

Kohlenstoff-Nanoröhren: Bausteine der Mikroelektronik von Morgen?

In der Euphorie über die Nanotechnologie ist auch viel von Kohlenstoff-Nanoröhren die Rede. Die Erwartungen, die sich mit diesen Molekülen verbinden, basieren auf ihren nahezu unübertroffenen mechanischen und elektronischen Eigenschaften. Diese legen Anwendungen als hochstabile Stromleiter oder der Siliciumtechnologie überlegene Transistoren nahe. Doch wie weit ist der Weg zur Mikroelektronik auf Kohlenstoffbasis wirklich?

◆ Als Sumio Iijima vom japanischen Elektronikkonzern NEC im Jahr 1991 seine elektronenmikroskopische Beobachtung von graphitischen Kohlenstoff-Nanoröhren (Abbildung 1) in *Nature* veröffentlichte,¹⁾ war dies die Geburtsstunde eines neuen Forschungsgebiets und der Auslöser für eine ganze Flut wissenschaftlicher Aktivitäten. Mit einem bislang ungebremst exponentiellen Wachstum und 2300 Publikationen allein im Jahr 2003 ist die Nanorohrforschung mittlerweile eines der dynamischsten und umfangreichsten Teilgebiete der Materialwissenschaften überhaupt (Abbildung 2). Was jedoch bringt immer mehr Wissenschaftler dazu, ihre Kreativität und Ressourcen auf dieses hart umkämpfte Forschungsfeld zu lenken?

Röhren mit nicht alltäglichen Eigenschaften

◆ Iijima fand im Ruß seines Fullerengenerators unter bestimmten Reaktionsbedingungen röhrenartige Gebilde von nur wenigen 10 Nanometern Durchmesser, aber bis zu einigen Mikrometern Länge. Im Titel der Originalpublikation bezeichnete er diese als „helical microtubules of graphitic carbon“.¹⁾ Sie bestanden aus mehreren konzentrischen Graphit-

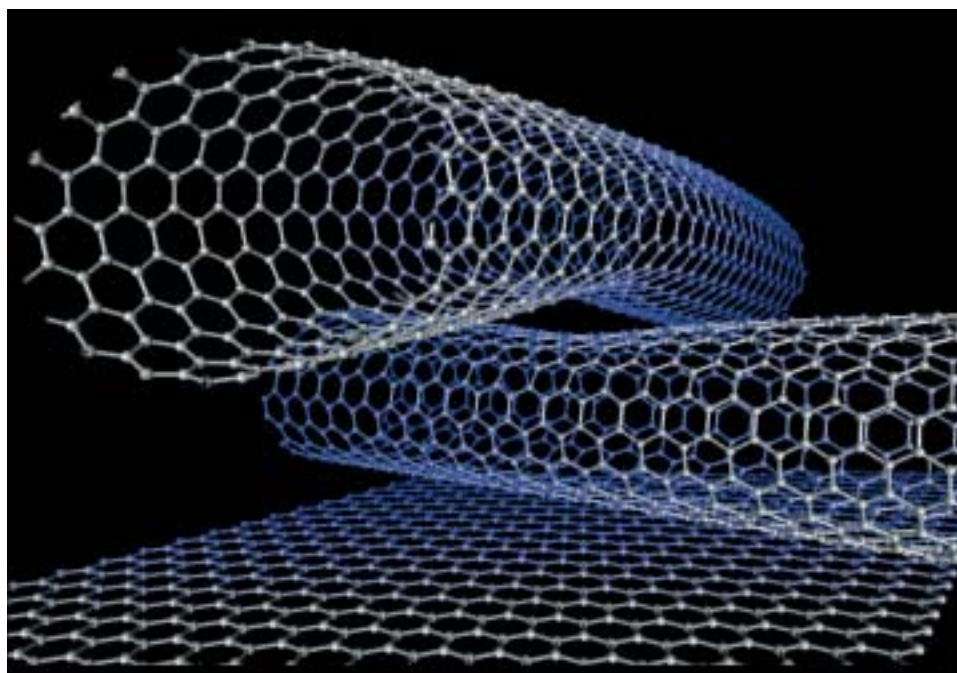


Abb. 1. Kontakt zwischen metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren. Solche Röhren könnten Transistoren der Zukunft verdrahten und mit elektrischer Spannung versorgen. Die Abbildung visualisiert das Ergebnis einer Molekülmechanikrechnung, durch welche die Kräfte zwischen Nanoröhren bestimmt werden sollten, die sich auf einer Oberfläche überlappen.

