

Vortrag zum Hauptseminar

SS 2008

Herstellung und Anwendungen 3-, 2-, und 1-dimensionaler Kohlenstoff Allotrope

Christian Mietze



	I	II	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIb	VIIIb	IB	IIB	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	1 H 1,007															2 He 4,002		
2	3 Li 6,941	4 Be 9,012									5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,00	8 O 15,99	9 F 18,99	10 Ne 20,17		
3	11 Na 22,98	12 Mg 24,30									13 Al 26,98	14 Si 28,08	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,94		
4	19 K 39,09	20 Ca 40,07	21 Sc 44,95	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 51,99	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,54	30 Zn 65,39	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,8
5	37 Rb 85,46	38 Sr 87,62	39 Y 88,90	40 Zr 91,22	41 Nb 92,90	42 Mo 95,94	43 Tc 98,90	44 Ru 101,0	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,8	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,7	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,2
6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3		72 Hf 178,4	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,0	79 Au 196,9	80 Hg 200,5	81 Tl 204,3	82 Pb 207,2	83 Bi 208,9	84 Po 208,9	85 At 209,9	86 Rn 222,0
7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0		104 Rf 261,1	105 Db 262,1	106 Sg 263,1	107 Bh 262,1	108 Hs 265	109 Mt 266	110 Ds 269	111 Uuu 272	112 Uub 277	©2003 periodensystem.info					
				57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140,9	60 Nd 144,2	61 Pm 146,9	62 Sm 150,3	63 Eu 151,9	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 162,5	67 Ho 164,9	68 Er 167,2	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 174,9
				89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 244,0	95 Am 243,0	96 Cm 247,0	97 Bk 247,0	98 Cf 251,0	99 Es 252,0	100 Fm 257,0	101 Md 258,0	102 No 259,1	103 Lr 260,1

<http://www.scan-systems.de/Design/periodensystem2.gif>

- Elementar oder komplexe Moleküle
- Wichtiger Bestandteil aller Lebewesen
- Fossile Brennstoffe
- Geologische Vorkommen (Diamant, Carbonatgestein)
- In Luft (CO_2)
- Mengenmäßig größter Teil in Gesteinskruste (Lithosphäre)

Inhalt

- 3-, 2- 1- und 0-dim. Allotrope
- Herstellung und Anwendung
- Zusammenfassung
- Ausblick

3-dimensionale Kohlenstoff Allotrope

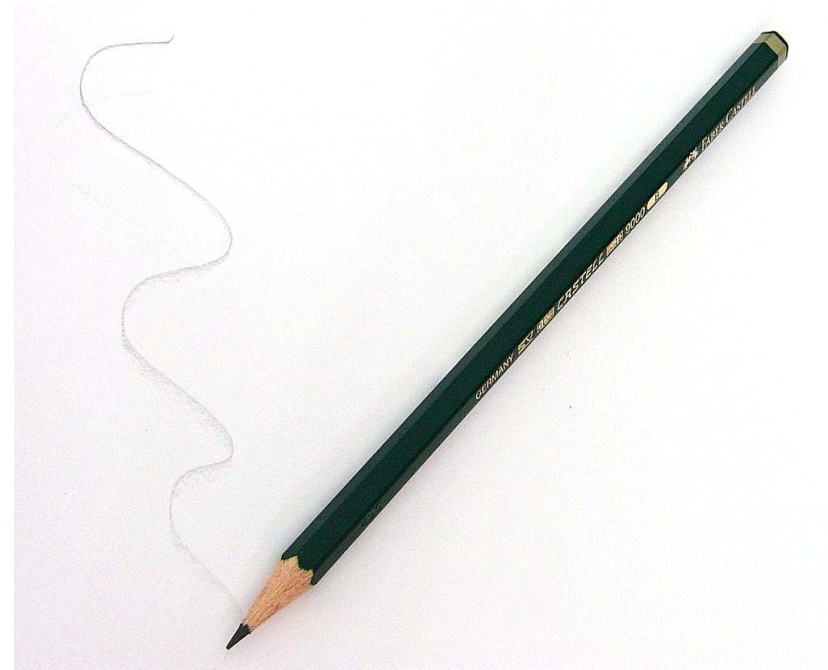


Diamant



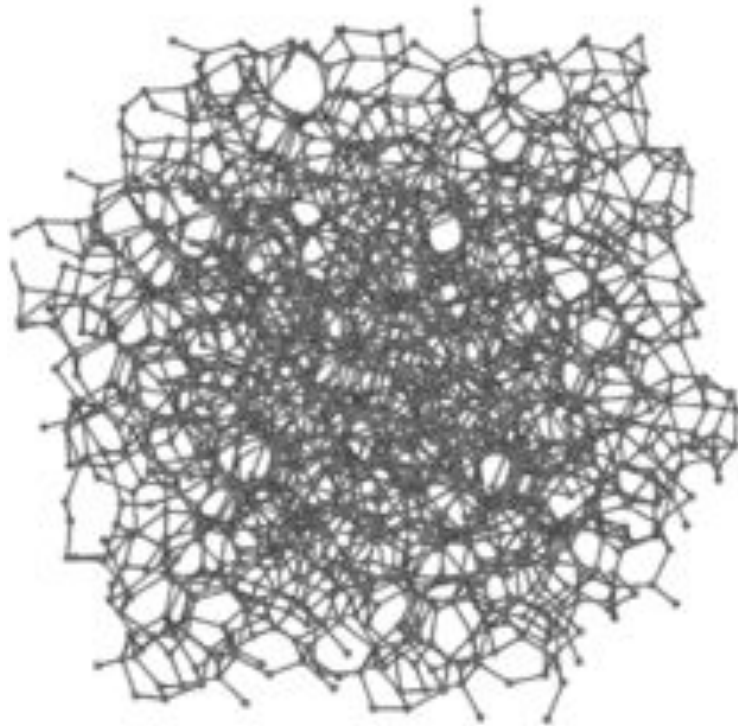
<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6f/Brillanten.jpg>

