

**Synthese, zweidimensionale Anordnung und
Feldemissionseigenschaften von
Kohlenstoffröhren**

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg Essen

von

Jörg Engstler

aus Essen

Essen 2003

Vorsitzender: Prof. Dr. P. Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. J. J. Schneider

2. Gutachter: Prof. Dr. E. Hasselbrink

Tag der mündlichen Prüfung: 03.06.2003

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider, Institut für Chemie/Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, danke ich für das Ermöglichen dieser Arbeit, zahlreiche Anregungen und ständige Diskussionsbereitschaft während des Fortgangs.

Herrn Prof. Dr. E. Hasselbrink, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg Essen, danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Prof. Dr. G. Müller, Dr. B. Günther, F. Kaldasch und Dipl.-Phys. D. Lysenkov, Institut für Physik, Bergische Universität Wuppertal, danke ich für die Durchführung der Feldemissionsuntersuchungen.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid und Herrn Dr. W. Meyer-Zaika, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg Essen, Herrn Prof. Dr. F. Hofer und Herrn Dipl.-Ing. C. Mitterbauer, Felmi-ZFE Graz, danke ich für die Durchführung der TEM-Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Ing. H. Kreuzfelder und Herrn Prof. Dr. Dr. habil. M. J. Setzer, Institut für Materialwissenschaften und Bauphysik, Universität Duisburg Essen sowie Herrn Dr. M. Schmied, Felmi-ZFE Graz, danke ich für die Durchführung von SEM-Untersuchungen.

Herrn Dr. S. Franzka, Institut für Physikalische Chemie, Universität Duisburg Essen, danke ich für die Durchführung der AFM-Untersuchungen.

Herrn Dr. T. Schöberl, Erich-Schmidt-Institut für Materialwissenschaften, Österreichische Akademie der Wissenschaften, Leoben, danken ich für die Durchführung der Nanoindenter-Experimente.

Herrn Dr. D. Wolf, T-Systems, Mülheim a. d. Ruhr, danke ich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. D. Spickermann, Losan Pharma, Freiburg, danke ich für die Darstellung verschiedener molekularer Vorläufer und die ständige Diskussionsbereitschaft während des Fortgangs dieser Arbeit.

Herrn K. P. Budna, Institut für Chemie/Anorganische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz, danke ich für die Herstellung von Al_2O_3 -Membranen und zahlreiche Gespräche.

Ich danke Frau Mag. K. Decker und den Herren Dr. W. Schaap, S. Tockner und J. Schachner, die es verstanden haben, mich während meiner Forschungsaufenthalte in Graz immer wieder zu motivieren und mir diese Zeit persönlich sehr erleichtert haben.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen an der Universität Duisburg Essen und der Karl-Franzens-Universität Graz danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und Anregungen während des Fortgangs dieser Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner ganzen Familie, die mich zu jeder Zeit meines Lebens unterstützt haben.

Ich versichere, daß ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, und die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben sind.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2000 bis März 2003 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg Essen und am Institut für Chemie/Anorganische Chemie der Karl-Franzens-Universität Graz angefertigt. Diese Dissertation hat noch keiner Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen. Abgesehen von den unten angegebenen Teilpublikationen ist diese Dissertation noch nicht veröffentlicht worden.

Liste der Publikationen und Tagungsbeiträge

Zeitschriftenbeiträge:

J. J. Schneider, J. Engstler, S. Franzka, K. Hofmann, B. Albert, J. Ensling, P. Gütlich, P. Hildebrandt, S. Döpner, W. Pfleging, B. Günther, G. Müller, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2888.

B. Günther, A. Goehl, G. Müller, J. Engstler, J. J. Schneider, *Proceedings IVMC 2000*, Guangzhou, **2000**, 207.

B. Günther, F. Kaldasch, G. Müller, J. Engstler, J. J. Schneider, *Proceedings IVMC 2001*, Davis, **2001**, 25.

B. Günther, F. Kaldasch, G. Müller, J. Engstler, J. J. Schneider, *Proceedings IVMC 2002*, Lyon, **2002**, in press.

Patente:

J. J. Schneider, J. Engstler, *DE 100 09 991 A 1*.

Posterbeiträge:

NATO-ASI Conference on „Carbon Nanotubes and Filaments: Common Origins, Differing Applications?“, 19.06. – 30.06.2000, Budapest, Ungarn

J. J. Schneider, J. Engstler, W. Pfleging

“Carbon Nanotube Fibers: Catalytic Formation, Physical Properties, 2-D-Alignment and Geometric Structuring“

Nanotube 2001, 22.07. – 25.07.2001, Potsdam, Deutschland

J. J. Schneider, J. Engstler, G. Müller, B. Günther, F. Hofer, C. Mitterbauer

„Aligned Isolated Carbon Nanotubes. Materials for Cold Cathode Field Emitters.“

Dreiländertagung für Elektronenmikroskopie 2001, 09.09. – 14.09.2001, Innsbruck, Österreich

J. J. Schneider, J. Engstler, G. Müller, B. Günther, F. Hofer, C. Mitterbauer

„Synthesis and Microscopy Studies of Aligned Isolated Carbon Nanotubes. Materials for Cold Cathode Field Emitters.“

GDCH Jahrestagung Chemie 2001, 23.09. – 29.09.2001, Würzburg, Deutschland

J. J. Schneider, J. Engstler, G. Müller, B. Günther, F. Hofer, C. Mitterbauer

„Aligned Isolated Carbon Nanotubes. Materials for Cold Cathode Field Emitters.“

Nanotube 2002, 06.07. – 11.07.2002, Boston, USA

J. J. Schneider, J. Engstler, D. Spickermann, G. Müller, B. Günther, F. Kaldasch, F. Hofer, C. Mitterbauer

„Field Emission of Doped Carbon Nanotubes“

10. Österreichische Chemietage, 17.09. – 19.09.2002, Linz, Österreich

J. J. Schneider, J. Engstler, D. Spickermann, G. Müller, B. Günther, F. Kaldasch, F. Hofer, C. Mitterbauer

„Field Emission of Doped Carbon Nanotubes“

Vorträge:

9. Österreichische Chemietage 25.09. – 27.09.2000, Innsbruck, Österreich

J. Engstler, J. J. Schneider

“Carbon Nanotube Fibers: Catalytic Formation, Physical Properties, 2-D-Alignment and Geometric Structuring“

10. Österreichische Chemietage, 17.09. – 19.09.2002, Linz, Österreich

J. Engstler, J. J. Schneider, K. P. Budna

„Vom Molekül zum Material: Synthese anorganischer Funktionsmaterialien in Mesoporen“

"There comes a time when the mind takes a higher plane of knowledge but can never prove how it got there. All great discoveries have involved such a leap. The important thing is not to stop questioning."

A. Einstein

Meinen Eltern.

Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden werden, wenn dies nicht anders erläutert, die folgenden Abkürzungen verwendet:

Allgemein:

λ	Wellenlänge
Abb.	Abbildung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <u>a</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscopy)
AG	Arbeitsgruppe
al.	alias
CCD	<u>c</u> harge <u>c</u> oupled <u>d</u> evice
CTEM	Konventionelle Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <u>c</u> onventional <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
CVD	Chemische Dampfphasenabscheidung (engl.: <u>c</u> hemical <u>v</u> apor <u>d</u> eposition)
d	Abstand
DC	Wechselstrom (engl.: <u>d</u> irect <u>c</u> urrent)
d. h.	<u>d</u> as <u>h</u> eißt
E	elektrisches Feld
EDX	Energiedispersive Röntgenspektrometrie (engl.: <u>e</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray analysis)
EELS	Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (engl.: <u>E</u> lectron <u>e</u> nergy <u>l</u> oss <u>s</u> pectroscopy)
EFTEM	Energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <u>e</u> nergy <u>f</u> iltered <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
E_{ON}	Einsatzfeldstärke
Fc	1-Ferrocenyl-
FE	<u>F</u> eld <u>e</u> mission
FED	<u>F</u> eld <u>e</u> missions <u>d</u> isplay
FERM	<u>F</u> eld <u>e</u> missions <u>r</u> aster <u>m</u> ikroskop
FN	<u>F</u> owler- <u>N</u> ordheim
HOPG	<u>h</u> ighly <u>o</u> riented <u>p</u> yrolytic <u>g</u> raphite
HRSEM	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <u>h</u> igh <u>r</u> esolution <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <u>h</u> igh <u>r</u> esolution <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)

I	Stromstärke
i. a.	im <u>a</u> llgemeinen
IMLS	<u>I</u> ntegrale <u>M</u> eßapparatur mit <u>L</u> euchts <u>ch</u> irm
ITO	<u>I</u> ndium <u>T</u> in <u>O</u> xide
j	Stromdichte
Kap.	Kapitel
Mass-%	Massenprozent
max.	maximal
Me	Methyl-
min.	minimal
Min.	Minuten
n. b.	<u>n</u> icht <u>b</u> erechnet
p. a.	<u>p</u> ro <u>a</u> nalysi
PP	<u>P</u> olypropylen
s.	siehe
S.	Seite
sec	sekundär
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: <u>s</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
T	Temperatur
t	Zeit
Tab.	Tabelle
<i>tert.</i>	tertiär
U	Spannung
u. U.	<u>u</u> nter <u>U</u> mständen
UHV	<u>U</u> ltra <u>h</u> och <u>y</u> akuum
VE	<u>v</u> ollständig <u>e</u> ntionisiert
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <u>X</u> - <u>r</u> ay <u>d</u> iffraction)

Einheiten:

A	Ampere
Å	Angström
C	Celsius
g	Gramm
K	Kelvin
L	Liter
M	Mol·L ⁻¹
m	Meter
V	Volt

Präfixe:

μ	micro-
c	zenti-
G	giga-
k	kilo-
m	milli-
M	mega-
n	nano-
p	pico-

Inhaltsverzeichnis

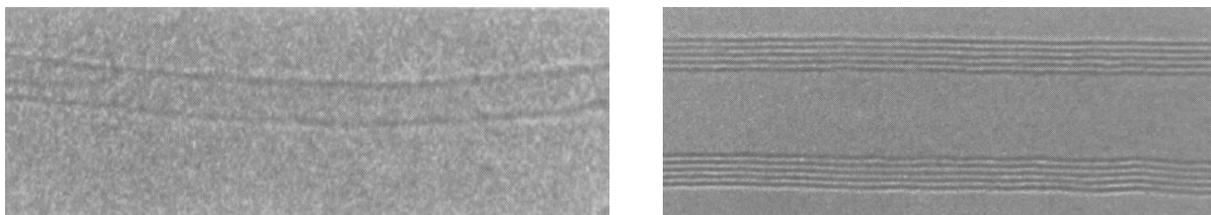
Danksagungen	III
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Inhaltsverzeichnis	XI
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
2 Allgemeiner Teil	4
2.1 <i>Allotrope Formen des Kohlenstoffs</i>	4
2.2 <i>Kohlenstoffnanoröhren</i>	5
2.3 <i>Bildungsmechanismus</i>	9
2.3.1 Charakterisierung von Kohlenstoffröhren	11
2.3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	11
2.3.1.2 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)	12
2.3.1.3 Energiegefilterte TEM (EFTEM)	13
2.3.1.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	13
2.3.1.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)	15
2.4 <i>Anordnung von Kohlenstoffröhren</i>	16
2.4.1 Mesoporöses Aluminiumoxid	17
2.5 <i>Feldemission</i>	20
2.5.1 Generelle Aspekte der Feldemission	20
2.5.2 Feldemission aus Kohlenstoffröhren	22
2.5.3 Feldemission aus in porösem Al ₂ O ₃ angeordneten Kohlenstoffröhren	24
2.5.4 Generelle Untersuchungsmethoden zur Feldemission an Kohlenstoffröhren	26
2.5.4.1 Integrale Meßapparatur mit Leuchtschirm (IMLS)	26
2.5.4.2 Feldemissionsrastermikroskop (FERM)	27
2.6 <i>Untersuchungsmethoden zur Bestimmung mechanischer Stabilitäten von Oberflächen im Nanometerbereich</i>	28
2.7 <i>Chemische Dampfphasenabscheidung (CVD)</i>	29

3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	<i>Anordnung von Kohlenstoffröhren</i>	31
3.2	<i>Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über Katalysatorpartikeln</i>	35
3.2.1	Bisherige Untersuchungen der Morphologie	36
3.2.2	Weiterführende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit	38
3.2.2.1	AFM-Untersuchungen	38
3.2.2.2	Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von gefüllten Kohlenstoffröhren mit einem Nanoindenter	42
3.3	<i>Darstellung von Kohlenstoffröhren aus Einstufenvorläufern</i>	45
3.3.1	Morphologien	46
3.3.1.1	Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse eines Gemisches aus Ferrocen und Decacyclen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	57
3.3.1.2	Darstellung von Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFc})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	60
3.3.2	Feldemissionsuntersuchungen	65
3.3.2.1	Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Chromocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	65
3.3.2.2	Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Nickelocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	67
3.3.2.3	Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Cobaltocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	69
3.3.2.4	Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFc})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	70
3.3.2.5	Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse eines Gemisches von Ferrocen/Decacyclen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß	72

3.4	<i>Studien zur Verbesserung der Feldemission an in poröses Al₂O₃ eingebetteten Kohlenstoffröhren</i>	80
3.4.1	Experimente mit einer Lochmaske	82
3.4.2	Experimente zum Verschuß der Porenoberfläche mit Al ₂ O ₃	83
3.4.2.1	Untersuchungen zur Abscheidung von Al ₂ O ₃ mittels Aluminium-sec-butylat Quelle	84
3.4.2.2	Untersuchungen zur Abscheidung von Al ₂ O ₃ mittels Aluminium-sec-butylat Quelle durch CVD	93
4	Zusammenfassung	109
5	Experimenteller Teil	113
5.1	<i>Liste der verwendeten Geräte</i>	113
5.2	<i>Experimenteller Aufbau der zur Synthese von Kohlenstoffröhren verwendeten CVD-Apparatur</i>	114
5.3	<i>Beladung einer Membran mit Fe(NO₃)₃</i>	115
5.4	<i>Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen</i>	115
5.5	<i>Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse metallorganischer Einstufenvorläufer</i>	116
5.6	<i>CVD-Abscheidung von Al₂O₃ auf einer Al₂O₃-Membran</i>	117
5.7	<i>Präparation der Proben für SEM-Untersuchungen</i>	117
5.8	<i>Präparation der Proben für TEM-Untersuchungen</i>	118
5.9	<i>Präparation der Proben für AFM-, bzw. Nanoindenter-Untersuchungen</i>	118
6	Literatur	119
7	Anhang	124

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für lange Zeit waren nur zwei allotrope Formen des Kohlenstoffs bekannt, Graphit und Diamant. Mit der Entdeckung der Fullerene 1985 durch *Smalley, Kroto, Curl et al.* (Nobelpreis 1996) kam eine dritte Modifikation hinzu.^[1] 1991 entdeckte *Iijima* bei der Herstellung von Fullerenen im Lichtbogen die Entstehung von Kohlenstoffnanoröhren.^[2] Dabei entstanden diese Röhren überwiegend im Kathodenabbrand. In späteren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß dieses Material auch durch Laserverdampfung eines Graphitstabes und durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen über einem Katalysator im Prozeß der chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD) darstellbar ist. Das Grundmotiv von Kohlenstoffröhren ist eine Graphitschicht, die zu einer Röhre zusammengeslossen ist. Generell unterscheidet man zwischen einwandigen Kohlenstoffröhren (Abb. 1.1 a), die nur aus einer einzelnen Graphitschicht bestehen, und mehrwandigen Kohlenstoffröhren (Abb. 1.1 b), die aus mehreren ineinander geschachtelten Röhren bestehen.



a)

b)

Abb. 1.1: TEM-Aufnahmen einer a.) einwandigen und b.) mehrwandigen Kohlenstoffröhre.^[2]

Beiden gemeinsam ist, daß sie ein großes Länge zu Durchmesser Verhältnis (aspect ratio) besitzen. Dies macht sie für viele physikalische Anwendungen interessant. In diesem Zusammenhang ist der Effekt der Feldemission (FE) von besonderem Interesse. Hierbei treten Elektronen bei Anlegen eines hohen elektrischen Feldes ($10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$) schon bei sehr geringen Spannungen aus einem Material aus. Voraussetzung ist, daß das Material einen sehr geringen Durchmesser besitzt (10^{-9} m).^[3] Eine charakteristische Größe ist die Einsatzfeldstärke E_{ON} . Sie gibt an, bei welcher Spannung pro μm ein Material bei bekanntem Feld beginnt Elektronen zu emittieren. Im Zusammenhang mit Kohlenstoffmaterialien sind häufig Untersuchungen an Diamantspitzen durchgeführt worden.^[4] Hier zeigte sich, daß Einsatzfeldstärken von $30 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ erreicht werden können.^[5] Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren zeigten, daß hier Einsatzfeldstärken von $0.8 - 3.5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$

erreicht werden können.^[6] Mit diesen geringen Werten erscheinen Kohlenstoffröhren vielversprechende Materialien für eine kommerzielle Anwendung zu sein. Eine mögliche Anwendung stellt dabei die Entwicklung eines Feldemissionsdisplays (FED) dar. Um dieses Ziel zu erreichen, ist eine großflächige Anordnung der Kohlenstoffröhren notwendig. Dies ist generell auf zwei Wegen möglich. Einerseits kann ein postpräparativer Weg gewählt werden. Hierbei wird das Material zuerst ungeordnet hergestellt und dann in eine Matrix eingebettet.^[7] Andererseits ist auch die in situ Verwendung eines Träger- bzw. Templatmaterials möglich, auf, bzw. in dem die Röhren angeordnet werden.^[8] Beide Verfahren sind in der Literatur bekannt. Im Zusammenhang mit FE hat sich die in situ Methode als die meist gebräuchliche erwiesen. Berücksichtigt man die Reaktionstemperaturen der verschiedenen Verfahren, so ist festzustellen, daß sowohl im Lichtbogen, als auch bei der Laserverdampfung, diese im Bereich einiger tausend Grad Celsius liegen. Dies schließt die Verwendung von Träger- und Templatmaterialien aus, da diese sofort verbrennen würden. Bei der CVD werden Kohlenwasserstoffe über einem Katalysator bei Temperaturen zwischen 500 – 1400 °C zersetzt. Da die Temperaturen bei diesem Verfahren wesentlich geringer sind, können hier verschiedene Materialien zur Anordnung verwendet werden.^[8] Es können metallische oder oxidische – also anorganische – Materialien eingesetzt werden. In der Literatur finden verschiedene Materialien Verwendung.^[8] Für die Entwicklung großflächiger FEDs hat sich von *Martin et al.* erstmals verwendetes elektrochemisch hergestelltes Al₂O₃ als vielversprechendes Templat erwiesen.^[9] Hierbei handelt es sich um eine selbstorganisierte poröse Struktur, welche eine parallel Porenanordnung und eine exakt einstellbaren Porenradius besitzt. Im Gegensatz zu porösen Materialien wie Zeolithen, die als Pulver anfallen, besitzt dieses Material eine kompakte, zusammenhängende Struktur, die auch über mehrere cm² erhalten werden kann. In Hinsicht auf FE-Untersuchungen ergibt sich somit die Möglichkeit einer großflächigen, selbsttragenden, definierten Anordnung von Kohlenstoffröhren. Durch die Einbettung der Röhren in die Poren ergibt sich weiterhin, daß die Röhren voneinander elektrisch isoliert sind, was sich bei freistehenden Strukturen als problematisch hinsichtlich Degradation erwiesen hat.^[10]

Im Rahmen meiner vorausgegangenen Diplomarbeit konnte ich zeigen, daß unter Verwendung von porösem Al₂O₃ eine Anordnung von Kohlenstoffröhren in einem CVD-Prozeß erhalten werden kann.^[11] Hier wurden einerseits mit

Kohlenstoffnanoröhren gefüllte Röhren mit einem Durchmesser von 200 nm hergestellt, andererseits gelang es in orientierenden Versuchen, mit Einstufenvorläufern, metalldotierte Kohlenstoffröhren zu erhalten. Bei diesen Einstufenvorläufern handelt es sich um metallorganische Verbindungen, die sowohl das im CVD-Prozeß notwendige katalytisch aktive Metall, als auch den Kohlenwasserstoff enthalten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte das gefüllte Material nach Herauslösen aus dem Templat detailliert charakterisiert und auf seine mechanischen Eigenschaften hin untersucht werden. Die Röhren aus den Einstufenvorläufern sollten angeordnet im Templat verbleiben und auf ihre FE-Eigenschaften untersucht werden. Im Verlaufe der Arbeit sollte dann das Templat bzw. die Kohlenstoffröhren so modifiziert werden, daß eine möglichst homogene FE über die gesamt hergestellte Probenoberfläche (ca. 3 cm²) erreicht wird. Die FE-Untersuchungen wurden in Kooperation mit der AG von Herrn Prof. Dr. G. Müller am Institut für Physik der Bergischen Universität Wuppertal durchgeführt. Hier standen zwei unterschiedliche Meßmethoden zur Verfügung. Einerseits ein integrales Meßsystem mit Leuchtschirm (IMLS), in dem Probenstücke mit einer Größe bis 2.5 x 2.5 cm² untersucht werden konnten. In diesem System konnten Untersuchungen hinsichtlich einer großflächigen Emission und der Homogenität mit einer geringen lateralen Auflösung durchgeführt werden. Weiterhin können mit diesem Versuchsaufbau Langzeittests durchgeführt werden, bei denen die Veränderung und Stabilität des globalen Emissionsbildes beobachtet werden können. Andererseits steht ein Feldemissionsrastermikroskop (FERM) zur Verfügung, in dem kleinere Probenstücke mit einer höheren lateralen Auflösung, bis hin zu Einzelemitteruntersuchungen untersucht werden können. Weiterhin können mit diesem Versuchsaufbau Hochstrombelastungstests durchgeführt werden, um Aussagen über die Stromstabilität des hergestellten Materials zu erhalten.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Allotrope Formen des Kohlenstoffs^[12]

In Abb. 2.1 sind die allotropen Formen des Kohlenstoffs dargestellt. Im Diamant (a) sind die Kohlenstoffatome sp^3 hybridisiert, die C-C-Bindungsängen betragen 154.45 pm. α -Graphit (b) besitzt eine hexagonale Struktur mit einer Schichtfolge ABAB, β -Graphit eine rhomboedrische Struktur mit einer Schichtfolge ABCABC (hier nicht abgebildet). Die Kohlenstoffatome sind in beiden Fällen sp^2 hybridisiert mit C-C-Bindungsängen von 141.5 pm. Der intermolekulare Schichtabstand dieser idealen Struktur beträgt 335.5 pm. Die dritte Modifikation stellen die Fullerene dar. In Abb. 2.1 c) ist der wohl bekannteste Vertreter, das sog. Buckminsterfulleren (C_{60}), dargestellt. Bei Fullerenen handelt es sich um Käfigstrukturen, die aus Pentagonen und Hexagonen aufgebaut sind. Die Kohlenstoffatome weisen eine Hybridisierung zwischen sp^2 und sp^3 auf, was einen Bindungswinkel am Kohlenstoff kleiner als 120° bedingt.

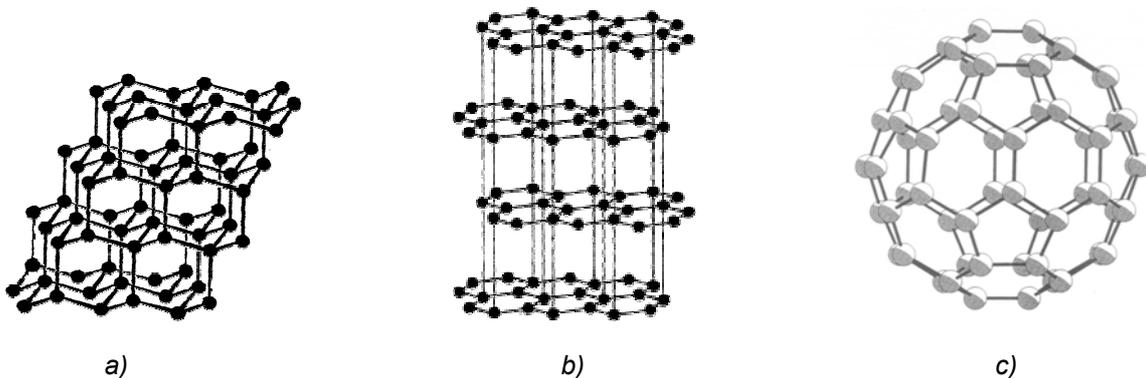


Abb. 2.1: Allotrope Formen des Kohlenstoffs. a) Diamant^[13], b) α -Graphit^[14], c) Buckminsterfulleren C_{60} ^[15].

Die am höchsten geordnete Form synthetischen Graphits wird hoch geordneter pyrolytischer Graphit (HOPG) genannt. Er wird durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen in einem CVD-Prozeß über glatten Oberflächen bei hohem Druck und Temperaturen bis 3500°C dargestellt. Hierin liegt der interplanare Abstand der Graphitschichten zwischen $335.4 - 335.9$ pm. Die Schichten bestehen aus kleinen kristallinen Bereichen mit einer Länge von bis zu $1\ \mu\text{m}$, welche eine parallele Orientierung zur Substratoberfläche, auf der sie abgeschieden worden sind, aufweisen. Eine Ausbildung und Abscheidung solcher graphitischen Schichten findet schon bei Temperaturen oberhalb 700°C statt. Bei diesen geringen Abscheidungstemperaturen läßt sich eine geringere Ordnung der einzelnen Graphitschichten beobachten. In diesem sogenannten Pyrographit sind die

graphitisierten Bereiche kleiner und deren Orientierung zur Abscheidungsfläche kann um einige Grad von der Parallelität abweichen. Dies hat zur Folge, daß der interplanare Abstand größer ist als im HOPG. Generell nimmt der Grad der Ordnung und damit die Kristallinität in Pyrographit mit steigender Synthesetemperatur zu. In Abb. 2.2 ist die Struktur von Pyrographit (a) und HOPG (b) schematisch dargestellt. In c) ist eine TEM-Aufnahme von Pyrographit zu sehen. Hierin ist die Ausdehnung und Anordnung einzelner real existierender graphitischer Bereiche, wie sie in den schematischen Darstellungen in a) und b) zu erkennen sind, realisiert

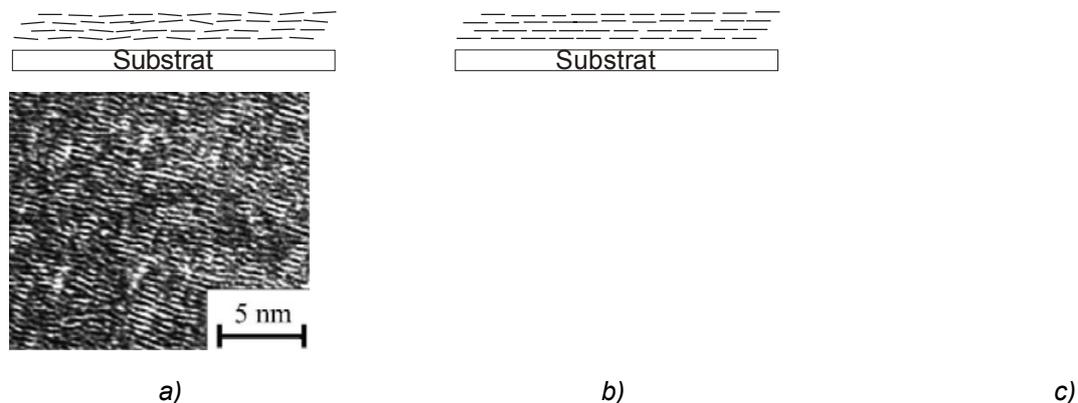


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Struktur von a) Pyrographit und b) HOPG. Die Striche stellen kleine graphitische Bereiche dar, welche in Pyrographit eine geringere Ordnung als in HOPG aufweisen. In c) ist eine TEM-Aufnahme von Pyrographit dargestellt.^[16] Hierin sind domänenartig angeordnete graphitische Bereiche und deren parallele Orientierung deutlich erkennbar.

2.2 Kohlenstoffnanoröhren

Struktur^[17]

Die Struktur von Kohlenstoffnanoröhren wird unterschieden nach der Orientierung der Hexagone zur Rohrverbindungsachse. Schematisch beschrieben werden kann die Entstehung dieser unterschiedlichen Orientierungen durch Aufrollen einer einzelnen Graphitschicht. In Abb. 2.3 ist dies schematisch dargestellt. Verbindet man die Enden der Graphitschicht in die dargestellten Pfeilrichtungen, ergeben sich unterschiedliche Anordnungen der Hexagone. Verbindet man die Schicht in Pfeilrichtung a), so resultiert eine Röhre, bei der zwei der Hexagonbindungen orthogonal zur Rohrverbindungsachse orientiert sind. Diese Struktur wird *armchair*-Struktur genannt. Diese Art von Kohlenstoffnanoröhren weisen zumeist leitende Eigenschaften auf.

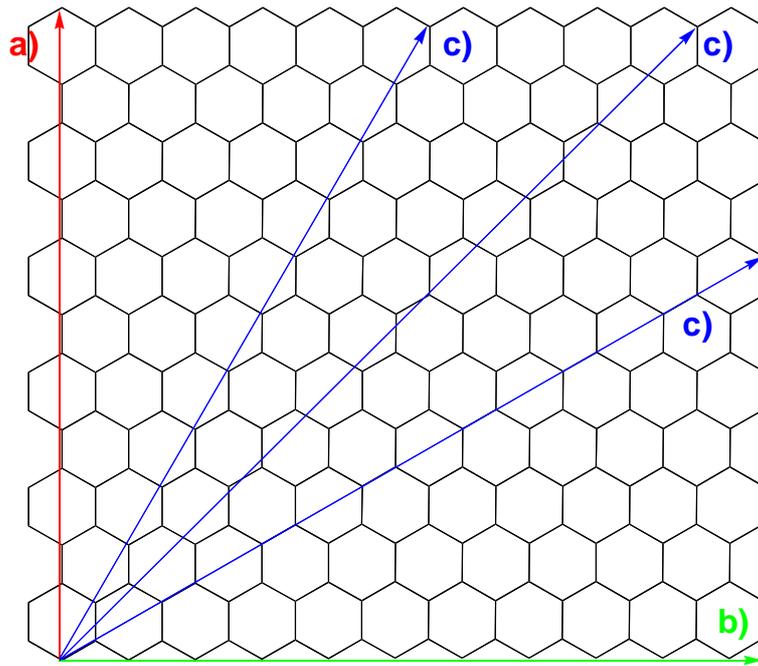


Abb. 2.3: Modell zur Entstehung verschiedener Nanoröhrenhelizitäten durch unterschiedliche Wicklungsrichtungen einer Kohlenstoffebenen: a) arm-chair, b) zig-zag, c) helical.

Bei der Verbindung der Schicht in Pfeilrichtung b) sind zwei der Hexagonbindungen parallel zur Rohrverbindungsachse angeordnet. Diese Art von Kohlenstoffnanoröhren wird *zig-zag*-Struktur genannt. Sie weisen zumeist halbleitende Eigenschaften auf. Alle anderen Anordnungen, die nicht diesen beiden besonderen Fällen entsprechen, werden als *helical* bezeichnet. In Abb. 2.4 sind die resultierenden Röhren nach ihrer Verbindung der Graphitschicht in die unterschiedlichen Pfeilrichtungen dargestellt.

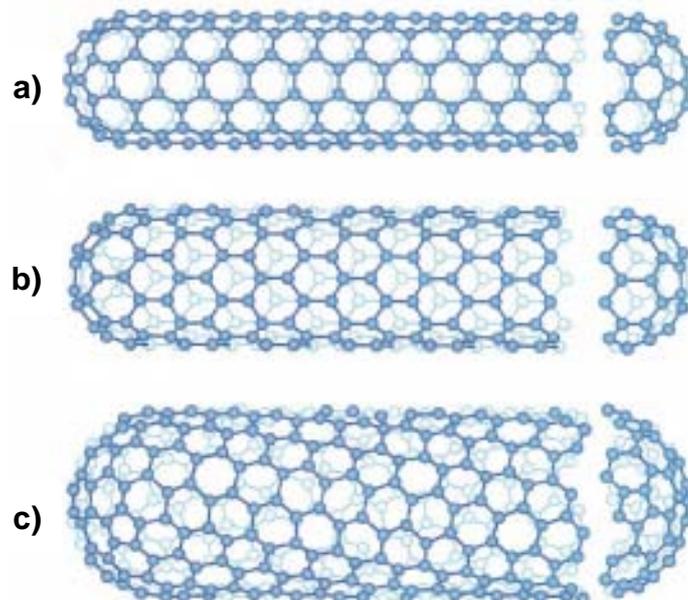


Abb. 2.4: Strukturelles Modell einer a) armchair-, b) zig-zag-, c) helicalen einwandigen Kohlenstoffröhre.^[18]

Diese Unterscheidungen gelten sowohl für einwandige, als auch für mehrwandige Röhren. Bei mehrwandigen Röhren kann jede einzelne Röhre entsprechende Anordnungen aufweisen. Der interplanare Abstand in mehrwandigen Röhren beträgt 0.340 nm. Die Gitterkonstanten für Graphit variieren zwischen 0.335 nm für ideal geordnetes Material und 0.345 nm für turbostratische Anordnungen. Hierbei sind die Graphitschichten gegeneinander verschoben, so daß die interplanaren Wechselwirkungen nicht mehr so stark sind, was zu einem vergrößerten Ebenenabstand führt. Somit ergibt sich, daß bei mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren keine ideale graphitische Struktur vorliegt. Der Außendurchmesser von mehrwandigen Röhren ist mit 2 – 50 nm erwartungsgemäß größer, als der von einwandigen. Auch der Innendurchmesser ist mit 0.5 – 10 nm um ein Vielfaches größer, als dies für einwandige Röhren bisher beobachtet worden ist. Die Länge von Kohlenstoffnanoröhren kann bis zu einigen Millimeter betragen, wobei auch hier die mehrwandigen höhere Werte aufweisen.^[19]

Strukturelle Fehlernordnungen

Aus transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM) sind verschiedene topologische Defekte bekannt.^{[17],[20]} Dabei handelt es sich um sogenannte Pentagon- oder Heptagondefekte.

Pentagondefekte führen dazu, daß die entstehende Kohlenstoffröhre durch die damit verbundene Krümmung in Bezug auf den Durchmesser kleiner wird. Dies kann wie folgt beschrieben werden:

Wenn in einer ebenen Fläche, die nur aus Hexagonen besteht, ein Atom entfernt wird, so wölbt sich die Ebene, wie dies in Abb. 2.5 dargestellt ist. In einer zweidimensionalen Ebene aus Sechsringen hat eine solche als Pentagondefekt bezeichnete topologische Fehlernordnung eine konvexe Krümmung von 19° zur Folge.



Abb. 2.5: Schematische Darstellung einer Graphenschicht und die konvexe Krümmung als Folge eines Pentagondefektes.

Existieren in einer Struktur mehrere solcher Defekte, so daß sich eine Halbkugel bildet, kann sich die Röhre verschließen. In Abb. 2.6 ist ein hochauflösendes

transmissionselektronenmikroskopisches Bild (HRTEM) eines solchen Verschlusses zu sehen. An der mit einem Pfeil markierten Stellen ist ein Pentagonddefekt markiert.

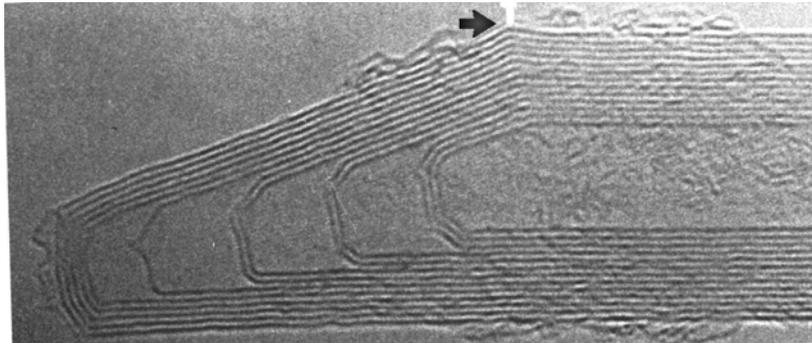


Abb. 2.6: HRTEM eines Endes einer mehrwandigen Kohlenstoffröhre. Die Ausbildung des Kegels wird hervorgerufen durch das Auftreten von Pentagonddefekten.^[20]

An solchen Stellen unterliegt die Graphitschicht sehr starken Spannungen, die als Folge einer Störung der sp^2 -Hybridisierung interpretiert werden kann.^[20] Unter Berücksichtigung der *isolated-pentagon-rule*, welche besagt, daß in einer Schichtstruktur aus Hexagonen und Pentagonen, zwei Pentagone durch mindestens ein Hexagon voneinander getrennt sein müssen, ergeben sich verschiedene Möglichkeiten eine Nanoröhre zu verschließen. In Abb. 2.7 sind zwei unterschiedliche Arten von Verschlüssen schematisch dargestellt. Bei a) handelt es sich um einen symmetrischen Verschuß, welcher in der Praxis selten beobachtet wird. Zumeist treten solche Defekte nicht konzentriert an einer Stelle auf, was dazu führt, daß schon in der Struktur der Röhre eine Verjüngung durch Pentagone auftritt, so daß sich der Durchmesser verkleinert.



Abb. 2.7: Darstellung von Verschußarten für Kohlenstoffröhren. Das erste Bild zeigt eine symmetrische Geometrie (a), bedingt durch eine symmetrische Anordnung von Pentagonen, das zweite eine unsymmetrische (b). Die schwarzen Punkte stellen jeweils einen Pentagonddefekt dar.^[20]

Da einwandige Kohlenstoffröhren üblicherweise einen sehr geringen Durchmesser besitzen, treten hier häufiger symmetrische Verschlüsse auf, als bei mehrwandigen Kohlenstoffröhren. Bei mehrwandigen Kohlenstoffröhren treten, bedingt durch den größeren Durchmesser, überwiegend unsymmetrische Verschlüsse auf. Diese werden weiterhin unterteilt in gerade und konische Verschlüsse. Bei geraden Verschlüssen sind die Pentagonddefekte spiegelsymmetrisch angeordnet und führen

zu Dom-ähnlichen Endkappen, bei konischen Verschlüssen treten die Pentagonddefekte nicht symmetrisch auf.

Ein weiterer topologischer Defekt ist der Heptagon-Defekt. Hierbei wird ein Hexagon durch ein Heptagon ersetzt, was zur Folge hat, daß eine sattelartige Oberflächenstruktur entsteht, wie dies in Abb. 2.8 dargestellt ist. Heptagon- und Pentagon-Defekte können sich gegenseitig topologisch aufheben. Die Anwesenheit von Heptagon-Defekten in Kohlenstoffröhren führt dazu, daß das *Euler-Theorem* modifiziert werden muß. Um eine geschlossene Struktur zu erhalten, muß Gleichung (2.1) erfüllt sein.

$$P = S + 12 \quad (2.1)$$

Darin ist P die Anzahl von Pentagonen und S die Anzahl von Heptagonen. Nach dieser Formel können dann beliebig viele Defekte in einer Kohlenstoffröhre nebeneinander existieren, solange die Gleichung nicht erfüllt ist. Dies kann prinzipiell zu sehr komplizierten Topologien führen.

Bis heute sind in Kohlenstoffröhren aber noch keine Heptagon-Defekte beobachtet worden.



Abb. 2.8: *Dreidimensionale Darstellung eines Heptagon-Defektes, der zu einer sattelartigen Struktur führt.*

2.3 Bildungsmechanismus

Die Modellvorstellungen zum Bildungsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren variieren je nach verwendetem Syntheseverfahren. Insbesondere die Vorstellungen für die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren im Lichtbogenprozeß differieren sehr stark, so daß hier derzeit noch kein allgemein akzeptierter Mechanismus vorliegt. Es besteht noch starker Aufklärungsbedarf. Im Zusammenhang mit der katalytischen Entstehung in CVD-Prozeß existiert hingegen ein allgemein anerkannter Mechanismus. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich mit dem CVD-Verfahren gearbeitet worden ist, soll dieser Mechanismus näher diskutiert werden.

Ausgangspunkt ist hierbei der bekannte Bildungsmechanismus für Kohlenstofffasern.^[21] In Abb. 2.9 ist ein schematisches Modell dargestellt. In diesem Modell scheiden sich bei hohen Temperaturen Kohlenstoffvorläufer auf der Oberfläche eines anwesenden Metallpartikels ab. Dabei zersetzt sich der Vorläufer zu Kohlenstofffragmenten und Wasserstoff. Die Kohlenstoffpartikel lösen sich in dem Metallpartikel. Nach übersättigen des Metallpartikels wird der so „gelöste“ Kohlenstoff in Form von Graphit an den Seiten des Metallpartikels abgeschieden und wächst im weiteren Prozeß zu einer Röhre. In weiterer Folge kann auch eine Abscheidung von Kohlenstoff auf der Oberfläche des Katalysatorkorns stattfinden, so daß das Katalysatorkorn vollständig von Kohlenstoffschichten umschlossen ist.

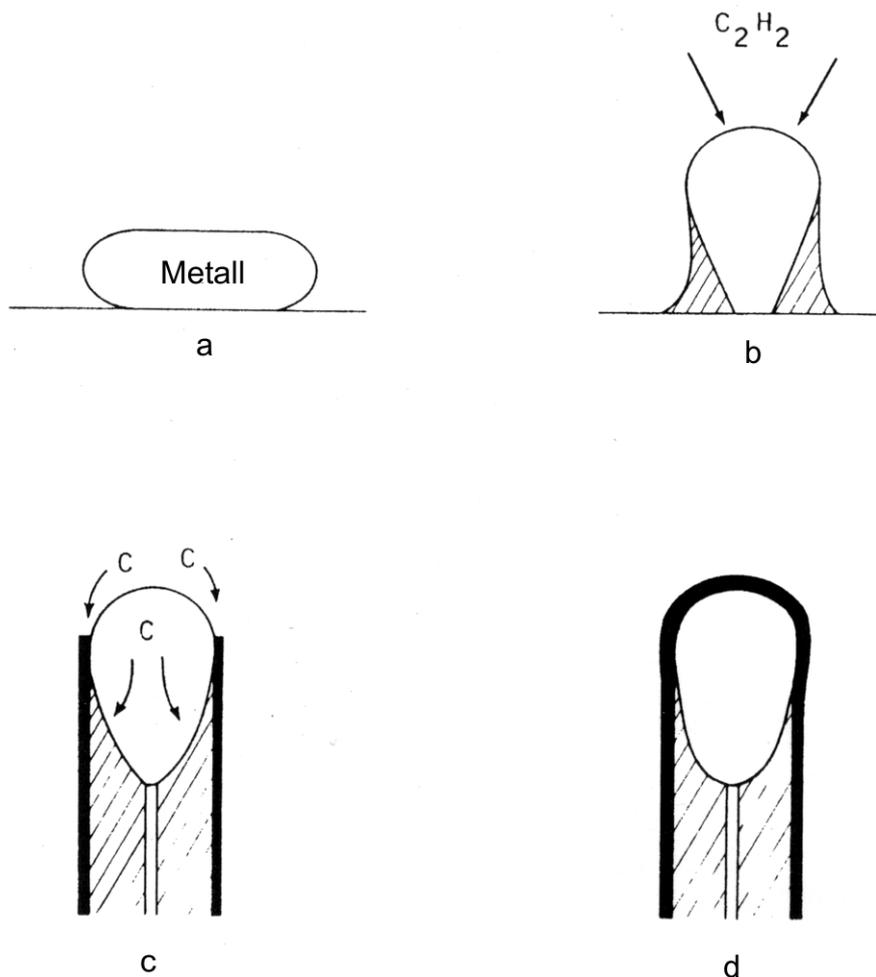


Abb. 2.9: Modell zum Bildungsmechanismus von Kohlenstoffnanoröhren an einem Katalysatorkorn im CVD-Prozeß.^[21]

Ein weiterer Faktor, der auf das Wachstum entscheidenden Einfluß hat, ist die Art und Größe der Katalysatorkorns.^[22] In diesem Zusammenhang ist bekannt, daß die Isotropie des Katalysatorkorns hinsichtlich der Form der Röhren von Einfluß ist.^[22] Wenn das Katalysatorteilchen eine annähernd isotrope Topologie aufweist, entsteht

eine lineare Röhre. Ist das Partikel jedoch anisotrop, so ist das Wachstum der Röhre helixartig, wie dies in Abb. 2.10 zu erkennen ist.

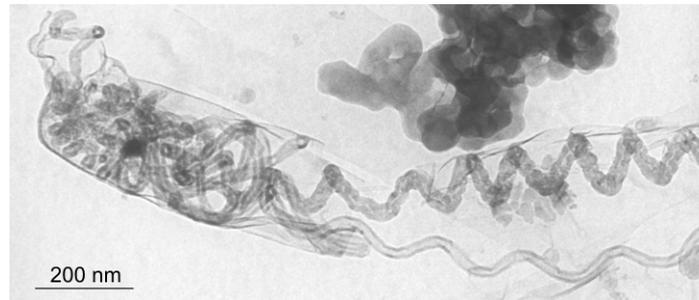


Abb. 2.10: TEM-Aufnahme von Kohlenstoffnanoröhren mit einem helixartigen Wachstum.^[11]

Die Anisotropie des Korns hat zur Folge, daß durch unterschiedlich große Seitenflächen des Katalysatorpartikels, an denen sich die Graphitschichten bilden und in der Folge helixartige Strukturen bilden, sich dessen Wachstumsgeschwindigkeit unterscheidet. An der Seite, an der die Oberfläche größer ist, kann sich die Wand der Röhre somit schneller ausbilden, was eine konvexe Krümmung an dieser Seite zur Folge hat. Auf der konkaven Seite, die die Innenseite der späteren Helix darstellt, entsteht dann bedingt durch die vorhandenen Spannungen eine Stauchung der Wand.^[22] Es sind auch helikale Strukturen bekannt, bei denen sich der Helixwinkel ändert.^[22] Der Grund für dieses Verhalten ist letztendlich aber noch nicht vollständig aufgeklärt.

2.3.1 Charakterisierung von Kohlenstoffröhren

In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Methoden, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der von mir synthetisierten Kohlenstoffröhren verwendet worden sind, vorgestellt. Dabei handelt es sich um verschiedene Methoden der Elektronenmikroskopie und der Tunnelmikroskopie.

2.3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^[23]

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops (s. Abb. 2.11) entspricht prinzipiell dem eines optischen Abbildungsmikroskops. Im Gegensatz zum optischen Mikroskop sind die optischen Linsen durch magnetische Linsen ersetzt. Nach Austreten des Elektronenstrahls aus der Elektronenkanone wird dieser durch die Kondensorlinse gebündelt und trifft dann auf das Objekt.

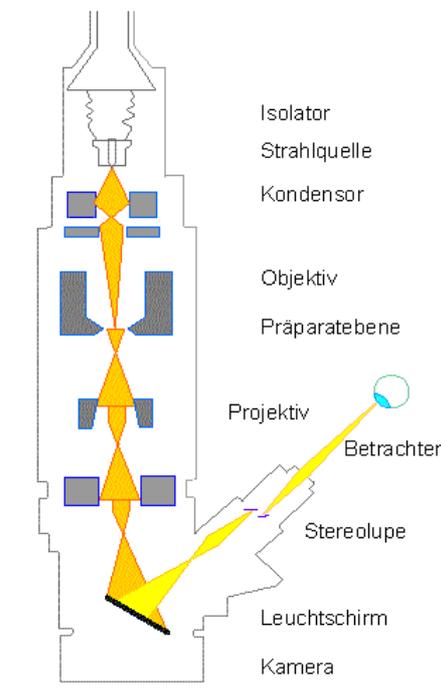


Abb. 2.11: Schematische Darstellung des Aufbaus eines TEM.^[24]

Da die Elektronen am Objekt stark gestreut werden, und der Strahl somit stark an Intensität verliert, muß die Probe, damit sie noch abgebildet werden kann, sehr dünn sein. Die Probendicke liegt üblicherweise im Bereich von wenigen 100 nm. Durch die nachfolgende Objektivlinse wird ein reelles Zwischenbild erzeugt, welches dem späteren Bild entspricht, aber spiegelverkehrt vorliegt. Dieses Bild wird dann durch die Projektorlinse in das virtuelle Bild, welches nicht mehr spiegelverkehrt ist, umgewandelt und mit Hilfe analytischer Detektoren, wie z. B. einem fluoreszierenden Schirm oder einer CCD-Kamera abgebildet, bzw. durch nachfolgende analytische Detektoren weiterverarbeitet. Auf Grund der mehr oder weniger starken Brechung des Elektronenstrahls an der Probe und der damit verbundenen Schwächung des Strahls erhält man somit ein zweidimensionales Kontrastbild der Probe. Das max. Auflösungsvermögen derzeitiger Geräte liegt im Bereich von 0.2 nm, also im Bereich atomarer Größenabmessungen.

2.3.1.2 Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie (EELS)^[23]

Die EELS stellt eine analytische Methode auf der Grundlage der TEM dar. Hierbei macht man sich die inelastische Streuung des Primärelektronenstrahls an den Elektronen der Probenatome zu Nutze. Trifft ein Elektron des Primärelektronenstrahls auf ein Atom der Probe, so regt es Elektronen aus der Elektronenhülle an und verliert dadurch Energie. Dieser Energieverlust kann detektiert werden, indem man den Elektronenstrahl nach Passieren der Probe durch

einen elektromagnetischen Filter leitet. Hierin sind das magnetische und elektrische Feld so eingestellt, daß der Primärelektronenstrahl nicht abgelenkt wird, die verlustbehafteten Elektronen je nach Energieverlust aber unterschiedlich abgelenkt werden. Somit ist auf Grund der unterschiedlichen Ionisierungsenergien der Elemente ein qualitativer Nachweis der in der Probe vorhandenen Elemente möglich. Die EELS stellt dabei eine sehr empfindliche Methode dar, und kann im Gegensatz zur EDX (energy dispersive X-ray analysis) auch bei leichteren Elementen, wie z. B. Bor, angewendet werden.

2.3.1.3 Energiegefilterte TEM (EFTEM)^[23]

In der TEM lassen sich einzelne Bestandteile der untersuchten Probe prinzipiell nicht elementspezifisch nachweisen. Eine Möglichkeit, um in der TEM eine Elementverteilung zu detektieren, stellt die Variante der EFTEM dar. Hierbei macht man sich zu Nutze, daß der Elektronenstrahl, wie schon bei der EELS beschrieben, beim Durchstrahlen der Probe Energie verliert. Der Energieverlust unterscheidet sich dabei je nach Elementzusammensetzung der Probe. Der Elektronenstrahl wird nach Durchtreten durch die Probe durch ein elektronenoptisches Prisma geleitet. Dieses Prisma spaltet den Strahl, ähnlich wie ein Glasprisma weißes Licht in verschiedene Farben aufspaltet, in die Anteile unterschiedlicher Energie auf. Nach Passieren des Prismas wird der Elektronenstrahl durch eine elektromagnetische Blende geleitet, welche nur von Elektronen einer ganz bestimmten Energie passiert werden können. Durch Verstellen der Blende ist es so möglich, ein „Bild“ zu erhalten, welches die Elementverteilung der Probe widerspiegelt.

2.3.1.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)^[23]

Beim SEM handelt es sich um eine Methode, mit der Oberflächen abgebildet werden können. Als Ergebnis erhält man eine topographische Abbildung der Oberfläche, ähnlich wie im Lichtmikroskop. Hingegen besitzt das SEM eine wesentlich höhere Schärfentiefe und ein Auflösungsvermögen von bis zu 100000-fach. Der schematische Aufbau eines SEM ist in Abb. 2.12 dargestellt. Hierbei wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch die Kondensorlinse und durch die Objektivlinse zu einem fokussierten Strahl gebündelt wird. Innerhalb der Objektivlinse befinden sich verschiedene Ablenkspulen, durch die der Elektronenstrahl abgelenkt werden kann.

