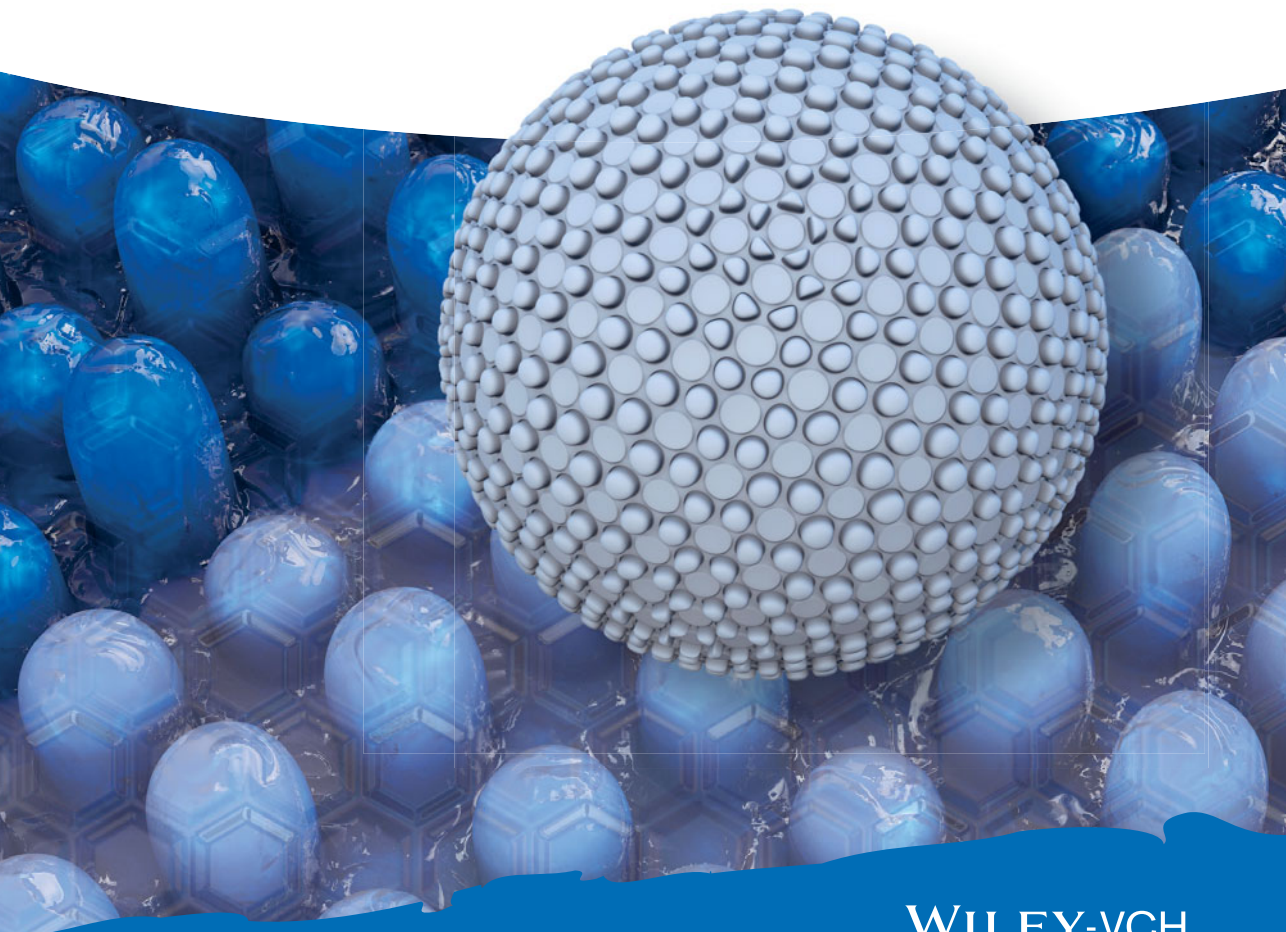




Wilhelm Kulisch

# Nanotechnologie für Einsteiger

Herstellung und Eigenschaften von  
Kohlenstoff-Nanostrukturen



WILEY-VCH



*Wilhelm Kulisch*

**Nanotechnologie  
für Einsteiger**

**Beachten Sie bitte auch weitere interessante Titel  
zu diesem Thema**

Ganteför, G.

**Alles NANO oder was?**

Nanotechnologie für Neugierige

2013

Print ISBN: 978-3-527-32961-8

Vollath, D.

**Nanowerkstoffe für Einsteiger**

2013

Print ISBN: 978-3-527-33458-2

Kuypers, F.

**Klassische Mechanik**

Mit über 300 Beispielen und Aufgaben  
mit Lösungen sowie mit DVD und  
Software „Mechanicus“, 9. Auflage

2010

Print ISBN: 978-3-527-40989-1

Kuypers, F.

**Physik für Ingenieure  
und Naturwissenschaftler**

Band 1: Mechanik und Thermodynamik,  
3. Auflage

2012

Print ISBN: 978-3-527-41135-1

Kuypers, F.

**Physik für Ingenieure  
und Naturwissenschaftler**

Band 2: Elektrizität, Optik und Wellen,  
3. Auflage

2012

Print ISBN: 978-3-527-41144-3

Hofmann, P.

**Einführung in die  
Festkörperphysik**

2013

Print ISBN: 978-3-527-41226-6

Pohl, M.

**Physik für alle**

2014

Print ISBN: 978-3-527-41235-8

Wolf, E.L.

**Nanophysik und  
Nanotechnologie**

Eine Einführung in die Konzepte  
der Nanowissenschaften

2015

Print ISBN: 978-3-527-41336-2

Alle Titel auch in elektronischen Formaten erhältlich.

*Wilhelm Kulisch*

## **Nanotechnologie für Einsteiger**

Herstellung und Eigenschaften  
von Kohlenstoff-Nanostrukturen

**WILEY-VCH**  
Verlag GmbH & Co. KGaA

**Autor**

**Wilhelm Kulisch**  
Friedenstraße 8  
34121 Kassel  
Deutschland

Unter Mitarbeit von Regine Freudenstein

© Erhan Ergin/Fotolia.com für die in der  
Randspalte verwendeten Symbole

Alle Bücher von Wiley-VCH werden sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autoren, Herausgeber und Verlag in keinem Fall, einschließlich des vorliegenden Werkes, für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler irgendeine Haftung.

**Bibliografische Information der  
Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

© 2016 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,  
Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

**Umschlaggestaltung** Blue Sea Design, Simone Benjamin, McLeese Lake, Canada

**Satz** le-tex publishing services GmbH, Leipzig, Deutschland

**Print ISBN** 978-3-527-33956-3

**ePDF ISBN** 978-3-527-69532-4

**ePub ISBN** 978-3-527-69533-1

**Mobi ISBN** 978-3-527-69534-8

Gedruckt auf säurefreiem Papier.

