

Carbon Nanotubes

Andreas Albrecht, Jens Welzel

22.Januar 2009

Wahlpflichtfach: Theorie der kondensierten Materie

Inhaltsverzeichnis

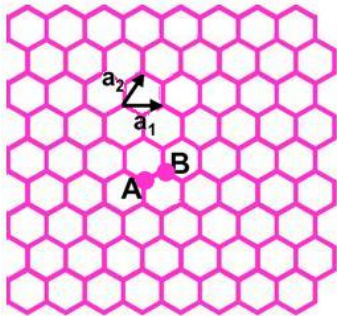
- 1 Struktur
- 2 Eigenschaften und Anwendungen
- 3 Elektronische Eigenschaften
 - Allgemein
 - Metallische CNT
 - Leitfähigkeit bei niedrigen Spannungen
 - Abweichungen
 - Nanotube (Halbleiter)/Metall-Kontakte
- 4 Herstellungsprozess

Einleitung

- **1991:** Entdeckung von Multiwall-Carbon-Nanotubes (MWNT's) durch Prof. Sumio Iijima (Japan - NEC), welche bei Lichtbogenentladungen zwischen Kohlenstoffelektroden entstehen. Nachweis mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (HRTEM)
- **1993:** Entdeckung von Singlewall-Carbon-Nanotubes (SWNT's) (Iijima) (Lichtbogen+Katalysator)
- **heute:** Großindustrielle Produktion möglich
Produkte/Anwendungen noch in der Entwicklungsphase

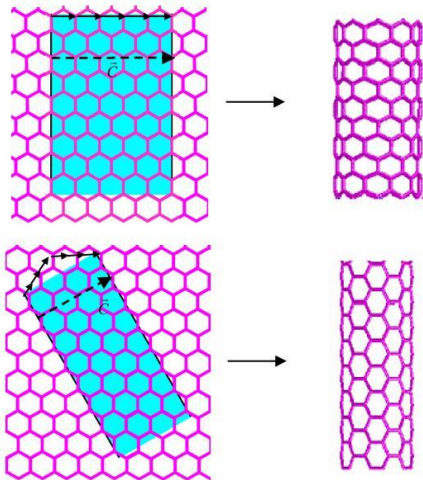


Struktur von Graphen



- hexagonaler Aufbau
- Basisvektoren:
 $\vec{a}_1 = a(\sqrt{3}, 0)$
 $\vec{a}_2 = a(\sqrt{3}/2, 3/2)$
- C-C-Bindungsabstand:
 $a = 0,147\text{nm}$
- zweiatomige Basis

Konstruktion von Nanoröhren

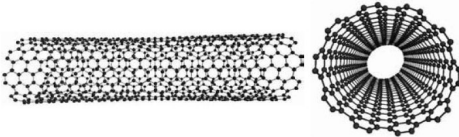
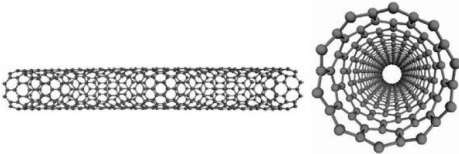
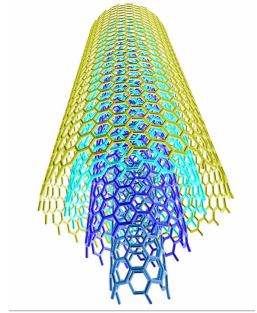
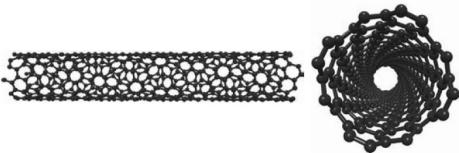


Charakterisierung über
Umfangsvektor $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$,
 $m, n \in \mathbb{N}_0$ ergibt drei Arten von
CNT:

- n oder $m = 0$
Zigzag (oberes Bild)
- $n = m$
Armchair (unteres Bild)
- $n \neq m$
chiral

Bestimmt Radius $R = |\vec{C}|/2\pi$
und Chiralität (n, m) .

