Forschungszentrum Jülich

Institut für Festkörperforschung

# Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

*Ingo Wirth*

JÜL 3618

# Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

*Ingo Wirth*

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3619
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3619

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

# Scanning tunneling microscopy and spectroscopy on single wall nanotubes

Using a scanning tunneling microscope (STM), topographic and spectroscopic measurements at low temperatures T $\sim$ 20 K were carried out on a buckypaper-sample, which consists of single wall nanotubes (SWNTs).

Topography measurements show how individual SWNTs aggregate to microbundles which in turn aggregate to ropes. The network of ropes forms the buckypaper felt. Individual nanotubes within larger bundels could be resolved.

The electronic structure of the buckypaper sample was investigated using I(V) spectroscopy on individual nanotubes in the buckypaper. The analysis of the data reveals the bandgaps of the individual SWNTs. The buckypaper consists of 35% metallic SWNTs, 15% near gap SWNTs ($0 < E_{gap} < 0.3eV$) and 51% wide gap SWNTs ($E_{gap} > 0.5eV$).

Using theoretic models we deduce the SWNT diameter distribution from our electronic structure data.

# Rastertunnelmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren

An einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) in einer Buckypaper-Probe wurden mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) sowohl topographische als auch spektroskopische Messungen bei T $\sim$ 20 K durchgeführt.

Im Rahmen der topographischen Messungen wurden Bilder von der Oberfläche der Buckypaper-Probe angefertigt. Deutlich ist zu erkennen, wie sich einzelne Nanoröhren zu Bündeln und größeren Mikrobündeln zusammenlagern. Diese wiederum aggregieren zu dickeren Fasern, die das Netzwerk des Buckypapers bilden. Einzelne SWNTs innerhalb größerer Bündel konnten aufgelöst werden.

Die Untersuchungen der elektronischen Struktur der SWNTs wurden an derselben Buckypaper-Probe durchgeführt von der auch die topographischen Aufnahmen angefertigt wurden. Auf einzelnen SWNTs wurden I(V)-Kennlinien gemessen. Anhand dieser Daten konnte die Bandlücke der Nanoröhren bestimmt werden. Die statistische Auswertung vieler Messungen ergab, daß das Buckypaper zu 34% aus metallischen Nanoröhren besteht, 15% der Nanoröhren haben eine Bandlücke ($0 < E_{gap} < 0,3eV$) und gehören damit zu den sogenannten "near gap" Nanoröhren , die restlichen 51% besitzen Bandlücken ($E_{gap} > 0,5eV$) und werden als "wide gap" Nanoröhren klassifiziert.

Anhand der gemessenen Bandlücken wurde unter Zuhilfenahme theoretischer Modelle der Durchmesser der SWNTs bestimmt.

# Inhaltsverzeichnis

# Abbildungsverzeichnis

# Kapitel 1

# Einführung

## 1.1 Motivation

Im Jahre 1981 konnten erstmals mit Hilfe des Rastertunnelmikroskops (*scanning tunneling microscope*, STM) Festkörperoberflächen von elektrisch leitenden Materialien (Halbleiter, Metalle) in atomarer Auflösung im Realraum abgebildet werden. Damit ging ein langgehegter Wunsch in der festkörperphysikalischen Forschung, insbesondere in der Oberflächenphysik, in Erfüllung. Ein Beispiel für den Erfolg des Rastertunnelmikroskops war die atomare Auflösung der Si(111)-(7x7)-Rekonstruktion und die daraus resultierende Strukturaufklärung [1]. Für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops erhielten G. Binnig und H. Rohrer vom IBM Forschungslabor in Zürich im Jahre 1986 den Nobelpreis für Physik [2].

Da das STM die Fähigkeit besitzt, auf geeigneten Proben einzelne Atome und ihre Umgebung abzubilden, liefert es Informationen über die Oberflächenstruktur der zu untersuchenden Probe [3, 4]. Es erlaubt die Abbildung der Oberflächentopologie über einen Bildbereich von mehreren $\mu m$ bis hinunter in den Å-Bereich. Dabei ist auf geeigneten Proben atomare Auflösung unterhalb des Å-Bereiches sowohl lateral als auch senkrecht zur Probenoberfläche erreichbar.

In erster Linie hat diese hohe Ortsauflösung mit einer lokalen Messung im Realraum das STM zu einem weitverbreiteten Instrument der Oberflächenphysik gemacht.

Das STM bildet genaugenommen nicht die Oberflächentopologie ab, sondern das Bild setzt sich zusammen aus einer Faltung von topologischen und elektronischen Informationen (vgl. Kapitel 2).

In dieser Arbeit wurde das STM sowohl zur Gewinnung topologischer als auch elektronischer Informationen über einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren *(single wall na-*

*notubes, SWNTs)* benutzt.

Die SWNTs, die nach den gängigen Vorstellungen aus aufgerollten Graphitlagen mit Fullerenkappen an den Enden bestehen, sind neuartige Kohlenstoff-Materialien, die eine Sonderstellung zwischen Graphit und den Fullerenen einnehmen [5]. Ihre besonderen mechanischen Eigenschaften (hohe Zugfestigkeit bei gleichzeitiger Flexibilität) sind interessant, wenn es beispielsweise um die Herstellung von Verbundwerkstoffen geht. Phänomenal sind allerdings die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren. Aufgrund des geringen Durchmessers der Nanoröhren von nur wenigen *nm* und der verschiedenartigen Struktur, werden die Wellenfunktionen der Elektronen derart beeinflusst, daß ein Teil der Nanoröhren metallische Eigenschaften besitzt, während bei anderen halbleitende Eigenschaften zu beobachten sind. In dieser Arbeit werden diese interessanten elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren in SWNTs-Materialien genauer untersucht.

## 1.2 Funktionsprinzip des STM

Die Rastertunnelmikroskopie beruht auf dem Prinzip des quantenmechanischen Tunneleffekts. Wie in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt, wird eine metallische Spitze bis auf einen Abstand von 5 - 15 Ångström an die zu untersuchende Probe herangeführt, so daß die Randatome von Spitze und Probe jetzt nur noch 2 - 6 mal so weit auseinander liegen, wie sie von ihren jeweiligen nächsten Nachbarn entfernt sind [6]. Die Wellenfunktionen der Atome von Spitze und Probe können nun so weit überlappen, daß das Anlegen einer Spannung zum Fließen eines Tunnelstromes führt, der von der lokalen Zustandsdichte der Elektronen an der Probenoberfläche und an der Spitzenoberfläche abhängig ist. Während der Bewegung der Spitze über die Probenoberfläche wird der Tunnelstrom und damit auch der Abstand zwischen Spitze und Probe durch eine Feedback-Elektronik konstant gehalten ($I = const.$). Durch das Abrastern der Probe entsteht aufgrund der damit verbundenen Änderung der Zustandsdichte ein mikroskopisches Abbild der Probenoberfläche, das von der Topologie und der elektronischen Struktur der Probe - aber auch der Spitze - abhängt [7].

Die Bewegung der Spitze über die Probe muß möglichst genau ausgeführt werden. Hierzu werden deshalb Piezo-Kristalle verwendet, die aufgrund des piezoelektrischen Effekts schon bei Anlegen von kleinen Spannungen ihre Länge im Ångström-Bereich ändern können.

Es stehen zwei Betriebsarten des Rastertunnelmikroskops zur Auswahl, um eine Probenoberfläche zu untersuchen:

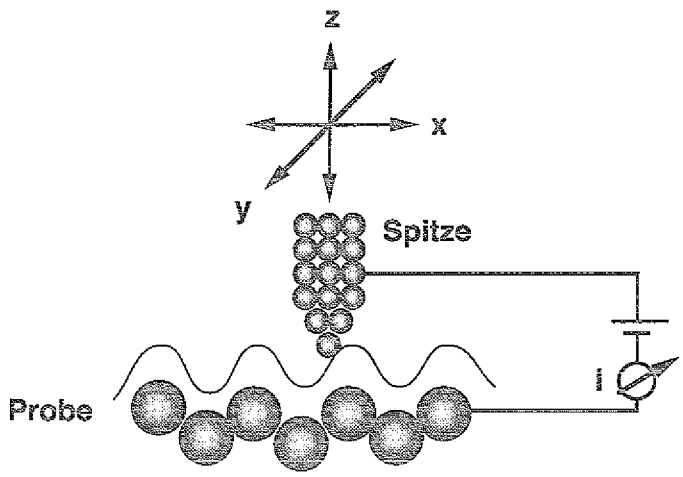


Abbildung 1.1: Die Spitze rastert über die Probenoberfläche; dabei wird die Bewegung der Spitze durch die Piezo-Kristalle gesteuert.

- Betriebsart mit konstantem Tunnelstrom
- Betriebsart mit konstantem Abstand

Bei der Betriebsart mit konstantem Tunnelstrom wird dieser durch einen Regelmechanismus konstant gehalten. Diese Feedback-Elektronik sorgt dafür, daß die Spitze bei einer Variation des Tunnelstroms entweder der Probe angenähert oder von ihr entfernt wird. Diese Änderung des Abstandes wird gemessen und als Korrugation bezeichnet. Wenn der Radius der Tunnelspitze klein genug ist, entspricht diese Korrugation einer Fläche konstanter Zustandsdichte.

Der Konstantstrommodus ist besonders für Proben mit einer rauhen Oberfläche die bevorzugte Betriebsart und wurde auch für die Messungen in dieser Arbeit verwendet, da der Abstand zwischen Spitze und Probe permanent geregelt wird und deshalb das Risiko eines Tip-Crashs[1] minimiert wird.

In der Betriebsart mit konstantem Abstand wird der Abstand nicht verändert, so daß nun der Tunnelstrom in Abhängigkeit von Tunnelspannung und Zustandsdichte variiert. Es ergibt sich eine Stromkurve, die zur Änderung der Zustandsdichte proportional ist.

[1] Vom *Tip-Crash* spricht man, wenn die Tunnelspitze die Probenoberfläche berührt.

# Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen

## 2.1 Der Bardeen Formalismus

Die Rastertunnelmikroskopie basiert auf der Messung des Tunnelstroms $I$ zwischen Spitze und Probe [8–11]. Mit Hilfe eines eindimensionalen Potentialtopfmodells (vgl. Abb. 2.1) wird im folgenden eine theoretische Beschreibung des Tunnelstroms $I$ gegeben.

Abbildung 2.1 zeigt zwei Metalle $M_1$ und $M_2$, die durch die Fermi-Energie[1] $E_F$ und die Elektronenaustrittsarbeit[2] $W_A$ beschrieben werden. Die beiden Metalle sind durch eine Vakuumbarriere voneinander getrennt.

Bardeen, der sich, schon lange vor der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops, um eine theoretische Erklärung des Tunnelstroms in einem Metall-Isolator-Metall Tunnelübergang bemühte, betrachtete dieses System. Er ersetzte für seine Überlegungen die Vakuumbarriere durch eine Oxidschicht [12].

Der Tunnelstrom zwischen den Metallplatten, die durch eine isolierende Oxidschicht getrennt sind, wurde bereits 1960 von Giaever [13, 14], sowie von Nicol, Shapiro und Smith [15] experimentell nachgewiesen. Dabei ergab sich, daß der Tunnelstrom von der Dicke der Oxidschicht und von der elektronischen Zustandsdichte $\rho$ an den Grenzflächen zwischen Metall und Isolator abhängig ist.

Bardeen betrachtete zwei getrennte Systeme, die sich auf Spitze $T$ *(tip)* und Probe $S$ *(sample)* übertragen lassen, bei einer Temperatur $T = 0$. Diese beiden Systeme sollen sich im Idealfall gegenseitig nicht beeinflussen. Lediglich ihre Wellenfunktionen $\psi_1$

[1] $E_F$ entspricht der Energie des höchsten besetzten Einteilchenzustandes bei T = 0K unter Berücksichtigung des Pauliprinzips.

[2] $W_A$ ist die Mindestenergie, die ein Elektron besitzen muß, um das Metall zu verlassen.

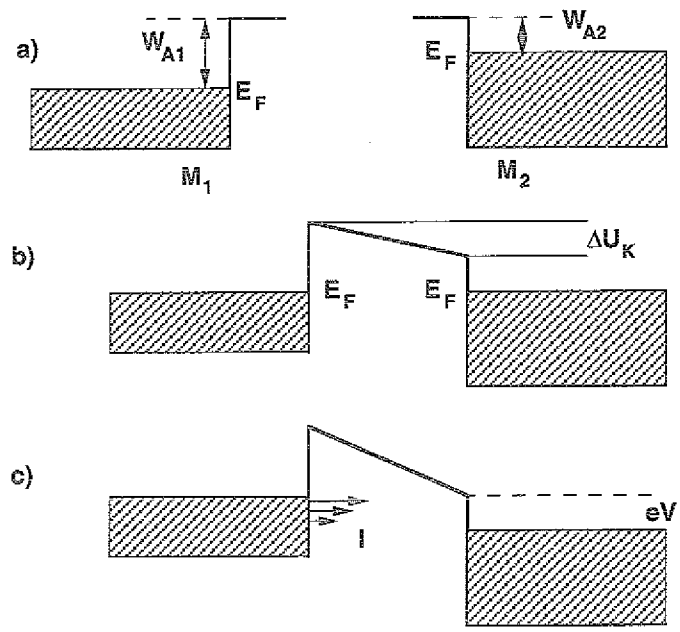


Abbildung 2.1: Tunnelprozeß im eindimensionalen Potentialtopfmodell:
(a) Die Metalle $M_1$ und $M_2$ sind voneinander völlig unabhängig.
(b) Bei der Vereinigung der beiden Metalle zu einem Gesamtsystem stellt sich eine gemeinsame Fermi-Energie an den Grenzflächen ein und das Kontaktpotential $\Delta U_K$ bildet sich heraus.
(c) Das Anlegen einer Tunnelspannung $V$ führt zum Fließen des Tunnelstroms $I$ aus besetzten Zuständen von $M_1$ in unbesetzte Zustände von $M_2$ [8].

und $\psi_2$, die in der isolierenden Oxidschicht exponentiell abfallen, überlappen schwach. Durch diese Separation können Spitze und Probe als getrennte Systeme betrachtet werden und die Schrödingergleichungen lassen sich leicht lösen [16]

$$(T + U_S)\psi_\mu^S = E_\mu^S \psi_\mu^S \tag{2.1}$$

$$(T + U_T)\psi_\nu^T = E_\nu^T \psi_\nu^T. \tag{2.2}$$

Hierbei sind $\psi_\mu^S$ und $\psi_\nu^T$ die ungestörten elektronischen Zustände der Probe und der Spitze; $T = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ ist die kinetische Energie und $U_S$ bzw. $U_T$ das Potential von Probe $S$ bzw. Spitze $T$.

Nach der Durchführung einer Störungsrechnung ergibt sich für die Übergangswahrscheinlichkeit $w$ für einen Elektronentransfer zwischen Probe $S$ und Spitze $T$

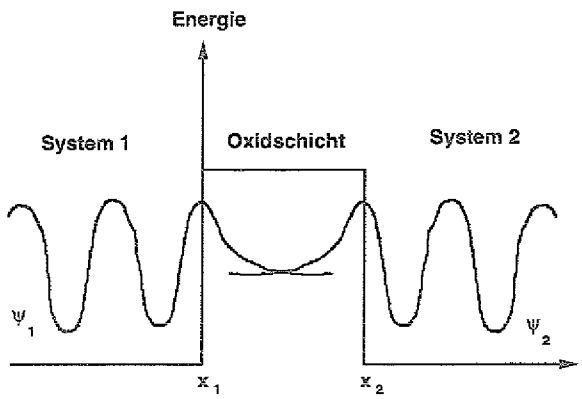


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Wellenfunktionen an einer eindimensionalen Tunnelbarriere (Metall-Isolator-Metall Übergang)

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar}\delta(E_\nu^T - E_\mu^S)|M_{\mu\nu}|^2. \tag{2.3}$$

Die $\delta$-Funktion gibt hierbei die Energieerhaltung an, die für den Tunnelprozeß gefordert wird. $M_{\mu\nu}$ ist das Übergangswahrscheinlichkeitselement oder auch Tunnelmatrixelement

$$M_{\mu\nu} =< \psi_\nu^T|U(T,S)|\psi_\mu^S > . \tag{2.4}$$

Dieses Tunnelmatrixelement wird nun mit Hilfe der Schrödingergleichungen 2.1 und 2.2 in ein Oberflächenintegral umgeformt [12]

$$M_{\mu\nu} = \int_A (\psi_\nu^{T*} H \psi_\mu^S - \psi_\mu^S H \psi_\nu^{T*}) d\vec{A}. \tag{2.5}$$

Durch eine Summation über alle Zustände ergibt sich der Tunnelstrom[3] $I$ [11,16]

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar}\int_0^{eV} \rho_T(E_F^T + \varepsilon - eV)\rho_S(E_F^S + \varepsilon)|M|^2 d\varepsilon. \tag{2.6}$$

$U$ ist hierbei die angelegte Spannung, $\rho_T$ die Zustandsdichte[4] der Spitze und $\rho_S$ die Zustandsdichte der Probenoberfläche.

Das Integral vereinfacht sich für sehr kleine Tunnelspannungen zu

[3]Für endliche Temperaturen muß Gleichung 2.6 durch den Fermi-Faktor $[f(E_F^S+\varepsilon)-f(E_F^T+\varepsilon-eV)]$ erweitert werden.

[4]Die Zustandsdichte $\rho(E)$ gibt die Anzahl der Zustände in einem Energieintervall $\Delta E$ an.

$$I = \frac{4\pi e^2}{\hbar} V \rho_T(E_F^T)\rho_S(E_F^S)|M|^2. \tag{2.7}$$

Um das Tunnelmatrixelement zu berechnen, müssen nun weitere Annahmen gemacht werden, die Tersoff und Hamann entwickelten.

## 2.2 Die Tersoff-Hamann-Theorie

Ausgehend von der Arbeit Bardeens erklärten Tersoff und Hamann [17, 18] im Jahre 1983 das Tunneln von einer Punkt-Elektrode (Spitze) und lieferten dadurch die Theorie speziell für das Rastertunnelmikroskop [19]. Sie gingen von einer Spitze mit einem einzigen Spitzenatom aus[5] [16]. Die Tunnelspitze wird durch ein s-Orbital angenähert, das am Ort $\vec{r}_0$ mit einem Radius $R$ dargestellt wird und den Abstand $z$ von der Probe besitzt (Abbildung 2.3).

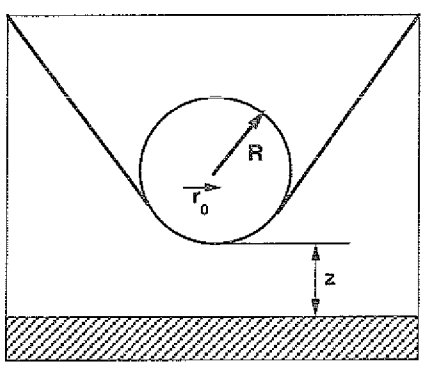


Abbildung 2.3: Vereinfachte geometrische Darstellung der Tunnelspitze, die in die Nähe der Probenoberfläche gebracht wird. [17]

Die Oxidschicht in den Berechnungen von Bardeen [12] wurde durch eine Vakuumbarriere ersetzt. Durch die Näherung der s-Wellenfunktion für die Spitze erhielten Tersoff und Hamann für das Tunnelmatrixelement [17, 18]

$$M_{\mu,s}(\vec{r}_0) = -\frac{2\pi C\hbar^2}{\kappa m}\psi_\mu^S(\vec{r}_0). \tag{2.8}$$

$C$ ist eine Konstante, die die Anpassung der Wellenfunktion im Vakuum an die unbekannte Wellenfunktion der Spitze $\psi_\mu^S$ innerhalb des Tunnelpotentials garantiert.

[5] Aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit des Stroms vom Abstand liefert das äußerste Spitzenatom den Hauptbeitrag zum Tunnelstrom. Deshalb ist diese Näherung recht vernünftig.

Sowohl die Wellenfunktion der Spitze $\psi_\mu^S$ als auch die Wellenfunktion der Probe $\psi_\nu^T$ erfüllen hierbei die Vakuum-Schrödingergleichung

$$[\Delta - \kappa^2]\psi = 0 \qquad mit \qquad \kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}|E|. \tag{2.9}$$

Der Tunnelstrom $I$ wurde aus Gleichung 2.5 berechnet

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} \rho^T \int_0^{eV} d\varepsilon \rho^S(\vec{r}_0, E_F^S + \varepsilon). \tag{2.10}$$

Hierbei ist zu beachten, daß $\rho^S$ die Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze ist. Für kleine Spannungen ergibt sich dementsprechend

$$I(\vec{r}_0, V) = \frac{16\pi^3 C^2 \hbar^3 e}{\kappa^2 m^2} V \rho^T \rho^S(\vec{r}_0, E_F^S). \tag{2.11}$$

Gleichung 2.11 zeigt, daß der Tunnelstrom $I$ bei kleinen Spannungen $V$ zwischen Spitze und Probe proportional zur Oberflächenzustandsdichte $\rho$ ist

$$I \sim eV\rho^T(E_F^T)\rho^S(\vec{r}_0, E_F^S). \tag{2.12}$$

Wenn man berücksichtigt, daß die Wellenfunktion $\psi^S$ der Probe im Vakuum exponentiell abnimmt

$$\psi^S(\vec{r}_0) \sim e^{-\kappa z} \tag{2.13}$$

und daß die lokale Zustandsdichte

$$\rho^S(\vec{r}_0, E) = \sum_\mu |\psi_\mu^S(\vec{r}_0)|^2 \delta(E - E_\mu) \tag{2.14}$$

proportional zum Betragsquadrat dieser Wellenfunktion ist, erkennt man an Gleichung 2.12 die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes $I$ vom Abstand zwischen Spitze und Probe

$$I \sim e^{-\kappa z}. \tag{2.15}$$

Tersoff und Hamann näherten zwar die Spitze, wie eben beschrieben, durch ein sphärisches Potential an, machten jedoch idealisierende Annahmen für die Probenelektrode [20]. Lang [21,22] bezog in seine Überlegungen zusätzlich die Atome auf der Probenoberfläche ein und bekräftigte mit seinen Berechnungen das Resultat von Tersoff und Hamann.

