

Trennung metallischer von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren

R. Krupke, F. Henrich, INT

Einleitung

Die mikroelektronische Revolution ging in den vergangenen Jahrzehnten mit einer exponentiellen Steigerung der Computer-Rechenleistung einher, eine Entwicklung, die bereits 1965 prognostiziert wurde und als Moore's Gesetz bekannt ist [1]. Dieser Fortschritt wurde erst durch die Entwicklung der modernen Lithographie ermöglicht, ein Verfahren zur Produktion von definierten Netzwerken aus Transistoren und Verbindungsdrähten. Die Weiterentwicklung der Lithographie, mit dem Ziel immer kleinere Strukturgrößen zu erzeugen, schreitet ständig voran. Allerdings ist bereits heute abzusehen, dass diese Technik in den nächsten 10 bis 15 Jahren an physikalische Grenzen stößt, die eine weitere Miniaturisierung erheblich erschweren werden [2]. Darüber hinaus wachsen die Kosten für die Lithographie ebenfalls exponentiell (Moore's zweites Gesetz) und in Folge dessen wird sich die Miniaturisierung bereits weit vor dem Jahr 2015 verlangsamen [3].

Eine Alternative zur Herstellung kleinerer oder zumindest billigerer Schaltkreise könnten molekulare Nanostrukturen darstellen. Die Möglichkeit, organische Moleküle oder anorganische Cluster als Bauelemente in einer zukünftigen Nanoelektronik oder molekularen Elektronik zu verwenden, wird zur Zeit intensiv untersucht und stellt auch am Institut für Nanotechnologie einen wichtigen Forschungsschwerpunkt dar. Unter der Vielzahl molekularer Strukturen wird insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren ein großes Anwendungspotenzial zugeschrieben, als zentraler Bestandteil in nanoskaligen Transistoren, aber auch als nano-

skalige metallische Zuleitungen, die Verbindungen zwischen Nano-Transistoren herstellen könnten [4]. Darüber hinaus werden Kohlenstoff-Nanoröhren im Hinblick auf andere elektronische Anwendungen wie z.B. der Bildschirmtechnik oder der Sensorik intensiv untersucht und nicht zuletzt haben Kohlenstoff-Nanoröhren ein erhebliches Anwendungspotenzial als funktionelle Fasern mit außergewöhnlichen elektronischen und mechanischen Eigenschaften.

Interessanterweise kommen Kohlenstoff-Nanoröhren in einer metallischen und einer halbleitenden Modifikation vor, wobei sich für viele Anwendungen entweder nur der metallische oder nur der halbleitende Röhrentyp eignet. Da beide Röhrentypen unabhängig vom Produktionsverfahren stets als Gemisch vorliegen, ist die Entwicklung eines Trennverfahrens ein wichtiges Forschungsziel. Vor kurzem konnten wir nun erstmals ein Verfahren vorstellen, mit dem sich metallische von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren mittels Dielektrophorese trennen lassen [5]. Ziel dieses Artikels ist es, nach einem kurzen Diskurs über die Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren, dieses Separationsverfahren vorzustellen und über damit verbundene laufende Experimente zu berichten.

Kohlenstoff-Nanoröhren

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren kann man sich im Gedankenexperiment aus einer Graphen-Ebene, d.h. einer monoatomaren Schicht hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome konstruieren, aus der man einen Streifen herauschneidet und diesen nahtlos zu einer Röhre aufrollt (Abb. 1).

