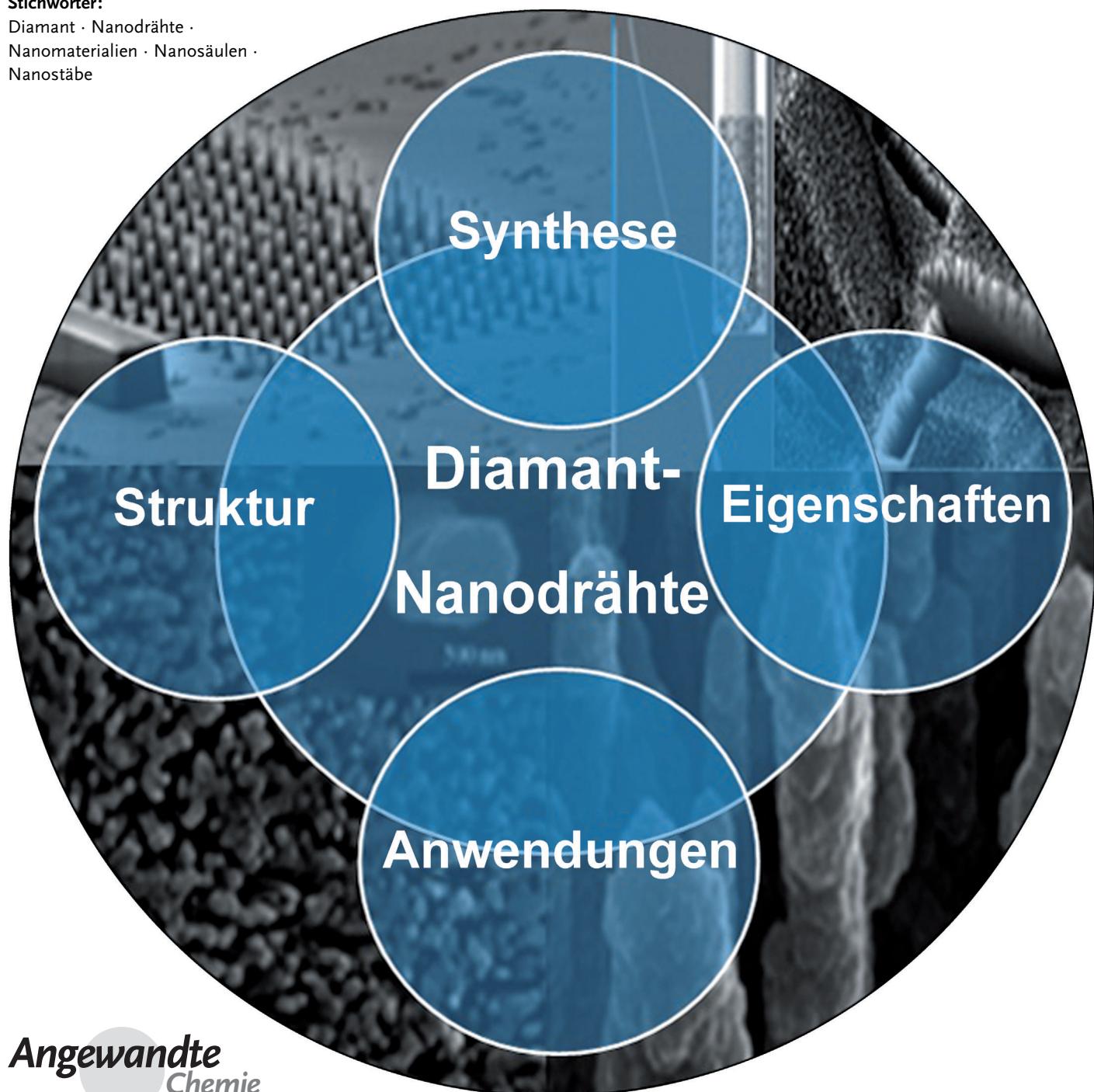


# Diamant-Nanodrähte: Herstellung, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen

Yuan Yu, Liangzhan Wu und Jinfang Zhi\*

Stichwörter:

Diamant · Nanodrähte ·  
Nanomaterialien · Nanosäulen ·  
Nanostäbe



**N**anodrähte aus  $sp^3$ -C-C-gebundenem Diamant sind Halbleiter mit einer breiten Bandlücke und einer Kombination ausgezeichneter Eigenschaften wie einer negativen Elektronenaffinität, chemischer Inertheit, einem hohen Elastizitätsmodul, höchster Härte und höchster thermischer Leitfähigkeit bei Raumtemperatur. Über die Herstellung von 1D-Diamant-Nanodrähten können die zentralen Eigenschaften von Diamant durch Erhöhen des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen gesteuert und verbessert werden. Der theoretische Vergleich mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen zeigt, dass Diamant-Nanodrähte energetisch und mechanisch existenzfähige Strukturen sind – die reproduzierbare Synthese kristalliner Diamant-Nanodrähte bleibt aber schwierig. Wir geben eine aktuelle und umfassende Übersicht über Diamant-Nanodrähte, in der wir ihre Synthese, Strukturen, Eigenschaften und Anwendungen diskutieren.

## 1. Einleitung

Diamant ist ein Material der Extreme. Durch seine besondere Kombination von Eigenschaften, z.B. große Bandlücke, negative Elektronenaffinität, chemische Inertheit, Beständigkeit gegen Teilchenbeschuss und extreme Härte und Wärmeleitfähigkeit, ist Diamant für Anwendungen auf verschiedenen Gebieten interessant.<sup>[1–3]</sup> Die Eigenschaften von kristallinem Diamant beruhen auf seiner Gitterstruktur und der starken Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Die elektrischen Eigenschaften von Diamant können durch Dotieren verbessert werden. Stark Bor-dotierter Diamant („boron-doped diamond“, BDD) ist aufgrund seiner hohen chemischen Stabilität, seines breiten Potentialfensters, seines vernachlässigbaren kapazitiven Stroms und seiner hohen Bioverträglichkeit eines der interessantesten Elektrodenmaterialien für elektrochemische Anwendungen.<sup>[4,5]</sup> Es ist zu erwarten, dass Metallkatalysatoren durch Entstehung von Metallcarbiden auf Diamant stabil sind. Auch Defekte können die Eigenschaften von Diamant beeinflussen – und oft auf günstige Weise. Ein Beispiel solcher günstigen Einflüsse sind Farbzentren.<sup>[6]</sup> Solche lichtemittierenden Defekte in Diamant finden wegen möglicher Anwendungen in Festkörperplattformen steigendes Interesse. So wurde gezeigt, dass Farbzentren auf der Grundlage von Stickstoff-,<sup>[7–9]</sup> Silicium-,<sup>[10]</sup> Kohlenstoff-,<sup>[11]</sup> Nickel,<sup>[12]</sup> und Chromverunreinigungen<sup>[13]</sup> nichtklassische Lichtzustände erzeugen und bei Raumtemperatur einzelne Photonen emittieren, also ein faszinierendes Material für quantenoptische Kommunikationssysteme bilden. Unter diesen Defekten ist das Stickstoffleerstellen(NV)-Zentrum besonders interessant, da es über zusätzliche Elektronen- und Kernspin-Freiheitsgrade mit langen Kohärenzzeiten verfügen kann, die als Quantengedächtnis für Quantenkommunikation über große Distanzen dienen können.<sup>[14,15]</sup> Durch die Behinderung von Versetzungsbewegungen durch Verunreinigungen können Zähigkeit und Verschleißfestigkeit von Diamant mit dem Verunreinigungsgehalt zunehmen.

Aufgrund dieser besonderen Eigenschaften und des hohen kommerziellen Werts von natürlichem Diamant wird

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	14553
2. Synthesestrategien für Diamant-Nanodrähte	14554
3. Strukturen und Eigenschaften: Simulationen und Experimente	14563
4. Anwendung von Diamant-Nanodrähten	14569
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	14575

seit der ersten Synthese von künstlichem Diamant in den 1950er Jahren intensiv an der Herstellung von Diamant und diamantartigem Kohlenstoff („diamond-like carbon“, DLC) gearbeitet. Verfahren von der direkten Festkörperumwandlung von Graphit unter statischem Druck oder Stoßdruck bis hin zu chemischer Gasphasenabscheidung liefern synthetische Materialien mit Eigenschaften, die sich jenen von natürlichem Diamant annähern. Kürzlich hat die Synthese und Charakterisierung nanometergroßer Cluster, einschließlich nanokristalliner Filme von diamantartigem Kohlenstoff und nano- und polykristallinen kubischen Diamants, besondere Aufmerksamkeit erlangt.<sup>[16–18]</sup> Die Motivation dieser Arbeiten liegt in der Fähigkeit, die Eigenschaften dieser Materialien über ihre Größe zu variieren.<sup>[19]</sup> Durch Sprengstoffdetonation synthetisierter, ultrafeiner Diamant wurde als interessant für viele gängige Diamantanwendungen vorgeschlagen, z.B. Feinpolieren von Keramik und Oberflächenbeschichtung. Durch direkte Umwandlung von Graphit unter hohen statischen Drucken und Temperaturen erzeugter polykristalliner kubischer Diamant ist ultrahart,<sup>[20]</sup> er konnte aber nur in mikroskopischen Mengen synthetisiert werden, die für die volle Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften nicht ausreichten. Kürzlich wurde die erste Synthese einer massiven Probe von nanokristallinem Diamant aus C<sub>60</sub> beschrieben,<sup>[21]</sup> und seine eingehende Untersuchung zeigte, dass das neue Material wenigstens ebenso hart wie einkristalliner Diamant und bei hohen Temperaturen und Umgebungsdrücken kinetisch stabiler gegen Graphitisierung ist als gewöhnliche Diamanten es sind.

Durch „Top-Down“- und/oder „Bottom-Up“-Verfahren hergestellte Nanodrähte haben ein geringes Gewicht und oft außergewöhnliche mechanische, elektrische, thermische und

[\*] Dr. Y. Yu, Dr. L. Wu, Prof. Dr. J. Zhi  
Hauptlabor für Photochemische Umwandlung und  
Optoelektronische Materialien  
Technisches Institut für Physik und Chemie  
Chinesische Akademie der Wissenschaften  
Peking, 100190 (Volksrepublik China)  
E-Mail: zhi-mail@mail.ipc.ac.cn

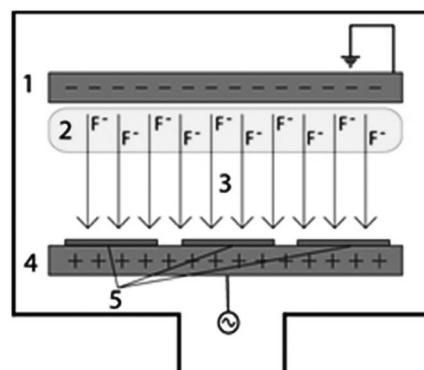
mulfunktionelle Eigenschaften.<sup>[22,23]</sup> Nanodrähte können für abstimmmbaren Elektronentransport verwendet werden, wobei die elektronischen Eigenschaften aufgrund starker Veränderungen des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses bereits von kleinen Störungen an der Oberfläche erheblich beeinflusst werden. Theoretische Berechnungen der Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten und Nanostäben<sup>[24–27]</sup> weisen auf faszinierende Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten hin, erklären sie zu einem interessanten und zugänglichen Syntheseziel und ermutigten auch uns bei der Suche nach Verfahren zu ihrer Herstellung. In zahlreichen Forschungsarbeiten wurden Syntheseverfahren für Diamant-Nanodrähte entwickelt, einschließlich reaktives Ionenätzen („reactive ion etching“, RIE),<sup>[28–35]</sup> Plasma-Nachbehandlung von Kohlenstoff-Nanoröhren,<sup>[36,37]</sup> Umwandlung von Fullerenen in Diamant-Nanoröhren bei hoher Temperatur und hohem Druck<sup>[38]</sup> und Templat- oder Katalysator-unterstützte CVD-Verfahren („chemical vapor deposition“, chemische Gasphasenabscheidung).<sup>[39,40]</sup> Die Synthese von Diamant-Nanodrähten erwies sich aber als Vorgang mit niedriger Wahrscheinlichkeit, der sehr schwer zu reproduzieren ist, obwohl wir und andere viele Versuche dazu unternahmen und trotz vieler interessanter Anwendungsmöglichkeiten, z.B. hochwirksame Einzelphotonenemission bei Raumtemperatur,<sup>[41,42]</sup> Feldemission mit hoher Leuchtdichte und niedriger Elektronenschwelle,<sup>[40,43–46]</sup> nanoelektromechanische Hochleistungsschalter<sup>[47]</sup> oder Biosensoren.<sup>[48–54]</sup> RIE kann große orientierte Nanosäulenfelder liefern, bei denen aber die erhaltenen Diamant-Nanosäulen große Durchmesser von gewöhnlich über 50 nm aufweisen. Zudem müssen meist Maskenmaterialien entfernt werden. Das CVD-Verfahren ergibt kleinere kristalline Diamant-Nanodrähte, die Reproduzierbarkeit der Synthese kristalliner Diamant-Nanodrähte bleibt aber ein Problem.

Unser Aufsatz soll Interesse an diesen Problemen wecken und weitere Arbeiten dazu ermutigen. Wir beleuchten einige der wichtigsten Synthesewege für Diamant-Nanodrähte, diskutieren theoretische und experimentelle Ergebnisse zu den Strukturen und Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten und fassen schließlich die Anwendungen von Diamant-Nanodrähten zusammen.

## 2. Synthesestrategien für Diamant-Nanodrähte

### 2.1. Plasmaunterstütztes reaktives Ionenätzen

Reaktives Ionenätzen (RIE) ist ein Ätzverfahren, das bei der „Top-Down“-Mikro- und Nanofabrikation verwendet wird. Wie in Abbildung 1 dargestellt, wird dabei ein chemisch



**Abbildung 1.** Eine typische RIE-Anlage besteht aus zwei Elektroden (1 und 4), die ein elektrisches Feld (3) erzeugen, das Ionen (2) in Richtung auf die Proben (5) beschleunigen kann.

reaktionsfähiges Plasma eingesetzt, um auf Wafern abgeschiedenes Material zu entfernen. Das Plasma wird unter niedrigem Druck (Vakuum) durch ein elektromagnetisches Feld erzeugt. Hochenergetische Ionen des Plasmas greifen die Oberfläche der Probe an, reagieren mit dieser und bilden gewünschte Nanostrukturen. Das „Ergebnis“ des Plasmaätzens hängt auf nichtlineare Weise von verschiedenen einstellbaren Eingangsparametern ab: Leistungsdichte, Frequenz, Druck, DC-Vorspannung, Gaszusammensetzung, Flussrate und so weiter. Plasma-RIE-Ätzverfahren bieten eine höhere Genauigkeit der Replikation von Strukturen als Nassätzverfahren, weitere Fortschritte können aber ein beseres Verständnis der Vorgänge in der Gasphase und von Plasma-Oberfläche-Wechselwirkungen erfordern.<sup>[55]</sup> Die Herstellung von Diamant-Nanodrähten durch RIE wurde erstmals von Shiomi beschrieben, der einen porösen Diamantfilm durch Sauerstoffplasma-RIE erzeugte.<sup>[28]</sup> Später wurden plasmaunterstützte RIE-Technologien für die „Top-Down“-Herstellung von Diamant-Nanodrähten (Nanosäulen) weiterentwickelt. Bei dem Verfahren wird zuerst ein



Yuan Yu promovierte 2006 bei Prof. Dr. Lian Mao Peng am Institut für Physik der Chinesischen Akademie der Wissenschaften. Aktuell ist er Assistenzprofessor am Technischen Institut für Physik und Chemie, Chinesische Akademie der Wissenschaften. Sein Forschungsinteresse liegt bei 1D-Halbleiter-Nanomaterialien im Bereich von der Synthese bis hin zu aktuellen Anwendungen.



Liangzhan Wu promovierte 2006 am Technischen Institut für Physik und Chemie, Chinesischen Akademie der Wissenschaften. Aktuell ist er Assistenzprofessor am Technischen Institut für Physik und Chemie, Chinesische Akademie der Wissenschaften. Sein Forschungsinteresse liegt bei 1D-Oxid-Nanomaterialien, flexiblen Oxidfilmen und -einheiten.

planarer nanokristalliner oder mikrokristalliner Film abgeschieden, anschließend werden durch Ätzen des planaren Films Nanodraht- oder Nanostabfelder hergestellt. Abhängig davon, ob eine Maske verwendet wird, gibt es zwei Typen von plasmaunterstützten RIE-Verfahren für die Herstellung von Diamant-Nanodrähten, nämlich solche mit Masken und maskenfrei.

### 2.1.1. Masken-RIE-Verfahren

Diamant-Nanodrähte werden im Allgemeinen durch Ätzen verschiedener planarer Diamantfilme durch verschiedene Masken, einschließlich Metall-Nanopartikel, Oxid-Nanopartikel und Diamant-Nanopartikel, hergestellt. Die als Masken verwendeten Nanopartikel haben Durchmesser von wenigen Nanometern, und die Dichte und Größe der erhaltenen Diamant-Nanodrähte hängen von der Größe der Maske ab.