Strukturmodelle

Armchair: $n = m$ Zigzag: $(n,0)$ Chiral: (n,m) $m \neq 0$ 

Eigenschaften und Anwendungen von CNT's

Durchmesser: $d=0,7-10$ nm, Länge: $\approx 100 \cdot d$

Hohe mechanische Stabilität

- Grund: starke C-C Bindungen (sp^2 -Bindungen)
- Verbiegungen bis 90° möglich
- höchstes bekanntes E-Modul (≈ 1000 GPa)
- hohe Zugfestigkeit (MWNT's)
- **Anwendungen:**
 - stabile Verbundstoffe (Beimischungen zu Kunststoffen, Ersetzung von C-Fasern / Glasfasern)
 - Spitzen für Rastertunnelmikroskope
 - Luftfahrt / Raumfahrt (+ CNT's sind chem. inerte Materialien, + geringes Gewicht)
 - ...

Elektrische Eigenschaften

- Hohe Strombelastbarkeit
- Metall / Halbleiter abhängig von der Struktur
- Bestimmte Strukturen sind supraleitend bei tiefen Temperaturen
- Anwendungen:
 - Übergang von Mikro- zu Nanoelektronik
 - Nanodioden, Nanokabel, Transistoren, Schaltkreise, ...

Hohe Kapillarität

- zylinderförmige Struktur + hohes Verhältnis von Oberfläche zu Masse
⇒ hohe Gasabsorption
- **Anwendung:** Speicher für Brennstoffzellen (H_2)

Hohe Wärmeleitfähigkeit

- $\approx 6000 \frac{W}{m \cdot K}$
- doppelt so hoch wie die Wärmeleitfähigkeit von Diamant
- **Anwendung:** Kühlkörper

Feldemission bei niedrigen Spannungen

- einige 100 V, Emittierung hoher Ströme ($\approx 0,1$ mA)
- **Anwendungen:** Displays, Beleuchtung

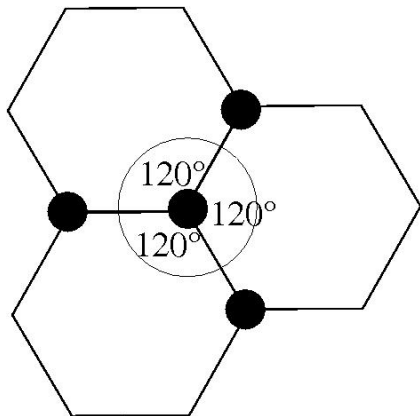
Fluoreszenz im Infrarotbereich

- **Anwendung:** Biosensoren (Kopplung CNT \Leftrightarrow Protein)

Quasi-eindimensionale Struktur

Untersuchung eindimensionaler physikalischer Effekte möglich

Elektronische Eigenschaften von Graphen



Kohlenstoff besitzt vier Valenzelektronen.

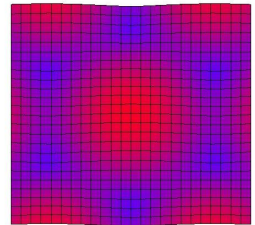
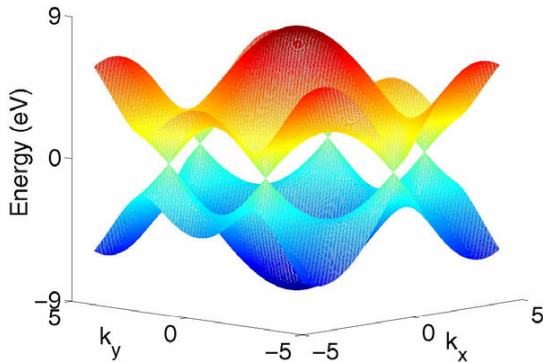
In Graphen:

- drei sp^2 -Orbitale bilden σ -Bindungen zu den nächsten C-Atomen
- ein p -Orbital bildet π -Bindung mit anderem C-Atom.