# Inhaltsverzeichnis

## **Vorwort** *XI*

## **1 Einführung** *1*

- 1.1 Nanowissenschaften und Nanotechnologie *1*
- 1.2 Nanowissenschaften sind interdisziplinär *3*
- 1.3 Nanotechnologie – Heilsbringer oder Risiko? *3*
- 1.4 Kohlenstoffnanostrukturen *4*
- 1.5 Der Aufbau dieses Buchs *5*
  - Literatur *7*

## **Teil I Nanotechnologie und Nanostrukturen** *9*

## **2 Nanostrukturen** *11*

- 2.1 Definition *11*
- 2.2 Physik und Chemie im Nanometerbereich *12*
  - 2.2.1 Der Einfluss der Oberfläche *13*
  - 2.2.2 Platzerparnis *14*
  - 2.2.3 Kritische Längen *16*
  - 2.2.4 Quantenmechanik *22*
- 2.3 Arten von Nanostrukturen *25*
- 2.4 Vorbilder in der Natur *31*
- 2.5 Wissen testen *34*
  - Literatur *35*

## **3 Herstellung von Nanostrukturen** *37*

- 3.1 Grundlegende Ansätze zur Herstellung von Nanostrukturen *37*
- 3.2 Top-down-Verfahren *37*
  - 3.2.1 Erzeugung von Nanopartikeln durch Mahlen *39*
  - 3.2.2 Mechanische Oberflächenermüdung *40*
  - 3.2.3 Lithografie und Ätzen *41*
- 3.3 Irgendwo dazwischen: die weiche Lithografie *44*

3.3.1	Nanokontaktdruck	45
3.3.2	Weitere auf Stempeln beruhende Verfahren der weichen Lithografie	46
3.3.3	Dip-Pen-Nanolithografie	47
3.4	Bottom-up-Verfahren	48
3.4.1	Selbstassemblierte Systeme und Schichten	50
3.4.2	Verwendung von Templates	52
3.4.3	Verwendung von DNA	54
3.4.4	Prozessführung	55
3.5	Funktionalisierung	55
3.5.1	Möglichkeiten zur Funktionalisierung	56
3.5.2	Verleihung von Funktionalitäten	59
3.6	Wissen testen	62
	Literatur	62
<b>4</b>	<b>Charakterisierung von Nanostrukturen</b>	<b>65</b>
4.1	Kann man Atome sehen?	65
4.1.1	Das Rayleigh-Kriterium	65
4.1.2	Reduzierung der Wellenlänge elektromagnetischer Strahlung	66
4.1.3	Die Lösung: Teilchenstrahlen	67
4.2	Elektronenstrahlverfahren	68
4.2.1	SEM	68
4.2.2	TEM und HRTEM	70
4.2.3	TED und EELS	71
4.3	Charakterisierung mittels Nanosystemen:	
	Rastersondenmikroskopie	72
4.3.1	Rastertunnelmikroskopie	73
4.3.2	AFM	76
4.3.3	Weitere Verfahren	79
4.4	Makroskopische Verfahren	82
4.4.1	Raman-Spektroskopie	82
4.4.2	Weitere spektroskopische Verfahren	85
4.4.3	Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung	85
4.4.4	Beugungsverfahren zur Ermittlung der Kristallinität	88
4.5	Wissen testen	90
	Literatur	90

## Teil II Das Element Kohlenstoff 93

<b>5</b>	<b>Das Element Kohlenstoff</b>	<b>95</b>
5.1	Vorkommen	95
5.1.1	Die Entstehung von Kohlenstoff	96
5.1.2	Bedeutung als Energieträger	97
5.1.3	Bedeutung in der Biologie	97



- 5.2 Die besondere Chemie des Kohlenstoffs 98
- 5.2.1 Hybridisierung 98
- 5.2.2 Ring- und Kettenbildung 100
- 5.2.3 Polymere 103
- 5.2.4 Fremdatome und funktionelle Gruppen 104
- 5.3 Wissen testen 107
- Literatur 108

## **6 Kohlenstoffestkörpermodifikationen 109**

- 6.1 Diamant 111
- 6.1.1 Vorkommen und Herstellung 111
- 6.1.2 Physikalische Eigenschaften 118
- 6.1.3 Chemische Eigenschaften 121
- 6.1.4 Anwendungen 121
- 6.2 Graphit 122
- 6.2.1 Struktur 122
- 6.2.2 Gewinnung bzw. Herstellung 123
- 6.2.3 Physikalische Eigenschaften 123
- 6.2.4 Chemische Eigenschaften 124
- 6.2.5 Anwendungen 125
- 6.3 Weitere Modifikationen 127
- 6.3.1 Glaskohlenstoff 127
- 6.3.2 Ruß 128
- 6.3.3 Amorpher Kohlenstoff 129
- 6.4 Wissen testen 130
- Literatur 131

## **Teil III Kohlenstoff-Nanostrukturen 133**

### **7 Punktförmige Kohlenstoffnanostrukturen: Fullerene 135**

- 7.1 Entdeckung 135
- 7.2 Struktur 137
- 7.2.1 Die große Varietät der Fullerene 137
- 7.2.2  $C_{60}$  und  $C_{70}$  139
- 7.2.3 Nomenklatur 140
- 7.3 Fullerite 140
- 7.4 Fullerene mit Fremdatomen 141
- 7.4.1 Heterofullerene 141
- 7.4.2 Endohedrale Komplexe 142
- 7.5 Herstellung 144
- 7.5.1 Laserablation 144
- 7.5.2 Thermische Zersetzung 144
- 7.5.3 Vakuum-Bogenentladung 146
- 7.5.4 Pyrolyse 146

7.5.5	Verbrennungsverfahren	147
7.5.6	Vergleich der Verfahren	147
7.6	Weiterverarbeitung	148
7.6.1	Reinigung und Anreicherung	148
7.6.2	Funktionalisierung	149
7.6.3	Polymerisation	150
7.7	Eigenschaften von Fullerenen	150
7.7.1	Chemische Eigenschaften	151
7.7.2	Mechanische Eigenschaften	151
7.7.3	Optische Eigenschaften	152
7.8	Anwendungen	152
7.8.1	Wasserstoffspeicherung	155
7.8.2	Härtung von Materialien	155
7.8.3	Medizin	155
7.9	Wissen testen	159
	Literatur	160
<b>8</b>	<b>Eindimensionale Kohlenstoffnanostrukturen: Nanoröhrchen</b>	<b>163</b>
8.1	Entdeckung	163
8.2	Beschreibung, Klassifizierung und Nomenklatur	164
8.2.1	Armchair-, Zigzag- und chirale Röhrchen	164
8.2.2	Singlewall- and Multiwall-Röhrchen	167
8.2.3	Die Enden der Nanoröhrchen	168
8.2.4	Spezielle Arten von CNTs	168
8.2.5	Nanoröhrchen mit Fremdatomen	170
8.2.6	Nanoröhrchen aus anderen Materialien	172
8.3	Herstellung	172
8.3.1	Physikalische Verfahren	172
8.3.2	CVD-Verfahren	173
8.3.3	Ein spezielles Beispiel: das HiPCO-Verfahren	177
8.3.4	Zusammenfassender Vergleich	178
8.3.5	Reinigung, Trennung und Aufbereitung	179
8.3.6	CNT-Bündel, -Fasern und -Filme	181
8.4	Eigenschaften	185
8.4.1	Mechanische Eigenschaften	186
8.4.2	Elektrische und elektronische Eigenschaften	186
8.4.3	Thermische Eigenschaften	187
8.4.4	Chemische Eigenschaften	188
8.5	Anwendungen	188
8.5.1	Nanoverbundwerkstoffe	189
8.5.2	Anwendungen in elektronischen Bauelementen	190
8.5.3	Feldemission	196
8.5.4	Sensoren	197
8.5.5	Anwendung von CNTs in der Medizin	198
8.5.6	Weitere Anwendungen	200