röhren, und bald kam für sie die Bezeichnung „Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren“ (Multi-Wall Carbon Nanotubes, MWNTs) auf. Das Jahr 1991 gilt daher bei vielen auch als Geburtsstunde der Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes, CNTs), obwohl ähnliche, jedoch strukturell

weniger geordnete CNTs bereits seit Anfang der 80er Jahre bekannt waren.

Für den eigentlichen Durchbruch sorgte vermutlich erst der zwei Jahre später folgende Bericht von Iijima und Ichihashi über einwandige CNTs von nur etwa einem Nanometer Durchmesser²⁾ (Single-Wall Carbon Nanotu-

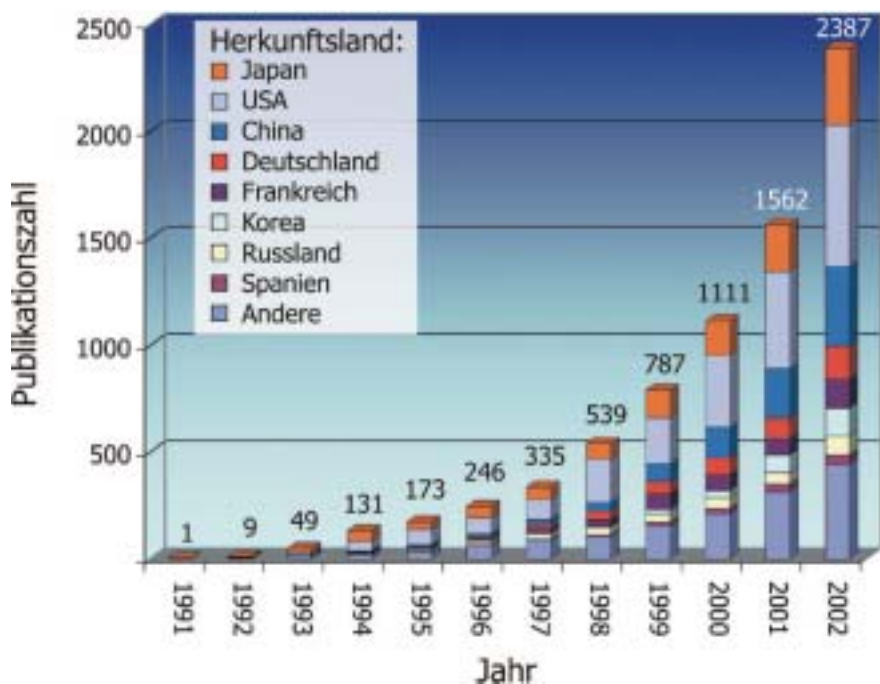


Abb. 2. Das wachsende Interesse an Kohlenstoff-Nanoröhren spiegelt sich in einer bislang ungebremst exponentiell wachsenden Publikationszahl wider. (Quelle: Institute of Scientific Information; Suchwort: nanotub*; aufgeschlüsselt nach Ländern)

bes, SWNTs) und deren gezielte katalytische Herstellung³⁾ sowie ihre ab 1996 mit einer Optimierung der Synthese einhergehende größere Verfügbarkeit.⁴⁾ Als bald ließen theoretische Vorhersagen über fast sagenhafte Eigenschaften dieser scheinbar strukturell perfekten Moleküle die Fachwelt aufhorchen und beflügelten die Phantasie vieler. Zu den herausragenden Eigenschaften der CNTs

zählen z. B. ihre mechanische Zugfestigkeit und Steifheit von etwa 40 GPa bzw. 1 TPa (20- bzw. 5-mal höher als die von Stahl). Dazu kommt die Möglichkeit, halbleitende wie auch metallische CNTs synthetisieren zu können.^{5,6)}

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften einzelner CNTs mussten jedoch zunächst Methoden entwickelt werden, um Na-

◆ Kohlenstoff-Nanoröhren: metallisch oder halbleitend?