Graphit



<http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/23/Bleistift1.jpg/800px-Bleistift1.jpg>

Amorpher Kohlenstoff



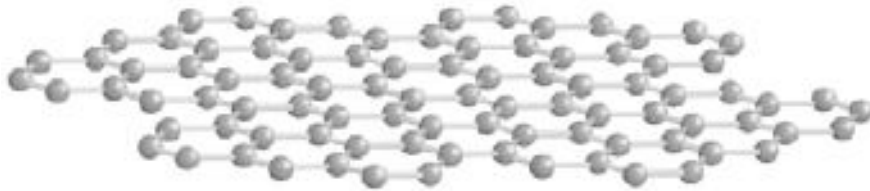
Nahezu beliebiges
Verhältnis an sp^2 : sp^3
Hybridisierungen



Materialeigenschaften
gehen fließend von
Graphit zu Diamant über

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/557px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png

2-dimensionale Kohlenstoff Allotrope



Katsnelson *et al.* *Materials Today* **10**, 20 (2007)

- Perfekt einatomare Schicht von Graphit (Basalebene)
- Hexagonale Struktur
- Berührungspunkte zwischen Leitungs- und Valenzband
- Lineare Energiedispersion

1-dimensionale Kohlenstoff Allotrope



Katsnelson *et al.* Materials Today **10**, 20 (2007)

- Kohlenstoffröhre,
Durchmesser ca.
1-150nm
- Längen bis zu mehreren
cm
- Wand aus aufgerolltem
Graphen
- Abschluss durch halbes
Fulleren

0-dimensionale Kohlenstoff Allotrope

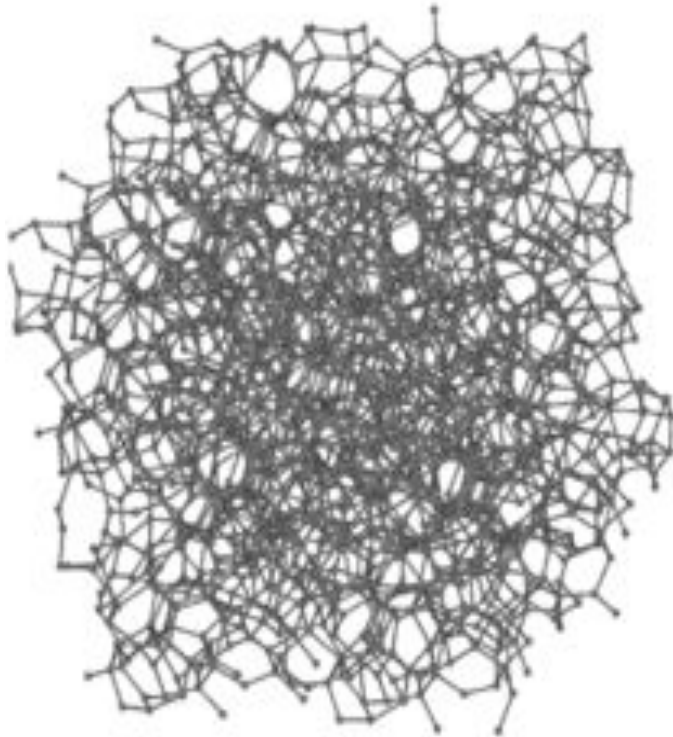


- sphärische Moleküle aus Kohlenstoffatomen
- Reguläres hexagonales Wabenmuster, zusammengesetzt aus 5- und 6-Ecken
- Bekanntester Vertreter C_{60} , Buckminster-Fulleren

Katsnelson *et al.* Materials Today **10**, 20 (2007)

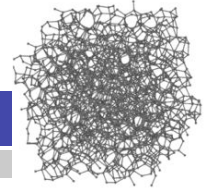


Anwendungen und Herstellungsverfahren 3-dimensionaler Kohlenstoff Allotrope



http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/557px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png

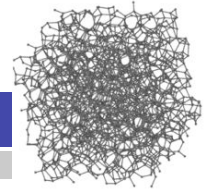
- Hoher Anteil an sp^3 -Hybridisierung – Diamond-like Carbon (DLC)
- Anwendung für magnetische und optische Datenspeicherung
- Längere Speicherung von Bier
- Beschichtungen gegen Abnutzung für Motorenteile, Rasierklingen, und Sonnenbrillen