Wellengleichung für p -Elektronen

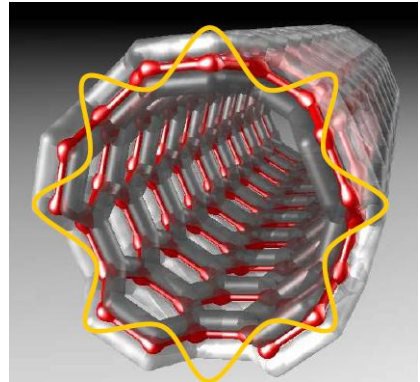
- Wellenfunktion eines p -Elektrons: $\xi_{\vec{r}_s}(\vec{r})$, $s \in \{A, B\}$
- Periodisches Potential in Tight-Binding-Näherung:
 $\langle \xi_{\vec{r}_A} | H | \xi_{\vec{r}_B} \rangle = \gamma \delta_{\vec{r}_A - \vec{r}_B, \vec{a}}$
- Ansatz mit Blochwellen für jedes Untergitter
 $\phi_s = \sum_{\vec{r}_s} e^{i\vec{k}\vec{r}_s} \xi_{\vec{r}_s}(\vec{r})$
- Gesamtwellenfunktion $\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_A + \lambda\phi_B]$
- Energieeigenwerte:
 $E = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos(\frac{3}{2} k_y a) \cos(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a) + 4 \cos^2(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a)}$
- $E(k_x, k_y) = 0$ besitzt sechs Lösungen

Energiedispersion von Graphen $E(k_x, k_y)$

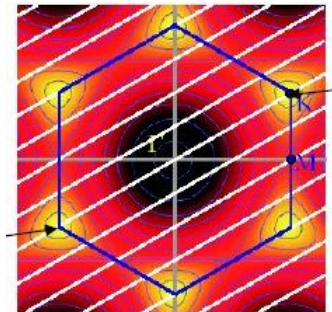


Von Graphen zu CNT

- Quantisierung entlang des Umfanges: $\vec{C} \cdot \vec{k} = 2\pi n$,
 $n \in \mathbb{Z}$
- Dies entspricht einer Geradenschar:
$$k_x = -\frac{C_y}{C_x} k_y + \frac{2\pi n}{C_x}$$



Energiedispersion der CNT

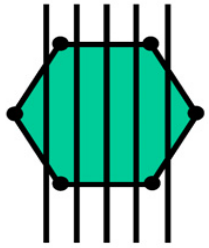


- Überlagerung mit Energiedispersion von Graphen liefert die von CNT
- Projektion von \vec{k} auf die Längsachse und einsetzen der Quantisierungsbedingung in $E(\vec{k})_{\text{Graphen}}$ liefert:

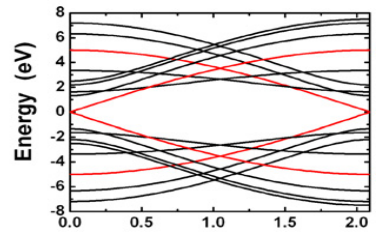
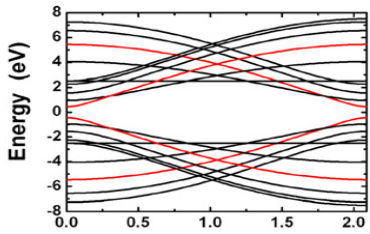
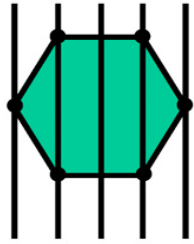
$$E(k) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos\left(\frac{3C_x k a}{2C} - \frac{3\pi p a C_y}{C^2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}C_y k a}{2C} + \frac{\sqrt{3}\pi p a C_x}{C^2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}\pi p a C_x}{2C} + \frac{\sqrt{3}\pi p a C_x}{C^2}\right) \right]^{1/2}$$

