



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

NACHRICHTEN



Jahrgang 37 • 1-2/2005

Nanotechnologie

**Im Inhaltsverzeichnis verwendete
Abkürzungen:**

IMF	Institut für Materialforschung
INT	Institut für Nanotechnologie
ITAS	Institut für Technik- folgenabschätzung und Systemanalyse
ITC	Institut für Technische Chemie
ITG	Institut für Toxikologie und Genetik
NanoMat	Netzwerk für Materialien der Nanotechnologie
NANOMIKRO	Programm Nano- und Mikrosysteme

Herausgeber:

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640 · 76021 Karlsruhe
Telefon 07247 82-0

Redaktion:

Dr. Joachim Hoffmann

Redaktionsbeirat:

Prof. Dr. J. Blümer, IK-IEKP
Dr. W. Breitung, IKET
Prof. Dr. E. Dinjus, ITC-CPV
Dr. K. Gompper, INE
Dr. J. Gspann, IMT
Dr. G. Metzsig, FTU
Dr. W. Pfleging, IMF-I
Prof. Dr. U. Schurath, IMK (Vorsitzender)
Dr. K.-F. Weibezahn, IMB

Layout, Grafik und Satz:

Stolz Grafisches Atelier · Karlsruhe

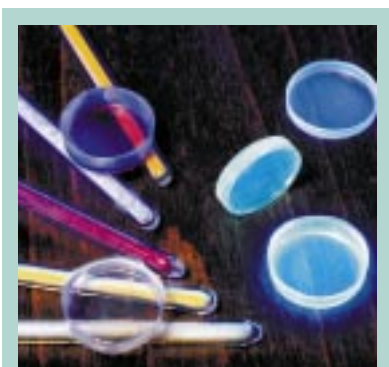
Druck:

Wilhelm Stober GmbH · Eggenstein

Nachdruck mit Genehmigung des
Forschungszentrums Karlsruhe GmbH
unter Nennung der Gesellschaft und
des Autors gestattet. Beleg erbeten.

Die NACHRICHTEN
können kostenlos über die
Hauptabteilung Bibliothek und Medien
des Forschungszentrums bezogen
werden.

Printed in the Federal Republic of
Germany



Fluoreszierende Nanopartikel leuchten unter UV-Licht in verschiedenen Intensitäten und Farben. Die mehrschichtigen Partikel wurden mit dem im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten Mikrowellen-Plasmaverfahren hergestellt (siehe den Beitrag von D. V. Szabó et al. auf S. 64).

Inhalt / Contents

■ Status und Perspektiven im Programm Nanotechnologie 7 Status and Perspectives of the Programme Nanotechnology

N. Fabricius, NANOMIKRO

Nanotechnology is assumed to be one of the most important key technologies of the 21st century. Sales related to nanotechnology influenced products is expected between 350 and 1100 Billion Euros in 2015. The programme nanotechnology is intended to support industry by fundamental research and transfer scientific results into applications and the industrial reality. Basically the programme is active in two important areas of nanotechnology: Molecular electronics and nanomaterial research. An important part of the future strategy of the programme is the merger with the programme microsystems technology and the increasing incorporation of biological aspects. Following the suggestions of the evaluation committee it is planned to build up “a state of the art nanofabrication”.

■ Nur vom Feinsten: Nanokristalline Keramik 12 Only the Finest: Nanocrystalline Ceramics

H. Hahn, INT; H. Sieger, INT und Gemeinschaftslabor Nanomaterialien (Forschungszentrum Karlsruhe/TU Darmstadt); M. Winterer, Universität Duisburg-Essen

Nanocrystalline ceramics exhibit a wide range of interesting properties and potential for applications due to their unique microstructure. Large surface areas, nanometer-sized grains and metastable phases are critical features determining the properties of nanocrystalline ceramics. In the present article, several synthesis methods, results of microstructural characterization and properties are presented.

■ Theorie des Elektronentransportes durch molekulare Drähte 19 Theory of Electron Transport through Molecular Wires

F. Evers, A. D. Mirlin, D. G. Polyakov, P. Wölfle, INT und Institut für Theorie der kondensierten Materie der Universität Karlsruhe

The ultimate miniaturization of electronic circuits will be based on elements consisting of single molecules. The theory of electron transport in molecular circuits requires the development of new concepts and methods. We describe some of the results on molecular electronics obtained at the INT. Some remaining challenges and open questions are also addressed.

■ Einzelmolekülkontaktierung als Grundlage nanoelektronischer Schaltungen

24

Single-molecule Contacts as a Basis for Nano-electronic Circuits

M. Elbing, J. U. Würfel, M. Di Leo, H. B. Weber, M. Mayor, INT

The concept of “molecular electronics” that envisages the use of single molecules as smallest building blocks might help to further push the limit of miniaturisation of electronic devices and offers the possibility of low-cost production. Different organic molecular structures have been designed, synthesised and investigated using a mechanically controlled break-junction. A molecular contact of a molecule with disturbed π -conjugation shows the characteristics of a tunnelling barrier. Furthermore, the influence of light on the current-voltage characteristics of single-molecule devices has been studied.

■ Ladungsinduzierte Dehnung metallischer Nanostrukturen

30

Charge-induced Strain in Metal Nanostructures

J. Weissmüller, D. Kramer, INT

Nanostructured materials exhibit a very large ratio of surface to volume. It is thus possible to affect their macroscopic properties by modifying the surface atomic or electronic structure. Specifically, the surfaces can be charged, and the local properties at the surface varied reversibly thereby. This concept, proposed by scientists at the Institute of Nanotechnology, has led to the development of a new type of functional material, nanoporous metals that expand and contract reversibly as a function of the electric potential. Their performance is comparable to commercial actuator materials.

■ Synthese und Eigenschaften nanoskaliger Legierungsstrukturen

35

Synthesis and Properties of Nanoscale Alloy Structures

G. Wilde, P. Bunzel, Y. Lei, H. Rösner, J. Weissmüller, INT

Advanced design of materials properties necessitates the application of multiphase concepts to allow tuning of the microstructure such that the desired properties are achieved. Though well established for conventional materials, the development of an appropriate theoretical framework and experimental synthesis techniques for nanoscale structures consisting of multiple constituent phases is just at the beginning. However, promising first steps indicate future directions for nanoscale alloy design based on the concurrent development of new theoretical concepts and advanced synthesis procedures.

■ Trennung metallischer von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren

40

Separating Metallic from Semiconducting Carbon Nanotubes

R. Krupke, F. Hennrich, INT

The advancing microelectronic miniaturisation and the increasing production costs require the development of new electronic devices on the nanometer scale. Carbon nanotubes are promising candidates to be used in a future nanoelectronic due to their exceptional electronic and mechanical properties. Carbon nanotubes exist as metallic and semi-conducting modifications and for applications it is essential to separate them from the mixed raw material. In this article we explain the principle of the first nanotube separation method based on dielectrophoresis.

■ Photonische Kristalle

45

Photonic Crystals

C. Becker^{1,3}, M. Deubel^{1,2,3}, C. Enkrich^{1,2,3}, G. von Freymann^{1,3}, M. Hermatschweiler^{2,3}, T. Kuhn², S. Linden^{1,3}, D. Meisel^{1,3}, T. Sünner^{2,3}, M. Wegener^{1,2,3}

¹INT; ²Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH); ³DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN)

Three-dimensional Photonic crystals can act like “semiconductors for light”. We present two complementary and compatible techniques, namely holographic lithography and Laser Direct Writing, which allow for the rapid, flexible and cheap fabrication of high quality three-dimensional Photonic crystals for the near infrared and the visible. The polymer templates are characterized with different methods and the results are compared with theory.

■ Wasserstoffspeicherung in Nanomaterialien

52

Hydrogen Storage in Nanomaterials

M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, A. Léon, INT

The article gives an overview of the activities related to the development of nanocrystalline aluminum hydrides as hydrogen storage materials. A multidisciplinary approach is being pursued by the institute and has already proved to be effective in handling the complex field of hydrogen storage materials. In the development of hydrogen exchange kinetics, the recharging times reached by the currently best hydrogen carrier already exceed the US-DoE targets for 2015. However, further essential breakthroughs are necessary for the materials being applied in high-performance applications, such as fuel cell-powered automobiles.

■ **Kubische Bornitridschichten – Ein Durchbruch mit Hilfe der Nanotechnologie**
Cubic Boron Nitride Thin Films – A Breakthrough with Nanotechnology

59

S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, IMF

Nano-scale, multi-functional, superhard, cubic boron nitride coatings with low residual stresses can be successfully produced by r.f. magnetron sputtering. Tailored coating constitution and characteristics from this deposition technique was achieved through an effective control of energy and flux of plasma particles and hence of various critical nanometer scaled surface processes as well as applying innovative growth concepts. A novel concept was developed, which allowed 2 µm thick oxygen-containing c-BN with low compressive stress to be grown on top of a coating system initiated with a B-rich base layer followed by a nucleation layer with gradient chemical composition. According to the underlying principles, the presented universal coating concepts can be applied as well to all other PVD and even PECVD techniques.

■ **Leuchtende Zwerge: Nanocomposite mit besonderen Eigenschaften**
Glowing Dwarfs: Nanocomposites with Special Properties

64

D. V. Szabó, S. Schlabach, C. Lellig, IMF

Nanocomposite particles made of an oxide core and a polymer shell, or of an oxide core, a lumophore interlayer and a protecting polymer shell on the outside, exhibit remarkable luminescence properties. In the first case luminescence is generated by the absorption of UV-quanta in the ceramic core and transmission to the interface ceramic/polymer where carbonyl-groups are responsible for luminescence. In the latter case the luminescence is due to the interaction between lumophore, ceramic, and polymer, respectively. With this concept it is possible to realise materials with combined properties, such as super-paramagnetic luminescent nanoparticles.

■ **Nanometalle auf Biomolekülen**
Nanometals on Biomolecules

69

S. Behrens, W. Habicht, ITC; E. Unger, Institut für Molekulare Biotechnologie, Jena

Combining biomolecular components with inorganic materials is promising for the synthesis of new nanomaterials. In this article we address the synthesis of metal nanostructures by using polymorphic tubulin assemblies as a template. When the biotemplate is coupled to an appropriate chemical reaction, different metal / protein structures are produced, ranging from ordered arrays of small metal nanoparticles to continuous metal nanowires and nanoring systems.

■ **Nanomineralogie – Low-Cost-Nanotechnologie der Zukunft**
Nanomineralogy – Low-cost Technology of the Future

74

P. G. Weidler, R. Nüesch, ITC

Clay minerals and hydroxides are the most abundant minerals on the Earth's surface. Most of these minerals have a particle size in the nanometer range and may be considered as nanoparticles. The overall objective is to use the existing feedstock as an unlimited source of low-cost nanominerals. The current research fields of the Nanomineralogy at the ITC-WGT are nanomineral extraction and the investigation of structural properties and interaction with other systems, e.g. polymers, as well as self-ordering phenomena. This research group was established in early 2001 by a cooperation of universities, research facilities, and partners from industry.

■ **Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie**
Technology Assessment for Nanotechnology

79

T. Fleischer, ITAS

Nanotechnology is among the most prominent emerging technologies. It potentially enables numerous innovations and raises great expectations. At the same time, its opportunities and risks are subject of an extensive public debate. Technology Assessment, an analytical framework for the comprehensive evaluation of the development and application of technology and its interrelationship with societal change, offers deeper insights into these processes. At the same time, Technology Assessment of nanotechnology is confronted with several specific methodical challenges.

■ **Nanonoxen: Aufnahme, Transport und Toxizität von Nanoteilchen**
Nanonoxes: Nanoparticle Uptake, Transport and Toxicity

83

J. M. Wörle-Knirsch, H. F. Krug, K. Kern, S. Diabaté, ITG

Nanotechnology has become one of the fastest growing scientific and economic fields in the past years. It is about creating, inventing and applying structures that are of tiniest size (between 1 and 100 nm) bringing new powerful features to known materials and opening the door for creating novels. As nanotechnological inventions are almost made every day and many products have already entered the market a strong need for toxicological studies exists. Therefore the department of environmental toxicology at the Forschungszentrum Karlsruhe is focussing on nanoparticle intoxication in human lung cell lines to rule out negative impacts of these fascinating particles.

■ **Bildung von Nanopartikeln in Flammen und Mikrowellenplasma – Messungen mit einem Partikelmassenspektrometer und numerische Simulation**

89

Formation of Nanoparticles in Flames and in Microwave Plasma – Measurement by Particle Mass Spectrometry and Numerical Simulation

H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, ITC

The properties and the material value of nanoparticles depend decisively on the particle size distribution. To determine on-line the size distributions in the nanometer range, a particle mass spectrometer was developed. The novel instrument measures charged nanoparticles starting at 10^9 cm^{-3} in the range of 0.3 - 50 nm. The measurement of soot and metal oxide particles in flames and microwave plasma and the development of a corresponding model calculation enable the efficient clarification of particle formation mechanisms.

■ **Fünf Jahre NanoMat: Das Kompetenznetz für Materialien der Nanotechnologie knüpft den Kontakt zur Industrie**

96

Five Years of NanoMat: The Competence Network Establishes Business Relations

R. Hedderich, NanoMat

Nanotechnology research involves the investigation of substances or components, where the characteristic unit scale length lies under that of 100 nm. The smallness of size results in novel properties which are of interest in many technical processes. Nanotechnology has a high innovative potential and a good chance of becoming one of the key technologies of the 21st century. Within NanoMat 26 partners coordinate their research programmes. The theme of the research is "Synthesis and investigation of nanostructured metals and ceramics, and investigation of the materials and applications which result from their nanoscale nature." Close cooperation within the NanoMat network enables the abilities of the partners to be interlinked so that projects can be carried out in continuous and interdisciplinary way from the preliminary research stage through to the transfer to economically viable products.

Status und Perspektiven im Programm Nanotechnologie

N. Fabricius, NANOMIKRO

Einleitung

Die Nanotechnologie gilt allgemein als eine der wichtigsten Querschnittstechnologien des 21. Jahrhunderts. Sie umfasst alle technologisch relevanten Wissensgebiete, die sich mit nanoskaligen Objekten befassen. Damit ist Nanotechnologie ein Sammelbegriff für eine breite Auswahl an Einzeltechnologien, die sich mit Strukturen und Prozessen auf der Nanometerskala beschäftigen. Dazu gehören die Herstellung, Charakterisierung und Anwendung von Strukturen, molekularen Bausteinen und verfahrenstechnisch veränderten klassischen Materialien, wenn mindestens eine kritische Dimension oder Fertigungstoleranz unter 100 nm liegt. Auch wenn diese Grenze relativ willkürlich ist, so ist doch klar, dass damit Details des atomaren und molekularen Aufbaus der Materie von Bedeutung sind und neuartig auftretende Eigenschaften und Funktionalitäten nur mit den Gesetzen der Quantenmechanik vollständig zu beschreiben sind.

Objekte der Nanotechnologie sind neben lithographisch hergestellten Oberflächenstrukturen auch Nanopartikel und nanokristalline Materialien, die unter Verwendung physikalischer und chemischer Methoden aus klassischen Materialien hergestellt wurden. Die Verfahren dazu sind vielfältig und reichen von der Abscheidung nanoskaliger Partikel aus der Gasphase bis hin zur Herstellung von Nanopulvern durch verfahrenstechnische Bearbeitung fester Materialien. Dabei kommt man in Bereiche, in denen

Materialeigenschaften wegen der extremen Oberflächen/Volumen-Verhältnisse mehr durch äußere und innere Grenzflächen als durch Volumeneigenschaften bestimmt werden. Auf diese Weise werden funktionelle Materialien und Strukturen geschaffen und für die technische Anwendung erschlossen, die in der Natur nicht vorkommen. Darüber hinaus eröffnet die Fähigkeit zur Manipulation einzelner Atome, Moleküle und komplexer Nanostrukturen wie z.B. Kohlenstoff-Nanoröhrchen die Möglichkeit, auf Nanoebene konstruktiv tätig zu werden und völlig neue Systemkomponenten herzustellen. Der Nanotechnologie zugerechnet werden auch die Entwicklung der Werkzeuge zur Strukturierung, Manipulation von Molekülen und Charakterisierung von Nanoobjekten.

Besondere Faszination, insbesondere auch in der öffentlichen Diskussion, üben Visionen zur Konstruktion komplexer Maschinen (Nanoroboter) aus einzelnen Atomen und Molekülen aus, wie sie z.B. in dem 1986 erschienenen Buch „Engines of Creation“ von Eric Drexler beschrieben werden. Diesen Visionen steht ein Großteil der in der nanotechnologischen Forschung arbeitenden Wissenschaftler kritisch gegenüber. Viele bezweifeln, dass es möglich sein wird, die dort beschriebenen Verfahren der molekularen Fertigung jemals zu realisieren. Als Argument wird angeführt, dass die Herstellung von Nanomaschinen wegen der großen Anzahl der zu bewegendenden Atome zu aufwendig sei, um technisch realisiert werden zu

können. Außerdem wird oft darauf hingewiesen, dass grundsätzliche physikalische Gesetzmäßigkeiten, wie die Heisenbergsche Unschärferelation oder das thermische Rauschen, die Konstruktion solcher Maschinen grundsätzlich verbieten. Andererseits hat das bisher aber noch niemand schlüssig bewiesen und gerade die belebte Natur zeigt, wie präzise komplexe Prozesse auf der Mikrometer- und Nanometerskala ablaufen können. Daher rechtfertigt das enorme Potential die Forschung auf diesem Gebiet, wenn dabei die Grenze zwischen realistischen Visionen und Science Fiction beachtet wird.

Es werden heute Forschungsgebiete der Nanotechnologie zugerechnet, die schon seit Jahrzehnten in der Physik, Chemie und Biologie bearbeitet werden. Daraus könnte man schließen, dass versucht wird, Nanotechnologie als Trendwort zur Steigerung der förderpolitischen oder wirtschaftlichen Attraktivität klassischer Forschungsgebiete auszunutzen. Tatsächlich hat aber die Etablierung der Nanotechnologie als eigenständiges Forschungsthema zu einer neuen Qualität der Forschung geführt. Die auf der Nanometerskala verschwimmenden Grenzen zwischen den klassischen Disziplinen Physik, Chemie und Biologie haben ein neues interdisziplinäres Forschungsgebiet entstehen lassen, dessen Bedeutung für die zukünftige Entwicklung der Volkswirtschaften heute noch nicht abzusehen ist. Dieses Potential zu erschließen, ist ein vorrangiges Ziel der Nanotechno-

logie. Dazu müssen zunächst die Prinzipien des Nanokosmos verstanden werden, um die Basis für die Umsetzung in neue technische Anwendungen zu schaffen. Erst wenn aus dem Einsatz von Nanotechnologie in neuen oder verbesserten Produkten zusätzlicher Nutzen für den Endverbraucher entsteht, werden sich die Investitionen in die Nanoforschung in wirtschaftlichen Erfolg umsetzen lassen.

Wirtschaftliche Bedeutung der Nanotechnologie als Querschnittstechnologie

Ihrem Charakter als Querschnittstechnologie entsprechend hat die Nanotechnologie einen großen Einfluss auf nahezu alle wichtigen Wirtschaftszweige. Auch wenn es mittelfristig für den Endverbraucher keine reinen Nanoprodukte geben wird, so werden doch die Eigenschaften und Funktionalitäten vieler Produkte maßgeblich durch Ergebnisse der Nanoforschung beeinflusst. Nach einer Studie der Nano Business Alliance aus dem Jahr 2001 wird bis 2015 ein Weltmarktvolumen von 1.100 Mrd. € erwartet. Die konservativere Betrachtungsweise von DG Bank und VDI extrapoliert bis 2015 zeigt immerhin noch ein Volumen von 350 Mrd. €. Wahrhaft beeindruckende Zahlen. Die großen Unterschiede bei den Prognosen sind nicht zuletzt darauf zurückzuführen, dass hier eine unterschiedliche Wertung des Einflusses der Nanotechnologie auf Produktumsätze vorliegt. Die Botschaft ist aber klar: Wer heute nicht in Nanoforschung investiert, wird morgen

mit seinen Produkten nicht mehr am Weltmarkt bestehen können. Es ist daher nicht erstaunlich, dass alle westlichen Industriestaaten die Nanoforschung mit hohem Aufwand fördern. In Europa waren das 2004 740 Mio.€, davon 290 Mio.€ allein in Deutschland. Zum Vergleich: Die USA und Japan förderten die Nanotechnologie mit umgerechnet 850 Mio.€ bzw. 800 Mio.€ (Quelle VDI). Dahinter steckt die Erkenntnis, dass Arbeitsplätze in den westlichen Industrieländern zukünftig vor allem in den Wirtschaftszweigen entstehen, in denen langfristig angelegte Forschungsaktivitäten für die Entwicklung innovativer Produkte genutzt werden und gleichzeitig ein hoher Anspruch an die technologischen Fähigkeiten in der produzierenden Wirtschaft gestellt wird.

Das Programm Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe

Keimzelle des Programms Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe war das Institut für Nanotechnologie, gegründet am 11.6.1998. In einer bemerkenswerten Aufbauleistung konnte erreicht werden, dass der Vorstand des Forschungszentrums bereits ein Jahr nach der Institutsgründung dem Aufsichtsrat berichten konnte, dass „das Institut für Nanotechnologie mit 41 Mitarbeitern voll arbeitsfähig ist“. Eine Besonderheit ist die enge Vernetzung des Instituts mit nahe gelegenen Universitäten. Die Vernetzung wurde durch die Installation weiterer Arbeitsgruppen er-

reicht, die unter der Geschäftsführung eines hauptamtlichen Institutsleiters von hervorragenden Wissenschaftlern dieser Universitäten geleitet werden. In den folgenden Jahren wurde der Ausbau des Instituts konsequent fortgesetzt und in das Programm Nanotechnologie weiterentwickelt. Auch heute noch bildet das Institut für Nanotechnologie die Basis der nanotechnologischen Forschung im Forschungszentrum Karlsruhe. Mittlerweile tragen neben dem Institut für Nanotechnologie weitere acht Institute, die sich mit nanotechnologischen Fragestellungen beschäftigen, mit insgesamt etwa 155 Mitarbeitern zum Programm Nanotechnologie bei. Die Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die Themen „Elektronentransport in nanoskaligen Systemen“ und „Nanostrukturierte Materialien“.

Das ProgrammtHEMA „Elektronentransport in nanoskaligen Systemen“ beschäftigt sich insbesondere mit der Wechselwirkung zwischen molekularen Bausteinen und elektrischen Festkörperkontakten. Durch Design von Molekülen, Clustern und komplexeren Nanobausteinen (z.B. Kohlenstoff-Nanoröhrchen) mit maßgeschneiderten Eigenschaften können vielfältige neue Funktionen auf molekularer Ebene realisiert werden, die das Potential für zukünftige Anwendungen in nanoskaligen Systemkomponenten haben. Ziel der Arbeiten ist es, die Mechanismen des Ladungstransports durch Moleküle einschließlich der Festkörperkontakte zu verstehen, elektronische Eigenschaften durch Verwendung geeigneter Moleküle zu steuern

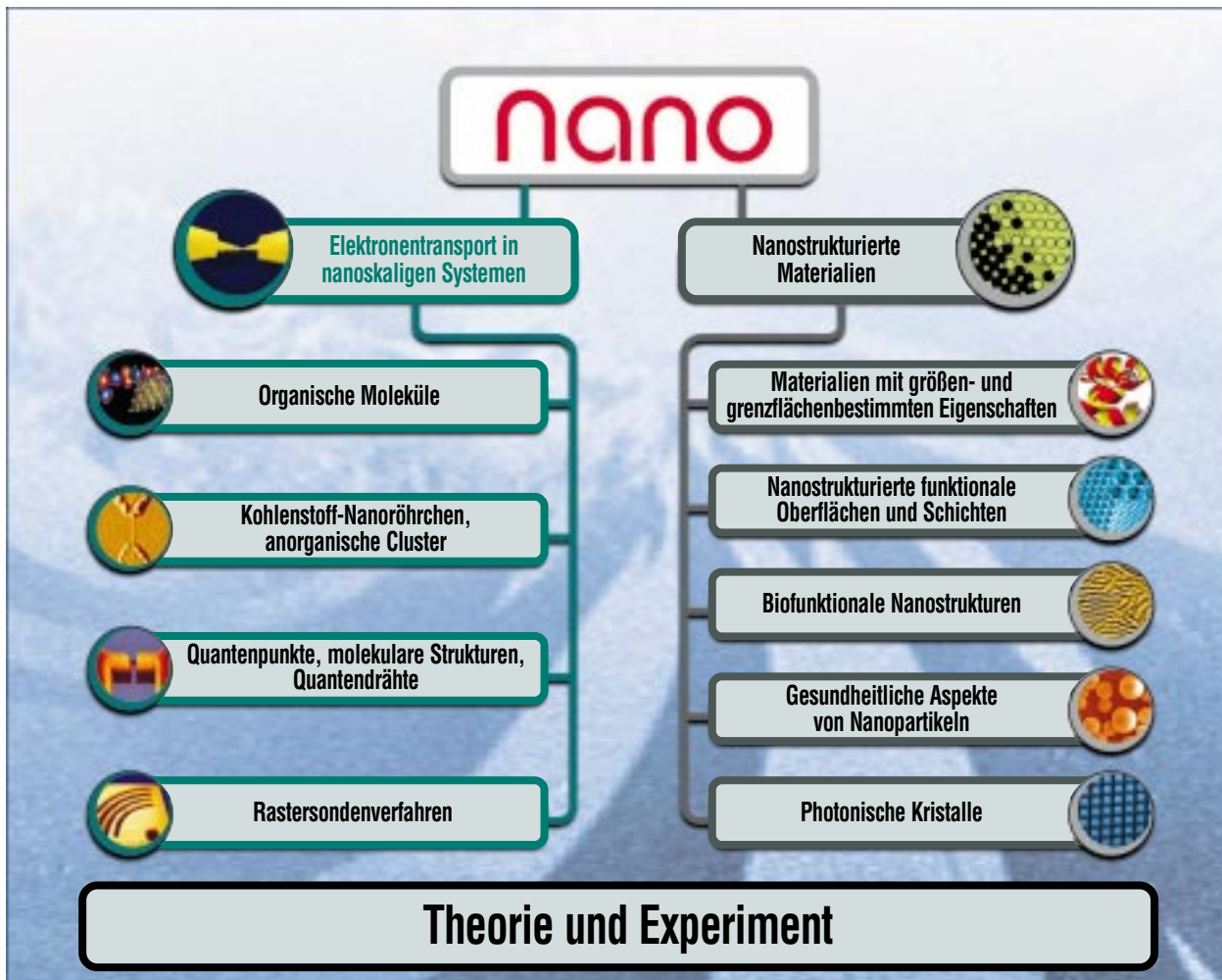


Abb. 1: Struktur des Programms Nanotechnologie.

und nanoelektronische Systemkomponenten mit gewünschten Eigenschaften zu realisieren. Die Untersuchung von Methoden zum „self assembling“ von Nanostrukturen, die Perfektion von Messmethoden zur Charakterisierung molekularer Bausteine und die Modellierung der untersuchten Systeme komplettieren das Thema.

Im Programmthema „Nanostrukturierte Materialien“ werden Materialien untersucht, die durch ihre Nanostruktur im Vergleich zu ihrer konventionellen Struktur neuartige technologische Eigen-

schaften haben. Ziel der Forschung innerhalb dieses Themas ist das vollständige Verständnis der Zusammenhänge zwischen Strukturgröße und Materialeigenschaften als Basis für die Modellierung und das Design von maßgeschneiderten Materialien, die in zukünftigen Nanoprodukten kommerziell genutzt werden können. Das sind z.B. Materialien mit herausragenden mechanischen, magnetischen, optischen und katalytischen Eigenschaften. Faszinierend ist die Möglichkeit, diese Eigenschaften durch Beeinflus-

sung der Elektronenstruktur über äußere elektrische Felder zu steuern. Voraussetzung für diese Forschung ist die Fähigkeit, entsprechende Materialien reproduzierbar herzustellen. Dazu werden innerhalb des Programms eine Vielzahl von Herstellungsprozessen für Nanopartikel, nanostrukturierte Metalle und Legierungen, molekulare Cluster, funktionale Moleküle und Beschichtungsverfahren für Oberflächen und Nanopartikel genutzt. Von großer Bedeutung ist die Weiterentwicklung von Verfahren zur

Herstellung von nanostrukturieren Materialien, der Charakterisierung ihrer Eigenschaften und die Untersuchung ihrer Zuverlässigkeit. Abgerundet wird das Thema durch technologiebegleitende Vorhaben zur Technikfolgenabschätzung und den gesundheitlichen Aspekten der Nanotechnologie.

In beiden Themenbereichen hat das Programm Nanotechnologie eindrucksvolle Forschungsergebnisse geliefert, was in den Begutachtungen im Rahmen der programmorientierten Förderung der Helmholtz-Gemeinschaft durch herausragende Beurteilungen bestätigt wurde. Eine Auswahl hervorragender Arbeiten aus beiden Themenbereichen wird im Rahmen von Einzelbeiträgen in diesem Heft dargestellt.

Entsprechend seiner Bedeutung als Querschnittstechnologie werden nanotechnologische Fragestellungen in mehreren Programmen innerhalb des Forschungsbereichs „Schlüsseltechnologie“ der Helmholtz-Gemeinschaft behandelt, wenn auch mit unterschiedlicher Grundausrichtung. Neben dem Programm „Nanotechnologie“ des Forschungszentrums Karlsruhe sind das die Programme „Informationstechnologie mit nanoelektronischen Systemen“ des Forschungszentrums Jülich und das Programm „Funktionale Werkstoffsysteme“ des GKSS-Forschungszentrums Geesthacht. Die Koordinierung der Arbeiten innerhalb des Lenkungsausschusses „Schlüsseltechnologie“ stellt sicher, dass identische Forschungsvorhaben nicht in mehreren Programmen gleichzeitig bearbeitet werden.

Überlappbereiche sind aber durchaus sinnvoll und erwünscht, wenn sichergestellt wird, dass sie in enger Kooperation bearbeitet werden.

Profilausbau des Forschungszentrums Karlsruhe im Bereich Mikro-Nano-Bio

Es gab durch die Gutachtergremien eine Reihe strategischer Empfehlungen, die als Grundlage für eine strukturelle Weiterentwicklung des Programms Nanotechnologie am Forschungszentrum Karlsruhe dienen. Dabei ist die Zusammenführung der Programme Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie die strategisch bedeutsamste Empfehlung der Gutachterkommissionen beider Programme. Es soll erreicht werden, dass durch den Einfluss der Mikrosystemtechnik eine Verstärkung des Anwendungsbezugs in der Nanotechnologie erfolgt. Das heute wissenschaftlich geprägte Programm Nanotechnologie soll sich dadurch zu einem technologisch geprägten Programm weiterentwickeln, ohne dass dabei die wissenschaftliche Qualität der Forschungsinhalte gefährdet wird. Das Programm Mikrosystemtechnik soll, unterstützt durch das Innovationspotential der Nanotechnologie, ergänzend zu den anwendungsorientierten Arbeiten wieder verstärkt wissenschaftlich basierte Themen aufgreifen. In beiden Teilprogrammen soll es einen großen Freiraum für die Bearbeitung ausschließlich grundlagenorientierter Fragestellungen geben. Auf diese Weise wird erreicht, dass die Mission der HGF, mit ihrer Forschung die Brücke

zwischen Grundlagenforschung und Anwendung zu schlagen, zukünftig noch besser erfüllt wird.

Die Gutachter haben darüber hinaus empfohlen, die interdisziplinäre Basis der Nanotechnologie durch stärkere Einbeziehung der Biologie zu erweitern. Dazu soll die biologische Forschung im Forschungszentrum Karlsruhe beitragen. Durch Fokussierung auf molekulare Phänomene an der Grenzfläche zwischen belebter und unbelebter Materie soll die exzellente biologische Kapazität des Zentrums eine unverzichtbare Dimension der Nanotechnologie erschließen. Dabei geht es u.a. um das wichtige Feld der Toxikologie von Nanopartikeln, die durch Grundlagenuntersuchungen der Wirkung von Nanopartikeln auf Zellen zu einem vertieften Verständnis geführt werden soll. Organisatorisch bedeutet das, dass auch Teile der Forschungsbereiche Umwelt und Gesundheit in die Umstrukturierung einbezogen werden. Das Ergebnis der Neustrukturierung stellt ein neues Schwergewicht in der Programmstruktur des Forschungszentrums dar und wird als wichtiges Standbein des Forschungszentrums eine breite Technologieplattform bereitstellen und weiterentwickeln. In zeitlich begrenzten anwendungsorientierten Flaggschiffprojekten soll der Nutzen der Technologie demonstriert werden, um sie dann in die industrielle Praxis zu transferieren.

Es ist geplant, die Zusammenführung aller Aktivitäten in zwei Schritten zu vollziehen. Im ersten Schritt werden die Programme Mikrosystemtechnik und Nano-

technologie zu einem Programm vereint. Dabei wird es erforderlich sein, nach dem formalen Zusammenschluss eine inhaltliche Diskussion der Programmt Themen zu führen, in der die Ergebnisse der Begutachtung der Programme zu berücksichtigen sind. So wird erwartet, dass die Verschmelzung der Programme entlang einer noch zu definierenden Roadmap erfolgt. Durch die Umsetzung dieser Empfehlung wird sichergestellt, dass alle beteiligten Wissenschaftler eine gemeinsame und abgestimmte Sichtweise der Zukunft entwickeln. Dazu gehören die erwarteten Trends innerhalb des Forschungsgebiets, Wechselwirkungen mit anderen Forschungsgebieten und die Identifikation neuer Forschungsaktivitäten und Anwendungen. Die Vorgehensweise unterstützt die Freisetzung von Synergien und verhindert die Zersplitterung der Ressourcen auf zu viele kleine Projekte.

In einem zweiten Schritt ist geplant, die restrukturierten Forschungsaktivitäten im Bereich der Biologie in das Programm zu integrieren. Von besonderer strategischer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang das neu gegründete Institut für Biologische Grenzflächen, in das Teile des Instituts für Instrumentelle Analytik und des Institutes für Medizintechnik und Biophysik eingebunden wurden. Damit dieses Institut seine Ausrichtung finden kann, ist die Integration der biologischen Forschungsaktivitäten in das Programm erst 2007 geplant. Trotzdem wird bereits jetzt eine enge Kooperation durch gemeinsame FuE-Projekte angestrebt.

Mikro-Nanofertigung

Die Gutachterkommission Nanotechnologie empfahl auch den Aufbau einer „Nanofertigung auf dem neuesten Stand der Technik“ zur Unterstützung der Forschungsaktivitäten innerhalb des Programms. Analog dazu wurde auch im Gutachten zur Mikrosystemtechnik ein „integriertes Konzept für Nanofertigung“ gefordert. Diese Anregungen werden kurz- und mittelfristig aufgegriffen. Das erfordert eine stärker anwendungsorientierte Arbeitsweise, durch die die Chancen zur Zusammenarbeit mit der Industrie und damit auch für die Anwendung der Ergebnisse verbessert werden sollen. Dazu bietet die bevorstehende Integration mit dem Programm Mikrosystemtechnik nicht nur technische, sondern auch methodische Chancen.

Das Forschungszentrum hat traditionell eine hohe Kompetenz im Bereich der Fertigungstechnik. Diese Stärke soll ausgebaut werden, indem vorhandene Fertigungstechniken darauf hin untersucht werden, ob Sie eine genügende Prozessstabilität haben, um in ein virtuelles Mikro-Nano-Fertigungszentrum (MNFZ) überführt zu werden. Abschließende Entscheidungen zu diesem Thema waren zum Zeitpunkt des Erscheinens dieses Beitrags noch nicht gefallen. Es ist aber absehbar, dass insbesondere Anlagen in den Instituten für Materialforschung, im Institut für Nanotechnologie und im Institut für Mikrostrukturtechnik Bestandteil des MNFZ sein werden. Darüber hinaus ist im Rahmen der 3. Ausbau-

stufe des Instituts für Nanotechnologie geplant, flexibel nutzbare Labor- und Fertigungsflächen aufzubauen. Interne (Institute des Forschungszentrums) und externe Arbeitsgruppen (Wissenschaft, Industrie, Start-up's) sollen über das Management des MNFZ geregelten Zugang zu Räumlichkeiten und Anlagen bekommen. Auch die Zukunft des Karlsruher Synchrotrons wird in die Überlegungen einbezogen, weil ein direkter Zugang sowohl für die Mikrosystemtechnik als auch für die Nanotechnologie von hoher strategischer Bedeutung ist. Insgesamt soll durch diese Vorgehensweise um das MNFZ herum ein Klima für Innovationen und deren kommerzielle Nutzung geschaffen werden.

Es bleibt also auch in Zukunft spannend rund um die Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe.

Nur vom Feinsten: Nanokristalline Keramik

H. Hahn, INT; H. Sieger, INT und Gemeinschaftslabor Nanomaterialien (Forschungszentrum Karlsruhe/TU Darmstadt); M. Winterer, Universität Duisburg-Essen

Was ist Nanokristalline Keramik?

Im zukunftsweisenden Forschungsgebiet Nanotechnologie (vom griechischen „nanos“ für „Zwerg“) werden die besonderen Eigenschaften von Strukturen mit Längenskalen von 1 milliardstel Meter (10^{-9} m, 1 Nanometer, 1 nm) bis 100 nm untersucht. Während „Nanostrukturen“ vor allem in der Mikroelektronik eine große Rolle spielen, gewinnt im Bereich „Nanomaterialien“ die nanokristalline Keramik als Hochleistungsmaterial immer größere Bedeutung. Forschung und Innovation auf dem Gebiet der Nanotechnologie werden angetrieben von der Suche nach fundamentalen Größeneffekten und durch die Ausnutzung spezifischer Eigenschaften von Nanomaterialien und Nanostrukturen in funktionalen Anwendun-

gen. Keramik (vom griechischen „keramos“ für „gebrannte Erde“) wird vom Menschen schon mindestens 25.000 Jahre hergestellt und ist damit wohl der erste künstliche Werkstoff. Heute ist Keramik ein allgegenwärtiges Material mit den unterschiedlichsten Formen und Funktionen, vom Behälter für Lebensmittel über Baustoffe zu Kunstobjekten. Herausragende Eigenschaften der Keramik sind ihre hohe Festigkeit und Härte sowie die hohe thermische und chemische Belastbarkeit. Allerdings sind keramische Festkörper spröde und nur schwer verform- und bearbeitbar. Moderne Hochleistungskeramik wird eingesetzt als abriebfestes Strukturmaterial, als Isolator und Dielektrikum in der Elektrotechnik und Elektronik, als Filtermembran oder Katalysator.

Warum spielt Größe eine Rolle?

Größeneffekte werden beobachtet, wenn strukturelle Einheiten die gleiche Dimension besitzen wie die charakteristische Länge einer physikalischen oder chemischen Eigenschaft. Für keramische Materialien ist dabei besonders interessant, dass die Diffusionswege, die beim Sintern („Brennen“ bei hohen Temperaturen nach entsprechender Formgebung) durch Atome zurückgelegt werden müssen, bei kleinen Korndurchmesser sehr kurz werden. Die Sintertemperatur kann deshalb dramatisch gesenkt werden, z.B. von 1700 °C auf 950 °C bei Zirkondioxid. Dies bedeutet nicht nur, dass die Verfahrenstechnik zur Herstellung keramischer Festkörper deutlich vereinfacht wird, sondern auch, dass neue Materialkombinationen und Verbundwerkstoffe möglich werden, die bisher unzugänglich waren. Diese werden z.B. in Bauteilen für Brennstoffzellen oder Sensoren eingesetzt. Die kurzen Diffusionswege sind auch ursächlich für die superplastische Verformbarkeit nanokristalliner Keramiken bei moderaten Temperaturen.

Wie wird nanokristalline Keramik hergestellt?

Voraussetzung für den Einsatz nanokristalliner Keramik in der Praxis sind nicht nur skalierbare Verfahren zur Herstellung großer Mengen Pulver aus nanokristallinen Partikeln oder Körnern mit hoher Qualität, sondern auch optimierte Verarbeitungsverfahren. Die Verarbeitung erfolgt in der Regel durch Sintern. Beim Sin-

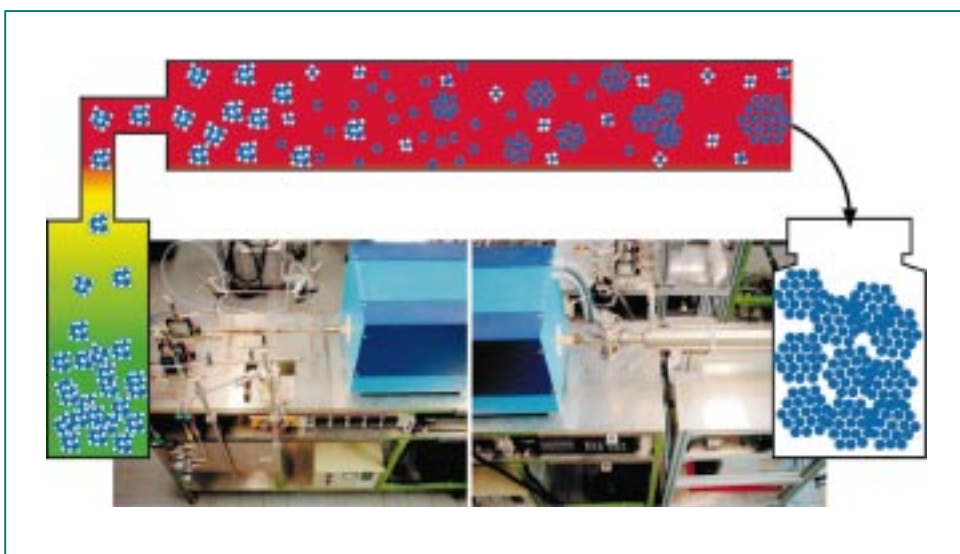


Abb. 1: Bei der Chemischen Gasphasensynthese (CVS) wird ein chemischer Ausgangsstoff in einem Gasfluss durch Zufuhr von Energie z.B. in einem Heißwandreaktor in Partikel umgewandelt. Oben: Schematische Darstellung des CVS-Prozesses. Unten: Typischer experimenteller Aufbau eines modularen CVS-Reaktors im Labor.

tern treten simultan Verdichtung und Kornwachstum auf. Es ist deshalb schwierig, dichte und gleichzeitig nanokristalline Festkörper herzustellen. In unseren bisherigen Arbeiten auf dem Gebiet der nanokristallinen Keramik lag der Fokus auf der Entwicklung von Verfahren zur Synthese und Verarbeitung sowie der detaillierten strukturellen Charakterisierung nanokristalliner Keramik. Das von uns weiterentwickelte Verfahren der Chemischen Gasphasen-Synthese (CVS, „Chemical Vapor Synthesis“) ist ein modifiziertes Chemisches Dampf-Abscheidungsverfahren (CVD, „Chemical Vapor Deposition“), bei dem die Prozessparameter so gewählt werden, dass keine Schichten sondern nanokristalline Partikel entstehen. Beim CVS-Verfahren entstehen Nanopartikel durch die Umwandlung chemischer Ausgangsstoffe (Edukte) in ein „Aero-

sol“, d.h. Partikel, die in einem Gas suspendiert sind (Abb. 1). Die Nanopartikel wachsen durch Koagulation und Sinterprozesse. CVS ermöglicht die Herstellung ultrafeiner Pulver höchster Qualität mit extrem kleinen Korngrößen (von 3-10 nm), schmaler Teilchengrößenverteilung, einem niedrigen Grad an (harter) Agglomeration und hoher Kristallinität. Das Pulver verhält sich in Mikrostruktur und Dichte ganz ähnlich wie ein „Aerogel“. Bei der Synthese von nanokristallinem Zirkondioxid entstehen typischerweise Pulver mit spezifischen Oberflächen von etwa 250 m²/g. Dies entspricht Partikeldurchmessern von etwa 5 · 10⁻⁹ m. Ein Fußball mit einem Durchmesser von 0,22 m besitzt dagegen nur eine spezifische Oberfläche von etwa 3,5 · 10⁻⁴ m²/g (Abb. 2). Die Fläche eines Fußballfeldes (7245 m²) könnte man auf 30 g nanokristallinem Zirkondi-

oxid unterbringen, den Strafraum (670 m²) auf etwa 3 g. Die entsprechende Pulvermenge würde ein Volumen von etwa 1000 cm³ einnehmen, da die Schüttdichte sehr klein ist. Die große spezifische Oberfläche ist von Vorteil für Anwendungen, bei denen es auf eine Wechselwirkung von Molekülen mit der Partikeloberfläche ankommt, z.B. heterogene Katalyse oder chemische Sensorik. Ein modifiziertes Verfahren, bei dem mikrometergroße Partikel mit nanokristallinen Körnern erzeugt werden, geht von einem Aerosol aus. Die in den Aerosoltröpfchen gelösten Precursormoleküle werden ebenfalls bei hohen Temperaturen zersetzt, wobei die nanokristallinen Körner entstehen. Die entstehende Struktur, in Abb. 3 gezeigt, ermöglicht die Herstellung von nanoporösen Keramiken mit hoher spezifischer Oberfläche mit guter thermischer Stabilität, z.B. für

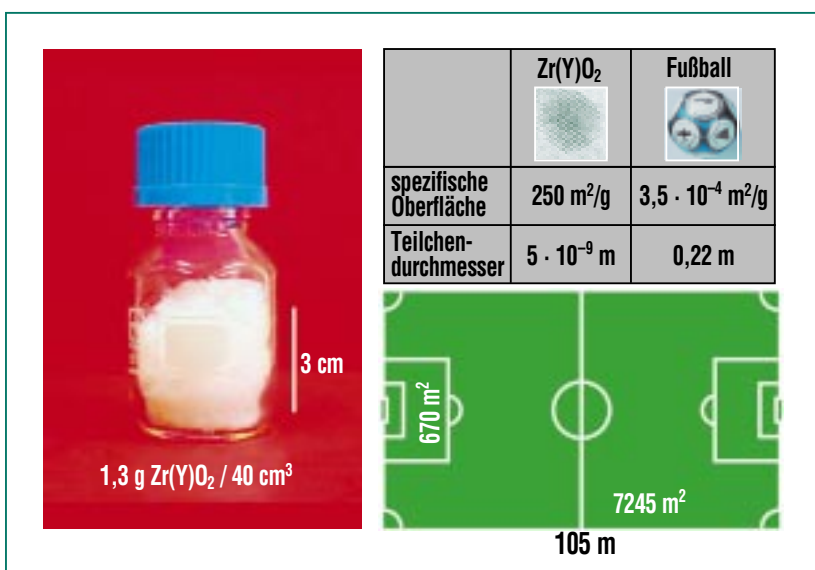


Abb. 2: Links: Yttrium-dotiertes Zirkondioxid als typisches Produkt des CVS-Prozesses. Rechts: Vergleich von Durchmesser und spezifischer Oberfläche für nanokristallines Zirkonoxid und makroskopische Fußbälle.

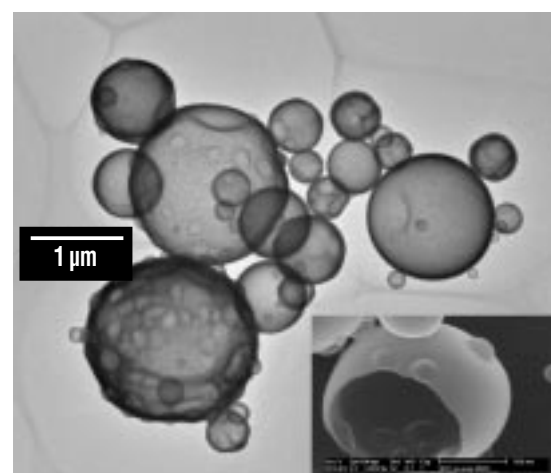


Abb. 3: Transmissions- und rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Hohlkugel-Strukturen, die durch Aerosol-Zersetzung erzeugt werden. Die dünnen Wände der Hohlkugeln bestehen aus nanokristallinen Samariumoxid-Magnesiumoxid-Partikeln.

Anwendungen als Katalysatorträger. Nanokristallines CVS-Zirkondioxidpulver wurde mit Kristallitgrößen von 5 nm, nahezu monodisperser Partikelgrößenverteilung, geringer Agglomeration und hoher Kristallinität her-

gestellt. Dieses Pulver konnte bei einer Temperatur von nur 950 °C zu einer dichten Keramik mit einer Korngröße von 60 nm gesintert werden. Sowohl Grünkörper als auch gesinterte Keramik sind transluzent (Abb. 4). Die mikro-

strukturellen Einheiten (Körner, Poren, Grenzflächen) der Keramik sind also kleiner als etwa 100 nm, da Licht mit etwa 1/4 der kürzesten Wellenlänge gestreut wird. In Zusammenarbeit mit der Degussa AG wurde das CVS-Ver-

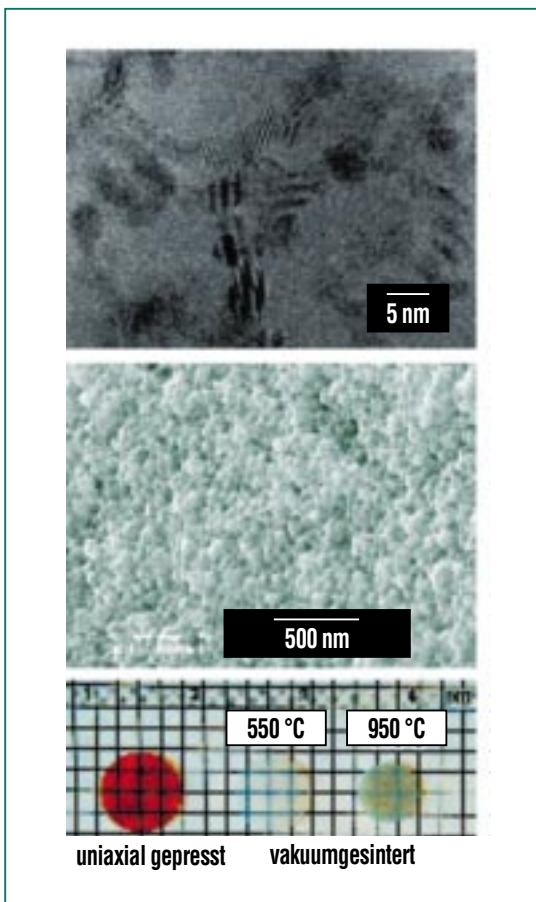


Abb. 4: Nanokristallines Zirkondioxid aus dem CVS-Prozess und nach der Verarbeitung zum keramischen Festkörper. Oben: Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme des Zirkondioxid-Pulvers. Mitte: Hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der dicht gesinterten Zirkondioxidkeramik (bei 950 °C). Unten: Transluzente Zirkondioxid-Keramik nach uniaxialem Pressen und drucklosem Sintern in Vakuum bei 550 und 950 °C. Das verbleibende Streulicht wird vor allem durch Oberflächenrauigkeiten verursacht.

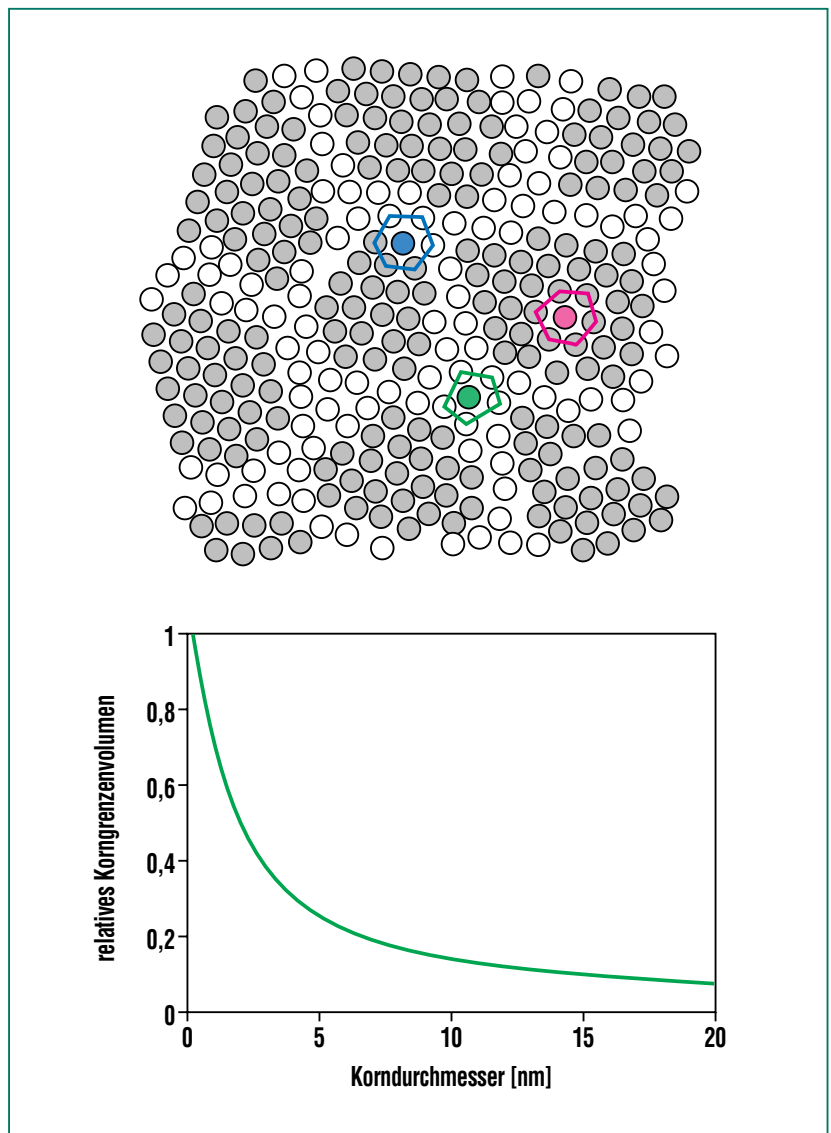


Abb. 5: Oben Schematische Nanostruktur: Körner, Grenzflächen und andere Defekte besitzen ähnliche Dimensionen. Das Material ist heterogen ungeordnet. Ein erheblicher Anteil der Atome befindet sich in Grenzflächen. Atome, die sich im Innern der Körner befinden, besitzen eine andere lokale Umgebung als Atome in Grenzflächen. Unten: relativer Volumenanteil von Atomen in Korngrenzen (0.5 nm dick) als Funktion der Korndurchmesser.

fahren im Rahmen eines DFG Schwerpunktprogrammes in den Technikumsmaßstab (bis zu 200 g SiO₂ pro Stunde) überführt. Großtechnisch (etwa 100.000 t/a) werden nur wenige Verbindungen als keramische Nanopartikel aus der Flamme hergestellt (z.B. SiO₂ und TiO₂). Sie werden vor allem im Bereich Rheologie und als Pigmente eingesetzt.

Wodurch zeichnet sich nanokristalline Keramik strukturell aus?

Die Struktur nanokristalliner Keramik lässt sich hierarchisch beschreiben. Auf molekularer Ebene spricht man von *lokaler* Struktur oder Ordnung. Sie kann mit Hilfe spektroskopischer Methoden, z.B. EXAFS-(Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Spektroskopie untersucht werden. Sind die Atome periodisch auf einem Gitter angeordnet, so spricht man von *Kristallstruktur* oder Fernordnung. Sie wird häufig durch Röntgenbeugung analysiert. Der Begriff *Mikrostruktur* beschreibt die topologische Anordnung der Kristalle (oder Körner), Poren, Grenzflächen und anderer Defekte. Sie kann z.B. mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden. Nanokristalline Festkörper besitzen eine Mikrostruktur, bei der die Körner und Grenzflächen ähnliche Dimensionen besitzen (Abb. 5). Deshalb liegt ein erheblicher Anteil der Atome in Grenzflächen, das Material ist heterogen ungeordnet. Atome, die sich im Innern der Körner befinden, besitzen eine andere lokale Struktur als Atome in Grenzflächen. Abb. 6 zeigt, dass nanokristalline Keramiken

unterschiedlicher Mikrostrukturen entstehen, wenn reines, dotiertes oder beschichtetes Zirkondioxid gesintert wird. Die Korngröße in der dichten Keramik kann durch Dotierung mit 3 mol% Aluminiumoxid während des CVS-Prozesses von größer 100 nm im reinen Zirkondioxid auf etwa 40 nm in der dotierten Keramik gesenkt werden. Bei deutlich höheren Dotierungen oder bei einer Beschichtung der Nanopartikel entstehen nach dem Sintern nanoporöse Festkörper, die thermisch sehr stabil sind. Sie können also z.B. als Katalysatorträger eingesetzt werden (siehe auch Abb. 3). EXAFS-Spektren von Aluminium-dotier-

tem Zirkondioxid wurden mit Hilfe von RMC-(Reverse Monte Carlo)-Analyse untersucht. Die lokale Struktur wird dabei durch Paarverteilungsfunktionen, $g(r)$, dargestellt. Paarverteilungsfunktionen beschreiben die relative Wahrscheinlichkeit ein Atom im Abstand r eines anderen zu finden. So wurde gefunden, dass in CVS-Pulver, das mit 5 mol% Aluminiumoxid dotiert wurde, die Aluminiumatome auf Zirkon-Plätzen sitzen (Abb. 7). Dies ist ungewöhnlich, da Aluminiumoxid in Zirkonoxid nach dem Gleichgewichts-Phasendiagramm unlöslich ist. Unter CVS-Synthesebedingungen werden aber metastabile, feste Lösungen in Form von

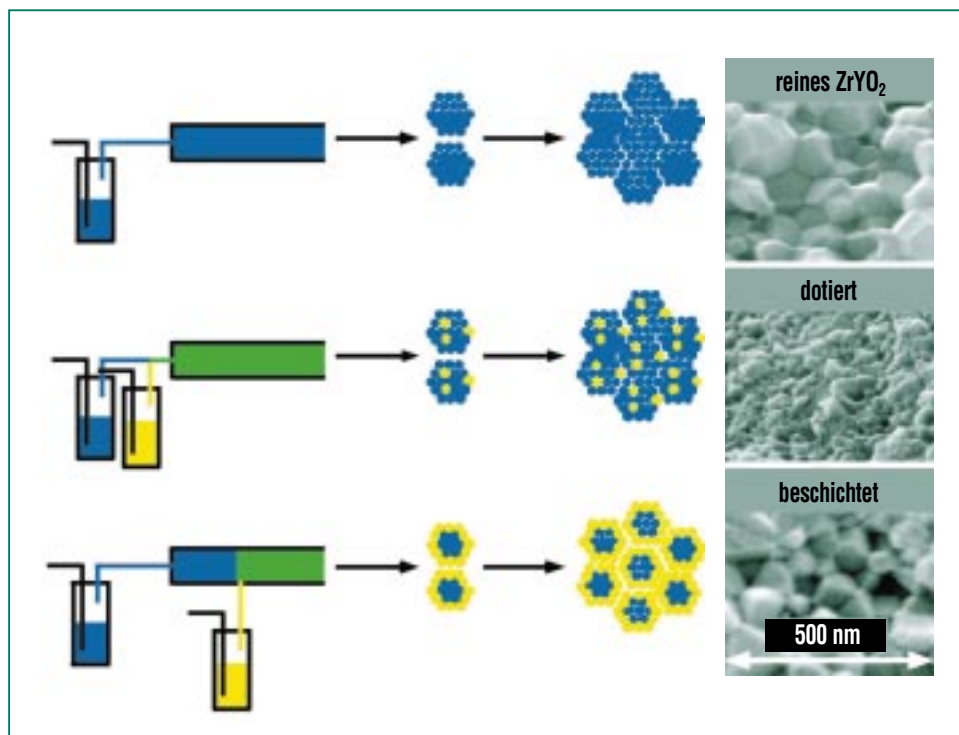


Abb. 6: Schon während der Partikelsynthese (links) wird die Mikrostruktur (rechts: hochauflösende Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen) des keramischen Festkörpers nach dem Sintern (1000 °C) festgelegt. Oben: reines Zirkondioxid. Mitte: Zirkondioxid mit 5 mol% während des CVS-Prozesses dotiert. Unten: Zirkondioxid mit 3 mol% Aluminiumoxid während des CVS-Prozesses beschichtet.