Das Vorkommen halbleitender oder metallischer Röhren lässt sich durch Analogie zur Schwingung linearer Ketten erklären. Fragen wir z. B. nach allen Ketten, die eine bestimmte Eigenschwingung gemeinsam haben, wie die Grundschwingung einer Musterkette, so gehören dazu all jene, deren Länge ein ganzzahliges Vielfaches der Musterkettenlänge ist. In den Nanoröhren entsprechen die schwingenden Ketten den Elektronenwellenfunktionen in unterschiedlichen Rohrtypen und die „Grundfrequenz“ der Musterkette sei mit der Fermi-Energie, bei wel-

cher Elektronen zum Stromfluss beitragen, assoziiert. Bei den CNTs findet man, dass sie nur dann metallisch, also „Grundfrequenzträger“ sind, wenn $(n-m)$ gleich Null oder ein ganzzahliges Vielfaches von drei ist. Das Indicespaar (n,m) definiert hierbei die geometrische Struktur der Röhren. Letztere ist durch den für die Konstruktion der Röhren verwendeten chiralen Vektor $C_h = na_1 + ma_2$ – einer Linearkombination der Basisvektoren des Graphitgitters a_1 und a_2 – gegeben (vgl. Abbildung 3). Bei einer rein statistischen Mischung erwartet man daher ein Drittel metallische und zwei Drittel halbleitende CNTs.

nanoröhren mit Metallleiterbahnen oder Drähten elektrisch zu kontaktieren. Gezielt gelang dies zunächst z. B. durch Manipulation einzelner Röhren mit dem Kraftmikroskop⁷⁾ oder durch Metallabscheidung aus fokussierten Ionenstrahlen.⁸⁾ Auch die ungezielte Ablagerung aus Dispersionen auf lithographisch strukturierten Oberflächen ließ sich, Geduld und Glück vorausgesetzt, für elektrische Messungen an einzelnen CNTs nutzen. Allerdings befriedigte keine dieser Techniken hinsichtlich Zuverlässigkeit, Schnelligkeit oder der Reproduzierbarkeit messbarer Eigenschaften. Nichtsdestotrotz erregte eine Reihe von Experimenten beträchtliches Interesse.

So bestätigten sich schon bald Vorhersagen, denen zufolge CNTs, je nach Struktur, metallischen oder halbleitenden Charakter haben sollten (siehe Infokasten links und Abbildung 3). Die Bandlücke halbleitender CNTs ist in etwa umgekehrt proportional zu ihrem Durchmesser und beträgt bei einem SWNT-typischen Wert von 1 nm etwa 1 eV.⁹⁾ Prinzipiell erlaubt dies, CNTs mit konfektionierter Bandlücke zwischen etwa 0,5 eV und 2 eV herzustellen.

Molekulare Quantendrähte und Transistoren

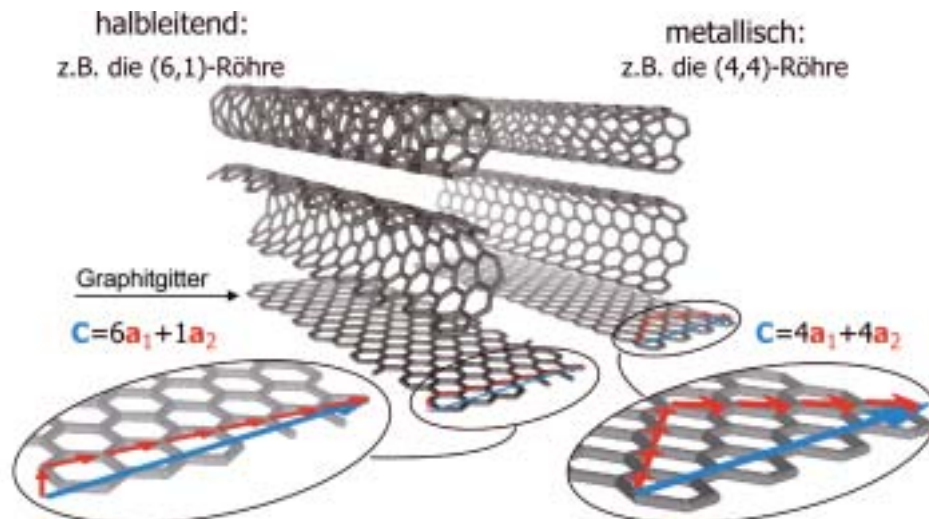
◆ Schon frühe Untersuchungen zeigten, dass metallische Nanoröhren einem Stromfluss von bis zu 10^9 A·cm⁻² schadlos standhalten können. Diese Stabilität stellt alle bekannten konventionellen Metalldrähte in den Schatten und übersteigt kritische Stromdichten in Kupfer um etwa das Hundertfache. Dies lässt sich teilweise auf die überaus schwache Kopplung von Leitungselektronen an Gitterschwingungen zurückführen.¹⁰⁾ Elektronen können sich daher bis zu 10 µm praktisch störungsfrei durch CNTs bewegen, bevor sie an Gitteratomen gestreut werden und diese aufheizen. Ladungstransport über solche Distanzen findet daher ballistisch, also nahezu verlustfrei statt. Unter bestimmten Bedingungen kommt

