlich einzelne und metallische SWCNTs verwendet werden, die parallel zur Wirkungsrichtung des Aktors ausgerichtet und elektrisch und mechanisch mit Stegen verbunden sind. Durch eine Parallel- und Reihenschaltung einer Vielzahl von SWCNTs können im Vergleich zu einem kommerziellen Piezoaktor theoretisch eine ca. 9-fach höhere Längenänderung und ähnliche Kräfte bei einer ca. 230-fach geringeren elektrischen Spannung erreicht werden. Zur Berechnung wichtiger Kenngrößen des Aktors wurde ein entsprechendes elektromechanisches Modell für SWCNTs entwickelt.

Im Kapitel 3 wurde das Konzept für die Prozesskette zur Integration von CNTs über Handhabung in technische Anwendungen entwickelt. Hierzu wurden für ausgewählte CNT-Anwendungsmöglichkeiten erstmals die am besten geeignete CNT-Art und die ideale Anordnung der Kohlenstoff-Nanoröhren ermittelt. Nach einer einheitlichen Beschreibung von CNT-Anwendungen wurde die zu lösende Problemstellung beschrieben und eine neue Idee für die Prozesskette entwickelt. Durch eine Gegenüberstellung und Diskussion wichtiger Methoden zur Integration von CNTs über Handhabung wurden geeignete Methoden zur Realisierung der Prozesskette ausgewählt.

Das Kapitel 4 befasst sich mit der Realisierung der entwickelten Prozesskette. Durch die Anwendung einer High-shear-Suspendierung im Vergleich zur üblicherweise angewendeten Ultraschallbehandlung ist es gelungen, erstmals SWCNT-Suspensionen herzustellen, die einzelne SWCNTs enthalten, wobei die Mehrzahl der Kohlenstoff-Nanoröhren länger als 4  $\mu\text{m}$  ist. Mit Hilfe einer neu entwickelten automatisierbaren technischen Umgebung konnte die Abscheidung sehr langer metallischer und ausgerichteter SWCNTs auf Elektrodenfeldern realisiert werden. Bei der Herstellung der Elektrodenfelder kann somit auf fortgeschrittene und kostenintensive Verfahren der Dünnschichttechnologie verzichtet werden. Die Verteilung und Ausrichtung der Kohlenstoff-Nanoröhren ist über dem gesamten Elektrodenfeld sehr homogen. Über die galvanische Abscheidung von Nickel auf den Elektroden konnten zum ersten Mal eine Vielzahl von metallischen SWCNTs stoffschlüssig mit Elektroden verbunden werden.

Mit der realisierten Prozesskette ist damit eine automatisierbare Integration von CNTs in technische Anwendungen möglich. Es besteht somit die Möglichkeit, herausragende Eigenschaften von CNTs in kommerziellen Produkten nutzbar zu machen, wodurch ein deutlicher Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik erzielt wurde.

Die wesentlichen Ergebnisse der Dissertation sind:

1. Entwurf einer neuen Prozesskette zur Integration von CNTs über Handhabung in technische Anwendungen.
2. Entwicklung eines Konzepts für einen neuen Aktor auf der Basis von SWCNTs.
3. Ableitung eines Modells zur Bestimmung der notwendigen Tensidkonzentration zur Herstellung von SWCNT-Suspensionen.
4. Herleitung eines Modells zur eindeutigen und sinnvollen Beschreibung der elektromechanischen Eigenschaften von SWCNTs.
5. Herstellung von SWCNT-Suspensionen, in denen die Mehrzahl der einzelnen SWCNTs länger als 4  $\mu\text{m}$  ist.
6. Abscheidung von sehr langen metallischen SWCNTs auf Elektroden mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit.
7. Stoffschlüssige Verbindung einer Vielzahl auf Elektroden abgeschiedener metallischer SWCNTs über Galvanotechnik mit den Elektroden mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit.
8. Ableitung einer neuen Methode zur effizienten Bestimmung des Anzahlverhältnisses von einzelnen SWCNTs zu SWCNT-Bündeln in einer Suspension.
9. Entwicklung einer automatisierbaren technischen Umgebung mit Potenzial für industrielle Anwendbarkeit zur Abscheidung von SWCNTs auf Elektroden und zur stoffschlüssigen Verbindung der Kohlenstoff-Nanoröhren mit den Elektroden.
10. Bereitstellung einer neuen Methode zur effizienten Charakterisierung der Homogenität abgeschiedener SWCNTs über große Bereiche.

Wird die entwickelte Prozesskette ausgehend vom SWCNT-Rohmaterial betrachtet, so sind einige Weiterentwicklungen denkbar. Zunächst ist es sinnvoll, ein Rohmaterial einzusetzen, das SWCNTs mit annähernd gleicher und sehr großer Länge enthält. In [Geo 04] wurde eine Methode zur Synthese von SWCNTs vorgestellt, mit der es möglich ist, SWCNTs als eine Art Teppich auf einem Substrat wachsen zu lassen, was vorher nur für MWCNTs möglich war. Die SWCNTs haben nach der Synthese nahezu die gleiche Länge und es können Röhren mit einer Länge von bis zu ca. 100  $\mu\text{m}$  hergestellt werden. Vor dem Einsatz derartiger Kohlenstoff-Nanoröhren muss jedoch die Beschaffung und Verfügbarkeit der SWCNTs geklärt werden. Darüber hinaus muss eine Methode entwickelt werden, mit der es möglich ist, die SWCNTs ohne Zerstörung bzw. Kürzung vom Substrat zu entfernen.

Die Qualität der SWCNT-Suspension ist von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Abscheidung von SWCNTs. Es ist daher sinnvoll, den Prozessschritt der Suspendierung dahingehend zu optimieren, dass die SWCNT-Konzentration der Suspension hoch ist und die SWCNTs nach der Suspendierung lang sind. Zur Durchführung der Optimierung ist es jedoch notwendig, die SWCNT-Konzentration einer Suspension und die Längenverteilung der SWCNTs in der Suspension auf effektive Weise zu bestimmen.

---

Zur Automatisierung der Abscheidung und stoffschlüssigen Verbindung der SWCNTs müssen die manuell zu betätigenden Ventile des fluidischen Systems z. B. durch Magnetventile ersetzt und die Ventile in eine Steuerung oder Regelung integriert werden.

Mit der entwickelten Prozesskette ist es durch die Wahl der Frequenz der elektrischen Wechselspannung möglich, metallische und halbleitenden SWCNTs gleichzeitig auf Elektrodenfeldern abzuscheiden. Werden nach einer derartigen Abscheidung die metallischen Röhren durch eine strominduzierte Oxidation entfernt [Col 01], so bleiben lediglich halbleitende SWCNTs auf den Elektroden zurück. Die entwickelte Prozesskette besitzt somit das Potenzial, dass alle CNT-Anwendungen, bei denen die Kohlenstoff-Nanoröhren parallel zu einem Substrat ausgerichtet sind, automatisiert hergestellt werden können.



## 6 Literaturverzeichnis

- [Ada 81] ADAM, W. E. ; DINKLOH, L. ; FELL, B. ; FIEDLER, H. P. ; GERMSCHIED, H. G. ; VON DER GRÜN, R. ; HEUSCH, R. ; HOFFMANN, H. ; HULSHOF, W. T. ; JAKOBI, G. ; KUNKEL, E. ; MAAG, H. ; NEUMANN, H. J. ; NOLL, L. ; SCHOLZ-WEIGL, S. ; STACHE, H. ; ULBRICHT, W. ; WICKBOLD, R. ; STACHE, H. (Hrsg.): *Tensid-Taschenbuch*. 2. Ausgabe. München (Deutschland) : Carl Hanser Verlag, 1981. - ISBN 3-446-13474-3
- [Adu 01] ADU, C. K. W. ; SUMANASEKERA, G. U. ; PRADHAN, B. K. ; ROMERO, H. E. ; EKLUND, P. C.: Carbon Nanotubes: A thermoelectric nano-nose. In: *Chemical Physics Letters* 337 (2001), S. 31 - 35
- [AIP 99] AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS: *Physics News Graphics : Color Nanotube Display*. URL <http://www.aip.org/png/html/nanodisp.html>, 1999. - Online-Verbindung: 09.04.2005
- [Aja 97] AJAYAN, P. ; EBBESEN, T.: Nanometre-size tubes of carbon. In: *Reports on Progress in Physics* 60 (1997), S. 1025 - 1062
- [Aja 01] AJAYAN, P. M. ; ZHOU, O. Z.: Applications of Carbon Nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 80 : *Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Ang 04] ANGELUCCI, R. ; RIZZOLI, R. ; GUERRI, S. ; PARISINI, A. ; ODORICI, F. ; MALFERRARI, L. ; CUFFIANI, M.: Investigation on carbon nanotube growth by site selective CVD with nickel catalyst. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSLAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [AnK 01] AN, K. H. ; KIM, W. S. ; PARK, Y. S. ; MOON, J.-M. ; BAE, D. J. ; LIM, S. C. ; LEE, Y. S. ; LEE, Y. H.: *Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes*, 2001
- [AnK 04] AN, K. H. ; JEON, K. K. ; MOON, J.-M. ; EUM, S. J. ; YANG, Ch. W. ; PARK, G.-S. ; PARK, Ch. Y. ; LEE, Y. H.: Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment. In: *Synthetic Metals* 140 (2004), S. 1 - 8
- [Are 03] AREPALLI, S. ; NIKOLAEV, P. ; HOLMES, W. ; HADJIEV, V. ; SCOTT, C.: Parametric Study of Production of Single Wall Carbon Nanotubes by Pulsed Laser Ablation. In: WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG (Veranst.) ; MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG (Veranst.): *Carbon Nanotubes (305. WE-Heraeus-Seminar)*. Bad Honnef (Deutschland), 2003
- [Arn 05] ARNOLD, K.: *Analysenprotokoll*. Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland), 2005
- [Aus 00] AUSMAN, K. D. ; O'CONNELL, M. J. ; BOUL, P. ; ERICSON, L. M. ; CASAVANT, M. J. ; WALTERS, D. A. ; HUFFMAN, Ch. ; SAINI, R. ; WANG, Y. ; HAROZ, E. ;

- BILLUPS, E. W. ; SMALLEY, R. E.: *Roping and Wrapping Carbon Nanotubes*, 2000
- [Bab 03] BABOLAT: *Tennis Technology : NCT*. URL <http://www.babolat.com/english/tennis/technology/index.php?src=tennis>, ca. 2003. - Online-Verbindung: 22.09.2005
- [Bac 01] BACHTOLD, A. ; HADLEY, P. ; NAKANISHI, T. ; DEKKER, C.: Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. In: *Science, Reports* 294 (2001), S. 1317 - 1320
- [Bal 01] BALL, Ph.: Roll up for the revolution. In: *Nature, news feature* 414 (2001), S. 142 - 144
- [Bas 02] BASAK, J. ; MITRA, D. ; SINHA, S.: *Carbon Nanotube: The Next Generation Sensors*, 2002
- [Bau 99] BAUGHMAN, R. ; CUI, Ch. ; ZAKHIDOV, A. ; IQBAL, Z. ; BARISCI, J. ; SPINKS, G. ; WALLACE, G. ; MAZZOLDI, A. ; DE ROSSI, D. ; RINZLER, A. ; JASCHINSKI, O. ; ROTH, S. ; KERTESZ, M.: Carbon nanotube actuators. In: *Science, Reports* 284 (1999), Nr. 5418, S. 1340 - 1344
- [Bau 02] BAUGHMAN, R. ; ZAKHIDOV, A. ; DE HEER, W.: Carbon Nanotubes - the Route Toward Applications. In: *Science, Science's Compass* 297 (2002), S. 787 - 792
- [BBF 04] BUNDESMINISTERIUM FÜR BILDUNG UND FORSCHUNG (Hrsg.): *nanoTruck : Definitionen*. URL [http://www.nanotruck.net/set\\_themen/definition.htm](http://www.nanotruck.net/set_themen/definition.htm), 2004. - Online-Verbindung: 05.11.2004
- [Bec 04] BECKMAN COULTER, INC.: *Ultracentrifuges : Centrifuges, Rotors, Tubes & Accessories*, ca. 2004. - Katalog
- [Bec 05] BECKMAN COULTER, INC.: *Rotor Calculations*. URL <http://www.beckmancoulter.com/resourcecenter/labresources/centrifuges/rotorcalc.asp>, 2005. - Online-Verbindung: 27.12.2005
- [Ben 00] BENDER, H. F.: *Sicherer Umgang mit Gefahrenstoffen : Sachkunde für Naturwissenschaftler*. 2. Auflage. Weinheim (Deutschland) : WILEY-VCH Verlag, 2000. - ISBN 3-527-29993-9
- [Ber 97] BERGER, C. ; BURR, A. ; HABIG, K.-H. ; HARSCH, G. ; KLOOS, K. ; SPECKHARDT, H.: Werkstofftechnik : Materials technology. In: BEITZ, W. (Hrsg.) ; GROTE, K.-H. (Hrsg.): *Dubbel : Taschenbuch für den Maschinenbau*. 19. Auflage. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 1997. - ISBN 3-540-62467-8
- [BGF 98] BERUFGENOSSENSCHAFTLICHES FORSCHUNGSINSTITUT FÜR ARBEITSMEDIZIN (BGFA), INSTITUT DER RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM: *Liste der atemwegsirritativen Arbeitsstoffe (R37)*. URL <http://www.bgfa.ruhr-uni-bochum.de/pdf/irrimz.pdf>, ca. 1998. - Online-Verbindung: 11.02.2006
- [Bie 02] BIERCUK, M. J. ; LLAGUNO, M. C. ; RADOSAVLJEVIC, M. ; HYUN, J. K. ; JOHNSON, A. T. ; FISCHER, J. E.: Carbon nanotube composites for thermal management. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 15, S. 2767 - 2769



- [Bla 70] BLAKSLEE, O. L. ; PROCTOR, D. G. ; SELDIN, E. J. ; SPENCE, G. B. ; WENG, T.: Elastic Constants of Compression-Annealed Pyrolytic Graphite. In: *Journal of Applied Physics* 41 (1970), Nr. 8, S. 3373 - 3382
- [Bol 03] BOLTON, K.: *Theoretical analysis of derivatisation at carbon nanotube ends*, ca. 2003. - Göteborg University . - Chalmers University. - School of Physics and Engineering Physics
- [Bol 06] BOLISAY, L. D. ; CULVER, J. N. ; KOFINAS, P.: Molecularly imprinted polymers for tobacco mosaic virus recognition. In: *Biomaterials* 27 (2006), S. 4165 - 4168
- [Bor 04] BORISENKO, V. E. ; OSSICINI, S.: *What is What in the Nanoworld : A Handbook on Nanoscience and Nanotechnology*. Weinheim (Deutschland) : WILEY-VCH Verlag, 2004. - ISBN 3-527-40493-7
- [Bru 03] BRUGGER, J. ; HEINZELMANN, H ; FSRM SWISS FOUNDATION FOR RESEARCH IN MICROTECHNOLOGY (Hrsg.): *Nanotechnology : Imaging and Engineering at the Nanoscale*. 2. Auflage. Neuchâtel (Schweiz), 2003
- [Bub 97] BUBKE, K. ; GNEWUCH, H. ; HEMPSTEAD, M. ; HAMMER, J. ; GREEN, M. L. H.: Optical anisotropy of dispersed carbon nanotubes induced by an electric field. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 14, S. 1906 - 1908
- [Bun 00] BUNDESVERBAND DER UNFALLKASSEN (Hrsg.) ; GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER (Mitarb.) ; BERUFGSGENOSSENSCHAFT DER CHEMISCHEN INDUSTRIE (Mitarb.): *Sicheres Arbeiten in chemischen Laboratorien : Theorie und Praxis der Prävention : Einführung für Studenten*. 6. Auflage, 2000
- [Car 02] CARBOLEX, INC.: *Carbolex Product Information*. URL <http://carbolex.com/products.html>, 2002. - Online-Verbindung: 18.06.2004
- [Car 03] CARBOLEX, INC.: *Single-walled carbon nanotubes*, ca. 2003
- [Cha 03] CHATTOPADHYAY, D. ; GALESKA, I. ; PAPADIMITRAKOPOULOS, F.: A Route for Bulk Separation of Semiconducting from Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), S. 3370 - 3375
- [Cha 04] CHARLIER, J.-Ch.: Quantum transport in defected and doped nanotubes. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Che 01a] CHEN, J. H. ; LI, W. Z. ; HUANG, Z. P. ; WANG, D. Z. ; YANG, S. X. ; WEN, J. G. ; REN, Z. F.: *Electrochemistry of Carbon Nanotubes and their Applications in Batteries and Supercapacitors*, ca. 2001. - NanoLab
- [Che 01b] CHENA, X. Q. ; SAITO, T ; YAMADA, H. ; MATSUSHIGE, K.: Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 23, S. 3714 - 3716
- [Cho 00] CHOI, W. B. ; LEE, N. S. ; CHUNG, D. S. ; KANG, J. H. ; KIM, H. Y. ; CHANG, H. R. ; HONG, S. S. ; HAN, I. T. ; PARK, S. H. ; YUN, M. J. ; KIM, J. M.: *Carbon*