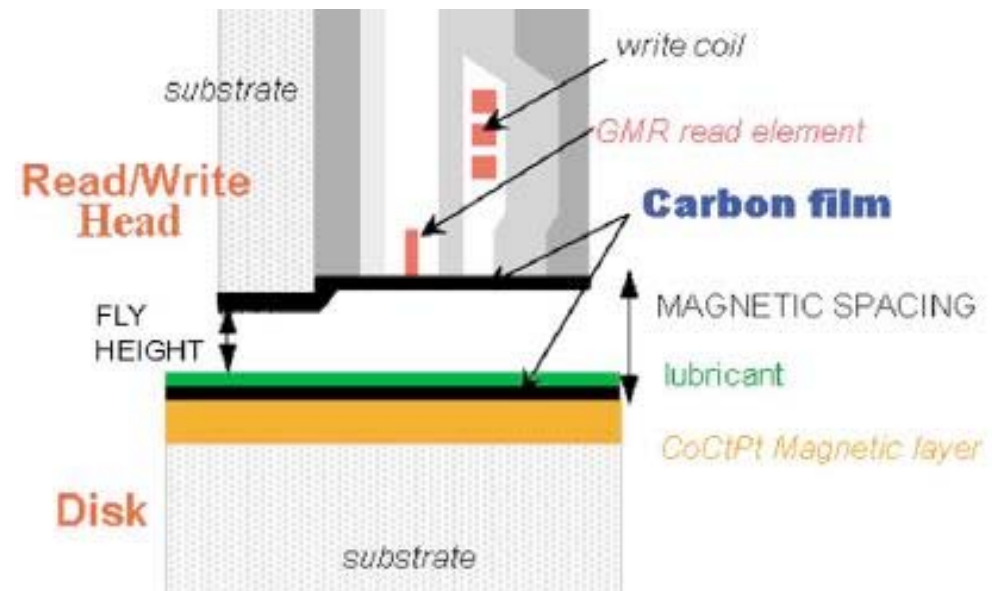
Familie der amorphen Kohlenstoffe

- Amorpher Kohlenstoff mit Wasserstoffanteil:
a-C:H
- Mit Stickstoffanteil:
a-C:N
- Mit Stickstoff- und Wasserstoffanteil:
a-C:H:N
- Tetrahedral amorpher Kohlenstoff:
ta-C (ta-C:H:N)
- Weitere Unterscheidung durch H- und N-Anteile

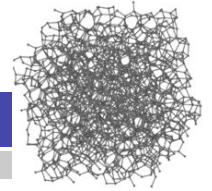
Magnetische Datenspeicherung



- Schutz vor Korrosion
- Schutz beim Crash
- Stabilität und geringe Adsorption
- Härte, hohe Elastizität, geringe Reibung
- Glätte, komplette Bedeckung, Reinheit
- Ungestörtheit der magnetischen Schicht

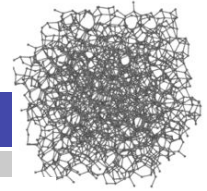


Casiraghi *et al.* *Materials Today* **10**, 44 (2007)