#### 2.1.1.1. RIE-Verfahren mit Metallmasken

Als erstem gelang Shiomi 1997 die Synthese von Diamant-Nanodrähten über die Herstellung eines porösen Diamantfilms durch Sauerstoffplasma-RIE mit Al als Maske.<sup>[28]</sup> Durch Ätzen polykristalliner CVD-Diamantfilme in O<sub>2</sub>-Plasma wurden zahlreiche säulenförmige Diamant-Nanodrähte mit einer Länge von etwa 300 nm und einem Durchmesser von 10 nm erhalten. Später beschrieb Ando die Herstellung von Diamant-Nanodrähten mit glatter Oberfläche ( $R_a < 0.4$  nm) durch reaktives Ionenätzen mit Al als Maske unter einem Gasgemisch aus CF<sub>4</sub> und O<sub>2</sub>.<sup>[32]</sup> Die Oberflächenrauigkeit (mittlere Rauigkeit der Diamantoberfläche, dargestellt durch  $R_a$ ) des geätzten Diamants nahm mit zunehmendem CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnis ab, wobei aber die Zunahme des CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>-Verhältnisses das selektive Ätzverhältnis von Diamant gegenüber Al verringerte. Auch der Gasdruck beeinflusste die Oberflächenrauigkeit und die Anisotropie der Ätzung. Hatta und Li erzeugten orientierte Diamant-Nanodrähte durch Radiofrequenz(RF)-RIE eines planaren Diamantfilms (durch CVD hergestellt) in Ar/O<sub>2</sub>-Plasma unter Einsatz einer strukturierten Al-Maske.<sup>[56]</sup> Es zeigte sich, dass Diamant-Fäden bevorzugt an Diamant-Korngrenzen entstehen. Die Dichte der Diamant-Fäden (Anzahl von Diamant-Nanodrähten pro Flächeneinheit) nahm mit dem O<sub>2</sub>/Ar-Verhältnis zu. Hohe Fadendichten wurden durch RF-Ätzung mit reinem O<sub>2</sub>-Plasma erzielt, während die Ätzrate durch Ar erhöht wurde.



Jinfang Zhi promovierte 1995 bei Prof. A. Fujishima an der Universität Tokyo. Sie ist aktuell Professorin am Technischen Institut für Physik und Chemie, Chinesische Akademie der Wissenschaften. Ihr Forschungsinteresse liegt bei photoelektrischen 1D-Nanomaterialien, photokatalytischer und BDD-Elektrochemie.

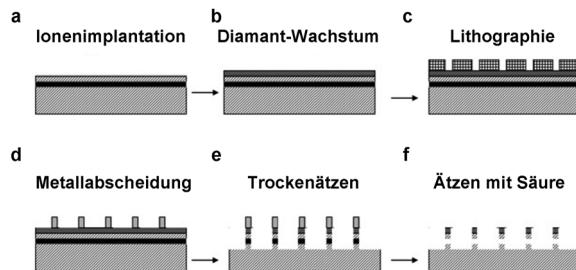


Abbildung 2. Herstellung von Einkristall-Diamant-Nanodrähten.

- a) Ionenimplantation in ein Typ-Ib-Diamantsubstrat durch Kohlenstoff-Ionen mit einer Energie von 180 keV und einer Dosis von  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .
  - b) Wachstum durch chemische Mikrowellenplasma-Gasphasenabscheidung mit Bor-Dotierung (Konzentration  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ). Während des Wachstums durch chemische Gasphasenabscheidung entsteht eine graphitartige Schicht mit einer Dicke um 200 nm unter der Diamantoberfläche, die als Opferschicht dient.
  - c) Elektronenstrahlolithographie des Diamants.
  - d) Abscheiden und Abheben von Aluminium.
  - e) Herstellen von Nanodrähten durch RIE.
  - f) Schließlich Entfernen des Al und des Graphits in einer siedenden Säurelösung.
- Wiedergabe nach Lit. [47]. Copyright 2010, John Wiley.

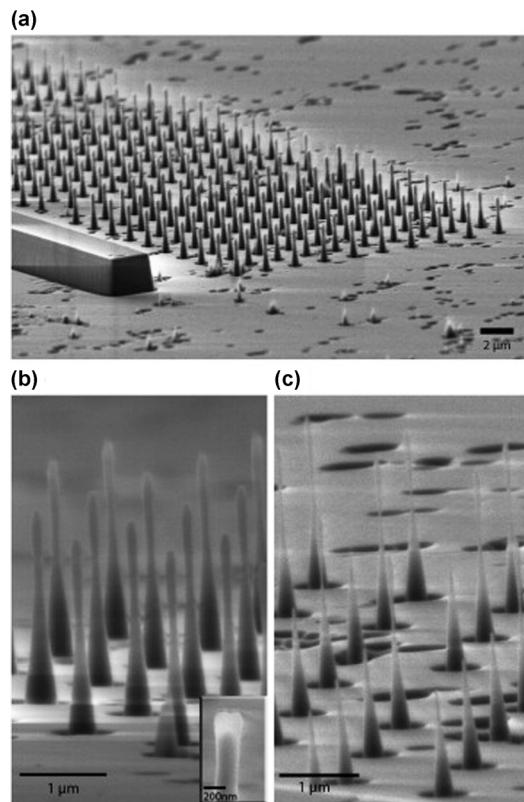
Die durch RIE mit Al-Masken erhaltenen Diamant-Nanodrähte sind polykristallin, sie zeigen also die Nachteile von Korngrenzen, Verunreinigungen und starken Spannungen in den Filmen. Kürzlich konnte Liao et al. durch ein RIE-Verfahren mit Al-Masken, das in Abbildung 2 erläutert wird, einkristalline Diamant-Nanosäulen erhalten.<sup>[47]</sup> Die Herstellung einkristalliner Diamant-Nanodrähte begann mit einem Diamantsubstrat vom Hochdruck-Hochtemperatur(HPHT)-Typ-Ib, in den Kohlenstoff-Ionen implantiert wurden.<sup>[57]</sup> Auf das Substrat wurde durch chemische Mikrowellenplasma-Gasphasenabscheidung („microwave plasma chemical vapor deposition“, MPCVD) bei 930°C ein homoepitaktischer Bor-dotierter p-Typ-Diamant abgeschieden. Nach dem Wachsen wurde die Diamant-Epischicht in einer Ultrahochvakuum-(UHV)-Kammer 3 h bei 900°C getempert (Basisdruck  $10^{-7}$  Pa). Nach der Hochtemperaturbearbeitung war eine Graphitschicht mit einer Dicke von 200 nm gebildet. Zum Definieren von Ausleger- oder Brückenstrukturen wurden herkömmliche photolithographische und Elektronenstrahl-Lithographieverfahren eingesetzt. Auf der strukturierten Diamant-Epischicht wurde eine Aluminiumschicht mit einer Dicke von 150 nm als Maske für das reaktive Ionenätzen abgeschieden. Anschließend wurde die Probe in einer siedenden HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Säurelösung behandelt, um das Al und den Graphit zu entfernen. Ungeachtet der Ionenimplantation zeigen hochaufgelöste Aufnahmen mit Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Elektronenbeugung, dass die gewachsene Diamant-Epischicht über der Graphitschicht gut einkristallin bleibt, ein Beleg dafür, dass der geätzte Diamant-Nanodraht einkristallin beschaffen ist.

Neben Al wurden auch andere Metalle erfolgreich als Masken zum Sauerstoff-Plasmaätzen nichtdotierter oder Bor-dotierter (BDD) Diamant-Nanodrähte verwendet, beispielsweise Mo,<sup>[33,58]</sup> Ni,<sup>[34,35]</sup> Fe<sup>[59,60]</sup> und Au.<sup>[61,62]</sup> Hatta und Li untersuchten den Einfluss der Metallmasken, einschließlich Mo und Ni, auf die geätzten Diamant-Nanodrähte.<sup>[60]</sup> Es zeigte sich, dass die metallmaskierten Diamantfilme durch die

Oxidierbarkeit des Beschichtungsmetalls beeinflusst wurden. Unter gleichen Ätzbedingungen wurden aus einem Mo-maschierten Diamantfilm Diamant-Nanodrähte mit niedrigerer Dichte ( $10 \mu\text{m}^{-2}$ ) erhalten, während die aus einem Ni-maschierten Film erhaltenen Fäden dichter verteilt waren ( $40 \mu\text{m}^{-2}$ ). Die Autoren nehmen an, dass aus oxidierbaren Metallen, wie Mo, Fe und Al, Metalloxide und Metallcarbide entstehen, die während des Ätzvorgangs als stabile Überzugsschicht dienen und zu einer niedrigeren Fadendichte führen. Nichtoxidierbare Metalle, wie Ni, die eine schlechte Kristallinität und höhere Mobilität bei der RF-Plasmaätzung aufweisen, liefern keine wirkungsvolle Schutzschicht. Die Verteilung der Fäden könnte daher durch den Typ von Metallmaske beeinflusst werden. Kürzlich konnten durch Entfeuchten verschiedener Metallfilme (Al, Ti, Co, Ni, Cu, Pd, Pt, Au) Masken mit Durchmessern von 5–50 nm erhalten werden. Gheeraert und Janssen untersuchten den Einfluss der Typen und Dicken von Metallfilmen auf die Oberflächendichte, Form und Größe der erhaltenen Metallmasken systematisch.<sup>[63]</sup>

#### 2.1.1.2. RIE-Verfahren mit Oxidmasken

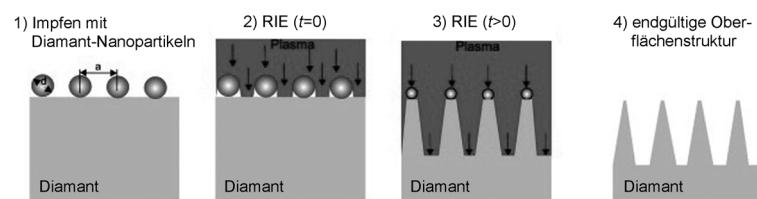
Fujishima et al. beschrieben ein Herstellungsverfahren für periodische Diamant-Nanodrahtfelder durch reaktives Ionenätzen mit Sauerstoffplasma und zweidimensionalen (2D) monodispersen festen  $\text{SiO}_2$ -Partikelfeldern als Masken.<sup>[64,65]</sup> Auf einer planaren Diamantoberfläche wurden durch Abdunsten von Wasser und laterale Kapillarkräfte feine  $\text{SiO}_2$ -Partikel (1  $\mu\text{m}$  Durchmesser)<sup>[66]</sup> in hochdichte orientierte Schichten gepackt (periodisch angeordnete  $\text{SiO}_2$ -Partikel als Beschichtungsfilm).<sup>[67]</sup> Nachdem das 2D-Feld erzeugt war, wurde 5–120 min reaktives Ionenätzen (RIE) mit Sauerstoffplasma durch das  $\text{SiO}_2$ -Feld in einer Plasmaätzvorrichtung mit einem Radiofrequenz(RF)-Generator durchgeführt. Schließlich wurden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer HF- $\text{HNO}_3$ -Lösung (24 Gew.-% HF, 30 Gew.-%  $\text{HNO}_3$ ) von dem Diamant entfernt, um periodische Diamant-Nanodrahtfelder zu erhalten. Später verwendeten Hausmann et al. Oxid-Nanopartikel wie  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Maske für die Synthese von Diamant-Nanodrähten sowohl in einkristallinem als auch in polykristallinem Diamant.<sup>[41]</sup> Sie beschreiben die Herstellung der Nanodrähte durch RIE mit Sauerstoff durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP), wobei als Ätzmaske tropfgegossene Nanopartikel (Au,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt wurden. Am besten ätzbeständig waren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel. Zugleich erwiesen sich fließfähige Oxide (Fox, ein gewerbliches Aufschleudermaterial von Dow Corning, zusammengesetzt aus Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff), die Elektronenstrahl-Resiste (aufschleuderbare Glas) sind, als geeignete Ätzmaske für die Herstellung geordneter Felder von Diamant-Nanodrähten. Wie in Abbildung 3 gezeigt, wurden mit Fox als Maske einkristalline Diamant-Nanodrähte mit beinahe senkrechten Seitenwänden erhalten. Diese gut orientierten einkristallinen Diamant-Nanodrähte könnten auch für Anwendungen bei der Quanten-Informationsverarbeitung geeignet sein.



**Abbildung 3.** Einkristall-Diamant-Nanodrähte, erzeugt durch ICP-RIE. Zum Herstellen eines Feldes von säulenförmigen Oxidmasken mit EBL wurde Fox verwendet. Die Maske wurde durch 10 min Sauerstoffätzungen auf das Substrat übertragen und anschließend entfernt. a) Ein Muster von Diamantdrähten mit gleichen Durchmessern. b) Die Höhe der Drähte beträgt von oben nach unten 2.3  $\mu\text{m}$ . Der Durchmesser des breitesten Teils oben bzw. unten beträgt etwa 110 nm bzw. 310 nm. An seinem dünnsten Teil beträgt der Durchmesser der Nanodrähte etwa 70 nm. Einschub: ein Nanodraht mit der verbleibenden Fox-Maske nach dem Ätzen. c) Ein Feld von 2.2  $\mu\text{m}$  hohen Nanodrähten mit einem unteren Durchmesser von 226 nm. Wiedergabe nach Lit. [41]. Copyright 2010, Elsevier.

#### 2.1.1.3. RIE-Verfahren mit Diamant-Nanopartikeln als Maske

Yang et al. erzeugten senkrecht ausgerichtete Diamant-Nanodrähte aus einem metallischen Bor-dotierten einkristallinen CVD-Diamantfilm mit Diamant-Nanopartikeln als Maske (Abbildung 4).<sup>[31,68–70]</sup> Zuerst wird Bor-dotierter (p-Typ-)Diamant mit atomar glatten Oberflächen durch Homoepitaxie durch mikrowellenunterstützte chemische Gas-

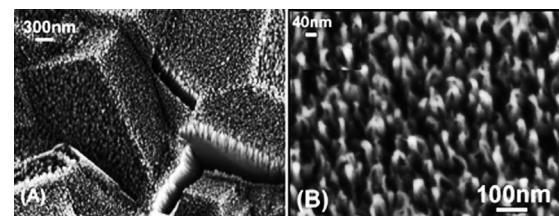


**Abbildung 4.** Schema der Herstellung von Diamant-Nanodrähten;  $d$  ist der Durchmesser der Nanodiamantpartikel und  $a$  ist der Abstand zwischen den Partikeln. Wiedergabe aus Lit. [70]. Copyright 2008, John Wiley.

phasenabscheidung auf Ib-Diamantsubstraten hergestellt.<sup>[71]</sup> Anschließend wird eine Ätzmase aus Diamant-Nanopartikeln abgeschieden. Diamant-Nanopartikel können mit gut definierter Größe und Qualität hergestellt werden.<sup>[72]</sup> Diamant-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 8–10 nm werden durch Ultraschallbehandlung in Wasser gelöst, um eine pseudostabile Suspension zu erhalten.<sup>[73,74]</sup> Die Konzentration dieser Suspension ist entscheidend, wobei die Vorbehandlung des Diamantpulvers die Stabilität der Suspension beeinflusst. Anschließend wird der planare Diamantfilm in die Suspension getaucht und ultraschallbehandelt (100 W, 10 min), um Diamant-Nanopartikel auf der Oberfläche des planaren Diamantfilms abzulagern. Die Schicht von Diamant-Nanopartikeln ist dicht, und ihre Qualität hängt von der Suspension und der Dauer der Ultraschallbehandlung ab. Nach dem Abscheiden der Diamant-Nanopartikel wird RIE in einem O<sub>2</sub>(97 %)/CF<sub>4</sub>(3 %)-Gasgemisch durchgeführt, typischerweise mit einer Dauer zwischen 2 und 60 s. Am Ort der abgeschiedenen Diamant-Nanopartikel entstehen senkrecht ausgerichtete Diamant-Nanodrähte. Die erhaltenen Diamant-Nanodrähte wurden biofunktionalisiert und für die DNA-Sensorik verwendet.<sup>[69,70]</sup>

### 2.1.2. Maskenfreie RIE-Verfahren für stark dotierte Diamant-Nanodrähte

1D-nanostrukturierter Diamant wird im Allgemeinen durch Ätzen unter Verwendung verschiedener Masken – anodisches Aluminiumoxid, geordnete SiO<sub>2</sub>-Felder, Au-Nanopunkte, Molybdän, Diamant-Nanopartikel und andere Materialien – hergestellt. Diese Verfahren unterliegen aber bestimmten Beschränkungen. So müssen manche Masken durch zusätzliche chemische oder physikalische Verfahren entfernt werden, oder eine Ätzmase muss gezielt durch Vorbehandlungsverfahren abgeschieden werden. Ferner enthalten maskengeätzte Diamant-Nanodrähte manche Verunreinigungen, die gewöhnlich aus der Maske stammen. Und schließlich ist die Masken-RIE meist für die Großproduktion von Diamant-Nanodrähten unwirtschaftlich. Kürzlich beschrieben Fujishima et al. ein RIE-Verfahren für Nanodrähte aus stark B-dotiertem Diamant (BDD) mit einem Dotierungsgrad von  $2.1 \times 10^{21}$  B cm<sup>-3</sup> unter Verwendung von Sauerstoffplasma ohne zusätzliche Maske.<sup>[75]</sup> Es wird angenommen, dass sich an Bor-reichen nanometergroßen Bereichen der Oberfläche Boxoxide bilden, die weniger flüchtig sind als die Reaktionsprodukte, CO und CO<sub>2</sub>. Zu Beginn der Ätzung tragen die Bor-Dotierstoffatome an der Diamantoberfläche zu nanometergroßen Strukturen bei. Bei fortschreitender Ätzung werden die Borspezies, einschließlich der Oxide, zusammen mit den Kohlenstoffatomen entfernt und scheinen sich nahe der Oberseite der Nanodrähte wieder abzuscheiden, wo sie als Ätzmase wirken. Die Bor-Dotierstoffatome in dem Diamant wirken als Maske bei der Plasmaätzung, sodass die umständlichen Vorbereitungsschritte für die Herstellung einer gewöhnlichen Maske und das Entfernen des Templat durch zusätzliche Schritte vermieden werden. Die Entstehung derartiger Bereiche auf dem Nanodrahtfeld hängt stark von der Borverteilung ab. Abbildung 5 zeigt SEM-Aufnahmen der Mikrostruktur eines Nanodrahtfelds aus



**Abbildung 5.** SEM-Aufnahmen eines BDD-Nanodrahtfelds mit A) niedriger Auflösung und B) hoher Auflösung.

BDD. Es ist zu erkennen, dass die Nanodrahtfelder auf der BDD-Oberfläche ungefähr folgende Abmessungen haben: 20 nm Durchmesser und 200 nm Länge mit einem Abstand von 50 nm zwischen den einzelnen Nanogras-Strukturen. Dieser geradlinige Ansatz hat den Vorteil, keine komplizierten Bearbeitungsschritte wie Abscheiden einer Maske und deren Entfernen zu benötigen. Dieses maskenfreie RIE-Verfahren wird häufig zum Herstellen von Diamant-Nanodrähten verwendet.<sup>[30,76–80]</sup>

## 2.2. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Wachstum aus der Gasphase ist ein außerordentlich nützliches „Bottom-Up“-Verfahren für die Herstellung von Nanodrähten. Nanodrähte aus Elementen oder Oxiden können durch einfache Verdampfung in einer geeigneten Atmosphäre erhalten werden.<sup>[81–84]</sup> Abhängig davon, ob ein Templat verwendet wird, gibt es zwei Arten von CVD-Verfahren für Diamant-Nanodrähte, nämlich templatgestützte und templatfreie.