- nanotubes for field emission display*, ca. 2000. - Display Lab. - Samsung Advanced Institute of Technology
- [Cho 01] CHOI, W. B. ; JIN, Y. W. ; KIM, H. Y. ; LEE, S. J. ; YUN, M. J. ; KANG, J. H. ; CHOI, Y. S. ; PARK, N. S. ; LEE, N. S. ; KIM, J. M.: Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 11, S. 1547 - 1549
- [ChS 77] CHANDRASEKHAR, S.: *Liquid crystals*. Cambridge (England) : Cambridge University Press, 1977. - ISBN 0-521-21149-2
- [CNI 00a] CARBON NANOTECHNOLOGIES INCORPORATED (CNI): *Buckytube Properties & Uses : Basic Structure*. URL  
[http://www.cnanotech.com/pages/buckytube\\_properties\\_uses/buckytube\\_properties/5-1-1\\_basic\\_structure.html](http://www.cnanotech.com/pages/buckytube_properties_uses/buckytube_properties/5-1-1_basic_structure.html), ca. 2000. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [CNI 00b] CARBON NANOTECHNOLOGIES INCORPORATED (CNI): *Buckytube Properties & Uses : Mechanical Properties*. URL  
[http://www.cnanotech.com/pages/buckytube\\_properties\\_uses/buckytube\\_properties/5-1-4\\_mechanical\\_properties.html](http://www.cnanotech.com/pages/buckytube_properties_uses/buckytube_properties/5-1-4_mechanical_properties.html), ca. 2000. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [Col 00a] COLLINS, Ph. ; AVOURIS, Ph.: Nanotubes for Electronics. In: *Scientific American* (2000), S. 62 - 69
- [Col 00b] COLLINS, P. G. ; BRADLEY, K. ; ISHIGAMI, M. ; ZETTL, A.: Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. In: *Science, Reports* 287 (2000), S. 1801 - 1804
- [Col 01] COLLINS, Ph. ; ARNOLD, M. ; AVOURIS, Ph.: Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown. In: *Science, Reports* 292 (2001), S. 706 - 709
- [Cor 97] CORNWELL, C. ; WILLE, L.: Elastic Properties of Single-walled Carbon Nanotubes in Compression. In: *Solid State Communications* 101 (1997), Nr. 8, S. 555 - 558
- [Cor 02] CORPORATE RESEARCH (Hrsg.): *Nano Processes*, 2002. - Research Trends
- [Cry 02] CRYOLAB ; UNIVERSITÄT MOSKAU, 2002
- [CTI 02] BOARD OF THE SWISS FEDERAL INSTITUTES OF TECHNOLOGY ; COMMISSION FOR TECHNOLOGY AND INNOVATION (CTI): *TOP NANO 21 : Der Nanometer zum Greifen nahe!* Bern (Schweiz), 2002
- [Dae 03] DAENEN, M. ; DE FOUW, R. ; HAMERS, B. ; JANSSEN, P. ; SCHOUTEDEN, K. ; VELD, M. ; REYNHOUT, X. (Mitarb.) ; REIJENGA, J. (Mitarb.) ; NOTTEN, P. (Mitarb.) ; NIESSEN, R. (Mitarb.) ; EINDHOVEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (Hrsg.): *The Wondrous World of Carbon Nanotubes 'a review of current carbon nanotube technologies'*, 2003
- [Dai 99] DAI, H. ; KONG, J. ; ZHOU, Ch. ; FRANKLIN, N. ; TOMBLER, Th. ; CASSELL, A. ; FAN, Sh. ; CHAPLINE, M.: Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures, Physics, and Devices. In: *Journal of Physical Chemistry B, Feature Article* 103 (1999), S. 11246 - 11255

- [Dai 01] DAI, H.: Nanotube Growth and Characterization. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 80 : *Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Dal 03] DALTON, A. B. ; COLLINS, S. ; MUÑOZ, E. ; RAZAL, J. M. ; EBRON, V. H. ; FERRARIS, J. P. ; COLEMAN, J. N. ; KIM, B. G. ; BAUGHMAN, R. H.: Super-tough carbon-nanotube fibres : These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles. In: *Nature, Brief Communications* 423 (2003), S. 703
- [Del 99] DELANEY, P. ; DI VENTRA, M.: Comment on "Contact resistance of carbon nanotubes" [Appl. Phys. Lett. 74, 2122 (1999)]. In: *Applied Physics Letters, Comments* 75 (1999), Nr. 25, S. 4028 - 4029
- [Del 02] DELZEIT, L. ; NGUYEN, C. V. ; STEVENS, R. M. ; HAN, J. ; MEYYAPPAN, M.: Growth of carbon nanotubes by thermal and plasma chemical vapour deposition processes and applications in microscopy. In: *Nanotechnology* 13 (2002), S. 280 - 284
- [Dem 02] DEMCZYK, B. ; WANG, Y. ; CUMINGS, J. ; HETMAN, M. ; HAN, W. ; ZETTL, A. ; RITCHIE, R.: Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. In: *Materials Science and Engineering A334* (2002), S. 173 - 178
- [Det 04] DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U. ; SKÁKALOVÁ, V. ; GRAUPNER, R. ; JHANG, S. H. ; KIM, B. H. ; LEE, H. J. ; LEY, L. ; PARK, Y. W. ; BERBER, S. ; TOMÁNEK, D. ; ROTH, S.: *Effect of SOCl<sub>2</sub> Treatment on Electrical and Mechanical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube Networks*, 2004
- [Det 05] DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U.: *Analysenprotokoll*. Stuttgart (Deutschland), 2005
- [Dia 04] DIABATÉ, S. ; PULSKAMP, K. ; KRUG, H. F.: Carbon nanotubes induce oxidative stress, inflammatory responses and cell death in pulmonary cells. In: SIGNAL TRANSDUCTION SOCIETY (STS) (Veranst.): *Signal Transduction: Receptors, Mediators and Genes*. Weimar (Deutschland), 2004
- [Dic 04] DICKERHOF, M. ; BINNING, C. ; GENGENBACH, U.: Doing the next Step – from a process related documentation to process knowledge management in non silicon Micro Systems Technology. In: MICRO AND NANOTECHNOLOGY COMMERZIALIZATION EDUCATION FOUNDATION (Veranst.) ; NANOMEMS EDMONTON (Veranst.): *COMS 2004 (9<sup>th</sup> International Conference on the Commercialization of Micro and Nano Systems)*. Edmonton (Kanada), 2004
- [dpa 03] DEUTSCHE PRESSE-AGENTUR GMBH: *Nanotech - ein Zukunftsmarkt?* Hamburg. URL [http://www.pro-physik.de/Phy/External/PhyH/1,,2-197-0-0-1-display\\_in\\_frame-0-0-,00.html?recordId=3489&table=NEWS&newsPageId=19399](http://www.pro-physik.de/Phy/External/PhyH/1,,2-197-0-0-1-display_in_frame-0-0-,00.html?recordId=3489&table=NEWS&newsPageId=19399), 2003. - Online-Verbindung: 05.11.2004
- [Dre 00] DRESSELHAUS, M. S. ; PIMENTA, M. A. ; EKLUND, P. C. ; DRESSELHAUS, G.: Raman Scattering in Fullerenes and Related Carbon-Based Materials. In: WEBER, W. H. (Hrsg.) ; MERLIN, R. (Hrsg.): *Raman Scattering in Materials Science*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2000. - ISBN 3-540-67223-0

- [Dre 01a] DRESSELHAUS, M. ; AVOURIS, Ph.: Introduction to Carbon Materials Research. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications. 80 : Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Dre 01b] DRESSELHAUS, M. ; ENDO, M.: Relation of Carbon Nanotubes to Other Carbon Materials. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications. 80 : Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Dre 05] DRESSELHAUS, M.: *NT05 Tutorial: Raman Scattering in Carbon Nanotubes*. Göteborg (Schweden), 2005
- [Dro 96] DROSDOWSKI, G. (Hrsg.) ; MÜLLER, W. (Hrsg.) ; SCHOLZE-STUBENRECHT, W. (Hrsg.) ; WERMKE, M. (Hrsg.): *Duden : Deutsches Universal Wörterbuch A-Z*. 3. Auflage. Mannheim (Deutschland) : Dudenverlag, 1996. - ISBN 3-411-05503-0
- [Düs 01] DÜSBERG, G.: *Reinigung und Charakterisierung von Kohlenstoff-Nanoröhren*. Tübingen (Deutschland), Eberhard-Karls-Universität, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Diss., 2001
- [Düs 03] DÜSBERG, G.: Carbon Nanotube Applications in Microelectronics. In: WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG (Veranst.) ; MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG (Veranst.): *Carbon Nanotubes (305. WE-Heraeus-Seminar)*. Bad Honnef (Deutschland), 2003
- [Eas 05] EASTON SPORTS: *Easton CNT is real nanotechnology*. URL [http://baseball.eastonsports.com/pdf/EastonCNT\\_baseball.pdf](http://baseball.eastonsports.com/pdf/EastonCNT_baseball.pdf), 2005. - Online-Verbindung: 22.09.2005
- [Fan 99] FAN, Sh. ; CHAPLINE, M. ; FRANKLIN, N. ; TOMBLER, Th. ; CASSELL, A. ; DAI, H.: Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties. In: *Science, Reports* 283 (1999), S. 512 - 514
- [Far 02] FARKAS, E. ; ANDERSON, M. E. ; CHEN, Zh. ; RINZLER, A. G.: Length sorting cut single wall carbon nanotubes by high performance liquid chromatography. In: *Chemical Physics Letters* 363 (2002), S. 111 - 116
- [Fis 01] FISCHER, V.: *In Situ Electrochemical Regeneration of Activated Carbon*. Groningen (Niederlande), Rijksuniversiteit, Diss, 2001. - ISBN 90-367-1476-1
- [Fle 02] FLEISCHER, T.: Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie – Inhaltliche und konzeptionelle Überlegungen. In: *Technikfolgenabschätzung* (2002), Nr. 3 / 4, S. 111 - 222
- [Föl 99] FÖLL, H.: *Einführung in die Materialwissenschaft I*. URL [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1\\_ge/kap\\_3/exercise/s3\\_3\\_5.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw1_ge/kap_3/exercise/s3_3_5.html), 1999.- Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. - Online-Verbindung: 11.02.2005
- [Föl 04] FÖLL, H. ; CARSTENSEN, J.: *Einführung in die Materialwissenschaft II*. URL [http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2\\_ge/kap\\_6/backbone/r6\\_3\\_2.html](http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/mw2_ge/kap_6/backbone/r6_3_2.html),

- 2004.- Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. -  
Online-Verbindung: 11.02.2005
- [For 01] FORRÓ, L. ; SCHÖNENBERGER, Ch.: Physical Properties of Multi-wall Nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 80 : *Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland): Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Fra 01] FRAYSSE, J. ; MINETT, A. ; GU, G. ; ROTH, S. ; RINZLER, A. ; BAUGHMAN, R.: Towards the demonstration of actuator properties of a single carbon nanotube. In: *Current Applied Physics* 1 (2001), S. 407 - 411
- [Fre 04] FREITAG, M.: Voltage-Translatable Infrared Source in a Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Gao 03] GAO, H.: Mechanics and Materials Research in Bio-Nano-Technology. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH (Veranst.) ; INSTITUT FÜR MATERIALFORSCHUNG I (Veranst.): *IMF-Seminar*. Karlsruhe (Deutschland), 2003
- [Gar 02] GARTSTEIN, Y. ; ZAKHIDOV, A. ; BAUGHMAN, R.: Charge-Induced Anisotropic Distortions of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), Nr. 4, S. (045503-1) - ( 045503-4)
- [Geo 04] GEOHEGAN, D. ; PURETZKY, A. ; ERES, G. ; IVANOV, I. ; CUI, H. ; PAN, Z. ; CHRISTEN, H. ; BELAY, K. ; JESSE, S. ; KINKHABWALA, A. ; HOWE, J.: In Situ Kinetics Measurements of Carbon Nanotube Array Growth During Chemical Vapor Deposition. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Gho 03] GHOSH, Sh. ; SOOD, A. K. ; KUMAR, N.: Carbon Nanotube Flow Sensors. In: *Science, Reports* 299 (2003), S. 1042 - 1044
- [Gre 68] GREENWOOD, F. G. ; PARFITT, G. D. ; PICTON, N. H. ; WHARTON, D. G.: Adsorption and Wetting Phenomena Associated with Graphon in Aqueous Surfactant Solutions. In: GOULD, R. F. (Hrsg.): *Advances in Chemistry Series 79 : Adsorption from Aqueous Solution*. Washington, D. C. (USA), 1968
- [Häg 04] HÄGELE, N.: *Entwicklung eines Entwurfs für einen elektromechanischen Kohlenstoff-Nanoröhren-Aktor*. Karlsruhe (Deutschland), Universität (TH), Maschinenbau, Dipl.-Arb., 2004
- [Haf 99] HAFNER, J. H. ; CHEUNG, Ch. L. ; LIEBER, Ch. M.: Growth of nanotubes for probe microscopy tips. In: *Nature, scientific correspondence* 398 (1999), S. 761 - 762
- [Hai 03] HAIT, S. K. ; MAJHI, P. R. ; BLUME, A. ; MOULIK, S. P. : A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Inter-

- action with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 3650 - 3658
- [Hal 03] HALL, A. ; MATTHEWS, W. G. ; SUPERFINE, R. ; FALVO, M. R. ; WASHBURN, S.: Simple and efficient method for carbon nanotube attachment to scanning probes and other substrates. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 15, S. 2506 - 2508
- [Hen 91] HENDRA, P. ; JONES, C. ; WARNES, G. ; MASSON, M. (Hrsg.) ; TYSON, J. F. (Hrsg.): *Fourier Transform Raman Spectroscopy : Instrumentation and Chemical Application* : Ellis Horwood Limited, 1991. - ISBN 0-13-327032-7
- [Hir 04] HIRSCH, H.: *Seminar über neue Materialien: Nanoröhren als Feldemissionskathoden*, 2004
- [Hoe 02] HOENLEIN, W.: New Prospects for Microelectronics: Carbon Nanotubes. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), Nr. 6B, S. 4370 - 4374
- [Hoe 03] HOENLEIN, W. ; KREUPL, F. ; DUESBERG, G. ; GRAHAM, A. ; LIEBAU, M. ; SEIDEL, R. ; UNGER, E.: Integration of Carbon Nanotube Devices into Microelectronics. In: BAYERN INNOVATIV GMBH ; BAYERISCHES STAATSMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, VERKEHR UND TECHNOLOGIE: *Innovations from Eastern Europe : Nanoanalytics, Nanoelectronics*. München (Deutschland), 2003
- [Hom 02] HOMMA, Y. ; KOBAYASHI, Y. ; OGINO, T. ; YAMASHITA, T.: Growth of suspended carbon nanotube networks on 100-nm-scale silicon pillars. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 12, S. 2261 - 2263
- [Huc 01a] HUCZKO, A. ; LANGE, H.: Carbon Nanotubes: Experimental Evidence for a Null Risk of Skin Irritation and Allergy. In: *Fullerene Science and Technology, Short Communication* 9 (2001), Nr. 2, S. 247 - 250
- [Huc 01b] HUCZKO, A. ; LANGE, H. ; CALKO, E. ; GRUBEK-JAWORSKA, H. ; DROSZCZ, P.: Physiological Testing of Carbon Nanotubes: Are They Asbestos-Like? In: *Fullerene Science and Technology, Short Communication* 9 (2001), Nr. 2, S. 251 - 254
- [Hug 99] HUGHES, M. P.: *AC Electrokinetics: Applications for Nanotechnology*. URL <http://www.foresight.org/Conferences/MNT7/Papers/Hughes>, 1999. - Online-Verbindung: 10.03.2003
- [Hug 02] HUGHES, M. P.: Strategies for dielectrophoretic separation in laboratory-on-a-chip systems. In: *Electrophoresis* 23 (2002), S. 2569 - 2582
- [HuS 99] HUANG, Sh. ; DAI, L. ; MAU, A.: Patterned Growth and Contact Transfer of Well-Aligned Carbon Nanotube Films. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 4223 - 4227
- [IBM 02] IBM RESEARCH: *Nanotube Development Paves The Way For Nanotube Electronics : IBM researchers reveal improved method of synthesizing carbon nanotubes*. URL [http://domino.research.ibm.com/comm/pr.nsf/pages/news.20020930\\_nanotube.html](http://domino.research.ibm.com/comm/pr.nsf/pages/news.20020930_nanotube.html), 2002. - Online-Verbindung: 08.05.2003

- [Iij 91] IJIMA, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. In: *Nature, Letters to Nature* 354 (1991), Nr. 6348, S. 56 - 58
- [Ilj 01a] ILJIN NANOTECH CO., LTD.: *Properties of Carbon Nanotubes : mechanical properties*. URL <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/home.html>, ca. 2001. - Online-Verbindung: 03.07.2003
- [Ilj 01b] ILJIN NANOTECH CO., LTD.: *5. Powder-SWCNT by Arc-discharge process*. URL <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/home.html>, ca. 2001. - Online-Verbindung: 06.05.2004
- [Ilj 01c] ILJIN NANOTECH CO., LTD.: *Applications of Carbon Nanotubes : Emitter*. URL <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/home.html>, ca. 2001. - Online-Verbindung: 09.04.2005
- [Ilj 01d] ILJIN NANOTECH CO., LTD.: *6. Powder-SWCNT by CVD process*. URL <http://www.iljinnanotech.co.kr/en/home.html>, ca. 2001. - Online-Verbindung: 19.05.2005
- [Ilj 04] ILJIN NANOTECH CO., LTD.: *Quotation*. Seoul (Korea), 2004
- [IPN 02a] INSTITUT DE PHYSIQUE DES NANOSTRUCTURES: *NT basics*. URL <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTbasics1.htm>, ca. 2002. - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [IPN 02b] INSTITUT DE PHYSIQUE DES NANOSTRUCTURES: *Production*. URL <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm>, ca. 2002. - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [IPN 02c] INSTITUT DE PHYSIQUE DES NANOSTRUCTURES: *Production (3)*. URL <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction3.htm>, ca. 2002. - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [Itk 03] ITKIS, M. E. ; PEREA, D. E. ; NIYOGI, S. ; RICKARD, S. M. ; HAMON, M. A. ; HU, H. ; ZHAO, B. ; HADDON, R. C.: Purity Evaluation of As-Prepared Single-Walled Carbon Nanotube Soot by Use of Solution-Phase Near-IR Spectroscopy. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 3, S. 309 - 314
- [IUP 97] INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC) (Hrsg.): *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. 2. Auflage. URL <http://www.iupac.org/goldbook/P04667.pdf>, 1997. - Online-Verbindung: 28.11.2005
- [Jau 04] JAUN, B.: *Organische Chemie I*, 2004. - Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. - Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften
- [Jav 02] JAVEY, A. ; WANG, Q. ; URAL, A. ; LI, Y. ; DAI, H.: Carbon Nanotube Transistor Arrays for Multistage Complementary Logic and Ring Oscillators. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 9, S. 929 - 932
- [Jos 02] JOSELEVICH, E. ; LIEBER, Ch.: Vectorial Growth of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 10, S. 1137 - 1141
- [Kar 00] KARTHAUS, J. ; BADE, K. ; BACHER, W.: *Galvanische Abscheidung von Metallen aus nichtwässrigen Elektrolyten für die Mikrosystemtechnik*.

- Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland), 2000. - Wissenschaftlicher Bericht FZKA 6455
- [Kau 03] KAUFMANN, A.: *Hochfrequenztechnik und Mikrowellentechnik : eine Einführung*. Bern (Schweiz), 2003
- [Kim 03] KIM, H.-U. ; LIM, K.-H.: Description of Temperature Dependence of Critical Micelle Concentration. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 24 (2003), Nr. 10, S. 1949 - 1454
- [Klü 93] KLÜFERS: *Chemie für Maschinenbauer, Verfahrenstechniker und Gewerbelehrer*. Karlsruhe (Deutschland), 1993. - Vorlesungsskript Wintersemester 1993 / 1994. - Universität Karlsruhe (TH)
- [Kok 04] KOKER, T. ; GENGENBACH, U.: *Aktor auf der Basis elektrisch und mechanisch kontaktierter anisotroper Nanopartikel*, 2004. - Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2004 025 603.9
- [Kok 05a] KOKER, T. ; GENGENBACH, U. ; BRETTHAUER, G.: Neuartiger Aktor auf der Basis einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren. In: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH (Veranst.) ; NETZWERK NANOMAT (Veranst.): *NanoMat (6. Szene)*. Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland), 2005
- [Kok 05b] KOKER, T. ; GENGENBACH, U. ; BRETTHAUER, G.: Novel actuator with single-wall carbon nanotubes as actuating material. In: GÖTEBORG UNIVERSITY (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.): *Nanotube 2005 (Sixth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. Göteborg (Schweden), 2005
- [Kok 05c] KOKER, T. ; GENGENBACH, U.: Concept and realization of a novel carbon nanotube actuator. In: REICHL, H. (Hrsg.) ; MESAGO MESSE FRANKFURT GMBH (Veranst.) ; FRAUNHOFER INSTITUT FÜR ZUVERLÄSSIGKEIT UND MIKROINTEGRATION (Veranst.): *MICRO SYSTEM Technologies 2005*. München (Deutschland) : Franzis Verlag, 2005. - ISBN 3-7723-7040-3
- [Kok 06a] KOKER, T. ; HEIBLER, S. ; PEÑA, Z. ; FAUBEL, W.: *FT-Ramanspektroskopie an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren*. Eggenstein-Leopoldshafen (Deutschland), 2006
- [Kok 06b] KOKER, T. ; GENGENBACH, U. ; BRETTHAUER, G.: Concept and realization of a novel carbon nanotube actuator. In: MESSE BREMEN (Veranst.) ; HVG HANSEATISCHE VERANSTALTUNGS-GMBH (Veranst.): *Actuator 2006 (Tenth International conference on new actuators)*. Bremen (Deutschland), 2006
- [Kok 06c] KOKER, T. ; GENGENBACH, U. ; BADE, K. ; SEEMANN, K. ; PEÑA, Z. ; BRETTHAUER, G.: Process chain for fabrication of products containing metallic single-wall carbon nanotubes. In: ENDO, M. (Veranst.) ; TOMANEK, D. (Veranst.) ; NAKAMURA, H. (Veranst.): *Nanotube 2006 (Seventh International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. Nagano (Japan), 2006
- [Kon 00] KONG, J. ; FRANKLIN, N. R. ; ZHOU, Ch. ; CHAPLINE, M. G. ; SHU, P. ; CHO, K. ; DAI, H.: Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. In: *Science, Reports* 287 (2000), S. 622 - 625



- [Kra 01] KRÁL, P. ; SHAPIRO, M.: Nanotube Electron Drag in Flowing Liquids. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 1, S. 131 - 134
- [KrR 03a] KRUPKE, R. ; HENNRICH, F. ; v. LÖHNEYSSEN, H. ; KAPPES, M. M.: Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Science, Reports* 301 (2003), S. 344 - 347
- [KrR 03b] KRUPKE, R. ; HENNRICH, F. ; WEBER, H. B. ; KAPPES, M. M. ; v. LÖHNEYSSEN, H.: Simultaneous deposition of metallic bundles of single-walled carbon nanotubes using AC-dielectrophoresis. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 8, S. 1019 - 1023
- [KrR 04] KRUPKE, R. ; HENNRICH, F. ; KAPPES, M. M. ; v. LÖHNEYSSEN, H.: Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 8, S. 1395 - 1399
- [Krs 03] KRSTIC, V.: Transport in Nanostructures: Carbon Nanotubes. In: WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG (Veranst.) ; MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG (Veranst.): *Carbon Nanotubes (305. WE-Heraeus-Seminar)*. Bad Honnef (Deutschland), 2003
- [Kür 02] KÜRTI, J. ; ZÓLYOMI, V.: *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. URL <http://virag.elte.hu/~kurti/science.html>, 2002. - Department of Biological Physics. - Eötvös Loránd University (ELTE), Budapest (Ungarn). - Online-Verbindung: 11.02.2005
- [Lav 03] LAVEN, Ph.: *The optics of a water drop : Mie scattering and the Debye series*. URL <http://www.philiplaven.com/p8b.html>, 2003. - Online-Verbindung: 01.08.2005
- [Leb 03] LEBEDKIN, S. ; ARNOLD, K. ; HENNRICH, F. ; KRUPKE, R. ; RENKER, B. ; KAPPES, M. M.: FTIR-luminescence mapping of dispersed single-walled carbon nanotubes. In: *New Journal of Physics* 5 (2003), S. 140.1 - 140.11
- [Lee 00] LEE, J.-O. ; PARK, C. ; KIM, J.-J. ; KIM, J. ; PARK, J. W. ; YOO, K.-H.: Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method. In: *Journal of Physics D : Applied Physics* 33 (2000), S. 1953 - 1956
- [LEP 05] LEHRSTUHL FÜR EXPERIMENTELLE PHYSIK 4: *Experimentelle Physik II*, 2005. - Vorlesungsskript Sommersemester 2005. - Universität Würzburg
- [Lia 01] LIANG, W. ; BOCKRATH, M. ; BOZOVIC, D. ; HAFNER, J. H. ; TINKHAM, M. ; PARK, H.: Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. In: *Letters to Nature* 411 (2001), S. 665 - 669
- [Lid 92] LIDE, D. R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. 73. Auflage. Boca Raton (USA) : CRC Press, 1992. - ISBN 0-8493-0473-3
- [Lie 00] VAN LIER, G. ; VAN ALSENOY, Ch. ; VAN DOREN, V. ; GEERLINGS, P.: Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. In: *Chemical Physics Letters* 326 (2000), S. 181 - 185

- [LiP 03] LI, P. ; JIANG, K. ; LIU, M. ; LI, Q. ; FAN, Sh ; SUN, J.: Polarized incandescent light emission from carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 11, S. 1763 - 1765
- [Liu 99] LIU, J. ; CASAVANT, M. ; COX, M. ; WALTERS, D. ; BOUL, P. ; LU, W. ; RIMBERG, A. ; SMITH, K. ; COLBERT, D. ; SMALLEY, Richard E.: Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. In: *Chemical Physics Letters* 303 (1999), S. 125 - 129
- [Lou 01] LOUIE, S.: Electronic properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications. 80 : Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland): Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [LPC 05] UNIVERSITÄT DORTMUND ; LEHRSTUHL FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE II. URL <http://www.pcii.chemie.uni-dortmund.de>, 2005. - Online-Verbindung: 30.12.2005
- [Lyn 02] LYNCH, M. D. ; PATRICK, D. L.: Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 11, S. 1197 - 1201
- [Ma 99] MA, R. Z. ; LIANG, J. ; WEI, B. Q. ; ZHANG, B. ; XU, C. L. ; WU, D. H.: Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes. In: *Journal of Power Sources, Short Communication* 84 (1999), S. 126 - 129
- [Mac 98] MACDONALD, R.: *Liquid Crystals - Fascinating State of Matter or "Soft is beautiful"*. URL <http://moebius.physik.tu-berlin.de/lc/lcs.html>, 1998. - Optisches Institut. - Technische Universität Berlin. - Online-Verbindung: 27.10.2005
- [Mad 04] MADDEN, J. D. ; VANDESTEEG, N. ; ANQUETIL, P. A. ; MADDEN, P. G. ; TAKSHI, A. ; PYTEL, R. R. ; LAFONTAINE, S. R. ; WIERINGA, P. A. ; HUNTER, I. W.: *Artificial Muscle Technology: Physical Principles and Noval Prospects*, 2004
- [Mae 02] MAEDA, Ch. ; OZEKI, N. ; KISHIMOTO, Sh. ; MIZUTANI, T. ; SUGAI, T. ; SHINOHARA, H.: Atomic Force Microscopy and Kelvin Probe Force Microscopy Measurements of Semiconductor Surface Using Carbon Nanotube Tip Fabricated by Electrophoresis. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 41 (2002), Teil 1, Nr. 4B, S. 2615 - 2619
- [Mar 04a] MARQUES, M. ; TROIANI, H. ; MIKI-YOSHIDA, M. ; JOSE-YACAMAN, M. ; RUBIO, A.: On the Breaking of Carbon Nanotubes. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 5, S. 811 - 815
- [Mar 04b] MARTEL, R. : Carbon nanotube FETs and electroluminescence in 1D. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Mar 04c] MARTI, O. ; PLETTL, A.: *Vorlesungsskript Physikalische Elektronik und Messtechnik*. URL <http://www.ex.physik.uni->

- ulm.de/lehre/PhysikalischeElektronik/Phys\_Elektr/node93.html, 2004. - Universität Ulm. - Online-Verbindung: 13.01.2005
- [MaS 02a] MARUYAMA, Sh.: *Kataura-Plot for Resonant Raman*. URL <http://reizei.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/katauran.pdf>, 2002. - Online-Verbindung: 13.07.2005
- [MaS 02b] MARUYAMA, Sh.: *Kataura-Plot for Resonant Raman*. URL <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.pdf>, 2002. - Online-Verbindung: 13.07.2005
- [Mat 03] MATHSOFT ENGINEERING & EDUCATION, INC. (Hrsg.): *mathosoft™ : mathcad®11 : Benutzerhandbuch*, 2003
- [Maz 00] MAZZOLDI, A. ; DE ROSSI, D. ; BAUGHMAN, R.: Electron-mechanical behavior of carbon nanotube sheets in electrochemical actuators. In: BAR-COHEN, Y. (Hrsg.): *Smart Structures and Materials 2000 : Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*. 3987, 2000. - Proceedings of SPIE. - 0277-786X/00. - S. 25 - 32
- [Mer 02] MERTENS, S. (Hrsg.): *ChemieOnline*. URL <http://www.chemieonline.de/forum/showthread.php?p=32418#post32418>, 2002. - Online-Verbindung: 28.11.2005
- [Mey 03] MEYER, J. ; BENOIT, J.-M. ; KRSTIC, V. ; ROTH, S.: Actuators from individual Carbon Nanotubes (artificial muscles). In: WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG (Veranst.) ; MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG (Veranst.): *Carbon Nanotubes (305. WE-Heraeus-Seminar)*. Bad Honnef (Deutschland), 2003
- [Min 01] MINETT, A. ; FRAYSSE, J. ; GU, G. ; ROTH, S.: Practical Considerations for the Demonstration of a Single Walled Carbon Nanotube Actuator. In: KUZMANY, H. (Hrsg.) ; FINK, J. (Hrsg.) ; MEHRING, M. (Hrsg.) ; ROTH, S. (Hrsg.) ; AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS (Veranst.): *Electronic Properties of Molecular Nanostructures (XV International Winterschool / Euroconference)*. 591, 2001. - AIP Conference Proceedings. - ISBN 0-7354-0033-4
- [Mir 05] MIRKIN, Ch. A.: The Beginning of a Small Revolution. In: *Small* 1 (2005), Nr. 1, S. 14 - 16
- [Mis 03] MISEWICH, J. ; MARTEL, R. ; AVOURIS, J. ; TSANG, J. ; HEINZE, S. ; TERSOFF, J.: Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET. In: *Science, Reports* 300 (2003), S. 783 - 786
- [Mit 02] MITSUI & CO., LTD. ; NANOTECHNOLOGY DEPARTMENT ; XNRI GROUP: *Mitsui's CNRI Completes Carbon Nanotube Plant with 120-Ton Annual Capacity and Applies for a New Materials Patent*. URL <http://www.xnri.com/english/news/2002/1021.html>, 2002. - Online-Verbindung: 07.12.2004
- [Mor 97] MORGAN, H. ; GREEN, N. G.: Dielectrophoretic manipulation of rod-shaped viral particles. In: *Journal of Electrostatics* 42 (1997), Nr. 3, S. 279 - 293
- [Mor 01] MORTIMER, C. E.: *Chemie : Das Basiswissen der Chemie*. 7. Auflage. Stuttgart (Deutschland) : Thieme, 2001. - ISBN 3-13-484307-2

- [Mor 05] MORI, H. ; HIRAI, Y. ; AKITA, S. ; NAKAYAMA, Y.: Chiral Dependence of Large Deformation in Carbon Nanotubes. In: GÖTEBORG UNIVERSITY (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.): *Nanotube 2005 (Sixth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. Göteborg (Schweden), 2005
- [Nag 02] NAGAHARA, L. A. ; AMLANI, I. ; LEWENSTEIN, J. ; TSUI, R. K.: Directed placement of suspended carbon nanotubes for nanometer-scale assembly. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 20, S. 3826 - 3828
- [Nam 03] NAMISNYK, A. M.: *A Survey of Electrochemical Supercapacitor Technology*. Sydney (Australien), University of Technology, Elektrotechnik, Bachelor-Arbeit, 2003
- [NAM 03a] NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.: *Certificate of Analysis : Stock# 1280YJ*. URL <http://www.nanoamor.com/products>, ca. 2003. - Online-Verbindung: 12.11.2003
- [NAM 03b] NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.: *SWNTs : Stock# 1280YJ*. URL <http://www.nanoamor.com/products>, ca. 2003. - Online-Verbindung: 12.11.2003
- [NAM 03c] NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.: *Raman spectra : Single-walled nanotubes*. URL <http://www.nanoamor.com/products>, ca. 2003. - Online-Verbindung: 12.11.2003
- [NAM 03d] NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.: *High resolution transmission electron microscope (HRTEM) image of single-walled nanotubes assembled into bundles*. URL <http://www.nanoamor.com/products>, ca. 2003. - Online-Verbindung: 12.11.2003
- [NAM 04] NANOSTRUCTURED & AMORPHOUS MATERIALS, INC.: *Certificate of Analysis : Stock# 1280YJ*. URL <http://www.nanoamor.com/products>, ca. 2004. - Online-Verbindung: 07.06.2004
- [Nan 01] NANTERO, INC.: *NRAM™*. URL <http://www.nantero.com/mission.html>, ca. 2001. - Online-Verbindung: 07.05.2003
- [Nan 03a] NANOEDGE, S. A.: *Products und applications : CARBON NANOTUBES*. URL <http://www.nanoedge.com/index.php?main=products&lang=eng&sub=2>, 2003. - Online-Verbindung: 07.06.2004
- [Nan 03b] NANOEDGE, S. A.: *Raw single wall carbon nanotubes*. URL [http://www.nanoedge.com/userdocs/Data\\_sheet\\_RW\\_SWNT.pdf](http://www.nanoedge.com/userdocs/Data_sheet_RW_SWNT.pdf), 2003. - Online-Verbindung: 07.06.2004
- [Nan 04] NANOSENSORS™: *Product Overview : Selected by Product Series*. URL [http://www.nanosensors.com/products\\_overview.html](http://www.nanosensors.com/products_overview.html), ca. 2004. - Online-Verbindung: 16.03.2005
- [Nan 05] NANOSCIENCE INSTRUMENTS, INC.: *CNTek™ AFM Probes*. URL [http://www.nanoscience.com/products/carbon\\_nanotube\\_probes.html](http://www.nanoscience.com/products/carbon_nanotube_probes.html), ca. 2005. - Online-Verbindung: 08.08.2005

- [Nes 00] NESS CAPACITOR CO. LTD. URL [http://www.ness.co.kr/professor.kim/img\\_c/super1.gif](http://www.ness.co.kr/professor.kim/img_c/super1.gif), ca. 2000. - Online-Verbindung: 13.03.2005
- [Nik 99] NIKOLAEV, P. ; BRONIKOWSKI, M. ; BRADLEY, R. ; ROHMUND, F. ; COLBERT, D. ; SMITH, K. ; SMALLEY, R.: Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. In: *Chemical Physics Letters* 313 (1999), S. 91 - 97
- [Niu 97] NIU, Ch. ; SICHEL, E. K. ; HOCH, R. ; MOY, D. ; TENNENT, H.: High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. In: *Applied Physics Letters* 70 (1997), Nr. 11, S. 1480 - 1482
- [NN] *Centrifugation Handout*
- [NN 00] *Comparison of EAPs with Other Actuator Technologies*, ca. 2000. - California Institute of Technology. - Jet Propulsion Laboratory. - NASA
- [NN 03] *IBM Scientists Create World's Smallest Solid-state Light Emitter : Pioneering New Applications for Carbon Nanotubes*. URL [http://www.research.ibm.com/resources/news/20030501\\_cntle.shtml](http://www.research.ibm.com/resources/news/20030501_cntle.shtml), 2003. - Online-Verbindung: 08.05.2003
- [NN 04a] Carbon-Nanotubes können Mikroelektronik revolutionieren : Konkrete Schritte zur Serienproduktion von Nano-Vias. In: *Nanotechnik* (2002 / 2003), Nr. 4
- [NN 04b] *(Muster-)Protokoll zu Versuch E31: Kennlinie einer Triode*, 2004. - Universität Stuttgart
- [Noi 04] NOIRJEAN, R.: *Kohlenstoff (Graphit, Diamant und Fulleren)*, 2004. - Institut Beatenberg, Alpen Internat
- [NRG 02] NANOMATERIALS RESEARCH GROUP: *Chemical Vapor Deposition (CVD)*. URL <http://www.personal.psu.edu/faculty/p/c/pce3/facilities/cvd.htm>, 2002. - Pennsylvania State University. - Online-Verbindung: 12.01.2005
- [Obr 01] OBRAZTSOVA, E. D. ; POZHAROV, A. S. ; TEREKHOV, S. V. ; OSADCHY, A. V. ; PIMENOV, S. M. ; KONOV, V. I. ; KONONENKO, T. V. ; SKABALLANOVICH, T. A. ; IVANOVA, S. R. ; VOLKOV, A. P. ; OBRAZTSOV, A. N.: Single-Wall Carbon Nanotube Electron Emitters Produced by Electrophoresis. In: BERNIER, P. ; AJAYAN, P. ; IWASA, Y. ; NIKOLAEV, P. ; MATERIALS RESEARCH SOCIETY (Veranst.): *Symposium Z : Making Functional Materials with Nanotubes*. 706, 2001
- [OC0 02] O'CONNELL, M. J. ; BACHILO, S. M. ; HUFFMAN, Ch. B. ; MOORE, V. C. ; STRANO, M. S. ; HAROZ, E. H. ; RIALON, K. L. ; BOUL, P. J. ; NOON, W. H. ; KITTRELL, C. ; MA, J. ; HAUGE, R. H. ; WEISMAN, R. B. ; SMALLEY, R. E.: Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Science, Reports* 297 (2002), S. 593 - 596
- [OIA 01] OXFORD INSTRUMENTS ANALYTICAL LTD: *HORIZON600 : The dawn of a new era in portable materials analysis*, 2001
- [Oko 03] OKOTRUB, A. ; DUDA, T. ; BULUSHEVA, L. ; GUSEL'NIKOV, A. ; CHUVILIN, A. ; PAZHETOV, E. ; BORONIN, A. ; LAURENT, Ch. ; DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U.: Change of electronic structure of diverse carbon nanotubes with fluorination.