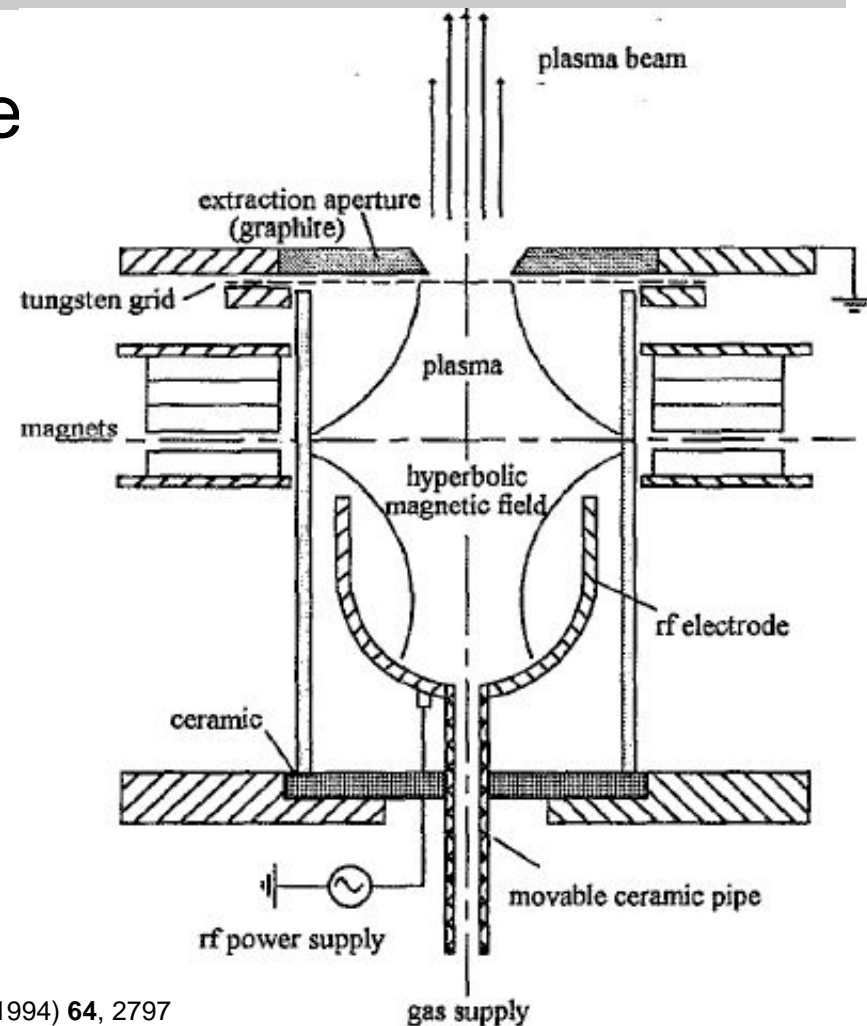


Geeignetes System

- Bisherige Schichtdicke von $\sim 4\text{nm}$ soll auf 1nm reduziert werden
- ta-C besser geeignet als bisheriges a-C
- Rauigkeit von ta-C sehr niedrig ($\sim 0,12\text{nm}$) unabhängig von Schichtdicke
- Größere Dichte von ta-C



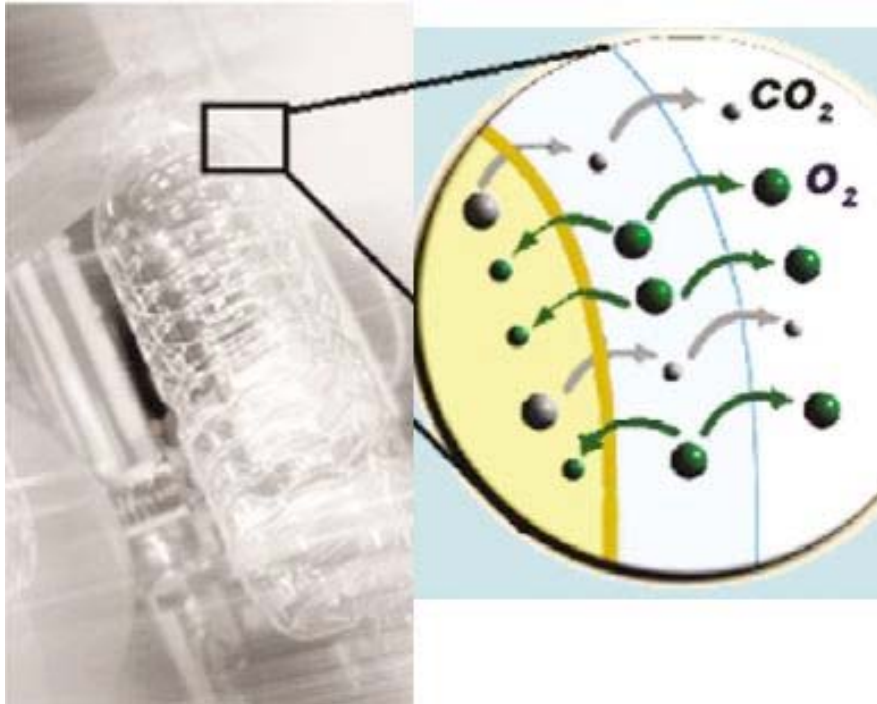
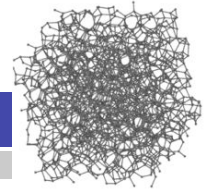
- Plasma Beam Source
- Ionenstrahl-
abscheidung
- Ballistisches
Auftreffen der Atome
- Thermische Diffusion
- Filter für große
Cluster



Weiler *et al.* Appl. Phys. Lett. (1994) 64, 2797

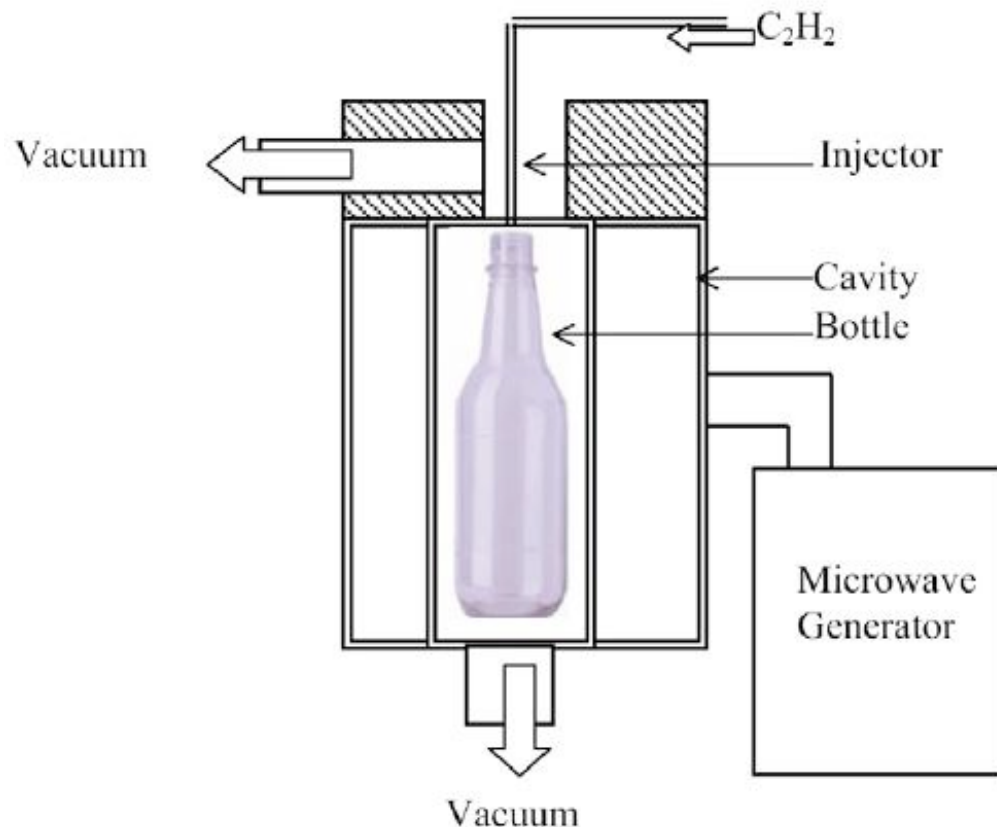
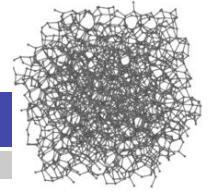