Energiedispersion der CNT

semiconducting



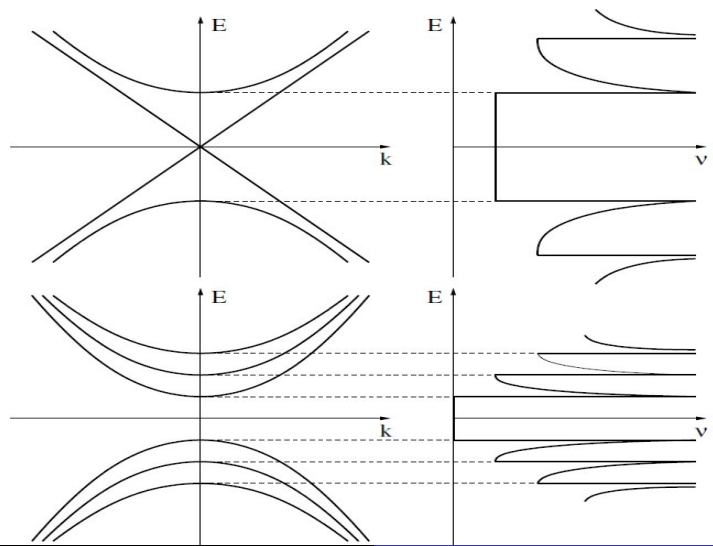
metallic



Folgen

- Einsetzen der Lösungen von $E_{\text{Graphen}} = 0$ in die Geradengleichungen $k_x(k_y)$ führt zu der Bedingung:
 $|n - m| = 3l, l \in \mathbb{N}_0$
- CNT, die die Bedingung erfüllen, z.B. Armchair-CNT, sind metallisch, die anderen Halbleiter
- Bei Halbleitern gilt für die Bandlücke: $E_g \sim \gamma \frac{a}{r}$
- 1D-Zustandsdichte, wobei $E - \epsilon(k_i) = 0$:
$$D(E) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2\pi r} \sum_i \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\delta\epsilon}{\delta k} \right|^{-1}$$

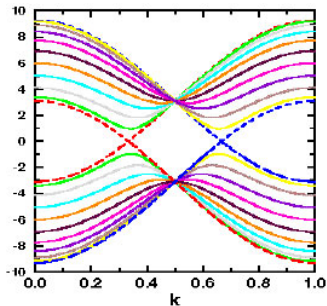
Zustandsdichte



Grenzen des Modells

- Für kleine Radien spielen Verbiegung der σ -Bindungen und Hybridisierung von σ - und π -Orbitalen eine Rolle.
- Nanoröhren, die die Bedingung $|n - m| = 3l$ erfüllen, können (kleine) Bandlücken aufweisen, die sich wie $E_g \sim 1/r^2$ verhalten. Sie sind daher halbmetallisch.

Metallische Nanoröhren



- Fermi-Energie an kreuzenden Subbändern, unabhängig von CNT-Durchmesser, entsprechender k -Wert abhängig von Chiralität
- Unabhängig von Durchmesser und Chiralität sind an der Fermi-Energie genau zwei Subbänder pro Spin
- Abstand der ersten beiden nicht kreuzenden Subbänder geht mit $E_g \sim 1/r$

Leitfähigkeit bei niedrigen Spannungen

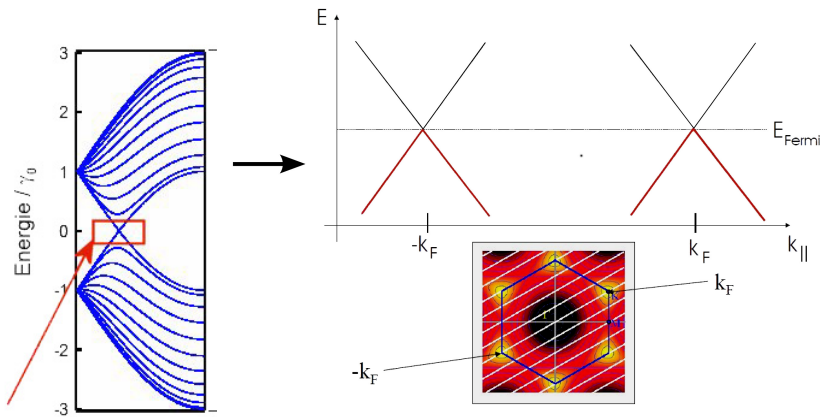
Die Leitfähigkeit ergibt sich zu:

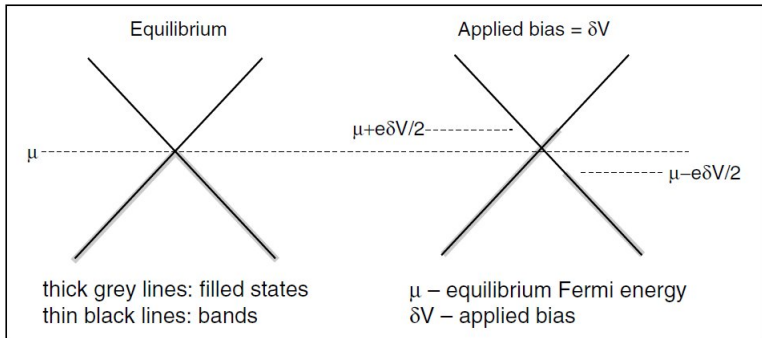
$$G = \frac{2 e^2}{h} \cdot \text{Anzahl der Moden} / \text{Subbänder an der Fermienergie}$$