- 8.5.7 Gegenwärtige Probleme 200
- 8.6 Wissen testen 201
- Literatur 201
  
- 9 Zweidimensionale Kohlenstoffnanostrukturen: Graphen 205**
- 9.1 Entdeckung 205
- 9.2 Struktur 206
- 9.3 Herstellung 207
  - 9.3.1 Ablöseverfahren 208
  - 9.3.2 CVD-Verfahren 208
  - 9.3.3 Direktes epitaktisches Wachstum durch Segregation 209
  - 9.3.4 Transfer auf geeignete Substrate 210
  - 9.3.5 Graphenwachstum auf SiC 211
  - 9.3.6 Reduktion von Graphenoxid 212
- 9.4 Eigenschaften 214
  - 9.4.1 Mechanische Eigenschaften 215
  - 9.4.2 Elektrische und elektronische Eigenschaften 215
  - 9.4.3 Thermische Eigenschaften 216
  - 9.4.4 Optische Eigenschaften 216
  - 9.4.5 Chemische Eigenschaften 217
  - 9.4.6 Weitere Eigenschaften 217
- 9.5 Anwendungen 218
  - 9.5.1 Graphentransistor 218
  - 9.5.2 Chemische Sensoren und Biosensoren 219
  - 9.5.3 Nanoverbundwerkstoffe 221
- 9.6 Wissen testen 221
- Literatur 223
  
- 10 Dreidimensionale Kohlenstoffnanostrukturen 225**
- 10.1 Kohlenstoffnanozwiebeln 225
  - 10.1.1 Struktur 225
  - 10.1.2 Herstellung 227
  - 10.1.3 Eigenschaften 230
  - 10.1.4 Anwendungen 230
- 10.2 Kohlenstoffnanohörner 231
- 10.3 Weitere graphitische dreidimensionale Kohlenstoffnanostrukturen 234
- 10.4 Zusammenfassung: graphitähnliche dreidimensionale Kohlenstoffnanostrukturen 236
- 10.5 Diamantnanopartikel 236
  - 10.5.1 Herstellungsverfahren 237
  - 10.5.2 Struktur, Aufbereitung und Funktionalisierung 239
  - 10.5.3 Anwendungen 240
- 10.6 Nano- und ultrananokristalline Diamantschichten 240
- 10.7 Diamantnanosäulen und Nanostäbe 243
- 10.8 Wissen testen 243
- Literatur 244

<b>11</b>	<b>Verwandte Nanostrukturen aus anderen Elementen</b>	<b>247</b>
11.1	Bornitrid	247
11.1.1	Herstellung von BN	249
11.1.2	Eigenschaften von BN	249
11.1.3	BN-Nanostrukturen	250
11.1.4	BN-Nanoröhrchen	251
11.1.5	Weitere BN-Nanostrukturen	255
11.2	Silizium	260
11.2.1	Siliziumnanodrähte	261
11.2.2	Siliziumquantenpunkte	262
11.2.3	Mesoporöse SiO <sub>2</sub> -Nanoteilchen	264
11.3	Wissen testen	265
	Literatur	266
	<b>Richtig gelöst</b>	<b>269</b>
	<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>283</b>

# Vorwort

Zwei Themen haben die wissenschaftlichen Arbeiten der Autoren von Beginn an stets begleitet: Die Nanotechnologie (ausgehend von der Mikrostrukturtechnologie) sowie das Material Kohlenstoff und seine Verwandten. Beide Themenbereiche sind sowohl aus wissenschaftlicher als auch aus technologischer Sicht äußerst faszinierend. Kohlenstoffnanostrukturen verfügen nicht nur eine hochinteressante Chemie, sondern bieten auch eine Technologie mit beinahe unbegrenzten Möglichkeiten.

In diesem Buch versuchen wir, diese außergewöhnliche Kombination zu nutzen, um in die heute immer wichtiger werdende Nanotechnologie einzuführen, wobei die wissenschaftlich/physikalischen Grundlagen, die technologischen Möglichkeiten und Herausforderungen sowie bereits realisierte oder angedachte Anwendungen gleichermaßen berücksichtigt werden. Kohlenstoff und die auf ihm beruhenden Nanostrukturen wie etwa Fullerene, Nanoröhrchen, Graphen und Nanozwiebeln bieten eine ausgezeichnete Möglichkeit, die Nanotechnologie und ihre Prinzipien, Herausforderungen und Grenzen darzustellen.

Die Autoren danken ihrem Freund und Kollegen Dr. Cyril Popov vom Institut für Nanostrukturtechnologie und Analytik (INA) der Universität Kassel für seine Hilfe bei der Literatursuche.

Juli 2016, Kassel

*Wilhelm Kulisch*



# Einführung

# 1

## 1.1 Nanowissenschaften und Nanotechnologie

Das Wort „Nano“ stammt aus dem Griechischen und bedeutet Zwerg. In den Naturwissenschaften wird „nano“ seit langer Zeit als Vorsilbe für Einheiten benutzt und bedeutet  $10^{-9}$ , genauso wie „mikro“  $10^{-6}$  bedeutet oder „kilo“  $10^3$ . Im Zusammenhang mit der Nanotechnologie bezieht sich die Vorsilbe zunächst ausschließlich auf die Längeneinheit Meter, das Wort „Nano“ ist also als Nanometer zu lesen.

Die Nanowissenschaften und die Nanotechnologie beschäftigen sich also mit Objekten, deren Abmessungen im Nanometerbereich liegen [5]. Diese sind infolgedessen auch die Themen dieses Buchs. Daher stellt sich die Frage, warum dieser Größenbereich einer gesonderten Darstellung bedarf und warum die Nanotechnologie in Wissenschaft, Forschung und vor allem auch in der Industrie eine immer gewichtigere Rolle spielt. Die Antwort ist, dass in diesem Größenbereich sich viele Aspekte der Physik und der Chemie gegenüber den von der makroskopischen Welt her bekannten ändern. Dies gilt gleichermaßen für physikalisch/chemische Effekte wie für die Eigenschaften von Materialien mit Nanometerabmessungen. Dies ist eines der Hauptthemen dieses Buchs, das insbesondere in Kapitel 2 diskutiert wird.

Die Beschäftigung mit diesen Themen ist keineswegs neu, sie begann spätestens Ende des 19. Jahrhunderts mit der Etablierung der atomaren Struktur der Materie und führte zu Beginn des 20. Jahrhunderts zur Entwicklung der Quantenmechanik und weiterer quantenphysikalischer Theorien.

Die Entwicklung der Nanotechnologie als eigenständige Wissenschaft, die sich mit der Herstellung, der Charakterisierung und der Anwendung von Nanoobjekten beschäftigt, begann eher im Stillen (der Begriff Nanotechnologie wurde erstmals 1974 von N. Taniguchi [12] verwendet, der auch eines der ersten wichtigen Bücher über das Thema schrieb [13]). Dies änderte sich durch zwei Nobelpreise in den 1980er- und 1990er-Jahren, durch die die Nanotechnologie in das Rampenlicht einer breiteren Öffentlichkeit gelangte:

- Den Physiknobelpreis für 1986 erhielten G. Binnig und H. Rohrer für die Entwicklung des Rastertunnelmikroskops (STM), das es zum ersten Mal er-

möglichte, Strukturen mit atomarer und sogar subatomarer Auflösung abzubilden [1]. Das STM wird ausführlich in Kapitel 4 vorgestellt.

- Im Jahr 1996 erhielten H. Kroto, F. Curl und R. Smalley den Nobelpreis für Chemie für die Entdeckung der Fullerene, einer speziellen Form von Kohlenstoffnanostrukturen (Kapitel 7), die sie im Jahr 1985 veröffentlicht haben.