## 2.3 Topographie und Spektroskopie

Das Rastertunnelmikroskop kann nicht nur zur Messung der Ladungsdichteverteilung als topographische Aufnahme der Oberfläche verwendet werden, sondern es läßt sich auch zur Aufklärung der lokalen elektronischen Struktur benutzen [23]. Diese Messungen werden dann als Rastertunnelspektroskopie *(scanning tunneling spectroscopy, STS)* bezeichnet.

**Topographie** Die STM-Bilder hängen im Konstantstrommodus von der angelegten Tunnelspannung $V$ ab, da auch der Tunnelstrom $I$ von $V$ abhängt (vgl. hierzu auch [1]). Nach Gleichung 2.6 tragen unterschiedliche elektronische Zustände als Funktion der Tunnelspannung zum Tunnelstrom bei. Da insbesondere die Zustandsdichte der Probe $\rho_S$ zum Tunnelstrom beiträgt, hofft man, durch Variation der Spannung $V$ etwas über die Zustandsdichte zu erfahren.

Aufgrund der Resultate in Gleichung 2.12 ergibt sich die Topographie der Fläche konstanter Zustandsdichte, wenn mit dem Rastertunnelmikroskop die Probenoberfläche bei konstant gehaltenem Tunnelstrom $I$ abgerastert wird. Bei räumlich gleichbleibender Zustandsdichte der Probe wird durch diese Fläche die Topographie der Probenoberfläche wiedergegeben.

**Spektroskopie** Im STS-Modus wird die Spitze an einem bestimmten Punkt über der Probe plaziert und die Feedback-Elektronik wird abgeschaltet. Der Abstand der Spitze von der Probe ist definiert durch den vorher eingestellten Feedbackparameter $I_{Sollstrom}$ und der sich daraus ergebenden Höhe $h$. Nun wird die Spannung $V$ variiert und der dabei fließende Tunnelstrom $I$ aufgezeichnet. Je nach Polarität der Spannung wird dabei von der Spitze in die Probe oder von der Probe in die Spitze getunnelt. Da bei dieser Prozedur die Position und der Abstand der Spitze im Verhältnis zur Probe konstant bleiben sollen, muß diese Aktion schnell durchgeführt werden; die nicht mehr durch die Feedback-Elektronik kompensierte auftretende thermische Drift würde ansonsten zu einer Positionsänderung der Spitze über der Probe führen und damit die zu messende I-V-Kennlinie verfälschen. Bevor die spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden, ist es zweckmäßig zuerst eine topographische Abbildung der Probenoberfläche anzufertigen, damit kontrolliert werden kann, an welcher Stelle der Probe die I(V)-Messung stattfindet.

Der Tunnelprozeß wird durch die Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe ermöglicht. Durch Variation dieser Potentialdifferenz tragen die verschiedenen Eigen-

zustände der Spitze und der Probe zum Tunnelprozeß bei [24].

Da im STS-Modus die elektronischen Zustände der Probe gemessen werden sollen, wird sinnvollerweise ein Spitzenmaterial gewählt, dessen elektronische Zustände möglichst stabil sind (z.B. Wolframdraht). Dadurch ist gewährleistet, daß eine gemessene Struktur in der I-V-Kennlinie nicht von der Spitze stammt.

Nach Gleichung 2.6 gilt für den Tunnelstrom $I$

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_T(E_F^T + \varepsilon - eV)\rho_S(E_F^S + \varepsilon)|M|^2 d\varepsilon. \tag{2.16}$$

Für kleine Tunnelspannungen vereinfacht sich Gleichung 2.16 zu

$$I \sim V\rho_T(E_F^T)\rho_S(E_F^S)|M|^2. \tag{2.17}$$

Der Tunnelstrom hängt nach Gleichung 2.17 außer von der Tunnelspannung $V$ auch von der Zustandsdichte der Spitze $\rho_T$ und der Probe $\rho_S$ und vom Matrixelement $M$ ab.

Das Spitzenmaterial für die Spektroskopie wird nun, wie oben erwähnt, idealerweise so gewählt, daß es keine besonderen Zustände aufweist. Das Matrixelement weist näherungsweise ebenfalls keine starken Strukturen auf. Für die differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ ergibt sich damit aus Gleichung 2.17

$$\frac{dI}{dV} \sim \rho_S(E_F^S). \tag{2.18}$$

Die differententielle Leitfähigkeit ist somit proportional zur Zustandsdichte der Probe.

Da der Tunnelstrom $I$ exponentiell vom Abstand der Spitze zur Probenoberfläche und von der angelegten Spannung $V$ abhängig ist, lassen sich die I-V-Kennlinien nicht miteinander vergleichen. R.M. Feenstra [25] stellte jedoch fest, daß die normierte differentielle Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$ die Zustandsdichte sinnvoll beschreibt.

In der Spektroskopie werden nun in aller Regel Spannungen verwendet, die einige Volt betragen. Die Ableitung der Formel für die differentielle Leitfähigkeit ist für große Spannungen jedoch wesentlich komplizierter. Anschaulich kann man sich aber vorstellen, daß der Zustand mit der größten Energie am meisten zum Tunnelprozeß beiträgt, denn die besetzten Zustände können umso besser zum Tunnelprozeß beitragen, je geringer die Höhe und Breite der Potentialbarriere ist, die sie überwinden müssen. Die Durchlässigkeit steigt exponentiell mit steigender Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe an. Daher tragen die Zustände bei $\varepsilon = eV$ am stärksten zum Tunnelstrom bei. Damit vereinfacht sich das Integral in Gleichung 2.16 und es ergibt sich

$$\frac{dI}{dV}\,|_{V=V_0} \sim \rho_S(E_F^S + eV_0). \tag{2.19}$$

Eine Messung des Tunnelstromes $I$ in Abhängigkeit von der angelegten Tunnelspannung $V$ und sich der damit ergebenden differentiellen Leitfähigkeit $\frac{dI}{dV}$ bzw. $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$ erlaubt also eine direkte Aussage über die lokale Zustandsdichte der Probe.

Andere oberflächenempfindliche Spektroskopien, wie beispielsweise Photoelektronenspektroskopie oder Infrarotspektroskopie, können nur Mittelwerte über große Oberflächenbereiche darstellen, während sich mit dem Rastertunnelmikroskop spektroskopische Informationen einzelner Objekte bis hin zu einzelnen Atomen gewinnen lassen.

# Kapitel 3

# Experimenteller Aufbau

## 3.1 Das Rastertunnelmikroskop

Für die Messungen wurde das Rastertunnelmikroskop VT STM 25 DRH der Firma Omicron, das in Abbildung 3.1 dargestellt ist, verwendet. Abbildung 3.2 zeigt eine Nahaufnahme der Basisplatte des Rastertunnelmikroskops mit der Tunnelspitze auf dem Scanner. Die noch fehlende Probe wird mit der Oberfläche nach unten in das Schubfach oberhalb der Spitze geschoben.

Das STM ist zur Schwingungsdämpfung auf einem Lufttisch montiert. Zusätzlich ist die Basisplatte des Rastertunnelmikroskops zur Schwingungsdämpfung im UHV an Federn aufgehängt und wirbelstromgedämpft. Die Resonanzfrequenz der Basisplatte liegt bei 2 $Hz$ [26].

Damit Spitze und Probenoberfläche so wenig wie möglich verunreinigt werden, wird das Rastertunnelmikroskop im Ultrahochvakuum (UHV) betrieben, denn bereits ein Druck von $1 \cdot 10^{-6}$ $mbar$ führt dazu, daß die Probenoberfläche innerhalb einer Sekunde mit einer Monolage bedeckt wird[1]. Mit der verwendeten Anlage wurde ein Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ $mbar$ erreicht.

In der an die STM-Kammer angrenzenden Präparationskammer kann die Probe geheizt werden, um Verunreinigungen von der Oberfläche abzudampfen. Weiterhin können Proben in der Präparationskammer bedampft und gesputtert werden.

**Die Temperaturvariabilität** Die zu untersuchende Probe kann mit diesem STM während des Scannens sowohl gekühlt als auch geheizt werden. Die Temperaturvaria-

[1]Hierbei wird ein Haftkoeffizient von 1 angenommen, d.h. jedes Atom, das auf die Oberfläche auftrifft, bleibt an ihr haften.

bilität dieses Instruments erstreckt sich dadurch auf einen Bereich von $T = 25K$ bis hin zu $T = 1400K$. Das Heizen der Probe erfolgt entweder direkt durch resistives Heizen der Probe selbst, wie beispielsweise bei Silizium, oder indirekt über ein Filament für Proben mit einer hohen Leitfähigkeit und einem damit verbundenen geringen Widerstand. Gekühlt wird die Probe mit einem Helium-Kryostat im UHV, der über eine hochflexible Kupferlitze mit der Probe in Verbindung steht [26].

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit zur Kühlung der Probe ausgenutzt, da von einer gekühlte Probe aufgrund der geringen thermischen Energie und der damit verbundenen Stabilität viel besser ein Topographiebild gemessen werden konnte, als von einer Probe bei Raumtemperatur. Bei tiefen Temperaturen ist nicht nur die Probenoberfläche sondern auch die Spitze wesentlich stabiler. Die Bewegung der Atome und Adsorbate wird stark eingeschränkt und damit die Wahrscheinlichkeit zur Aufnahme eines stabilen Bildes erhöht. Nach Gleichung 2.6 gilt für endliche Temperaturen

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} [f(E_F^S + \varepsilon) - f(E_F^T + \varepsilon - eV)] \rho_T(E_F^T + \varepsilon - eV) \rho_S(E_F^S + \varepsilon) |M|^2 d\varepsilon. \quad (3.1)$$

Die Kühlung schlägt sich bei der Spektroskopie damit hauptsächlich in einer besseren Auflösung nieder, da die Verbreiterung der Energie durch Phononen deutlich reduziert wird.

**Der piezoelektrische Scanner** Das STM verwendet einen Röhrenscanner (vgl. Abb. 3.3), der es ermöglicht, eine Probenoberfläche von bis zu 15 $\mu m$ x 15 $\mu m$ abzurastern. Die maximale z-Auslenkung beträgt 2 $\mu m$. Es kann eine z-Auflösung erreicht werden, die besser ist als 0,01 nm [26].

Diese genaue Auflösung, die nötig ist, um atomare Abbildungen zu erzielen, wird durch die Verwendung von Piezo-Kristallen ermöglicht, die den Scanner in die verschiedenen Richtungen auslenken können.

Das Anlegen einer Spannung $V_P$ an einen piezoelektrischen Kristall führt zu einer Verformung, da dieses Material aus vielen kleinen Dipolen besteht, die vom angelegten Feld in der Weise beeinflußt werden, daß sie entweder angezogen oder abgestoßen werden, was zu einer Längenänderung $\Delta l$ des Kristalls führt[2] [9]

$$\Delta l = d\frac{l}{h}V_P. \quad (3.2)$$

[2]Diese Eigenschaft eines Kristalls wird als piezoelektrischer Effekt bezeichnet.

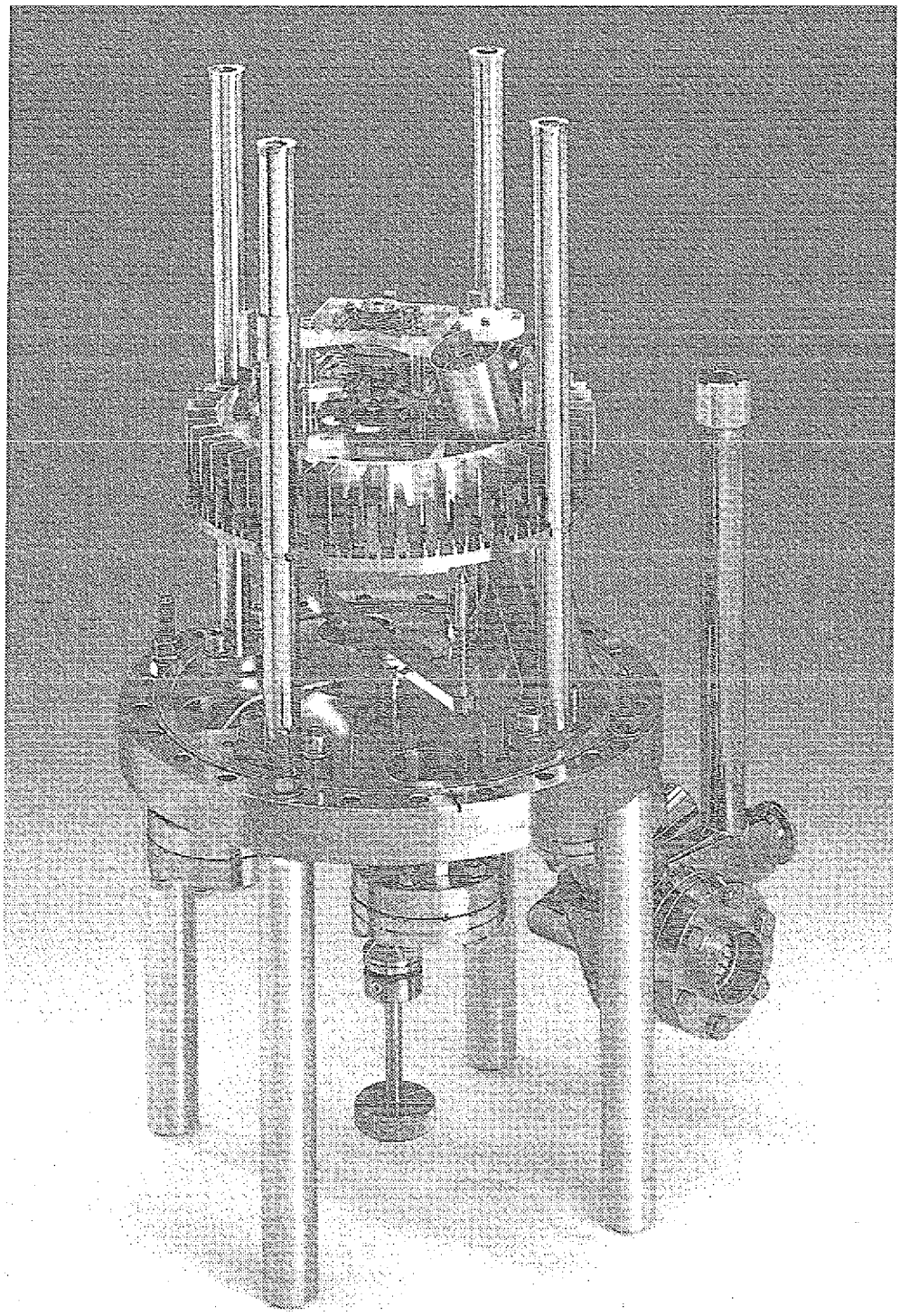

Abbildung 3.1: Das wirbelstromgedämpfte und temperaturvariable Rastertunnelmikroskop der Firma *Omicron*.

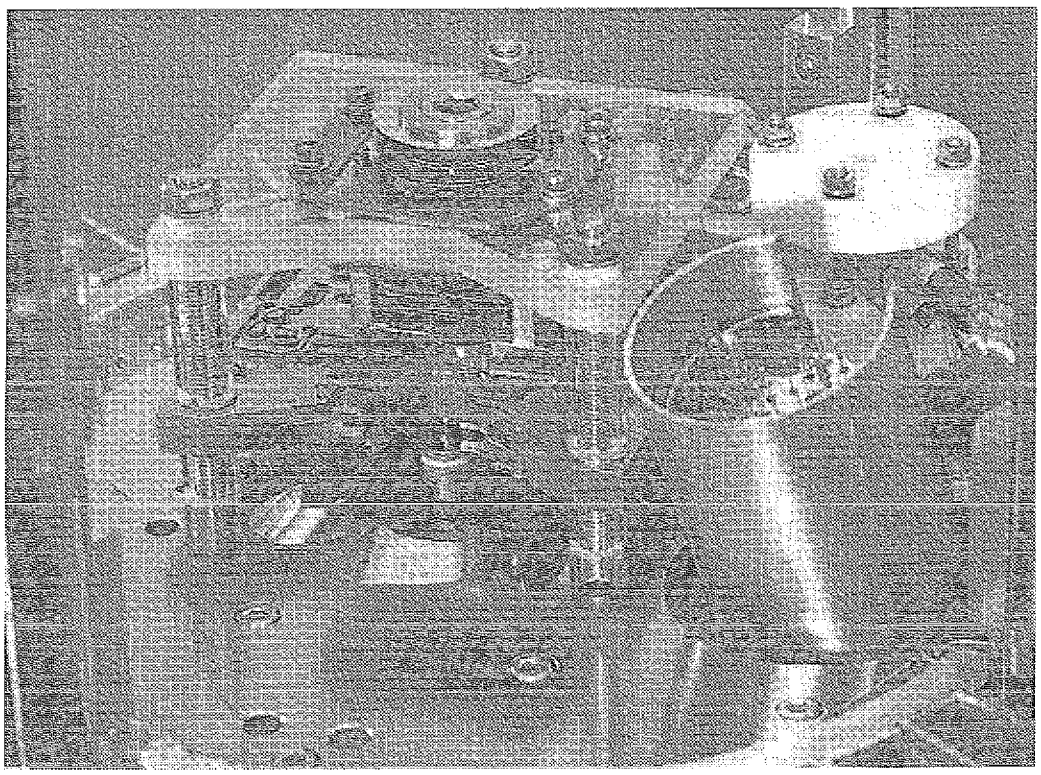

Abbildung 3.2: Nahaufnahme des Rastertunnelmikroskops der Firma *Omicron*.

Hierbei ist $d$ der piezoelektrische Koeffizient, $l$ die Länge und $h$ die Dicke des Kristalls. Mit dem in Abbildung 3.3 schematisch dargestellten piezoelektrischen Röhrenscanner, der auf diesem Effekt basiert, kann eine dreidimensionale Bewegung des Scanners und damit der Tunnelspitze erreicht werden.

## 3.2 Ätzen der Tunnelspitzen

Wenn das Rastertunnelmikroskop ein atomar aufgelöstes Bild aufnehmen soll, muß die Tunnelspitze möglichst spitz sein. Der Radius der Tunnelspitze muß deshalb weniger als 10 Ångström betragen [11]. Im Idealfall besitzt die Tunnelspitze ein einzelnes vorderstes Atom [17]. Allerdings garantiert eine solche Spitze aufgrund der Oberflächendiffusion der Atome noch kein atomar aufgelöstes Bild, da die Spitze instabil ist und sich die Atompositionen während des Meßvorgangs ständig ändern können. Messungen bei tiefen Temperaturen verringern diese Instabilität, so daß die Wahrscheinlichkeit für die Aufnahme eines gut aufgelösten Bildes steigt.

Scharfe Spitzen wurden durch das Ätzen eines Drahtes hergestellt. Da der Ätzpro-

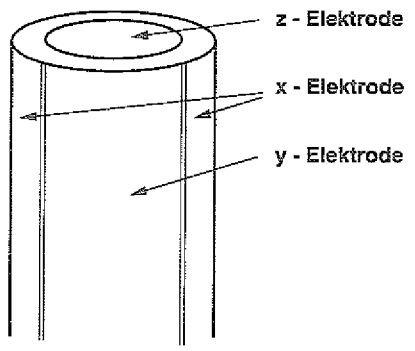


Abbildung 3.3: Der piezoelektrische Röhrenscanner

zeß reproduzierbare Spitzen liefert, wird er bevorzugt zur Spitzenherstellung eingesetzt. Dazu wird Wolframdraht[3] mit einem Durchmesser von 1 mm in Natronlauge mit einer Konzentration von etwa 2 $\frac{mol}{l}$ eingetaucht. Als Gegenelektrode befindet sich ein Platindrahtring in der NaOH-Lösung. Der Aufbau ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die abgebildete hyperbolische Spitze erhält man durch das Anlegen eines Gleichstromes[4]. Mit Hilfe des Anfangstromes wurde die Länge des Drahtes in der NaOH-Lösung eingestellt. Bei einer angelegten Gleichspannung von $U_{DC} = 1,5\ V$ muß der Draht etwa 3 mm in die Natronlauge eintauchen, um einen Anfangsstrom von I = 16 mA zu liefern [27]. Jetzt wird der Wolframdraht, der sich in der Natronlauge befindet, geätzt. Der Wolframdraht oxidiert zu Natriumwolframat $Na_2WO_4$, das in wässriger Lösung in $Na^+$ und $WO_4^{2-}$ dissoziiert. Das Wolframanion $WO_4^{2-}$ wird an die Anode gezogen. Es entsteht das unlösliche Wolframoxid $WO_3$, das sich aufgrund der Ionen-Fließrichtungen am unteren Teil des Wolframdrahtes ablagert. Die ablaufende chemische Reaktion kann vereinfacht durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden [28]:

$$Kathode : 6H_2O + 6e^- \longrightarrow 3H_2(g) + 6(OH)^- \tag{3.3}$$

$$Anode : W(s) + 8(OH)^- \longrightarrow W0_4^{2-} + 4H_20 + 6e^- \tag{3.4}$$

$$Summe : W(s) + 2(OH)^- + 2H_2O \longrightarrow W0_4^{2-} + 3H_2(g) \tag{3.5}$$

Der Wolframdraht wird aufgrund der Ionen-Fließrichtungen [28] direkt unter der Oberfläche der NaOH-Lösung etwas stärker geätzt, als im darunterliegenden Teil, und

[3]Platin-Iridium und Gold eignen sich ebenfalls gut als Spitzenmaterial, wobei Pt-Ir (10% Ir/ 90% Pt) sich jedoch aufgrund des inerten Verhaltens besser zum Tunneln an Luft eignet. Die Pt-Ir-Spitze läßt sich unter unseren Laborbedingungen jedoch nicht ätzen und kann deshalb nur mechanisch präpariert werden, weshalb die Reproduzierbarkeit von scharfen Spitzen nur schlecht ist.

[4]Das Anlegen einer Wechselspannung führt zu einer kegelförmigen Spitze.