Nanopartikeln erzeugt. Beim Sintern diffundiert ein Teil der Aluminiumionen aus dem Zirkondioxid-Netzwerk an die Korngrenzen (Segregation), bildet dort eine Barriere für die weitere Diffusion und begrenzt so das Kornwachstum während des Sinterns. Nach dem Sintern befinden sich nur noch etwa 50% der Aluminiumatome auf Zirkonatemplätzen (Abb. 7). Am Beispiel der Aluminium-dotierten Zirkonoxide konnte so gezeigt werden, dass die Mikrostruktur in gesinterten nanokristallinen Keramiken auf molekularer Ebene schon während des Syntheseverfahrens kontrolliert wird. Ein weiteres Beispiel für die exzellente Temperaturstabilität von nanokristallinen Kompositen ist in Abb. 8 am Beispiel Samariumoxid-Magnesiumoxid gezeigt, das selbst nach einer Wärmebehandlung bei 1200 °C noch beachtliche spezifische Oberflächen aufweist.

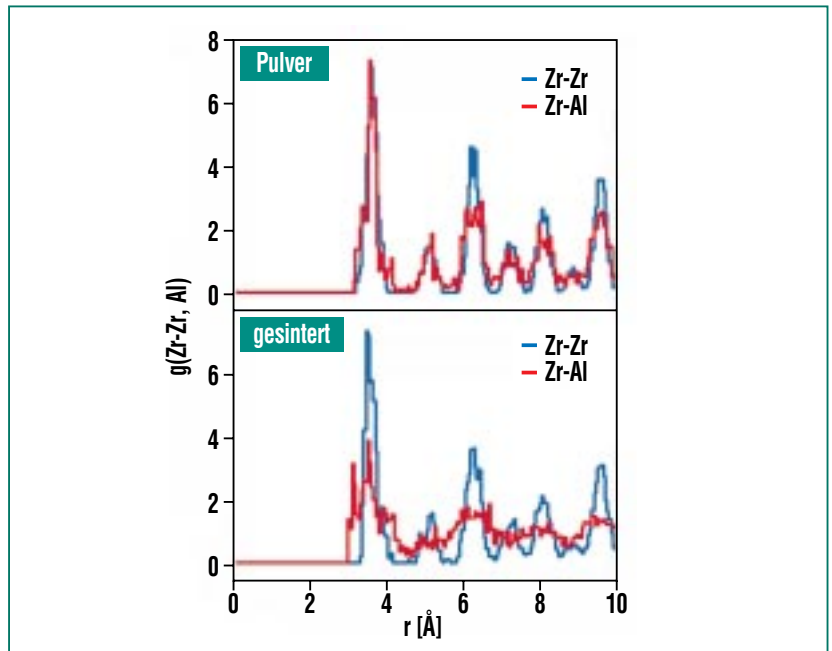


Abb. 7: Ergebnis von RMC-Analysen von EXAFS-Spektren. Partielle Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ geben die relative Wahrscheinlichkeit an, wieviele Zr- oder Al-Atome in einem bestimmten Abstand von Zr-Atomen gefunden werden können. Oben: $g(\text{Zr-Al})$ und $g(\text{Zr-Zr})$ in nanokristallinem Zirkondioxidpulver aus CVS; die Aluminiumatome sitzen auf Zr-Plätzen. Unten: $g(\text{Zr-Al})$ und $g(\text{Zr-Zr})$ nach dem Sintern des nanokristallinen Zirkondioxidpulvers; die Aluminiumatome sitzen nur noch zu 50% auf Zr-Plätzen.

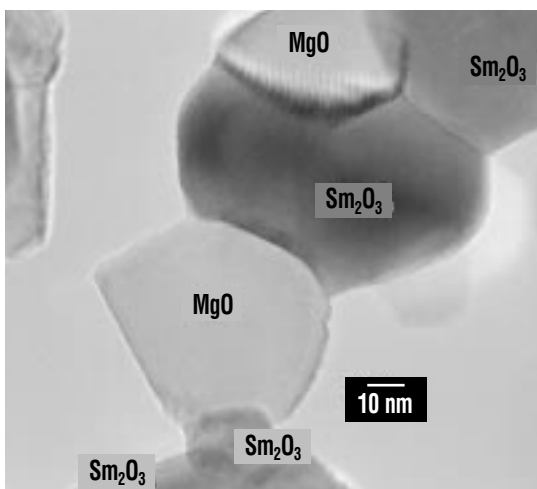


Abb. 8: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer zweiphasigen nanoporösen Samariumoxid-Magnesiumoxid-Keramik nach Sintern bei 1200 °C.

Wozu werden nanokristalline Keramiken verwendet?

Wichtige Anwendungsgebiete nanokristalliner keramischer Partikel und Festkörper sind z.B. die Rheologie, Kosmetik, Pigmente, Katalyse, chemische Sensorik, Elektrokeramik oder Photonik. Die Natur zeigt uns an einer Fülle von Beispielen, wie Membranen funktionell eingesetzt werden. Biologische Membranen besitzen Dicken von einigen wenigen Nanometern. In der Niere werden z.B. toxische Substanzen durch Ultrafiltration über eine Membran aus dem Blut entfernt. Eine „keramische Niere“,

also eine keramische Membran zur Ultrafiltration wurde im Gemeinschaftslabor Nanomaterialien (Forschungszentrum Karlsruhe/TU Darmstadt) durch ein abgewandeltes CVS-Verfahren realisiert, bei dem die Prozesstemperatur kontinuierlich variiert wurde. So konnte ein Gradient in der Mikrostruktur über die Membrandicke erzeugt werden. Allerdings liegt die Trenngrenze dieser Membran mit etwa 40 nm (Abb. 9) noch deutlich oberhalb der menschlichen Niere (etwa 4 nm). Vorteil von keramischen Ultrafiltern ist ihre hohe thermische Beständigkeit, die z.B. für die Sterilisation bei hohen Temperaturen wichtig ist. In Brenn-

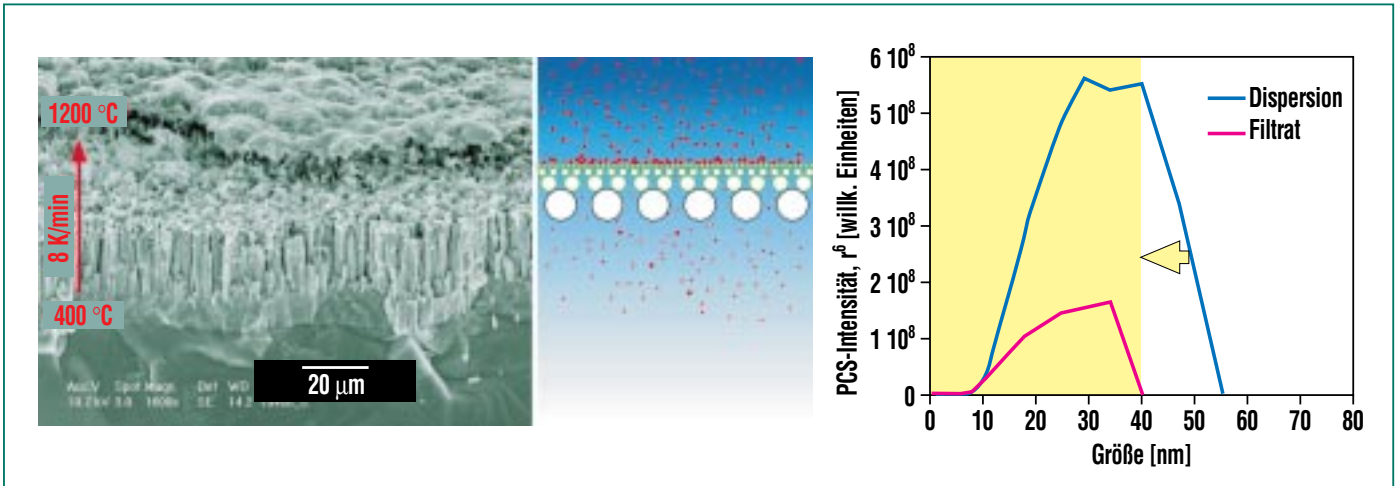


Abb. 9: Asymmetrische Membran für eine „keramische Niere“ aus nanokristallinem Titandioxid. Links: Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Mitte: schematischer Aufbau der nanokristallinen Ultrafiltrationsmembran auf einem makroporösen Substrat. Rechts: Detektion der Trenngrenzen durch Filtration einer Latexkugelsuspension und Messung der Partikelgrößenverteilung vor und nach der Filtration mit Hilfe dynamischer Lichtstreuung.

stoffzellen wird chemische Energie in elektrischen Strom als Energieträger umgewandelt. Bei Hochtemperaturbrennstoffzellen wird über eine keramische Membran aus Yttrium-dotiertem Zirkonoxid (Abb. 10) die chemische Potentialdifferenz zwischen Brennstoff (z.B. Wasserstoff) und Oxidationsmittel (z.B. Luft) in eine elektrische Potentialdifferenz umgewandelt. Hier konnten durch Einsatz der CVS-Methode dichte, nanokristalline Elektrolytschichten auf porösen Anodensubstraten abgeschieden werden. Die Vorteile der Nanoprosesstechnik sind die geringe einstellbare Schichtdicke und die höhere Ionenleitfähigkeit in der Elektrolytschicht. Ein wichtiges Sinnesorgan ist unsere Nase, mit der wir z.B. vor giftigen Gasen gewarnt oder zu angenehmen Gerüchen gelockt werden. Das Signal für das Gehirn entsteht durch eine Änderung des Membranpotentials in den

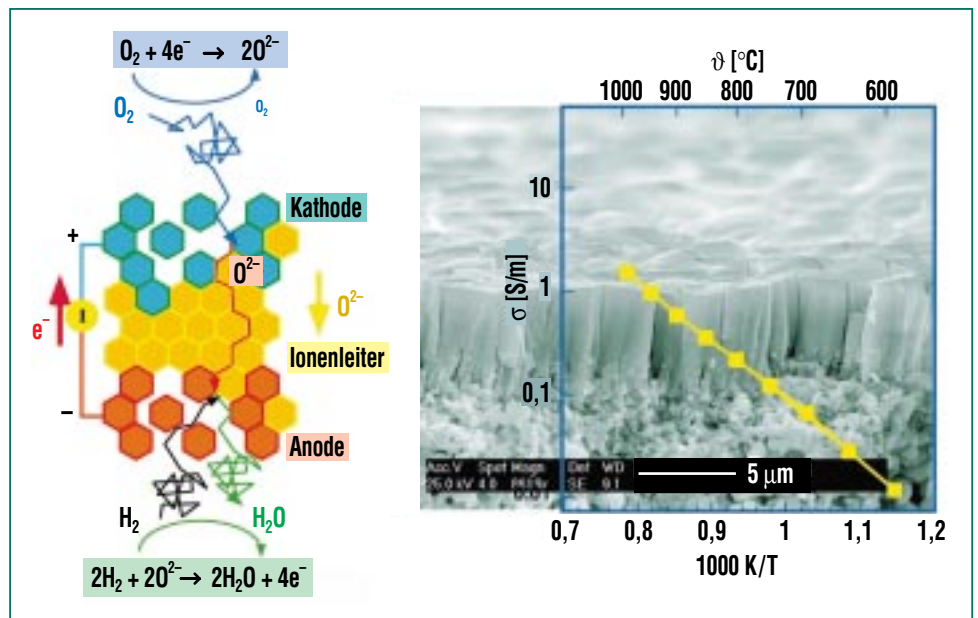


Abb. 10: Feststoffelektrolyt aus nanokristallinem Zirkondioxid für Hochtemperaturbrennstoffzellen. Links: Schematischer Aufbau einer Festkörperbrennstoffzellmembran und ihre Funktionsweise. Rechts: Membran aus nanokristallinem Zirkondioxid dotiert mit 8 mol% Yttriumoxid auf einem makroporösen Substrat und ihre Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur.

Neuronen der Nasenschleimhaut, wenn die Moleküle, die den Geruch erzeugen, mit der Mem-

bran wechselwirken. Bei „keramischen Nasen“ also chemischen Sensoren, die aus einer

porösen keramischen Membran bestehen, kann die Widerstandsänderung zur Messung von Gaspartialdrücken verwendet werden (Abb. 11). Dabei ist die hohe spezifische Oberfläche nanokristalliner Keramiken von großem Vorteil. Als Besonderheit der nanokristallinen Sensorstruktur wurde eine besonders schnelle Reaktions- und Erholungszeit der Sensoren gefunden.

Wie geht es weiter?

Zukünftige Entwicklungen sind im gezielten Einsatz von Nanopartikeln als Bausteine für neue Materialien und Strukturen analog zum Aufbau von Polymeren aus Monomeren. Voraussetzung hierfür ist, dass nicht nur die Bausteine (Nanopartikel) hergestellt, sondern auch gezielt und kontrolliert angeordnet werden. So werden die beiden zu Anfang genannten Forschungsrichtungen – *Nanostrukturen* und *Nanomaterialien* – zusammengeführt. Die aussichtsreichsten Anwendungsfelder sind in den Bereichen Nanobiotechnologie und Medizintechnik, künstliche Photosynthese, Photokatalyse und Photovoltaik, Membrantechnologie, aktive Fluide, funktionale Keramik, Batteriematerialien, Sensorik, Katalyse, Magneto-elektronik, Nanoelektronik und Photonik zu sehen.

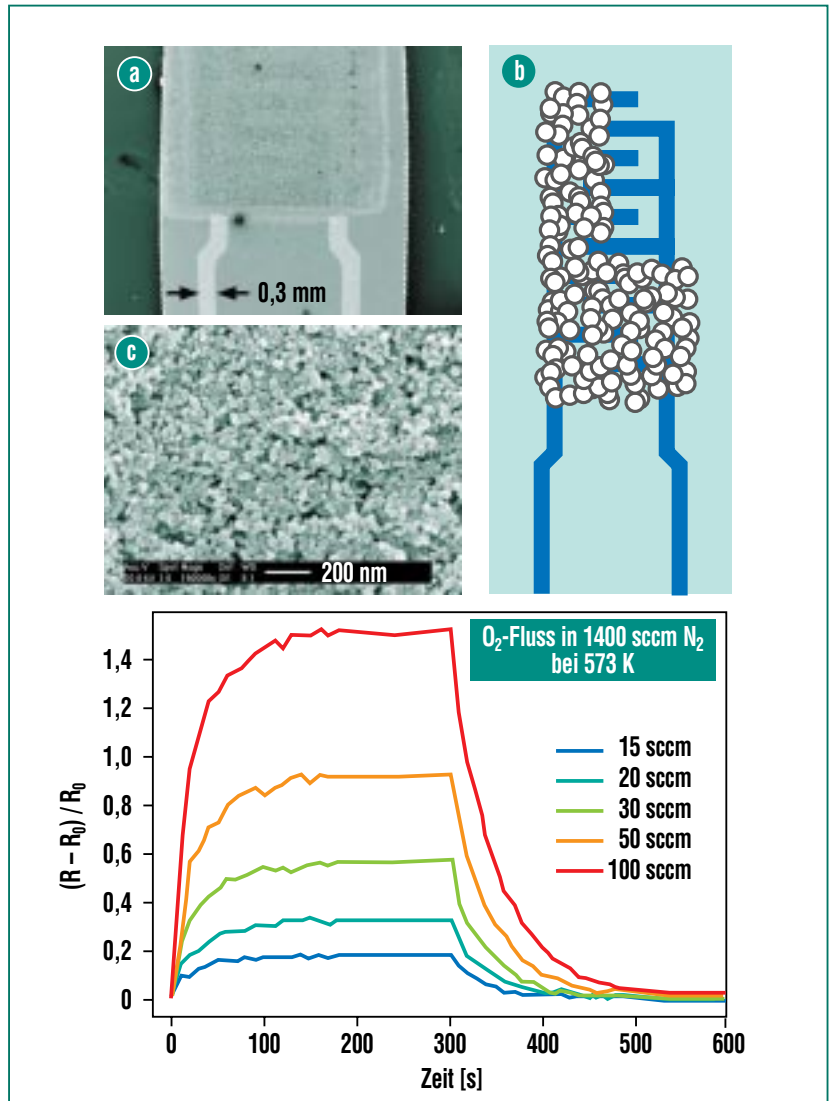


Abb. 11: „Keramische Nase“ aus nanokristallinem Titandioxid. **Oben:** Titandioxidschicht auf Aluminiumoxidsubstrat mit Platin-Elektroden; **a):** rasterelektronenmikroskopische Aufnahme; **b)** schematischer Aufbau; **c):** hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur. **Unten:** Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom Sauerstoffpartialdruck.

Weiterführende Informationen

Literatur:

Markus Winterer,
„*Nanocrystalline Ceramics –
Synthesis and Structure*“,
Springer 2002

Markus Winterer, Horst Hahn,
„*Nanoceramics by Chemical
Vapor Synthesis*“,
Zeitschrift für Metallkunde
2003

www:

<http://www.nanomat.de>
<http://www.vjnano.org/nano/>
<http://nanotechweb.org>
<http://www.sciam.com/nanotech/>

Theorie des Elektronentransportes durch molekulare Drähte

F. Evers, A. D. Mirlin, D. G. Polyakov, P. Wölfle, INT und Institut für Theorie der kondensierten Materie der Universität Karlsruhe

Einleitung

Die amerikanische Firma ZettaCore Inc. hat vor kurzem damit begonnen, ein Bauelement aus einem Molekülkomplex aufzubauen, einen Speicherchip, der im Jahre 2006 auf den Markt kommen soll [1]. Auf Dauer soll damit der Tatsache begegnet werden, dass die fortschreitende Miniaturisierung auf der Grundlage der Silizium-Technologie bei gleichbleibendem Tempo in 10 bis 20 Jahren an ihre physikalischen Grenzen stoßen wird. Die Speicherung einer Information, eines „bits“, erfolgt in diesem Chip durch Moleküle, oder genauer durch eine „self assembled monolayer“ von etwa 1000 Molekülen, die über einen inneren Freiheitsgrad verfügen, der 1 und 0 repräsentieren kann. Eine Miniaturisierung dieses Speicherchips lässt sich dadurch erreichen, dass immer weniger und am Ende nur noch ein einziges Molekül zur Speicherung eines bits benötigt werden. Vor diesem Hintergrund verliert die Vorstellung von einem Computer, dessen integrierte Schaltungen wenigstens teilweise durch (Makro-) Moleküle realisiert werden, etwas von ihrem utopischen Charakter. Im Gegenteil, die Erforschung von Molekülen und molekularen Drähten, z.B. im Bezug auf ihre Eigenschaften als (Informations-) Transportschienen, ist nicht nur von fundamentalem wissenschaftlichen Interesse, sondern besitzt auch großes technologisches Potential.

Das Medium, dessen Fluss durch das Molekül in der Praxis am einfachsten zu kontrollieren und zu

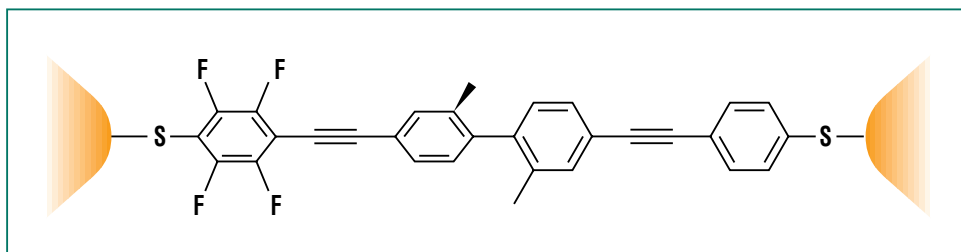


Abb. 1: Ein von M. Mayor und M. Elbing entworfenes und synthetisiertes Molekül [3]. Die für „Bruchkontakt-Messungen“ typischen Gold-Elektroden sind orangefarben angedeutet.

modulieren ist, ist die elektrische Ladung (es wird aber auch der Transport von quantisiertem Drehimpuls, dem Spin, im Rahmen von „Spintronics“ intensiv erforscht). Deswegen konzentriert sich eine weltweit wachsende Anzahl von experimentellen Gruppen zunächst auf die Messung der Strom-Spannungskennlinie (I-V) einzelner Makromoleküle, die im Idealfall einen präzisen Fingerabdruck des zugrunde liegenden Moleküls liefert. Zum Kontaktieren einzelner

Moleküle mit Längenabmessungen unterhalb weniger Nanometer (z.B. das in Abb. 1 gezeigte Molekül) eignet sich ein mechanisch kontrollierter Bruchkontakt (MCB), der entsteht, wenn ein lithographisch definierter, dünner Golddraht unter kontrollierter mechanischer Verformung (Dehnung) zerbricht [2]. Ein Beispiel für das Resultat einer solchen Messung ist in Abb. 2 dargestellt.

Längere Moleküle passen zwar nicht mehr in den Bruchkontakt,

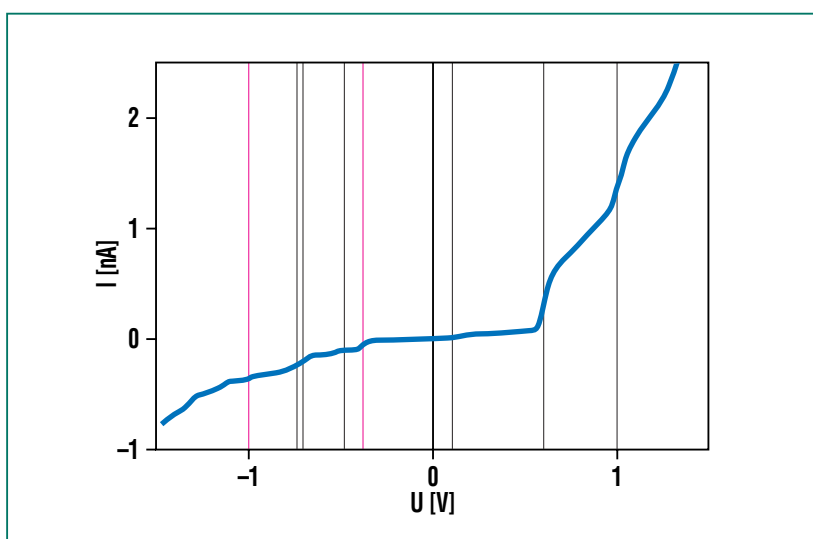


Abb. 2: Strom-Spannungskennlinie des Moleküls (blau), siehe Abb. 1, gemessen mit einem mechanisch kontrollierten Bruchkontakt aus Gold [3]. Die vertikalen schwarzen (roten) Linien deuten die von der Theorie reproduzierten (nicht reproduzierten) Stufenpositionen an [3].

lassen sich aber durch gezielte Manipulation mit einem atomaren Kraftmikroskop (AFM) direkt mit zwei Elektroden, die z.B. durch dünne Golddrähte realisiert sein können, verbinden.

Um die in Abb. 2 gezeigte I-V-Charakteristik im Detail zu studieren, können quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden. Davon soll im nächsten Abschnitt die Rede sein. Im zweiten Teil dieses Artikels werden wir uns den Kohlenstoff-Nanoröhrchen zuwenden. Dabei handelt es sich um lange (eindimensionale) Makromoleküle, siehe Abb. 1 im Beitrag von R. Krupke und F. Henrichs, Seite 41 in dieser Ausgabe. Hier lassen sich die Transporteigenschaften nicht mehr länger im Bild einzelner Molekülorbitale verstehen und nicht nur das: die Tatsache, dass die Elektronen gleichzeitig der Fermi-Statistik genügen müssen und eine untereinander abstoßende Wechselwirkung haben, führt zu einem qualitativ anderen Zustand der Materie: die Fermi-Flüssigkeit verwandelt sich in eine Luttinger-Flüssigkeit.

Theorie des Stromtransportes durch ein Molekül im Bruchkontakt

Die Transporteigenschaften eines kontaktierten, d.h. chemisch an die Elektrode gebundenen, Moleküls lassen sich nicht unabhängig von der Natur des Kontaktes verstehen. Die den Strom tragenden Zustände sind Hybride aus Molekül und Elektrodenzuständen und daher muss eine vollständige Beschreibung des Transportes auch die Zuleitungen mit einbeziehen. Eine weitere Herausforderung besteht darin, dass auf dem Molekül die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander die Energie und die räumliche Gestalt der elektronischen Zustände wesentlich mitbestimmt. Korrelationseffekte spielen eine viel größere Rolle als z.B. in einfachen Metallen und müssen ebenfalls mit in die Theorie einbezogen werden.

Unter Maßgabe dieser Randbedingungen können nur mit modernsten Verfahren der Quantenchemie, kombiniert mit einer physikalischen Transporttheorie, noch korrekte Berechnungen für reale Moleküle durchgeführt wer-

den. Ein Beispiel dafür, was derartige Rechnungen leisten können, wird mit den Abbildungen 2 und 3 gegeben. Es demonstriert, wie die Position der Stufen, die in der experimentellen Strom-Spannungs-Kennlinie, Abb. 2, zu sehen sind, approximativ berechnet werden können.

Abb. 3 zeigt die Wellenfunktionen, die zu den beiden untersten unbesetzten Zuständen des kontaktierten Moleküls, Abb. 1, gehören. Sie sind jeweils entweder auf seiner linken oder rechten Seite angesiedelt. Mit dieser Beobachtung lässt sich die Stufenbildung in der Kennlinie verstehen: Bei angelegter Spannung werden beide Zustände in ihrer Energie verschoben, allerdings wegen der verschiedenen räumlichen Lage in unterschiedliche Richtungen. Der gleiche Sachverhalt trifft genauso auch für die besetzten atomaren Orbitale zu. Wenn die Spannung im Experiment nun hochgefahren wird, dann beginnt die Energie der Molekülorbitale sich gegeneinander zu verschieben. Sobald ein besetztes Orbital von unten nach oben an einem unbesetzten Orbital vorbeifährt, ist ein zusätzlicher



Abb. 3: Niedrigste unbesetzte Orbitale des in Abb. 1 gezeigten Moleküls. Die gelb gezeichnete Gitterstruktur deutet den Teil der Goldelektroden an, der in die Quantenchemie-Rechnung (TURBOMOLE, Quantum Chemistry Group Karlsruhe University and INT) mit einbezogen wurde. Blaue und rote Zonen unterscheiden sich durch das Vorzeichen der Wellenfunktion [3].

Stromkanal eröffnet, weil ein Elektron nun von der einen Seite des Moleküls in einen energetisch günstigeren Zustand auf der anderen Seite hinüberwechseln kann. Der Stromfluss nimmt zu und die Kennlinie weist eine Stufe auf.

Die Verschiebung der molekularen Energieniveaus mit zunehmender Spannung kann numerisch berechnet werden. Aus derartigen Rechnungen lassen sich die zu erwartenden Stufenpositionen rekonstruieren. Das Resultat ist in Form von vertikalen Linien ebenfalls in Abb. 2 gezeigt. Sieben der neun in der Spannung zuunterst liegenden Stufen werden von diesem Verfahren quantitativ richtig reproduziert. Diese Arbeit macht zum ersten Mal die individuelle Signatur eines Moleküls, seinen „Fingerabdruck“, in einer Leitwertmessung deutlich sichtbar.

Von diesem Erfolg darf man sich allerdings nicht darüber hinwegtäuschen lassen, dass noch viele weitere Herausforderungen bewältigt werden müssen, bevor eine detaillierte Interpretation des Transportes von Ladung durch einzelne Moleküle erreicht ist. Dazu gehört zum Beispiel ein verbessertes Verständnis der Höhe der Stufen, die die Kennlinie aufweist. Um das Potential, das die technologische Anwendung von einzelnen Molekülen als funktionelle Einheiten bergen könnte, eines Tages effektiv auszuschöpfen, muss sicher noch Erhebliches an den Grundlagen unseres Wissens in diesem Bereich verbessert werden.

Theorie des Elektronentransports durch eindimensionale „Quantendrähte“

Bei den im letzten Abschnitt betrachteten Einzel-Molekül-Systemen waren die elektrischen Zuleitungen metallische Kontakte und Drähte, die bereits groß genug waren, so dass der Elektronentransport darin nur unwesentlich von Quanteneffekten beeinflusst wird. Es stellt sich die Frage, ob man nicht auch die Zuleitungen durch einzelne Makromoleküle ersetzen könnte. Damit wäre dann vielleicht eine molekulare Elektronik zu realisieren, deren Bausteine nur noch geeignete Einzelmoleküle wären. Die Eigenschaften der Leitungselektronen in einer streng eindimensionalen Konfiguration werden ebenfalls stark durch die Coulomb-Wechselwirkung bestimmt, die hier aber zu kollektiven Phänomenen im Transport führt. Es entsteht ein neuartiger Zustand von Materie, die so genannte „Luttinger-Flüssigkeit“, benannt nach J. Luttinger, einem Pionier dieses Gebiets.

In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Herstellung geeigneter elektrisch leitender Makromoleküle erzielt. Dies sind insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren [4], die man sich durch Aufwickeln von einatomigen Graphitschichten in dünne Zylinder von etwa einem Nanometer Durchmesser entstanden denken kann. Man unterscheidet einwandige und mehrwandige Nanoröhren, deren Länge in aktuellen Experimenten bis zu 1 mm erreichen kann. Je nach

Helizität der Wicklung lassen sich metallische oder halbleitende Leitungseigenschaften erzielen, wobei die Fermi-Energie entweder in den Bereich einer Energielücke fällt oder die obersten teilweise besetzten Energiebänder an zwei Punkten im Impulsraum schneidet. Die Nanoröhren lassen sich mit metallischen Kontakten verbinden, wobei der Übergangswiderstand klein, von der Größenordnung des Quantums des elektrischen Widerstands ($h/2 e^2 \approx 12.6 \text{ k}\Omega$) ist.

Man könnte versucht sein, Nanoröhren als „Wellenleiter“ für Elektronen aufzufassen, vergleichbar mit optischen Wellenleitern. Der grundlegende Unterschied zwischen Elektronen und Photonen besteht jedoch in der Wechselwirkung der Elektronen über die Coulombabstoßung. In zwei und drei Dimensionen sind die möglichen Wechselwirkungsprozesse durch das Pauli-Prinzip stark eingeschränkt, so dass sie effektiv nur eine geringe Restwechselwirkung miteinander aufweisen („Fermi-Flüssigkeit“). In einer Dimension existiert eine solche Einschränkung nicht und bereits für beliebig schwache Wechselwirkung tritt ein qualitativ neues Verhalten ein („Luttinger-Flüssigkeit“). So wird z.B. ein über einen Tunnelkontakt in einen Nanodraht gebrachtes Elektron durch eine Wolke von „Teilchen-Loch“-Anregungen abgeschirmt. Die Wechselwirkung induziert starke Ladungs- und Spinkorrelationen, die z.B. zu einem verschwindenden elektrischen Leitwert des Nanodrahts im Limes tiefer Temperaturen führen, selbst dann, wenn nur eine einzige Störstelle mit ab-

stoßender Wechselwirkung vorhanden ist.

Von besonderem Interesse sind die Transporteigenschaften einer Luttinger-Flüssigkeit mit eingebetteten Nanostrukturen, wie etwa einem Quantenpunkt, der z.B. durch Anbringen von zwei Knicken in einer Nanoröhre erzeugt werden kann. Eine theoretische Beschreibung dieses Systems zeigt, dass in Abhängigkeit der Systemparameter ein reichhaltiges Spektrum an Verhalten auftreten kann [5]. Dieses lässt sich zurückführen auf die Streuung der Elektronen an Oszillationen der Ladungsdichte, die von Störstellen erzeugt werden, und die räumlich nur langsam (mit $1/\text{Abstand}$) abklingen. Eine Beschreibung dieser Effekte erforderte die Entwicklung neuer theoretischer Methoden vom Typ der Renormierungstheorie.

Kohlenstoff-Nanoröhren lassen sich zwar sehr gut definiert, aber doch nicht völlig perfekt herstellen. Längere Nanoröhren enthalten eine Zahl statistisch verteilter Störstellen und bilden damit ein „ungeordnetes System“. Die ent-

sprechende mittlere freie Weglänge ist etwa $1 \mu\text{m}$ oder sogar weniger. Die quantenmechanische Interferenz vielfach gestreuter Elektronen führt in einer Dimension zur sog. „Anderson-Lokalisierung“, d.h. zur Bindung jedes Elektrons in einem bestimmten Raumbereich. Die Lokalisierungslänge ist in eindimensionalen Systemen durch die mittlere freie Weglänge gegeben. Bei Vernachlässigung der Wechselwirkung wäre die elektrische Leitfähigkeit eines hinreichend langen Quantendrahts auch bei endlichen Temperaturen exponentiell klein. Inelastische Prozesse auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung zerstören jedoch die Quantenkohärenz und damit die Lokalisierung, so dass elektrische Leitung möglich wird. Eine ähnliche Wirkung hat die Wechselwirkung der Elektronen mit den Gitterschwingungen, allerdings erst bei etwas höheren Temperaturen. In Abb. 4 sind verschiedene Temperaturbereiche dargestellt, in denen jeweils ein sehr verschiedenes Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit gefunden wird [6]. Bei hohen Temperaturen ($T > T_1$)

wird die Lokalisierung fast vollständig zerstört und die Leitfähigkeit wird durch die bekannte Drude-Formel gegeben, wenn auch mit einer Relaxationszeit, die sich aus temperaturabhängigen abgeschirmten Störstellenpotentialen berechnen lässt. Bei etwas tieferen Temperaturen ($T_3 < T < T_1$) ist Transport nur noch durch „Hüpfen“ zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen möglich und die Leitfähigkeit folgt einem Temperatur-Potenzgesetz („power-law hopping“). Bei noch tieferen Temperaturen ($T < T_3$) findet man eine sehr starke Unterdrückung der Leitfähigkeit („Anderson-Fock-Glas“), wie bei einem Metall-Isolator-Übergang, jedoch bei endlicher Temperatur. Es wird interessant sein, diese neuen Voraussagen der Theorie [6] zu einem bislang ungelösten Problem mit zukünftigen experimentellen Daten zu vergleichen.

Ausblick

Eine theoretische Beschreibung des Elektronentransports in molekularen Schaltungen ist zurzeit erst ansatzweise, für einfache Systeme, möglich. Am INT des Forschungszentrums wird an diesem Problem weiter intensiv gearbeitet. Es werden zwei sich ergänzende Stoßrichtungen verfolgt: (1) Die weitere Entwicklung des qualitativen Verständnisses von Elektronentransport in eingeschränkten Dimensionen unter Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung und von Unordnung, mit analytischen Methoden. Hier wurden gerade in der letzten Zeit große Fortschritte erzielt [6]; (2) Die Entwicklung eines neuen Näherungsschemas

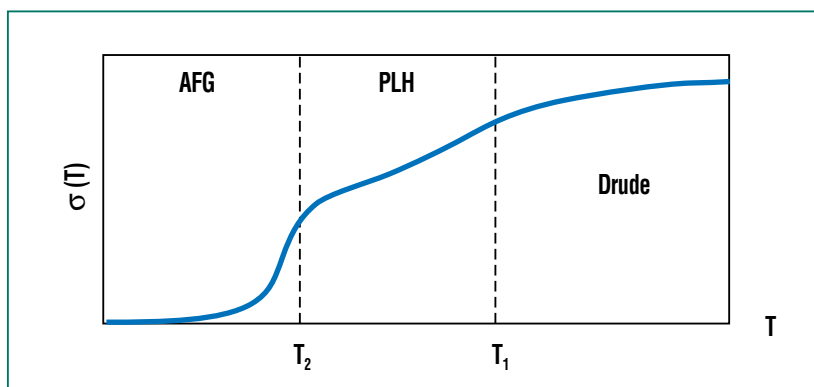


Abb. 4: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit einer Luttinger-Flüssigkeit mit Störstellen (AFG: Anderson-Fock-Glas; PLH: power-law hopping) [6].

für Zustände fern vom Gleichgewicht zur quantitativen Beschreibung von Elektronentransport durch Moleküle auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie [3] für die elektronische Struktur. Hier gibt es viel versprechende neue Ansätze, von denen man erwarten

kann, dass sie in einigen Jahren zu einer quantitativen Theorie des Elektronentransports für kleinere Moleküle führen können. Wenn bis dahin die Methoden für die Herstellung molekularer Schaltkreise soweit entwickelt sind, dass eine kontrollierte Herstel-

lung von Kontakten und Anordnungen möglich ist, dann sollte der Weg frei sein für technologische Anwendungen solcher Systeme.

Literatur

- [1] P.J. Kuekes, R.S. Williams, R.J. Heath, „Molecular wire crossbar memory“, U.S. Patent #6.128.214, October 3, 2000, W. Kuhr, ZettaCore Inc., priv. Mitteilung
- [2] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Loehneysen, *Phys. Rev. Lett.* 88, 176804 (2002)
- [3] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. v. Haenisch, F. Weigend, F. Evers, H.B. Weber, M. Mayor, eingereicht bei *Proceedings of the National Accademy of Sciences* (2004)
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)
- [5] D.G. Polyakov, I.V. Gornyi, *Phys. Rev. B* 68, 035421 (2003)
- [6] I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, D.G. Polyakov, *cond-mat/0407305* (Juli 2004)

Einzelmolekülkontaktierung als Grundlage nanoelektronischer Schaltungen

M. Elbing, J. U. Würfel, M. Di Leo, H. B. Weber, M. Mayor, INT

Einleitung

Die fortschreitende Miniaturisierung siliziumbasierter elektronischer Schaltkreise der letzten 40 Jahre wird durch das bekannte Mooresche Gesetz beschrieben [1]. Schreibt man diese Entwicklung fort, werden elektronische Bauelemente in etwa 20 Jahren molekulare Dimensionen erreichen, also den Nanometermaßstab. Spätestens zu diesem Zeitpunkt wird man an fundamentale physikalische Grenzen stoßen. Außerdem werden die Produktionskosten aufgrund des immer komplexeren Produktionsprozesses drastisch ansteigen. Daher rücken alternative Konzepte zur Herstellung elektronischer Schaltkreise zunehmend ins Blickfeld der aktuellen Forschung. Die Molekulare Elektronik (ME), bei der einzelne, nanometerlange Moleküle die Funktion elektronischer Bauteile übernehmen sollen, wird als eine vielversprechende Möglichkeit betrachtet, da Moleküle die kleinste gegenwärtig vorstellbare funktionelle Einheit darstellen. Zusätzlich sind Stromtransportmessungen durch einzelne Moleküle auch von grundlegendem Interesse: Eigenschaften, z.B. die Energie der Molekülkontaktorbitale, können direkt untersucht werden.

Die erfolgreiche Entwicklung der ME erfordert die umfassende Erforschung der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und Elektronentransport-Eigenschaften eines einzelnen Moleküls. Dafür ist eine enge, interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen chemischen und physikalischen Arbeitsgruppen unab-

dingbar, wie sie am Institut für Nanotechnologie (INT) etabliert wurde. Die Chemie bietet dabei ein umfangreiches Wissen über den Einfluss bestimmter funktioneller Gruppen auf die elektronische Struktur von Molekülen. Durch gezielte Verknüpfung einzelner molekularer Bausteine werden wenige nanometer-lange organische molekulare Strukturen passgenau synthetisiert, die unterschiedliche elektronische Funktionen erfüllen können. Die Physik entwickelt Methoden zur Kontaktierung einzelner Moleküle im Nanometermaßstab. Konventionelle Lithographietechniken werden dafür laufend weiterentwickelt.

Kontaktierung von Molekülen

Einzelne Moleküle zu kontaktieren ist nur möglich, wenn der Abstand zwischen den Elektroden an die Länge des Moleküls angepasst werden kann. Außerdem müssen zuverlässige Schnittstellen für die Verbindung zwischen Molekülen und Elektroden entwickelt werden.

Große Fortschritte der letzten Jahre bei der Manipulation im Nanometermaßstab ermöglichen heutzutage die Kontaktierung molekularer Filme oder sogar einzelner Moleküle, beispielsweise mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (STM), mit gekreuzten Drahtkontakten oder mit mechanisch kontrollierten Bruchkontakten (MKB) [1]. Letztere Methode hat sich als besonders geeignet für die Untersuchung von Einzel-molekülen erwiesen und kommt am INT zum Einsatz [2].

Für die Schnittstelle zwischen Molekül und Elektrodenoberfläche ist eine chemische Bindung vorteilhaft, die für einen mechanisch stabilen Kontakt zwischen Molekül und Metall sorgt. Besonders günstig ist Schwefel (S) als Ankergruppe und Gold (Au) als Elektrodenmaterial. Die kovalente S-Au-Bindung ist bei Raumtemperatur stabil genug für weitere Verfahrensschritte, aber trotzdem können dynamische Prozesse wie Selbstorganisation auf der Oberfläche der Goldelektrode ablaufen. Als S-Ankergruppen können Acetyl-geschützte Thiole (-SCOCH₃) oder freie Thiole (-SH) verwendet werden. Letztere reagieren jedoch durch Oxidation miteinander, sodass die Bindung an die Goldoberfläche schwierig zu kontrollieren ist. Acetyl-Gruppen verhindern diese Reaktion und werden beim Kontakt mit Au in situ abgespalten, wodurch eine kovalente S-Au-Bindung gebildet wird [3]. Das Molekül kann dann nicht mehr alleine betrachtet werden, sondern nur als Metall-Molekül-Metall-Komplex. Sowohl die Position der Ankergruppen im Molekül als auch die genaue S-Au-Kontaktrealisierung haben einen großen Einfluss auf den Stromtransport [4, 5].

Das Prinzip der MKB, womit einzelne Moleküle kontaktiert werden können, ist in Abb. 1 dargestellt. Auf ein biegsames Substrat wird eine Schicht aus Polyimid (PI) aufgebracht. Auf diese wird elektronenstrahl-lithographisch ein dünner Gold-Draht strukturiert, der eine Engstelle mit einem Querschnitt von etwa 50 x 50 nm² aufweist. In einer reaktiven Ionenätzenanlage wird diese Engstel-

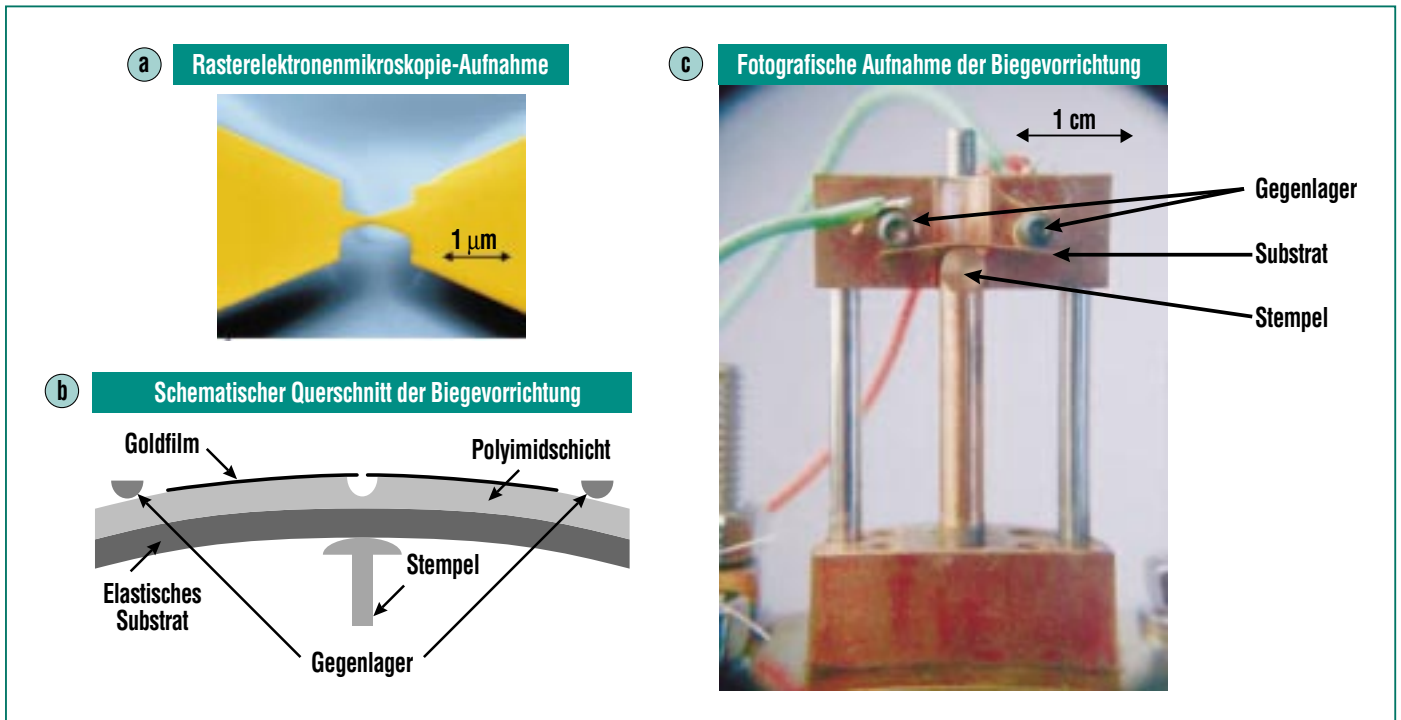


Abb. 1: Mechanisch kontrollierbare Bruchkontakte (MKB). a) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme des Kontaktbereichs unter einem Winkel von 45°; b) Schematischer Querschnitt der Biegevorrichtung; c) Fotografische Aufnahme der am INT verwendeten Mechanik.

le unterätzt, sodass eine frei stehende Goldbrücke entsteht. Der etwa $5 \times 20 \text{ mm}^2$ große Probenchip wird in eine Dreipunkt-Biegevorrichtung eingesetzt (Abb. 1c). Um Kontaminationen möglichst gering zu halten, befindet sich die Biegevorrichtung in einer Vakuumkammer, die bis zu einem Druck von 10^{-6} - 10^{-8} mbar evakuiert wird. Unter diesen Bedingungen wird der Stempel so lange nach oben bewegt, bis die Goldbrücke reißt. Da die Stempelbewegung in eine Biegung des Substrats umgesetzt wird, die wiederum den Kontakt auf der Oberfläche dehnt, können die Au-Kontaktenden mit einer Abstandsgenauigkeit von unter 0,1 nm eingestellt werden. Der Kontakt wird nun so lange geöffnet und wieder geschlossen, bis Leitwertquanti-

sierung beobachtet wird. Der Strom fließt dann nur noch durch einzelne Goldatome, d.h. die Kontaktenden sind atomar spitz.

Danach wird die Kammer mit Stickstoff geflutet und auf den geöffneten Kontakt eine stark verdünnte Lösung des zu untersuchenden Moleküls aufgebracht. Einige der Moleküle können ihre Acetyl-Schutzgruppe abspalten und sich an die Goldelektroden binden, zu diesem Zeitpunkt überbrückt keines der Moleküle den Spalt (Abb. 2a). Um ungebundene Moleküle oder kleine Kristalle zu entfernen, wird hinterher gründlich mit reinem Lösungsmittel gespült. Danach wird die Anlage wieder evakuiert.

An den Kontakt wird nun eine Spannung angelegt und der

Strom gemessen, während der Spalt langsam geschlossen wird. Wegen des geringen Abstandes der Elektroden ergibt sich dabei eine extrem hohe Feldstärke, so dass sich die gebundenen Moleküle in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode ausrichten. Irgendwann erreicht ein Molekül als erstes die Gegenelektrode und geht auch dort eine chemische Bindung mit dem Gold ein (Abb. 2b). So entsteht eine kovalente Gold-Molekül-Gold-Verbindung. Diese Situation kann an einem Plateau im Strom erkannt werden. Da der Molekülkontakt sehr stabil ist, können sehr viele Strom-Spannungs-Kennlinien (IVs) hintereinander aufgenommen werden, die alle gleich verlaufen.

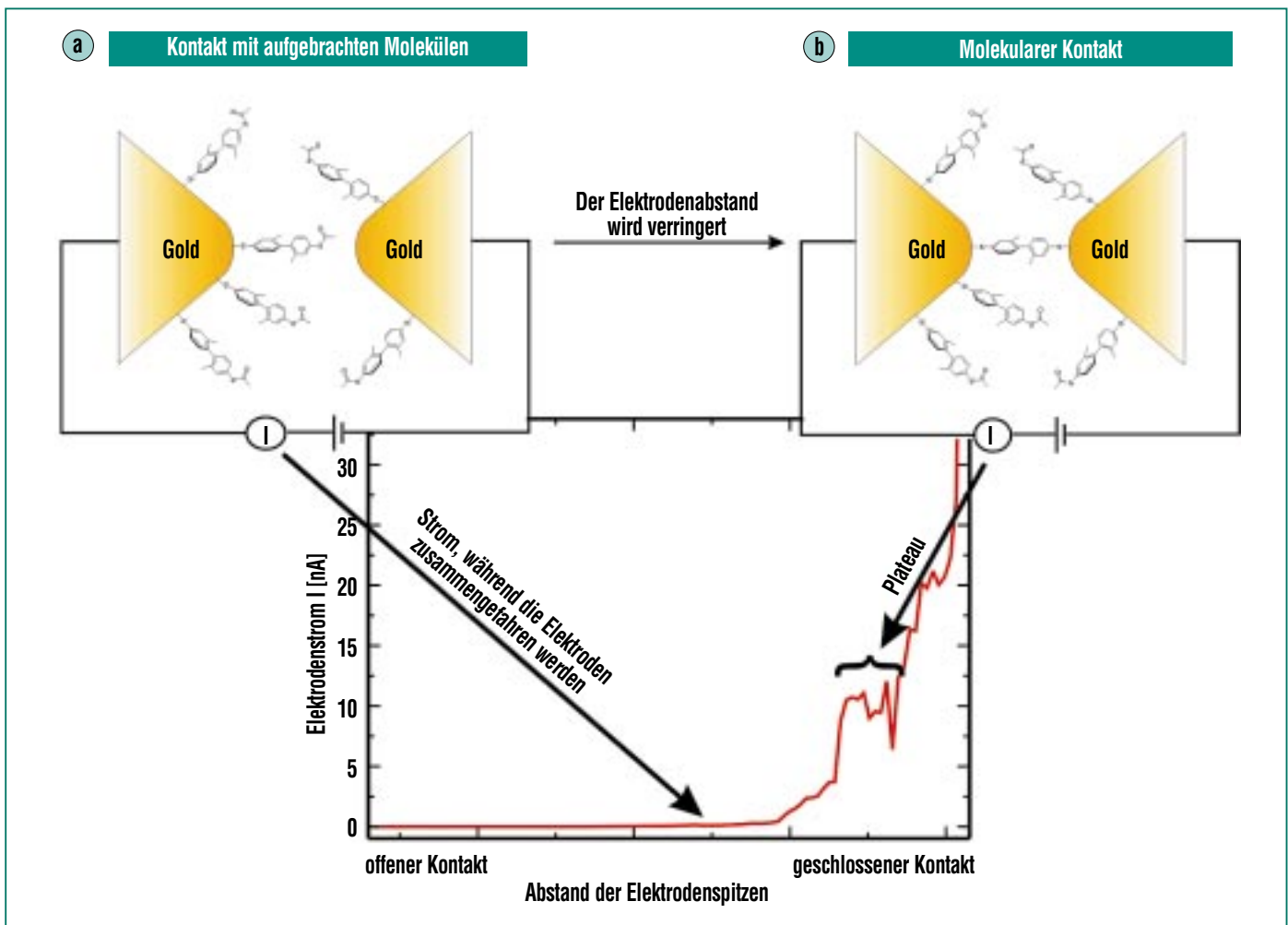


Abb. 2: Elektrodenstrom als Funktion des Elektrodenabstandes und schematische Darstellung der Ausbildung eines molekularen Kontaktes: Bei angelegter Spannung (hier 1 V) wird der Kontakt langsam geschlossen. Der Strom steigt zunächst exponentiell an und verweilt dann auf einem Plateau (hier bei 10 nA).

Um möglichst viele Informationen über molekulare Kontakte zu bekommen, können verschiedene Parameter variiert werden:

- die Temperatur: Bei tiefen Temperaturen sind die aufgenommenen Kennlinien wesentlich rauschärmer und detaillierter.
- die Beleuchtung: Um die Wechselwirkung von molekularen Bruchkontakten mit Licht zu untersuchen.

Molekül-Design und -Synthese

Für die vorliegenden Untersuchungen wurden zwei organische Moleküle mit speziellen Eigenschaften entworfen (Abb. 3) [6]. Molekül 1 besteht aus zwei ebenen Phenylringen, also zwei elektronischen π -Systemen, die neben der acetyl-geschützten Thiolgruppe je eine Methylgruppe enthalten. Aufgrund räumlicher Abstoßung durch die Methylgruppe

sind die beiden Phenylringe gegeneinander verdreht. Dadurch wird das π -System, das maßgeblich für den Elektronentransport verantwortlich ist, zwischen den beiden Ringen unterbrochen. Molekül 1 besitzt also eine Unterbrechung im π -System, sodass die entworfene Struktur sich wie eine Tunnelbarriere verhalten sollte.

Wie in Abb. 3 gezeigt, wurde das Biphenyl-Gerüst durch eine Benzidin-Umlagerung aus kommerziell erhältlichem 3-Nitrotoluol (3)

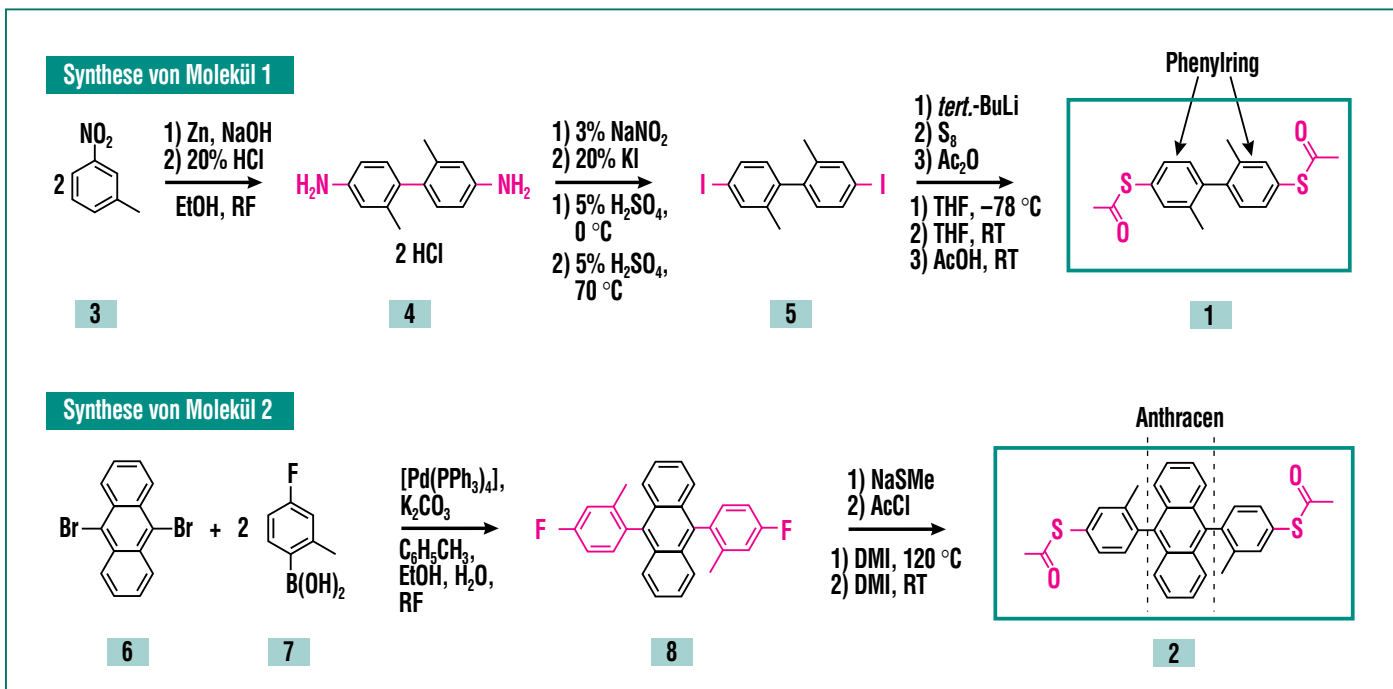


Abb. 3: Synthese-Schema für die Moleküle 1 und 2 [6]. Mit jedem Syntheseschritt neu eingeführte Substituenten und neu geknüpfte Verbindungen sind rot dargestellt.

aufgebaut. In den folgenden Schritten wurden die beiden endständigen Aminogruppen (NH_2) von Molekül 4 in die benötigten acetyl-geschützten Ankergruppen (SCOCH_3) umgewandelt. Dabei wurde nach jedem Schritt das erhaltene Rohprodukt durch Umkristallisieren oder Chromatographie gereinigt. Die Identität der Verbindung wurde, wie auch in allen anderen Fällen, durch NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen sowie Elementaranalysen bestätigt. Zusätzlich konnte die räumliche Anordnung der Phenylringe durch Röntgenstrukturanalyse im Feststoff bewiesen werden.

Im Molekül 2 wurde ein Anthracenring zwischen die beiden Phenylringe aus Molekül 1 eingeschoben. Aufgrund der zweifachen Unterbrechung des π -Sy-

stems zwischen dem Anthracen- und den Phenylringen ist der Anthracen-Baustein elektronisch von den Goldelektroden entkoppelt. Zusätzlich wirkt er als Chromophor, d.h. die molekulare Struktur 2 absorbiert im Gegensatz zu Molekül 1 in Lösung Licht der Wellenlänge 400 nm. Dadurch kann genauer untersucht werden, ob die Absorptionseigenschaften eines Moleküls den Stromtransport unter Beleuchtung beeinflussen.

Die gewünschte Grundstruktur wurde ausgehend von kommerziell erhältlichen Bausteinen 6 und 7 durch eine palladium-katalysierte Kreuzkupplung aufgebaut. Der Austausch der Fluor-Substituenten an beiden Enden des Moleküls durch die acetyl-geschützten S-Ankergruppen ergibt Zielsubstanz 2. Für den letz-

ten Schritt wurde eine neu entworfene Syntheseabfolge verwendet, die aus drei hintereinander folgenden Reaktionen im selben Reaktionsgefäß besteht.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4 ist eine IV-Messung an einem Molekül-1-Kontakt zu sehen, aufgenommen bei einer Temperatur von etwa 30 K [7]. Wie erwartet, ähnelt die Kennlinie der eines Tunnelkontaktes. Der Transport wird also mehr von der Barriere zwischen den Phenylringen als von den S-Au-Kontakten dominiert. Dies äußert sich auch in der guten Reproduzierbarkeit der Messungen.