Durch Variation der Streifenabmessungen und des Versatzes beim Aufrollen sind Röhren mit unterschiedlichem Durchmesser, Länge und Aufrollwinkel (Chiralität) realisierbar. Von der Länge abgesehen sind einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs für „single-walled carbon nanotubes“) eindeutig durch den Aufrollvektor (n,m) definiert, der auf den Einheitsvektoren des Graphen-Gitters basiert. Bereits kleine Variationen in der Geometrie können darüber entscheiden, ob SWNTs sich wie ein Metall oder wie ein Halbleiter verhalten. So haben zum Beispiel metallische $(9,0)$ - und halbleitende $(10,0)$ -Röhren bis auf einen winzigen Unterschied im Durchmesser die gleiche Struktur. Die elektronischen Eigenschaften der SWNTs lassen sich von denen des Graphits ableiten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Durchmesser einer SWNT typischerweise 1 nm beträgt und deshalb Quanteneffekte den Transport von Elektronen in einer SWNT bestimmen. So lässt sich zeigen, dass alle SWNTs metallisch sind falls entweder $n = m$ oder $(n - m)$ durch drei teilbar ist. Alle anderen SWNTs sind Halbleiter mit einer vom Durchmesser abhängigen Bandlücke von typischerweise 0.5 eV. Experimentell werden SWNTs mit einem Durchmesser von etwa 0.7-1.6 nm hergestellt. Innerhalb dieses Durchmesserbereichs gibt es Röhren mit etwa 100 verschiedenen (n,m) -Indizes, von denen 2/3 halbleitend und 1/3 metallisch sind. Für jeden Durchmesser finden sich Vertreter beider Modifikationen. Durch geeignete Prozessbedingungen lässt sich bei der Herstellung, z.B. mittels Laser-Verdampfung eines mit Kobalt und Nickel dotierten Kohlen-

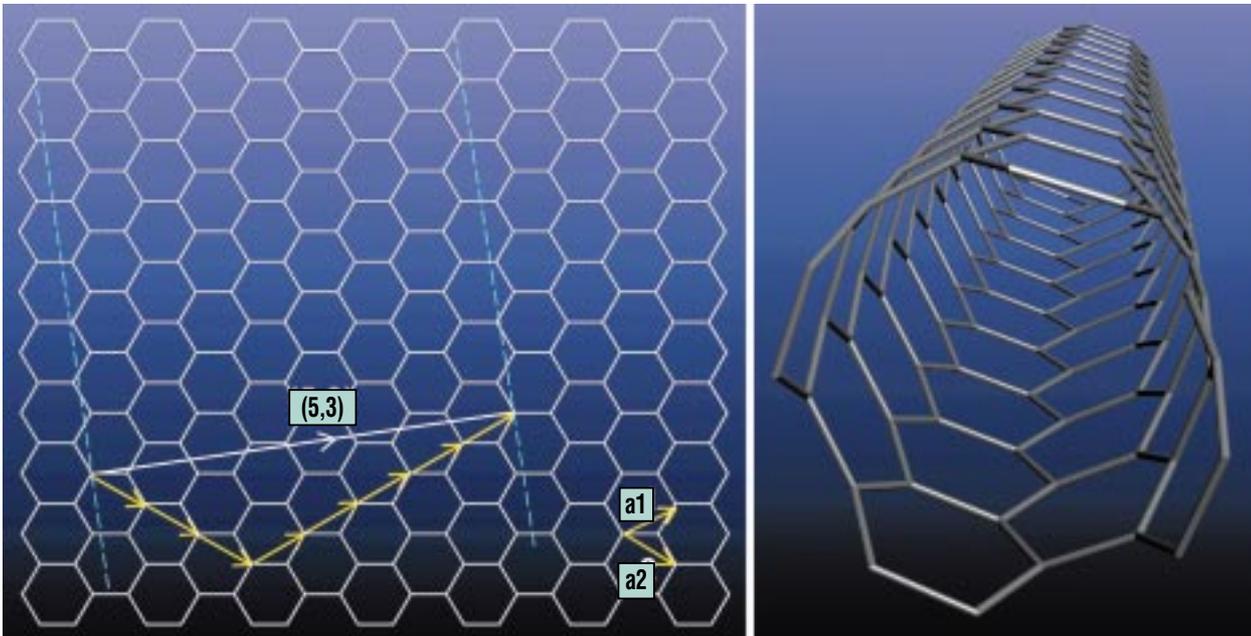


Abb. 1: Eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) ist durch den chiralen Vektor (n,m) definiert, der durch die Einheitsvektoren a_1 und a_2 des Graphen-Gitters aufgespannt wird. In jeder Ecke des hexagonalen Gitters befindet sich ein Kohlenstoffatom. In diesem Beispiel wird eine $(5,3)$ SWNT konstruiert, indem man das Graphen-Gitter entlang der gestrichelten Linie schneidet und über den chiralen Vektor aufrollt, so dass dessen Start- und Endpunkt aufeinander fallen.