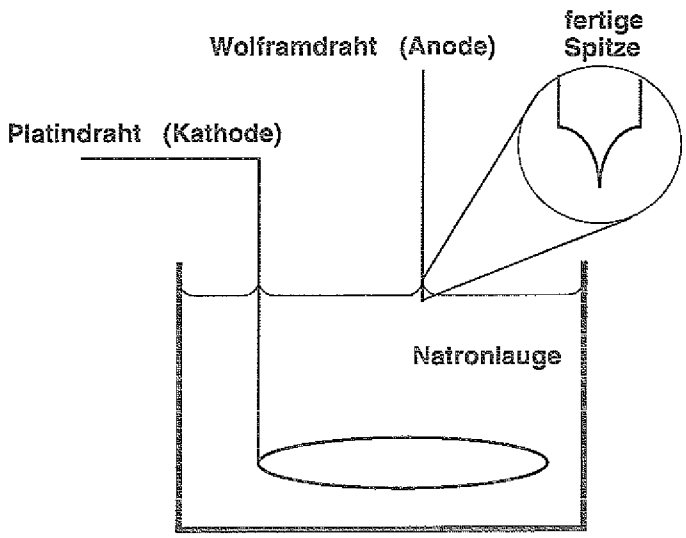


Abbildung 3.4: Die Wolframspitze taucht in die NaOH-Lösung mit der Platin-Gegenelektrode. Durch eine elektrochemische Reaktion wird der Wolframdraht geätzt und es entsteht eine scharfe Spitze.

es entsteht eine oxidfreie spiegelnde Oberfläche. Wenn die Gewichtskraft des unteren Drahtstücks größer ist als die Zugfestigkeit an der dünneren Stelle, reißt der Draht ab. Der Stromfluß, der mit fortschreitender Zeit durch das langsame Auflösen des Drahtes kontinuierlich abnahm, geht in diesem Moment abrupt bis auf fast Null zurück. Der Draht wird aus der Lauge gezogen und mit destilliertem Wasser abgespritzt, um die Reste der Natronlauge von der frisch geätzten Spitze abzuspülen.

Die Spitze kann nun unter einem optischen Mikroskop betrachtet werden, wobei sich gut die, aufgrund des Ätzprozesses entstehende, spiegelnde und oxidfreie Oberfläche erkennen läßt. Etwa jeder zweite Draht sieht unter dem Mikroskop sehr spitz aus und könnte sich als Spitze eignen. Es ist auch wichtig, daß die Länge der Spitze im Verhältnis zum Drahtdurchmesser klein ist, damit Vibrationen vermieden werden.

Da Wolfram an Luft sofort oxidiert, sollte die frisch geätzte Spitze nun baldmöglichst in die UHV-Kammer eingeschleust werden. Eine Oxidschicht ist unerwünscht, da sie den Tunnelstrom aufgrund ihrer nicht leitenden Eigenschaften behindert. Falls sich dennoch eine Oxidschicht gebildet hat, läßt sie sich durch Erhitzen der Spitze im Vakuum entfernen.

# Kapitel 4

# Erste Messungen

## 4.1 Inbetriebnahme des Rastertunnelmikroskops

Da das verwendete STM im Rahmen dieser Arbeit erstmalig in Betrieb genommen wurde, wurden die ersten Messungen an bekannten Materialien durchgeführt. Die durchgeführten Messungen an Gold und Silizium werden in diesem Kapitel kurz erläutert.

## 4.2 Au(111)

Die Goldprobe, die für die Aufnahme in Abbildung 4.1 und 4.2 verwendet wurde, ist an Luft präpariert worden und bestand aus einem Goldfilm, der auf ein Glasplättchen aufgedampft wurde. Dazwischen befand sich eine Chromschicht, die nur wenige Ångström dick war. Die Chromschicht sorgt dafür, daß der Goldfilm die Oberfläche des Glasplättchens gleichmäßig benetzt. Da das Gold die Oberfläche mit der niedrigsten Energie (111) einnehmen soll, darf dem Goldfilm keine Epitaxie aufgezwängt werden. Dies ist gewährleistet, wenn die Chromschicht dünn genug ist, denn da das Glas amorph ist, ist der Chromfilm ebenfalls amorph, solange er dünn genug ist.

Die so vorbereitete Probe wurde mit Hilfe eines Bunsenbrenners kurzzeitig erhitzt und dann in Methanol abgeschreckt, um die Oberfläche zu passivieren. Anschließend wurde sie sofort in die UHV-Kammer eingeschleust um eine weitere Verunreinigung zu minimieren. Durch diesen Präparationsprozeß *(flame annealing)* entstehen Goldterrassen an der Probenoberfläche.

Abbildung 4.1 zeigt nun eine Übersicht von der präparierten Oberfläche der Probe, bei der Gold auf Glas aufgedampft wurde. Eine bessere Auflösung dieser Oberfläche zeigt Abbildung 4.2, die einen Bereich von (160 x 160)$nm$ zeigt. Deutlich erkennbar

sind hier die entstandenen Goldterrassen auf der Probenoberfläche. Von diesen Goldterrassen wurde entlang der weißen Linie ein Höhenprofil erstellt, das unter dem topographischen Bild aufgezeichnet ist. Daraus ist die Höhe der Stufenkanten mit (0,24 $\pm$ 0,01) nm abzulesen. Dieser Wert stimmt mit dem Literaturwert von 0,236 nm überein.

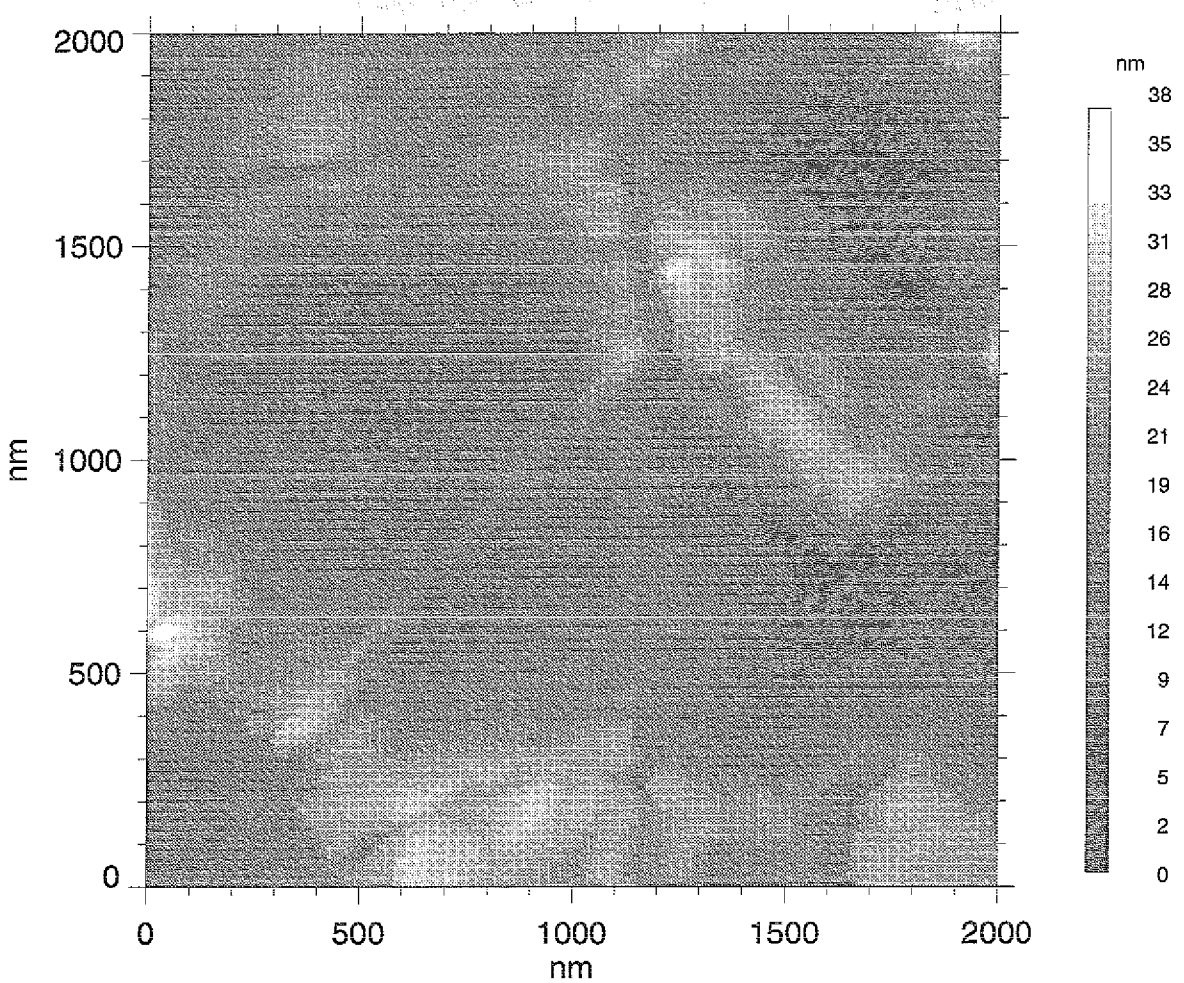


Abbildung 4.1:

| Au auf Glas | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | - 1,0 V |
| Tunnelstrom | I | 1,0 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 10000 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 8,0 % |
| Temperatur | T | 15 K |

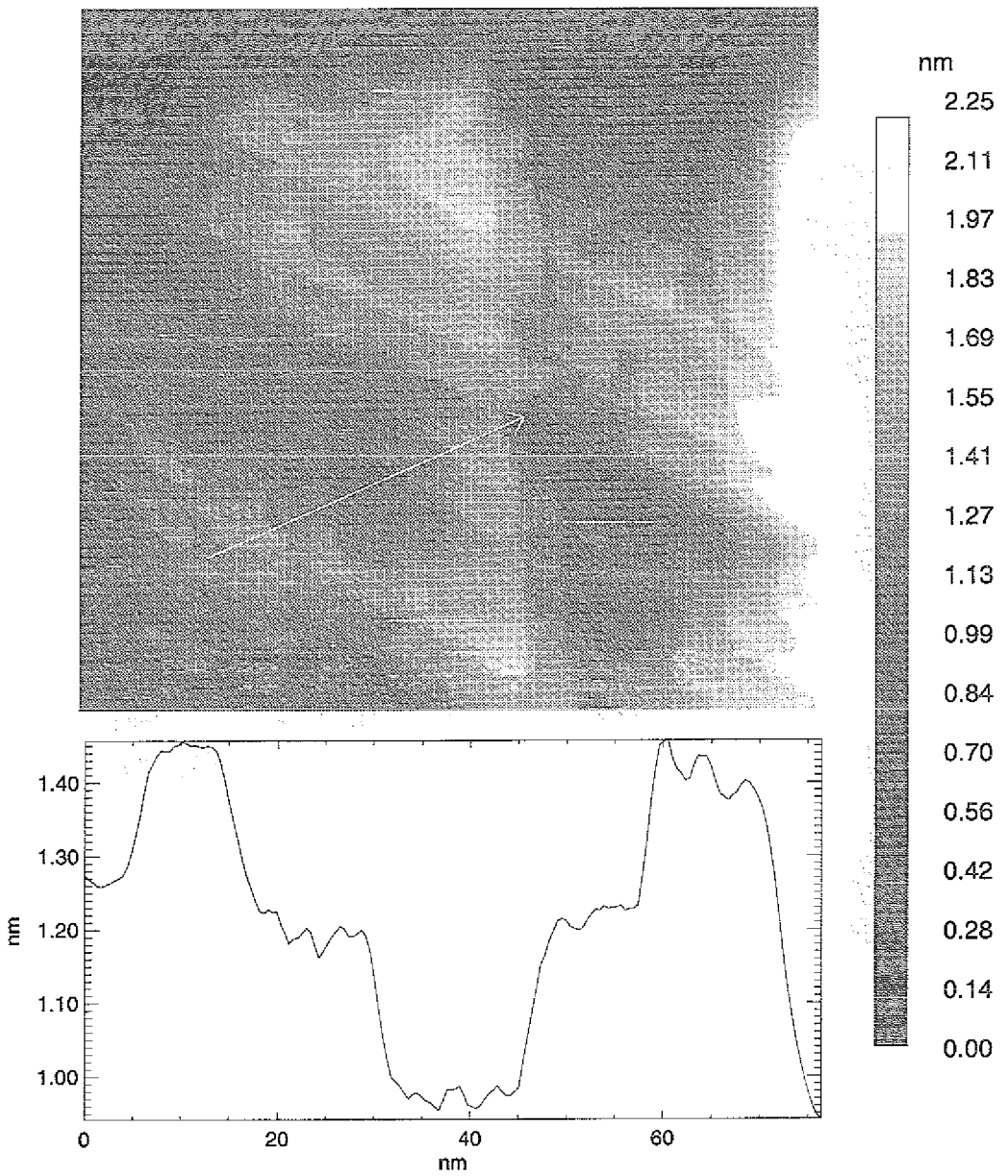


Abbildung 4.2:

| Au(111)-Terrassen | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 1,0 V |
| Tunnelstrom | I | 0,5 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 1072 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 2,4 % |
| Temperatur | T | 293 K |

## 4.3 Si(111) 7×7

Aus einem Silizium-Wafer wurde ein kleines Stück Si(111) herausgebrochen, das anschließend in einen direkt heizbaren Probenhalter eingesetzt wurde. Der Probenhalter wurde daraufhin in die UHV-Kammer eingeschleust. Um die 7×7-Rekonstruktion des Siliziums zu erhalten wurde die Probe im Vakuum auf eine Temperatur von $T = 1500K$ erhitzt. Die Temperatur wurde dann rasch auf $T = 1100K$ reduziert und im folgenden langsam wieder auf Raumtemperatur gesenkt. Wenn der Vorgang korrekt durchgeführt worden ist, der Druck in der Kammer während des Heizprozesses nicht allzu sehr gestiegen ist und wenn die Probe nicht verunreinigt war, dann kann unter dem Rastertunnelmikroskop die Si(111) 7×7-Rekonstruktion beobachtet werden[1].

Abbildung 4.3 zeigt die 7×7-Rekonstruktion des Siliziums(111) in atomarer Auflösung. An den hellen Stellen liegen die Atome. Deutlich lassen sich die 12 Adatome einer Einheitszelle erkennen. Ebenfalls lassen sich einzelne Defekte erkennen. Die großen hellen Stellen sind Verunreinigungen der Probenoberfläche, die durch eine noch sorgfältigere Probenpräparation vermieden werden können.

Im Vergleich zum aufgenommenen Tunnelbild 4.3 zeigt Abbildung 4.4 das Modellbild der Si(111) 7×7 Oberfläche [29].

Dieses spezielle Beispiel einer Halbleiteroberfläche zeigt, wie man aus STM-Bildern eine direkte Information über die Position der Oberflächenatome im Festkörper erhalten kann.

In Abbildung 4.5 sind in dreidimensionaler Darstellung deutlich die Stufenkanten der Si(111) 7×7 Oberfläche zu erkennen. Aus der Ausmessung dieser Stufenkanten anhand eines Höhenprofils ergibt eine Höhe von (0,31 ± 0,01) nm. Die Höhe der Stufenkanten stimmt mit dem Literaturwert für den Abstand der Netzebenen von 0,313 nm genau überein (eine Stufenkante in Si(111) 7×7 besteht aus 2 Atomlagen).

Mit dem STM können geeignete Proben lateral und senkrecht zur Oberfläche atomar aufgelöst werden. Nach diesen ersten Testmessungen wird das STM nun für topographische und spektroskopische Untersuchungen an Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt.

[1] Eine Verunreinigung des Siliziums mit anderen Materialien (z.B. Nickel) ist unbedingt zu vermeiden, da sich ansonsten die 7×7 Rekonstruktion nicht ausbilden kann.

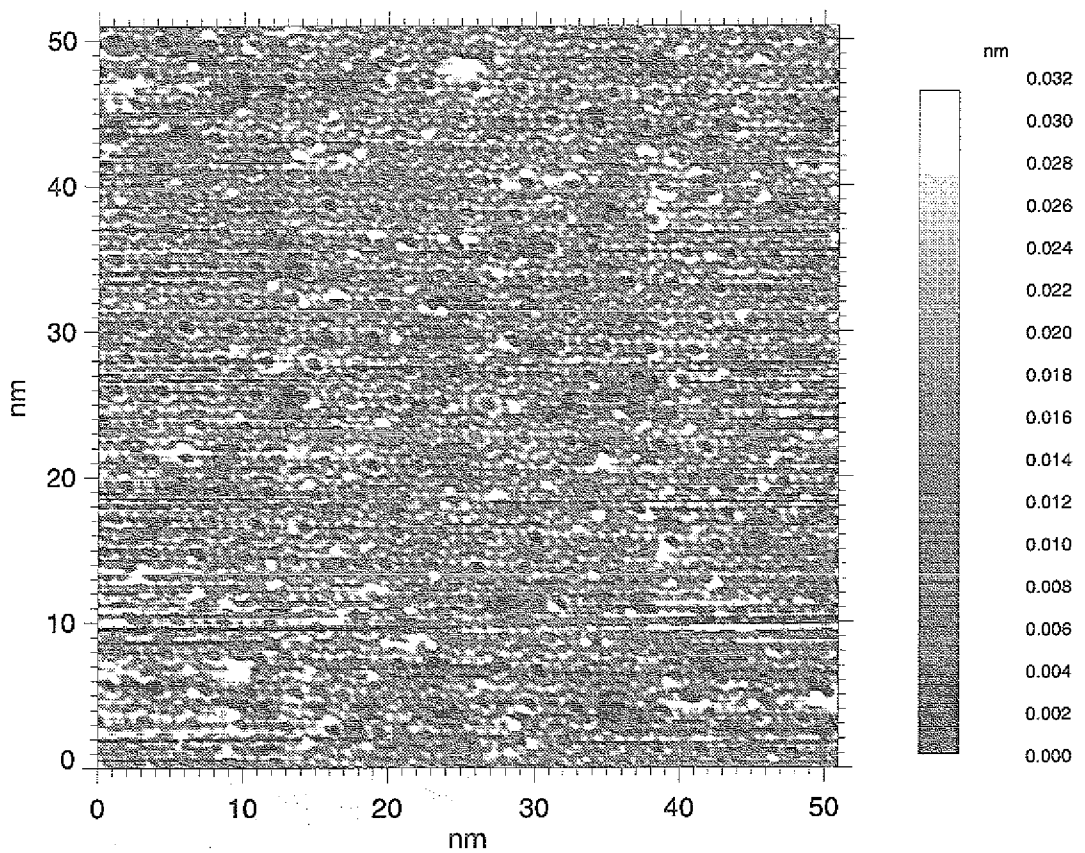


Abbildung 4.3:

| Si(111) 7×7 (atomar) | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 1,4 V |
| Tunnelstrom | I | 0,5 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 212 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 0.7 % |
| Temperatur | T | 21 K |

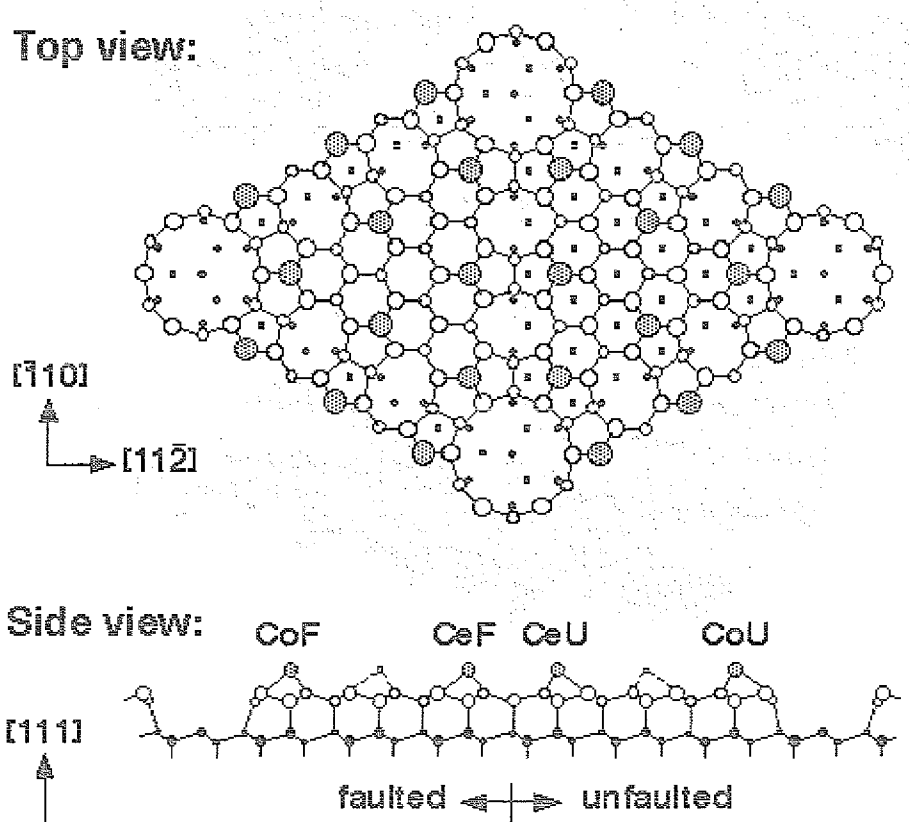


Abbildung 4.4: Modell einer Si(111) 7×7 Oberfläche [29].