### 2.2.1. Templatgestütztes CVD-Verfahren

Die templatgestützte CVD-Synthese ist ein einfaches und vielseitiges Verfahren zum Herstellen von 1D-Nanostrukturen.<sup>[85–88]</sup> Das Templat bietet eine vorbestehende Führung mit gewünschten nanometergroßen Strukturen, um die Entstehung von Nanomaterialien in Formen zu lenken, die anders nur schwer zu erhalten sind. Im Ergebnis können durch Templat-Synthese Nanostrukturen mit besonderen Strukturen, Morphologien und Eigenschaften hergestellt werden. Das Templat dient als Gerüst, gegen das andere Materialien mit ähnlichen Morphologien synthetisiert werden. Das *in situ* erzeugte Material wird zu einer Nanostruktur mit einer Morphologie geformt, die zu jener des Templat komplementär ist. Templat können nanometergroße Kanäle in mesoporösen Materialien sein, beispielsweise poröses Aluminiumoxid, Polycarbonat-Membranen und dergleichen.

#### 2.2.1.1. CVD mit Nanodrahttemplaten für Diamant-Nanodrähte

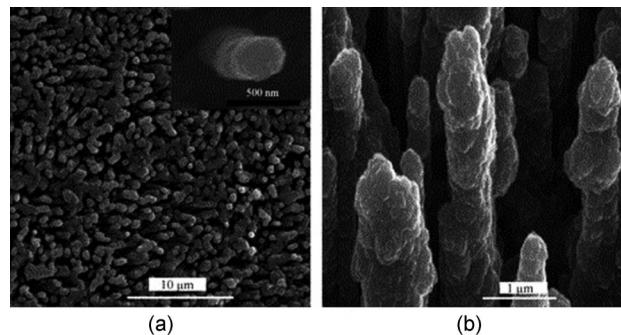
Eines der wichtigsten Verfahren für die Synthese von anorganischen Nanodrähten ist die templatgestützte CVD. Durch nichtkolloidale Synthese hergestellte Halbleiter-Nanodrähte sind günstige Template für die Gasphasensynthese, einschließlich physikalischer Beschichtung und chemischer Umwandlung. Das CVD-Verfahren mit Nanodrahttemplaten

für Diamant-Nanodrähte besteht gewöhnlich aus zwei Schritten. Der erste ist die Synthese verschiedener Nanodrahttemplate und der zweite ist die konforme Beschichtung der Nanodrahttemplate mit Nanodiamant-bildendem polykristallinem Diamant durch ein CVD-Verfahren. Die Größe der erhaltenen Diamant-Nanodrähte hängt von der Größe der Nanodrahttemplate ab. Die Abscheidung schichtartiger Mikrodiamant-Überzüge auf Wolframdrähten durch das CVD-Verfahren wurde erstmals von May et al. beschrieben.<sup>[89]</sup> Später beschrieben andere das Überziehen verschiedener Substratdrähte, einschließlich Siliciumcarbid, Kupfer, Wolfram und Titan, mit Mikrodiamant.<sup>[90–92]</sup> Kürzlich beschrieben Singh et al. ein neues zweistufiges Syntheseverfahren für nanokristalline Diamantfasern (Nanodrähte) mit hoher Dichte. Dieses Verfahren umfasst die Synthese von Templaten (Siliciumoxid-Nanofasern ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>)) durch ein herkömmliches Gasphase-Flüssigkeit-Feststoff-Verfahren und konformes Überziehen der Nanofasern mit 15–20 nm großen nanokristallinen Diamantkörnern (NCD) durch Mikrowellenplasma-verstärkte chemische Gasphasenabscheidung unter wasserstoffarmen Bedingungen.<sup>[93–95]</sup> Die erhaltenen Diamant-Nanodrähte zeigten gute Elektronen-Feldemissionseigenschaften.<sup>[94,95]</sup> Unsere Arbeitsgruppe beschrieb ein Verfahren der chemischen Heißfilament-Gasphasenabscheidung mit Si-Nanodrahttemplaten zum Herstellen Bor-dotierter Diamant-Nanodrahtfelder und 2D-Diamant-Nanodrahtnetzwerke.<sup>[96,97]</sup> Das Syntheseverfahren von Bor-dotierten Diamant-Nanodrahtfeldern wird in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6.** Herstellung von Bor-dotierten Diamant-Nanodrahtfeldern. Wiedergabe nach Lit. [96]. Copyright 2010, American Chemical Society.

stellt. Zuerst wurden Silicium-Nanodrähte durch stromlose Metallabscheidung (EMD) auf einem p-Typ-Siliciumwafer hergestellt.<sup>[98]</sup> Anschließend wurde das Substrat 20 min in einer Suspension von Diamant-Nanopartikeln mit Ultraschall behandelt. Schließlich wurde der Film mit dem BDD-Nanodrahtfeld durch Abscheiden einer Nanokristallschicht von Bor-dotiertem Diamant auf die Si-Nanodrähte (SiNWs) durch chemische Heißfilament-Gasphasenabscheidung (HFCVD) hergestellt. In Abbildung 7a sind zahlreiche Bor-dotierte Diamant-Nanostäbe zu beobachten, die senkrecht auf einem Siliciumwafer stehen. Der Einschub in Abbildung 7a zeigt einen einzelnen Nanostab in Ansicht von oben. Der nanokristalline Diamantfilm ist über die gesamte Länge der SiNWs (etwa 5  $\mu$ m) vollständig und durchgehend. Die Nanostäbe in Abbildung 7b haben eine rauhe und unregelmäßige Oberfläche mit einer polykristalliner Morphologie. Der so hergestellte Film mit einem BDD-Nanodrahtfeld ist sehr vorteilhaft zum Nachweisen von Glucose in Gegenwart von Ascorbinsäure.



**Abbildung 7.** SEM-Aufnahmen von a) Oben- und b) Seitenansichten des BDDN. Der Einschub in (a) ist eine vergrößerte Abbildung eines einzelnen stehenden Nanodrahts. Wiedergabe nach Lit. [96]. Copyright 2010, American Chemical Society.

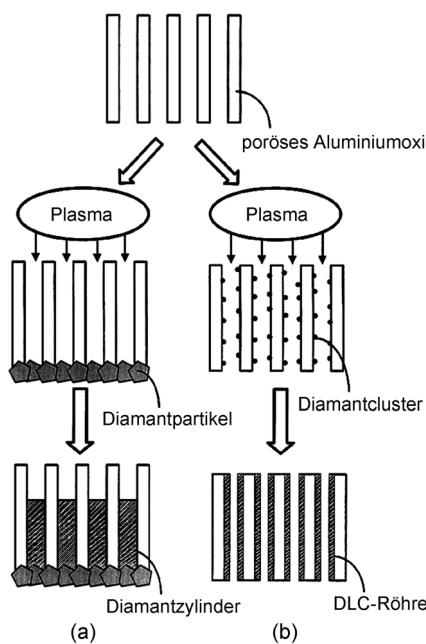
### 2.2.1.2. CVD mit AAO-Templat

Template aus porösem anodischem Aluminiumoxid (AAO) spielen eine wichtige Rolle bei der Herstellung hochgeordneter Nanodrähte mit kontrollierbarer Größe.<sup>[99,100]</sup> Masuda et al. beschrieben die Herstellung gut ausgerichteter polykristalliner Diamant-Nanozylinder (Nanodrähte) und Nanoröhren aus diamantartigem Kohlenstoff (DLC) auf Templaten aus anodischem Aluminiumoxid durch Mikrowellenplasma-unterstützte CVD.<sup>[101]</sup> Die Aluminiumoxid-Template<sup>[102,103]</sup> für die Diamant-Abscheidung wurden durch 70 min elektrochemische Anodisierung einer Aluminiumfolie (Dicke 0.15 mm) in 0.3 M Phosphorsäure bei 1°C unter einer konstanten Spannung von 190 V hergestellt. Es wurden gut geordnete nanoporöse Membranen mit durchgehenden Löchern für den Einsatz als Template erhalten. Wie in Abbildung 8 gezeigt, wurden die Aluminiumoxid-Template vor der Abscheidung mit 50- und 5-nm-Diamantpartikeln als Keime zum Abscheiden von Diamant-Nanozylindern bzw. diamantartigen Nanoröhren versehen. Für das Wachstum von Nanodrahtfeldern wurden die 50-nm-Partikel am Boden der Poren der Aluminiumoxidmembran mit dem gleichen Durchmesser als Keime abgesetzt (Abbildung 8a). Dies ermöglicht das Wachstum von Diamantzylinern entlang der Poren. Zum Herstellen von Nanoröhren wurden kleinere Diamant-Nanopartikel (5 nm) mit Ultraschall an den Porenwänden dispergiert, indem die Template in Partikelsuspensionen gehalten wurden (Abbildung 8b). Die Diamant-Nanodrähte oder -Nanoröhren wurden durch plasmaunterstützte CVD erzeugt. Das Abscheiden von Diamant erfolgt anfangs entlang der Aluminiumoxid-Poren und setzt sich als Wachstum auf der Membran fort, um einen kontinuierlichen Film zu ergeben, der als Träger für die Nanostrukturen wirkt. Die erhaltenen Nanofasern wurden durch Eintauchen in konzentrierte Phosphorsäure bei 250°C von der Aluminiumoxidmembran freigesetzt.

### 2.2.2. Templatfreie CVD für Diamant-Nanodrähte

#### 2.2.2.1. Mikrowellenplasma-verstärkte CVD

Valsov et al. beschreiben die Mikrowellenplasma-verstärkte CVD-Synthese (MPCVD) und die Charakterisierung



**Abbildung 8.** Ein Herstellungsverfahren für zylindrischen Diamant und rohrförmige Strukturen. a) Die zylindrischen Strukturen wurden durch Nukleieren mit 50-nm-Diamantpartikeln am Boden der Membranhöcher, gefolgt von  $3 \pm 4$  h Mikrowellenplasma-CVD mit Aceton als Kohlenstoffquelle, hergestellt. b) Rohrförmige Strukturen wurden durch Nukleieren mit 5-nm-Partikeln auf die Porenwände der Membran, gefolgt von Mikrowellenplasma-CVD, hergestellt. Wiedergabe nach Lit. [101]. Copyright 2001, John Wiley.

neuer Diamant-Graphit-Hybridnanodrähte, die auf einem Film aus ultrananokristallinem Diamant (UNCD) hergestellt werden.<sup>[104]</sup> Die UNCD-Filme werden in einem Mikrowellenplasma-CVD-Reaktor in Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen auf Si-Substraten abgeschieden.<sup>[105]</sup> Die Kerne der Diamant-Nanodrähte („diamond nanowires“, DNWs) haben Durchmesser von 5–6 nm und wachsen entlang der [110]-Richtung. Die experimentellen Ergebnisse zeigten in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Arenal et al.,<sup>[106]</sup> dass N<sub>2</sub> eine wichtige Rolle bei dem Wachstum drahtartiger Diamantkörner spielt. Es wird vorgeschlagen, dass die niedrige Wasserstoffkonzentration und das Vorhandensein von Stickstoff im Plasma zwei günstige Faktoren für die Synthese eindimensionaler Diamant-Nanostrukturen durch CVD darstellen. Der Übergang von einem wasserstoffreichen zu einem argonreichen Plasma führt zu einer Stabilitätsabnahme der Diamantphase von dem Makro- auf den Nanomaßstab.<sup>[107]</sup> Theoretischen Modellen zufolge kann nanokristalliner Diamant sowohl quasi-nulldimensional (Nanokörner)<sup>[108,109]</sup> als auch in eindimensionalen Nanodrähten strukturstabil sein.<sup>[25,27]</sup> In stickstofffrei gewachsenen UNCD-Filmen werden aber nur Diamant-Nanokörner beobachtet. Die hohe Keimbildungsrate durch das Vorhandensein von C<sub>2</sub>-Dimeren im Plasma unterdrückt die Verlängerung der eindimensionalen Diamant-Nanostrukturen und beschränkt so die Korngröße in dem Stabilitätsbereich der Diamantphase auf etwa 5 nm. Einführen von Stickstoff in das Plasma regt die Entstehung molekularer CN-Spezies an und verringert die Renukleierungsrate. Dies

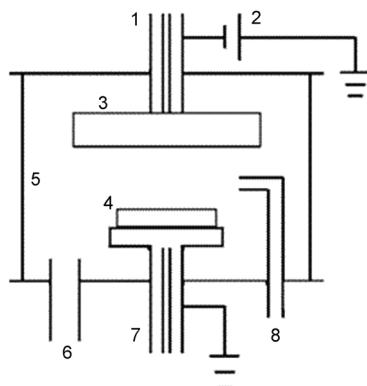
ergibt günstige Bedingungen für eine zunehmende Korngröße und die Entstehung eindimensionaler Diamant-Nanostrukturen.

Shang et al. beschrieben die Herstellung ultradünner Diamant-Nanostäbe (UDNRs) durch MPCVD (in einem N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Plasma).<sup>[110]</sup> Die frisch abgeschiedenen UDNRs haben eine Länge von 50–300 nm und einen Durchmesser von nur 2.1 nm, was unter dem theoretischen Mindestwert (2.7 nm) für energetisch stabile UDNRs liegt.<sup>[25,27]</sup> Es wird vorgeschlagen, dass das Wachstum der UDNRs einem heterogenen selbstkatalytischen Gasphase-Flüssigkeit-Mechanismus folgt. Zusammen mit Diamant-Nanoclustern und mehrschichtigen Graphen-Nanodrähten/Nanozwiebeln selbstaggregieren die UDNRs zu isolierten, elektronenemittierenden Kugelchen und zeigen eine Feldemissionsleistung mit niedriger Schwelle und hoher Stromdichte (Flachbildschirm-Schwelle:  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  bei  $2.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ). Kürzlich beschrieben Sobia et al. den Einfluss von Stickstoff auf die Aufnahme von Wasserstoff in durch MPCVD (in Ar/H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>-Plasma) erhaltene Dünnschichten aus Diamant-Nanoröhren. Die Ergebnisse zeigten, dass Zugabe von Stickstoff zu der Gasphase den Nichtdiamant-Gehalt der Filme erhöht.<sup>[111]</sup> Es zeigte sich, dass die Aufnahme von Wasserstoff in die Diamant-Nanodrähte mit zunehmendem Stickstoffanteil in den Zufuhrgasen der Abscheidungskammer zunimmt. Wie durch Raman-Spektroskopie gestützt, steht die Zunahme der einverleibten Wasserstoffmenge mit der geringen kristallinen Qualität des Films, die aus dem zunehmenden Nichtdiamant-Gehalt der Proben folgt, in Verbindung. Später beschrieben Shalini et al. die Synthese von Diamant-Nanodraht-Filmen durch MPCVD (in Ar-N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Plasma).<sup>[112,113]</sup> Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die elektrische Leitfähigkeit und der Anteil an sp<sup>2</sup>-Bindungen in den Korngrenzen der Diamant-Nanodraht-Filme ( $\pi$ -Zustände) proportional mit der Menge an einverleibtem Stickstoff zunehmen.<sup>[112]</sup> Sie verwendeten durch N<sub>2</sub>-reiche MPCVD (6% CH<sub>4</sub>/94% N<sub>2</sub>) hergestellte Diamant-Nanodraht-Filme als Elektrode zum Nachweis von Dopamin.