auf dieser Längenskala auch die Quantennatur des Ladungstransportes zum Tragen und man spricht von CNTs als eindimensionalen Quantendrähten. In Kupfer, dem für Leiterbahnen in Mikroprozessoren bevorzugten Material, streuen Elektronen etwa tausendmal häufiger an Gitteratomen! Dies macht CNTs zu einem interessanten Material für hochstabile Stromverbindungen in hochintegrierten Schaltkreisen.

Auch halbleitende CNTs zeigen diese Stabilität bei hohen Stromdichten. Darüber hinaus lässt sich der Stromfluss durch halbleitende Nanoröhren – ähnlich wie in den Feldeffekttransistoren unserer PCs – durch ein elektrostatisches Potenzial an- oder ausschalten (Abbildung 4). In entsprechenden Experimenten wurden 1998 erstmals molekulare Feldeffekttransistoren realisiert,^{11,12)} was beträchtliches Aufsehen erregte und eine Welle von Forschungsaktivitäten nach sich zog. Ziel der Arbeiten ist die Aufklärung des mikroskopischen Funktionsprinzips und eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit und Leistungsfähigkeit dieser „Carbon Nanotube Field Effect Transistors“ (CNFETs).

CNFETs: Herausforderungen und Perspektiven

◆ Als kritisch für die Leistungsfähigkeit von CNFETs stellten sich insbesondere die Eigenschaften des Kontaktes zwischen Nanoröhren



und Leiterbahnen, vor allem deren Austrittsarbeiten, heraus. Dies erklärt sich aus der Tatsache, dass es sich bei CNFETs um Schottky-Barrieren-Transistoren handelt.¹³⁾ Hier entscheidet die energetische Ausrichtung von Leitungs- und Valenzbändern darüber, in welchem Umfang und in welche Richtung ein Stromfluss durch den Metall-CNT-Kontakt möglich ist. Ein weiteres Problem: Für die Produktion von CNFETs mit reproduzierbaren Eigenschaften müssen halbleitende CNTs mit möglichst identischer Bandlücke eingesetzt werden, aber kein Syntheseverfahren gewährleistet bislang die notwendige Monodispersität des CNT-Typs. Eine Kontrolle über den Charakter der kontaktierten CNTs – metallisch oder halbleitend – und eine nur halbwegs befriedigende Kontrolle hinsichtlich des CNT-Durchmessers und damit der Größe der Bandlücke halbleitender CNTs ist somit bislang nicht möglich.

In den letzten Monaten tauchten jedoch erste Berichte auf, die Fortschritte bei der Bewältigung einer der drängendsten Herausforderungen, der Trennung halbleitender und metallischer CNTs aus SWNT-Lösungen oder Ruß, zum Inhalt hatten (Abbildung 5).¹⁴⁾ Auch aufgrund des mittlerweile weit fortgeschrittenen Verständnisses der Funktionsweise von CNFETs ist es gelungen, einzelne Nanorohr-Transistoren mit einer

dem derzeitigen Stand der Siliciumtechnologie überlegenen Leistungsfähigkeit herzustellen.^{15,16)}