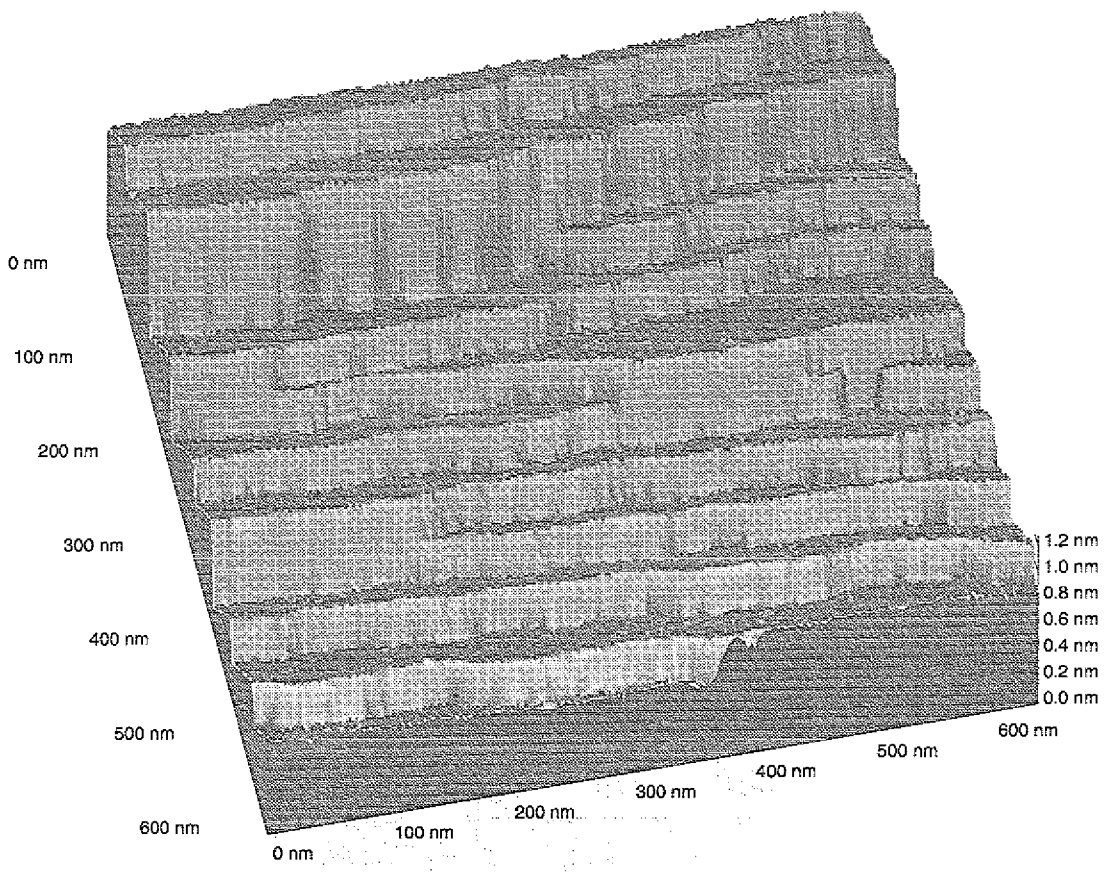


Abbildung 4.5:

| Si(111) 7×7 (Stufenkanten) | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 1,4 V |
| Tunnelstrom | I | 0,3 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 3982 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 3,2 % |
| Temperatur | T | 21 K |

# Kapitel 5

# Kohlenstoff-Nanoröhren

## 5.1 Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren wurden erstmals 1991 von S. Iijima gefunden [30, 31]. Die in Abbildung 5.1 dargestellten Nanoröhren nehmen eine Zwischenstellung zwischen Graphit und den Fullerenen ein, da sie aus gerollten Graphitlagen mit hexagonalem Gitter und Fullerenkappen an den Enden bestehen [32–36]. Obwohl der Durchmesser der Nanoröhren nur wenige $nm$ beträgt, können sie eine Länge von mehr als 1 $\mu m$ erreichen [37, 38]. Die Nanoröhren sind ein interessantes Forschungsobjekt, da, in Abhängigkeit von der Rollrichtung des hexagonalen Graphitgitters, verschiedene Typen von Nanoröhren entstehen, die unterschiedliche elektronische Eigenschaften besitzen (Abbildung 5.1). Die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren werden nur durch ihren Durchmesser und ihrer Chiralität bestimmt, ohne das es einer Dotierung bedarf [32, 33, 38–42].

Die Nanoröhren, die nach dem Satteltyp-Muster gerollt sind, haben metallische Eigenschaften, während diejenigen, die nach dem Zick-zack-Muster bzw. dem Chiralmuster gerollt sind, vorwiegend halbleitende Eigenschaften besitzen. Die exakte Rollvorschrift der Nanoröhren wird durch den chiralen Vektor $\vec{C}_h$ beschrieben:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2. \tag{5.1}$$

Dabei sind $\vec{a}_1$ und $\vec{a}_2$ zwei Basisvektoren im hexagonalen Gitter, die derart definiert sind, daß sie, bedingt durch die hexagonale Gittersymmetrie, einen Winkel von 30° einschließen. Wie in Abbildung 5.2 dargestellt ist, kann jeder Punkt des Gitters nun durch eine Linearkombination dieser beiden Vektoren erreicht werden, wobei $n$ und $m$ ganze Zahlen sind. Die Nanoröhren kann man sich nun so hergestellt denken,

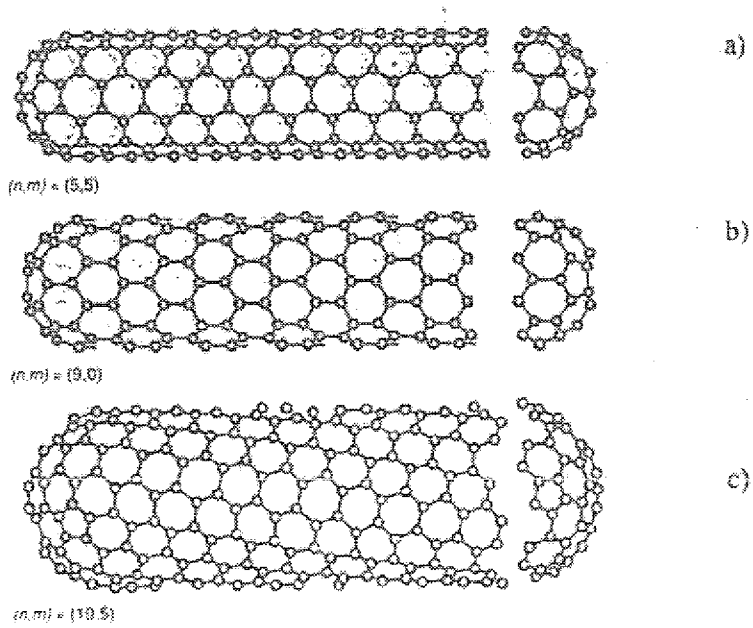


Abbildung 5.1: Verschiedene Nanoröhrenkonstruktionen aus hexagonalem Gitter mit Fullerenkappen [51]:
(a) Satteltyp (Armchair-Typ)
(b) Zick-zack-Typ
(c) Chiraler Typ

daß der Endpunkt von $\vec{C}_h$ auf den Ursprung von $\vec{C}_h$ gelegt wird. Damit kann die Symmetrie einer Röhre durch die Angabe des Wertepaares (n,m) charakterisiert werden [43]. Man erhält für alle Wertepaare (n,n) den Satteltyp (vgl. Abb. 5.1 a) und für die Paare (n,0) den Zick-zack-Typ (vgl. Abb. 5.1 b). Für alle anderen Wertepaare (n,m) ergeben sich die in Abbildung 5.1 c dargestellten chiralen Nanoröhren. Neben diesen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren *SWNTs* gibt es die, je nach Herstellungsmethode häufig vorkommenden, mehrwandigen Nanoröhren *MWNTs*, die aus mehreren ineinander verschachtelten SWNTs unterschiedlichen Durchmessers bestehen. Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop *(Transmission electron microscope, TEM)* zeigten, daß MWNTs aus mehreren ineinandergesteckten Nanoröhren bestehen können. Die MWNTs können einen äußeren Durchmesser von bis zu 20 *nm* erreichen [44]. Da die MWNTs eine Kombination aus mehreren Nanoröhren sind, sind sie für elektronische Strukturuntersuchen weniger geeignet. Deswegen wurde für die topographischen und spektroskopischen Untersuchungen eine Probe verwendet, die ausschließlich aus

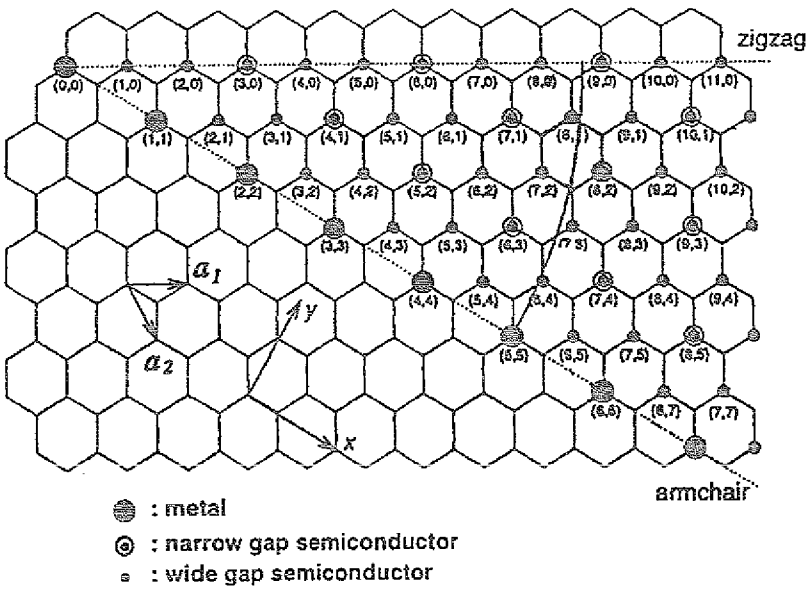


Abbildung 5.2: Mögliche Chiralitätsvektoren $\vec{C}_h$, die durch die unterschiedlichen Wertepaare vorgeben werden. Die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und die Richtungen für die nichtchiralen Röhren sind angegeben [44,53].

SWNTs bestehen sollte.

Auf den Zusammenhang zwischen dem SWNT-Typ und der elektronischen Struktur wird im Detail in Kapitel 5.4.1 eingegangen.

## 5.2 Herstellung der Nanoröhren

Kohlenstoff-Nanoröhren sind bisher noch nicht in der Natur gefunden worden. Es gibt jedoch eine Reihe von Möglichkeiten, die es erlauben, Nanoröhren künstlich herzustellen. Die meisten dieser Methoden basieren auf der Sublimation von Kohlenstoff in einer inerten Atmosphäre [36,37,47,48,51,55]. Die am häufigsten angewendeten Verfahren werden im folgenden kurz erläutert.

**Der Lichtbogengenerator** Das am weitesten verbreitete Verfahren zur Produktion von Nanoröhren ist die Erzeugungsmethode im Lichtbogengenerator. Das Prinzip dieser Erzeugungsmethode beruht auf einem elektrischen Lichtbogen, der zwischen zwei Graphit-Elektroden in einer Helium- oder Argon-Atmosphäre erzeugt wird. Die hohe

Temperatur, die durch diesen Prozeß zwischen den beiden Elektroden auftritt, führt zur Sublimation des Kohlenstoffs, der sich an der wassergekühlten Kammerwand niederschlägt [48].

Durch diese Erzeugungsmethode werden allerdings sowohl einwandige Nanoröhren *(single walled nanotubes, SWNTs)* als auch mehrwandige Nanoröhren *(multi walled nanotubes, MWNTs)*, sowie Fullerene erzeugt; vor allem jedoch Kohlenstoff in amorphen oder graphitischen Strukturen. Um die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren zu untersuchen und voll auszunutzen, werden jedoch SWNTs definierter Größe, Symmetrie und Orientierung benötigt, die aufwendig aus dem Niederschlag an der Elektrode extrahiert werden müssen.

**Katalytisches Wachstum** Auch die katalytische Synthese von SWNTs ist möglich. Der katalytische Wachstumsprozeß, der durch eine spezielle Laserverdampfungsmethode erreicht wird, ermöglichte es erstmals, SWNTs mit Längen bis hin zu 100 $\mu m$ und einer Ausbeute von etwa 70 % herzustellen [51]. Folglich sind keine aufwendigen Separationsmethoden nötig, um SWNTs zu erhalten.

**Die Laserablation** Die Laserablation ist eine weitere gebräuchliche Methode, um Nanoröhren zu generieren. Nach diesem Verfahren wurde die Probe, die für die Messungen in dieser Arbeit verwendet wurde, hergestellt.

Bei diesem Herstellungsprozeß wird unter einer inerten Atmosphäre Graphit mittels Laserbeschuß zum Verdampfen gebracht und anschließend wieder resublimiert [48,50].

Dazu wird ein Graphit-Target in einem Ofen plaziert. Nachdem der Ofen verschlossen und evakuiert wurde, wird er auf eine Temperatur von $1200°C$ erhitzt. Dann wird ein inertes Gas (Helium oder Argon) in den Ofen eingeleitet und ein Laserstrahl mittels Linsen auf das Graphit-Target fokussiert. Der durch den Laserbeschuß verdampfende Kohlenstoff wird durch das inerte Gas zu einem Kupfer-Kollektor transportiert, der sich ebenfalls in der Kammer befindet und wassergekühlt ist. An diesen Kollektor lagern sich dann die Nanoröhren an. Es ist von Vorteil, kurz nach dem ersten Laserpuls einen zweiten Laserpuls abzuschießen, da dadurch größere Teile des verdampfenden Kohlenstoffs weiter aufgespalten werden. Dadurch wird die Ausbeute der Nanoröhren, die entstehen, deutlich erhöht. Wenn alle Parameter (Energie des Laserpulses, Spotgröße, Gasfluß, Druck) optimal gewählt sind, kann in 48 Stunden 20 g Kohlenstoff deponiert werden, der etwa 50 % SWNTs enthält. Nach einer Reinigung, die ausführlich in Referenz [50] beschrieben wird und bei der alle nicht SWNTs entfernt werden, erhält man eine Probe, die wie ein schwarzer Filz aussieht und nur aus SWNTs besteht.

Diese Probe wird im folgenden *Buckypaper* genannt.

**Probenpräparation** Die Buckypaper-Nanoröhrenprobe, die in dieser Arbeit untersucht wurde, ist von A.G. Rinzler et al., wie eben beschrieben, mittels Laserablation im 4 inch-Ofen hergestellt worden [50]. Da die untersuchte Probe nur aus einwandigen Nanoröhren bestehen soll, werden im folgenden die SWNTs stets als Nanoröhren bezeichnet. In Abbildung 5.3 ist die Zusammensetzung des Buckypapers dargestellt, die mittels TEM bestimmt wurde.

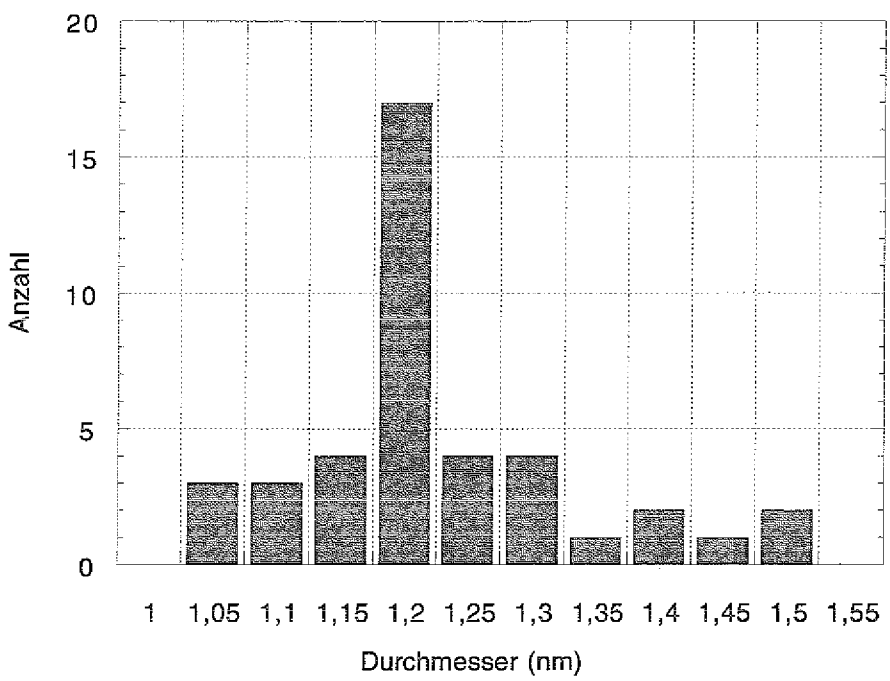


Abbildung 5.3: Mittels TEM Messungen bestimmte Zusammensetzung der untersuchten Buckypaper-Probe aus Nanoröhren unterschiedlichen Durchmessers in verschiedenen Anteilen (modifiziert nach [50]).

Die Buckypaper-Probe besteht aus verschieden dicken Nanoröhren, deren Durchmesser laut Referenz [50] im Intervall von 1,025 $nm$ bis 1,525 $nm$ liegt. Dieser Bereich ist wiederum in 10 Kategorien eingeteilt (vgl. Abb. 5.3). Jeder angegebene Durchmesser $d$ steht hierbei für ein Intervall von $(d \pm 0{,}025)$ $nm$. Auf diese Weise ergeben sich die 10 Kategorien mit einer unterschiedlichen Anzahl von Nanoröhren.

Die Probe wurde, nachdem sie in den Probenhalter des Rastertunnelmikroskops ein-

gebaut und in die UHV-Kammer eingeschleust worden ist, kurzzeitig auf etwa $1200°C$ erhitzt, um sie zu säubern. Anschließend wurden bei tiefen Temperaturen *($T \sim 20$ K)* sowohl topographische Aufnahmen der Probenoberfläche angefertigt als auch I-V-Kennlinien gemessen.

## 5.3 Rastertunnelmikroskopie an Nanoröhren

Es wurden diverse topographische Abbildungen von der Oberfläche der Buckypaper-Probe angefertigt. Die Werte der eingestellten Tunnelspannung und des Tunnelstroms sind für das jeweilige Tunnelbild angegeben. Ebenso die Geschwindigkeit mit der die Tunnelspitze über die Probenoberfläche rastert und die Schnelligkeit mit der die Spitze auf Höhenänderungen reagiert (Loop Gain). Eine nur durch viele Messungen erzielbare gute Abstimmung zwischen den Voreinstellungen führt zur einer brauchbaren Abbildung. Die jeweilige Temperatur am Probenblock ist ebenfalls angegeben.

Das STM-Bild 5.4 zeigt eine 4 $\mu m^2$ große topographische Aufnahme von der Oberfläche der Buckypaperprobe mit einem beträchtlichen Höhenunterschied von über 300 $nm$. Leicht gewinnt man den Eindruck, daß auf dieser Aufnahme und auf den beiden Bildern 5.5 und 5.6 die einzelnen Nanoröhren zu sehen sind. Doch beim genaueren Betrachten der Bilder fällt auf, daß der Durchmesser der vermeintlichen Nanoröhren etwa 20 $nm$ beträgt. Da in der Buckypaper-Probe aber nur Nanoröhren enthalten sein sollen, deren Durchmesser im Bereich von 1,025 $nm$ bis 1,525 $nm$ liegt, können dies keine einzelnen Nanoröhren sein. Es sind auch keine einzelnen Nanoröhren zu erkennen, sondern ein Gewirr von Nanoröhrenbündeln. Einzelne Nanoröhren lagern sich in der Buckypaper-Probe zu größeren Bündeln zusammen, die sich wiederum zu noch größeren Stränge zusammenlagern. In Abbildung 5.7 ist dies schematisch dargestellt. Ein großer Strang, der aus vielen Bündeln besteht, teilt sich in immer kleinere Bündel auf. Die kleinste Einheit ist dann die einzelne SWNT.

Passend zur Schemazeichnung 5.7 zeigt Abbildung 5.8 ein gemessenes topographisches Bild. Deutlich ist hier zu erkennen, wie sich große Stränge in kleinere Bündel aufteilen, die wiederum aus Nanoröhren bestehen.

Das topographische STM-Bild 5.9 zeigt mehrere Nanoröhrenbündel, die aus einzelnen Nanoröhren bestehen. Besonders im unteren Teil des Bildes ist zu erkennen, wie sich die einzelnen Nanoröhren leicht spiralförmig zu einem größeren Strang zusammenfügen.

In Bild 5.10 wurde eine einzelne SWNT aufgelöst, deren Durchmesser etwa $1,2$ $nm$ beträgt. Unter der Abbildung ist das Höhenprofil entlang des weißen Pfeils darge-

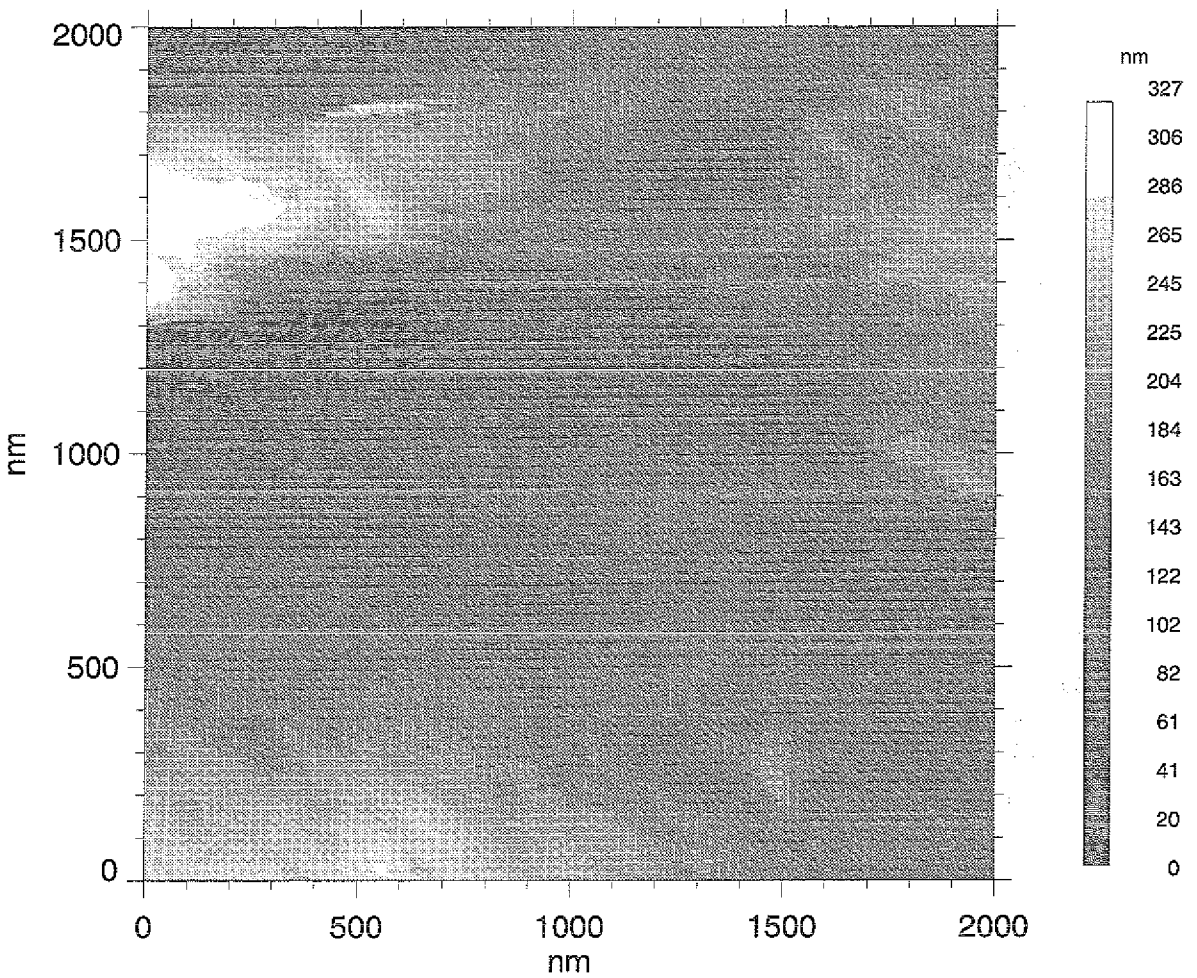


Abbildung 5.4:

| Nanoröhren | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 0,8 V |
| Tunnelstrom | I | 0,3 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 1080 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 14,5 % |
| Temperatur | T | 24 K |