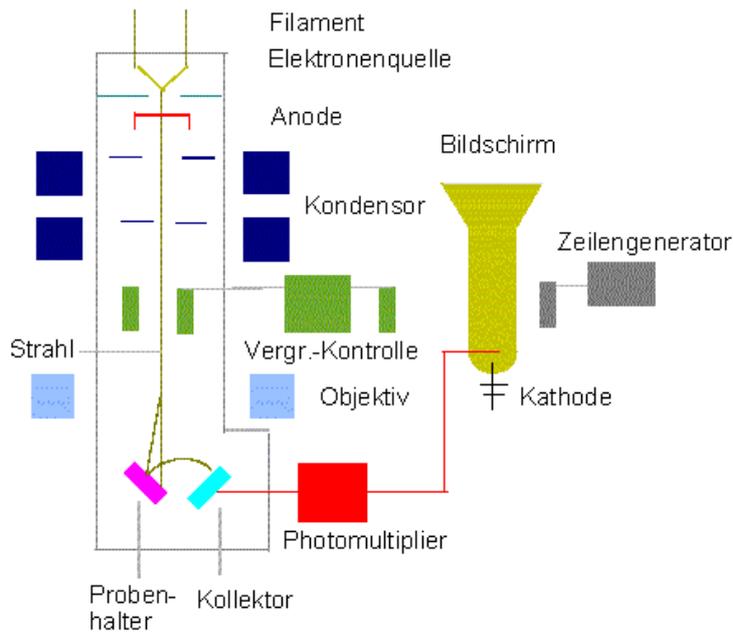


Abb. 2.12: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.^[24]

Nach diesem Prinzip wird die zu untersuchende Probe über größere Bereiche „abgerastert“. Trifft der Elektronenstrahl auf die Oberfläche der Probe, so erzeugt er Sekundärelektronen, die von einem Detektor gesammelt und in eine elektrische Spannung umgewandelt werden. Trifft der primäre Strahl dabei auf eine Erhebung der Probe, können viele Sekundärelektronen detektiert werden, der Bildpunkt erscheint somit auf dem resultierenden Bild hell, trifft er auf eine Vertiefung, so wird ein Teil der Sekundärelektronen von der Probe selbst abgeschirmt, und es können entsprechend weniger Elektronen vom Detektor gesammelt werden. Dieser Teil erscheint dann auf dem resultierenden Bild entsprechend dunkler. Dies wird als „Kanteneffekt“ bezeichnet. Das Zustandekommen dieses Kanteneffekts ist in Abb. 2.13 schematisch dargestellt.

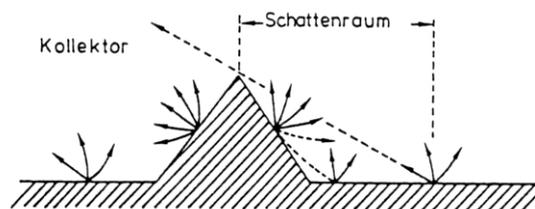


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des Kanteneffekts in der SEM.^[25]

2.3.1.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[23]

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie lassen sich Materialien, welche elektrisch nicht leitend sind, topographisch mit hoher Auflösung abbilden. Dazu wird eine Spitze, die an einen Federbalken (*Cantilever*) angebracht ist, in einem direkten Kontakt, bzw. in einem sehr geringen Abstand zur Oberfläche, über die Probe geführt. Bewegt wird dabei die Probe selber, der Cantilever führt keine horizontale Bewegungen aus. Führt man die Spitze nah an die Oberfläche heran, kommt es zur Ausbildung verschiedener attraktiver und repulsiver Kräfte, die sich durch ein *Lennard-Jones-Potential* beschreiben lassen. Diese Kräfte sorgen dafür, daß der Cantilever aus der Ruhelage abgelenkt wird. Diese Ablenkung kann z. B. durch einen Photodetektor und einen auf den Cantilever gerichteten Laser detektiert werden, was zu einem entsprechenden topographischen Profil der untersuchten Probenoberfläche führt (s. Abb. 2.14).

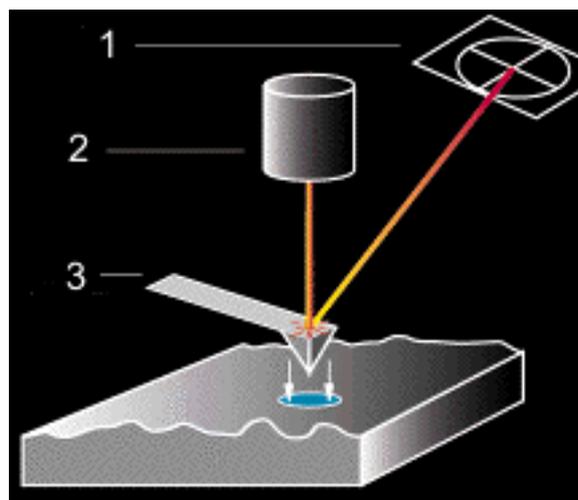


Abb. 2.14: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines AFM.^[26] 1) positionssensitiver Detektor, 2) Laser, 3) Federbalken mit Spitze.

Generell unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Betriebsmodi, *contact-* und *non-contact-mode*. Beim *contact-mode* wird die Spitze in direkten Kontakt mit der Oberfläche gebracht und über die Oberfläche geführt. Vorteil dieser Methode ist, daß sie eine wesentlich bessere Auflösung liefert, als der *non-contact-mode*, jedoch empfindliche Proben durch den Oberflächenkontakt leicht zerstört bzw. manipuliert werden können. Im *non-contact-mode* wird die Spitze an die Oberfläche nur angenähert. Hierbei wird prinzipiell nur ein Kraftgradient gemessen. Die Spitze wird in der Resonanzfrequenz des Cantilevers zum Schwingen angeregt. Wenn sich die Spitze an die Oberfläche annähert, ändert sich auf Grund anziehender und abstoßender Kräfte zwischen Oberflächenatomen und Spitze, die Resonanzfrequenz.

Bei der Interpretation der erzeugten Bilder muß die Spitzengeometrie berücksichtigt werden, da, wie in Abb. 2.15 dargestellt, diese einen starken Einfluß auf die erhaltenen Ergebnisse besitzt.

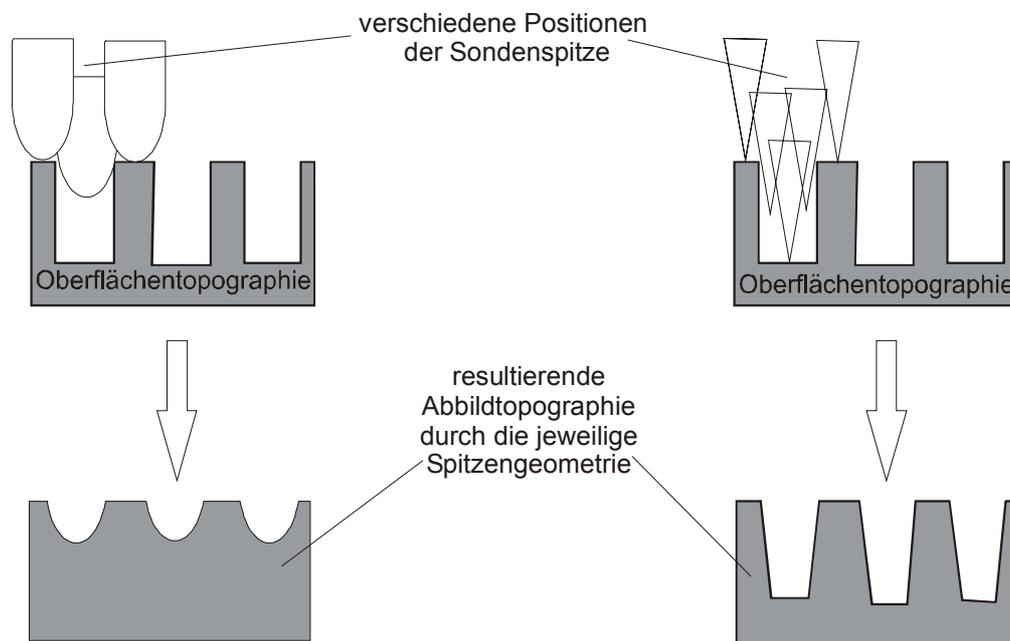


Abb. 2.15: Schematische Darstellung des Einflusses der Spitzengeometrie auf das erzeugte Bild.

2.4 Anordnung von Kohlenstoffröhren

Zur Abscheidung von Kohlenstoffröhren mittels eines CVD-Verfahrens wurden bislang verschiedene Materialien, wie z. B. SiO_2 , Al_2O_3 , etc. als Substrate verwendet.^[8] Auf Grund der notwendigen hohen Synthesetemperaturen für Kohlenstoffröhren von 600 – 1200 °C erscheinen nur anorganische Materialien praktikabel. Bei der Verwendung von Pulvern als Substrat kann wegen der uneinheitlichen morphologischen Eigenschaften keine Anordnung von Kohlenstoffröhren erreicht werden. Verwendet man in sich geschlossene Oberflächen, wie z. B. dünne Filme, so wachsen die Röhren makroskopisch in einer parallelen Anordnung, auf mikroskopischer Ebene zeigen sie allerdings ein Durcheinanderwachsen (Abb. 2.16). Daher erscheint eine parallele Anordnung nur durch ein poröses Material möglich zu sein, welches eine definierte Porenanordnung besitzt. Diese Eigenschaften weisen sowohl Zeolithe, als auch elektrochemisch hergestelltes Al_2O_3 auf. Zeolithe können bis heute noch nicht mit einer definierten Porenanordnung über großflächige Bereiche (mehrere cm^2) erhalten werden.

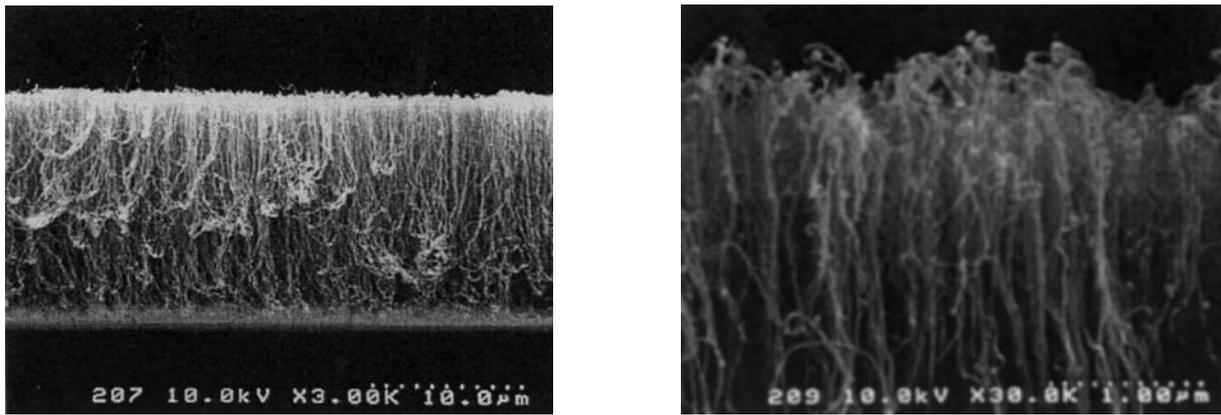


Abb. 2.16: SEM-Aufnahme von Kohlenstoffröhren angeordnet auf einer Si-Oberfläche.^[27] Die Vergrößerung verdeutlicht das Durcheinanderwachsen einzelner Röhren.

Elektrochemisch dargestelltes, poröses Al_2O_3 weist eine parallele Porenstruktur auf. Die Porengröße kann durch die Elektrolysespannung kontrolliert werden, die Schichtdicke durch die Zeit der anodischen Oxidation. Das so erzeugte poröse Al_2O_3 stellt nach Ablösen von der Al-Anode ein kompaktes Material dar und ist bis ca. $1400\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch stabil. Daher erscheint es als Templatmaterial zur Synthese und Anordnung von Kohlenstoffröhren gegenüber anderen oxidischen Templatmaterialien vielversprechend. Auf die Eigenschaften und Darstellung von porösem Al_2O_3 soll im Folgenden näher eingegangen werden.

2.4.1 Mesoporöses Aluminiumoxid

Mesoporöses Al_2O_3 kann durch anodische Oxidation von Aluminium bei konstanter Spannung oder Stromdichte hergestellt werden. Die Struktur dieser porösen, elektrochemisch hergestellter Al_2O_3 -Filme wurde erstmals 1953 von *Keller et al.* beschrieben.^[28] Danach liegen in der aufgewachsenen Al_2O_3 -Schicht hexagonale Zellen vor, in deren Mitte sich jeweils eine Pore befindet. Die Poren sind annähernd zylindrisch und orthogonal auf die Metalloberfläche ausgerichtet. Am unteren Ende der Pore befindet sich eine Barriereoxidschicht, die das Metall von dem eigentlichen porösen Al_2O_3 trennt. Diese Barriereoxidschicht besteht aus dicht gepackten Mikrokristallen, die von Anionen umgeben sind, welche das Wachstum der Poren beeinflussen. *O'Sullivan* und *Wood* bestätigten 1970 die von *Keller et al.* erhaltenen Ergebnisse, zeigten allerdings, daß die Ordnung der Zellen und Poren nicht so hoch sind, wie dies von *Keller et al.* angenommen wurde.^[29] Die Poren verlaufen demnach nicht zylindrisch, sondern bedingt durch den ständigen Kontakt mit dem Elektrolyten konisch.^[30] Der entstehende Porendurchmesser und die Porendichte ist abhängig von der angelegten Feldstärke. So können Porendurchmesser von $10 - 250\text{ nm}$ und

Porendichten von $10^{13} - 10^{15} \text{ m}^{-2}$ erreicht werden.^[31] Die Schichtdicke kann durch die Anodisierungszeit beeinflusst werden. Aus Untersuchungen von *O'Sullivan* und *Wood* geht hervor, daß sowohl die Dicke der Barrierschicht ($1.04 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$), der Zelldurchmesser ($2.77 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$), als auch der Porendurchmesser ($1.29 \text{ nm}\cdot\text{V}^{-1}$) linear über einen Proportionalitätsfaktor mit der angelegten Spannung zusammenhängen.^[29] Als Elektrolyte zur Herstellung dieser Schichten werden meist di- oder trivalente Säuren verwendet. Die verwendeten Säuren für die unterschiedlichen Porengrößen und deren Konzentration sind in Tab. 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: Verwendete Elektrolyte und Konzentrationen zur Herstellung unterschiedlicher Porenradien.^[32]

<i>Porendurchmesser [nm]</i>	<i>Elektrolyt</i>	<i>Konzentration [M]</i>
30 – 40	H ₂ SO ₄	0.3 – 0.5
~ 60	Oxalsäure	0.1 – 0.5
> 100	H ₃ PO ₄	0.3

Die Erzeugung der Oxidschicht kann sowohl galvanostatisch (konstanter Stromfluß), als auch potentiostatisch (konstante Spannung) erfolgen. In Abb. 2.17 ist in a) ein Verlauf der Spannung bei galvanostatischem Betrieb, in b) ein Stromdichteverlauf bei potentiostatischem Betrieb gegen die Zeit dargestellt. In diesen Kurven sind die vier unterschiedlichen Bildungsstadien (s. untere Zeichnung in Abb. 2.17) eingezeichnet. Im ersten Stadium bildet sich auf der Oberfläche des Aluminiums eine kompakte Barrierschicht aus. Diese weist im Stadium II des Elektrolyseprozesses Risse von nur wenigen nm auf. Aus diesen Rissen bilden sich im weiteren Verlauf der Oxidation (III) erste Poren aus, deren finale Form sich bei Erreichen einer konstanten Spannung oder eines konstanten Stromes einstellt. (IV).

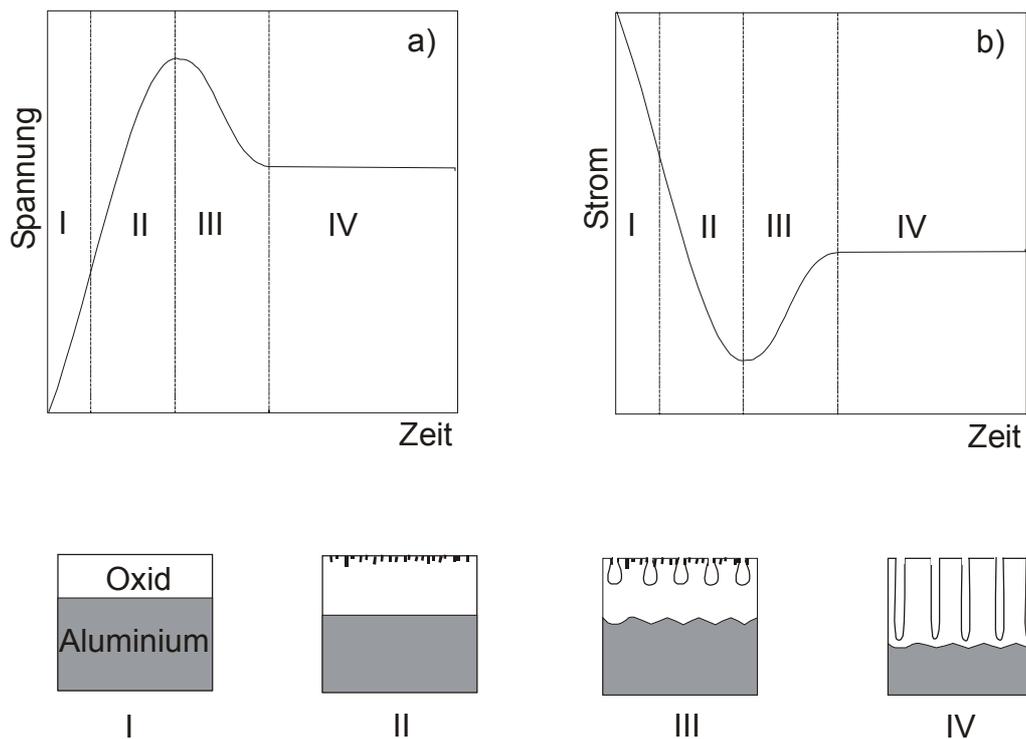


Abb. 2.17: a) Spannungsverlauf bei der Oxidation eines Aluminiumblechs im galvanostatischen Betrieb, b) Stromdichteverlauf bei der Oxidation eines Aluminiumbleches im potentiostatischen Betrieb. Im unteren Bereich sind die unterschiedlichen Stadien der Oxidbildung schematisch dargestellt (I–IV).^[32a]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zumeist kommerziell erhältlich mesoporöses Al_2O_3 verwendet. Dabei handelt es sich um runde Filtermembranen der Firma *Whatman Ltd (Anodisc®)*. Dieses Material kann in den Porengrößen 20, 100 und 200 nm erhalten werden. Dabei besitzen die Membranen mit einer angegebenen Porengröße von 20 nm nur eine dünne Schicht mit 20 nm Poren. Der überwiegende Teil der Poren beträgt über die Schichtdicke 200 nm. Die Dicke der Membran beträgt 60 μm . Die erhältlichen Durchmesser an zusammenhängendem Material betragen 13, 25 und 47 mm. Zur Synthese erwiesen sich, auf Grund des experimentellen Aufbaus (Rohrdurchmesser 30 x 1.5 mm), Membranen mit einem Durchmesser von 25 mm als vorteilhaft. Der Porendurchmesser betrug in allen Experimenten 200 nm. Dies hatte sich in vorhergehenden Arbeiten bereits als vorteilhaft herausgestellt.

2.5 Feldemission

2.5.1 Generelle Aspekte der Feldemission

Im Jahr 1897 wurde von *R. W. Wood* ein Austreten von Elektronen aus einer Metalloberfläche in Gegenwart hoher elektrischer Felder beobachtet.^[33] Dieser Effekt wird allgemein als Feldemission (FE) bezeichnet. Phänomenologisch läßt sich dieser Effekt wie folgt beschreiben:

Legt man an die Oberfläche eines Festkörpers gegenüber seiner Umgebung ein hohes negatives elektrisches Feld im Bereich von $10^7 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ an, so emittiert das Material Elektronen in ein Vakuum. Beschrieben werden kann dies durch einen quantenmechanischen Tunneleffekt. Durch das hohe Feld wird die Potentialbarriere zum Austritt der Elektronen aus dem Material so stark erniedrigt, daß es sich nicht mehr um eine Potentialstufe, sondern nur noch um Schwelle handelt, die von den Elektronen leichter durchtunnelt werden kann.^[3] Schematisch ist dies in Abb. 2.18 dargestellt.

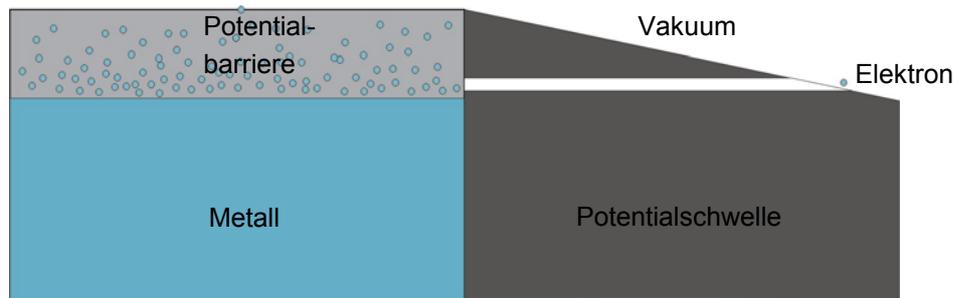


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der FE aus einem Metall. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes kann die dreieckige Potentialschwelle von den Elektronen durchtunnelt werden.^[3]

Quantitativ können die physikalischen Prozesse durch die *Fowler-Nordheim-Gleichung* beschrieben werden.^[34] Sie gibt den Zusammenhang zwischen der Stromdichte j [$\text{nA}\cdot\text{cm}^{-2}$] und dem elektrischen Feld E [$\text{MV}\cdot\text{m}^{-1}$] an.

$$j(E) = \frac{AE}{\phi^2(y)} \cdot \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}v(y)}{E}\right) \quad (2.2)$$

Darin ist ϕ die Austrittsarbeit in eV, $A = 1.54 \cdot 10^{11}$ und $B = 6.83 \cdot 10^3$ Konstanten. Die Absenkung des Potentialwalls durch sog. Spiegelladungskräfte¹ wird durch die

¹ Verläßt ein Elektron einen Festkörper und befindet sich im Abstand $+x$ über der Festkörperoberfläche, besitzt dieses Elektron eine abstoßende Wirkung auf die Elektronen im Festkörper, was zur Ausbildung einer virtuellen Spiegelladung führt. Die Spiegelladungskraft beschreibt die Kraft, mit der die Ladung $-e$ bei $+x$ angezogen wird.

Nordheim-Funktionen $t(y)$ und $v(y)$ berücksichtigt. Der Parameter y ist durch $y = \Delta\phi/\phi = 3.79 \cdot 10^{-6} \cdot \sqrt{E/\phi}$ gegeben. Da diese Funktionen im allgemeinen nur schwach variieren, können sie durch $t^2(y) = 1.1$ und $v(y) = 0.95 - y^2$ angenähert werden.^[35] Auf weitere Vereinfachungen dieses Modells soll hier nicht weiter eingegangen werden. Eine detaillierte Erläuterung der Theorie findet sich in [36]. Aus praktikablen Gründen wird jedoch nicht das Feld E , sondern die aus experimentellen Daten viel leichter zugängliche Spannung U [V] verwendet. Diese hängt mit dem elektrischen Feld über die Gleichung $E = \beta U$ zusammen, wobei β der sogenannte Feldüberhöhungsfaktor ist. Dieser Feldüberhöhungsfaktor stellt einen experimentellen Korrekturfaktor für die FN-Gleichung dar. So führt die Anwendung der FN-Gleichung auf kleinste metallische Emitter zu elektrischen Feldern im $\text{GV}\cdot\text{m}^{-1}$ Bereich. Betrachtet man jedoch großflächig emittierende Kathoden, so zeigen diese FE schon bei Feldstärken von $1 - 100 \text{ MV}\cdot\text{m}^{-1}$.^[3] Dies wird begründet durch die Anwesenheit von kleinen Mikrospitzen auf der Oberfläche, welche das makroskopische elektrische Feld um den Feldüberhöhungsfaktor β lokal vervielfachen können.^[37] Dieser Sachverhalt führt zu einer Modifikation der FN-Gleichung:

$$I(E) = \frac{AS\beta^2 E^2}{\phi} \cdot \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (2.3)$$

Aus der Auftragung von $\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$ kann bei bekanntem ϕ aus dem Ordinatenabschnitt und der Steigung der Geraden der Feldüberhöhungsfaktor β und das effektiv emittierende Gebiet S ermittelt werden.

Prinzipiell können solch hohe elektrische Felder durch Mikrospitzen erreicht werden. Hier ist das elektrische Feld an der Spitze stark lokalisiert, so daß an dieser Stelle die Potentialbarriere stark abgesenkt wird. Für eine gute FE sollte das Material sehr geringe Spitzendurchmesser (im nm-Bereich), ein großes Länge-zu-Durchmesserverhältnis und große chemische, als auch mechanische Stabilität aufweisen.

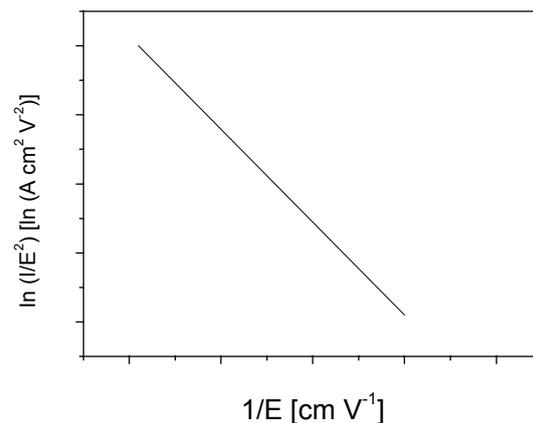


Abb. 2.19: FN-Kennlinie, der aus der Auftragung von $\ln(I/E^2)$ vs. $1/E$ aus Gl. 2.3 resultiert. Aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt dieser Gerade kann der Feldüberhöhungsfaktor β und das emittierende Gebiet S ermittelt werden.

2.5.2 Feldemission aus Kohlenstoffröhren

Kohlenstoffröhren stellen auf Grund ihrer Eigenschaften ein vielversprechendes Material für FE-Untersuchungen dar. Sie besitzen einen Durchmesser von nur wenigen nm und eine Länge von vielen μm , chemische und mechanische Stabilität und weisen je nach Größe und Chiralität leitende oder halbleitende Eigenschaften auf. Durch eine gezielte Anordnung von Kohlenstoffröhren über große Flächen (idealerweise mehrere cm^2) bietet sich die Möglichkeit Feldemissionsdisplays (FEDs) auf Basis großflächig, möglichst homogen emittierender Kohlenstoffröhren herstellen zu können.^[38] Vorteil eines solchen FEDs wären auf der einen Seite die geringe Schichtdicke auf Grund der im nm- bzw. μm -Bereich liegenden Kohlenstoffstrukturen, auf der anderen Seite besäßen sie auf Grund ihrer geringen Einsatzfeldstärken einen minimalen Stromverbrauch.

Erste Untersuchungen an einzelnen mehrwandigen Kohlenstoffröhren wurden 1995 von *Rinzler et al.* durchgeführt.^[6a] Daraus ging hervor, daß FE aus Kohlenstoffröhren schon bei einem Vakuum von 10^{-6} Torr eintritt, was im Verhältnis zu bis dahin bekannten FE-Emittern dramatisch gering ist. Im Rahmen von Untersuchungen zur FE zeigte sich, daß schon bei geringen Spannungen von 200 V eine Stromdichte von $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht wird, was bis auf $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei einer Spannung von 700 V gesteigert werden kann.^[6e] Bei Spannungen über 1000 V werden lokale Entladungen beobachtet, die zu einer Zerstörung der Kohlenstoffröhren führen und eine weitere Verwendung als Feldemitter nicht zuläßt. Im niederen Spannungsbereich zeigt eine

Auftragung von $\log(I/U^2)$ vs $1/U$ eine Gerade, wie dies entsprechend der FN-Theorie zu erwarten ist. Diese ist in höheren Spannungsbereichen nicht mehr zu beobachten, was durch das Auftreten einer sog. thermionischen² Emission zu erklären ist. Die hohen Stromdichten werden von *de Heer et al.* auf den sich aus der FN-Auftragung ergebenden hohen Feldüberhöhungsfaktor von 1300 zurückgeführt.^[6e] In den nachfolgenden Jahren wurden vermehrt Arbeiten in Hinblick auf die FE an angeordneten Kohlenstoffröhren durchgeführt.^{[6b,d],[39]} Bei diesen Untersuchungen stellte sich übereinstimmend heraus, daß im Spannungsbereich unter 1000 V eine der FN-Gleichung entsprechende Emission auftritt, wobei es im Bereich über 1000 V zu einer Sättigung kommt. In diesem Bereich ist dann eine thermionische Emission zu beobachten, die zu lokalen Entladungen und somit zur Zerstörung der Kohlenstoffröhren führt. *Dean und Chalamala* führen diese Stromsättigung auf Verunreinigungen der Oberfläche der Kohlenstoffröhren zurück.^[40] Sie beobachten bei gereinigten Kohlenstoffröhren in einem Vakuum von 10^{-9} Torr keine Sättigung des Stromes, bei einer Verunreinigung der Oberfläche mit Gasmolekülen jedoch die typischerweise auftretende Stromsättigung bei ca. 1200 V. Übereinstimmend kann jedoch gesagt werden, daß die Einsatzfeldstärken E_{ON} ³ für Kohlenstoffröhren-Filme zwischen $0.8 - 3.5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (Mittelwert etwa bei $2.5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) und der Feldüberhöhungsfaktor zwischen 1000 – 1600, bei einer angenommenen Austrittsarbeit ϕ von 5 eV, welche auch eine für Graphit und C_{60} repräsentativen Wert darstellt, liegen. Für individuelle Kohlenstoffröhren wird der Feldüberhöhungsfaktor mit Werten von 17000 – 33000 wesentlich höher.^[39b] Dies ist dadurch zu erklären, daß sich bei individuellen Kohlenstoffröhren die Feldlinien besser ausbilden können. Dies ist auch auf angeordnete Kohlenstoffstrukturen übertragbar. *Nilsson et al.* beschrieben 2001 ein Modell, wonach sich bei Feldemittern, bei enger räumlicher Anordnung, keine Emission aus Einzelemittern, sondern aus Gruppen, bestehend aus einer Vielzahl einzelner Emitter (Kohlenstoffröhren), resultiert (Abb. 2.20 a).^[41] Mit zunehmendem Abstand r der einzelnen Emitter voneinander kann, bedingt durch eine Verringerung der Wechselwirkung der Einzelemitter untereinander, eine individuelle Emission der Emitter beobachtet werden (b + c). Ein optimaler Abstand ist erreicht, wenn dieser gerade der Länge der emittierenden Struktur entspricht.

² Unter thermionischer Emission versteht man das Austreten von Elektronen aus einem Material bedingt durch thermische Anregung.

³ Unter der Einsatzfeldstärke E_{ON} versteht man das Feld, welches benötigt wird, um einen Strom von 10 nA zu erzeugen.

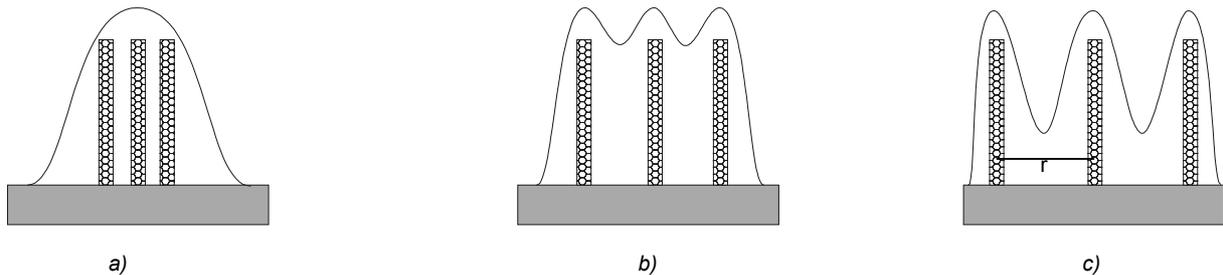


Abb. 2.20: Verlauf der Feldlinien bei unterschiedlichem Abstand r der Feldemitter. Bei geringem Abstand lassen sich die einzelnen Emitter nicht unterscheiden und es kommt zu einer Wechselwirkung der Emitter untereinander, was zu einer fehlenden Ortsauflösung einzelner Emitter führt (a). Je größer der Abstand der Emitter wird, desto geringer wird die Wechselwirkung untereinander und es läßt sich eine individuelle Emission beobachten (b + c) Ein Optimum ist bei einem Emitterabstand erreicht, der gerade der Länge der Emitter entspricht.^[41]

2.5.3 Feldemission aus in porösem Al_2O_3 angeordneten Kohlenstoffröhren

In der Literatur sind Untersuchungen von Kohlenstoffröhren, die in porösem, elektrochemisch hergestelltem Al_2O_3 angeordnet sind, bekannt.^[42] In diesen Untersuchungen werden zumeist Membranen mit einem Porendurchmesser von 50 nm verwendet. In allen Untersuchungen kann gezeigt werden, daß für das Auftreten von FE die Kohlenstoffröhren aus den Poren der Membran herausstehen müssen. *Suh et al.* zeigen, daß die Feldemissionseigenschaften der angeordneten Röhren abhängig sind von der Länge des Teils der Röhren, der aus dem Templat heraussteht.^[42b] In diesen Untersuchungen stehen die Röhren nur einige 100 nm aus den Poren frei heraus. Sie stellen fest, daß mit einer Zunahme des herausstehenden Teils der Röhren die Feldüberhöhungsfaktoren ansteigen. Dies wird begründet durch eine Zunahme des Aspektverhältnisses der Röhren. Der Teil der Röhren, der in das Al_2O_3 -Templat eingebettet ist (Dicke der Membran mehrere μm), hat keinen Einfluß auf das FE-Verhalten. Dabei läßt sich feststellen, daß die Feldüberhöhungsfaktoren am größten sind, wenn die Länge des herausstehenden Teils der Röhren gerade dem Abstand der Röhren entspricht. Danach ist eine Abnahme der Feldüberhöhungsfaktoren zu beobachten (s. Abb. 2.21). Dies ist konsistent mit dem vorgeschlagenen Modell von *Nilsson et al.* (Abb. 2.20).^[41]

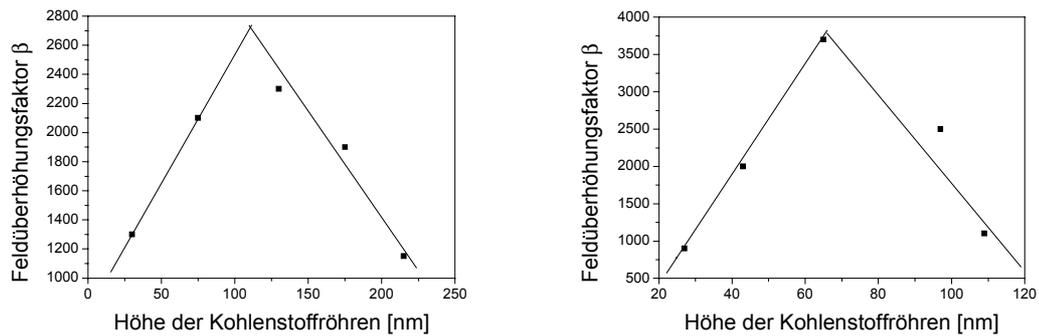


Abb. 2.21: Zusammenhang zwischen Feldüberhöhungsfaktoren und Länge des herausstehenden Teils von Kohlenstoffröhren aus dem Al_2O_3 -Templat nach Suh et al.^[42b]

Moskovits et al. untersuchen die Feldemissionseigenschaften von vergleichbaren Kohlenstoffmaterialien, bei denen einerseits Kohlenstoffröhren aus den Poren des Templats großflächig in größerer Länge herausgewachsen sind (Abb. 2.22 a), andererseits Proben, bei denen die Kohlenstoffröhren nur geringfügig aus den Poren herausstehen (Abb. 2.22 b).^[42a] Diese Untersuchungen zeigen eine Abhängigkeit der Feldüberhöhungsfaktoren von der Probenoberfläche. Auch bei diesen Untersuchungen wird festgestellt, daß die Feldüberhöhungsfaktoren bei den aus den Poren herausgewachsenen Kohlenstoffröhren wesentlich höher sind ($\beta = 1600 - 1900$), als bei den fast vollständig eingebetteten ($\beta = 300$).

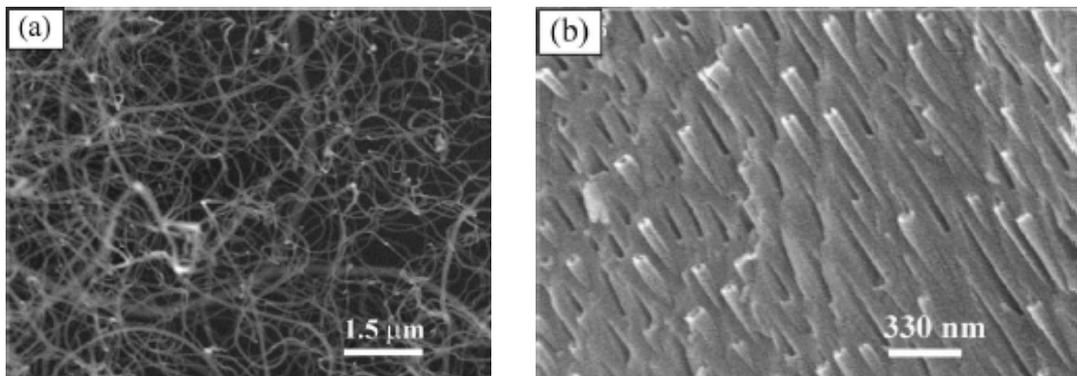


Abb. 2.22: SEM-Aufnahmen der von Moskovits et al. untersuchten Kohlenstoffröhren, bei denen in der Synthese poröses Al_2O_3 als Templat verwendet wurde. a) Ansicht der Oberfläche einer Al_2O_3 -Membran mit auf der Oberfläche liegenden, aus den Poren herausgewachsenen Kohlenstoffröhren, b) Aufsicht auf eine Al_2O_3 -Membran, bei der sich die Kohlenstoffröhren fast vollständig innerhalb des Templats befinden.^[42a]

Die Einsatzfeldstärken der untersuchten Proben liegen in allen Untersuchungen an herausstehenden Kohlenstoffröhren aus den Poren einer Al_2O_3 -Membran in einem Bereich von $3 - 4 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.^[42] Für die vollständig in das Al_2O_3 -Templat eingebetteten Kohlenstoffröhren beobachten Moskovits et al. eine Einsatzfeldstärke zwischen $30 - 45 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.^[42a]

2.5.4 Generelle Untersuchungsmethoden zur Feldemission an Kohlenstoffröhren

Die FE-Untersuchungen wurden in Kooperation mit der AG von Prof. Dr. G. Müller, Fachbereich Physik, Universität Wuppertal, durchgeführt. Für die Untersuchungen standen zwei verschiedene Meßanordnungen zur Verfügung. Einerseits eine Integrale Meßapparatur mit Leuchtschirm (IMLS), in der Übersichtsmessungen von Proben mit einer Größe bis zu $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ untersucht werden können. Es kann ein Überblick über das globale Emissionsverhalten, das heißt über die Homogenität und die Emissionsdauer der Probe erhalten werden. Dieser Versuchsaufbau besitzt nur eine geringe laterale Auflösung, so daß hiermit das Emissionsverhalten einzelner Emitter nicht untersucht werden kann. Andererseits bestand die Möglichkeit Einzelemitteruntersuchungen in einem Feldemissionsrastermikroskop (FERM) durchzuführen. In diesen Experimenten bestand die Möglichkeit, kleinere Proben mit einer höheren lateralen Auflösung, bzw. einzelne Emitter zu untersuchen. Die Funktionsweise beider Untersuchungsmethoden soll im Folgenden erläutert werden.

2.5.4.1 Integrale Meßapparatur mit Leuchtschirm (IMLS)^[43]

Die IMLS stellt auf Grund ihres Aufbaus eine schnelle und zudem präzise Methode dar, die Einsatzfeldstärke, Emitterzahldichte und Langzeitstabilität des emittierenden Materials zu untersuchen. Der generelle Versuchsaufbau ist in Abb. 2.23 wiedergegeben.

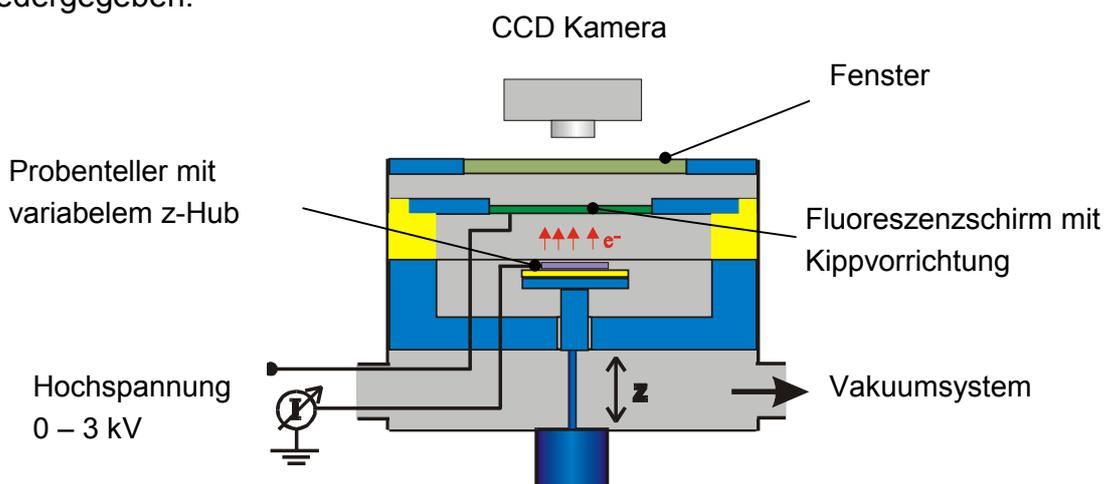


Abb. 2.23: Schematischer Aufbau der für die FE-Untersuchungen verwendeten IMLS-Meßapparatur.^[43]

Das elektrische Feld wird in diesem Aufbau entlang einer flachen Anode über die gesamte Probe aufgebaut. Die emittierten Elektronen werden zur Anode beschleunigt und können dort detektiert werden. Zur Detektion wird üblicherweise eine ITO (Indium Tin Oxide) beschichtete Glasplatte benutzt. Auf diese leitende

Schicht ist eine fluoreszierende ZnS:CdS-Schicht mit Cu/Al-Dotierung aufgebracht. Um ein visuell sichtbares Leuchtsignal zu erhalten, müssen die Elektronen mindestens auf 400 eV beschleunigt werden. Die Leuchtpunkte können dann mittels einer Digitalkamera fotografiert, oder bei Langzeituntersuchungen z. B. mit einem Videorecorder aufgezeichnet werden. Die Untersuchungen finden bei einem festen Abstand zwischen Probe und Leuchtschirm statt. Dazu kann der Probenstisch durch Schrittmotoren in z-Richtung bewegt werden. Um die Parallelität von Probe und Leuchtschirm zu gewährleisten, ist dieser mit einer in z-Richtung variablen Kippvorrichtung ausgestattet. Zur Spannungsversorgung steht eine regelbare Hochspannungsquelle (0 – 6 kV Gleichstrom) mit einem Maximalstrom von 1 mA zur Verfügung. Die maximal erreichbaren Einsatzfeldstärken liegen, abhängig von der Emissionstärke der untersuchten Probe, bei $E_{ON} > 20 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.

2.5.4.2 Feldemissionsrastermikroskop (FERM)^[43]

Das FERM dient zur Untersuchung kleiner Probenstücke mit einer höheren lateralen Auflösung. Die maximale Positionierungsgenauigkeit beträgt dabei 40 nm. Als Anode dient eine über der Probe liegende Wolframspitze verschiedener Größe. Die parallele Ausrichtung der Kathode zur Rasterebene erfolgt durch eine variable Kippvorrichtung. Nach Anlegen einer positiven Spannung an die Spitze kann die Emissionsstelle in situ rasterelektronenmikroskopisch untersucht werden. Für die FE-Untersuchungen stehen drei verschiedene Betriebsmodi zur Verfügung. Es können Untersuchungen bei konstantem Strom (I) und variabler Spannung (U), bei konstanter Spannung (U) und variablem Strom (I) und bei konstantem Strom (I) und konstanter Spannung (U) durchgeführt werden, wobei bei der letzten Methode der Probenabstand von der Wolframspitze variiert wird. Üblicherweise wird ein erster Versuch bei konstanter Spannung durchgeführt, wobei die Spannung so eingestellt wird, daß möglichst viele Emittoren auftreten. Bei ungleichmäßiger Emission werden dann bei konstantem Strom nur die stärksten Emittoren abgebildet.

Vorteil dieser Untersuchungsanordnung ist, daß auf Grund des hohen Auflösungsvermögens auch die Untersuchung einzelner Emittoren möglich wird. Desweiteren können nach einer exakten Positionierung I(U)- und I(t)-Kennlinien aufgenommen werden und auch Hochstrombelastungstests, die Aussagen über die Qualität einzelner Emittoren zulassen, durchgeführt werden. Im schematischen Versuchsaufbau in Abb. 2.24 ist noch eine im Gerät integrierte Ionenkanone, sowie ein Auger-Spektrometer zur Charakterisierung zu erkennen. Diese fanden im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung.

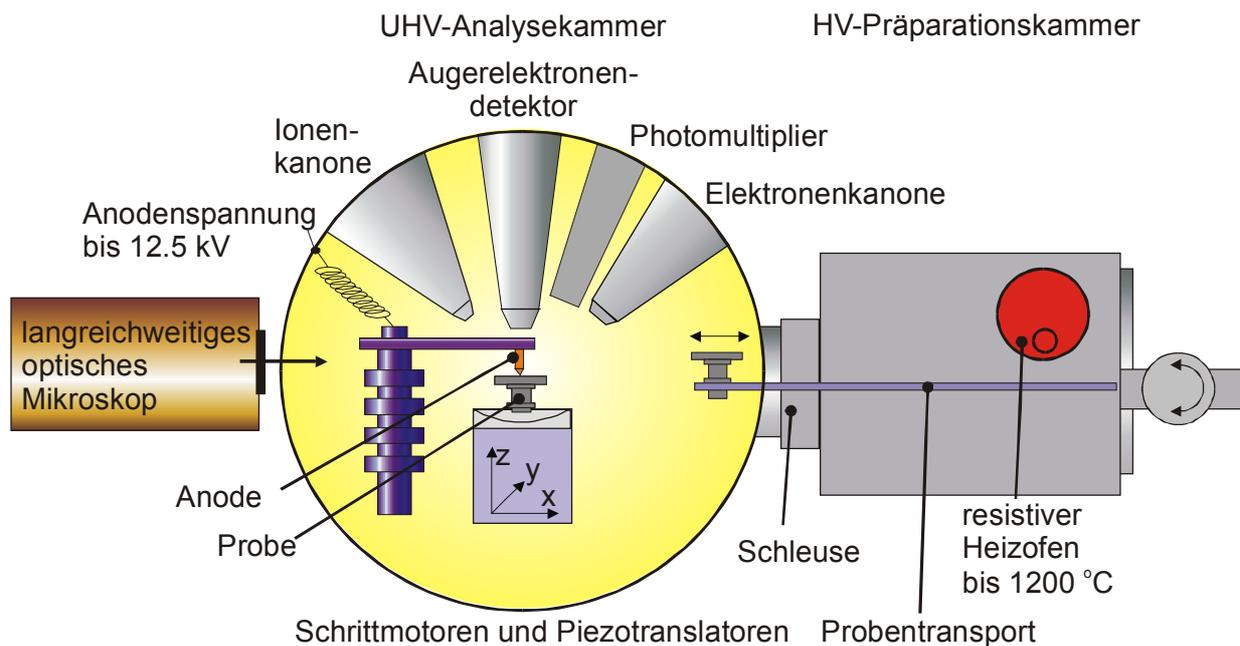


Abb. 2.24: Schematischer Aufbau des zur Untersuchung der FE-Eigenschaften verwendeten FERM.^[43]

2.6 Untersuchungsmethoden zur Bestimmung mechanischer Stabilitäten von Oberflächen im Nanometerbereich^[44]

Ein charakteristischer Zusammenhang für die mechanische Stabilität, bzw. Belastbarkeit eines Materials ist der Zusammenhang zwischen der Eindringtiefe eines definierten Körpers in dessen Oberfläche in Abhängigkeit der dazu benötigten Kraft.

Für die Untersuchung von nanoskaligen Materialien stellen sogenannte Nanoindenter eine Möglichkeit dar, solche Abhängigkeiten zu studieren. Bei Nanoindentern handelt es sich zumeist um herkömmliche AFM-Geräte mit einer Zusatzeinheit (Transducer), die es ermöglicht, die Eindringtiefe der verwendeten Spitze in Abhängigkeit von der dazu verwendeten Kraft zu messen. Als Spitze werden in solchen Untersuchungen überwiegend sog. *Berkovich*-Spitzen verwendet. Dabei handelt es sich um sehr flache dreiseitige Pyramiden, wodurch gewährleistet wird, daß die Kraft homogen und möglichst gleichförmig auf das untersuchte Material übertragen wird.

Als Resultat dieser Untersuchungen erhält man aus der Auftragung von Kraft vs. Eindringtiefe eine Kurve, deren typischer Verlauf in Abb. 2.25 a) dargestellt ist.

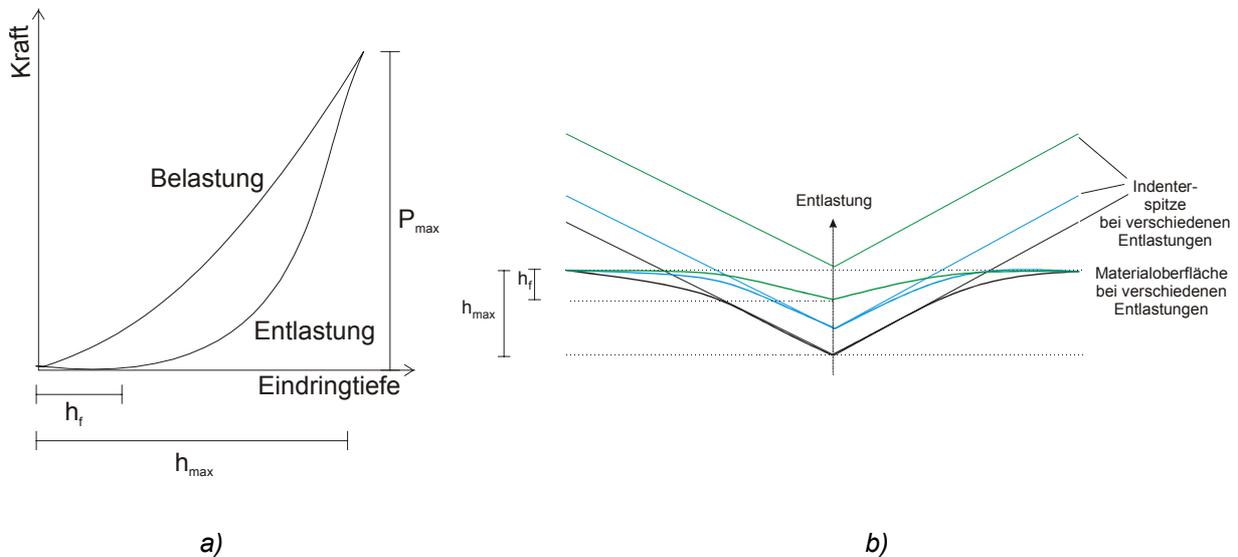


Abb. 2.25: a) Diagramm einer Auftragung von Kraft vs. Eindringtiefe in Belastungsexperimenten einer ebenen Fläche eines Nanoindenterexperimentes. b) Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Indenterspitze und Materialoberfläche in verschiedenen Entlastungsstadien, durch die die Hysterese der Entlastungskurve in a) erklärt werden kann.^[44a]

Aus der Belastungskurve ist zu entnehmen, daß die Kurve stetig bis zu einem Maximalwert (h_{\max}/P_{\max}) ansteigt. Wird an diesem Punkt die Kraft für einige Zeit gehalten, so zeigt sich bei vielen Materialien ein weiteres Eindringen der Untersuchungsspitze in das Material über h_{\max} hinaus. Dieses Verhalten wird Kriechverhalten genannt. Vergleicht man Entlastungs- und Belastungskurve, so zeigt sich typischerweise ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Hystereseverhalten. Diese Hysterese kann durch die ständig wechselnde Kontaktfläche zwischen Untersuchungsspitze und Probenoberfläche (s. Abb. 2.25 b) während der Entlastung erklärt werden. Weiterhin findet in charakteristischer Weise eine plastische Verformung des untersuchten Materials statt, so daß nach Erreichen des belastungsfreien Zustandes das Material eine irreversible Verformung um den Wert h_f in nm aufweist.