Die Begriffe „Nanowissenschaften“ und „Nanotechnologie“ sind also eher neueren Ursprungs. Allerdings wurde die Nanophysik im eigentlichen Sinn zu Beginn des 20. Jahrhunderts ins Leben gerufen, jedoch wurde diese Entwicklung als Quantenmechanik oder Quantenphysik bezeichnet. Die daran beteiligten Wissenschaftler dachten zudem – historisch bedingt – eher in Ångström ( $10^{-10}$  m), der damals in diesem Bereich verwendeten Längeneinheit, als in Nanometern.<sup>1)</sup>

Vielfach wird ein Vortrag des amerikanischen Physikers Richard Feynman als Geburtsstunde der Nanotechnologie gewertet, den er 1959 am California Institute of Technology hielt. Feynman sagte in diesem Vortrag „There is plenty of room at the bottom“ (Ganz unten ist eine Menge Platz) [4]. (Für meine Begriffe ist dieser Satz viel zu unklar, um eine solche Einschätzung zu rechtfertigen. Den heutigen Stellenwert als Startpunkt der Nanotechnologie erhielt dieser Satz erst in den 80er-Jahren, als sich die Nanotechnologie unter ihrem heutigen Namen zu entwickeln begann.) In der wissenschaftlichen Literatur taucht der Begriff Nanotechnologie zum ersten Mal 1974 in dem bereits erwähnten Artikel von Taniguchi auf [12].

#### Nanoinformationen von der Bundesregierung

Bis Mitte 2015 bediente sich die Bundesregierung des sogenannten Nanotrucks, um über die Nanotechnologie zu informieren. Dabei handelte es sich zum einen um einen 16,5 m langen Truck, der durch Deutschland tourte, Themen der Nanotechnologie ausstellte und auf informative Weise präsentierte. Darüber hinaus war die dazugehörige Seite <http://www.nanotruck.de/> die Webseite der Bundesregierung, auf der sie über die Nanotechnologie, deren Aufgaben, Ziele, Chancen und mögliche Risiken informierte. Darüber hinaus wurde ständig über die neuesten Entwicklungen berichtet. Diese Seite gehört zu den besten, die ich im Internet zum Thema Nanotechnologie gefunden habe. Die Seite existiert immer noch, allerdings wird sie nicht mehr erweitert. Dennoch lohnt sich ein Besuch immer noch.

Mittlerweile gibt es eine ganze Reihe von Webseiten, die zum Teil auf die Initiative der Bundesregierung zurückgehen und häufig sehr informiert über die Nanotechnologie berichten. Dazu gehören:

- der Deutsche Verband Nanotechnologie:

1) Wenn man es auf die Spitze treiben will, könnte man sagen, dass sich eine Nanotechnologie erst entwickeln konnte, nachdem das Internationale Einheitensystem (SI-System) eingeführt wurde. Ansonsten würde man von einer „Ångström-Technologie“ reden.



<http://www.dv-nano.de/infportal/nanodialog.html>

- die Nationale Kontaktstelle Nanotechnologie: <http://www.nks-nano.de/>
- Aktionsplan Nanotechnologie 2015: <http://www.nanopartikel.info/files/downloads/Broschüre-BMBF-aktionsplan-nanotechnologie-2015.pdf>

## 1.2 Nanowissenschaften sind interdisziplinär

Das Thema dieses Buchs ist die Beschäftigung mit Objekten im Nanometermaßstab, also die Nanowissenschaften bzw. die Nanotechnologie. Einer der interessantesten Aspekte dabei ist, dass sie nur interdisziplinär betrieben werden können. Schon die Herstellung von Kohlenstoffnanostrukturen erfordert eine enge Zusammenarbeit von Chemikern und Physikern (und teilweise auch von Prozessingenieuren). Die Anwendung von Kohlenstoffnanostrukturen bedingt in vielen Fällen auch die Mitarbeit von Biologen und/oder Medizinern. An dieser Stelle sei meine Heimatuniversität Kassel angeführt:

- Dort existiert ein „Center for Interdisciplinary Nanostructure Science and Technology“ (CINSaT), an dem unter anderem die Physik, die Chemie, die Biologie, der Maschinenbau, die Elektrotechnik, das Ingenieurwesen, die Architektur und die Philosophie beteiligt sind.
- Die Universität bietet einen Bachelor- und einen Master-Studiengang „Nanostrukturwissenschaften“ an, der gemeinsam von den Instituten für Physik, Biologie und Chemie durchgeführt wird.

Infolgedessen ist auch dieses Buch interdisziplinär. Bei der Diskussion der Herstellung von Nanostrukturen müssen sowohl physikalische als auch chemische Aspekte betrachtet werden. Ähnliches gilt auch für die Diskussion ihrer Eigenschaften. Die zahlreichen in diesem Buch vorgestellten Anwendungsbeispiele stammen unter anderem aus den Bereichen Physik, Chemie, Elektronik, Sensorik, Materialwissenschaften, Biologie und Medizin.

## 1.3 Nanotechnologie – Heilsbringer oder Risiko?

Wenn man heute im Internet das Wort Nanotechnologie eingibt, hängt das Ergebnis auf erschreckende Weise von der Schreibweise ab. Gibt man „Nanotechnology“ ein, erhält man Hinweise auf englischsprachige Seiten, die die Nanotechnologie in höchsten Tönen loben und von ihr die Lösung aller derzeitigen Probleme unserer Welt erwarten (Energieversorgung, Umweltschutz, Wasser- und Nahrungsversorgung, Gesundheit usw.).

Gibt man den Begriff hingegen deutsch als „Nanotechnologie“ ein, so befassen sich die meisten der ersten Seiten, die man erhält, fast ausschließlich mit der Ge-

fährlichkeit der Nanotechnologie, wobei insbesondere die Themen Gesundheit und Umweltschutz im Vordergrund stehen.

Es ist nicht Aufgabe dieses Buchs, zwischen diesen beiden extrem konträren Einschätzungen abzuwägen, zumal ich der Meinung bin, dass beide reine Schwarz-Weiß-Malerei sind und keine von ihnen der Realität entspricht. Wie bei jeder anderen neuen Technologie und jedem anderen neuen Produkt muss man im Einzelfall entscheiden, inwieweit eine Gesundheits- oder Umweltgefährdung vorliegt, und dann die entsprechende Technik/das entsprechende Produkt entweder zulassen oder verbieten (siehe zu diesem Thema auch [7]).

Man kann heute mit Sicherheit sagen, dass man die Nanotechnologie nicht als Ganzes als gefährlich einordnen kann (siehe auch unten), aber ebenso klar ist, dass eine Reihe von Produkten erhebliche Risiken aufweisen (ein Beispiel dafür ist das Nanosilber [11]).

Darüber hinaus muss man sich stets vor Augen halten, dass die Nanotechnologie in manchen Bereichen längst Wirklichkeit geworden ist (was gleichzeitig gegen eine generelle Gefährlichkeit der Nanotechnologie spricht):

- In der modernen Halbleiterindustrie, d. h. in den Computern, die Sie heute oder in der nächsten Zeit kaufen können, ist die kleinste Strukturweite 22 nm. Ihr Computer ist also ein nanotechnologisches Produkt.
- Ähnliches gilt für die modernen Datenspeicher, etwa die Festplatte in ihrem Computer oder auch den USB-Stick, den Sie gerade benutzen. Auch hier liegt der für die Speicherung eines Bits benötigte Platz im Bereich von einigen  $100 \text{ nm}^2$ .
- Wenn Sie heute eine Flasche Sonnenmilch kaufen, werden Sie auf der Packung eventuell Hinweise darauf finden, dass das Produkt Nanopartikel enthält.