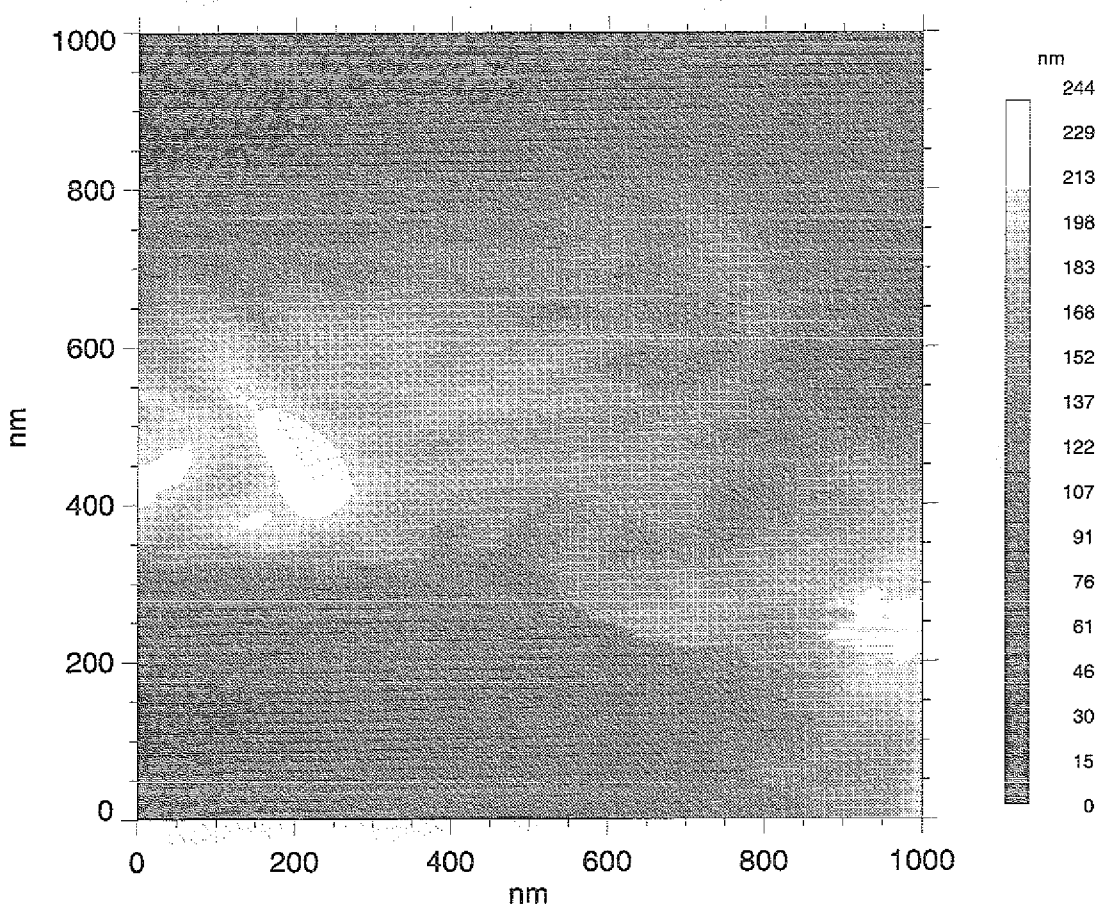


Abbildung 5.5:

| Nanoröhren | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 2,0 V |
| Tunnelstrom | I | 0,4 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 2940 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 20 % |
| Temperatur | T | 24 K |

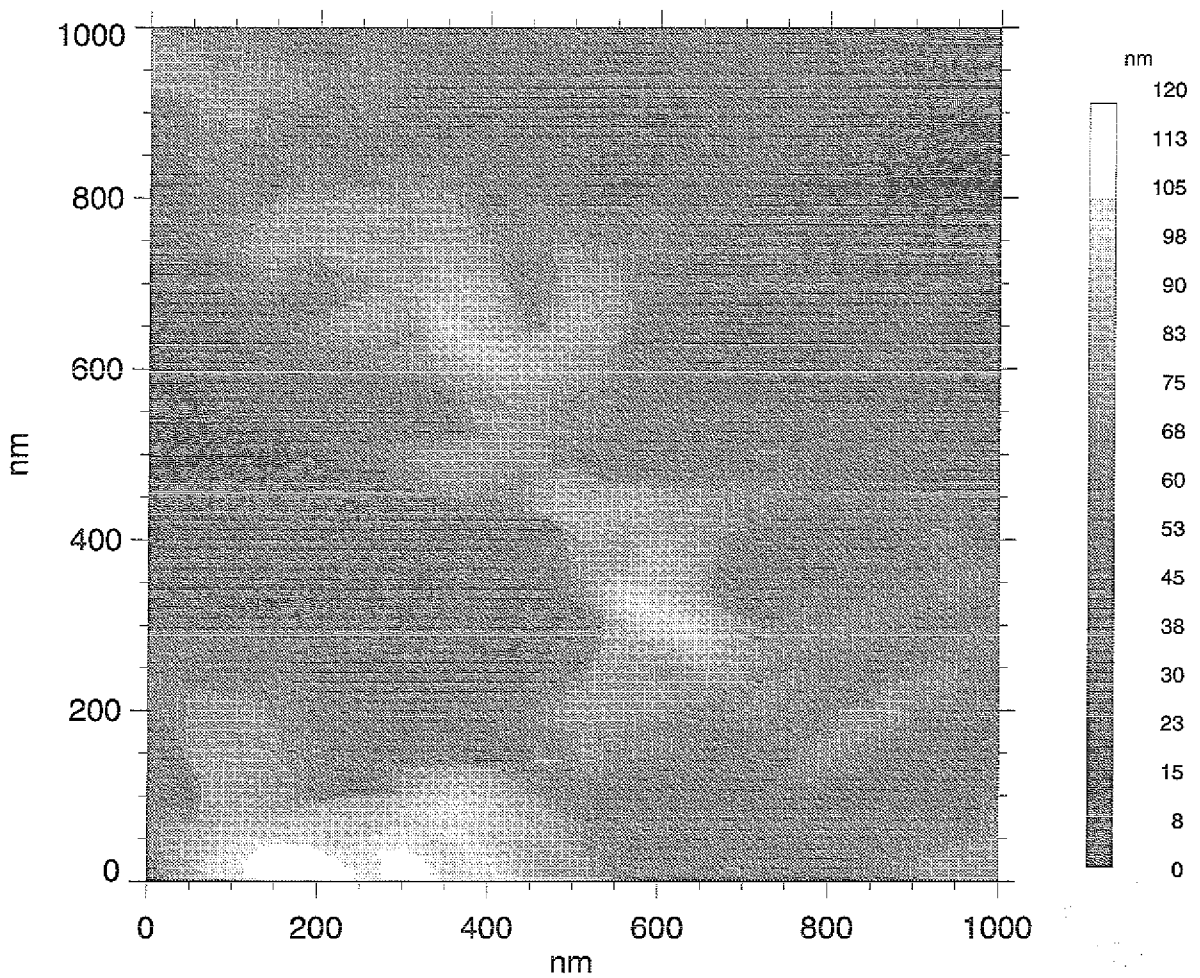


Abbildung 5.6:

| Nanoröhren | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 1,0 V |
| Tunnelstrom | I | 0,9 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 4100 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 85 % |
| Temperatur | T | 24 K |

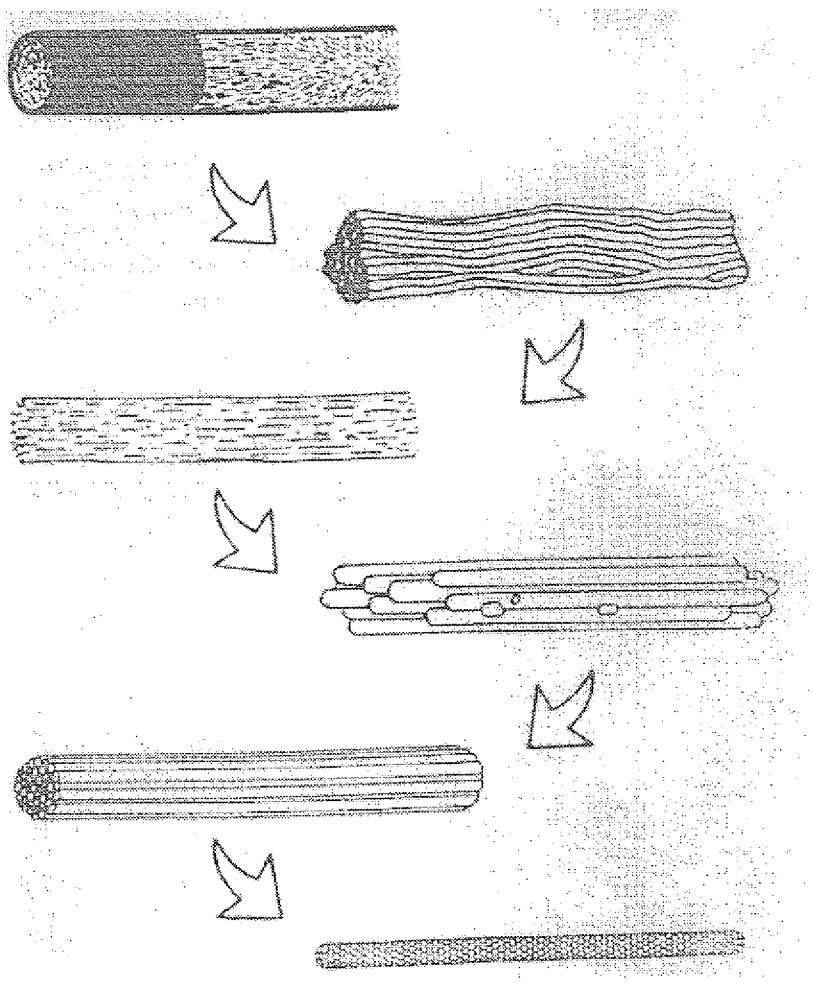

Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Struktur von Nanoröhrenbündeln vom großen Strang bis zur einzelnen SWNT [36].

stellt. Der Durchmesser von $1,2\ nm$ entspricht den Erwartungen aus Abbildung 5.3, da Nanoröhren mit diesem Durchmesser gehäuft in der Probe vorhanden sein sollen. Die Struktur innerhalb der Nanoröhre ist zwar zu erkennen, jedoch ist die Auflösung für eine eindeutige Zuordnung der Atome nicht ausreichend. Deshalb ist es auch nicht möglich, die Chiralität der Nanoröhre zu bestimmen.

Um die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren in der Buckypaper-Probe zu messen, wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.

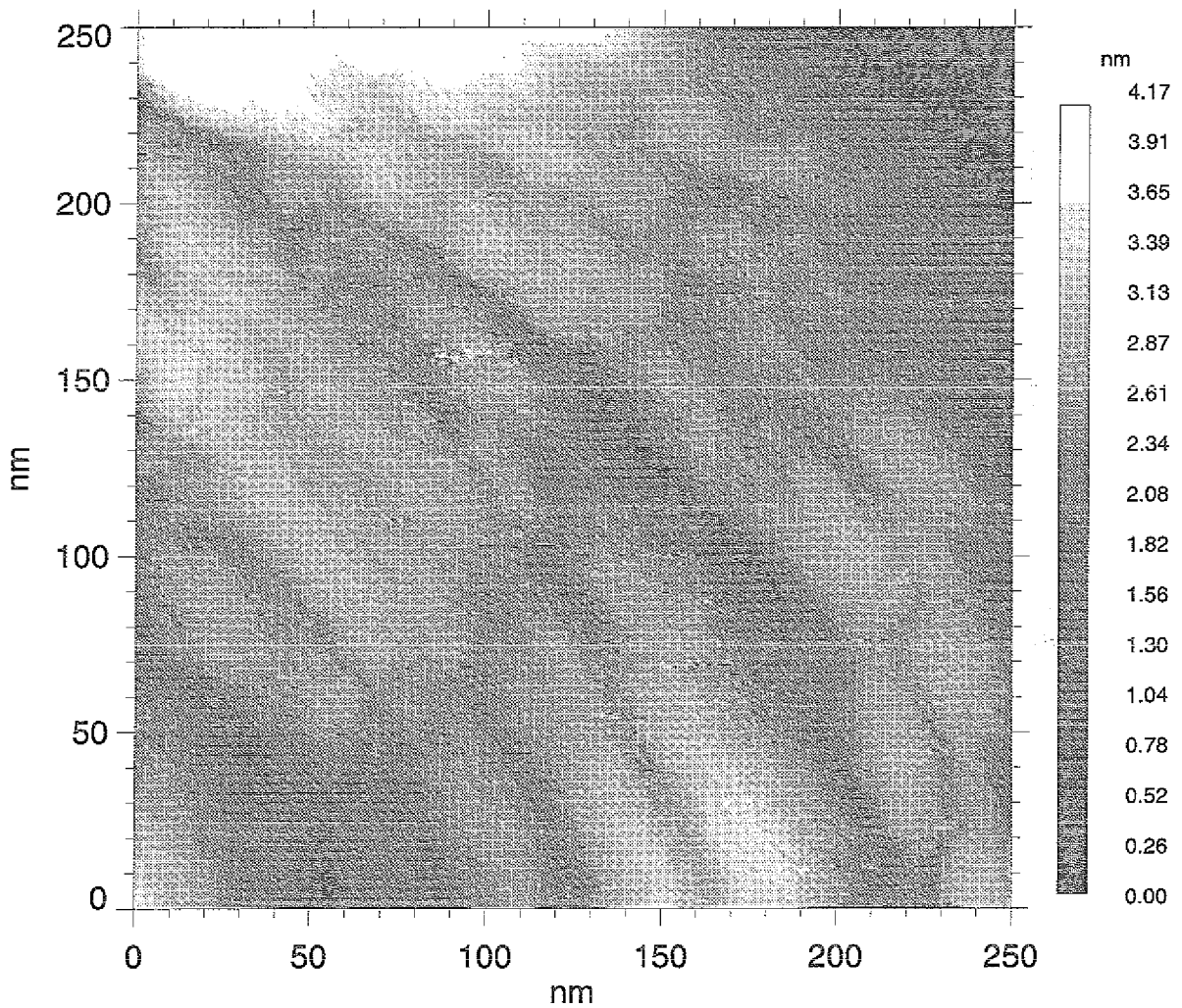


Abbildung 5.8:

| Nanoröhrenbündel | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | 0,2 V |
| Tunnelstrom | I | 4,0 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 992 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 10 % |
| Temperatur | T | 15 K |

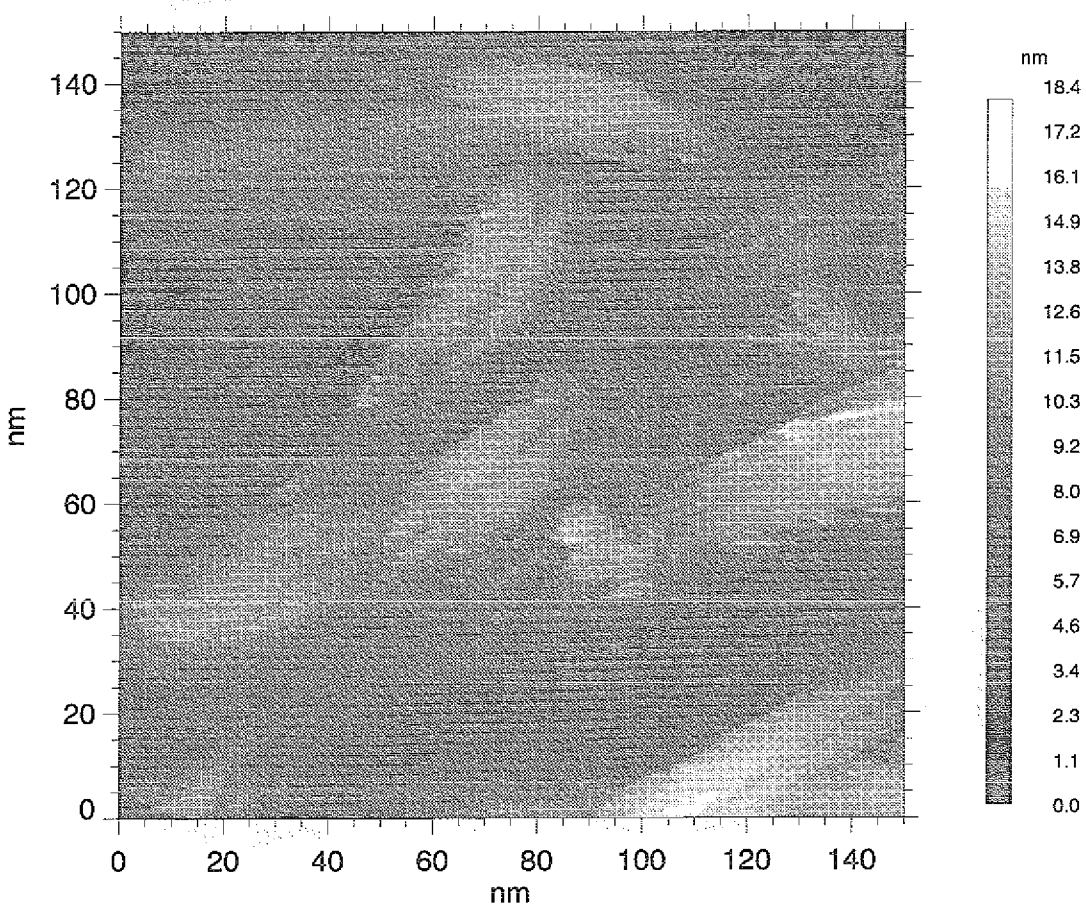


Abbildung 5.9:

| Nanoröhren | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | - 2,0 V |
| Tunnelstrom | I | 0,5 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 1395 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 5,0 % |
| Temperatur | T | 22 K |

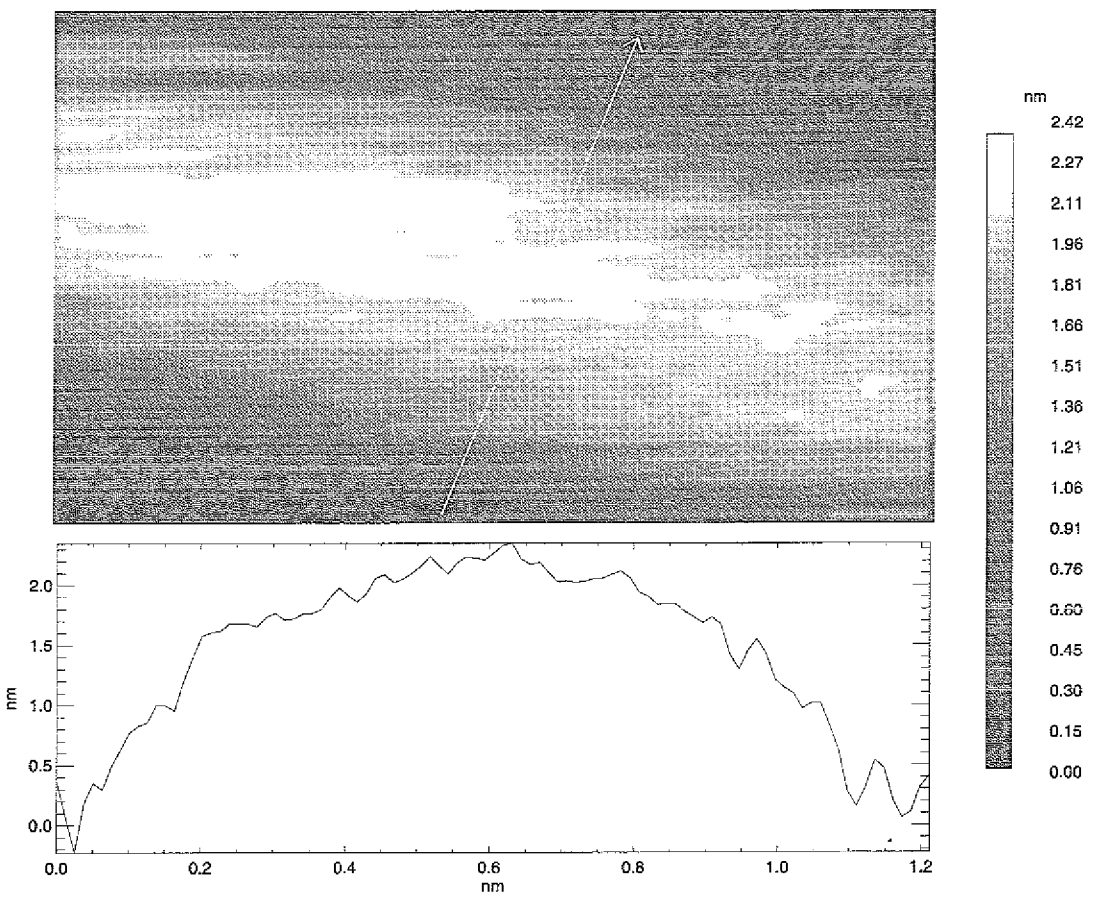


Abbildung 5.10:

| Nanoröhre mit Höhenprofil | | |
|---|---|---|
| Tunnelspannung | U | - 2,0 V |
| Tunnelstrom | I | 0,1 nA |
| Scangeschwindigkeit | v | 60 $\frac{nm}{s}$ |
| Loop Gain | L | 3,0 % |
| Temperatur | T | 13 K |

## 5.4 Rastertunnelspektroskopie an Nanoröhren

### 5.4.1 Theorie: Elektronische Struktur von SWNTs

Die elektronischen Eigenschaften der SWNTs hängen stark von dem Chiralitätsvektor ab, der den Nanoröhrentyp (vgl. Abb. 5.1) definiert. Dieses Verhalten läßt sich, ausgehend von einer Graphitlage, erklären, denn eine einzelne Nanoröhre ist vergleichbar mit einer Graphitlage. Die Graphitlage ist in diesem Fall jedoch zu einem Kreis geschlossen; daher müssen die elektronischen Zustände mit ihren $\vec{k}$-Vektoren entlang des Umfanges periodischen Randbedingungen genügen. Folglich sind nur diskrete $\vec{k}$ und damit auch nur diskrete Energiewerte erlaubt. Die Anzahl dieser erlaubten Zustände hängt vom Umfang der Nanoröhren oder genauer gesagt von der Anzahl der hexagonalen Ringe auf den Nanoröhrenumfang ab. Dies führt zu einem 1-dimensionalen Charakter der Bandstruktur, da nur noch die eine Richtung entlang der Nanoröhre einen kontinuierlichen $E(\vec{k})$-Verlauf besitzt, der sich aus verschiedenen diskreten Zuständen in der anderen Richtung zusammensetzt. Diese diskreten erlaubten Zustände bestimmen nun die Eigenschaften der SWNTs. Eine Nanoröhre kann nur dann metallisch sein, wenn der K-Punkt der graphitischen Brillouinzone auf einen der erlaubten Zustände fällt, da sich nur am K-Punkt besetzte und unbesetzte Bänder berühren. Aus geometrischen Überlegungen ist dies für Nanoröhren des Typs (n,n) immer der Fall (vgl. Abb. 5.11 a). Für die anderen Nanoröhren ist der K-Punkt nur dann Teil der erlaubten Zustände, wenn $2n+m$ oder $n+2m$ ein ganzzahliges Vielfaches von 3 ist. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.11 b dargestellt. Wenn der K Punkt auf einen erlaubten Zustand fällt, liegt eine metallische Nanoröhre vor und es existiert keine Bandlücke. Je weiter der K-Punkt von einem erlaubten Zustand entfernt ist, desto größer ist die Bandlücke [49,51,52,61].