Insgesamt spielt also N<sub>2</sub> bei der DNW-Herstellung durch MPCVD eine wichtige Rolle für das Wachstum drahtartiger Diamantkörner. Zugeben von Stickstoff zu dem Plasma liefert molekulare CN-Spezies, die die durch C<sub>2</sub>-Dimere im Plasma bedingte Renukleierungsrate verringern, und ergibt günstige Bedingungen für die Zunahme der Korngröße und Entstehung eindimensionaler Diamant-Nanostrukturen. Ferner zeigte sich, dass die Aufnahme von Wasserstoff in die Diamant-Nanodrähte mit zunehmendem Stickstoffanteil in dem Zufuhrgas der Abscheidungskammer zunimmt, mit der Folge, dass der Anteil von sp<sup>2</sup>-Bindungen an den Korngrenzen der Diamant-Nanodraht-Filme ( $\pi$ -Zustände) proportional mit der einverleibten Stickstoffmenge zunimmt, da der aufgenommene Wasserstoff die Kristallqualität eines DNW verringern kann. Daher zeigen MOCVD-induzierte DNWs mit viel einverleibtem N<sub>2</sub> gewöhnlich gute elektrochemische Eigenschaften, die einem erhöhten sp<sup>2</sup>-Gehalt, neuen C-N-Bindungen an den Diamantkörnern und einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit an den Diamant-Korngrenzen zu geschrieben werden.<sup>[113]</sup>

### 2.2.2.2. Chemische Heißkathoden-Direktstromplasma-Gasphasenabscheidung (HCDC-PCVD)

HCDC-PCVD („hot cathode direct current plasma chemical vapor deposition“) ist ein wirkungsvolles Abscheidungsverfahren, mit dem Diamantfilme (einschließlich nanokristalliner und mikrokristalliner Diamantfilme) gleichmäßig, über große Flächen und mit hoher Wachstums geschwindigkeit abgeschieden werden können. In Abbildung 9



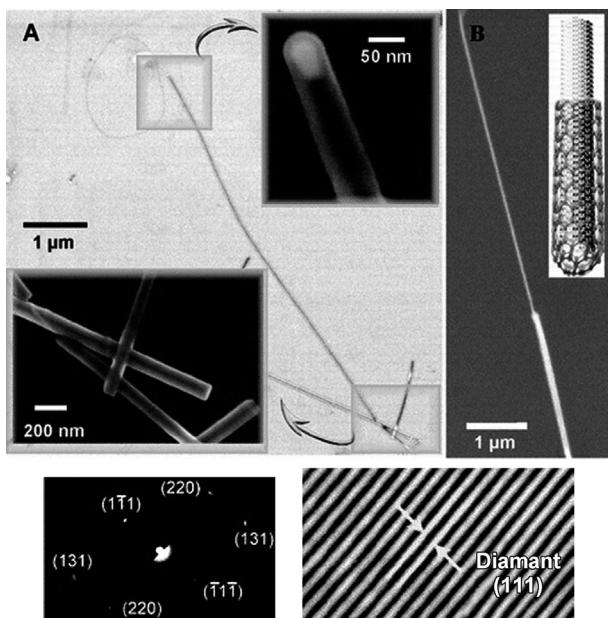
**Abbildung 9.** Schema einer HCDC-PCVD-Anlage: 1. Kathode, wasser gekühlter Teil; 2. Gleichstromquelle; 3. Kathode; 4. Anode; 5. was sergekühlte Vakuumkammer; 6. Auslass zu der Pumpe; 7. wasser gekühlter Substrathalter; 8. Einlass des Arbeitsgases.

ist eine dc-PCVD-Vorrichtung mit nichtgepulster Heißkathode skizziert. Die Kathode besteht aus einer Tantalscheibe und ist mit einem wassergekühlten zylindrischen Kupferblock verbunden. Die Anode, auf der das Substrat liegt, ist ein wassergekühlter Kupferblock, wobei eine heiße Kathode und eine nichtgepulste Gleichstromquelle eingesetzt werden. Für die Herstellung hochqualitativer Diamantfilme wird eine langzeitstabile Glimmentladung mit hohem Entladungsstrom und hohem Gasdruck unter Verwendung einer Heißkathode ( $800\text{--}1500^\circ\text{C}$ ) und einer nichtsymmetrischen Konfiguration der Pole verwendet, wobei der Durchmesser der Kathode größer ist als jener der Anode. Durch Verändern der Zusammensetzung des  $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{H}_2$ -Gasgemischs bei der chemischen Heißkathoden-Direktstrom-Gasphasenabscheidung (HCDC-PCVD) wurden nanokristalline Diamantfilme mit verschiedenen Korngrößen, verschiedenen glatten Oberflächen und verschiedenen Qualitäten auf Si-Substraten hergestellt.<sup>[114]</sup> HCDC-PCVD ist ein wirkungsvolles Verfahren zum Abscheiden von Diamantfilmen über große Flächen und mit hoher Wachstums geschwindigkeit. Zeng et al. beschrieben die Synthese von (111)-Diamant-Mikrokristallen und (100)-Diamant-Mikrokristallen und Nanostäben auf Si-Substraten durch HCDC-PCVD in einem  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Gasgemisch.<sup>[115]</sup> Die Ergebnisse zeigten, dass eine hohe Temperatur ( $1223\text{ K}$ ) und niedrige  $\text{CH}_4$ -Konzentration zum Wachstum von mikrokristallinen (111)-Diamantfilmen führte, während eine tiefere Temperatur ( $1098\text{ K}$ ) und höhere  $\text{CH}_4$ -Konzentration zum Wachstum von (100)-Diamant-Mikrokristallen und -Nanostäben führen kann. Ferner verminderten eine niedrige Re-

aktortemperatur und hohe  $\text{CH}_4$ -Konzentration Korngrößen, Reinheit und Qualität von Diamantfilmen, während sie die Transmittanz der Diamantfilme erhöhten.

### 2.2.2.3. Katalysator-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung bei atmosphärischem Druck

Herstellungsverfahren für kristallinen Diamant entwickelten sich von dem Hochtemperatur-Hochdruck-Verfahren (HTHP)<sup>[116]</sup> hin zu Verfahren der plasmaverstärkten chemischen Gasphasenabscheidung (PECVD).<sup>[112,113]</sup> 1968 wurden  $400\text{ }\mu\text{m}$  lange Diamant-Mikrodrähte mit einem Durchmesser von  $25\text{ }\mu\text{m}$  in einer Strahlungsheizvorrichtung synthetisiert, die aus einer Superhochdruck-Xenonröhre entwickelt wurde.<sup>[117]</sup> Die Herstellung von so langen einkristallinen Diamant-Nanodrähten durch herkömmliche CVD-Verfahren erwies sich aber, trotz aller möglichen Vorteile, als schwierig. 2010 erhielten dann Hsu et al. durch Zufall Diamant-Nanodrähte durch chemische Gasphasenabscheidung bei Atmosphärendruck, ohne Plasma oder Energiestrahlung bei der CVD zu verwenden.<sup>[39]</sup> Das Wachstum begann mit einem Methan- und Wasserstoffstrom über eine auf einem Siliciumsubstrat dispergierte Fe-Katalysatorlösung unter herkömmlichen CVD-Bedingungen bei  $900^\circ\text{C}$ . Nach Abschluss dieses Schritts wurde reiner Wasserstoff ( $200\text{ sccm}$ ) durch die Quarzrohr-Kammer geleitet, ohne das Restmethan aus der Kammer abzupumpen, während die Temperatur mit ca.  $1.2\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  über einen Zeitraum von  $12\text{ h}$  langsam auf Umgebungstemperatur abgesenkt wurde. Wie in Abbildung 10a und Abbildung 10b zu sehen ist, war der erhaltene Diamant gerade, dünn und lang und hatte einen in Längsrichtung gleichbleibenden Außendurchmesser ( $60\text{--}90\text{ nm}$ ) über die gesamte Länge von mehreren zehn Mikrometern. Die Struktur des Nanodrahts besteht aus einem Diamantkern, der in einer Graphithülle eingeschlossen ist. Die HRTEM-Aufnahme (Abbildung 10c) eines dieser Nanodrähte zeigt eine kristalline Diamant-Drahtstruktur mit einer Gitterkonstante von  $0.21\text{ nm}$ , die der (111)-Richtung von Diamant entspricht. Bei der Entstehung der Diamant-Nanodrähte spielt Wasserstoff eine wichtige Rolle, da er die Umwandlung von  $\text{sp}$ - und  $\text{sp}^2$ -Bindungen zu  $\text{sp}^3$ -Bindungen erleichtern kann.<sup>[118]</sup> Bei Weglassen des abschließenden Abkühlungsschritts unter einem Wasserstoffstrom entstanden Kohlenstoff-Nanoröhren und amorpher Kohlenstoff, aber keine Diamant-Nanodrähte. Mittlerweile ist bekannt, dass Übergangsmetalle (bei diesem Experiment Fe) die Dissoziation von Wasserstoffmolekülen zu atomarem Wasserstoff mit einer erheblich gesenkten Aktivierungsbarriere fördern.<sup>[119,120]</sup> Es wurde gezeigt, dass atomarer Wasserstoff die Diamant-Keimbildung und die Graphit-Ätzung verstärkt, sodass er weithin bei Wachstumsverfahren für synthetischen Diamant eingesetzt wird. Die Autoren fassten ihre Ergebnisse in einer Kurzübersicht zusammen und beschrieben einen möglichen Entstehungsmechanismus der Diamant-Nanodrähte.<sup>[40]</sup> Sie argumentierten, dass der Wachstumsmechanismus des Diamant-Nanodrahts mit der herkömmlichen Synthese eines Diamantstifts oder von graphitischen Röhren mit einem Gasphase-Flüssigkeit-Festkörper(VLS)-Verfahren beginnt, gefolgt von In-situ-Keimbildung und Wachstum von Dia-



**Abbildung 10.** a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Diamant-Nanodrähten in einer Kohlenstoff-Nanoröhren-Hülle. Der in eine CNT-Hülle eingeschlossene Diamantkern weist typischerweise eine Länge von zig Mikrometer und einen Außendurchmesser von 60–90 nm auf. b) SEM-Aufnahme des Laser-Ablösens eines Teils der graphitischen Hülle eines CVD-hergestellten Kern-Hülle-Diamant-Nanodrähts. c) Hochauflöste transmissionselektronenmikroskopische (HRTEM) Aufnahmen und „Selective-Area“-Elektronendiffraktionsmuster (SAED) eines einzelnen Diamant-Nanodrähts, das eine kristalline kubische Diamantstruktur (c-Diamant) anzeigt. Wiedergabe nach Lit. [39]. Copyright 2010, American Chemical Society.

mantdrähten, das von dem nachfolgenden Wasserstoffstrom in Gegenwart eines festen und gasförmigen Kohlenstoffvorrats gespeist wird.

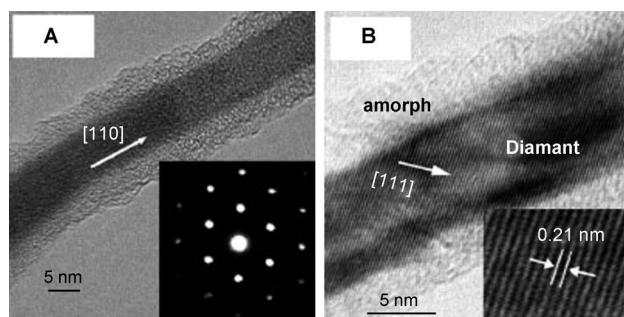
### 2.3. Diamant-Nanodrähte, hergestellt aus $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff und aus $sp^3$ -hybridisierten Diamantoiden

Die Umwandlung von Graphit zu Diamant-Nanokristallen ist seit Jahrzehnten eine der schwierigsten Aufgaben der Materialwissenschaften. Im Allgemeinen sind hohe Drücke und hohe Temperaturen erforderlich, um diese Umwandlung zu induzieren, wobei zum Erhöhen der Diamant-Ausbeute Katalysatoren verwendet werden. Auch ausgehend von Kohlenstoff-Nanoröhren wurden unter verschiedenen Bearbeitungsbedingungen – laserinduzierte Umwandlung,<sup>[121]</sup> chemische Gasphasenabscheidung durch Überziehen von Nanoröhren,<sup>[122]</sup> Stoßwellen<sup>[123]</sup> und direkte Umwandlung unter hohen Drücken und hohen Temperaturen (HPHT)<sup>[124–126]</sup> – Diamant-Nanokristalle erhalten. Es wurde vorgeschlagen, dass diese Umwandlung von Kohlenstoff-Nanoröhren zu Diamant über Kohlenstoffzwiebeln verläuft.<sup>[127]</sup> Der letzte Schritt erwies sich als entscheidend für die Keimbildung und das Wachstum von Diamant-Nanokristallen in der Mitte kugelförmiger Kohlenstoffzwiebeln unter intensiver Elektronenbestrahlung bei hohen Temperaturen.

Die Umwandlung von  $sp^2$ -hybridisiertem Kohlenstoff in Diamant-Nanodrähte bleibt aber eine Herausforderung.

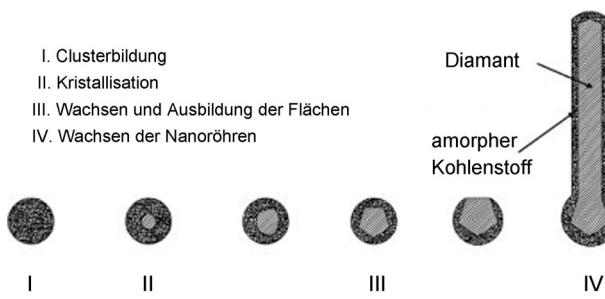
#### 2.3.1. Wasserstoffplasma-Nachbehandlung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNTs)

Sun et al. beschrieben einen einfachen Weg für die Umwandlung von Kohlenstoff-Nanoröhren („carbon nanotubes“, CNTs) in nanokristallinen Diamant, nämlich Wasserstoffplasma-induzierte Strukturumwandlung von CNTs zu Nanodiamant.<sup>[128]</sup> Allein durch Verlängern der Behandlungsdauer mit Wasserstoffplasma wurden Diamant-Nanodrähte mit Durchmessern von 4–8 nm und Längen bis zu mehreren Hundert Nanometer erhalten.<sup>[36,37]</sup> Eine hochauflöste Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahme (Abbildung 11) zeigt eine Kern-Hülle-Struktur der Nanodrähte.



**Abbildung 11.** A) Die HRTEM-Abbildung der Nanodrähte zeigt eine Kern-Hülle-Struktur, wobei der Kern der Diamant-Nanodraht ist. Der Einschub zeigt das SAED entlang der [111]-Zonenachse senkrecht auf die Wachstumsrichtung des Nanodrähts. B) HRTEM-Aufnahme des kristallinen Diamantkerns und der amorphen Kohlenstoffhülle. Der Einschub zeigt die (111)-Ebenen mit einem Abstand von 0.21 nm. Wiedergabe aus Lit. [37]. Copyright 2013, John Wiley.

Ein VLS-Wachstumsmechanismus von 1D-Nanomaterialien scheint für dieses Wachstum von Diamant-Nanodrähten unwahrscheinlich zu sein, da bei dem Syntheseverfahren keine Metallkatalysatoren verwendet werden. Die Autoren schlagen einen dreistufige Vorgang der Entstehung und des Wachstums von Diamant unter MWCNT-Wasserstoffplasma-behandlung vor, einschließlich Clusterbildung, Kristallisation, Wachstum und Facettenbildung, der jenem ähnlich ist, der von Singh für Keimbildung, Kristallisation und Wachstum von Diamant aus amorphen Kohlenstoff-Vorläufern vorgeschlagen wurde.<sup>[129]</sup> Abbildung 12 zeigt das vorgeschlagene Modell für die Entstehung von Nanodiamant und das Wachstum von Diamant-Nanodrähten. In Schritt I entstehen amorphe Kohlenstoffcluster, die Kristallisation von Diamant beginnt im Kern der Kohlenstoffcluster (Schritt II), gefolgt von Diamant-Wachstum und dem Schritt der Facettenbildung (Schritt III), wonach die Diamant-Nanokristalle facettiert sind und Diamant-Nanodrähte an den Spitzen der Nanodrähte zu wachsen beginnen (Schritt IV). Die amorphen Kohlenstoffschichten, die sowohl die Diamant-Nanopartikel als auch die Nanodrähte umgeben, sind für das 1D-Wachstum der Diamant-Nanodrähte wichtig, indem sie das Seiten-



**Abbildung 12.** Modell der Entstehung von Nanodiamant und des Wachstums von Diamant-Nanodrähten unter Wasserstoffplasma-Bestrahlung mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren bei hohen Temperaturen. Wiedergabe aus Lit. [37]. Copyright 2013, John Wiley.

wachstum von Diamant verhindern und die Kohlenstoffquelle für das Wachstum der Diamant-Nanodrähte bereitstellen.