Bierspeicherung



Casiraghi *et al.* Materials Today **10**, 44 (2007)

- Polyethylenterephthalat hat endliche Permeabilität für Gase
 - Geeignete Innenbeschichtung gesucht
 - Recyclebar und unproblematisch im Kontakt mit Nahrung
 - Optisch transparent
 - Beschichtung mit α -C:H



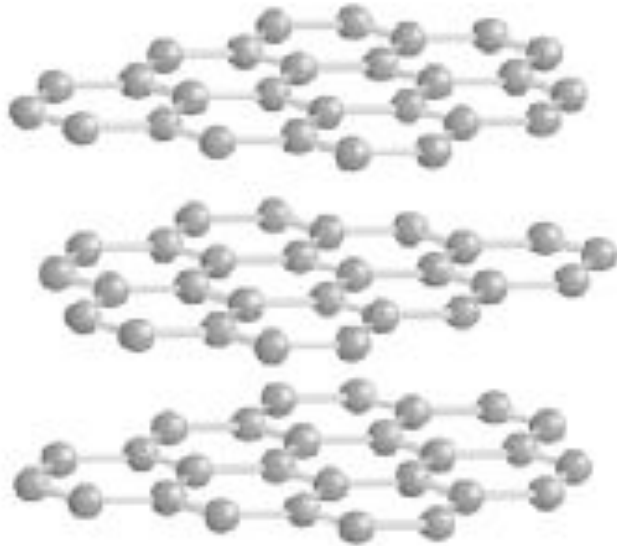
- Deposition von a-C:H Schichten zwischen 60 und 150nm
- Steigerung der Haltbarkeit
- Softdrinks von 10 auf 44 Wochen
- Bier von 4 auf 24 Wochen

Casiraghi *et al.* Materials Today **10**, 44 (2007)



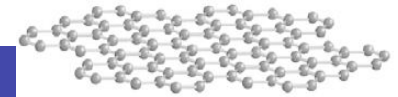
Herstellungsverfahren und Anwendungen 2-dimensionaler Kohlenstoff Allotrope

- Entdeckung 2004 durch Geim und Novoselov
- Theoretisch sehr gut verstandenes Materialsystem (Ausgangspunkt für Berechnungen an Graphit)
- 2-dimensionale Kristalle theoretisch nicht stabil (Mermin-Wagner Theorem)
- Heute sehr großes experimentelles Interesse
- Einzigartige Eigenschaften (Bandstruktur)



Katsnelson *et al.* Materials Today **10**, 20 (2007)

- Bindungsenergie in der Schicht $4,3\text{eV}$
- Zwischen den Schichten nur $0,07\text{eV}$
- Schichten sollten sich leicht ablösen lassen
- Erster Durchbruch mit Hilfe von Tesafilm auf Graphit
- Klebende Flocken auf Siliziumoxid-Substrat aufgebracht
- Identifikation einatomarer Schicht stellte Schwierigkeit dar



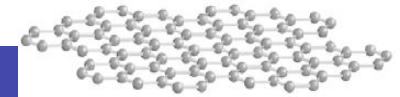
Epitaktisches Wachstum auf SiC

- Ausgereifter als Tesafilm
- Schwierig genau eine Schicht zu wachsen

Wachstumsschritte:

1. Glätten der Oberfläche
2. Aufheizen des Substrats
3. Silizium verlässt Oberfläche und zurückbleibender Kohlenstoff rekonstruiert zu Graphen
4. Charakterisierung durch LEED und Röntgenbeugung