- In: IOFFE PHYSICO-TECHNICAL INSTITUTE (Veranst.) ; ST. PETERSBURG NUCLEAR PHYSICS INSTITUTE (Veranst.) ; CENTRE FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY "FIZINTEL" (Veranst.): *Fullerenes and Atomic Clusters (6th Biennial International Workshop)*. URL <http://shp.by.ru/sci/fullerene/forums/iwfac/2003/abstract.shtm#p4>, 2003. - Abstract zu Poster P040. - St. Petersburg (Russland). - Online-Verbindung: 02.12.2004
- [Pal 94] PALAND, E.-G. ; INA WÄLZLAGER SCHAEFFLER KG (Hrsg.): *Technisches Taschenbuch*, 1994
- [PAT 00] PHYSICS & ADVANCED TECHNOLOGIES ; LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY: *Elastic Phonon - Atom Scattering*. URL <http://www-phys.llnl.gov/Research/scattering>, 2000. - Online-Verbindung: 01.08.2005
- [Pen 03] PENG, S. ; CHO, K.: Ab Initio Study of Doped Carbon Nanotube Sensors. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 4, S. 513 - 517
- [PhI 05] PHYSIK INSTRUMENTE (PI) GMBH & CO. KG: *Die ganze Welt der Nano- und Mikropositionierung : Gesamtkatalog*, 2005
- [Pla 97] PLAMBECK, J. A. ; PHYSICAL SCIENCES INFORMATION GATEWAY (PSIGATE): *Electrochemical Potentials : Standard Electrode Potentials*. URL <http://www.psigate.ac.uk/newsite/reference/plambeck/chem2/p02093.htm>, 1997. - Online-Verbindung: 11.02.2006
- [Pri 75] PRIESTLEY, E. B.: Liquid Crystal Mesophases. In: PRIESTLEY, E. B. (Hrsg.) ; WOJTOWICZ, P. J. (Hrsg.) ; SHENG, P. (Hrsg.): *Introduction to liquid crystals*. New York : Plenum Press, 1975. - ISBN 0-306-30858-4
- [PSE 05a] *Periodensystem der Elemente*. URL <http://www.periodensystem.info/periodensystem.htm>, ca. 2005. - Online-Verbindung: 18.10.2005
- [PSE 05b] *Periodensystem der Elemente : Sauerstoff (O)*. URL <http://www.periodensystem.info/elemente/sauerstoff.htm>, ca. 2005. - Online-Verbindung: 03.03.2005
- [PSE 05c] *Periodensystem der Elemente : Kohlenstoff (C)*. URL <http://www.periodensystem.info/elemente/kohlenstoff.htm>, ca. 2005. - Online-Verbindung: 30.01.2006
- [PTB 02] PHYSIKALISCH-TECHNISCHE BUNDESANSTALT (PTB): *Zahlenwerte wichtiger Naturkonstanten*. URL [http://www.ptb.de/de/naturkonstanten/\\_zahlenwerte.html](http://www.ptb.de/de/naturkonstanten/_zahlenwerte.html), 2002. - Online-Verbindung: 04.11.2005
- [Qia 00] QIAN, D. ; DICKEY, E. C. ; ANDREWS, R. ; RANTELL, T.: Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 20, S. 2868 - 2870
- [QiP 03] QI, P. ; VERMESH, O. ; GRECU, M. ; JAVEY, A. ; WANG, Q. ; DAI, H. ; PENG, Sh. ; CHO, K. J.: Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection. In: *Nano Letters* 3 (2003), Nr. 3, S. 347 - 351

- [Ram 98] RAMOS, A. ; MORGAN, H. ; GREEN N. G. ; CASTELLANOS, A.: Ac electrokinetics: a review of forces in microelectrode structures. In: *Journal of Physics D, Applied Physics* 31 (1998), S. 2338 - 2353
- [Rao 97] RAO, A. M. ; RICHTER, E. ; BANDOW, Sh. ; CHASE, B. ; EKLUND, P. C. ; WILLIAMS, K. A. ; FANG, S. ; SUBBASWAMY, K. R. ; MENON, M. ; THESS, A. ; SMALLEY, R. E. ; DRESSELHAUS, G. ; DRESSELHAUS, M. S.: Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. In: *Science, Reports* 275 (1997), S. 187 - 191
- [Raw 94] RAWLE, A. ; NITZSCHE, R. (Mitarb.) ; MALVERN INSTRUMENTS GMBH: *Partikel im Laserlicht : PCS in 30 Minuten*, ca. 1994
- [Rei 04] REICH, S. ; THOMSEN, C. ; MAULTZSCH, J.: *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties*. Weinheim (Deutschland) : Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. - ISBN 3-527-40386-8
- [Res 04] RESASCO, D. ; BALZANO, L. ; HERRERA, J. ; MATARREDONA, O.: (6,5) and (7,5) nanotubes produced by CVD over Co-Mo catalysts. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Ric 03] RICHTER, G.: *Praktische Biochemie : Grundlagen und Techniken*. Stuttgart (Deutschland) : Georg Thieme Verlag, 2003. - ISBN 3-13-132381-7
- [Ros 78] ROSEN, M. J.: *Surfactants and Interfacial Phenomena*. New York (USA) : John Wiley & Sons, Inc., 1978. - ISBN 0-471-73600-7
- [Rot 03] ROTH, S.: CNT-based transistors. In: WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG (Veranst.) ; MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR FESTKÖRPERFORSCHUNG (Veranst.): *Carbon Nanotubes (305. WE-Heraeus-Seminar)*. Bad Honnef (Deutschland), 2003
- [Rue 00] RUECKES, T. ; KIM, K. ; JOSELEVICH, E. ; TSENG, G. ; CHEUNG, C.-L. ; LIEBER, C.: Carbon Nanotube-Based Nonvolatile Random Access Memory for Molecular Computing. In: *Science, Reports* 289 (2000), S. 94 - 97
- [Rug 96] RUGE, P. ; WERMUTH, M.: Mathematik und Statistik. In: CZICHOS, H. (Hrsg.): *Hütte : Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften*. 30. Auflage. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 1996. - ISBN 3-540-58740-3
- [SáD 99] SÁNCHEZ-PORTAL, D. ; ARTACHO, E. ; SOLER, J. M. ; RUBIO, A. ; ORDEJÓN, P.: Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. In: *Physical Review B* 59 (1999), Nr. 19, S. 12678 - 12688
- [Sai 98] SAITO, R. ; DRESSELHAUS, G. ; DRESSELHAUS, M.: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London (England) : Imperial College Press, 1998. - ISBN 1-86094-093-5. - Druck von 2003
- [Sai 00] SAITO, Y. ; UEMURA, S.: Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. In: *Carbon* 38 (2000), S. 169 - 182

- [Sal 94] SALAGER, J.-L.: *Interfacial Phenomena in Dispersed Systems*. Mérida (Venezuela), 1994. - Laboratory of Formulation, Interfaces Rheology and Processes. - Universidad De Los Andes
- [Sal 99] SALVETAT, J.-P. ; KULIK, A. ; BONARD, J.-M. ; BRIGGS, G. ; Andrew D. ; STÖCKLI, Th. ; MÉTÉNIER, K. ; BONNAMY, S. ; BÉGUIN, F. ; BURNHAM, N. ; FORRÓ, L.: Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes. In: *Advanced Materials, Communications* 11 (1999), Nr. 2, S. 161 - 165
- [San 98] SANDER, J. ; VERSCHUEREN, A. ; DEKKER, C.: Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. In: *Nature* 393 (1998), S. 49 - 52
- [Sar 03] SARANGI, D. ; KARIMI, A.: Bias-enhanced growth of carbon nanotubes directly on metallic wires. In: *Nanotechnology* 14 (2003), S. 109 - 112
- [Sch 00] SCHÖNENBERGER, Ch.: *Bandstructure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise in Condensed Matter Physics*, 2000
- [Sch 01] SCHMIDT, M.: *Graphit*. URL [http://www.cumschmidt.de/index.html?sm\\_graphit.htm](http://www.cumschmidt.de/index.html?sm_graphit.htm), 2001. - Online-Verbindung: 10.11.2004
- [Ser 98] SERVICE, R.: Nanotubes: The Next Asbestos? In: *Science* 281 (1998), Nr. 5379, S. 941
- [She 05] SHEENEY-HAJ-ICHIA, L. ; BASNAR, B. ; WILLNER, I.: Efficient Generation of Photocurrents by Using CdS/Carbon Nanotube Assemblies on Electrodes. In: *Angewandte Chemie, Nanotechnologie* 44 (2005), S. 78 - 83
- [Sig 04a] SIGMA-ALDRICH CHEMIE GMBH: *Angebot für Carbon nanotube, single-walled, 636797*. Taufkirchen (Deutschland), 2004
- [Sig 04b] SIGMA-ALDRICH CO.: *Carbon nanotube, single-walled : Products No. 636797*. URL <https://www.sigmaaldrich.com/cgi-bin/hsrun/Suite7/Suite/HAHTpage/Suite.HsViewHierarchy.run?Detail=Product&ProductNumber=ALDRICH-636797&VersionSequence=1>, 2004. - Online-Verbindung: 04.06.2004
- [Soo 04] SOOD, A. K.: Flow Induced Voltage and Current in Carbon Nanotubes. In: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA (IPICYT) (Veranst.) ; MICHIGAN STATE UNIVERSITY (Veranst.) ; RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE (Veranst.): *Nanotube 2004 (Fifth International Conference on the Science and Applications of Nanotubes)*. San Luis Potosí (Mexiko), 2004
- [Stä 00] STÄUDNER, F.: *Auf dem Weg zum Nano-Chip*. URL [http://idw-online.de/public/pmid-27912/zeige\\_pm.html](http://idw-online.de/public/pmid-27912/zeige_pm.html), 2000. - Online-Verbindung: 05.05.2003
- [Str 03] STRANO, M. S. ; DYKE, Ch. A. ; USREY, M. L. ; BARONE, P. W. ; ALLEN, M. J. ; SHAN, H. ; KITTRELL, C. ; HAUGE, R. H. ; TOUR, J. M. ; SMALLEY, R. E.: Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. In: *Science, Reports* 301 (2003), S. 1519 - 1522



- [Sun 99] SUN, G. ; KURTI, J. ; BAUGHMAN, R.: *Ab Initio Calculation of Dimensional Changes as a Function of Charge Injection for Carbon Nanotube Artificial Muscles*, 1999. - American Chemical Society
- [Sun 00] SUN, G. ; KERTESZ, M. ; KURTI, J. ; BAUGHMAN, R.: *Dimensional Changes as a Function of Charge Injection for Carbon Nanotubes*, 2000. - American Chemical Society
- [Sun 02] SUN, G. ; KÜR TI, J. ; KERTESZ, M. ; BAUGHMAN, R.: Dimensional Changes as a Function of Charge Injection in Single-Walled Carbon Nanotubes. In: *Journal of American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 50, S. 15076 - 15080
- [Sun 03] SUN, G. ; KÜR TI, J. ; KERTESZ, M. ; BAUGHMAN, R.: Variations of the Geometries and Band Gaps of Single-Walled Carbon Nanotubes and the Effect of Charge Injection. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 6924 - 6931
- [Swa 05] THOMAS SWAN & CO. LTD.: *Elicarb™ SW : Single-Wall Carbon Nanotubes*, 2005. - Firmenposter auf Konferenz Nanotube 2005
- [Swa 06] SWAN, H.: Liberating the nanotube : From the lab to the commercialized market. In: PIRA INTERTECH (Veranst.): *Carbon Nantubes*. Brüssel (Belgien), 2006
- [TAB 03] BÜRO FÜR TECHNIKFOLGEN-ABSCHÄTZUNG BEIM DEUTSCHEN BUNDESTAG (TAB): *Zusammenfassung des TAB-Arbeitsberichtes Nr. 92 : "Nanotechnologie"*. URL <http://www.tab.fzk.de/de/projekt/zusammenfassung/ab92.htm>, 2003. - Online-Verbindung: 05.11.2004
- [Tan 00] TANG, X.-P. ; KLEINHAMMES, A. ; SHIMODA, H. ; FLEMING, L. ; BENNOUNE, K. Y. ; SINHA, S. ; BOWER, C. ; ZHOU, O. ; WU, Y.: Electronic Structures of Single-Walled Carbon Nanotubes Determined by NMR. In: *Science, Reports* 288 (2000), S. 492 - 494
- [Teo 03] TEO, K. ; LEE, S.-B. ; CHHOWALLA, M. ; SEMET, V. ; THIEN BINH, V. ; GROENING, O. ; CASTIGNOLLES, M. ; LOISEAU, A. ; PIRIO, G. ; LEGAGNEUX, P. ; PRIBAT, D. ; HASKO, D. ; AHMED, H. ; AMARATUNGA, G. ; MILNE, W.: Plasma enhanced chemical vapour deposition carbon nanotubes/nanofibres - how uniform do they grow? In: *Nanotechnology* 14 (2003), S. 204 - 211
- [Ter 99a] TERSOFF, J.: Contact resistance of carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 15, S. 2122 - 2124
- [Ter 99b] TERSOFF, J.: Response to "Comment on 'Contact resistance of carbon nanotubes'" [Appl. Phys. Lett. 75, 4028 (1999)]. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 25, S. 4030
- [ThC 99] THOMSEN, C. ; REICH, S. ; JANTOLJAK, H. ; LOA, I. ; SYASSEN, K. ; BURGHARD, M. ; DUESBERG, G. S. ; ROTH, S.: Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure. In: *Applied Physics A, Materials Science & Processing* 69 (1999), S. 309 - 312
- [The 00] THELANDER, C. ; JUNNO, T. ; CARLSSON, S.-B. ; SAMUELSON, L. ; Fan, S.: *Fabrication of carbon nanotube devices by AFM manipulation*. URL <http://www.eps.univ-mulhouse.fr/aps/meet/MAR00/baps/abs/S4090.html>, ca. 2000. - Online-Verbindung: 13.05.2003

- [ThW 80] THOMLINSON, W. ; TARVIN, J. A. ; PASSELL, L.: Excitations in Few-Atomic-Layer Adsorbed Helium Films: The Two-Dimensional Roton. In: *Physical Review Letters* 44 (1980), Nr. 4, S. 266 - 269
- [Tre 03] TRÉVISIOL, E. ; LE BERRE-ANTON, V. ; LECLAIRE, J. ; PRATVIEL, G. ; CAMINADE, A.-M. ; MAJORAL, J.-P. ; FRANÇOIS, J. M. ; MEUNIER, B.: Dendrislides, dendrichips: a simple chemical functionalization of glass slides with phosphorus dendrimers as an effective means for the preparation of biochips. In: *New Journal of Chemistry* 27 (2003), S. 1713 - 1719
- [TuZ 02] TU, Z.-Ch. ; OU-YANG, Z.-C.: Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's moduli dependent on layer number. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. (233407-1) - (233407-4)
- [Urb 03] URBINA, A. ; ECHEVERRÍA, I. ; PÉREZ-GARRIDO, A. ; DÍAZ-SÁNCHEZ, A. ; ABELLÁN, J.: Quantum Conductance Steps in Solutions of Multiwalled Carbon Nanotubes. In: *Physical Review Letters* 90 (2003), Nr. 10, S. (106603-1) - (106603-4)
- [Val 03] VALENTINI, L. ; ARMENTANO, I. ; KENNY, J. M. ; CANTALINI, C. ; LOZZI, L. ; SANTUCCI, S.: Sensors for sub-ppm NO<sub>2</sub> gas detection based on carbon nanotube thin films. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 6, S. 961 - 963
- [Ver 03] VERISSIMO-ALVES, M. ; KOILLER, B. ; CHACHAM, H. ; CAPAZ, R.: Electromechanical effects in carbon nanotubes: Ab initio and analytical tight-binding calculations. In: *Physical Review B, Rapid Communications* 67 (2003), S. (161401-1) - (161401-4)
- [Vog 98] VOGELMANN, H.: *Elektrotechnik für Maschinenbau- und Chemieingenieure*. 4. Auflage. Karlsruhe (Deutschland), 1998
- [Wan 98] WANG, Q. H. ; SETLUR, A. A. ; LAUERHAAS, J. M. ; DAI, J. Y. ; SEELIG, E. W. ; CHANG, R. P. H.: A nanotube-based field-emission flat panel display. In: *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 22, S. 2912 - 2913
- [Wik 04] Fullerene. In: WIKIMEDIA FOUNDATION, INC. ; WALES, J. (Mitarb.): *Wikipedia: The Free Encyclopedia*. URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene>, 2004. - Online-Verbindung: 17.12.2004
- [Wil 02] WILSON, N. ; COBDEN, D. ; MACPHERSON, J.: Single-Wall Carbon Nanotube Conducting Probe Tips. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), Nr. 51, S. 13102 - 13105
- [Won 97] WONG, E. ; SHEEHAN, P. ; LIEBER, Ch.: Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. In: *Science, Reports* 277 (1997), S. 1971 - 1975
- [Won 02] WONG, H.-S.: Beyond the conventional transistor. In: *IBM Journal of Research and Development, Scaling CMOS to the limits* 46 (2002), Nr. 2 / 3, S. 133 - 168
- [Xia 02] XIA, Y. ; ZHAO, M. ; MA, Y. ; YING, M. ; LIU, X. ; LIU, P. ; MEI, L.: Tensile strength of single-walled carbon nanotubes with defects under hydrostatic pressure. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. (155415-1) - (155415-7)