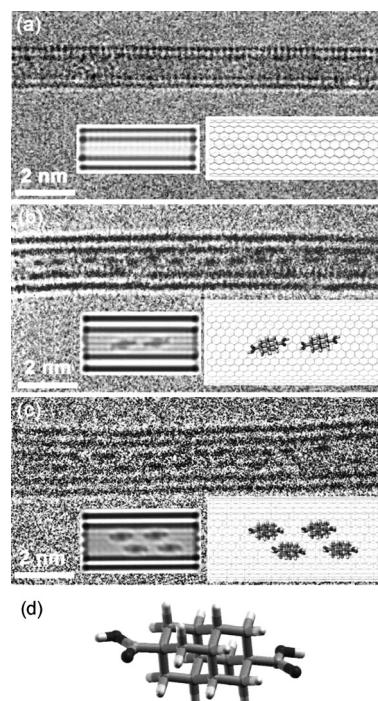
### 2.3.2. Aus Fullerenen erzeugte Diamant-Nanodrähte

Dubrovinskaia et al. beschrieben eine massive Probe von nanokristallinem kubischem Diamant mit Kristallitgrößen von 5–12 nm, die mithilfe einer Mehrstempelvorrichtung bei 20 Gpa und 2000 °C aus Fulleren ( $C_{60}$ ) synthetisiert wurde.<sup>[130]</sup> Das neue Material ist wenigstens so hart wie einkristalliner Diamant. Es zeigte sich, dass nanokristalliner Diamant bei hoher Temperatur und Umgebungsdruck kinetisch stabiler gegen Graphitisierung ist als gewöhnlicher Diamant. Beinahe gleichzeitig synthetisierten die Autoren mithilfe einer Mehrstempelvorrichtung bei 20(1) GPa und 2200 °C aggregierte Diamant-Nanostäbe (ADNRs) aus  $C_{60}$ .<sup>[38]</sup> Die einzelnen Diamant-Nanostäbe haben einen Durchmesser von 5–20 nm und sind länger als 1 μm. Die gemessene Dichte der ADNRs ist etwa 0.2–0.4 % höher als jene von gewöhnlichem Diamant.

### 2.3.3. Diamant-Nanodrähte aus Diamantoiden

Diamantoide zeigen eine hohe Affinität zu kompatiblen Wirtsstrukturen, wie z. B. zu Cyclodextrinen<sup>[131]</sup> und CNTs.<sup>[132]</sup> Analog zu der Herstellung von CNTs ( $sp^2$ , 1D) aus Fulleren<sup>[133,134]</sup> ( $sp^2$ , 0D) können Diamantoide verschmelzen und sich in Diamant-Nanodrähte ( $sp^3$ , 1D) umwandeln. Templatgestütztes Wachstum von Nanodrähten aus in CNTs eingelagerten 1D-Diamantoid-Aggregaten stellt einen wahrscheinlichen Weg einer „flächenverschmelzenden“ Reaktion dar. Allerdings wurde gezeigt, dass die Verschmelzungsreaktion von Adamantan zu Diamant-Nanodrähten energetisch ungünstig ist.<sup>[109]</sup> Zhang et al. erhielten allerdings theoretische und experimentelle Hinweise auf die Machbarkeit einer Verschmelzungsreaktion von Diamantan-4,9-dicarbonsäure, eines Diamantoidderivats mit vergleichsweise reaktionsfähigen funktionellen Gruppen, im Inneren von CNTs zu 1D-Diamant-Nanodrähten.<sup>[135]</sup> Die Diamantoid-Dicarbonsäure ist reaktionsfähiger als das reine Diamantoid, und es genügen milder Reaktionsbedingungen. Anders als im 3D-Raum werden die Diamantodicarbonsäure-Moleküle im Inneren eines CNT durch eine „Kapillarkraft“ zusammengezogen, die

aus der Stabilisierung der Moleküle im Inneren der Nanoröhre folgt. Verschmelzen von Diamantan-4,9-dicarbonsäure in CNTs kann eine interessante Wahl zur Herstellung von Diamant-Nanodrähten sein. Diamantan-4,9-dicarbonsäure wurde durch eine Gasphasenreaktion sublimiert und organisierte sich im Quasi-1D-Raum doppelwandiger CNTs (DWCNTs). Da Diamantan-4,9-dicarbonsäure in einer Luftatmosphäre schon bei 300 °C sublimiert, wurde eine Verkapselungstemperatur von 280 °C bei  $10^{-6}$  Torr gewählt. Ähnlich wie bei Adamantan ist die Verkapselung von Diamantan-4,9-dicarbonsäure hochselektiv bezüglich des CNT-Innendurchmessers ( $D_{\text{innen}}$ ). In DWCNTs mit  $D_{\text{innen}} < 0.8$  nm wird keine verkapselte Diamantan-4,9-dicarbonsäure gefunden (Abbildung 13a). Dagegen ist Diamantan-4,9-dicarbonsäure ent-



**Abbildung 13.** HRTEM- und simulierte Abbildungen sowie Modellstrukturen von a) leeren DWCNTs ( $D_{\text{innen}} < 0.8$  nm), b) linearen Diamantoid-Feldern im Inneren von DWCNTs ( $D_{\text{innen}} \approx 1$  nm), c) Mehrfach-Diamantoid-Feldern im Inneren von DWCNTs ( $D_{\text{innen}} \approx 1.3$  nm) und d) optimierte Struktur des Diamantan-4,9-dicarbonsäuremoleküls. Wiedergabe aus Lit. [135]. Copyright 2013, John Wiley.

lang der Achse von DWCNTs mit einem passenden  $D_{\text{innen}} \approx 1.0$  nm gut ausgerichtet (Abbildung 13b), in Einklang mit Rechnungen zur Verkapselung von Diamantoiden.<sup>[136]</sup> In CNTs mit viel größerem  $D_{\text{innen}}$  werden oft mehrere Felder von verkapselten Molekülen gefunden (Abbildung 13c). Wie für die Diamant-Entstehung durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD)<sup>[137]</sup> und Wärmetempern von Adamantan im Inneren von CNTs<sup>[132]</sup> gezeigt, spielt Wasserstoff eine entscheidende Rolle bei dem Aufrechterhalten der  $sp^3$ -Diamantkäfige. Die frisch hergestellten Diamantoid-1D-Aggregate in DWCNTs wurden 12 h bei 600 °C unter einem Wasserstoffstrom getempert. Anschließend wurden im Inneren von DWCNTs mit  $D_{\text{innen}} \approx 1.3$  nm Diamant-Nanodrähte

(DNWs) gefunden. Das stabförmige Produkt hat einen Durchmesser von etwa 0.78 nm und ist sehr steif und gerade. In DWCNTs mit einem kleineren  $D_{\text{innen}}$  von etwa 1.0 nm wurden keine Nanodrahtstrukturen beobachtet.

Insgesamt wurden also zahlreiche Arbeiten zur Entwicklung verschiedener Syntheseverfahren zum Herstellen von Diamant-Nanodrähten unternommen, einschließlich reaktives Ionenätzen (RIE), Plasma-Nachbehandlung von Kohlenstoff-Nanoröhren, Umwandeln von Fullerenen zu Diamant-Nanodrähten bei hoher Temperatur und hohem Druck sowie templat- oder katalysatorgestützte CVD-Verfahren. Durch RIE erhaltene Diamant-Nanosäulen bewahren die Strukturmerkmale der planaren Diamantmatrix. Mit dem RIE-Verfahren können großflächige orientierte Nanosäulenfelder hergestellt werden, die erhaltenen Diamant-Nanosäulen haben aber große Durchmesser von gewöhnlich über 50 nm. Ferner müssen gewöhnlich Maskenmaterialien entfernt werden. Das CVD-Verfahren kann kleinere kristalline Diamant-Nanodrähte liefern, die reproduzierbare Synthese von kristallinen Diamant-Nanodrähten bleibt aber schwierig.

### 3. Strukturen und Eigenschaften: Simulationen und Experimente

#### 3.1. Strukturstabilität von Diamant-Nanodrähten

Diamantbasierte Materialien gelten aufgrund ihres hohen Elastizitätsmoduls und Festigkeit-zu-Gewicht-Verhältnisses als optimale Wahl für nanomechanische Anwendungen.<sup>[140]</sup> Dies regte mehrere theoretische Studien zu verschiedenen Gesichtspunkten von Diamant auf dem Nanometermaßstab an. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, dass dehydrierte C(111)-Nanodiamant-Oktaederoberflächen strukturell instabil sind und Phasenübergänge der  $\text{sp}^3$ -Struktur von Nanodiamant zu der  $\text{sp}^2$ -Struktur von Kohlenstoffzwiebeln induzieren. Dagegen förderten kubische Oberflächenfacetten die Stabilität. Während beispielsweise kuboktaedrische Nanodiamantstrukturen bevorzugt Exfoliation von C(111)-Oberflächen gegenüber niedriger indizierten Oberflächen zeigen, führt Vergrößern der C(100)-Oberfläche zu einer stabileren Nanodiamantstruktur und verringriger Oberflächengraphitisierung.

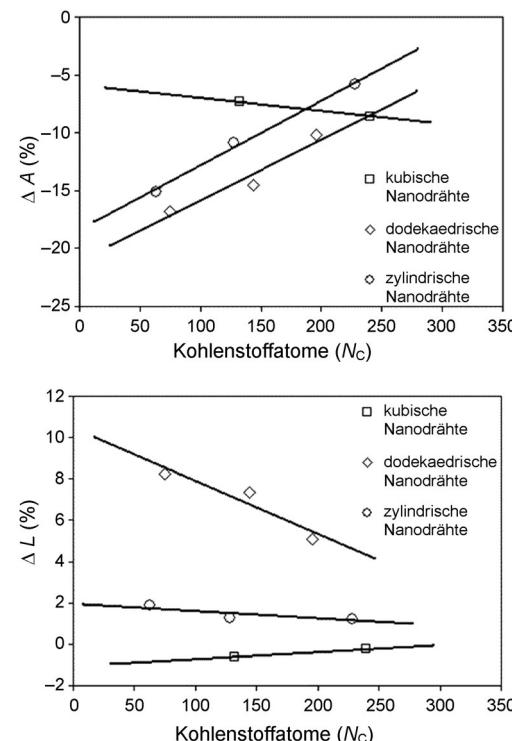
Obwohl die  $\text{sp}^2$ -Bindungen von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) viele strukturelle Vorteile bieten, wurde für die kleinste Nanoröhrenstruktur  $\text{sp}^3$ -Bindung vorgeschlagen,<sup>[138]</sup> da die  $\text{sp}^2$ -Bindung dann ungünstig zu sein scheint.<sup>[139]</sup> Bisher wurden nur wenige Diamant-Nanodrahtstrukturen experimentell beobachtet, sodass sich Fragen zu der Phasenstabilität eindimensionaler Diamantstrukturen stellen (Nanodrähte oder Nanostäbe). Wenn Diamant eine wesentliche Rolle für die Zukunft von Nanoeinheiten spielen soll, ist es wichtig, zu einem möglichst vollständigen Verständnis der Phasenstabilität von dehydrierten Diamant-Nanodrähten und Kohlenstoff-Nanoröhren zu kommen, um zu sehen, ob Diamant-Nanodrähte gegenüber Kohlenstoff-Nanoröhren energetisch bevorzugt sind. Barnard et al. untersuchten die Strureigenschaften dehydrierter Diamant-Nanodrähte unter Verwendung des Vienna-ab-initio-Simulationspakets (VASP).<sup>[25]</sup>

Es wurden drei Arten von Diamantdrähten betrachtet: dodekaedrische, kubische und zylindrische Nanodrähte. Die dodekaedrischen Strukturen sind mit einem quadratischen Querschnitt in allen Seitenrichtungen von (110)-Oberflächen begrenzt, und ihre Hauptachse liegt in der [100]-Richtung. Die kubischen Diamant-Nanodrähte sind mit einem quadratischen Querschnitt von zwei C(100)-Oberflächen und zwei C(110)-Oberflächen in den Seitenrichtungen begrenzt, und ihre Hauptachse liegt in der [110]-Richtung. Schließlich sind die drei hier betrachteten zylindrischen Nanodrähte mit einem kreisförmigen Querschnitt von zwei C(100)-Oberflächen und zwei C(110)-Oberflächen in den Seitenrichtungen begrenzt, und ihre Hauptachse liegt in der [110]-Richtung.

**Tabelle 1:** Veränderung der Energie pro Atom ( $\Delta E$ ), der Querschnittsfläche ( $\Delta A$ ) und der Nanodraht-Segmentlänge ( $\Delta L$ ) als Folge der Entspannung der Morphologie jedes Nanodrahts.<sup>[25]</sup>

Morphologie	Atome	$\Delta E$ [eV]	$\Delta L$ [nm]	$\Delta A$ [ $\text{nm}^2$ ]
dodekaedrisch	75	-0.2271	+ 0.0883	-0.0428
dodekaedrisch	144	-0.2150	+ 0.1051	-0.0578
dodekaedrisch	196	-0.2057	+ 0.0722	-0.0586
kubisch <sup>[a]</sup>	84	-0.9812	-0.0222	
kubisch	132	-0.4847	-0.0094	-0.0265
kubisch	240	-0.4339	-0.0038	-0.0615
zylindrisch	63	-0.7063	+ 0.0199	-0.0336
zylindrisch	128	-0.5687	+ 0.0182	-0.0421
zylindrisch	228	-0.2676	+ 0.0017	-0.0448

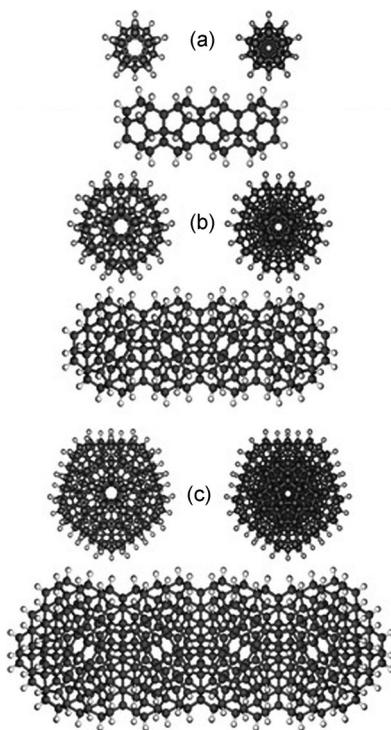
[a] Nichtklassische Nanoröhre.



**Abbildung 14:** Prozentuelle Veränderung der Querschnittsfläche  $\Delta A$  (oben) und der Länge des periodischen Segments  $\Delta L$  (unten) für die entsprechenden Morphologien. Wiedergabe aus Lit. [25]. Copyright 2003, American Chemical Society.

Tabelle 1 gibt Veränderungen der Energie pro Atom ( $\Delta E$ ), der Querschnittsfläche ( $\Delta A$ ) und der Nanodraht-Segmentlänge ( $\Delta L$ ) durch Relaxation der Morphologie jedes der Nanodrähte an, und Abbildung 14 zeigt  $\Delta A$  und  $\Delta L$  als prozentuelle Veränderungen. Theoretisch sollte jede Kurve in Abbildung 14 mit zunehmender Zahl an Atomen gegen null konvergieren (die makroskopische Grenze), es liegen aber zu wenige Datenpunkte vor, um mehr als eine Gesamtrendenz zu abzuleiten. Der kleinste kubische Nanodraht wurde aufgrund der Umwandlung in eine nichtklassische Nanoröhre aus diesem Vergleich ausgeschlossen. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass die verbleibenden kubischen Nanoröhren immer noch ungewöhnliche Strukturveränderungen zeigen. Die Steigungen für die kubischen Nanoröhren sind positiv, während die Steigungen für die zylindrischen und dodekaedrischen Nanodrähte negativ sind. Es wird angenommen, dies folgt daraus, dass die Hauptachse des kubischen Nanodrahts in der [110]-Richtung liegt, ein Hinweis darauf, dass er keine optimale Wahl für Diamant-Nanodrahtstrukturen darstellt. Aus der Ab-initio-Relaxation von Diamant-Nanodrähten wurde gezeigt, dass nanokristalliner Diamant in einer Dimension strukturstabil sein kann. Diamant-Nanodrähte mit dodekaedrischer und kubododekaedrischer Morphologie behielten bei Relaxation die Diamantstruktur bei, zeigten aber eine wesentliche Relaxation mit Veränderungen von Länge und Querschnittsfläche. Die Stabilität eines Nanodrahts, gekennzeichnet durch die Abweichung dieser Struktureigenschaften von jenen der Diamant-Volumenphase, hängt sowohl von der Oberflächenmorphologie als auch von der kristallographischen Richtung der Hauptachse ab. Beispielsweise sind Nanodrähte mit einer Hauptachse in der [110]-Richtung nicht die beste Wahl für Diamant-Nanodrahtstrukturen. Während alle betrachteten Strukturen wesentliche Veränderungen von Länge und Querschnittsfläche zeigten, scheinen dodekaedrische Diamant-Nanodrähte mit der Hauptachse in der [110]-Richtung strukturell weniger günstig zu sein.

