

Direct integration by synthesis and properties of single-walled carbon nanotubes

Doctoral Thesis**Author(s):**

Jungen, Alain

Publication date:

2007

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005430723>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Originally published in:

Scientific Reports on Micro and Nanosystems 02

Diss. ETH No. 17089

Direct Integration by Synthesis and Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes

Dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Alain JUNGEN

ing. dipl. en microtechnique, EPFL

born 13.04.1978

citizen of
Luxembourg

accepted on the recommendation of
Prof. Christofer Hierold, examiner
Prof. László Forró, co-examiner

2007

Abstract

During the last decades there has been a tremendous progress in the field of electronics and computers. The need for cheaper and faster electronic devices has been a driving force for the development of smaller functional devices. In this context, carbon nanotubes have been used as both active components (transistors, sensors) and as molecular wires in electronics. However, connecting wires to device components at the molecular scale has been one of the long-standing problems. To address this interfacing problem, it is proposed to integrate carbon nanotubes into microsystems. The approach employed here is a combination of "top-down" micromachining and "bottom-up" direct growth of carbon nanotubes within the functional microstructure in a scalable way. As these integrated molecules will serve as active elements in future devices they must be addressable individually. The embedded carbon nanotubes were subjected to mechanical loads from the microsystems (or MEMS) in order to evaluate their physical properties as nano-transducers.

A process flow to integrate the nanotubes by a hybrid approach, the self-assembly of single-walled carbon nanotubes into surface micromachined devices, is presented. Several process integration problems were addressed, such as the unwanted self-decomposition of the feedstock gas which resulted in an amorphous carbon overcoating. Furthermore, it was found that the micromachining of the placeholders for the nanotube self-assembly can have a strong control over the tube location, alignment and ultimately their number. In other words, a new method to grow individual nanotubes at defined sites in a scalable fashion is demonstrated.

In order to achieve microelectronics-compatible nanotube integration, the process temperature for the nanotube self-assembly was limited only to specific regions on the chip. In doing so, the nanotube growth was carried out globally at room temperature, while the temperature confinement to small spots was enabled by the design of microscale heaters. These were found to yield to important second order thermal effects. From scaling laws it was found that the Thomson effect is becoming dominant in structures featuring large thermal gradients and large current densities which increase upon downscaling.

Resonant Raman scattering has been used to characterize the integrated carbon nanotubes. The (n,m) -identification was enabled by mapping the tube-dependent scattering efficiency, i. e. the Raman intensity. In order to do so, a novel statistical

Abstract

analysis was suggested which enabled the measurement of the Raman intensity of each chirality.

The assessment of direct integration of nanotubes into microchips was exploited in designing specific microsystems to enable structural and electromechanical properties investigation. Movable grids featuring individual suspended nanotubes were fabricated which allowed for combined characterization, namely with experimental setups requiring a transmissive beam path through the nanostructures. With this technique electron diffraction patterns from single-walled carbon nanotubes were recorded. Another microsystem design featured bent-beam actuators with a linear range of about 800 nm and sufficient force (600 μ N) to deform individual nanotubes axially. They were operated in vacuum and at ambient and showed good stability at nanoscale elongations. Using this technique, Raman spectra from suspended individual carbon nanotubes were recorded under different axial loads for the first time. They yielded phonon softening as a result of tensile strain. Changes in the Raman intensity, due to a change in the one-dimensional band structure of the semiconducting nanotubes were not observed.

Version abrégée

Les avancées des nanosciences et de la miniaturisation permettent d'envisager de nombreux développements comme par exemple l'électronique moléculaire ou les nanosystèmes. Rappelons que les nanosystèmes se définissent comme des objets réalisant un certain nombre de fonctions fabriqués à partir de briques relevant des nanotechnologies, tandis que les nanotechnologies regroupent l'ensemble des savoir-faire à l'échelle nanométrique. Elles permettent l'élaboration et l'utilisation de matériaux, composants et systèmes par la maîtrise de la matière à cette même échelle (niveau atomique, moléculaire ou supra moléculaire). Il existe deux approches : le *top-down* qui consiste à faire du «petit» à partir du «grand» (sculptage de la matière) et le *bottom-up* qui consiste à construire des objets par assemblage d'atomes, molécules ou nanostructures.

C'est dans le contexte de la croissance (bottom-up) directe dans des microstructures (top-down) que s'inscrit cette thèse. Elle aborde les problèmes d'interfaçage entre des objets de taille nanométriques telles que les nanotubes de carbone et les structures définies à l'échelle micrométrique qui, elles, bénéficient de la maturité technologique résultant du top-down. En conséquence, une méthode d'intégration par croissance directe des nanotubes dans des microsystèmes est proposée. Elle repose sur la croissance contrôlée des nanotubes de carbone à partir de catalyseurs définis par lithographie. Les particules catalysatrices sont soumises à un environnement hydrocarboné de basse pression et de haute température. Des fluctuations directionnelles qui accompagnent la croissance des nanotubes ont été exploitées de sorte à contrôler leur endroit d'ancrage. Ainsi, l'intégration contrôlée de façon parallèle a été démontrée.

Afin de permettre l'intégration compatible avec la technologie de fabrication «CMOS», une réduction de la température à laquelle le chip est exposée lors de la croissance des nanotubes est nécessaire. A cet effet, des filaments à taille micrométrique ont été fabriqués. Ces filaments, chauffés par effet Joule, servent d'énergie thermique pour la croissance des nanotubes de carbone et se substituent ainsi au chauffage global du microchip. Étant donné que ces filaments sont définis à une taille très petite et qu'ils présentent des points d'ancrage en contact avec la puce froide, des gradients de température de l'ordre du $100 \text{ K}/\mu\text{m}$ peuvent s'y installer. La conséquence en est que l'effet Thomson y est très prononcé. La modélisation prenant

en compte cet effet a été validée par des mesures de thermométrie à haute résolution spatiale. La mise en évidence de ce effet a permis de relever de son importance à l'échelle micrométrique.

Suite aux nouvelles méthodes d'intégration directe des nanotubes des carbone, nombre de caractérisations des nanosystèmes ainsi réalisés ont été effectués. Une analyse Raman des nanotubes a permis la mesure directe de la dépendance de la chiralité sur l'intensité Raman. Il en résulte une détermination directe de la chiralité à partir d'une seule énergie d'excitation. D'un autre côté, des micro actuateurs capables d'appliquer des contraintes axiales aux nanotubes ont été développés. Ils permettent l'actuation linéaire à l'échelle nanométrique. La course maximale est de 800 nm et la force développée est de l'ordre de 600 μ N. D'autres microchips ont été conçus pour faciliter l'analyse de nanotubes individuels par plusieurs méthodes de caractérisation complémentaires. En particulier, les appareils nécessitant un faisceau en transmission à travers l'échantillon a été présenté. Finalement, des actuateurs MEMS qui exercent des contraintes axiales dans des nanotubes intégrés sont démontrés.