2.7 Chemische Dampfphasenabscheidung (CVD)^[45]

Die chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) ist eine Methode, die üblicherweise zur Abscheidung von dünnen Schichten auf Oberflächen verwendet wird. Dabei werden Vorläufermoleküle über die Gasphase mittels eines Transportgases, welches u. U. auch an der Reaktion teilnehmen kann, in eine geheizte Reaktionszone transportiert, wo sie sich zersetzen und auf der Oberfläche eines Substrats einen

Film bilden. Bei diesen Vorläufermolekülen kann es sich um leicht flüchtige anorganische Stoffe oder metallorganische Verbindungen handeln. In Abb. 2.26 ist ein schematischer Abscheidungsmechanismus mit unterschiedlichen Reaktionswegen dargestellt.

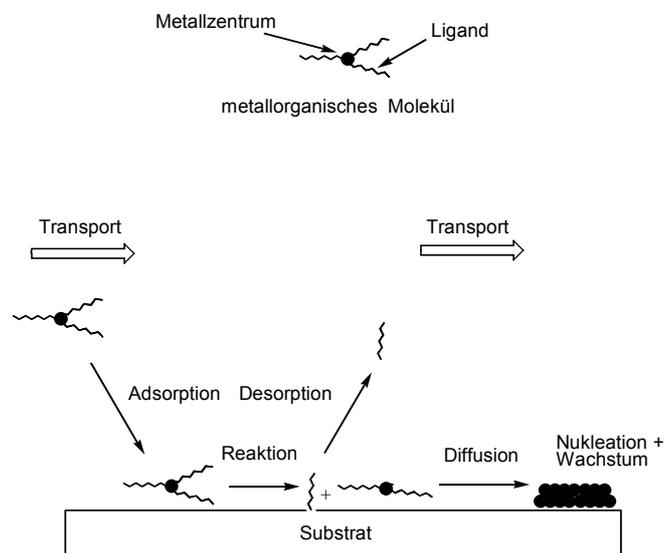


Abb. 2.26: Schematische Darstellung des Abscheidungsmechanismus eines dünnen Elementfilms aus metallorganischen Molekülen in einem CVD-Prozess.^[45]

Zuerst findet eine Adsorption des metallorganischen Vorläufermoleküls auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats statt. Dieses adsorbierte Molekül reagiert auf der Oberfläche des Substrats, wobei eine Abspaltung des Liganden stattfindet und diese nach Desorption von der Oberfläche durch die Gasphase aus der Reaktionszone transportiert werden. Die abgeschiedenen Metallatome bilden durch Diffusion und Nukleation kleine metallische Inseln aus, die im Verlauf der weiteren Abscheidung zu einem vollständigen Film zusammenwachsen können. Dem verwendeten Transportgas können noch weitere reaktive Gase, wie z. B. H_2 oder NH_3 zugesetzt werden, die mit dem Vorläuferkomplex während der Abscheidung reagieren und somit die Abscheidung des Films beeinflussen.

Bei der Abscheidung dünner Metallfilme auf Oberflächen aus Vorläufern des Metallocentyps hat sich gezeigt, daß im abgeschiedenen Film starke Kohlenstoffverunreinigungen auftreten.^[46] Diese Verunreinigungen können als Kohlenstofffilm zwischen den Metallschichten auftreten oder zur Abscheidung von Metallcarbiden führen, was bei der Abscheidung von Metallfilmen in beiden Fällen unerwünscht ist. In der Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist eine Bildung von carbidischen Teilchen hingegen erwünscht, so daß Metallocene potentielle Einstufenvorläufer für die Synthese von Kohlenstoffnanoröhren darstellen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Strategien zur Herstellung von Kohlenstoffröhren verfolgt. Die erste Strategie ist der in der Literatur zumeist für die Darstellung von Kohlenstoffnanoröhren beschriebene Weg durch Belegung einer Oberfläche mit einem Katalysator und die spätere Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in einem nachgeschalteten zweiten Prozessschritt. Die zweite Strategie verfolgte die Verwendung von metallorganischen Vorläufern des Metallocentyps. Bei dieser Art von Vorläufern ist sowohl das katalytisch aktive Metall, als auch der Kohlenwasserstoff in einem Molekül vereint. Damit ergibt sich im Gegensatz zur ersten Synthesestrategie die Möglichkeit, das Verhältnis von Kohlenstoff zu Metall auf molekularer Ebene durch ein chemisches Design des Vorläufers, einzustellen.

Die Anordnung der Kohlenstoffröhren wurde in beiden Fällen durch die Verwendung eines porösen Al_2O_3 -Templates verwirklicht.

Die nachfolgenden Ausführungen sind in drei Kapitel unterteilt. Im ersten Teil wird die Anordnung von Kohlenstoffröhren durch poröses Al_2O_3 dargestellt, im zweiten wird die metallkatalysierte Synthese von Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen vorgestellt und im dritten werden die Ergebnisse zu Darstellung und Eigenschaften von Kohlenstoffröhren durch Einstufenvorläufer präsentiert.

3.1 Anordnung von Kohlenstoffröhren

Geometrisch angeordnete Kohlenstoffröhren stellen potentielle Materialien für die Verwendung als Membranen für Li-Ionen Batterien, chemische Filter, Kondensatoren und Feldemissionsdisplays (FEDs) dar.^[47] Wie schon in Kap. 2.4 dargestellt, sind Kohlenstoffröhren in vielen Arbeiten freistehend auf Oberflächen dargestellt worden. *Martin et al.* zeigten 1998 erstmals, daß durch die Verwendung von elektrochemisch hergestelltem Al_2O_3 eine parallele Anordnung von Kohlenstoffröhren möglich ist.^[9] Dabei stellt eine einzelne Pore eine Möglichkeit einer eindimensionalen Anordnung einer Kohlenstoffröhre dar. Da es sich, wie in Kap. 2.4.1 dargestellt, bei porösem, anodisch oxidierten Al_2O_3 um ein freitragendes Material handelt, ergibt sich so eine prinzipielle Möglichkeit, Kohlenstoffröhren über größere Flächen parallel anzuordnen was in Hinsicht auf spätere FE-Untersuchungen zum Aufbau größerer Displays von

Interesse sein kann. Weiterhin ist für FE-Eigenschaften dieser Materialien auch vorteilhaft, daß es sich bei Al_2O_3 um einen elektrischen Isolator handelt. Durch die Anordnung von je einer Kohlenstoffröhre in einer Pore sind die Röhre elektrisch voneinander isoliert. Bei einer großflächigen Anordnung freistehender Röhren hat sich gezeigt, daß diese Strukturen bedingt durch mangelnde Isolation zu starker Degradation neigen. Dieser Effekt sollte sich durch die Verwendung von anodisch oxidiertem Al_2O_3 als Templatmaterial weitestgehend unterdrücken lassen.

Sollten freistehende Röhren benötigt werden, kann das Templatmaterial zudem leicht durch Mineralsäuren entfernt werden. Als Resultat erhält man freistehende Röhren mit einer parallelen Anordnung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerzielle Aluminiumoxidmembranen (Anodisc[®] 25) mit einem Porendurchmesser von 200 nm verwendet. In Abb. 3.1 a) ist eine typische SEM-Aufnahme der Oberfläche einer solchen Membran dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Porengröße einheitlich ist. In Abb. 3.1 b) ist die Bruchkante der Membran dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß die Poren eine parallele Anordnung besitzen, was als Grundvoraussetzung für die gewünschte Anordnung der Kohlenstoffröhren unabdingbar ist.

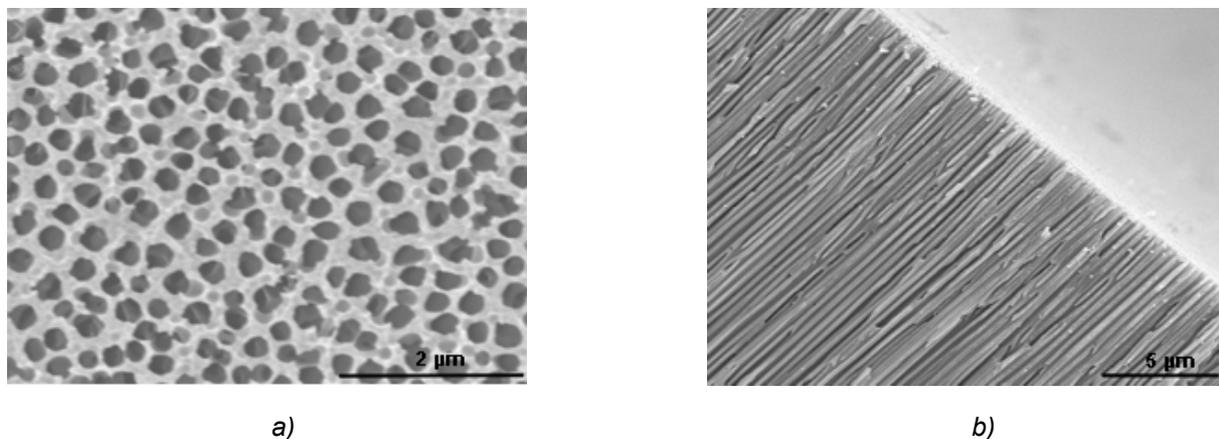


Abb. 3.1: a) SEM-Aufnahme einer Aufsicht auf die Oberfläche einer unbehandelten Anodisc[®] 25 mit einem Porendurchmesser von 200 nm. b) Seitenansicht der gleichen Membran. Die parallele Anordnung der Poren ist deutlich zu erkennen.

Im Verlauf der Arbeiten hat sich als vorteilhaft erwiesen, das Templat vor der Synthese für mehrere Stunden auf 550 °C aufzuheizen. Dadurch kann weitestgehend verhindert werden, daß es durch schnelle thermische Belastungen zu Verbiegungen und Brüchen in der Membran kommt, was für die späteren FE-Untersuchungen ungünstig ist. Durch einen vorgeschalteten Temperprozeß der Al_2O_3 -Membran zwischen Quarzträgern lassen sich diese Effekte minimieren.^[48] Dies

wird auf die Umwandlung von Böhmit $[\text{Al}(\text{O})\text{OH}]$ zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bei Temperaturen oberhalb von $400\text{ }^\circ\text{C}$ zurückgeführt.^[49]

An einen solchen Temperschnitt schließt sich die eigentliche Synthese der Kohlenstoffröhren an.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3.2 dargestellt. Abb. 3.2 a) zeigt den Blick auf eine Bruchkante einer Membran nach erfolgter Synthese. Aus den Poren stehen Röhren mit einem Durchmesser von 200 nm heraus, was dem Porendurchmesser des Al_2O_3 -Templats entspricht. Aus Abb. 3.2 b) geht hervor, daß offensichtlich größere Bereiche der Templatstruktur mit Röhren gefüllt sind. Aus der unversehrten Oberfläche der Membran (Abb. 3.2 a) stehen keine Röhren heraus. Ein visuell optischer Hinweis darauf ist, daß die Oberfläche glänzend erscheint. Diese Beobachtung hat sich in zahlreichen Untersuchungen im Laufe dieser Arbeit als zwar sehr qualitativ, aber wertvolles Indiz manifestiert.

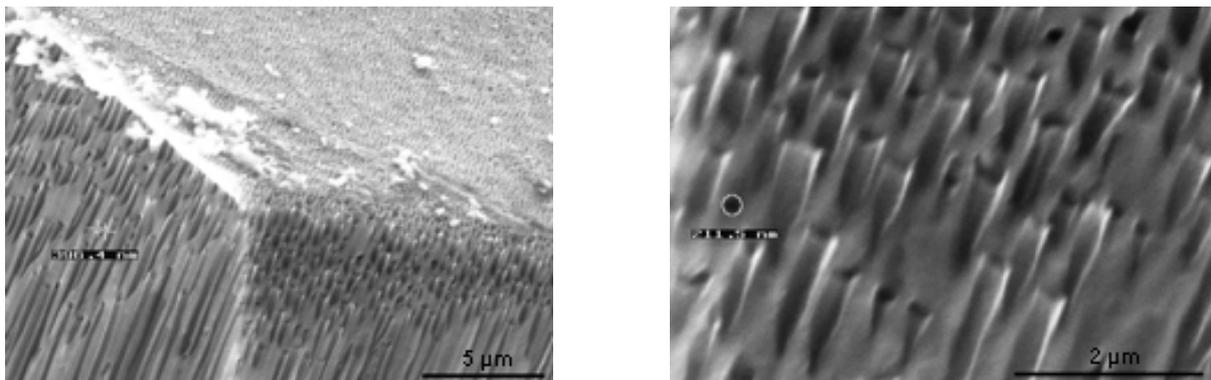


Abb. 3.2: a) SEM-Aufnahme einer Bruchkante einer Al_2O_3 Membran nach erfolgter Synthese der Kohlenstoffröhren. In der Vergrößerung in b) ist das Herausstehen der Röhren in der Größenordnung der Poren eindeutig zu erkennen.

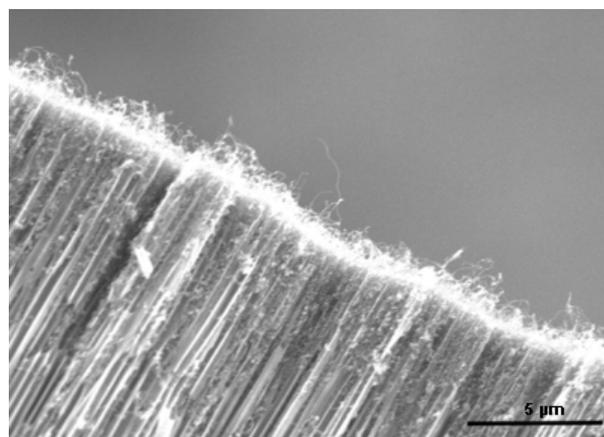


Abb. 3.3: SEM-Aufnahme einer Membran, die nach der Synthese der Kohlenstoffröhren matt erscheint. Das Herauswachsen der Röhren aus den Poren des Templats ist deutlich zu erkennen.

In anderen Untersuchungen, in denen die Oberfläche matt erscheint, kann durch SEM-Untersuchungen nachgewiesen werden, daß Röhren aus der Oberfläche der Membran herauswachsen, wie dies in Abb. 3.3 dargestellt ist.

In Abb. 3.4 ist eine HRSEM-Aufnahme einer Bruchkante einer Membran dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Poren der Membran nicht rund sind, sondern eher eine hexagonale Wabenstruktur aufweisen. Die in den Poren befindlichen Röhren weisen die gleiche geometrische Struktur auf. Dies ist ein Hinweis darauf, daß es sich bei den Röhren um eine Abscheidung von Pyrokohlenstoff auf der Oberfläche der Porenwand handelt. In Kap. 2.1 ist erläutert worden, daß sich Pyrokohlenstoff schon bei Temperaturen oberhalb von 700 °C bildet. Die Temperaturen in den durchgeführten Versuchen lagen in einem Bereich von 850 °C. Somit sollte sich in beiden Synthesestrategien aus den Kohlenstoffvorläufern auf der inneren Porenwand Pyrokohlenstoff abscheiden. Da es sich bei der Pore um eine Röhre handelt, wird bei der Abscheidung diese Form nachgebildet. Ein Hinweis auf eine solche Bildung der Röhren ist, daß sich diese Röhren in beiden Syntheseprozessen bilden.

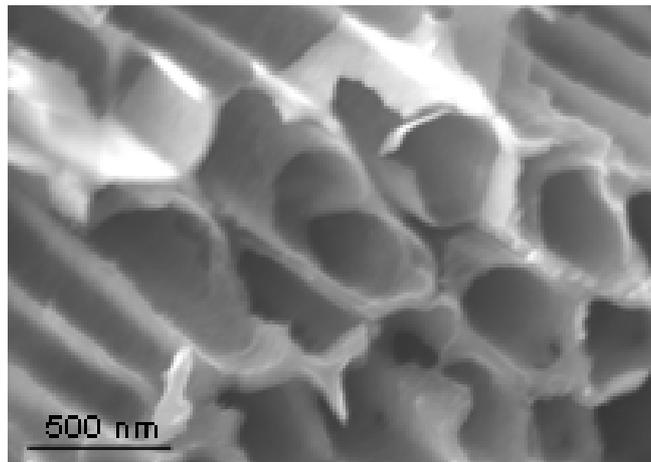


Abb. 3.4: HRSEM-Aufnahme einer Bruchkante des Templates. Es ist zu erkennen, daß die Poren eine wabenartige Struktur aufweisen, die von Pyrokohlenstoff nachgebildet wird.

Für die späteren FE-Untersuchungen hat sich das Herausstehen der Kohlenstoffröhren aus der Oberfläche als positiv herausgestellt. In Abb. 3.5 sind vollständig freistehende Kohlenstoffröhren nach dem Auflösen des Al_2O_3 -Templates mit 48 % HF abgebildet.

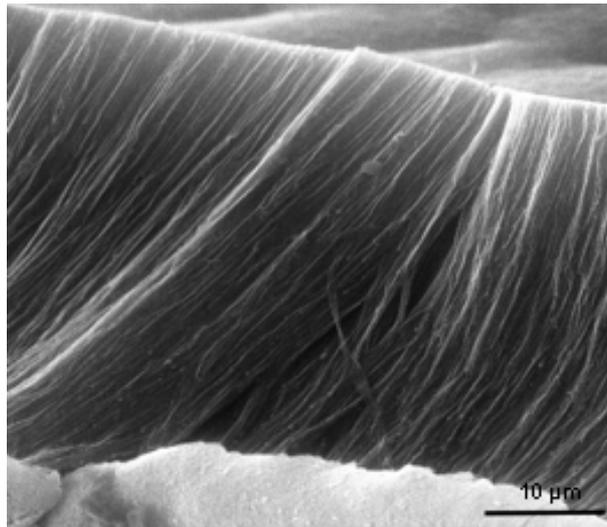


Abb. 3.5: SEM-Aufnahme der parallelen Anordnung frei stehender Kohlenstoffröhren nach Auflösen des Templats mit 48 % HF.

Hier ist zu erkennen, daß die parallele Anordnung der Röhren, die durch das Templat vorgegeben worden ist, auch nach der Entfernung weitestgehend erhalten bleibt. Auf Grund der Länge und der damit verbundenen Instabilität fallen die Röhren jedoch erwartungsgemäß gegeneinander. Ein Ineinanderwachsen, insbesondere im oberen Bereich, wie dies für freiwachsende Kohlenstoffröhren beobachtet wird (s. Kap. 2.4), liegt jedoch nicht vor. Es ist allerdings auch bei diesen freistehenden Röhren nicht auszuschließen und zu erwähnen, daß trotz der Verwendung von 48 % HF zur Auflösung des Templats, dies nicht vollständig entfernt worden ist. Dies hat möglicherweise zur Folge, daß einige Bereiche noch durch Al_2O_3 verbunden sind, was teilweise zur beobachteten, kompakt erscheinenden Filmstruktur der Kohlenstoffröhren beitragen kann.

3.2 Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über Katalysatorpartikeln

Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte ich zeigen, daß unter Verwendung von anodisch oxidiertem Al_2O_3 als Templat Kohlenstoffröhren hergestellt und angeordnet werden können.^[11] Für die Synthese der Röhren wurde dazu die Membran mit einer 0.1 M ethanolschen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung beladen und danach bei einer Temperatur von 850 °C ein gasförmiger Kohlenwasserstoff (Propen, Ethin) darüber pyrolysiert. Das so erhaltene Material wurde im Rahmen der Diplomarbeit mit TEM, EELS, XRD und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit diesem Material weitere Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden

dargestellt werden sollen. Zuvor wird aber zum besseren Verständnis die Morphologie des hergestellten Materials an TEM-Untersuchungen, die im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt worden sind, dargestellt.

3.2.1 Bisherige Untersuchungen der Morphologie

In Abb. 3.6 ist eine TEM-Aufnahme des hergestellten Materials mit geringer Vergrößerung dargestellt. In diesem Bild ist zu erkennen, daß die ursprüngliche Anordnung, die durch das Templat (zur Präparation der TEM-Proben wurde es entfernt) hervorgerufen worden ist, erhalten geblieben ist. Das Material ist kompakt. Dies bedeutet, daß die großen Röhren, die durch die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff auf der Porenwand des Templats entstehen (s. Kap.3.1), vollständig gefüllt sind.

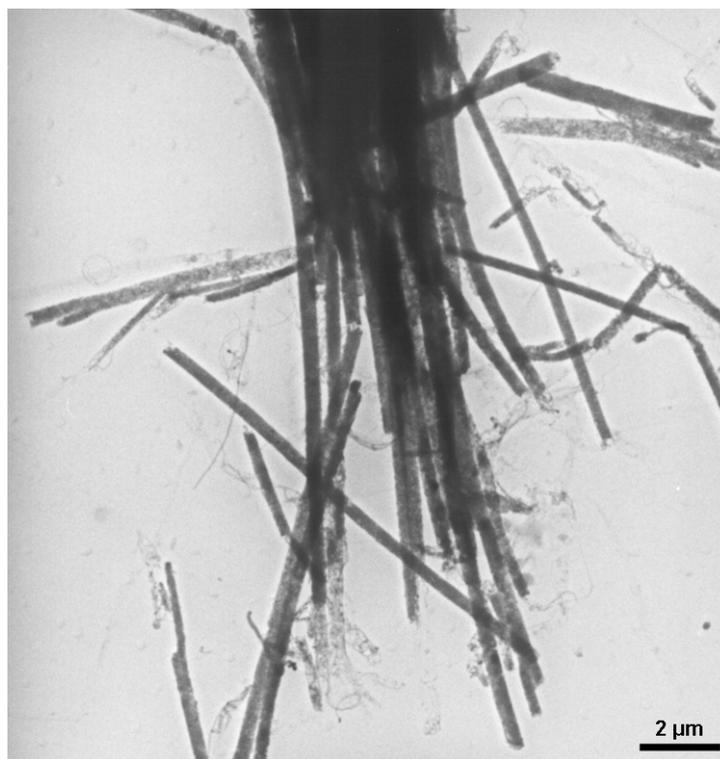


Abb. 3.6: TEM-Aufnahme der dargestellten Kohlenstoffröhren. Teilweise ist noch die parallele Anordnung, die durch das Templat hervorgerufen worden ist, zu erkennen. Der Durchmesser des Materials beträgt etwa 200 nm.

Bei der Füllung handelt es sich um kleinere Kohlenstoffröhren, die sich an den Katalysatorpartikeln im Poreninneren gebildet haben. In Abb. 3.7 ist eine TEM-Aufnahme der inneren Kohlenstoffröhren abgebildet. Hieraus geht hervor, daß die inneren Kohlenstoffröhren eine helixartige Struktur aufweisen. Erklärt werden kann dies durch eine anisotrope Geometrie des Katalysatorkorns. Bedingt durch die

unterschiedlich großen Flächen an denen die Graphitschichten austreten, kommt es zu unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten. Dadurch wächst eine Seite der Kohlenstoffwand schneller als die andere und es entsteht eine helixförmige Struktur.

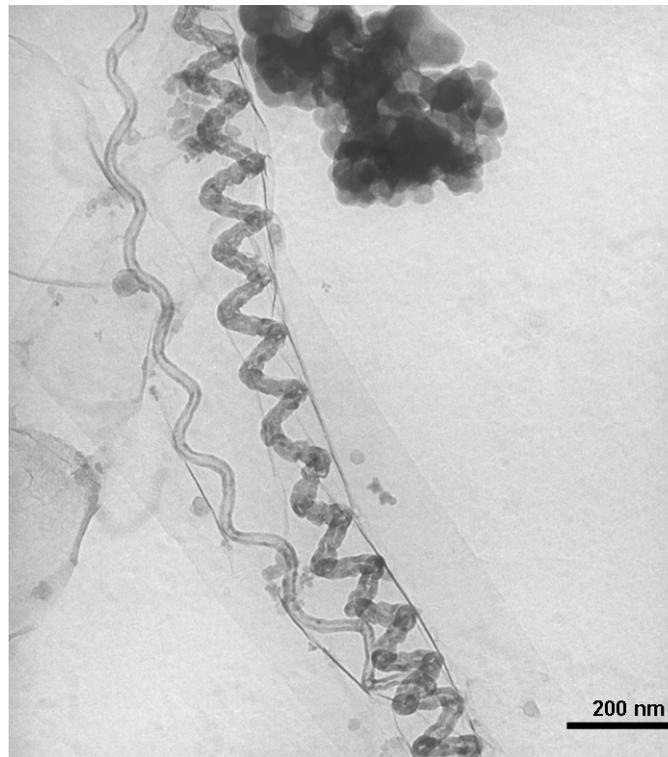


Abb. 3.7: TEM-Aufnahme der inneren Kohlenstoffröhren. Es ist zu erkennen, daß die Strukturen eine helixartige Morphologie aufweisen. Die zuvor umgebende Hülle, die durch die Abscheidung von graphitischem Kohlenstoff auf der Porenwand des Templates entstanden ist, ist noch zu erkennen.

In Abb. 3.8 ist eine HRTEM-Aufnahme einer inneren Kohlenstoffröhre dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Röhre im Inneren Verschlüsse aufweist. Dies ist auf Defekte in der Wandstruktur zurückzuführen, die während des Wachstums auftreten. In der Vergrößerung ist zu erkennen, daß die dicke Wand aus mehr als 20 über lange Bereiche graphitisierten Wänden besteht. Dies liegt im Bereich dessen, was in der Literatur bekannt ist.^[20] Der Innendurchmesser beträgt etwa 13 nm, der Außendurchmesser ca. 28 nm. Weiterhin ist auf der äußeren Wand der Röhre amorpher, d. h. nicht graphitisierter Kohlenstoff vorhanden.

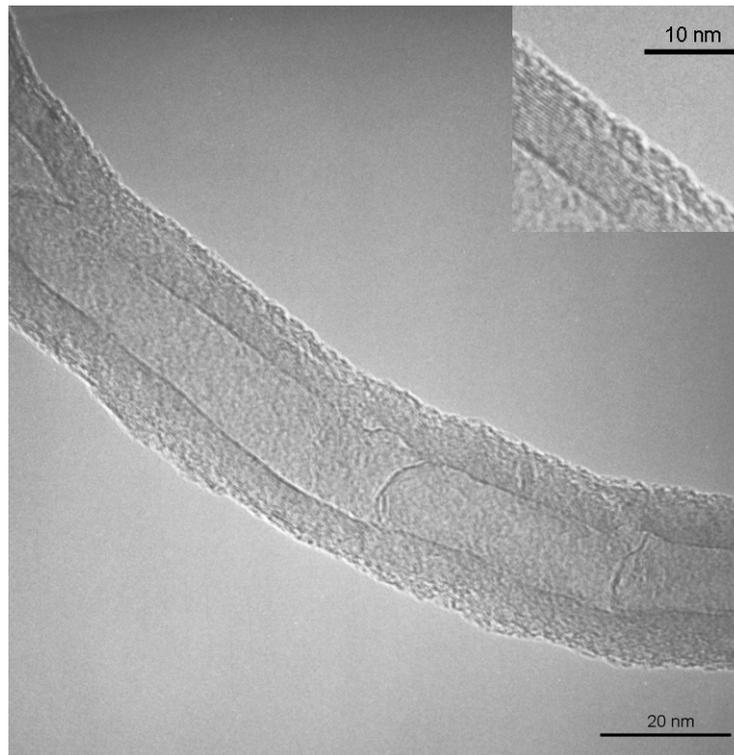


Abb. 3.8: HRTEM-Aufnahme einer Kohlenstoffröhre, die sich im Inneren einer gefüllten Kohlenstoffröhre befunden hat. Die Anzahl und Graphitisierung der Wände ist zu erkennen. Weiterhin sind im inneren Hohlraum Verschlüsse zu beobachten.

3.2.2 Weiterführende Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit

3.2.2.1 AFM-Untersuchungen

In Abb. 3.9 ist eine AFM-Aufnahme eines Endstückes einer gefüllten Kohlenstoffröhre abgebildet.

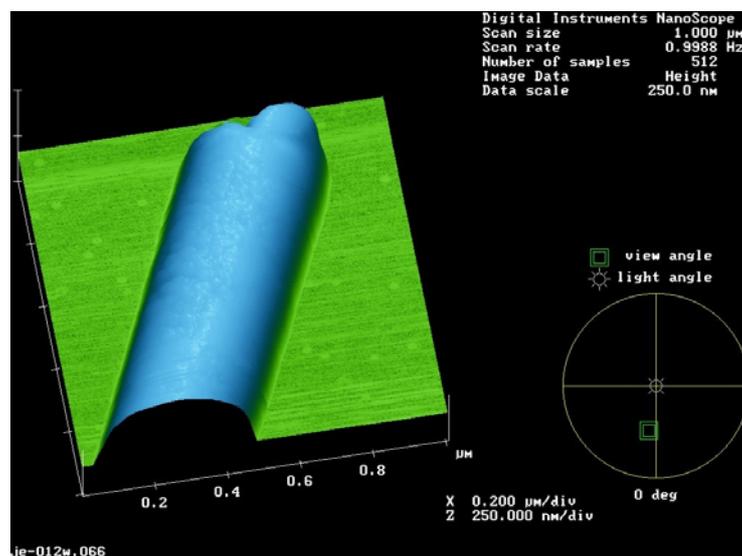


Abb. 3.9: AFM-Aufnahme eines Endstückes einer gefüllten Kohlenstoffröhre. Der Durchmesser wird auf Grund von Meßartefakten (s. Kap. 2.3.1.5) zu 350 - 400 nm bestimmt.

Dies ist etwa doppelt so groß, wie es auf Grund des Porendurchmessers (200 nm) des Templats zu erwarten wäre. Erklärt werden kann dieser große Durchmesser durch Meßartefakte der AFM-Spitze, wie dies schematisch in Abb. 3.10 dargestellt ist.

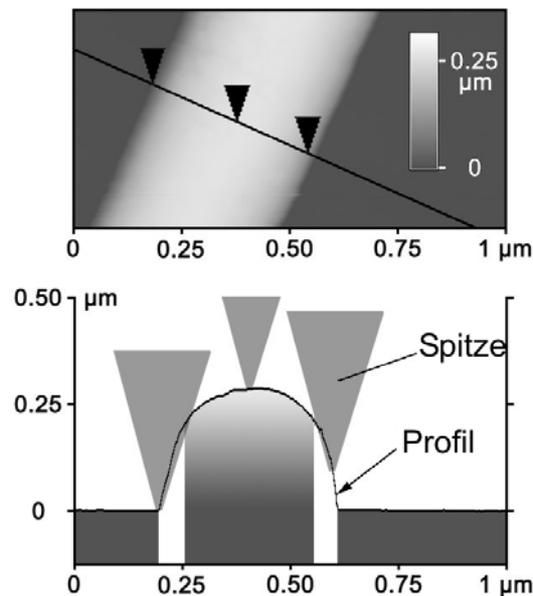


Abb. 3.10: Darstellung der auftretenden Meßartefakte bei der Entstehung der AFM-Aufnahmen der gefüllten Kohlenstoffröhren. Bedingt durch die kegelförmige Geometrie der AFM-Spitze kommt es zu einer Verbreiterung der Abbildung (s. Linienprofil). Der tatsächliche Durchmesser kann somit nur aus der Höhe entnommen werden.

Bedingt durch die kegelförmige Spitzengeometrie wird die Röhre auf dem Substrat breiter abgebildet, als sie tatsächlich ist. Somit kann der Durchmesser der Röhre nur aus der Höhe der AFM-Bilder entnommen werden, da die Spitzengeometrie hier keinen Einfluß besitzt. Aus Abb. 3.9 kann entnommen werden, daß die Röhre eine Höhe von 250 nm besitzt. Dies ist auch konsistent mit dem, was in den TEM-Aufnahmen beobachtet wird, dies stimmt aber nicht mit dem überein, was auf Grund des Porendurchmessers des Templats (200 nm) zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die inneren Röhren sich unter Spannung befinden, solange sie sich in den Poren des Templats befinden. Nach Herauslösen aus dem Templat entspannen sich diese Röhren, was zu einer Aufweitung der Struktur und damit zu einem größeren Durchmesser führt. In Kap. 3.1 ist erläutert worden, daß die äußere Hülle aus Pyrokohlenstoff besteht. Dieser Pyrokohlenstoff besteht aus vielen kleinen, schichtartig übereinander gewachsenen graphitischen Strukturen. Auf Grund der geringen interplanaren Wechselwirkungen (van-der-Waals Kräfte) können sich die einzelnen Schichten leicht gegeneinander verschieben, wie dies schematisch in Abb. 3.11 dargestellt ist.

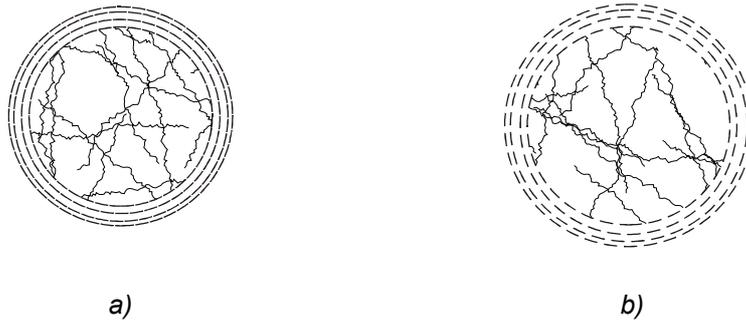


Abb. 3.11: Schematische Darstellung der Aufweitung des Röhrendurchmessers. a) ursprünglicher Zustand, wie er vorliegt, wenn das Material in das Templat eingebettet ist. b) Aufgeweitete Struktur nach Herauslösen des Materials aus dem Al_2O_3 -Templat. Die Aufweitung kann durch eine gegenseitige Verschiebung der graphitischen Fragmente in der Pyrokohlenstoffhülle erklärt werden.

Nach Herauslösen des kompakten Materials aus dem Al_2O_3 -Templat, entspannen sich die inneren Röhren. Dabei werden die Graphitfragmente im Pyrokohlenstoff der umgebenden Hülle gegeneinander verschoben, was dazu führt, daß sich die Struktur aufweitet. Da bei diesem Prozeß keine chemischen Bindungen gebrochen werden, sondern kleine Schichten gegeneinander verschoben werden, reißt die Hülle nicht auf, sondern dehnt sich aus.

In Abb. 3.12 ist eine AFM-Aufnahme dargestellt, bei der mehrere nebeneinander liegende gefüllte Röhren zu erkennen sind. An der mit einem Pfeil markierten Stelle ist eine „flächige“ Struktur zu erkennen.

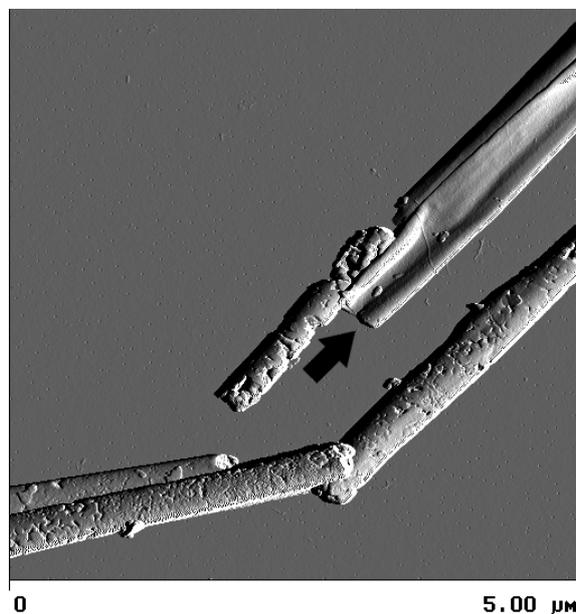


Abb. 3.12: AFM-Aufnahme mehrerer nebeneinander liegender gefüllter Kohlenstoffröhren. An der mit einem Pfeil markierten Stelle ist eine nicht mehr gefüllte, zusammengefallene Pyrokohlenstoffhülle zu erkennen.

Bei dieser Struktur handelt es sich um eine nicht mehr gefüllte Pyrokohlenstoffhülle. Bei der Behandlung der Röhren mit Ultraschall (Probenpräparation für AFM-

Untersuchungen) sollten die kleinen Röhren aus der Hülle herausgelöst worden sein, so daß nur noch die unzerstörte Hülle zurückgeblieben ist. In Abb. 3.13 ist eine Vergrößerung einer solchen Hülle dargestellt.

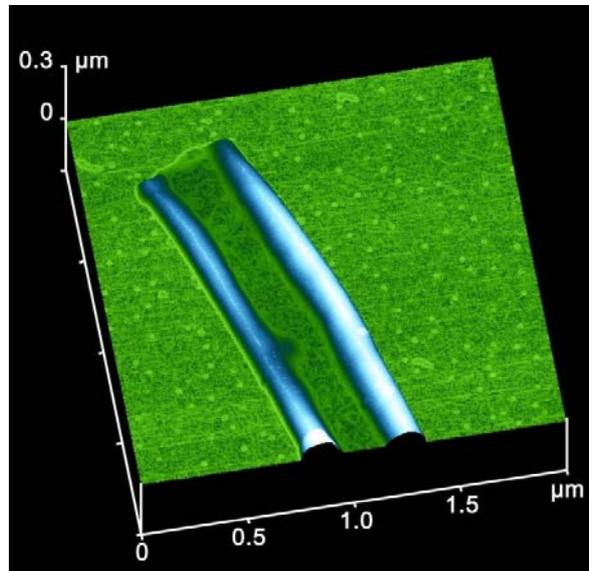


Abb. 3.13: AFM-Aufnahme einer nicht mehr mit kleinen Kohlenstoffröhren gefüllten Pyrokohlenstoffhülle. Die Struktur ist auf Grund des großen Durchmessers zusammengefallen.

In dieser Aufnahme ist zu erkennen, daß die Röhrenstruktur zusammengefallen ist. An den Rändern sind noch radiale Bereiche zu erkennen. Das Zusammenfallen ist darauf zurückzuführen, daß die Pyrokohlenstoffröhre, wie zuvor erwähnt, einen Durchmesser von 250 nm besitzt. Bei diesem Durchmesser kann sich die Röhrenstruktur nicht mehr selbstständig tragen und fällt zusammen. Dies stimmt mit Untersuchungen von *Benedict et al.* überein, die Berechnungen hinsichtlich des Kollabierens von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren durchgeführt haben.^[50] Nach diesen Untersuchungen hängt der kritische Radius, bei dem eine graphitische Röhrenstruktur zusammenfällt mit der Wandstärke zusammen. So entspricht der kritische Radius für eine Wandstärke von 5 nm gerade 24 nm Röhrendurchmesser. Auch bei in diesen Studien kollabierten Röhren werden radiale Randbereiche beobachtet, wie sie auch in den vorliegenden AFM-Aufnahmen zu erkennen sind.^[50] Aus TEM-Aufnahmen, die im Rahmen meiner Diplomarbeit durchgeführt wurden, konnte festgestellt werden, daß die Pyrokohlenstoffhülle im dargestellten Material nur wenige Nanometer dick ist.^[11] Damit wird es verständlich, daß bei einem Durchmesser von 250 nm ein Kollabieren der Röhrenstruktur zu erwarten ist.

3.2.2.2 Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von gefüllten Kohlenstoffröhren mit einem Nanoindenter

Um Informationen über das mechanische Verhalten der durch CVD von Kohlenwasserstoffen mittels Katalysatorpartikeln hergestellten Kohlenstoffröhren zu erhalten, wurden in Kooperation mit Herrn Dr. T. Schöberl (Erich-Schmidt Institut für Materialwissenschaften, Leoben), Untersuchungen der mechanischen Belastbarkeit dieses Materials mit einem Nanoindenter durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit einer *Berkovich*-Spitze (Spitzenradius 100 nm) durchgeführt. Die Untersuchungsspitze wurde für die Untersuchungen zentral auf den Röhrenkörper aufgesetzt und dann Experimente mit verschiedenen Kraftbelastungen durchgeführt. Als Untersuchungsunterlage diente Stahl. In Abb. 3.14 a) sind die Auftragungen von Kraft vs. Eindringtiefe, sowohl für die untersuchte Röhre (grün), als auch für das in den Untersuchungen verwendete Substrat (Stahl: rot) abgebildet. Abb. 3.14 b) zeigt ein Zeitprofil der durchgeführten Messungen für Kraft und Eindringtiefe an einer Kohlenstoffröhre (grün) und dem Stahlsubstrat (rot). Die Experimente sind bis zu einer max. Kraftbelastung von 50 μN durchgeführt worden.

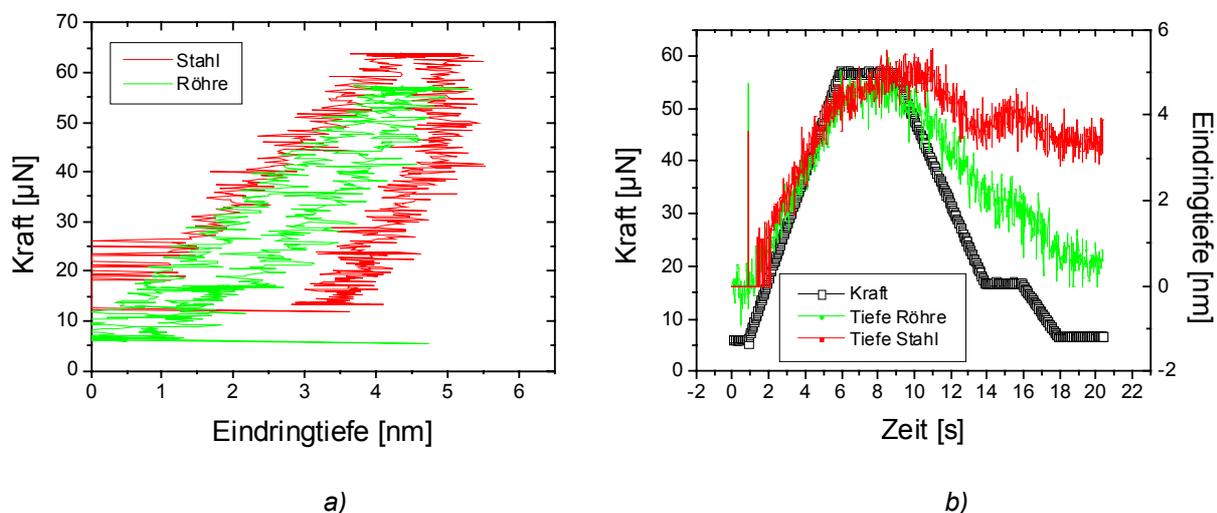


Abb. 3.14: Diagramme der Ergebnisse von Experimenten zur mechanischen Belastbarkeit von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über einem Katalysator in porösem Al_2O_3 dargestellt wurden. Die Kraftbelastungen betragen max. 50 μN . a) Zusammenhang zwischen Kraft und Eindringtiefe für die Kohlenstoffröhre (grün) und dem verwendeten Stahlsubstrat (rot), b) Diagramm zum zeitlichen Verlauf der Messung für die Kohlenstoffröhre (grün) und das Stahlsubstrat (rot).

Aus Abb. 3.14 a) geht hervor, daß sich die Belastungskurven von Kohlenstoffröhre und dem verwendeten Substrat nicht signifikant unterscheiden. Die Steigungen dieser beiden Kurven ähneln sich stark. Nach Erreichen der in diesen Experimenten max. Kraftbelastung, wird diese für drei Sekunden beibehalten (s. Abb. 3.14 b) und danach die Probe wieder entlastet. Vergleicht man die max. Eindringtiefe der Spitze

in die Kohlenstoffröhre (ca. 4.1 nm) sowie die Stahlunterlage (ca. 3.5 nm) bei der Maximallast für die Kohlenstoffröhre (57 μN), ist festzustellen, daß die Spitze des Indenters bei der Kohlenstoffröhre im Vergleich zum reinen Stahlsubstrat tiefer eindringen kann. Nach Erreichen der Maximallast in beiden Untersuchungen kann ein ähnliches Kriechverhalten (Zunahme der Eindringtiefe bei konstanter Kraft) beobachtet werden. Die Entlastungskurven beider Materialien zeigen im Gegensatz zu den Belastungskurven jedoch signifikante Unterschiede. Bei der Entlastung der Stahlunterlage tritt eine wesentlich größere Hysterese auf, als dies bei der Kohlenstoffröhre beobachtet wird. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei dem Stahl eine stärkere plastische Verformung auftritt, als bei der Kohlenstoffröhre, was sich auch an den Werten der Eindringtiefe bei vollständig erfolgter Entlastung zeigt (h_f in Abb. 2.25 a). Die Kohlenstoffröhre zeigt annähernd keine zurückbleibende plastische Verformung, was bei diesen kleinen Kräften für ein viskoelastisches Verhalten spricht, wobei bei der Stahlunterlage eine plastische Verformung mit etwa 3 – 3.5 nm zurückbleibt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit kleinen Kraftbelastungen konnten an einer anderen Röhre reproduziert werden.

In Abb. 3.15 a) sind Kraft-Belastungskurven des gleichen Materials (neues Röhrenexemplar) bis zu einer Maximallast von 500 μN gezeigt.

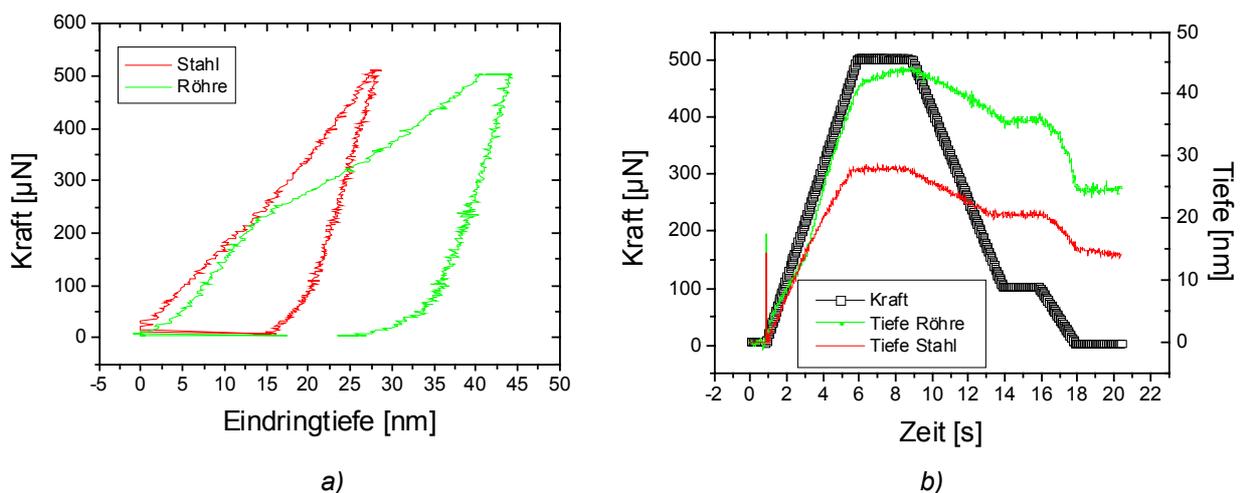


Abb. 3.15: Diagramme der Ergebnisse der Versuche zur mechanischen Belastbarkeit von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über einem Katalysator in porösem Al_2O_3 dargestellt wurden. Die Kraftbelastungen betragen max. 500 μN . a) Zusammenhang zwischen Kraft und Eindringtiefe für die Kohlenstoffröhre (grün) und verwendetem Stahlsubstrat (rot), b) Diagramm zum zeitlichen Verlauf der Messung für die Kohlenstoffröhre (grün) und das Stahlsubstrat (rot).

Ein Vergleich dieser Kurven zeigt, daß bis zu einer Kraft von ca. 230 μN die Steigung der Kurven ähnlich ist. Ab dieser Belastung verläuft die Steigung der Röhrenkurve bis zur Maximallast von 500 μN flacher, was beim Substrat in diesem Druckbereich nicht beobachtet wird. Nach Erreichen der Maximallast wird diese bei beiden Materialien für drei Sekunden gehalten. Dabei zeigt sich für die untersuchte Kohlenstoffröhre ein charakteristisches Kriechverhalten des Kohlenstoffmaterials im Vergleich zum Stahlsubstrat in diesem Druckbereich. Auch bei diesen Untersuchungen kann, wie in den Untersuchungen mit einer Maximallast von 50 μN , in der Entlastungskurve der Untersuchungen des Substrats eine Hysterese beobachtet werden. Dies ist wieder auf eine plastische Verformung des Materials zurückzuführen. Die verbleibende Vertiefung bei vollständiger Entlastung beträgt ca. 16 nm (ca. 25 nm bei 500 μN).

Bei der untersuchten Kohlenstoffröhre beträgt die max. Eindringtiefe bei 500 μN etwa 35 nm. In der Entlastungskurve tritt hier – im Gegensatz zu den Untersuchungen bis 50 μN – eine deutliche Hysterese auf. Die verbleibende Verformung nach vollständiger Entlastung besitzt eine Tiefe von ca. 27 nm. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte eine Zerstörung der Pyrokohlenstoffschicht bei Belastungen von 230 μN (Änderung der Steigung in der Belastungskurve) sein. Eine solche Zerstörung würde auch die starke Hysterese der Entlastungskurve und die starke plastische Verformung nach vollständiger Entlastung erklären.

Ein Vergleich meiner Ergebnisse mit denen der Literatur beschränkt sich an dieser Stelle auf aktuelle Arbeiten zur Härteuntersuchung an Kohlenstoffschichten auf Si(100)-Oberflächen.^[44b]

So führten *Kulkarni et al.* Untersuchungen zu Kraftbelastungen mit einem Nanoindenter an Kohlenstoffschichten unterschiedlicher Herstellungsart und Dicke auf Siliziumoberflächen durch.^[44b] Sie beobachten, daß die Eindringtiefe bei den beschichteten Substraten zumeist im Vergleich zu reinen Siliziumoberflächen abnimmt. Die Dicke der aufgetragenen Kohlenstoffschichten beträgt in ihren Untersuchungen zwischen 20 nm und 100 nm. Diese ebenen Kohlenstoffschichten sind wesentlich dünner als der Durchmesser der untersuchten, von mir dargestellten Kohlenstoffröhren (250 – 350 nm), die genau das gegenteilige Verhalten zeigen. Somit ist ein Vergleich dieser Daten nur schwierig möglich.