- Nur Bereiche /Bänder um die Fermienergie bestimmen den Stromtransport
Voraussetzung: kleine Spannungen, kleine Durchmesser der Nanotubes (Bandlücke!)
- Anzahl der Subbänder an der Fermikante (konstant, unabhängig von Chiralität und Durchmesser): 2

$$\Rightarrow G = \frac{4 e^2}{h} = \frac{1}{6,5 \text{ k}\Omega}$$

Leitfähigkeit bei niedrigen Spannungen

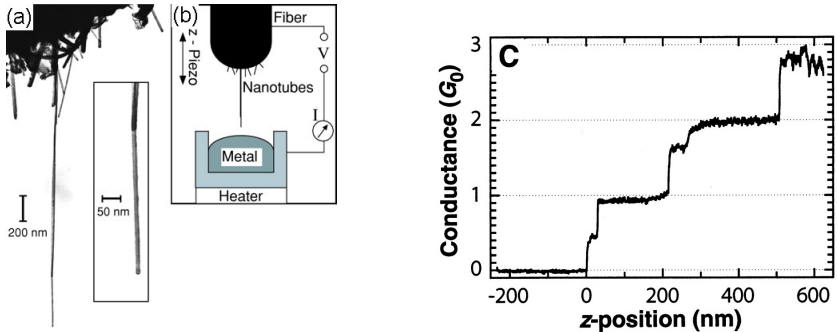




Bei niedrigen Spannungen findet ein **ballistischer Transport** statt

- keine Streuprozesse im Nanotube (freie Weglänge: $\approx 500 \text{ nm}$, andere Metalle: $\approx 10 \text{ nm}$)
 $L_{relax} > L_{Leiter} \quad (L_{relax} = \tau_{relax} \cdot v_{Fermi})$
- Leitfähigkeit unabhängig von der Länge und genauen Zusammensetzung der CNT's
- Leitfähigkeit hängt nur von der Anzahl der Subbänder/Moden ab
- quantum resistance
- Widerstand wird beschrieben durch Landauer Formel:
 $G = \frac{2e^2}{h} T$, Leitwertquantum: $G_0 = \frac{2e^2}{h}$

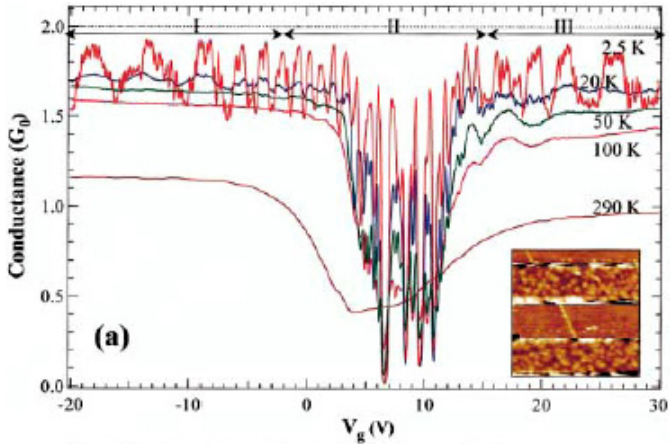
Experimenteller Nachweis der Leitfähigkeit (MWNT's):



Es wird die Hälfte des theoretisch erwarteten Wertes für die Leitfähigkeit erreicht.
Ursachen (?):

- Modifikation der Zustandsdichte auf Grund der geschichteten Struktur der MWNT's
- wave vector mismatch

SWNT's:



Leitfähigkeit bei niedrigen Spannungen

Theoretische Werte für die Leitfähigkeit können experimentell relativ gut verifiziert werden