Dieses Modell basiert auf der Bandstruktur des planaren Graphitgitters. Bei starker Krümmung des Gitters kommt es zu Veränderungen in der Bandstruktur, die dazu führen, daß der Punkt, an dem sich besetzte und unbesetzte Zustände berühren, leicht vom K-Punkt weg verschoben ist. Daher besitzen Nanoröhren, die die $2n + m$ bzw. $n + 2m$ Bedingung erfüllen, dennoch eine kleine Energielücke. Diese Nanoröhren werden als *near gap*-Nanoröhren bezeichnet. Nur die Nanoröhren vom Satteltyp sind aus Symmetriegründen, unabhängig von der Krümmung, metallisch.

Wenn der K Punkt nicht in einen erlaubten Zustand fällt, kann die Bandlücke für kleine Röhrenumfänge groß werden. Mit zunehmendem Umfang der Nanoröhren werden die Bandlücken stets kleiner, da der K Punkt nicht sehr weit von einem erlaubten Zustand entfernt liegen kann.

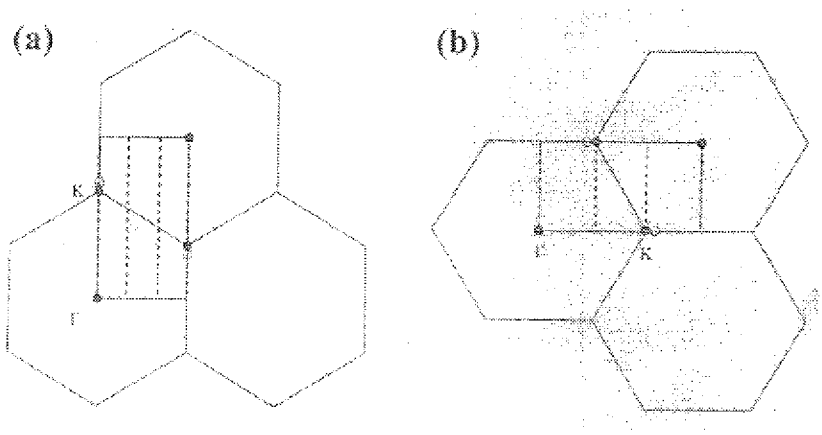


Abbildung 5.11: Darstellung der erlaubten Zustände im hexagonalen graphitischen Gitter [49]:
a) Bei den SWNTs des Satteltyps (n,n) liegt der K-Punkt immer in einem erlaubten Zustand.
b) Der K Punkt liegt bei den SWNTs des Zick-zack-Typs (n,0) nur dann in einem erlaubten Zustand, wenn die Brillouinzone gedrittelt wird oder die Anzahl der Teilungen ein ganzzahliges Vielfaches von 3 beträgt.

Jede mögliche Chiralität $(n, m)$, die durch das Rollen des Graphitgitters entsteht, führt also zu einem bestimmten Durchmesser der Nanoröhre und zu einer bestimmten Energielücke. Insgesamt gibt es 128 verschiedene Möglichkeiten, das hexagonale Graphitgitter so zu rollen, daß sich Nanoröhren ergeben, deren Durchmesser im Bereich von $1,025\ nm$ bis $1,525\ nm$ liegt. Alle Nanoröhren, die die Bedingung

$$2n + m = 3q \qquad bzw. \qquad n + 2m = 3q \tag{5.2}$$

erfüllen ($q \in N$), sind Nanoröhren mit einer sehr kleinen Bandlücke (gap) und werden als *near gap* bezeichnet [44,51,53,60,62]. Diejenigen, die zusätzlich die Bedingung $n = m$ erfüllen, sind metallisch *(metal)* und besitzen keine Bandlücke. Alle anderen Nanoröhren haben halbleitende Eigenschaften und besitzen eine deutlich meßbare Bandlücke, die für Nanoröhren mit einem Durchmesser von $1,025\ nm$ bis $1,525\ nm$ zwischen $0,5\ eV$ und $0,7\ eV$ liegt. Diese Nanoröhren werden als *(wide gap)* bezeichnet.

In Abbildung 5.12 ist die, aus der Bandstruktur berechnete, elektronische Zustandsdichte in Abhängigkeit von der Energie für alle drei SWNTs dargestellt. Aus der endlichen Anzahl von Kohlenstoffatomen auf dem Umfang der Nanoröhren und der Überlagerung diskreter Zustände ergeben sich die Peaks (Singularitäten) in der Bandstruktur.

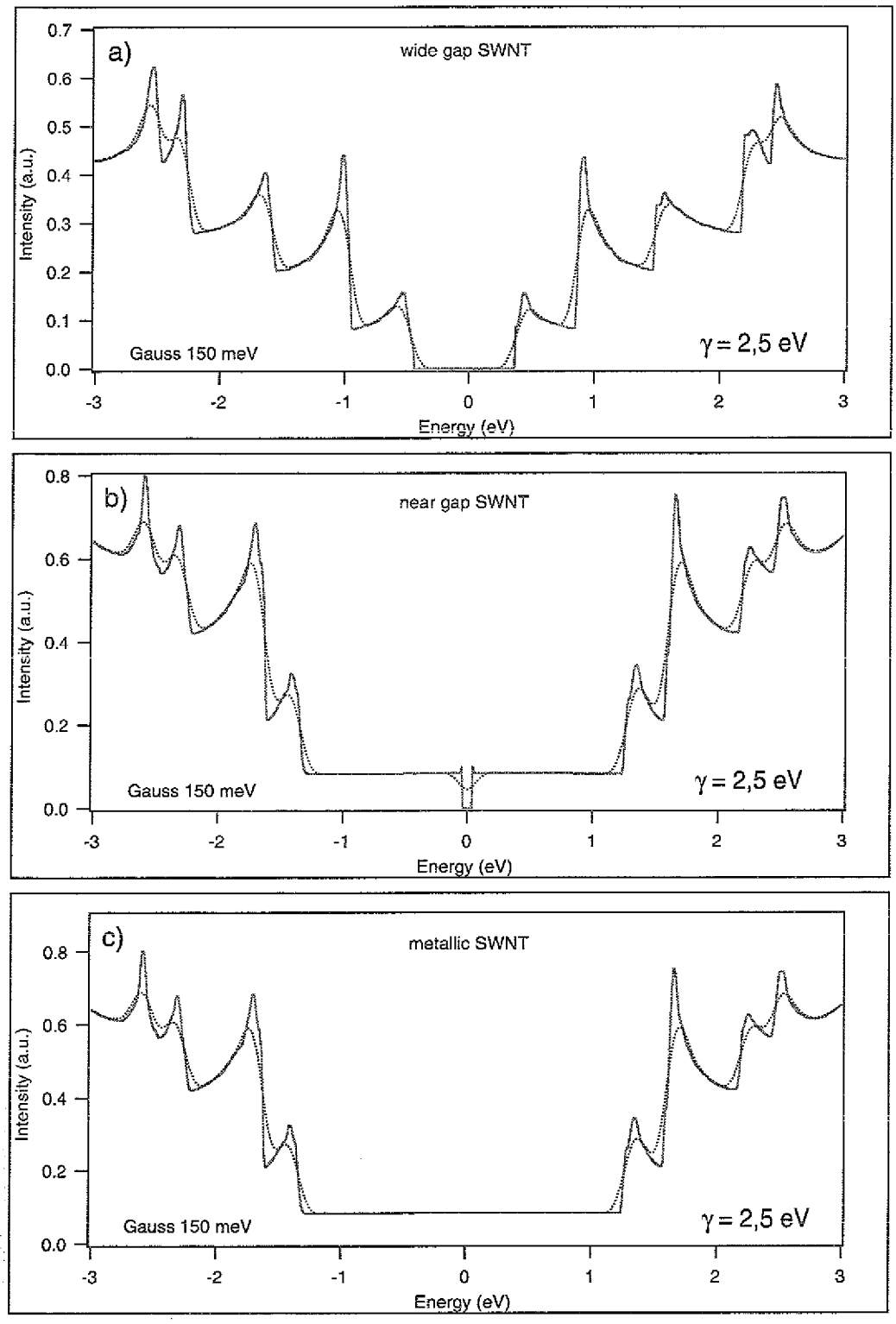


Abbildung 5.12: Berechnete Zustandsdichte und die, durch Faltung einer Gauß-Funktion erzeugte, Verbreiterung für SWNTs [35,53,54,57](modifiziert nach [58]:
a) Zustandsdichte für *wide gap*-Nanoröhren
b) Zustandsdichte für *near gap*-Nanoröhren mit Pseudogap und kleiner Bandlücke
c) Zustandsdichte für *metal*-Nanoröhren mit deutlich erkennbarem Pseudogap.

Die Bandlücke ist für die *(wide gap)*-Nanoröhren deutlich erkennbar, während für die metallischen Nanoröhren keine Bandlücke zu beobachten ist. Es existiert für diese Nanoröhren jedoch eine sogenannte Pseudo-Bandlücke zwischen den beiden innersten Singularitäten. Diese Pseudo-Bandlücke existiert auch für die *near gap*-Nanoröhren. Zusätzlich ist hier aber auch eine sehr kleine echte Bandlücke zu erkennen. Diese ist allerdings zu klein, um sie direkt mit unseren STM-Meßmethoden zu messen. Aus der Lage der Singularitäten kann jedoch die Bandlücke bestimmt werden. Dazu werden die Abstände jeweils zweier symmetrischer Singularitäten bestimmt. Aus diesen Werten kann dann auf die tatsächliche Bandlücke geschlossen werden.

Der Abstand der symmetrischen Singularitäten $\triangle E^{l}_{widegap}$ ist für die *wide gap*-Nanoröhren gegeben durch [32,44]

$$\triangle E^{l}_{widegap} = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d} l \qquad (l \in N). \tag{5.3}$$

Hierbei ist $\gamma_0 = 2,5\ eV$ die Nächste-Nachbarn-Überlapp-Energie, $d$ der Durchmesser der SWNTs und $a_{C-C} = 0,142\ nm$ die Gitterkonstante im Graphitgitter [32,41,59].

Für die Nanoröhren mit metallischem Charakter *(metal, near gap)* lassen sich die Pseudo-Bandlücken beobachten, deren Abstände bei gleichem Durchmesser $d$ der Nanoröhren dreimal so groß sind, wie die Bandlücken der *wide gap*-Nanoröhren. Gleichung 5.3 modifiziert sich demnach für diese Nanoröhren, und es ergibt sich für die Abstände der symmetrischen Singularitäten $\triangle E_{metal,neargap}$

$$\triangle E_{metal,neargap} = \frac{6\gamma_0 a_{C-C}}{d}. \tag{5.4}$$

Die gepunktete Kurve in Abbildung 5.12 zeigt die Auswirkungen einer Verbreiterung der Kurve auf die Lage der Singularitätenmaxima und die Bandlücken. Es ist zu erkennen, daß sich die Lage der Singularitätenmaxima etwas verschiebt; ebenfalls erscheint die Bandlücke kleiner. In dieser Abbildung wurde die Verbreiterung durch eine Faltung mit einer Gauß-Funktion (150 meV) erzeugt. Die Verbreiterung der realen Kurve ist hauptsächlich auf die Temperatur zurückzuführen, denn je höher die Temperatur über dem absoluten Nullpunkt liegt, desto größer ist die Verbreiterung [45,46]. Um diese Verbreiterung zu minimieren, wurden die Spektroskopiemessungen ausschließlich bei tiefen Temperaturen (T $\sim$ 20 K) durchgeführt. Um die Meßdaten auszuwerten, mußte die Kurve jedoch etwas geglättet werden, um das Rauschen in den I-V-Kennlinien zu unterdrücken. Eine geringfügige Glättung hat nur einen geringen Einfluß auf die Lage der Singularitätenmaxima; trotzdem muß berücksichtigt werden, daß die Größe der Bandlücken auch deshalb nicht exakt bestimmt werden kann. Dadurch tritt insge-

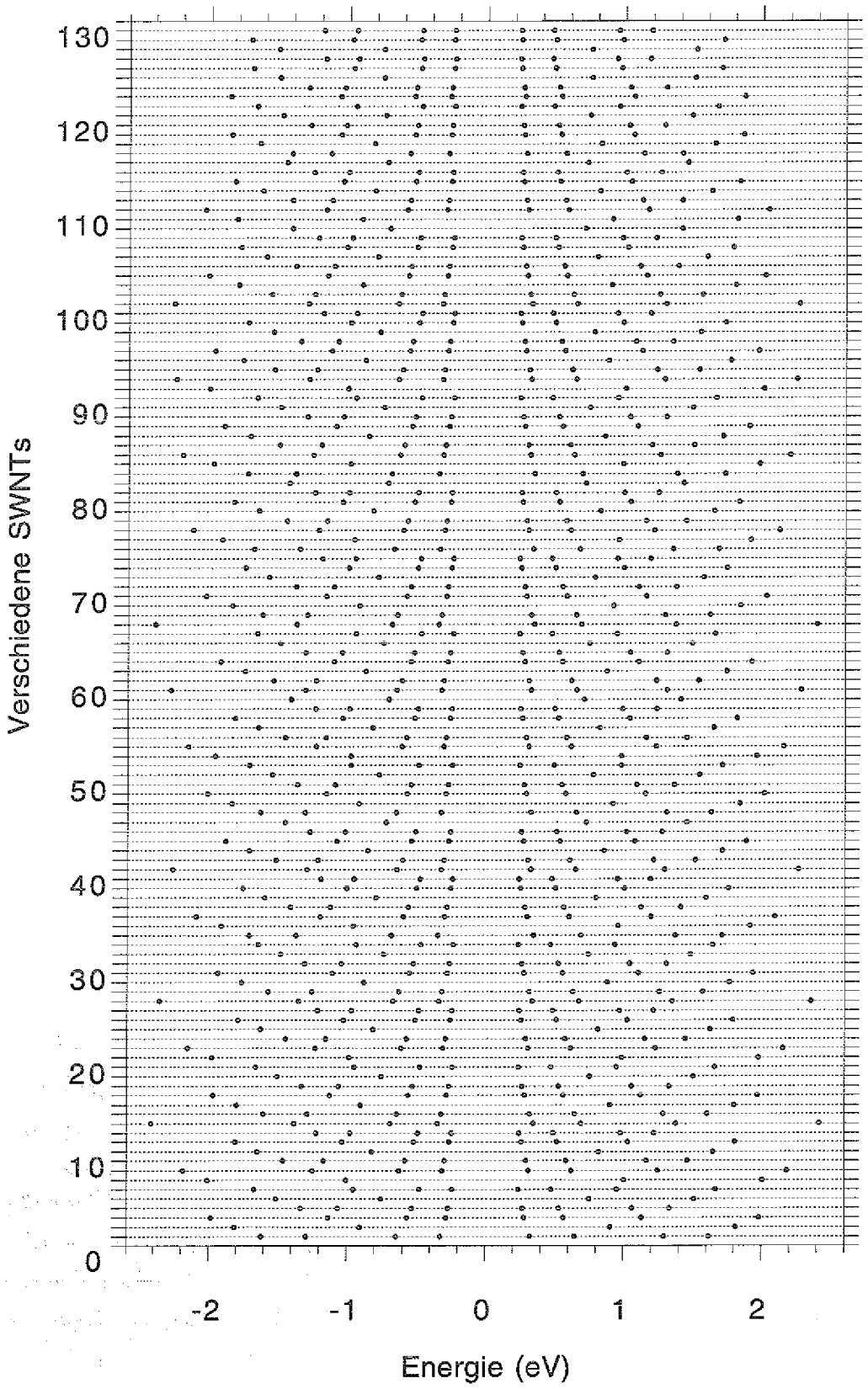


Abbildung 5.13: Graphische Darstellung der Lage der Singularitäten nach den Gleichungen 5.3 und 5.4 der 128 Nanoröhren deren Durchmesser im Intervall von 1,025 $nm$ bis 1,575 $nm$ liegt.

samt ein Fehler von $\pm 0,1\ eV$ bei der Bandlückenbestimmung auf. Deshalb ist es nicht möglich, aus den Spektroskopiedaten auf die genaue Chiralität $(n, m)$ zu schließen, sondern es können lediglich Bandlückenintervalle angegeben werden. Die Tatsache, daß die Abstände der Singularitäten jedoch miteinander in Beziehung stehen, vereinfacht jedoch die Bestimmung der Bandlücken und erhöht die Zuverlässigkeit der ermittelten Daten. Zu einem bestimmten Abstand zweier symmetrischer Singularitäten müssen nach den Gleichungen 5.3 und 5.4 auch Abstände existieren, die die n-fache Größe haben, wobei n eine natürliche Zahl ist [56]. Abbildung 5.13 zeigt eine graphische Darstellung der auftretenden Singularitäten der 128 Nanoröhren im Energiebereich von $-1,5\ eV$ bis $+1,5\ eV$. In der Tat waren bei der Auswertung der Spektroskopiedaten häufig zwei Singularitätenabstände zu finden, von denen eine halb so groß war wie die andere.

Es wäre nun vorstellbar, daß nicht nur ein Tunnelkontakt zwischen der Spitze und einer SWNT auftritt, sondern es könnten ebenfalls innere Tunnelkontakte zwischen den SWNTs auftreten, die die Messung verfälschen würden (vgl. Abb. 5.14).

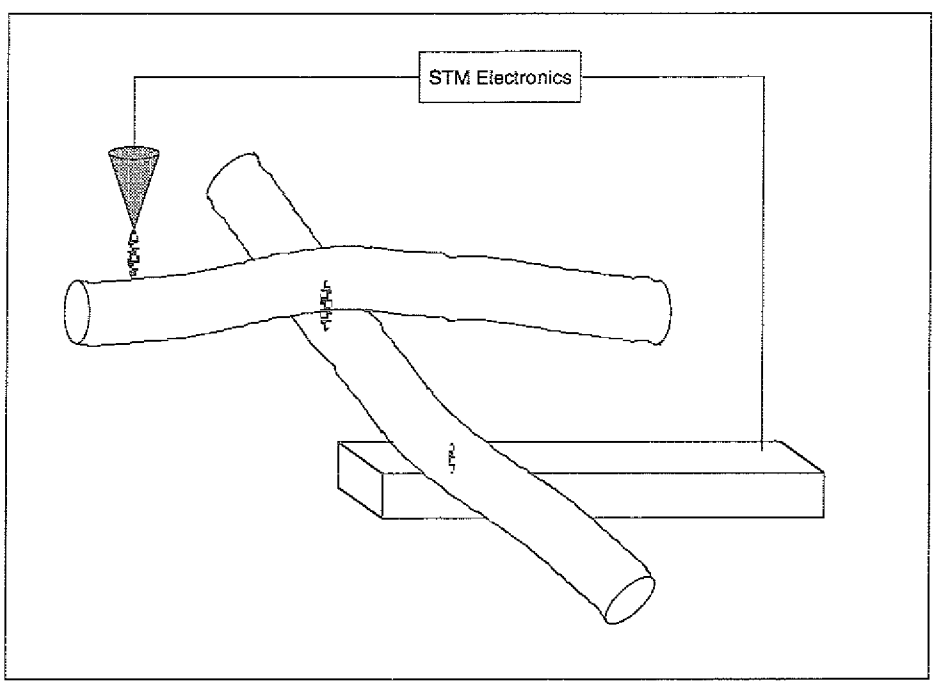


Abbildung 5.14: Mögliche Tunnelkontakte auf und innerhalb der Buckypaper-Probe

Aus folgenden Gründen ist jedoch auszuschließen, daß ein Tunnelkontakt zwischen zwei Nanoröhren auftritt:

- Eigene durchgeführte Messungen mit kontaktierter Tunnelspitze ergaben eine metallische Leitfähigkeit der Buckypaperprobe.
- A.G. Rinzler et al. führte eine Vierpunktmessung durch und bestätigte ebenfalls die gute Leitfähigkeit der Probe, da der Widerstand nur 0,5 Milliohmzentimeter beträgt [50].
- Der Anteil der metallischen Nanoröhren in der Probe ist hoch, wie die Spektroskopiemessungen zeigen werden.
- Die $\mu m$-langen Nanoröhren bzw. Nanoröhrenbündel kreuzen mehrere andere Nanoröhren. Eine Abschätzung der Kreuzungshäufigkeit an der Oberfläche aus den Bildern 5.4 - 5.6 ergibt, daß sich die Bündel alle 100 – 300 $nm$ kreuzen. Im Volumen werden noch häufiger Kreuzungen auftreten.

Es ergibt sich also immer ein leitender Kontakt zwischen den Nanoröhren. Diesen Weg wählt der Strom stets aufgrund des geringsten Widerstandes.