Um die Wechselwirkung eines MKB mit Licht zu untersuchen, wurde in Zusammenarbeit mit der

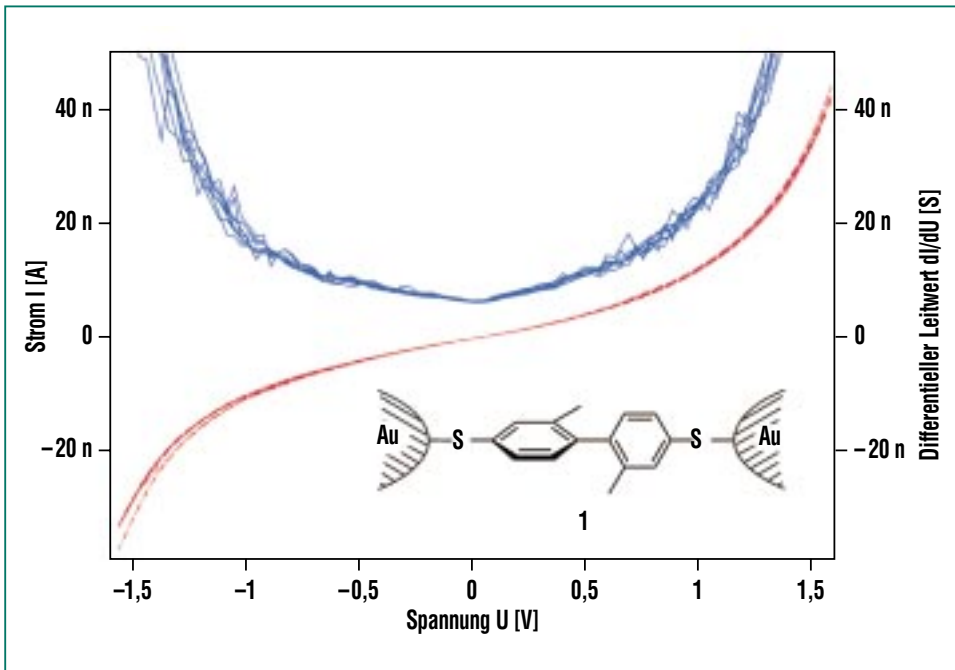


Abb. 4: Strom-Spannungs-Kennlinie (rot) eines Molekül-1-Kontaktes [7]. Sie ähnelt stark der eines Tunnelkontaktes. Blau: Ableitung der Kurve = differentieller Leitwert.

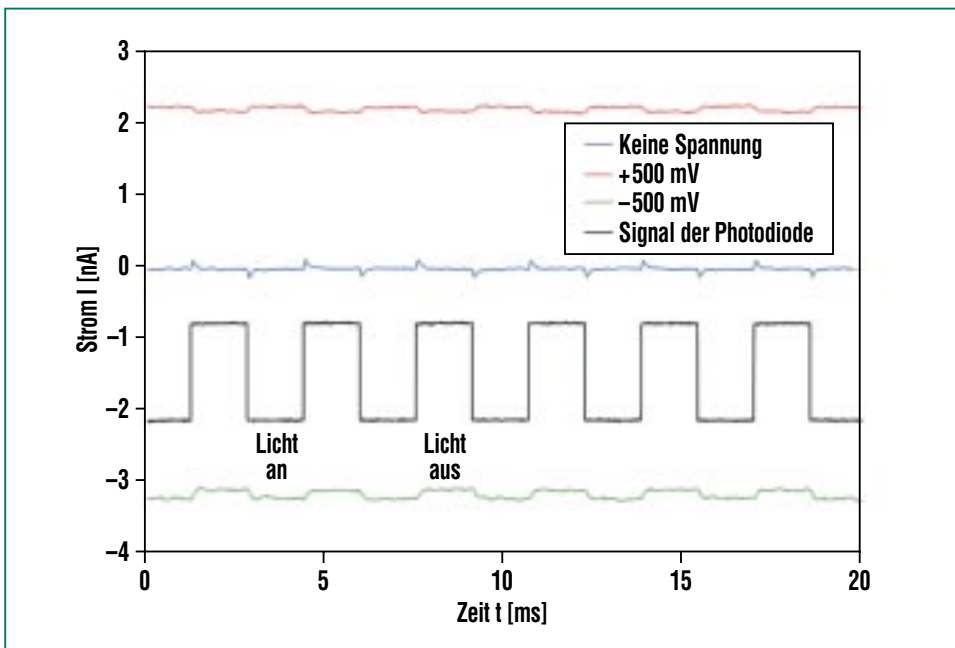


Abb 5: Stark gemittelte Oszilloskop-Messung des Stromes über einen Molekül-1-Kontakt unter periodischer Beleuchtung. Schwarz: Die parallele Leuchtdiode zeigt an, wann das Licht an ist. Rot und grün: Strom bei +500 und -500 mV. Blau: ohne anliegende Spannung; die kleinen Spitzen sind ein Stör-signal des verwendeten akusto-optischen Modulators.

Gruppe um W. Pfeiffer an der Universität Würzburg die Probe mit einem Titan-Saphir-Laser beleuchtet, der sowohl 400 (blau) und 800 nm (rot) Lichtpulse als auch 400 nm Dauerstrich-Licht zur Verfügung stellte. Die MKB erwiesen sich im Vergleich zu Messungen an einem STM als sehr stabil unter Beleuchtung. Allgemein konnten wir sowohl bei Tunnelkontakten als auch bei Molekülkontakten eine Stromerhöhung von einigen Prozent durch das Licht beobachten. In Abb. 5 ist das exemplarisch für einen Molekül-1-Kontakt dargestellt.

Für Tunnelkontakte kann diese Stromerhöhung durch ein thermisches Modell beschrieben werden: Die Elektroden dehnen sich durch Erwärmung aus und reduzieren so die Breite der Tunnelbarriere. Der Strom steigt an. Durch mechanische Variation der Barrierenbreite und der verschiedenen Beleuchtungsmöglichkeiten konnte dieses Modell bestätigt werden. Die Stromerhöhung ist proportional zum Strom und zur Beleuchtungsintensität.

An den Molekülen 1 und 2 konnte eine vergleichbare Stromerhöhung unter Beleuchtung beobachtet werden. Allerdings ergab sich bei beiden Molekülen kein signifikanter Unterschied, d.h. der Einfluss des Chromophors auf den Stromtransport war bei den verwendeten Wellenlängen gering. Möglicherweise ist durch die Bindung an die Goldelektroden trotz Entkopplung das Absorptionsmaximum des Metall-Molekül-Komplexes zu stark verschoben. Aus den Messungen an

Tunnelkontakten konnte abgeleitet werden, dass die Ausdehnung der Elektroden etwa 0,001-0,005 nm beträgt. Mit einer Ausdehnung der Elektroden alleine kann die Stromerhöhung jedoch nicht erklärt werden, weil der Strom an molekularen Kontakten nicht in dem Maße ansteigt, wenn man den Kontakt um ca. 0,01 nm bewegt, wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist. Daher ist im Moment der Mechanismus unklar, der bei molekularen Kontakten zur Stromerhöhung führt.

Neben der Stromerhöhung zeigte sich bei den Proben noch ein weiterer Effekt: ein lichtinduzierter Stromoffset von einigen piko-Ampère. Er lässt sich für Tunnelkontakte durch angeregte Elektronen erklären: In den beiden (nie identischen) Bruchelektroden

werden auf jeder Seite unterschiedlich viele Elektronen angeregt. Aus der unterschiedlichen Anzahl resultiert ein kleiner Strom. Bei einem Molekül-2-Kontakt wies der Offset für blaues und rotes Licht ein unterschiedliches Vorzeichen auf. Dies könnte auf einen Einfluss des Chromophors hinweisen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Leistungsfähigkeit der Kombination aus Gold-MKB und Schwefel-Acetyl-Endgruppen zur Kontaktierung von Einzelmolekülen konnte unter Beweis gestellt werden. Die innere Tunnelbarriere in Molekül **1** spiegelt sich in der Strom-Spannungskurve des Kontaktes wider. Der Einfluss von Licht auf Tunnel-MKB wurde

auf die thermische Ausdehnung der Elektroden zurückgeführt. Molekulare Kontakte reagieren auf Licht ebenfalls durch eine Leitwerterhöhung, jedoch ist der Mechanismus noch unklar. Der Einfluss des Chromophors in Molekül **2** ergab bei Beleuchtung keine klare Signatur.

Die in den gezeigten Arbeiten gewonnenen Erkenntnisse haben das Verständnis des Elektronentransports durch molekulare Strukturen verbessert. Allerdings sind diese Untersuchungen im Moment noch im Bereich der Grundlagenforschung anzusiedeln und eine Reihe von Hürden müssen genommen werden, bis molekülbasierte nanoelektronische Schaltungen Realität werden können.

Literatur

- [1] *Lehrbuch-Beitrag:*
M. Mayor, H.B. Weber, R. Waser,
*in Nanoelectronics and Information
Technology (Ed.: R. Waser),
Wiley-VCH, Weinheim, 2003,
pp. 501-525;*
Übersichtsartikel:
C.R. Kagan, M.A. Ratner,
*MRS Bulletin, 2004, 29,
376-384;*
R.A. Wassel, C.B. Gorman,
*Angew. Chem 2004, 116,
5230-5233; Angew. Chem. Int. Ed.
2004, 43, 5120-5123;*
C. Joachim, J.K. Gimzewski,
A. Aviram,
Nature 2000, 408, 541-548
- [2] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann,
H.B. Weber, M. Mayor,
H. v. Löhneysen,
*Phys. Rev. Lett. 2002, 88,
176804/1-176804/4*
- [3] J.M. Tour, L.J. II, D.L. Pearson,
J.J.S. Lamba, T.P. Burgin,
G.M. Whitesides, D.L. Allara,
A.N. Parikh, S.V. Atre,
*J. Am. Chem. Soc. 1995, 117,
9529-9534*
- [4] M. Mayor, H.B. Weber, J. Reichert,
M. Elbing, C. v. Hänisch,
D. Beckmann, M. Fischer,
*Angew. Chem. 2003, 115,
6014-6018; Angew. Chem. Int. Ed.
2003, 42, 5834-5838*
- [5] H.B. Weber, J. Reichert, F. Weigend,
R. Ochs, D. Beckmann, M. Mayor,
R. Ahlrichs, H. v. Löhneysen,
Chem. Phys. 2002, 281, 113-125
- [6] M. Elbing,
*Dissertation, Universität Karlsruhe,
2004*
- [7] M. Di Leo,
*Diplomarbeit, Fachhochschule
München, 2002*

Ladungsinduzierte Dehnung metallischer Nanostrukturen

J. Weissmüller, D. Kramer, INT

Einleitung

Da die Eigenschaften der kondensierten Materie durch die elektronische Bandstruktur bestimmt werden, sind sie in Raumladungszonen an Oberflächen abhängig von der Ladungsdichte. Es ist denkbar, daß man sich diesen Effekt zu Nutze machen kann, um in metallischen Nanostrukturen durch Aufladen der Oberflächen reversible Änderungen der makroskopischen Eigenschaften zu induzieren [1]. Als erste Realisierung dieses neuen Konzepts wurden am Institut für Nanotechnologie (INT) poröse Metalle hergestellt, die sich als Funktion einer angelegten Spannung reversibel ausdehnen bzw. kontrahieren, wobei erhebliche Amplituden und mechanische Energiedichten erzielt werden [2,3]. Obwohl sich diese Materialien also ganz ähnlich verhalten wie Piezokeramiken, beruht ihre Dehnung auf einem völlig unterschiedlichen Prinzip.

Materialeigenschaften und Ladungsdichte – Feldeffekt in Metallen?

Änderungen der Elektronendichte in Festkörpern um etwa ein Elektron pro Atom wirken sich erheblich auf die Eigenschaften aus. So verliert zum Beispiel Nickel sein magnetisches Moment, wenn durch Legieren mit Kupfer die freien Zustände im d-Band aufgefüllt werden. Gelingt es, die Besetzung der Bänder reversibel zu ändern, zum Beispiel indem man durch eine äußere Spannung Ladungen verschiebt, ändern sich in den geladenen Bereichen auch die Mate-

rialeigenschaften. So können Materialien mit „schaltbaren“ Eigenschaften entstehen. In Form des Feldeffektes, der auf der Variation der Leitfähigkeit mit der Ladungsdichte in Halbleitern beruht, liegt dieses Prinzip der Funktion von Feldeffekttransistoren in mikroelektronischen Schaltkreisen zugrunde.

Da Volumenphasen ladungsneutral sein müssen, sind Änderungen der Ladungsdichte nur in Raumladungszonen an Oberflächen möglich. In Metallen ist deren Ausdehnung praktisch auf die äußerste Atomlage begrenzt, dort ist allerdings lokal die Änderung der Elektronendichte erheblich größer als in Halbleitern, und entsprechend können ausgeprägtere Änderungen der Eigenschaften erwartet werden. Da die oberflächennahen Regionen bei makroskopischen Körpern nur einen verschwindend kleinen Teil des Gesamtvolumens einnehmen, sind Änderungen ihrer Eigenschaften in der Regel unerheblich. Die Eigenschaften von geladenen Metalloberflächen sind daher nur unvollständig erforscht. In nanoskaligen Strukturen ist die Situation jedoch grundlegend anders, da die spezifische Oberfläche, das Verhältnis von Oberflächeninhalt A zu Volumen V , mit abnehmender Abmessung zunimmt. Wegen ihrer enorm hohen Zahl können die Oberflächen daher in solchen Materialien eigenschaftsbestimmend sein. Für Nanomaterialien sollte es demnach möglich sein, das makroskopische Materialverhalten durch Aufladen der Oberflächen gezielt zu beeinflussen [1].

Poröse Metalle mit extrem hoher spezifischer Oberfläche

Am INT werden Materialien mit extrem hoher spezifischer Oberfläche in Form nanoskalig poröser Metalle erzeugt. Dabei kommen bisher zwei Verfahren zur Anwendung:

1. Durch loses Verpressen von Nanoteilchen können Tabletten mit Abmessungen von einigen mm erzeugt werden, wie sie in der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme, Abb. 1a, zu sehen sind. Jeder der etwa 10 Nanometer (nm) großen Bausteine des Gefüges ist hier ein individueller Kristallit.
2. Durch Legierungsauflösung, einen Korrosionsprozess in dem von einem statistischen Mischkristall (z.B. Silber-Gold) selektiv die unedlere Komponente (im Beispiel: Ag) herausgelöst wird, können monolithische poröse Körper hergestellt werden, wie im Beispiel, Abb. 1b, gezeigt ist. Das Material kann in beliebiger Form und Größe – von wenigen Mikrometern bis mehreren Zentimetern – hergestellt werden und besteht trotz der nanoskaligen Porenstruktur aus relativ großen (durchlöcherten) Kristallen; die Kristallitgröße liegt typisch im Bereich von 0.1 μm .

Beiden Strukturtypen ist gemeinsam, daß sowohl die Porenkanäle untereinander als auch die Metallstege miteinander jeweils durchgängig verbunden sind (bikontinuierliche Struktur). Wird der Porenraum mit einem Elektrolyten gefüllt, so entstehen zwei

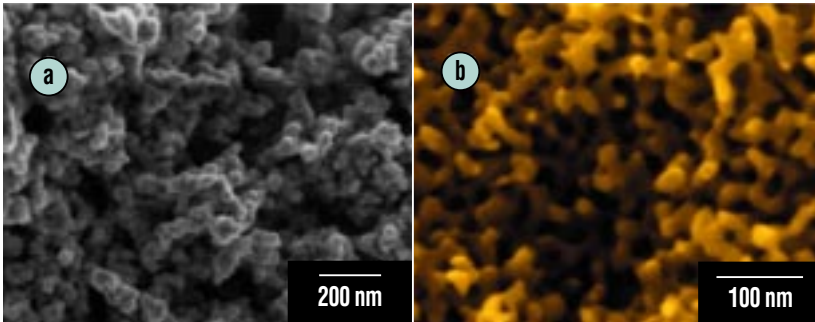


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von nanoporösen Metallen: a) granulares Platin, hergestellt durch Verpressen von Nanoteilchen [2]; b) poröses Gold, hergestellt durch Legierungsauflösung [3].

sich durchdringende Leitfähigkeitspfade: das Metallskelett leitet Elektronen, der Elektrolyt Ionen. Überall entlang der Oberfläche berühren sich die beiden Leiter; bei Anlegen einer Spannung bilden sich hier Raumladungszonen aus. Abb. 2 zeigt schematisch diese sogenannte elektrochemische Doppellage.

Ladungsinduzierte Dehnung

Wir haben mit einem Dilatometer die Längenänderung von porösen

Metallproben gemessen, die mit dem Aufladen der Doppellage einhergeht. Dabei wurde das elektrochemische Potential um typisch ca. 1 V variiert. Wie in Abb. 3 gezeigt ist, kontrahieren bzw. expandieren die porösen Proben dabei reversibel. Die maximale Längenänderung entspricht mit 0.15 % derjenigen von kommerziellen Piezokeramiken; vergleichbare ladungsinduzierte Dehnungen waren für Metalle bis dahin nicht beobachtet worden [2].

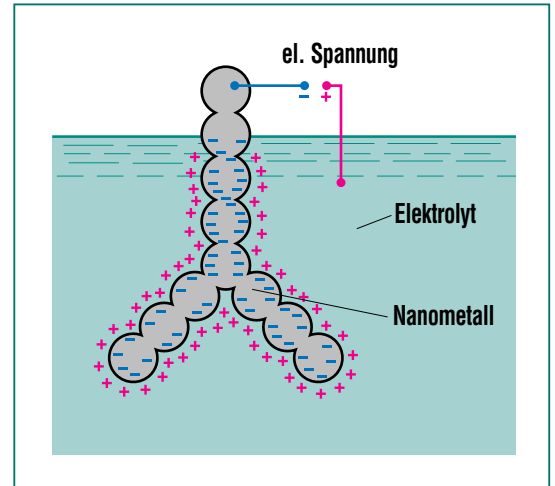


Abb. 2: Schematische Darstellung einer elektrisch leitfähigen Kette aus Nanoteilchen, die von einem Elektrolyten benetzt wird [1]. Durch die angelegte Spannung wird als Teil der elektrochemischen Doppellage eine Raumladungszone an der Metalloberfläche induziert.

Weiter unten werden wir sehen, daß die Dehnung auf die Änderung eines Kapillarparameters der Metall-Elektrolytgrenzfläche, der sogenannten elastischen Flächenspannung, f , zurückgeführt werden kann. Es ist zu erwarten, daß der beobachtete Ef-

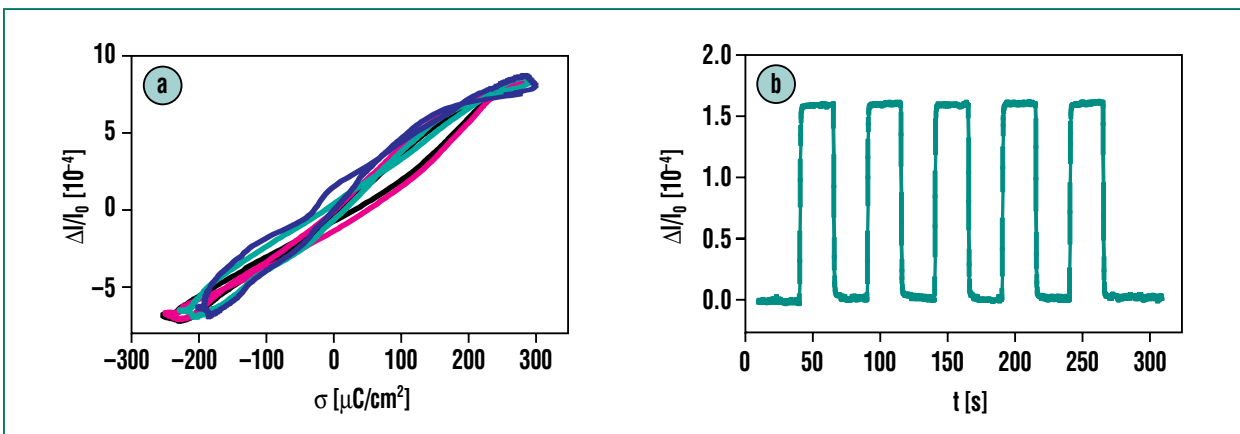


Abb. 3: a) Bei zyklischer Variation der Ladungsdichte σ (pro Fläche) der elektrochemischen Doppellage variiert die Länge des nanoporösen Platins reversibel um 0.15%. Die Farben bezeichnen unterschiedliche Dauern der Zyklen [2]. b) Der Auftrag der Dehnung über der Zeit (hier für nanoporöses Gold) zeigt kurze Schaltzeiten. Sie liegen im Bereich von 20-400 Millisekunden [3].

fekt für alle Metalle auftritt, da f grundsätzlich ladungsabhängig sein sollte. Tatsächlich haben wir ähnliche Längenänderungen auch für nanoporöse Proben aus Iridium und Palladium gefunden. Bei unedlen Metallen kann allerdings das Potential in wässrigen Elektrolyten nur in verhältnismäßig engen Grenzen variiert werden, da sonst unerwünschte Prozesse auftreten wie z.B. die Auflösung des Metalls oder andere Oxidationsprozesse. Daher wurden die bisherigen Experimente vor allem mit Gold und Platin ausgeführt.

Ladungsinduzierte sichtbare Bewegung

Es ist möglich, durch Legierungsauflösung eine Verbundstruktur aus nanoporösem Metall und aus

kompakter Metallfolie herzustellen: werden eine Goldfolie und eine Folie aus einer Silber-Gold-Legierung durch Walzen kaltverschweißt und das Silber dann herausgelöst, so erhält man eine Schicht von nanoporösem Gold auf der Goldfolie. Eingetaucht in einen Elektrolyten biegt sich die Kompositfolie aus kompaktem und porösem Metall, wenn sich die nanoporöse, elektrolytgetränkte Schicht dehnt bzw. kontrahiert. Abb. 4 a) zeigt die resultierende Bewegung an der Spitze eines Streifens, dessen anderes Ende fest eingespannt ist. Ähnlich wie in einem Bimetallthermometer, wo kleine Unterschiede der thermischen Ausdehnung in Bewegung umgesetzt werden, wird hier die Dehnung der porösen Schicht mechanisch verstärkt.

Im Experiment mit einer Demonstrationszelle (Abb. 4 b) bewegte sich die Spitze um drei Millimeter [4]; dies ist mit bloßem Auge leicht zu erkennen. Damit ist es zum ersten Mal gelungen, die Ladungsabhängigkeit der elastischen Flächenspannung durch die makroskopische, sichtbare Bewegung eines Festkörpers nachzuweisen [3]. Dies ist bemerkenswert, insbesondere wenn man bedenkt, dass die ersten Beobachtungen einer durch elektrische Ladung hervorgerufene Bewegung der Oberfläche eines flüssigen Metalls, nämlich eines Quecksilbertropfens, im Jahre 1800 gemacht wurden, also schon vor über zwei Jahrhunderten. In diesem Fall ändert sich die Oberflächenspannung γ [4]. Beim Festkörper hingegen ist neben γ ein weiterer, unabhängiger Parameter, die elastische Flächenspannung f , relevant. Diese Erkenntnis wurde zwar schon vor Jahrzehnten gewonnen; in Bezug auf die Ladungsabhängigkeit ist sie aber immer wieder angezweifelt worden, und konnte sich erst in den letzten Jahren allgemein durchsetzen.

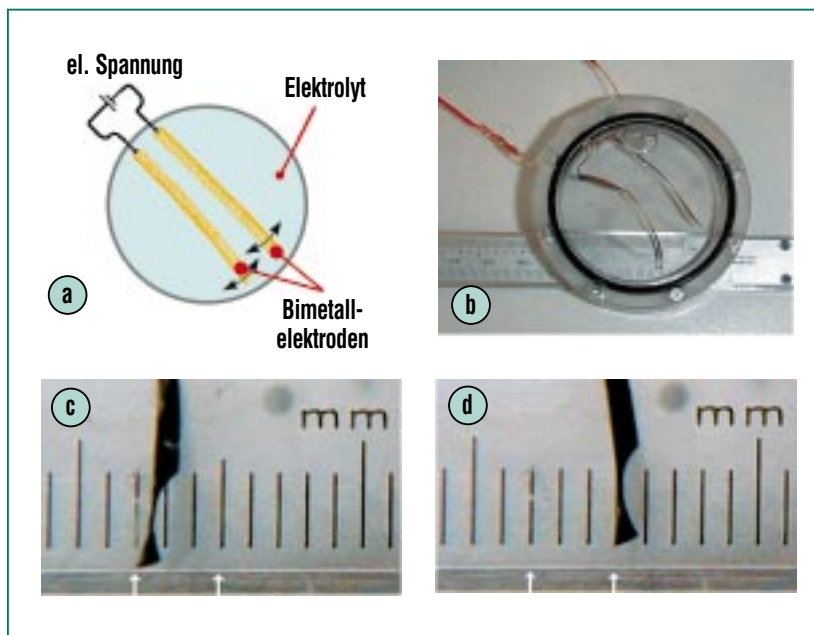


Abb. 4: a) Schema zweier Kompositstreifen aus nanoporösem Gold auf Goldfolie in einer elektrochemischen Zelle. b) Foto der Demonstrationszelle aus Plexiglas. c) und d) – Fotos, welche die Bewegung eines der Biegestreifen zeigen, wenn die Spannung zwischen den beiden Streifen von -1 V auf $+1\text{ V}$ verändert wird.

Von der Seifenblase zum Nanokristall

In Flüssigkeitströpfchen mit Radius R induzieren die Oberflächen einen Druck P gemäß der Young-Laplace-Gleichung [5],

$$P = 2\gamma/R. \quad (1)$$

Aus dem Alltag ist der Druck in Seifenblasen bekannt, der dem gleichen Gesetz gehorcht. Er rührt vom Bestreben der Oberfläche her, ihren Flächeninhalt zu

verkleinern, indem Moleküle aus der Oberfläche herausgelöst und in energetisch günstigere Zustände im Volumen des Tröpfchens oder im Inneren der Seifenhaut überführt werden.

Auch in Festkörpern, wie den Strukturen in Abb. 1, erzeugen die Oberflächen Kräfte, die durch einen Druck im Inneren des Körpers kompensiert werden müssen. Damit dieser Druck aufgebaut werden kann, muß sich das Kristallgitter elastisch dehnen. Da aber das Gitter bis hin zur Oberfläche durchgängig ist, kann die Dehnung nicht einfach durch Wegnehmen oder Hinzufügen von Atomen an der Oberfläche realisiert werden. Statt dessen ist es erforderlich, die tangentialen Bindungen zwischen den Oberflächenatomen gemeinsam mit den Bindungen im Volumen zu strecken oder zu stauchen. Entsprechend ist der relevante Kapillarparameter hier nicht die Oberflächenspannung γ , sondern deren Ableitung nach der tangentialen Dehnung der Oberfläche, der Tensor der elastischen Flächenspannung. Insbesondere ist für den Druck im Inneren des Festkörpers die Spur f des Flächenspannungstensors ausschlaggebend. Das Gleichgewicht zwischen den Kräften an der Oberfläche und der Spannung im Volumen wird durch die Kapillargleichung für Festkörper beschrieben [6],

$$3 V \langle P \rangle = 2 A \langle f \rangle, \quad (2)$$

wobei $\langle \rangle$ Mittelwerte bezeichnet. Gleichung (2) und der allgemeine Ausdruck für die zugehörigen Tensorgrößen sind das Pendant

der 2 Jahrhunderte älteren Young-Laplace-Gleichung (1) für Festkörper. Man sieht, dass hier nicht – wie in Glng. (1) – die mittlere Krümmung der Oberfläche der ausschlaggebende Parameter ist, sondern die integrale Größe, Flächeninhalt pro Volumen. Daher erzeugen auch Oberflächen wie diejenige in Abb. 1b, wo die Hauptkrümmungsradien an weiten Bereichen entgegengesetzten Vorzeichens sind und die mittlere Krümmung daher annähernd verschwindet, einen Druck im Volumen.

An Metall-Elektrolytgrenzflächen variiert f als Funktion der Ladungsdichte. Im Kristallgitter der nanoporösen Proben werden dabei gemäß Glng. (2) außerordentlich hohe Drücke, $P > 1$ GPa, induziert. Wie man anhand von in-situ-Messungen des Gitterparameters mit Röntgendiffraktometrie nachweisen kann, ist die beobachtete makroskopische Dehnung des porösen Metalls die durch den Druck induzierte, im Mittel isotrope elastische Verformung des Metallskeletts. Die Dehnung rührt also nicht – wie in Piezokeramiken – von einer Ladungsverschiebung in jeder Einheitszelle des Kristallgitters her, sondern sie resultiert aus der Änderung der Bindungsverhältnisse allein an der Oberfläche.

Raumladung oder Adsorption?

Mikroskopisch beruht die elastische Flächenspannung f auf dem Bestreben der Oberflächenatome, einen vom Kristallinneren abweichenden Bindungsabstand einzunehmen. Die Variation von f

beim Aufladen der Oberfläche rührt nun entweder daher, dass sich die Bindungsverhältnisse in der Raumladungszone durch das Auffüllen der elektronischen Bänder des Festkörpers durch die zugeführte Ladung ändern, ähnlich wie sich die Atomradien von Element zu Element unterscheiden. Es ist aber auch denkbar, dass die Änderungen der Bindungsverhältnisse an der Metalloberfläche weniger durch den direkten Einfluss der elektrischen Ladung, sondern vielmehr durch chemische Bindungen zwischen Metallatomen und an der Oberfläche adsorbierten Ionen zustande kommt. Da man erwartet, dass die Bedeckung mit solchen spezifisch – das heißt mittels direkter chemischer Bindung – adsorbierten Ionen mit zunehmender Ladung ebenfalls zunimmt, ist noch nicht abschließend geklärt, worauf die beobachtete Änderung von f mit der Ladung letztlich beruht [7]. Die Meinung, daß tatsächlich das Auffüllen der Bänder der entscheidende Prozess ist, wird dadurch gestützt dass, bezogen auf die übertragene Ladungsmenge, die größte Dehnung in Potentialbereichen beobachtet wird, in denen die Adsorption verhältnismäßig schwach ist.

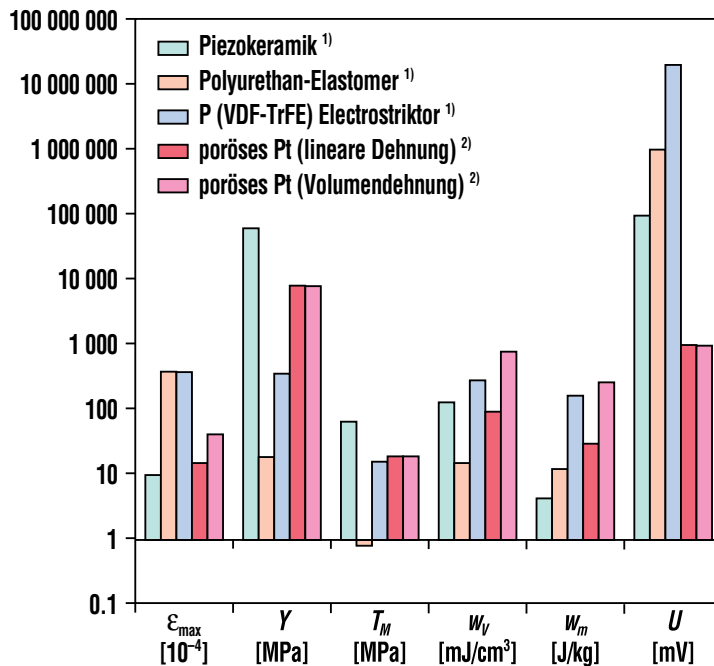
Mögliche Anwendungen

Da das nanoporöse Metall beachtliche elastische Energiedichten speichert sind Anwendungen in der Aktuatorik denkbar. Abb. 5 zeigt einen Vergleich von für Aktormaterialien charakteristischen Parametern, der belegt, dass Aktoren aus nanoporösen Metallen schon jetzt im Hinblick auf manche Eigenschaften, bei-

Zusammenfassung

Metalle mit einer nanoskaligen Porenstruktur und mit extrem großen spezifischen Oberflächen dehnen sich reversibel, wenn sie in einen Elektrolyten eintauchen und die angelegte Spannung variiert wird. Dabei werden erhebliche Amplituden und mechanische Energiedichten erzielt. Obwohl sich diese Materialien ganz ähnlich verhalten wie Piezokeramiken, beruht ihre Dehnung auf einem völlig unterschiedlichen Prinzip, einer Änderung der Bindungsverhältnisse allein an der Oberfläche. Die Untersuchung der mikroskopischen Prozesse, welche diesem Effekt zugrunde liegen, ist ein aktuelles und spannendes Betätigungsfeld in der Elektrochemie und der Oberflächenphysik.

Bemerkenswert ist, daß erstmals erhebliche Änderungen der makroskopischen Eigenschaften von Metallen beim Auffüllen der Bänder an Oberflächen nachgewiesen wurden. Da die Bandstruktur nicht nur die Bindungsverhältnisse, sondern auch optische und magnetische Eigenschaften sowie Phasengleichgewichte bestimmt, werden Nanomaterialien mit gänzlich neuer Funktionalität denkbar.



¹⁾ Zhang et al., Science 280 (1998) 2101

²⁾ Weissmüller et al., Science 300 (2003) 312

Abb. 5: Schematische Darstellung der Eigenschaften verschiedener Aktormaterialien mit Vergleich zu nanoporösem Platin. ϵ_{max} ist die maximale Dehnung, Y der Elastizitätsmodul, T_M die optimale Last, w_v bzw. w_m die volumen- und massenspezifische mechanische Energiedichte und U die Arbeitsspannung für ein 100 μm dickes Aktorelement.

spielsweise bezüglich der volumenspezifischen mechanischen Energiedichte, die konventionellen Materialien übertreffen [2]. Besonders hervorzuheben sind

die sehr kleinen Arbeitsspannungen von etwa 1 V, im Gegensatz zu den Hunderten bis Tausenden Volt, die für den Betrieb von Piezokeramiken erforderlich sind.

Literatur

[1] H. Gleiter, J. Weissmüller, O. Wollersheim, R. Würschum, *Acta Materialia*, 49 (2001) 737

[2] J. Weissmüller, R.N. Viswanath, D. Kramer, P. Zimmer, R. Würschum, H. Gleiter, *Science* 300 (2003) 312

[3] D. Kramer, R. N. Viswanath, J. Weissmüller, *Nano Letters* 4 (2004) 793

[4] G. Lippmann, *Ann. Chimie Physique* 5 (1875), 494

[5] T. Young, *Phil. Trans. Royal Soc. (London)* 95 (1805), 65. P.S. Laplace, 'Celestial Mechanics', vol. IV (reprinted by Chelsea Publ. Comp., NY 1966), pp. 689 and 711

[6] J. Weissmüller, J.W. Cahn, *Acta mater.* 45 (1997), 1899

[7] W. Haiss, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001), 591

Synthese und Eigenschaften nanoskaliger Legierungsstrukturen

G. Wilde, P. Bunzel, Y. Lei, H. Rösner, J. Weissmüller, INT

Einleitung

Die überwiegende Mehrzahl heute verwendeter Materialien besteht aus mehr als nur einer chemischen Komponente. Dabei stellt die Synthese von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften durch gezielte Modifikation der chemischen Zusammensetzung eine der Grundlagen der modernen Materialwissenschaften dar. Als ebenso wichtig zum Verständnis und zur Voraussage von Materialeigenschaften haben sich Abweichungen von der Struktur des idealen Einkristalls – sog. Defekte – erwiesen. In Zusammenhang mit nanostrukturierten Systemen sind flächenhafte Defekte, – die Grenzflächen, von größter Bedeutung, da sich mit zunehmender Feinteilung des Materials ein zunehmender Anteil der atomaren Baueinheiten nicht mehr auf den definierten Gitterplätzen innerhalb des Raumgitters, sondern an den äußeren

oder inneren Grenzflächen befindet. Bei der modellhaften Beschreibung der Eigenschaften von Materialien mit einer hohen Dichte an inneren Grenzflächen werden die Grenzflächenatome als separate Phase beschrieben [1]. Demzufolge werden die Eigenschaften von Materialien mit einer nanoskaligen Mikrostruktur zunehmend – und im Grenzfall extremer Feinteilung nahezu ausschließlich – durch die modifizierten Eigenschaften der Grenzflächenphase bestimmt.

Grenzflächenbestimmte Eigenschaften

Die Modifikationen der Materialeigenschaften welche durch die Grenzflächenphase hervorgerufen werden können, lassen sich an einem einfachen Beispiel – der Verschiebung der Schmelztemperatur nanoskaliger Kristallite – verdeutlichen. Dabei wurde an ei-

nem experimentellen Modellsystem – Pb-Nanokristalle, die in einer polykristallinen Al-Matrix eingebettet sind – beobachtet, dass Pb-Kristallite mit einem Durchmesser von etwa 8 nm etwa 40 K unterhalb des Schmelzpunktes von makroskopischem Pb schmelzen, wenn die Grenzflächen zwischen Nanokristall und Matrix gekrümmt sind [2, 3]. Dagegen wird der Schmelzpunkt um etwa 30 K erhöht, wenn die Grenzflächen facettenartig (oder facettiert) sind [2, 4].

Detaillierte Analysen der Defektstruktur an den Grenzflächen zwischen Pb-Nanokristall und Al-Matrix mittels Fourier-Filterung transmissionselektronenmikroskopischer (TEM) Hochauflösungsaufnahmen zeigten, dass eine geordnete Anordnung von Versetzungen die Bildung facettierter Grenzflächen charakterisiert und zu deren energetischer Stabilisierung gegenüber gekrümmten Grenzflächen führt (Abb. 1) [5]. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Modifizierung der Grenzflächenstruktur – beispielsweise von facettiert zu gekrümmt – die Verschiebung der Schmelztemperatur reversibel ändern ließ [6]. Diese Resultate sind von grundsätzlicher Bedeutung hinsichtlich möglicher Stabilisierungsmechanismen nanoskaliger Materialien, da die Selbstdiffusion – und damit die Vergrößerungsgeschwindigkeit – proportional zur Schmelztemperatur ist. Zusätzlich betonen diese Ergebnisse die Wichtigkeit, die Details der Grenzflächenstruktur bei der Beschreibung nanostrukturierter Systeme zu berücksichtigen.

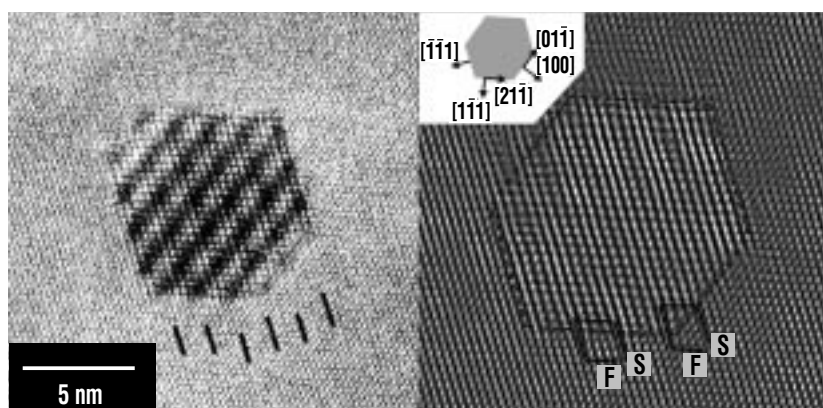


Abb. 1: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines Pb-Nanopartikels mit facettierten Grenzflächen in Al-Matrix. Die Linien in der linken Abb. zeigen die Position von Versetzungen in der Form eingeschobener Halbebenen an. Die rechte Abb. zeigt das gleiche Partikel nach separater Fourier-Filterung von Partikel und Matrix und anschließender Rekonstruktion der Gesamtaufnahme. Die Burgers-Umläufe von S(start) nach F(finish) um den Kern der jeweiligen Versetzung herum definieren den Charakter der „misfit“-Versetzungen für die unterschiedlichen Grenzflächen.

Phasenstabilität nanoskaliger Legierungsstrukturen

Um das volle Potential nanokristalliner Materialien ausnutzen zu können, muss die Zusammensetzungsabhängigkeit von Materialeigenschaften bei mehrkomponentigen Systemen endlicher Größe untersucht und verstanden werden – mit anderen Worten: die Abhängigkeit der Konstitutionsdiagramme (oft als Phasendiagramme oder auch als Schmelzdiagramme bezeichnet) von der Partikel- oder Korngröße muss bekannt sein, bevor maßgeschneiderte Materialeigenschaften gezielt eingestellt werden können. Diese Voraussetzung gilt grundsätzlich, da jede Materialeigenschaft von der atomaren Struktur, der Mikrostruktur und der Zusammensetzungsverteilung innerhalb des Materials abhängt und somit durch die Phasenstabilität bestimmt ist. Gerade diese Phasenstabilität als Funktion von Temperatur und Zusammensetzung ergibt das Konstitutionsdiagramm.

Ein gut bekanntes Beispiel für die Modifikation von Konstitutionsdiagrammen bei einer Verringerung der Systemgröße ist die Erweiterung des Löslichkeitsbereiches bei nanoskaligen Legierungen, welche im grobkörnigen Zustand nichtmischbar sind (z.B. Ag-Fe, [7]). Neben einer derartigen quantitativen Verschiebung der Phasenstabilität, d.h. der Grenzkurven im Konstitutionsdiagramm, sind weitgreifendere und sogar qualitative Änderungen denkbar, beispielsweise das Nichtauftreten von Phasen mit

komplexen Kristallstrukturen, welche direkten Einfluss auf alle Materialeigenschaften haben würden. Trotz der enormen Bedeutung der Konstitutionsdiagramme stehen sowohl experimentelle als auch theoretische Untersuchungen zur Phasenstabilität mehrkomponentiger nanoskaliger Systeme bislang weitestgehend aus. In diesem Zusammenhang sind neben den äußeren Grenzflächen der Partikel oder der Körner besonders die inneren Grenzflächen zwischen Phasen unterschiedlicher Struktur und/oder Zusammensetzung von Belang.

Ein Modellsystem welches im Folgenden betrachtet wird, ist z.B. durch ein zweikomponentiges Legierungs-Nanopartikel gegeben, welches in eine inerte Matrix eingebettet ist. Diese Randbedingungen bewirken, dass das Partikel eine sphärische Morphologie annimmt und keinerlei Materialaustausch mit oder durch die Matrix erfährt, sodass die gesamte Stoffmenge innerhalb des Nanopartikels – und somit seine Größe und Zusammensetzung – konstant sind. Nehmen wir weiter vollständige Mischbarkeit im flüssigen Zustand und vollständige Unmischbarkeit im festen Zu-

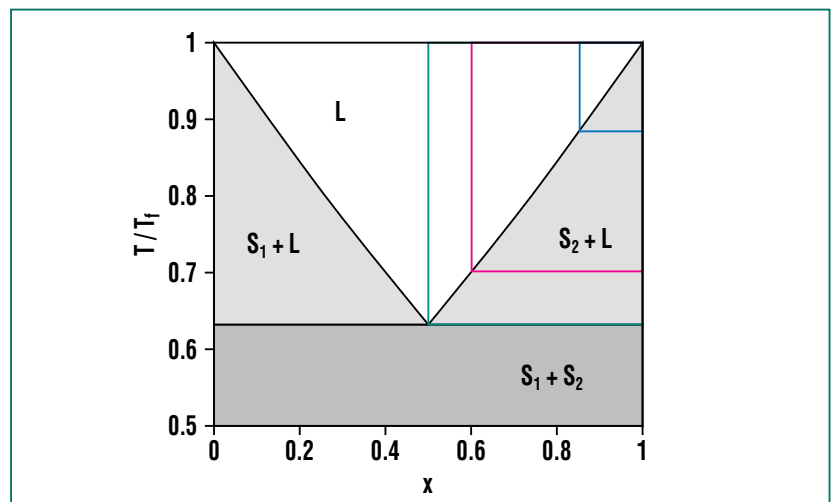


Abb. 2: Konstitutionsdiagramm des makroskopischen eutektischen Modellsystems. Hier sind als durchgezogene schwarze Linien die normierten Temperaturen T/T_f aufgetragen als Funktion der Zusammensetzung, x , bei denen ein anderer Phasenzustand stabil wird. T_f ist die Schmelztemperatur einer reinen Randkomponente die der Einfachheit halber und ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit als identisch mit der Schmelztemperatur der zweiten reinen Randkomponente gewählt wurde. Demzufolge ist bei niedrigen Temperaturen ein Zustand stabil der aus zwei festen Phasen (S_1 und S_2) besteht. Je nach Zusammensetzung und Temperatur geht dieser Zustand in einen komplett flüssigen Zustand (L) oder in einen gemischten, zweiphasigen Zustand mit flüssigen und festen Anteilen über. Im eutektischen Punkt (bei $x = 0,5$ und $T/T_f = 0,635$) geht das Material direkt aus dem zweiphasig-festen in den komplett flüssigen Zustand über.

stand an, ergibt sich ein eutektisches Konstitutionsdiagramm wie in Abb. 2 gezeigt. Zahlreiche Legierungen, wie beispielsweise Lötzinn – eine Legierung aus Pb und Sn – weisen ein qualitativ ähnliches Konstitutionsdiagramm auf. Berücksichtigt man nun, dass die Anwesenheit von zwei Phasen immer auch die Anwesenheit einer inneren Grenzfläche zwischen den beiden Phasen bedingt, so ergibt sich mit abnehmender Partikelgröße ein zunehmend stärkerer Einfluss der Energie dieser inneren Phasengrenzfläche auf die Gesamtenergie des Partikels. Dieses Verhalten ist – wie auch im Fall der äußeren Grenzflächen – dadurch bedingt, dass die Gesamtenergie mit der dritten Potenz des Radius, die Grenzflächenenergie jedoch nur mit dem Quadrat des Radius skaliert.

Dabei ist die Größe der inneren Phasengrenzfläche naturgemäß

eine Funktion des Volumens der jeweiligen Phasenanteile und die gesamte Energie von zweiphasigen Zuständen ist im Gegensatz zum makroskopischen System eine nichtlineare Funktion der Zusammensetzung [6, 8]. Diese, für alle mehrphasigen Systeme gültigen Betrachtungen führen zu drastischen Änderungen des resultierenden Konstitutionsdiagramms bei geringen Partikelgrößen, wie in Abb. 3 für unterschiedliche Größen des eutektischen Modellsystems gezeigt. Die Änderungen, welche bereits in dem Größenbereich heutiger Halbleiterstrukturen signifikant sind, beinhalten sowohl eine Verschiebung der Grenzkurven für die Stabilitätsbereiche der beteiligten Phasen als auch eine qualitative Änderung des Schmelzprozesses: beispielsweise degeneriert der eutektische Punkt des makroskopischen Systems zu einem Intervall diskontinuierlichen

Schmelzens und – angedeutet durch die farbigen Linien – die Zusammensetzung der im Zweiphasengebiet vorliegenden Phasen ist nicht konstant [8]. Die Gesamtheit der Änderungen, in der jede einzelne größenabhängige Modifikation ein Bruch mit den bewährten Regeln zur Konstruktion von Konstitutionsdiagrammen makroskopischer Systeme darstellt, bewirkt nicht nur eine potentielle Änderung der Eigenschaften aufgrund der Modifikation der Phasenstabilität, sondern beeinflusst auch die Gestaltung möglicher Prozesswege um gezielt ausgewählte Zustände und Zusammensetzungen einstellen zu können. Erste experimentelle Ergebnisse welche an einem realen eutektischen Modellsystem erhalten wurden lassen sich in völliger Übereinstimmung mit den Erwartungen aus dem theoretischen Modell analysieren [9]. Es ist zu erwarten, dass sich der-

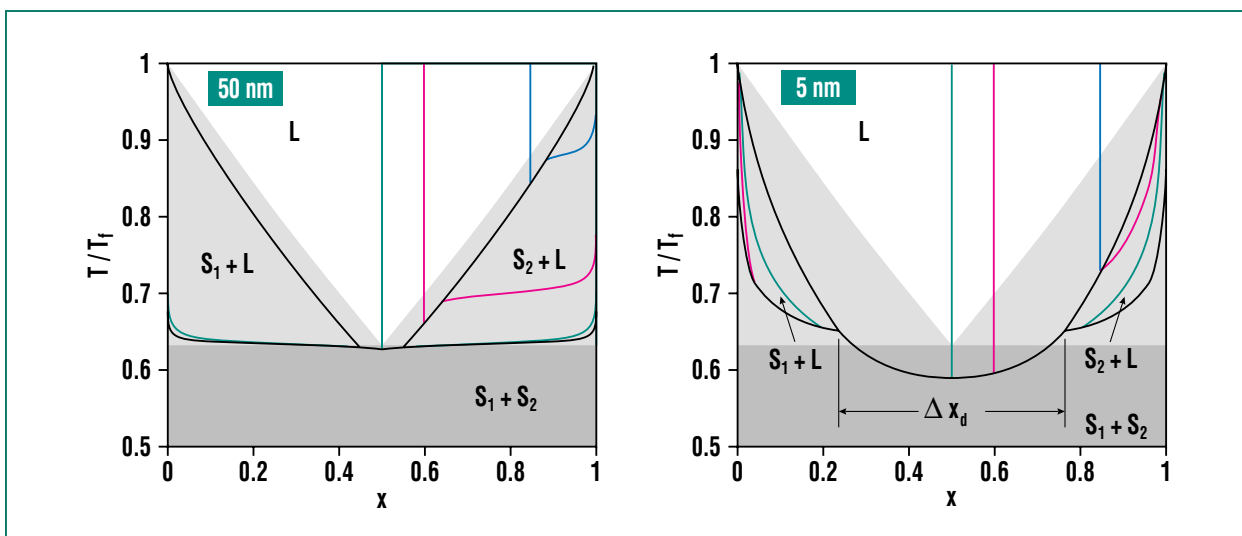


Abb. 3: Konstitutionsdiagramme für Systeme die abgesehen von ihrer Größe (50 nm und 5 nm) identisch mit dem in Abb. 2 gezeigten sind. Die farbigen Linien zeigen den Verlauf der Zusammensetzung der flüssigen Phase für drei willkürlich ausgewählte Nominalzusammensetzungen des gesamten Partikels an.

artige Änderungen noch weitaus stärker in Legierungssystemen äußern, welche durch eine starke Variation der Phasenstabilität mit der Zusammensetzung bestimmt sind.

Neuartige Syntheseoptionen

Zur gezielten Nutzung des Potentials welches in der Verwendung mehrkomponentiger nanokristalliner Materialien gegeben ist müssen neben dem grundlegenden Verständnis der Phasenstabilität nanoskaliger Systeme gangbare Syntheserouten entwickelt werden, die eine exakte Kontrollierbarkeit der Produktsammensetzung gewährleisten. Hier steht die Forschung erst am Anfang, und in der Mehrzahl heutiger Syntheseoptionen muss neben einer Größenverteilung endli-

cher Breite auch eine Verteilung der chemischen Zusammensetzung berücksichtigt werden. Dieser Umstand ist sowohl für die grundlegende Beschreibung größenabhängiger Eigenschaften als auch für die Anwendung von Legierungsnanostrukturen mit definierten Eigenschaften problematisch.

Eine Möglichkeit zur Synthese von nanoskaligen Legierungsstrukturen mit enger Größenverteilung und nahezu einheitlicher Zusammensetzung der resultierenden Partikel ist durch das Bedampfen eines Substrates durch nanostrukturierte Masken hindurch gegeben. Die Problematik der Herstellung gleichgroßer Partikel gleicher Zusammensetzung ist bei dieser Syntheseoption auf die Herstellung von geeigneten Masken reduziert. Diese müssen

nanoskalige Löcher (oder Kanäle) gleicher Größe in hoher Flächendichte aufweisen und dünn genug sein, um nicht den ballistischen Transport zur Substratoberfläche durch Kondensation in den Löchern oder Kanälen zu verhindern. Derartige ultradünne Maskenstrukturen können durch ein neu entwickeltes mehrstufiges Verfahren hergestellt werden, welches auf der anodischen Oxidation von Aluminium zu nanoporösem Aluminiumoxid beruht [10-12]. Die während eines ersten anodischen Oxidierens erhaltene Porenstruktur wird chemisch entfernt, sodass nur die Oberfläche des Aluminiumbleches vorstrukturiert wird. Das anschließende, zweite anodische Oxidieren kann dann schon nach kurzer Zeit, sprich bei geringer Dicke der nanoporösen Schicht, abgebrochen werden, da die Porenstruktur sofort hochgeordnet und mit einem definierten Porendurchmesser wächst. Die Strukturen können mit Porendurchmessern zwischen etwa 15 nm und 80 nm und mit minimalen Schichtdicken von etwa 120 nm hergestellt werden. Nach einer chemischen Trennung können die ultradünnen Porenstrukturen durch einen „lift-off“ Prozess vom restlichen Aluminiumblech abgehoben und auf ein beliebiges Substrat übertragen werden. Die mit diesem Verfahren synthetisierbaren Nanostrukturen sind durch das Beispiel in Abb. 4 angedeutet. Prinzipiell ist zu erwarten, dass sich Nanostrukturen nahezu beliebiger und wohldefinierter Zusammensetzung mit dieser Technik herstellen lassen, welche in Zukunft zur Charakterisierung der grundsätzlichen Korrelationen

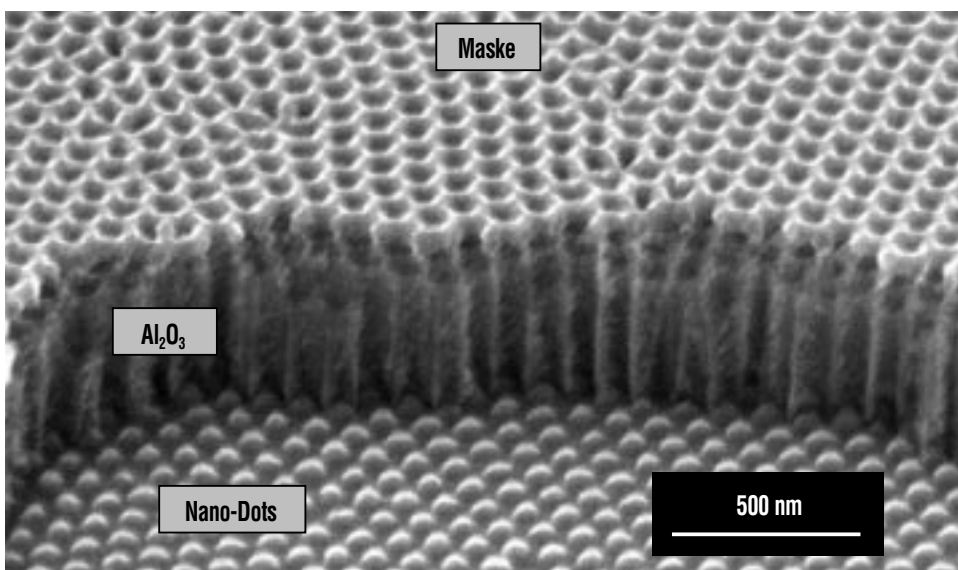


Abb. 4: Ultradünne nanoporöse Aluminiumoxid-Maske, durch welche ein Substrat mit einer Struktur aus Nano-Punkten (Nano-Dots) bedampft wurde. Das Aspektverhältnis der Maske beträgt etwa 1:5, der Porendurchmesser ist etwa 75 nm und die Zellgröße (der mittlere Abstand zwischen zwei Porenmittelpunkten) beträgt 105 nm. Der Basis-Durchmesser der Nanopartikel ist etwa 55-60 nm, die Höhe beträgt etwa 35 nm.

zwischen der Systemgröße, der Zusammensetzung und den Materialeigenschaften wesentlich beitragen können. Darüber hinaus eröffnet dieser Syntheseweg auch zahlreiche Anwendungsoptionen, da die Masken mit lateralen Abmessungen im Zentimeterbereich hergestellt werden können, sodass große Oberflächenbereiche gleichzeitig mit einer Nanostruktur definierter Größe und definierter chemischer Zusammensetzung versehen werden können.

Zusammenfassung

Mehrkomponentige und insbesondere mehrphasige Materialien stellen den Ausgangspunkt modernen Materialdesigns dar und sind für eine gezielte Einstellung wünschenswerter Materialeigenschaften unabdingbar. Gleichzeitig setzt die wünschenswerte Verwendung von mehrkomponentigen, nanoskaligen Legierungsstrukturen jedoch ein grundlegendes Verständnis der Korrelation zwischen der Systemgröße

und der Phasenstabilität voraus, welches bislang nur in ersten Ansätzen besteht. Hier ist zu erwarten, dass erfolversprechende erste Resultate hinsichtlich der theoretischen Modellierung und zur Synthese von genau definierten, realen Modellsystemen mit der notwendigen Unterstützung zu einer Lösung vieler offener Fragestellungen beitragen.

Literatur

- [1] H. Gleiter, *Nanostruct. Matls.* 6, 3 (1995)
- [2] H. Rösner, P. Scheer, J. Weissmüller, G. Wilde, *Phil. Mag. Lett.* 83, 511 (2003)
- [3] H.W. Sheng, G. Ren, L.M. Peng, Z.Q. Hu, K. Lu, *Phil. Mag. Lett.* 73, 179 (1996)
- [4] F. Zhou, H.W. Sheng, K. Lu, *J. Mater. Res.* 13, 249 (1998)
- [5] H. Rösner, J. Weissmüller, G. Wilde, *Phil. Mag. Lett.*, akzeptiert und im Druck
- [6] G. Wilde, P. Bunzel, H. Rösner, R.Z. Valiev, J. Weissmüller, *Materials Processing and Manufacturing Division Fifth Global Symposium on "Surfaces and Interfaces of Nanostructured Materials and Trends in LIGA, Miniaturization and Nanoscale Materials"*, edited by S.M. Mukhopadhyay, S. Seal, N.B. Dahotre, A. Agarwal, J.E. Smugeresky, N. Moody, *TMS*, 61 (2004)
- [7] U. Herr, J. Jing, U. Gonser, H. Gleiter, *Solid State Comm.* 76, 192 (1990)
- [8] J. Weissmüller, P. Bunzel, G. Wilde, *Scripta Mat.* 51, 813 (2004)
- [9] P. Bunzel, *Dissertation Universität des Saarlandes*, (2004)
- [10] C.R. Martin, *Science* 266, 1961 (1994)
- [11] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, W. Chen, S.X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 78, 1125 (2001)
- [12] Y. Lei, W.K. Chim, H.P. Sun, G. Wilde, *Appl. Phys. Lett.*, 86, (2005), (in press).

Trennung metallischer von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren

R. Krupke, F. Henrich, INT

Einleitung

Die mikroelektronische Revolution ging in den vergangenen Jahrzehnten mit einer exponentiellen Steigerung der Computer-Rechenleistung einher, eine Entwicklung, die bereits 1965 prognostiziert wurde und als Moore's Gesetz bekannt ist [1]. Dieser Fortschritt wurde erst durch die Entwicklung der modernen Lithographie ermöglicht, ein Verfahren zur Produktion von definierten Netzwerken aus Transistoren und Verbindungsdrähten. Die Weiterentwicklung der Lithographie, mit dem Ziel immer kleinere Strukturgrößen zu erzeugen, schreitet ständig voran. Allerdings ist bereits heute abzusehen, dass diese Technik in den nächsten 10 bis 15 Jahren an physikalische Grenzen stößt, die eine weitere Miniaturisierung erheblich erschweren werden [2]. Darüber hinaus wachsen die Kosten für die Lithographie ebenfalls exponentiell (Moore's zweites Gesetz) und in Folge dessen wird sich die Miniaturisierung bereits weit vor dem Jahr 2015 verlangsamen [3].