Festgehalten werden kann, daß die Pyrokohlenstoffhülle bis zu gewissen Belastungen eine viskoelastische Verformbarkeit aufweist, was das

Hystereseverhalten der Kohlenstoffschicht hervorruft. Dies kann als weiterer Hinweis gesehen werden, daß sich nach dem Herauslösen der Kohlenstoffröhren aus dem Al_2O_3 -Templat die äußere Pyrokohlenstoffhülle durch Belastungen, hervorgerufen durch die im Inneren befindlichen kleinen Röhren, nicht sofort zerstört wird, sondern in der Lage ist, sich in gewissem Maße auszudehnen. Durch dieses flexible mechanische Verhalten sind die mittels AFM (s. Abb. 3.9 S. 38), im Vergleich zur eigentlichen strukturierten Templatgröße, unerwartet zu groß gefundenen Röhrendurchmesser ($> 250 \text{ nm}$) der dargestellten gefüllten Kohlenstoffröhren erklärbar. Dies ist kongruent mit dem in Abb. 3.11 vorgestellten Modell.

3.3 Darstellung von Kohlenstoffröhren aus Einstufenvorläufern

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, wurden im Rahmen dieser Arbeit neben der Herstellung von Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über einem Katalysator auch metallorganische Verbindungen zur Darstellung von Kohlenstoffröhren verwendet. Als Einstufenvorläufer werden von mir Verbindungen des Metallocentyps, zum Teil aber auch mehrkernige Metallkomplexe, die unter anderem Metallocenfragmente als Bausteine enthalten, eingesetzt. Einige verwendete Verbindungen sind in Abb. 3.16 exemplarisch dargestellt.

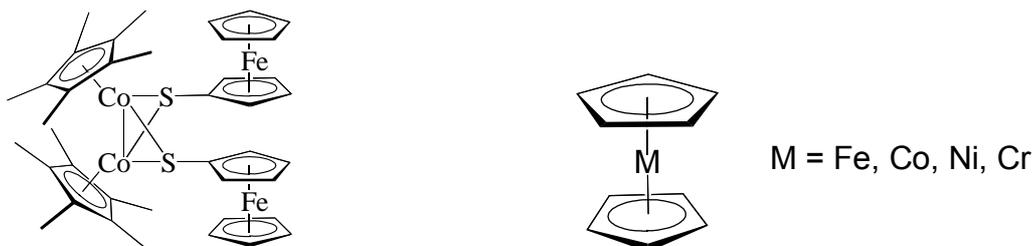


Abb. 3.16: Organometallkomplexe, die als Vorläufer zur Herstellung von Kohlenstoffröhren im Rahmen dieser Arbeit Verwendung fanden.

Vorteil solcher Einstufenvorläufer ist, daß sie sowohl das katalytisch aktive Metall, als auch die Kohlenstoffquelle in einem Molekül vereinigen. Somit ist es möglich, auf einer molekularen Ebene das Verhältnis von Kohlenstoff zu Metall durch ein molekulares Design einzustellen, was bei der Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Kohlenstoffquelle und zuvor abgeschiedenen Katalysatorpartikeln in einem zweistufigen Syntheseprozess nur sehr schwer möglich ist.

Die Einstufenvorläufer müssen, damit sie im CVD-Prozeß verwendet werden können, bei Normalbedingungen bei möglichst niedriger Temperatur (bis etwa 300 °C) vollständig sublimieren und sich bei der verwendeten Synthesetemperatur für die Röhren (ca. 850 °C) möglichst vollständig zersetzen. Dies schränkt die Wahl der Vorläufer stark ein. Als vielversprechende Verbindungen mit den geforderten Eigenschaften haben sich u. a. Metallocene erwiesen. Ihre Eigenschaften sind hinreichend bekannt und zudem sind sie kommerziell zugänglich, was sie für Zwecke einer möglicherweise späteren technischen Anwendung attraktiv erscheinen läßt.

Im Folgenden werden die erhaltenen unterschiedlichen Morphologien der Kohlenstoffröhren aus den verschiedenen in meiner Arbeit eingesetzten Vorläufern und deren resultierende FE-Eigenschaften dargestellt. Danach wird die Strategie zur Verbesserung der bis dahin erzielten FE-Eigenschaften auf Basis von Ferrocen als Einstufenvorläufer vorgestellt.

3.3.1 Morphologien

Die intensivsten Untersuchungen hinsichtlich der Morphologien von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Metallocenen in einem CVD-Prozeß hergestellt worden sind, wurden von mir an Kohlenstoffröhren, die mit Chromocen als Vorläufer dargestellt wurden, durchgeführt. An dieser Stelle sollen exemplarisch für alle Metallocene diese Ergebnisse ausführlich dargestellt werden.

Abb. 3.17 zeigt eine SEM-Aufnahme von templatfreien Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Chromocen hergestellt worden sind.

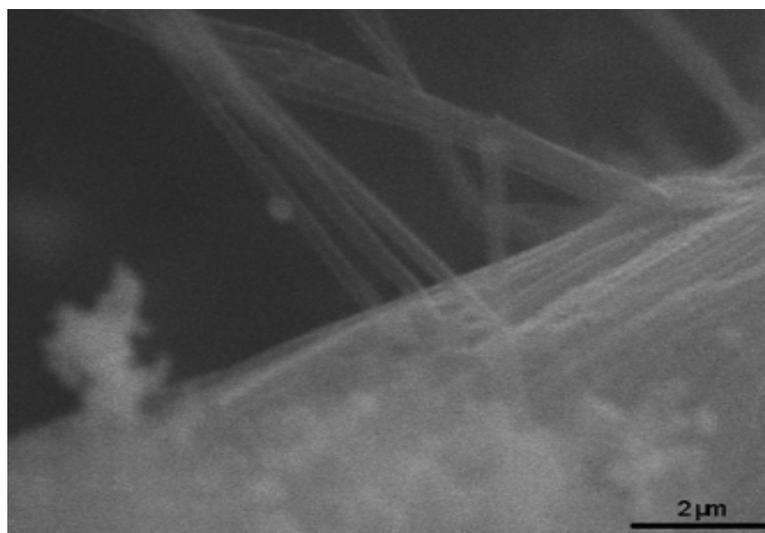


Abb. 3.17: SEM-Aufnahme von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Chromocen dargestellt worden sind.

Aus dieser Aufnahme geht hervor, daß es sich bei dem hergestellten Material um Röhren handelt. Um weitere Informationen über die Morphologie der Röhren zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 3.18 ist eine repräsentative Übersichtsaufnahme abgebildet. Der Durchmesser der Röhren beträgt im Durchschnitt ca. 430 nm. Dies ist wesentlich größer, als es vom Durchmesser der Poren des Templats (200 nm) zu erwarten ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß die Röhren, wie für die nicht gefüllten Hüllen des zuvor diskutierten kompakten Materials, zusammengefallen sind. Weiterhin sind die Röhrenkörper homogen mit kleinen Partikeln dotiert.

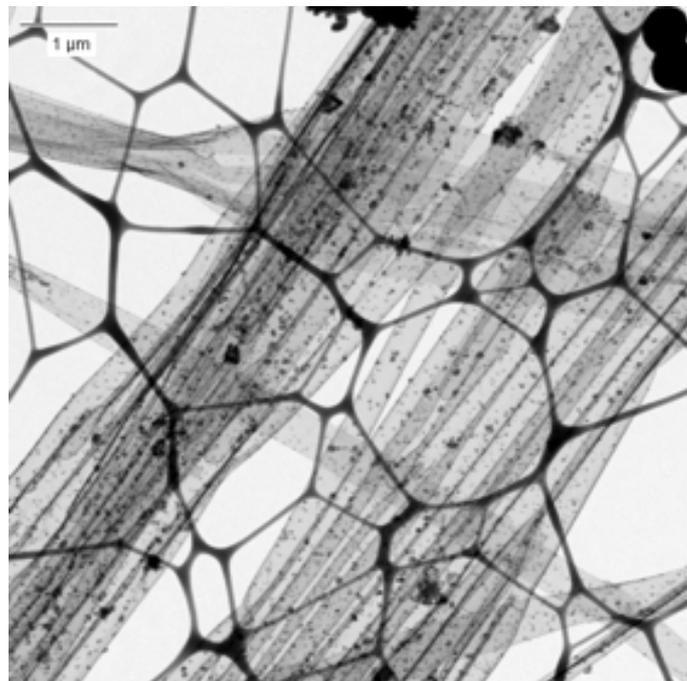


Abb. 3.18: TEM-Übersichtsaufnahme von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Chromocen hergestellt worden sind.

Um Informationen über die Art der Teilchen zu erhalten, wurden EFTEM-Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.19 dargestellt. In a) ist eine TEM-Aufnahme einer einzelnen Röhre abgebildet. Hierin ist die homogene Verteilung kleiner Partikel über die ganze Röhre zu erkennen. Die Größe der Teilchen ist uneinheitlich. Dabei weisen die mehrheitlich kleineren Partikel eine Größe von etwa 20 – 30 nm auf und liegen nicht nur im Inneren, sondern befinden sich auch an der äußeren Wand der Röhrenstruktur. In Abb. 3.19 c) – f) sind die Bilder der elementspezifischen Untersuchungen abgebildet, aus denen sich weitergehende Informationen hinsichtlich der Zusammensetzung der abgeschiedenen Partikel entnehmen lassen. Hierin wird das jeweils selektiv detektierte Element in einer optisch helleren Abbildung dargestellt. Die

kohlenstoffsensitiven Untersuchungen (c) zeigen, daß nicht nur der Röhrenkörper aus Kohlenstoff besteht, sondern auch einige Partikel einen gewissen Kohlenstoffanteil aufweisen. Hierbei kann es sich um eine Kohlenstoffschicht handeln, mit der diese Partikel belegt sind. Die EFTEM-Untersuchungen mit sauerstoffspezifischer Detektion deuten auf einen sehr einheitlichen Sauerstoffanteil aller Partikel hin. Die chromspezifischen Untersuchungen (e) zeigen, daß die Partikel mit einem Durchmesser von 20 – 30 nm zusätzlich zum Sauerstoffanteil, einen Chromanteil besitzen, so daß es sich bei diesen Partikeln um Chromoxidpartikel handeln sollte. Als Hauptbestandteil der größeren Partikel läßt sich elementspezifisch Aluminium, sowie Sauerstoff nachweisen, so daß es sich bei diesen Partikeln um bei der Probenpräparation nicht aufgelöstes Al_2O_3 handelt.

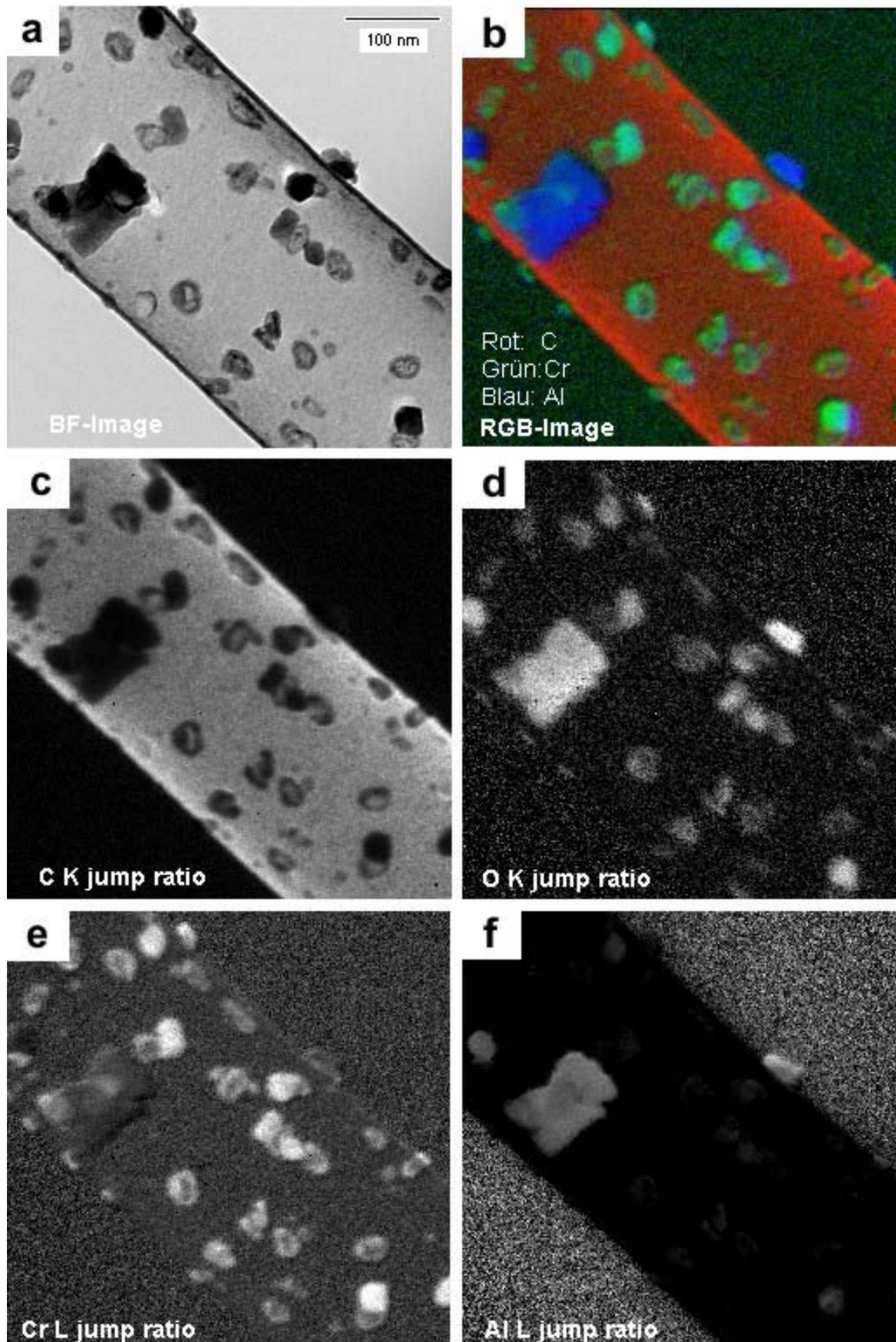


Abb. 3.19: EFTEM-Untersuchungen einer Kohlenstoffröhre, die durch Pyrolyse von Chromocen dargestellt worden ist. a) TEM-Bild, b) resultierendes Falschfarbenbild, c) Kohlenstoff K Kante, d) Sauerstoff K Kante, e) Chrom L Kante, f) Aluminium L Kante.

Um weitere Informationen über die sphärische Ausdehnung der Partikel und die Stärke der Wände zu erhalten, wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt.

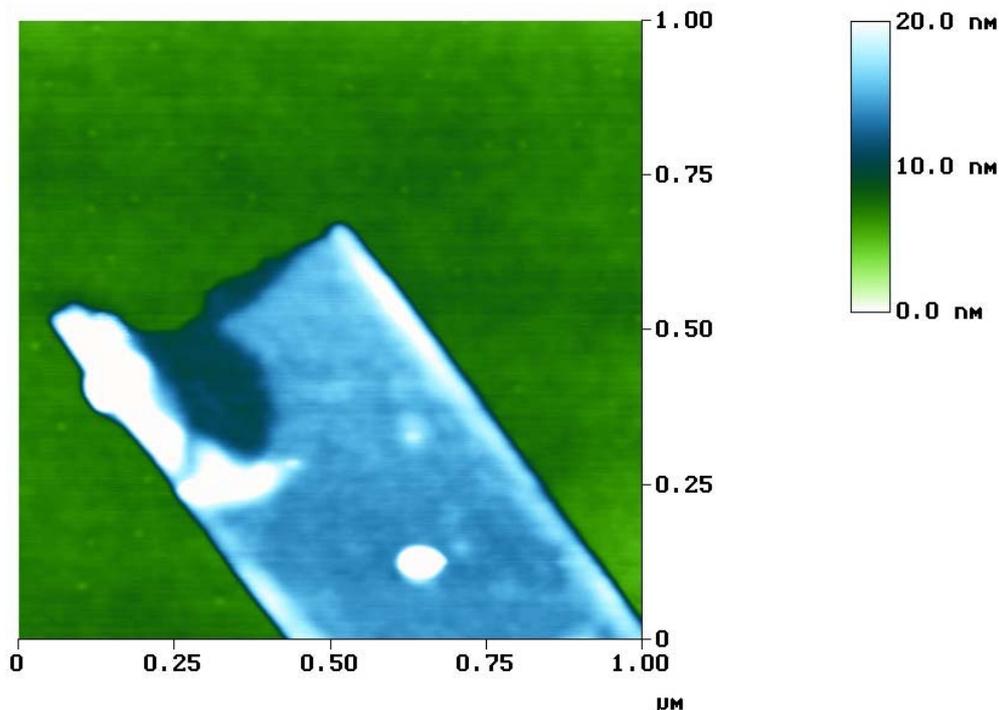


Abb. 3.20: Falschfarben-AFM-Bild einer durch die Pyrolyse von Chromocen hergestellten Kohlenstoffröhre. Im vorderen Bereich sind die aufeinanderliegenden Wände der Röhre zu erkennen. Bei der Erhebung in der Röhrenmitte mit einer Höhe über 20 nm handelt es sich um ein Chromoxidpartikel.

In Abb. 3.20 ist eine AFM-Aufnahme eines Endstücks einer Kohlenstoffröhre, die durch die Pyrolyse von Chromocen dargestellt worden ist, dargestellt. Aus dem Bild geht hervor, daß die Röhre, wie auch schon in den TEM-Aufnahmen beobachtet, kollabiert ist. Ihr Durchmesser beträgt in dieser Abbildung etwa 450 nm, was mit den Beobachtungen im TEM übereinstimmt. An den Rändern ist eine radiale Erhebung zu erkennen, wie sie schon bei der kollabierten Pyrokohlenstoffhülle des gefüllten Materials beobachtet werden konnte. Im mittleren, unteren Bereich des Bildes kann man eine Erhebung erkennen, deren Größe in z-Richtung größer als 20 nm ist. Hierbei sollte es sich um die zuvor diskutierten Chromoxidpartikel handeln. Über die Ausdehnung in x- und y-Richtung kann auf Grund der in Kap. 2.3.1.5 erläuterten Meßartefakte keine Aussage gemacht werden. Festzuhalten ist, daß die Teilchen eine sphärische Struktur besitzen. In Abb. 3.21 ist ein größerer Ausschnitt des in Abb. 3.20 dargestellten Röhrenendes abgebildet. Hierin sind mehrere dieser Teilchen zu erkennen, die homogen über die ganze Röhre verteilt sind. Aus Abb. 3.21 b) geht hervor, daß sich die Teilchen im Inneren der Röhre befinden. Es ist zu

erkennen, daß die obere Röhrenwand die Teilchen umschließt und sich kein Teilchen, wie in den TEM-Aufnahmen beobachtet, an der Außenwand befindet. Dies läßt sich durch die Probenpräparation erklären. Im Gegensatz zur Präparation für die TEM-Untersuchungen, bei denen die Proben nur sehr kurz mit Ultraschall behandelt wurden, wurden für die AFM-Untersuchungen die Proben länger mit Ultraschall behandelt, um zu gewährleisten, daß die Röhren nicht mehr als Bündel vorliegen. Diese längere Exposition kann dazu führen, daß die Teilchen, die sich auf der Außenwand befunden haben, von dieser abgelöst worden sind und somit nur noch die geschützten inneren Partikel vorhanden sind. Auffällig in der AFM-Aufnahme in Abb. 3.21 ist der Endbereich. Hier ist ein Übereinanderliegen der oberen und unteren Wand der Röhre zu erkennen. An einer Stelle scheint die obere Wand gerissen zu sein, so daß nur noch die untere zu erkennen ist. Um Informationen über die Stärke der einzelnen Wände zu bekommen, wurde eine Querschnittsanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.22 dargestellt. Dabei ist in a) der untersuchte Bereich, der sowohl die einzelne untere Wand, als auch beide gemeinsam mit einbezieht, durch die Pfeile verdeutlicht, in b) ist das korrespondierende Höhenprofil dargestellt. Aus dem Höhenprofil läßt sich entnehmen, daß die untere Wand etwa eine Höhe von 4 nm besitzt, was sich auch, wie zu erwarten, für die obere Wand wiederfinden läßt. Geht man von einem Ebenenabstand der einzelnen Graphitschichten von 0.34 nm (turbostratischer Graphit) aus, so ergibt sich eine übereinanderliegende Schichtanzahlzahl von zwölf für diese Kohlenstoffröhren.

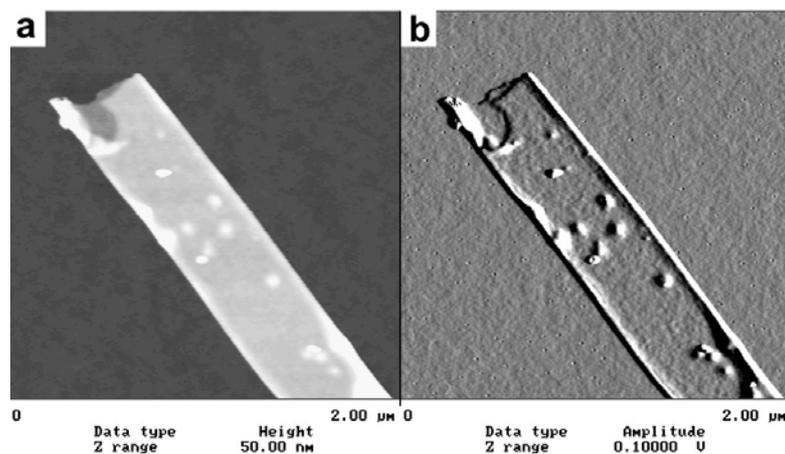


Abb. 3.21: Größerer Ausschnitt der AFM-Aufnahme in Abb. 3.20. a) Original AFM-Bild, b) entsprechend simuliertes Bild. Hier ist zu erkennen, daß sich die Partikel im Inneren der zusammengefallenen Kohlenstoffröhre befinden.

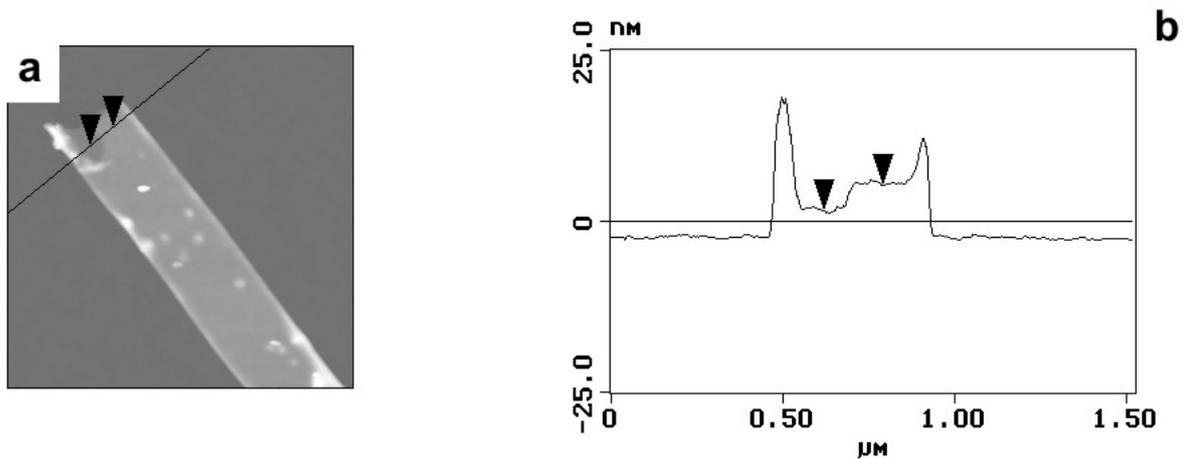


Abb. 3.22: Querschnittsanalyse übereinander liegender Wände im Endbereich einer kollabierten Kohlenstoffröhre. a) AFM-Bild mit Angabe des analysierten Bereiches, b) Diagramm des resultierenden Höhenprofils.

In Abb. 3.23 ist eine HRTEM-Aufnahme einer Röhrenwand dargestellt. Die zu erkennende Wandstärke liegt zwischen 4 – 5 nm. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der AFM-Untersuchungen. Weiterhin kann man erkennen, daß die Wände zwar kleine graphitische Bereiche aufweisen, eine weitreichende graphitische Ordnung allerdings nicht zu erkennen ist. Dies deutet auf eine Struktur der Wand, wie sie zuvor für Pyrokohlenstoff im Zusammenhang mit der Hülle des kompakten Materials beschrieben worden ist, hin.

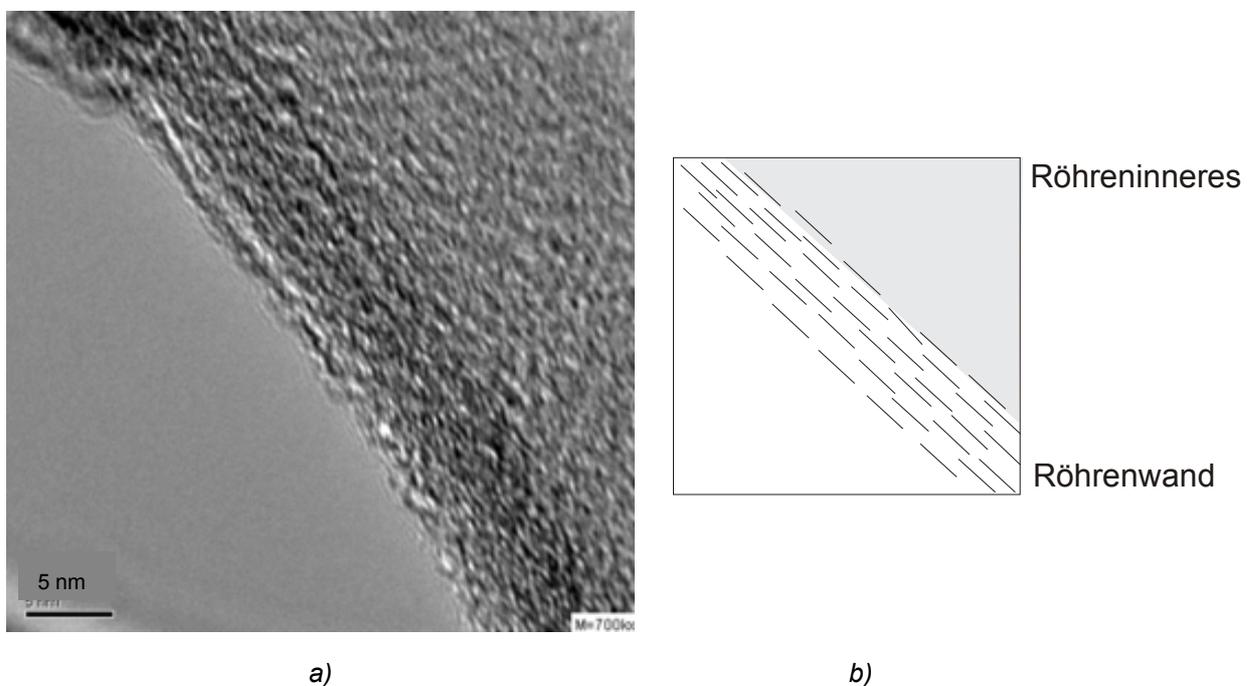


Abb. 3.23: HRTEM-Aufnahme einer Wand einer Kohlenstoffröhre, die durch die Pyrolyse von Chromocen hergestellt worden ist (a) und schematisches Modell zur Verdeutlichung der Wandstruktur aus Pyrokohlenstoff (b).

Entsprechende SEM, TEM und EFTEM Untersuchungen sind auch an den Materialien durchgeführt worden, die durch die Pyrolyse von Ferrocen, Cobaltocen und Nickelocen hergestellt worden sind. Aus den SEM-Untersuchungen geht hervor, daß es sich bei diesen Materialien um Röhren mit einem Durchmesser, der etwa dem Porendurchmesser des in der Synthese eingesetzten Templats (200 nm) entspricht, handelt.^[11] In den TEM-Untersuchungen zeigt sich, daß diese im SEM beobachteten Röhren eine Partikeldotierung besitzen, wie dies auch bei Chromocen beobachtet werden konnte (Abb. 7.1 – Abb. 7.2 im Anhang). In diesen Bildern läßt sich erkennen, daß offensichtlich eine Abhängigkeit der Partikeldotierung hinsichtlich ihrer Häufigkeit und Größe vom molekularen Vorläufer vorhanden ist. Der Grund für dieses Verhalten konnte noch nicht geklärt werden, so daß hier noch Aufklärungsbedarf besteht.

Zusätzlich sind TEM-Untersuchungen an einem Dünnschnitt einer Al_2O_3 -Membran mit in die Poren eingebetteten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Nickelocen dargestellt worden sind, durchgeführt worden.

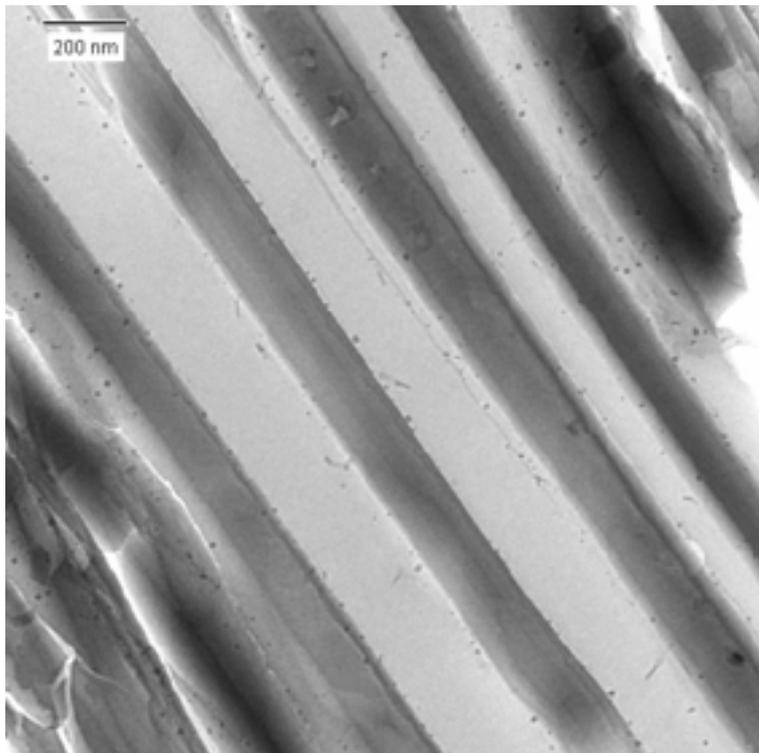


Abb. 3.24: TEM-Aufnahme eines Dünnschnittes einer Al_2O_3 -Membran mit eingebetteten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Nickelocen hergestellt worden sind.

Ein TEM-Bild eines solchen Dünnschnittes ist in Abb. 3.24 dargestellt. Bei diesen Dünnschnitten handelt es sich um wenige Nanometer dicke Probenschichten, die mit dem TEM durchstrahlt werden können. Hergestellt werden diese Proben in einem

Ultramikrotom unter Verwendung eines Diamantmessers, mit welchem man von der Probe sehr dünne Schichten abtrennen kann. Auf Grund dessen, daß die Schichten nur wenige Nanometer dick sind, und der Porendurchmesser des verwendeten Al_2O_3 -Templats 200 nm beträgt, kann man die Poren über große Bereiche aufschneiden, um Informationen über die Morphologie der Probe zu erhalten, ohne daß sie zuvor einem chemischen Präparationsprozeß unterzogen werden muß. Es sind damit nur die Seitenwände der Pore und der darin eingebetteten Kohlenstoffwand der hergestellten Röhre zu erkennen. Eine Aufsicht auf den Röhrenkörper, wie sie in den TEM-Untersuchungen des aus den Poren herausgelösten Materials bisher gezeigt worden ist, ist in diesen Bildern nicht möglich. In Abb. 3.24 ist zu erkennen, daß sich die Partikel überwiegend an der Porenwand befinden und in die Wand der Kohlenstoffröhre eingebettet sind, was kongruent mit den bisher dargestellten Ergebnissen der TEM-Untersuchungen anderer Proben ist. EFTEM-Untersuchungen (Abb. 7.3 im Anhang) zeigen, daß die Partikel einen Nickelanteil aufweisen. Die Untersuchungen auf Sauerstoff zeigen einen sehr hohen Anteil an Sauerstoff für die Porenwand, wie dies auch zu erwarten ist. Aus diesem Grund kann eine Sauerstoffverteilung der an der Porenwand lokalisierten Partikel nur schlecht, bzw. gar nicht erkannt werden. Von daher ist eine Aussage, ob es sich bei den Partikeln um oxidische Teilchen handelt, nicht möglich. Hier sind in Zukunft noch weitere Untersuchungen an freiliegenden Röhren nötig.

In der Literatur sind bis dato nur wenige Publikationen veröffentlicht, die sich mit der Darstellung von Kohlenstoffröhren durch die ausschließliche Verwendung von Metallocenen als Vorläufer befassen.^{[8b],[51]} Rao *et al.* beschreiben die Darstellung von Kohlenstoffröhren in einem CVD-Prozeß durch die Pyrolyse von Ferrocen. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, daß sich bei schnellen Aufheizraten des Vorläufers und hohen Gasdurchflüssen Kohlenstoffröhren bilden. Bei moderaten Aufheizraten des Vorläufers und geringen Gasdurchflüssen bilden sich überwiegend kohlenstoffbeschichtete Eisenstäbe.^[8b]

Vergleicht man diese Reaktionsbedingungen mit denen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden sind ($T_{\text{Vorläuferzone}} = 350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ar} = 40 \text{ mL}\cdot\text{Min}^{-1}$), so ist festzustellen, daß die Aufheizraten des Vorläufers sehr hoch sind, da dieser abrupt einer Temperatur von $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgesetzt wird. Die Durchflußrate des Transportgases ist jedoch recht gering. Diese Reaktionsbedingungen könnten erklären, daß es in dem CVD-Prozeß eher zu einer getrennten Abscheidung von Metall einerseits und

Kohlenstoff andererseits kommt, wie dies auch bei den Untersuchungen von *Rao et al.* zur Darstellung beschichteter Eisendrähte beobachtet worden ist.^[8b]

Vor dem Hintergrund der bis hierhin vorgestellten Ergebnisse und den Ausführungen zur Abscheidung von Materialien auf Oberflächen durch einen CVD-Prozeß in Kap. 2.7 wird im Folgenden ein Bildungsmechanismus für die dargestellten metalldotierten Kohlenstoffröhren vorgeschlagen:

Nach der Sublimation des Vorläufers in der ersten Heizzone des Ofens wird dieser durch das Transportgas in die heiße Reaktionszone transportiert. Dort zersetzt sich der Vorläufer in eine reaktive Metallspezies und verschiedene reaktive Kohlenstoffspezies. Nach Erreichen der Membran scheiden sich die Elemente auf der Wand des Templats ab. Dabei scheiden sich zuerst überwiegend die Metallpartikel ab, ohne daß vorher eine Gasphasenreaktion mit den Kohlenstoffspezies eintritt. Dafür spricht, daß einerseits in den EFTEM-Untersuchungen festgestellt wurde, daß sich auf der äußeren Oberfläche der Metallpartikel keine geschlossene Kohlenstoffschicht befindet, auf der anderen Seite, daß es sich um oxidische Partikel handelt. Die Oxidation des Metalls dürfte durch die Abscheidung von Metallpartikeln auf der Porenwand hervorgerufen werden. Nach bzw. während der Abscheidung der Metallpartikel sollten diese mit den Hydroxylgruppen der Porenwand reagieren. Dadurch bildet sich eine Metalloxidschicht aus, wie dies in Abb. 3.25 schematisch dargestellt ist. Bei genügend räumlichem Abstand der Metallatome von der Porenoberfläche tritt keine Oxidation der Metallatome durch die Hydroxylgruppen der Porenwand mehr ein. Es scheiden sich in der Folge Metallatome der Oxidationsstufe 0 ab. Dies führt zur Ausbildung von Hülle-Schale-Partikeln mit einem metallischen Kern und einer oxidischen Hülle.

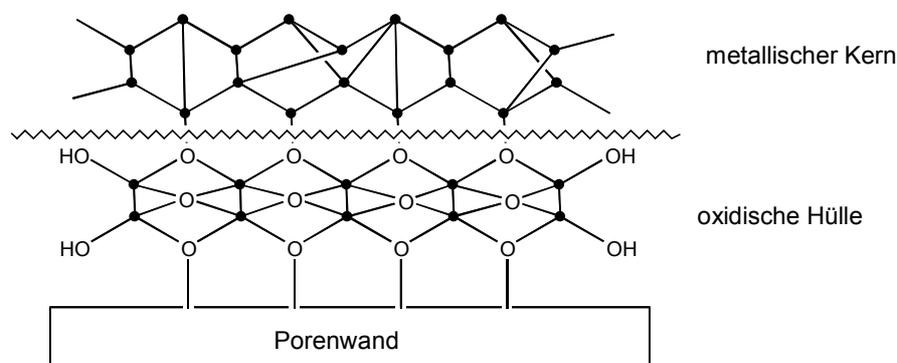


Abb. 3.25: Schematische Darstellung der Bildung von Hülle-Schale-Nanopartikeln im CVD-Prozeß der Darstellung von Kohlenstoffröhren aus Einstufenvorläufern an der Porenwand einer elektrochemisch hergestellten Al_2O_3 -Membran.

Ähnliche Beobachtungen sind von *Schneider et al.* bei der Darstellung von Hülle-Schale-Partikeln in Al_2O_3 -Membranen aus molekularen, metallorganischen Vorläufern in kondensierter Phase gemacht worden.^[52]

Bei der Bildung der Kohlenstoffwand in den vorliegenden Untersuchungen sollte es sich wieder um den gleichen Mechanismus handeln, wie er für die äußere Hülle der gefüllten Kohlenstoffröhren zuvor schon beschrieben worden ist.

Gestützt werden dieser Überlegungen von der Tatsache, daß *Rao et al.* bei den erhaltenen Eisenstäben keine Oxidation beobachten, da diese von einer schützenden Kohlenstoffschicht umgeben sind.^[8b] Weiterhin beobachten *Kyotani et al.* bei der Pyrolyse von Ferrocen, bei der in den Poren einer Al_2O_3 -Membran zuvor Pyrokohlenstoff abgeschieden wird, die Bildung von metalldotierte Kohlenstoffröhren.^[53] Jedoch befinden sich die Metallpartikel, bedingt durch den Pyrokohlenstoff, nicht außerhalb der Röhre sondern im Inneren. Durch EDX-Untersuchungen wurde festgestellt, daß es sich um $\alpha\text{-Fe/Fe}_3\text{O}_4$ -Partikel handelt. Zurückgeführt wird dies auf eine Oxidation durch Luftsauerstoff, was dann bei größeren Teilchen zu einer Hülle-Schale-Struktur führt, bei kleineren Partikeln eine vollständige Oxidation zur Folge hat. Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, daß es sich bei den entstehenden Metallpartikeln in dieser Arbeit um Teilchen mit einer Hülle-Schale-Struktur handelt.

Aus den Ausführungen von *Rao et al.* geht hervor, daß eine Erhöhung des Verhältnisses Kohlenstoff zu Metall die Bildung von Kohlenstoffröhren promoviert. Dazu wird während der Synthese noch ein zusätzlicher gasförmiger Kohlenwasserstoff in den Ofen eingebracht. Diese Methode, bei der der metallorganische Vorläufer zwar die einzige Quelle für das katalytisch aktive Metall, nicht aber die einzige Kohlenstoffquelle darstellt, ist in der Literatur des öfteren erwähnt.^{[50a],[54]} Als Produkt treten überwiegend Kohlenstoffröhren auf. Da durch die Anwesenheit weiterer Kohlenstoffspezies in der reaktiven Gasphase die Agglomeration der Metallatome stark eingeschränkt wird, entstehen nur sehr kleine katalytisch aktive Teilchen. Es ist bekannt, daß für die Bildung von einwandigen Kohlenstoffröhren die Katalysatorteilchen eine Größe um ca. 1 nm besitzen müssen. Bei größeren Teilchen bis zu einem Durchmesser von ca. 50 nm entstehen mehrwandige Kohlenstoffröhren. Bei Partikelgrößen über 50 nm entstehen überwiegend nur kohlenstoffbeschichtete Metallpartikel. Ähnliche Versuche, bei

denen der Kohlenstoffanteil im Vorläufer erhöht ist, wurden auch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

3.3.1.1 Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse eines Gemisches aus Ferrocen und Decacyclen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde ein Gemisch eines festen polykondensierten Aromaten, Decacyclen ($C_{36}H_{18}$, s. Abb. 3.26), und Ferrocen als Vorläufer (Verhältnis 2 : 1 Mass.-%) eingesetzt.

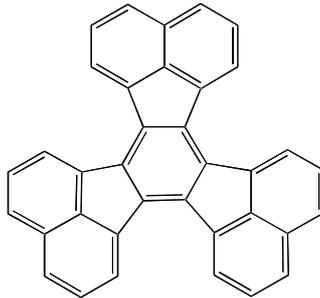


Abb. 3.26: Molekülstruktur des verwendeten polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffs Decacyclen ($C_{36}H_{18}$).

Vorteil eines festen, binären Vorläufergemisches ist, daß das Verhältnis von Metall zu Kohlenstoff durch Einwaage möglichst exakt eingestellt werden kann und durch schnelles Aufheizen der Vorläufer-Heizzone (550 °C) beide Komplexe möglichst gleichzeitig sublimieren. Eine ähnliche Strategie wurde von *Hou et al.* verfolgt.^[50a] Dort werden Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von Ferrocen mit Anthracen oder mit 9,10-Dibromoanthracen als zusätzlichen Kohlenwasserstoff erzeugt. In diesen Arbeiten ist festgestellt worden, daß das Verhältnis Metall zu Kohlenstoff einen entscheidenden Einfluß auf die Art der entstehenden Kohlenstoffröhren, bzw. Materialien hat. *Hou et al.* beobachten bei einem erhöhten Kohlenstoffanteil eine Verkleinerung der Durchmessers der Kohlenstoffröhren, wobei die Pyrolyse von reinem Ferrocen in einer reduzierenden Atmosphäre zur Bildung von Eisennanopartikeln führt.^[50a]

In Abb. 3.24 ist eine SEM-Aufnahme der freistehenden, aus dem Templat herausgelösten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Decacyclen und Ferrocen im Rahmen dieser Arbeit dargestellt worden sind, abgebildet. In diesem Bild ist eine faserartige Struktur des hergestellten Materials zu erkennen. Auch eine parallele Anordnung ist noch weitestgehend vorhanden. Am Ende der Röhren tritt jedoch eine ungeordnete Struktur auf, was dafür spricht, daß in diesem Bereich die Röhren nicht mehr in die Membran eingebettet waren. Die Tatsache, daß die Röhren

aus der Membran herausgewachsen sind, wird dadurch erhärtet, daß die Membran nach dem Syntheseprozess matt schwarz erscheint (s. Kap. 3.1).

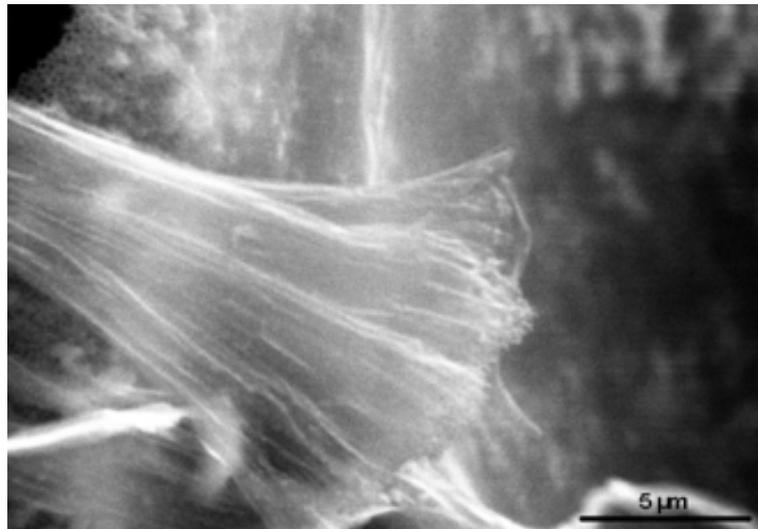


Abb. 3.27: SEM-Aufnahme von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse eines Ferrocen/Decacyclen-Gemisches hergestellt worden sind. Das Templat ist zuvor mit 48 % HF entfernt worden.

Um weitere Informationen über die Morphologie der Röhren zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Eine repräsentative Übersichtsaufnahme ist in Abb. 3.28 abgebildet.

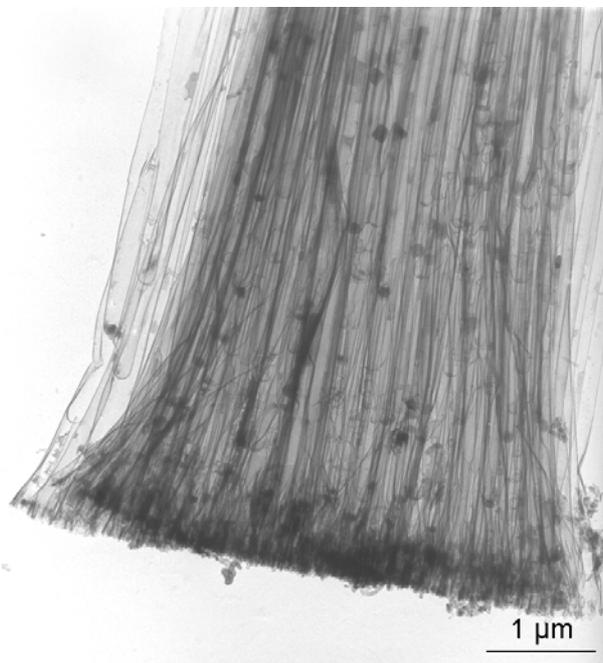


Abb. 3.28: TEM-Übersichtsaufnahme von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Decacyclen und Ferrocen hergestellt worden sind.

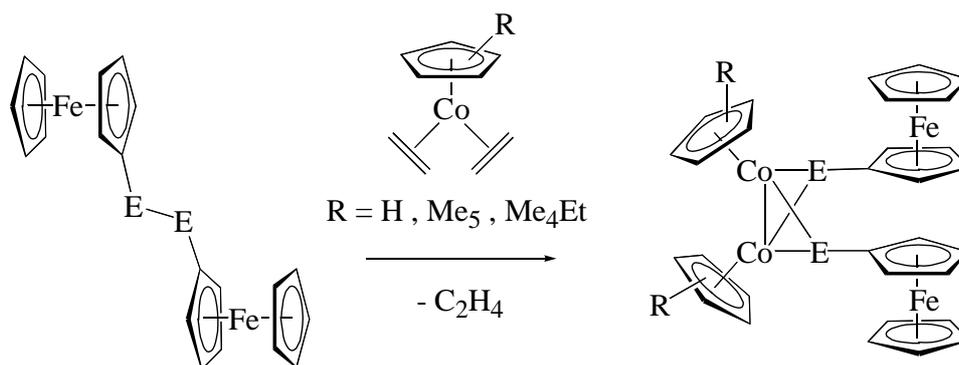


Abb. 3.29: Vergrößerung des mittleren Bereiches aus Abb. 3.28.

Aus dieser Aufnahme und einer Vergrößerung in Abb. 3.29 geht hervor, daß es zu den Röhren, die nur durch die Pyrolyse eines Metallocens hergestellt worden sind, wesentliche Unterschiede gibt. In beiden Fällen weisen die Kohlenstoffröhren einen Durchmesser von etwa 200 nm auf, was der Abbildung der Porenwand entspricht. Signifikante Unterschiede ergeben sich in Hinblick auf die Morphologie. Die entstandenen Metallteilchen sind in diesem Experiment mit einem Durchmesser von etwa 100 nm wesentlich größer. Weiterhin sind sie nicht so homogen über die ganze Röhre verteilt, wie dies bei den reinen Metallocenen der Fall ist. Die eigentliche Röhre ist, wie auch schon bei den Metallocenen, am Ende geöffnet und weist eine trichterartige Struktur auf, deren Durchmesser größer ist, als die des eigentlichen Röhrenkörpers. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Röhren aus der Membran herausgewachsen sind. Betrachtet man den Mittelteil der abgebildeten Struktur, ist das gehäufte Auftreten geschlossener Strukturen auffällig (s. Abb. 3.29). Derzeit läßt sich keine schlüssige Erklärung für das Auftreten dieser geschlossenen Strukturen finden. Hier besteht noch weiterer Aufklärungsbedarf.

3.3.1.2 Darstellung von Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

Der in diesen Versuchen zur Synthese von Kohlenstoffröhren verwendete Komplex ist von *Spickermann* erstmals hergestellt worden.^[55] Er kann durch die Umsetzung von Ferrocenyldichalkogeniden mit derivatisierten [Cyclopentadienyl-Cobalt]-Synthonen hergestellt werden. Ein allgemeines Reaktionsschema ist in Abb. 3.30 dargestellt.



E = S, Se, Te

Abb. 3.30: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Komplexe des Typs $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{EFC})_2](\text{Co-Co})$ nach *Spickermann*.^[55]

Im Rahmen meiner Arbeit erschien die Verwendung solcher mehrkernigen Verbindungen zur Synthese von Kohlenstoffröhren interessant. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Kombination von Eisen und Cobalt als Katalysatormetalle bei der Darstellung von Kohlenstoffröhren die Bildung der Röhren promovieren.^[56] Weiterhin ist aus der Synthese von Kohlenstoffasern bekannt, daß die Verwendung von Schwefel in der Synthese das Wachstum von faserartigen Kohlenstoffstrukturen unterstützt.^[17] Aus diesem Grund erschien es reizvoll, den Schwefelkomplex (Abb. 3.30 E = S, R = Me) in der Synthese von Kohlenstoffröhren zu untersuchen.

Dieser Komplex enthält als Bausteine Ferrocenyleinheiten und Cyclopentadienyl-Cobalt-Fragmente, die den zuvor verwendeten Metallocenen sehr ähnlich sind. Das Verhältnis von Cobalt : Eisen : Schwefel beträgt 1 : 1 : 1. Das Verhältnis von Metall zu Kohlenstoff beträgt, wie auch in den Metallocenen 1 : 10.

Während des CVD-Syntheseprozesses der Kohlenstoffröhren sublimiert der Komplex bis zu Temperaturen von 550 °C vollständig. In Abb. 3.31 ist eine SEM-Aufnahme des entstehenden Materials dargestellt. In dieser Aufsicht auf die Membran ist zu erkennen, daß die Poren der Membran mit vielen kleinen faserartigen Strukturen gefüllt sind.

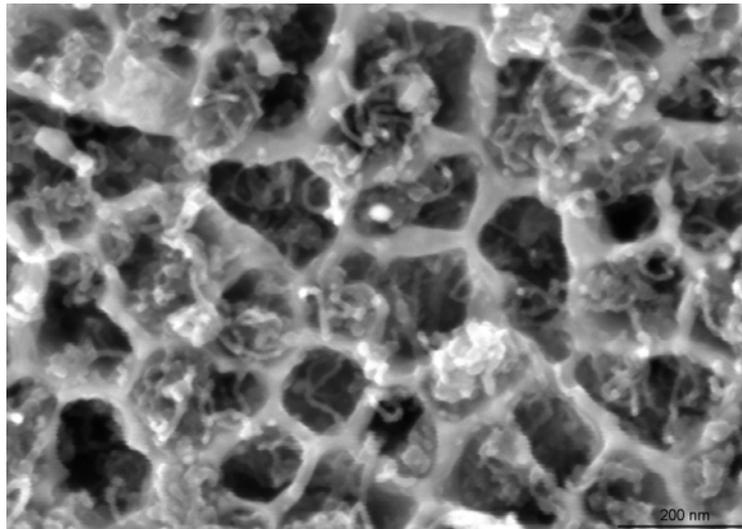


Abb. 3.31: HRSEM-Aufnahme einer Aufsicht auf eine Membran nach der Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFc})_2\text{](Co-Co)}$. In den Poren sind faserartige Strukturen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm zu erkennen.