Barnard et al. beschreiben eine theoretische Untersuchung der relativen Phasenstabilität von 1D-Kohlenstoff-Nanostrukturen, einschließlich Kohlenstoff-Nanoröhren und Diamant-Nanodrähte, unter Verwendung eines Bildungswärmemodells, das bereits früher erfolgreich zum Vergleichen der Phasenstabilität von Diamant-Nanokristallen und Fullerenen angewendet wurde.<sup>[27]</sup> Die Ergebnisse dieser Untersuchung weisen darauf hin, dass Kohlenstoff-Nanoröhren die energetisch günstigste Form feiner 1D-Kohlenstoff-Nanostrukturen darstellen und die Diamant-Nanodrähte ein „Stabilitätsfenster“ besetzen. Dieses Fenster reicht von (seitlichen) Durchmessern von etwa 2.7 nm bis 3.7–9 nm, darüber ist Graphit energetisch bevorzugt. Die Grenzen dieses Bereichs hängen von der Nanodraht-Morphologie und dem zum Skalieren der Graphitstrukturen verwendeten Verfahren (erforderlich, um einheitliche Abmessungen zu gewährleisten) ab. Es wird angenommen, dass diese Ergebnisse zum Abschätzen des Größenbereichs von Nutzen sind, für den bei der Synthese Diamant-Nanodrähte erwartet werden können, und als Richtlinie für die relative Stabilität einiger  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoffe in 1D-Nanostrukturen.



**Abbildung 15.** Ikosaedrische Diamantoide (oben links) und ihre polyikosaedrischen Diamant-Nanodrähte (oben rechts und unten):  
a)  $C_{20}H_{20}$ , b)  $C_{20}@C_{80}H_{60}$ , c)  $C_{20}@C_{80}@C_{180}H_{120}$ . Wiedergabe aus Lit. [141]. Copyright 2008, American Chemical Society.

Tanskanen et al. untersuchten die Strukturstabilität von aus ikosaedrischen Diamantoiden erhaltenen polyikosaedrischen Diamant-Nanodrähten und von herkömmlichen Diamant-Nanodrähten, die mit der Volumenphase von Diamant überlagerbar sind.<sup>[141]</sup> Abbildung 15 zeigt Molekülstrukturen der drei ikosaedrischen Diamantoide  $C_{20}H_{20}$ ,  $C_{20}@C_{80}H_{60}$  und  $C_{20}@C_{80}@C_{180}H_{120}$  zusammen mit den entsprechenden polyikosaedrischen Diamant-Nanodrähten. Die B3LYP-berechneten Energien, HOMO-LUMO-Abstände und Bandlücken sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Spannungsenergien weisen darauf hin, dass die 1D-Diamant-Nanodrähte (DNWs) gegenüber dem dodekaedrischen  $C_{20}H_{20}$  bevorzugt sind. Die niedrige Strukturspannung der aus Dodecahedran abgeleiteten DNWs ist in Einklang mit früheren Studien zu kurzen Dodecahedran-Oligomeren.<sup>[142,143]</sup> Um den thermodynamischen Einfluss zu berücksichtigen, berechneten die Autoren die Gibbs-korrigierten Spannungsenergien bei  $T = 298.15\text{ K}$  für Dodecahedran und seine 1D-Gegenstücke. Durch die Gibbs-Korrektur wird das Dodecahedran leicht gegenüber seinen 1D-Gegenstücken bevorzugt. Die Unterschiede sind klein, weisen aber darauf hin, dass die polyikosaedrischen DNWs thermodynamisch zugänglich sind. Mit der Ausnahme von Dodecahedran nehmen die Spannungsenergien als Funktion der Länge des polyikosaedrischen Diamantoids zu, wenn auch nur leicht – ein Hinweis auf eine Bevorzugung ikosaedrischer Strukturen. Die Kombination von ikosaedrischen Diamantoiden zu polyikosaedrischen DNRs verringert die Anzahl spannungsinduzierender Fünfecke. Das Verbinden der Käfige führt aber durch verschmolzene Fünfecke zusätzliche Spannung in den Grenz-

**Tabelle 2:** Abmessungen, Spannungsenergien und HOMO-LUMO-Bandlücken der ikosaedrischen Diamantoide und ihrer 1D-Gegenstücke.<sup>[41]</sup>

Summenformel	Zahl der kombinierten Käfige	Durchmesser [nm]	Länge [nm]	$\Delta E$	Bandlücke [eV]
C <sub>20</sub> H <sub>20</sub>	1	0.66	0.66	14.6	8.49
C <sub>35</sub> H <sub>30</sub>	2	0.64	0.87	13.8	8.26
C <sub>65</sub> H <sub>50</sub>	4	0.64	1.56	13.2	8.14
C <sub>125</sub> H <sub>90</sub>	8	0.64	2.59	13.0	8.05
C <sub>30</sub> H <sub>20</sub>	$\infty$	0.64	$\infty$	12.8	8.01
C <sub>20</sub> @C <sub>80</sub> H <sub>60</sub>	1	1.09	1.09	8.3	7.39
C <sub>175</sub> H <sub>90</sub>	2	1.09	1.59	8.7	7.26
C <sub>325</sub> H <sub>150</sub>	4	1.09	2.56	9.0	7.14
C <sub>625</sub> H <sub>270</sub>	8	1.09	5.04	9.1	7.11
C <sub>150</sub> H <sub>60</sub>	$\infty$	1.09	$\infty$	9.4	7.13
C <sub>20</sub> @C <sub>80</sub> @	1	1.52	1.52	6.3	7.01
C <sub>180</sub> H <sub>120</sub>					
C <sub>490</sub> H <sub>180</sub>	2	1.53	2.31	7.0	6.81
C <sub>910</sub> H <sub>300</sub>	4	1.53	3.92	7.5	6.68
C <sub>280</sub> H <sub>120</sub>	$\infty$	1.53	$\infty$	8.2	6.65
C <sub>80</sub> H <sub>20</sub> @	1	1.52	1.52	7.9	6.43
C <sub>180</sub> H <sub>120</sub>					
C <sub>450</sub> H <sub>220</sub>	2	1.52	2.30	8.7	6.04
C <sub>830</sub> H <sub>380</sub>	4	1.52	3.89	9.2	5.87
C <sub>380</sub> H <sub>160</sub>	$\infty$	1.53	$\infty$	9.9	5.75

flächenbereich ein. Dennoch sind die Spannungsenergien für die polyikosaedrischen DNRs systematisch niedriger als für das experimentell bekannte Dodecahedran. Der relative Anteil an verschmolzenen Fünfecken nimmt als Funktion des Durchmessers ab, sodass die Spannungsenergien der polyikosaedrischen DNRs aus den größeren ikosaedrischen Diamantoiden abnehmen. Vergleiche zwischen den 1D-Diamant-Nanodrähten von C<sub>20</sub>@C<sub>80</sub>@C<sub>180</sub>H<sub>120</sub> und dem entsprechenden hohlen C<sub>80</sub>H<sub>20</sub>@C<sub>180</sub>H<sub>120</sub> zeigen, dass die gefüllten Strukturen energetisch begünstigt sind.

Hydrierte herkömmliche DNWs, d.h. mit Diamant-Volumenphase überlagerbare DNWs, werden anhand typischer Beispiele untersucht. Die berechneten Spannungsenergien sind eindeutig für herkömmliche DNWs am niedrigsten, die zu der [110]-Richtung von Diamant parallel sind. Die höchste Stabilität der [110]-DNWs kann durch Oberflächenhydrierung erklärt werden. Die H-H-Abstände zwischen den Wasserstoffatomen an der Oberfläche betragen etwa 2.5 Å für die [110]-DNWs, bei den [100]- und [111]-DNWs dagegen nur 2.0 Å. Die Abstoßung zwischen den Oberflächenwasserstoffatomen destabilisiert also die [100]- und [111]-DNWs ein wenig, während sie für die [110]-DNWs vernachlässigbar ist. Die beschriebene Bevorzugung hydrierter [110]-DNWs wurde auch experimentell beobachtet – durch Wasserstoffplasma-Nachbehandlung mehrwandiger CNTs synthetisierte DNRs bevorzugen nämlich die [110]-Wachstumsrichtung.<sup>[34]</sup> Kürzlich wurde gezeigt, dass dehydrierte DNWs Strukturen mit Hauptachsen parallel zu der [100]-Richtung bevorzugen, während [110]-DNWs als instabil beschrieben wurden.<sup>[25,26]</sup> Aufgrund des Einflusses von H-H-Wechselwirkungen an der Oberfläche kann das Vorhandensein (oder Fehlen) von Wasserstoff bei der Synthese von DNWs und DNRs die Orientierung der Produkte beeinflussen.

### 3.2. Mechanische Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten

Aufgrund seines außerordentlich hohen Elastizitätsmoduls und seiner Härte wird Diamant historisch als das festeste Material angesehen. Kürzlich wurde aber auf der Grundlage von theoretischen und experimentellen Ergebnissen behauptet, dass Kohlenstoff-Nanoröhren entlang ihrer Achse sowohl steifer als auch fester sind als Diamant. Allerdings ist ein fairer Vergleich zwischen diesen beiden Vertretern der Makro- und der Nanowelt nur schwer durchzuführen, ohne einige zusätzliche Annahmen zu ihrer Struktur zu machen, beispielsweise zu einer effektiven „Dicke“ eines Blatts von Kohlenstoffatomen, die eine Nanoröhre bilden. Shenderova et al. verglichen die Steifigkeit und die Bruchkräfte von hydrierten Diamant-Nanostäben mit jenen von einwandigen (SWNTs) und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNTs).<sup>[24]</sup> Sie kamen zu dem Schluss, dass die mechanischen Eigenschaften der Nanostäbe sowohl von dem Durchmesser des Nanostabs als auch von der Richtung der Hauptachse abhängen. Die allgemeine Analyse weist darauf hin, dass ein SWNT zwar ein größeres Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht haben wird, über einem kritischen Radius zwischen 1 und 3 nm (abhängig von der DNR-Struktur) die Kraft für sprödes Brechen eines DNR aber jene für ein SWNT übersteigt. Diese größere Bruchkraft folgt aus der größeren lasttragenden Querschnittsfläche von DNRs gegenüber SWNTs mit dem gleichen Durchmesser. Ähnlich zeigen die Berechnungen, dass die spannungsfreie Steifigkeit von DNRs bei Radien größer als etwa 1 mm jene von SWNTs übersteigt. Zwei weitere wichtige Faktoren, die beim Vergleichen der mechanischen Eigenschaften von SWNTs und DNRs zu berücksichtigen sind, sind die relative Dichtheit und das Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht. Die berechneten Ergebnisse machen klar, dass DNRs dichter sind als SWNTs, sodass ein DNR im Allgemeinen in einem Nanokompositen weniger Volumen verdrängen würde als ein vergleichbares SWNT. Als Veranschaulichung der relativen Verhältnisse von Festigkeit zu Volumen von DNRs und SWNTs berechnen die Autoren das Verhältnis zwischen dem Durchmesser eines DNR und eines SWNT als Funktion des Nanoröhrendurchmessers getrennt für die beiden Fälle der Bedingung gleicher Bruchkraft und der Bedingung eines gleichen Gewichts der beiden verglichenen Strukturen. Unter der Bedingung gleicher Bruchkraft für die beiden Strukturen ist das DNR/SWNT-Gewichtsverhältnis konstant gleich 1.47. Wenn die Durchmesser kleiner als der kritische Durchmesser sind, benötigen DNRs einen größeren Durchmesser zum Tragen der gleichen Last als ein entsprechendes SWNT. Unter der Bedingung gleichen Gewichts beträgt das Verhältnis zwischen den entsprechenden Bruchkräften für DNR/SWNT 0.68. Bei größeren Durchmessern sind DNRs also fester, allerdings auf Kosten eines niedrigeren Verhältnisses von Festigkeit zu Gewicht. Ähnlich wie bei der genannten Festigkeitsanalyse verglichen die Autoren auch die Steifigkeiten von DNRs und SWNTs. Den berechneten Ergebnissen zufolge sind <001>- und <111>-DNRs bei Durchmessern von über 1 nm steifer als SWNTs.

All diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass DNRs wichtige Zielstrukturen für die Synthese sind. Um zu ermit-

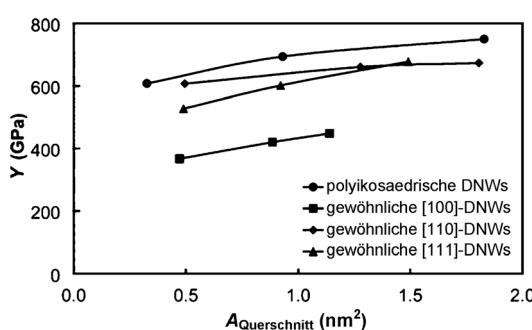
teln, ob DNRs tatsächlich zugängliche Zielstrukturen sind, verwenden die Autoren Molecular-Modeling-Berechnungen zum Charakterisieren der Bindungsenergien für mehrere Beispiele von DNR-Strukturen. Bei großen Kohlenstoff-zu-Wasserstoff-Verhältnissen haben die DNRs und SWNTs etwa vergleichbare Bindungsenergien, während bei kleinen Verhältnissen die  $sp^3$ -gebundenen Strukturen energetisch begünstigt sind, in Einklang mit einer früheren Analyse von Kohlenstoff-Wasserstoff-Clustern.<sup>[16]</sup>

Tanskanen et al. untersuchten die mechanischen Eigenschaften von polykosaedrischen und herkömmlichen DNWs, einschließlich der Poisson-Verhältnisse, Elastizitätsmoduln und Schermoduln.<sup>[141]</sup> Für einen Vergleichspunkt wurden die elastischen Eigenschaften eines zickzackförmigen (0.22) CNT durch periodische Berechnungen abgeschätzt. Wie an den berechneten mechanischen Eigenschaften von  $C_{20}H_{20}$ - und  $C_{20}@C_{80}H_{60}$ -Käfigen und ihren endlichen 1D-Gegenstücken zu sehen ist, nimmt der Elastizitätsmodul als Funktion der Länge der Struktur zu. Der Elastizitätsmodul nimmt zu, weil die durch Verzerrung aus dem Gleichgewicht verursachte Spannung über eine größere Zahl an C-C-Bindungen verteilt wird. Die Zunahme des Schermoduls liegt an der größeren Scheroberfläche.

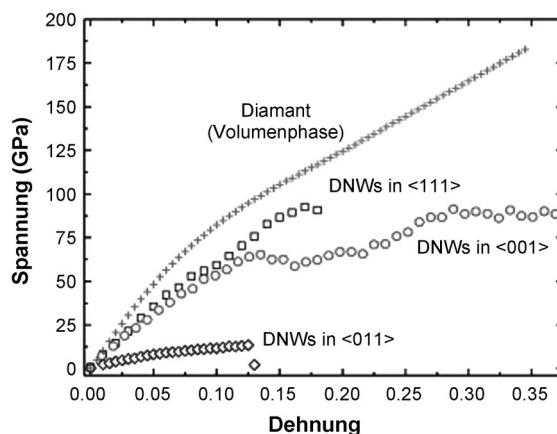
Im Allgemeinen folgen der Elastizitäts- und der Schermodul den gleichen Tendenzen. Die Berechnungen ergeben den höchsten Elastizitätsmodul für das CNT, für das als Referenzwert über 900 GPa genannt werden, in Einklang mit früheren theoretischen und experimentellen Arbeiten.<sup>[144]</sup> Die untersuchten herkömmlichen DNWs haben Elastizitätsmoduln um 360–680 GPa, wobei der Modul mit dem Drahtdurchmesser zunimmt. Für etwa gleiche Querschnittsflächen ist der Modul von [100]-DNWs deutlich niedriger als jene der [110]- und [111]-DNWs. Die [111]-DNWs haben bei einer Querschnittsfläche von  $1.4\text{ nm}^2$  und darüber den höchsten Elastizitätsmodul der untersuchten herkömmlichen DNWs. Dies steht in Einklang mit früheren Berechnungen, die darauf hinweisen, dass von den niederindizierten Richtungen in massivem Diamant die [111]-Richtung den höchsten Elastizitätsmodul aufweist.<sup>[38]</sup> Abbildung 16 zeigt den Elastizitätsmodul von hydrierten herkömmlichen DNWs und von polykosaedrischen DNWs. Ähnlich wie bei den herkömmlichen DNWs nimmt der Elastizitätsmodul von polykosaedrischen DNWs mit der Querschnittsfläche zu. Ihr Elastizitätsmodul

ist sogar höher als jener herkömmlicher DNWs. Somit könnten polykosaedrische DNWs bei nanomechanischen Anwendungen wertvoll werden, obwohl sie etwas stärker gespannt sind als herkömmliche DNWs.

Kürzlich untersuchten Guo et al. dehnungsraten-, temperatur- und gröszenabhängige mechanische Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten mit [001]-Orientierung durch Moleküldynamiksimulationen.<sup>[145]</sup> Es zeigte sich, dass bei gleichen Querschnittsflächen Dehnungsraten beinahe keinen Einfluss auf die Streckgrenze und den Elastizitätsmodul haben, vorausgesetzt, dass die Dehnungsraten im Bereich von 0.001 bis 0.025  $\text{ps}^{-1}$  liegen. Die Rechenergebnisse weisen auch darauf hin, dass die Streckgrenze, der Elastizitätsmodul, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung von Diamant-Nanodrähten im Temperaturbereich von 100 bis 500 K alle mit zunehmender Temperatur fallen. Ferner nehmen bei einer Temperatur von 300 K die Streckgrenze, der Elastizitätsmodul, die Bruchfestigkeit und die Bruchdehnung mit zunehmender Querschnittsfläche drastisch zu. Schließlich wurde die Orientierungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten untersucht. Es wurden drei Kristallorientierungen betrachtet, nämlich die [111]-, [001]- und [011]-Kristallorientierungen. Die Querschnittsflächen aller dabei betrachteten DNWs betragen etwa  $4.58\text{ nm}^2$ . Abbildung 17 zeigt die Beziehungen zwischen Kristallorientie-



**Abbildung 16.** Elastizitätsmodul  $Y$  von hydrierten und von polykosaedrischen DNWs als Funktion der Querschnittsfläche der Struktur. Wiedergabe aus Lit. [141]. Copyright 2008, American Chemical Society.