Eine Alternative zur Herstellung kleinerer oder zumindest billigerer Schaltkreise könnten molekulare Nanostrukturen darstellen. Die Möglichkeit, organische Moleküle oder anorganische Cluster als Bauelemente in einer zukünftigen Nanoelektronik oder molekularen Elektronik zu verwenden, wird zur Zeit intensiv untersucht und stellt auch am Institut für Nanotechnologie einen wichtigen Forschungsschwerpunkt dar. Unter der Vielzahl molekularer Strukturen wird insbesondere Kohlenstoff-Nanoröhren ein großes Anwendungspotenzial zugeschrieben, als zentraler Bestandteil in nanoskaligen Transistoren, aber auch als nano-

skalige metallische Zuleitungen, die Verbindungen zwischen Nano-Transistoren herstellen könnten [4]. Darüber hinaus werden Kohlenstoff-Nanoröhren im Hinblick auf andere elektronische Anwendungen wie z.B. der Bildschirmtechnik oder der Sensorik intensiv untersucht und nicht zuletzt haben Kohlenstoff-Nanoröhren ein erhebliches Anwendungspotenzial als funktionelle Fasern mit außergewöhnlichen elektronischen und mechanischen Eigenschaften.

Interessanterweise kommen Kohlenstoff-Nanoröhren in einer metallischen und einer halbleitenden Modifikation vor, wobei sich für viele Anwendungen entweder nur der metallische oder nur der halbleitende Röhrentyp eignet. Da beide Röhrentypen unabhängig vom Produktionsverfahren stets als Gemisch vorliegen, ist die Entwicklung eines Trennverfahrens ein wichtiges Forschungsziel. Vor kurzem konnten wir nun erstmals ein Verfahren vorstellen, mit dem sich metallische von halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren mittels Dielektrophorese trennen lassen [5]. Ziel dieses Artikels ist es, nach einem kurzen Diskurs über die Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren, dieses Separationsverfahren vorzustellen und über damit verbundene laufende Experimente zu berichten.

Kohlenstoff-Nanoröhren

Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren kann man sich im Gedankenexperiment aus einer Graphen-Ebene, d.h. einer monoatomaren Schicht hexagonal angeordneter Kohlenstoffatome konstruieren, aus der man einen Streifen herauschneidet und diesen nahtlos zu einer Röhre aufrollt (Abb. 1).

Durch Variation der Streifenabmessungen und des Versatzes beim Aufrollen sind Röhren mit unterschiedlichem Durchmesser, Länge und Aufrollwinkel (Chiralität) realisierbar. Von der Länge abgesehen sind einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs für „single-walled carbon nanotubes“) eindeutig durch den Aufrollvektor (n,m) definiert, der auf den Einheitsvektoren des Graphen-Gitters basiert. Bereits kleine Variationen in der Geometrie können darüber entscheiden, ob SWNTs sich wie ein Metall oder wie ein Halbleiter verhalten. So haben zum Beispiel metallische $(9,0)$ - und halbleitende $(10,0)$ -Röhren bis auf einen winzigen Unterschied im Durchmesser die gleiche Struktur. Die elektronischen Eigenschaften der SWNTs lassen sich von denen des Graphits ableiten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass der Durchmesser einer SWNT typischerweise 1 nm beträgt und deshalb Quanteneffekte den Transport von Elektronen in einer SWNT bestimmen. So lässt sich zeigen, dass alle SWNTs metallisch sind falls entweder $n = m$ oder $(n - m)$ durch drei teilbar ist. Alle anderen SWNTs sind Halbleiter mit einer vom Durchmesser abhängigen Bandlücke von typischerweise 0.5 eV. Experimentell werden SWNTs mit einem Durchmesser von etwa 0.7-1.6 nm hergestellt. Innerhalb dieses Durchmesserbereichs gibt es Röhren mit etwa 100 verschiedenen (n,m) -Indizes, von denen 2/3 halbleitend und 1/3 metallisch sind. Für jeden Durchmesser finden sich Vertreter beider Modifikationen. Durch geeignete Prozessbedingungen lässt sich bei der Herstellung, z.B. mittels Laser-Verdampfung eines mit Kobalt und Nickel dotierten Kohlen-

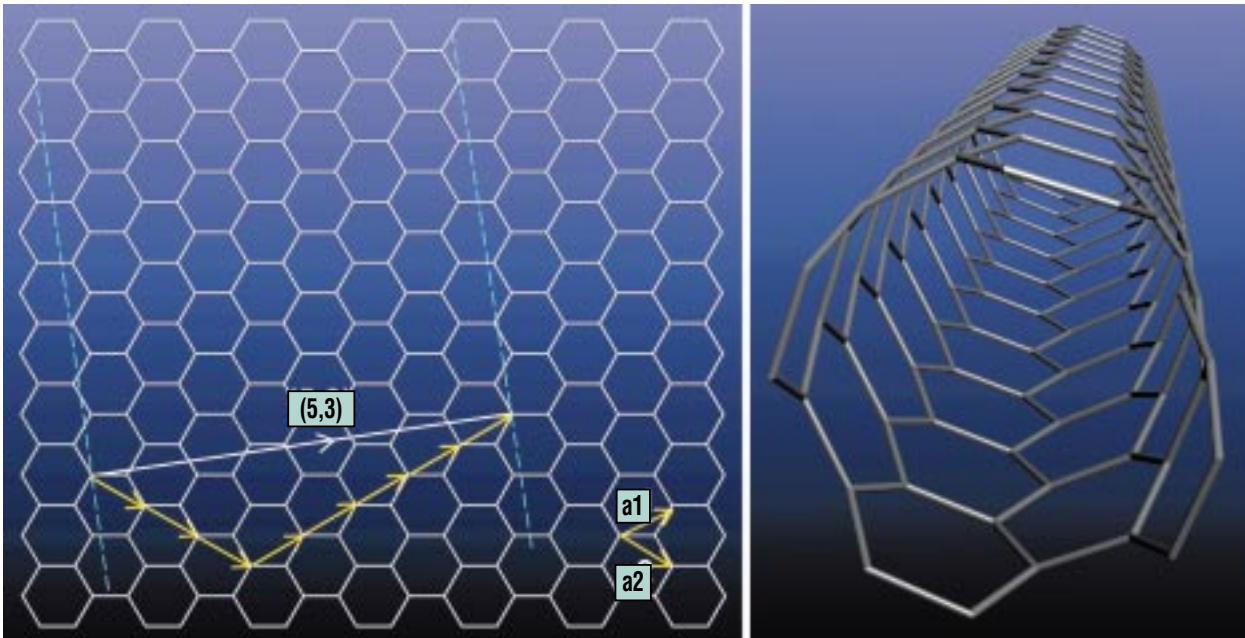


Abb. 1: Eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT) ist durch den chiralen Vektor (n,m) definiert, der durch die Einheitsvektoren a_1 und a_2 des Graphen-Gitters aufgespannt wird. In jeder Ecke des hexagonalen Gitters befindet sich ein Kohlenstoffatom. In diesem Beispiel wird eine $(5,3)$ SWNT konstruiert, indem man das Graphen-Gitter entlang der gestrichelten Linie schneidet und über den chiralen Vektor aufrollt, so dass dessen Start- und Endpunkt aufeinander fallen.

stofftargets, der Durchmesserbereich verschieben und einengen. Eine Kontrolle über die Chiralität gibt es aber nicht und somit enthält jede Probe eine Mischung aus metallischen und halbleitenden Nanoröhren.

Nanoröhren-Suspensionen

Eine Voraussetzung für effizientes Trennen metallischer von halbleitenden Röhren ist ihre Vereinzelung, d. h. eine durch die starke Wechselwirkung zwischen den Röhren verursachte Bündelung muss verhindert werden. Indem man SWNTs in eine wässrige Tensidlösung unter Ultraschalleinwirkung einbringt, lösen sich die Bündel auf und die vereinzelt SWNTs werden durch das sie umgebende Tensid an einer erneuten

Bündelbildung gehindert [6]. Nicht aufgelöste Bündel werden mittels Ultrazentrifugation abgetrennt. Nach diesem von O'Connell und Koautoren publizierten Prinzip stellen wir so genannte wässrige Einzelrohrsuspensionen auf der Basis von Natriumdodecylsulfonat und verwandten Tensiden her. Charakteristisch für Einzelrohrsuspensionen sind scharfe Absorptionen in den optischen Spektren, im Gegensatz zu breiten Absorptionsbanden von SWNT-Bündeln. Des Weiteren zeigen Einzelrohrsuspensionen Fluoreszenz im nahen Infrarotbereich, die an Bündeln nicht zu beobachten ist. Zusätzlich untersuchen wir die Einzelrohrsuspensionen mittels Rasterkraftmikroskopie, um einen Restanteil an Bündeln auszuschließen.

Das Trennverfahren

Das Konzept der Trennung von SWNTs mittels Dielektrophorese beruht auf den unterschiedlichen Polarisierbarkeiten metallischer und halbleitender Röhren: Bringt man eine ladungsneutrale SWNT in ein elektrisches Feld, so werden Ladungen entlang der Röhrenachse verschoben und es bildet sich ein elektrischer Dipol aus. Dieser feldinduzierte Dipol wechselwirkt seinerseits mit dem äußeren Feld und führt zunächst zu einer Ausrichtung der SWNT entlang der elektrischen Feldlinien. Ist das elektrische Feld stark inhomogen, so bewegt sich die ausgerichtete SWNT entlang des Feldgradienten in Richtung zunehmender Feldstärke. Die Bewegung polarisierbarer Materie in einem inhomogenen

nen elektrischen Feld bezeichnet man als Dielektrophorese, nicht zu verwechseln mit der Elektrophorese, bei der sich Materie aufgrund ihrer vom umgebenden Medium abhängigen Nettoladung im elektrischen Feld bewegt. Die Polarisierbarkeit hängt dagegen nur von den elektronischen Eigenschaften der Materie selbst ab.

Um SWNTs mittels Dielektrophorese entsprechend ihrer Polarisierbarkeit zu separieren, müssen also elektrophoretische Einflüsse unterbunden werden. Aus diesem Grund verwenden wir in unserem Experiment elektrische Wechselfelder mit einer Frequenz im Bereich von Radiowellen, bei der elektrophoretischer Transport vernachlässigbar ist. Die dielektro-

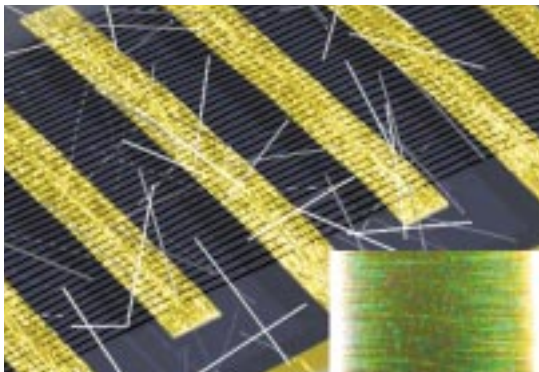


Abb. 2: Illustration der dielektrophoretischen Trennung metallischer von halbleitenden SWNTs. Planare Mikroelektroden werden durch einen Frequenzgenerator angesteuert und erzeugen ein starkes, inhomogenes elektrisches Wechselfeld. Die stark polarisierbaren metallischen SWNTs (schwarz) werden zwischen den Elektroden abgeschieden, die schwächer polarisierbaren halbleitenden SWNTs (weiß) verbleiben in der wässrigen Suspension. Der Inset zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von ausgerichteten metallischen SWNTs, die an der Oberfläche Bündel bilden und bis zu 50 μm Elektrodenabstand überbrücken.

phoretische Bewegung ist hingegen nicht unterdrückt, weil wegen der hohen Elektronenbeweglichkeit Dipole quasi ohne Zeitverzögerung induziert werden, die ihre Polarität im Gleichtakt mit dem äußeren Feld ändern. Dadurch bewegt sich die Röhre im zeitlichen Mittel entlang des Feldgradienten.

Sollten sich die SWNTs in einem stark polarisierbaren Medium befinden, wie in unserem Fall in wässriger Tensidlösung, dann kann sich die Bewegungsrichtung sogar umkehren, d.h. die SWNTs bewegen sich dann *entgegen* des Feldgradienten, falls das Medium stärker polarisierbar ist als die Röhre. Da die Polarisierbarkeit von Wasser mit $\epsilon = 81\epsilon_0$ zwischen der von metallischen ($\epsilon > 1000\epsilon_0$) und halbleitenden SWNTs ($\epsilon \approx 5\epsilon_0$) liegt bewegen sich die beiden Röhrentypen in entgegengesetzte Richtungen. Die Werte für die Dielektrizitätskonstante ϵ , als Maß für die Polarisierbarkeit von SWNTs, basierten übrigens bisher nur auf einer theoretischen Arbeit [7], die durch unser Experiment erstmals bestätigt werden konnte.

Der experimentelle Aufbau zur Dielektrophorese von SWNTs ist in Abb. 2 dargestellt. Zur Erzeugung der inhomogenen elektrischen Wechselfelder werden ineinander greifende Elektroden strukturiert und mit einem Frequenzgenerator angesteuert. Zur Separation werden typischerweise Feldstärken von nominal 10^6 V/m bei einer Frequenz von 10 MHz verwendet. Ein Tropfen Einzelrohrsuspension, ca. $10 \mu\text{l}$, wird auf die Elektrodenstruktur aufgebracht und nach wenigen Minuten wieder abgezogen. Betrachtet man die Elektroden nach dem Experiment im Lichtmikro-

skop, so ist zu erkennen, dass SWNTs zwischen den Elektroden entlang der Feldlinien abgeschieden wurden, wobei die sichtbaren filamentartigen Strukturen nicht SWNTs darstellen, sondern vielmehr Bündel aus metallischen SWNTs, die sich bei der Abscheidung an der Oberfläche bilden.

Das abgeschiedene Material wird mittels Raman-Spektroskopie auf die Zusammensetzung aus metallischen und halbleitenden SWNTs untersucht. Ein auf hohe Empfindlichkeit und Ortsauflösung spezialisiertes Raman-Mikroskop erlaubt diejenigen SWNTs zu analysieren, die mit der verwendeten Laserwellenlänge resonant zur Streuung angeregt werden. Zur Analyse haben wir die radiale Atmungsmode (RBM, für „radial breathing mode“) herangezogen, eine Schwingungsmode, bei der Kohlenstoffatome senkrecht zur Röhroberfläche im Gleichtakt schwingen. Die Schwingungsfrequenz der RBM skaliert umgekehrt proportional zum Röhrendurchmesser. SWNTs mit kleinem Durchmesser schwingen also schneller als SWNTs mit großem Durchmesser. Bei Verwendung bestimmter Laserwellenlängen im sichtbaren Bereich werden metallische und halbleitende SWNTs mit unterschiedlichem Durchmesser angeregt. Dadurch werden RBMs von metallischen und halbleitenden SWNTs im Raman-Spektrum voneinander unterscheidbar. Vergleicht man das Spektrum der dielektrophoretisch abgeschiedenen Probe mit dem einer Referenzprobe, so zeigt sich, dass die Dielektrophoreseprobe primär aus metallischen SWNTs besteht, also metallische SWNTs

von halbleitenden getrennt wurden. In der ursprünglichen Arbeit [5] hatten wir abgeschätzt, dass 80 % des abgeschiedenen Materials metallische SWNTs sind. Durch weitere Reduzierung des Restbündelanteils in der Einzelröhrensuspension ist mittlerweile eine praktisch vollständige Trennung erreicht worden.

Wir möchten erwähnen, dass kürzlich in einem ähnlichen Experiment von Lee und Koautoren eine starke Anreicherung an halbleitenden SWNTs in der verbleibenden Lösung beobachtet wurde [8], in ergänzender Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen.

Ausblick

Kommen wir nun zur Anwendungsrelevanz der Ergebnisse. In unserem „Proof-of-principle“-Experiment werden ca. 100 pg metallischer SWNTs aus 10 μl Suspension mit insgesamt 100 ng SWNTs extrahiert. Damit dieses Laborexperiment praktische Relevanz gewinnen kann, muss die Kapazität zur Trennung um einige Größenordnungen gesteigert werden. Ein Problem ist dabei, dass die dielektrophoretische Kraft innerhalb der ersten 10 μm über den Elektroden um zwei Größenordnungen abfällt. Das bedeutet, dass auf die meisten SWNTs innerhalb des Tropfens keine ausreichend starke Kraft zur Trennung wirkt. Deshalb haben wir in einem laufenden Experiment die Elektrodenstruktur in einen mikrofluidischen Kanal integriert, der dafür sorgt, dass die Einzelröhrensuspension als 20 μm dünne Schicht an den Elektroden vorbeifließt. Die Trenneffizienz wird dabei in Echtzeit mittels Raman-

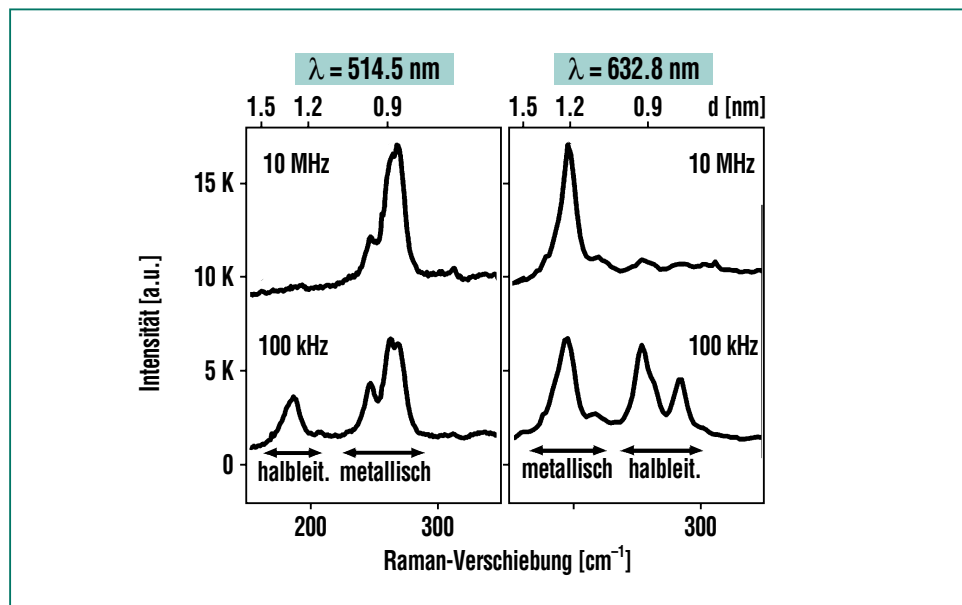


Abb. 3: Raman-Spektren von SWNTs die mittels Dielektrophorese bei 10 MHz bzw. bei 100 kHz abgeschieden wurden. Die Analyse erfolgt anhand der radialen Atmungsmoden (RBM) durch Anregung mit zwei Laserwellenlängen $\lambda = 514.5$ nm und $\lambda = 632.8$ nm. Bei 514.5 nm werden metallische SWNTs mit dem Durchmesser $d \approx 0.9$ nm und halbleitende SWNTs mit $d \approx 1.3$ nm angeregt. Umgekehrt misst man mit 632.8 nm metallische SWNTs mit $d \approx 1.2$ nm und halbleitende SWNTs mit $d \approx 0.9$ nm. Die Daten zeigen eine Trennung metallischer von halbleitenden SWNTs bei hohen Frequenzen, unabhängig vom Durchmesser.

Spektroskopie gemessen. Erste Ergebnisse an diesem Aufbau zeigen eine erfolgreiche Trennung und lassen die Generierung handhabbarer Mengen als realisierbares Ziel erscheinen.

Ebenfalls relevant für Anwendungen ist die vor kurzem von uns entdeckte Frequenzabhängigkeit der Dielektrophorese an SWNTs [9]. Wir konnten zeigen, dass bei Frequenzen unterhalb von 3 MHz neben metallischen SWNTs auch halbleitende SWNTs abgeschieden werden (Abb. 3). Die Ursache ist eine tensidinduzierte Oberflächenleitfähigkeit, die bei halbleitenden SWNTs zu einer Abscheidung bei niedrigen Frequenzen führt. Eine vollständige Beschreibung der dielektrophoretischen

Kräfte erreicht man, indem die frequenzabhängigen dielektrischen Funktionen von SWNT und wässriger Seifenlösung berücksichtigt werden. Bei niedrigen Frequenzen bestimmen dann die Verhältnisse der Leitfähigkeiten die Dielektrophorese, bei hohen Frequenzen die der Dielektrizitätskonstanten.

Die neuen Ergebnisse zeigen, dass sich Dielektrophorese über die Trennung von SWNTs hinaus auch zur gezielten Abscheidung beider Röhrentypen eignet [10]. Letzteres ist wichtig im Hinblick auf die Herstellung von Bauelementen aus separierten metallischen und halbleitenden SWNT-Fractionen.

Literatur

- [1] G.E. Moore,
Electronics 38 1965 114-117
- [2] International Technology Roadmap
For Semiconductors 2003,
<http://public.itrs.net>
- [3] G.E. Moore,
Proceedings of the SPIE, 2440, 1995
2-17
- [4] P. McEuen,
Physics World 13, 2000, 31-36 und
Referenzen darin
- [5] R. Krupke, F. Hennrich,
H. v. Löhneysen, M.M. Kappes,
Science 2003, 301, 344-347
- [6] M.J. O'Connell, S.M. Bachilo,
C.B. Huffman, V.C. Moore, M.S. Strano,
E.H. Haroz, K.L. Rialon, P.J. Boul,
W.H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R.H. Hauge,
R.B. Weisman, R.E. Smalley,
Science 2002, 297, 593-596
- [7] L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen,
Phys. Rev. B 1995, 52, 8541-8549
- [8] D.S. Lee, D.W. Kim, H.S. Kim,
S.W. Lee, S.H. Khang, Y.W. Park,
E.E.B. Campbell,
Appl. Phys. A 2004, 80, 5-8
- [9] R. Krupke, F. Hennrich, M.M. Kappes,
H. v. Löhneysen,
Nano Lett. 2004, 4, 1395-1399
- [10] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber,
M.M. Kappes, H. v. Löhneysen,
Nano Lett. 2003, 3, 1019-1023

Photonische Kristalle

C. Becker^{1,3}, M. Deubel^{1,2,3}, C. Enkrich^{1,2,3}, G. von Freymann^{1,3}, M. Hermatschweiler^{2,3}, T. Kuhn², S. Linden^{1,3}, D. Meisel^{1,3}, T. Sünner^{2,3}, M. Wegener^{1,2,3};

¹INT; ²Institut für Angewandte Physik, Universität Karlsruhe (TH); ³DFG-Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN)

Einleitung

In einem Silizium-Halbleiterkristall bewegen sich die Elektronen wie Wellen, deren de-Broglie-Wellenlänge vergleichbar ist mit der Gitterkonstanten des Kristalls. In der Folge ergeben sich bekanntermaßen Blochwellen mit einer besonderen Dispersionsrelation, der Bandstruktur der Kristallelektronen. Bei Halbleitern resultiert zudem eine Bandlücke, die die Grundvoraussetzung für die gesamte Halbleitertechnologie darstellt.

Eine ganz ähnliche Situation erhält man, wenn sich Wasserwellen über einem periodisch modulierten Untergrund bewegen oder wenn Schallwellen sich in einem Medium ausbreiten, dessen Schallgeschwindigkeit auf der Skala der Schallwellenlänge periodisch moduliert ist. Von besonderem technischen Interesse ist es, die Propagation von Lichtwellen zu beeinflussen. Dies geschieht in so genannten *Photonischen Kristallen*, in denen die Lichtgeschwindigkeit, also auch die optische Brechzahl, auf der Skala der Wellenlänge des Lichts in drei Dimensionen periodisch moduliert ist (siehe Abb. 1). Resultiert für geeignete Parameter weiterhin eine vollständige dreidimensionale Bandlücke, d.h. ist die Propagation elektromagnetischer Wellen eines Frequenzbereichs unabhängig von der Richtung und für alle Polarisierungen unterdrückt, so spricht man von *Photonischen Bandlücken-Materialien*. Derartige optische Materialien sind für verschiedene Anwendungen hochinteressant, z.B. in der optischen Telekommunikation,

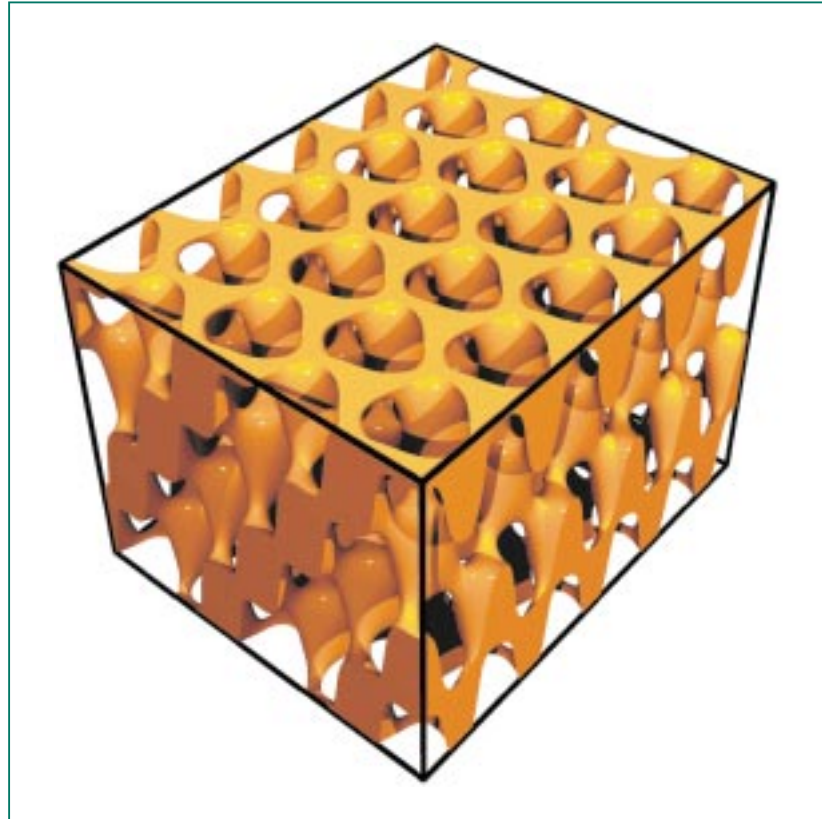


Abb. 1: Computersimulation eines Ausschnittes aus einem dreidimensionalen Photonischen Kristall mit kubisch flächenzentrierter Translationsymmetrie, hergestellt durch holographische Lithographie.

für neuartige Laser, für Beleuchtungszwecke oder auch als maßgeschneiderte Medien für die Nichtlineare Optik. Es war aber lange unklar, ob es solche Materialien überhaupt geben kann. Zwar würde man dies in Analogie zu den Elektronenwellen im Halbleiter eigentlich erwarten, bei genauerer Betrachtung sind die Elektronenwellen jedoch skalare Wellen, die Lichtwellen hingegen Vektorwellen, d.h. sie haben nicht nur an jedem Ort zu einer Zeit einen bestimmten Zahlenwert, sondern zudem eine Orientierung (Polarisation). Außerdem sind die Potentiale für Elektronen typischerweise viel tiefer als die „Po-

tentiale“ für Licht. Die Antwort blieb offen. Erst vor etwas mehr als zehn Jahren wurde sie von zwei Physikern, Eli Yablonovitch [1] und Sajeev John [2], unabhängig voneinander beantwortet: Es gibt Photonische Bandlücken-Materialien – prinzipiell. Es dauerte dann noch einige Jahre, bis konkrete Strukturen theoretisch vorgeschlagen wurden, die eine wirkliche Chance auf technische Realisierung im optischen Bereich hatten [3].

Eine befriedigende Herstellung dreidimensionaler Photonischer Kristalle ist bis dato allerdings immer noch nicht möglich. Generell

besteht die große Herausforderung darin, dass die Gitterkonstanten im Bereich weniger hundert Nanometer liegen, mit kleinsten Strukturbreiten unter 100 Nanometern, wobei die Oberflächenrauigkeit kleiner als 10 Nanometer sein muss. Gleichzeitig ist man an „ausgedehnten“ Photonischen Kristallen mit lateralen Abmessungen im Quadratmillimeter oder Quadratzentimeter-Maßstab interessiert. Weiterhin ist die Auswahl an Basismaterialien beschränkt, weil hohe Brechzahlen ($n > 2$) erforderlich sind.

In Karlsruhe wird hierbei auf eine Strategie gesetzt, in der zunächst Photolack-Template als „verlorene Formen“ hergestellt werden, die dann z.B. mittels Dampfphasenepitaxie (CVD) mit hochbrechenden Materialien abgeformt werden. Für die Herstellung der Photolack-Template werden zwei komplementäre aber zugleich kompatible Techniken eingesetzt, nämlich die so genannte *Holographische Lithographie* und das *direkte Laserschreiben*. Die Holographische Lithographie erlaubt die schnelle und großflächige Herstellung qualitativ hochwertiger dreidimensional periodischer Photonischer Kristalle; das kontrollierte Einbringen von Defekten und/oder Wellenleitern für „optische Chips“ ist aber mit dieser Technik nicht ohne weiteres möglich. Mit dem direkten Laserschreiben kann man hingegen nahezu beliebige Nanostrukturen in drei Dimensionen darstellen, allerdings seriell (analog zur Elektronenstrahl-Lithographie in zwei Dimensionen) und daher viel langsamer. In zwei aufeinander

folgenden Belichtungen können die Vorteile beider Techniken kombiniert werden, da der gleiche Photolack verwendet werden kann.

Holographische Lithographie

Bei der holographischen Lithographie überlagert man vier oder mehr kohärente Laserstrahlen im Inneren einer Photolackschicht. Die resultierenden *dreidimensionalen* Interferenzmuster sind aus der Atomphysik bekannt [4-6] und wurden im Jahr 2000 [7] erstmals genutzt, um einen Photolack zu belichten. Im anschließenden Entwicklungsschritt werden unterbelichtete Bereiche nasschemisch gelöst, die überbelichteten Bereiche bleiben stehen. So entsteht eine poröse Photolackstruktur, deren Form durch das Interferenzmuster bestimmt und somit kontrollierbar ist.

Nähert man die Laserstrahlen durch ebene Wellen an, so wird jeder Lichtstrahl durch fünf freie Parameter beschrieben: zwei legen die Richtung des Lichtwellenvektors \vec{k} bei gegebener Lichtwellenlänge fest, zwei weitere definieren die Polarisation (z.B. für elliptisch polarisiertes Licht parametrisiert durch die Richtung der großen Halbachse und die Elliptizität) und ein weiterer Parameter beschreibt die Intensität des Lichtstrahls. Für eine Vierstrahlinterferenz ergeben sich insgesamt vier mal fünf, also 20 freie Parameter, was eine schier unüberschaubare Zahl an Möglichkeiten bedeutet, von denen die am besten geeignete gefunden werden soll.

Die Intensität I des resultierenden Stehwellenfeldes als Funktion des Ortes r ist gegeben durch das Betragsquadrat einer Überlagerung von ebenen Lichtwellen (ausgedrückt durch deren elektrisches

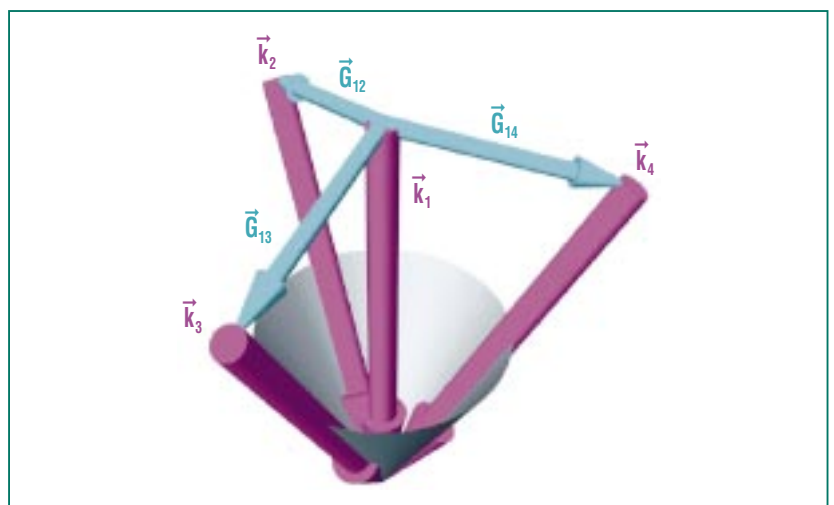


Abb. 2: Schematische Darstellung der holographischen Lithographie. Es sind die vier Wellenvektoren k_n und exemplarisch drei reziproke Gittervektoren G_{nm} dargestellt. Sämtliche reziproke Gittervektoren liegen auf einem kubisch raumzentrierten Gitter. Dies führt zu einer kubisch flächenzentrierten Photolackstruktur (siehe Abb. 1).

Feld \vec{E}) und kann in die Form einer Fourierreihe gebracht werden:

$$I(\vec{r}) \propto \left| \sum_{n=1}^4 \vec{E}_n \exp(i(\vec{k}_n \cdot \vec{r} - \omega t)) \right|^2 = \sum_{m=1}^4 \sum_{l=1}^4 a_{ml} \exp(i\vec{G}_{ml} \cdot \vec{r})$$

$$\text{mit } \vec{G}_{ml} = \vec{k}_m - \vec{k}_l \quad \text{und} \quad a_{ml} = \vec{E}_m \cdot \vec{E}_l^*$$

Die aus der Festkörperphysik bekannten reziproken Gittervektoren \vec{G}_{ml} ergeben sich als Differenzen der Lichtwellenvektoren \vec{k}_n . Man erhält bei Überlagerung von vier nicht komplanaren Strahlen drei linear unabhängige reziproke Gittervektoren und somit immer ein dreidimensional periodisches Interferenzmuster. Theoretisch kann jedes beliebige der 14 möglichen Gittertypen mit vier Laserstrahlen erzeugt werden. Die von uns verwendete Strahlenkonfiguration ist in Abb. 2 illustriert. Möchte man z.B. ein Helligkeitsmuster erzeugen, das durch ein kubisch flächenzentriertes (fcc)

Raumgitter beschrieben wird, so sind die Lichtwellenvektoren/Einstrahlrichtungen so einzustellen, dass die reziproken Gittervektoren auf einem kubisch raumzentrierten (bcc) Gitter liegen. Acht der 20 freien Parameter sind also „schon“ eliminiert. Der Rest steckt in den so genannten Formfaktoren a_{ml} . Sie ergeben sich aus den Produkten der Feldstärken der vier Teilwellen, also aus deren Amplituden bzw. Intensitäten und deren Polarisationen. Diese Parameter beeinflussen die Form der „dielektrischen Atome“, d.h. die Form des Motivs in der Sprechweise der Kristallographie. Raum-

gitter und Motiv zusammen ergeben die Kristallstruktur. Erst kürzlich konnten mit Methoden der Kristallographie Parameterkombinationen aufgezeigt werden [9], die schließlich zu Strukturen mit den erwünschten vollständigen dreidimensionalen photonischen Bandlücken führen. Eine experimentell vorteilhafte Möglichkeit ist hierbei eine Struktur rhomboedrischer Kristallsymmetrie (Gesamtsymmetrie) aber fcc Translationssymmetrie [9].

Um fcc Translationssymmetrie zu erreichen, muss jedoch ein weiteres experimentelles Problem beachtet werden. In Abb. 3 ist die Bruchkante einer Photolackstruktur, abgelöst vom Glassubstrat, zu sehen. Hierbei wurden die vier Laserstrahlen so angeordnet, dass das reziproke Gitter *in Luft* kubisch raumzentriert ist, das Interferenzmuster *in Luft* ist also fcc. Auf einer Fläche von $100 \mu\text{m}^2$ und mehr sind kaum Im-

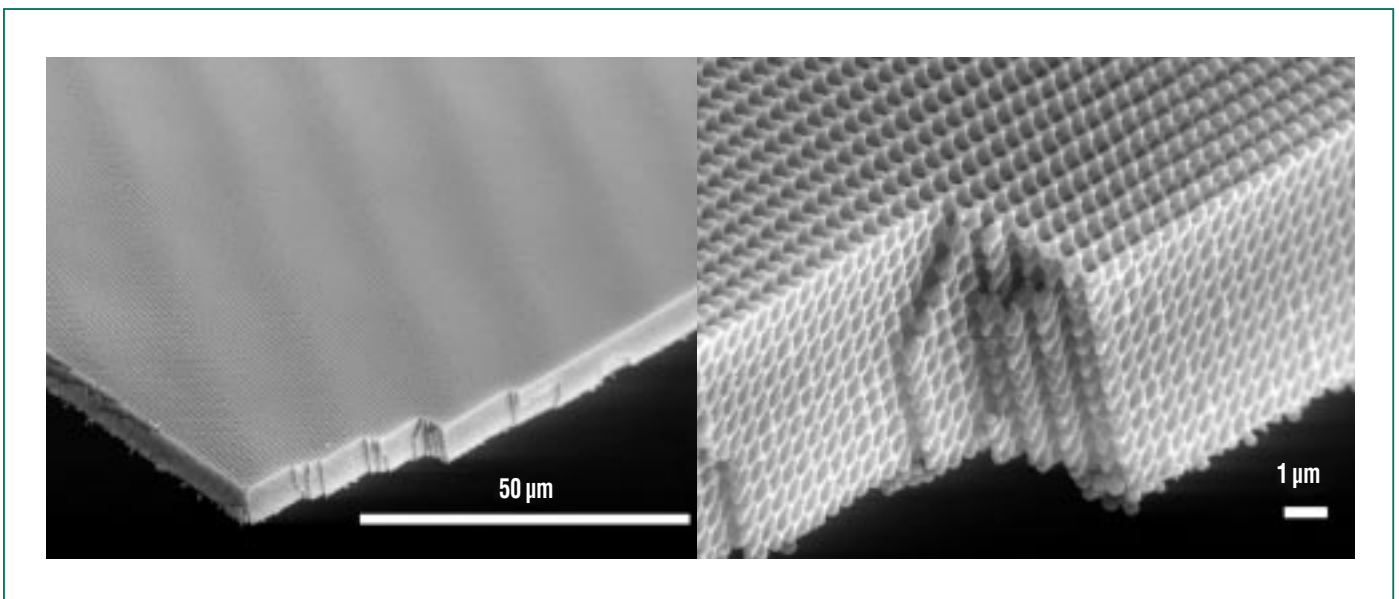


Abb. 3: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Photolack-Templats in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen [7].

perfektionen/Defekte erkennbar. In der stärkeren Vergrößerung werden die Details des Photonischen Kristalls deutlich. Allerdings ist diese spezielle Photolackstruktur in Hinblick auf eine

vollständige Bandlücke nicht geeignet, weil sie keine fcc Translations-symmetrie hat. Die Ursache hierfür liegt in der Brechung der Laserstrahlen an der Grenzfläche Luft/Photolack hin zum Lot (links

in Abb. 4). Hierdurch ergeben sich andere, kürzere und „falsche“ reziproke Gittervektoren. Dadurch liegt das Helligkeitsmuster *nicht* auf einem fcc Gitter. Eine genaue Analyse [8] unter Berücksichtigung des Grenzwinkels der Totalreflexion zeigt, dass es prinzipiell unmöglich ist, diesen Effekt einfach durch Änderung des Einfallswinkels zu kompensieren. Die rechts in Abb. 4 gezeigte, zum Patent angemeldete Anordnung ermöglicht hingegen das Erzeugen der gewünschten Vektoren im Inneren der Photolackschicht. Durch diesen „Trick“ konnte erstmals ein Photonischer Kristall mit kubisch flächenzentrierter Translations-symmetrie mittels holographischer Lithographie hergestellt werden [8]. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme einer solchen Probe stimmt gut mit der entsprechenden Computersimulation in Abb. 1 überein [8]. Das zugehörige optische Transmissions-spektrum (gemessen entlang der [111] Richtung des Photonischen Kristalls) in Abb. 5 weist ein ausgeprägtes Minimum auf, das in Position und Breite mit der in der Bandstruktur berechneten Position der partiellen Bandlücke (blau schattiert) übereinstimmt.

Direktes Laserschreiben

Bei der Technik des direkten Laserschreibens wird der Strahl eines Femtosekundenlasers in das Volumen des Photolacks fokussiert. Nur im Fokus ist die Intensität so hoch, dass dieser Bereich belichtet wird und nach der Entwicklung stehen bleibt. Durch sequentielles Abrastern in drei Dimensionen mittels eines Piezo-

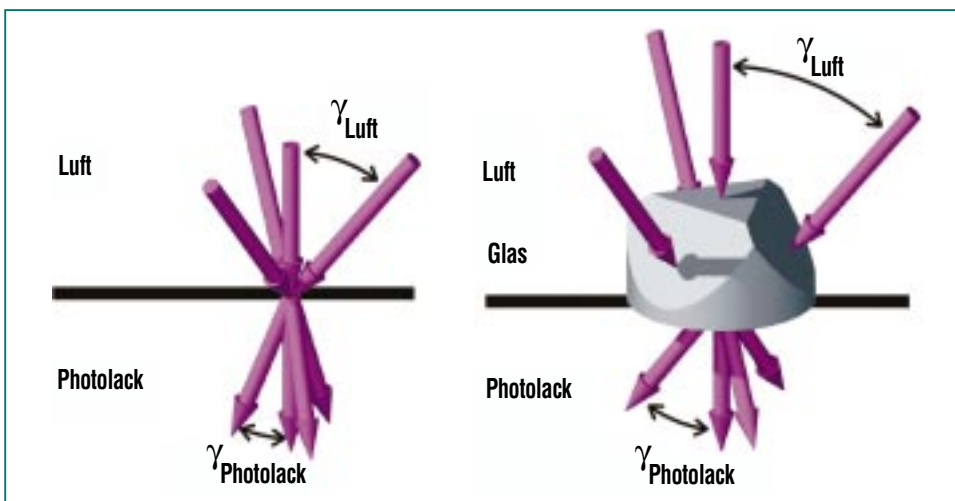


Abb. 4: Schematische Darstellung der vier Laserstrahlen ohne (links) und mit (rechts) speziellem Einkoppelprisma.

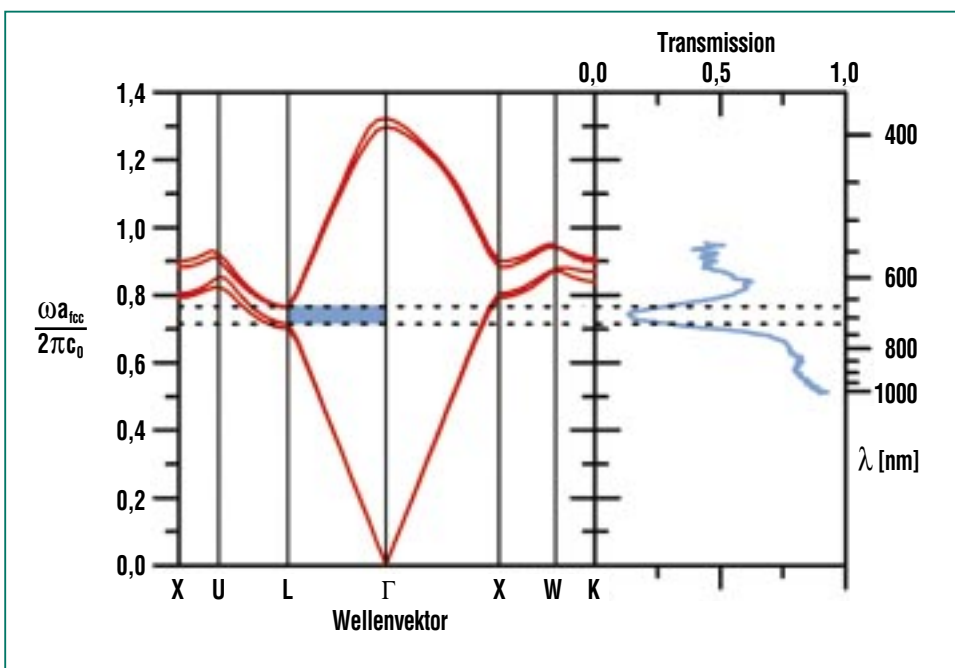


Abb. 5: Optisches Transmissionspektrum (rechts) und berechnete Bandstruktur (links) eines dreidimensionalen Photonischen Kristalls mit fcc Translations-symmetrie, hergestellt mittels holographischer Lithographie unter Verwendung eines Einkoppelprismas [7].

verschiebetisches können praktisch beliebige dreidimensionale Strukturen hergestellt werden. Hierbei sind zwei Aspekte wichtig. (i) Um nanoskalige Strukturen sowohl in lateraler als auch in axialer Richtung zu erreichen, wird ein Mikroskopobjektiv möglichst hoher numerischer Apertur (NA) benötigt. Wir verwenden ein Ölimmersionsobjektiv mit $NA = 1,4$. Die hierzu berechneten Isointensitätsflächen sind in Abb. 6 dargestellt. (ii) Um zu vermeiden, dass sich während des Rasterprozesses durch immer wieder schwach belichtete Bereiche Akkumulationseffekte ergeben, muss ein Mehrphotonen-Absorptionsprozess verwendet werden. Bei Dreiphotonenabsorption wird so zum Beispiel aus einer 10% Restintensität effektiv nur noch 0,1% Restbelichtung. Die entsprechende Mehrphotonen-Absorptionswahrscheinlichkeit wird durch den Einsatz von intensiven Femtosekundenimpulsen hinreichend groß. Gleichwohl liegen typische Impulsenergien der circa 100 Femtosekunden kurzen Impulse bei nur 10 nJ.

Abb. 7 zeigt einen Photonischen Kristall bei dem jedes „Nano-Ei“ aus der Belichtung mit einem einzelnen Laserimpuls resultiert. Das Herstellungsprinzip ist so klar erkennbar. Für Anwendungen sind solche Strukturen aber viel zu klein. Um deutlich größere Strukturen bei etwa gleichen Herstellungszeiten zu erhalten, verwenden wir häufig einen Modus, in dem der Piezoverschiebetisch kontinuierlich verfahren wird. So sind größere Lineargeschwindigkeiten erreichbar. Gleichzeitig werden die „Nano-Eier“ ver-

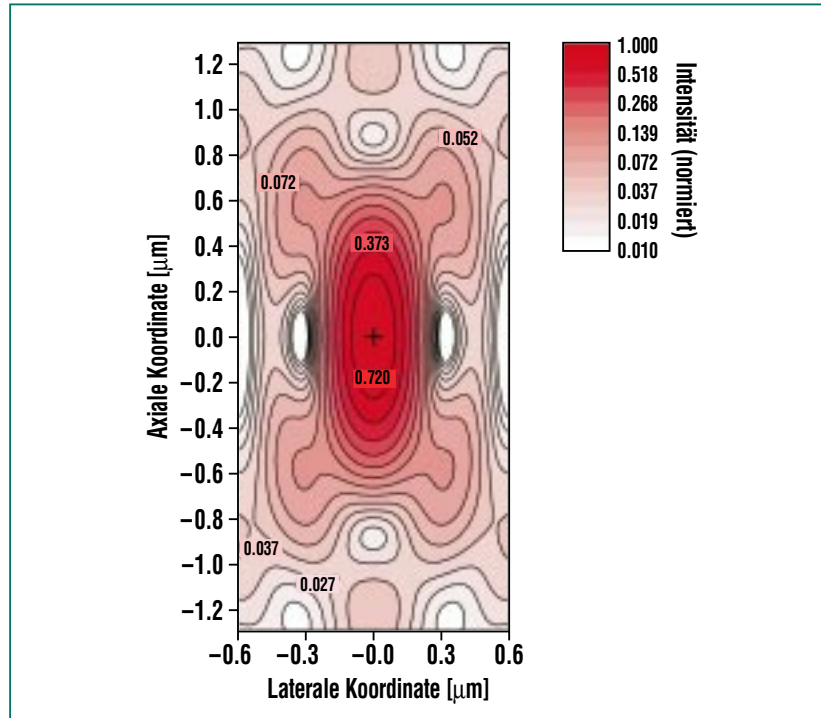


Abb. 6: Berechnete Isointensitätsflächen im Fokus eines Ölimmersions-Mikroskopobjektives mit einer numerischen Apertur von 1,4 bei einer Laserwellenlänge von 800 nm. Die Isointensitätsflächen sind rotationssymmetrisch um die vertikale Achse angeordnet. Die innerste Isophote z.B. führt so zu „Nano-Eiern“, die im Einschub in Abb. 7 deutlich erkennbar sind.

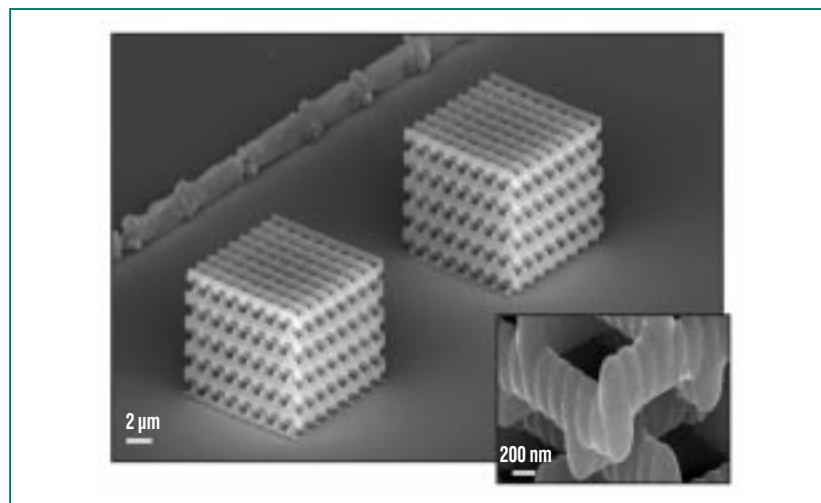


Abb. 7: Elektronenmikroskopische Aufnahme zweier kleiner dreidimensionaler Photonischer Kristalle, so genannter „woodpile“ Strukturen, hergestellt mittels der Technik des direkten Laserschreibens im „Einzelschussmodus“. Der rechte untere Einschub zeigt eine Detailvergrößerung (siehe auch Abb. 6).

schmiert, sodass sich sogar eine glattere Struktur ergibt (siehe Abb. 8). Bei den in Abb. 7 und 8 gezeigten dreidimensionalen Photonischen Kristallen handelt es sich um so genannte „woodpile“ Strukturen, die nach der Abbildung auf Silizium als hochbrechendes Material Bandlücken aufweisen können, die 25% der Zentralposition betragen. Bei den realisierten Parametern verbleibt

immer noch eine respektabel große Bandlücke von circa 12% bei Wellenlängen im Telekommunikationsbereich. Das in Abb. 9 dargestellte Beugungsbild zeigt – in Analogie zur Röntgenstrukturanalyse – die erwarteten Beugungsmaxima. Aussagekräftiger sind die optische Transmissions- und Reflektionsspektroskopie. Hierbei kommen die Messungen den theoretischen Erwartungen sehr nahe [10]. In ähnlicher Weise wurden auch andere dreidimensionale Photonische Kristalle hergestellt, zum Beispiel aus der Familie der so genannten „slanted pore“-Strukturen [11], die erst im Jahre 2003 von Sajeev John und Mitarbeitern theoretisch vorgeschlagen wurden [12].

Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden war, ist und bleibt die treibende Kraft im Gebiet *Photonische Kristalle*. Mit der holographischen Lithographie und dem direkten Laserschreiben sind kostengünstige Möglichkeiten zur kontrollierten Herstellung *dreidimensionaler* Photonischer Kristalle mit Bandlücken im nahen Infrarot und im sichtbaren Spektralbereich in greifbare Nähe gerückt. Parallel dazu ist die theoretische Beschreibung soweit gediehen, dass sowohl verlässliche Interpretationen von Messdaten als auch weitreichende Vorhersagen der optischen Eigenschaften dieser „Halbleiter für Licht“ möglich werden. Strapaziert man die Analogie zur Halbleitertechnologie ein weiteres Mal, so erinnert der gegenwärtige Stand der Forschung an die Situation kurz vor der Realisierung des ersten elektronischen Transistors durch Shock-

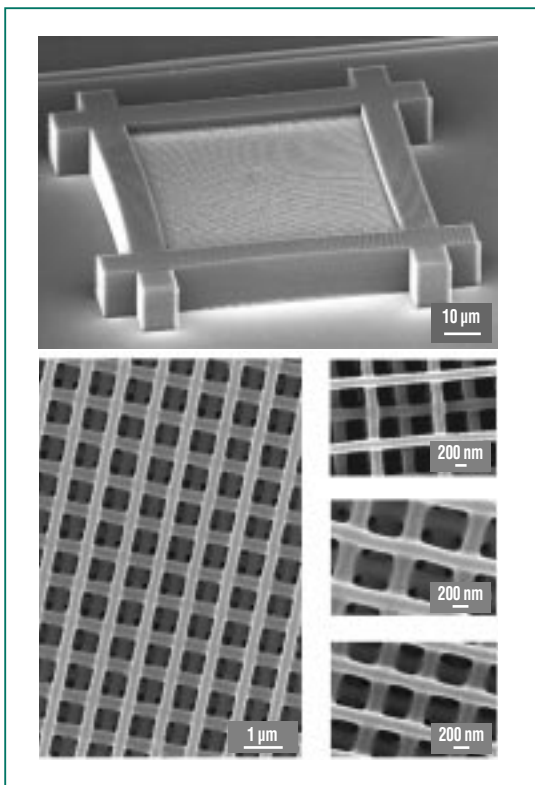


Abb. 8: Oberer Bildteil: Wie Abb. 7, jedoch nicht im „Einzelschussmodus“, sondern durch kontinuierliches Scannen hergestellt. Die so erreichten Abmessungen sind hinreichend für viele mögliche Anwendungen, die „Schreibzeit“ dieses Photonischen Kristalls betrug circa 25 Minuten. Der untere Bildteil zeigt eine Ausschnittvergrößerung dieser Struktur (links) sowie Ausschnittvergrößerungen von Strukturen mit anderen Füllfaktoren bzw. anderen Gitterkonstanten (rechts) [9].

Ausblick

Das Zusammenspiel moderner materialwissenschaftlicher Aspekte mit detaillierter theoretischer Analyse und darauf aufbauenden

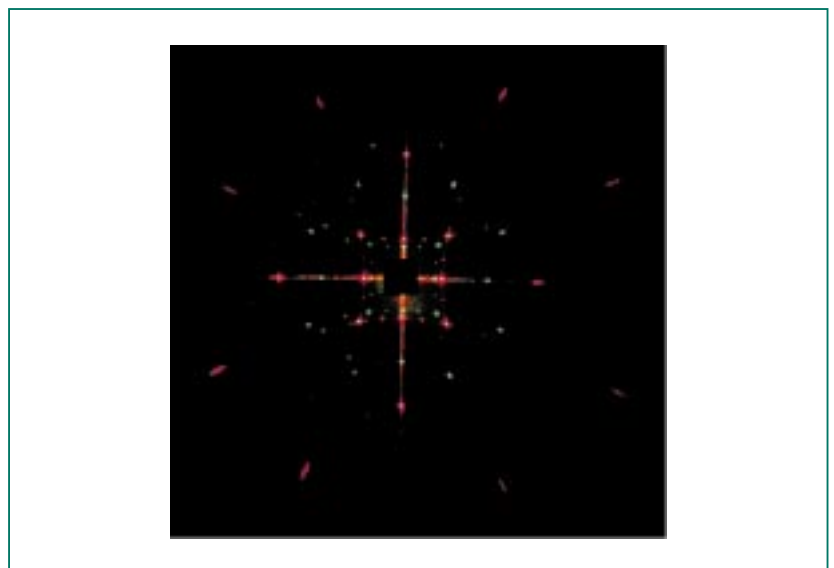


Abb. 9: Beugungsmuster einer Struktur wie in Abb. 8 (oben) bei Wellenlängen von 532 nm und 633 nm analog zur Röntgenstrukturanalyse bei gewöhnlichen Kristallen.

ley, Bardeen und Brattain im Jahr 1947. Es sollte daher niemanden verwundern, wenn die Photoni-schen Kristalle in der für das 21. Jahrhundert vorhergesagten Re-volution der optischen Informati-onstechnologie eine Schlüssel-rolle spielen werden.

Danksagung

Die dargestellten Arbeiten wur-den finanziert durch das INT am Forschungszentrum Karlsruhe,

durch den Gottfried Wilhelm Leibniz-Preis 2000 der Deut-schen Forschungsgemeinschaft für Martin Wegener am Institut für Angewandte Physik (AP) der Uni-versität Karlsruhe (TH) und über das Projekt A1.4 im DFG-Cen-trum für Funktionelle Nanostruk-turen (CFN) am INT und am AP. Wir bedanken uns für die frucht-bare Zusammenarbeit mit den Gruppen (Theorie) von Kurt Busch (Institut für Theorie der Kondensierten Materie, Univer-

sität Karlsruhe (TH) und Universi-ty of Central Florida, U.S.A.), Costas Soukoulis (Iowa State University, U.S.A.) und Sajeev John (University of Toronto, Canada) und der Gruppe (Che-mie) von Geoffrey Ozin (Universi-ty of Toronto, Canada).

Literatur

- [1] E. Yablonovitch,
Phys. Rev. Lett. 58, 2059 (1987)
- [2] S. John,
Phys. Rev. Lett. 58, 2486 (1987)
- [3] K.M. Ho, C.T. Chan, C.M. Soukoulis,
R. Biswas, M. Sigalas,
Solid State Comm. 89, 413 (1994)
- [4] G. Grynberg, B. Lounis, P. Verkerk,
J.-Y. Courtois, C. Salomon,
Phys. Rev. Lett. 70, 2249 (1993)
- [5] K.I. Petsas, A.B. Coates,
G. Grynberg,
Phys. Rev. A 50, 5173 (1994)
- [6] V. Berger, O. Gauthier-Lafaye,
E. Costard,
J. Appl. Phys. 82, 60 (1997)
- [7] M. Campbell, D.N. Sharp,
M.T. Harrison, R.G. Denning,
A.J. Turberfield,
Nature 404, 53 (2000);
S. Shoji, S. Kawata ,
Appl. Phys. Lett. 76, 2668 (2000)
- [8] Yu.V. Miklyaev, D.C. Meisel,
A. Blanco, G. von Freymann,
K. Busch, W. Koch, C. Enkrich,
M. Deubel, M. Wegener,
Appl. Phys. Lett. 82, 1284 (2003)
- [9] D.C. Meisel, K. Busch, M. Wegener,
Phys. Rev. B 70, 165104 (2004)
- [10] M. Deubel, G. von Freymann,
M. Wegener, S. Pereira, K. Busch,
C.M. Soukoulis ,
Nature Materials 3, 444 (2004)
- [11] M. Deubel, M. Wegener, A. Koso,
S. John,
Appl. Phys. Lett. 85, 1895 (2004)
- [12] O. Toader, M. Berciu, S. John,
Phys. Rev. Lett. 90, 233901 (2003)

Wasserstoffspeicherung in Nanomaterialien

M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, A. Léon, INT

Einleitung

Wasserstoffherstellung und -speicherung gelten als die entscheidenden Kernprobleme, die es beim Einstieg in eine Wasserstoffwirtschaft zu lösen gilt [1, 2]. Für die Speicherung von Wasserstoff in Versuchsfahrzeugen werden bereits erste Speichersysteme mit komprimiertem oder verflüssigtem Wasserstoff eingesetzt. Beide Verfahren weisen jedoch prinzipielle Nachteile auf.