### 5.4.2 Experiment: Elektronische Struktur der SWNTs im Buckypaper

Um die elektronische Struktur der SWNTs zu bestimmen, wurden repräsentativ 114 I-V-Kennlinien auf SWNTs an zufälligen Positionen aufgenommen und deren Bandlücke bestimmt. Der Gang der Auswertung wird im folgenden anhand einer I-V-Kennlinie erläutert.

In Abbildung 5.15 a zeigt die graue Kurve eine gemessene I-V-Kennlinie. Um die Daten weiter auszuwerten, mußte die Kennlinie geglättet werden. Diese geglättete Kurve wird durch die schwarze Linie symbolisiert. Nun wurde nach Gleichung 2.18 die Ableitung $\frac{dI}{dV}$ gebildet (Abb. 5.15 b). Hier sind schon deutlich Singularitäten zu erkennen. Da die Energielücke auch vom Abstand der Spitze zur Probe abhängt, muß die abgeleitete Kurve noch normiert werden, damit die Abstandsabhängigkeit wegfällt (vgl. Kapitel 2). Abbildung 5.15 c zeigt nun die normierte abgeleitete Kennlinie $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$. Deutlich sind 4 Singularitäten zu erkennen, die zwei verschieden große Energieintervalle begrenzen (0,7 eV; 1,4 eV). Diese Energieintervalle stehen nach den Gleichungen 5.3 und 5.4 und bei dem in der Probe vorliegenden Durchmesser der Nanoröhren für eine Nanoröhre

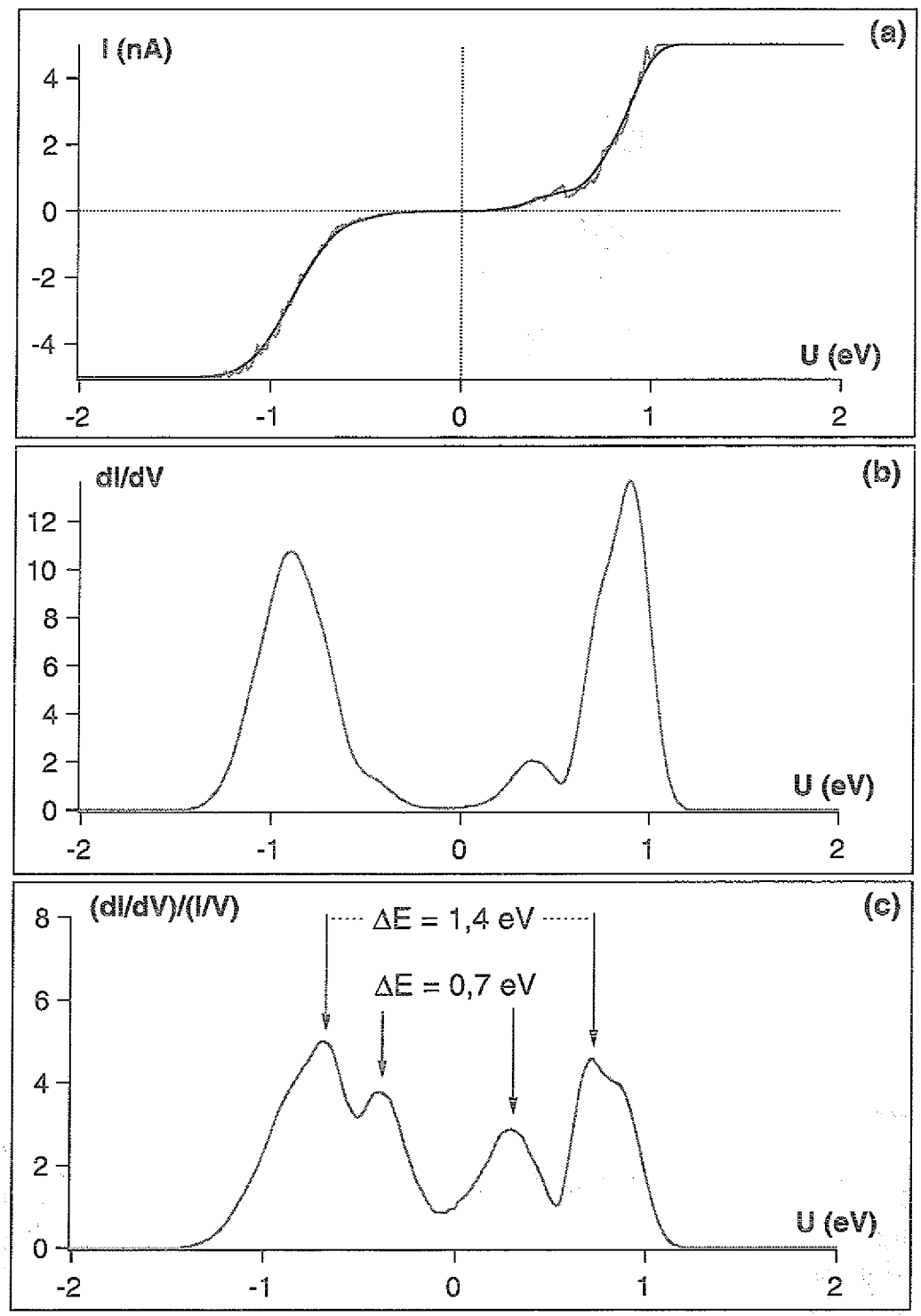


Abbildung 5.15: Beispiel für die Auswertung der Spektroskopiedaten:
a) I-V-Kennlinie einer wide-gap-Nanoröhre
b) Ableitung $\frac{dI}{dV}$ der I-V-Kennlinie
c) Normierte abgeleitete Kennlinie $\frac{dI}{dV}/\frac{I}{V}$.

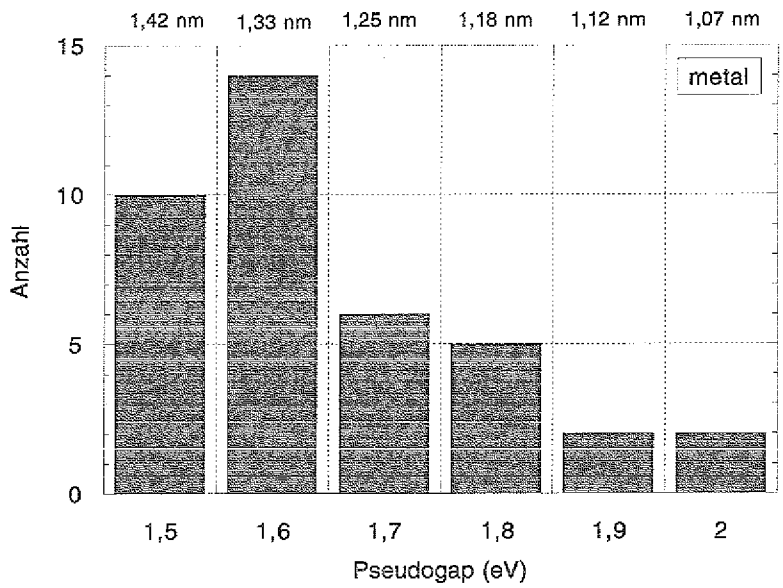


Abbildung 5.16: Anzahl der *metal*-Nanoröhren in Abhängigkeit von ihrem Pseudogap und dem entsprechenden, nach Gleichung 5.6 bestimmten, Durchmesser.

des Typs *wide gap*. Diese Bestimmung der Energieintervalle und der Rückschluß auf die Bandlücke wurde nun für alle 114 Kurven durchgeführt. Die Einteilung der Nanoröhren in *wide gap, near gap* und *metal* erfolgte hierbei nach folgenden Kriterien:

- *wide gap*: $\triangle E^l \in [0{,}5 - 0{,}7]eV$
- *near gap*: $\triangle E^l \in [1{,}5 - 2{,}0]eV$ Strukturen um 0 $eV$
- *metal*: $\triangle E^l \in [1{,}5 - 2{,}0]eV$ Keine Strukturen um 0 $eV$.

In Abbildung 5.16 sind die ermittelten Nanoröhren für die unterschiedlichen Pseudogaps dargestellt die metallische Eigenschaften besitzen. Abbildung 5.17 bzw. 5.18 zeigen die Anzahl der *near gap*-Nanoröhren bzw. der *wide gap*-Nanoröhren für die verschiedenen Energiebereiche. Hierbei ist zu beachten, daß mit den angegebenen Bandlücken Intervalle gemeint sind, die 0,1 eV groß sind. Ebenfalls ist zu berücksichtigen, daß die Anzahl der Nanoröhren, die in die jeweiligen Bandlückenintervalle fallen, fehlerbehaftet ist, wobei der statistische Fehler $\pm\sqrt{n}$ beträgt und deshalb der relative Fehler besonders für die geringe Anzahl der *near gap*-Nanoröhren in Abbildung 5.17 groß ist.

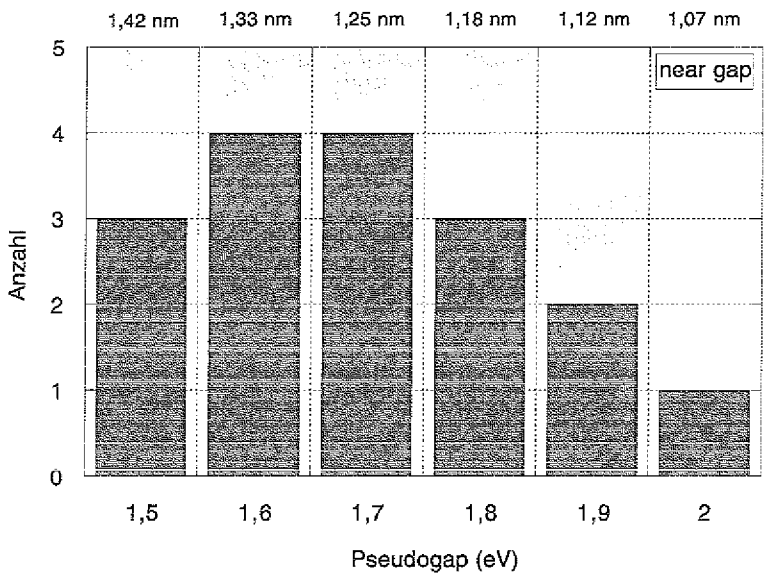


Abbildung 5.17: Anzahl der *near gap*-Nanoröhren in Abhängigkeit von ihrem Pseudogap und dem entsprechenden, nach Gleichung 5.6 bestimmten, Durchmesser.

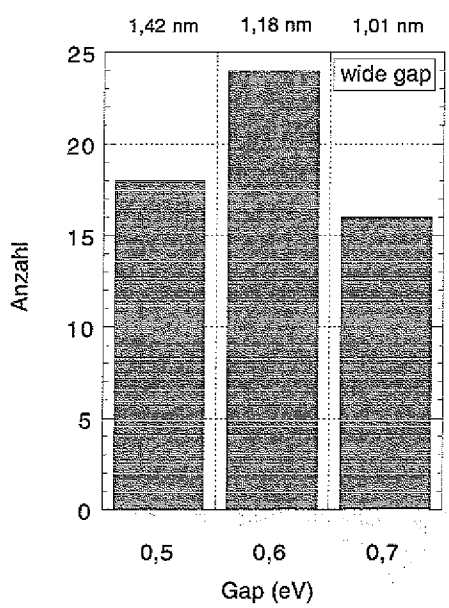


Abbildung 5.18: Anzahl der *wide gap*-Nanoröhren in Abhängigkeit von ihrer Bandlücke (Gap) und ihrem entsprechenden, nach Gleichung 5.5 bestimmten, Durchmesser.

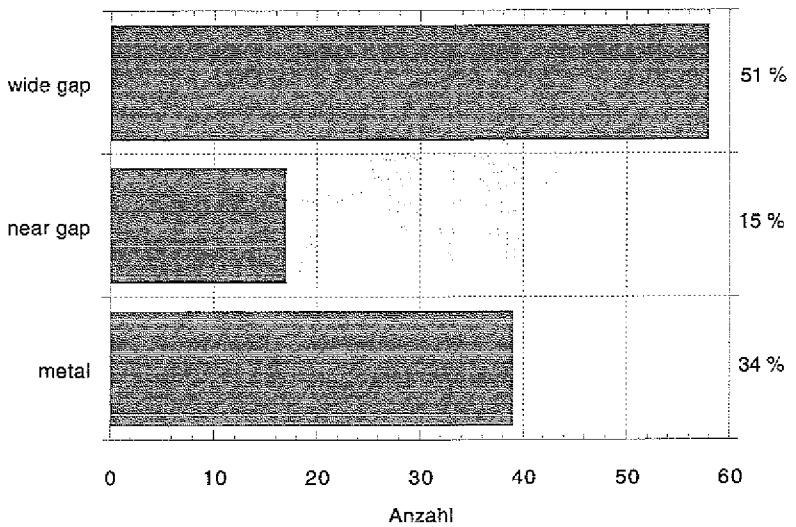


Abbildung 5.19: Gesamtanzahl der Nanoröhren im Energieintervall.

Insgesamt wurden 58 *wide gap*-Nanoröhren , 17 *near gap*-Nanoröhren und 39 *metal*-Nanoröhren ermittelt (vgl. Abb. 5.19). Das entspricht unter Berücksichtigung des statistischen Fehlers (51 ± 7)% *wide gap*-Nanoröhren , (15 ± 4)% *near gap*-Nanoröhren und (34 ± 6)% Nanoröhren mit metallischen Eigenschaften.

### 5.4.3 Theorie: Korrelation zwischen Bandlücke und Durchmesser

Anhand der Bandlücke der Nanoröhren lassen sich Rückschlüsse auf den Durchmesser ziehen. Der Zusammenhang zwischen der Bandlücke $E_{gap}$ und dem Durchmesser $d$ der *wide gap*-Nanoröhren ist analog zu Gleichung 5.3 gegeben durch [32,44]

$$E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d}. \tag{5.5}$$

Hierbei ist $\gamma_0$ die Nächste-Nachbarn-Überlapp-Energie und $a_{C-C} = 0,142\ nm$ die Gitterkonstante im Graphitgitter [32,41,59]. Gleichung 5.5 zeigt deutlich den umgekehrt proportionalen Zusammenhang zwischen Bandlücke und Durchmesser der halbleitenden $(n,m)$ Nanoröhren [40]. Die Größe der Bandlücke einer halbleitenden Nanoröhre veringert sich umso mehr, je größer der Durchmesser der Nanoröhre wird; die Bandlücke verschwindet fast völlig für sehr große Nanoröhren [53,62]. Diese haben dann dieselben

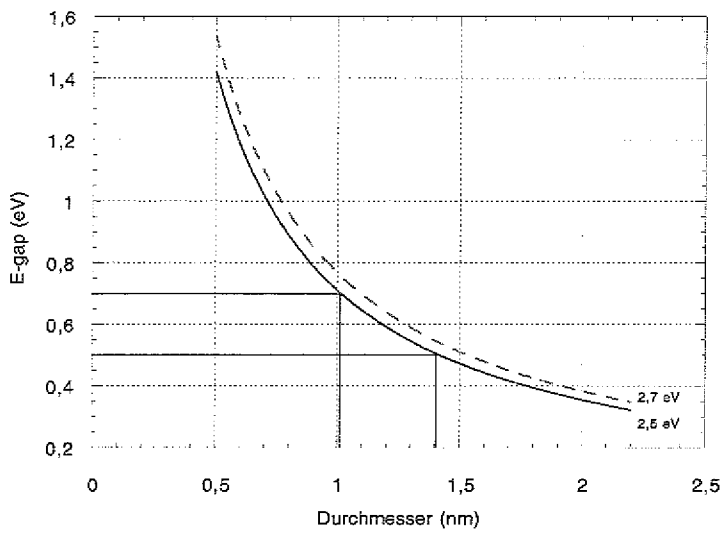


Abbildung 5.20: Bandlücke $E_{gap}$ der wide-gap-Nanoröhren in Abhängigkeit vom Durchmesser der Nanoröhren für $\gamma = 2,5\ eV$ und $\gamma = 2,7\ eV$.

Eigenschaften, wie eine Lage von Kohlenstoffatomen in einer Graphitstruktur [52].

Für die Nanoröhren mit metallischem Charakter *(metal, near gap)* ergibt sich aus Gleichung 5.5 analog zu Gleichung 5.4 für die Pseudo-Bandlücke

$$E_{pseudogap} = \frac{6\gamma_0 a_{C-C}}{d}. \tag{5.6}$$

Abbildung 5.20 und 5.21 zeigen graphisch den Zusammenhang zwischen Bandlücke und Durchmesser für die halbleitenden und die metallischen Nanoröhren. Dresselhaus et al. [44,58] bestimmt aus theoretischen Überlegungen $\gamma_0 = 2,5\ eV$, während Wildöer et al. [32] aus seinen experimentellen Daten $\gamma_0 = 2,7\ eV$ bestimmt. Odom et al. [43] bestimmt aus seinen Messungen $\gamma_0 = 2,45\ eV$. Zum Vergleich wurde sowohl die Kurve für $\gamma_0 = 2,7\ eV$ als auch für $\gamma_0 = 2,5\ eV$ eingezeichnet. Für die Umrechnung der gemessenen Energielücke in den entsprechenden Durchmesser wird, wie auch schon oben angegeben, $\gamma_0 = 2,5\ eV$ benutzt. Durch die eingezeichnete Linie für $\gamma_0 = 2,7\ eV$ erhält man eine Abschätzung für den Fehler, der sich durch die unterschiedlichen Werte für $\gamma_0$ ergeben könnte.

Wie aus Abbildung 5.12 ersichtlich, besitzen die *near gap*-Nanoröhren eine kleine Bandlücke ($E_{gap} < 0,3eV$), die zudem oftmals nur schwer zu erkennen ist. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen Singularitätenabstand und Durchmesser für metal-

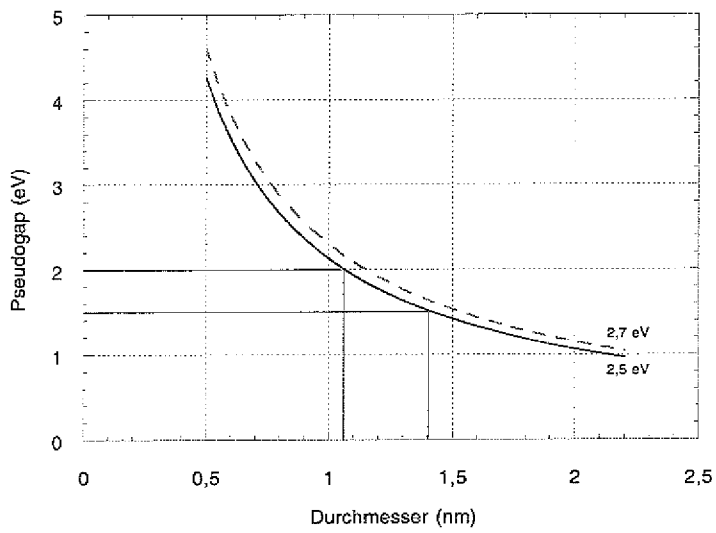


Abbildung 5.21: Pseudo-Bandlücke der metal-Nanoröhren in Abhängigkeit vom Durchmesser der Nanoröhren für $\gamma = 2,5\ eV$ und $\gamma = 2,7\ eV$.

lische und den halbleitenden Nanoröhren mit einer kleinen Energielücke durch dieselbe Gleichung 5.6 beschrieben. Deshalb wird im folgenden bei der Umrechnung von der Bandlücke auf den Durchmesser nicht mehr explizit zwischen den *metal*-Nanoröhren und den *near gap*-Nanoröhren unterschieden.

### 5.4.4 Experiment: Rückschlüsse von der Bandlücke auf den Durchmesser der SWNTs

In den Abbildungen 5.16 - 5.18 ist bereits zu den entsprechenden Bandlücken der dazugehörige Durchmesser, der mittels Gleichung 5.6 berechnet wurde, angegeben.

Für die 58 *wide gap*-Nanoröhren , die sich auf 3 verschiedene Energiebereiche verteilen (vgl. Abb. 5.18), ergeben sich nach Gleichung 5.5 insgesamt 3 Durchmesserintervalle. Diese sind in Abbildung 5.22 zu sehen. Die Anzahl der Nanoröhren in jedem Durchmesserintervall ist hierbei durch die Fläche wiedergegeben. Die gesamten 58 *wide gap*-Nanoröhren sind durch die gesamte Fläche, die sich auf die 3 Bereiche aufteilt, dargestellt.

Analog zeigt Abbildung 5.23 diesen Sachverhalt für die *metal*- und *near gap*-Nanoröhren, deren Durchmesserintervall mit Hilfe von Gleichung 5.6 berechnet wurde.

Die Abbildungen 5.22 und 5.23 sind zusammengefaßt dargestellt in Abbildung 5.24.

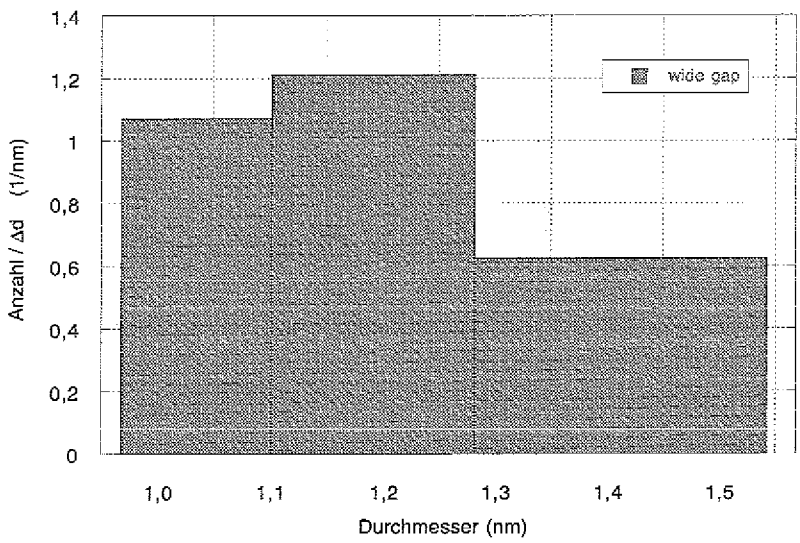


Abbildung 5.22: Die Gesamtanzahl der *wide gap*-Nanoröhren wird durch die Fläche wiedergegeben.