- [Yak 96] YAKOBSON, B. ; BRABEC, C. ; BERNHOLC, J.: Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), Nr. 14, S. 2511 - 2514
- [Yak 97] YAKOBSON, B. ; CAMPBELL, M. ; BRABEC, C. ; BERNHOLC, J.: High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. In: *Computational Materials Science* 8 (1997), S. 341 - 348
- [Yak 01] YAKOBSON, B. ; AVOURIS, Ph.: Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 80 : *Topics in Applied Physics*. Berlin (Deutschland) : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Yau 01] YAU, Ch.: *Nonlinear optical effects and carbon nanotubes*, 2001. - Department of Physics. - University of Cincinnati (USA)
- [YuM 00] YU, M.-F. ; LOURIE, O. ; DYER, M. ; MOLONI, K. ; KELLY, Th. ; RUOFF, R.: Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load. In: *Science, Reports* 287 (2000), S. 637 - 640
- [Zeg 96] VAN ZEGHBROECK, B.: *Principles of Electronic Devices II*, 1996. - University of Colorado at Boulder. - Electrical and Computer Engineering Department
- [Zha 99] ZHANG, Y. ; ICHIHASHI, T. ; LANDREE, E. ; NIHEY, F. ; IJIMA, S.: Heterostructures of Single-Walled Carbon Nanotubes and Carbide Nanorods. In: *Science, Reports* 185 (1999), S. 1719 - 1722
- [Zha 00] ZHANG, Y. ; FRANKLIN, N. W. ; CHEN, R. J. ; DAI, H.: Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction. In: *Chemical Physics Letters* 331 (2000), S. 35 - 41
- [Zha 01] ZHANG, Y. ; CHANG, A. ; CAO, J. ; WANG, Q. ; KIM, W. ; LI, Y. ; MORRIS, N. ; YENILMEZ, E. ; KONG, J. ; DAI, H.: Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 19, S. 3155 - 3157
- [Zha 03] ZHAN, G.-D. ; KUNTZ, J. D. ; GARAY, J. E. ; MUKHERJEE, A. K.: Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 6, S. 1228 - 1230
- [Zhe 01] ZHEN, Y.; DEKKER, C. ; AVOURIS, Ph.: Electrical Transport Through Single-Wall Carbon Nanotubes. In: DRESSELHAUS, M. (Hrsg.) ; DRESSELHAUS, G. (Hrsg.) ; AVOURIS, Ph. (Hrsg.): *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications*. 80 : *Topics in Applied Physics*. Berlin : Springer-Verlag, 2001. - ISBN 3-540-41086-4
- [Zhe 03a] ZHENG, M. ; JAGOTA, A. ; SEMKE, E. D. ; DINER, B. A. ; MCLEAN, R. S. ; LUSTIG, S. R. ; RICHARDSON, R. E. ; TASSI, N, G.: DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. In: *Nature, nature materials* 2 (2003), S. 338 - 342
- [Zhe 03b] ZHENG, M. ; JAGOTA, A. ; STRANO, M. S. ; SANTOS, A. P. ; BARONE, P. ; CHOU, G. ; DINER, B. A. ; DRESSELHAUS, M. S. ; MCLEAN, R. S. ; ONOA, G. B. ; SAMSONIDZE, G. G. ; SEMKE, E. D. ; USREY, M. ; WALLS, D. J.: Structure-

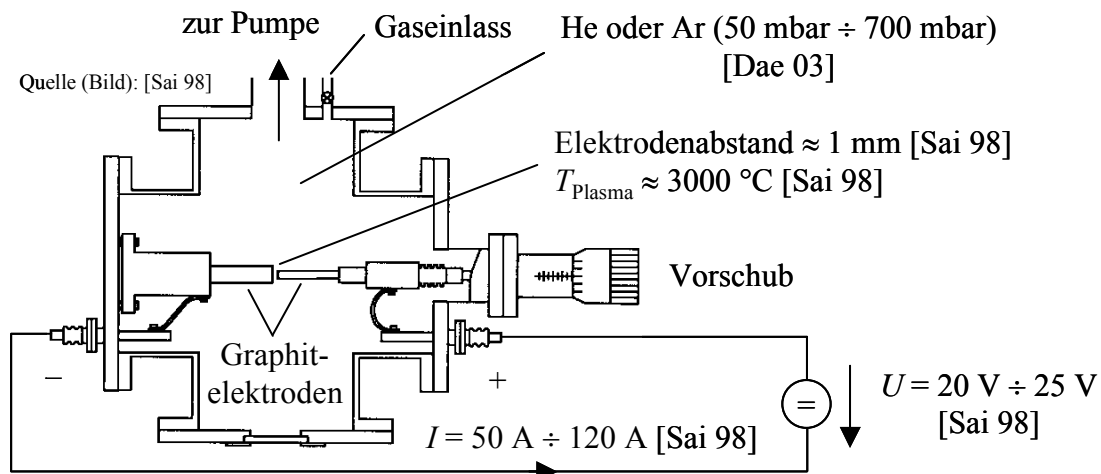
- Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. In: *Science, Reports* 302 (2003), S. 1545 - 1548
- [Zho 01] ZHOU, G. ; DUAN, W. ; GU, B.: First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube. In: *Chemical Physics Letters* 333 (2001), S. 344 - 349
- [Zho 02] ZHOU, O. ; SHIMODA, H. ; GAO, B. ; OH, S. ; FLEMING, L. ; YUE, G.: Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes. In: *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), Nr. 12, S. 1045 - 1053
- [Zyv 05] ZYVEX: *NanoSolve™ Materials : specifications*. URL [http://www.zyvex.com/Products/Concentrates\\_Spec.html](http://www.zyvex.com/Products/Concentrates_Spec.html), 2005. - Online-Verbindung: 22.09.2005

## 7 Anhang

### 7.1 Syntheseverfahren für Kohlenstoff-Nanoröhren

#### 7.1.1 Bogenentladung

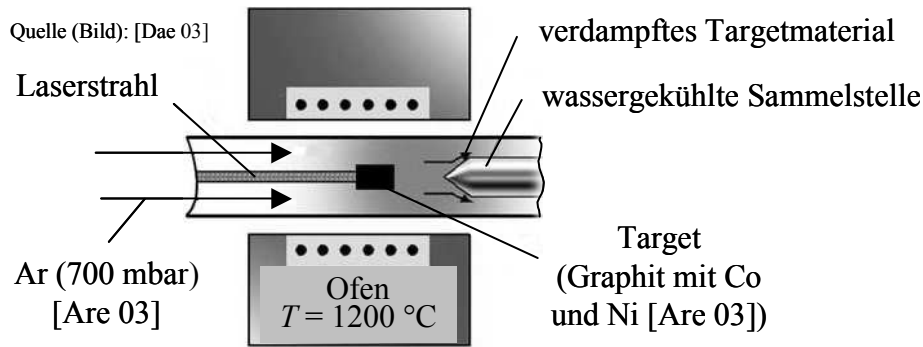
Als Ausgangsmaterial werden zwei Graphitelektroden verwendet, die sich in einer Inertgasatmosphäre gegenüberliegen (Abb. 7.1) [Dae 03]. Durch das Anlegen einer Gleichspannung zwischen den Elektroden entsteht eine Lichtbogenentladung und es wird ein Plasma gezündet ([Dae 03], [Dai 01]). Dadurch werden die C-Atome der Anode in das Plasma verdampft und scheiden sich auf der Kathode u. a. als MWCNTs ab [Sai 98]. Für die Herstellung von SWCNTs wird ein Metallkatalysator benötigt, der der Anode beigemischt wird [Düs 01] und mit den C-Atomen ins Plasma verdampft. Als Katalysatoren eignen sich u. a. die Elemente Kobalt, Nickel, Eisen, Yttrium und Molybdän oder Gemische der genannten Elemente [Dae 03].



**Abb. 7.1:** Reaktor und typische Prozessparameter zur Herstellung von CNTs über Bogenentladung

#### 7.1.2 Laserablation

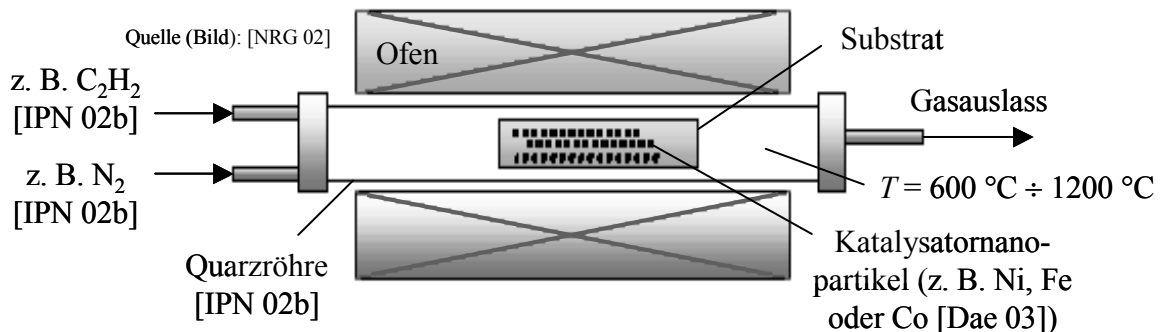
Ein Target, bestehend aus Graphit und Katalysator, wird zur Synthese von SWCNTs in einem Ofen mit einem Laser beschossen und verdampft [Are 03] (Abb. 7.2). Mittels eines Inertgasstroms wird das verdampfte Material zu einer gekühlten Sammelstelle transportiert, an der sich als Kondensat SWCNTs niederschlagen [Dae 03].



**Abb. 7.2:** Apparatur und typische Herstellungsparameter zur Synthese von SWCNTs über Laserablation

### 7.1.3 Chemische Gasphasenabscheidung

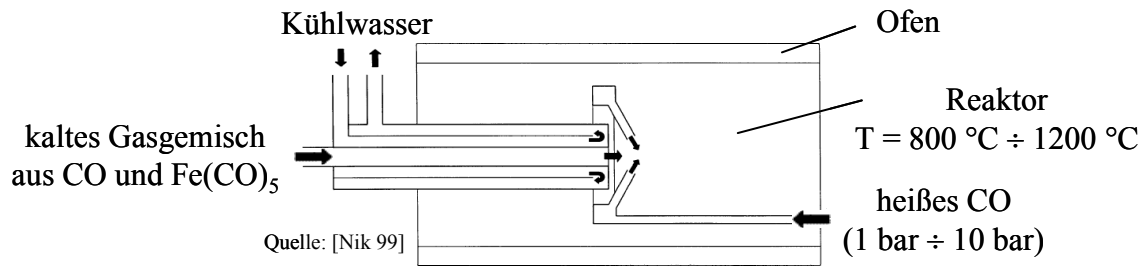
Zur Synthese von CNTs durch CVD wird ein geheiztes, mit Katalysatornanopartikeln beschichtetes Substrat verwendet, das sich in einer Quarzröhre in einem Ofen befindet (Abb. 7.3); in der Quarzröhre befindet sich weiterhin ein Kohlenwasserstoffgas als Kohlenstoffquelle (nach [Dai 01]) und ein Trägergas. Das Kohlenwasserstoffgas wird durch Energiezufuhr so zersetzt, dass einzelne C-Atome entstehen, die zum Substrat diffundieren und am Katalysator CNTs bilden [Dae 03]. Für die Herstellung von MWCNTs beträgt die Gastemperatur im Ofen zwischen 600 °C und 800 °C; für SWCNTs werden Temperaturen von 900 °C bis 1200 °C benötigt [IPN 02b].



**Abb. 7.3:** Aufbau und beispielhafte Prozessparameter zur Herstellung von CNTs über CVD

### 7.1.4 Hochdruckdisproportionierung von Kohlenmonoxid

Zur Herstellung von CNTs mit dem HiPCO -Verfahren wird in einem geheizten Reaktor gasförmiges Eisenpentacarbonyl ( $Fe(CO)_5$ ) in einem heißen Kohlenmonoxid-Gasstrom thermisch zersetzt (Abb. 7.4). Es entstehen Eisencluster, an deren Oberfläche sich durch eine katalysierte Reaktion des Kohlenmonoxids fester Kohlenstoff bildet, der sich zu SWCNTs formiert [Nik 99].



**Abb. 7.4:** Synthese von SWCNTs mit dem HiPCO-Verfahren

## 7.2 Methoden zur Handhabung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und dazu notwendiger Hilfsprozesse

Die wichtigsten der in der Literatur dokumentierten Methoden werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Hierbei wird der Schwerpunkt auf die Erläuterung der zugrunde liegenden Mechanismen gelegt. Die Methoden werden in der Reihenfolge erläutert, in der die Methoden in der Prozesskette benötigt werden.

### 7.2.1 Reinigung von Rohmaterialien aus einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Unter der Reinigung von SWCNT-Rohmaterialien wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich das Entfernen von Verunreinigungen und nicht eine Homogenisierung der Materialien bzw. ein Ausheilen von Defekten verstanden.

SWCNT-Rohmaterialien sind Gemische aus unterschiedlichen Partikeln, die nach [Düs 01] aufgrund von van-der-Waals-Wechselwirkungen vorwiegend in agglomerierter Form vorliegen. Da die im Rohmaterial enthaltenen Katalysatorpartikel in der Regel mit Kohlenstoff beschichtet sind, bestehen die Grenzflächen zwischen dem Rohmaterial und der Umgebung vorwiegend aus Kohlenstoff. Nach [Düs 01] kann angenommen werden, dass die Bindungorbitale der C-Atome der genannten Grenzflächen, wie bei SWCNTs, überwiegend sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind, d. h. es handelt sich bei den CNTs und den Grenzflächen der Verunreinigungen um chemisch ähnliche Materialien. Die Reinigung von SWCNT-Rohmaterialien stellt sich daher als schwierig dar und ist zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit noch nicht zufrieden stellend gelöst.

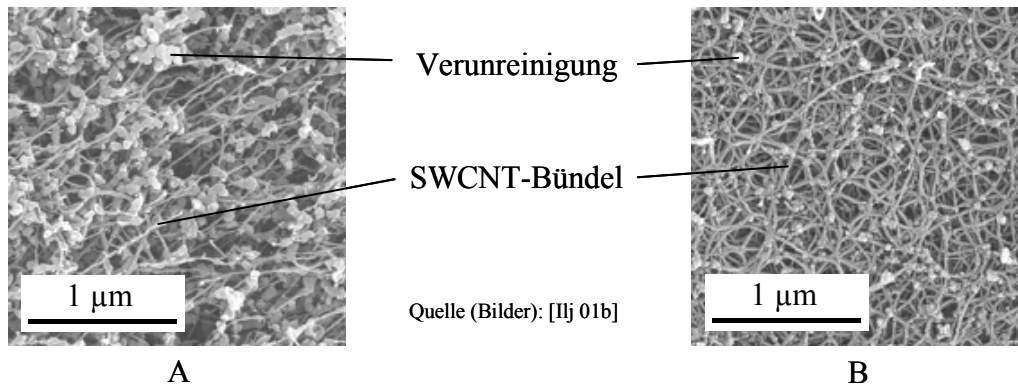
Ein Reinigungsprozess für SWCNT-Rohmaterialien besteht im Wesentlichen aus einer geschickten Kombination bestimmter Methoden zur Reinigung, die in einer bestimmten Ausprägung (z. B. Temperatur, Konzentration, Dauer) angewendet werden. Der Reinigungsprozess ist dabei an die Zusammensetzung des Rohmaterials anzupassen.

### Gasphasenoxidation

Durch Glühen eines SWCNT-Rohmaterials in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 300 °C und 600 °C [Dae 03] wird fester Kohlenstoff zu CO<sub>2</sub> und CO oxidiert. Da SWCNTs im Vergleich zu den aus Kohlenstoff bestehenden Verunreinigungen geometrisch größere Objekte darstellen, sinkt die Anzahl der Verunreinigungen schneller als die Anzahl der CNTs; wird die Reaktion rechtzeitig abgebrochen, so bleibt ein SWCNT-Ma-

terial zurück, das von Verunreinigungen aus Kohlenstoff gereinigt ist (nach [Düs 01]). Durch das Glühen des Rohmaterials werden weiterhin die Metalloberflächen der kohlenstoffbeschichteten Katalysatorpartikel freigelegt [Dae 03] und zu festen Metalloxiden umgesetzt. Die im Rohmaterial ablaufenden Oxidationsreaktionen sind durch die darin enthaltenen Metallpartikel katalysiert [Dae 03].

Bei der Reinigung von SWCNT-Rohmaterialien über Gasphasenoxidation kann nicht vermieden werden, dass auch ein Großteil der CNTs verbrannt wird [Aja 97]. Weiterhin weisen die Kohlenstoff-Nanoröhren im gereinigten Material u. a. geringere Längen als im Rohmaterial auf (nach [Düs 01]).



**Abb. 7.5:** **A:** REM-Aufnahme eines ungereinigten SWCNT-Rohmaterials, **B:** REM-Aufnahme eines durch Gasphasenoxidation gereinigtes SWCNT-Rohmaterial

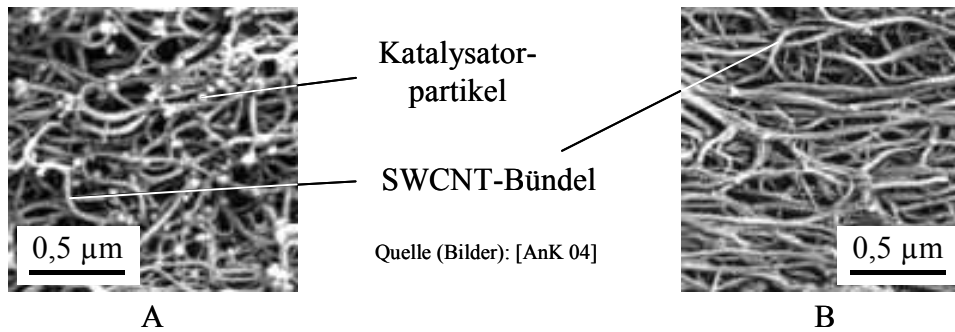
### Flüssigphasenoxidation

Zur Entfernung von Katalysatorpartikeln wird das SWCNT-Rohmaterial in der Regel für mehrere Stunden in verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder Salzsäure ( $\text{HCl}$  (aq)) am Rückfluss gekocht<sup>1</sup> ([Düs 01], [Dae 03]). Bei einer Umsetzung des Rohmaterials mit Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oder Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kann u. a. auch eine Entfernung der Kohlenstoffbeschichtung der Metallpartikel erreicht werden [Dae 03]. Nach der Säurebehandlung sind die SWCNTs u. a. in starkem Maße mit Hydroxyl (-OH)- und Carboxylgruppen (-COOH) funktionalisiert [Aja 97]. Im Vergleich zum SWCNT-Rohmaterial ist weiterhin die Länge der CNTs im gereinigten Material kleiner ([Düs 01], [Far 02]).