stofftargets, der Durchmesserbereich verschieben und einengen. Eine Kontrolle über die Chiralität gibt es aber nicht und somit enthält jede Probe eine Mischung aus metallischen und halbleitenden Nanoröhren.

Nanoröhren-Suspensionen

Eine Voraussetzung für effizientes Trennen metallischer von halbleitenden Röhren ist ihre Vereinzelung, d. h. eine durch die starke Wechselwirkung zwischen den Röhren verursachte Bündelung muss verhindert werden. Indem man SWNTs in eine wässrige Tensidlösung unter Ultraschalleinwirkung einbringt, lösen sich die Bündel auf und die vereinzelt SWNTs werden durch das sie umgebende Tensid an einer erneuten

Bündelbildung gehindert [6]. Nicht aufgelöste Bündel werden mittels Ultrazentrifugation abgetrennt. Nach diesem von O'Connell und Koautoren publizierten Prinzip stellen wir so genannte wässrige Einzelrohrsuspensionen auf der Basis von Natriumdodecylsulfonat und verwandten Tensiden her. Charakteristisch für Einzelrohrsuspensionen sind scharfe Absorptionen in den optischen Spektren, im Gegensatz zu breiten Absorptionsbanden von SWNT-Bündeln. Des Weiteren zeigen Einzelrohrsuspensionen Fluoreszenz im nahen Infrarotbereich, die an Bündeln nicht zu beobachten ist. Zusätzlich untersuchen wir die Einzelrohrsuspensionen mittels Rasterkraftmikroskopie, um einen Restanteil an Bündeln auszuschließen.

Das Trennverfahren

Das Konzept der Trennung von SWNTs mittels Dielektrophorese beruht auf den unterschiedlichen Polarisierbarkeiten metallischer und halbleitender Röhren: Bringt man eine ladungsneutrale SWNT in ein elektrisches Feld, so werden Ladungen entlang der Röhrenachse verschoben und es bildet sich ein elektrischer Dipol aus. Dieser feldinduzierte Dipol wechselwirkt seinerseits mit dem äußeren Feld und führt zunächst zu einer Ausrichtung der SWNT entlang der elektrischen Feldlinien. Ist das elektrische Feld stark inhomogen, so bewegt sich die ausgerichtete SWNT entlang des Feldgradienten in Richtung zunehmender Feldstärke. Die Bewegung polarisierbarer Materie in einem inhomogenen

nen elektrischen Feld bezeichnet man als Dielektrophorese, nicht zu verwechseln mit der Elektrophorese, bei der sich Materie aufgrund ihrer vom umgebenden Medium abhängigen Nettoladung im elektrischen Feld bewegt. Die Polarisierbarkeit hängt dagegen nur von den elektronischen Eigenschaften der Materie selbst ab.

Um SWNTs mittels Dielektrophorese entsprechend ihrer Polarisierbarkeit zu separieren, müssen also elektrophoretische Einflüsse unterbunden werden. Aus diesem Grund verwenden wir in unserem Experiment elektrische Wechselfelder mit einer Frequenz im Bereich von Radiowellen, bei der elektrophoretischer Transport vernachlässigbar ist. Die dielektro-