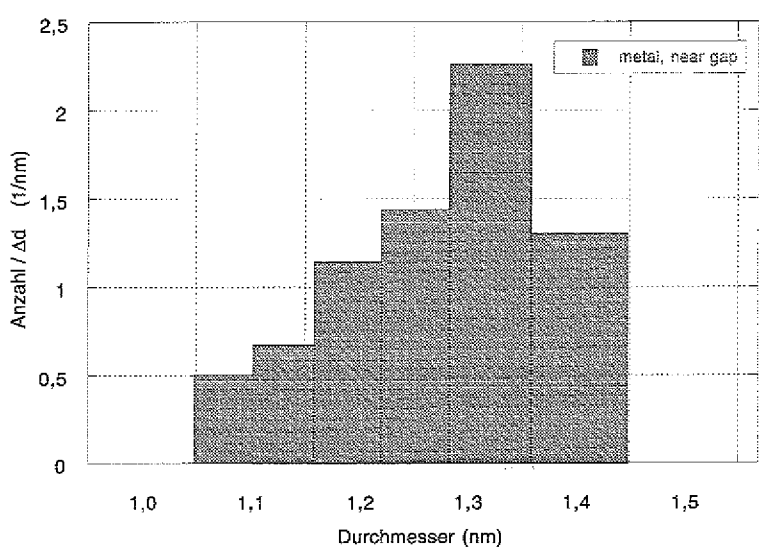


Abbildung 5.23: Die Gesamtanzahl der *metal*-Nanoröhren und der *near gap*-Nanoröhren wird durch die Fläche wiedergegeben.

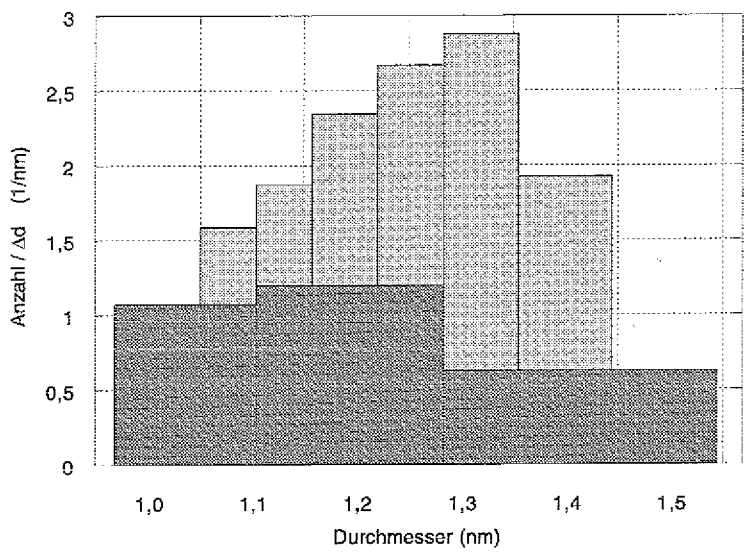


Abbildung 5.24: Gesamtanzahl der bestimmten Nanoröhren für verschiedene Durchmesserintervalle.

Dieser Graph sagt jedoch nichts über die Verteilung der Nanoröhren innerhalb eines Flächenbereiches aus, sondern trifft nur eine Aussage über die Anzahl in dem jeweiligen Durchmesserintervall. Das Ziel ist es jetzt, alle SWNTs in einem Diagramm so darzustellen, daß sich die Daten mit den Angaben aus Referenz [50] vergleichen lassen. Dazu muß die Annahme gemacht werden, daß die Verteilung der Nanoröhren innerhalb der dargestellten Fläche homogen ist. Wenn dies nämlich der Fall ist, lassen sich die Bereiche feiner unterteilen.

Diese feinere Unterteilung aller gemessener SWNTs ist in Abbildung 5.25 vollzogen worden. Die Größe der Durchmesserintervalle wurde so gewählt, daß sich die Daten den Angaben aus Referenz [50], die in Abbildung 5.3 graphisch zu sehen sind, vergleichen lassen.

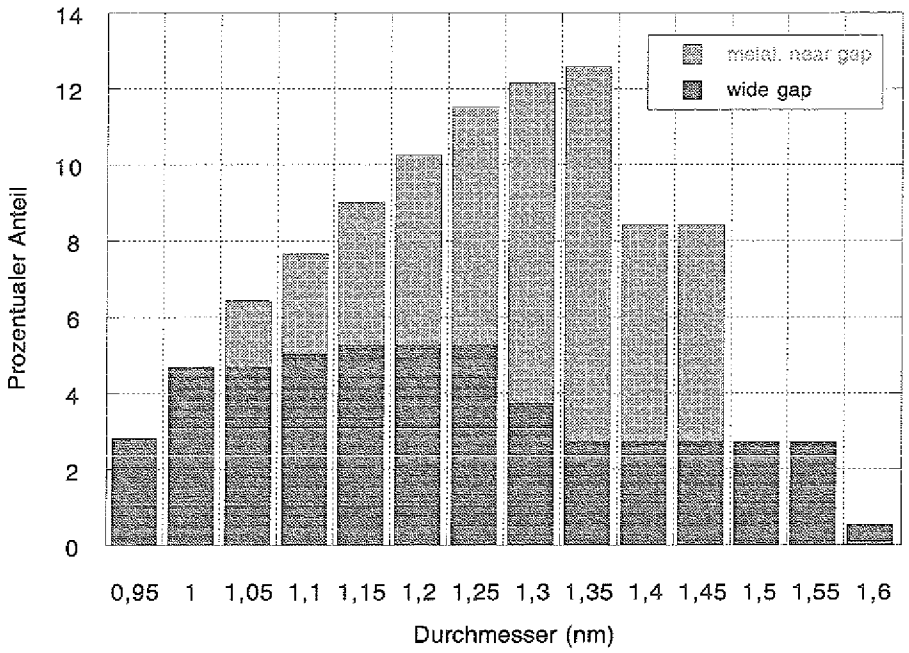


Abbildung 5.25: Aus dem Messungen bestimmter prozentualer Anteil der Nanoröhren in Abhängigkeit des Durchmessers (statistischer Fehler $\pm\sqrt{n}$).

Beim Vergleich von Abbildung 5.25 und 5.3 sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Unsere Probe und die Probe aus Referenz [50] sind nicht identisch, sondern nur nach demselben Verfahren hergestellt worden.
- Die Darstellung in Abbildung 5.25 ist mit dem statistischen Fehler $\pm\sqrt{n}$ behaftet.
- Die Bestimmung der Bandlücken ist fehlerbehaftet.
- Die Umrechnung der Bandlücken in die Durchmesser der Nanoröhren ist nicht exakt.
- Bereits eine kleine Verzerrung einer SWNT innerhalb eines Bündels führt zu einer unterschiedlich großen Bandlücke bei gleichen (n,m) [63].

Wenn diese Tatsachen berücksichtigt werden, stimmen die experimentell ermittelten Daten mit den angebenen Werten überein.

Festzuhalten bleibt, daß der Anteil der metallischen Nanoröhren in der Probe mit $(34 \pm 6)\%$ recht hoch ist. Cowley, Nikolaev, Thess und Smalley [65] haben in ihren Messungen mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop *(scanning transmission electron microscope, STEM)* an einer ähnlichen Probe 44% Nanoröhren mit der Chiralität $(10, 10)$ gefunden. Diese metallischen $(10, 10)$-Nanoröhren haben nach Gleichung 5.6 einen Durchmesser $d = 1,357\ nm$ und eine Bandlücke $E_{gap} = 1,57\ eV$. Zwar haben unsere Messungen nicht ergeben, daß 44% $(10, 10)$-Nanoröhren [1] in der Probe enthalten sind, aber ein Vergleich mit den Meßergebnissen mit einem Blick auf Abbildung 5.16 und Abbildung 5.25, zeigt, daß dort bei den entsprechenden Werten für $(10, 10)$-Nanoröhren ein Maximum vorliegt. Dies legt die Vermutung nahe, daß sich beim Herstellungsprozeß des Buckypapers bevorzugt metallische $(10, 10)$-Nanoröhren bilden. Es ist aber auf jeden Fall zu bestätigen, daß der Anteil an metallischen Nanoröhren in der Probe hoch ist, denn dies haben auch die Messungen von Cowley et. al. [65] ergeben.

[1] 44 % $(10, 10)$-Nanoröhren widerspräche auch der von Rinzler et. al. [50] bestimmten Größenverteilung der Nanoröhren in unserer Probe (vgl. Abb. 5.3).

# Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

## 6.1 Zusammenfassung

An einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) in einer Buckypaper-Probe wurden mit dem Rastertunnelmikroskop (STM) sowohl topographische als auch spektroskopische Messungen durchgeführt.

Im Rahmen der topographischen Messungen wurden bei tiefen Temperaturen (T $\sim$ 20 K) diverse Bilder von der Oberfläche der Buckypaper-Probe angefertigt. Deutlich ist zu erkennen, wie sich einzelne Nanoröhren zu Bündeln und größeren Strängen zusammenlagern. Einzelne SWNTs innerhalb größerer Bündel konnten aufgelöst werden.

Die Untersuchungen der elektronischen Struktur der SWNTs wurden an derselben Buckypaper-Probe durchgeführt von der auch die topographischen Aufnahmen angefertigt wurden. Bei tiefen Temperaturen wurden I-V-Kennlinien auf einzelnen SWNTs gemessen. Anhand dieser Daten konnte die Bandlücke der Nanoröhren bestimmt werden. Die Messungen ergaben, daß das Buckypaper zu 34% aus Nanoröhren besteht, die keine Bandlücke und somit metallische Eigenschaften besitzen; 15% der Nanoröhren haben eine Bandlücke ($E_{gap} < 0,3eV$) und die restlichen 51% haben halbleitende Eigenschaften.

Die Verteilung der Bandlücke wurde mit 0,1 eV Genauigkeit bestimmt. Anhand der gemessenen Bandlücken wurde unter Zuhilfenahme theoretischer Modelle der Durchmesser der SWNTs bestimmt und eine Durchmesserverteilung erstellt.

Ein Vergleich der bestimmten Durchmesserverteilung mit Meßergebnissen aus anderen Gruppen zeigte im Rahmen der Fehlergrenzen eine Übereinstimmung der Daten.

## 6.2 Ausblick

Um die Zusammensetzung des Buckypapers genauer zu bestimmen und damit eine repräsentativere Aussage zu machen, müßten mehr I-V-Kennlinien gemessen werden. Ausserdem müßte das Rauschen in den Meßdaten reduziert werden. Dies würde eine exaktere Bestimmung der Bandlücken zulassen. Ideal wäre es, wenn sich die Bandlücken so genau bestimmen ließen, daß sie eindeutig einer bestimmten SWNT zugeordnet werden könnten.

Die topographischen Abbildungen müßten durch geeignete Parameter und geeignete Probenpräparation so weit verbessert werden, daß einzelne Nanoröhren atomar aufgelöst werden können und so die Chiralität anhand des Topographiebildes bestimmt werden könnte. Dazu müßte beispielsweise die Tunnelspitze möglichst nah an die Probenoberfläche herangeführt werden. Die Nanoröhrenprobe besitzt jedoch eine sehr rauhe Oberfläche, die ein Rastern erschwert. Einzelne Nanoröhren werden bei einem geringen Abstand der Spitze von der Probe leicht unkontrolliert bewegt bzw. mitgeschleift. Dies könnte durch eine Deposition der Nanoröhren auf geeigneten Materialien verhindert werden. Ansätze zu einer besseren atomaren Auflösung einzelner Nanoröhren wurden beispielsweise bereits in den Referenzen [32, 43, 66] durchgeführt. Wenn eine gute atomare Auflösung einzelner Nanoröhren gelänge, wäre es möglich die Chiralität, die aus Topographiebilder ermittelt werden könnte, und die elektronische Struktur, die aus den I-V-Kennlinien gewonnen wird, unabhängig voneinander zu messen und damit die theoretischen Modelle, die die geometrische und elektronische Struktur der Nanoröhren verküpfen, zu überprüfen.

# Literaturverzeichnis


[1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space*, Phys. Rev. Letters, **50**, 120 (1983)

[2] G. Binnig und H. Rohrer, *Geburt und Kindheit der Rastertunnelmikroskopie*, Physikalische Blätter, **43**, 7, 282 (1987)

[3] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Letters, **49**, 57 (1982)

[4] D.A. Bonnell, *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH (1993)

[5] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, Physics Today, 26 (June 1996)

[6] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio and A.P. Fein, *Tunneling spectroscopy of the Si(111) 2x1 Surface*, Surface Science, **181**, 295 (1987)

[7] Ph. Ebert, *Rastersondenmikroskopie*, 29. Ferienkurs IFF Forschungzentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)

[8] C. Hamann und M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag (1991)

[9] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press (1994)

[10] K.H. Hellwege, *Einführung in die Festkörperphysik*, Springer-Verlag (1988)

[11] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York (1993)

[12] J. Bardeen, Phys. Rev. Letters, *Tunneling from a many-particle point of view*, **6**, 57 (1961)

[13] I. Giaever, *Energy gap in superconductors measured by electron tunneling*, Phys. Rev. Letters, **5**, 147 (1960)

[14] I. Giaever, *Electron tunneling between two superconductors*, Phys. Rev. Letters, **5**, 464 (1960)

[15] J. Nicol, S. Shapiro and P.H. Smith, *Direct measurement of the superconducting energy gap*, Phys. Rev. Letters, **5**, 461 (1960)

[16] S. Blügel, *Theorie der Rastertunnelmikroskopie*, 29. Ferienkurs IFF Forschungzentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)

[17] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Theory and Application for Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Letters, **50**, 1998 (1983)

[18] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B, **31**, 2, 805 (1985)

[19] N. John DiNardo, *Nanoscale Characterisation of Surfaces and Interfaces*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994)

[20] C.R. Leavens and G.C. Aers, *Tunneling current density within Tersoff and Hamann's theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B, **38**, 11, 7357 (1988)

[21] N.D. Lang, *Vacuum Tunneling Current from an Adsorbed Atom*, Phys. Rev. Letters, **55**, 2, 230 (1985)

[22] N.D. Lang, *Theory of Single-Atom Imaging in the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Letters, **56**, 11, 1164 (1986)

[23] R. Bernd, *Rastertunnelspektroskopie am Beispiel von Oberflächenzuständen*, 29. Ferienkurs IFF Forschungzentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)

[24] J.A. Stroscio and W.J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press, Inc. San Diego (1993)

[25] R.M. Feenstra, *Scanning tunneling spectroscopy*, Surface Science, **299/300**, 965 (1994)

[26] Omicron - Instruments for surface science, Manual: *The variable Temperature STM User's Guide* (1997)

[27] M.O. Watanabe and T. Kinno, *Preparation and charakterization of electrochemically etched Re tips for STM*, Applied Surface Science, **76/77**, 353 (1994)

[28] J.P. Ibe, P.P. Bey Jr., S.L. Brandow, R.A. Brizzolara, N.A. Burnham, D.P. DiLella, K.P. Lee, C.R.K. Marrian and R.J. Colton, *On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy*, J. Vac. Sci. Technology A, **8**, 4, 3570 (1990)

[29] R. Erlandsson, L. Olsson and P. Martensson, *Inequivalent atoms and imaging in ac-mode atomic-force microscopy of Si(111) 7×7*, Physical Review B, **54** (12), R 8309 (1996)

[30] S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **354**, 56 (1991)

[31] S. Iijima and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*, Nature, **363**, 603 (1993)

[32] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley and C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature, **391**, 59 (1998)

[33] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap and C.T. White, *Are Fullerene Tubules Metallic?*, Physical Review Letters, **68**, 5, 631 (1992)

[34] T. Pichler, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, A. Rinzler and R.E. Smalley, *Localized and Delocalized Electronic States in Single-Wall Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, **80**, 21, 4729 (1998)

[35] M.S. Dresselhaus, *New tricks with nanotubes*, Nature, **391**, 19 (1998)

[36] T.W. Ebbesen, *Carbon Nanotubes*, Annu. Rev. Mater. Sci., **24**, 235 (1994)

[37] D.L. Carroll, P.M. Ajayan and S. Curran, *Local electronic structure in ordered aggregates of carbon nanotubes: scanning tunneling microscopy / scanning tunneling spectroscopy study*, Journal of Materials Research, **13**, 9, 2389 (1998)

[38] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London (1998)

[39] N. Hamada, S. Sawada and A. Oshiyama, *New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules*, Physical Review Letters, **68**, 10, 1579 (1992)

[40] T.W. Odom, J.L. Huang, Ph. Kim, M. Ouyang and C.M. Lieber, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of single wall carbon nanotubes*, Journal of Materials Research, **13**, 9, 2380 (1998)

[41] C.T. White, D.H. Robertson and J.W. Mintmire, *Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules*, **47**, 9, 5485 (1993)

[42] C.L. Kane and E.J. Mele, *Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, **78**, 10, 1932 (1997)

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

[44] M.S. Dresselhaus, G.Dresselhaus and P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, Inc. (1995)

[45] A. Bettac, E. Gordesch, L. Köller, V. Rank and K.H. Meiwes-Broer, *Scanning Tunneling Spectroscopy of Deposited Metal Clusters*, Omicron Newsletter II/97 (1997)

[46] A. Bettac, L. Köller, V. Rank and K.H. Meiwes-Broer, *Scanning tunneling spectroscopy on deposited platinum clusters*, Surface Science, **402-404**, 475 (1998)

[47] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Solid $C_{60}$: a new form of carbon*, Nature, **347**, 354 (1990)

[48] C. Journet, P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*, Applied Physics A, **67**, 1 (1998)

[49] S. Eisebitt, A. Karl, W. Eberhardt, J.E. Fischer, C. Sathe, A. Agui and J. Nordgren, *Electronic structure of single-wall carbon nanotubes studied by resonant inelastic X-ray scattering*, Applied Physics A, **67**, 89 (1998)

[50] A.G. Rinzler, J.Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C.B. Huffman, F.J. Rodriguez-Macias, P.J. Boul, A.H. Lu, D. Heymann, D.T. Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund and R.E. Smalley, *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product and characterization*, Applied Physics A, **67**, 29 (1998)

[51] B. Kessler, *Kohlenstoff-Nanoröhren*, 29. Ferienkurs IFF Forschungzentrum Jülich, *Physik der Nanostrukturen* (1998)

[52] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Physical Review, **71**, 622 (1947)

[53] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Electronic structure of chiral graphene tubules*, Applied Physical Letters, **60**, 18, 2204 (1992)

[54] Ph. Lambin, A. Fonseca, J.P. Vigneron, J.B. Nagy and A.A. Lucas, *Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters, **245**, 85 (1995)

[55] C.H. Olk and J.P. Heremans, *Scanning tunneling spectroscopy of carbon nanotubes*, Journal of Materials Research, **9**, 2, 259 (1994)

[56] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes*, Science, **275**, 187 (1997)

[57] H. Yorikawa and S. Muramatsu, *Electronic structure charakteristic of carbon nanotubules*, Zeitschrift für Physik B, **104**, 71 (1997)

[58] J.W. Mintmire and C.T. White, *Universal Density of States for Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, **81**, 12, 2506 (1998)

[59] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Carbon fibers based on $C_{60}$ and their symmetry*, Physical Review B, **45**, 11, 6234 (1992)

[60] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Symmetry properties of chiral carbon nanotubes*, Physical Review B, **47**, 24, 16671 (1993)

[61] M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*, Advances in Physics, **30**, 2, 139 (1981)

[62] R.A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Electronic and Lattice Properties of Carbon Nanotubes*, Journal of the Physical Society of Japan, **63**, 6, 2252 (1994)

[63] W. Clauss, D.J. Bergeron and A.T. Johnson, *Atomic resolution STM imaging of a twisted single-wall carbon nanotube*, Physical Review B, **58**, 8, R4266 (1998)

[64] J. Lefebvre, R. Antonov and A.T. Johnson, *STM morphology study of ropes of single-wall carbon nanotubes*, Applied Physics A, **67**, 71 (1998)

[65] J.M. Cowley, P. Nikolaev, A. Thess and R.E. Smalley, *Electron nano-diffraction study of carbon single-walled nanotube ropes*, Chemical Physics Letters, **265**, 379 (1997)

[66] C. Dekker, S.J. Tans, M.H. Devoret, L.J. Geerlings, R.J.A. Groeneveld, L.C. Venema, J.W.G. Wildöer, A.R.M. Verschueren and A. Bezryadin, *Electronic properties of individual single-wall carbon nanotubes: transport and STM results*, Molecular Nanostructures, 467 World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (1998)

# Danksagung

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Elektronische Eigenschaften, die, in welcher Form auch immer, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Herrn PROF. DR. W. EBERHARDT danke ich dafür, daß er mir die Gelegenheit dazu gegeben hat, meine Diplomarbeit im Institut für Elektronische Eigenschaften anzufertigen.

Herrn PROF. DR. M. ABD-ELMEGUID danke ich für seine spontane Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn DR. STEFAN EISEBITT danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und Betreuung meiner Arbeit. Die Gespräche mit ihm haben viel zu meinem Verständnis über STM und STS beigetragen. Auch die gemeinsam verbrachten Meßstunden im Labor werden in guter Erinnerung bleiben.

Herrn GUNTHER KANN, der bei vielen Messungen mit Hand angelegt hat, danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Seine guten Ideen trugen oftmals zur Verbesserung der Messungen bei.

Herrn RICARDO SCHERER möchte ich für die gemeinsam verbrachte Zeit im Labor und die Einführung in die Welt der Rastertunnelmikroskopie zu Beginn meiner Arbeit danken.

Herrn BERND KÜPPER danke ich für seinen unermüdlichen Einsatz beim Umbau der UHV-Kammer und bei der Beschaffung dringend benötigter UHV-Teile. Für technische Fragen aller Art hatte er jederzeit ein offenes Ohr.

Herrn HEINZ PFEIFER danke ich für seinen Einsatz bezüglich der Elektronik der UHV-Kammer. Besonders danke ich ihm für seine tatkräftige Unterstützung bei der Reparatur der Ionengetterpumpe.

Herrn JÜRGEN LAUER möchte ich für sein Engagement bei allen Fragen und Problemen rund um den Macintosh danken.

Herrn CHRISTOPHER ZILKENS danke ich für unsere gemeinsam durchgeführten Praktikumsversuche und die gemeinsame Vorbereitung auf die Prüfungen während unserer Studienzeit. Vielen Dank auch für die Unterstützung beim Zusammenflanschen der UHV-Kammer.

Mein besonderer Dank gilt meinen ELTERN, die mich während meines gesamten Studiums stets unterstützt haben.

Forschungszentrum Jülich

Jül-3619
Dezember 1998
ISSN 0944-2952