Komprimierter Wasserstoff kann beispielsweise in Hochdruckbehältern aus Kompositmaterialien gespeichert werden. Diese müssen jedoch mit Drücken bis zu 700 bar im Dauerbetrieb belastbar sein, damit genügend Brennstoff (ca. 4-5 kg H₂) mitgeführt werden kann, um Fahrzeugreichweiten von 400-500 km zu ermöglichen. Hier gibt es Sicher-

heitsbedenken, falls es zu einem Versagen der Tankstruktur kommen sollte. Darüber hinaus können derzeitige Behälter nicht bei Temperaturen um und unter dem Gefrierpunkt betrieben werden, da die Kompositstruktur bei tiefen Temperaturen zu sehr versprödet und sich die Festigkeit verringert.

Um die gespeicherte Masse im Fahrzeugtank zu erhöhen, stellt flüssiger Wasserstoff mit einer Dichte von 70.8 kg/m³ eine attraktive Alternative dar. Zur Verflüssigung muss das leichte Gas allerdings auf 21 K gekühlt werden, wofür mehr als ein Drittel der im Wasserstoff gespeicherten Energiemenge aufgewendet werden muss. Der Wirkungsgrad verringert sich weiter durch eine langsame Erwärmung des Tankinhalts, so dass derzeit Abdampfverluste von ca. 2-3 % pro Tag in

Kauf genommen werden müssen. Um einen zu hohen Druckaufbau im Kryotank zu verhindern (die kritische Temperatur von H₂ beträgt 32 K) muss der verdampfte Wasserstoff ständig abgelassen werden.

Eine Möglichkeit, diese Nachteile der gasförmigen und flüssigen Speicherung zu umgehen, wäre die Speicherung in einem Material, welches schnell und bei moderaten Temperaturen, große Mengen von Wasserstoff aufnehmen und abgeben kann. Die Entwicklung eines solchen reversiblen H₂-Speichers stellt eine enorme Herausforderung für Wissenschaftler und Ingenieure dar, und bisher konnte noch kein Material gefunden werden, das allen Anforderungen gleichzeitig entspricht. Obwohl in den letzten 30 Jahren bereits bedeutende Fortschritte hinsichtlich der Speicherkapazität erzielt wurden, haben die Entwicklungen bisher noch keine befriedigende Lösung für eine technische Anwendung im mobilen Betrieb liefern können (siehe Abb. 1).

Nanotechnologie als neuer Ansatz

Seit wenigen Jahren wird deshalb mit neuen materialwissenschaftlichen Ansätzen versucht, das komplexe Problemfeld Wasserstoffspeicherung zu bearbeiten, siehe Abb. 2. Neue Aktivitäten wie die am Forschungszentrum basieren auf einem multidisziplinären Ansatz, der die Fächer Physik, Chemie, Materialwissenschaften und Ingenieurwissenschaften vereinigt. Hier zielen die Arbeiten auf eine Integration von

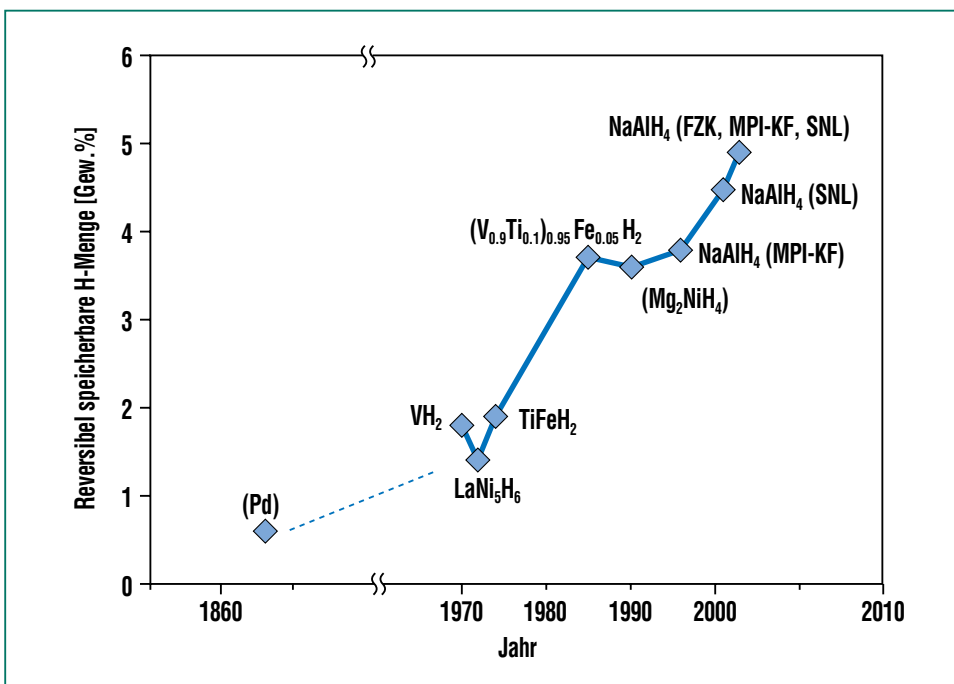


Abb. 1: Entwicklungen von reversiblen Nieder- und Mitteltemperaturspeichermaterialien für Wasserstoff.

Experiment und Theorie, Modellbildung und Simulation, damit Wissenschaftler nicht nur die experimentellen Daten besser verstehen, sondern auch Kernparameter identifizieren können, die bedeutende Fortschritte in der Wasserstofftechnologie und entsprechende zielführende Experimente ermöglichen sollen.

Untersuchungen der letzten Jahre weisen darauf hin, dass nanoskalige Materialien einen besonderen Vorteil für die Wasserstoffspeicherung bieten können, sofern die sich mit der Skala ändernden physikalischen und chemischen Wechselwirkungen optimal genutzt werden können. Hier spielen typische, mit der Nanoskala in Verbindung stehende Phänomene wie der verstärkte Einfluss von Oberflächenwechselwirkungen, Stofftransport, Materialdefekte, Thermodynamik, Phasenumwandlungen und die Existenz neuer und metastabiler

Phasen eine entscheidende Rolle. Das Verständnis der Zusammenhänge auf der Nanoskala wird als Schlüssel für eine erfolgreiche Neu- bzw. Weiterentwicklung von H-Speichermaterialien angesehen.

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick über die Arbeiten am Institut für Nanotechnologie (INT) des Forschungszentrums. Während für die Entwicklung von Physisorptionsmaterialien erste theoretische Berechnungen über die Wechselwirkung von H_2 mit metallorganischen Netzwerken, so genannten MOFs, durchgeführt wurden [3], liegt der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten auf der Entwicklung von Chemisorptionsmaterialien. Bei diesen Systemen hat sich Nanoskaligkeit bereits als vorteilhaft angedeutet. Gleichzeitig sind sie in hohem Maße anwendungsrelevant.

Chemisorptionsmaterialien

Als chancenreiche Wasserstoffträgermaterialien haben sich in neuerer Zeit vor allem die Alanate erwiesen. Diese gehören zu den so genannten „komplexen Hydriden“, welche aus einem komplexen Anion $[AlH_4]^-$ oder $[AlH_6]^{3-}$ und einem entsprechendem Kation (z.B. Na^+) aufgebaut sind. Die Bindung der Wasserstoffatome zum Aluminium kann als kovalent mit einem hohen ionischen Anteil angesehen werden [4], die Bindung des Komplexions zum Kation ist ionisch. Dadurch unterscheiden sich diese Verbindungen wesentlich von den klassischen Metallhydriden, bei denen H-Atome in Tetraeder- und Oktaederlücken eines metallischen Wirtsgitters eingebaut werden. Dennoch gibt es einige Gemeinsamkeiten im Verhalten der Materialien, wenn sie zum Beispiel kugelmahlen und/oder mit Dotierungsmitteln versetzt werden.

Reines, makrokristallines Natriumalanat, $NaAlH_4$, das wegen seines hohen Wasserstoffgehalts von bis zu 7,6 Gew.% und seinen günstigen thermodynamischen Eigenschaften als wichtiger Kandidat für Brennstoffzellenanwendungen angesehen wird, schmilzt z.B. bei $183\text{ }^\circ\text{C}$ und die Schmelze beginnt ab ca. $240\text{ }^\circ\text{C}$ Wasserstoff frei zu setzen. Wenn das Material jedoch kugelmahlen ist, findet eine Desorption bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen, unterhalb des Schmelzpunktes von $NaAlH_4$, statt. Als Zersetzungsprodukt bildet sich zunächst das Hexahydrid Na_3AlH_6 , das bei höheren Tempe-

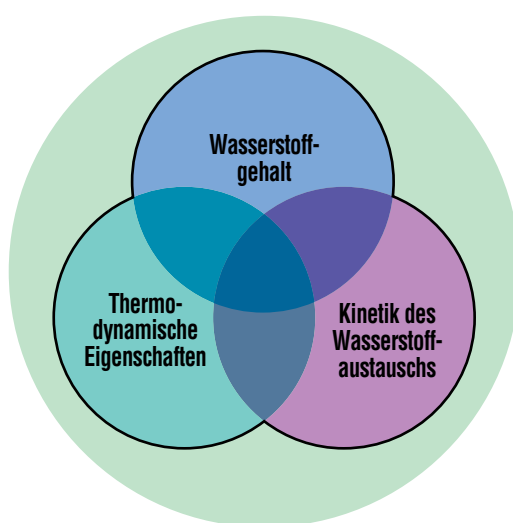
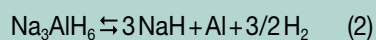


Abb. 2: Problemfelder bei der Entwicklung von Wasserstoffspeichermaterialien.

raturen weiter Wasserstoff freisetzt, so dass sich NaH bildet, siehe Gleichung (1) und (2). Die thermische Zersetzung des NaH findet oberhalb 450 °C statt und wird daher für technische Anwendungen nicht in Betracht gezogen. Die bei einer Anwendung reversibel zugängliche Wasserstoffmenge aus Gleichung (1) und (2) beträgt deshalb maximal 5,6 Gew.% (Abb. 1).



Obwohl Kugelmahlen bei diesem Material bereits zu einer beträchtlichen Erniedrigung der kineti-

schen Barrieren führt, sind noch keine tiefer gehenden Studien über die Ursachen dieser wichtigen Beobachtung durchgeführt worden. Insbesondere ist es noch unklar, ob der Effekt durch den erhöhten Anteil an Grenzflächen, durch eingebrachte Defekte im Material, oder durch eine Kombination von Ursachen hervorgerufen wird. Untersuchungen am INT haben nun ergeben, dass Defekte möglicherweise eine maßgebliche Rolle bei der Phasenumwandlung spielen.

Neue Wasserstoffträgermaterialien auf Alanatbasis

Auf der Suche nach neuen Wasserstoffträgern mit höheren Was-

serstoffgehalten wurden zwei bislang nahezu unbekannte Verbindungen als nanokristalline Pulver in Gramm-Mengen synthetisiert und untersucht. Es handelt sich dabei um Magnesiumalanat ($\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$, theoret. Gehalt 9,3 Gew.% H) und Calciumalanat ($\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, theoret. Gehalt 7,9 Gew.%). In beiden Fällen mussten zunächst Synthesewege erarbeitet und danach grundlegende Struktur- und thermische Eigenschaften ermittelt werden.

Dabei zeigte sich, dass die Verbindungen besonders leicht durch eine Kombination chemischer und mechanischer Verfahren herzustellen sind (chemische Reaktion in der Kugelmühle unter

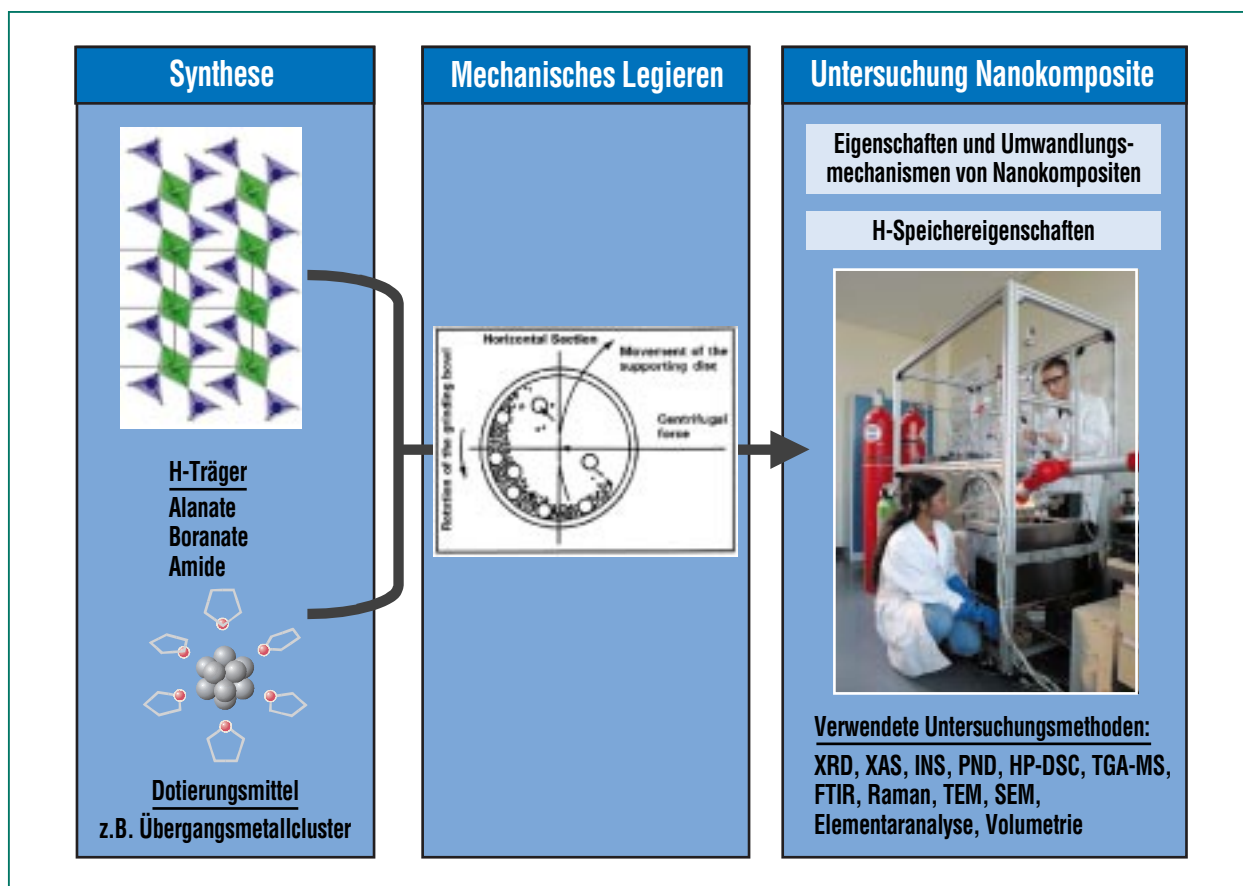


Abb. 3: Experimenteller Ansatz der Arbeiten am Forschungszentrum.

Inertbedingungen). Die Zusammenarbeit theoretischer, anorganischer und physikalischer Chemiker erlaubte im Falle des nanokristallinen $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ erstmals eine Voraussage der Festkörperstruktur (siehe Abb. 4), die sich mittlerweile als sehr präzise herausgestellt hat [5]. Die Arbeiten haben aber auch bestätigt, dass mit der alleinigen Synthese einer wasserstoffreichen Verbindung noch kein reversibles Speicher-material hergestellt ist, das allen oben genannten Anforderungen an einen H-Speicher gerecht würde. So zeigen die thermodynamischen Daten von Magnesiumalanat, dass dessen Gleichgewicht bei Umgebungsbedingungen zu stark auf der wasserstoffarmen Seite liegt. Gelingt es jedoch, das $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ durch geeignete Maßnahmen zu stabilisieren, wäre ein Einsatz als reversibles Speichermaterial möglich.

Dotierungsmittel

Wie im Falle des Hochtemperaturhydrids MgH_2 und anderer, klassischer Metallhydride, wurde auch beim Natriumalanat ein starker Einfluss von Dotierungsmitteln auf den Wasserstoffaustausch festgestellt. Besonders Titanverbindungen sind in der Lage, die Austauschprozesse beträchtlich zu beschleunigen, so dass Arbeitstemperaturen um 100 °C als möglich erscheinen, was den Arbeitsbedingungen einer Brennstoffzelle entgegenkommen würde. Während in den ersten Arbeiten das klassische Nassprägnierungsverfahren angewendet wurde, um mit Ti-organen eine Verteilung nanoskaliger Ti-Partikel auf makrokristal-

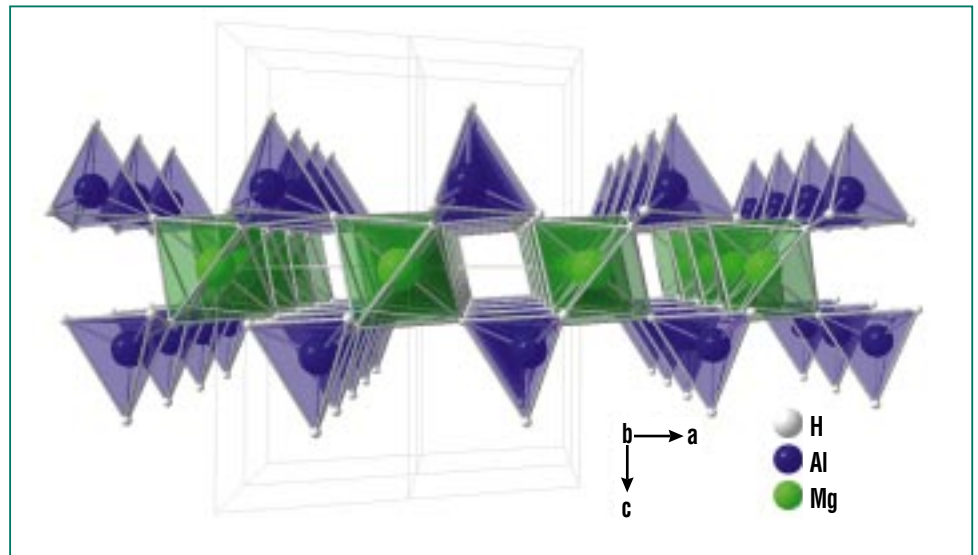


Abb. 4: Kristallstruktur des Magnesiumalanats, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Es handelt sich hier um das erste bekannte Alanat, dessen molekularer Aufbau in Schichten (CdJ_2 Struktur, Raumgruppe $\text{P}\bar{3}\text{m}1$) erfolgt.

linem Alanat zu erzeugen [6], konnte durch einfaches Vermischen mit einem geeigneten Ti-Precursor und anschließendem Kugelmahlen eine deutliche Vereinfachung des Verfahrens erreicht werden [7].

Eine drastische Verbesserung der Austauschkinetik wurde kürzlich mit kleinen Ti-Clustern erzielt [8,9], die mit chemischen Methoden unter Inertbedingungen synthetisiert werden. Die Cluster bestehen aus einem Metallkern mit nur 13 Ti Atomen, der von einer Hülle aus stabilisierenden Lösungsmittelmolekülen umgeben ist.

Abb. 5 vergleicht das Desorptionsverhalten verschiedener Kompositmaterialien für Wasserstoff. Die Kurve rechts wurde mit reinem, für 30 min kugelgemahltem NaAlH_4 , bei einer Desorptionstemperatur von 170 °C erhalten. Die links daneben liegende

Kurve zeigt die Kinetik einer mit TiCl_3 dotierten Probe, dem Vergleichsmaterial in der Literatur, gemessen bei 150 °C . Für die restlichen drei Kurven wurden ein reiner Ti-Cluster und ein gemischter TiZr-Cluster als Dotierungsmittel verwendet und ebenfalls bei 150 °C gemessen. Wie die Abbildung zeigt, führt die Dotierung mit Ti-Nanoclustern zu Desorptionszeiten, die um Größenordnungen kleiner sind als die von reinem NaAlH_4 .

Bei der Absorption (siehe Abb. 6) ergibt sich eine ähnliche, drastische Verbesserung, hier um nahezu zwei Zehnerpotenzen gegenüber dem Vergleichsmaterial in der Literatur (2 mol% TiCl_3). Nach diesen Ergebnissen kann ein auf NaAlH_4 und 1,8 mol% Ti_{13} -Clustern basierendes Nanokomposit innerhalb von 6-8 min zu 80 % beladen werden. Dies ist bereits nahe der US-DoE-Forderung von 5 min. Wie wir kürzlich

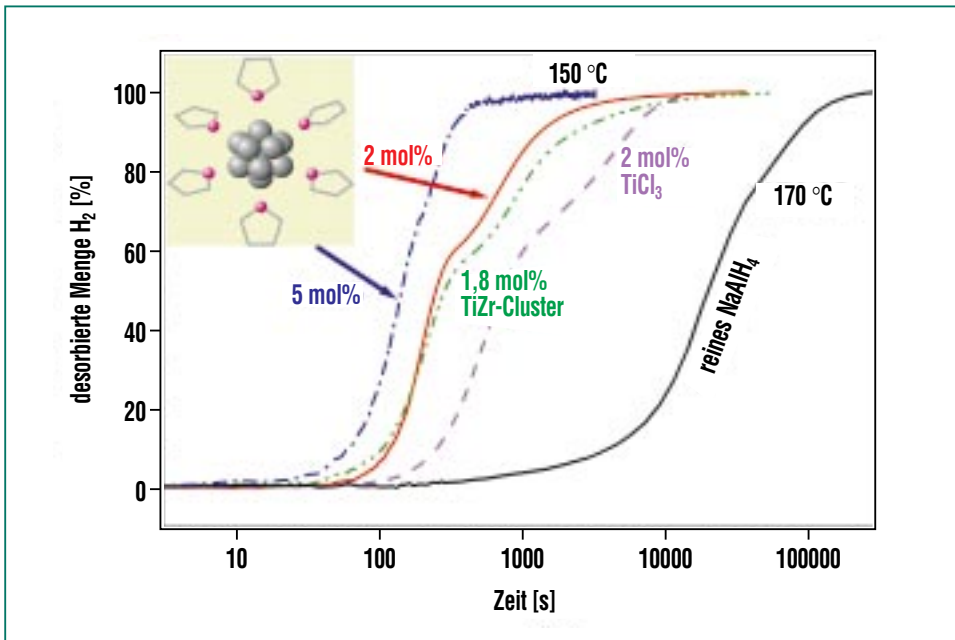


Abb. 5: Desorptionsverhalten verschiedener Kompositmaterialien, alle mit NaAlH_4 als Wasserstoffträger, unter Verwendung unterschiedlicher Dotierungsmittel. Die maximal desorbierte H-Menge (100 %) entspricht 4,5 Gew.% H. Der Ausschnitt links oben zeigt die Struktur eines Ti-Clusters mit einem Kern aus 13 Ti Atomen und einer Ligandenhülle aus Lösungsmittelmolekülen aus Tetrahydrofuran.

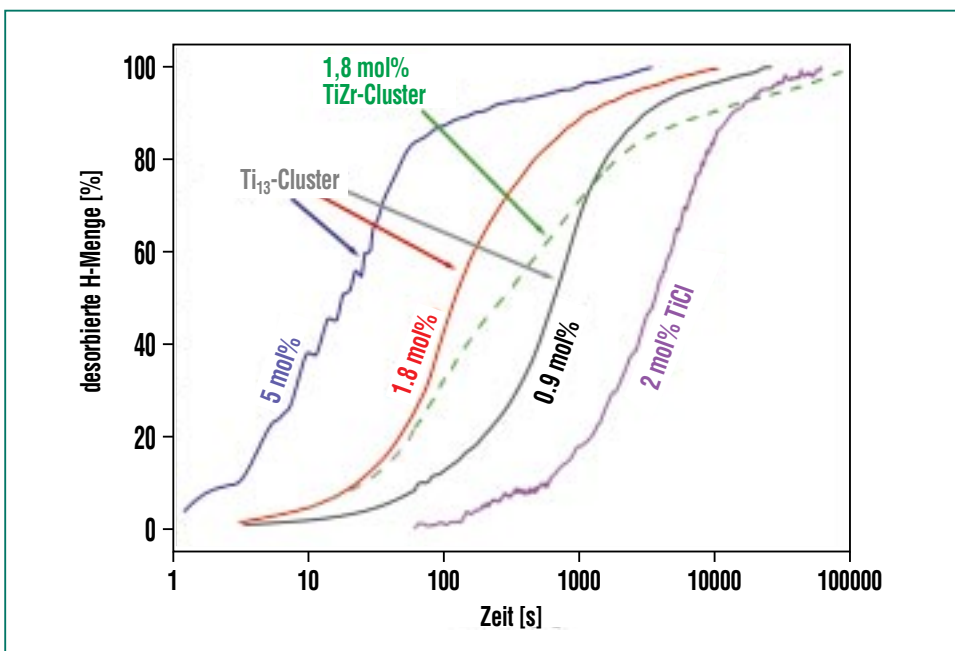


Abb. 6: Absorptionsverhalten zuvor entladener Nanokomposite (Basis NaAlH_4) beim Wiederbeladen mit Wasserstoff ($T=100\text{ °C}$, $p=100\text{ bar}$). Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf Ti.

zeigen konnten, kann durch einfache Erhöhung der Clustermenge im Nanokomposit auf 5 mol% Ti eine Wiederbeladung innerhalb von 1-2 min erreicht werden. Dies stellt den derzeitigen Weltrekord auf diesem Gebiet dar.

Mechanistische Fragestellungen

Phasenumwandlungen und Kinetik

Eine wichtige, noch ungeklärte Frage betrifft die Umwandlungsmechanismen der komplexen Hydride bei der H_2 -Aufnahme und -Abgabe. Ausgangs- und Endzustand der festen Phase können vereinfacht durch ein nanoskaliges Gemenge von NaAlH_4 mit dem Dotierungsmittel, bzw. von NaH , Al und dem Dotierungsmittel beschrieben werden. Als Zwischenstufe tritt gemäß Gl. (1) und (2) auch Na_3AlH_6 auf. Über die Vorgänge auf der Nanoskala ist jedoch nur sehr wenig bekannt und die Hypothesen und Lösungsansätze zur Erklärung der experimentellen Beobachtungen gehen derzeit in verschiedene Richtungen.

Um mehr über die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten bei den Phasenumwandlungen und damit dem Wasserstoffaustausch zu erfahren, wurden kinetische Messungen an dotierten Alanaten durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einem eigens konstruierten Reaktor untersucht, und die Kinetik der reversiblen Teilschritte (1) und (2) durch Wahl geeigneter Druck- und Temperaturkombinationen in einer so genannten Sieverts-App-

paratur volumetrisch bestimmt (siehe Abb. 7). Die erhaltenen Datenkurven ähneln denen in Abb. 5 und 6 und zeigen den typischen sigmoidalen Verlauf. Dies deutet auf eine Kinetik hin, die durch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse gesteuert ist. Eine Auswertung der Kinetikdaten nach der Johnson-Mehl-Avrami-Theorie lieferte klare Hinweise dafür, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der H-Aufnahme bei der Bildung der Alanate Na_3AlH_6 und NaAlH_4 die Diffusion der festen Ausgangsphasen ist [10]. Die kurzen Diffusionswege in nanokompositischen Alanatsystemen sind demnach eine wichtige Ursache für die deutlich verbesserten kinetischen Eigenschaften dieser Materialien.

Synchrotronstrahlung als Werkzeug

Bei der Frage, in welcher Form das Dotierungsmittel im Nanokomposit vorliegt, konnten durch Röntgenabsorptionsmessungen (XAS) an der Synchrotronstrahlenquelle ANKA des Forschungszentrums Karlsruhe wichtige Hinweise bezüglich der chemischen Natur und der lokalen Umgebung des Titans gewonnen werden [11].

Abb. 8 zeigt die Röntgenabsorptionskanten verschiedener Proben. Demnach wird Titan aus TiCl_3 bereits nach 30 min Kugelmahlen mit NaAlH_4 in den Oxidationszustand 0 versetzt. Die systematische Variation der Kurven im Nahkantenbereich um 4970 eV (siehe Kreis) gibt außerdem Hinweise darauf, dass beim Ent- und Beladen des Materials

mit Wasserstoff eine Änderung der Ordnung und/oder der Größe der metallischen Ti-Nanopartikel stattfindet, was sich an Veränderungen im Leitungsband des Ti bemerkbar macht. Dies zeigt auch eine Analyse der Feinstruktur des Bereichs oberhalb der Absorptionskante (EXAFS).

Die Rolle des Dotierungsmittels

Die Ergebnisse wurden mit denen aus tiefe aufgelösten Analysen durch Photoelektronenspektroskopie (XPS) und mit Daten aus der Röntgendiffraktometrie (XRD) sowie Kinetikdaten an den selben

Abb. 7: Sieverts-Apparatur zur Untersuchung thermodynamischer und kinetischer Eigenschaften von Wasserstoffspeichermaterialien.

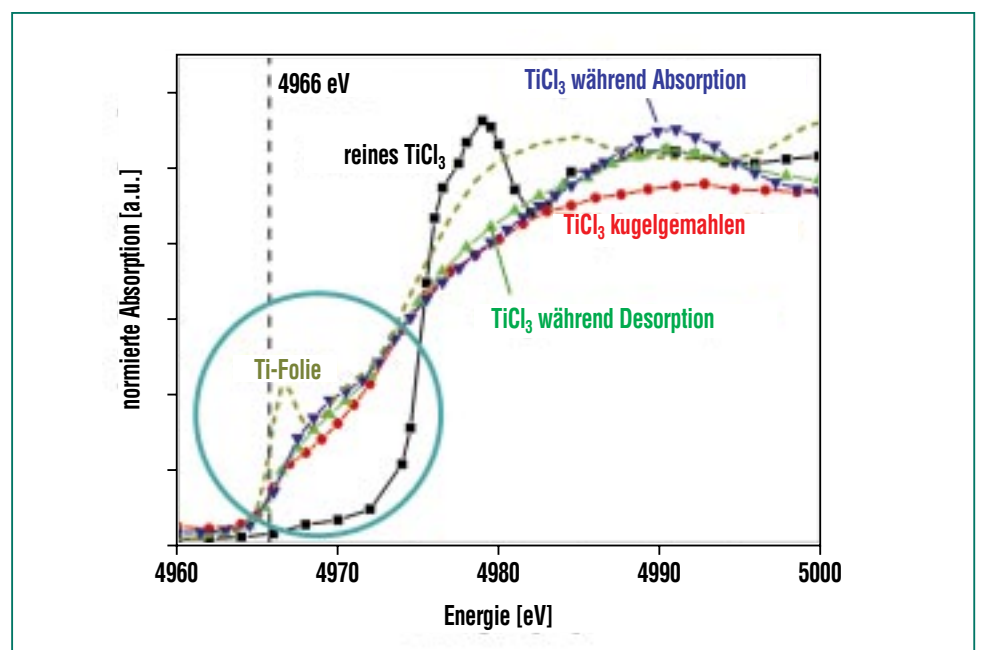


Abb. 8: Röntgenabsorption an der Ti-K Kante. Untersucht wurden Ti-Folie und TiCl_3 als Vergleichsstandards sowie drei mit TiCl_3 dotierte Alanatproben in verschiedenen Beladungszuständen. Der Kreis umfasst den Nahkantenbereich, der Hinweise auf bestimmte Strukturdetails liefert.

Materialien ergänzt und verglichen [12]. Aus der Summe der Informationen ergibt sich dann folgende Modellvorstellung:

TiCl₃ liegt nach ca. einer halben Stunde Kugelmahlen mit NaAlH₄ in reduzierter Form, als Nanopartikel vor, wobei sich das Ti zunächst an der Oberfläche des Alanats befindet, und dann – wahrscheinlich durch das Kugelmahlen getrieben – zu einem großen Teil in das Innere des Materials wandert. Stoppt man den Prozess nach 30 min und führt Be- und Entladezyklen durch, lässt sich eine Vergrößerung bzw. eine erhöhte Ordnung in den Ti-Partikeln nachweisen. Im Kompositmaterial können zudem Al-Atome des Alanats teilweise durch Ti-Atome ausgetauscht werden, was zur Bildung permanenter Defekte in der aluminiumreichen Phase führt.

Die Rolle des Titans wäre demnach eine doppelte: Einerseits

bieten die metallischen Oberflächenpartikel Chemisorptionsstellen für die notwendige Dissoziation bzw. Rekombination von H₂; dieser Schritt geht aber schnell vonstatten und ist nicht geschwindigkeitsbestimmend. Die erzeugten Ti/Al-Defekte jedoch können den für die Phasenumwandlung notwendigen, aber langsamen Stofftransport stark erleichtern, was sich dann in der Gesamtkinetik drastisch bemerkbar machen kann [13]. Diese Modellvorstellung würde auch erklären, weshalb Edelmetalle, die um Größenordnungen bessere Chemisorptionseigenschaften für Wasserstoff aufweisen als Titan und bekannt gute Katalysatoren bei den klassischen Hydriden sind, im Falle der Alanate keine Wirkung zeigen. Sie sind nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Wasserstoffaustauschs beteiligt, der im diffusionskontrollierten Gitterumbau der Alanate, NaH, und Al besteht.

Ausblick

Die zukünftigen Arbeiten werden sich zu einem Teil mit der weiteren Erforschung der Umwandlungsmechanismen der Speichermaterialien befassen. Hier müssen die verschiedenen Teilschritte weiter untersucht und vor allem quantitative Aussagen getroffen werden. Weiter sollen neue nanokompositische Speichersysteme entwickelt werden, die das Potential besitzen, noch höhere Speicherkapazitäten bei moderaten Austauschbedingungen für den Wasserstoff zu erreichen.

Literatur

- [1] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* 414 (2001) 353
- [2] J.A. Ritter, A.D. Ebner, J. Wang, R. Zidan, *Materials Today* 6 (2003) 9,18
- [3] O. Hübner, A. Glöß, M. Fichtner, W. Klopfer, *J. Phys. Chem. A* Vol. 108, 15 (2004) 3019
- [4] A. Peles, J.A. Alford, Z. Ma, L. Yang, M.Y. Chou, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 165105
- [5] M. Fichtner, J. Engel, O. Fuhr, A. Glöß, O. Rubner, R. Ahlrichs, *Inorganic Chemistry* 42 (2003) 7060
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, *J. Alloys Comp.* 253-254 (1997) 1
- [7] R.A. Zidan, S. Takara, A.G. Hee, C.M. Jensen, *J. Alloys Comp.* 285 (1999) 119
- [8] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, J. Rothe, *Nanotechnology* 14 (2003) 778
- [9] B. Bogdanovic, M. Felderhoff, S. Kaskel, A. Pommerin, K. Schlichte, F. Schüth, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1012
- [10] O. Kircher, M. Fichtner, *J. Appl. Phys.* 95, 12 (2004) 7748
- [11] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, *J. Physical Chemistry B* 108 (2004) 16372
- [12] A. Léon, D. Schild, M. Fichtner, *Chemical state of Ti in sodium alanate doped with TiCl₃ using X-ray photoelectron spectroscopy*, *J. Alloys and Compounds* (in press)
- [13] M. Fichtner, *Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage*, *Adv. Eng. Mat.* (in press)

Kubische Bornitridschichten – Ein Durchbruch mit Hilfe der Nanotechnologie

S. Ulrich, E. Nold, K. Sell, M. Stüber, J. Ye, C. Ziebert, IMF

Einleitung

Die Oberflächenveredelung von Werkzeugen und Bauteilen mit nanoskaligen Hartstoffschichten zum Verschleißschutz hat aufgrund wirtschaftlicher und ökologischer Gesichtspunkte in den vergangenen Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Wegen der Funktionstrennung zwischen Grundwerkstoff und Oberfläche ermöglichen Beschichtungen eine anwendungsspezifische Eigenschaftsoptimierung durch die Kombination von Eigenschaften eines Substratmaterials mit denen der Beschichtung.

Zu dem Eigenschaftsprofil einer leistungsfähigen Hartstoffschicht zählen eine hohe Härte bei gleichzeitig ausreichender Zähigkeit, ein großer Verschleißwiderstand, thermische und chemische Beständigkeit sowie eine gute Haftung auf dem Substratwerkstoff. Diese Multifunktionalität kann nur durch die Umsetzung eines Schichtdesigns mit einem nanoskaligen Schichtaufbau realisiert werden. Besonders eignen sich für Hartstoffschichten die Verbindungen aus der Gruppe der superharten Materialien, zu denen neben Diamant und Bor-karbid auch das kubische Bornitrid (c-BN) gehört. Kubisches Bornitrid besitzt im Vergleich zum Diamant durch seine höhere Oxidationsbeständigkeit und thermische Stabilität sowie seine geringere Reaktionsneigung gegenüber eisenhaltigen Legierungen bei Temperaturen bis zu 1000 °C bedeutende Vorteile. Zusätzlich bewirkt die sehr gute thermische Leitfähigkeit eine effiziente Ablei-

tung entstehender Prozesswärme im Einsatz.

Neben den Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren kann c-BN in Form dünner Schichten über plasmagestützte Verfahren der physikalischen und chemischen Abscheidung aus der Gasphase hergestellt werden. Alle bisher erfolgreich angewendeten Methoden zur Abscheidung von Schichten aus c-BN nutzen einen intensiven Ionenbeschuss, der in den Schichten außerordentlich hohe Druckeigenstressungen entstehen lässt [1-6]. Erschwerend kommt hinzu, dass c-BN nicht direkt auf dem Substrat gebildet wird, sondern immer eine mechanisch schwache Übergangszone entsteht, die zusammen mit den durch den Ionenbeschuss induzierten hohen Eigenstressungen zu einem Versagen des Schicht-Substrat-Verbundes schon bei geringen Schichtdicken führt, was eine technische Anwendung bis zum jetzigen Zeitpunkt verhindert. Nur durch die Kontrolle aller Oberflächenprozesse auf der Nanometerskala während des Schichtwachstums kann hier ein technologischer Durchbruch erzielt werden.

Schichtherstellung

Die kubischen Bornitridschichten wurden mittels reaktivem H.F.-Magnetronzerstäuben eines hexagonalen Bornitrid-Targets (11,4 W/cm²) in einem Argon/Stickstoff- (Beschichtungskonzept 1) und einem Argon/Stickstoff/Sauerstoff-Niederdruckplasma (Beschichtungskonzept 2) bei einem Druck von 0,3 Pa auf

Siliziumsubstraten hergestellt. Die Substrattemperatur betrug 350 °C.

Teilchenflüsse und Oberflächenprozesse

Generell ist für die gezielte Einstellung der gewünschten Schichtkonstitution die Kenntnis der Teilchenflüsse, die auf das zu beschichtende Substrat treffen, sowie die Kontrolle aller Oberflächenprozesse während des Schichtwachstums auf der Nanometerskala von zentraler Bedeutung (Abb. 1). Bei dem verwendeten Abscheideverfahren bestehen die schichtbildenden Teilchen hauptsächlich aus zerstäubten Bor- und Stickstoffatomen mit einigen eV kinetischer Energie sowie aus Stickstoffmolekülonen und Stickstoffionen mit variabel einstellbarer Energie. Der Ionenfluss besteht hauptsächlich aus Argonionen, Stickstoffmolekülonen und Stickstoffionen, deren Energie sich ebenfalls durch Anlegen eines Substratbias gezielt einstellen lässt (hier: 30 - 730 eV) [7]. Bei einem konstanten Flussverhältnis von Ionen zu schichtbildenden Teilchen $\Phi_{\text{ion}} / \Phi_{\text{BN}}$ von 1,8 sind ab einer Ionenenergie von 180 eV die Verdichtungseffekte und damit verbunden der Übergang von sp²-hybridisierten B-N-Bindungen zu sp³-hybridisierten B-N-Bindungen, d.h. der Anstieg des c-BN-Gehaltes, sowie die Erzeugung von Eigenstressungen dominant und bei 330 eV Ionenenergie am stärksten ausgeprägt. Bei höherer Ionenenergie überwiegen dann die oberflächennahen Relaxations- und Diffusionsprozesse, bevor es bei ungefähr

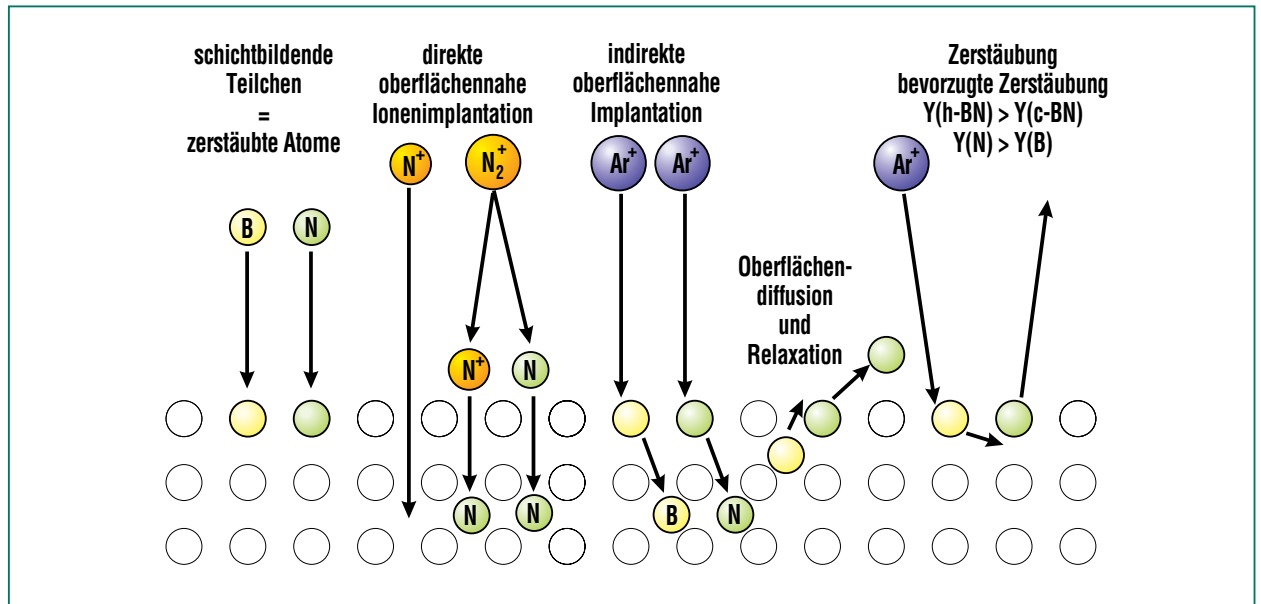


Abb. 1: Teilchenflüsse und Oberflächenprozesse bei der Abscheidung kubischer Bornitridschichten mittels reaktivem Magnetronzerstäuben.

750 eV zum vollständigen Rückzerstäuben kommt (Abb. 2) [7-11]. Zwischen dem Verdichtungsmaximum und der Rückzerstäubungsgrenze kommt es zum bevorzugten Rückzerstäuben ei-

ner Phase ($Y(h-BN) > Y(c-BN)$) und eines Elements ($Y(N) > Y(B)$). Um eine Anreicherung des Bors weitgehend zu vermeiden, wird im reaktiven Beschichtungsmodus gearbeitet.

Beschichtungskonzept 1

Bei diesem Konzept [12,13] wird ausgenutzt, dass nach dem Verdichtungsmaximum die Eigenspannungen stärker abgebaut werden als der c-BN-Gehalt (Abb. 2). Also müssten sich in der Nähe der Rückzerstäubungsgrenze eigenspannungsarme BN-Schichten mit einem möglichst hohen c-BN-Gehalt abscheiden lassen. Eine Voraussetzung ist, dass das Verhältnis von Bor zu Stickstoff in den Schichten auch nahe dieser Grenze stöchiometrisch bleibt. Der c-BN-Gehalt sinkt dann im Vergleich zu den optimalen Plattierbedingungen von 85% auf 76% ab, während die Eigenspannungen wesentlich stärker von 29 GPa auf 9 GPa reduziert werden. Durch eine zusätzliche Wärmebehandlung lassen sich die Eigenspannungen sogar auf 3 GPa absenken. Unter diesen Bedingungen konnten er-

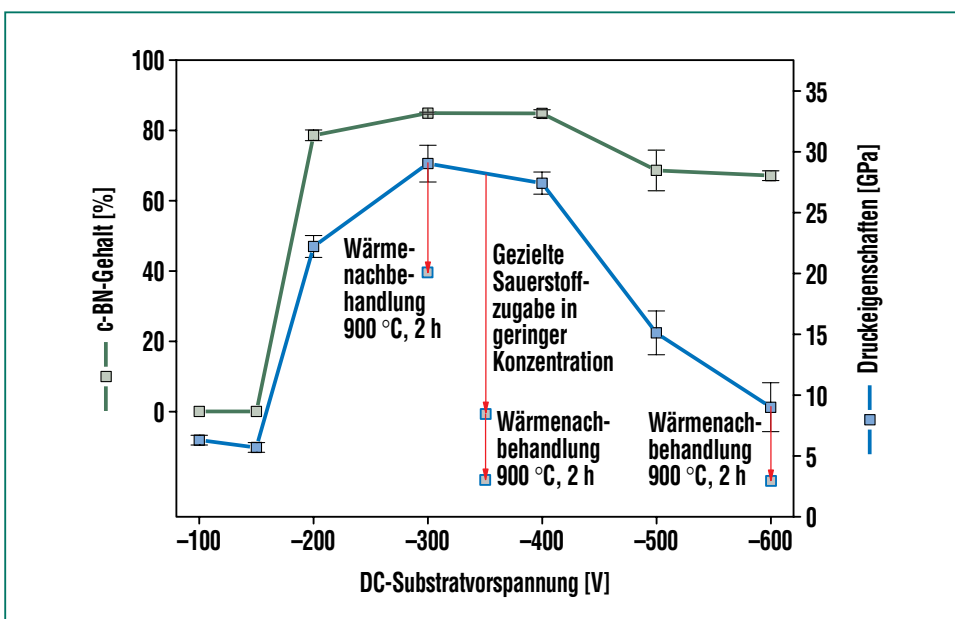


Abb. 2: Druckeigenspannung und c-BN-Gehalt von Bornitridschichten in Abhängigkeit von der angelegten D.C.-Substratvorspannung.

folgreich 700 nm dicke c-BN-Schichten hergestellt werden. Der Nachteil dieses Verfahrens liegt in der geringen Aufwachsrate durch die Abscheidung nahe der Rückzerstäubungsgrenze.

Beschichtungskonzept 2

Das zum Patent eingereichte Schichtkonzept [14] basiert auf der Abscheidung einer dreilagigen Schicht bestehend aus Haftvermittler-, Nukleations- und Deckschicht. Die Steigerung der Haftfestigkeit erfolgte durch Abscheidung einer borreichen Haftvermittlerschicht, bei deren Herstellung die Ionenenergie stufenweise gesteigert wurde, und einer sich anschließenden Nukleationslage, die einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung aufweist. Eine gezielte Zugabe von Sauerstoff im Arbeitsgas wurde zur Senkung der Eigenspannungen im c-BN ausgenutzt.

Die borreiche Haftvermittlerschicht wurde in einem Argon-Sauerstoff-Gasgemisch bei einem Druck von 0,26 Pa abgeschieden. Die Zusammensetzung des Gasgemisches ergibt sich über den Argon-Gasfluss von 45 sccm und den Gasfluss eines Ar-O₂-Gemisches mit 20 % O₂-Gehalt von 3 sccm. Die Substratvorspannung wurde in gleichbleibenden Zeitabständen von 0 V in Schritten von 30 V auf -330 V und danach auf -350 V erhöht. Die sich anschließende Nukleationslage wurde bei einer konstanten Substratvorspannung von -350 V abgeschieden. Der Arbeitsgasdruck wurde dabei von 0,26 auf 0,29 Pa gesteigert, indem zu dem

Gasgemisch bestehend aus 45 sccm Ar und 3 sccm Ar-O₂-Gemisch (20 % O₂-Gehalt) stufenweise Stickstoff zugegeben wurde. Die Steigerung des N₂-Flusses erfolgte in gleichbleibenden Zeitabständen von 0 auf 5 sccm in Schritten von 0,5 sccm und danach in Schritten von 1 sccm auf den Endwert von 10 sccm. Die Erhöhung des Stickstoff-Anteils im Arbeitsgas führt zu einer Verringerung des Bor-Gehaltes und zu einer ausgeglichenen BN-Stöchiometrie, bei der eine Nukleation der kubischen Phase möglich ist. Die Deckschicht wurde bei konstanten Abscheidebedingungen hergestellt.

Die chemische Zusammensetzung der c-BN:O-Deckschicht wurde mittels Auger-Elektronenspektroskopie bestimmt (Abb. 3). Bei der Messung nach einem Ab-

trag von etwa 20 nm Schicht zur Beseitigung von Oberflächenverunreinigungen ergab sich ein Bor-Gehalt von 48,6 Atom-%, ein Stickstoff-Gehalt von 46,5 Atom-% und ein Sauerstoff-Gehalt von 4,9 Atom-%. Abb. 4 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer sauerstoffhaltigen kubischen Bornitrid-Schicht (c-BN:O-Schicht) mit einer Gesamtschichtdicke von 2,55 µm.

Die Existenz der kubischen Phase konnte mittels Röntgendiffraktometrie sowie durch FTIR-Untersuchungen nachgewiesen werden, wie im folgenden dargelegt wird.

Zur Charakterisierung der Kristallstruktur wurden an einer dreilagigen c-BN:O-Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von 1,8 µm Röntgenbeugungsuntersuchungen im streifenden Einfall unter

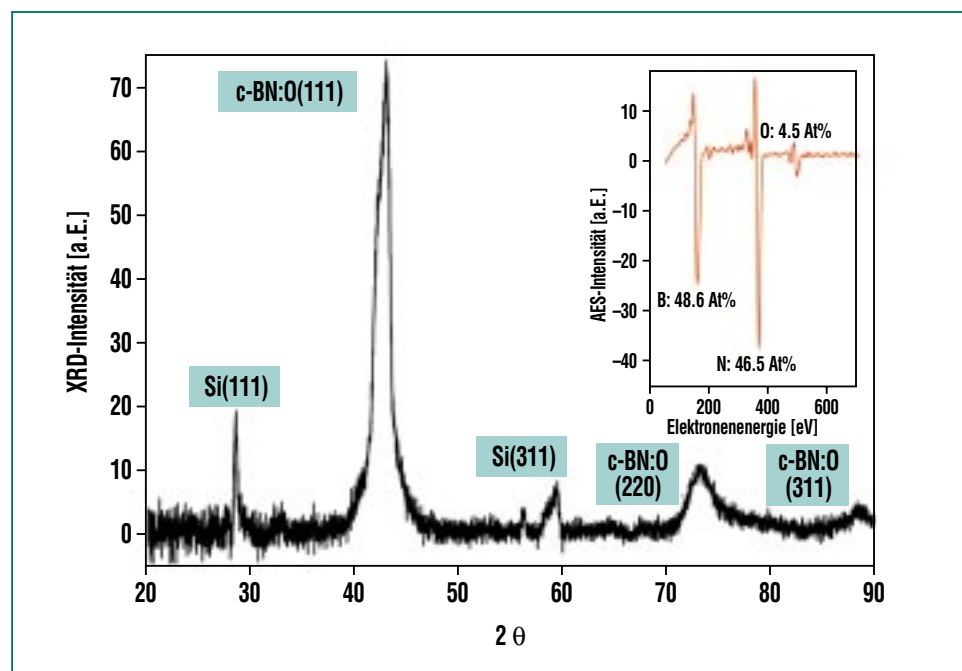


Abb. 3: Röntgendiffraktogramm und AES-Spektrum einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

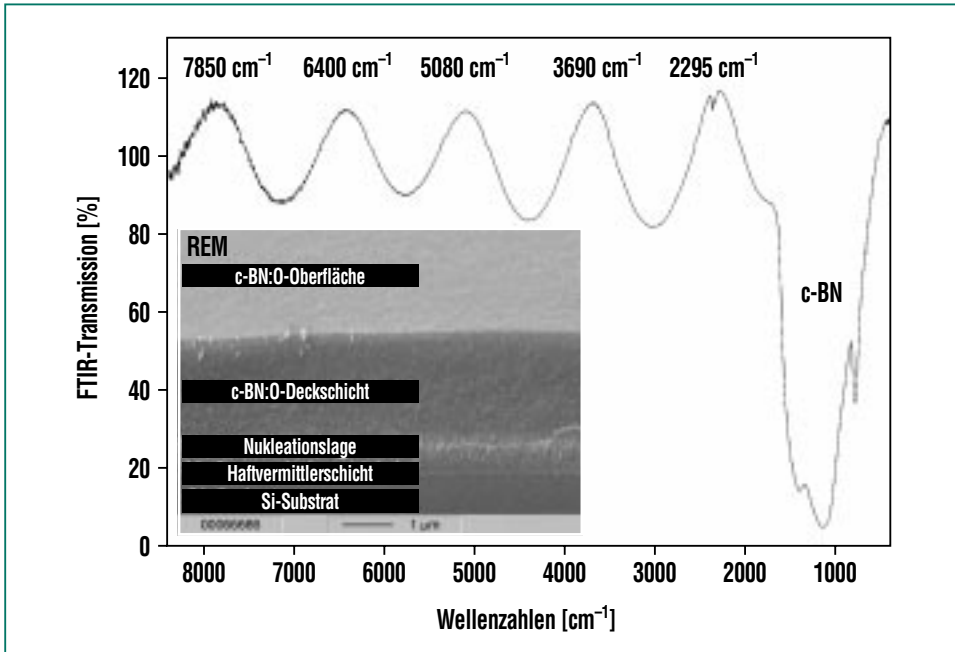


Abb. 4: Infrarot-Transmissionsspektrum und REM-Aufnahme einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

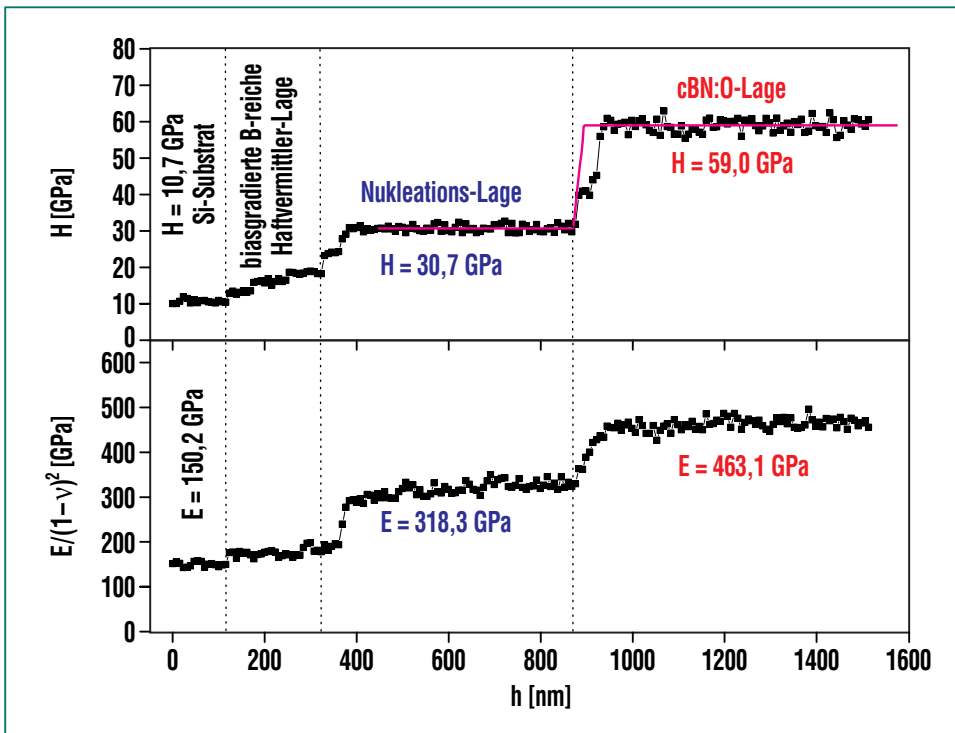


Abb. 5: Härte und reduzierter Elastizitätsmodul einer nach dem Beschichtungskonzept 2 abgeschiedenen, sauerstoffhaltigen, kubischen Bornitridschicht.

einem Winkel von 3° durchgeführt. In Abb. 3 ist das Röntgendiffraktogramm wiedergegeben. Neben den Signalen des Silizium-Substrats, sind Reflexe bei $43,3^\circ$, $74,1^\circ$ und $89,8^\circ$ zu beobachten die den (111)-, (220)- und (311)-Ebenen eines kubischen Kristallgitters zuzuordnen sind.

Die Charakterisierung der Bindungszustände erfolgte mittels Infrarotspektroskopie. Abb. 4 zeigt das FTIR-Spektrum einer $1,8 \mu\text{m}$ dicken c-BN:O-Schicht für den Wellenzahlbereich zwischen 400 und 8500 cm^{-1} . Zu erkennen ist die ausgeprägte Reststrahlenbande der etwa $1,4 \mu\text{m}$ dicken c-BN:O-Deckschicht bei 1080 cm^{-1} , die auf sp^3 -konfigurierte Bindungen schließen lässt. Weiterhin werden Absorptionsbanden infolge von B-N-Streckschwingungen bei Wellenzahlen von 1400 cm^{-1} und infolge von B-N-Biegeschwingungen bei Wellenzahlen um 790 cm^{-1} registriert. Diese treten nur bei sp^2 -konfigurierten Bindungszuständen auf und werden hauptsächlich von der Haftvermittlerschicht und der Nukleationsschicht hervorgerufen. Neben den bezeichneten Absorptionsbanden zeigen sich deutliche Interferenzbanden mit Intensitätsmaxima bei Wellenzahlen von 2295 , 3690 , 5080 , 6400 und 7850 cm^{-1} . Über diese Positionen kann eine Schichtdicke von $1,8 \mu\text{m}$ bei einem mittleren Brechungsindex von 2 berechnet werden.

Abb. 5 zeigt die mit Hilfe des Schrägschliff-Nanoindentierverfahrens [15, 16] an einem UMIS-Nanoindenter bei einer Maximallast von 5 mN aufgenommenen Tiefenprofile der Härte

und des E-Moduls einer 2,5 µm dicken c-BN:O-Schicht. Es lassen sich bei beiden mechanischen Größen von links nach rechts betrachtet deutlich das Si-Substrat, die biasgradierte B-reiche Haftvermittlerlage, die aus h-BN und c-BN bestehende Nukleationslage und die ersten 600 nm der superharten c-BN:O-Toplage (Härte 59 GPa) unterscheiden.

Zusammenfassung

Bis zu 2 µm dicke, nanoskalige, multifunktionale, superharte, eigenspannungsarme, kubische Bornitridschichten können erfolgreich mittels reaktivem H.F.-Magnetronzerstäuben durch die

Umsetzung maßgeschneiderter, nanoskaliger Schichtkonzepte sowie durch die Kontrolle der Teilchenflüsse und der Oberflächenprozesse auf der Nanometerskala abgedehnt werden. Die Multifunktionalität der kubischen Bornitridschichten liegt in der Kombination der hohen Härte, der chemischen Beständigkeit gegenüber eisenhaltigen Legierungen bei erhöhten Temperaturen im Einsatz, der hohen Temperaturbeständigkeit und der großen thermischen Leitfähigkeit. Gerade im Bereich der Zerspanung sind hinsichtlich größerer Standzeiten und Schnittgeschwindigkeiten große Fortschritte zu erwarten.

Ausblick

Die nächsten Entwicklungsschritte zielen auf die Übertragung der Schichtkonzepte auf ebene Hartmetallsubstrate und auf die Optimierung des Abscheideprozesses für nicht ebene Substrate ab.