Nach dem Entfernen des Templats mit 48 % HF zeigt sich in den SEM-Aufnahmen (Abb. 3.32), daß es sich bei dem hergestellten Material um Röhren handelt, die eine parallele Anordnung aufweisen und deren Durchmesser größer ist, als derjenige, der bei den noch vom Templat umgebenen, faserartigen Materialien in Abb. 3.31 beobachtet werden kann. Bei den zu beobachtenden Röhren in Abb. 3.32 sollte es sich um Röhren handeln, die durch die Abscheidung von Pyrokohlenstoff auf der inneren Porenwand entstehen, wie dies schon in allen zuvor untersuchten Materialien beobachtet worden ist.

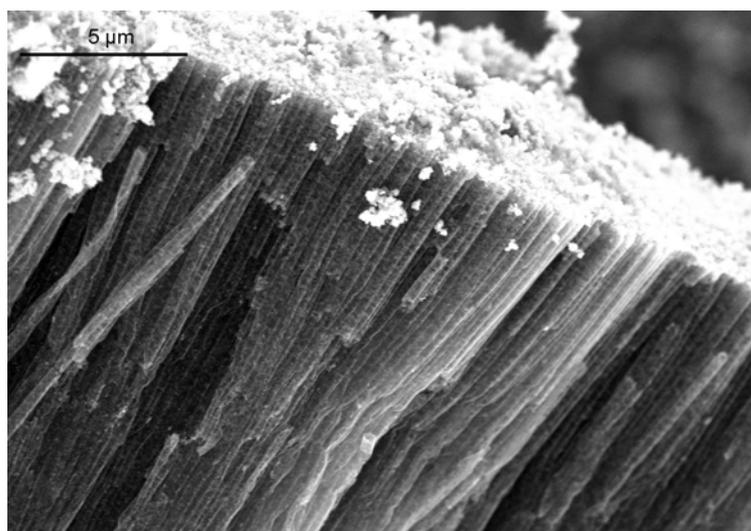


Abb. 3.32: SEM-Aufnahme freistehender, parallel angeordneter Kohlenstoffröhren, die mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFc})_2\text{](Co-Co)}$ als Vorläufer dargestellt worden sind. Das Templat ist zuvor mit 48 % HF entfernt worden.

Um weitere Informationen über die Morphologie des Materials zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Eine repräsentative Übersichtsaufnahme ist in

Abb. 3.33 dargestellt. Diese Abbildung zeigt, daß es sich um Röhren mit einem Durchmesser von etwa 300 nm handelt, die mit kleineren Strukturen gefüllt sind. Diese kleineren Strukturen, die auch im SEM beobachtet werden konnten, sind homogen über den gesamten großen Röhrenkörper verteilt.

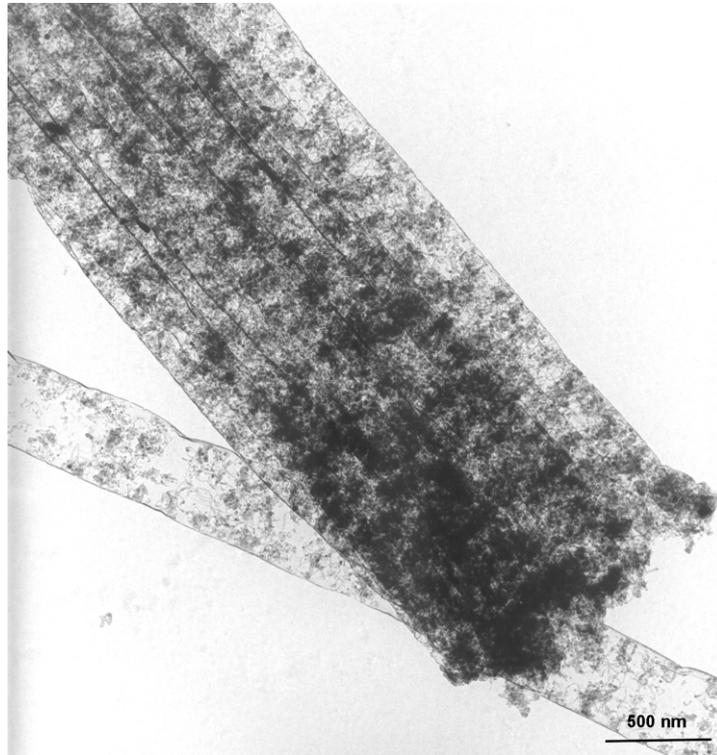


Abb. 3.33: TEM-Aufnahme der Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ dargestellt worden sind. Die parallele Anordnung, die durch das Templat hervorgerufen worden ist, ist noch zu erkennen. In den großen Röhren mit einem Durchmesser von etwa 300 nm sind noch weitere kleine Substrukturen zu erkennen.

Die Tatsache, daß die großen Röhren einen Durchmesser von ca. 300 nm aufweisen, deutet darauf hin, daß die Struktur nicht, wie bei den Röhren, die mit Metallocenen als Vorläufer dargestellt worden sind, zusammengefallen ist, sondern von den inneren Strukturen getragen wird, wie dies bei den gefüllten Röhren aus Kap. 3.2 zu beobachten war. Auffällig ist das Fehlen von größeren Metallpartikeln, die bei den anderen Experimenten mit Einstufenvorläufern immer beobachtet worden sind. Um nähere Informationen über die Morphologie der inneren Strukturen zu erhalten, wurden Untersuchungen mit höherer Auflösung durchgeführt. Ein entsprechendes Bild ist in Abb. 3.34 dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß es sich bei den inneren Strukturen um kleine Röhren handelt. Die kleinen Röhren besitzen einen Durchmesser von etwa 20 nm und sind wieder von einer großen Röhre umschlossen. Die Entstehung dieser großen Röhre ist erneut auf die Abscheidung von Pyrokohlenstoff auf der Porenwand des Templats zurückzuführen. Die

Entstehung der kleinen Röhren im Inneren kann durch zwei Faktoren erklärt werden. Im verwendeten Vorläuferkomplex liegen zwei unterschiedliche Metalle vor, die bei der Pyrolyse als Mischkatalysator in der Gasphase fungieren können. Wie schon am Anfang dieses Kapitels erwähnt, promovieren Mischkatalysatoren, insbesondere die Kombination von Eisen und Cobalt, die Bildung von Kohlenstoffröhren. Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht eindeutig geklärt.

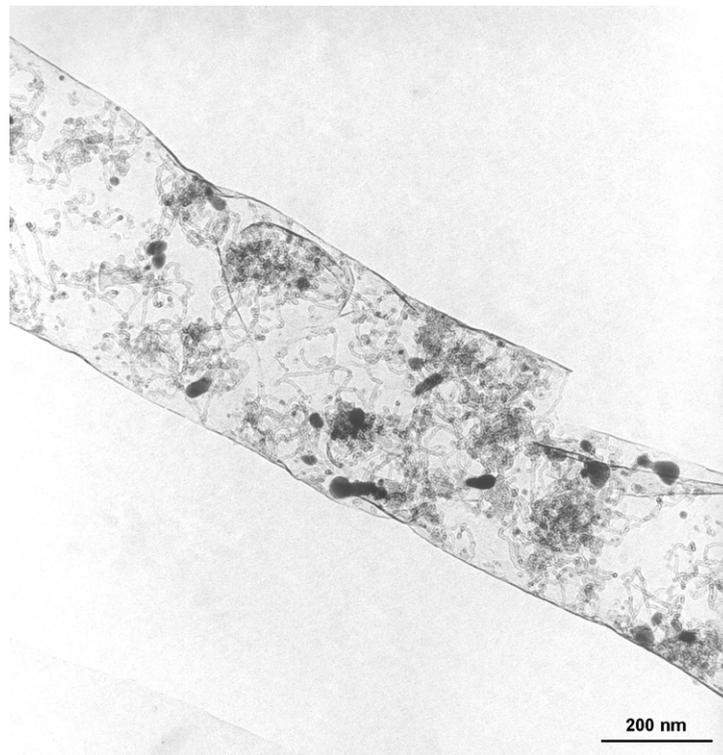


Abb. 3.34: Vergrößerung der TEM-Aufnahme aus Abb. 3.33. Im Inneren der großen Röhre sind kleine Röhrenstrukturen mit einem Durchmesser von etwa 20 nm zu erkennen.

Weiterhin liegt im Ausgangskomplex Schwefel als Chalkogenideinheit vor. Es ist schon erwähnt worden, daß die Anwesenheit von Schwefel in der Synthese von Kohlenstofffasern das Wachstum promoviert. Begründet wird dies durch eine Erhöhung der katalytischen Aktivität der Metallpartikel in Anwesenheit von Schwefel. *Tibbetts et al.* führen dies auf eine Schmelzpunkterhöhung des Katalysatormetalls über den eutektischen Punkt⁴ in Anwesenheit von Schwefel zurück.^[17b] Weitere Untersuchungen zeigen, daß bei zu hoher Schwefelkonzentration der Katalysator durch eine Oberflächenbelegung mit Schwefel deaktiviert wird, da sich kein Kohlenstoff mehr im Katalysatormetall lösen kann, wie dies für die Bildung von

⁴ Am eutektischen Punkt erstarrt eine Flüssigkeit aus zwei oder mehreren Elementen ohne Änderung der Zusammensetzung und besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt

Kohlenstoffasern und -nanoröhren in Zusammenhang mit dem Bildungsmechanismus (s. Kap. 2.3, S. 9) postuliert wird.

Es ist anzunehmen, daß die Anwesenheit eines Mischkatalysators in Verbindung mit Schwefel die Bildung von kleinen Kohlenstoffröhren in den vorliegenden Untersuchungen mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläuferverbindung in der Gasphase während der Pyrolyse initiiert. Die Gründe dafür können an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden.

3.3.2 Feldemissionsuntersuchungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Feldemissionsuntersuchungen der Proben, die durch die Pyrolyse von Chromocen, Nickelocen, Cobaltocen, $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2\text{](Co-Co)}$ und dem Gemisch aus Ferrocen/Decacyclen hergestellt worden sind, dargestellt. Vor diesem Hintergrund werden die Ergebnisse dann gemeinsam mit Literaturdaten verglichen und diskutiert. Zur Untersuchung der FE-Eigenschaften wurden die Kohlenstoffröhren in der Matrix belassen, um, wie in Kap. 1 erläutert, mechanische Stabilität, elektrische Isolation der einzelnen Röhren gegeneinander und eine parallele Anordnung der Röhren in den Untersuchungen zu gewährleisten. Die Untersuchungen der FE-Eigenschaften wurden mit der integrierten Meßanlage IMLS durchgeführt (Ausnahme: Kohlenstoffröhren aus Ferrocen/Decacyclen-Vorläufer). Dieser Aufbau wurde gewählt, da er die Möglichkeit bietet, einen Überblick über die FE-Eigenschaften großer Bereiche der Probe zu erhalten.

3.3.2.1 Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Chromocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

In Abb. 3.35 ist ein $I(t)$ -Diagramm und Leuchtschirmbilder in unterschiedlichen Zeitintervallen eines IMLS-Experiments wiedergegeben. Der Arbeitsabstand zwischen Probe und Schirm beträgt $300\ \mu\text{m}$.

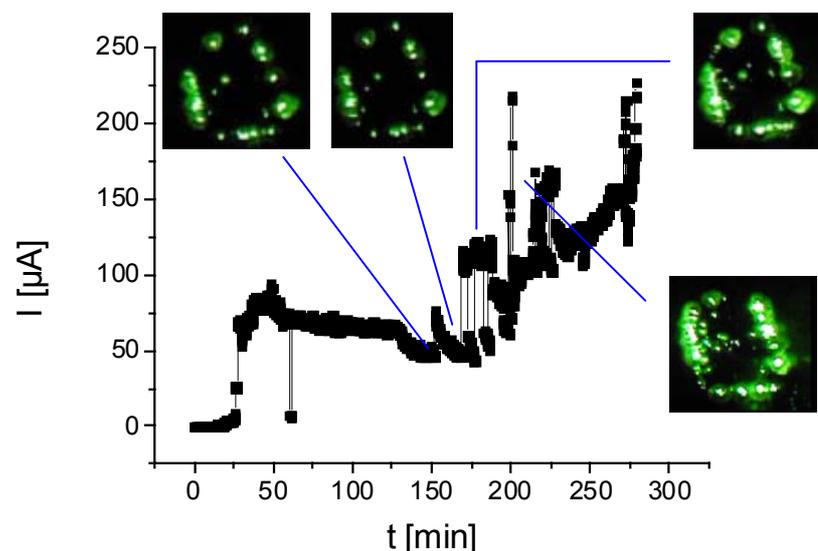


Abb. 3.35: $I(t)$ -Diagramm und ausgewählte Leuchtschirmbilder eines IMLS-Experiments von angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Chromocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß hergestellt worden sind.

Aus den Bildern des Leuchtschirms geht hervor, daß der überwiegende Teil der Emission an den Kanten der Probe auftritt. Im Zentrum der Probe lassen sich nur

wenige (25 – 30 bei 1700 V) Emitter beobachtet. Über den gesamten Zeitraum sind starke Emitterschwankungen zu beobachten. Dies kann auch in den $I(U)$ - und $I(t)$ -Kennlinien in Abb. 3.36 erkannt werden. Im $I(U)$ -Diagramm sind starke Stromfluktuationen (bis 63 %) zu erkennen. Dies spricht für eine kontinuierliche Aktivierung neuer Emitter und gleichzeitige Degradation anderer.

Im zentralen Bereich des untersuchten Probenstücks ergibt sich eine Einsatzfeldstärke E_{ON} von $6.3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Die Stromdichte beträgt $2.9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 1900 V. Die daraus berechnete Stromstärke je Emitter beträgt $0.13 \text{ }\mu\text{A}$.

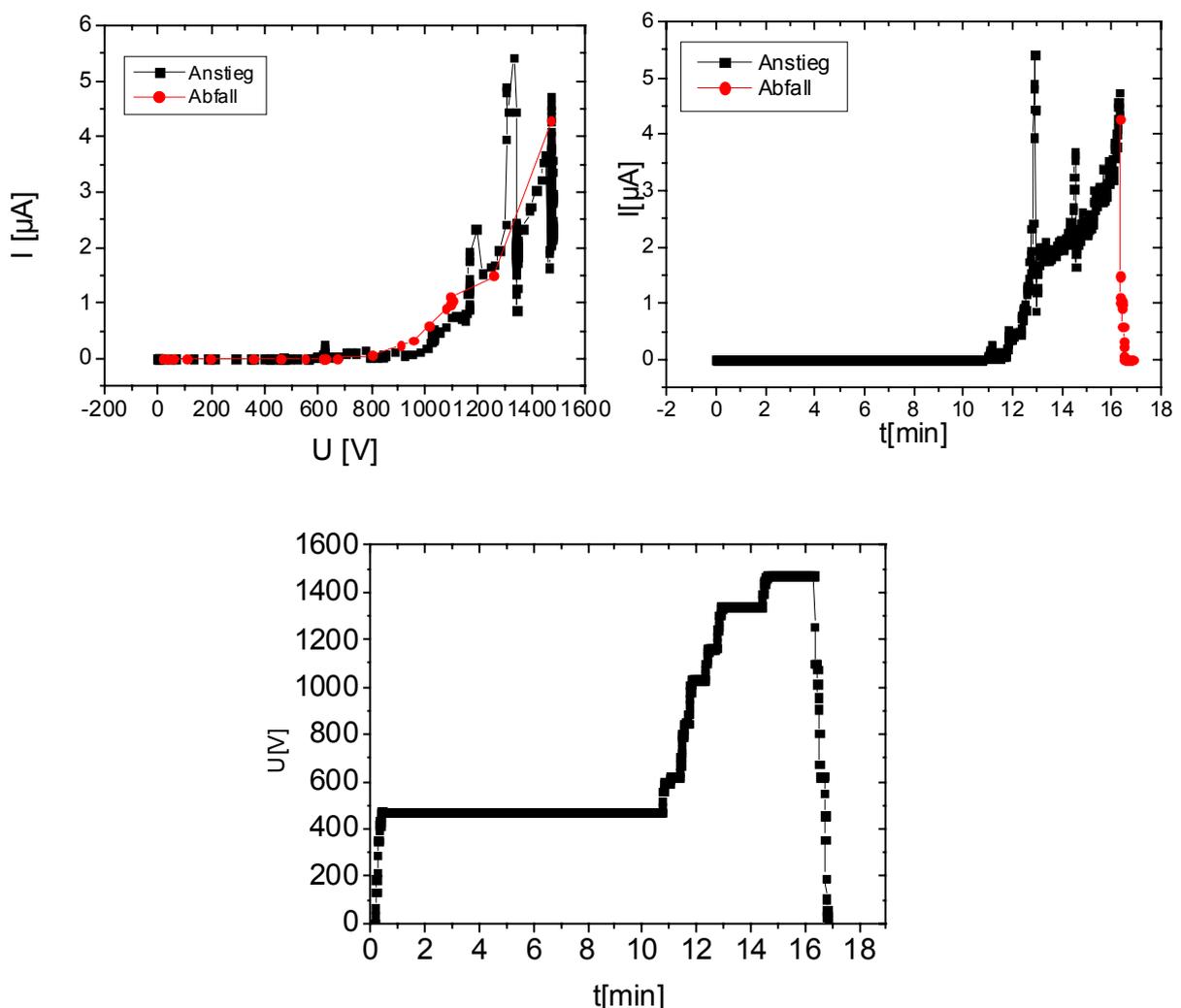


Abb. 3.36: $I(U)$ -, $I(t)$ - und $U(t)$ -Kennlinie der FE-Untersuchungen eines IMLS-Experiments von parallel angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Chromocen hergestellt worden sind.

An den Kanten, an denen die Emission stärker ist, beträgt $E_{ON} = 5.3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ und liegt damit $1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ unter der im Zentrum. Eine Neuinstallation der Probe mit einem Stück in einem anderen Probenbereich zeigt ähnliche Ergebnisse. Bei diesen Untersuchungen können nur 3 – 5 Emitter beobachtet werden, die ausschließlich an den Kanten auftreten. Auch hier können in den $I(t)$ - und $I(U)$ -Diagrammen (Anhang

Abb. 7.4) starke Stromfluktuationen beobachtet werden. Dies ändert sich auch nicht in einem zweiten und dritten Untersuchungszyklus. Daher ist davon auszugehen, daß es sich um eine generelle Charakteristik der Probe handelt. Der Übersicht halber und zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse zusammen mit allen im Folgenden diskutierten Ergebnissen der FE-Untersuchungen in Tab. 3.1 auf Seite 74 zusammengefaßt.

3.3.2.2 Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Nickelocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

In Abb. 3.37 ist ein $I(t)$ -Diagramm und einige Leuchtschirmbilder in unterschiedlichen Zeitintervallen eines IMLS-Experiments wiedergegeben. Der Abstand zwischen Probe und Leuchtschirm beträgt bei diesem Experiment $400\ \mu\text{m}$.

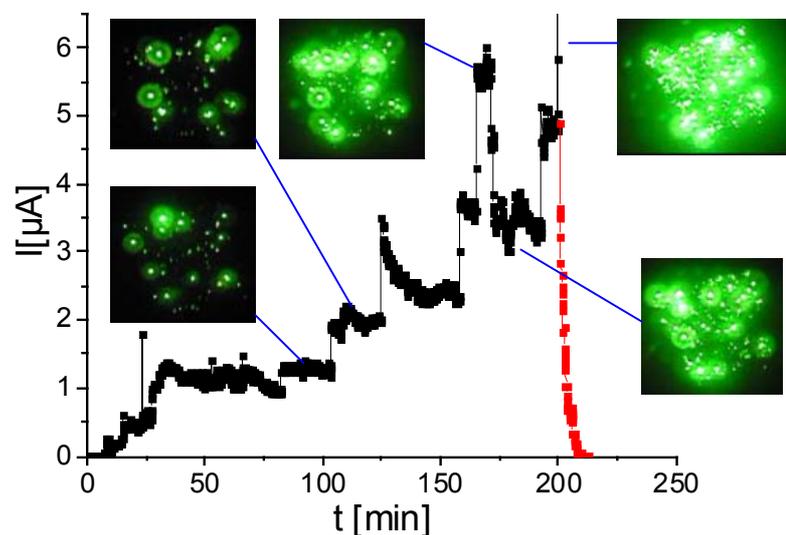


Abb. 3.37: $I(t)$ -Diagramm und ausgewählte Leuchtschirmbilder eines IMLS-Experiments von angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Nickelocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß hergestellt worden sind.

In diesen Bildern läßt sich, wie auch schon bei den angeordneten Kohlenstoffröhren, die aus Chromocen hergestellt worden sind, zu Beginn des Experiments eine starke Kantenemission beobachten. Nach einer Zeit von ca. 170 Min. zeigt sich ein homogenes Emissionsbild mit vereinzelt stärkeren Emittern. Die Emitterzahldichte beträgt $4000\ \text{cm}^{-2}$. Diese homogene Emission tritt etwa bei einer Spannung von 1600 V auf, was aus der $U(t)$ -Kennlinie in Abb. 3.38 entnommen werden kann. Auch hier können in den $I(t)$ - und $I(U)$ -Kennlinien in Abb. 3.38 wieder starke Stromfluktuationen (40 % bei 2 kV) erkannt werden. Die Einsatzfeldstärke bei 2 kV beträgt $5\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Die Stromdichte bei dieser Spannung beträgt $8,2\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Damit ergibt sich ein Strom

pro Emitter von $0.02 \mu\text{A}$. Der maximal erreichbare Strom bei diesen Untersuchungen beträgt $7.8 \mu\text{A}$. Vergleicht man diese Werte mit denen, die für das Material aus Chromocen hergestellt worden ist, so ist festzustellen, daß das Emissionsbild wesentlich homogener ist. Neben der Kantenemission tritt eine deutlich stärkere und homogenere Emission aus dem Zentrum auf. Auf Grund dessen ist die Emitterzahldichte um etwa zwei Zehnerpotenzen höher. Vergleichbar zu den vorher dargestellten Ergebnissen, bei denen die Kohlenstoffröhren aus Chromocen als Vorläufer hergestellt worden sind, sind die Einsatzfeldstärken. In der hier untersuchten Probe liegt sie bei $5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Dies entspricht etwa dem, was bei dem Material, das aus Chromocen hergestellt worden ist, an den Kanten beobachtet werden konnte. Auf Grund der hohen Emitterdichte ist die Stromdichte in dieser Probe wesentlich höher als bei der zuvor untersuchten Probe. Beiden Proben gemeinsam ist eine starke Stromfluktuation, was auf gleichzeitiges Auftreten von Degradation und Aktivierung neuer Emitter zurückzuführen ist.

Der Übersicht halber und zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse zusammen mit allen im Folgenden diskutierten Ergebnissen der FE-Untersuchungen in Tab. 3.1 auf Seite 74 zusammengefaßt.

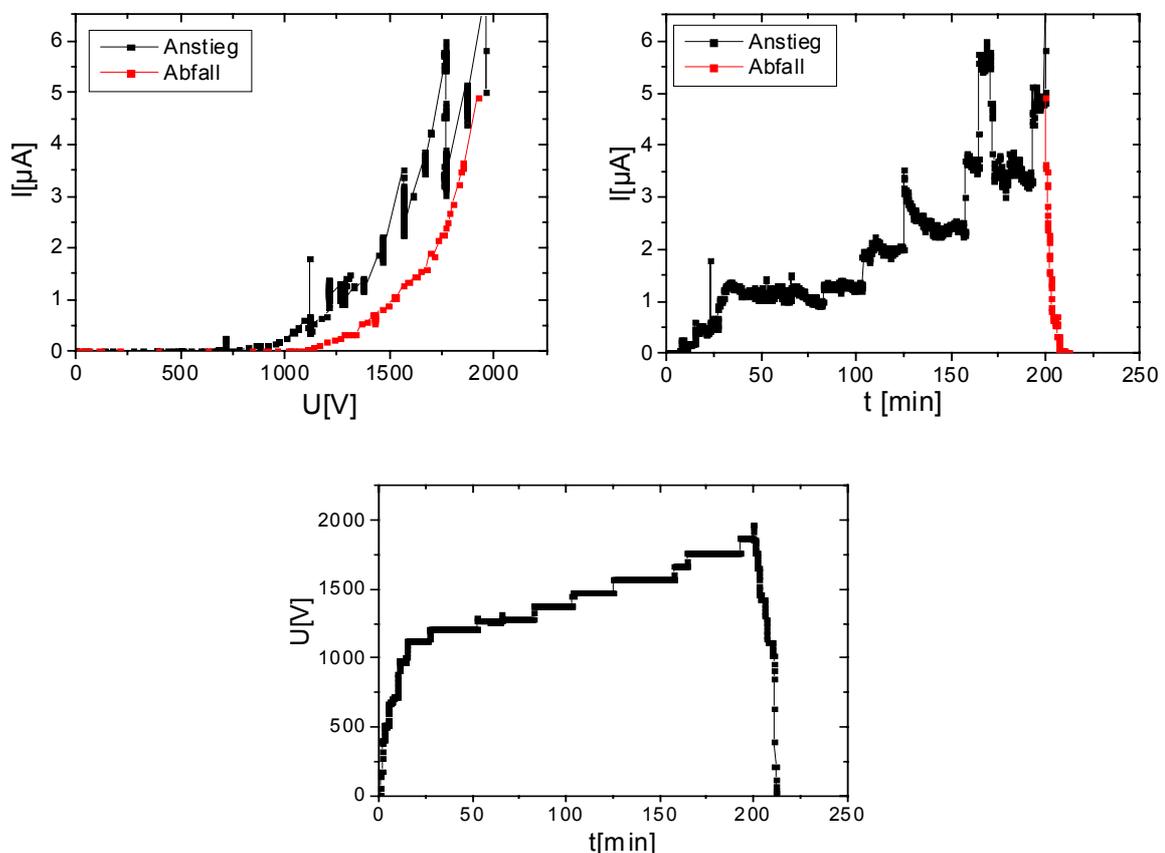


Abb. 3.38: $I(U)$ -, $I(t)$ - und $U(t)$ -Kennlinie der FE-Untersuchungen von parallel angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch Pyrolyse von Nickelocen hergestellt worden sind.

3.3.2.3 Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse von Cobaltocen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

In Abb. 3.39 sind die $I(U)$ -, $I(t)$ - und $U(t)$ -Kennlinien und ein ausgewähltes, repräsentatives Leuchtschirmbild des IMLS-Experiments abgebildet. Der Abstand zwischen Probe und Leuchtschirm beträgt $400\ \mu\text{m}$.

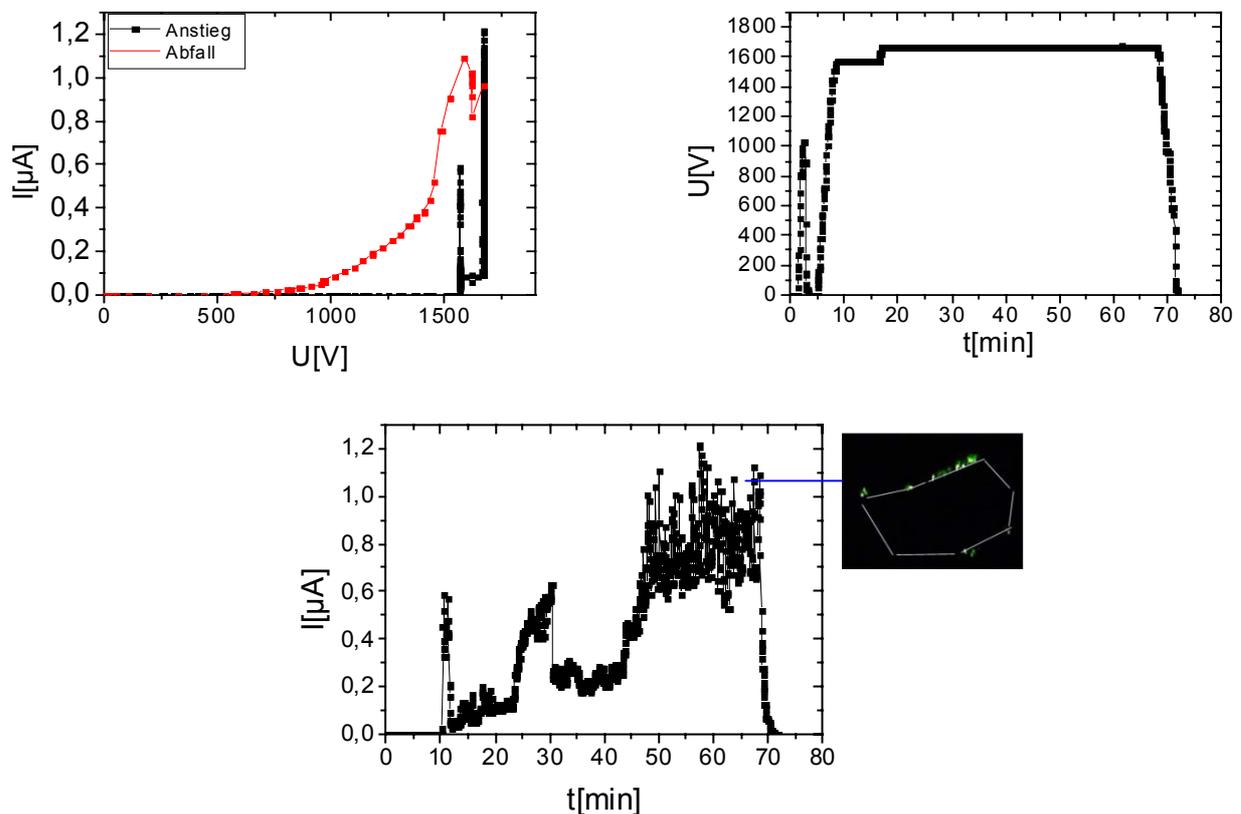


Abb. 3.39: $I(U)$ -, $U(t)$ -, $I(t)$ -Kennlinie und ein ausgewähltes, repräsentatives Leuchtschirmbild der FE-Untersuchungen von parallel angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch Pyrolyse von Cobaltocen hergestellt worden sind.

Aus dem Bild des Leuchtschirms geht hervor, daß die Probe ausschließlich an den Kanten emittiert. Es können über die gesamte Probenoberfläche nur 20 – 25 Emitter detektiert werden. Der maximale Emissionsstrom dieser Emitter ist im Vergleich mit den bisher vorgestellten Daten mit $1.2\ \mu\text{A}$ bei $1700\ \text{V}$ (s. $I(t)$ -Kennlinie) auch sehr gering. Die vorhandene geringe Emission weist, wie man aus dem $I(t)$ -Diagramm aus Abb. 3.39 entnehmen kann, Stromfluktuationen bis zu 50 % bei $1700\ \text{V}$ auf. Dies ist wieder auf Konditionierungseffekte, wie Degradation und Aktivierung von Emittern zurückzuführen. Der Emissionsstrom nahm bei gleichbleibender Spannung im Verlauf der Messung um 70 % zu. Auch nach längerer Beobachtung konnte keine Emission in der Probenmitte festgestellt werden. Auf Grund der schlechten

Emissionseigenschaften dieses Materials sind Einsatzfeldstärke, Stromdichte und Strom pro Emitter nicht berechnet worden.

Im Vergleich aller drei bislang diskutierten Kohlenstoffröhren-Proben zeigt diese lediglich Kantenemission an einigen, zudem unregelmäßig verteilten Emittern.

3.3.2.4 Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

In Abb. 3.40 ist ein $I(t)$ -Diagramm und einige Leuchtschirmbilder in unterschiedlichen Zeitintervallen eines IMLS-Experiments wiedergegeben. Der Abstand zwischen Probe und Leuchtschirm beträgt $350\ \mu\text{m}$. Bei diesen Untersuchungen wurde an einen ersten Untersuchungszyklus (in Abb. 3.40 als schwarze Linie dargestellt) ein zweiter (grüne Linie) angeschlossen. Aus den Leuchtschirmbildern des ersten Zyklus geht hervor, daß nur eine geringe Emitteranzahl von 20 – 30 Emittern auf der Probenoberfläche vorhanden ist. Die stärksten Emitter sind dabei wieder an den Kanten der Probe zu beobachten. Es ist zu erkennen, daß während der Messung Degradation einzelner Emitter (Erlöschen von Leuchtpunkten auf dem Schirm) bei gleichzeitiger Aktivierung neuer Emitter (Entstehung neuer Leuchtpunkte auf dem Schirm) eintritt. In diesem ersten Zyklus kann bis zu einer Spannung von 1500 V ein Emissionsstrom von $25\ \mu\text{A}$ beobachtet werden. Die Einsatzfeldstärke beträgt $4.3\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. In diesem Zyklus sind Stromfluktuationen von 20 % zu beobachten. Im zweiten Zyklus (grüne Linie) kann bei Spannungen von 2 kV der zuvor erreichte Emissionsstrom von $25\ \mu\text{A}$ nicht mehr erhalten werden. Weiterhin zeigt dieser Zyklus starke Stromfluktuationen bei konstanter Spannung.

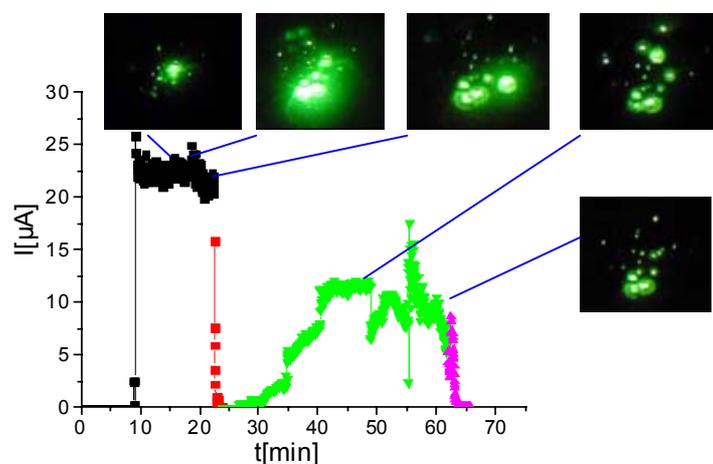


Abb. 3.40: $I(t)$ -Diagramm und ausgewählte Leuchtschirmbilder von angeordneten Kohlenstoffröhren, die mit $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ als Vorläufer hergestellt worden sind. Dabei entspricht schwarz: erster Anstieg, rot: erster Abfall, grün: zweiter Anstieg, magenta: zweiter Abfall.

Aus den Leuchtschirmbildern in Abb. 3.40 ist zu entnehmen, daß die Probe im zweiten Zyklus ein vollständig anderes Emissionsbild als im ersten Zyklus zeigt. Dies ist auf Konditionierungseffekte wie Degradation und Aktivierung von Emittlern zurückzuführen.

Wie zuvor sind auch bei diesem IMLS-Experiment nur wenige FE-aktive Emitterstellen nachweisbar. Es tritt auch bei dieser Probe wieder eine starke Kantenemission und Konditionierungseffekte (Degradation und Aktivierung) auf. Die Einsatzfeldstärke liegt mit $5.7 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ zwischen dem, was für die Materialien aus Nickelocen ($5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) und Chromocen ($6.3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) beobachtet worden ist.

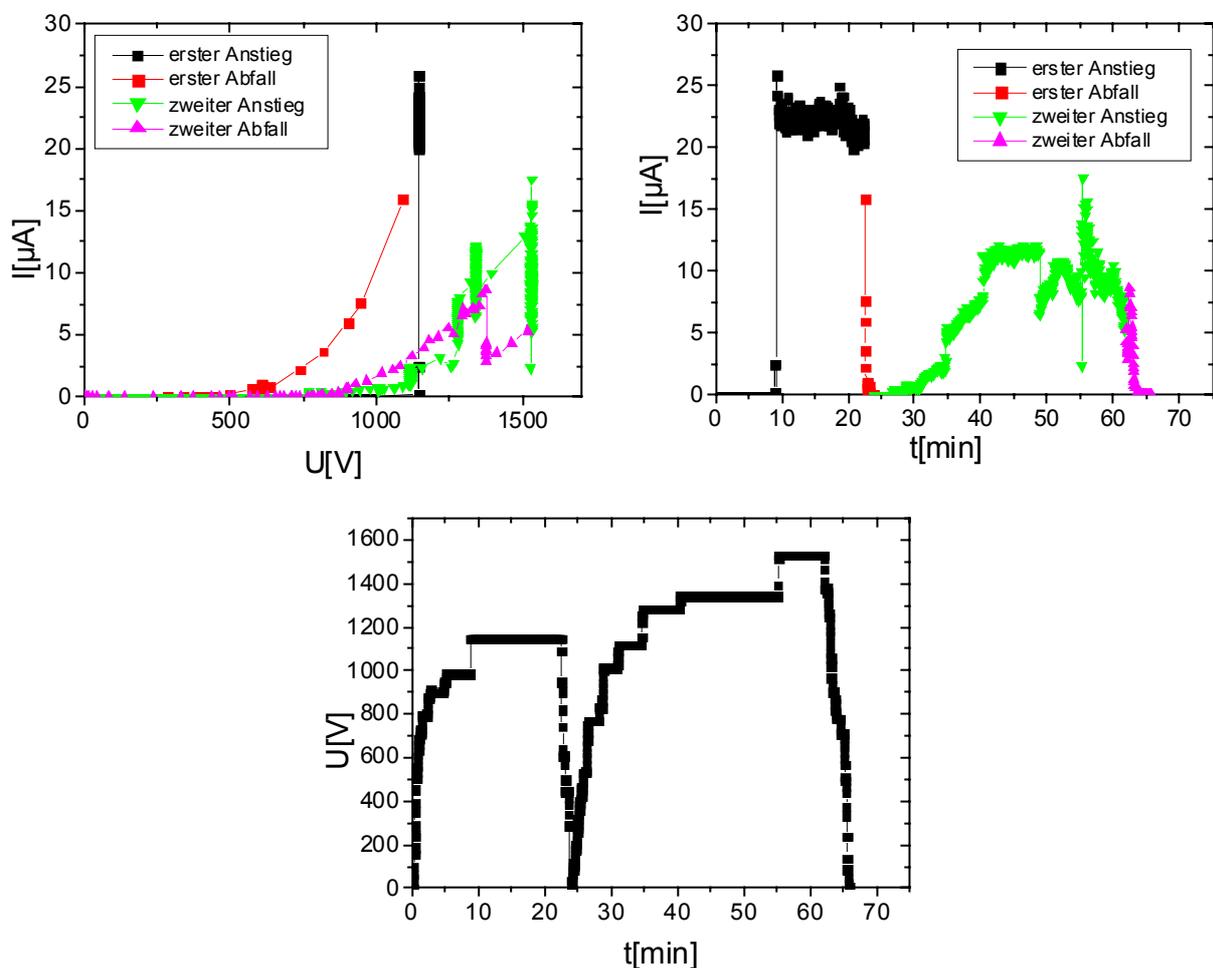


Abb. 3.41: $I(U)$ -, $U(t)$ - und $I(t)$ -Kennlinie der FE-Untersuchungen von parallel angeordneten Kohlenstoffröhren, die durch Pyrolyse von $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ hergestellt worden sind. Dabei entspricht schwarz: erster Anstieg, rot: erster Abfall, grün: zweiter Anstieg, magenta: zweiter Abfall.

3.3.2.5 Feldemissionsuntersuchungen an Kohlenstoffröhren, dargestellt durch die Pyrolyse eines Gemisches von Ferrocen/Decacyclen als Vorläufer in einem CVD-Prozeß

An dieser Probe wurden Untersuchungen mit dem Feldemissionsrastermikroskop (FERM) durchgeführt. Diese Methode besitzt, wie in Kap. 2.5.4 erläutert, eine höhere laterale Auflösung, was zur Folge hat, daß nicht das globale Emissionsverhalten, sondern eine Einzelemitteruntersuchung im Rahmen des Auflösungsvermögens des Mikroskops möglich ist.

In Abb. 3.42 ist ein $U(x,y)$ -Diagramm für einen Strom von $I = 10 \text{ nA}$ dargestellt. Der Abstand zwischen Probe und Untersuchungsspitze beträgt $20 \text{ }\mu\text{m}$. Dabei entspricht der emittierende Bereich der Probe der tatsächlichen Probengeometrie. Dies bedeutet, daß die Probe über den gesamten Probenbereich, der der Untersuchung zugänglich ist, eine FE im Rahmen experimenteller Auflösungsgrenzen zeigt.

Im oberen Bereich ist die Emission dabei schlechter. Hier liegen die Einsatzfeldstärken bei einem elektrischen Feld von 10 nA in einem Bereich von $15 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Im unteren linken Bereich des Bildes kann man eine wesentlich bessere und homogenere Emission beobachten. Die Einsatzfeldstärken liegen in diesem Bereich bei etwa $3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ bei gleicher Feldstärke.

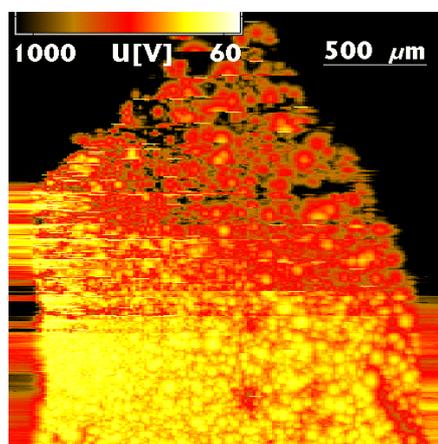


Abb. 3.42: $U(x,y)$ -Diagramm angeordneter Kohlenstoffröhren, die durch Pyrolyse eines Gemisches aus Ferrocen/Decacyclen (1:2 Mass-%) hergestellt worden ist. Der Strom beträgt 10 nA bei einem Elektrodenabstand von $20 \text{ }\mu\text{m}$.

Die Emittierzahldichte liegt bei $6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$. In Abb. 3.43 ist eine typische $I(U)$ -Kennlinie eines Einzelemitters aus dem gut emittierenden Bereich dargestellt.

In der Auftragung $\ln [I/E^2]$ vs. $1/E$ zeigt sich ein typisches lineares Fowler-Nordheim-Verhalten. Dabei ist für $I > 100 \text{ nA}$ eine Stromsättigung zu erkennen.

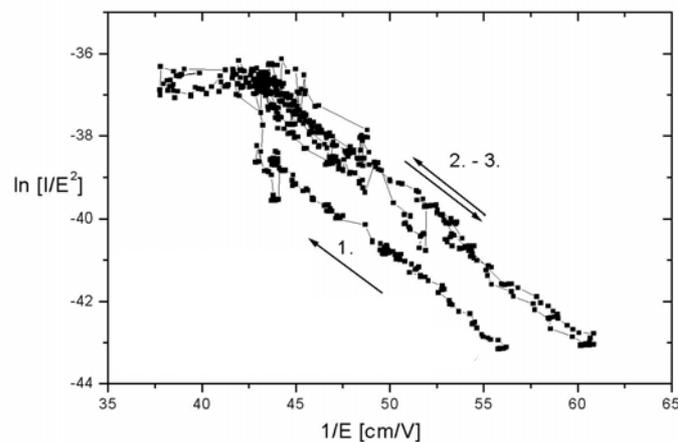


Abb. 3.43: *I-U-Kennlinie eines Einzelemitters in Fowler-Nordheim-Darstellung der FERM-Untersuchungen im sehr homogen emittierenden Bereich der Probe (Abb. 3.42).*

Beim ersten Stromanstieg liegt die Einsatzfeldstärke bei $3.44 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Nach einem erneuten Stromanstieg sinkt E_{ON} auf einen Wert von $2.25 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ab. In den dargestellten Kennlinien lassen sich an einigen Stellen starke Schwankungen beobachten. Diese stellen Schwankungen im Strom dar. Sie sind auf Konditionierungseffekte wie Degradation und Aktivierung der Emitter zurückzuführen. Im zweiten Zyklus sinkt die Einsatzfeldstärke um etwa 35 %. Dies ist in der Literatur schon bekannt.^[40] Zurückgeführt wird dies auf eine Reinigung der Oberfläche durch die Strombelastungen. Es kommt zu einem Entfernen von Schmutzpartikeln auf der Oberfläche sowie einer Desorption von Restgasmolekülen und Feuchtigkeit, die sich noch auf der Oberfläche der Probe befinden.

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse dieser Untersuchungen mit den zuvor dargestellten Ergebnissen der IMLS-Experimente ist auf Grund der Verschiedenheit der beiden Untersuchungsmethoden nicht möglich, da es sich bei den IMLS-Experimenten um FE-Eigenschaften der gesamten Probenfläche (einige cm^2) handelt, im FERM jedoch nur einzelne Emittter untersucht werden. Ein direkter Vergleich aller in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse, die auf Einzelemitteruntersuchungen (FERM) beruhen, mit Arbeiten anderer Arbeitsgruppen wird in Kap. 3.4.2 präsentiert.

Tab. 3.1: Zusammenfassung der FE-Untersuchungen an den aus molekularen Vorläufern hergestellten Proben.

Vorläufer	Untersuchungs- methode	Abstand Probe- Leuchtschirm [μm]	Emitterzahldichte [cm^{-2}]	E_{ON} [$\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$]	Stromdichte j [$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$]	Strom pro Emitter [μA]	Verhalten
Chromocen	IMLS	300	20 – 25 (Zentrum)	6.3	2.9	0.13	Überwiegend Kantenemission
Nickelocen	IMLS	400	4000	5	8.2	0.02	Homogenes Emissionsbild
Cobaltocen	IMLS	400	20 – 25 (Kanten)	n. b.	n. b.	n. b.	Kantenemission, starke Fluktuationen
$[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFc})_2](\text{Co-Co})$	IMLS	350	20 – 30 über die gesamte Probe	5.7	n. b.	n. b.	Starke Kantenemission, sehr uneinheitlich
Ferrocen / Decacyclen	FERM	20	$\leq 6\cdot 10^5$	2.25 - 15	n. b.	n. b.	Inhomogene Emission über die gesamte Probe

Zusammenfassend läßt sich an dieser Stelle festhalten, daß die FE-Eigenschaften der bisher untersuchten Proben starke Inhomogenitäten zeigen. Schon die Proben die mit den verschiedenen Metallocenen als Vorläufer hergestellt worden sind, zeigen für Cobaltocen reine Kantenemission, für Chromocen eine Emitterzahldichte von $20 - 25 \text{ cm}^{-2}$ und überwiegend Kantenemission. Die beste Emission in dieser Reihe zeigt das Material, welches mit Nickelocen als Vorläufer hergestellt worden ist. Hier liegt die Emitterzahldichte bei 4000 cm^{-2} . In der Literatur, die sich mit FE aus Kohlenstoffröhren beschäftigt, welche in porösem Al_2O_3 eingebettet sind, werden keine Emitterzahldichten angegeben.^[42] In den Untersuchungen von *Jeong et al.* werden Bilder des Leuchtschirms ihrer FE-Untersuchungen in einem zur IMLS vergleichbaren Versuchsaufbau, dargestellt.^[42c] Diese Leuchtschirmbilder sind in Abb. 3.44 dargestellt.

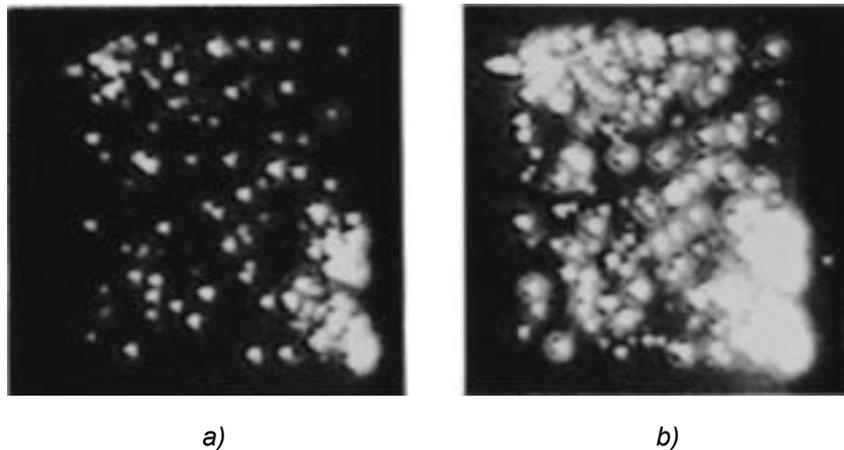


Abb. 3.44: Bilder des Leuchtschirms der FE-Untersuchungen von *Jeong et al.*^[42c] a) Leuchtschirmbild bei einer Feldstärke von $2.1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, b) Leuchtschirmbild bei einer Feldstärke von $2.25 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Die Größe des Leuchtschirmausschnitts beträgt $0.9 \times 1.2 \text{ cm}^2$.

Bei diesen Untersuchungen ist eine Al-Schicht auf einen Träger aufgebracht und danach anodisiert worden, so daß sich das Templat direkt auf einem Träger befindet. Danach wird ein Cobaltkatalysator durch elektrolytische Abscheidung in die Poren eingebracht und dann die Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse von Ethin dargestellt. In den SEM-Bildern dieser Probe läßt sich erkennen, daß einzelne Kohlenstoffröhren aus den Poren herausgewachsen sind. In den FE-Untersuchungen beträgt der Abstand zwischen Probe und Leuchtschirm $260 \mu\text{m}$. In den Leuchtschirmbildern, die von *Jeong et al.* in Zusammenhang mit ihren Untersuchungen (Abb. 3.44) gezeigt worden sind, ist zu erkennen, daß die Probe bei $2.1 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (a) ein inhomogenes Emissionsbild zeigt, eine Emission aber über die gesamte Fläche an zum Teil vereinzelt auftretenden Stellen vorhanden ist. Bei einer Erhöhung der Feldstärke auf $2.25 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ist ein wesentlich homogeneres Emissionsbild zu erkennen (b). Dieses

Emissionsbild ist durchaus mit dem vergleichbar, was in meinen Untersuchungen mit den Proben erhalten worden ist, die durch die Pyrolyse von Nickelocen dargestellt worden sind. Alle anderen mit der IMLS bis hierhin untersuchten Proben zeigen lediglich Kantenemission. Der Grund für dieses Verhalten soll später diskutiert werden.

Die Einsatzfeldstärken der hier in der IMLS untersuchten von mir dargestellten Proben liegen zwischen $5 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ (Nickelocen) und $6.3 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ für (Chromocen). In der Literatur, die sich mit FE aus Kohlenstoffröhren beschäftigt, die in poröses Al_2O_3 eingebettet sind, liegen die Werte im allgemeinen zwischen $3 - 4 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.^[42] Diese Werte konnten mit den bis hierhin dargestellten Materialien nicht erreicht werden. Ein entsprechender Trend läßt sich auch für die Stromdichten erkennen. Auch diese konnten nicht die in der Literatur angegebenen Werte erreichen. Weiterhin zeigen sich in den FE-Untersuchungen an den von mir dargestellten Proben starke Stromfluktuationen in den $I(t)$ -Diagrammen bei konstanter Spannung. Dies sind Hinweise auf eine ständige Aktivierung neuer Emitter, bei gleichzeitiger Degradation schon emittierender Strukturen. Das Entstehen neuer Emitter und entsprechendes Erlöschen emittierender Strukturen kann auch in den Leuchtschirmbildern des IMLS-Experiments beobachtet werden. Die Degradation läßt sich durch Abbrennen der Emitter durch die Strombelastungen erklären. Bei den hergestellten Kohlenstoffröhren handelt es sich um ein Material, dessen Wände aus Pyrokohlenstoff bestehen. Dieser weist nur graphitische Domänen auf, jedoch keine durchgehende graphitische Struktur. Die kleinen graphitischen Domänenstrukturen im Pyrokohlenstoff sind gegenüber thermischen Belastungen wesentlich anfälliger, als ausgedehnte graphitische Strukturen.^[49] Das Erlöschen und Auftreten neuer Emitter kann durch das in Abb. 3.45 dargestellte Modell erklärt werden. Bei diesem Modell wachsen die Kohlenstoffröhren mit unterschiedlicher Länge aus den Poren des Templats heraus, wie dies in Abb. 3.3 (S. 33) zu erkennen ist. Diese Strukturen stellen die Spitzen dar, die für die FE nötig sind (s. Kap. 2.5.1). Bei Anlegen einer Spannung emittieren nur die Strukturen mit dem größten Aspektverhältnis, was in Abb. 3.45 als Emissionsgrenze bezeichnet ist. Durch die Degradation einzelner Emitter sinkt die Emissionsgrenze ab, und zuvor kleine, nicht emittierende Strukturen beginnen zu emittieren. Die degradierten Kohlenstoffröhren emittieren teilweise nicht mehr. Als extremer Grenzfall sind alle Kohlenstoffröhren soweit degradiert, daß keine Spitzenstrukturen mehr auf der Oberfläche der Membran vorhanden sind. Die

Emission erlischt. Praktisch führt dies zu Flächenentladungen und Stromüberschlägen, die in der Praxis auch beobachtet werden. Durch diesen Grenzfall, bei dem keine Kohlenstoffröhren aus der Oberfläche herausstehen, kann auch die schlechte FE der Proben, die mit Chromocen, Cobaltocen und $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SfC})_2](\text{Co-Co})$ als molekularem Vorläufer hergestellt worden sind, erklärt werden. Das makroskopische Erscheinungsbild für diese Proben ist eine schwarz glänzende Membran. In Kap. 3.1 wurde berichtet, daß bei diesem Erscheinungsbild der Probenoberfläche keine, bzw. nur wenige Kohlenstoffröhren aus der Membran herausgewachsen sind. Dahingegen war die Probe, die aus Nickelocen hergestellt worden ist, auf der Oberfläche matt, was auf ein Herauswachsen der Kohlenstoffröhren aus der Membran hindeutet.