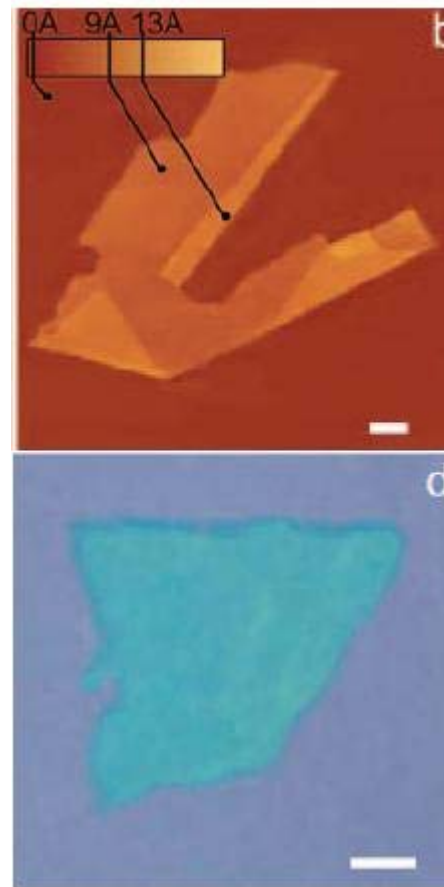
Claire Berger *et al.* Physica Status Solidi A 204 (6), 1746-1750 (2007)



Mikromechanisches Spalten

Wachstumsschritte:

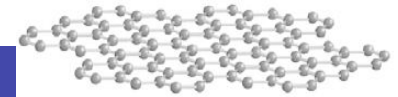
1. Reiben von zwei Graphit Kristallen aneinander
2. Unter den entstehenden Flocken sind immer auch 2-dim. Kristalle
3. 2-dim. Kristalle auf oxidiertem Silizium sichtbar



AFM-Aufnahme von Graphen auf oxidiertem Silizium

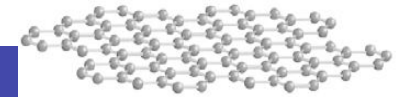
Aufnahme eines 2-dim. Kristalls auf oxidiertem Silizium mit optischem Mikroskop

Novoselov, K. S., et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (2005) **102**, 10451

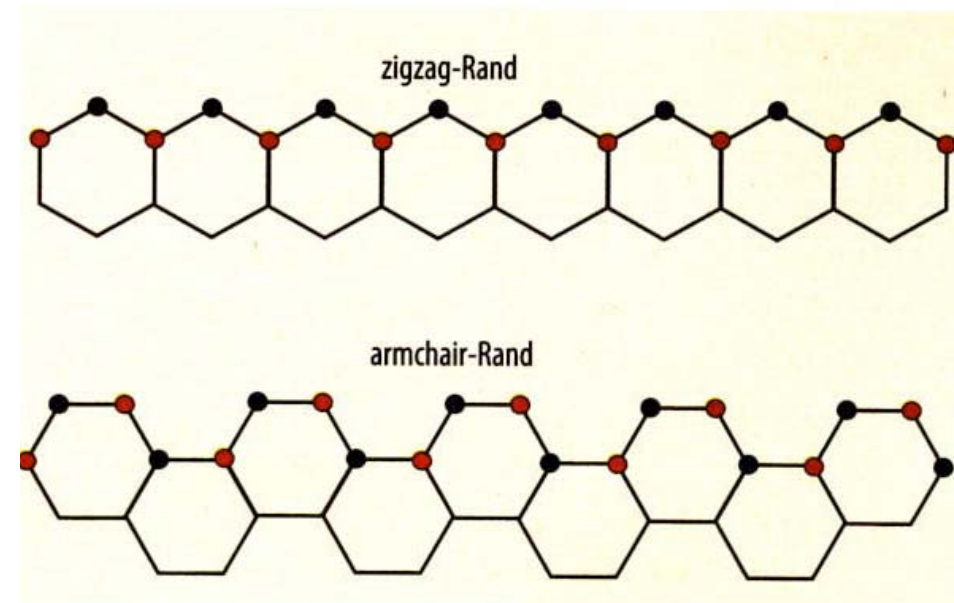


Überblick

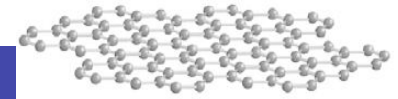
- Graphen Feldeffektransistoren basierend auf Quantendots und pn-Übergängen (hohe Beweglichkeit)
- Spin-Ventile aufgrund von niedriger Spin-Bahn Kopplung
- Supraleitende FETs
- Massesensoren
- **Quanten-Bit**



- Elektronen in Graphen besitzen Spin- und Valley-Quantenzahl
- Valley-QZ sehr stabil, daher für Anwendungen geeignet
- Spin-Relaxation und Dephasierungszeiten in Graphen sehr groß (Material für Spintronik)
- Zwei Geometrien geeignet für Anwendungen