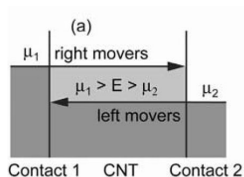
⇒ ballistischer Transport

⇒ Oberflächenstreuung, Phononenstreuung, Unordnungseffekte haben keinen / kaum Einfluss auf die Leitfähigkeit

Ursachen:

- freie Weglänge für Streuung mit akustischen Phononen ist zu groß
- regelmäßige kristalline Oberfläche
- langreichweitige Potentiale ($> |a_1|$) bewirken keine Kopplungen zw. Bändern
- hohe Geschwindigkeit der Elektronen ($8 \cdot 10^5 \frac{m}{s}$) und geringe Zustandsdichte → Reflektionswahrscheinlichkeit gering

Landauer Formel

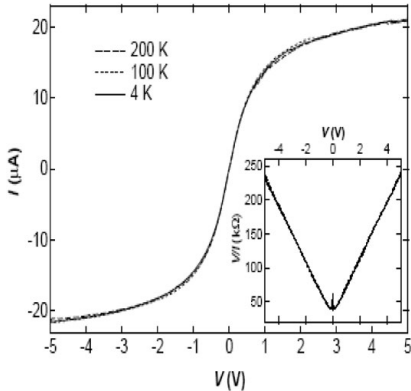


- Überschuss an nach rechts fließenden Ladungsträgern bestimmt den Strom
- $q U = \mu_1 - \mu_2$

Landauer Formel

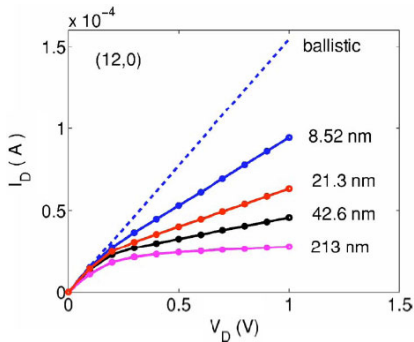
- Zustandsdichte (1 dim.): $\rho(\epsilon) = \frac{1}{\pi \hbar} \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}} = \frac{2}{h v}$
- Strom: $I = \Delta n q v = (\rho(\epsilon) q U) q v = \frac{2 q^2}{h} U$
($q = -e$)
- **Landauer Formel:** $G = \frac{2 e^2}{h} T$,
T=Transmissionswahrscheinlichkeit
- mehrere Bänder: $T = \sum_i T_i$
- $G_0 = \frac{2 e^2}{h}$ Leitwertquantum
- Bei endlichen Temperaturen und Vorspannungen muss zusätzlich noch die Fermi-Dirac-Verteilung berücksichtigt werden

Leitfähigkeit bei hohen Spannungen



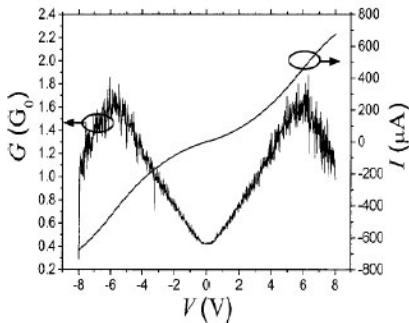
- Bei höheren Spannungen tritt Elektron-Phonon-WW auf
- Verringerung der Leitfähigkeit
- Zunahme des Stroms verschwindet

Einfluss der Länge



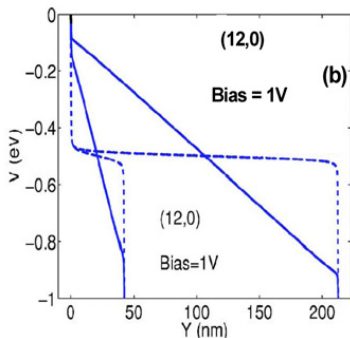
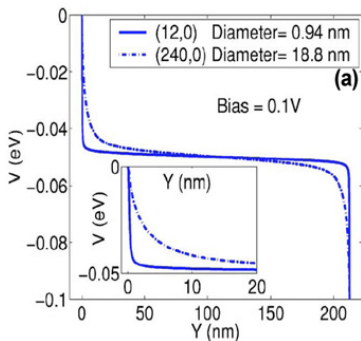
- Niedrige Spannung:
Leitfähigkeit = $2G_0$,
unabhängig von der Länge
- Hohen Spannung:
Leitfähigkeit ist Funktion
der Länge
- Mittlere freie Weglänge ist
im Experiment $1/5$ des
theoretischen Wertes