Das gereinigte Kohlenstoff-Nanoröhrenmaterial kann nach der Säurebehandlung durch mehrmalige Zentrifugation [She 05] und / oder Filtration der Suspensionen [Dae 03] zurückgewonnen werden.

<sup>1</sup> Kochen mit Rückflusskühler, sodass die verdampften Flüssigkeiten im Kühler kondensieren und dem siedenden Flüssigkeitsgemisch wieder zugeführt werden (nach [Mer 02])





**Abb. 7.6:** **A:** REM-Aufnahme eines ungereinigten SWCNT-Rohmaterials, **B:** REM-Aufnahme eines durch Flüssigphasenoxidation gereinigtes SWCNT-Rohmaterial

### 7.2.2 Suspendierung

Aus verarbeitungstechnischen Gründen sollten Suspensionen mit einzelnen SWCNTs mindestens mehrere Tage stabil sein, d. h. es sollte keine oder nur eine geringfügige Reagglomeration der SWCNTs auftreten.

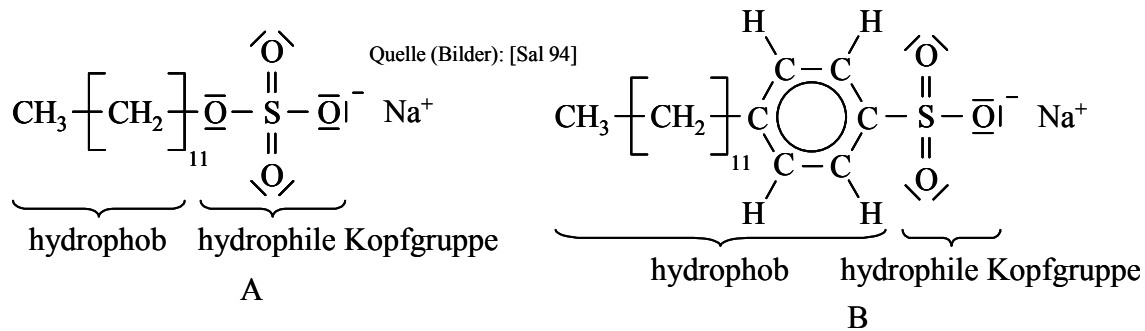
CNTs, die nicht funktionalisiert sind, stellen ein hydrophobes Material dar. Die Herstellung von Suspensionen ist daher ohne Zusatzstoffe grundsätzlich nur mit vorwiegend unpolaren Flüssigkeiten möglich. Zum Zeitpunkt der vorliegenden Arbeit sind jedoch in der Literatur keine Nachweise auffindbar, dass derartige Suspensionen, die durchaus eine bestimmte Konzentration einzelner SWCNTs enthalten können, über mehrere Tage stabil sind.

#### Suspendierung in Tensidlösungen

Gereinigtes oder ungereinigtes SWCNT-Rohmaterial kann mit Hilfe von Ultraschall oder einer Kombination aus sogenanntem High-shear-Suspendieren<sup>1</sup> und Ultraschall in einer wässrigen Tensidlösung suspendiert werden; als Tenside haben sich Natriumdodecylsulfat (sodium dodecyl sulfate, SDS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ ) und Natriumdodecylbenzolsulfonat (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ) als besonders geeignet erwiesen ([OCo 02], [KrR 04]). Suspensionen, die mit SDBS als Tensid hergestellt werden, sind nach [Leb 03] für mindestens zwei Wochen und damit im Vergleich zu Suspensionen mit SDS länger stabil.

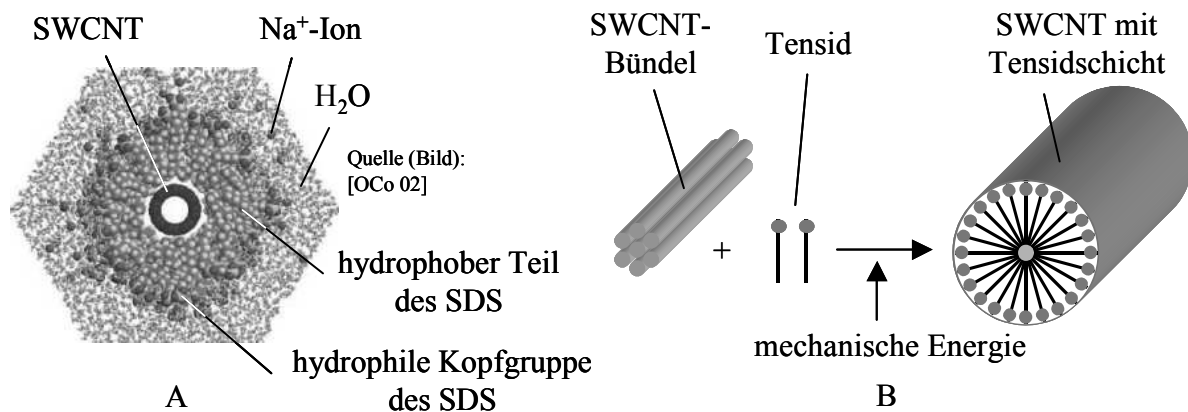
Die verwendeten Tenside liegen in wässriger Lösung als Ionen vor und sind aus einem langkettigen unpolaren - und somit hydrophoben - Teil und einer negativ geladen (hydrophilen) und hydratisierten Kopfgruppe aufgebaut (Abb. 7.7).

<sup>1</sup> Suspendierung durch große Scherkräfte



**Abb. 7.7:** **A:** SDS (ohne H<sub>2</sub>O), **B:** SDBS (ohne H<sub>2</sub>O)

Durch die über die Ultraschallbehandlung oder High-shear-Suspendieren eines zu suspendierenden Gemisches, das aus SWCNT-Bündeln besteht, die sich in einer Tensidlösung befinden, wird mechanische Energie in das Gemisch eingebracht. Durch die mechanische Energie werden einzelne SWCNTs von den Bündeln abgespaltet. Die SWCNTs stellen freie Oberflächen in der Tensidlösung dar. Der hydrophobe Teil der Tensidmoleküle lagert sich daher durch physikalische Adsorption<sup>1</sup> an den SWCNTs an (Abb. 7.8, A). Die so durch eine Beschichtung aus Tensidmolekülen hydrophilisierten SWCNTs (SDS-SWCNTs bzw. SDBS-SWCNTs) sind in Wasser suspendierbar. Durch die Tensidschicht werden die SWCNTs vor allem durch elektrostatische Abstoßung aufgrund der elektrisch geladenen Kopfgruppe der Tensidmoleküle an einer Reagglomeration gehindert (nach [Ros 78]). In der Literatur ([KrR 04], [OCo 02]) wird hiervon abweichend davon ausgegangen, dass einzelne SWCNTs in sogenannten Mizellen, die aus mehreren Tensidmolekülen aufgebaut sind, eingebaut werden (s. Abschnitt 4.3.2)



**Abb. 7.8:** **A:** Querschnitt einer SWCNT mit SDS-Schicht, **B:** Mechanismus der Suspendierung von SWCNTs in einer Tensidlösung

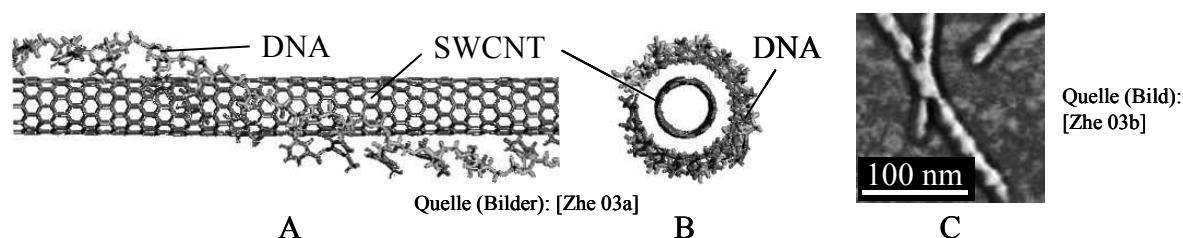
### Suspendierung in DNA-Lösungen

SWCNT-Rohmaterialien lassen sich mittels Ultraschall auch in einer wässrigen DNA<sup>2</sup>-Lösung (einsträngige DNA in wässriger Kochsalzlösung) suspendieren. Die DNA-Stränge legen

<sup>1</sup> Adsorption aufgrund von van-der-Waals-Kräften [IUP 97]

<sup>2</sup> Deoxyribonucleic acid

sich dabei spiralförmig um die SWCNTs, die durch die Ultraschallbehandlung von SWCNT-Bündeln abgespalten wurden (Abb. 7.9). Das hydrophile Zucker-Phosphat-Gerüst der DNA befindet sich dabei an der Grenzfläche zwischen DNA und Suspension, wodurch eine Suspendierung der vereinzelt SWCNTs ermöglicht ist. Derartige Suspensionen sind bei Raumtemperatur für mehrere Monate stabil [Zhe 03a].

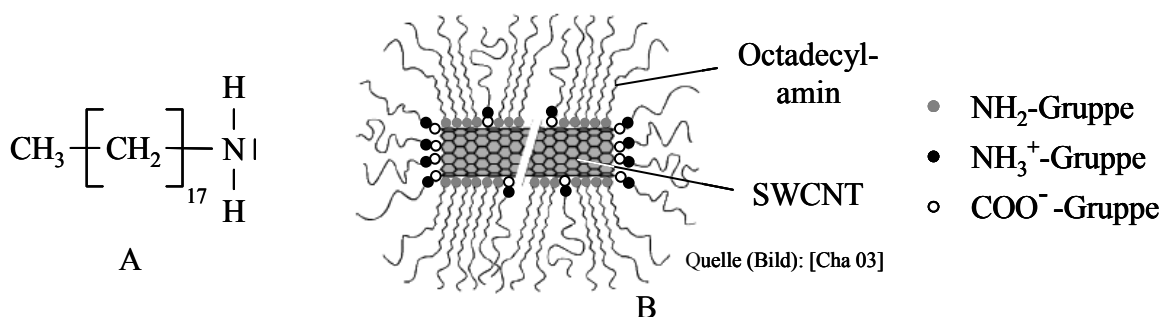


**Abb. 7.9:** A: SWCNT mit einhüllendem DNA-Strang, B: Querschnitt einer SWCNT mit einhüllendem DNA-Strang, C: AFM-Aufnahme (Phase) von SWCNTs, eingehüllt in DNA-Stränge

### Suspendierung funktionalisierter einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren in Tetrahydrofuran

Der Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Methode ist ein SWCNT-Rohmaterial, das durch eine Ultraschallbehandlung in einem Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure mit Carboxylgruppen funktionalisiert wurde. Zur Suspendierung werden die so funktionalisierten SWCNTs in flüssigem Octadecylamin ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ ) bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  für 120 h gekocht. Die SWCNTs werden dabei mit Octadecylamin durch Zwitterionbildung aufgrund der vorhandenen Carboxylgruppen ( $-\text{COO}^- / -\text{NH}_3^+$ , Abb. 7.10) und durch physikalische Adsorption funktionalisiert. Die funktionalisierten SWCNTs können aus der Flüssigkeit zurückgewonnen und mittels Ultraschall in Tetrahydrofuran ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) suspendiert werden. Die Octadecylamin-Funktionalisierung kann durch Glühen ( $420\text{ }^\circ\text{C}$ , 20 h) im Vakuum von aus der Suspension gefilterten CNTs wieder von den Kohlenstoff-Nanoröhren entfernt werden [Cha 03].

Aufgrund der in [Cha 03] angegebenen Daten kann angenommen werden, dass die Suspensionen für mehrere Tage stabil sind.



**Abb. 7.10:** A: Octadecylamin-Molekül, B: Mit Octadecylamin funktionalisierte SWCNT

### 7.2.3 Reinigung einer Suspension

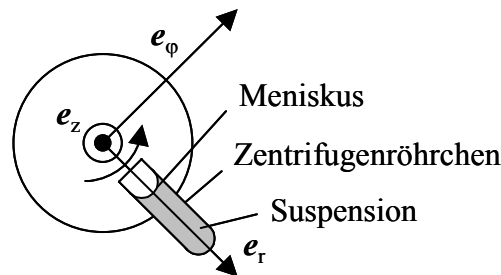
Bei der Ultrazentrifugation einer Suspension bewegen sich Partikel unterschiedlicher Dichte mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Es ist daher möglich, bestimmte Partikel in einer Suspension abzuzentrifugieren, während andere Partikel in der Suspension verbleiben. In [OCo 02] wurden SWCNT-Suspensionen auf der Basis einer wässrigen SDS-Lösung mit einer Tensidkonzentration von ca. 10 g / l (= 34,7 mmol / l) ultrazentrifugiert. Die verwendeten Suspensionen enthielten einzelne SWCNTs, SWCNT-Bündel und kohlenstoffbeschichtete Katalysatorpartikel aus Eisen. Für die Geschwindigkeit  $v_{\text{Par}}$  der in einer Suspension enthaltenen Partikel gilt im Zentrifugalfeld nach [NN] (Abb. 7.11):

$$\mathbf{v}_{\text{Par}} \sim \left(1 - \frac{\rho_{\text{Sus}}}{\rho_{\text{Par}}}\right) \mathbf{e}_r \quad (7.1)$$

$\rho_{\text{Sus}}$  Dichte der Suspension

$\rho_{\text{Par}}$  Dichte des Partikels

$\mathbf{e}_r$  Einheitsvektor (s. Abb. 7.11).



**Abb. 7.11:** Mitdrehendes Koordinatensystem zur Beschreibung der Partikelgeschwindigkeiten  $v_{\text{Par}}$  bei der Zentrifugation

Die Dichten der SWCNT-Suspension und der darin enthaltenen Partikel mit SDS-Schicht sind in Tab. 7.1 zusammengestellt.

Suspension, Partikel	Dichte / (g / cm <sup>3</sup> )
wässrige SWCNT-Suspension	ca. 1,0
einzelne SDS-SWCNT	ca. 1,0
SDS-SWCNT-Bündel (bestehend aus sieben SWCNTs)	ca. 1,2
kohlenstoffbeschichtete Fe-Partikel	3 ÷ 5

**Tab. 7.1:** Dichten einer SWCNT-Suspension und der darin enthaltenen Partikel (nach [OCo 02])

Mit den in Tab. 7.1 aufgeführten Werten ergibt sich mit Gl. (7.1), dass sich einzelne SDS-SWCNTs im Zentrifugalfeld nahezu nicht bewegen, da gilt:  $|v_{\text{SDS-SWCNT}}| \approx 0$  m / s. SWCNT-Bündel und kohlenstoffbeschichtete Eisenpartikel hingegen bewegen sich in Richtung des Einheitsvektors  $\mathbf{e}_r$  (s. Abb. 7.11), da  $v_{\text{Par}}$  der genannten Partikel in Richtung des Einheitsvek-

tors  $e_r$  zeigt. Nach einer ausreichend großen Zentrifugationszeit befinden sich die SDS-SWCNT-Bündel und die Eisenpartikel im Zentrifugat und die einzelnen SWCNTs im Überstand. Der Überstand kann anschließend vom Zentrifugat getrennt werden und es wird eine SWCNT-Suspension erhalten, die im Wesentlichen nur einzelne SDS-SWCNTs und keine Bündel und Katalysatorpartikel enthält. Für eine derartige Reinigung haben sich folgende Zentrifugierparameter als geeignet erwiesen ([OCo 02], [KrR 03a], [KrR 04]):

$$\text{Relative Zentrifugationskraft} = (122.000 \div 170.000) g, g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \quad (7.2)$$

$$\text{Zentrifugationszeit} = (2 \div 4) \text{ h} . \quad (7.3)$$

Die vorgestellte Methode kann auch auf Suspensionen auf der Basis von D<sub>2</sub>O (Dichte: 1,1 g / cm<sup>3</sup> [Lid 92]) und auf Katalysatorpartikel, die aus anderen Elementen als Eisen bestehen, übertragen werden.

## 7.2.4 Trennung nach elektrischen Eigenschaften in einer Suspension

### Wechselspannungsdielektrophorese

Das Bewegen dielektrischer Teilchen in einem inhomogenen elektrischen Feld wird als Dielektrophorese bezeichnet. Als elektrisches Feld kann sowohl ein Gleich- als auch ein Wechselfeld verwendet werden. Ein Wechselfeld mit ausreichend hoher Frequenz bietet jedoch den Vorteil, dass bei elektrisch geladenen dielektrischen Partikeln im zeitlichen Mittel keine Bewegung der Teilchen aufgrund der Ladung auftritt (Elektrophorese).