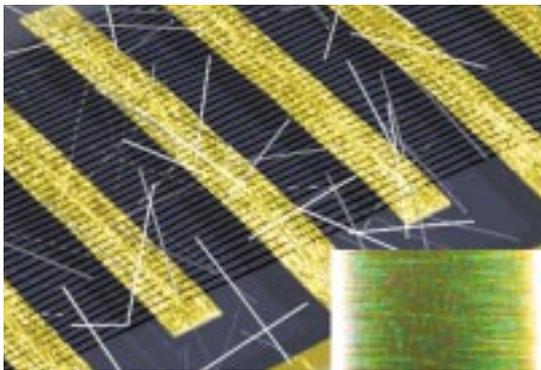


Abb. 2: Illustration der dielektrophoretischen Trennung metallischer von halbleitenden SWNTs. Planare Mikroelektroden werden durch einen Frequenzgenerator angesteuert und erzeugen ein starkes, inhomogenes elektrisches Wechselfeld. Die stark polarisierbaren metallischen SWNTs (schwarz) werden zwischen den Elektroden abgeschieden, die schwächer polarisierbaren halbleitenden SWNTs (weiß) verbleiben in der wässrigen Suspension. Der Inset zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von ausgerichteten metallischen SWNTs, die an der Oberfläche Bündel bilden und bis zu 50 μm Elektrodenabstand überbrücken.

phoretische Bewegung ist hingegen nicht unterdrückt, weil wegen der hohen Elektronenbeweglichkeit Dipole quasi ohne Zeitverzögerung induziert werden, die ihre Polarität im Gleichtakt mit dem äußeren Feld ändern. Dadurch bewegt sich die Röhre im zeitlichen Mittel entlang des Feldgradienten.

Sollten sich die SWNTs in einem stark polarisierbaren Medium befinden, wie in unserem Fall in wässriger Tensidlösung, dann kann sich die Bewegungsrichtung sogar umkehren, d.h. die SWNTs bewegen sich dann *entgegen* des Feldgradienten, falls das Medium stärker polarisierbar ist als die Röhre. Da die Polarisierbarkeit von Wasser mit $\epsilon = 81\epsilon_0$ zwischen der von metallischen ($\epsilon > 1000\epsilon_0$) und halbleitenden SWNTs ($\epsilon \approx 5\epsilon_0$) liegt bewegen sich die beiden Röhrentypen in entgegengesetzte Richtungen. Die Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ , als Maß für die Polarisierbarkeit von SWNTs, basierten übrigens bisher nur auf einer theoretischen Arbeit [7], die durch unser Experiment erstmals bestätigt werden konnte.

Der experimentelle Aufbau zur Dielektrophorese von SWNTs ist in Abb. 2 dargestellt. Zur Erzeugung der inhomogenen elektrischen Wechselfelder werden ineinander greifende Elektroden strukturiert und mit einem Frequenzgenerator angesteuert. Zur Separation werden typischerweise Feldstärken von nominal 10^6 V/m bei einer Frequenz von 10 MHz verwendet. Ein Tropfen Einzelrohrsuspension, ca. 10 μl , wird auf die Elektrodenstruktur aufgebracht und nach wenigen Minuten wieder abgezogen. Betrachtet man die Elektroden nach dem Experiment im Lichtmikro-

skop, so ist zu erkennen, dass SWNTs zwischen den Elektroden entlang der Feldlinien abgeschieden wurden, wobei die sichtbaren filamentartigen Strukturen nicht SWNTs darstellen, sondern vielmehr Bündel aus metallischen SWNTs, die sich bei der Abscheidung an der Oberfläche bilden.