Einfluss des Durchmessers



- Kleine Durchmesser:
Leitfähigkeit = $2G_0$
- Große Durchmesser:
Leitfähigkeit wächst linear
mit G_0 bei nicht zu hoher
Spannung
- Mögliche Erklärung:
Zener-Tunneln

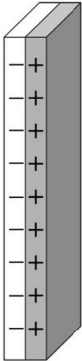
Elektrostatistisches Potential



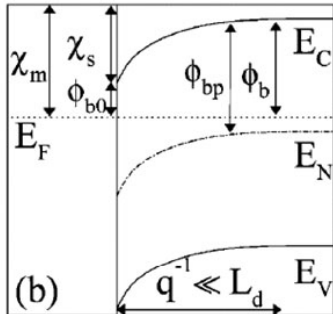
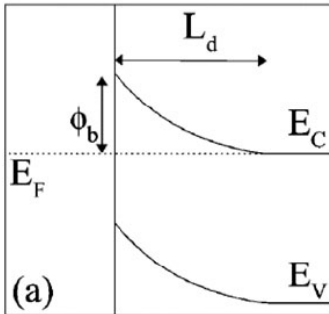
- Niedrige Spannung: Keine Phonon-Elektron WW, ballistischer Transport, kein Abfall
- Hohe Spannung: WW spielt Rolle, gleichmäßiger Abfall über die Länge

Metall-Halbleiter-Kontakte

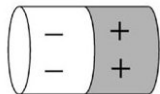
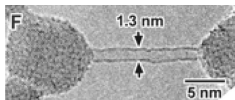
Klassischer Metall-Halbleiter Kontakt: **Schottky Barriere** an der Kontaktstelle



- \approx unabhängig von der Auslösearbeit im Metall
Grund: An der Kontaktstelle / Oberfläche gibt es Energiezustände in der Energielücke (gap states) \rightarrow Fermi-Level Pinning
- Modell: Dipolebene an der Kontaktstelle
- Barriere: $\phi_b = \underbrace{\phi_b^0}_{\chi_m - \chi_s} + \underbrace{\Delta E}_{\text{Beitrag der gap states}}$
- Leitfähigkeit wird bestimmt durch thermische Anregung



Kontakt Metall-CNT (Halbleiter)



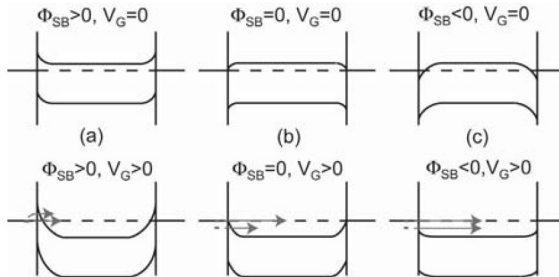
- Modellierung durch Dipolring („gap state“-Einfluss) (Potential $\propto \frac{1}{r^3}$)
- Barriere durch Fermi-Level-Pinning / gap states sehr klein (wenige nm)
 - Durchtunneln möglich
 - nur geringer Einfluss auf Barriere
- $\phi_b \approx \phi_b^0 = \chi_m - \chi_s$

Schottky Barriere

- $\phi_b^0 > 0$
- Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu

Ohm'sche Kontaktierung

- $\phi_b^0 < 0$ (Au, Pd)
- Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur ab
(max. $G = \frac{4e^2}{h}$)



Herstellung

- **Herstellung / Synthese**

- Lichtbogen, Laser Verdampfung, Solar furnace, Chemical Vapour Deposition (CVD)
- Katalysatoren / Prozessbedingungen \Rightarrow gewünschte Produkte (CNTs)