Als Ausgangsmaterial für die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs mittels AC-Dielektrophorese dient eine SWCNT-Suspension, die durch Ultraschallsuspendierung auf der Basis einer SDS- oder SDBS-Lösung mit D<sub>2</sub>O hergestellt wurde; die Suspension ist durch Ultrazentrifugation gereinigt und enthält vorwiegend einzelne SWCNTs ([KrR 03a], [KrR 04]). Wird eine derartige Suspension einem inhomogenen elektrischen Wechselfeld ausgesetzt, so wirkt auf die CNTs aufgrund der Inhomogenität des Felds eine sogenannte dielektrophoretische Kraft  $F_{\text{DEP}}$ . Die zeitlich gemittelte dielektrophoretische Kraft (gekennzeichnet durch einen Querstrich) ergibt sich nach [KrR 04] und [Ram 98] zu:

$$\overline{F}_{\text{DEP}} = \frac{\pi d_{\text{SWCNT}}^2 l_{\text{SWCNT}}}{8} \varepsilon_{\text{Sus}} A(f) \nabla E_{\text{eff}}^2 \quad (7.4)$$

$$A(f) = \text{Re} \left( \frac{\varepsilon_{\text{SWCNT}}^* - \varepsilon_{\text{Sus}}^*}{\varepsilon_{\text{Sus}}^* + (\varepsilon_{\text{SWCNT}}^* - \varepsilon_{\text{Sus}}^*) L} \right) \quad (7.5)$$

$$\varepsilon_{\text{SWCNT}}^* = \varepsilon_{\text{SWCNT}} - i \frac{\sigma_{\text{SWCNT}}}{2 \pi f} \quad (7.6)$$

$$\varepsilon_{\text{Sus}}^* = \varepsilon_{\text{Sus}} - i \frac{\sigma_{\text{Sus}}}{2 \pi f} \quad (7.7)$$

$$L = \left( \frac{d_{\text{SWCNT}}}{l_{\text{SWCNT}}} \right)^2 \left[ \ln \left( 2 \frac{l_{\text{SWCNT}}}{d_{\text{SWCNT}}} \right) - 1 \right] \quad (7.8)$$

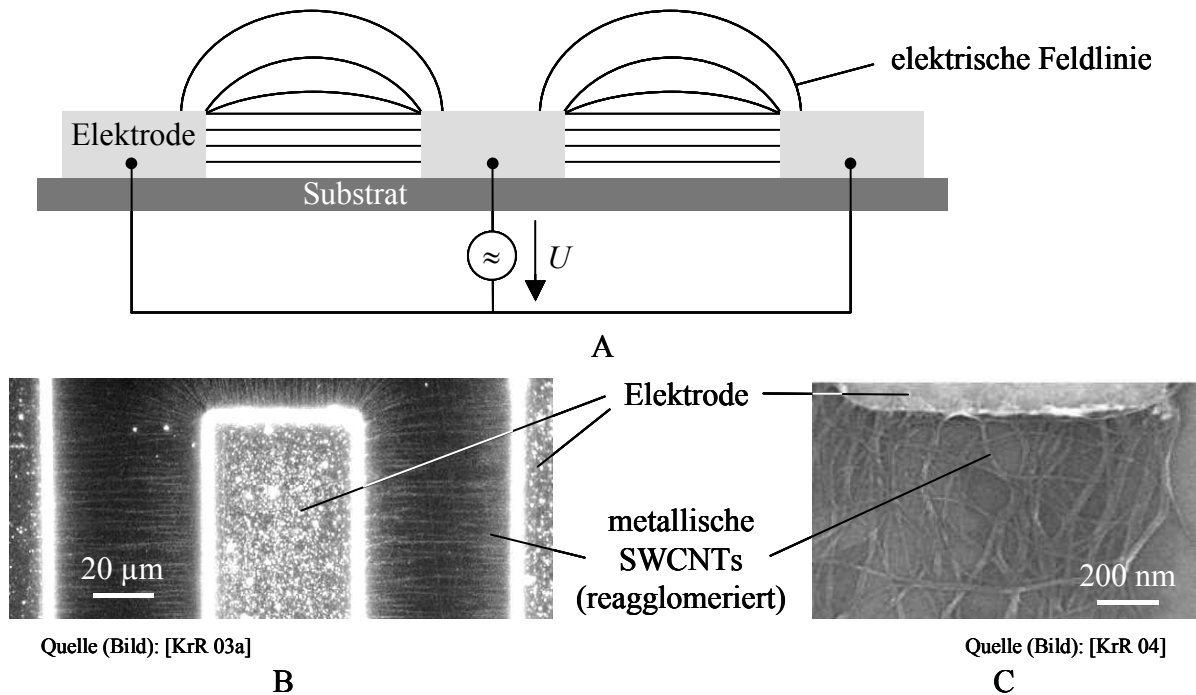
$d_{\text{SWCNT}}$	Außendurchmesser der SWCNT	$l_{\text{SWCNT}}$	Länge der SWCNT
$A(f)$	Realteil des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors	$\nabla E_{\text{eff}}^2$	Gradient des quadratischen Effektivwerts der Feldstärke des elektrischen Wechselfelds
$\varepsilon_{\text{SWCNT}}^*$	komplexe Permittivität der SWCNT	$\varepsilon_{\text{Sus}}^*$	komplexe Permittivität der Suspension
$\varepsilon_{\text{SWCNT}}$	Permittivität der SWCNT	$\varepsilon_{\text{Sus}}$	Permittivität der Suspension
$\sigma_{\text{SWCNT}}$	spezifische elektrische Leitfähigkeit der SWCNT mit Tensidschicht	$\sigma_{\text{Sus}}$	spezifische elektrische Leitfähigkeit der Suspension
$L$	Depolarisationsfaktor	$f$	Frequenz des elektrischen Wechselfelds.

Zeigt der Kraftvektor  $\bar{F}_{\text{DEP}}$  der zeitlich gemittelten Kraft in Richtung des größten Zuwachses der elektrischen Feldstärke, so wird von positiver Dielektrophorese gesprochen; zeigt der Vektor in die entgegengesetzte Richtung, so handelt es sich um negative Dielektrophorese [Hug 02].

Für die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs ist die Frequenzabhängigkeit der Funktion  $A(f)$  (Realteil des modifizierten Clausius-Mossotti-Faktors, Gl. (7.5)) von entscheidender Bedeutung. Die Permittivität  $\varepsilon$  bzw. die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  nehmen für metallische SWCNTs, halbleitende SWCNTs und die Suspension unterschiedliche Werte an, was zur Folge hat, dass für metallische SWCNTs gilt:  $A(f) > 0$  und metallische SWCNTs positiver Dielektrophorese unterliegen. Bei halbleitende SWCNTs hingegen nimmt die Funktion  $A(f)$  ab einer sogenannten Übergangsfrequenz  $f_{\text{ü}}$ , die im MHz-Bereich liegt, negative Funktionswerte an. Halbleitende SWCNTs unterliegen daher für  $f < f_{\text{ü}}$  positiver Dielektrophorese und oberhalb der Übergangsfrequenz negativer Dielektrophorese. Metallische und halbleitende SWCNTs bewegen sich folglich in einem inhomogenen elektrischen Wechselfeld mit  $f > f_{\text{ü}}$  in entgegengesetzte Richtungen (nach [KrR 04]).

Eine detailliertere Betrachtung der geschilderten Frequenzabhängigkeit ist in Abschnitt 4.4.3 zu finden.

Die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs nach dem erläuterten Prinzip wurde in [KrR 03a] und [KrR 04] experimentell durchgeführt und nachgewiesen. Das inhomogene elektrische Wechselfeld wurde hierbei durch sich gegenüberliegende, parallele Dünnschichtelektroden realisiert; die metallischen SWCNTs sammeln sich dabei im Bereich der Elektrodenkanten, da dort die größte elektrische Feldstärke herrscht (Abb. 7.12). Es konnte nachgewiesen werden, dass  $(80 \pm 5) \%$  der abgeschiedenen SWCNTs metallisch sind; die Abscheidung von ca. 20 % halbleitenden SWCNTs wird auf das Vorhandensein einer geringen Anzahl an SWCNT-Bündeln in den Suspensionen zurückgeführt.



**Abb. 7.12:** **A:** Querschnitt durch drei schematische Dünnschichtelektroden mit eingezeichneten elektrischen Feldlinien, **B:** Draufsicht auf drei Dünnschichtelektroden mit AC-dielektrophoretisch abgeschiedenen metallischen SWCNTs (dunkelfeldmikroskopische Aufnahme), **C:** REM-Aufnahme einer Dünnschichtelektrode mit AC-dielektrophoretisch abgeschiedenen metallischen SWCNTs

### Anionenaustausch-Chromatographie

Über die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs mittels Ionenaustausch-Chromatographie wird in [Zhe 03a] und [Zhe 03b] berichtet. Hierzu wird SWCNT-Material zunächst in einer DNA-Lösung suspendiert. Die an die SWCNTs angelagerten DNA-Stränge besitzen aufgrund deprotonierter Phosphatgruppen des DNA-Gerüsts diskrete elektrische Ladungen. Die Ladungen wechselwirken über elektrostatische Kräfte sowohl mit den SWCNTs als auch mit der DNA-Lösung. Aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften von metallischen und halbleitenden SWCNTs weist der Verbund metallische SWCNT / DNA eine geringere effektive Ladungsdichte auf als der Verbund halbleitende SWCNT / DNA. Wird mit einer derartigen Suspension eine Chromatographie in einer starken Anionen-Austausch-Säule durchgeführt, so weist der Verbund metallische SWCNT / DNA eine geringere elektrostatische Wechselwirkung mit der stationären Phase<sup>1</sup> der Säule auf als der Verbund halbleitende SWCNT / DNA. Metallische SWCNTs sollten daher eine geringere Retentionszeit<sup>2</sup> aufweisen als halbleitende SWCNTs. In [Zhe 03b] konnte nachgewiesen werden, dass in

<sup>1</sup> Phase, die mit den einzelnen Substanzen des Substanzgemisches, das chromatographisch aufgetrennt werden soll, wechselwirkt und sich nicht bewegt (nach [Ric 03])

<sup>2</sup> Zeit, die eine Substanz benötigt, um die gesamte Trennsäule zu passieren (nach [Ric 03])

früh entnommenen Fraktionen ca. 83 % aller SWCNTs metallisch und in spät entnommenen Fraktionen nur etwa 10 % aller SWCNTs metallisch sind.

### **Chiralitätsspezifische Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren**

In [Cha 03] und [Str 03] ist dokumentiert, dass die chemische Reaktivität von metallischen und halbleitenden SWCNTs unterschiedlich ist. Darüber hinaus wurde in [Bol 03] durch Simulationen belegt, dass sich die Energie der Bindung zwischen sesselförmigen bzw. zickzackförmigen SWCNTs und verschiedenen organischen Resten (z. B.  $-\text{CH}_3$ ), die über jeweils ein Sauerstoffatom an die CNTs gebunden sind, unterscheidet. Es ist hierzu anzumerken, dass sesselförmige SWCNTs immer metallisch sind und dass lediglich ein Drittel der zickzackförmigen SWCNTs metallisch ist. Mit Hilfe der unterschiedlichen chemischen Reaktivitäten sind in der Literatur verschiedene Strategien für die Trennung von metallischen und halbleitenden SWCNTs abgeleitet worden.

Wird eine Suspension mit SWCNTs, die mit Octadecylamin funktionalisiert sind, mittels Tetrahydrofuran hergestellt, so ist die Suspension zunächst stabil. Nach einigen Wochen fallen jedoch metallische SWCNTs aus der Suspension aus. Hierdurch entsteht ein Bodensatz, der mit metallischen SWCNTs angereichert ist, und ein Überstand, der vorwiegend halbleitende SWCNTs enthält. Der Vorgang kann durch Verdampfen von Tetrahydrofuran aus der Suspension auf wenige Minuten beschleunigt werden (nach [Cha 03]).

#### **7.2.5 Ausrichtung in einer Suspension**

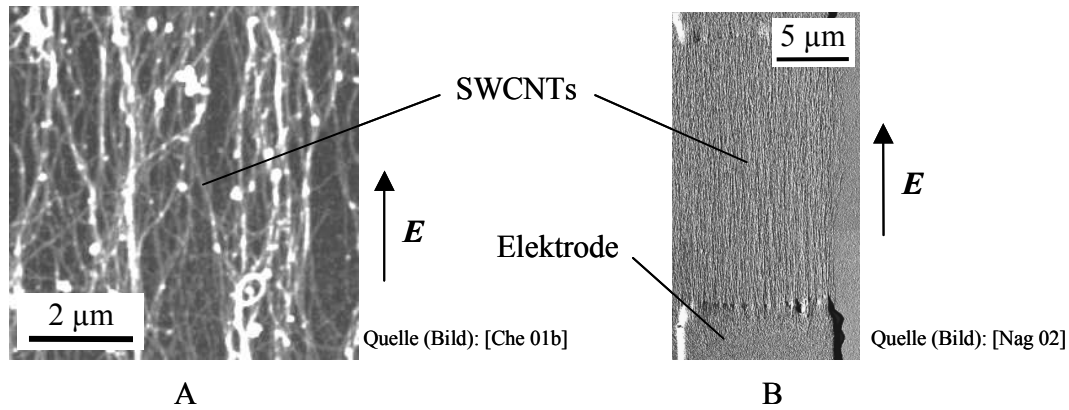
##### **Ausrichtung mit Hilfe eines elektrischen Wechselfelds**

Wird eine SWCNT-Suspension einem elektrischen Wechselfeld  $\mathbf{E}$  ausgesetzt, so richten sich die CNTs tangential zu den elektrischen Feldlinien aus ([Bub 97], [KrR 03a]). Die Ursache hierfür ist die Induzierung eines Dipolmoments  $\mathbf{P}$  in den CNTs entlang der Röhrenachsen durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}$ , solange die Röhrenachsen nicht senkrecht zu den elektrischen Feldlinien ausgerichtet sind [Zha 01]. Hierdurch wirkt auf die CNTs ein Drehmoment  $\mathbf{M}$  [Bub 97]:

$$\mathbf{M} = \mathbf{P} \times \mathbf{E} . \quad (7.9)$$

Eine gute Ausrichtung der CNTs wird für Frequenzen  $f$  des elektrischen Felds von ca. 5 MHz erreicht; die Qualität der Ausrichtung nimmt mit sinkender Frequenz ab [Che 01b].

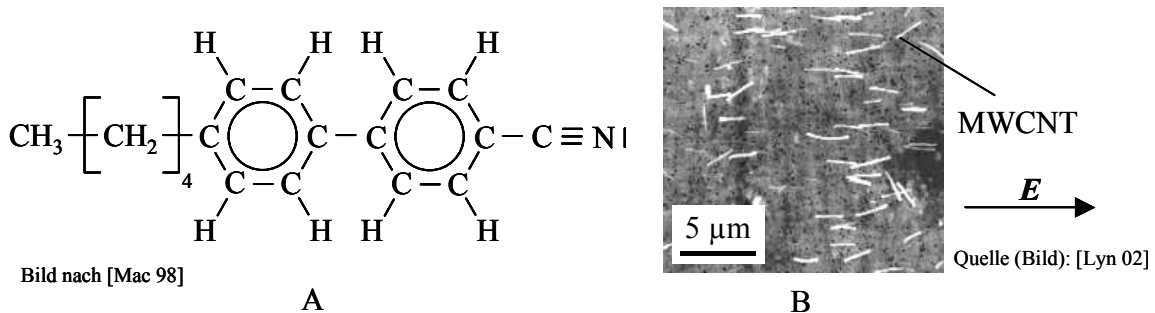




**Abb. 7.13:** **A:** Durch ein elektrisches Wechselfeld ( $f = 5$  MHz, Amplitude  $\hat{E} = 2 \cdot 10^5$  V / m) ausgerichtete SWCNTs (AFM-Aufnahme), **B:** Elektroden mit dazwischen über ein elektrisches Wechselfeld ( $f = 5$  MHz, Amplitude  $\hat{E} = 5 \cdot 10^5$  V / m) ausgerichteten SWCNTs (AFM-Aufnahme)

### Ausrichtung in Flüssigkristallen

In [Lyn 02] wird berichtet, dass SWCNTs in thermotropen Flüssigkristallen<sup>1</sup> (z. B. 5CB, 4'-Pentyl-4-Cyanobiphenyl,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CN}$ ), die in einem bestimmten Temperaturbereich eine nematische Phase<sup>2</sup> aufweisen, suspendiert wurden. Durch eine Orientierung der länglichen Flüssigkristallmoleküle durch ein elektrisches Gleichfeld ist es gelungen, die SWCNTs parallel zu den Längsachsen der Flüssigkristallmoleküle auszurichten.



**Abb. 7.14:** **A:** Flüssigkristallmolekül 5CB, **B:** Über Flüssigkristalle ausgerichtete MWCNTs (AFM-Aufnahme); für SWCNTs konnten in [Lyn 02] ähnliche Ergebnisse erzielt werden

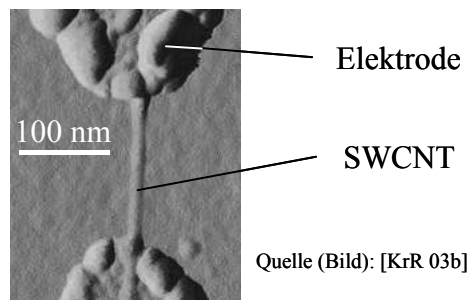
<sup>1</sup> Flüssigkristalle, die durch Temperaturänderung in unterschiedliche flüssigkristalline Phasen übergehen (nach [Pri 75])

<sup>2</sup> Flüssigkristalline Phase, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Moleküle über große Bereiche parallel zueinander ausgerichtet sind, wobei die Vorzugsrichtung innerhalb des Mediums variiert (nach [ChS 77])

## 7.2.6 Ortsselektive Abscheidung aus einer Suspension auf einem Substrat

### Wechselspannungsdielektrophorese

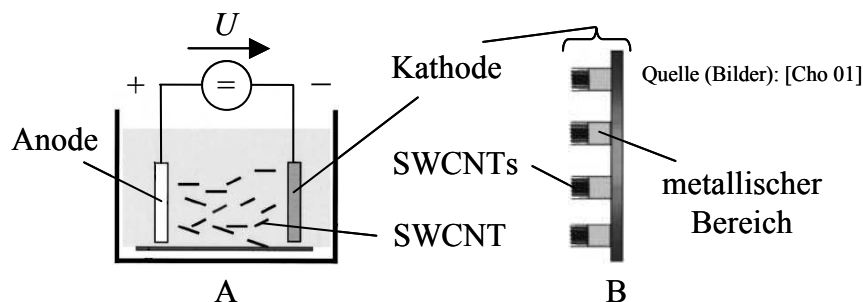
Werden auf einem Substrat Dünnschichtelektroden angeordnet und zwischen den Elektroden eine elektrische Wechselspannung angelegt, so bildet sich über den Elektroden ein inhomogenes elektrisches Wechselfeld aus (s. Abb. 7.12, A). Da metallische und halbleitende SWCNTs in einer wässrigen Tensidlösung für  $f < f_{\text{ü}}$  positiver Dielektrophorese unterliegen, scheiden sich CNTs, deren Länge kleiner als der Elektrodenabstand ist, im Bereich der Elektrodenkanten ab; für metallische SWCNTs gilt der geschilderte Sachverhalt auch für  $f > f_{\text{ü}}$ . SWCNTs, deren Länge größer ist als der Elektrodenabstand, scheiden sich so ab, dass die Elektroden durch die CNTs überbrückt werden [KrR 03b] (Abb. 7.15).