Das abgeschiedene Material wird mittels Raman-Spektroskopie auf die Zusammensetzung aus metallischen und halbleitenden SWNTs untersucht. Ein auf hohe Empfindlichkeit und Ortsauflösung spezialisiertes Raman-Mikroskop erlaubt diejenigen SWNTs zu analysieren, die mit der verwendeten Laserwellenlänge resonant zur Streuung angeregt werden. Zur Analyse haben wir die radiale Atmungsmode (RBM, für „radial breathing mode“) herangezogen, eine Schwingungsmode, bei der Kohlenstoffatome senkrecht zur Röhrenoberfläche im Gleichtakt schwingen. Die Schwingungsfrequenz der RBM skaliert umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser. SWNTs mit kleinem Durchmesser schwingen also schneller als SWNTs mit großem Durchmesser. Bei Verwendung bestimmter Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich werden metallische und halbleitende SWNTs mit unterschiedlichem Durchmesser angeregt. Dadurch werden RBMs von metallischen und halbleitenden SWNTs im Raman-Spektrum voneinander unterscheidbar. Vergleicht man das Spektrum der dielektrophoretisch abgeschiedenen Probe mit dem einer Referenzprobe, so zeigt sich, dass die Dielektrophoreseprobe primär aus metallischen SWNTs besteht, also metallische SWNTs

von halbleitenden getrennt wurden. In der ursprünglichen Arbeit [5] hatten wir abgeschätzt, dass 80 % des abgeschiedenen Materials metallische SWNTs sind. Durch weitere Reduzierung des Restbündelanteils in der Einzelröhrensuspension ist mittlerweile eine praktisch vollständige Trennung erreicht worden.

Wir möchten erwähnen, dass kürzlich in einem ähnlichen Experiment von Lee und Koautoren eine starke Anreicherung an halbleitenden SWNTs in der verbleibenden Lösung beobachtet wurde [8], in ergänzender Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Ausblick

Kommen wir nun zur Anwendungsrelevanz der Ergebnisse. In unserem „Proof-of-principle“-Experiment werden ca. 100 pg metallischer SWNTs aus 10 µl Suspension mit insgesamt 100 ng SWNTs extrahiert. Damit dieses Laborexperiment praktische Relevanz gewinnen kann, muss die Kapazität zur Trennung um einige Größenordnungen gesteigert werden. Ein Problem ist dabei, dass die dielektrophoretische Kraft innerhalb der ersten 10 µm über den Elektroden um zwei Größenordnungen abfällt. Das bedeutet, dass auf die meisten SWNTs innerhalb des Tropfens keine ausreichend starke Kraft zur Trennung wirkt. Deshalb haben wir in einem laufenden Experiment die Elektrodenstruktur in einen mikrofluidischen Kanal integriert, der dafür sorgt, dass die Einzelröhrensuspension als 20 µm dünne Schicht an den Elektroden vorbeifließt. Die Trenneffizienz wird dabei in Echtzeit mittels Raman-