Demnach sind CNFETs hinsichtlich einfacher Leistungskriterien eine potenzielle Alternative zur Siliciumtechnologie. Gilt dies aber auch bei einer eingehenderen Betrachtung im Hinblick auf die Erfordernisse für zukünftige Mikroprozessorgenerationen, z. B. die Größenskalierbarkeit? Transistorgates in Pentium-4-Mikroprozessoren sind ja nur noch 50 nm breit und die isolierenden Oxidschichten weniger als ein Dutzend Atomlagen dick. Die Halbleiterindustrie hat damit den Übergang von der Mikro- in die Nanotechnologie längst bewältigt. Die auf dem Mooreschen Gesetz¹⁷⁾ basierende Marschroute sieht darüber hinaus eine weitere exponentielle Skalierung über die nächste Dekade vor. Zur Befriedigung des Imperativs der fortwährend steigenden Transistorpackungsdichte ist man sogar zu Zugeständnissen hinsichtlich der Leistungskriterien konventioneller FETs, wie des Leckstroms im ausgeschalteten Zustand, bereit. Hierdurch bedingt und mit dem projizierten Wachstum einhergehend ist jedoch auch eine exponentiell ansteigende elektrische Leistungsdichte. Das

Abb. 3. Halbleitende und metallische Kohlenstoff-Nanoröhren unterscheiden sich in der Art, wie sie aus einem Streifen Graphit aufgerollt werden. Röhren, für welche die Differenz ihrer chiralen Indizes (n,m) ein ganzzahliges Vielfaches von drei ist, sind metallisch und alle anderen halbleitend (siehe Infokasten auf S. 138).



Tobias Hertel, geboren 1966, promovierte 1995 an der FU-Berlin über Arbeiten am Fritz-Haber-Institut der MPG bei Gerhard Ertl. Als Postdoktorand arbeitete er 1996–1998 mit Phaedon Avouris am T. J. Watson Research Center der IBM. Im Dezember 2003 habilitierte er sich an der FU Berlin und ist seit Januar 2004 Associate Professor an der Vanderbilt University in Nashville. Sein Forschungsinteresse gilt Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen, der Photochemie und der zeitaufgelösten Spektroskopie von Nanoröhren.

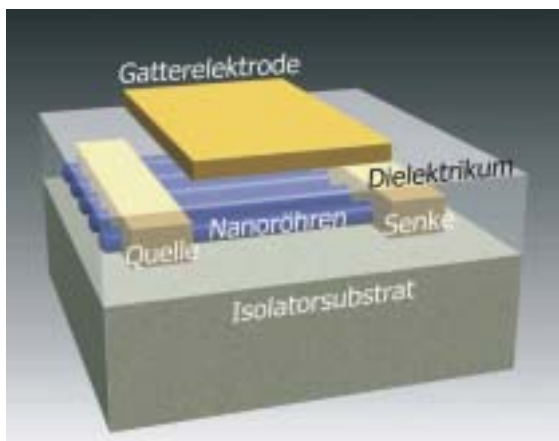


Abb. 4. So könnte der Kohlenstoff-Nanoröhrentransistor der Zukunft aussehen. Wie beim klassischen Silicium-Feldeffekttransistor wird der Strom zwischen Quelle und Senke durch ein an der Gatterelektrode anliegendes Potenzial gesteuert. Die hohe intrinsische Leitfähigkeit und gute chemische Kompatibilität der graphitischen Nanoröhroberflächen, z. B. mit speziellen Dielektrika, verschafft Schaltelementen aus diesem Material hinsichtlich ihrer Größenskalierbarkeit, Leistungsaufnahme und Geschwindigkeit entscheidende Vorteile gegenüber der bestehenden Siliciumtechnologie.

notwendige Energie- und Wärmemanagement sowie die steigenden Anforderungen an die Lithographie zählen heute zu den größten Herausforderungen der Halbleiterindustrie.