Literatur

- [1] W. Kulisch, S. Ulrich, *Thin Solid Films* 423 (2003) 183-195
- [2] K. Yamamoto, M. Keunecke, K. Bewilogua, *Thin Solid Films* 377/378 (2000) 331
- [3] S. Matsumoto, W.J. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) L442-L444
- [4] H.-G. Boyen, P. Widmayer, D. Schwertberger, N. Deyneka, P. Ziemann, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 709-711
- [5] K.-L. Lunk, J. Ulmer, *Surf. Coat. Technol.* 92 (1997) 96-103
- [6] D. Litvinov, C.A. Taylor II, R. Clarke, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 360-364
- [7] S. Ulrich, T. Theel, J. Schwan, H. Ehrhardt, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 45-59
- [8] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, J.W. Rabalais, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1290
- [9] J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 519-524
- [10] C.A. Davis, *Thin Solid Films* 226 (1993) 30-34
- [11] S. Ulrich, J. Schwan, W. Donner, H. Ehrhardt, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 548-551
- [12] K. Sell, S. Ulrich, E. Nold, J. Ye, H. Leiste, M. Stüber, H. Holleck, *Surf. Coat. Technol.* 174-175 (2003) 1121-1125
- [13] K. Sell, H. Holleck, H. Leiste, M. Stüber, S. Ulrich, J. Ye, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1272-1275
- [14] S. Ulrich, J. Ye, K. Sell, M. Stüber, *Patentanmeldung*, 102004042407.1, *Schichtverbund aus kubischem Bornitrid*, Anmeldetag: 02.09.2004
- [15] C. Ziebert, S. Ulrich, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA* 7008, Juni 2004
- [16] S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stüber, E. Nold, H. Holleck, M. Göken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 331-337

Leuchtende Zwerge: Nanocomposite mit besonderen Eigenschaften

D. V. Szabó, S. Schlabach, C. Lellig, IMF

Einleitung

Wird Leuchtstoffen Energie zugeführt – etwa durch UV-Licht, elektrische Felder oder Elektronenstrahlen – senden sie sichtbares Licht aus. Dabei wird ein Elektron des Leuchtstoffs in eine energetisch höher liegende „Bahn“ gehoben. Wenn das Elektron später zurückfällt, gibt es seine Energie in Form von Licht wieder ab. Derartige Prozesse nennt man Lumineszenz. Gegenüber makrokristallinen Leuchtstoffen haben Nanokristalle ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) einen großen Vorteil: Sie sind so winzig, dass sie sichtbares Licht nicht streuen. Ein durchsichtiger Lack oder Kunststoff als Matrix wird durch diese winzigsten Partikel nicht getrübt.

Die ältesten überlieferten Beobachtungen von Lumineszenz datieren bereits von 1575 und 1665 [1,2]. Dampfolumineszenz organischer Stoffe wurde von Wiedemann & Schmidt 1895 entdeckt [3]. Lumineszenz an anorganischen Verbindungen wird unter anderem an Fluorit oder Uran-Verbindungen beobachtet. Es ist eine teilchengrößenabhängige Eigenschaft, die auch an einzelnen halbleitenden Nanopartikeln wie ZnS, CdS, CdSe oder Telluriden gut beschrieben ist [4-9]. Diese „Quantenpunkte“ zeigen üblicherweise die beste Lumineszenzausbeute. Da Anwendungen für lumineszierende Nanopartikel häufig im Bereich Medizin, Biologie oder Pharmazie zu sehen sind [10, 11], schränkt das den Einsatz der toxischen und kanzerogenen Verbindungen stark ein. Auch oxidische Nanopartikel, wie z.B. ZnO [12-14] oder mit selte-

nen Erden dotierte Oxide [15,16] zeigen Lumineszenz. Diese geht aber häufig durch Hydroxidbildung an der Partikeloberfläche [17] verloren. Gelingt es nun, die Hydroxidbildung auf der Oberfläche der Nanopartikel zu unterbinden, indem man z.B. Oxidnanopartikel mit organischen Verbindungen (z.B. Polymeren wie PMMA) in situ beschichtet, bleibt die Lumineszenz erhalten und diese Materialien, die ein Nanocomposite bilden, leuchten.

Die Kombination von Nanopartikeln mit einem organischen Farbstoff als Zwischenschicht und einem schützenden Kunststoff als Umhüllung ist besonders interessant, da die Farbstoffe in Wechselwirkung mit dem Keramikern und der Kunststoffhülle treten. Die Lumineszenzspektren sind gegenüber den Spektren der reinen Farbstoffe verschoben und für das jeweilige Material typisch. Im folgenden Artikel soll gezeigt werden, wie am Forschungszentrum Karlsruhe lumineszierende Nanopartikel hergestellt werden, welche Eigenschaften die „Leuchtenden Zwerge“ haben und wofür sie verwendet werden können.

Grundsätzliches zum Mikrowellenplasmaverfahren

Die Herstellung organisch beschichteter Nanopartikel erfolgt über das am Forschungszentrum entwickelte Mikrowellenplasmaverfahren [18-20]. Die Methode beruht auf einer Gasphasenreaktion in einem Mikrowellenplasma und ist in der Literatur ausführlich beschrieben. Die wichtigsten Vorteile des Verfahrens sind:

- Niedrige Reaktionstemperaturen ($100 - 700^\circ\text{C}$) unterbinden die Bildung von harten, zusammengesinterten Agglomeraten und ermöglichen ein In-situ-Beschichten mit organischen Verbindungen.
- Hohe Strömungsgeschwindigkeiten der Gase im Reaktor führen zu Aufenthaltszeiten der Teilchen von nur wenigen Millisekunden. Das unterbindet Partikelwachstum.
- Enge Teilchengrößenverteilung der Nanopartikel.

Gerade letzteres ist immer dann besonders wichtig, wenn physikalische Eigenschaften direkt vom Volumen abhängen. So geht beispielsweise schon bei einem geringen Anteil größerer Partikel in einer Probe die Transparenz aufgrund von Streueffekten verloren.

Diese engen Teilchengrößenverteilungen bei der Nanopartikelsynthese sind mit dem Mikrowellenplasmaverfahren realisierbar. Sie wurden in Zusammenarbeit mit dem ITC-TAB an superparamagnetischem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, einem technisch wichtigen Material, nachgewiesen [Abb. 9 b) in 21].

Nanocomposite auf der Basis Keramik/Polymer

Kunststoffe auf Methacrylsäurebasis werden durch eine esterähnliche Verbindung direkt an ein Oxid gebunden, was für Al_2O_3 und TiO_2 an ebenen Flächen beschrieben wurde [22, 23]. PMMA beschichtete Oxidnanopartikel zeigen in IR-Spektren Hinweise auf diese Ester-Bindung [24] und es ist bekannt, dass die an der

Grenzfläche Oxid/PMMA vorhandene (C=O)-Gruppe zur Lumineszenz fähig ist [25]. Das verbleibende PMMA ist modifiziert (m-PMMA). Abb. 1 zeigt Lumineszenzspektren für die nichtleitenden Oxide HfO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 , jeweils mit PMMA beschichtet. Die Anregung kann bei Wellenlängen zwischen 300 bis 400 nm erfolgen, wobei sämtliche gezeigten Spektren bei 325 nm angeregt wurden. Die Partikelgröße der Keramikkerne liegt bei etwa 5 nm, die Emissionsmaxima sind bei etwa 420-430 nm. Es handelt sich bei der beobachteten Lumineszenz weder um die Lumineszenz der reinen Keramikkerne, noch um die von PMMA. Es fällt vor allem auf, dass die Lumineszenz umso stärker ist, je höher die Absorption des Kernes ist: Hafniumoxid, HfO_2 , weist bei 325 nm die höchste, Aluminiumoxid, Al_2O_3 , die geringste Absorption auf. Die Lumineszenz in diesen Nanocompositen wird offensichtlich durch Absorption von UV-Quanten im Kern angeregt und auf die (C=O)-O Bindung an der Grenzfläche Keramik/PMMA übertragen [26]. Abb. 2 zeigt am Beispiel Al_2O_3 /Polymer, dass die Lumineszenz durch Verwendung von Polymeren, die zusätzlich zu Doppelbindungen noch Amid- oder Isocyanatgruppen enthalten, verstärkt wird. Die Lage der Emissionsmaxima variiert je nach verwendetem Polymer von etwa 400 nm bis etwa 475 nm. Eine Verstärkung der Lumineszenz an m-PMMA beschichteten Nanopartikeln wird durch eine In-situ-Aufdampfung von Aminobutan oder Diaminobutan erzielt.

Ein weiterer Einflussfaktor auf die Lumineszenz ist die Teilchengröße. So wird mit abnehmender Teilchengröße, ähnlich wie bei halbleitenden Quanten-

punkten, eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums beobachtet, die aber einer anderen Gesetzmäßigkeit folgt [26].

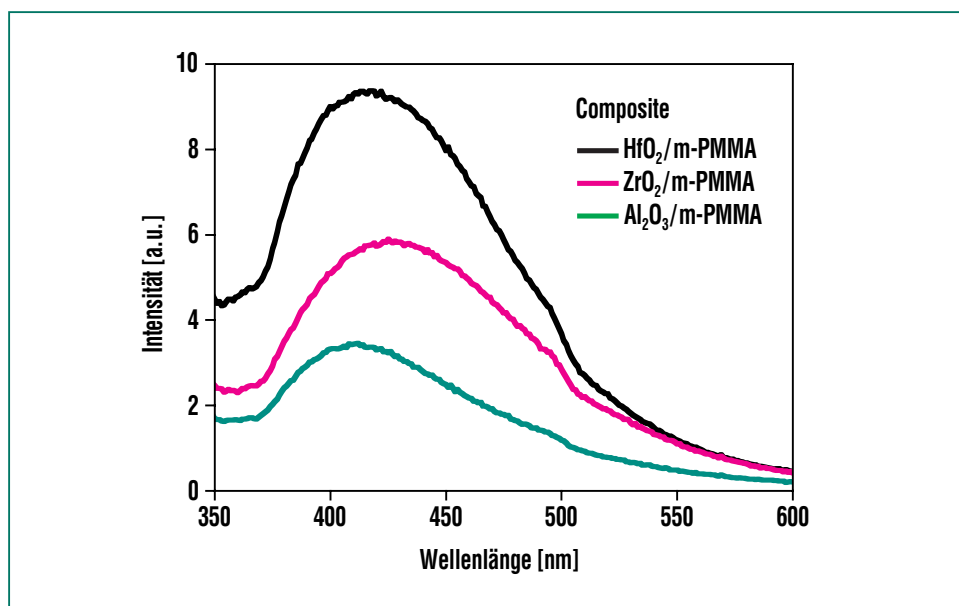


Abb. 1: Lumineszenzspektren polymerbeschichteter Nanopartikel (Pulver) mit unterschiedlichem Oxidkern. Mit steigender Absorption des Kerns nimmt die Lumineszenzintensität zu.

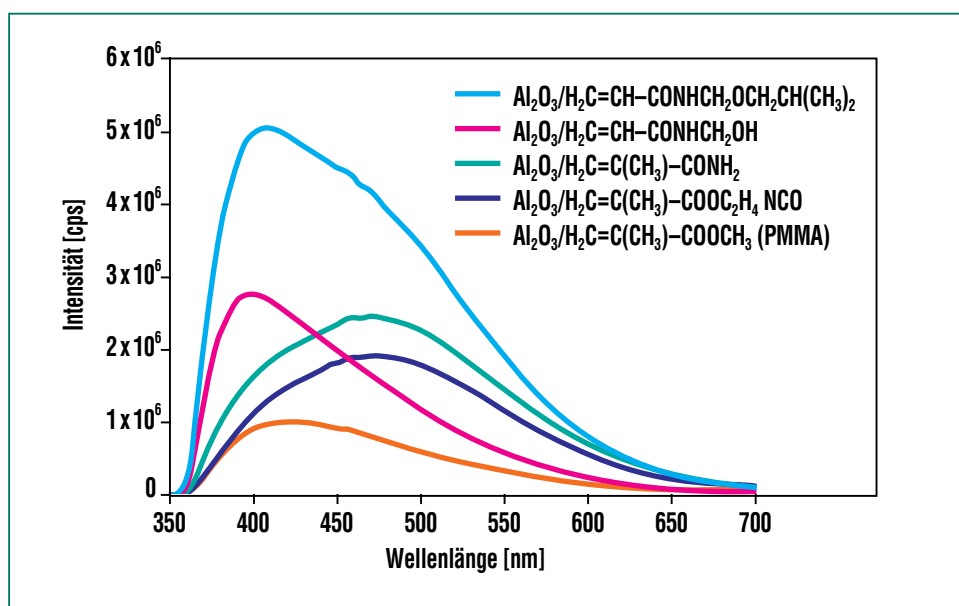


Abb. 2: Lumineszenzspektren von Al_2O_3 -Nanopartikeln mit unterschiedlicher Polymerbeschichtung. Polymere mit Amid- oder Isocyanatgruppen erhöhen die Lumineszenzintensität.

Nanocomposite mit Farbstoff-Zwischenschicht

Bei Nanocompositen des Typs Keramik/Polymer gibt es nur begrenzte Möglichkeiten, die Leuchtfarbe zu variieren. Daher wurde ein neuer lumineszierender Composite-Typ entwickelt, der aus einem Keramikern besteht, welcher von einer Monolage eines organischen Farbstoffes und abschließend noch von einer Polymerschicht umhüllt ist. Dieser Aufbau hat entscheidende Vorteile:

- Durch eine sehr große Auswahl von kommerziell erhältlichen Lumophoren gibt es eine große Variabilität der Emissionsfarbe.
- Die lumineszierenden Nanoteilchen können in der Regel in Wasser suspendiert werden,

obwohl die Lumophore hydrophob sind. Das wird durch eine geeignete, äußere Polymererschicht vermittelt.

- Kombinationen verschiedener Eigenschaften sind durch geeignete Wahl des keramischen Kerns möglich. So können z.B. lumineszierende, superparamagnetische Nanopartikel hergestellt werden. Diese Eigenschaftskombination ist vor allem in der Biologie und Diagnostik für die magnetische Zellseparation gefragt.
- Die Polymerbeschichtung bietet prinzipiell die Möglichkeit, lumineszierende Nanopartikel mit biologischen Molekülen (z.B. Proteine, Viren, DNA) zu funktionalisieren. Das eröffnet ein sehr weites Anwendungsgebiet in Biologie, Medizin und Diagnostik.

Auch hier zeigt sich, daß die Lumineszenzintensität mit der Absorption des Keramikernes gekoppelt ist. Neben den aufbaubedingten Eigenschaften gibt es zusätzlich den Effekt, dass eine zum Teil sehr starke Wechselwirkung zwischen dem Kern und dem organischen Farbstoff, aber auch mit der Umgebung vorliegt. Die Lumineszenzspektren dieser Composite unterscheiden sich deutlich von den Lumineszenzspektren der reinen Farbstoffe.

Das für die weiteren Ausführungen als Beispiel gewählte Material ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$) ist superparamagnetisch und luminesziert unter UV-Licht (Abb. 3). Es ist durch eine verlustfreie Magnetisierungskurve gekennzeichnet. Da die magnetischen Eigenschaften vom Volumen des Partikels abhängen, ist die Kontrolle der Partikelgrößenverteilung

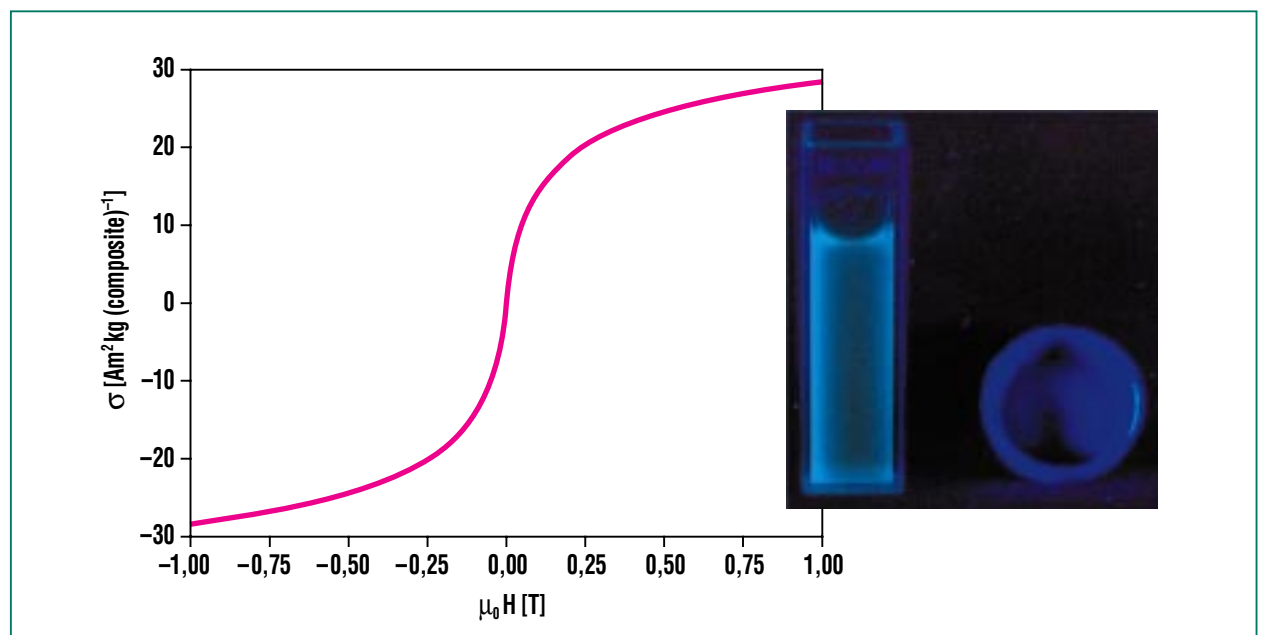


Abb. 3: Hysteresefreie Magnetisierungskurve von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$ Nanopartikeln. Im UV-Licht (Photo) werden die kombinierten Eigenschaften des Materials deutlich, das sowohl Superparamagnetismus wie auch Lumineszenz und gute Suspendierbarkeit zeigt.

lung für die reproduzierbare Herstellung besonders wichtig. Abb. 4 zeigt, dass das Lumineszenzspektrum des Nanocomposites gegenüber dem des reinen Anthracens verschoben ist. In beiden Fällen sind die Molekülspektren zu beobachten. In verdünnten Suspensionen sind die Spektren zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, zeigen aber ähnliche Charakteristika. Auch hier unterscheiden sich die Spektren des reinen Farbstoffes signifikant von denen des $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$ Nanocomposites. Arbeitet man solch ein Nanocomposite-Pulver in geringer Konzentration ($< 1 \text{ vol}\%$) in eine PMMA-Matrix ein, erhält man einen transparenten, farbigen Probekörper (Abb. 3 und 5). Das daran gemessene Lumineszenzspektrum ist nochmals deutlich zu niedrigeren Wellenlängen verschoben. Zurückzuführen ist das auf die Wechselwirkung mit PMMA als Matrixmaterial. Das Emissionsspektrum wird außerdem durch den Belegungsgrad an Farbstoff beeinflusst. Bei unvollständigem Belegungsgrad erhalten die Spektren eine zusätzliche Komponente, die wahrscheinlich durch die unmittelbare Wechselwirkung zwischen Keramikern und Polymer hervorgerufen wird. So können lumineszierende Nanopartikel entwickelt werden, die ein materialtypisches Lumineszenzspektrum aufweisen.

Die beschriebenen Nanocomposite lassen sich in vielen Flüssigkeiten und Lösungsmitteln suspendieren (Abb. 3), was zum Beispiel die Entwicklung lumineszierender Lacke und Farben ermög-

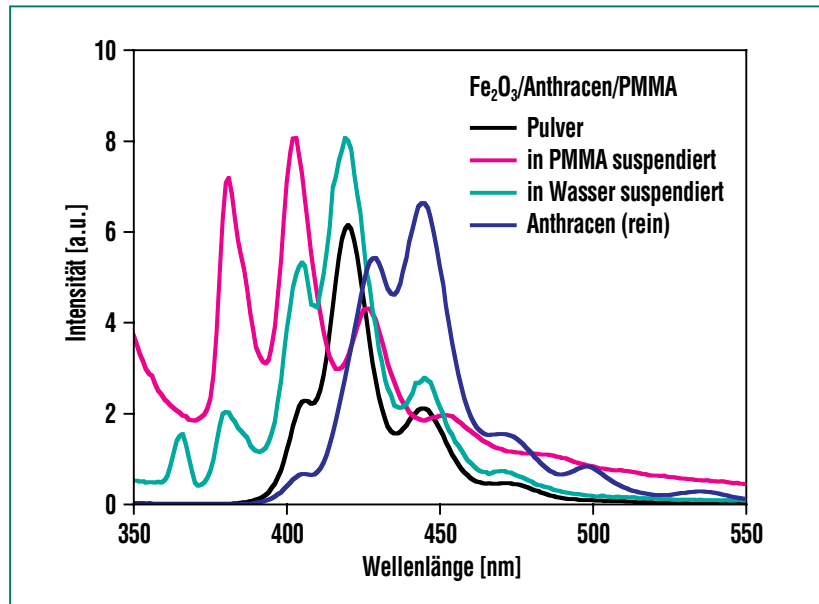


Abb. 4: Lumineszenzspektren des Systems $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Anthracen}/\text{PMMA}$ in unterschiedlichen Umgebungen. Je nach Umgebungsbedingungen zeigt das Emissionsspektrum der Partikel unterschiedliche Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse.



Abb. 5: Farbstoff- und polymerbeschichtete Nanopartikel im UV-Licht. Das Photo zeigt die Pulver in Glasröhrchen sowie fein verteilte Partikel in PMMA-Matrix.

licht. Diese Produkte könnten für die Kennzeichnung hochwertiger Markenprodukte zum Schutz vor Markenpiraterie dienen. Weitere

Anwendungsgebiete sind, wie schon erwähnt, im Bereich Medizin, Biologie oder Diagnostik zu sehen.

Zusammenfassung und Ausblick

Es wurden verschiedene Typen von lumineszierenden Nanocomposites entwickelt. Der Grundtyp besteht aus einem Keramikkern und einer Polymerschicht. Mit diesem Typ lassen sich die Emissionswellenlängen nur geringfügig beeinflussen. Die Weiterentwicklung besteht aus einem Keramikkern, einer Monolage eines Lumineszenzfarbstoffes und einer äußeren Polymer-Schutzhülle. Mit diesem Konzept lassen sich Nanopartikel mit kombinierten Eigenschaften herstellen, die

beispielsweise einen superparamagnetischen Kern haben, Lumineszenz zeigen und gut suspendierbar sind. Nanopartikel dieser Art sind vor allem in der Biologie oder Medizin und Diagnostik interessant. Darüber hinaus sollten solche Nanocomposite mit biologischen Molekülen funktionalisierbar sein, womit das Anwendungsfeld stark erweitert wird. Weitere Anwendungspotentiale für organisch beschichtete Oxidnanoteilchen werden für die Kosmetik oder im Bereich der Sicherheitstechnologie (z.B. als Sicherheitsmarker für die Kennzeichnung von Originalen) gesehen.

Danksagung

Die hier beschriebenen Ausführungen basieren im Wesentlichen auf Arbeiten, die in den Jahren 2002 bis 2004 durchgeführt wurden. Bis zum 30.11.2003 war Herr Prof. Dr. D. Vollath Abteilungsleiter der Abteilung „Nanomaterialien“ am IMF III. Von ihm stammen viele Ideen, sowohl bezüglich der Mikrowellenplasmasynthese als auch bezüglich der Materialentwicklung. Die Autoren danken ihm sehr für das breite Fundament, das er gelegt hat.

Literatur

- [1] N. Monardes, *Exp. X Genevee* 1680 (1575), 78
- [2] F. Grimaldi, *Lib. I prop. 42 Nr.19* (1665) 327
- [3] E. Wiedemann, G.C. Schmidt, *Ann. Physik* 56 (1895) 18, 201
- [4] D. Bertram, H. Weller, *Physik Journal* 1 (2002) 47
- [5] S. Mackowski, *Thin Solid Films* 412 (2002) 96
- [6] H.E. Porteanu, E. Lifshitz, M. Pflughoeft, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Stat. Sol. B* 226 (2001) 219
- [7] P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, G. Zhou, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 455
- [8] F.V. Mikulek, M. Kuno, M. Bennati, D.A. Hall, R.G. Griffin, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2532
- [9] D.V. Talapin, S. Haubold, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 2260
- [10] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, *Science* 281 (1998) 2013
- [11] W.C.W. Chan, S. Nie, *Science* 281 (1998) 2016
- [12] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2268-2274
- [13] Y. Chen, Y. Cao, Y. Bai, W. Yang, J. Yang, H. Jin, T. Li, *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997) 1442
- [14] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2854-2862
- [15] Y. Wang, H. Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *J. Mol. Catal. A* 151 (2000) 205
- [16] S.F. Wang, F. Gu, M.K. Lu, G.J. Zhou, Z.P. Ai, D. Xu, D.R. Yuan, *J. Crystal Growth* 257 (2003) 84
- [17] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, B.K. Meyer, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, *Appl. Phys. Letters* 80 (2002) 210
- [18] D. Vollath, *KfK-Nachrichten*, 25 (1993) S.139-44
- [19] D. Vollath, D.V. Szabó, J. Fuchs, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, 30 (1998) S.167-74
- [20] D. Vollath, D.V. Szabó, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, 31 (1999) S.197-206
- [21] H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, *Nachrichten – Forschungszentrum Karlsruhe*, dieses Heft
- [22] R. Tannenbaum, S. King, J. Lecy, M. Tirrell, L. Potts, *Langmuir* 20 (2004) 4507,
- [23] Y.-X. Wenig, L. Li, Y. Liu, L. Wang, G.-Z. Yang, *J. Phys. Chem B* 107 (2003), 4356
- [24] I. Lamparth, D.V. Szabó, D. Vollath, *Macromolecular Symposia*, 181 (2002), 107-112
- [25] T. Förster, *“Lumineszenz organischer Verbindungen“*, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951
- [26] D. Vollath, D.V. Szabó, *J. Nanopart. Res.* 6 (2004) 181-191

Nanometalle auf Biomolekülen

S. Behrens, W. Habicht, ITC; E. Unger, Institut für Molekulare Biotechnologie, Jena

Einleitung

Im Grenzgebiet zwischen Materialforschung, Nanowissenschaft und molekularer Biotechnologie stellt die Verwendung bioorganischer und biomakromolekularer Komponenten zur Synthese und Organisation nanostrukturierter Materialien eine vielversprechende Alternative zu konventionellen Synthesetechniken dar. Nanostrukturierte Materialien erschließen neue Eigenschaften u.a. im Bereich der Elektronik, Katalyse und medizinischen Diagnostik.

Biotechnologie und Materialwissenschaften bewegen sich auf derselben Längenskala. Typische Dimensionen biomolekularer Komponenten reichen vom unteren Nanometer-Bereich bis in den Mikrometer-Bereich. Beispielsweise besitzen Biomoleküle wie DNA Durchmesser im Bereich von 2-3 nm und variable Längen im Mikrometerbereich (zum Vergleich: Die Größenordnung ganzer Zellen liegt, je nach Zellart, zwischen ca. 5 und 100 μm). Ein Problem jedoch ist, dass biologische Makromoleküle gewöhnlich die Eigenschaften aufweisen, die für ihren Funktionsbereich phylogenetisch optimiert sind (z.B. hinsichtlich Arbeitstemperatur oder Reaktionsspezifität), den physikalischen Erfordernissen zur Nutzung z.B. im Bereich der klassischen Materialwissenschaft aber nicht entsprechen. Typische Eigenschaften anorganischer Komponenten sind beispielsweise elektrische Leitfähigkeit oder Magnetismus. Deshalb versucht man Eigenschaften von Biomolekülen wie die hochspezifische molekulare

Erkennung zu nutzen und mit den Eigenschaften anorganischer Komponenten zu verbinden.

Die Verwendung von Biomolekülen zur Synthese von Nanostrukturen konzentriert sich auf folgende Aspekte:

- Biotemplat-Methoden nutzen die nanoskaligen Dimensionen und die definierte Form biologischer Komponenten. Ein Templat ist ein strukturelles „Gerüst“ mit funktionellen Gruppen zur kontrollierten Abscheidung der anorganischen Materialien, und es bestimmt daher die Morphologie dieser Materialien. Auch lebende Organismen, z.B. Diatomeen und Muscheln, können durch Biomineralisation hochorganisierte, anorganische Materialien mit besonderen Eigenschaften herstellen.
- Geometrisch regelmäßig angeordnete funktionelle Gruppen, z.B. Aminosäurereste oder die DNA-Basen an der Oberfläche bioorganischer Strukturen, können Nanopartikel über elektrostatische Wechselwirkungen oder Metallionen über die Ausbildung von Metall-Ligand-Komplexen binden und somit als Nukleationszentren zur oberflächenkontrollierten Bildung von anorganischen Nanostrukturen dienen.
- Die natürliche Evolution hat hochfunktionale Molekülverbände aus Proteinen, Nucleinsäuren und anderen Makromolekülen hervorgebracht, die äußerst komplexe Funktionen z.B. aufgrund der hochspezifischen Erkennungseigenschaf-

ten ihrer Konstituenten ausführen. Diese molekulare Erkennung biologischer Makromoleküle kann gepaart mit anorganischen Komponenten zur spontanen Selbstorganisation, der sogenannten Selbstassemblierung, in komplexe Hybrid-Architekturen genutzt werden.

Eine ganze Reihe biologischer Strukturen, u.a. Viren, DNA, oder Proteine und Antikörper, ist bisher erfolgreich zur Synthese und Selbstassemblierung von nanostrukturierten, anorganischen Materialien verwendet worden [1, 2, 3]. Zur Vertiefung des nachfolgend beschriebenen Sachverhaltes siehe u.a. auch folgende Arbeiten [4, 5].

Hochgeordnete Biopolymere als Templat

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Molekulare Biotechnologie in Jena wird am ITC-CPV der Einsatz von bioorganischen Templaten zur kontrollierten Herstellung von anorganischen Nanostrukturen untersucht. Dabei werden hochgeordnete Proteinassemblate wie z.B. Mikrotubuli verwendet.

Mikrotubuli sind Bestandteil des Cytoskelets in eukaryotischen Zellen und bilden die Grundlage für zahlreiche zelluläre Bewegungsformen [6]. Ein Mikrotubulus ist ein Polymer aus Proteinuntereinheiten, die zu einem Zylinder von 25 nm Durchmesser und Längen im Bereich von einem bis mehreren Mikrometern angeordnet sind (Abb. 1). Diese Proteine, Tubuline, bestehen aus $\alpha\beta$ -Dimeren und sind im Mikrotubulus helikal ange-

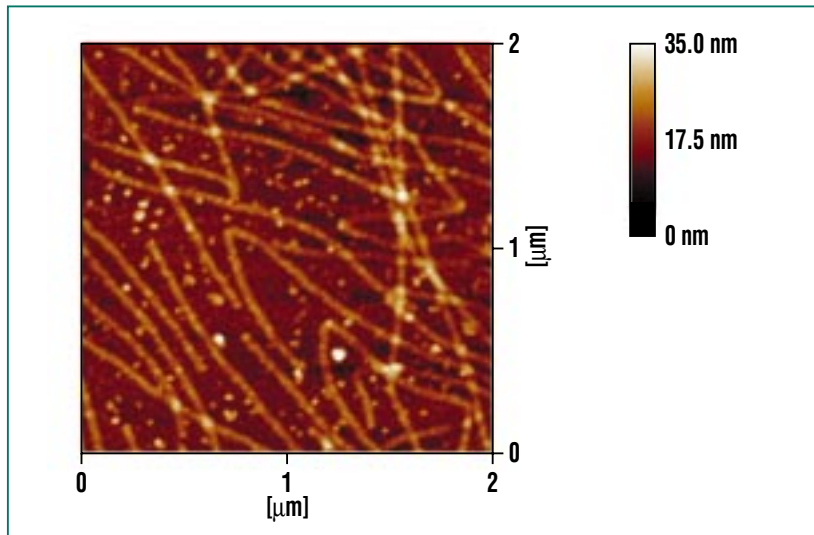


Abb. 1: Mikrotubuli sind röhrenförmige Strukturen (Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop). *In vitro* entstehen Mikrotubuli durch einen Selbst-Assemblierungsprozess aus Proteinbausteinen, den Tubulindimeren, die aus Schweinehirn isoliert werden können.

ordnet. *In vitro* werden Mikrotubuli aus Tubulindimeren durch einen Selbstassemblierungsprozess gebildet, der durch die Hydrolyse von Guanosin-5'-Triphosphat (GTP) angetrieben wird.

Die Mikrotubuli-Oberfläche besteht aus repetitiven Mustern bestimmter Aminosäurereste, die eine Vielzahl von Nukleationsstellen für eine oberflächenkontrollierte Abscheidung z.B. von Metallen bilden. Mit einem Durchmesser von 25 nm und einer Länge im Bereich von einigen Mikrometern besitzen sie ein großes geometrisches Aspekt-Verhältnis. Darüber hinaus ist es durch gezieltes Anpassen der Assemblierungsbedingungen möglich, verschiedene polymorphe Tubulinassemblate wie Ringe, „Sheets“ oder Makrotubuli zu bilden [7]. Findet die Assemblierung beispielsweise in Gegenwart einer bestimmten Konzentration an Ca^{2+} -Ionen statt, so entstehen keine Mikrotubuli, sondern ausschließlich Ringstrukturen (äußerer Durchmesser ca. 55 nm und innerer Durchmesser ca. 27 nm, Abb. 2).

Synthese von metallischen Nanostrukturen mit Biomolekülen

Lineare Nanopartikelstrukturen

Auf der Oberfläche solcher hochgeordneter Proteinassemblate können bei geeigneten Reaktionsbedingungen *in situ* Metallnanopartikel gebildet werden.

Inkubiert man beispielsweise Mikrotubuli mit einem Metallsalz wie beispielsweise Na_2PdCl_4 und reduziert dann mit einem entsprechenden Reduktionsmittel *in situ*, so entstehen Metallpartikel im unteren Nanometerbereich auf der Oberfläche des Biotemplats [8]. In Abhängigkeit von der Art des verwendeten Reduktionsmittels entstehen so Nanopartikel unterschiedlicher Größe. Durch Reduktion mit dem Trinatriumsalz der Zitronensäure bei erhöhter Temperatur erhält man z.B. Palladium-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 1.9 nm. Hingegen führt die Reduktion bei Raumtemperatur mittels eines Reduktionsbades, das als Reduktionsmittel Dimethylamin-Boran (DMAB) enthält, zu größeren Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3.1 nm (Abb. 3). Die Partikel sind bevorzugt an die Oberfläche des Assemblats gebunden. Die Abstände benachbarter Partikel liegen im Bereich von 5 nm.

Die Anordnung der Partikel auf dem Templat zeigt dabei eine große Ähnlichkeit zur helikalen Anordnung der Tubulinmoleküle im Mikrotubulus. Diese bevor-

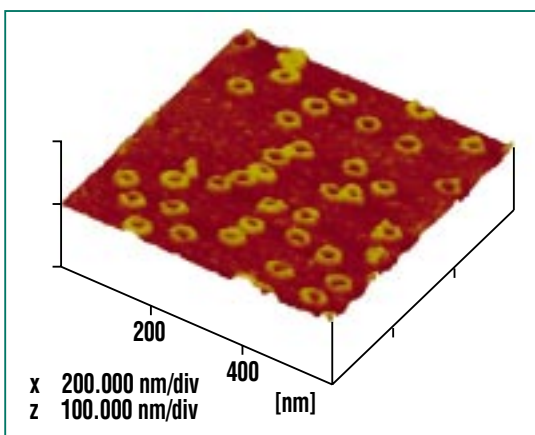


Abb. 2: Je nach Assemblierungsbedingungen bildet Tubulin nicht Mikrotubuli, sondern eine Reihe anderer polymorpher Strukturen aus. In Gegenwart von Ca^{2+} -Ionen entstehen ringförmige Tubulinstrukturen (Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop).

zugte Nukleation der Partikel auf dem Templat legt nahe, dass molekulare Wechselwirkungen zwischen den Palladiumionen in Lösung und den funktionellen Gruppen auf der Oberfläche des Templates sowie bei der Bildung der Partikel auf dem Templat eine Rolle spielen.

Die Oberfläche eines Mikrotubulus besitzt eine ganze Reihe von definiert angeordneten Aminosäure-Resten, die potentielle Zentren zur Bindung der Palladiumionen und bei der Partikelbildung darstellen. Nach dem „Hard and Soft Acid and Bases Principle“ (HSAB) nach Parr und Pearson [9] würde man erwarten, dass Palladiumionen eine bevorzugte Bindungstendenz zu weichen stickstoff- oder schwefelhaltigen Liganden in den Seitenketten von Aminosäuren auf der Mikrotubuli-Außenwand besitzen, das wären Tryptophan, Histidin, Cystein oder Methionin (Abb. 4). Nach der Polymerisation der Tubulinheterodimere in Mikrotubuli sind die Aminosäurereste in der Peripherie des Moleküls durch benachbarte Heterodimere verdeckt. Ein weiterer Teil der Aminosäuren liegt in „Taschen“ und ist somit vermutlich nur noch in begrenztem Maße frei zugänglich. Als potentielle Bindungspartner für die Palladiumionen in Lösung und die anschließende Partikelbildung sollten daher besonders die vier Histidine auf der äußeren Oberfläche des Biotemplates in Frage kommen. Konsistent hiermit sind Ergebnisse theoretischer Berechnungen [10]. Eine helikale Anordnung der Partikel auf dem Templat wird auch bei der Reduktion einer Reihe weiterer Metall-

salze z.B. bei der Reduktion von HAuCl_4 mit NaBH_4 oder der Reduktion von H_2PtCl_6 und FeSO_4 mit NaBH_4 in Gegenwart von Mikrotubuli beobachtet.

Nanodrähte

Ein weiteres Beispiel für die Herstellung anorganisch-biologischer Hybridstrukturen ist die Reduktion von AgNO_3 in Gegenwart von Mikrotubuli-Templaten. Auch hier ist die Morphologie des Produktes stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Erfolgt die Reduktion mit Hilfe von NaBH_4 , einem starken Reduktionsmittel, in Gegenwart des Bio-

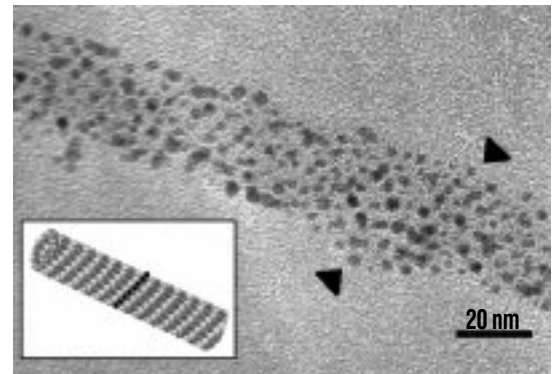


Abb. 3: Aufnahme mit dem Transmissionselektronenmikroskop, die Palladiumnanopartikel (mittlerer Durchmesser 3.1 nm) auf einem Mikrotubulus zeigt (Skala 20 nm). Die Anordnung der Partikel reflektiert die helikale Anordnung der Tubulinbausteine im Mikrotubulus [8].

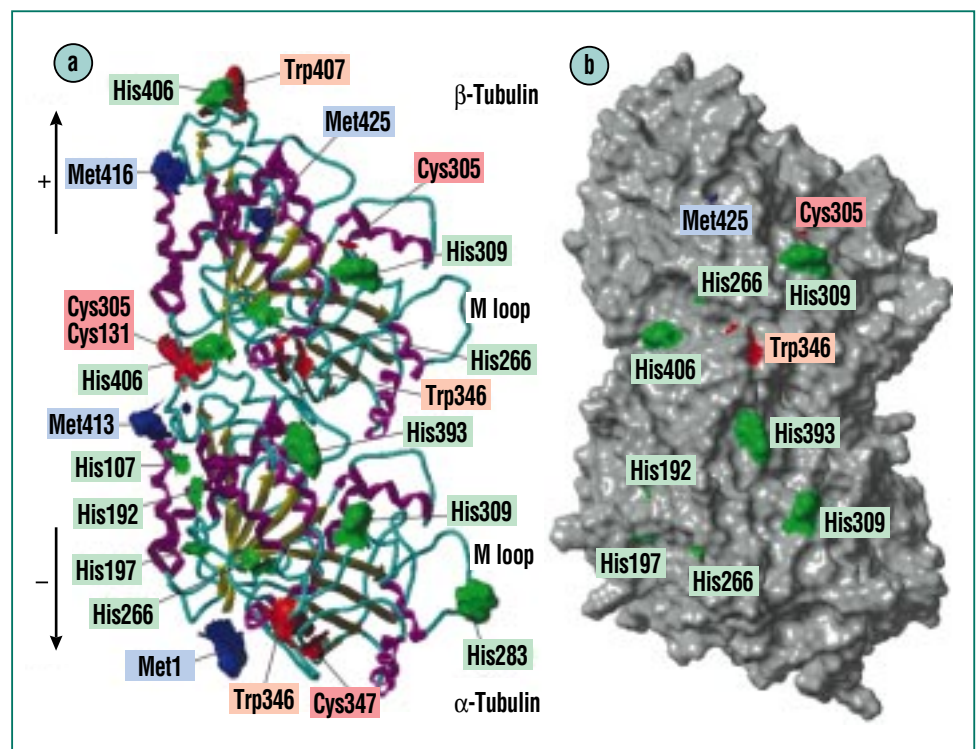


Abb. 4: (a) Bändermodell eines $\alpha\beta$ -Tubulinheterodimers mit Ansicht von der Außenseite der Mikrotubulus-Wand. Gezeigt sind die schwefel- und stickstoffhaltigen Aminosäuren Cystein, Methionin, Tryptophan und Histidin. (b) Nach der Polymerisation der Heterodimere in Mikrotubuli sind die Aminosäuren in der Peripherie des Heterodimers durch benachbarte Aminosäuren verdeckt. Nur vier Histidine liegen frei zugänglich im Zentrum auf der äußeren Oberfläche des Moleküls [8].

polymers, so entstehen 5.2 nm große Silbernanopartikel auf dem Templat [11]. Unter den eingesetzten Bedingungen wurde keine eindeutig helikale Anordnung der Partikel auf dem Mikrotubulus beobachtet. Daraus resultiert die Vermutung, dass zumindest ein Teil der Partikel homogen in Lösung entsteht und anschließend an die Oberflächenfunktionalitäten des Biopolymers bindet.

Um Nanodrähte zu erzeugen, kann man eine Methode aus der Photographie nutzen. Man entwickelt die nukleierten Silberkeime mit Hydrochinon in Gegenwart weiterer Silberionen. Dabei wachsen die Silber-Nanopartikel bis zu einem Größenbereich von 10 bis 30 nm. Die Bedeckung des Templates ist jedoch nicht kontinuierlich. Eine Veränderung der Reaktionsbedingungen, die eine Inkubation mit Silbersalzen und die direkte *In-situ*-Reduktion mit Hydrochinon einschließt, führt zu einer kontinuierlichen Silberbedeckung des Templates (Abb. 5).

Der Reduktionsprozess kann jederzeit durch Zusatz von $S_2O_3^{2-}$ gestoppt werden. In Abhängigkeit von der Reduktionszeit lassen sich so verschiedene Silberschichtdicken auf dem Biopolymer einstellen. Mit Hilfe von EDX-Analysen und HRTEM kann gezeigt werden, dass auf dem Polymer metallisches, polykristallines Silber abgeschieden wird. Nach einigen Minuten Reaktionszeit präzipitieren die gebildeten Silberstrukturen aus der Reaktionslösung und bilden ein dichtes Netzwerk.

Mikrotubuli in ihrem nativen Zustand sind lineare Strukturen. Die nach der Metallisierung resultierenden Metall-/Biopolymer-Hybridstrukturen sind im allgemeinen jedoch gekrümmt. Es stellt sich dabei die Frage, ob durch die Hydrochinon-Reduktion hohle Silberrohre entstehen oder ob das Templat bei der Metallisierung total zerstört wird und sich Silbernanodrähte ausbilden. Dazu wurden die gebildeten Struk-

turen in ein Polymer eingebettet und Schnitte quer zur Längsachse des Tubulus angefertigt. Diese Schnitte zeigen, dass in den entstandenen Silberstrukturen die Röhrenstruktur des mikrotubulären Templates erhalten geblieben ist. Der innere Durchmesser der Silberrohre beträgt 25 nm und entspricht dabei genau den äußeren Abmessungen des als Templat gewählten Biopolymers, dem Mikrotubulus (Abb. 6). Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigen, dass nach Zugabe des Reduktionsmittels zunächst kleine Silbernukleationskeime auf dem Biopolymer gebildet werden, die dessen Oberfläche aktivieren. Das weitere Wachstum der Silberschicht erfolgt dann initiiert an einzelnen Stellen auf dem Biopolymer heterogen entlang der Templat-Oberfläche. Erfolgt die Zugabe des Reduktionsmittels vor dem Metallsalz, so bilden sich keine Metallnanodrähte.

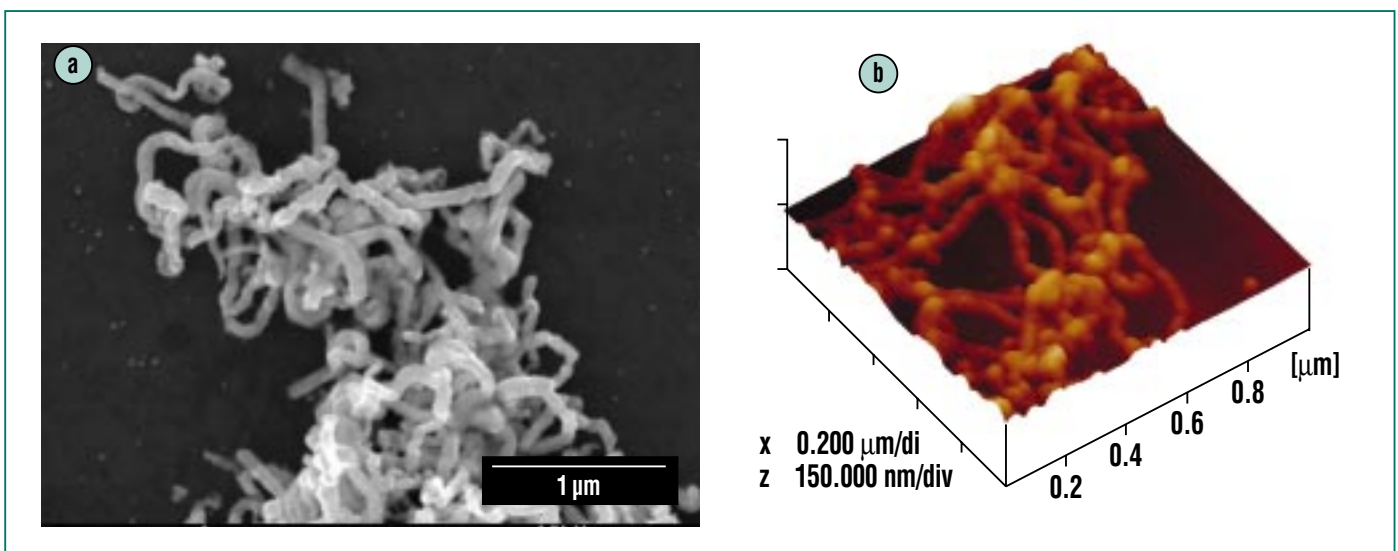


Abb. 5: Silbernanoröhren, die durch die Reduktion von Silbersalzen in Gegenwart von Mikrotubuli entstehen. Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (a) und mit dem Rasterkraftmikroskop (b).

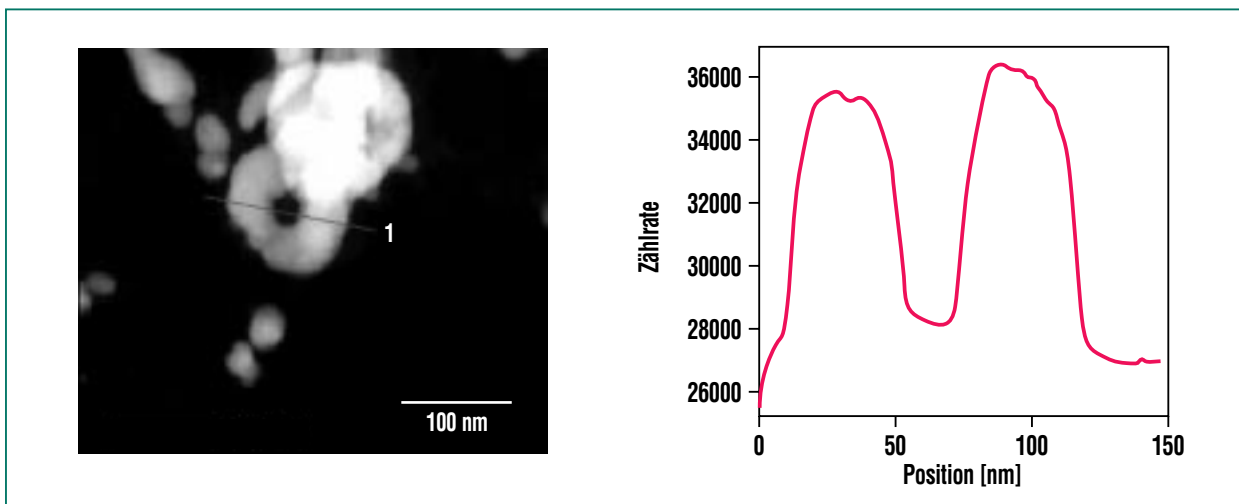


Abb. 6: Schnitt eines silberbedeckten Mikrotubulus senkrecht zur Röhrenachse. Die entstandenen Silberstrukturen besitzen einen Hohlraum, dessen Durchmesser genau den äußeren Abmessungen des verwendeten Mikrotubulus entsprechen [11].

Zusammenfassung und Ausblick

Unsere Experimente zeigen, dass die Form, die spezifischen Funktionalitäten an der Oberfläche sowie die elektrostatischen Eigenschaften eines biologischen Templates genutzt werden können, um die Anordnung Mikrometerdimensionierter Überstrukturen anorganischer Nanopartikel zu kontrollieren und die so entstandenen Nanopartikel darüber hinaus

auf dem Templat zu stabilisieren. Je nach Reaktionsbedingungen reichen die Möglichkeiten von der Synthese geordneter Nanopartikelstrukturen über Nanodrähte bis hin zu Nanoring-Systemen. Ein Problem bleibt jedoch, diese Strukturen kontrolliert auf einem Trägermaterial anzuordnen. Zukünftige Arbeiten werden sich dieser Frage widmen und sich darüber hinaus mit anderen polymorphen Tubulinassemblaten zur Herstellung maßgeschneiderter

Nanostrukturen sowie der Funktionalisierung von Nanopartikeln beschäftigen, die hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften optimiert sind. Mit den Arbeiten soll das durch interdisziplinäre Forschungsarbeiten bestehende Potenzial für die Herstellung neuartiger Materialien genutzt werden, z.B. als Voraussetzung für Anwendungen im Bereich der medizinischen Diagnostik.

Literatur

- [1] C.M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 4129, E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* 2002, 14, 775
- [2] J. Richter, *Physica E* 2003, 16, 157
- [3] J. Storhoff, C. Mirkin, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1849
- [4] S. Behrens, E. Dinjus, E. Unger, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Eds.: H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2004, 10, 381
- [5] S. Behrens, E. Unger, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Eds.: J. Schwarz, C. Contescu, K. Putyera, Marcel Dekker, New York, 2004, 2563
- [6] E. Nogales, *Annu. Rev. Biochem.* 2000, 69, 277
- [7] E. Unger, W. Vater, K.-J. Böhm, *Electron Microsc. Rev.* 1990, 3, 355
- [8] S. Behrens, K. Rahn, W. Habicht, K.J. Böhm, H. Rösner, E. Dinjus, E. Unger, *Adv. Mater.* 2002, 22, 1621
- [9] R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 106, 1, R. Parr, R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 7512
- [10] L.C. Ciacchi, M. Mertig, R. Seidel, W. Pompe, A. De Vita, *Nanotechnology* 2003, 14, 840
- [11] S. Behrens, J. Wu, W. Habicht, E. Unger, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3085

Nanomineralogie – Low-Cost-Nanotechnologie der Zukunft

P. G. Weidler, R. Nüesch, ITC

Schichtsilicate und Hydroxide sind die häufigsten Minerale an der Erdoberfläche. Die meisten Minerale davon haben eine Teilchengröße im Nanometerbereich und werden daher als Nanominerale bezeichnet. In der Natur liegen diese Nanoteilchen ausschließlich aggregiert vor und bilden die häufig vorkommenden Ton- und seltener vorkommenden Hydroxylagerstätten. Auch in Böden haben verwitterte und neugebildete Tonminerale einen großen Anteil. Die Eigenschaften beispielsweise der Tone werden durch ihre Teilchengröße (z.B. Rheologie, Durchlässigkeit) aber auch durch die Oberflächeneigenschaften (Sorption, Katalyse) bestimmt.

Die erste Herausforderung ist somit dieses Agglomerat bzw. den Ton in seine Grundbausteine zu separieren und diese dann getrennt als Nanobausteine oder Nanominerale zu konservieren. Das Ziel ist die Tone und Hydroxide als nahezu unerschöpfliche Rohstoffquelle für Nanomineralien zu nutzen.

Die Gewinnung von Nanomineralien und die Untersuchung ihrer strukturellen Eigenschaften und Wechselwirkungen mit anderen Systemen, z.B. Polymeren, sind das derzeitige Forschungsgebiet der Nanomineralogie am ITC-WGT. Die Eigenschaften dieser Minerale sind sowohl molekular als auch in nanometergroßen Strukturen definiert. Sie liefern die vielversprechende Grundlage für technische Anwendungen in Kosmetika, in der Verpackungstechnologie, den Baustoffen und Verbundwerkstoffen.

Heutzutage ist das Verständnis dieser Nanominerale und ihrer besonderen Eigenschaften noch recht limitiert. Die Produktion neuer Werkstoffe benötigt das grundlegende Verständnis der Mechanismen, die in den Wechselwirkungen der Nanominerale mit anderen Materialien bestehen, wie z.B. mit Polymeren. Die letztendlich erreichten Charakteristika und Eigenschaften solcher Nanokomposite basieren daher auf diesen Nanomineralien.

Ein weiterer Aspekt der Nanotechnologie und Teil unserer Forschungsaktivitäten ist die Ausbildung von geordneten Strukturen auf der Nano- bis Submikrometerskala. Strukturierungsprozesse, wie Selbststrukturierung und Selbstordnung, lassen in der Natur eine Vielzahl von oft sehr komplexen und ästhetischen Strukturen entstehen, wie man sie von Kristallen her kennt.

Zur Zeit setzen wir diese Vorgänge in der Nanostrukturierung von Hydrotalcit-ähnlichen Mineralen ein (layered double hydroxide – LDH). Hier werden durch gezielte Ladungsverteilungen in den Schichten periodische Strukturen geschaffen. Diese dienen aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften als Vorlage für den geordneten Aufbau von weiteren Strukturen auf einer höheren Ebene, zum Beispiel der Proteine.

Die Nanomineralogie repräsentiert ein interdisziplinäres Feld bestehend sowohl aus der Grundlagenforschung als auch den angewandten Wissenschaften unterschiedlicher Fachbereiche und der Kooperation mit Industriepartnern. Diese Basis ermöglicht

es die Eigenschaften dieser neuen Materialien zu verstehen, neue technische Anwendungen zu entwickeln und bestehende massiv zu verbessern. Die Industrie setzt bereits einige Schichtsilicate vielseitig ein und bietet dabei den Vorteil einer raschen Markteinführung neuartiger Werkstoffe auf Basis der Nanominerale.

Die Gruppe Nanomineralogie wurde im Frühjahr 2001 am Forschungszentrum Karlsruhe eingerichtet und lebt von Kooperationen zwischen Universitäten, Forschungseinrichtungen und Partnern aus der Industrie (siehe auch www.nanomineral.info)

Unsere Vision ist, die natürlich vorkommenden Nanominerale in preiswerte Ausgangsstoffe für neue Produkte zu verändern und maßzuschneidern. Unsere bisherigen Erfolge sind u.a. die Spaltung von Glimmer mittels zwei- und dreiwertiger Salzlösungen (chemische Delamination) in Nanoteilchen, beispielsweise für den Einsatz als Farbpigmente. Im letzten Jahr gelang die Herstellung verschiedener Kaolinit-Polymer Nanokomposite und die Magnetisierung von nicht-magnetischen Mineralien, wie TiO_2 , mit der Hilfe von nanoskaligem Grünen Rost (eine LDH-Phase). Diese porösen Aggregaten wurden erfolgreich in der am ITC-WGT entwickelten Magnetseparations-technologie eingesetzt.

Ein zukünftiger Schwerpunkt der Forschungsaktivität der Nanomineralogie befasst sich mit dem gezielten Vernetzen der vollständig bzw. maßgeschneidert delaminierten Schichtsilicate zu Netzwerkstrukturen. Damit sollen die

Eigenschaften der Nanokomposite z.B. als Gasbarrieren in Kunststoffen deutlich verbessert werden.

Nanominerale: Schichtsilicate und Layered Double Hydroxides

Natürlich vorkommende Nanominerale sind kristalline und amorphe Silicate, insbesondere Tonminerale, sowie Oxide und Hydroxide im Nanobereich. Sie kommen in unterschiedlicher Art und Menge in allen Böden, vielen Lockergesteinen, Tiefseesedimenten und zementiert in Tongesteinen vor. Sie stellen insgesamt über 50% der Minerale an der Erdoberfläche. Aber auch die mit 1,5 Mia. Tonnen/Jahr meist her-

gestellten Zementminerale sind Nanominerale vorwiegend mit Schichtstruktur. Wir leben folglich umgeben von Nanomineralien.

Schichtsilicate sind ein ständiger Begleiter der Menschheit und mitverantwortlich für deren Kulturentwicklung. Im wahrsten Sinne des Wortes bilden sie in Form von Ton unsere Lebensgrundlage, indem sie u.a. für die Fruchtbarkeit und den Wasserhaushalt unserer Böden verantwortlich sind. Aus Schichtsilicaten entstanden vor 20000 Jahren die ersten Kunstgegenstände, gebrannte Tontöpfe für warme Mahlzeiten, sowie Gefäße für die Vorratshaltung. Tontafeln waren auch das Informationsmedium der ersten Hochkulturen und erlauben heute einen Einblick in die

Menschheitsgeschichte. Ton ist aber auch das entscheidende Bindemittel im Lehm, aus dem in allen Kulturen Bauten errichtet wurden und in dem heute noch ein Drittel der Menschheit lebt.

Die Tone, die hauptsächlich aus Schichtsilicaten bestehen, sind daher der älteste Werkstoff, mit dem die Menschen in Kontakt waren, sind und bleiben werden.

Die Vielseitigkeit der erzeugten Produkte auf Ton- bzw. Keramikbasis spiegelt sich in der Vielzahl der Tonminerale mit unterschiedlichen Eigenschaften wider. Trotz dieser Vielzahl sind die Strukturen der Schichtsilicate recht einfach gestrickt.