Die Nanotechnologie hat also bereits Einzug in unser Leben gehalten. Dabei spielen aber Nanostrukturen auf Kohlenstoffbasis (noch) eine eher untergeordnete Rolle.

## 1.4 Kohlenstoffnanostrukturen

In diesem Buch wird die Nanotechnologie am Beispiel von Kohlenstoffnanostrukturen vorgestellt. Es ist daher erforderlich, sich eingehend mit dem Element Kohlenstoff und seiner besonderen Chemie zu beschäftigen. Aus der Darstellung im zweiten Teil des Buchs geht hervor, dass der Kohlenstoff eines der interessantesten chemischen Elemente ist. Auf ihm basiert eine eigenständige chemische Wissenschaft, die organische Chemie. Zudem beruht die in biologischen Prozessen stattfindende Chemie vorwiegend auf dem Kohlenstoff.

Mit dem Diamant und dem Graphit gibt es zwei äußerst wichtige Festkörpermodifikationen des Kohlenstoffs. Dessen enorme Bedeutung hat sich im Jahr 1985 noch einmal schlagartig erhöht, als Kroto *et al.* [8] die Existenz einer völlig neuen Kohlenstoff(nano)modifikation nachwiesen, der sogenannten Fullerene, die zu-

sammen mit ihren Verwandten eine eigene, gleichberechtigte Klasse darstellen. In den 30 Jahren seit dieser bahnbrechenden Veröffentlichung wurden in regelmäßigen Abständen neue Kohlenstoffnanostrukturen entdeckt, von denen die wichtigsten die Kohlenstoffnanoröhrchen [6] und das Graphen [10] sind, aber die Spanne ist weitaus umfangreicher. Mittlerweile gibt es unter anderem endohedrale Fullerene, Kohlenstoffnanozwiebeln, Kohlenstoffnanohörner, Kohlenstoffnanoknospen und viele andere mehr. Viele von diesen neuen Strukturen werden in diesem Buch diskutiert, aber bei Weitem nicht alle.

Interessanterweise lassen sich diese Kohlenstoffnanostrukturen [2, 3, 9] sehr einfach anhand ihrer Dimensionalität klassifizieren:

- Fullerene sind nahezu punktförmig, also nulldimensional;
- Kohlenstoffnanoröhrchen sind eindimensional;
- Graphen besteht aus zweidimensionalen Ebenen;
- Es gibt auch dreidimensionale Kohlenstoffnanostrukturen. Zu ihnen gehören unter anderem Kohlenstoffnanozwiebeln, aber auch Diamantanopartikel.

Diese Kohlenstoffnanostrukturen werden im Hauptteil des Buchs ausführlich diskutiert, wobei jeder Dimensionalität ein eigenes Kapitel gewidmet ist.

## 1.5 Der Aufbau dieses Buchs

Bevor allerdings diese Kohlenstoffnanostrukturen in den Kapitel 7–10 im Einzelnen vorgestellt werden, müssen die Grundlagen gelegt werden. Das heißt, die folgenden beiden Fragen müssen diskutiert werden:

- Warum beschäftigt man sich mit Nanoobjekten? Warum ist die Nanotechnologie von so großem Interesse? In Kapitel 2 wird dargestellt, dass sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Materials grundlegend ändern können, wenn seine Abmessungen im Nanometerbereich liegen. Diese neuen Eigenschaften können zu Effekten führen, die mit makroskopischen Verfahren oder Objekten nicht erreichbar sind. Das anschließende Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Herstellung von Nanostrukturen, Kapitel 4 schließlich mit ihrer Charakterisierung.
- Warum spielt Kohlenstoff bei Nanostrukturen eine so große Rolle? In Kapitel 5 wird erläutert, dass das Element Kohlenstoff eine besondere Chemie aufweist, die es deutlich von allen anderen Elementen abhebt. Aus diesem Grund besitzen Kohlenstoffnanostrukturen eine Vielzahl von interessanten und originären Eigenschaften, die wiederum zu interessanten, zukunftsweisenden Anwendungen führen können, die in diesem Buch vorgestellt werden. Die wichtigsten Kohlenstofffestkörpermodifikationen werden in Kapitel 6 behandelt.

Aus der obigen Diskussion ergibt sich eine Dreiteilung dieses Buchs:

- Im ersten Teil wird der Aspekt „Nano“ betrachtet. Der Begriff Nanotechnologie wird definiert. Zudem wird erläutert, warum sich die Eigenschaften von

Nanomaterialien zum Teil erheblich von denen makroskopischer Körper unterscheiden. Weitere Themen dieses Teils sind die Herstellung und die Charakterisierung von Nanomaterialien.

- Das Thema des zweiten Teils des Buchs ist das Element Kohlenstoff, das eine zentrale Rolle für unser aller Leben spielt. Der Grund ist die spezielle Kohlenstoffchemie, die ausführlich erläutert wird. Zudem werden in diesem Teil die wichtigsten (makroskopischen) Kohlenstoffmodifikationen vorgestellt.
- Nachdem die Grundlagen gelegt sind, ist der dritte Teil des Buchs den Kohlenstoffnanostrukturen gewidmet. Dabei werden diese Strukturen in der Reihenfolge aufsteigender Dimensionalität betrachtet, die Vorstellung beginnt mit den nulldimensionalen Fullerenen und endet mit dreidimensionalen Nanozwiebeln und ähnlichen Strukturen. Das letzte Kapitel behandelt die Frage, ob sich die zuvor vorgestellten Nanostrukturen auch mit anderen Elementen realisieren lassen.

Die in den einzelnen Kapiteln aufgeführten Literaturstellen betreffen zum einen die wichtigsten Originalarbeiten, in denen eine Nanostruktur oder ein bestimmtes Verfahren zum ersten Mal eingeführt wurde. Darüber hinaus werden Bücher und Artikel angeführt, die einen guten, möglichst aktuellen Überblick über das jeweilige Thema geben. Mein Ziel ist es keineswegs, ein Thema Schritt für Schritt durch Zitate zu belegen; vielmehr sollen die angeführten Arbeiten es Ihnen ermöglichen, sich mit einem Thema näher zu beschäftigen, das Sie besonders interessiert.

Am Ende eines jeden Kapitels finden Sie einige Übungsaufgaben, mit deren Hilfe Sie überprüfen können, ob Sie den Inhalt des jeweiligen Kapitels verinnerlicht haben. Die Lösungen dieser Aufgaben finden Sie im Anhang des Buchs. Bei den Aufgaben bin ich davon ausgegangen, dass Sie in der Lage sind zu recherchieren (in einer Bibliothek oder im Internet). Wenn Sie also irgendwelche Angaben vermissen, ist es Ihre Aufgabe, die entsprechenden Werte zu ermitteln. Die Aufgaben dienen auch nicht dazu, Ihnen wilde Rechnungen abzuverlangen. Vielmehr möchte ich Sie mit den Aufgaben dazu bringen, noch einmal über den Inhalt des Kapitels nachzudenken.

Beim Lesen dieses Buchs werden Sie feststellen, dass viele der zurzeit untersuchten oder auch nur angedachten Anwendungen von Kohlenstoffnanostrukturen nicht nur auf eine spezielle Struktur beschränkt sind, sondern bei mehreren oder sogar bei allen von Bedeutung sind. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, finden Sie in den Kapitel 7–10 jeweils einen Kasten, in dem die grundsätzlichen Fragestellungen einer bestimmten Anwendung dargelegt werden, sodass sich die Darstellung in den Kapiteln zu den einzelnen Strukturen auf spezielle Aspekte beschränken kann. Die Kästen behandeln im Einzelnen Solarzellen (Kapitel 7), Superkondensatoren (Kapitel 8), Lithiumbatterien (Kapitel 9) und die Wasserstoffspeicherung (Kapitel 10).