Gerade hinsichtlich des problematischen Energieverbrauchs offensichtlichen CNTs jedoch ihr vermutlich größtes Potenzial. So sind sie durch die bereits erwähnten ballistischen Leitungseigenschaften mit dem kleinstmöglichen Widerstand und damit verschwindender interner Leistungsaufnahme ausgestattet. Auch die chemischen Eigenschaften der CNTs, speziell ihre geringe Re-

Abb. 5. Lichtmikroskopische Aufnahme von dielektrophoretisch auf einer Goldelektrode abgeschiedenen metallischen CNTs. Die von Krupke et al. kürzlich angewandte Methode erlaubt erstmals, metallische und halbleitende Nanoröhren – wenn gleich in kleinsten Mengen – voneinander zu trennen.¹⁴⁾



aktivität und hohe strukturelle Integrität, also ihre geringe Defektdichte, bieten möglicherweise den entscheidenden Vorteil gegenüber der Siliciumtechnologie, wo Grenzflächen häufig aufwändig passiviert werden müssen. So lassen sich CNTs problemlos in Verbindung mit anderen Materialien, beispielsweise solchen mit hoher Dielektrizitätskonstante („High-k-Materialien“) einsetzen. Diese erlauben, Isolatorschichten ohne Verlust der Leistungsfähigkeit eines Transistors dicker zu machen. Da dies parasitäre Leckströme drastisch reduziert, wird auch hierdurch wieder die Leistungsaufnahme begrenzt. Nicht zuletzt sollte sich in Verbindung mit High-k-Materialien auch die Kanallänge (Abstand zwischen Stromquelle und Senke) von CNFETs deutlich unter die physikalische Grenze konventioneller FETs, möglicherweise bis auf 10 nm reduzieren lassen.¹⁸⁾ All dies ist nicht zuletzt auch einer Vergrößerung der Prozessgeschwindigkeit zuträglich.

Resümee

◆ Kohlenstoff-Nanoröhren haben unter dem Strich dank ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften das Potenzial für eine der Siliciumtechnologie in entscheidenden Kriterien überlegene Mikro- oder Nanoelektronik. Sicher müssen auf dem Weg zu einer Nanotechnologie auf Kohlenstoffbasis wichtige technische und physikalische Probleme gelöst werden, so z. B. die zuverlässige Trennung von metallischen und halbleitenden Röhren, die Konfektion von Röhren mit wohldefinierter Bandlücke sowie deren kontrollierte elektrische Kontaktierung und Integration. Bei allen Schwierigkeiten mit der Vorhersage technischer Entwicklungen sollte man beim Vergleich des Potenzials von Kohlenstoff- und Silicium Nanoelektronik allerdings auch die unvergleichlichen finanziellen und menschlichen Ressourcen bedenken, auf die zur Entwicklung der Siliciumtechnologie bisher zurückgegriffen wurde. Auch in Anbetracht des Erfahrungsvorsprungs der Halb-

leiterbranche – er beträgt 50 Jahre – erstaunt der Erfolg der CNFETs. Sie haben seit 1998, also gleichsam „aus dem Stand“, auf Prototypbasis bereits überlegene Möglichkeiten demonstriert. Auf die zukünftige Entwicklung darf man gespannt sein.

Tobias Hertel

Department of Physics and Astronomy
Vanderbilt University, Nashville,
Tennessee, USA
tobias.hertel@vanderbilt.edu

- 1) S. Iijima, Nature 1991, 354, 56.
- 2) S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 1993, 363, 6430.
- 3) D. S. Bethune et al., Nature 1993, 363, 605.
- 4) A. Thess et al., Science 1996, 273, 483.
- 5) R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, 1998.
- 6) J. O. Löfken, Technol. Rev. 2003, 11, 58.
- 7) T. Hertel et al., J. Phys. Chem. B 1998, 102, 910.
- 8) T. W. Ebbesen et al., Nature 1996, 382, 54.
- 9) A. Hagen, T. Hertel, Nano Lett. 2003, 3, 383.
- 10) T. Hertel, G. Moos, Phys. Rev. Lett. 2000, 84, 5002.
- 11) S. J. Tans et al., Nature 1998, 393, 49.
- 12) R. Martel et al., Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 2447.
- 13) J. Appenzeller et al., Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 126801.
- 14) R. Krupke et al., Science 2003, 301, 344.
- 15) S. Wind et al., Phys. Rev. Lett. 2003, 91, 58301.
- 16) A. Javey et al., Nature 2003, 424, 654.
- 17) G. E. Moore, Electronics 1965, 38, 114.
- 18) J. Knoch et al., Appl. Phys. Lett., im Druck.