In Abb. 1 sind Strukturen der schichtförmig aufgebauten

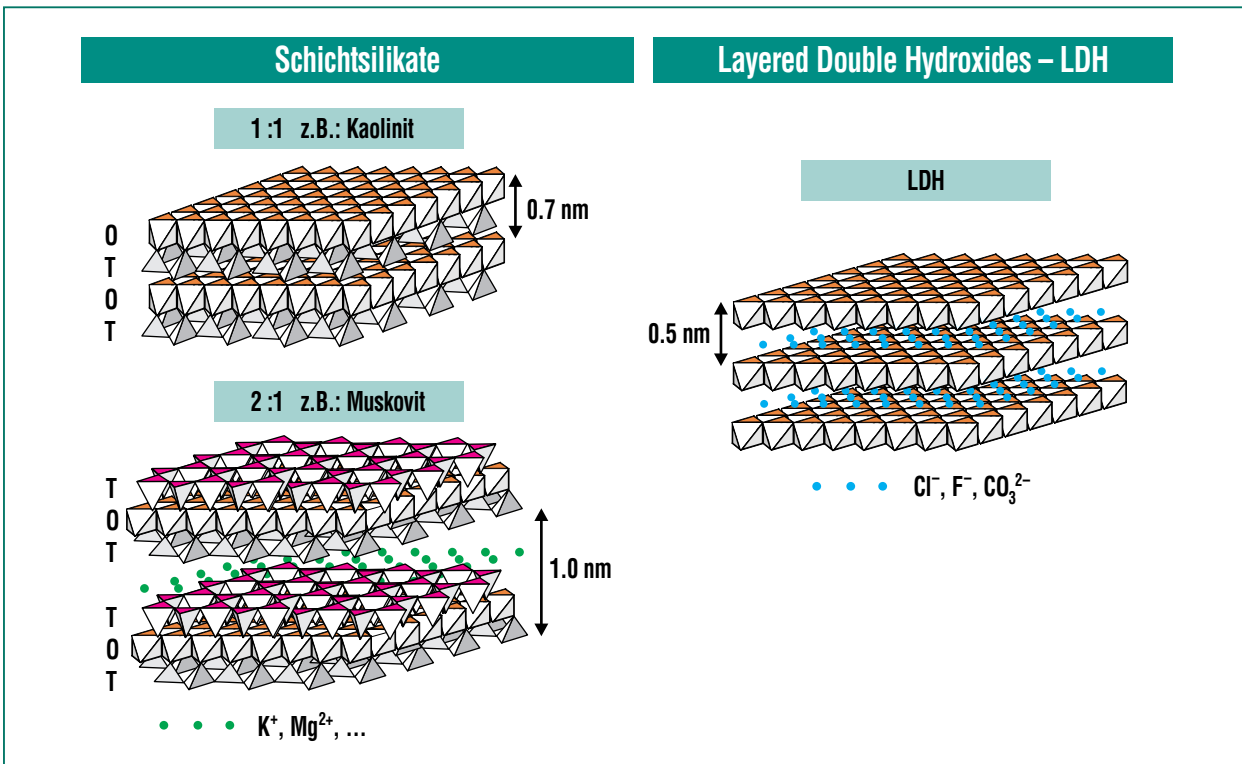


Abb. 1: Tetraeder- (T) und Oktaederschichten (O) der Schichtsilicate, sowie die OH-Oktaederschichten der LDH.

Schichtsilicate und LDHs dargestellt. Deren Basisebenenabstand variiert zwischen 0.7 nm und 1 nm und kann je nach Behandlung auf mehrere nm anwachsen, ebenso bei den LDH-Phasen. Weiter erkennt man zwei Arten der Bausteine, Tetraeder und Oktaeder aus Sauerstoffatomen, die Tetraeder (T) bzw. Oktaeder (O)-Schichten aufbauen. Die Tetraeder enthalten in der Regel ein Siliziumatom. Dies kann aber auch durch ein dreiwertiges Aluminiumatom ersetzt werden, daher entsteht ein Ungleichgewicht in den Ladungen. Dies führt dann zu den uns interessierenden Varietäten mit ihren besonderen Eigenschaften. Ebenso verhält es sich mit den Oktaedern, die in ihrer zentralen Kationenposition Elemente wie Eisen, Magnesium, Aluminium, Chrom usw. beher-

bergen können, und damit ebenfalls die Eigenschaften des Minerals beeinflussen. Aufgrund der Verletzung der Ladungsneutralität, die durch die eben angesprochene Substitution auf den Tetra- bzw. Oktaederpositionen bedingt wird, entsteht ein negativer Ladungsüberschuss, der in den Zwischenschichten der gebildeten OT- bzw. TOT-Lagen durch Einlagerung von weiteren Kationen ausgeglichen werden muss (Details siehe [1]).

Bei den Layered Double Hydroxides oder LDHs (Abb. 1) ist der Fall gerade anders, indem durch die Substitution von 2- mit 3-wertigen Kationen in den OH-Oktaedern eine positive Überschussladung entsteht und diese durch eingelagerte Anionen in den Zwischenschichten neutralisiert wird.

Daher spricht man im Gegensatz zu den Schichtsilicaten bzw. kationischen Tonen hier von anionischen Tonen (Details siehe [2]).

Bei beiden Tonen sind die Eigenschaften der Zwischenschichten durch die Substitution der Tetraeder und Oktaederschichten steuerbar. Man kann diese Eigenschaften daher gezielt einsetzen, um die einzelnen Schichten, die aus den OT- bzw. TOT Lagen bestehen voneinander zu trennen und damit die spezifische Oberfläche dieser Tone enorm zu steigern. Genau dies wird an unserem Institut durchgeführt. Durch gezielten Austausch der Zwischenschichtbelegung bzw. Interkalation können die einzelnen 1 nm dicken Lagen voneinander getrennt werden und man erhält damit ein Material mit einem sehr hohen Aspektverhältnis, dem Quotient aus Dicke zu Durchmesser der Blättchen.

Was so einfach klingt hat in der Vergangenheit zu großen Schwierigkeiten geführt, da diese einzelnen Blättchen die negative Eigenschaft hatten, sich wieder aneinander zu legen und zusammenzukleben. Also ist es wichtig die richtigen „Trennmittel“ für diesen als Delamination bezeichneten Vorgang zu verwenden. Beispiele für solche Trennmittel sind Ethylenglykol bzw. verschiedene Metallacetate.

Wie eingangs erwähnt steht eine große Auswahl an kationischen Tonen zur Verfügung, welche alle auf der speziellen Zusammensetzung der Elemente auf den Kationenpositionen der Tetra- bzw. Oktaeder basieren (siehe Tab. 1).

Schichttyp ⁽¹⁾	Gruppe	Untergruppe	Beispiele
1:1	Serpentin-Kaolin-Gruppe ($\xi = 0$) ⁽²⁾	Kaoline	Kaolinit Halloysit
2:1	Talk-Pyrophyllit-Gruppe ($\xi = 0$)	Talk	Talk
	Smectite ($\xi = 0,2-0,6$)	Smectite	Montmorillonit Beidelit
	Vermiculite ($\xi = 0,6-0,9$)	Vermiculite	
2:1	Glimmer ($\xi \approx 1$)	Glimmer	Biotit Muskovit
	Sprödglimmer ($\xi \approx 2$)	Sprödglimmer	Margarit
2:1	Chlorite ($\xi \approx \text{variabel}$)		

⁽¹⁾ 1:1 = Zweischichtminerale, 2:1 = Dreischichtminerale
⁽²⁾ ξ = Schichtladung

Tab. 1: Vereinfachte Einteilung der Schichtsilicate.

In unserer Arbeitsgruppe konzentrieren wir uns auf wenige der oben genannten Schichtsilicate. So stehen bei uns u.a. Kaolinit und Muskovit im Zentrum des Interesses. Aufgrund der einfachen Delaminierung der Montmorillonite wurden bisher ausschließlich diese Schichtsilikate zur Herstellung von Nanokompositen z.B. mit Nylon verwendet. Die sehr schwierig zu delaminierenden Kaolinite und Muskovite stellen hingegen Neuland dar.

Die bisherigen Nanokomposite bestehen aus Polymeren, in denen die Schichtsilicate, wie Montmorillonit, in mehr oder weniger stark delaminierter Form eingearbeitet werden. Die Schichtsilicate verbessern die Eigenschaften der Polymere hinsichtlich Zugfestigkeit, Gasdurchlässigkeit oder Brenn- und Tropfverhalten und werden teilweise schon eingesetzt. Jedoch muss man festhalten, dass das Potential der Schichtsilicate in dieser Anwendung als Nanokomposit nur beschränkt genutzt wird. So sind die Teilchen bisher meist nicht vollständig delaminiert und das Potential hinsichtlich der spezifischen Oberfläche bzw. Aspektverhältnis wird nicht genutzt. Zudem sind die Schichtpakete sehr unregelmäßig in der Polymermatrix verteilt. Die Schichtsilikate sind weder entsprechend ihrer Morphologie ausgerichtet noch besteht eine direkte Wechselwirkung zwischen ihnen im Sinne eines kontrolliert aufgebauten Netzwerkes. Nur über ein Netzwerk lassen sich Parameter wie z.B. Gasdurchlässigkeiten gezielt verbessern.

Der Zwischenschichtbereich der Tone ist nicht nur hinsichtlich der Delamination von Interesse, sondern auch als Reaktionsraum selbst. In den Zwischenschichten entstehen durch gezieltes Einbringen von Metallsalzen säulenartige Gebilde, die dafür sorgen, dass der Basisebenenabstand von ursprünglich 1 nm auf 1.4 nm bis ca. 2 nm eingestellt werden kann. Die sogenannten Pillared Clays (PILC) sind somit ein mikroporöses System, das für katalytische Zwecke Verwendung findet. Zum einen stehen die oberflächenchemischen Eigenschaften der Tetraederschicht, und zum anderen die der Metall(hydr)oxide, aus denen die Säulen bestehen, für verschiedene Reaktionen zur Verfügung. Auf diese Weise entstehen „Nanoreaktoren“ mit sehr hohen spezifischen Oberflächen von über 300 m²/g und sehr engen Porenverteilungen.

Obwohl der Zwischenschichtbereich bei den Layered Double Hydroxides (LDH) von großem Interesse ist (zahlreiche Beispiele finden sich in [2]) konzentrieren wir uns in der Nanomineralogie auf die OH-Oktaederschichten. In diesen Schichten sind 2- und 3-wertige Kationen fast immer unregelmäßig verteilt und bis jetzt wurde nur ein einziges Beispiel für eine Ordnung der Kationen beschrieben [3]. Unser Ziel ist es durch geeignete Wahl der Kationen, deren Wertigkeit, Massenverhältnis und des Zwischenschichtanions eine Selbstordnung dieser Kationen zu erreichen, so dass größere Flächen eine Selbststrukturierung erfahren, deren Periodizität sich zuerst auf

einige nm erstreckt. Durch geschickte Nutzung der chemischen Eigenschaften dieser geordneten Oberflächen lässt sich die Ordnung dann auf eine höhere Ebene übertragen. Ein Vorteil dieser Methode liegt in der Herstellung der LDHs. Durch das relativ einfache Vermengen der Lösungen der Ausgangssalze entstehen diese selbstgeordneten, Nanometer dicken Schichten und es eröffnet sich die Option, damit größere Flächen zu bedecken und dadurch neue Funktionalitäten zu erreichen.

Zusammenfassung

Natürlich vorkommende Minerale sind hervorragende Ausgangsstoffe für die Produktion von Nanokomposite. Die Eigenschaften der Minerale beruhen nicht nur auf deren molekularen Ebene, sondern auch auf Strukturen im nm-Bereich. Der Reiz sich mit diesen Materialien zu beschäftigen, liegt einmal in der Möglichkeit diese gezielt zu manipulieren, aber ganz besonders im Kostenaspekt zukünftiger Anwendungen, da diese meist äußerst preiswerte, im Tonnenmaßstab abgebaute Ausgangsstoffe darstellen. Somit werden Industriepartnern Wege in Märkte geöffnet, die traditionell diesen Anbietern verschlossen waren. Dadurch liefert das Forschungszentrum einen weiteren Beitrag zur Sicherung des Wirtschafts- und Forschungsstandortes Deutschland.

Literatur

- [1] K. Jasmund, G. Lagaly (Hrsg),
*Tonminerale und Tone – Struktur,
Eigenschaften, Anwendungen und
Einsatz in Industrie und Umwelt,*
Steinkopf Verlag Darmstadt. 490pp.,
1993
- [2] V. Rives (Hrsg),
*Layered Double Hydroxides – Present
and Future,* Nova Science Publishers,
Inc. New York, 439pp., 2001
- [3] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause,
J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm,
*A Reexamination of Hydrotalcite
Crystal Chemistry,* *J. Phys. Chem.*
100

Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie

T. Fleischer, ITAS

Einleitung

Nanotechnologie ist für Technikforscher ein herausfordernder Untersuchungsgegenstand. Die Erwartungen und Versprechungen ihrer Entwickler und Fürsprecher haben zu einem regen wirtschaftlichen und forschungspolitischen Interesse geführt, das einher geht mit einer wachsenden öffentlichen Aufmerksamkeit. Nanotechnologie soll – unter anderem – die Herstellung, Strukturierung und „Manipulation“ von Materialien auf atomarer und molekularer Ebene und damit verbunden die Kontrolle von makroskopischen – ggf. neuen – Funktionalitäten und Produkteigenschaften, neue diagnostische und analytische Fähigkeiten sowie die weitere Miniaturisierung von Komponenten, Produkten und Verfahren ermöglichen. Dies verspricht das Eröffnen umfangreicher Potenziale im Hinblick auf wirtschaftliche Verwertung und die Lösung zahlreicher wissenschaftlicher und gesellschaftlicher Herausforderungen.

Zugleich haben die technischen Möglichkeiten und Visionen im Bereich der Nanotechnologie und ihre mediale und künstlerische Reflexion eine breitere Auseinandersetzung mit Chancen und Risiken dieser Techniken ausgelöst. Die Medien tragen erheblich dazu bei, Bilder und Visionen der Nanotechnologie zu gestalten, wobei sie vor allem Extrempositionen aufgreifen. Im Rahmen der Wissenschaftskommunikation lassen sich selbst besonnene Forscher zu manchem Superlativ hinreißen. Die bunte Gemengelage aus Visionen und Erwartun-

gen, aus Hoffnungen und Befürchtungen hat im öffentlichen und politischen Raum viele Fragen und auch Rufe nach Gestaltung und Kontrolle provoziert. Dies führte weltweit zu einer intensiveren Beschäftigung mit Nanotechnologie und den Möglichkeiten und Folgen ihrer Nutzung [1-5]. Auch seitens des Forschungszentrums Karlsruhe wird dieser Aufgabe seit einigen Jahren nachgekommen.

Was verstehen wir unter Technikfolgenabschätzung?

Zunächst scheint der Begriff der Technikfolgenabschätzung (TA) erklärungsbedürftig. Er ist eine Übersetzung des englischen *technology assessment* und bietet Raum für Interpretation und damit auch Missverständnisse. Die sprachlich suggerierte Konzentration auf „Technikfolgen“ (von vielen schnell auch direkt oder unterschwellig mit Risiken gleichgesetzt) setzt seine Vertreter oft dem Vorwurf unreflektierter Technikkritik aus. Auch die „Abschätzung“ ist vielen Wissenschaftlern und Ingenieuren eher verdächtig.

Dabei sind Wahlentscheidungen, kleine „Folgenabschätzungen“, ein untrennbarer Bestandteil von wissenschaftlichem, forschungspolitischem und Ingenieurhandeln: Wissenschaftler unterscheiden aussichtsreiche von weniger erfolgversprechenden Forschungsthemen, Ingenieure bevorzugen eine Systemauslegung gegenüber einer anderen, Politiker bewerten die Relevanz von Forschungsfeldern unterschied-

lich und weisen entsprechend unterschiedliche Fördermittel zu. Diese Wahlhandlungen sind zunächst sozial, d.h. vom Menschen verursacht, und orientieren sich in einem sozial geprägten Umfeld. Technikentwicklung ist kein allein einer eigenen inneren Dynamik folgender Prozess. Sie ist ökonomisch, politisch, kulturell, rechtlich beeinflussbar und wird de facto durch diese Zielsetzungen und Rahmenbedingungen auch beeinflusst.

Die spezifische Qualität der TA ist ihr breiter systematischer und strukturierter Zugang zu diesen Fragen. Durch sie werden Wissen über die Realisierungsbedingungen und Folgen menschlichen Handelns und ihre Bewertung in Bezug auf die Entwicklung und den Einsatz von neuen Techniken erarbeitet und vermittelt, wobei umweltbezogene, ökonomische, soziale und politisch-institutionelle Fragen im Mittelpunkt stehen [6].

Technikfolgenabschätzungen zur Nanotechnologie sind mit mehreren methodischen Herausforderungen konfrontiert, die vor allem den analytischen Zugang zum Gegenstandsbereich, die Abgrenzung des Untersuchungsrahmens und die Zeitdimension betreffen.

Definitionen

Als erstes zu nennen ist das *Definitionsproblem*. Existierende Definitionen sind auf den ersten Blick recht ähnlich, häufig wird auf einen Größenbereich (typisch kleiner 100 nm) und dort auftretende neue oder einzigartige Eigenschaften verwiesen. Bei ge-

nauerer Analyse zeigen sich aber zahlreiche Unterschiede und Unschärfen. Beispielsweise: Wann sind Eigenschaften „neu“, was macht sie „einzigartig“? Setzt eine „Technologie“ nicht die – wenigstens konzeptionelle – Nutzbarkeit des Effektes voraus? Wo grenzt sie sich von reiner Grundlagenforschung („Nanoscience“) ab?

Dies mag auf den ersten Blick als rein akademische Diskussion erscheinen, sie hat aber erhebliche praktische Relevanz. In vielen Debatten, sowohl zwischen Wissenschaftlern und Forschungspolitikern als auch mit der interessierten Öffentlichkeit, zeigt sich immer wieder, dass der Begriff der Nanotechnologie einen breiten Auslegungsspielraum zulässt. Während dies für manche Zwecke durchaus gewünscht zu sein scheint, ist es für andere problematisch. Nicht selten werden in der Folge Nanotechnologie-Entwicklungen zugerechnet, bei denen der Bezug zu ihr nur durch ein gehöriges Maß an Interpretation herzustellen ist. Häufig finden sich auch Beispiele, die einen nur relativ engen (oft weit in der Zukunft liegenden und in seiner Realisierbarkeit noch ungeklärt) Ausschnitt aus dem breiten Feld von Nanotechnologie betreffen, aber in der Diskussion als Repräsentant des „Ganzen“ genommen werden und so Technikbilder (und Technikängste!) prägen, die vielen aktiven Wissenschaftlern als eher abseitig, unwahrscheinlich oder entwicklungsbehemmend gelten.

Unterschiedliche Begriffsverständnisse erschweren aber nicht nur die Kommunikation mit

Öffentlichkeit und Medien, zudem sind sie eine große Herausforderung für quantitative Studien, etwa zu Marktvolumina oder zu Vergleichen von Förderaktivitäten. Darüber hinaus ist dies auch für das Rechtssystem erheblich. Die Auflage von „Nanotechnologie-Fonds“ durch Investmentfirmen hat bereits juristische Ermittlungen zur Klärung der Rechtmäßigkeit dieser Zuordnung und ihrer Auswirkung auf die Börsenkurse der jeweiligen Unternehmen ausgelöst. Auch bei Umweltrecht und Regulierung, beim Schutz geistigen Eigentums (IPR) oder Patentwesen werden exakte Begriffsbestimmungen und Abgrenzungen in Zukunft sicher noch an Bedeutung gewinnen. Diesen Prozess zu begleiten haben sich Aktivitäten unter Mitwirkung von TA-Forschern und Nanotechnologieexperten aus dem Forschungszentrum verschrieben [7,8].

Realisierungen

Eine zweite Herausforderung resultiert daraus, dass *Nanotechniken als „enabling technologies“* zu charakterisieren sind. Dies bedeutet, dass oft nicht die Nanotechniken selbst einen unmittelbaren Produktbezug haben. Vielmehr werden durch nanotechnologiebasierte Materialien oder Verfahren neue Entwicklungen bei bekannten Produkten und Techniken, aber auch neuartige Produkt- und Prozessinnovationen „ermöglicht“, ohne dass der Nano-Bezug unmittelbar erkennbar wird. Weniger die Nanomaterialien und -techniken selbst als ihre Anwendung in neuen Produkten und Verfahren werden be-

trächtliche ökonomische und damit verbunden auch soziale, institutionelle und ökologische Konsequenzen haben. Klassische Beispiele sind hier etwa die technische Nutzung des „Riesen-Magnetowiderstandseffektes“ (GMR-Effektes) für die Informationsspeicherung auf Computer-Festplatten oder die Nutzung von Kohlenstoff-Nanopartikeln in Autoreifen mit verbesserten Anwendungseigenschaften.

Potenziale von neuen Techniken – wie auch die Folgen ihrer Nutzung – können aber erst dann analysiert werden, wenn konkrete Produkte und Dienstleistungen sowie deren Anwendungskontexte bekannt sind. Für „enabling technologies“ ist ein solcher Zusammenhang deshalb zunächst in strukturierter und in seinen Ergebnissen belastbarer Form herzustellen. Um diese „methodische Lücke“ zu schließen, untersuchen wir zur Zeit die Möglichkeit, so genannte Roadmapping-Verfahren zu nutzen und für die genannten Zwecke zu adaptieren [9]. Damit einher geht eine Konkretisierung der Technikfelder und damit eine fallbezogene Betrachtung. Aussichtsreiche Untersuchungsfelder könnten Forschungsschwerpunkte von Helmholtz-Zentren mit Nanotechnologie-Bezug, die Leitinnovationen des BMBF oder die so genannten „konvergierenden Techniken“ sein. Technik- und kontextspezifische Analysen würden darüber hinaus einigen momentan zu beobachtenden Tendenzen zur Banalisierung der Folgediskussion zu Nanotechnologie durch übermäßige Komplexitätsreduktion und unge-

rechtfertige Generalisierung („die Folgen der Nanotechnologie“) entgegenwirken. Zudem böten sich bei einigen der hier genannten Anwendungsfelder mögliche Plattformen für die Untersuchung der Nachhaltigkeitspotenziale neuer technischer Entwicklungen [10].

Einen engen Bezug zu dieser Thematik hat die bereits öffentlich diskutierte Frage nach den Gesundheits- und Umweltrisiken von Nanopartikeln und nanopartikelhaltigen Produkten. Deren Untersuchung, die u.a. ebenfalls am Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wird (s. Beitrag von Krug et al. in diesem Heft), hat unmittelbare Relevanz für Technikfolgenabschätzungen. Dies gilt unter anderem für die Erarbeitung von Innovationsstrategien, die Festlegung von Wirkungskategorien im Rahmen von Lebenszyklusanalysen oder die Risikoabschätzung für nanopartikelhaltige Produkte für unterschiedliche Anwendungen. Auch Aspekte der Risikokommunikation werden hier zukünftig eine wachsende Rolle spielen.

Visionen

Aus den breiten definitorischen Ansätzen der Nanotechnologie resultieren eine hohe inhaltliche Diversität und zeitliche Heterogenität der ihr zugerechneten wissenschaftlich-technischen Entwicklungen. Weite Teile existieren bisher nur als *Visionen* und Forschungsthemen, prägen aber entscheidend die öffentliche Diskussion. Dabei zeichnen sich zwei Diskurslinien ab. Wissenschaftsbasiert-technikoptimisti-

sche Visionen bauen auf gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnissen auf und berücksichtigen Rahmenbedingungen der Technikentwicklung und deren Wandel. Sie spielen eine (zunehmend) wichtige Rolle in der Forschungspolitik („hope and hype“), können orientierend und handlungsleitend sein und die bereits frühzeitige gesellschaftliche Auseinandersetzung mit technischem Wandel ermöglichen. In futuristisch-dystopischen Visionen hingegen lässt Technik entweder „alle Menschheitsträume wahr“ werden oder bedroht die Menschheit oder deren Existenzgrundlagen. Beide Typen beeinflussen sowohl Wissenschaft als auch Forschungspolitik. Sie ermöglichen neue Ideen und sollen Technikbegeisterung wecken, sie sind aber auch die Basis für unbegründete Hoffnungen und Befürchtungen. Problematisch ist, dass diese Diskurse zunehmend zu verschmelzen scheinen. Visionen, vor allem ihr kognitiver und evaluativer Gehalt und ihre Folgen, könnten aus diesen Gründen zu einem – wiederentdeckten – Analysegegenstand innerhalb von Technikfolgenabschätzungen werden [11].

Ausblick

Wenngleich schon einige interessante Ergebnisse aus TA-Untersuchungen vorliegen, gibt es für eine ganze Reihe von im Kontext von Nanotechnologie diskutierten Materialien, Produkten, Techniken, Verfahren selbst in Bezug auf grundsätzliche Fragestellungen noch beträchtlichen Forschungsbedarf.

Dabei sind einfache und schnelle Antworten kaum zu erwarten. Schon das Verhältnis von Technik und den Folgen ihrer Anwendung, nicht zuletzt gemessen an den Kriterien einer nachhaltigen Entwicklung, ist diskutabel. Technischeinsatz wirkt nicht generell in die gewünschte oder erwartete Richtung. Häufig gibt es uneindeutige und gegenläufige Effekte und Einschätzungen. Technik ist insoweit immer ambivalent. Dies birgt erhebliche methodische Herausforderungen in Bezug auf Analyse und Bewertung. Dieses ex ante vollständig leisten zu wollen hieße, schon den inhaltlichen Anspruch von Technikfolgenabschätzungen zu überfordern. Ziel ist vielmehr die Initiierung eines Prozesses, bei dem in gegenseitiger Kooperation zwischen Technikentwicklung und Folgenanalyse, zwischen Nano- und Materialwissenschaften, Anwendungsexperten, Toxikologen und Reflexionswissenschaften interdisziplinär der Entstehungsprozess neuer Techniken begleitet wird. Ein solches reflexives Vorgehen trüge sicherlich auch Forderungen aus der Debatte um eine „nachhaltige Forschungs- und Technikpolitik“ Rechnung.

Literatur

- [1] NSF/National Science Foundation, *Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology, NSET Workshop Report*, edited by M.C. Roco, W.S. Bainbridge, Arlington, Virginia, March 2001
- [2] N. Malanowski, *Vorstudie für eine Innovations- und Technikanalyse Nanotechnologie*, VDI-Technologiezentrum, Abteilung Zukünftige Technologien, Düsseldorf 2001
- [3] ESRC/Economic & Social Research Council (ed.), *The Social and Economic Challenges of Nanotechnology*, Swindon, UK 2003
- [4] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie, Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer Berlin 2004
- [5] *Eine Übersicht der wichtigsten Studien findet sich in* T. Fleischer, M. Decker, U. Fiedeler, *Technikfolgenabschätzung – Theorie und Praxis*, 13 (2004) 2, S. 5-9
- [6] A. Grunwald, *Nachrichten* 36 (2004), 189-192
- [7] M. Decker, U. Fiedeler, T. Fleischer, *Technikfolgenabschätzung – Theorie und Praxis*, 13 (2004) 2, S. 10-16
- [8] G. Schmidt, M. Decker, H. Ernst, H. Fuchs, W. Grünwald, A. Grunwald, H. Hofmann, M. Mayor, W. Rathgeber, U. Simon, D. Wyrwa, *Small Dimensions and Material Properties, A Definition of Nanotechnology, Graue Reihe Nr. 35, Europäische Akademie Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH* (2003)
- [9] U. Fiedeler, T. Fleischer, M. Decker, *Nachrichten* 36 (2004), S. 230-234
- [10] T. Fleischer, *Technikgestaltung für mehr Nachhaltigkeit: Nanotechnologie*. In: R. Coenen, A. Grunwald (Hrsg.): *Nachhaltigkeitsprobleme in Deutschland. Analyse und Lösungsstrategien*, edition sigma Berlin 2003, S. 356-373
- [11] A. Grunwald, 2004: *Vision Assessment as a new Element of the FTA Toolbox, EU-US Seminar New Technology Foresight, Forecasting & Assessment Methods, Seville, 13-14 May 2004*

Nanonoxen: Aufnahme, Transport und Toxizität von Nanoteilchen

J. M. Wörle-Knirsch, H. F. Krug, K. Kern, S. Diabaté, ITG

Einleitung

Die Entwicklungen in der Nanotechnologie sind von einer schnell wachsenden Industrie zur Produktion von synthetischen Nanopartikeln (Größe: 1-100 nm) begleitet. Über die potentiellen Gesundheitsrisiken freigesetzter Nanopartikel während der Produktion, der Anwendung oder bei der Entsorgung ist jedoch bisher nur sehr wenig bekannt. Besser bekannt sind dagegen die Auswirkungen von ultrafeinen Partikeln in unserer Atemluft, die aus industriellen Verbrennungsprozessen, Verkehr und Heizungsanlagen stammen und die bei erhöhten Konzentrationen ein gesundheitliches Risiko darstellen [12]. Die Assoziation der Partikelkonzentration mit einer erhöhten Inzidenz von Atemwegserkrankungen (Asthma, Bronchitis), von Herz-Kreislaufkrankungen, sowie von erhöhter Mortalität insbesondere bei sehr jungen, älteren oder bereits erkrankten Menschen, wurde übereinstimmend in zahlreichen epidemiologischen Studien nachgewiesen [21, 23].

Obwohl seit einigen Jahren intensive Untersuchungen zu der Frage durchgeführt werden, welche Partikeleigenschaften die biologischen Wirkungen verursachen und durch welche biologischen Mechanismen die Partikelwirkungen erfolgen, gibt es noch keine einheitlichen Antworten dazu. Eine von mehreren Hypothesen ist, dass die kleineren Partikel toxischer sind als die größeren bei gleicher chemischer Zusammensetzung. Die Inhalation von feinen

und ultrafeinen Partikeln induziert in Menschen [19, 20] und Tieren [18] eine intensive inflammatorische Antwort, die durch die Produktion von pro-inflammatorischen Molekülen (Zytokine) und reaktiven Sauerstoffspezies (ROS) sowie durch Einstrom von neutrophilen Granulozyten und Monozyten aus dem Blut in die Lungenbläschen charakterisiert ist. Diese Prozesse gehören zur Abwehrreaktion gegen fremdes Material oder Mikroorganismen und sind daher auf niedrigem Niveau ständig aktiv, ohne eine Entzündung auszulösen. Bei einer überschießenden Reaktion, z.B. bei starker Aktivierung der Entzündungszellen, die mit einer Freisetzung von ROS sowie lysosomaler Enzyme einhergeht, kann das Lungenepithel geschädigt werden. Wenn zu viele Partikel in die Zelle aufgenommen wurden, kann die Fähigkeit zur Abwehr von Krankheitserregern beeinträchtigt werden (Beispiel: Raucher).

Nach der Deposition der Partikel auf der Lungenoberfläche sind zwei Zelltypen direkt betroffen: Alveolarmakrophagen und Alveolarepithelzellen. Phagozytose von Partikeln ist eine der Hauptaufgaben der Makrophagen, jedoch auch Epithelzellen sind in der Lage, Partikel aufzunehmen, besonders ultrafeine Partikel. Ob diese Partikel durch das intakte Epithel auch zu tiefer gelegenen Zellschichten gelangen können, wird derzeit von unserer Arbeitsgruppe an einem 3D-Zellmodell erforscht.

Umweltstäube und das 3D-Zellmodell

Bei In-vitro-Toxizitätsstudien wird meist nur ein Zelltyp exponiert, obwohl bekannt ist, dass Epithelzellen und Makrophagen zusammen die biologische Antwort koordinieren. Die Bedeutung der Interaktion zwischen Makrophagen und Epithelzellen wird in Studien deutlich, in denen gezeigt wurde, dass in Kokulturen aus humanen Lungenzellen (Epithelzellen und Makrophagen) durch Partikelexposition eine stärkere Produktion der pro-inflammatorischen Zytokine IL-6 und IL-8 erfolgt als in den jeweiligen Monokulturen. Ähnliche Resultate wurden von uns mit Kokulturen aus einer Alveolarmakrophagen-Zelllinie und Lungenepithelzellen der Ratte nach Exposition mit Flugasche erhalten [6, 7, 24]. Durch Zusammenführung dieser Zelltypen in vitro (Abb. 1) könnte somit ein besseres Modell für die Verhältnisse in der Lunge geschaffen werden, das zu einer authentischen, biologischen Reaktion fähig ist.

In Abb. 1 ist das Zusammenspiel der verschiedenen Zelltypen an der Luft-Blut-Schranke der Lunge vereinfacht dargestellt. Alveolarmakrophagen erkennen fremde Partikel über unspezifische Rezeptoren, nehmen sie ins Zellinnere auf, bauen sie ab und setzen Zytokine, ROS und Lipide frei. Diese Mediatoren initiieren eine Entzündungsreaktion, indem sie die benachbarten Epithelzellen

und die Endothelzellen, welche die Blutgefäße auskleiden, zu einer verstärkten Zytokinfreisetzung stimulieren. In der Folge werden Entzündungszellen aus dem Blut angelockt, die einerseits helfen, dass fremde Partikel oder Mikroorganismen beseitigt werden, und dass durch die Entzündungsreaktion beschädigtes

Gewebe wieder repariert wird. Andererseits kann bei Überproduktion von Mediatoren auch gesundes Gewebe beschädigt und eine chronische Entzündung eingeleitet werden, aus der sich z.B. fibrotische Veränderungen, genotoxische (Tumorbildung) sowie lungenzerstörende Prozesse (Emphysem) ergeben können.

Nanomaterialien und Nanopartikel

Die Natur hat Mittel und Wege gefunden, funktionelle Strukturen Atom für Atom aufzubauen (Bottom-up-Ansatz). Dabei werden bestehende Verbindungen (Nahrung) gespalten und zu Neuem verfügt, z.B. müssen wir schließlich keine Haare essen, damit ebensolche wachsen können. Vergleichbare körpereigene Proteinstrukturen, die als Flimmerepithel helfen, unsere Lunge zu säubern, können als Nanomaterialien oder Nanomaschinen (molecular motors) bezeichnet werden. In gleicher Weise können wir heutzutage Nanomaterialien herstellen, die jedoch keinen funktionellen Charakter (vgl. Maschinen) haben, sondern „lediglich“ aufgrund ihrer Größe von 1-100 nm besondere physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Die wichtigsten Parameter für Nanopartikel sind ihre Größe, die chemische Zusammensetzung und ihre Oberflächenbeschaffenheit. Nanopartikel aus Titandioxid (TiO_2) werden in den neuesten Sonnencremes eingesetzt, die uns damit allergikerfreundlich und lang anhaltend gegen Sonnenbrand schützen. Andere Nanomaterialien verändern Oberflächen so, dass sie nicht mehr beschlagen, nicht mehr verkratzen oder kein Licht reflektieren. Abb. 2 zeigt Beispiele solcher Teilchen [11]. Dabei kann ihre Beschaffenheit genauso mannigfaltig sein, wie deren Funktion. Die wohl kleinsten funktionalen Teilchen sind die Quantum dots (CdSe), kleinste Halbleiterkristalle, die mit einer Größe von bereits 1 nm nach UV-

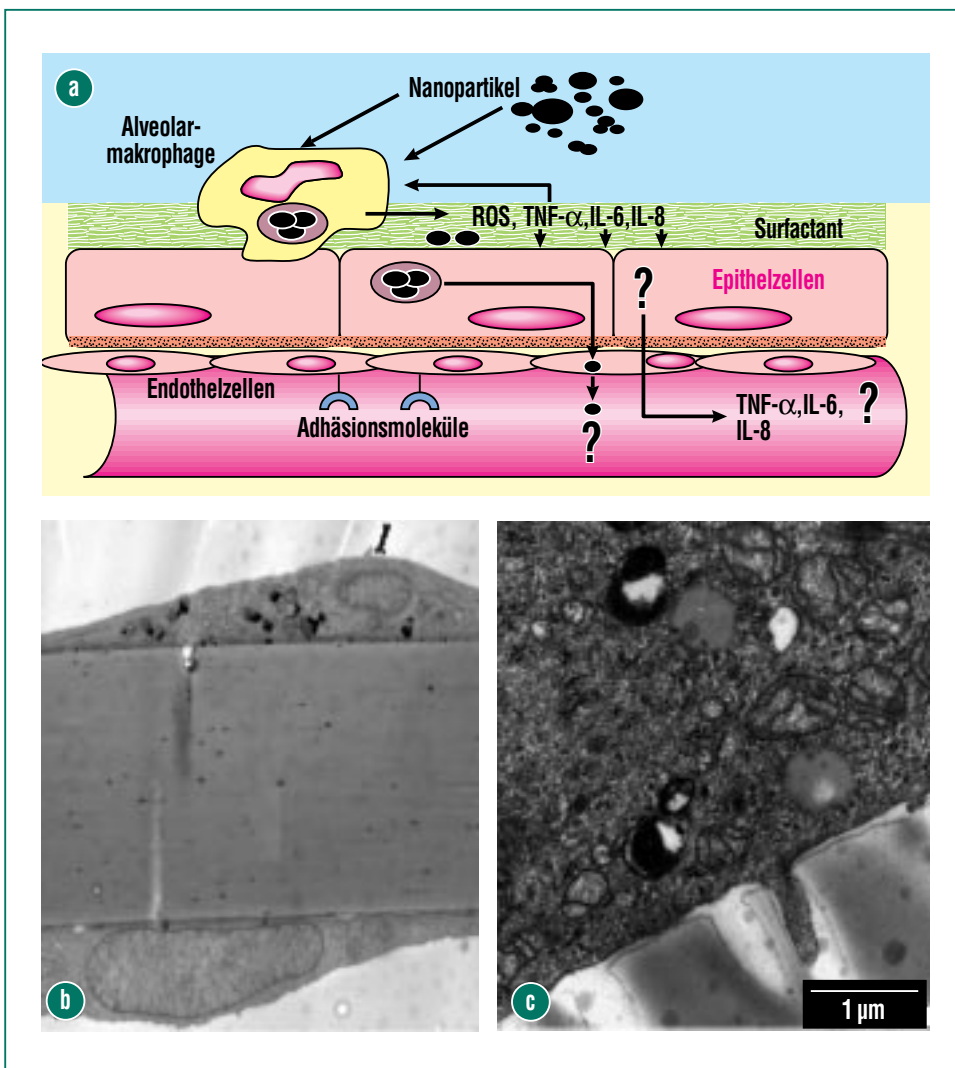


Abb. 1: Dreidimensionales Zellmodell der Lunge. Schematischer Aufbau der Luft-Blut-Schranke einer Lunge (a) und die In-vitro-Variante, in der Epithelzellen (oben) und Endothelzellen (unten) durch eine synthetische Membran voneinander getrennt sind (b). In c) ist der Ausläufer einer Epithelzelle zu erkennen, der durch eine Membranpore Zellkontakt zur Endothelzelle auf der anderen Seite der Membran sucht.

Anregung längerwelliges Licht emittieren. Damit können diese Teilchen als stabile Farbstoffe für biologische Markierungen verwendet werden. Andere funktionelle Teilchen sind die erwähnten 90 nm großen TiO₂-Partikel, die in Sonnencremes eingesetzt werden. Um ein Vielfaches größer (> 5000 nm) werden die gleichen Moleküle in Wandfarben als Pigmente verwendet (Tab. 1). Werden diese Titandioxidpartikel allerdings weiter verkleinert (20 nm), werden sie photokatalytisch aktiv. Das heißt, sie sind in der Lage, die Energie des Lichts zu verwenden, um andere Verbindungen zu spalten [5], dabei kann reaktiver Sauerstoff oder aktives Chlor (Cl₂) entstehen [25]. Diese neuen Eigenschaften eröffnen für die Entwicklung neuer Produkte vielfältige Möglichkeiten, und Nanopartikel werden in vielen Anwendungen zu finden sein. Genauso überraschend wie die direkten Substanzeigenschaften kann sich aber möglicherweise auch ihr Verhalten in der Umwelt oder in lebenden Organismen verändern. Die große Herausforderung liegt darin, auch die möglichen unerwünschten Nebenwirkungen dieser neuen Technologie zu erforschen.

> 5000 nm	Pigment in Wandfarben
50-100 nm	UV-Schutzpigment in Sonnencremes
10-19 nm	Photokatalytische Pigmente

Tab. 1: Größe und Funktion ausgewählter Nanopartikel (TiO₂).

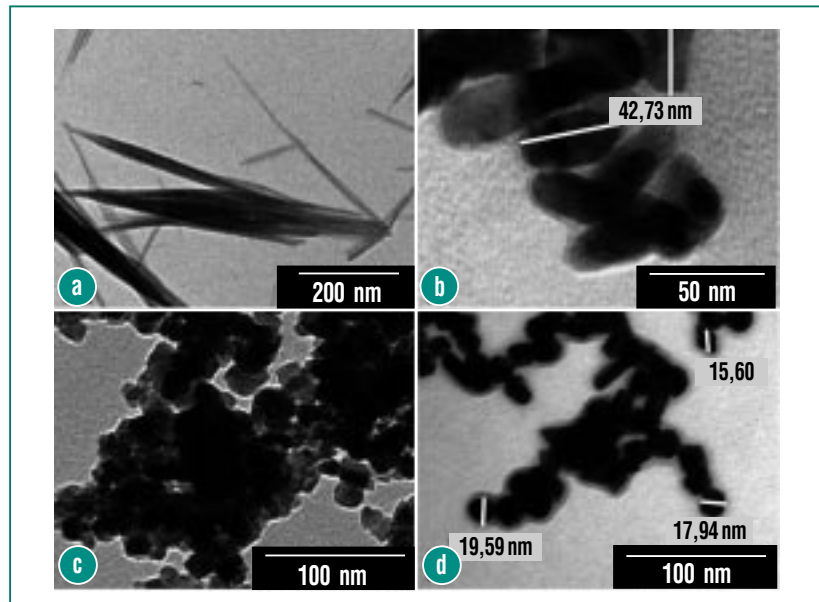


Abb. 2: Elektronenmikroskopische Bilder von Nanopartikeln. Nanopartikel verschiedener chemischer Zusammensetzung und Größe. In a) Vanadiumoxid (Nanoröhren V₂O₅), b) Zinkoxid (ZnO), c) Hausmannit (Mn₃O₄) und d) Palladium (Pd) [Partikelsynthese: C. Feldmann, Universität Karlsruhe].

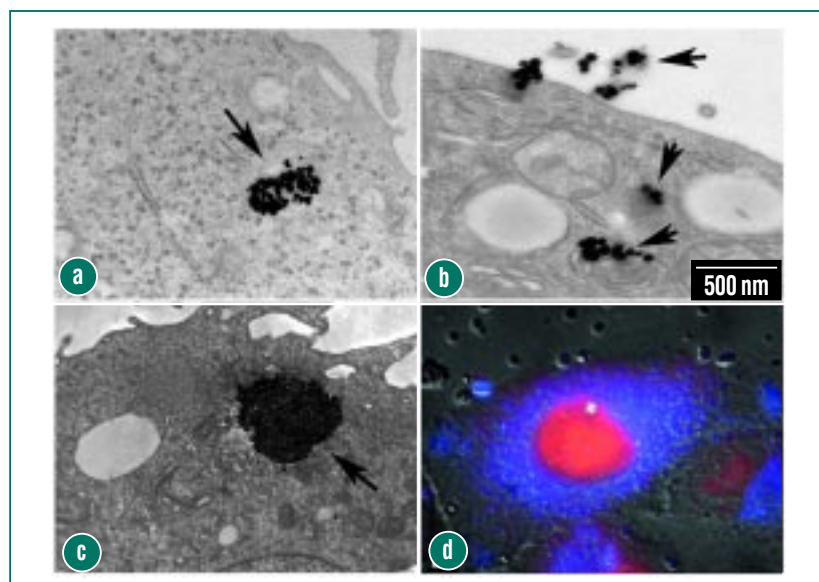


Abb. 3: Lungenepithelzellen mit Nanopartikeln. Epithelzellen (A549) mit verschiedenen Nanopartikeln behandelt. Aufgenommene Partikel (Pfeile): a) Palladium, b) Haematit, c) Querschnitt durch ein Bündel Kohlenstoff-Nanoröhren (vgl. Abb. 4) und d) coumarinbeschichtete, fluoreszierende Keramikpartikel (ZrO₂) im Zytosol (blau) und der Ethidiumbromid gefärbte Kern (rot) [Fluoreszierende Partikel: Dr. D. Szabo, IMF III].

Die Aufnahme in Zellen kann einerseits passiv durch Diffusion, andererseits durch Rezeptoren oder Bindeprotein vermittelte Mechanismen erfolgen. Beide Wege werden von uns unter Zuhilfenahme von fluoreszenz- und elektronenmikroskopischen Techniken untersucht (Abb. 3). Dazu wurden fluoreszierende Nanopartikel oder fluoreszenzmarkierte Antikörper eingesetzt. Letztere gehen eine Bindung mit den am Transport beteiligten Proteinen ein und ermöglichen so eine optische Verfolgung. Kommen Nanopartikel mit Zellen in Kontakt, dann können sie an die in der Membran verankerten Proteine andocken und werden in die Zelle eingeschleust. Dort besteht die Gefahr, dass diese Teilchen sich in den Organellen der Zellen (z.B. Kern oder Mitochondrien) anreichern, und es zu schwerwiegenden Störungen und Schäden kommt. Abb. 3 zeigt einige Nanopartikel, die in Zellen des Lungenepithels aufgenommen worden

sind. Für mikrodimensionierte Partikel (Asbest, Quarzstaub) sind biologische Effekte beschrieben [3, 10], die durch Struktur und katalytische Eigenschaften zu oxidativem Stress bzw. Schäden im Erbgut führen und dadurch Krebs entstehen lassen. Wegen der bisherigen Erkenntnisse zur Wirkung von feinem Staub und der erhöhten Reaktivität der neuen Nanomaterialien besteht ein akuter Forschungsbedarf, um eine mögliche biologische Gefährdung durch diese Nanopartikel abzuklären [13].

Toxikologische Untersuchungen von Nanopartikeln am Beispiel von Kohlenstoff-Nanoröhren

In der Nanotechnologie sind aktuell Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) für viele Entwicklungen von großem Interesse, und zwar wegen ihrer herausragenden Eigen-

schaften wie hoher Zugfestigkeit, großer Oberfläche, einzigartige elektronische Eigenschaften sowie ein hohes Potential für molekulare Adsorption. Die Produktion der CNTs wird in Zukunft stark zunehmen, jedoch weiß man bisher noch sehr wenig über potentielle Gesundheitseffekte, die durch Einatmen der kleinen Fasern bei der Herstellung oder bei der Verwendung auftreten können. Mit Durchmessern von 1-50 nm und einer Länge bis zu mehreren Mikrometern sind diese Partikel inhalierbar und können bis in die kleinsten Verästelungen der Lunge vordringen. Abb. 4 zeigt drei verschiedene kommerziell erhältliche Nanotubes, deren toxisches Potential kürzlich von uns durch In-vitro-Tests untersucht wurde, wobei ultrafeine Kohlenstoffpartikel (Carbon Black) und Quarzpartikel als Kontrolle verwendet wurden. Carbon Black wird in großen Mengen hergestellt und z.B. bei der Reifenherstellung eingesetzt.

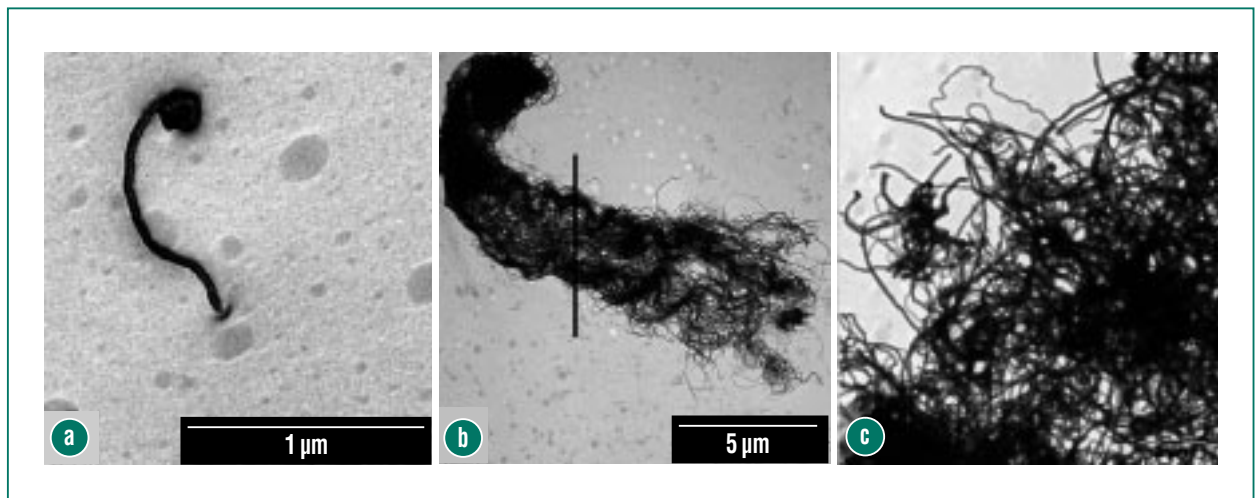


Abb. 4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Kohlenstoff-Nanoröhren. a): Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT), Außendurchmesser 1-2 nm, b): Mehrwandige CNT (Balken zeigt eine Schnittebene vgl. Abb.3), Außendurchmesser 10-20 nm, c): Mehrwandige CNT, Außendurchmesser 5-15 nm.

Bei der Behandlung von Alveolar-makrophagen der Ratte mit den verschiedenen Partikeln zeigte sich bei gleicher Konzentration (50 µg/ml), dass die Vitalität der Zellen durch Nanoröhren stärker reduziert wird als durch Quarz, jedoch in gleichem Ausmaß wie durch Carbon Black. Nanoröhren führten auch zur Bildung von intrazellulären ROS. Beide Effekte zeigten sich am stärksten bei den einwandigen Nanoröhren [7]. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die immer gleiche Beobachtung in vielen Untersuchungen, dass die kleinen Partikel toxischer als die größeren sind.

In der Literatur wird beschrieben, dass inhalierte Kohlenstoffpartikel im Tierversuch mit Ratten zu beträchtlichen Lungenschäden führten, wobei das toxische Potential mit kleiner werdender Partikelgröße und größer werdender Partikeloberfläche stieg [8, 9]. Bei ersten Tierversuchen mit Kohlenstoff-Nanoröhren wurden die Partikel in Flüssigkeit suspendiert und in die Atemwege von Ratten instilliert [22]. Die höchste Konzentration von 5 mg einwandiger Nanoröhren pro Kilogramm Körpergewicht führte zu einer Mortalität von ca. 15% der exponierten Ratten. Die Ursache war allerdings eine Verstopfung der Hauptatemwege durch Partikel-Agglomerate und nicht die Toxizität der Partikel. Bei den Überlebenden wurde eine transiente Lungenentzündung sowie die Bildung von multifokalen Granulomata beobachtet. Ähnliche Ergebnisse erhielten Lam *et al.* [15] nach Experimenten mit drei Nanoröhren-Produkten, die sie in die Lungen von Mäusen instillierten.

Chancen und Risiken von Nanopartikeln in therapeutischer Anwendung

Seit einigen Jahren werden Nanopartikel auch im Bereich der Molekularbiologie und der Medizin angewendet. Auch in diesen Bereichen konnten durch verschiedene Applikation von Nanopartikeln Fortschritte erzielt werden. Mit Hilfe der Partikel ist es z.B. gelungen, genetisches Material in Zellen einzubringen. So können mit DNA beladene Nanopartikel zur Impfung gegen Mikroorganismen wie *Toxoplasma gondii* eingesetzt werden [2]. Nanopartikel werden zur Pharmakotherapie verwendet, um Medikamente bei geringeren Nebenwirkungen gezielter an ihren Wirkort zu bringen. Solche Medikamente werden bei Meningitis, Hepatitis C, allergischem Asthma, zur Insulingabe oder bei Augenerkrankungen angewendet. Bei Erkrankungen am Auge werden Nanopartikel aus Chitosan als Vehikel für Medikamente benutzt. Chitosan ist ein Polysaccharid, das eine gute Bioadhäsion aufweist, permeabilitätssteigernd wirkt und wenig toxisch ist. Dadurch kann eine selektive und verlängerte Therapie an der Mukosa des Auges [1] erreicht werden. Auch zur Diagnose und zur Therapie von Tumorerkrankungen bieten Nanopartikel viele Möglichkeiten. So werden einige Medikamente zur Krebstherapie an Nanopartikel gekoppelt, um sich in Tumorzellen anzureichern. Wieder haben sich Chitosanpartikel als nützlich erwiesen. Doxorubizin, ein weit verbreitetes Medikament gegen Krebs, das die Synthese von Nukleinsäu-

ren in Krebszellen stört, hat eine verbesserte Wirksamkeit und geringere Nebenwirkungen, wenn es so verpackt wurde [16]. Die Diagnostik ist ein weiterer Bereich in dem Nanopartikel neue Dimensionen eröffnen. DNA-Fragmente, an welche Nanopartikel gekoppelt sind, werden hier als Detektoren verwendet [4]. Implantate werden mit Biokeramiken, die auf Aluminium basieren und 50-250 nm groß sind, beschichtet, um eine bessere Verträglichkeit im Körper zu erreichen [17]. Die möglichen Gefahren, die von einer medizinischen Anwendung der Nanopartikel ausgehen, sind bis zum jetzigen Zeitpunkt unklar, da ihre Toxizität meist nicht untersucht wurde [14] und auf Grund der besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften nur schwer vorherzusagen sind.

Danksagung

Bei BWPLUS (Baden-Württemberg Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung, BWB 20013), der DFG (CFN E1.3) und dem BfR (WK 1-1328-182) bedanken wir uns für die finanzielle Unterstützung unserer Studien.

Literatur

- [1] M.J. Alonso, A. Sanchez, *J. Pharm. Pharmacol.* 55, 1451-63 (2003)
- [2] M. Bivas-Benita, M. Laloup, S. Versteheyne, J. Dewit, J. De Braekeleer, E. Jongert, G. Borchard, *Int. J. Pharm.* 266, 17-27 (2003)
- [3] P.J. Borm, L. Tran, *Ann. Occup. Hyg.* 46, 25-32 (2002)
- [4] Y.W.C. Cao, R.C. Jin, C.A. Mirkin, *Science* 297, 1536-40 (2002)
- [5] G. Chen, G. Luo, X. Yang, Y. Sun, J. Wang, *Mater. Sci. Eng. A* 380, 320-25 (2004)
- [6] S. Diabaté, K. Völkel, R. Wottrich, *Nachrichten FZK* 34, 75-83 (2002)
- [7] S. Diabaté, K. Pulskamp, H.F. Krug, *Signal Transduction* 3-4, 116 (2004)
- [8] K.E. Driscoll, J.M. Carter, B.W. Howard, D.G. Hassenbein, W. Pepelko, R.B. Baggs, G. Oberdörster, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 136, 372-80 (1996)
- [9] U. Heinrich, R. Fuhst, S. Rittinghausen, O. Creutzenberg, B. Bellmann, W. Koch, K. Levsen, *Inhal. Toxicol.* 7, 533-56 (1995)
- [10] M.C. Jaurand, *Environ. Health Perspect.* 105, 1073-84 (1997)
- [11] K. Kern, J.M. Wörle-Knirsch, H.F. Krug, *Signal Transduction* 3-4, 149 (2004)
- [12] W.G. Kreyling, M. Semmler, W. Möller, *J. Aerosol Med.* 17, 140-52 (2004)
- [13] H.F. Krug, *Nanopartikel: Gesundheitsrisiko, Therapiechance? Nachrichten aus der Chemie* 51, 1241-46 (2003)
- [14] H.F. Krug, K. Kern, J.M. Wörle-Knirsch, S. Diabaté, *internistische praxis* 44 im Druck (2004)
- [15] C.W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R.L. Hunter, *Toxicol. Sci.* 77, 126-34 (2004)
- [16] S. Mitra, U. Gaur, P.C. Ghosh, A.N. Maitra, *J. Control. Rel.* 74, 317-23 (2001)
- [17] K. Morsi, H. Keshavan, S. Bal, *J. Mat. Sci. Mat. Med.* 15, 191-97 (2004)
- [18] G. Oberdörster, *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 74, 1-8 (2001)
- [19] S. Salvi, A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandström, S.T. Holgate, A. Frew, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 159, 702-9 (1999)
- [20] S.S. Salvi, C. Nordenhall, A. Blomberg, B. Rudell, J. Pourazar, F.J. Kelly, S. Wilson, T. Sandström, S.T. Holgate, A.J. Frew, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 61, 550-57 (2000)
- [21] J.M. Samet, F. Dominici, F.C. Curriero, I. Coursac, S.L. Zeger, *New Engl. J. Med.* 343, 1742-49 (2000)
- [22] D.B. Warheit, B.R. Laurence, K.L. Reed, D.H. Roach, G.A. Reynolds, T.R. Webb, *Toxicol. Sci.* 77, 117-25 (2004)
- [23] H.E. Wichmann, C. Spix, T. Tuch, G. Wolke, A. Peters, J. Heinrich, W.G. Kreyling, J. Heyder, *Research Report (Health Effects Institut)* 5-86 (2000)
- [24] R. Wottrich, S. Diabaté, H.F. Krug, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 207, 353-61 (2004)
- [25] M.V. Zanoni, J.J. Sene, H. Selcuk, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 38, 3203-08 (2004)

Bildung von Nanopartikeln in Flammen und Mikrowellenplasma – Messungen mit einem Partikelmassenspektrometer und numerische Simulation

H.-R. Paur, W. Baumann, H. Mätzing, H. Seifert, ITC

Einleitung

Verbrennungsprozesse sind die wichtigsten Quellen von Nanopartikeln, die einerseits als unerwünschte oder sogar toxische Nebenprodukte bei industriellen Verfahren entstehen. Andererseits werden Nanopartikeln auch als nützliche Produkte durch Verbrennung geeigneter Vorläufersubstanzen erzeugt. In beiden Fällen ist die Kontrolle der Partikelbildung in Flammen wichtig, um Emissionsgrenzwerte oder Qualitätsstandards einzuhalten.

Die Partikelbildung in Flammen ist seit vielen Jahren Gegenstand intensiver Forschung. Besonders interessant ist hierbei der Übergang von der Gas- in die Partikelphase und die nachfolgenden aerosolphysikalischen Prozesse, die zum Wachstum der Primärpartikeln durch Koagulation und Agglomeration führen [1]. Zur Charakterisierung nanostrukturierter Materialien werden derzeit die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder Kraftfeldmikroskopie (AFM) bevorzugt eingesetzt. Die Probenahme der Nanopartikeln aus Flammen und Plasma ist jedoch schwierig, da unter diesen Bedingungen die Partikelproben durch Koagulation verfälscht werden können.

Da die Eigenschaften der Nanopartikeln häufig von der Breite der Größenverteilung abhängig sind [2], muss eine Mindestanzahl von Größenklassen bestimmt werden. Die Bestimmung der Größenverteilung durch Probenahme und nachfolgende Bildanalyse von TEM-Aufnahmen ist sehr aufwändig. Vor allem der geringe Kontrast der Nanopartikeln, die

Überlagerung und die Aggregation der Partikeln erschweren die Analyse. Eine hohe Anzahl von Partikeln muss ausgewertet werden, um eine statistisch relevante Größenverteilung zu erhalten.