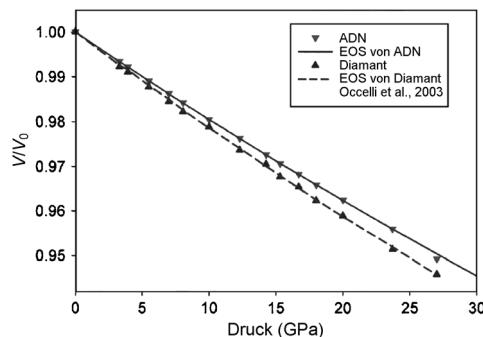
**Abbildung 17.** Spannungs-Dehnungs-Kurven von DNWs in den [111]-, [001]- und [011]-Kristallorientierungen bei 300 K. Bei dieser Simulation berechnete Daten für die Diamant-Volumenphase werden ebenfalls gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [145]. Copyright 2011, Elsevier.

tierung und Spannungs-Dehnungs-Antwort dieser DNWs mit drei Kristallorientierungen. Für DNWs mit [001]-Kristallorientierung betragen die Streckgrenze 63 GPa und der Elastizitätsmodul 688 GPa. Bei DNWs mit [011]-Kristallorientierung dagegen sind der Elastizitätsmodul um 74.7 % und die Streckgrenze um 77.8 % kleiner. Bei DNWs mit [111]-Kristallorientierung sind die Streckgrenze um 47.7 % und der Elastizitätsmodul um 0.8 % größer. Insbesondere ist der Elastizitätsmodul bei der [111]-Kristallorientierung wesentlich größer als bei den [001]- und [011]-Kristallorientierungen. Es wurde auch gefunden, dass der Elastizitätsmodul aller

untersuchten DNWs kleiner als jener von massivem Diamant ist.

### 3.3. Dichte und Komprimierbarkeit von Diamant-Nanodrähten

Dubrovinskaia et al. beschrieben die Synthese von aggregierten Diamant-Nanostäben (ADNRs) aus Fulleren ( $C_{60}$ ) bei 20(1) GPa und 2200°C mithilfe einer Mehrstempelvorrichtung.<sup>[38]</sup> Einzelne aggregierte Diamant-Nanostäbe (ADNRs) haben Durchmesser von 5–20 nm und sind länger als 1 µm. Die Röntgendiffusionsdichte von Diamant mit einer natürlichen Isotopenverteilung beträgt  $3.515\text{--}3.519 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Röntgendiffusionsdichte des Materials beträgt  $3.528(1) \text{ g cm}^{-3}$  und ist somit um ca. 0.2–0.4 % höher als jene von gewöhnlichem Diamant.<sup>[146,147]</sup> Die in einer Mehrstempelvorrichtung synthetisierten Proben haben eine zylindrische Form, für die das Volumen leicht bestimmt werden kann. Die gemessene Dichte der massiven ADNR-Probe betrug in guter Übereinstimmung mit Röntgendiffusionsdaten  $3.532(5) \text{ g cm}^{-3}$ .<sup>[146,147]</sup> Dieses Ergebnis ist in Einklang mit theoretischen Berechnungen der Strukturrelaxation der Diamant-Nanodrähte.<sup>[25]</sup> Die genaue kristallographische Konfiguration der einzelnen Stäbe in den ADNRs wurde in Lit. [25] nicht berücksichtigt, die wichtigste Schlussfolgerung, dass die für Diamant-Nanodrähte charakteristische Kontraktion der Außenschicht eine Verkürzung der C-C-Bindungen bewirkt, kann aber die höhere Dichte der ADNRs erklären. Diamant und ADNRs wurden gleichzeitig in Ar-Druckmedium auf über 27 GPa komprimiert, bis die Proben zwischen Diamantstempeln verbrückt waren und nicht weiter komprimiert werden konnten. Die experimentellen Druck-Volumen-Daten wurden mithilfe der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung dritter Ordnung angepasst (Abbildung 18). Die Anpassung für Diamant lieferte  $K = 442(4) \text{ GPa}$ ,  $K' = 3.2(2)$ ,  $V_0 = 3.4157(9) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Für ADNRs erhielten die Autoren  $K = 491(3) \text{ GPa}$ ,  $K' = 3.1(2)$ ,  $V_0 = 3.4014(5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Somit sind ADNRs um über 11 % weniger komprimierbar als normaler Diamant und stellen damit eine nichtkomprimierbare Form von Kohlenstoff dar.

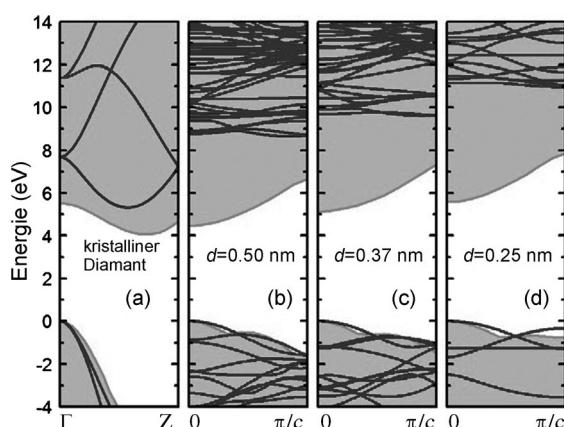


**Abbildung 18.** Druckabhängigkeit des reduzierten Volumens ( $V/V_0$ ) von Diamant (Dreiecke) und aggregierten Diamant-Nanostäben (umgedrehte Dreiecke). Die gestrichelte Linie zeigt die Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung (EOS) der dritten Ordnung mit den Parametern  $K = 446(3) \text{ GPa}$ ,  $K' = 3.0$ ,  $V_0 = 3.4170(5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die durchgehende Linie ist die Anpassung an unsere Daten mit  $K = 491(3) \text{ GPa}$ ,  $K' = 3.1(2)$ ,  $V_0 = 3.4014(5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Wiedergabe aus Lit. [38]. Copyright 2005, American Physical Society.

Tatsächlich weisen sie die niedrigste experimentell bestimmte Komprimierbarkeit auf.<sup>[148]</sup>

### 3.4. Phononenoptische Moden und elektronische Struktur von Diamant-Nanodrähten

Die elektronische Struktur von polykosaedrischen Diamant-Nanodrähten und herkömmlichen Diamant-Nanodrähten wurden von Tanskanen mit quantenchemischen Berechnungen untersucht.<sup>[141]</sup> Wie in Tabelle 2 gezeigt, sind die HOMO-LUMO-Abstände polykosaedrischer Diamant-Nanodrähte kleiner als jene der Diamantoide. Die Lücken sind im Allgemeinen für polykosaedrische Diamant-Nanodrähte mit großen Durchmessern und größerer Länge kleiner. Für herkömmliche Diamant-Nanodrähte zeigen die Bandlücken die gleiche Tendenz wie die für die polykosaedrischen DNWs berechneten. Es ist gut bekannt, dass Phononen-eigenschaften aufgrund ihrer Bedeutung für die Analyse verschiedener physikalischer Vorgänge, z.B. Ladungs- und Wärmeleitung und optische Übergänge, bei den betrachteten Systemen eine wichtige Rolle spielen, sodass Phononenbandstrukturen von Si- und Ge-Nanodrähten durch DFPT („density functional perturbation theory“) untersucht wurden.<sup>[149,150]</sup> Kürzlich verwendeten Trejo et al. ein lokales Bindungspolarisationsmodell auf der Grundlage der Green'schen Verschiebungsfunktion und des Born-Potentials, um die eingeschränkten optischen Phononen und die Raman-Streuung von Diamant-Nanodrähten (DNWs) zu untersuchen.<sup>[151]</sup> Auch die elektronische Bandstruktur von DNWs wurde mittels eines halb-empirischen „Tight-Binding“ (TB)-Ansatzes untersucht und mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) mit lokaler Dichtenäherung (LDA) verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Raman-Maximum mit der höchsten Frequenz mit zunehmender Dicke des Nanodrahts aufgrund von Photonen-Einschränkungen in Einklang mit experimentellen Daten zu niedrigeren Frequenzen verschiebt.<sup>[152]</sup> Die Autoren beschreiben die elektronischen Eigenschaften von H-passivierten freistehenden Diamant-Nanodrähten, die mit Breiten im Bereich von 0.25 bis 2.52 nm entlang der [001]-Richtung ausgerichtet und in entsprechenden Überzellen von 9 bis 441 Kohlenstoffatomen enthalten sind. Abbildung 19a–d zeigt die elektronische Bandstruktur von c-D und DNWs, erhalten durch TB- (blaue Linien) und DFT-LDA-Berechnungen (orangefarbene Fläche). Die TB-Berechnungen der elektronischen Bandstruktur für DNWs mit  $d = 0.50$ ,  $0.37$  und  $0.25 \text{ nm}$  wurden einheitlich um  $d = 4.58$ ,  $3.43$  bzw.  $2.69 \text{ eV}$  verschoben, um ihre Valenzbandmaximum (VBM)-Energie an jene der DFT-LDA anzupassen. Es ist zu sehen, dass sich die gute Übereinstimmung für das VBM fortsetzt, die Unterschätzung der LDA-Bandlücke aber bei kleiner werdenden DNWs zunimmt. Es ist anzumerken, dass die DFT-LDA-Bandlücke immer direkt ist, jene bei TB dagegen in allen Fällen indirekt. Der Unterschied zwischen den Leitungsbändern könnte daran liegen, dass das  $s^*$ -Orbital eine Nicht-d-Wellen-Symmetrie aufweist und außerdem bei den TB-Berechnungen keine Geometrieoptimierung durchgeführt wird. Allerdings zeigt die Bandlücke in beiden Ansätzen eine klare Verbreiterung durch Größenquantelung. Die Rechenergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.



**Abbildung 19.** Elektronische Bänderstruktur von: a) c-D und b–d) DNWs, berechnet durch TB (Linien) und DFT-LDA (Grau Fläche). Wiedergabe aus Lit. [151]. Copyright 2012, Elsevier.

nisse zeigten eine beinahe lineare Abnahme der Bandlücke mit zunehmender Dicke der Diamant-Nanodrähte und einen wichtigen Beitrag von Wasserstoffatomen zu den elektronischen Zuständen um das Leitungsbandminimum (CBM).

### 3.5. Wärmeleitfähigkeit von Diamant-Nanodrähten

In Hinblick auf die hohe Wärmeleitfähigkeit von massivem Diamant könnten DNWs Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, die mit CNTs konkurrieren können. Ferner könnte die Wärmeleitfähigkeit von DNWs weniger empfindlich gegen Oberflächenfunktionalisierung sein, als es Modellrechnungen für CNTs abschätzen,<sup>[153]</sup> und so einen möglicherweise wichtigen Weg zum Verbessern der Wärmeübertragung innerhalb eines Nanokompositen durch Vernetzen bieten. Andererseits können die Nanometerabmessungen von DNWs ihre Wärmeleitfähigkeit gegenüber der Diamant-Volumenphase erheblich verringern. Eine experimentelle und theoretische Analyse von Novikov et al.<sup>[154]</sup> zeigt beispielsweise, dass die Wärmeleitfähigkeit in polykristallinen, dünnen Diamantfilmen durch Phononenstreuung stark verringert wird, wenn sich die Korngrößen dem Nanometermaßstab nähern. Moreland et al. verwendeten Simulationen zum Charakterisieren der Wärmeleitfähigkeit eines (10,10)-CNT und eines Diamant-Nanodrahts.<sup>[155]</sup> Sie zeigten, dass die Leitfähigkeit des Diamant-Nanodrahts wesentlich kleiner als jene des CNT ist, während die berechneten Werte für die Wärmeleitfähigkeit für beide Strukturen von der Wahl des Wärmereglers abhängen. Padgett et al. beschrieben Berechnungen der Wärmeleitfähigkeit unter Verwendung klassischer Trajektorien von Wasserstoff-terminierten und funktionalisierten DNRs mit einer [110]-Längsachse und Querschnittsradien und Längen im Bereich von 0.578 bis 1.606 nm bzw. von 0.016 bis 0.128 μm.<sup>[156]</sup> Die Simulationen sagen voraus, dass die Wärmeleitfähigkeiten für DNRs mit Wasserstoff-Oberflächenabschluss etwa um einen Faktor von 4 kleiner sind als zuvor für reine (10,10)-CHTs berechnete Werte. Zum Untersuchen des Einflusses von Oberflächenfunktionalisierung auf die Wärmeleitfähigkeit wurden Modellrechnungen von Strukturen durchgeführt, bei denen

Oberflächenwasserstoff durch gebundene Phenylgruppen ersetzt ist. Die Simulationen weisen darauf hin, dass die Wärmeleitfähigkeiten von DNRs viel weniger von Oberflächenfunktionalisierung beeinflusst werden als die Wärmeleitfähigkeiten von CNTs, ein Hinweis darauf, dass DNRs eine gangbare Alternative für CNTs zum Wärmemanagement in Nanokompositen darstellen. Die Simulationsergebnisse zeigen eine starke Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Länge und dem Radius der DNRs sowohl für die Wasserstoff-terminierten als auch für die oberflächenfunktionalisierten Strukturen. Guo et al. beschrieben Nichtgleichgewichts-Moleküldynamiksimulationen der geometrie- und temperaturabhängigen Wärmeleitfähigkeit von Diamant-Nanodrähten.<sup>[157]</sup> Die Rechnergebnisse weisen darauf hin, dass die Wärmeleitfähigkeit von Diamant-Nanodraht bei einer Temperatur von 300 K mit der Länge und der Querschnittsfläche zunimmt. Ferner wurde gefunden, dass bei gleicher Länge, gleicher Temperatur und gleicher Querschnittsfläche die Wärmeleitfähigkeit von DNWs mit [011]-Kristallorientierung größer ist als jene in DNWs mit [001]- oder [111]-Kristallorientierung. Alle Wärmeleitfähigkeiten von Diamant-Nanodrähten, die bei dieser Arbeit betrachtet wurden, sind kleiner als jene von massivem Diamant in den entsprechenden Orientierungen. Ferner nimmt die Wärmeleitfähigkeit von Diamant-Nanodrähten im Temperaturbereich von 0–1000 K anfangs mit zunehmender Temperatur zu und nimmt dann wieder ab. Die Geometrie- und Temperaturinflüsse auf die Wärmeleitfähigkeit von Diamant-Nanodrähten können gut durch berechnete Dichten von Phonenzuständen erklärt werden.

### 3.6. Elektrochemische Eigenschaften von Diamant-Nanodrähten

Planare Elektroden aus Bor-dotiertem Diamant (BDD) gehören aufgrund der besonderen physikalischen Eigenschaften des Diamantfilms zu den interessantesten Elektrodenmaterialien und Sensorplattformen. Die Diamant-Grenzfläche ist chemisch stabil, sie zeigt eine günstige Bioverträglichkeit sowie ein vergrößertes Potentialfenster zusammen mit einem kleinen Hintergrundstrom im Vergleich zu anderen Elektrodenmaterialien wie Gold oder glasartigem Kohlenstoff.<sup>[158]</sup> Bor-dotierter Diamant (BDD) ist als eines der besten Elektrodenmaterialien für die Elektrochemie bekannt, da Diamantelektroden einige besondere Merkmale wie a) hohe chemische Stabilität, b) keine Verunreinigungsneigung, c) gute Bioverträglichkeit, d) geringen Hintergrundstrom und e) ein breites Potentialfenster aufweisen.<sup>[158]</sup> Der elektrochemische Hintergrundstrom von BDD in Phosphatpuffer ist 10mal kleiner als jener von Goldelektroden und 400mal kleiner als jener von Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff. Außerdem zeigen Bor-dotierte DNW bessere elektrochemische Eigenschaften als planarer Diamant, unabhängig davon, ob die Nanosäulen durch RIE oder die Nanodrähte durch CVD-Verfahren erhalten wurden, wenn auch die elektrochemischen Eigenschaften der DNW mit ihrer Oberflächenstruktur und geometrischen Form in Verbindung stehen. Das Arbeits-Potentialfenster ist für Diamant-Nanosäulen und -Nanodrähte<sup>[31, 96, 113]</sup> ähnlich breit wie bei der

planaren BDD-Elektrode, während die Redox-Spitzenströme an den Diamant-Nanosäulen und -Nanodrähten viel höher sind als jene an einer planaren BDD-Elektrode. Die Redox-Spitzenströme von Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen ( $N_A \approx 7 \times 10^{19}$ ), die durch reaktives Ionenätzen mit Diamant-Nanopartikeln als Hartmaske erhalten wurden, sind beinahe zweimal größer als jene an der planaren BDD-Elektrode.<sup>[31,70]</sup> Erhöhte Redox-Spitzenströme (etwa 1.8-fach) im Vergleich zu der ursprünglichen planaren BDD-Elektrode werden auch mit Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen beobachtet ( $N_A \approx 3 \times 10^{19}$ ), die durch maskenfreies RIE erhalten wurden.<sup>[159]</sup> Boukherroub et al. beschrieben, dass die durch maskenfreies RIE erhaltene Elektrode aus Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen ( $N_A \approx 8 \times 10^{19}$ ) stark erhöhte Ströme im Vergleich zu der ursprünglichen, hydrierten planaren BDD-Elektrode erzielte (etwa 2.4-fach).<sup>[77]</sup> Die erhöhten Redoxströme durch RIE (mit oder ohne Maske) erhaltener Bor-dotierter Diamant-Nanosäulen könnte aus der Erzeugung von Oberflächendefekten durch RIE folgen. Auch Hydrieren der Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen kann den Redoxstrom erhöhen. Ferner hingen die elektrochemischen Eigenschaften der geätzten Diamant-Nanosäulen stark von der Länge der Nanosäulen ab. Szunerits et al. beschrieben maskenfrei geätzte, lange und kurze Bor-dotierte Diamant-Nanosäulen für den direkten elektrochemischen Nachweis von Glucose unter stark basischen Bedingungen (pH 12). Das elektrochemische Verhalten der kurzen und der langen BDD-NWs wurde durch Cyclovoltammetrie untersucht. Wasserstoff-terminierte Elektroden zeigen ein reversibles Redoxverhalten mit Strömen, die an kurzen BDD-Nanosäulen ca. 2.4mal größer und an langen BDD-Nanosäulen ca. 3.5mal größer als an flachem BDD sind.<sup>[76,77]</sup>