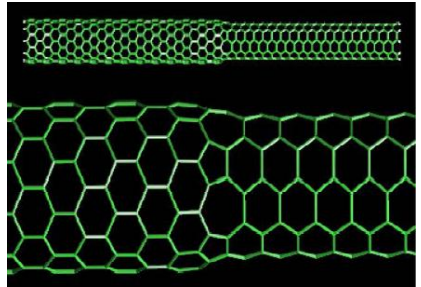
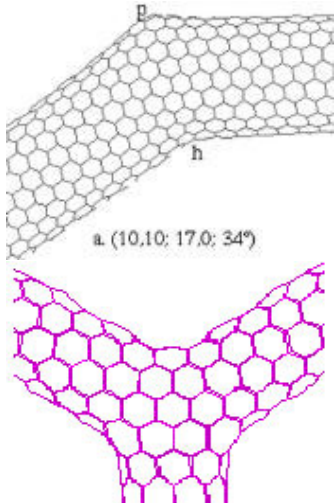
- **Reinigungsprozess (Purification) / Auswahl**

- Entfernung unerwünschter Elemente (Katalysatorreste, ...)
- Filtration, chromatographische Methoden, Zentrifuge, chem. Methoden

- **Anpassung der Eigenschaften**

- Dotierung, „Nano-Engineering“ mit Ionenstrahlen
- Einbringen von Defekten (Punktdefekte, topologische Defekte, Änderungen in der Hybridisierung)

Auswirkung von Defekten



Kontrollierbare Parameter

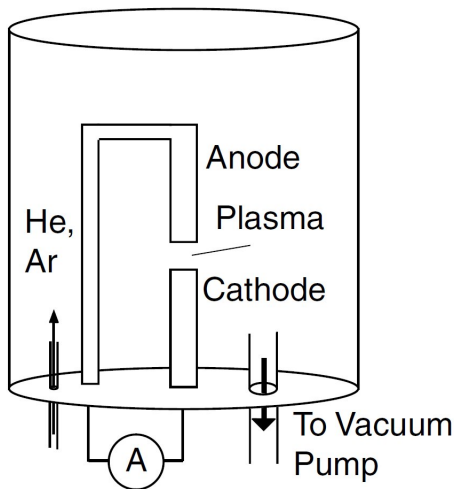
Wahl des Herstellungsverfahrens bzw. Katalysatoren bestimmen die Eigenschaften der Produkte. Je nach Anwendungszweck werden bestimmte Forderungen an die CNT's gestellt (best. Struktur / Chiralität, Länge, ...)

- kontrollierbare Parameter:
 - Durchmesser
 - Multiwall / Singlewall Nanotubes
 - Defekte
- Nicht / schlecht kontrollierbare Parameter:
 - Länge
 - Chiralität

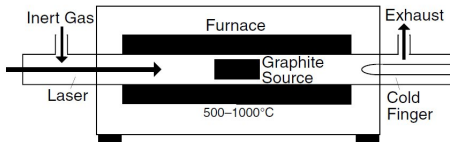
Lichtbogen (Arc discharge)

- Graphitelektroden, umgeben von inertem Gas (Helium, Argon)
- Bogenentladung, Temperaturen im Lichtbogen $\approx 6000^{\circ}\text{C}$ \Rightarrow Erzeugung eines Plasmas
- Niedrige Spannungen ($\approx 20\text{ V}$), hohe Ströme ($\approx 50 - 200\text{ A}$), Elektrodenabstand ca. 1 mm
- Nanotubes entstehen (auf der Kathode)
 - ohne Katalysator: MWNT
 - mit Katalysator: SWNT
- Zusätzlich entstehen noch andere Kohlenstoffprodukte (\rightarrow Reinigungsprozess)

Lichtbogen (Arc discharge)

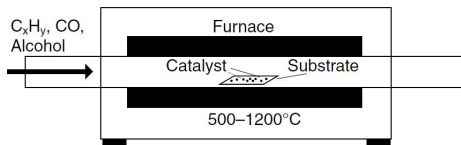


Laser Verdampfung (Laser ablation)



- Verdampfung eines Kohlenstoff-Metall-Gemisches mit Hilfe eines Lasers ($\approx 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)
→ Entstehung eines lokalisierten Plasmas
- höhere Ausbeute (70-90 %) als beim Lichtbogenverfahren
höhere Qualität der CNT's

CVD (Chemical Vapour Deposition)



- Herstellung aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (CO, Methan, ...)
- Gas strömt über feines, pulverförmiges Katalysatorgemisch bei Temperaturen zwischen 500- 1000 °C
- am besten zu kontrollierendes Verfahren ⇒ Industrielle Produktion