Die Charakterisierung der Nanopartikeln kann effizienter im gasgetragenen Zustand mit Aerosolmessgeräten erfolgen, die es heute für nahezu alle Größenbereiche gibt. Im Nanometerbereich werden hierfür insbesondere Mobilitätsanalysatoren eingesetzt. Die Anwendung dieser Standardmessgeräte gelingt unter industriellen Bedingungen für Konzentrationen bis zu 10^9 cm^{-3} , wenn das Aerosol stark verdünnt wird. In Flammen und Plasmen treten jedoch Partikelanzahlkonzentrationen bis zu 10^{13} cm^{-3} auf. Für deren Analyse müssen noch höhere Verdünnungsverhältnisse und kürzere Probenahmezeiten realisiert werden, um die Verfälschung des Messergebnisses durch aerosolphysikalische Prozesse zu vermeiden.

Im Folgenden wird ein neuartiges Messgerät beschrieben, das über den derzeitigen Stand der Partikelmesstechnik hinausgeht und eine On-line-Bestimmung der Größenverteilung von Nanopartikeln in Flammen und Plasmen ermöglicht. Auf der Basis der so erhaltenen Daten können Rechenmodelle zur Beschreibung der Bildung von Nanopartikeln validiert werden.

Partikelmassenspektrometer

Die Massenspektrometrie wurde in jüngster Zeit von mehreren Gruppen zur Messung von Partikeln in Abgasen und in der Atmosphäre entwickelt [3-5]. Die kommerziell verfügbaren Geräte sind im Bereich ab 40 bis mehrere tausend Nanometer sowie für Anzahlkonzentrationen von bis zu 10^5 cm^{-3} einsatzfähig. Für die Messung von Primärpartikeln unter industriellen Bedingungen sind diese Geräte nicht geeignet.

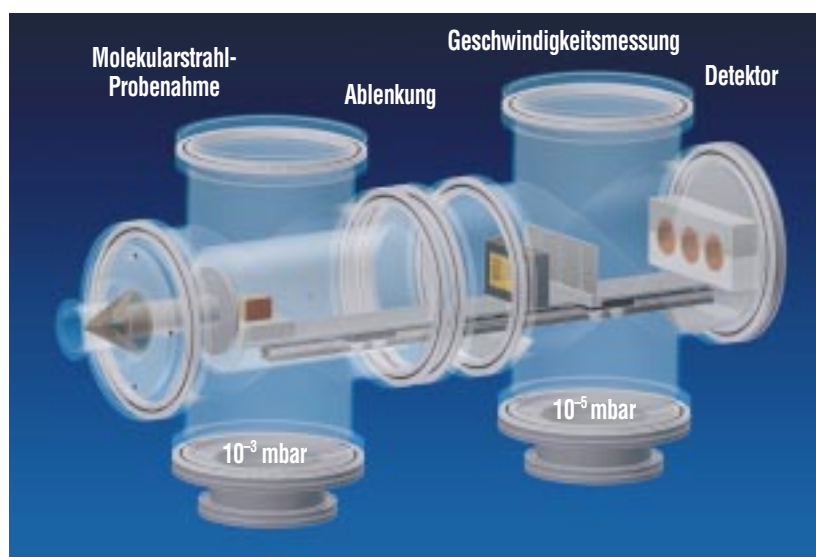


Abb. 1: Dreidimensionales Verfahrensschema des Partikelmassenspektrometers.

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) basiert auf dem ursprünglich von Hospital und Roth [6] beschriebenen und im Labor erprobten Prinzip. Um dieses Messverfahren auch unter industriellen Bedingungen einsetzen zu können, wurde hier ein neuartiges Messkonzept entwickelt mit dem Ströme bis in den Femtoampere-Bereich ($1 \text{ fA} = 10^{-15} \text{ A}$) gemessen werden können. Ein dreidimensionales Schema des Gerätes ist in Abb. 1 gezeigt.

Das Gerät ist mit einer zweistufigen Molekularstrahl-Probenahme ausgestattet, um chemische und physikalische Wechselwir-

kungen – insbesondere die Gas-Partikelwechselwirkung im Messsystem – weitgehend zu unterbinden. Der Molekularstrahl passiert in der Messkammer ein elektrisches Feld, in dem die geladenen Partikel in Abhängigkeit vom Verhältnis der Masse zu Ladung (m/z) und Geschwindigkeit abgelenkt werden. Da die Partikel im Größenbereich von 1-50 nm meist nur eine Ladung ($z = 1$) tragen, ist die Interpretation der Spektren vergleichsweise einfach. Die abgelenkten Partikel werden auf einer Metallplatte niedergeschlagen und geben ihre Ladung ab. Die Signalintensität ist proportional der Anzahl

geladener Partikel und deren Ladung. Für einfach geladene Partikel kann die Anzahlkonzentration in der Flamme aus der Signalintensität unter Berücksichtigung des Druckverhältnisses der Brennkammer zur PMS-Messkammer berechnet werden. Das Gerät ist geeignet um Nanopartikel ab einer Anzahlkonzentration von 10^9 cm^{-3} ohne zusätzliche Verdünnung der Probe zu bestimmen. Der Messbereich des PMS liegt für einfach geladene Partikel zwischen 0,3 bis 50 nm. Für kugelförmige Partikel ergibt sich der Durchmesser aus der gemessenen Masse und der Dichte der Partikel (Ruß: $\rho \approx 2 \text{ g/cm}^3$, Eisenoxid:



Abb. 2: Zur Messung der Partikelgrößenverteilung von Ruß und Metalloxiden in der Flamme wurde das Partikelmassenspektrometer auf einer Niederdruckbrennkammer installiert.

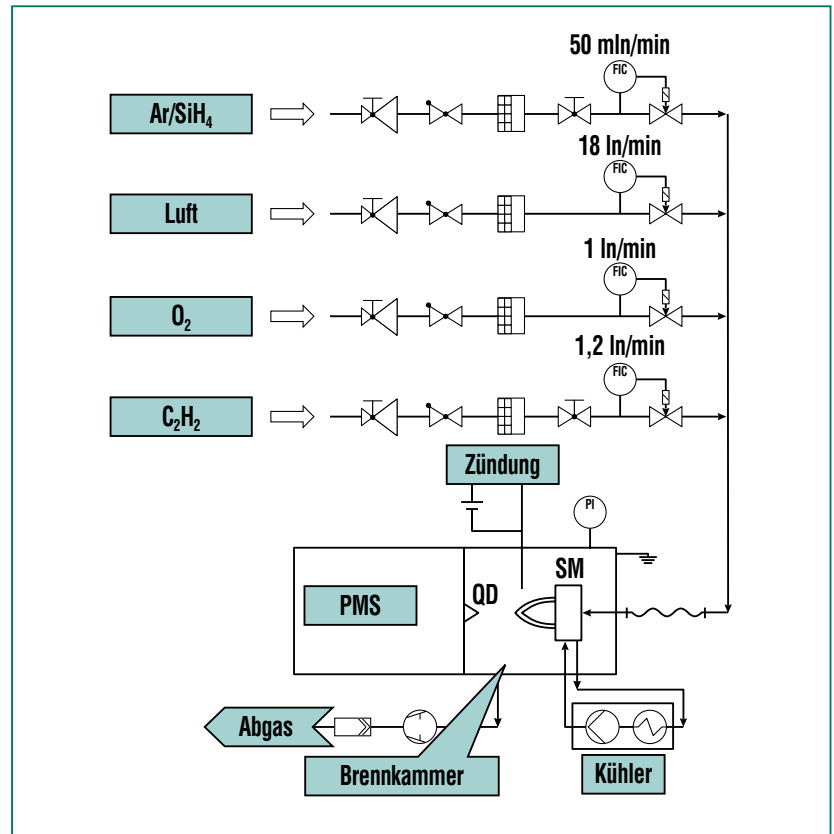


Abb. 3: Fließbild der Niederdruckbrennkammer (10-100 mbar), SM = Sintermetallfritte; PMS = Partikelmassenspektrometer mit Quarzdüse (QD).

$\rho \approx 3,9 \text{ g/cm}^3$, Siliziumdioxid: $\rho \approx 2,6 \text{ g/cm}^3$). Die Abb. 2 zeigt das auf einer Niederdruckbrennkammer installierte PMS.

Die Niederdruckbrennkammer (Abb. 3) dient zur Untersuchung der Bildungskinetik von Partikeln in Flammen. Das Brenngas – beispielsweise Acetylen/Sauerstoff und/oder eine metallorganische Verbindung – wird vor Eintritt in die Brennkammer gemischt, um die gewünschte Zusammensetzung zu erhalten. Das Gas passiert dann eine gekühlte Sintermetallfritte (Durchmesser 60 mm). Um eine laminare Strömung einzuhalten, beträgt die Gasgeschwindigkeit 38 cm/sec. Da die Flammzusammensetzung unter diesen Bedingungen nur von der Höhe über dem Brenner (HüB) abhängt, kann der Messaufwand reduziert werden. Durch Variation des Abstandes zwischen der Sintermetallfritte und der Quarzdüse des Spektrometers kann die Partikelbildungszeit eingestellt werden. Der Brenner ist in einer Vakuumkammer installiert und kann zwischen 10-100 mbar betrieben werden. Nach Zünden der Flamme mit einer Glühkerze bilden sich typische Flammenbilder aus, wie sie in der Abb. 4 gezeigt sind.

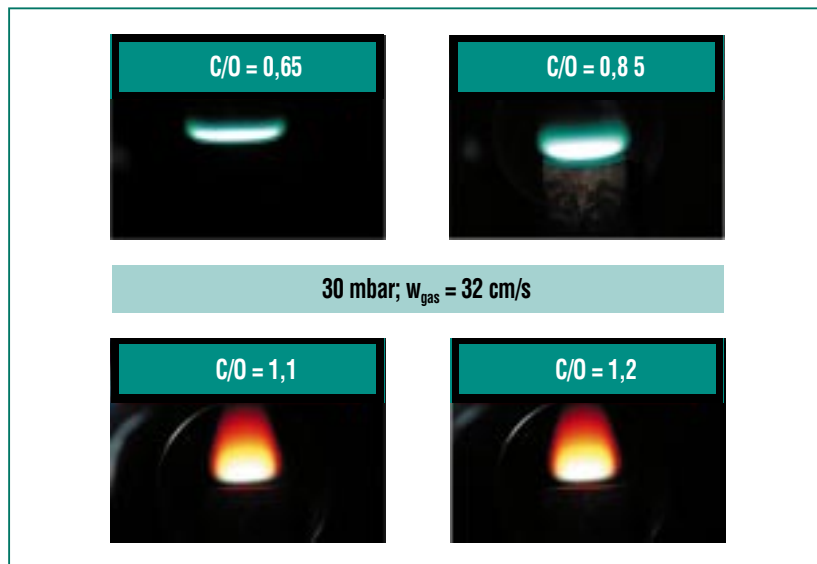


Abb. 4: Flammen in der Niederdruckbrennkammer bei verschiedenen C/O-Verhältnissen. Die Vergrößerung der Leuchtfläche mit zunehmendem Kohlenstoffüberschuss ($C/O > 1$) deutet auf die Bildung von Rußpartikeln hin.

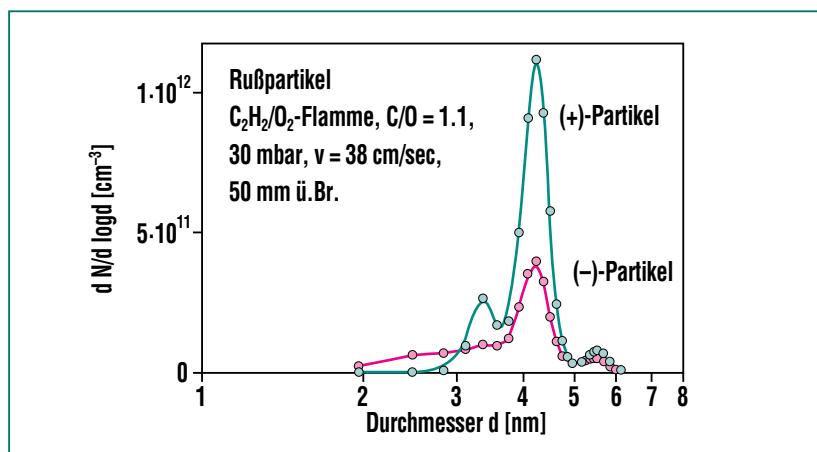


Abb. 5: Gemessene Größenverteilung von Ruß in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstofflamme.

Rußbildung und Eisenoxidpartikeln in Acetylen/Sauerstoff-Flammen

Die Bildung elektrisch geladener Rußpartikeln wurde in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstofflamme bei 30 mbar untersucht. Die Größenverteilung

der positiv und der negativ geladenen Partikeln wurde als Funktion der Höhe über dem Brenner sowie des C/O-Verhältnisses gemessen. Die Auswertung der gemessenen Signale unter der Annahme einfach geladener Partikeln zeigt Doppel- und Dreifach-Peaks (Abb. 5). Dieses Merkmal ist typisch für Rußpartikeln [7],

aber der Grund hierfür ist noch unklar und könnte auf das Auftreten mehrfach geladener Rußpartikeln zurückzuführen sein. Aus Abb. 5 ist außerdem ersichtlich, dass die positiven und die negativen Ladungen der Partikelphase nicht gleich sind und dass die Ladungsbilanz mit dem C/O-Verhältnis variiert. Erwartungsgemäß

steigt die Partikelgröße als Funktion der Höhe über dem Brenner an (Abb. 6).

Der Hauptpeak, der in Abb. 5 gezeigten Größenverteilung, hat bei 50 mm HÜB und $C/O = 1,1$ ein Maximum bei 4,3 nm. Eine unabhängige Bestimmung der Partikelgröße mittels TEM ergibt eine Partikelgröße von etwa 4,7 nm.

Wegen des schlechten Kontrasts, der auf die amorphe Struktur der Partikeln zurückgeführt werden kann und des kleinen Durchmessers ist die TEM-Analyse jedoch schwierig genauer zu interpretieren. Die Übereinstimmung der mit PMS und TEM gemessenen Partikeldurchmesser bestätigt die oben getroffene Annahme einfach geladener Partikeln.

Eisenoxid-Nanopartikeln entstehen im Niederdruckbrenner durch Zumischen von Eisenpentacarbonyl (2000 ppm) in das vorge-mischte Gas einer nichtrußenden Acetylen/Sauerstoffflamme ($C/O = 0,42$). Die Partikelbildung setzt hier erst 100 mm über dem Brenner ein. Die Abb. 7 zeigt ein Beispiel der gemessenen Größenverteilung und in Abb. 8 ist die Abhängigkeit der Fe_2O_3 -Partikelgröße von der Höhe über dem Brenner aufgetragen. Negativ geladene Partikeln werden in diesen Flammen offenbar bevorzugt gebildet. Das Vorliegen einer monomodalen Verteilung bestätigt die Annahme einer einheitlichen Partikelladung. Im Vergleich zur Rußbildung läuft die Eisenoxidbildung stark verzögert ab.

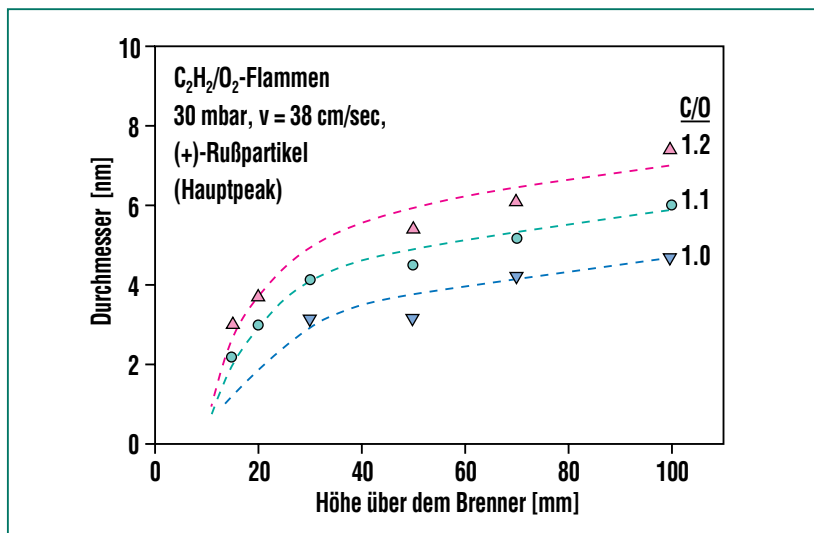


Abb. 6: Gemessene Abhängigkeit der Größe der Rußpartikeln von der Höhe über dem Brenner (Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem Maximum des Hauptpeaks in Abb. 5).

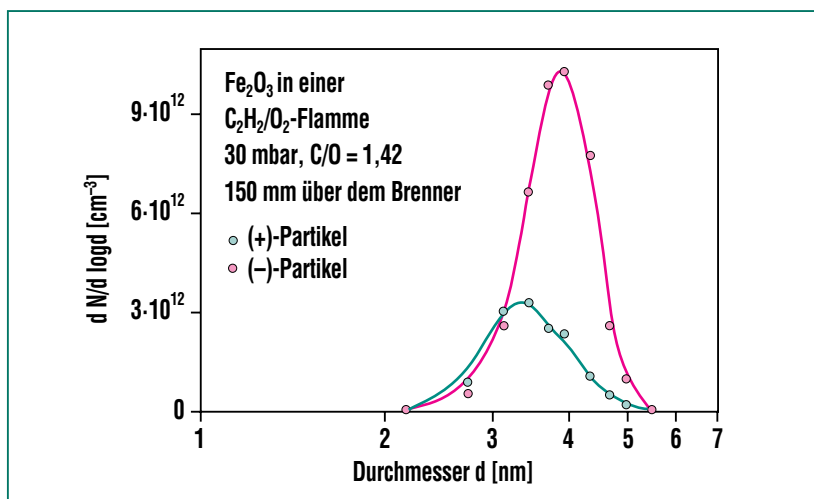


Abb. 7: Gemessene Größenverteilung von Eisenoxid in einer laminaren, vorgemischten Acetylen/Sauerstoffflamme.

Eisenoxid- und Siliziumdioxidpartikeln im Mikrowellenplasma

Neben anderen Methoden werden Mikrowellen-Plasmaverfahren zur Herstellung oxidischer Nanopartikeln eingesetzt [8]. Die Messung der in Argon/Sauerstoff-Plasma aus Silan bzw. aus Eisenpentacarbonyl erzeugten Nanopartikeln liefert die in Abb. 9 a, b gezeigten Größenverteilungen. Die Siliziumdioxidpartikeln zeigen eine relativ breite Größenverteilung, was auf ihre niedrige Kristallinität und ihre hohe Agglomerationsneigung zurückzuführen ist. Die aus der Größenverteilung berechnete Gesamtmasse der Siliziumdioxidpartikeln entspricht einem quantitativen Umsatz des eingebrachten Silans. Die mit PMS gemessene Partikelgröße der Eisenoxidpartikeln ist in exzellen-

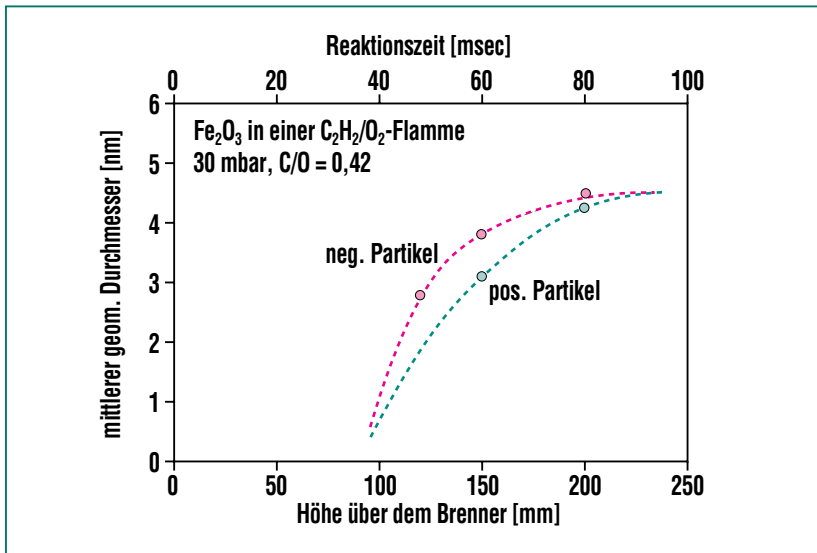


Abb. 8: Gemessene Abhängigkeit der Größe der Eisenoxidpartikeln von der Höhe über dem Brenner (untere x-Achse) beziehungsweise der Reaktionszeit (obere x-Achse). Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem Maximum des Hauptpeaks in Abb. 7.

ter Übereinstimmung mit unabhängig durchgeführten TEM-Messungen [9]. Die quantitative Massenbilanz für Siliziumdioxid und sowie die elektronenmikroskopische Messung der Fe_2O_3 -Partikeldurchmesser bestätigt wiederum die für die Auswertung getroffenen Annahmen zur Ladung der Nanopartikeln

Modellrechnungen

Um die Partikelbildung in Flammen besser zu verstehen wurde auf der Basis bereits bekannter Reaktionsmechanismen [10-12] ein Rechenmodell für die Verbrennung von Silan und Eisenpentacarbonyl entwickelt. Zur Abrundung der Reaktionsmecha-

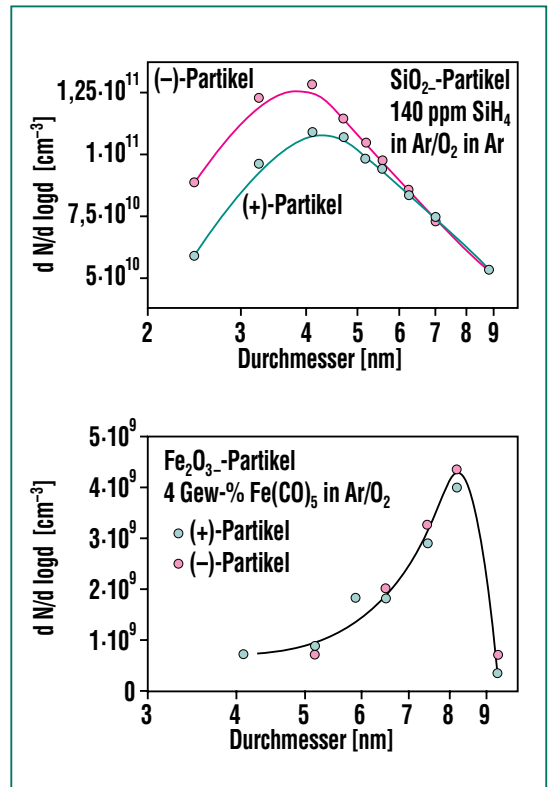


Abb. 9 a, b: Beim Mikrowellenplasmaverfahren gemessene Partikelgrößenverteilungen von Siliziumdioxid und Eisenoxidpartikeln.

nismen wurde das Modell so erweitert, dass Eisenoxid bzw. Siliziumdioxid als Produkte entstehen. Die Abb. 10 zeigt vereinfachte Mechanismen für die Partikelbildung von Eisenoxid und Siliziumdioxid in Flammen. Um den zeitlichen Verlauf der Partikelkonzentration und der Partikelgröße zu berechnen, wurde der Reaktionsmechanismus um ein einfaches monodisperses Partikelkoagulationsmodell erweitert. Die Anzahl der kleinsten Partikelkerne lässt sich dann direkt aus der Konzentration der monomeren Eisenoxid- bzw. Siliziumdioxid-spezies berechnen. Ein Primärpartikel entspricht hierbei einem Cluster von jeweils 10 Monome-

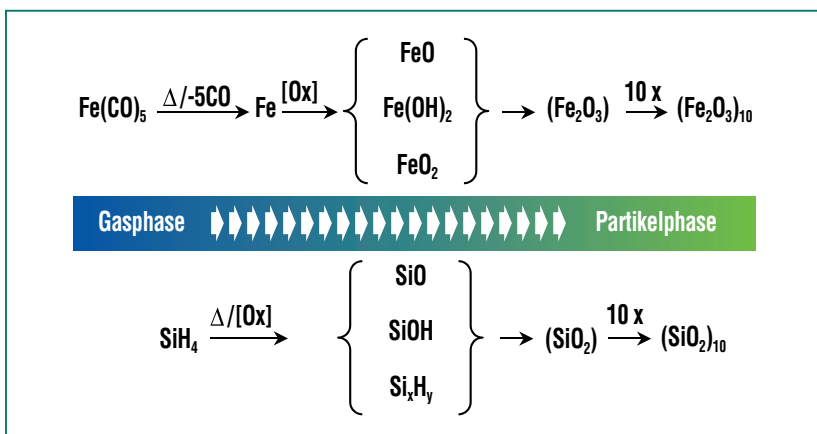


Abb. 10: Vereinfachte Reaktionsmechanismen für die Bildung von Fe_2O_3 und SiO_2 -Nanopartikeln in Flammen.

ren und hat einen Durchmesser von etwa 1 nm. Die Koagulation dieser Cluster wird durch ein „bimolekulares“ Geschwindigkeitsgesetz simuliert.

Die Bildung der Eisenoxidpartikeln aus Eisenpentacarbonyl sowie Siliziumdioxid aus Silan in halbstöchiometrischen Wasserstoff/Sauerstoffflammen, die bei 1800 K brennen, wurde zunächst mit dieser Modellrechnung untersucht und interpretiert. Die Abb. 11 zeigt die berechneten Partikelanzahlkonzentrationen und Durchmesser als Funktion der Reaktionszeit und der Höhe über dem Brenner.

Offensichtlich läuft die Bildung der Siliziumdioxid-Partikeln deutlich schneller ab als die Bildung von Eisenoxid. Das ist auf die Zersetzung des Eisenpentacarbonyls in atomares Eisen zurückzuführen, das dann relativ langsam oxidiert

wird. Im Gegensatz dazu verläuft die Oxidation des Silans direkt über Si_xH_y -Radikale, die außerordentlich schnell reagieren. Im Vergleich zu Eisenoxid bildet Siliziumdioxid relativ große Partikel, was auf den Unterschied in der Materialdichte zurückzuführen ist. Ein Vergleich dieser berechneten Daten mit Messwerten anderer Autoren [11, 13] gibt eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Zusammenfassung und Ausblick

Das Partikelmassenspektrometer (PMS) ist ein neuartiges online-Messsystem für hohe Konzentrationen geladener Nanopartikeln in Flammen, Mikrowellenplasmen und anderen Aerosolsystemen. Es erlaubt Messungen von Größenverteilungen, Massenkonzentrationen und Partikeloberflächen

bei hohen Anzahlkonzentrationen, was über den derzeitigen Stand der Technik hinausgeht. Aufgrund des kompakten Designs ist das PMS ein robustes und mobiles Instrument, das schnell an unterschiedlichste Partikelquellen in Forschung und Industrie adaptiert werden kann. Hauptanwendungsgebiete sind die Herstellung von Nanopartikeln und die Optimierung von Verbrennungsprozessen in Bezug auf die Ruß- und Schadstoffvermeidung.

Die Bildung von Rußpartikeln und von Eisenoxidpartikeln in Acetylen-Sauerstoffflammen wurde mit dem PMS untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in diesen Flammen Primärpartikeln im Größenbereich zwischen 2 bis 10 nm gebildet werden, die kontinuierlich mit zunehmender Höhe über dem Brenner anwachsen. Mit Hilfe einer Modellrechnung kann die Gasphasenchemie von Silan und von Eisenpentacarbonyl einschließlich der Partikelbildung in diesem System nachgerechnet werden. So kann die verminderte Bildungsrate des Eisenoxids in Flammen auf die langsame Oxidation der Eisenatome in den untersuchten Flammen zurückgeführt werden.

Mit der Entwicklung des Partikelmassenspektrometers und eines Modells der Gas-Partikel-Umwandlung in Flammen steht somit ein Instrumentarium zur Verfügung, das mittelfristig die Aufklärung von komplexen Partikelbildungsmechanismen in industriellen Flammen und Plasmen ermöglicht. Dieses grundlegende Verständnis wird dazu beitragen

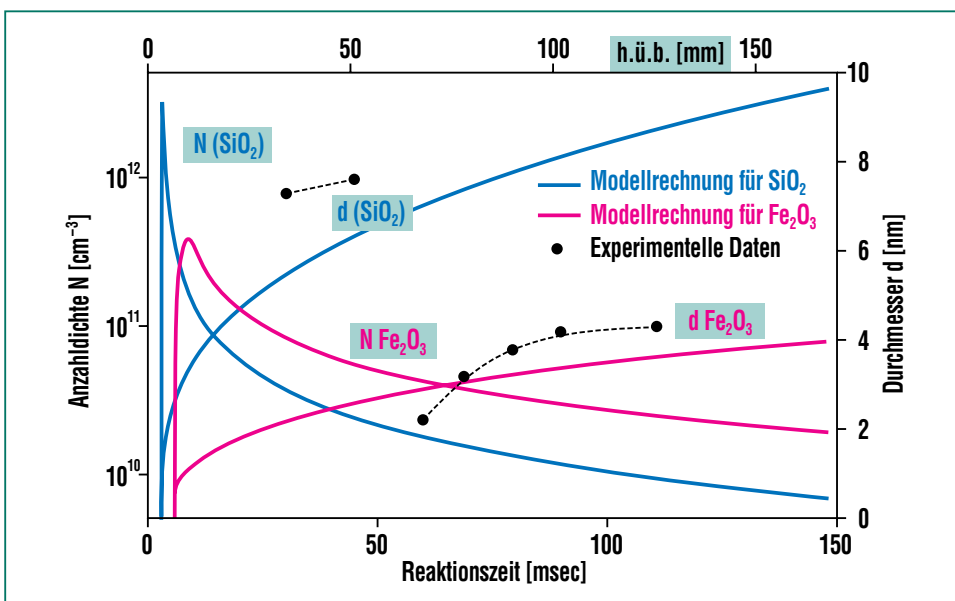


Abb. 11: Berechnete Anzahlkonzentrationen und Partikelgrößen für Siliziumdioxid und Eisenoxid in laminaren vorgemischten Wasserstoff/Sauerstoffflammen (durchgezogene Linien). Die Punkte entsprechen den experimentellen Daten [11, 13].

die Bildung von Partikeln in Flammen besser zu kontrollieren.

Danksagung

Die Autoren danken Frau Manuela Hauser, Frau Dipl.-Ing. (BA) Sonja Mülhopt, und Herrn Dipl.-

Ing. (BA) Karsten Penkuhn für ihre engagierte Mitarbeit. Wir danken Prof. P. Roth (Universität Duisburg-Essen) und seinen Mitarbeitern sowie Herrn Prof. A. v. Raaij (Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg) und Herrn Dipl.-Ing Th. Wäscher (Heidel-

berg) für die gute Zusammenarbeit bei der Auslegung und beim Aufbau des PMS. Prof. Vollath, Frau Dr. Szabo und ihren Mitarbeitern sind wir für die Unterstützung bei Messungen an der Mikrowellenplasma-Anlage des IMF3 dankbar.

Literatur

- [1] H.-R. Paur, W. Baumann, B. Becker, H. Mätzing, H. Seifert, *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe* 32, 148-157, 2000
- [2] A. Rössler, G. Skillas, S.E. Pratsinis, *Chemie in unserer Zeit* 35 (1), 32-41, 2001
- [3] E. Gard, J.E. Maxer, B.D. Morrical, T. Dienes, D.P. Fergenson, K.A. Prather, *Analytical Chemistry*, Vol 69, 4083-4091, 1997
- [4] J.T. Jayne, D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, Ch.E. Kolb, *Aerosol Science and Technology* 33, 49-70, 2000
- [5] P.J. Ziemann, P. Liu, D.B. Kittelson, P.H. McMurry, *J. Phys. Chem.* 99, 5126-5138, 1995
- [6] A. Hospital, P. Roth, "In-situ mass growth measurements of charged soot particles from low pressure flames", *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, pp.1573-1579, 1990
- [7] P. Roth, A. Hospital, "Mass growth and coagulation of soot particles in low pressure flames", *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion*, pp. 981-989, *The Combustion Institute, Pittsburgh*, 1992
- [8] D. Vollath, D.V. Szabó, "Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process – basic considerations and perspectives for scaling up" in: *Innovative Processing of Films and Nanocrystalline Powders*, K.-L. Choy (ed), *Imperial College Press, London*, 2002
- [9] C. Janzen, *Untersuchungen zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Gasphase, Dissertation, Universität Duisburg*, 2002
- [10] M.D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, G.T. Linteris, *Combustion and Flame* 116, 207-219, 1999
- [11] D. Lindackers, M.G.D. Strecker, P. Roth, C. Janzen, S.E. Pratsinis, *Combust. Sci. Technol.* 123, 287-315, 1997
- [12] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T. Murrels, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 847, 1994, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24, 1609, 1995
- [13] C. Janzen, P. Roth, *Combustion and Flame* 125, 1150-1161, 2001

Fünf Jahre NanoMat: Das Kompetenznetz für Materialien der Nanotechnologie knüpft den Kontakt zur Industrie

R. Hedderich, NanoMat

Einleitung

NanoMat ist ein überregionales Netzwerk für Materialien der Nanotechnologie und wurde 1999 gegründet. Forschungsgegenstand der Nanotechnologie sind Materialien oder Bauelemente, deren charakteristische Längenskala im Bereich unter 100 Nanometer liegt. Eine solche Nanostruktur kann beispielsweise entstehen, wenn man die Kristallgröße von Polykristallen oder die Dicke von Multilagenschichtstrukturen auf wenige Nanometer reduziert. Diese Reduktion führt zu neuartigen Eigenschaften, die für eine Vielzahl von technischen Anwendungen höchst attraktiv

sind. NanoMat hat einen unverwechselbaren thematischen Fokus über alle Stufen der Wertschöpfung. Die NanoMat-Partner verfügen über Grundlagenforschung an Universitäten und Forschungseinrichtungen, angewandte Forschung in Fraunhofer Instituten und Firmen, regionale Technologieparks und Technologiezentren, die ein Hort für junge, nanotechnologisch orientierte Unternehmen sind. Jeder NanoMat-Partner ist ein wichtiger regionaler Knoten, der sein Umfeld befruchtet und gleichzeitig von diesem Umfeld profitiert. NanoMat gehört zu den Kompetenznetzen des BMBF (www.kompetenznetze.de).

Ziele von NanoMat

Innerhalb des Netzwerks NanoMat werden die Kompetenzen der Kooperationspartner gebündelt und weiterentwickelt, so dass Projekte interdisziplinär, von der Vorlauforschung bis zum Transfer in wirtschaftlich verwertbare Ergebnisse, durchgeführt werden können. Die im Netzwerk zusammengeschlossenen Partner verfügen über eine hohe wissenschaftliche und technologische Leistungsfähigkeit. Dies belegen auch zahlreiche Preise und wissenschaftlichen Auszeichnungen. Darüber hinaus sind die NanoMat-Partner an insgesamt 71 Patenten und 19 Lizenzen sowie 88 laufenden Kooperationsverträgen mit der Industrie im Bereich der Nanotechnologie beteiligt. Ein Ziel von NanoMat ist es, innovationsfreundliche Rahmenbedingungen für den Transfer von Forschungsergebnissen zu gewährleisten. Es gibt bereits neun Spin Offs, jeweils zwei von der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht, vom Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung (ISC) Würzburg und von der Universität Bremen (IMSAS), jeweils eines von der Universitäten Essen-Duisburg und RWTH Aachen sowie vom Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung in Bremen.

NanoMat bietet die Möglichkeit, interdisziplinär und institutsübergreifend zusammen zu arbeiten und dabei zu neuen, unerwarteten Lösungen und Erkenntnissen zu gelangen. Die Begeisterung, über ganz neue Ansätze nachzudenken und sich mit den Netz-

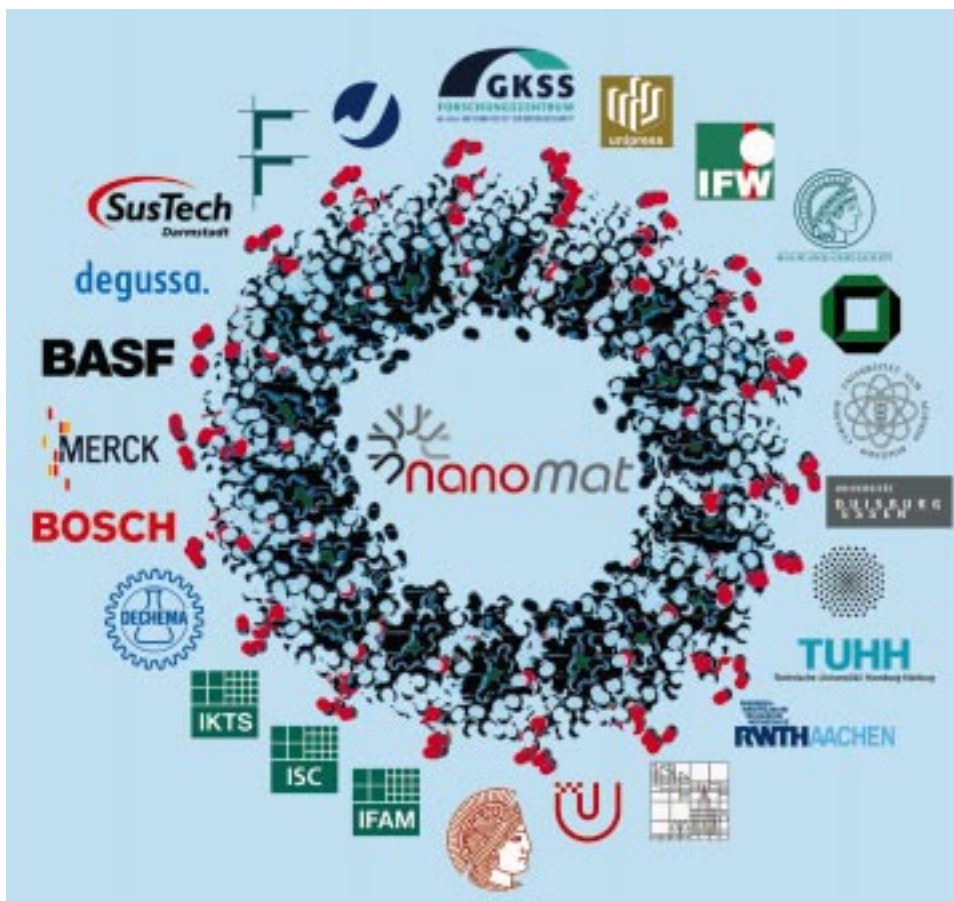


Abb. 1: Die Partner von NanoMat.

werkkollegen auszutauschen, macht das Flair von NanoMat aus und fördert die Innovationsdynamik.

Organisation und Mitglieder

Der NanoMat-Rahmenvertrag regelt die Rechte und Pflichten der Partner. Die Geschäftsführerin Dr. Regine Hedderich ist für NanoMat verantwortlich. Sie wird von Dr. Michael Harms (Marketing), Dr. Susan Anson (EU-Projekte), Regina Schmidt (Sekretariat) und durch die Sprecher der NanoMat-Partner unterstützt. Alle Mitarbeiter der NanoMat-Geschäftsstelle stehen zur Hälfte ihrer Arbeitszeit für NanoMat zur Verfügung. Die effektive und leistungsstarke Infrastruktur im Forschungszentrum gewährleistet eine schnelle und präzise Projektabwicklung.

Zu den NanoMat-Partnern gehören (siehe Abb. 1):

- BASF AG,
- DECHEMA e.V.,
- Degussa AG Forschungszentrum Jülich GmbH,
- Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,
- Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung IFAM,
- Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe IKTS,
- Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC,
- GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH,

- Hochdruckforschungszentrum der Polnischen Akademie der Wissenschaften,
- Institut für Festkörper- und Werkstoff-Forschung Dresden,
- Max-Planck-Institut für Metallforschung,
- Merck KGaA Darmstadt,
- Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen,
- Robert Bosch GmbH,
- SusTech GmbH & Co KG,
- Technische Universität Darmstadt,
- Technische Universität Hamburg-Harburg,
- Universität Bremen (IMSAS),
- Universität Duisburg-Essen,
- Universität Karlsruhe (TH),
- Universität Konstanz,
- Universität Stuttgart,
- Universität Ulm.

NanoMat-Aktivitäten

Die „NanoMat-Szene“ ist eine öffentliche Veranstaltung, die jedes Jahr im April im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt wird. Sie bietet zusätzlich zu Fachvorträgen und Laborbesichtigungen eine Kommunikationsplattform für die Nanoszene. Die 5. NanoMat-Szene war ein Jubiläum mit großer Gala. Begonnen wurde am Morgen mit einem exzellenten Vortragsprogramm in der Aula des Forschungszentrums. Fit für Innovationen – unter dieser Rubrik erlaubte Dr. Andreas Gutsch einen Einblick in die

strategischen Planungen der Creavis AG (Degussa AG). In einem so genannten Science-Business-Center werden Mitarbeiter der Degussa, Wissenschaftler aus internationalen Forschungseinrichtungen und Kunden der Degussa unter einem Dach zusammenarbeiten.

Den besonderen Reiz der NanoMat-Szene macht die Kombination von Vorträgen aus Industrie und Forschungseinrichtungen aus.

Dr. Dominik Kramer, Institut für Nanotechnologie des Forschungszentrums (INT) berichtete von nanoporösen Metallen, die elektrische in mechanische Energie umwandeln. Die als „Muskeln aus Metall“ bekannt gewordenen Strukturen besitzen z. B. ein hohes Anwendungspotential für mikroskopische Ventile. Dr. Ralph Krupke erläuterte das am INT entwickelte Verfahren zur Trennung von metallischen und halbleitenden Kohlenstoff-Nanoröhren, das als Durchbruch zu ihrer Nutzbarmachung gilt. Für die Merck KGaA berichtete Dr. Bernhard Rieger über die Herstellung von Flüssigkristallen für Flachbildschirme. In seinem Vortrag über die Risiken und Chancen der Nanotechnologie wies Dr. Stephan Altmann von der BASF AG auf die Verpflichtung der Industrie hin, die gesundheitlichen Auswirkungen von Nanopartikeln zu untersuchen. Die Präsentation von Prof. Wolfgang Heckl mit dem Thema: „Molecular Self-Assembly – A Key Technology in Nanoscience and Templating“ stellte den gelungenen Schluss des wissenschaftlichen Teils der diesjährigen Szene dar, für die mit

über 150 Teilnehmern ein neuer Rekord aufgestellt wurde.

Wie erfolgreiche Kooperation zwischen NanoMat-Partnern aussehen kann, zeigen die von Dr. Stefan Walheim (INT) entwickelten Nano-Antireflexschichten. Ausgangspunkt war die Dissertation „Micrometer and Sub-Micrometer Structure Formation of Phase Separating Polymer Films“ (<http://www.ub.uni-konstanz.de/kops/volltexte/2000/552/>) an der Universität Konstanz, dann folgte die Veröffentlichung in Science (1999, Band 283, Seite 520-522) und die Weiterentwicklung im Institut für Nanotechnologie im Forschungszentrum Karlsruhe.

Bis zur erfolgreichen technischen Umsetzung einer Idee ist es oft ein langer und mühsamer Weg. Bei den nanoporösen Polymerfilmen nutzt man die Interferenz von Licht an dünnen Schichten (Abb. 3, 4 und 5). Eine optimale Entspiegelung von Glas sollte einen Brechungsindex $n = 1,22$ haben. Herkömmliche Materialien mit Brechungsindizes $n < 1,3$ sind jedoch nicht bekannt. Das



Abb. 2: Die weltweit erste Uhr mit Antireflexwasserzeichen. Das Verfahren basiert auf einer gemusterten nanoporösen Antireflexschicht auf der Innenseite des Uhrglases.

von Stefan Walheim entwickelte Verfahren macht es möglich Schichten mit dem geforderten Wert herzustellen. Die Transmission einer unbeschichteten Glasplatte beträgt etwa 92%. Beschichtet man beide Oberflächen

mit den nanoporösen Filmen so werden 99% des sichtbaren Lichts durchgelassen. Mit dem Grad der Porosität kann der effektive Brechungsindex sehr leicht in einem Bereich von 1,05-1,6 eingestellt werden. Durch die

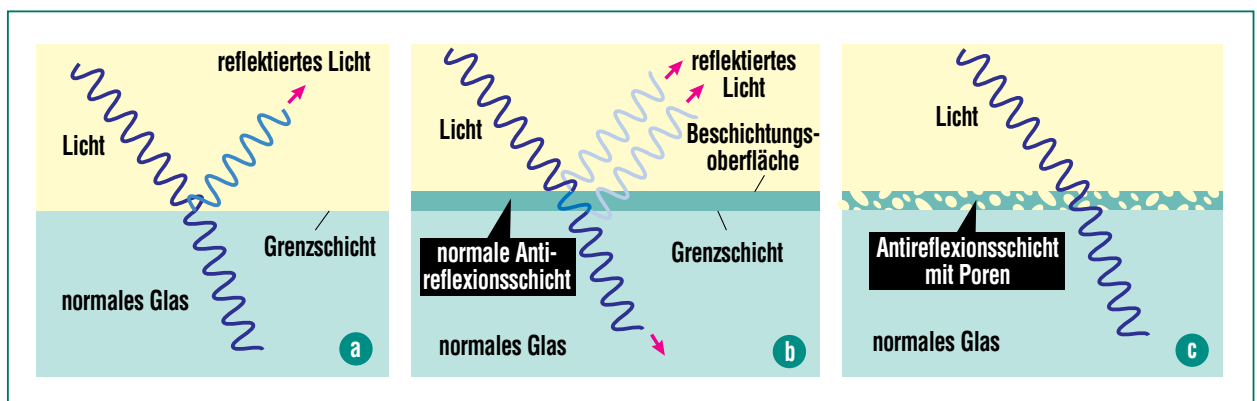


Abb. 3: a) Etwa 4% des einfallenden Lichts werden an einer Glasoberfläche reflektiert. Die Reflexion beruht auf der abrupten Änderung des Brechungsindex (n) an der Grenzfläche zweier Medien. b) Mit einer Beschichtung unter $n < 1,52$ kann die Reflexion vermieden werden. c) Erst mit einer Beschichtung mit $n = 1,22$ kann die Reflexion (für eine Wellenlänge) vollständig unterdrückt werden.

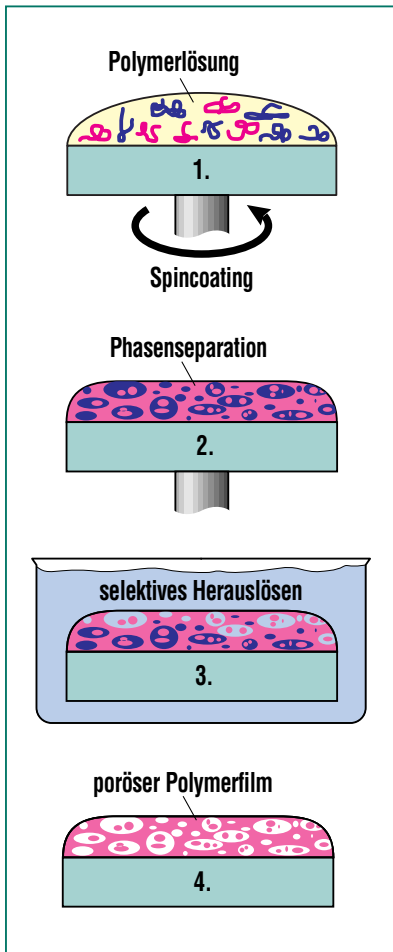


Abb. 4: Schematische Darstellung des Herstellungsprozesses, beispielsweise beim Spincoating.



Abb 6: Links entspiegeltes Uhrenglas mit dem neuartigen Antireflexwasserzeichen. Nur das LOGO reflektiert wie die zum Vergleich nicht entspiegelte Uhr rechts.

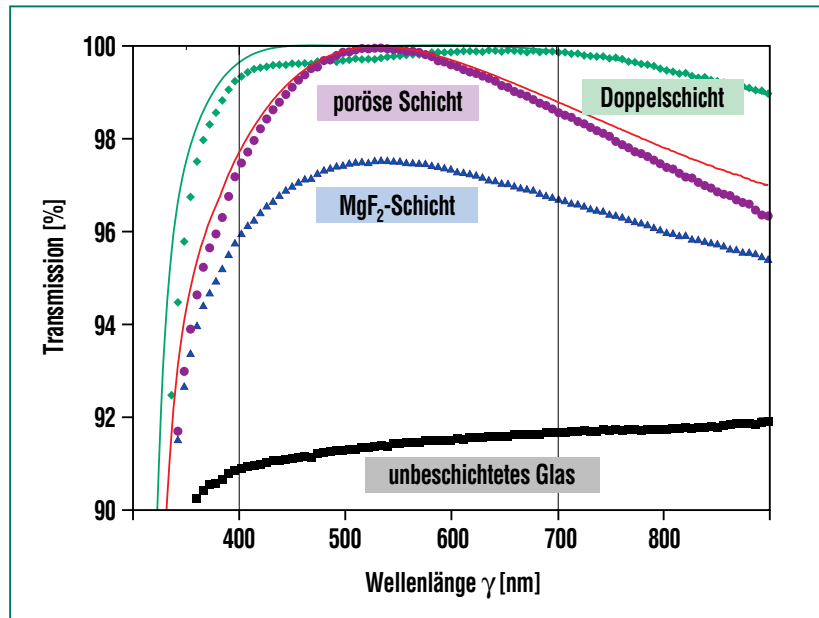


Abb. 5: Transmission einer beidseitig beschichteten Weißglasplatte: Eine einfache MgF₂-Beschichtung (blau) zeigt eine deutlich höhere Restreflexion als die neuartige Polymerbeschichtung (violett). Kombiniert man eine MgF₂-Schicht mit einer Polymerschicht mit $n = 1,44$, so kann eine Transmission von 99,7% erreicht werden (grün, gemittelt von 400-700nm). Die durchgezogenen Linien sind berechnet.

Bereitstellung von Schichten mit derart niedrigem Brechungsindex können Vergütungen mit extrem hoher Bandbreite und gleichzeitig hoher Transmission erzielt werden.

Das Anwendungsspektrum der Antireflexschichten ist breit gefächert und reicht von Abdeckungen für Solarkollektoren bis zur Entspiegelung von Uhren gläsern (Abb. 2).

Das Besondere bei der Entspiegelung von Gläsern ist, dass gleichzeitig ein Logo erzeugt werden kann, zum Beispiel das NanoMat-Logo als „Wasserzeichen“ auf dem Uhrglas, das nur in einem bestimmten Blickwinkel gesehen werden kann (Abb. 6).

Dienstleistungen

NanoMat bietet folgende Dienstleistungen an:

- Koordinierung der Forschung
- Internationale Aktivitäten
- Aus- und Weiterbildung
- Beratung und Projektmanagement
- Technologietransfer
- Unternehmensgründungsinitiativen
- Tagungen und Seminare
- Messen und Ausstellungen
- Öffentlichkeitsarbeit

Aus der Fülle der Dienstleistungen sollen die Aus- und Weiterbil-

derung und der Bereich Tagungen und Seminare näher vorgestellt werden.

Aus- und Weiterbildung

Im Bereich der Lehre werden Vorlesungs-, Seminar-, Diploman- und Doktorandenbetreuung in den Fachbereichen Physik, Chemie, Ingenieurwissenschaften von NanoMat-Mitgliedern der Universitäten Aachen, Darmstadt, Essen, Hamburg-Harburg, Karlsruhe, Konstanz, Saarbrücken, Straßburg, Stuttgart und Ulm angeboten.

Das Förderprogramm der Nachwuchswissenschaftler „Nanotechnologie“ des BMBF, das die Forschungsministerin Edelgard Bulmahn zur NanoDE 2002 in Bonn ausgerufen hatte, trägt erste Früchte. Der Projektträger Jülich und NanoMat veranstalteten das Networking Treffen der Nano-Nachwuchswissenschaftler am 22. November 2004 in Karlsruhe mit dem Ziel, wichtige Informationsimpulse in Richtung Verwertung und Ausgründung zu geben und die Vernetzung unter den Forschern zu fördern. Während der Begrüßung und Eröffnung sprach MinDir Dr. Stöffler (BMBF) voller Stolz und Zuversicht von den jungen Nanologen. Prof. Popp (Vorstandsvorsitzender des Forschungszentrums Karlsruhe) zeigte die Bedeutung von Exzellenzgruppen für den deutschen Forschungsstandort auf.

Im ersten Block der NanoMat-Akademie gab es Denkanstöße in Richtung Verwertung und Ausgründung: Dr. Andreas Gutsch sprach über das Thema: „Vom Laborversuch zum Produkt –

Strategien für ein Business Development“. Seine Erfahrungen als Gründer gab Dr. Gebel, nanoparc GmbH preis. Er hob hervor, wie wichtig der erste Kunde für eine Neugründung ist. Danach beleuchtete Dr. Lamprecht, AdAstra GmbH, die finanzielle Unterstützung durch Risikokapital – Potenziale in Deutschland. Patentanwalt Dr. Lang verwies auf die Notwendigkeit, vorhandenes Wissen zu schützen, und erklärte welche Chancen, Tricks und Fallstricke mit Schutzrechten verbunden seien. Den Reigen der Akademie beendete der Vortrag „Verwertung – Strategien für die Vermarktung“ von Dr. Stumpf, Transmit GmbH.

Im Block 2 stellten die Gruppenleiter sich und Ihre Arbeit vor. Der Projektträger in Jülich und NanoMat werden die Nano-Nachwuchswissenschaftler auch zukünftig begleiten.

Messen und Tagungen

Mitglieder des Netzwerks NanoMat organisieren wichtige internationale Konferenzen und arbeiten in Programmkomitees mit (MRS, Nano2004, EUROMAT, Nanofair). Der deutsch-israelische Workshop im Februar 2002 und der deutsch-chinesische Workshop im August 2002 wurden erfolgreich im Forschungszentrum Karlsruhe durchgeführt.

Die Konferenz NanoDE in Bonn im Mai 2002, initiiert durch das BMBF, wurde von NanoMat organisiert. Sie diente zur Standortbestimmung der Nanotechnologischen Forschung in Deutschland und zur strategischen Ausrichtung der zukünftigen bundes-

staatlichen Forschungsförderung. Das Netzwerk NanoMat gestaltete das Themenforum 5 „Materialien der Nanotechnologie“ im großen Plenarsaal.

Die Nano2004 / NanoDE (20.-24. Juni) war mit über 1.000 Teilnehmer aus 48 Ländern eine der bedeutendsten wissenschaftlichen Veranstaltungen zum Thema Nanotechnologie weltweit. An vier Tagen wurden in zehn Plenarvorträgen, 119 Vorträgen und 521 Postern die neuesten Ergebnisse im stilvollen Ambiente des Kurhauses Wiesbaden präsentiert. Die Organisation hatte die DECHEMA übernommen – seit Mitte des Jahres auch Mitglied bei NanoMat. Die Partner von NanoMat waren entscheidend in der Ausarbeitung des Programms engagiert. Prof. Horst Hahn (INT) und Prof. Rüdiger Bormann (GKSS) hatten den Vorsitz übernommen. Zwölf weitere NanoMat-Sprecher beteiligten sich aktiv im Wissenschaftskomitee der Nano2004, darunter aus der Industrie Dr. Andreas Gutsch (Degussa AG), Dr. Ralf Anselmann (Degussa AG, vormals Merck KGaA), Dr. Rüdiger Iden (BASF AG), Dr. Tilo Weiß (Sustech Darmstadt) und Prof. Werner Grünwald (Bosch AG).

Das Programm der Session „Chances and Risks of Nanomaterials“ am Mittwoch Nachmittag wurde komplett von NanoMat gestaltet, da hier die Kompetenz in Nanomaterialforschung, Toxikologie und Technikfolgenabschätzung gebündelt wird. Passend dazu fand eine Podiumsdiskussion zum selben Thema statt, u.a. mit Dr. Doug Parr von Greenpeace.

Das Netzwerk NanoMat ist aktiv im DECHEMA-Arbeitskreis „Responsible Production and Use of Nanoparticles“ und veranstaltete die Workshopreihe NanoVision, im Dezember 2004 mit dem Thema „Maßgeschneiderte Nanopartikel am Arbeitsplatz“. NanoMat sieht seine Aufgabe darin, zwischen Wirtschaft und Wissenschaft Lösungsmöglichkeiten für die offenen Fragen zu vermitteln.

Die Nanofair (neue Ideen für die Industrie) wurde nach dem Auftakt in Straßburg 2002 und der Fortsetzung 2003 in Dresden im Jahr 2004 erfolgreich in Karlsruhe mit einem neuen Teilnehmerrekord fortgesetzt. 385 Teilnehmer aus 25 Ländern trafen sich im Kongresszentrum, um Fachvorträge in den Rubriken Nanomaterialien, Nanoelektronik, Nano-Mikro-Interfaces, Optik, Automotive und Life Sciences zu verfolgen.

Die Gestaltung des wissenschaftlichen Programms lag federführend bei NanoMat. Prof. Horst Hahn (INT) z.B. stellte in seinem Einführungsvortrag die Anwendungsmöglichkeiten von Nanomaterialien dar. Eine bemerkenswerte Aufwertung erfuhr die Nanofair durch die Einbeziehung der Gewinner des Nachwuchswettbewerbes „Nanotechnologie“. Ergänzt wurde das Symposium durch eine technische Ausstellung. Der gemeinsame Auftritt der bundesweiten Nano-Kompetenznetze wurde von der Geschäftsstelle NanoMat organisiert. Das Steinbeis Europa-Zentrum nutzte die Chance, für das EU-Projekt Nanoroad SME, an dem auch NanoMat aktiv beteiligt ist, eine Umfrage an Unternehmen bezüglich des zukünftigen

nanotechnologischen Bedarfs durchzuführen.

Da sich das Konzept der „Nanofair“ bewährt hat und sich die Teilnehmerzahlen seit der ersten Konferenz verdoppelt haben, soll die Reihe auf jeden Fall 2005 fortgesetzt werden.

Ausblick

Im weltweiten Vergleich ist Deutschland ein hervorragender Standort für die Nanotechnologie und wettbewerbsfähig. Exzellente Grundlagenforschung, gepaart mit anwendungsorientierter Forschung und dem Potential für maßgeschneiderte Produkteigenschaften, sind Kriterien für internationale Attraktivität. NanoMat hat international bereits einen guten Ruf. Das belegen die vielen Wissenschaftspreise und die zahlreichen Bitten um Aufnahme in das NanoMat-Netzwerk. NanoMat kooperiert bereits mit europäischen Netzwerken sowie mit INTAS 99-1216 (Stuttgart, St. Petersburg, Chernogolovka, Tomsk, Ufa, Barcelona, Belfort), weiter mit Tsukuba (Japan), der Qinghua University, der Beijing University und der Chinese Academy of Sciences in Beijing und Shenyang (China).

Das Netzwerk NanoMat ist auch im Lenkungsausschuss des Kompetenzfeldes Nanotechnologie des VDI vertreten, das u. a. als Berater und Ansprechpartner der Politik neue Forschungsrichtungen definiert, um die Technologieentwicklung zu steuern. Pressemitteilungen, Webseiten, Ausstellungen und Messen werden von der Geschäftsstelle im Forschungszentrum Karlsruhe für

das gesamte Netzwerk vorbereitet. In der Zeitschrift „Photonik“ gibt es in der Rubrik Nanotechnik regelmäßig Beiträge von NanoMat.

Fragestellungen der aktuellen Standortdiskussion und die Beiträge, die durch die Nanotechnologie geleistet werden können, werden von NanoMat verstärkt aufgegriffen werden, um sie in der Öffentlichkeit transdisziplinär zu erörtern. NanoMat wird Rundfunk- und Fernsehinterviews, Pressekonferenzen, Besucherführungen, Lehrerfortbildung und Schülerseminare sowie Vorträge in Volkshochschulen organisieren.