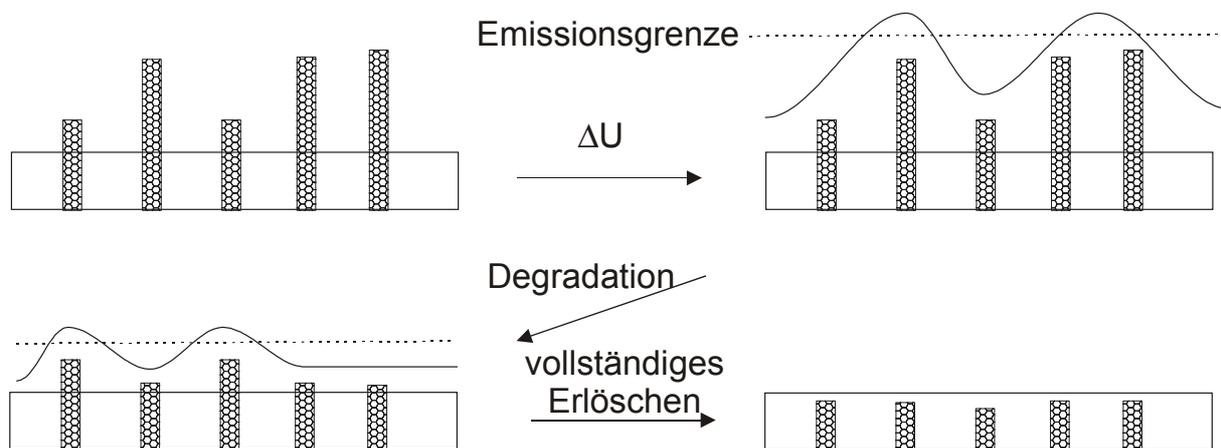


Abb. 3.45: Modell zu Aktivierung und Erlöschen von Feldemittern durch Degradation.

Somit ist auch das Auftreten von Kantenemission in allen Proben zu erklären. In Abb. 3.2 (S. 33) ist der Blick auf die Bruchkante einer Membran dargestellt. Hier ist zu sehen, daß die Kohlenstoffröhren ein Stück aus dem schrägen Bruch der Membran herausstehen. Auf der Oberfläche der eigentlichen Membran sind keine herausgewachsenen Kohlenstoffröhren zu erkennen. Geht man davon aus, daß ein ähnliches Bruchverhalten bei allen Proben vorhanden ist, ist die immer auftretende Kantenemission zu verstehen. Dabei hängt die Intensität von verschiedenen Faktoren ab. Einfluß darauf haben die Art des Bruches, d. h. die Anzahl der freigelegten Röhren über die erzeugte Bruchfläche, die Höhe der herausstehenden Röhren und die Installationsrichtung der Probe im Feldemissionsgerät, d. h. ob die Bruchkanten in Richtung des Leuchtschirms oder in Richtung des Probenhalters installiert worden ist. Im Fall von Cobaltocen kann reine Kantenemission beobachtet werden. Hier sollten also tatsächlich Spitzenstrukturen nur an der Bruchkante

vorhanden sein, im Fall von Chromocen sind auf der Oberfläche der Membran auch noch einige Emitter zu beobachten, die Hauptemission kommt aber auch hier aus den Kanten. Im Falle von Nickelocen stehen die Kohlenstoffröhren tatsächlich aus der Membran heraus, was zu einer deutlich besseren Emission im Zentrum der Probe führt.

Die beste und homogenste Emission zeigt in dieser Untersuchungsreihe die Probe, die aus einem Gemisch von Ferrocen und Decacyclen hergestellt worden ist. Im Unterschied zu den anderen Proben ist diese Probe nicht im IMLS-Experiment, sondern mittels FERM-Studien auf ihre FE-Eigenschaften hin untersucht worden. Ein direkter Vergleich erscheint auf Grund der unterschiedlichen Meßbedingungen nicht sinnvoll. Ein Vergleich mit FERM-Untersuchungen an Kohlenstoffemittern anderer Forscher ergibt folgendes Bild:

Das von mir dargestellte Material besitzt eine sehr hohe Emitterzahldichte ($6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$) und schon zu Beginn sehr niedrige Einsatzfeldstärken. E_{ON} sinkt nach einer Aktivierung auf einen Wert von $2.25 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Vergleichbare FERM-Untersuchungen an Filmen freistehender Kohlenstoffröhren sind von *Stammler et al.* durchgeführt worden.^[57] Ein SEM-Übersichtsbild des von dieser Arbeitsgruppe hergestellten Materials ist in Abb. 3.46 dargestellt. Diese Kohlenstoffröhren zeigen Einsatzfeldstärken von $8.6 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ und bis zu einer Stromstärke von 30 nA ($2.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) wird eine stabile FN-artige Emission beobachtet. Oberhalb dieses Wertes wird Degradation der Emitter beobachtet. Nach Hochstrombelastungen wird in einem zweiten Zyklus eine erhöhte Einsatzfeldstärke von $11.9 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ bei gleicher Stromstärke wie zuvor beobachtet. In diesem zweiten Zyklus kann eine reversible FN-artige Emission bis zu Stromstärken von 10 μA ($1100 \text{ mA} \cdot \text{mm}^{-2}$) beobachtet werden. Diese Erhöhung wird durch Konditionierungseffekte wie Abbrennen und Schmelzen der Kohlenstoffröhren erklärt. Die Erhöhung der Einsatzfeldstärke resultiert daraus, daß die Emission nicht mehr aus den anfänglichen Emittlern stammt, sondern aus darunterliegenden kleineren Strukturen, was mit dem in Abb. 3.45 vorgestellten Modell vollständig in Einklang ist.

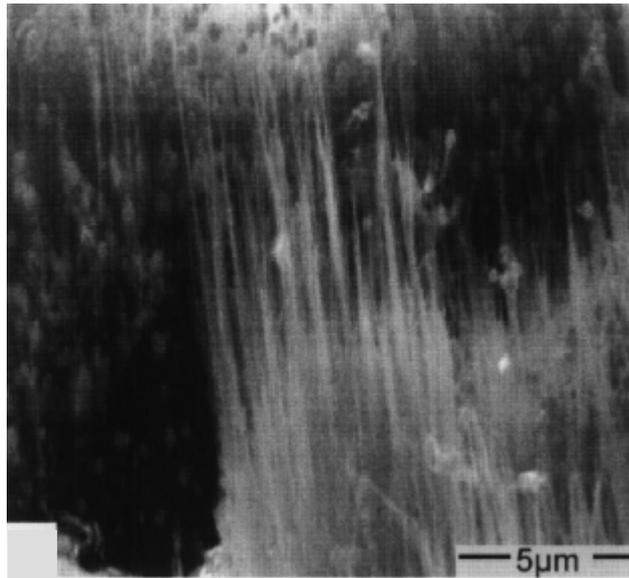


Abb. 3.46: SEM-Aufnahme von mit dem FERM untersuchten, freistehenden Kohlenstoffröhren (Stammler et al.), die in Einzelemitteruntersuchungen (FERM) auf ihre FE-Eigenschaften hin untersucht worden sind.^[57]

Vergleicht man diese Daten mit den zuvor dargestellten Ergebnissen die aus einer Probe mit einem Gemisch aus Ferrocen/Decacyclen als Vorläufer erhalten worden sind, so ist festzustellen, daß die ermittelten Einsatzfeldstärken im homogen emittierenden Bereich ($3.44 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1} - 2.25 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$) wesentlich geringer sind, als die von Stammler et al. erhaltenen.^[57] In den vorliegenden Untersuchungen sinkt im Gegensatz zu den Literaturergebnissen in einem zweiten Meßzyklus die Einsatzfeldstärke, was für eine Aktivierung und Oberflächenreinigung auf Grund der Strombelastungen spricht. Auch kann in der von mir dargestellten Probe schon im ersten Zyklus ein reversibles FN-artiges Emissionsverhalten bis zu Stromstärken von 100 nA beobachtet werden, was um einen Faktor drei höher ist, als die bisherigen Angaben in der Literatur.^[57]

Um Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit der von mir durch Pyrolyse eines Gemisches aus Ferrocen/Decacyclen dargestellten Probe zu erhalten, wurden SEM-Untersuchungen durchgeführt. In Abb. 3.47 kann man erkennen, daß sich auf der Oberfläche der Membran kleine Strukturen befinden. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um Kohlenstoffröhren die aus der Al_2O_3 -Membran herausgewachsen sind. In den Ausführungen zu den IMLS-Untersuchungen ist dargestellt worden, daß für gute FE-Eigenschaften von Kohlenstoffröhren, die in poröses Al_2O_3 eingebettet sind, die Röhren aus dem Templat herausstehen müssen, was in Abb. 3.47 zu erkennen ist. Somit sind die guten FE-Eigenschaften der untersuchten Probe verständlich.

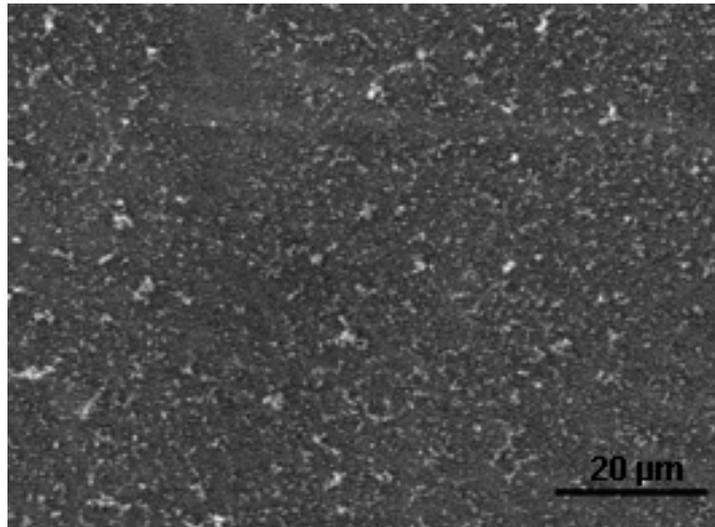


Abb. 3.47: SEM-Aufnahme einer Aufsicht auf die im FERM untersuchte Membran, deren Kohlenstoffröhren durch die Pyrolyse von Ferrocen/Decacyclen dargestellt worden sind. Auf der Oberfläche der Membran sind kleine Strukturen zu erkennen.

In dem SEM-Bild ist zu erkennen, daß die herauswachsenden Strukturen nicht homogen über die gesamte Probenoberfläche verteilt sind. Es können an einzelnen Stellen längere Strukturen, an anderen nur kleine bis gar keine herausgewachsenen Kohlenstoffröhren beobachtet werden. Dies ist der Grund, warum im Emissionsbild in Abb. 3.42 Inhomogenitäten beobachtet werden können. Die im Vergleich zu den IMLS-Messungen trotzdem sehr hohe Emitterzahldichte ($6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$) läßt sich durch die höhere laterale Auflösung des FERM erklären. In dieser Methode wird mit einer Spitzenkathode (IMLS: Flächenkathode) gearbeitet, so daß bei dieser Methode nicht nur die Emission der längsten emittierenden Strukturen beobachtet wird, sondern auch emittierende Strukturen mit geringem Aspektverhältnis detektiert werden können.

3.4 Studien zur Verbesserung der Feldemission an in poröses Al_2O_3 eingebetteten Kohlenstoffröhren

Bei den im Folgenden vorgestellten Untersuchungen soll der Einfluß einer Modifizierung der Templatoberfläche auf das Feldemissionsverhalten der Kohlenstoffröhren untersucht werden. Insbesondere soll untersucht werden, in wie weit die Porosität des Al_2O_3 -Trägers die FE-Eigenschaften beeinflussen kann. Dazu wurden in der Synthese der Kohlenstoffröhren jeweils identische CVD-Parameter gewählt. Dadurch soll ein Einfluß der Abscheidungsbedingungen auf das FE-Verhalten weitestgehend verhindert und der Einfluß der Porosität des Templats

deutlich werden. Aus den Untersuchungen im vorherigen Kapitel geht hervor, daß für eine gute FE die Röhren aus der Membran herausstehen müssen. In Kap. 2.5.2 ist erläutert worden, daß eine gute FE nur erreicht werden kann, wenn die Feldemitter einen Abstand voneinander besitzen, der etwa der Länge der emittierenden Struktur entspricht, da dann die einzelnen Emitter nicht mehr elektrisch in Wechselwirkung treten können. Die Stärke der in den durchgeführten Versuchen verwendeten Membranen beträgt $60\ \mu\text{m}$.^[58] Da die Kohlenstoffröhren sich über die gesamte Porenlänge bilden, also etwa eine Länge von $60\ \mu\text{m}$ aufweisen, sollte ein Abstand der Röhren von etwas mehr als $60\ \mu\text{m}$ für die FE optimal sein. Es ist aber zu bedenken, daß der eigentliche Emitter nicht der Teil der Röhren ist, der in die Membran eingebettet ist, sondern der Teil, der aus der Probe heraussteht. Dieser Teil der Röhren ist nur einige μm lang, so daß der Abstand der Röhren auch nur einige μm betragen braucht. Der Abstand der Poren des Templats beträgt, wie aus den SEM-Bildern zu erkennen ist, nur ca. $100\ \text{nm}$. Daher ist bei einer unbehandelten Membran auf Grund mangelnder Feldüberhöhung (el. Wechselwirkungen der Röhren) eine schlechte FE zu erwarten. Eine gute FE sollte durch eine Füllung jeder zehnten Pore mit einer Kohlenstoffröhre (Abstand der Emitter etwa $2.5\ \mu\text{m}$) zu erreichen sein. Prinzipiell ist eine solch selektive Porenfüllung auf unterschiedlichen Wegen zu erreichen. Einerseits kann versucht werden, durch die Verwendung einer Maske aktiv Bereiche abzuschatten, so daß an diesen Stellen keine Kohlenstoffröhren gebildet werden. Diese Methode ist auch in Hinsicht auf eine Strukturierung der Membran für spätere Anwendungszwecke sehr attraktiv. Andererseits kann man versuchen, durch ein Verstopfen von Poren vor der Darstellung der Kohlenstoffröhren, eine räumliche Trennung der Röhren zu erreichen, wie dies schematisch in Abb. 3.48 dargestellt ist.

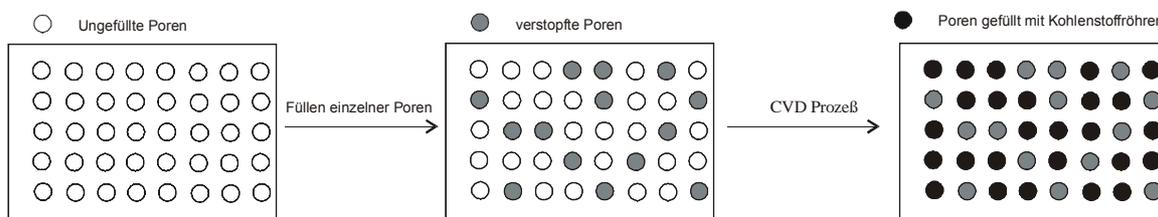


Abb. 3.48: Schematische Darstellung der Porenverstopfung einer Al_2O_3 -Membran zur Verbesserung der FE-Eigenschaften von Kohlenstoffröhren, eingebettet in poröses Al_2O_3 .

Im Rahmen dieser Arbeit sind orientierende Untersuchungen zu beiden Strategien durchgeführt worden, die eine Beurteilung beider Möglichkeiten hinsichtlich ihrer zukünftigen Realisierbarkeit zulässt.

3.4.1 Experimente mit einer Lochmaske

Die in diesen Untersuchungen verwendete Lochmaske besitzt einen Durchmesser von 20 mm. Im Inneren befinden sich drei Löcher mit einem Durchmesser von je 1,5 mm (Abb. 3.49).

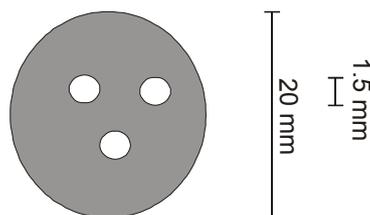


Abb. 3.49: Abmessungen der verwendeten Lochmaske.

Diese Maske wird, wie in Abb. 3.50 a) dargestellt, vor die Membran gelegt und dann mit Al_2O_3 -Zement so an dem Träger der Al_2O_3 -Membran befestigt, daß eine durchgängige Kantenabdichtung erfolgt (b).

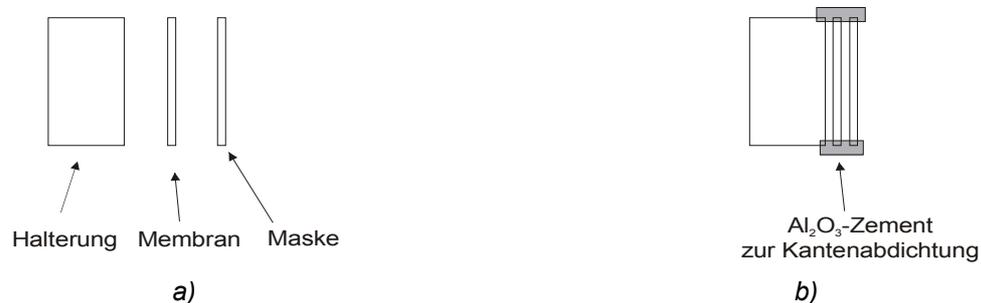


Abb. 3.50: Schematische Darstellung der Anordnung aus Metallring, Membran und Lochmaske (a). Die Lochmaske wird rundum mit Al_2O_3 -Zement am Metallring befestigt (b).

Nach der CVD-Synthese der Kohlenstoffröhren wird eine vollständig schwarzglänzende Al_2O_3 -Membran erhalten. In Abb. 3.51 a) ist eine SEM-Übersichtsaufnahme eines Bereichs der Membran gezeigt, der durch ein Loch nicht abgeschattet war. Hier ist zu erkennen, daß sich Partikel auf der Membran abgeschieden haben. Im Bereich der Abschattung sind diese Partikel nicht zu erkennen. In Abb. 3.51 b) ist eine Vergrößerung eines solchen Partikels dargestellt. Es sind keine Kohlenstoffröhren zu erkennen, die aus der Membran herausstehen.

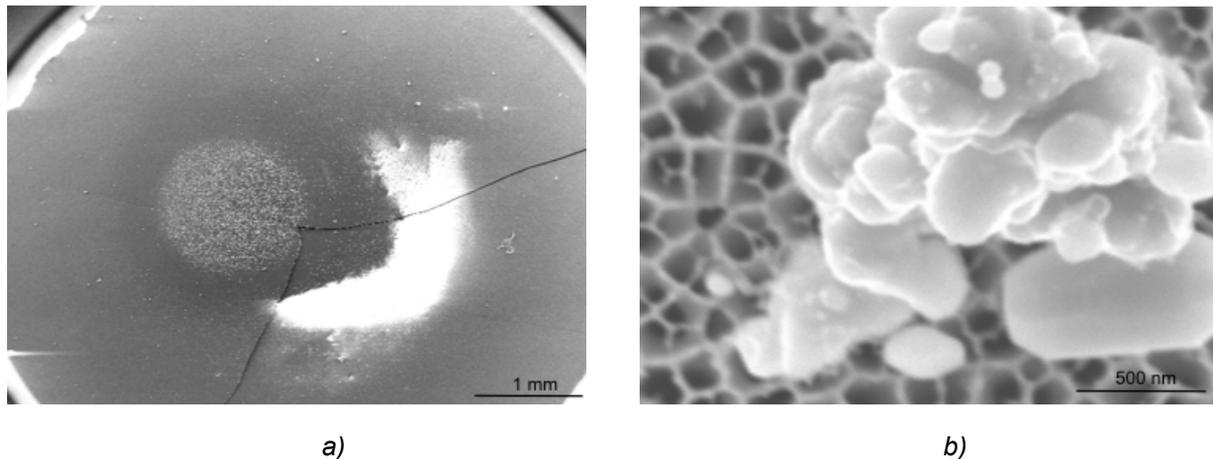


Abb. 3.51: SEM-Übersichtsaufnahme eines Teils der Membran in dem die verwendete Maske ein Loch besaß (a) und eine entsprechende Vergrößerung der abgeschiedenen Partikel (b).

Bereits dieses erste, recht einfache Experiment zeigt, daß das Ziel einer selektiven Abscheidung von Kohlenstoffröhren in der Membran nicht erreicht werden kann, da sich auch an den abgeschatteten Stellen Kohlenstoffmaterial abscheidet (intrinsische Schwarzfärbung der gesamten Membran). Den Grund hierfür sehe ich darin, daß sich zwischen der Membran und der Lochmaske noch ein geringer Freiraum befindet, der nicht verschlossen werden kann. Durch diesen Freiraum können die Gasmoleküle diffundieren und sich in den unvollständig abgeschatteten Bereichen der Al_2O_3 -Membran abscheiden.

3.4.2 Experimente zum Verschuß der Porenoberfläche mit Al_2O_3

Im Rahmen dieser Arbeit sind verschiedene Versuche zur selektiven Verstopfung von Poren der Al_2O_3 -Membran durchgeführt worden. Das Material mit dem die Poren verstopft werden sollen, muß

1. leicht chemisch oder physikalisch auf die Membran aufgebracht werden können,
2. elektrisch isolierend sein,
3. auf dem Al_2O_3 der Membran haften.

Eine vielversprechende Möglichkeit in diesem Zusammenhang stellt die Verwendung von metallorganischen Aluminiumverbindungen dar. Sie sind zumeist sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich und bilden bei Exposition an Luft leicht Al_2O_3 , was sich als Verschußmaterial der Poren in idealer Weise anbietet.

3.4.2.1 Untersuchungen zur Abscheidung von Al_2O_3 mittels Aluminium-sec-butylat Quelle

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Aluminium-sec-butylat als Al_2O_3 -Quelle verwendet. In orientierenden Versuchen wurde die Aluminiumverbindung mit einer Kapillare auf die Membran aufgebracht. Auf Grund der hohen Viskosität und um die Konzentration zu verringern, wurde mit einer 0.1 M Lösung in trockenem Pentan gearbeitet. Dieses Auftropfen auf die Membran führt zu unterschiedlichen Morphologien auf der Membranoberfläche. Ein repräsentatives SEM-Übersichtsbild ist in Abb. 3.52 a) abgebildet.

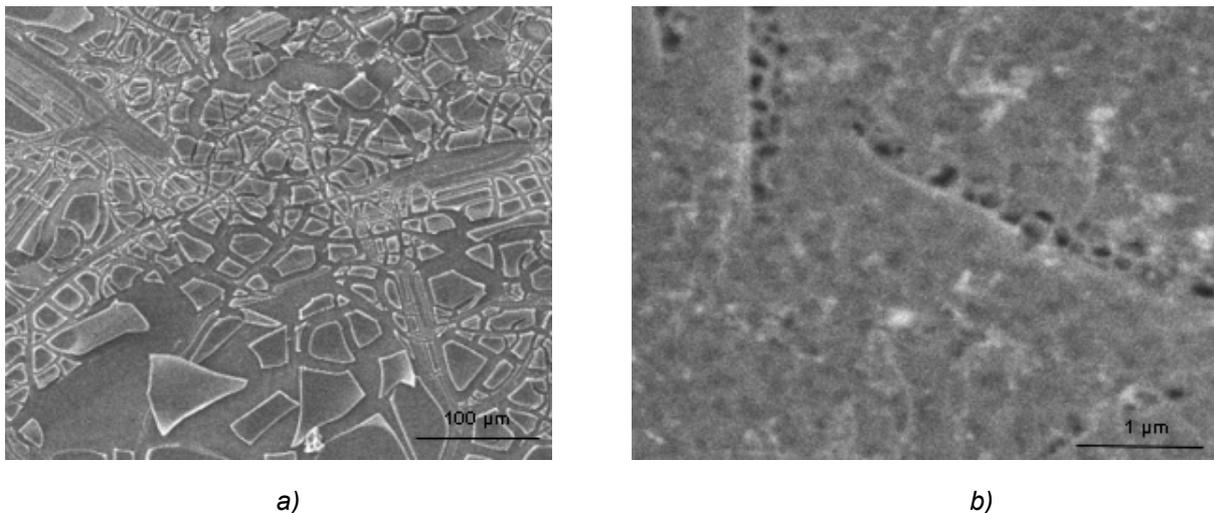


Abb. 3.52: SEM-Aufnahme einer Membran nach Belegung mit Aluminium-sec-butylat-Lösung. a) Übersichtsaufnahme in der die Belegung der Oberfläche abgebildet ist, b) Vergrößerung eines Übergangsbereich mit einigen offenen Poren.

Es entstehen Bereiche, in denen die Oberfläche vollständig von einer Schicht Al_2O_3 verschlossen ist. In den Auslaufbereichen des aufgetropften Tropfens ist ein Übergangsbereich zu erkennen, in dem einige Poren verstopft sind, andere noch geöffnet. Ein solcher Übergangsbereich ist in Abb. 3.52 b) vergrößert dargestellt. Diese Bereiche sollten für FE-Untersuchungen vielversprechend sein. Die Rückseite einer solchen Membran zeigt eine vollständig gleiche Morphologie. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Aluminiumverbindung durch Kapillarkräfte in die Pore eingesaugt wird. Um eine Korrelation zwischen Oberflächenmorphologie und den FE-Eigenschaften der verschiedenen Bereiche zu erhalten, sind Untersuchungen in einem solchen Auslaufbereichs des Tropfen durchgeführt worden. In Abb. 3.53 sind zwei SEM-Aufnahmen dieser Bereiche, die innerhalb der FERM-Apparatur vor der eigentlichen Messung der FE erhalten wurden, abgebildet. Die untersuchte Fläche beträgt $500 \times 500 \mu m^2$. Die eingezeichnete Linie in Abb. 3.53 b) entspricht dem Übergangsbereich, in dem nur noch einige Poren verstopft sind. Darüber ist die

Oberfläche größtenteils vollständig mit einer Al_2O_3 -Schicht belegt, darunter befindet sich ein Bereich mit partieller Porenverstopfung. Im Bereich des Pfeils liegt ein Oberflächendefekt vor, an dem die Membran durch mechanische Belastung zerstört ist.

In Abb. 3.54 ist ein $I(x,y)$ -Diagramm als Ergebnis der FERM-Einzelemittteruntersuchungen der Probe gezeigt. Hier ist der zuvor beschriebene Übergangsbereich der Probe wieder durch eine Linie verdeutlicht. Die Spannung beträgt 300 V bei einem Spitzenabstand 22 μm . Die Stromstärken variieren in einem Bereich zwischen 0 – 100 nA.

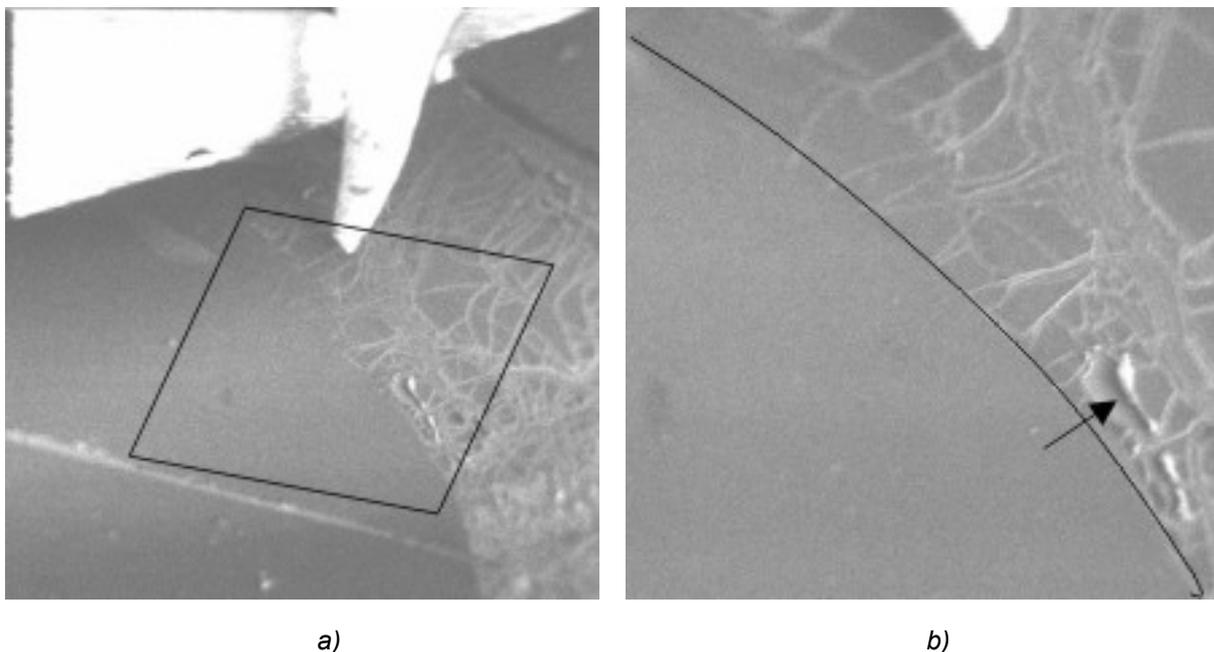


Abb. 3.53: *In situ SEM-Aufnahme des im FERM untersuchten Bereiches von Kohlenstoffröhren, eingebettet in eine Al_2O_3 -Membran mit partieller Porenverstopfung durch Oberflächenbelegung (a). Der Übergangsbereich ist in der Vergrößerung in b) mit einer Linie gekennzeichnet. Der Pfeil weist auf einen Oberflächendefekt hin.*

Es zeigt sich, daß die Emission deutlich von der durch die Belegung der Probenoberfläche erzeugten Morphologie abhängt. So ist zu beobachten, daß im Bereich oberhalb der Linie die Emission wesentlich schlechter ist, als im Übergangsbereich. Im Übergangsbereich nimmt die Emitterzahldichte im Vergleich zum darüberliegenden verschlossenen Bereich zu.

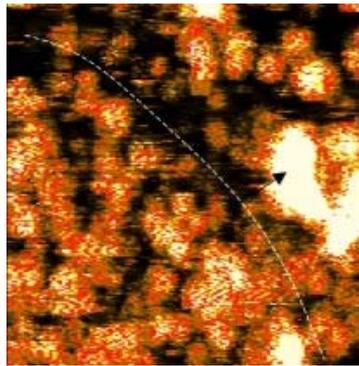


Abb. 3.54: $I(x,y)$ -Diagramm des in Abb. 3.53 b) dargestellten Bereiches. Die Linie verweist auf den Übergangsbereich zwischen vollständiger Belegung und auslaufender Verstopfung. Der Pfeil verweist auf die beobachtete Defektstruktur. $U = 300 \text{ V}$, $I = 0 - 100 \text{ nA}$, $d = 22 \text{ }\mu\text{m}$.

Eine Ausnahme davon stellt die angezeigte Defektstruktur dar. Sie zeigt die höchsten Emitterdichten und Stromstärken. Weiterhin wurden Untersuchungen bei konstanter Stromstärke ($I = 10 \text{ nA}$) durchgeführt. Die entsprechenden $U(x,y)$ -Diagramme sind in Abb. 3.55 dargestellt. Der Arbeitsabstand beträgt $40 \text{ }\mu\text{m}$, die Größe der untersuchten Fläche in diesem Experiment ist $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$. In Abb. 3.55 b) ist dieselbe Stelle nach einem lokalen Hochstromtest mit $1 \text{ }\mu\text{A}$ dargestellt.

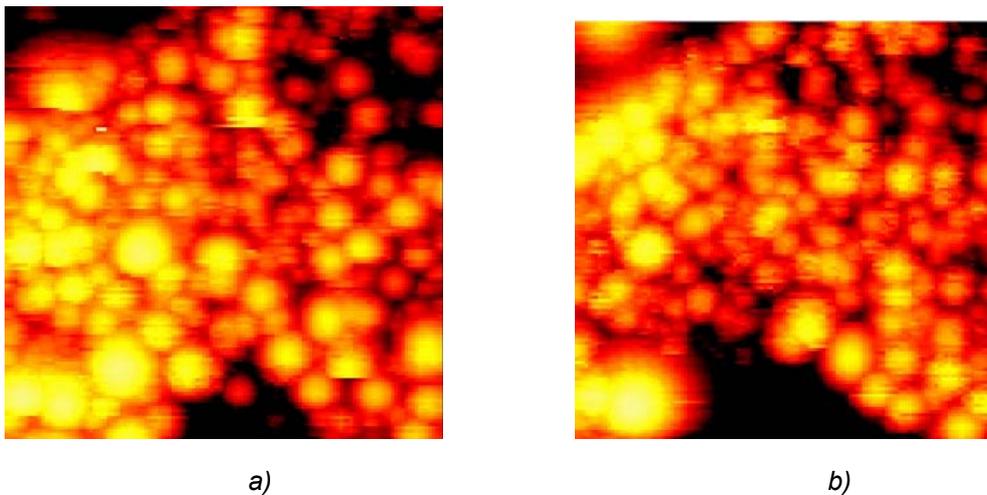


Abb. 3.55: $U(x,y)$ -Diagramme im Übergangsbereich der Porenverstopfung. Der untersuchte Bereich hat eine Größe von $1 \times 1 \text{ }\mu\text{m}^2$, Arbeitsabstand $d = 40 \text{ }\mu\text{m}$, $I = 10 \text{ nA}$. In a) ist das Diagramm der ursprünglichen Probe dargestellt, in b) nach lokalen Hochstrombelastungen mit $1 \text{ }\mu\text{A}$.

Ergebnis dieser Untersuchungen ist eine deutliche Veränderung des Emissionsbildes nach der Hochstrombelastung (Abb. 3.55 b). Dies läßt sich auf eine Degradation der Emitter durch die zuvor um einen Faktor 100 höhere Strombelastung zurückführen. Es ist aber auch das Auftreten neuer Emitter zu beobachten, so daß die gesamte Emissionsstärke nahezu unverändert bleibt. Die Emitterdichte für die untersuchte Stelle dieser Probe beträgt 11000 cm^{-2} . Mit einer Strombelastbarkeit von $1 \text{ }\mu\text{A}$ pro Emitter berechnet sich die Stromdichte zu $j = 11 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Weiterhin sind Stromstabilitätstests an dieser Probe durchgeführt worden. Diese zeigen über 17 Stunden bei einem Druck von 10^{-9} mbar, einer Spannung von $U = 1.58$ kV und einem Arbeitsabstand von $d = 100$ μm keine signifikanten Schwankungen in der Stromstärke. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Emitter bei geringen Strombelastungen wenig Degradation zeigen. Das entsprechende Diagramm ist in Abb. 3.56 dargestellt.

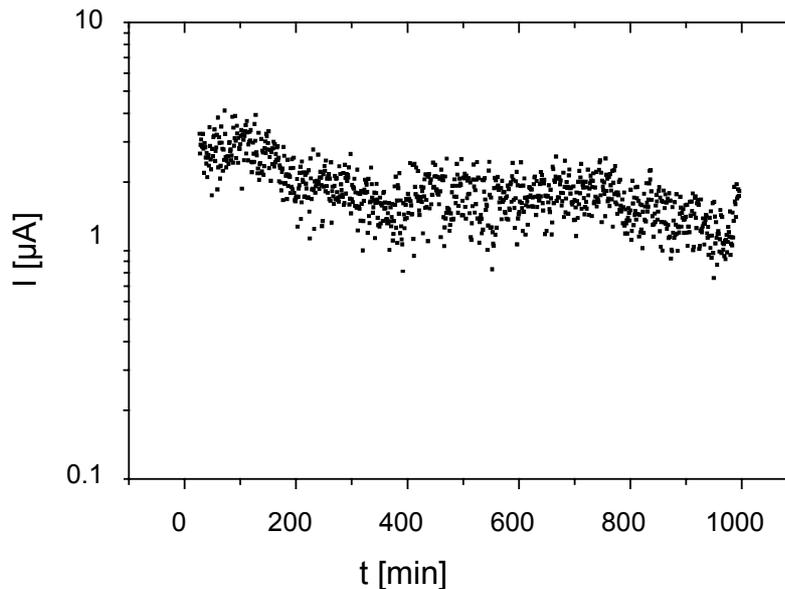


Abb. 3.56: 17 Stunden Stromstabilitätstest mit einem Arbeitsabstand von $d = 100$ μm , einer Spannung von $U = 1.58$ kV und einem Druck von 10^{-9} mbar. Es ist eine sehr stabile Emission mit geringen Kurzzeitschwankungen zu erkennen.

In Abb. 3.57 sind $U(x,y)$ -Diagramme der FERM-Untersuchungen an einer Reproduktionsprobe dargestellt. Bei diesen Messungen ist der Strom von einem Ausgangswert von $I = 10$ nA auf einen Wert von $I = 1$ μA schrittweise erhöht worden. Nach dieser Strombelastung ist die Probe erneut mit einem Strom von $I = 10$ nA untersucht worden. In diesen Untersuchungen kann bis zu einer Stromstärke von 100 nA ein homogenes Emissionsbild über die gesamte Probenoberfläche festgestellt werden. Die Emitterzahldichte beträgt 14700 cm^{-2} für $E < 24$ $\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Das Emissionsbild der Probe zeigt bis zu dieser Stromstärke keine merklichen Veränderungen. Bei einer Belastung der Emitter mit einem Strom von 1 μA läßt sich eine deutliche Abnahme der Emitterzahl erkennen. Nach der Verringerung der Stromstärke auf den Ausgangswert (10 nA) läßt sich eine weitere Verringerung der Emitterzahldichte beobachten. Dieses Verhalten ist auf ein Abbrennen der Emitter durch die Hochstrombelastung zurückzuführen. Dieses Abbrennen wird verursacht durch lokale Überhitzungen, sowie Abstumpfen der Emitter, bedingt durch noch

vorhandenes Restgas (10^{-9} Torr) in der Meßapparatur. In Abb. 3.58 ist eine statistische Zusammenfassung der Ergebnisse aus FE-Messungen an lokalen Emissionsstellen abgebildet, denen 24 FN-Auftragungen bis $I_{\max} = 5 \mu\text{A}$ zugrunde liegen. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß der Großteil der Strukturen (50 %) degradiert.

Die Aktivierung neuer Emitter (14 %) ist auf eine Reinigung der Oberfläche von Adsorbaten einerseits, und die Degradation von Emittern, die nach dem vorgestellten Modell in Abb. 3.45 zur Aktivierung neuer Emitter führt, andererseits, zurückzuführen. Die instabilen Emitter (9 %) lassen sich auf Änderungen von Oberflächenzuständen zurückführen. Dies bedeutet, daß sich einzelne Emitter beim Anlegen eines elektrischen Feldes aufrichten mit diesem in Wechselwirkung treten und Elektronen emittieren. Durch Inhomogenitäten des elektrischen Feldes während der Emission kann es zu einer Deaktivierung von Emittern kommen, da sie nicht mehr mit dem elektrischen Feld wechselwirken. Eine erneute Aktivierung der Emitter kann durch Veränderungen des elektrischen Feldes während der Emission wieder stattfinden.

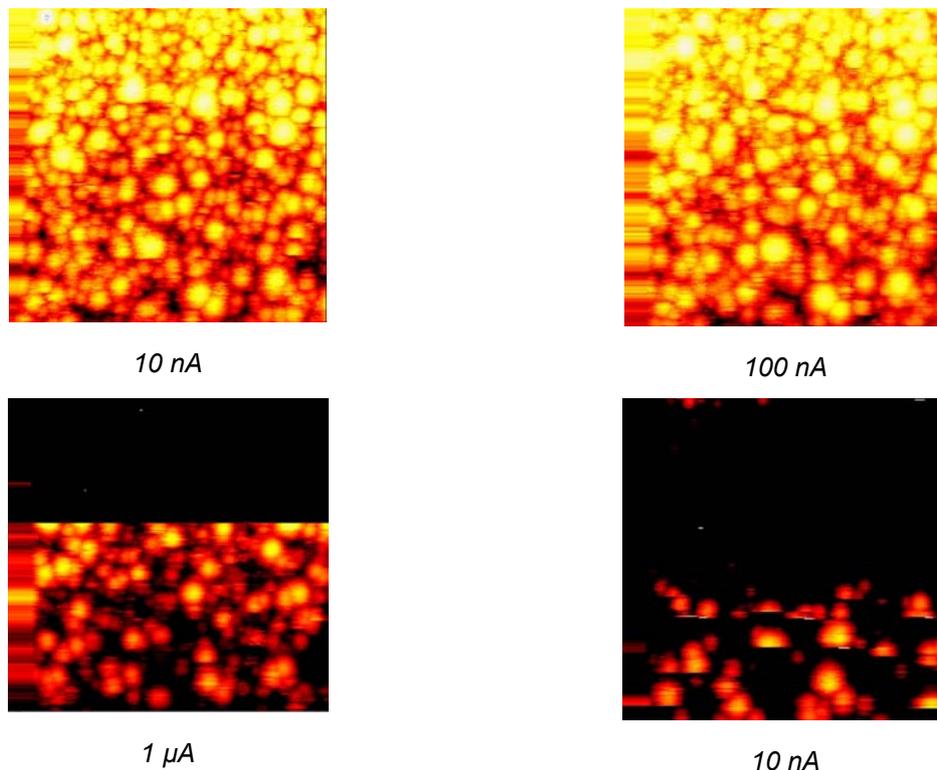


Abb. 3.57: $U(x,y)$ -Diagramme der FERM-Untersuchungen einer Reproduktionsprobe zur Porenverstopfung mit Al_2O_3 durch Tropfversuche bei unterschiedlichen Stromstärken. Probengröße $1 \times 1 \text{ mm}^2$, $d = 10 - 20 \mu\text{m}$, $U_{\min} = 47 \text{ V}$, $U_{\max} = 360 \text{ V}$, Emitterzahldichte 14700 cm^{-2} für $E < 24 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

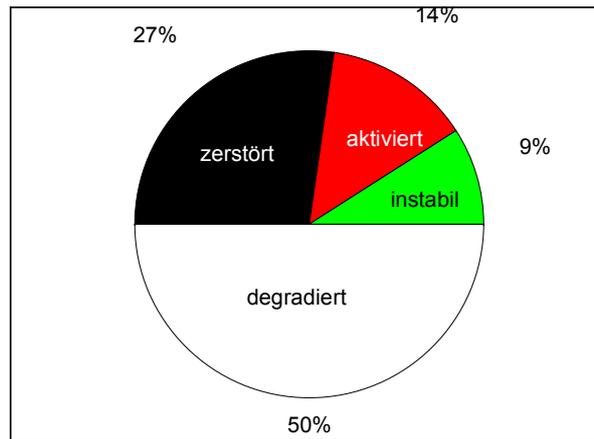


Abb. 3.58: Statistische Zusammenfassung der Auswertung von 24 FN-Auftragungen bis $I = 5 \mu\text{A}$ an lokal isolierten Emissionsstellen einer Probe mit Al_2O_3 -Porenverstopfung durch Tropfversuche

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit FERM-Untersuchungen an der Probe, die durch Pyrolyse von Ferrocen und Decacyclen ohne eine vorherige Porenverstopfung hergestellt worden ist, ist an Hand der Emitterzahldichten und der Emissionsbilder der $U(x,y)$ -Diagrammen möglich. Die Emitterzahldichten sind um einen Faktor 40 geringer, als bei der zuvor unbehandelten Al_2O_3 -Membran ($14700 \text{ cm}^{-2} \Leftrightarrow 6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$). Dies kann darin begründet sein, daß ein Großteil der Probenoberfläche verstopft ist und somit die Anzahl der aus der Membran herausgewachsenen, bzw. aufgewachsenen Kohlenstoffröhren in diesen Untersuchungen wesentlich geringer ist. Ein Vergleich der $U(x,y)$ -Diagramme beider Proben zeigt, daß das Emissionsverhalten der Probe mit partieller Porenverstopfung (Übergangsbereich) deutlich homogener ist, als dies bei der Probe, die durch die Pyrolyse von Ferrocen/Decacyclen ohne vorherige Porenverstopfung dargestellt worden ist, zu erkennen war. Vor dem Hintergrund, daß für den Aufbau eines FEDs die Homogenität der Emission ein ausschlaggebender Faktor ist, kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß durch eine Porenverstopfung der Al_2O_3 -Membran das gewünschte Ziel erreicht werden kann.

Um Informationen über das Emissionsverhalten größerer Bereiche zu erhalten, wurden IMLS-Experimente durchgeführt. In Abb. 3.59 ist ein $I(t)$ -Diagramm zusammen mit einigen Leuchtschirmbilder in unterschiedlichen Zeitintervallen eines IMLS-Experiments wiedergegeben. An den Leuchtschirmbildern ist zu erkennen, daß keine homogene Emission auftritt. Dies ist auf Grund der flächigen Belegung der Membranoberfläche mit Al_2O_3 nicht zu erwarten, da große Teile der Al_2O_3 -Membran vollständig verschlossen sind (s. Abb. 3.52 a). Auch nach Stromverringern (2) und

erneuter Stromerhöhung zum Ursprungswert (3) zeigt sich ein ähnliches Emissionsbild wie zuvor. Im Verlauf der Messung kann eine deutliche Degradation der Emitter beobachtet werden. Am Anfang der Messung beträgt die Emitterzahldichte 1800 cm^{-2} , am Ende der $I(t)$ -Messungen 1400 cm^{-2} . Dies entspricht einer Verringerung um 22 %. Ein ähnliches Verhalten, wie bei der Emitterzahl lässt sich auch in den Stromstärken erkennen. Anfänglich beträgt $j_{\text{ges}} = 930 \text{ } \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, am Ende der Messungen nur noch $860 \text{ } \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einer Stromreduktion von 8.6 %. Der Grund für dieses Verhalten ist eine Degradation der Emitter durch eine Strombelastung über $100 \text{ } \mu\text{A}$.

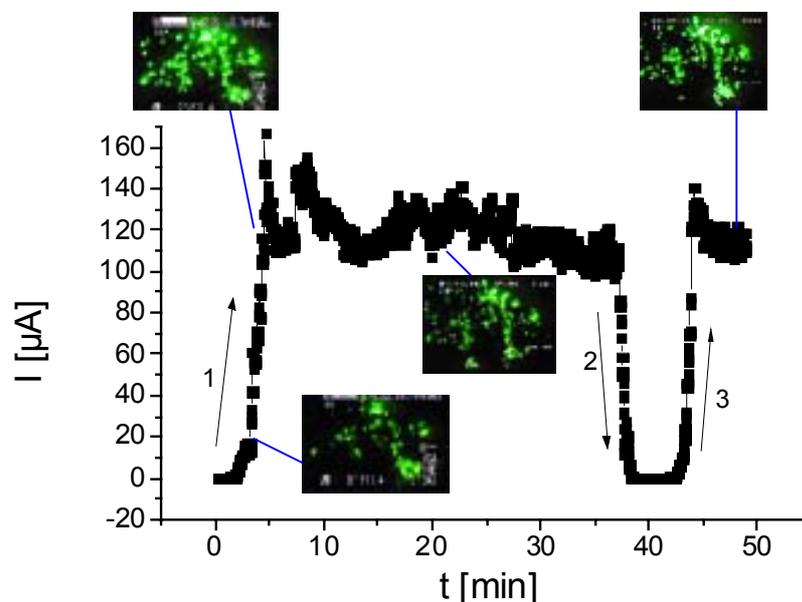


Abb. 3.59: $I(t)$ -Diagramm und ausgewählte Leuchtschirmbilder eines IMLS-Experiments einer Probe mit einer flächigen Al_2O_3 -Oberflächenbelegung durch Auftropfen von Aluminium-sec-butylat. Der Abstand zwischen Probe und Phosphorschirm beträgt $d = 510 \text{ } \mu\text{m}$, der Kammerdruck $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

In weiteren Langzeitexperimenten (zwei Stunden) mit Strombelastungen von $150 \text{ } \mu\text{A}$ ($1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) zeigt sich eine weitere Degradation von 8 %. Weitere Strombelastung von $2.7 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ führt zu einem Abbrennen der Emitter und einer Stromreduktion um weitere 30 %. Aus den $I(U)$ -Kennlinien in Abb. 3.60 lassen sich Einsatzfeldstärken von $E_{\text{ON}}(10 \text{ nA}) = 1.2 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ermitteln.

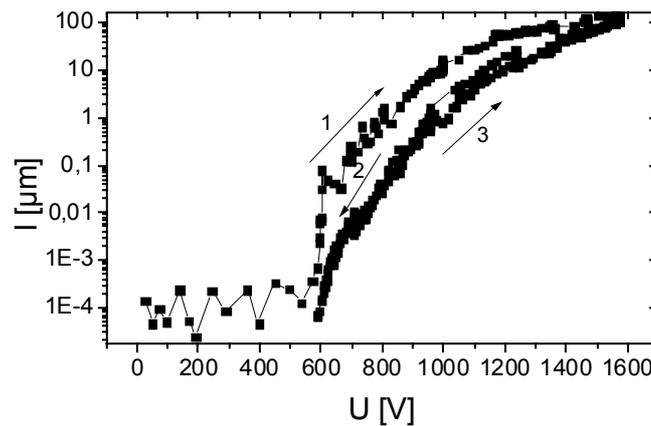


Abb. 3.60: $I(U)$ -Kennlinie aus IMLS-Experimenten mit einer flächigen Al_2O_3 -Oberflächenbelegung, erhalten durch Auftropfen von Aluminium-sec-butylat.