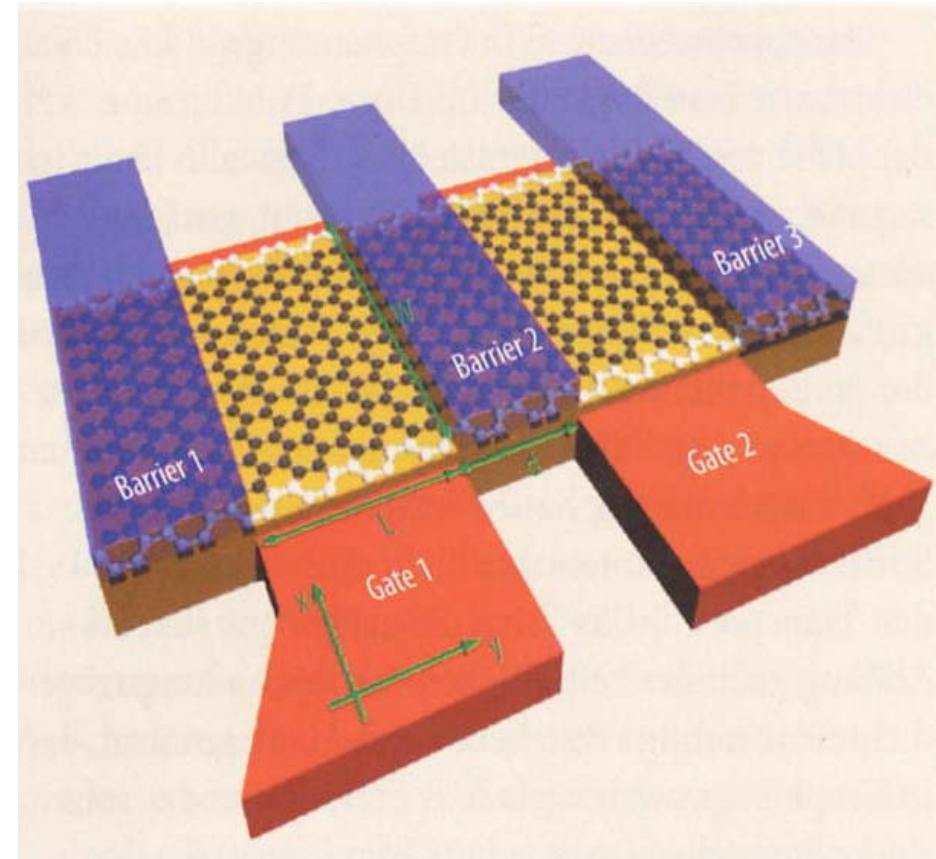


Trauzettel *Physik Journal* (2007) 6, 39



Relaxation und Dephasierungszeiten abhängig von:

- Spin-Bahn-Kopplung
- Elektron-Phonon-Kopplung
- Schwach in Graphen
- Hyperfeinwechselwirkung von Spin und Kernspin
- Graphen zu 99% ^{12}C , kein Kernspin



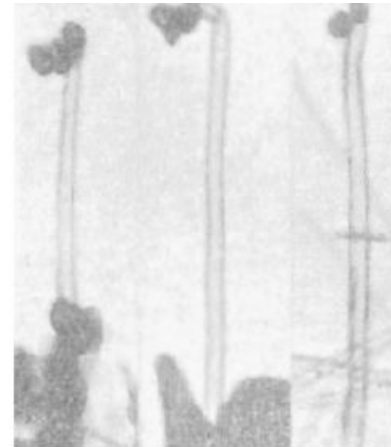
Trauzettel *Physik Journal* (2007) 6, 39



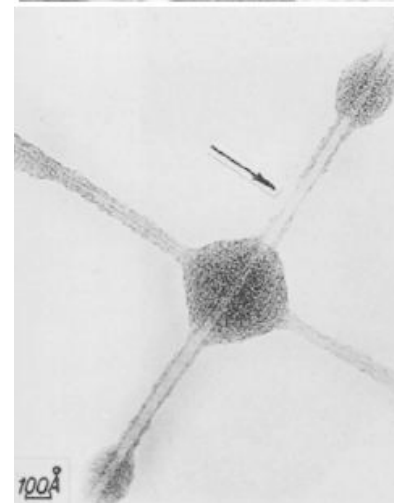
Herstellungsverfahren und Anwendungen 1-dimensionaler Kohlenstoff Allotrope



- Erste Kohlenstoffdrähte schon um 1950 hergestellt
- Um 1970 die ersten ein- oder zweiwandigen Nanoröhren
- Elektronenmikroskope ab da geeignet um Nanoröhren zu untersuchen
- Multi Wall Nano Tubes (MWNT)
- Single Wall Nano Tubes (SWNT)



Radushkevich, L. V., und
Lukyanovich, V. M.,
Zurn. Fisc. Chim. (1952) **26**, 88

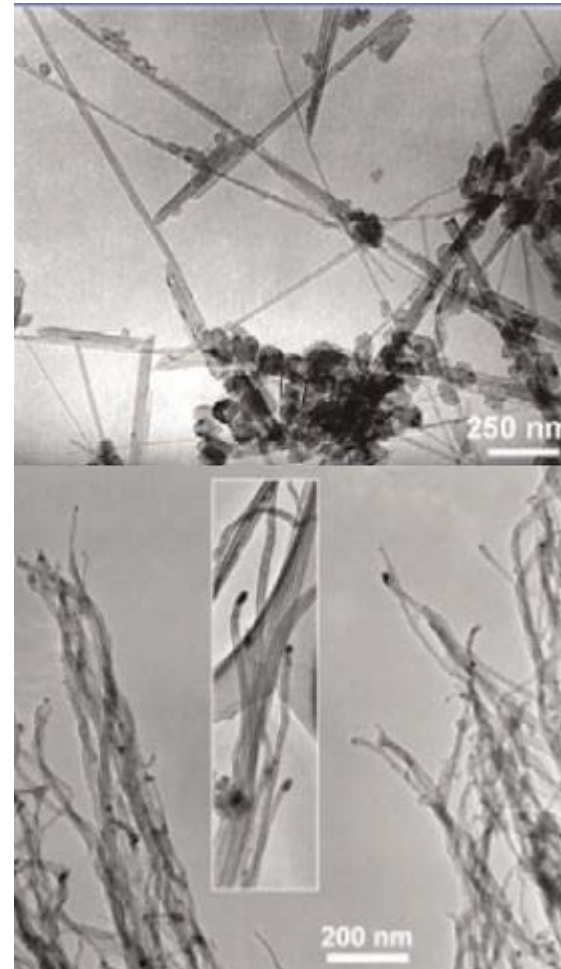


Oberlin, A., *et al.*,
J. Cryst. Growth (1976) **32**, 335



Herstellungsverfahren:

- Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphitelektroden unter Heliumatmosphäre
- Laser-Verdampfen von Graphit
- Ergebnis MWNTs und SWNTs mit entsprechenden Katalysatoren
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- MWNTs bei niedrigen Temperaturen und SWNTs bei höheren



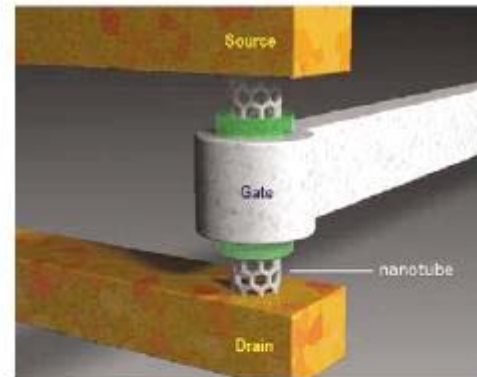
Terrones, *et al.*, *Nanotubes: A revolution in materials science and electronics.*, Springer Verlag, Berlin (1999) **199**, 189

Grobert, *et al.*, *Appl. Phys. A* (2000) **70**,175

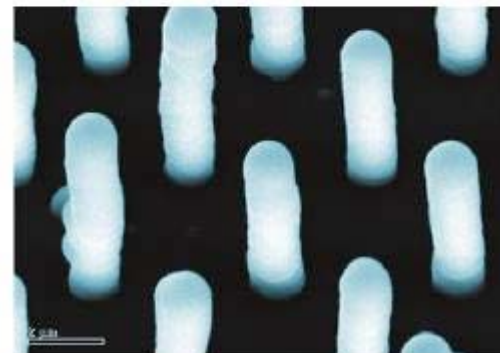


Anwendungen:

- Feldeffekttransistoren (ballistischer Transport)
- Niederohmige Verbindungen in integrierten Schaltkreisen (hohe Stromdichten) aufgrund der starken C-C Bindungen
- Metallische NTs
- Abhängig von Struktur metallische oder Halbleitende NTs



Grobert Materials
Today 10, 28 (2007)



[www.ipt.arc.nasa.gov/
Graphics/interconnects_2.jpg](http://www.ipt.arc.nasa.gov/Graphics/interconnects_2.jpg)



Zusammenfassung

- Kohlenstoff als vielseitiges und wandlungsfähiges Element
- Amorpher Kohlenstoff für die verschiedensten Schutzbeschichtungen (PET-Flaschen, DVDs, Festplatten)
- Graphen einfach herzustellender 2dim. Kristall mit einzigartigen Eigenschaften und zukünftigen Anwendungen (Qubit, Massesensor)
- Kohlenstoff-Nanoröhrchen bereits in großtechnischer und kommerzieller Herstellung

- 3D: Verbesserungen der Fertigungsmethoden für Großindustriellen Einsatz
- 2D: Untersuchungen unabhängig vom Substrat (epitaktisch gewachsenes Graphen)
- 1D: Einheitliche Charakterisierungsmethoden kommerziell hergestellter Nanoröhrchen um einheitliche Qualität zu gewährleisten
- Kohlenstoff Allotrope bieten viele Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen

- Katsnelson *et al.* *Materials Today* **10**, 20 (2007)
- Grobert *et al.*, *Materials Today* **10**, 28 (2007)
- Casiraghi *et al.* *Materials Today* **10**, 44 (2007)
- Sakhaee-Pour *et al.* *Solid State Communications* **145**, 168
- Nilsson *et al.* (2006), arxiv.org/pdf/cond-mat/0607343
- Novoselov *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (2005) **102**, 10451
- Novoselov *et al.*, *Science* (2004) **306**, 197
- Casiraghi *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2003) **91**, 226104
- Spaeth *et al.*, *Diamond Relat. Mater.* (1997) **6**, 626
- Veerasamy *et al.*, *Phys.Rev.B* (1993) **48**, 17954
- Kleinsorge *et al.*, *J. Appl. Phys.* (2000) **88**, 1149
- Weiler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (1998) **1314**, 72
- Weiler *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (1994) **64**, 2797
- Weiler *et al.*, *Phys.Rev.B* (1996) **53**, 1594
- Avouris *et al.* *Materials Today* (2006) **9**, 46
- Trauzettel *Physik Journal* (2007) **6**, 39
- Claire Berger *et. al.* *Physica Status Solidi A* 204 (6), 1746-1750 (2007)
- Wikipedia, www.wikipedia.de

Vielen Dank für die
Aufmerksamkeit!