## Literatur

- 1 Binnig, G. und Rohrer, H. (1986) Scanning tunneling microscopy. *IBM J. Res. Dev.*, **30**, 355.
- 2 Delgado, J.L., Herranz, M.A. und Martin, N. (2008) The nano-forms of carbon. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1417.
- 3 Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G. und Eklund, P.C. (1996) *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*, Academic Press, New York.
- 4 Feynman, R. (1961) There's plenty of room at the bottom, in *Miniaturization* (Hrsg. H.D. Gilbert), Reinhold, New York.
- 5 Hartmann, U. (2012) *Nanostrukturfor-schung und Nanotechnologie: Band 1: Grundlagen*, Oldenbourg, München.
- 6 Iijima, S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, **354**, 56.
- 7 Krug, H. (2005) Auswirkungen nano-technologischer Entwicklungen auf die Umwelt. *Z. Umweltchem. Ökotoxikol.*, **16**, doi:101065/uwswf2005.08.103.
- 8 Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. und Smalley, R.E. (1985) C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, **318**, 162.
- 9 Krüger, A. (2007) *Neue Kohlenstoffmate-rialien*, Teubner, Wiesbaden.
- 10 Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. und Firsov, A.A. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666.
- 11 Seltenrich, N. (2013) Nanosilver: Weighing the risks and benefits. *Environ. Health Perspect.*, **121**, a220.
- 12 Taniguchi, N. (1974) On the Basic Concept of 'Nanotechnology'. *Proc. Int. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo.
- 13 Taniguchi, N. (1996) *Nanotechnology: Integrated Processing Systems for Ultra-precision and Ultra-fine products*, Oxford University Press, Oxford.



# Teil I

## Nanotechnologie und Nanostrukturen

Das Thema des ersten Teils dieses Buchs ist das Wort „Nano“. Im zweiten Kapitel wird der Begriff definiert. Er bezieht sich im Rahmen dieses Buchs ausschließlich auf die Längeneinheit Meter. Nanowissenschaften und Nanotechnologie beschäftigen sich also mit Objekten, deren Größen im Nanometerbereich liegen. Das Hauptthema des zweiten Kapitels ist darzulegen, warum es lohnend ist, sich mit Nanometerobjekten zu beschäftigen. Dabei wird gezeigt, dass auf der Nanometerebene sich Materialeigenschaften grundlegend ändern können. Dadurch werden Effekte hervorgerufen, die mit mikroskopischen oder makroskopischen Materialien nicht erzielt werden können. Ein weiteres Thema von Kapitel 2 ist die Vorstellung einer ganzen Reihe verschiedener Nanostrukturen, ihrer Eigenschaften und möglicher Anwendungen.

Kapitel 3 beschäftigt sich – zunächst auf einer eher abstrakten Basis – mit der Frage, wie man Nanostrukturen herstellen kann. Es wird sich zeigen, dass man alle Verfahren in zwei grundlegende Kategorien unterteilen kann:

- Bei Top-down-Verfahren werden zunächst makroskopische Körper hergestellt, aus denen dann durch geeignete Maßnahmen Nanostrukturen erzeugt werden;
- bei Bottom-up-Verfahren wird versucht, die gewünschte Struktur durch geeignete Prozessschritte direkt herzustellen.

Beide Ansätze werden ausführlich diskutiert, wobei bei den Top-down-Verfahren Methoden im Mittelpunkt stehen, die auf Lithografie und Ätzen beruhen. Den Schwerpunkt der Diskussion der Bottom-up-Methoden bilden Mechanismen der Selbstassemblierung.

Kapitel 4 beschäftigt sich dann mit der Charakterisierung von Nanostrukturen. Zunächst wird gezeigt, dass man (aus physikalischen Gründen) Nanostrukturen niemals sehen können, sie aber abbilden kann. Danach werden Verfahren vorgestellt, mit denen Abbildungen im atomaren oder sogar subatomaren Bereich möglich sind. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf Elektronenstrahlverfahren, ein zweiter auf den in den letzten Jahrzehnten entwickelten Rastersondenmikroskopien. Schließlich wird gezeigt, dass auch Verfahren mit relativ schlechter Ortsauflösung durchaus eine große Rolle bei der Charakterisierung von Nanostrukturen spielen können.





# Nanostrukturen

# 2

In diesem Kapitel werden die Begriffe „Nano“ und „Nanotechnologie“ definiert. Davon ausgehend wird erläutert, warum die Physik und die Technologie im Nanometerbereich besonders sind und die Beschäftigung mit diesen Themen es Wert ist, einen eigenen Wissenschaftszweig zu bilden. Zudem wird dargelegt, dass die Nanotechnologie ein weites Anwendungsfeld eröffnet, also nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht interessant, sondern auch von enormer wirtschaftlicher Bedeutung ist. Dabei wird deutlich werden, dass dafür sowohl chemische als auch physikalische Gründe verantwortlich sind.

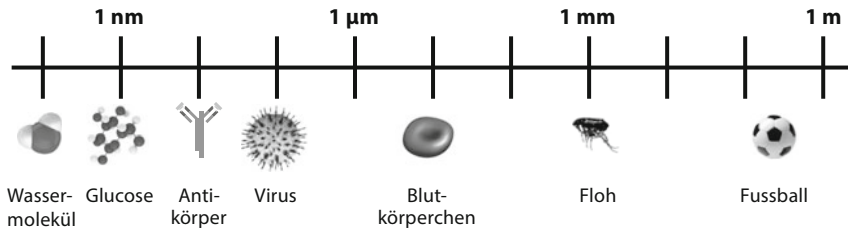
Anschließend werden in diesem Kapitel die wichtigsten Arten von Nanostrukturen vorgestellt, wobei sich die Darstellung nicht ausschließlich auf Kohlenstoff-nanostrukturen beschränkt.

## 2.1 Definition

Eine heute allgemein akzeptierte Definition der Nanotechnologie lautet: Ein Objekt wird als nanotechnologisch betrachtet, wenn mindestens eine seiner Dimensionen unter 100 nm liegt [1]. Dies betrifft sowohl Nanoteilchen, die diese Bedingung für alle drei Dimensionen erfüllen, als auch dünne Schichten, deren Schichtdicke unter 100 nm liegt.

Es ist natürlich schwer, sich die Größenordnung eines Nanometers vorzustellen. Betrachten Sie einen Zollstock. Die kleinste Unterteilung ist üblicherweise 1 mm. Der Zollstock ist ein oder zwei Meter lang, also umfasst er drei Größenordnungen oder etwas mehr. 1 km ist noch einmal drei Größenordnungen größer, die Spanne von 1 mm auf Ihrem Zollstock bis zu einem Kilometer umfasst also sechs Größenordnungen. Ebenfalls sechs Größenordnungen beträgt die Spanne von 1 nm bis zu einem 1 mm; bis hin zu einem Meter sind es also neun Größenordnungen. Am besten lässt sich dies grafisch darstellen, wie es in Abb. 2.1 gezeigt ist.

Der Durchmesser des Universums beträgt etwa  $8,6 \cdot 10^{26}$  m, der eines Elementarteilchens (etwa eines Quarks) weniger als  $10^{-18}$  m. Also existieren in der Natur Objekte, deren Abmessungen sich um mehr als 44 Größenordnungen unterscheiden.