In weiteren Untersuchungen zeigt sich im Durchschnitt eine Einsatzfeldstärke von $E_{\text{ON}}(10 \text{ nA}) = 2 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Dies ist der geringste Wert, der bis hierhin für alle von mir hergestellten Materialien auf Al_2O_3 -Basis erhalten werden konnten. In der Literatur, die sich mit FE aus angeordneten Kohlenstoffröhren in porösem Al_2O_3 beschäftigt, liegen die Einsatzfeldstärken in einem Bereich von $3 - 4 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$.^[42] Diese Werte sind doppelt so hoch, wie sie in den vorliegenden Untersuchungen gemessen werden konnten. Bei den Untersuchungen in der Literatur sind Al_2O_3 -Membranen verwendet worden, bei denen die Poren nicht verstopft worden sind. Nach dem Modell von Nilsson *et al.* (s. Abb. 2.20 S. 24) ist ein Verhältnis Länge/Abstand der emittierenden Strukturen von 1 Voraussetzung für einen optimalen Felemissionseffekt.^[41] In den FE-Untersuchungen an Kohlenstoffröhren, die in poröses Al_2O_3 eingebettet sind, wird dies dadurch verwirklicht, daß die Membran durch eine Behandlung mit NaOH soweit aufgelöst wird, daß der herausstehende Teil der Röhren gerade dem Porenabstand entspricht. Der Porenabstand der untersuchten Röhrenanordnungen in den Literaturuntersuchungen beträgt nur wenige 10 nm. Suh *et al.* konnten zeigen, daß die Länge des herausstehenden Teils der Kohlenstoffröhren einen wesentlichen Einfluß auf das Emissionsverhalten hat.^[42b] Eine Erhöhung des Aspektverhältnisses (Erhöhung des herausstehenden Teils der Röhren) wirkt sich nach den Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe tatsächlich positiv auf das Emissionsverhalten der Kohlenstoffröhren aus. In den von mir dargestellten Proben ist der Abstand durch die Verstopfung der Poren zwischen den einzelnen Röhren größer als einige 10 nm. Bedingt dadurch können die aus den offenen Poren herausstehenden Röhren ein größeres Aspektverhältnis besitzen, ohne daß durch elektrische Wechselwirkungen

der Kohlenstoffröhren untereinander das FE-Verhalten negativ beeinflusst wird. Dies sollte ein maßgeblicher Grund für die geringen Einsatzfeldstärken in den von mir hergestellten Materialien sein.

Um weitere Informationen über die Stabilität der Emitter bezüglich Degradationserscheinungen zu erhalten, wurde in der ILMS Begasungsexperimente mit Stickstoff als Reaktionsgas während des Emissionsprozesses zugeführt. Dabei wurde der Druck in der Emissionskammer von anfänglichen 10^{-6} mbar durch Begasung mit Stickstoff auf 10^{-4} mbar erhöht und im Folgenden wieder auf den Ursprungswert von 10^{-6} mbar erniedrigt. Diese Untersuchungen wurden bei konstanter Spannung (1670 V) durchgeführt. In Abb. 3.61 ist die zugehörige $I(p)$ -Kennlinie dargestellt.

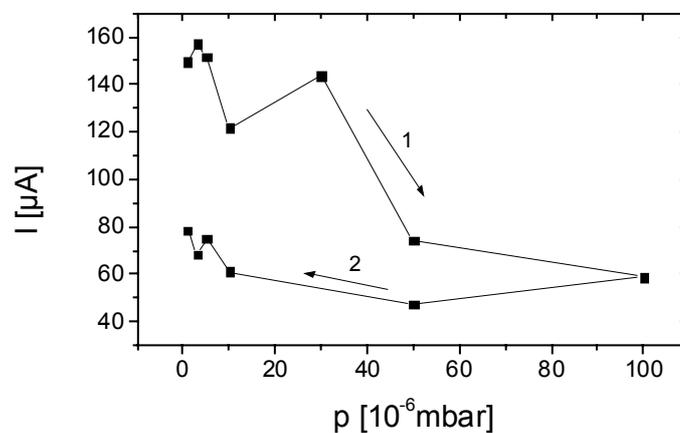


Abb. 3.61: $I(p)$ -Kennlinie eines Begasungsexperimentes mit Stickstoff während laufender Feldemissionsexperimente. Im ersten Zyklus wird der Kammerdruck durch Zuführung von Stickstoff von 10^{-6} mbar auf 10^{-4} mbar erhöht, im zweiten Zyklus von 10^{-4} mbar wieder auf den Ursprungswert von 10^{-6} mbar verringert.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß nach der Erniedrigung des Drucks eine deutliche Stromreduktion (65 %) erfolgt. Nach einer Druckverringerung auf den Ursprungswert von 10^{-6} mbar ist nur ein geringer Stromanstieg (80 μ A) zu erkennen. Der Grund hierfür ist eine Degradation der Emitter. Diese Degradation sollte hauptsächlich durch ein Abbrennen der Emitter zustande kommen.

Ein entsprechendes Verhalten war auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse zu erwarten. Die bis hierhin untersuchten Proben zeigten schon bei niedrigen Drücken (10^{-7} mbar) starke Degradation durch Abbrennen der Emitter. Der Grund hierfür ist schon in Kap. 3.3.1 dargestellt worden. Dort wurde erläutert, daß die Wandstruktur der hergestellten Kohlenstoffröhren aus

Pyrokohlenstoff besteht. Dieser Pyrokohlenstoff besteht aus graphitischen Domänen, die bei thermischer Belastung offensichtlich leicht zerstört werden können.

Tab. 3.2 zeigt eine Zusammenstellung der in den IMLS-Experimenten erhaltenen Ergebnisse.

Tab. 3.2: *Ergebnisse der IMLS-Experimente mit Einsatzfeldstärken von $E_{ON} \sim 2V \cdot \mu m^{-1}$ bei einer Spannung von 1.65 kV.*

	Anzahl der Emitter	Emitterzahldichte [cm^{-2}]	I_{ges} [μA]	j_{ges} [$\mu A \cdot cm^{-2}$]
Erster Stromanstieg	270	1800	145	930
Ende I(t)-Messungen	210	1400	130	860
Nach Begasung mit N_2	100	670	50	330

Aus den dargestellten Ergebnissen geht hervor, daß ein partieller Verschluß bzw. Belegung (Verschluß) der Poren einen positiven Einfluß auf die Homogenität der FE hat. Im Vergleich mit den Proben ohne Oberflächenbelegungen konnte die Emitterzahldichte in den IMLS-Messungen um einen Faktor 100 gesteigert werden! Die Einsatzfeldstärken konnten um mehr als die Hälfte verringert werden. In weiteren Experimenten wurde versucht, die Belegung der Oberfläche mit Al_2O_3 homogener zu gestalten.

3.4.2.2 Untersuchungen zur Abscheidung von Al_2O_3 mittels Aluminium-sec-butylat Quelle durch CVD

Eine Möglichkeit, Filme homogen auf Oberflächen abzuscheiden stellt die CVD mittels metallorganischer Moleküle dar. Wie (Kap. 2.5.2, Allgemeiner Teil) erläutert, findet dieses Filmwachstum durch Nukleation von Metallatomen an verschiedenen Stellen auf der zu beschichtenden Oberfläche statt. Um erste Nukleationskeime bilden sich größere Inseln, die in der Folge zu einem Film zusammenwachsen. In der Literatur sind Untersuchungen bekannt, bei denen eine Abscheidung von Al_2O_3 in Form eines Films auf unterschiedlichen Oberflächen möglich ist. Als Vorläufer werden in diesen Untersuchungen z. B. Dialkylaluminiumacetylacetonate^[59], oder auch Trialkoxyaluminium-Verbindungen verwendet. Die allgemeinen Strukturformeln sind in Abb. 3.62 dargestellt.

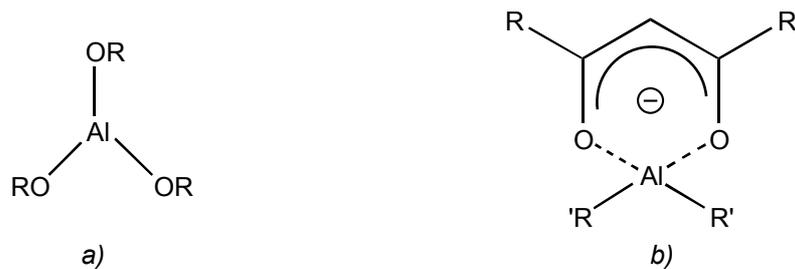


Abb. 3.62: Allgemeine Strukturformeln von a) Trialkoxyaluminium-Verbindungen und b) Dialkylaluminiumacetylacetonaten.

Diese Verbindungen werden häufig als Vorläufer verwendet, da die Liganden bereits unter milden Bedingungen leicht abgespalten werden können.

Das in den vorherigen Versuchen zur Porenverstopfung verwendete Aluminium-sec-butylat gehört zur Gruppe der Trialkoxyaluminium-Verbindungen. Bei der Abscheidung von Al, bzw. Al_2O_3 ausgehend von diesem Vorläufer, wird der gleiche Versuchsaufbau verwendet, wie bei der Abscheidung der Kohlenstoffröhren, lediglich erfolgt dieser partielle Porenverschluß vor der Abscheidung der Kohlenstoffröhren.

In Abb. 3.63 ist eine SEM-Aufnahme der Membranoberfläche nach der Abscheidung von Al_2O_3 dargestellt. In dieser Aufnahme sind verschieden große Partikel auf der Oberfläche der Membran zu erkennen. Sie sind homogen, jedoch statistisch über die gesamte Oberfläche verteilt.

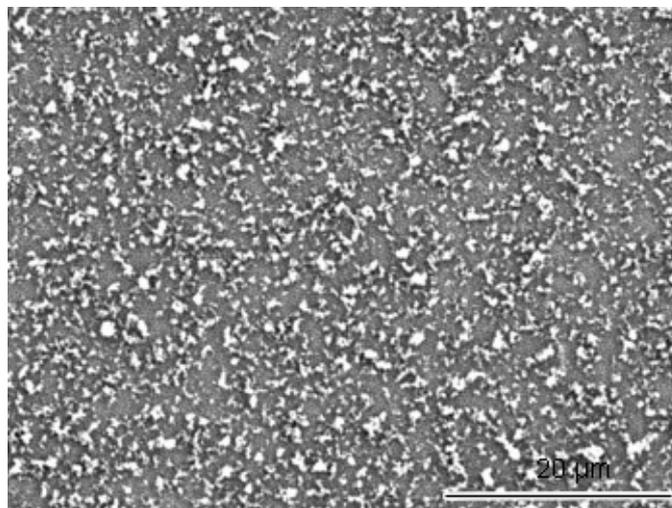


Abb. 3.63: SEM-Übersichtsaufnahme einer Membranoberfläche nach der Abscheidung von Aluminiumoxid durch ein CVD-Verfahren.

In Abb. 3.64 sind die $I(t)$ - und $U(t)$ -Kennlinien und einige ausgewählte Leuchtschirmbilder eines IMLS-Experiments nach der Synthese der Kohlenstoffröhren in diesem partiell verschlossenen Al_2O_3 -Templaten abgebildet.

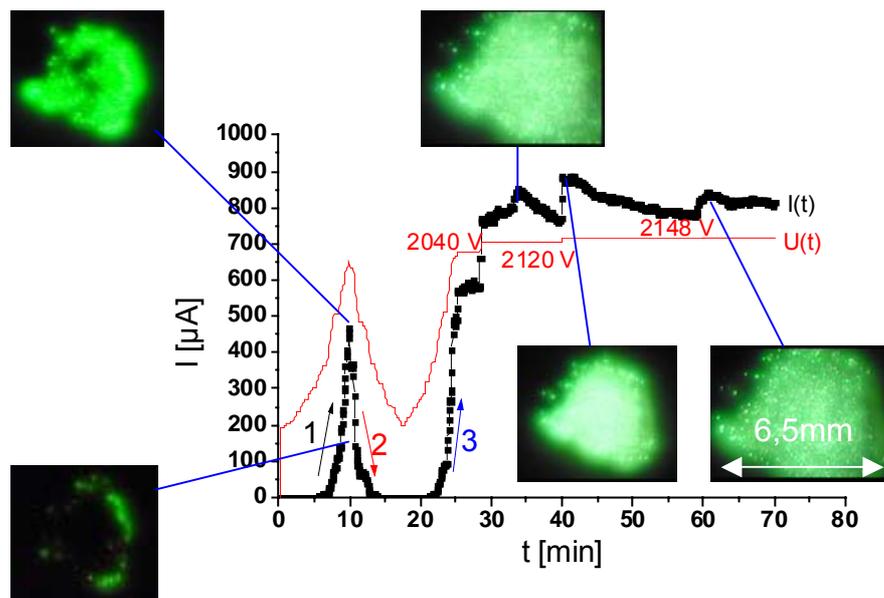


Abb. 3.64: $I(t)$ - und $U(t)$ -Diagramme und ausgewählte Leuchtschirmbilder eines IMLS-Experiments an einer Probe mit einer Oberflächenbelegung mit Al_2O_3 -Partikeln mittels CVD. Arbeitsabstand $d = 400 \mu\text{m}$.

An den Leuchtschirmbildern, die während der $I(t)$ -Messungen gemacht worden sind, zeigt sich erstmals eine homogene Emission über den gesamten Probenbereich. Die maximale Stromdichte beträgt $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und eine Emitterzahldichte von 7000 cm^{-2} bei $20 \mu\text{m}$ Ortsauflösung. Durch eine Strombelastung von $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt sich bei einer konstanten Spannung nach ca. 70 Min. eine Stromdegradation von ca. 8 %. Weitere 22 % Degradation treten nach weiteren 40 Min. auf. Die entsprechenden $I(t)$ -Diagramme sind in Abb. 3.65 dargestellt. Die Degradation wird auch in diesem Fall vermutlich wieder auf ein Abbrennen und Abstumpfen der Emitter durch Restgas in der Probenkammer verursacht. Nach den anfänglichen Konditionierungseffekten emittiert die Probe über einen Zeitraum von 75 Minuten deutlich stabiler, als die bis hierhin von mir dargestellten und in FE-Experimenten untersuchten Proben.

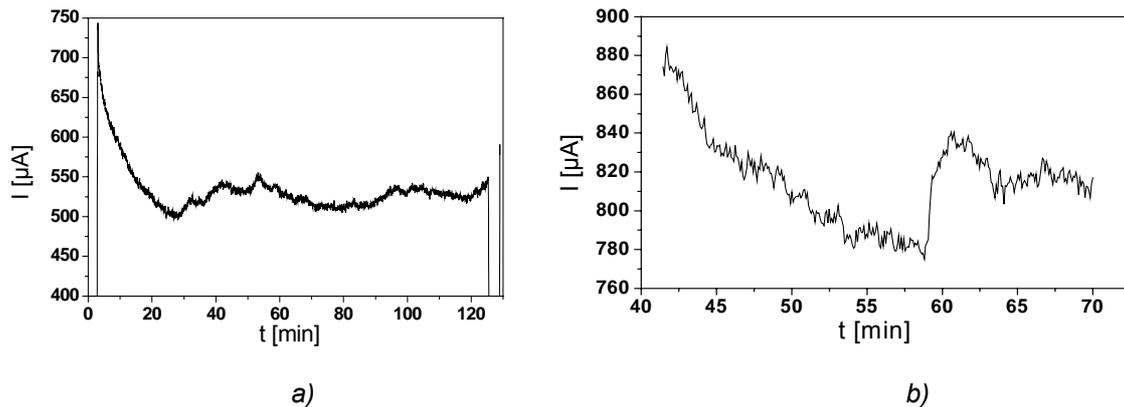


Abb. 3.65: $I(t)$ -Diagramme der durchgeführten Stromstabilitätstests. In a) ist eine Stromdegradation von 8 % nach 40 Min. zu erkennen. b) stellt eine anschließende Untersuchung dar. Hier ist eine weitere Degradation von 22 % nach 40 Min. zu erkennen. Die Strombelastung beträgt $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

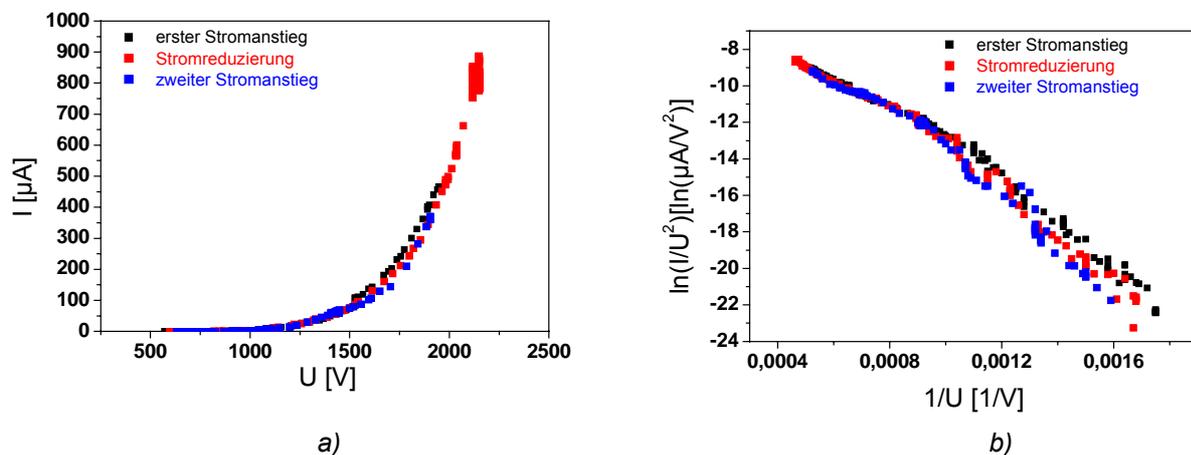


Abb. 3.66: $I(U)$ -Kennlinie aus IMLS-Experimenten einer Probe mit einer Porenverstopfung mit Al_2O_3 -Partikeln durch einen CVD-Prozeß (a) und entsprechende lineare FN-Darstellung (b).

Die $I(U)$ -Kennlinien zeigen in FN-Darstellung das typische lineare Verhalten (Abb. 3.66 b).

Dabei ergibt sich Elektronenemission bei elektrischen Feldstärken von $E(5 \text{ nA}) \sim 2 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ und $E(9 \text{ mA}) \sim 6 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nochmals in Tab. 3.3 zusammengefaßt. Um genauere Informationen über die Art der Emitter und deren Anzahl zu bekommen, wurden FERM-Experimente durchgeführt.

Die Untersuchungen im FERM wurden an einem Probesteil durchgeführt, welches zuvor noch nicht integral im IMLS-Experiment untersucht worden war. Der untersuchte Teil stammt aus einem vollständig anderen Teil der Probe, so daß neben den FERM typischen Aussagen – Emitterzahldichte bei hoher lateraler Auflösung und Verhalten bei konstantem Strom oder konstanter Spannung – auch Informationen über die Homogenität der FE über die gesamte Probenfläche erhalten

werden können. Dies sollte Aufschlüsse hinsichtlich der in Zukunft zu verfolgenden experimentellen Methodik des Porenverschlusses liefern.

Die im FERM-Experiment untersuchte Probengröße beträgt $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Der Abstand zwischen Probe und Untersuchungsspitze beträgt jeweils $16 \text{ }\mu\text{m}$. In Abb. 3.67 sind die $U(x,y)$ - und $I(x,y)$ -Diagramme wiedergegeben. Aus den Untersuchungen mit konstantem Strom in Abb. 3.67 a) geht hervor, daß auch bei diesem Probenstück bei einer Stromstärke von $I = 10 \text{ nA}$ eine homogene Emission über den gesamten Probenbereich beobachtet werden kann. Es kann eine Emitterzahldichte von 30000 cm^{-2} bei einer Feldstärke von $E(10 \text{ nA}) < 50 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ermittelt werden. Bei den Untersuchungen mit konstanter Spannung ergibt sich bei einem Feld von $E = 18 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ und einer Spannung von 300 V eine Emitterzahldichte von 7500 cm^{-2} .

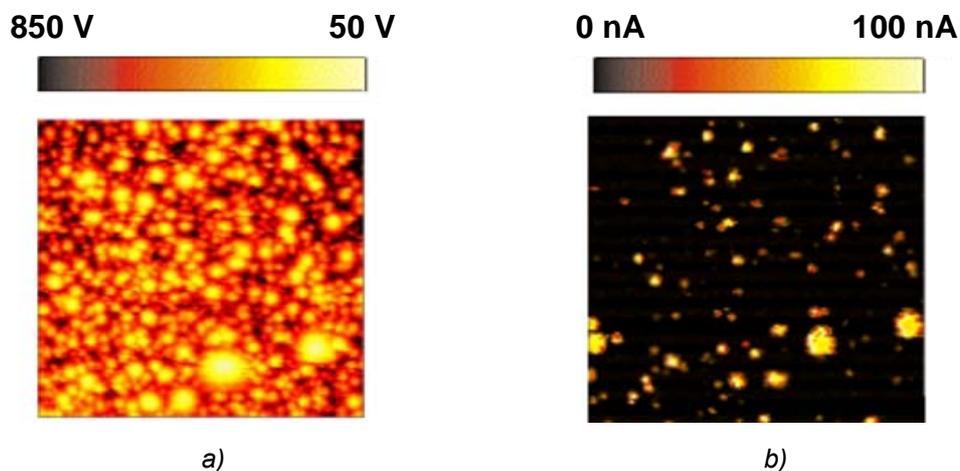


Abb. 3.67: Ergebnisse der FERM-Untersuchungen einer Probe mit Al_2O_3 -Porenverstopfung durch einen CVD-Prozeß. Der Abstand zwischen Probe und Untersuchungsnadel beträgt $16 \text{ }\mu\text{m}$. a) Untersuchungen der Probenoberfläche bei konstanter Stromstärke von $I = 10 \text{ nA}$. b) Untersuchungen der Probenoberfläche bei einer konstanten Spannung von $U = 300 \text{ V}$.

Aus den $I(U)$ -Kennlinien (in FN-Auftragung) in Abb. 3.68 kann im ersten Stromanstieg bis $1 \text{ }\mu\text{A}$ eine deutliche Stromdegradation beobachtet werden (Schwankungen in der Kennlinie). Dies ist auf die zuvor schon mehrmals erwähnten Konditionierungseffekte der Probe zurückzuführen. Danach ergeben sich bis zu Strömen von $150 - 200 \text{ nA}$ reversible FN-Kennlinien. Hochstrombelastungstests zeigen, daß Emissionen bis zu Strömen von $I = 4 \text{ }\mu\text{A}$ erhalten werden können. Bei höheren Belastungen treten Kurzschlußströme zwischen der Probenoberfläche und der Untersuchungsnadel auf. Um genaueren Informationen über den Ursprung der FE zu erhalten, wurden externe SEM-Untersuchungen an dem untersuchten Probenstück durchgeführt (Abb. 3.69).

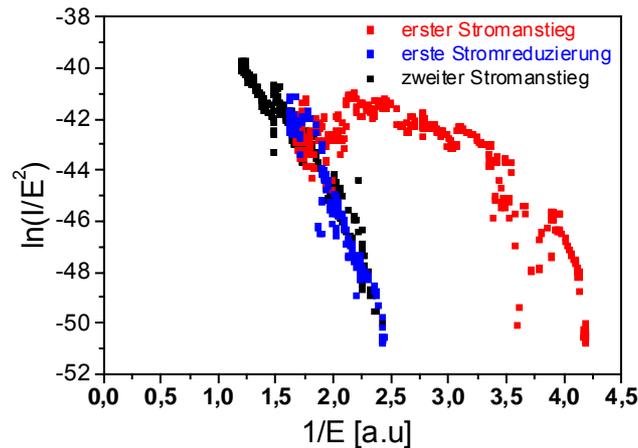


Abb. 3.68: $I(U)$ -Kennlinien in FN-Darstellung der FERM-Untersuchungen einer Probe mit partieller Porenverstopfung durch Al_2O_3 mittels eines CVD-Prozesses. Nach einer ersten Stromdegradation durch Konditionierungseffekte kann ein reversibles FN-Verhalten beobachtet werden.

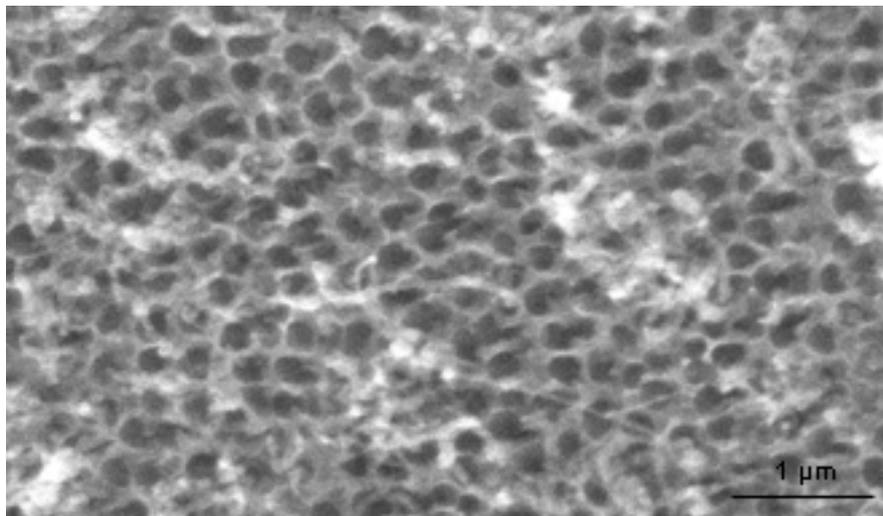


Abb. 3.69: SEM-Aufnahme der zuvor im FERM untersuchten Probe. Auf der Oberfläche sind die Al_2O_3 -Partikel aus der CVD-Abscheidung zu erkennen. Zusätzlich befinden sich noch kleine faserartige Strukturen auf der Oberfläche, die an den Partikeln verankert sind.

In dieser SEM-Aufnahme ist die poröse Oberfläche der Membran und die darauf liegenden, durch den CVD-Prozess abgeschiedenen Al_2O_3 -Partikel zu erkennen. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Proben befinden sich auf der Oberfläche noch faserartige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 20 nm. Diese Strukturen lassen sich vermehrt im Bereich der abgeschiedenen Al_2O_3 -Partikel beobachten und scheinen dort verankert zu sein. Ihre Verteilung erstreckt sich über die gesamte Probenoberfläche.

Nach eingehenden Untersuchungen tritt die FE nicht aus den in die Membran eingebetteten Kohlenstoffröhren aus, sondern aus den auf der Oberfläche fixierten Strukturen. Dies legt den Schluß nahe, daß die in der Membran befindlichen

Kohlenstoffröhren als Leiterbahnen für den elektrischen Strom durch die Membran aufgefaßt werden können. Dies ist auch von *Suh et al.* bei der Untersuchung von Kohlenstoffröhren, die in poröses Al_2O_3 eingebettet sind, festgestellt worden.^[42b] Bei diesen Untersuchungen wird die Abhängigkeit der Feldüberhöhungsfaktoren (β) vom herausstehenden Anteil der Kohlenstoffröhren aus den Poren des Templats untersucht. Dabei zeigt sich, daß die höchsten β -Werte erhalten werden, wenn der herausstehende Anteil dem Porenabstand der Membran entspricht. Vor dem Hintergrund der Untersuchungen von *Nilsson et al.*^[41], daß ein guter FE-Effekt nur erreicht wird, wenn der Abstand der Emitter gerade der Länge der emittierenden Strukturen entspricht, wurde von *Suh et al.* gefolgert, daß der in das Al_2O_3 -Templat eingebettete Teil der Kohlenstoffröhren nur einen geringen Beitrag zum Aspektverhältnis und damit zu den FE-Eigenschaften besitzt.^[42b]

Ähnliche Beobachtungen werden auch von *Moskovits et al.* gemacht.^[42a] Sie beobachten bei der Darstellung von Kohlenstoffröhren in einem porösen Al_2O_3 -Templat ein Herauswachsen der Röhren aus den Poren des Templats. Diese Röhren liegen ungeordnet auf der Oberfläche der Membran. Die FE-Untersuchungen an dieser Probe mit einem der IMLS-Apparatur vergleichbaren Aufbau zeigen Einsatzfeldstärken von $3 - 4 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Dies ist etwas höher, als die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Werte aus den IMLS-Messungen ($E(5 \text{ nA}) = 2 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Diese Ergebnisse sind konsistent mit dem im Folgenden vorgestellten Modell:

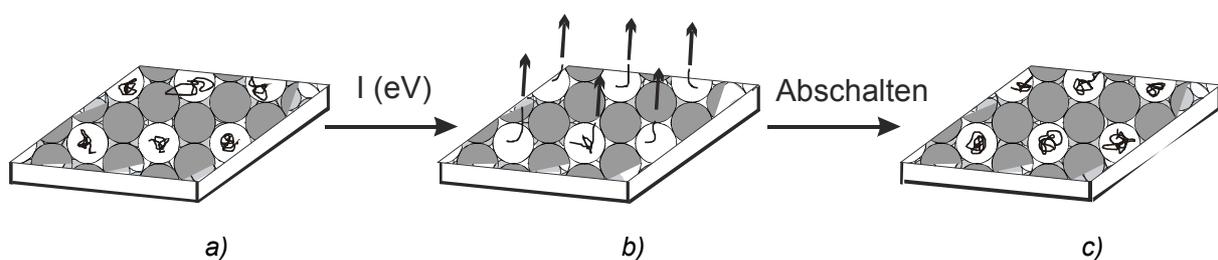


Abb. 3.70: Modell zur Entstehung von FE aus auf der Oberfläche der Al_2O_3 -Membran liegenden kleinen Strukturen (a) Nach Anlegen eines elektrischen Stromes richten sich die Strukturen auf (b) und emittieren Elektronen (Pfeile). Nach dem Abschalten stellt sich der Ursprungszustand wieder her (c). Die weißen Kreise stellen die durch den CVD-Prozess abgeschiedenen Al_2O_3 -Partikel dar, an denen Kohlenstoffstrukturen verankert sind.

Nach Anlegen des Stroms richten sich die auf der Templatoberfläche befindlichen Kohlenstoffstrukturen (Abb. 3.70 a) durch Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld auf und erzeugen dann Feldemission (b). Nach Abschalten des Stroms legen sich die zuvor aufgerichteten Strukturen wieder flach auf die Oberfläche. Ein solches Verhalten im elektrischen Feld ist für nanoskalige Faserstrukturen in der Literatur

bekannt. *Wang* beobachtet bei Untersuchungen einzelner, frei stehender Si-Nanodrähte in TEM-Untersuchungen, daß diese bei Anlegen einer Wechselspannung beginnen zu oszillieren.^[60] TEM-Bilder dieser Untersuchungen sind in Abb. 3.71 dargestellt.

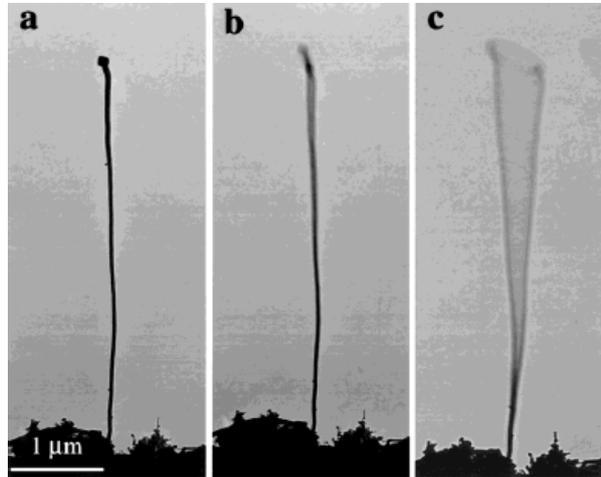


Abb. 3.71: *In situ* TEM-Untersuchungen an Si-Nanodrähten von *Wang* bei unterschiedlichen angelegten Wechselstromfeldern.^[60] a) ohne Anlegen eines Feldes, b) angelegtes Wechselstromfeld mit einer Frequenz von 189.2 kHz, c) angelegtes Wechselstromfeld mit einer Frequenz von 174.5 kHz. In a) wird keine Oszillation, in b) Oszillation in Betrachtungsrichtung und in c) Oszillation senkrecht zur Betrachtungsrichtung beobachtet.

In Abb. 3.71 a) ist ein TEM-Bild eines Nanodrahtes ohne Einfluß einer Wechselspannung dargestellt. Diese Struktur zeigt ein scharfes Bild, was bedeutet, daß sie sich nicht bewegt. Bei Anlegen einer Wechselspannung (b + c) verschiedener Frequenzen, beginnt die Struktur zu oszillieren (das TEM-Bild wird unscharf). *Wang* bestimmt mittels dieser Methode *Young-Module*, welche ein Maß für die mechanische Belastbarkeit von Materialien darstellen.^[60] Diese Untersuchungen zeigen jedoch auch, daß nanoskalige Strukturen mit hohen Aspektverhältnissen durch elektrische Felder in ihrer Bewegung beeinflußt werden. Dies unterstützt die Annahme, daß auch Kohlenstoffröhren mit elektrischen Feldern in Wechselwirkung treten, was den von mir vorgeschlagenen Mechanismus zur Entstehung von FE aus zuvor flach auf einer Oberfläche liegenden Kohlenstoffröhren, die sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes aufrichten, (Abb. 3.70), stützt.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß die homogene Verstopfung der Poren mit Al_2O_3 -Partikeln mittels eines CVD-Prozesses sich positiv auf die FE-Eigenschaften der Probe auswirkt. Aus diesem Grund sind zwei Reproduktionsproben angefertigt worden und mit IMLS und FERM untersucht worden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Proben werden im Folgenden dargestellt.

In Abb. 3.72 ist die Emissionsentwicklung an Hand einer Serie von Bildern des Leuchtschirms in einem IMLS-Experiment dargestellt. In diesen Bildern ist zu erkennen, daß anfänglich nur Kantenemission auftritt. Im Zentralbereich der Probe sind nur wenige Emitter zu erkennen. Bei diesen anfänglichen Emitttern ist nur eine geringe Degradation zu beobachten, was auf die geringe Strombelastung der Struktur zurückzuführen ist. Ein solches Verhalten ist auch bei den bisher beschriebenen Proben beobachtet worden. Ab Bild 6 ist die Spannung (1000 V) erhöht worden und es ist eine deutliche Zunahme von Emitttern in der Zentralregion der Probe erkennbar. Im korrespondierenden $I(t)$ -Diagramm in Abb. 3.73 ist ein Abfallen der Stromstärke im Verlauf der Zeit zu erkennen. Dies spricht wieder für eine Degradation von Emitttern. Da es sich um einen kontinuierlichen Abfall handelt, kann davon ausgegangen werden, daß keine weiteren Emitter entstehen. Ein umgekehrtes Verhalten zeigt sich bei einer weiteren Erhöhung der Spannung auf 1200 V (300 μ A) (Bild 9). Hier entstehen neue Emitter. Im $I(t)$ -Diagramm (Abb. 3.73) zeigt sich, daß bei dieser Spannung die Stromstärke kontinuierlich zunimmt. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei dieser Spannung nicht mehr nur eine Degradation stattfindet, sondern entweder mehr neue Emitter entstehen, als degradieren, oder die vorhandenen Emitter nach einer Konditionierung immer besser emittieren.

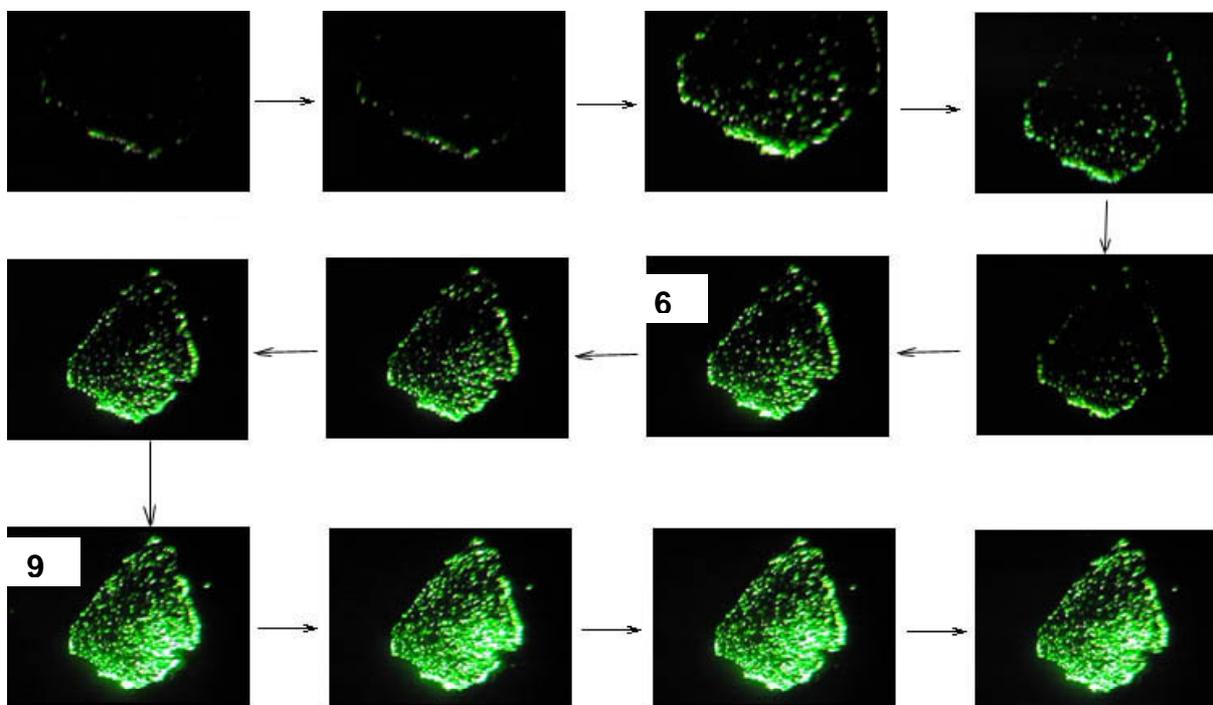


Abb. 3.72: Entwicklung des Phosphorschirms in einem IMLS-Experiment an einer Reproduktionsprobe mit einer Porenverstopfung mit Al_2O_3 -Partikeln mittels CVD.

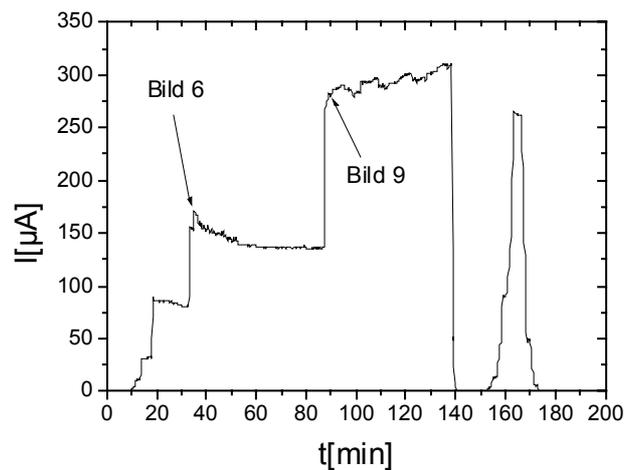


Abb. 3.73: $I(t)$ -Diagramm zu der in Abb. 3.72 abgebildeten Serie von Leuchtschirmbildern.

Bei den IMLS-Experimenten einer Reproduktionsprobe ergibt sich eine Emitterzahldichte von 7000 cm^{-2} bei einem Feld von $E = 3 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Es zeigt sich eine Stromdichte von $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die untersuchte Probenoberfläche hat einen Durchmesser von 6.5 mm. Diese Werte sind im Rahmen dessen, was auch für die erste Probe erhalten wurde. Eine weitere Reproduktionsprobe zeigt vergleichbare Ergebnisse. Die $I(t)$ -Kennlinien sind im Anhang in Abb. 7.5 dargestellt.

Die Werte für die Einsatzfeldstärken, Emitterzahldichten und Stromdichten aller drei unter identischen experimentellen Bedingungen hergestellten Proben sind in Tab. 3.3 auf S. 105 zusammengefaßt. Ein Vergleich der erhaltenen Meßwerte dieser drei Proben zeigt, daß die Emitterzahldichten und Einsatzfeldstärken in einem vergleichbaren Bereich liegen. Somit ist die Reproduktion der Proben in Hinsicht auf die FE-Eigenschaften erfolgreich gelungen.

Auch an den Reproduktionsproben sind FERM-Untersuchungen durchgeführt worden. In Abb. 3.74 a) – d) sind $I(x,y)$ -Diagramme einer Reproduktionsprobe bei verschiedenen Spannungen abgebildet. Das untersuchte Probengebiet ist jeweils $1 \times 1 \text{ mm}^2$ groß und der Abstand zwischen Probenoberfläche und Untersuchungsnadel beträgt $20 \mu\text{m}$.

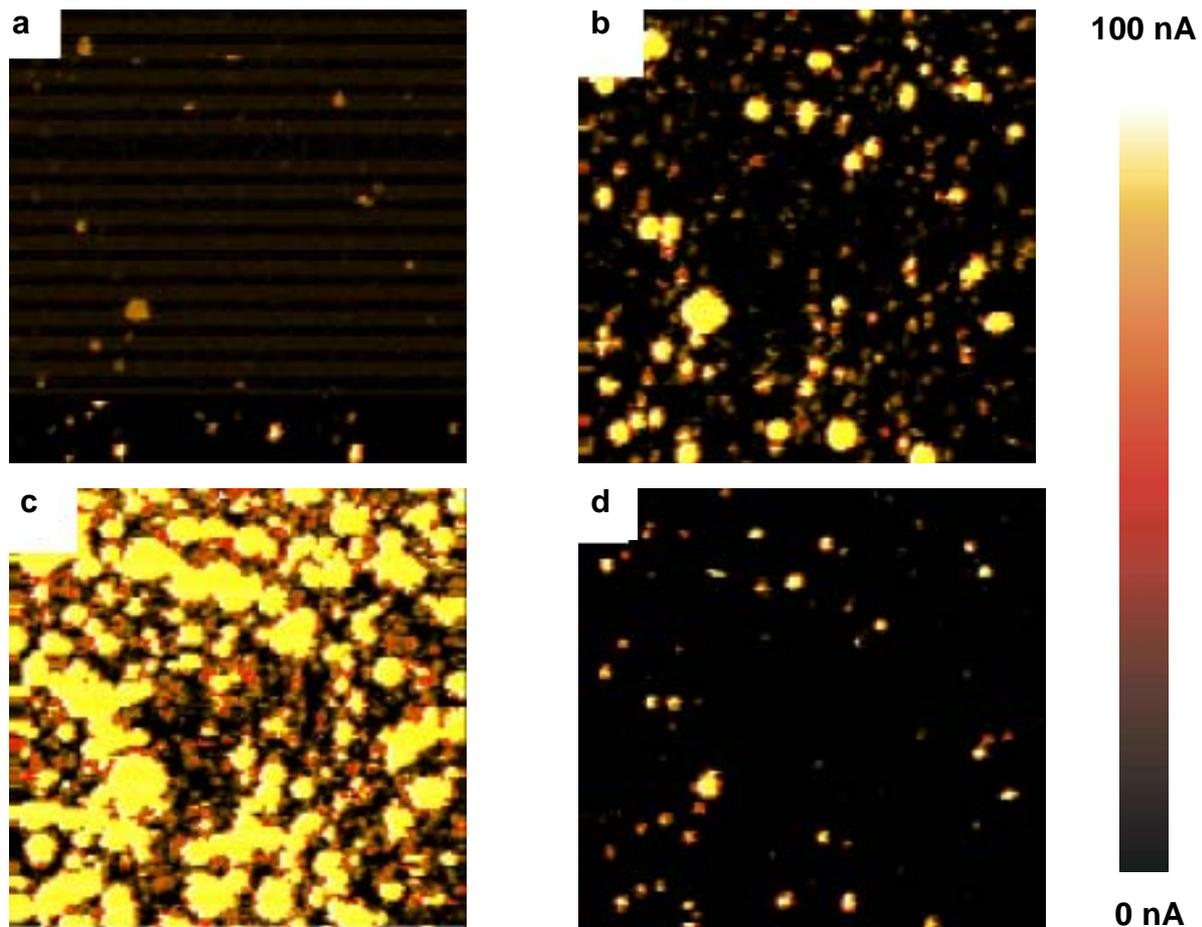


Abb. 3.74: $I(x,y)$ -Diagramme der FERM-Untersuchungen einer Reproduktionsprobe mit einer Porenverstopfung mit Al_2O_3 -Partikeln mittels CVD bei unterschiedlichen Spannungen: a) 120 V, b) 200 V, c) 260 V, d) 120 V.

Im ersten Bild (a) ist die Probe mit einer konstanten Spannung von 120 V abgerastert worden. Es ist zu erkennen, daß bei diesem Wert nur wenige Emitter auftreten. Die Emitterzahldichte beträgt 4500 cm^{-2} bei einem Feld von $6 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Bei einer Erhöhung der Spannung auf 200 V (b) tritt eine Erhöhung der Emitterzahldichte um einen Faktor zehn bei einem Feld von $E = 10 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ ein. Eine weitere Erhöhung der Spannung auf 260 V zeigt keine merkliche Erhöhung der Emitterzahldichte (55000 cm^{-2} , $E = 13 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$), es ist aus den Bildern zu erkennen, daß die Stromstärke der einzelnen Emitter wesentlich erhöht ist. In d) ist die Spannung wieder auf die Ursprungswerte aus a) reduziert worden. Hier ergeben sich Emitterzahldichten von 7500 cm^{-2} . Es ist also zu erkennen, daß durch die höhere Strombelastung eine Aktivierung neuer Emitter stattfindet (4500 cm^{-2} in a). Der Grund für diese Aktivierung ist wahrscheinlich in einer Reinigung der Oberfläche von parasitären Verunreinigungen in Folge der hohen Strombelastung zu suchen. Die Daten der FERM-Messungen an allen drei Proben sind in Tab. 3.3 noch einmal zusammengefaßt. Ein Vergleich der Daten der FERM-Untersuchungen an allen drei

gleich hergestellten Proben zeigt, daß eine Reproduktion auch mit dieser Untersuchungsmethode erfolgreich gelungen ist.

Vergleicht man die hier dargestellten Ergebnisse mit den FERM-Untersuchungen an den zuvor dargestellten Proben (Ferrocen/Decacyclen, Oberflächenbelegung durch Tropfversuche), so ist festzustellen, daß durch die Belegung der Membranoberfläche mit Al_2O_3 -Partikeln durch einen CVD-Prozeß die Homogenität der FE nachhaltig verbessert werden konnte.

In diesen Proben konnten vergleichbare Emissionsbilder im $U(x,y)$ -Diagramm auch in den Reproduktionen erhalten werden. In den Untersuchungen zu einer flächigen Porenverstopfung durch Tropfversuche konnten vergleichbare Bilder nur im Übergangsbereich zwischen vollständiger Belegung und unbelegter Oberfläche erhalten werden. Auch ein Vergleich der Emitterzahldichten zeigt, daß hier eine Erhöhung um einen Faktor 2 - 4 erreicht werden konnte. Somit führt die statistische Abscheidung von Al_2O_3 -Partikeln auf der Oberfläche im Gegensatz zu einer flächigen Belegung hinsichtlich dieser Daten zum gewünschten Erfolg. Es konnte in diesen Untersuchungen die Emitterzahldichte des durch die Pyrolyse eines Gemisches von Ferrocen/Decacyclen hergestellten Materials ($6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$) nicht erreicht werden.

Nicht reproduziert werden konnten ebenfalls die geringen Einsatzfeldstärken der Probe mit einer flächigen Al_2O_3 -Belegung ($2.44 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$). Bei den hier untersuchten Proben variieren die Einsatzfeldstärken zwischen $15 - 50 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Der Grund für dieses Verhalten kann an dieser Stelle nicht geklärt werden, diesbezüglich sind noch weiterführende Untersuchungen notwendig.

Tab. 3.3: Zusammenfassung der Ergebnisse aus den IMLS- und FERM-Experimenten der Proben, die mit Hilfe einer Porenverstopfung über einen CVD-Mechanismus hergestellt worden sind.

Probe	Vorläufer	IMLS		FERM		Emitterzahldichte		Bemerkungen
		Emitterzahldichte [cm ⁻²]	E [V·μm ⁻¹]	Strom-Dichte j [mA·cm ⁻²]	Strom pro Emitter [μA]	U(x,y)-Diagramme	I(x,y)-Diagramme	
Original	Ferrocen	7000	2	6	n. b.	~30000 cm ⁻² bei E(10nA) ~ 50 V·μm ⁻¹	~7500 cm ⁻² bei E ~ 18 V·μm ⁻¹	Homogenes Emissionsbild über den gesamten Probenbereich
1. Reproduktion	Ferrocen	10000	3.7	2.8	0.15			Geringes E _{ON} , gute Emissionsstabilität bei geringem Feld (3 V·μm ⁻¹)
		2000	3	0.15	0.08	~19000 cm ⁻² bei E(10nA) ~ 22 V·μm ⁻¹	~7200 cm ⁻² bei E = 16 V·μm ⁻¹ ~4500 cm ⁻² bei E = 6 V·μm ⁻¹	
2. Reproduktion	Ferrocen	7000	3	1	0.14	~60000 cm ⁻² bei E(10nA) ~ 15 V·μm ⁻¹	~45000 cm ⁻² bei E = 10 V·μm ⁻¹ ~55000 cm ⁻² bei E = 13 V·μm ⁻¹ ~7500 cm ⁻² bei E = 6 V·μm ⁻¹	Einheitliche Emission bei geringem E _{ON} , hohe Emitterzahldichte, große Konditionierungseffekte

Erstmals sind in den FERM-Untersuchungen einer Reproduktionsprobe mit einer Oberflächenbelegung von Al_2O_3 -Partikeln durch einen CVD-Prozeß Untersuchungen an 30 Einzelemittern durchgeführt worden. Die 30 FN-Kennlinien sind im Anhang in Abb. 7.6 dargestellt. Der Abstand zwischen Untersuchungs-nadel und Emitter betrug in allen Untersuchungen $6\ \mu\text{m}$, der Durchmesser der Nadel $5\ \mu\text{m}$, wobei die einzelnen Emitter bis zu einem Strom von $1 - 3\ \mu\text{A}$ pro Emitter untersucht wurden. In den 30 Untersuchungen konnten in jedem Experiment starke Konditionierungseffekte (Aktivierung, Degradation, Zerstörung) von Emittern beobachtet werden. In Abb. 3.75 ist eine Verteilung der Einsatzfeldstärken, die sich bei den einzelnen Untersuchungen ergeben haben, dargestellt. Im Mittel liegt die Einsatzfeldstärke bei einem Strom von $1\ \text{nA}$ bei $16.8 \pm 6.2\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

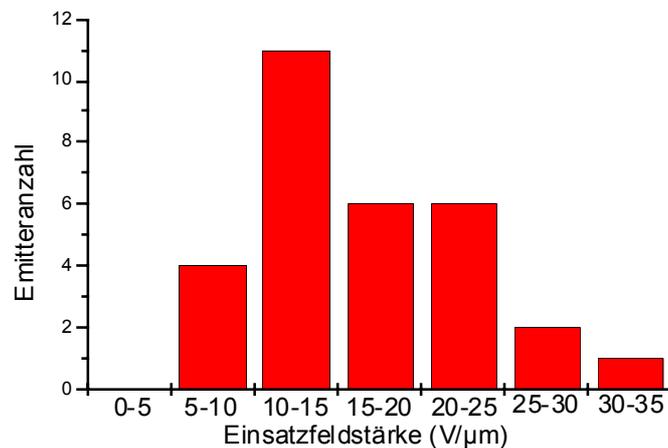


Abb. 3.75: Verteilung der Einsatzfeldstärken von in poröses Al_2O_3 eingebetteten Kohlenstoffröhren bei einem elektrischen Feld von $1\ \text{nA}$ aus FERM-Untersuchungen an 30 Einzelemittern. Der Durchschnittswert liegt bei $16.8 \pm 6.2\ \text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$.

Bei diesen Untersuchungen sind auch erstmals für jeden Einzelemitter die Feldüberhöhungsfaktoren (β) berechnet worden. Die Feldüberhöhungsfaktoren stellen einen Korrelationskoeffizienten zwischen der angelegten Spannung U und dem auftretenden Strom I dar. β ist abhängig von der Geometrie des untersuchten Materials, bezieht also das Aspektverhältnis mit ein. Je größer das Aspektverhältnis eines einzelnen Emitters, desto größer ist der Feldüberhöhungsfaktor.