**Abb. 7.15:** Durch AC-Dielektrophorese auf zwei Elektroden abgeschiedene SWCNT (AFM-Aufnahme)

### Elektrophorese

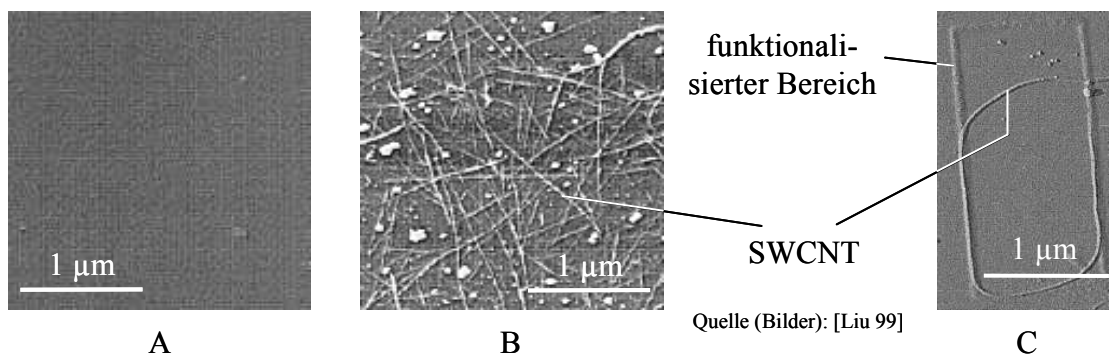
In [Cho 01] wird zur Abscheidung von CNTs zwischen einem Elektrodenfeld (Kathode) und einer Anode eine elektrische Gleichspannung angelegt (Abb. 7.16). Zwischen den beiden Elektroden befindet sich weiterhin eine SWCNT-Suspension, wobei die Kohlenstoff-Nanoröhren durch eine Beimischung von Magnesiumnitrat-hexahydrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) zur Suspension mit einer positiven Oberflächenladung versehen sind. Aufgrund des elektrischen Felds zwischen den Elektroden bewegen sich die geladenen SWCNTs zur Kathode und scheiden sich auf deren metallischen Bereichen ab.



**Abb. 7.16:** **A:** Versuchsaufbau zur Durchführung von Elektrophorese in einer SWCNT-Suspension, **B:** Elektrodenfeld (Kathode) mit abgeschiedenen SWCNTs

### Wechselwirkung mit partiell chemisch modifizierten Oberflächen

Die Grundidee bei der im Folgenden vorgestellten Methode besteht darin, die Oberfläche eines Substrats an den Stellen, an denen die CNTs abgeschieden werden sollen, chemisch derart zu gestalten, dass die Affinität der CNTs zur Adsorption an derartigen Stellen größer ist als in den übrigen Bereichen. In [Liu 99] wird hierzu z. B. ein oxidiertes Siliziumsubstrat über eine Reaktion mit Hexamethyldisilazan ( $C_6H_{19}NSi_2$ ) mit  $CH_3$ -Gruppen funktionalisiert, wodurch eine hydrophobe Oberfläche erhalten wird. Durch einen lithographischen Prozess wird anschließend das oxidierte Substrat an den Stellen freigelegt, an denen später die SWCNTs abgeschieden werden sollen. Die freigelegten Bereiche werden dann durch eine Reaktion mit 3-Aminopropyltriethoxysilan ( $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ ) mit  $NH_2$ -Gruppen funktionalisiert. Nach Eintauchen eines derartigen Substrats in eine SWCNT-Suspension, die mit  $HNO_3$  gereinigten SWCNTs in  $N,N$ -Dimethylmethanamid hergestellt wurde, scheiden sich die CNTs vorwiegend an den mit  $NH_2$ -Gruppen funktionalisierten Bereichen ab.



**Abb. 7.17:** **A:** Mit  $CH_3$ -Gruppen funktionalisiertes Siliziumsubstrat nach einem SWCNT-Abscheidungsversuch (AFM-Aufnahme), **B:** Mit  $NH_2$ -Gruppen funktionalisiertes Siliziumsubstrat nach der Abscheidung von SWCNTs (AFM-Aufnahme), **C:** Auf einem mit  $NH_2$ -Gruppen funktionalisierten Bereich abgeschiedene SWCNT (AFM-Aufnahme)

#### 7.2.7 Elektrische und mechanische Kontaktierung

Zur elektrischen und mechanischen Kontaktierung der auf den Stegen abzuschneidenden CNTs sollen die Kohlenstoff-Nanoröhren durch Aufbringen von Stegmaterial in das aufgebrachte Material eingebettet und somit stoffschlüssig mit den Stegen verbunden werden. Der Kontakt der CNTs mit den Stegen soll beim Betrieb des Aktors gut sein, sodass die SWCNTs einen geringen Kontaktwiderstand  $R_c$  aufweisen (s. Tab. 3.3).

Zur Realisierung einer Verbindung mit geringem Kontaktwiderstand ist es notwendig, dass zwischen den C-Atomen der CNTs und den Metallatomen des Stegmaterials ein sehr geringer van-der-Waals-Abstand<sup>1</sup> ([Ter 99a], [Del 99], [Ter 99b]), d. h. eine gute Koppelung, besteht. Eine solche Koppelung kann durch die Bildung eines Metallkarbids aus dem Stegmaterial und den CNTs an der Kontaktstelle realisiert werden (nach [Lia 01], [Zha 00]), wobei das Karbid metallisch leitend sein sollte. Die Karbidbildung kann durch eine thermisch induzierte Fest-

<sup>1</sup> Abstand der Atommittelpunkte, bei dem abstoßende Kräfte und van-der-Waals-Kräfte im Gleichgewicht stehen (nach [Jau 04])

körperreaktion zwischen dem Stegmaterial und den CNTs erreicht werden [Zha 99]. Eine Kontaktierung von SWCNTs durch Karbidbildung, sodass die Kohlenstoff-Nanoröhren einen geringen Kontaktwiderstand aufweisen, konnte bereits für die Elemente Chrom [Lia 01], Titan, Nickel und Niob [Zha 00] experimentell nachgewiesen werden.

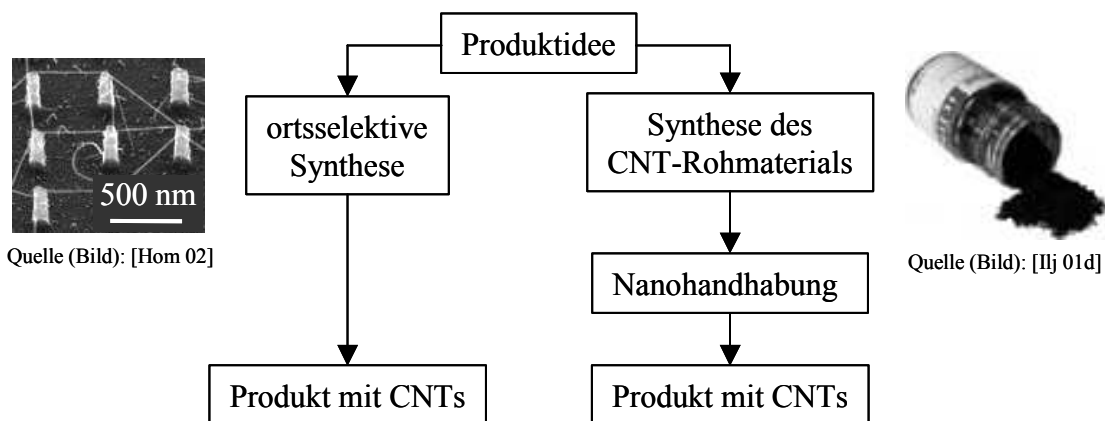
Das Stegmaterial kann grundsätzlich durch die Standardverfahren Galvanotechnik oder Sputtern aufgebracht werden.

### 7.3 Vorgehensweisen zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren in technische Anwendungen

Zur Integration von CNTs in Mikrostrukturen sind in Anlehnung an [Zho 02] grundsätzlich folgende Vorgehensweisen denkbar (Abb. 7.18):

- Ortsselektive Synthese
- Verarbeitung von CNTs ausgehend von einem Schüttgut (Nanohandhabung).

Beide Vorgehensweisen sind Vertreter der in Kapitel 1 vorgestellten bottom-up-Herangehensweise.



**Abb. 7.18:** Grundsätzliche Möglichkeiten zur Integration von CNTs in Mikrostrukturen

Für die ortsselektive Synthese und die Nanohandhabung ergeben sich folgende wesentliche Vorteile:

- Ortsselektive Synthese:
  - o Direkte Synthese von CNTs an bestimmten Stellen und in einer bestimmten Orientierung
  - o In vielen Fällen keine mechanische und elektrische Kontaktierung der CNTs erforderlich, da eine Kontaktierung über die für die Synthese notwendigen Katalysatorpartikel und das Substrat gewährleistet ist
  - o Relativ geringe Anzahl an Prozessschritten

- Nanohandhabung:
  - o Kontrolle über metallische und halbleitende SWCNTs möglich
  - o Verwendung von CNT-Rohmaterialien unterschiedlicher Eigenschaften möglich (s. Tab. 1.2), da die Synthese der CNTs nicht zwangsläufig über CVD erfolgen muss
  - o Keine Einschränkung der Wahl des Materials für eine mechanische und elektrische Kontaktierung der CNTs durch den für die ortsselektive Synthese notwendigen Katalysator
  - o Relativ „milde“ Prozessbedingungen [Lyn 02] (z. B. niedrige Prozesstemperatur)
  - o Zeitliche Trennung von Synthese und Weiterverarbeitung [Obr 01]
  - o Substrate nahezu beliebiger Größe und Form verwendbar [Obr 01].

#### 7.4 Herleitung der Gleichung zur Bestimmung der äußeren Oberfläche $A_I$ einer bestimmten Masse von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

Die SWCNTs mit einer Gesamtmasse  $m_{\text{Rohmaterial}}$  werden zunächst zu einer SWCNT mit einer Länge  $l_{\text{ges}}$ , die von  $m_{\text{Rohmaterial}}$  abhängt, zusammengefasst. Die SWCNT wird als Hohlzylinder mit einem mittleren Durchmesser von  $\bar{d}_{\text{SWCNT, m}} = 0,9 \text{ nm}$  und einer Wandstärke von  $t = 0,357 \text{ nm}$  (s. Gl. (7.19)) modelliert. Die äußere Oberfläche  $A_I$  der SWCNT kann wie folgt berechnet werden:

$$A_I = \pi (\bar{d}_{\text{SWCNT, m}} + t) l_{\text{ges}}. \quad (7.10)$$

Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen  $l_{\text{ges}}$  und  $m_{\text{Rohmaterial}}$  wird zunächst die Anzahl der Einheitszellen  $N_{\text{EZ}}$ , die in der Modell-SWCNT enthalten sind, bestimmt:

$$N_{\text{EZ}} = \frac{l_{\text{ges}}}{|\mathbf{T}|}. \quad (7.11)$$

Mit Gl. (1.13) ergibt sich  $N_{\text{EZ}}$  zu

$$N_{\text{EZ}} = \frac{l_{\text{ges}} d_R}{3 a_{\text{C-C}} \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2}}. \quad (7.12)$$

Die Masse  $m_{\text{EZ}}$  einer Einheitszelle kann aus der Anzahl  $N_{\text{C}}$  der C-Atome pro Einheitszelle (s. Gl. (1.16)) und der Molmasse  $M_{\text{C}}$  des Kohlenstoffs bestimmt werden:

$$m_{\text{EZ}} = N_{\text{C}} \frac{M_{\text{C}}}{N_{\text{A}}} = \frac{4 (n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2) M_{\text{C}}}{d_R N_{\text{A}}} \quad (7.13)$$

$$N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \quad \text{Avogadrokonstante [PTB 02].}$$

Über die Masse der Einheitszelle und die Anzahl der Einheitszellen der Modell-SWCNT lässt sich nun mit Gl. (1.12) die Masse der Modell-SWCNT, die der Gesamtmasse  $m_{\text{Rohmaterial}}$  entspricht, in Abhängigkeit von  $l_{\text{ges}}$  berechnen:

$$m_{\text{SWCNT}} = m_{\text{Rohmaterial}} = N_{\text{EZ}} m_{\text{EZ}} = \frac{4 \pi M_{\text{C}} \bar{d}_{\text{SWCNT, m}} l_{\text{ges}}}{3 \sqrt{3} N_{\text{A}} a_{\text{C-C}}^2}. \quad (7.14)$$

Durch Einsetzen des Zusammenhangs zwischen  $m_{\text{Rohmaterial}}$  und  $l_{\text{ges}}$  aus Gl. (7.14) in Gl. (7.10) ergibt sich  $A_I$  zu:

$$A_I = \frac{3 \sqrt{3} N_{\text{A}} a_{\text{C-C}}^2}{4 M_{\text{C}}} \left( 1 + \frac{t}{\bar{d}_{\text{SWCNT, m}}} \right) m_{\text{Rohmaterial}}. \quad (7.15)$$

## 7.5 Bestimmung der Wandstärke $t$ einer einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhre

Die Wandstärke  $t$  einer SWCNT kann aus dem E-Modul  $E$  der SWCNT bestimmt werden. Nach [TuZ 02] gilt:

$$t = \frac{E_{\text{C-Atom}}}{E \Omega} \quad (7.16)$$

$E_{\text{C-Atom}}$  E-Modul pro C-Atom

$\Omega = 2,62 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^2$  projizierte Fläche pro C-Atom.

Für den E-Modul pro C-Atom wird der Mittelwert der in [TuZ 02] aufgeführten Werte verwendet:

$$E_{\text{C-Atom}} = 58,38 \text{ eV}. \quad (7.17)$$

Die in der Literatur verfügbaren Werte zum E-Modul einer SWCNT streuen sehr stark (s. Tab. 1.3) und sind daher nicht zur Bestimmung der Wandstärke einer SWCNT geeignet.

Für Kohlenstoff-Nanoröhren, die einen mittleren Durchmesser von größer gleich 0,6 nm aufweisen, ist der Einfluss der Krümmung der Röhrenwand und die Helizität der Röhre auf die elastischen Eigenschaften gering [SáD 99], was auch durch Messergebnisse in der Literatur bestätigt wurde. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der E-Modul einer SWCNT mit dem von Graphen in der Schichtebene ( $E_{\text{Graphen}} \approx 10^6 \text{ N / mm}^2$  [Bla 70]) übereinstimmt. Der E-Modul einer perfekten SWCNT wird daher mit

$$E = 10^6 \frac{\text{N}}{\text{mm}^2}. \quad (7.18)$$

festgelegt.

Die Wandstärke  $t$  einer SWCNT ergibt sich mit Gl. (7.16) und Gl. (7.18) zu

$$t = 0,357 \text{ nm}. \quad (7.19)$$

---

Die Wandstärke einer SWCNT entspricht damit dem Abstand der Mittelflächen der einzelnen SWCNTs einer MWCNT. Wird eine MWCNT als Ineinanderschichtung von Hohlzylindern ohne Zwischenräume betrachtet, so entspricht die Wandstärke der Hohlzylinder der Wandstärke einer SWCNT bei der Übertragung axialer Kräfte. Hieraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Wandstärke einer SWCNT bei der Übertragung axialer Kräfte durch das radiale Kraftfeld einer SWCNT bestimmt wird, das für die Einstellung der radialen Abstände der SWCNTs in einer MWCNT verantwortlich ist.





---

## Lebenslauf

### Zur Person

Torsten Koker  
geboren am 11.01.1977 in Mannheim

### Hochschulstudium

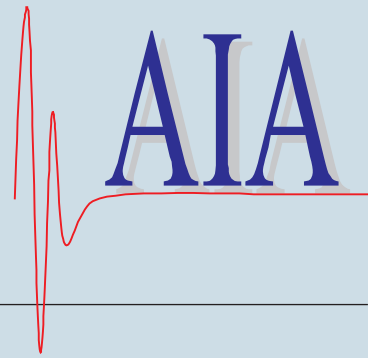
- |           |   |
|-----------|---|
| 1997-2002 | Studium des Maschinenbaus an der Universität Karlsruhe (TH)   |
| 2000      | Vordiplom   |
| 2000-2002 | Stipendium der Studienstiftung des deutschen Volkes   |
| 2000/2001 | Studienarbeit in der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH<br>(Entwicklung eines Greifers für die Mikromontage, Patenterteilung)   |
| 2001      | Forschungsaufenthalt am Massachusetts Institute of Technology in<br>Cambridge, USA<br>(Entwicklung und Fertigung eines miniaturisierten Roboters zur Manipulation von Objekten mit Abmessungen im Nanometerbereich) |
| 2001/2002 | Konstruktionsprojekt in der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH<br>(Entwicklung einer Rotationsachse für eine Mikromontagemaschine)  |
| 2002      | Diplomarbeit in der Heidelberger Druckmaschinen AG<br>(Entwicklung eines Sensors zur Messung der Lage eines Bedruckstoffbogens in einer Druckmaschine, Patentanmeldung)   |
| 2002      | Diplom - mit Auszeichnung bestanden   |
| 2003      | Dr.-Ing. W. Höffler-Preis des Jahres 2002 für eine hervorragende Diplomarbeit auf dem Gebiet der Maschinenkonstruktionslehre  |

### Promotion

- |           |  |
|-----------|--|
| 2003-2006 | Dissertationsprojekt in der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH<br>(Konzeption und Realisierung einer neuen Prozesskette zur Integration von Kohlenstoff-Nanoröhren über Handhabung in technische Anwendungen, Patentanmeldung) |
| 2006      | Promotion zum Dr.-Ing. an der Universität Karlsruhe (TH) - mit Auszeichnung bestanden  |

Institut für Angewandte Informatik /  
Automatisierungstechnik  
Universität Karlsruhe (TH)

---



ISSN: 1614-5267  
ISBN-13: 978-3-86644-056-2  
ISBN-10: 3-86644-056-1

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)