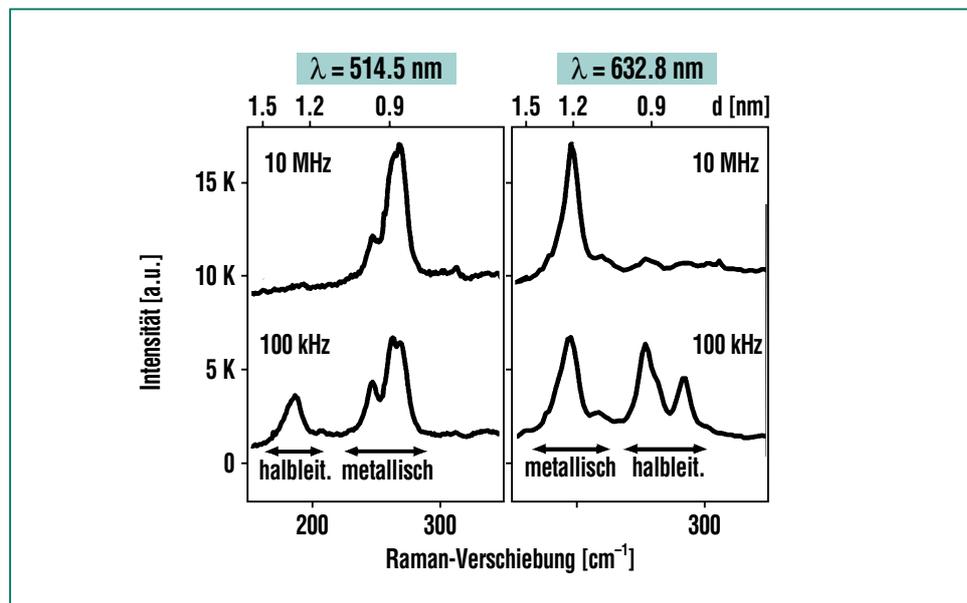


Abb. 3: Raman-Spektren von SWNTs die mittels Dielektrophorese bei 10 MHz bzw. bei 100 kHz abgeschieden wurden. Die Analyse erfolgt anhand der radialen Atmungsmoden (RBM) durch Anregung mit zwei Laserwellenlängen $\lambda = 514.5$ nm und $\lambda = 632.8$ nm. Bei 514.5 nm werden metallische SWNTs mit dem Durchmesser $d \approx 0.9$ nm und halbleitende SWNTs mit $d \approx 1.3$ nm angeregt. Umgekehrt misst man mit 632.8 nm metallische SWNTs mit $d \approx 1.2$ nm und halbleitende SWNTs mit $d \approx 0.9$ nm. Die Daten zeigen eine Trennung metallischer von halbleitenden SWNTs bei hohen Frequenzen, unabhängig vom Durchmesser.

Spektroskopie gemessen. Erste Ergebnisse an diesem Aufbau zeigen eine erfolgreiche Trennung und lassen die Generierung handhabbarer Mengen als realisierbares Ziel erscheinen.

Ebenfalls relevant für Anwendungen ist die vor kurzem von uns entdeckte Frequenzabhängigkeit der Dielektrophorese an SWNTs [9]. Wir konnten zeigen, dass bei Frequenzen unterhalb von 3 MHz neben metallischen SWNTs auch halbleitende SWNTs abgeschieden werden (Abb. 3). Die Ursache ist eine tensidinduzierte Oberflächenleitfähigkeit, die bei halbleitenden SWNTs zu einer Abscheidung bei niedrigen Frequenzen führt. Eine vollständige Beschreibung der dielektrophoretischen

Kräfte erreicht man, indem die frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen von SWNT und wässriger Seifenlösung berücksichtigt werden. Bei niedrigen Frequenzen bestimmen dann die Verhältnisse der Leitfähigkeiten die Dielektrophorese, bei hohen Frequenzen die der Dielektrizitätskonstanten.

Die neuen Ergebnisse zeigen, dass sich Dielektrophorese über die Trennung von SWNTs hinaus auch zur gezielten Abscheidung beider Röhrentypen eignet [10]. Letzteres ist wichtig im Hinblick auf die Herstellung von Bauelementen aus separierten metallischen und halbleitenden SWNT-Fractionen.

Literatur

- [1] G.E. Moore,
Electronics 38 1965 114-117
- [2] International Technology Roadmap
For Semiconductors 2003,
<http://public.itrs.net>
- [3] G.E. Moore,
Proceedings of the SPIE, 2440, 1995
2-17
- [4] P. McEuen,
Physics World 13, 2000, 31-36 und
Referenzen darin
- [5] R. Krupke, F. Hennrich,
H. v. Löhneysen, M.M. Kappes,
Science 2003, 301, 344-347
- [6] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo,
C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano,
E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul,
W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge,
R.B. Weisman, R.E. Smalley,
Science 2002, 297, 593-596
- [7] L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen,
Phys. Rev. B 1995, 52, 8541-8549
- [8] D.S. Lee, D.W. Kim, H.S. Kim,
S.W. Lee, S.H. Khang, Y.W. Park,
E.E.B. Campbell,
Appl. Phys. A 2004, 80, 5-8
- [9] R. Krupke, F. Hennrich, M.M. Kappes,
H. v. Löhneysen,
Nano Lett. 2004, 4, 1395-1399
- [10] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber,
M.M. Kappes, H. v. Löhneysen,
Nano Lett. 2003, 3, 1019-1023