Untersuchungen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren zeigten β -Werte von einigen 1000.^[39] Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhrenfilmen zeigen, daß die β -Werte absinken.^[39] Hierbei können Werte zwischen wenigen 100 bis zu mehreren 1000 gefunden werden. Die niedrigen β -Werte bei den Filmen können durch zwei Faktoren erklärt werden. Einerseits können die Aspektverhältnisse zu gering sein, da β sehr

stark von geometrischen Faktoren abhängt, andererseits können die Feldemitter auch zu nah zusammenstehen (Modell von *Nilsson et al.*^[41]), so daß sich die Emitter durch elektrische Wechselwirkungen (Feldlinienüberschneidungen) untereinander stören, was die Ausbildung einer effektiven Feldüberhöhung verhindert.

Die β -Werte der 30 Einzelemitteruntersuchungen an den von mir hergestellten Kohlenstoffröhren, die in Al_2O_3 eingebettet waren, liegen im Mittel bei 340. Vergleicht man diesen Wert mit den Werten, die in der Literatur für in poröses Al_2O_3 eingebettete Kohlenstoffröhren ermittelt worden sind, so sind die erhaltenen Werte sehr gering. Im Mittel bewegen sich die Literaturwerte zwischen 1200 – 3500.^[42] Ein Wert von 300 wird lediglich von *Moskovits et al.* beobachtet.^[42a] Dort werden die niedrigen Werte durch eine zu geringe Länge der Kohlenstoffröhren erklärt, die aus den Poren heraussteht, somit also durch ein zu geringes Aspektverhältnis. Bei Untersuchungen der gleichen Arbeitsgruppe zeigen sich bei Kohlenstoffröhren, die ungeordnet aus der Oberfläche der Membran herausgewachsen sind, wie dies auch in den von mir hergestellten Proben beobachtet worden ist, β -Werte von 1900. Dies wird begründet durch die größere Länge der Röhren. Um Informationen über die Länge des aus den Poren herausstehenden Teils in meinen Materialien zu bekommen, wurden im Rahmen der Einzelemitteruntersuchungen auch Untersuchungen der ganzen Probenoberfläche im FERM durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, festzustellen, ob die gesamte Oberfläche der Membran mit Kohlenstoffröhren belegt ist, und welche Länge diese Strukturen besitzen. Dazu wird im laufenden FERM-Experiment der Abstand zwischen Probenoberfläche und Untersuchungsspitze mit Hilfe der Piezomotoren zuerst soweit verringert, bis sich beide berühren. Danach wird die Probe soweit von der Nadel entfernt, bis sich ein Strom in einem Bereich von 2 – 3 μA stabilisiert hat. Dies wurde alle 4 μm durchgeführt. Die Ergebnisse zweier solcher Untersuchungen sind in Abb. 3.76 dargestellt.

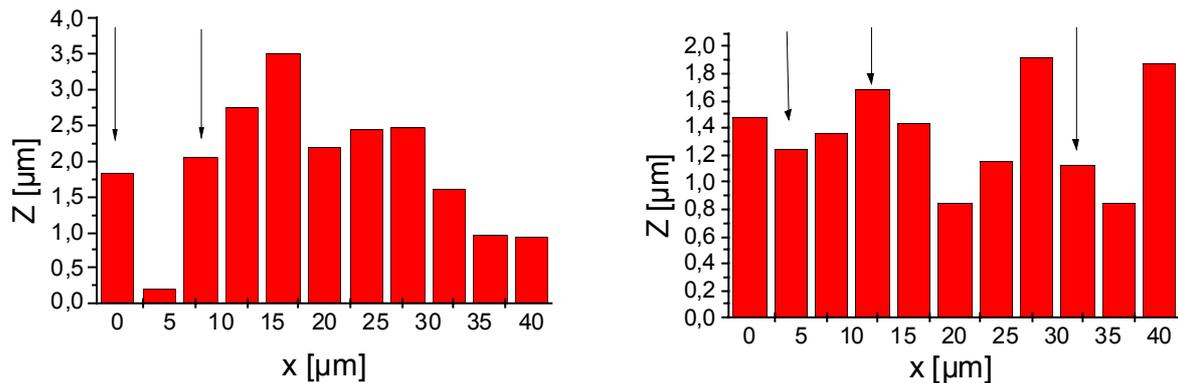


Abb. 3.76: Diagramme der Untersuchungen der Länge von Kohlenstoffröhren auf der Oberfläche einer Al_2O_3 -Membran im FERM.

Aus diesen beiden Diagrammen geht hervor, daß die Länge der aufgewachsenen Strukturen auf der Oberfläche im Mittel $2.9 \mu\text{m}$ beträgt. An den mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen ist bei der Vergrößerung des Abstandes zwischen Untersuchungs-nadel und Probenoberfläche zwischendurch der Strom abgebrochen. Nach einem erneuten Heranfahren des Proben-tisches an die Nadel konnte erneut ein Stromfluß detektiert werden. Erklärt werden kann dieses Verhalten durch ein Abbrechen der leitenden Strukturen. Durch diese Untersuchungen lassen sich die geringen β -Faktoren der Untersuchungen erklären. Bei einer Länge von ca. $3 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von 20 nm einer emittierenden Kohlenstoffröhre (s. SEM-Aufnahme in Abb. 3.69 S. 98) berechnet sich das Aspektverhältnis zu 150. Dieser Wert ist für Kohlenstoffröhren niedrig. Üblicherweise besitzen Kohlenstoffröhren, an denen FE-Untersuchungen durchgeführt werden, sehr hohe Aspektverhältnisse (bis zu mehreren 10000). Bei den Untersuchungen von *Moskovits et al.*, bei denen β -Faktoren von etwa 300 erhalten wurden, handelte es sich um Kohlenstoffröhren, die nur zu einem geringen Teil aus den Poren der Membran herausgewachsen waren.^[42a] Wie in den Diskussionen der anderen Ergebnisse dargestellt, ist das FE-Verhalten von Kohlenstoffröhren, die in poröses Al_2O_3 eingebettet sind, stark abhängig von der Länge des Teils der Röhre, der aus der Membran heraussteht. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den von mir im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten.

4 Zusammenfassung

Untersuchungen zu Anordnung und Morphologie von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über Katalysatorpartikeln, oder Verwendung von Einstufenvorläufern dargestellt worden sind

Durch die Verwendung von mesoporösem, elektrochemisch hergestelltem Al_2O_3 (Anodisc[®] 25) mit einem Porendurchmesser von 200 nm konnte eine parallele Anordnung von Kohlenstoffröhren in einem CVD-Prozeß über große Bereiche erreicht werden. Zur Synthese von Kohlenstoffröhren wurden einerseits Propen oder Ethin über einem Eisenkatalysator pyrolysiert, andererseits wurden metallorganische Verbindungen des Metallocentyps (Ferrocen, Chromocen, Cobaltocen, Nickelocen), teilweise unter Zusatz des polykondensierten Aromaten Decacyclen, oder solche, die Metallocenfragmente als Bausteine enthalten, als Einstufenvorläufer in der Synthese verwendet. Die morphologische Charakterisierung erfolgte durch SEM, TEM, EFTEM und AFM. Diese Untersuchungen zeigten, daß sich bei beiden Synthesestrategien auf den inneren Porenwänden des Al_2O_3 -Templats eine Pyrokohlenstoffschicht in Röhrenform abscheidet. In mechanischen Belastungsexperimenten konnte mittels eines Nanoindenters gezeigt werden, daß die Pyrokohlenstoffröhre ein viskoelastisches Verhalten bis zu Kraftbelastungen von 230 μN zeigt.

Bei der Darstellung durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen über einem Katalysator konnte durch TEM- und AFM-Untersuchungen gezeigt werden, daß diese Pyrokohlenstoffröhre vollständig mit kleinen, überwiegend helikalen Kohlenstoffröhren (Durchmesser ~ 20 nm), die sich an den Eisenpartikeln gebildet haben, gefüllt ist. Bei den Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Metallocenen dargestellt wurden, handelt es sich um metallpartikeldotierte Pyrokohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von 200 nm, was durch TEM- und AFM-Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Es zeigte sich eine Abhängigkeit des Dotierungsgrads vom verwendeten Einstufenvorläufer. Aus EFTEM-Untersuchungen ging hervor, daß es sich bei den Metallpartikeln um oxidische Teilchen handelt. Vor dem Hintergrund dieser Untersuchungsergebnisse wird ein Bildungsmechanismus für die metalldotierten Röhren vorgeschlagen und diskutiert. Bei der Pyrolyse des heteroleptischen, mehrkernigen Komplexes $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$ zeigte sich die Bildung von kleinen Kohlenstoffröhren (Durchmesser ~ 20 nm) im Inneren der Pyrokohlenstoffröhre, ohne die Abscheidung

von Metallpartikeln, was aus SEM- und TEM-Untersuchungen hervorging. Die Bildung dieser kleinen Kohlenstoffröhren wird vor dem Hintergrund der Zusammensetzung des Ausgangskomplexes diskutiert.

Feldemissionsuntersuchungen an den durch Pyrolyse von Einstufenvorläufern dargestellten Materialien

An den Proben, die durch die Pyrolyse von Chromocen, Nickelocen und Cobaltocen dargestellt wurden, wurden FE-Untersuchungen an mehreren cm² großen Teilstücken mit einer integrierten Meßanlage mit Leuchtschirm (IMLS) durchgeführt. Für diese Untersuchungen wurden die Kohlenstoffröhren in dem selbsttragenden Templat belassen. Die Einsatzfeldstärken und Emitterzahldichten sind in Tab. 4.1 dargestellt. Bei diesen Untersuchungen zeigten sich bis auf die aus Nickelocen als Vorläufer hergestellte Probe nur moderate Emitterzahldichten im Zentrum der Proben. Bei allen Proben konnte eine starke Kantenemission mit starken Stromfluktuationen, bedingt durch Degradation und Aktivierung von Emittlern, beobachtet werden. Die Kantenemission wird an Hand eines vorgeschlagenen Modells erklärt und diskutiert. Die erhaltenen Einsatzfeldstärken werden mit den in der Literatur bekannten Daten für in poröses Al₂O₃ eingebettete Kohlenstoffröhren verglichen und diskutiert.

Tab. 4.1: Einsatzfeldstärken und Emitterzahldichten der IMLS-Untersuchungen von Proben, die durch die Pyrolyse verschiedener Metallocene dargestellt worden sind.

<i>Vorläufer</i>	<i>Untersuchungs- methode</i>	<i>Emitterzahldichte [cm⁻²]</i>	<i>E_{ON} [V·µm⁻¹]</i>
Chromocen	IMLS	20 – 25 (Zentrum)	6.3
Nickelocen	IMLS	4000	5
Cobaltocen	IMLS	20 – 25 (Kanten)	n. b.
[{η ⁵ -C ₅ Me ₅] ₂ - µ ₂ (SFC) ₂](Co-Co)	IMLS	20 – 30 über die gesamte Probe	5.7
Ferrocen / Decacyclen	FERM	≤ 6·10 ⁵	2.25 - 15

An einer Probe, die durch Pyrolyse eines Gemisches aus Ferrocen/Decacyclen dargestellt wurde, wurden Untersuchungen mit einem Feldemissionsrastermikroskop (FERM) an einem 1 x 1 mm² Probenstück, sowie Einzelemitteruntersuchungen

durchgeführt. Es konnten Emitterzahldichten von $6 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ beobachtet werden. Durch SEM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die FE aus auf der Oberfläche der Membran aufgewachsenen Strukturen austritt.

Untersuchungen von Feldemissionseigenschaften in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit des Al_2O_3 -Templatmaterials

In weiteren Untersuchungen wurde durch Lochmaskenversuche oder Abscheidung von Al_2O_3 auf der Oberfläche der Membran versucht, die Kohlenstoffröhren weiter voneinander zu separieren, was nach Literaturuntersuchungen einen positiven Einfluß auf die FE-Eigenschaften von Kohlenstoffröhren hat. Für die Darstellung der Kohlenstoffröhren wurde in allen Versuchen Ferrocen als Einstufenvorläufer gewählt. Die so dargestellten Proben wurden mit IMLS und FERM untersucht. Aus den Lochmaskenversuchen zeigte sich, daß durch dieses Verfahren keine selektive Abscheidung von Kohlenstoffröhren in der Membran erhalten werden kann, da sich die Röhren auch an den abgeschatteten Bereichen der Membran bilden. In weiteren Versuchen ist zur Verstopfung der Poren eine Lösung von Al-sec-butylat in Pentan durch Tropfversuche auf die Oberfläche der Membran aufgebracht worden, was zu unterschiedlichen Oberflächenmorphologien führte. Es konnten im SEM freie, partiell verstopfte und vollständig verstopfte Bereich beobachtet werden. Nach der Darstellung der Röhren wurden im FERM Untersuchungen an einem Übergangsbereich zwischen vollständiger und partieller Verstopfung durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigen starke Abhängigkeiten der FE von der Oberflächenmorphologie. Im Übergangsbereich können Einsatzfeldstärken von $2.44 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ und Emitterzahldichten von 14700 cm^{-2} beobachtet werden. Stromstabilitätstests über einen Zeitraum von 17 Stunden zeigen nur geringe Stromschwankungen. Hochstrombelastungsexperimente bis zu Stromstärken von $5 \mu\text{A}$ zeigen in einer statistischen Auswertung von 24 FN-Auftragungen starke Degradation und Zerstörung der Emitter. Untersuchungen in der IMLS an großen Probenstücken zeigen Emitterzahldichten von 1800 cm^{-2} und eine Abnahme der Emission um 22 % nach 50 Min. In diesen Untersuchungen werden Einsatzfeldstärken von $1.2 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ gemessen. Begasungsexperimente mit N_2 zeigen deutliche Degradation der Emitter. Eine Reproduktionsprobe zeigt ähnliche Ergebnisse. Die aus diesen Untersuchungen erhaltenen Ergebnisse werden mit den Daten der Literatur verglichen und diskutiert.

Weiterhin ist durch die Abscheidung von Al_2O_3 -Partikeln auf der Oberfläche der Membran in einem CVD-Prozeß eine homogene, statistische Verstopfung von Poren gelungen (SEM-Untersuchungen). An diesen Proben sind nach Darstellung der Kohlenstoffröhren IMLS- und FERM-Untersuchungen durchgeführt worden. Die IMLS-Untersuchungen zeigen ein homogenes Emissionsbild über den gesamten Probenbereich. Es konnten Emitterzahldichten von 7000 cm^{-2} erreicht werden, die Einsatzfeldstärken liegen in einem Bereich von $E(5 \text{ nA}) = 2 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Untersuchungen im FERM zeigen Emitterzahldichten von 30000 cm^{-2} bei Einsatzfeldstärken von $E(19 \text{ nA}) < 50 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. Aus SEM-Untersuchungen der Probenoberfläche wird geschlossen, daß es sich bei den emittierenden Strukturen um auf der Oberfläche aufgewachsene Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser von etwa 20 nm handelt. Aus diesen Ergebnissen wird ein Modell entwickelt und diskutiert, mit dem die FE aus diesen Strukturen erklärt werden kann. Zwei Reproduktionsproben zeigen vergleichbare Ergebnisse. Untersuchungen hinsichtlich der Länge der aus den Poren herausstehenden Strukturen im FERM zeigen, daß diese im Mittel etwa $2.9 \mu\text{m}$ lang sind. Weiterhin sind für diese Probe Feldüberhöhungsfaktoren berechnet worden. Sie betragen 340. Die erhaltenen Ergebnisse werden miteinander und mit Literaturdaten verglichen und diskutiert.

5 Experimenteller Teil

Nachfolgend wird folgende Bezeichnung verwendet:

Membran Anodisc 25[®] Filtermembranen der Fa. Whatman Ltd., bestehend aus Al₂O₃ mit einem Porendurchmesser von 200 nm, einer Dicke von 60 µm, einer Porendichte von 30 % und einem Gesamtdurchmesser von 21 mm.

5.1 Liste der verwendeten Geräte

TEM Philips CM 20
Lanthanhexaborid Einkristallkathode bis 200 kV mit lateraler Auflösung bis 0.27 nm
TEM imaging, SAED, CBED, DF imaging, nanoprobe, low angle diffraction STEM Imaging mit BF, DF, SE Detektoren EDXS: TN-5500 Series II Computer, high purity Germanium (HPGe) Detektor mit ultradünn Fenster; detektierbare Elemente von Z > 6 (qualitativ und quantitativ)
PEELS: Parallel EELS mit Imaging Filter (GIF); detektierbare Elemente von Z > 3 (qualitativ and quantitativ), EFTEM: Gatan 678 Imaging Filter (GIF) mit Möglichkeit zur Erstellung von energiegefilterten Bildern (elemental maps) mit einer lateralen Auflösung bis zu 1 nm
Philips CM 200FEG
FE-Kathode bis 200 kV mit EDAX-Detektor EDAXDX4

Philips CM 10
Lanthanboridkathode, 40 – 100 kV mit einer Punktauflösung von 0.5 nm

SEM LEO Gemini DSM 986

Analytisches HRSEM mit FE-Kathode, 0.1 – 30 kV, EDX-Detektor
 Noran Voyager 3105A mit TSM EBSD-Detektor, micro hardness tester
 (Anton Paar) und cryogenic specimen transfer system (FELMI-ZFE)

Zeiss DSM 962 mit EDX-Einheit

JEOL JSM-6310

AFM di Nanoscope IIIa

SPM DI, Dimension 310, Controllerr Nanoscope III

Nanoindenteraufsatz Hysitron Triboscope Transducer

5.2 Experimenteller Aufbau der zur Synthese von Kohlenstoffröhren verwendeten CVD-Apparatur

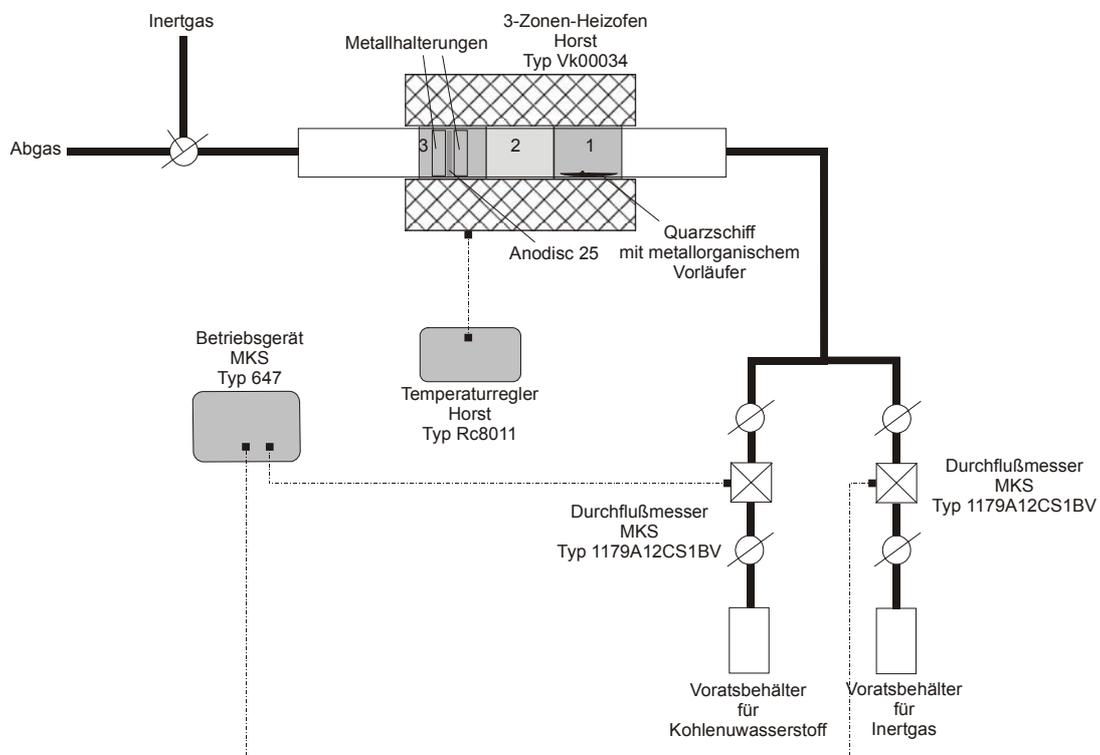


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Darstellung von Kohlenstoffröhren via CVD.

Zentrale Einheit der verwendeten CVD-Apparatur ist ein drei Zonen Röhrenofen mit einem Rohrdurchmesser mit 35 mm und einer insgesamt beheizbaren Länge von 300 mm. Die Länge der einzelnen Heizzonen beträgt 100 mm, die durch einen Heizregler voneinander unabhängig geregelt werden können. In diesen Röhrenofen wird ein Quarzrohr mit einer Länge von 500 mm und einem Durchmesser von 30 mm eingebracht. In das Quarzrohr werden zwei Metallhalterungen zur Fixierung des Templats in der ersten, bzw. zweiten Heizzone orthogonal zum Gasstrom eingebracht. Auf der Gaszuführungsseite ist das Rohr verbunden mit zwei Gasdurchflußmessern zur kontrollierten Einspeisung von Transport- und Synthesegas. Auf der Abgasseite ist das Rohr verbunden mit einem Dreiwegehahn mit einem Anschluß zu Inertgas und einem zur Abgasabführung bzw. zu einem Vakuumpumpensystem.

Bei der Verwendung von metallorganischen Vorläufern wird dieser im Inertgasgegenstrom in einem Quarzboot in die erste Heizzone zur Sublimation eingebracht. In diesem Fall entfällt die Zuführung von Synthesegas

5.3 Beladung einer Membran mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$

Von der Membran wird der vorhandene Polypropylenring mittels einer Schere entfernt. Die Membran wird auf eine Halterung, die später in den Ofen überführt wird, gelegt. Danach werden mit einer Pasteurpipette 3 mL einer drei Tage an Luft gealterten 0.1 M ethanolischen $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung langsam auf die Membran gegeben, so daß sich diese voll saugen kann. Danach läßt man überschüssiges Ethanol bei Raumtemperatur verdunsten.

5.4 Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen

Eine Membran, die zuvor mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ beladen worden ist, wird orthogonal zum Gasstrom zwischen zwei Metallhalterungen in das Quarzrohr eingebracht, so daß sie sich in der zweiten Heizzone befindet. Dann wird der Ofen bei geöffnetem Rohr auf 450 °C aufgeheizt und drei Stunden bei dieser Temperatur belassen. Das Quarzrohr wird verschlossen und 30 Min. mit 40 mL·Min⁻¹ Argon gespült. Nach Aufheizen auf 850 °C wird für zehn Minuten ein Propen- bzw. Ethinstrom von 10 mL·Min⁻¹

zugeschaltet. Es wird zur Vervollständigung der Reaktion noch weitere zehn Minuten die Temperatur beibehalten, bevor unter Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Als Produkt erhält man eine vollständig schwarze Membran.

5.5 Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse metallorganischer Einstufenvorläufer

Von einer Membran wird mittels einer Schere der Polypropylenrand entfernt. Die Membran wird orthogonal zur Rohrverbindungsachse zwischen zwei Metallhalterungen so in den Ofen eingebracht, daß sie sich in der zweiten Heizzone befindet. Die zweite und dritte Heizzone werden für drei Stunden auf eine Temperatur von 450 °C bei unter Luftatmosphäre aufgeheizt. Es werden 50 mg des metallorganischen Vorläufers vor die erste Heizzone außerhalb des Ofens eingebracht. Das Rohr verschlossen und für 30 Min. mit 40 mL·Min⁻¹ Argon gespült. Die zweite und dritte Heizzone werden auf die in Tab. 5.1 angegebenen Werte aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird die erste Heizzone auf die in Tab. 5.1 angegebene Temperatur aufgeheizt. Danach wird das Quarzrohr so verschoben, daß der Vorläufer in die erste Heizzone gelangt und sublimiert. Nach vollständigem Absublimieren werden die Temperaturen noch weitere zehn Minuten beibehalten und dann unter Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Produkt erhält man eine schwarze Membran.

Tab. 5.1: Daten zur Darstellung von Kohlenstoffröhren durch Pyrolyse metallorganischer Verbindungen.

Versuchs-Nr.	Vorläufer	Menge [mMol]	Temperatur [°C]		
			Heizzone 1	Heizzone 2	Heizzone 3
1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$	0.27	810	810	350
2	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}]$	0.26	785	790	465
3	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}]$	0.27	800	810	445
4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]$	0.26	810	810	375
5	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}] / \text{C}_{36}\text{H}_{18}$ 1:2 Massen-%	0.09/0.07	800	810	550
6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{-}\mu_2(\text{SFC})_2](\text{Co-Co})$	0.06	770	800	450

5.6 CVD-Abscheidung von Al_2O_3 auf einer Al_2O_3 -Membran

Eine Membran wird orthogonal zum Gasstrom zwischen zwei Halterungen in das Quarzrohr eingebracht, so daß sie sich in der zweiten Heizzone befindet. Im Argongegenstrom werden 300 mg (1.22 mMol) Al-sec-butylat in die erste Heizzone eingebracht. Der Argonstrom wird abgestellt und das Rohr verschlossen. Der zweite und dritte Heizzone werden auf 550 °C aufgeheizt und mittels Drehschieberpumpe ein dynamisches Vakuum von 1 mbar angelegt. Die erste Heizzone wird auf 350 °C aufgeheizt und drei Stunden bei dieser Temperatur belassen. Danach wird auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.7 Präparation der Proben für SEM-Untersuchungen

Ein Teil der Probe wird abgebrochen und auf einen leitenden, selbstklebenden Kohlenstofffilm geklebt. Für eine Abbildung der gesamten Probe, d. h. mit Templat und Kohlenstoffmaterial, wird dieser mit der Unterseite auf einen runden Aluminiumstempel geklebt, welcher dann so in das Gerät eingebracht wird.

Für eine Aufnahme des reinen Kohlenstoffmaterials wird die auf den Kohlenstofffilm aufgeklebte Probe für einige Minuten in 48 % HF getaucht, wobei sich das oxidische Templat auflöst. Danach wird in einem Becherglas mehrfach mit VE-Wasser gespült

und die Proben mit Druckluft vorsichtig getrocknet. Der Film wird mit der Unterseite auf einen Aluminiumstempel aufgeklebt und in das Gerät eingebracht.

5.8 Präparation der Proben für TEM-Untersuchungen

Für TEM-Untersuchungen wird ein Teil der Probe abgebrochen und in 48 % HF gegeben, bis sich das Al_2O_3 -Templat vollständig aufgelöst hat. Das zurückbleibende Material wird mit einer Pipette aus PP entnommen und in ein Becherglas mit VE-Wasser überführt. Nach zweimaligem Spülen wird das Kohlenstoffmaterial entnommen und in ein Schnappdeckelglas mit ca. 10 mL Ethanol p. a. gegeben. Dieses wird solange mit Ultraschall behandelt, bis eine graue Suspension entsteht. In diese Suspension wird ein mit einem Kohlenstofffilm belegtes Kupfergitter eingetaucht und sofort wieder entnommen. Man lässt den Ethanol an der Luft verdampfen, und bringt die Probe in das Gerät ein.

5.9 Präparation der Proben für AFM-, bzw. Nanoindenter-Untersuchungen

Für diese Untersuchungen wird ein Teil der Probe abgebrochen und in 48 % HF gegeben, bis sich das Al_2O_3 -Templat vollständig aufgelöst hat. Das zurückbleibende Material wird mit einer Pipette aus PP entnommen und in ein Becherglas mit VE-Wasser überführt. Nach zweimaligem Spülen wird das Kohlenstoffmaterial entnommen und in ein Schnappdeckelglas mit ca. 10 mL warmem *tert.*-Butanol p. a. gegeben. Dieses wird solange mit Ultraschall behandelt, bis eine graue Suspension entsteht. Ein Tropfen dieser Suspension wird auf eine SiO_2 - (AFM), bzw. Stahl- (Nanoindenter) Oberfläche aufgebracht. Man lässt das Lösungsmittel verdampfen und die Probe wird in das Gerät eingebracht.

6 Literatur

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brian, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, 318, 162.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56.
- [3] H. Vogel, C. Gerthsen, *Physik*, 18., völlig Neubearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1995**, S. 448.
- [4] J. Robertson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, 621, R1.1.1.
- [5] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jiu, L. Seibles, *J. Appl. Phys.* **1995**, 78, 2707.
- [6] a) A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1995**, 269, 1550; b) Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 70, 3308; c) Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* **2000**, 38, 169; d) W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* **1995**, 270, 1179.
- [7] a) P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 750; b) J. N. Coleman, A. B. Dalton, S. Curran, A. Rubio, A. P. Davey, A. Drury, D. McCarthy, B. Lahr, P. M. Ajayan, S. Roth, R. C. Barklie, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 750.
- [8] a) S. Huang, L. Dai, A. W. H. Mau, *Mater. Chem.* **1999**, 9, 1221; b) C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1998**, 1525; c) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassel, H. Dai, *Science* **1999**, 283, 512; d) J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 303, 125.
- [9] G. Che, B. B. Lakshmi, E. R. Fisher, C. R. Martin, *Nature* **1998**, 393, 346.
- [10] D. S. Chung, W. B. Choi, H. Y. Kim, J. H. Kang, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. M. Kim, *Proceedings IVMC'99*, Darmstadt, **1999**, 312.
- [11] J. Engstler, *Diplomarbeit*, Universität GH Essen, Essen (Deutschland), **2000**.
- [12] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage 1988, VCH, Weinheim, **1990**.
- [13] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rekorde1/diamant.gif>

- [14] <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/umat/rekorde1/graphit.gif>
- [15] A. Hirsch, *The Chemistry of Fullerenes*, 1. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1994**.
- [16] V. De Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z. J. Hu, K. J. Hüttinger, *Carbon* **2003**, *41*, 71.
- [17] a) P. F. Harris, *Carbon nanotubes and related structures: new materials for the 21st century*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**; b) G. G. Tibbetts, C. A. Bernardo, D. W. Gorkiewicz, R. L. Alig, *Carbon* **1994**, *32*, 569; c) T. Kato, K. Kusakabe, S. Morooka, *J. Mater. Sci. Lett* **1992**, *11*, 674; d) M. S. Kim, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, *J. Catal.* **1993**, *143*, 449; e) J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **1984**, *85*, 31.
- [18] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, **1996**.
- [19] a) H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Science* **2002**, *296*, 884; b) Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W. Liu, W. Y. Zhou, W. Z. Li, L. X. Qian, *Nature* **1998**, *394*, 631.
- [20] P. M. Ajayan in *Carbon Nanotubes – Preparation and Properties* (Hrsg.: T. W. Ebbesen), CRC Press, London, **1997**.
- [21] R. T. K. Baker, P. S. Harris, *Chem. Phys. Carbon* **1978**, *14*, 83.
- [22] W. Li, S. Xie, W. Liu, R. Zhao, Y. Zhang, W. Zhou, G. Wang, L. Qian, *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 2745.
- [23] W. Göpel, Chr. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner, Stuttgart; Leipzig, **1994**, S. 244ff.
- [24] <http://www.biologie.uni-hamburg.de/b-online/qd03/>
- [25] W. Göpel, Chr. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, Teubner, Stuttgart; Leipzig, **1994**, S. 307.
- [26] <http://www.di.com>
- [27] Y. J. Yoon, H. K. Baik, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2001**, *19*, 27.
- [28] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411.
- [29] G. C. Wood, J. P. O'Sullivan, *Proc. R. Soc.* **1970**, *A317*, 511.
- [30] G. C. Wood, J. P. O'Sullivan, B. Vaszko, *J. Electrochem. Soc.* **1968**, *115*, 618.
- [31] T. Sawitowski, Dissertation, Universität GH Essen, Essen (Deutschland), **1999**.

- [32] a) H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, 37, L1340; b) H. Masuda, M. Satoh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L126; c) A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, U. Gösele, *J. Vac. Sci. Technol.* **1999**, A17, 1428.
- [33] R. W. Wood, *Phys. Rev.* **1897**, 5, 1.
- [34] a) R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London* **1928**, A 119, 173; b) L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London* **1928**, A 121, 626; c) W. P. Dyke, W. W. Dolan, *Adv. Electron. Electron Phys.* **1956**, 8,90.
- [35] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, E. R. Westerberg, *J. Appl. Phys.* **1976**, 47, 5248.
- [36] a) J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **1973**, Vol 45 Nr. 3, 487; b) G. J. Sayag, N. T. Vieth, H. Bergeret, A. Septier, *J. Phys.* **1977**, E10, 176; c) D. K. Davis, M. A. Biondi, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 2979.
- [37] W. Schottky, *Z. Physik* **1923**, 14, 63.
- [38] a) Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seelig, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72, 2912; b) W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugate, *Science* **1995**, 270, 1178; c) S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassel, H. Dai, *Science* **1999**, 283, 512; d) J. Robertson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 621 (Eds.: K. L. Jensen, R. J. Nemanich, P. Holloway, T. Trottier, W. Mackie, D. Temple, J. Itoh), Materials Research Society, Warrendale, **2001**, S. R1.1.1.
- [39] a) O. M. Küttel, O. Groening, C. Emmenegger, L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 2113; b) J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Diamond Rel. Mater.* **2000**, 9, 1184; c) S. C. Lim, Y. C. Choi, H. J. Jeong, Y. M. Shin, K. H. An, D. J. Bae, Y. H. Lee, N. S. Lee, J. M. Kim, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1563; d) J. M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J. P. Salvetat, L. Forró, *Ultramicroscopy* **1998**, 73, 7; e) A. Cao, L. Ci, D. Li, B. Wei, C. Xu, J. Liang, D. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 335,150.
- [40] K. A. Dean, B. R. Chalamala, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 375.
- [41] L. Nilsson, O. Groning, C. Emmenegger, O. Kuttel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J. M. Bonard, K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2071.
- [42] a) D. N. Davydov, P. A. Sattari, D. AlMawlawi, A. Osika, T. L. Daslett, M. Moskovits, *J. Appl. Phys.* **1999**, 86, 3983; b) J. S. Suh, K. S. Jeong, J. S. Lee, I. Han, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 2392; c) S. H. Jeong, H. Y. Hwang, K. H. Lee,

- Y. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2052; d) Z. H. Yuan, H. Huang, Y. Dang, J. E. Cao, B. H. Hu, S. S. Fan, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3127.
- [43] B. Günter, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal (Deutschland), **2002**.
- [44] a) M. R. VanLandingham, J. S. Villarrubia, W. F. Guthrie, G. F. Meyers, *Macromol. Symp.* **2001**, *167*, 15; b) A. V. Kulkarni, B. Bhushan, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 2707; c) A. Gouldstone, H.-J. Koh, K.-Y. Zeng, A. E. Giannakopoulos, S. Suresh, *Acta mater.* **2000**, *48*, 2277; d) B. K. Gupa, B. Bhushan, *Wear* **1995**, *190*, 110.
- [45] T. Kodas, *The Chemistry of Metal CVD*, (Eds.: M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas), VCH, Weinheim, **1994**, 30ff.
- [46] L. Brissonneau, A. Reynes, C. Vahlas, *Chem. Vap. Deposition* **1999**, *5*, 281.
- [47] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787.
- [48] S.A. Miller, V. Y. Young, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12335.
- [49] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [50] N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, L. Marvin, G. Steven, A. Zettl, *Nature* **1995**, *377*, 135.
- [51] a) H. Hou, A. K. Schaper, F. Weller, A. Greiner, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3990; b) R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 769; c) C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 998.
- [52] J. J. Schneider, N. Czap, J. Hagen, J. Engstler, J. Ensling, P. Gütlich, U. Reinoehl, H. Bertagnolli, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Wark, G. Grubert, G. L. Hornyak, R. Zanoni, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4305.
- [53] B. K. Pradhan, T. Toba, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2510.
- [54] B. C. Satishkumar A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 158.
- [55] D. Spickermann, Dissertation, Universität GH Essen, Essen (Deutschland), **2000**.
- [56] a) S. Seraphin, D. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2087; b) M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *326*, 351.

-
- [57] M. Stammer, J. Ristein, T. Habermann, A. Göhl, K. Janischowsky, D. Nau, G. Müller and L. Ley, *Diamond and related materials* **1998**, *8*, 792.
- [58] http://www.2spi.com/catalog/spec_prep/filter2.shtml
- [59] a) G. A. Battiston, G. Carta, G. Cavinato, R. Gerbasi, M. Porchia, G. Rossetto, *Chem. Vap. Deposition* **2001**, *7*, 69; b) W. S. Rees, *CVD of Nonmetals*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 282ff.
- [60] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1295.

7 Anhang

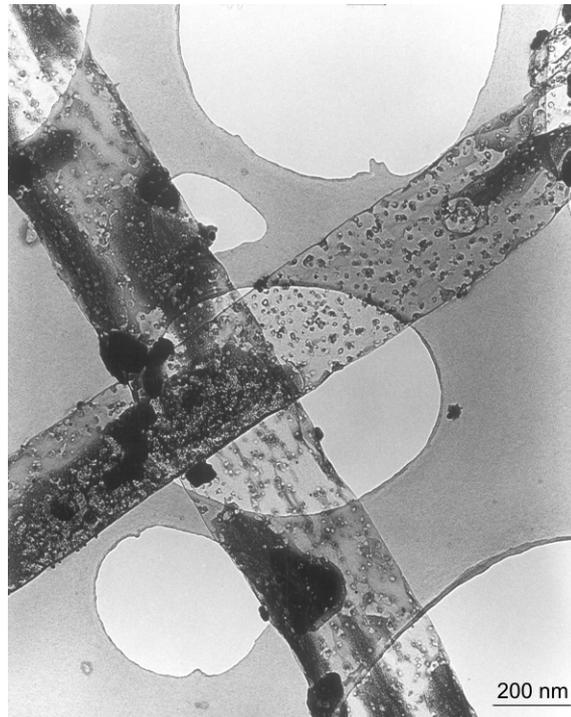


Abb. 7.1: TEM-Bild von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Cobaltocen dargestellt worden sind.

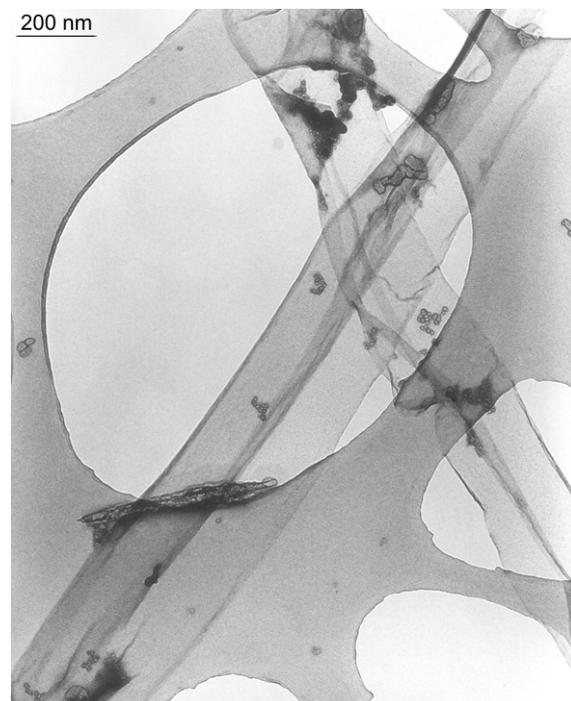


Abb. 7.2: TEM-Bild von Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Ferrocen dargestellt worden sind.

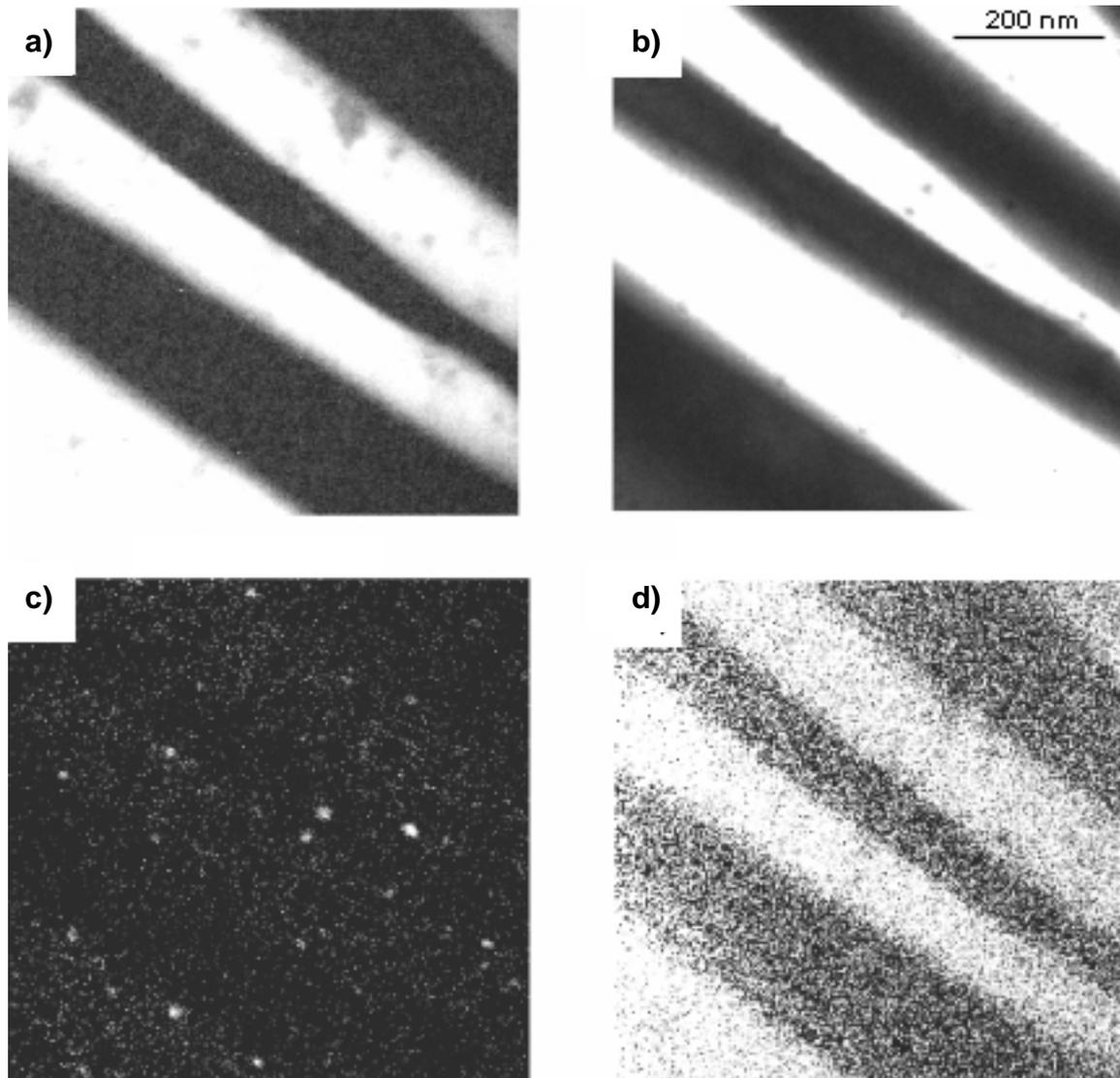


Abb. 7.3: EFTEM-Aufnahme der Kohlenstoffröhren, die durch die Pyrolyse von Nickelocen hergestellt worden sind. a) sauerstoffsensitive, b) Kohlenstoffsensitive, c) nickelsensitive, d) aluminiumsensitive Untersuchungen.

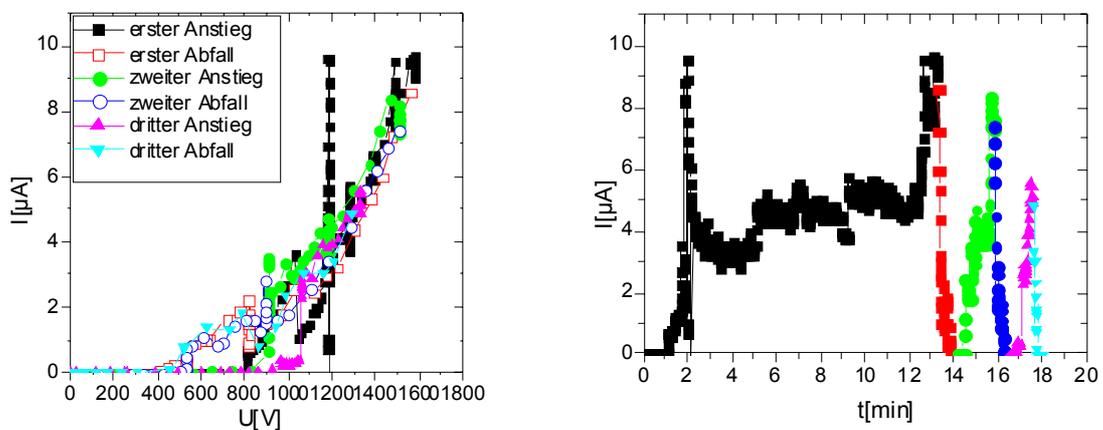


Abb. 7.4: $I(U)$ - und $I(t)$ -Kennlinien der IMLS-Untersuchungen an einer Probe, die durch die Pyrolyse von Chromocen dargestellt worden ist.

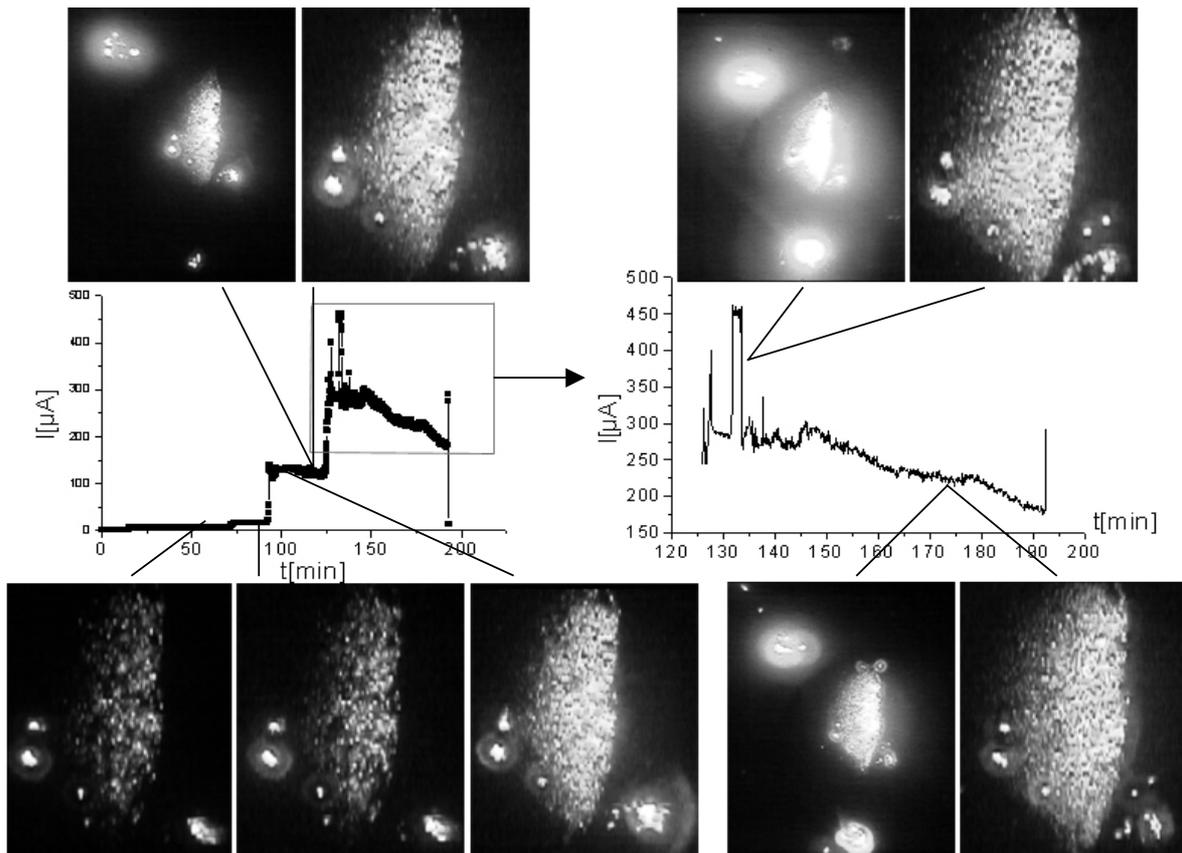


Abb. 7.5: $I(t)$ -Kennlinie und ausgewählte Leuchtbilder (IMLS) einer Reproduktionsprobe mit Al_2O_3 -Porenverstopfung durch CVD.




Abb. 7.6: Strom-Spannungs-Kennlinien von Einzelemittlern einer Probe mit Al_2O_3 -Partikelbelegung durch CVD in Fowler-Nordheim Darstellung. Alle Stellen wurden in ca. $6\mu\text{m}$ Elektrodenabstand mit einer $5\mu\text{m}$ Wolframspitze (Anode) untersucht.

Curriculum vitae

Name : Jörg Engstler
Anschrift : Asternweg 16
D-42579 Heiligenhaus
Geburtstag : 22.02.1973
Geburtsort : Essen-Steele (Deutschland)
Familienstand : ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/1979 – 06/1983 Adolf-Clarenbach-Grundschule in Heiligenhaus
(Deutschland)
08/1983 – 06/1989 Theodor-Heuss-Gymnasium in Essen (Deutschland) mit
Berechtigung zum Besuch der gymnasialen Oberstufe
08/1989 – 06/1992 Helmholtzschule in Essen (Deutschland) mit Erwerb der
allgemeinen Hochschulreife

Hochschulbildung

10/1992 – 11/1995 Grundstudium im Fach Chemie an der Universität GH
Essen (Deutschland)
11/1995 Diplom-Vorprüfungen
11/1995 – 03/1999 Hauptstudium im Fach Chemie an der Universität GH
Essen (Deutschland)
03/1999 Diplom-Hauptprüfungen

- 08/1999 – 03/2000 Diplomarbeit zum Thema „Untersuchungen zur Darstellung und Strukturierung von Kohlenstoffmaterialien im Nanometerbereich“ an der Universität GH Essen (Deutschland) am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider
- 04/2000 Beginn der Arbeiten zur Dissertation zum Thema „Synthese, Funktionalisierung und physikalische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren“ an der Universität GH Essen (Deutschland) am Institut für Anorganische Chemie unter der Anleitung von Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider
- 10/2000 Beginn eines Forschungsaufenthaltes im Rahmen der Dissertation an der Karl-Franzens-Universität Graz (Österreich) am Institut für Chemie/Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Univ.-Prof. Dr. J. J. Schneider
- 12/2000 – 09/2001 Anstellung als Vertragsassistent (1/2) an der Karl-Franzens-Universität Graz (Österreich) am Institut für Chemie/Anorganische Chemie
- 10/2001 – 12/2001 Gastwissenschaftler an der Karl-Franzens-Universität Graz (Österreich) am Institut für Chemie/Anorganische Chemie
- 05/2002 - Weiterführende Arbeiten zur Dissertation als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Karl-Franzens-Universität Graz (Österreich) am Institut für Chemie/Anorganische Chemie unter der Anleitung von Univ.-Prof. Dr. J. J. Schneider

Schul- und studienbegleitende Tätigkeiten

- 07/1991 – 08/1991 Praktikum in der Betriebskrankenkasse der Mannesmannröhren-Werke AG Mülheim a. d. Ruhr (Deutschland) im Bereich Parteienverkehr und Registratur
- 07/1992 – 08/1992 Praktikum in der Betriebskrankenkasse der Mannesmannröhren-Werke AG Mülheim a. d. Ruhr (Deutschland) im Bereich Parteienverkehr und Registratur
- 07/93 – 08/93 Praktikum bei Motoren Bückner + Essing in Essen (Deutschland) im Bereich Montage/Demontage von Verbrennungsmotoren inklusive Kundenbetreuung
- 07/94 – 10/94 Praktikum bei Motoren Bückner + Essing in Essen (Deutschland) im Bereich Montage/Demontage von Verbrennungsmotoren inklusive Kundenbetreuung
- 11/95 – 11/99 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität GH Essen (Deutschland) am Institut für Anorganische Chemie und Organische Chemie im „Praktikum für Allgemeine und Anorganische Chemie“ und im „Chemiepraktikum für Mediziner“