**Abb. 2.1** Größe einiger wichtiger Körper in unserer Welt. Beachten Sie die logarithmische Darstellung.

den. Ich weiß nicht, ob Sie das tröstet, aber in diesem Buch sind die Größenunterschiede auf etwa zehn Größenordnungen beschränkt (von etwa 0,1 nm bis 1 m).

## 2.2 Physik und Chemie im Nanometerbereich

Die meisten Menschen und vor allem die Wissenschaftler gehen davon aus, dass physikalische Gesetze allgemeingültig sind. Das ist natürlich richtig, aber allgemeingültige Gesetze sind im Allgemeinen sehr kompliziert. Daher werden in der Physik häufig Näherungen verwendet, die ihre Gültigkeit verlieren, wenn die Voraussetzungen nicht länger erfüllt sind. In vielen Fällen tritt dies auf, wenn eine bestimmte kritische Länge unterschritten wird. Dann ist die Näherung nicht länger gültig, und die Gesetze nehmen eine andere Form an. Beispiele werden im Verlauf dieses Kapitels vorgestellt.

Dies bedeutet, dass viele physikalische Gesetze, die im makroskopischen Bereich gelten, in dieser Form nicht mehr gültig sind, wenn es in den Nanometerbereich geht. Infolgedessen unterscheiden sich auch die Eigenschaften von Nanomaterialien deutlich von denen makroskopischer Körper, wie im Verlauf dieses Kapitels erläutert wird.

Die Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Materialien und Körpern, wenn eine oder mehrere Dimensionen im Nanometerbereich liegen, können auf insgesamt vier Ursachen zurückgeführt werden:

- Je kleiner die Dimensionen einzelner Strukturen sind, desto größer ist das Oberflächen/Volumen-Verhältnis. Die Bedeutung dieses relativ einsichtigen Effekts darf auf keinen Fall unterschätzt werden.
- Je kleiner ein Objekt ist, desto mehr Objekte kann man auf einer gegebenen Fläche bzw. in einem gegebenen Volumen unterbringen.
- Die klassische Physik benutzt vielfach Näherungen, in denen die entwickelten Gleichungen nur gelten, wenn die Dimensionen eines Körpers einen bestimmten Wert überschreiten, der sich als kritische Länge darstellen lässt. Wenn die Dimensionen im Nanometerbereich liegen, sind diese Näherungen vielfach nicht mehr gültig. Daraus ergeben sich zum Teil drastische Änderungen der

Eigenschaften von Nanomaterialien, die im Verlauf dieses Kapitels diskutiert werden.

- Wenn man es mit Strukturen im Nanometerbereich zu tun hat, kann man die Quantenmechanik nicht außen vor lassen. Je kleiner die Objekte sind, desto mehr spielen quantenmechanische Effekte eine Rolle.

Um es noch einmal schlagwortartig zusammenzufassen: Im Nanometerbereich können drastische Änderungen der Eigenschaften von Materialien auftreten. Dafür sind im Wesentlichen folgende Gründe verantwortlich: Erhöhung des Oberflächen/Volumen-Verhältnisses, Platzersparnis, Unterschreitung kritischer Längen und die Quantenmechanik.

Die Auswirkungen dieser veränderten Bedingungen auf Körper im Nanometerbereich und damit auf Materialien mit Nanometerabmessungen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels ausführlich diskutiert.

### 2.2.1 Der Einfluss der Oberfläche

Einer der wichtigsten Effekte, die auftreten, wenn es um Nanoobjekte geht, ist die drastische Änderung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen. Eine wichtige Maßeinheit in diesem Zusammenhang ist die spezifische Oberfläche  $A_s$ , also die Oberfläche pro Masseneinheit. Geht man von kugelförmigen Partikeln mit dem Radius  $r$  aus, so ergibt sie sich zu:

$$A_s = \frac{4\pi r^2}{m} \quad (2.1)$$

Auf der andern Seite lässt sich die Masse  $m$  schreiben als

$$m = \rho \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2.2)$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte des Materials. Setzt man dies ineinander ein, so folgt:

$$A_s = \frac{3}{\rho r} \quad (2.3)$$

Für ein gegebenes Material ist die spezifische Oberfläche also umgekehrt proportional zum Radius der Partikel.

Das Verhältnis Oberfläche/Volumen nimmt drastisch zu, wenn man in den Nanometerbereich gelangt. Beeindruckend ist vielleicht das folgende Beispiel: Bei einem Teilchendurchmesser von 1 nm und einer Atomgröße von 0,15 nm befinden sich 60 % der Atome an der Oberfläche. Beträgt die Teilchengröße hingegen 100 nm, ist der Anteil der Oberflächenatome hingegen 0,6 % (siehe auch Aufgabe 2.3). Diese Oberflächenatome sind in der Lage, chemische Bindungen einzugehen und beispielsweise andere Elemente anzulagern, sodass chemische Effekte eine immer wichtigere Rolle spielen, je kleiner die Teilchen sind. Dies bedeutet auch, dass man sehr viel mehr Spezies an ein Material mit einer Nanostruktur anlagern kann als an Standardmaterialien. Dieser Aspekt wird im Laufe des Buchs noch häufig eine Rolle spielen.

### 2.2.2 Platzersparnis

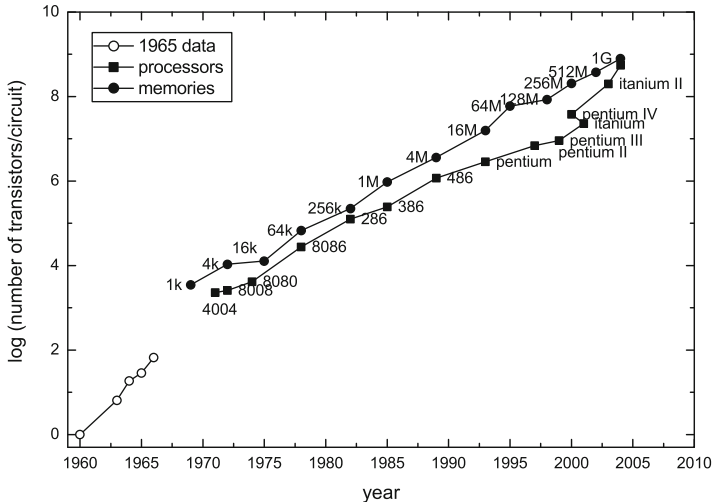
Ein weiterer Effekt, der eine große Rolle spielt, wenn man es mit Objekten im Nanometerbereich zu tun hat, ist der der Platzersparnis. Dieser Aspekt kann nicht hoch genug angesiedelt werden. Mit anderen Worten: Je kleiner ein Objekt ist, desto mehr Objekte kann man auf einer vorgegebenen Fläche oder in einem vorgegebenen Volumen unterbringen. Dies ist die treibende Kraft hinter der modernen Halbleitertechnologie und auch den modernen Speichertechnologien.

1965 machte Gordon Moore, einer der Mitbegründer der Firma Intel, die folgende Vorhersage: Wenn sich die Halbleitertechnologie finanziell lohnen soll, muss sich die Zahl der auf einem Halbleiterchip befindenden Elemente (Transistoren) alle 1,5 Jahre verdoppeln. Dies ist als Moore'sches Gesetz bekannt [10]. 1965 konnte Moore nur auf wenige Daten aus den frühen 60er-Jahren zurückgreifen (Abb. 2.2). Erstaunlicherweise hat sich seine Voraussage bis heute bewahrt (d. h. über 50 Jahre).<sup>1)</sup> Interessanterweise begründete er diese Vorhersage nicht allein mit physikalischen oder wissenschaftlichen Argumenten, sondern gleichermaßen mit wirtschaftlichen Aspekten. Moores Argumentation war in etwa: Um wirtschaftlich erfolgreich zu bleiben, muss die Halbleitertechnologie die Bauelemente verkleinern. Allerdings erfordert diese Verkleinerung auch Investitionen in neue Technologien, die zudem immer höher werden. Die von Moore vorhergesagte Zeitspanne von 1,5 Jahren für die Verdopplung der Strukturichte auf einem Chip stellt dabei einen Kompromiss aus dem zu erwartenden Gewinn durch die Erhöhung der Anzahl an Bauelementen und den damit verbundenen Kosten dar. Wie Abb. 2.2 zeigt, war das Moore'sche Gesetz bis 2005 gültig und wird auch, nach allen Informationen, über die ich verfüge, heute noch erfüllt.<sup>2)</sup> Dieser Aspekt wird in Kapitel 3 weiterverfolgt.

Das Moore'sche Gesetz ist natürlich kein Gesetz im klassischen physikalischen Sinn, sondern eine Vorhersage. Vermutlich hat es sogar selbst dazu beigetragen, die Entwicklung der Halbleitertechnologie voranzutreiben. Es gab allen Beteiligten eine Zeitvorgabe, was in den nächsten 1,5 Jahren erreicht werden muss. In einem gewissen Sinn kann man von einer sich selbst erfüllenden Prophezeiung sprechen.

Aus Abb. 2.2 geht hervor, dass bis etwa 2005 das Moore'sche Gesetz genau erfüllt wurde. Es ist aber auch klar, dass dies mit den Mitteln der Standardsiliziumtechnologie, auf der die Halbleitertechnologie auch heute noch beruht, nicht sehr viel länger der Fall sein kann. Dies ergibt sich direkt aus den in diesem und den folgenden Kapiteln dargestellten Zusammenhängen.

- 1) Die Daten in der Abbildung stammen von einer Internetseite von Intel, die der Autor 2008 gefunden hat. Leider konnte ich keine exakten Daten für die letzten etwa 10 Jahre finden, aber allen Informationen zufolge, über die ich verfüge, wird das Moore'sche Gesetz auch heute noch erfüllt.
- 2) Der gegenwärtige Stand der Halbleitertechnologie und die neuesten Prognosen über zukünftige Entwicklungen lassen sich auf der Webseite „International Technology Roadmap for Semiconductors“ (ITRS) verfolgen, die von einem Gremium internationaler Experten der Halbleitertechnologie herausgegeben wird [5].



**Abb. 2.2** Das Moore'sche Gesetz zur Entwicklung der Halbleitertechnologie.

- Die Halbleitertechnologie beruht auf einem in Kapitel 3 erläuterten Top-down-Verfahren, dessen wichtigstes Arbeitsmittel die Fotolithografie ist, die ausführlich im nächsten Kapitel erläutert wird. Dabei erfolgt die Strukturierung mittels optischer Verfahren. Wie in Kapitel 4 erläutert wird, ist das Auflösungsvermögen optischer Verfahren auf etwa  $1/4$  der benutzten Wellenlänge beschränkt. Heutzutage werden fotolithografische Prozesse bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$  durchgeführt, also im tiefen Ultraviolett. Aus physikalischen Gründen kann diese Wellenlänge nicht weiter verkleinert werden.  $193/4 \text{ nm} = 48,3 \text{ nm}$ ; daher sollte die Grenze der Fotolithografie mit dieser Wellenlänge bei etwa  $50 \text{ nm}$  erreicht sein. Tatsächlich werden heute mithilfe von Tricks Strukturen mit Minimalabmessungen von  $22 \text{ nm}$  erreicht. Es ist allerdings auch klar, dass man diese Tricks nicht bis ins Unendliche fortsetzen kann.
- Je kleiner die Strukturen, desto mehr spielen unerwünschte Nebeneffekte eine Rolle. Dazu zählen unter anderem Tunnelströme, Streukapazitäten und Einflüsse benachbarter Bauelemente (deren Abstände ständig geringer werden).
- Je mehr Elemente sich auf einem Chip befinden, desto größer ist die beim Betrieb anfallende Wärme. Daher wächst mit zunehmender Verkleinerung das Problem der Wärmeabfuhr.
- Schließlich spielt auch noch die Physik bzw. die Quantenmechanik eine Rolle. Wenn die Strukturen nur noch einige Nanometer groß sind, funktionieren die Bauelemente nicht mehr so, wie man es vom Mikrometerbereich her kennt (siehe unten).

Andererseits kann man die Physik im Nanometerbereich auch für neue Bauelemente ausnutzen, etwa die Tunneldiode, den Einelektronentransistor sowie Quantenpunkte und Quantendrähte. Eine detaillierte Diskussion dieser Bauele-

mente geht aber weit über den Rahmen dieses Buchs hinaus (obwohl Quantenpunkte beispielsweise weiter unten vorgestellt werden).

Eine weitere Anwendung, in der Platzersparnis eine wesentliche Rolle spielt, ist die Speicherung von Daten. Gerade in diesem Bereich hat es im letzten Jahrzehnt enorme Fortschritte gegeben. Auf die physikalischen Hintergründe wird weiter unten in diesem Kapitel eingegangen. An dieser Stelle reicht es, darauf hinzuweisen, dass mittlerweile der Platz zur Speicherung eines Bits deutlich im Nanometerbereich liegt (siehe auch Aufgabe 2.4).

### 2.2.3 Kritische Längen

Die Eigenschaften eines Festkörpers können sich erheblich ändern, wenn seine Dimensionen (oder die Dimensionen der ihn bildenden Bestandteile), die sogenannten Größenparameter, kleiner als bestimmte kritische Längen werden, die mit diesen Eigenschaften verbunden sind.

Dies kann anhand eines einfachen Beispiels erläutert werden: Ferromagnetische Materialien bestehen üblicherweise aus Domänen, in denen die Magnetisierung einheitlich ausgerichtet ist, den sogenannten Weiss'schen Bezirken. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, richten sich die Magnetisierungen der Domänen so aus, dass alle die gleiche Magnetisierungsrichtung besitzen. Macht man den Körper immer kleiner, kann er allerdings unterhalb eines kritischen Domänen-durchmessers aus energetischen Gründen nur noch eine Domäne beinhalten. Das Nanopartikel ist nicht länger ferromagnetisch, sondern superparamagnetisch. In diesem Fall ist der Domänen-durchmesser der Größenparameter, der kritische Domänen-durchmesser die kritische Länge. Ein Superparamagnet hat den Vorteil, dass er zwar eine hohe Magnetisierung besitzt, aber keine Remanenz (d. h., die Magnetisierung ohne äußeres Feld ist gleich null).

Tabelle 2.1 fasst einige dieser kritischen Längen zusammen. Die wichtigsten dieser Längen und die aus ihnen folgenden Materialeigenschaften werden im Folgenden näher betrachtet.

#### 2.2.3.1 Elektrische und elektronische Eigenschaften

Im Zusammenhang mit den elektronischen Eigenschaften von Nanomaterialien sind vor allem die Elektronenwellenlänge und der Bohr'sche Exzitonradius als kritische Längen zu nennen. Für die Elektronenwellenlänge  $\lambda_e$  gilt (siehe auch Kapitel 4):

$$\lambda_e = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot E}} \quad (2.4)$$

Dabei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse und  $E$  die Elektronenenergie. Im Falle von Halbleitern besitzen die Elektronen Energien in der Nähe der Fermienergie. Hier ist also die entscheidende Größe die sogenannte Fermiwellenlänge, also  $\lambda_F = \lambda_e(E_F)$ .