Neben durch RIE erhaltenen Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen weisen auch durch Mikrowellenplasma-CVD erhaltene ultrananokristalline Diamant-Nanodrähte mit N<sub>2</sub> (UNCDNW) gute elektrochemische Eigenschaften auf.<sup>[112,113]</sup> Die elektrochemischen Eigenschaften von UNCDNWs mit einverlebt N<sub>2</sub> waren stark von der Konzentration des einverlebten N<sub>2</sub> in dem Ar/CH<sub>4</sub>-Plasma abhängig. UNCDNW<sub>3,4</sub> und UNCDNW<sub>5,0</sub> (3.4% bzw. 5% N<sub>2</sub> in dem Ar/CH<sub>4</sub>-Plasma) zeigten aufgrund ihrer niedrigeren Leitfähigkeit kleinere Redoxströme als eine Bor-dotierte planare BDD-Elektrode. Dagegen zeigten die leitfähigen UNCDNW<sub>10</sub><sup>+</sup>, UNCDNW<sub>20</sub><sup>+</sup> und UNCDNW<sub>25</sub><sup>+</sup>-Filme einen größeren Redoxstrom und eine kleinere Trennung zwischen dem anodischen und dem kathodischen Maximum ( $\Delta E_p = 73\text{--}79$  mV) als eine Bor-dotierte planare BDD-Elektrode, zeigten also bessere elektrochemische Eigenschaften. Die Trennung zwischen dem anodischen und dem kathodischen Maximum ( $\Delta E_p$ ) zeigt das Maß an Reversibilität einer elektrochemischen Reaktion. Der  $\Delta E_p$ -Wert des UNCDNW<sub>10</sub> ist sogar niedriger als jener der RIE-geätzten Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen ( $\Delta E_p = 868$  mV),<sup>[113]</sup> ein Hinweis darauf, dass die elektrochemische Reaktion an UNCDNW<sub>10</sub> stärker reversibel ist als jene an RIE-geätzten Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen. Die Trennung zwischen dem anodischen und dem kathodischen Maximum ( $\Delta E_p$ ) kann durch Erhöhen der Bor-Dotierstoffkonzentration auf  $> 3 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> in den geätzten Diamant-Nanosäulen verringert

werden.<sup>[70]</sup> Bor-dotierte Diamant-Nanodrahtfelder, die durch Si-Nanodrahttemplat-CVD erhalten sind, zeigen bessere elektrochemische Eigenschaften als eine planare BDD-Elektrode, einschließlich eines größeren Redoxstroms und kleineren  $\Delta E_p$ -Werts.

Ferner zeigt Diamant die stärkste Bindungsstabilität für Desoxyribonukleinsäure (DNA).<sup>[48]</sup> Anwendungen von Diamantelektroden in der Elektrochemie<sup>[49–51]</sup> und für Biosensoren<sup>[52–54]</sup> wurden bereits früher ausführlich beschrieben. Die elektronischen und chemischen Eigenschaften von Diamant können durch Verändern seiner Oberflächentermination eingestellt werden.<sup>[160]</sup> Folglich wurden BDD-Elektroden für vielfältige elektrochemische Anwendungen entwickelt.<sup>[49,158]</sup> In den letzten Jahren wurde die Oberfläche von Diamant-Nanodrähten vergrößert, um durch Erhöhen des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen eine höhere Empfindlichkeit und Selektivität im Vergleich zu planaren BDD-Grenzflächen zu erzielen.<sup>[68,69]</sup> So zeigen experimentelle Ergebnisse, dass die gute Bioverträglichkeit und das gute Elektronentransportvermögen von Nanograsfeld-BDD den direkten Elektronentransfer stark verbessert und ihn als Anode eines Hochleistungs-MFC geeignet machen kann.<sup>[161]</sup> Der Nanograsfeld-BDD zeigte eine höhere elektrokatalytische Aktivität zum Nachweisen von Catechol als frisch hergestellte planare BDD-Elektroden.<sup>[162]</sup> Ein BDD-Nanograsfeld kann die Chemilumineszenzsignale des [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>/TPA-Systems durch die überlegenen Eigenschaften des BDD-Nanograsfelds verstärken, z. B. durch verbesserte elektrokatalytische Aktivität und beschleunigten Elektronentransfer.<sup>[163]</sup> Ferner sind nanotexturierte Diamant-Nanodrahtoberflächen interessant für die Anwendung als neue Plattform zum Durchführen direkter Elektrochemie von Redoxproteinen und für die Entwicklung neuer Biosensoren.<sup>[164]</sup>

## 4. Anwendung von Diamant-Nanodrähten

### 4.1. Feldemission aus Diamant-Nanodrähten

Diamant ist aufgrund seiner negativen oder sehr niedrigen Elektronenaffinität ein guter Kandidat als Festkörper-Elektronenemitter.<sup>[165]</sup> Elektronenemitter können in der Vakuum-Mikroelektronik verwendet werden, beispielsweise als Emitter vom Spindt-Typ. Diamant hat eine negative Elektronenaffinität (NEA), wenn die [111]-Diamantoberfläche mit Wasserstoff abgeschlossen ist.<sup>[165,166]</sup> Nishimura et al. beschrieben, dass auch die [100]-Diamantoberfläche eine NEA aufweist.<sup>[167]</sup> Aufgrund der NEA kann Diamant ein ausgezeichneter Feldemitter sein.<sup>[168]</sup> Defekte an der Diamantspitze können die Emission weiter begünstigen, indem sie einen Brennpunkt sowohl für das Feld als auch für den Strom liefern.<sup>[169]</sup> Es gibt viele Berichte über Feldemission aus durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) erhaltenen Diamant-Nanokristallen oder dünner Schichten aus diamantartigem Kohlenstoff. Bisher erschienen aber nur wenige Beispiele für Synthese und Feldemissionsstudien von Systemen auf der Grundlage von 1D-Diamant-Nanodrähten.

#### 4.1.1. Elektronen-Feldemission (EFE) aus planaren Filmen aus Diamant-Nanodrahtfeldern

Aufgrund der NEA von hydrierten Diamantoberflächen wird Diamant als aussichtsreiches Kaltkathodenmaterial mit einem niedrigen EFE-Schwellenfeld angesehen.<sup>[170,171]</sup> Es wurde gezeigt, dass die EFE von Diamant durch Strukturen von Nanodiamant-Oberflächen zu Nanosäulenfeldern durch Plasmaätzen stark erhöht werden kann.<sup>[172]</sup> Hatta und Li beschrieben die Elektronen-Feldemission von gut ausgerichteten Diamant-Nanosäulen mit Durchmessern von 50 nm und Höhen von 500 nm, erzeugt durch RIE in O<sub>2</sub>-Plasma mit Fe als Metallmaske.<sup>[59]</sup> Es wurde ein Feldemissionsstrom aus den Diamant-Nanosäulen von über 1 μA bei 130 V μm<sup>-1</sup> mit einem Schwellenfeld von etwa 44 V μm<sup>-1</sup> erhalten. Die Autoren fanden auch, dass die Metallmaske eine wichtige Rolle für die Elektronen-Feldemission aus durch RIE mit O<sub>2</sub>-Plasma und Metallmaske erhaltenen Diamant-Nanosäulen spielt.<sup>[60]</sup> Die Elektronen-Feldemission von Al-maskierten Diamant-Nanosäulen ist offensichtlich besser als jene von Fe-maskierten Diamant-Nanosäulen. Aus Al-maskierten Diamant-Nanosäulen wurde ein Feldemissionsstrom von über 10 μA bei 100 V μm<sup>-1</sup> erhalten, 10mal höher als jener aus Fe-maskierten Diamant-Nanosäulen, und auch das Schwellenfeld verringerte sich von 44 V μm<sup>-1</sup> auf etwa 30 V μm<sup>-1</sup>, sodass die Elektronen-Feldemission der Al-maskierten Diamant-Nanosäulen besser als jene der Fe-maskierten ist. Die Autoren zeigten auch, dass von den Fe-, Al- und Mo-maskierten Diamant-Nanosäulen die Mo-maskierten die beste Elektronen-Feldemission aufweisen. Aus Al-maskierten Diamant-Nanosäulen wurde ein Feldemissionsstrom von über 10 μA bei 80 V μm<sup>-1</sup> erhalten.<sup>[60]</sup> Im Vergleich zu geätzten Diamant-Nanosäulen zeigten CVD-Diamant-Nanodrähte die bessere Elektronen-Feldemission. Madaleno und Mitarbeiter beschrieben die Elektronen-Feldemission eines Diamant-Nanodraht-Films, erhalten durch MPCVD mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat und 1% CH<sub>4</sub>, 98% Ar und 1% H<sub>2</sub> mit einem Druck von 120 Torr.<sup>[95]</sup> Die EFE wurde unter Verwendung einer Parallelplatten-Diodenstruktur gemessen (Abbildung 20a). Die Emission beginnt abrupt, wenn das angelegte Feld 5.5 V μm<sup>-1</sup> erreicht (Abbildung 20b). Diese Art von Erscheinung wurde von Jiang et al.<sup>[173]</sup> und Gupta et al.<sup>[174]</sup> auch für NCD-Filme beschrieben. Die Stromdichte kann ein kleines Plateau zwischen 5.5 und 7 V μm<sup>-1</sup> aufweisen, die Emission steigt dann auch bei Erhöhen des angelegten Feldes nicht weiter an. Gan et al. beschrieben ein ähnliches Verhalten für die Elektronenemission aus hydriertem natürlichem Diamant.<sup>[175]</sup> Bei Nanodiamant-Nanodrahtfeldern mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat wurde Elektronen-Feldemission mit einem Schwellenfeld von 5.5 V μm<sup>-1</sup> beobachtet. Es wurde eine hohe Emissionsstromdichte von 10 mA cm<sup>-2</sup> bei 11 V μm<sup>-1</sup> erhalten, etwa 1000- bis 10000mal höher als jene von geätzten Diamant-Nanosäulen (Fe-, Al- und Mo-maskierte Diamant-Nanosäulen). Unter der Annahme einer Arbeitsfunktion von 4.6 eV, wie sie für graphitische Materialien typisch ist, kann der Feldverstärkungsfaktor  $\beta$  aus dem Anstieg der FN-Auftragung bestimmt werden. Der experimentelle Feldverstärkungsfaktor beträgt  $\beta = 2000$ , ein außerordentlich hoher Wert. Die Autoren fanden, dass die Elektro-

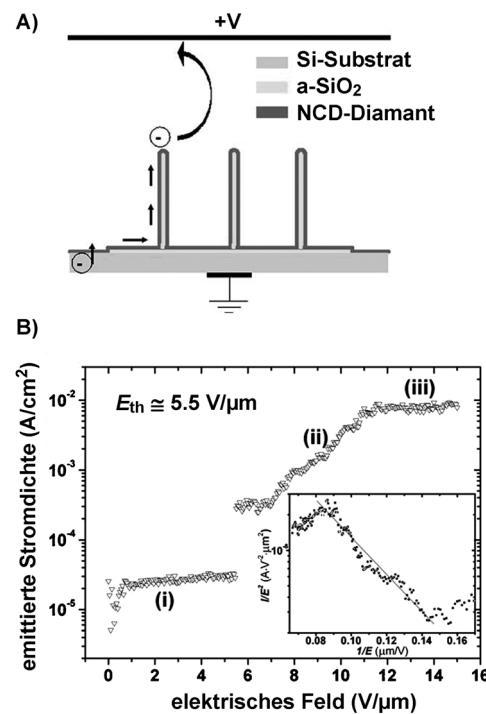


Abbildung 20. a) Darstellung des Elektronenflusses aus einem Si-Substrat bis zur Emission aus der Faserspitze. b) Darstellung der Emissionsstromdichte gegen ein externes elektrisches Feld eines wie synthetisierten NCD-Mikrospitzenfeldes. Einschub: entsprechende FN-Auftragung. Wiedergabe aus Lit. [95]. Copyright 2008, American Physical Society.

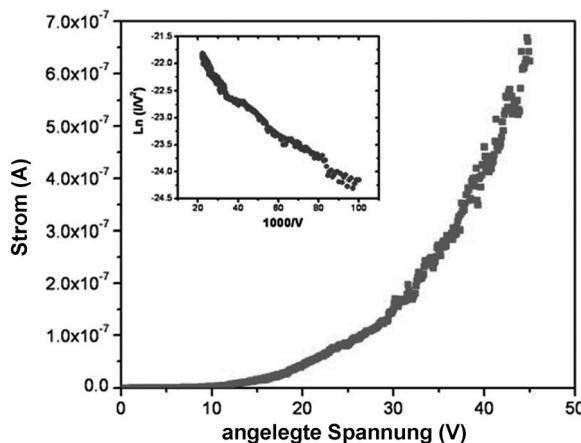
nen-Feldemission von Nanodiamant-Nanodrahtfeldern mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat durch Einführen von 20 % N<sub>2</sub> in die Gasquelle des Syntheseverfahrens stark verbessert wurde.<sup>[94]</sup> Die Verbesserung der Elektronen-Feldemission von N<sub>2</sub>-dotierten Diamant-Nanodrähten zeigt sich in der Verringerung des Schwellenfeldes und der Erhöhung der Stromdichte. Das Schwellenfeld sinkt von 7.6 V μm<sup>-1</sup> (ohne N<sub>2</sub> gewachsene Diamant-Nanodrähte mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat) auf 3.5 V μm<sup>-1</sup> (mit N<sub>2</sub> gewachsene Diamant-Nanodrähte mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat) und die Stromdichte bei 10 V μm<sup>-1</sup> nimmt bei N<sub>2</sub>-Dotierung ca. 20-fach zu.

Erst kürzlich beschrieben Sankaran et al. die Synthese von leitfähigen Diamant-Nanodraht(DNW)-Filmen durch Mikrowellenplasma-verstärkte chemische Gasphasenabscheidung mit N<sub>2</sub>.<sup>[176]</sup> Die EFE-Eigenschaften von in stark leitfähigen Graphit eingebetteten DNWs wurden geprüft. Die Ergebnisse zeigen die Emissionsstromdichte  $J$  als Funktion des angelegten elektrischen Feldes  $E$ . Dabei wird ein niedriges Einschaltfeld von 4.35 V μm<sup>-1</sup> bei einer Stromdichte von 3 μA cm<sup>-2</sup> beobachtet. Ferner nimmt die Stromdichte schnell zu und erreicht bei einem Feld von 9.1 V μm<sup>-1</sup> einen hohen Wert von ungefähr 3.42 mA cm<sup>-2</sup>. Der DNW-Film zeigt eine weitaus wirkungsvollere EFE mit niedrigeren  $E_0$ - und höheren  $J_e$ -Werten als andere bisher beschriebene diamantartige Materialien.<sup>[177–179]</sup> Die ausgezeichnete EFE von DNW-Filmen legt ein gutes Leistungsvermögen für Anwendungen in Flachbildschirmen nahe.<sup>[180]</sup> Insgesamt zeigen sowohl geätzte Diamant-Nanosäulen als auch CVD-gewachsene Dia-

mant-Nanodrähte eine gute Feldemission. Im Vergleich zu geätzten Diamant-Nanosäulen zeigen aber alle CVD-gewachsenen Diamant-Nanodrähte, einschließlich Diamant-Nanodrähte mit SiO<sub>2</sub>-Nanodrahttemplat und MPCVD-Diamant-Nanodrähte mit einverleibtem N<sub>2</sub>, bessere Feldemissionseigenschaften mit einer niedrigen Schwelle und einer hohen Stromdichte. Von allen Diamant-Nanodrähten zeigen die extrem dünnen, durch Mikrowellenplasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung unter Verwendung eines Gasgemachs aus Stickstoff und Methan hergestellten Diamant-Nanodrähte die besten Feldemissionseigenschaften.

#### 4.1.2. Elektronen-Feldemission eines einzelnen Diamant-Nanodrähtes

Hsu und Xu beschrieben erstmals die Messung der Feldemission aus einem einzelnen Diamant-Nanodraht aus Proben, die durch katalysatorunterstützte chemische Gasphasenabscheidung bei atmosphärischem Druck hergestellt waren.<sup>[40]</sup> Abbildung 21 zeigt als Ergebnis eine *I-V*-Auftrag-



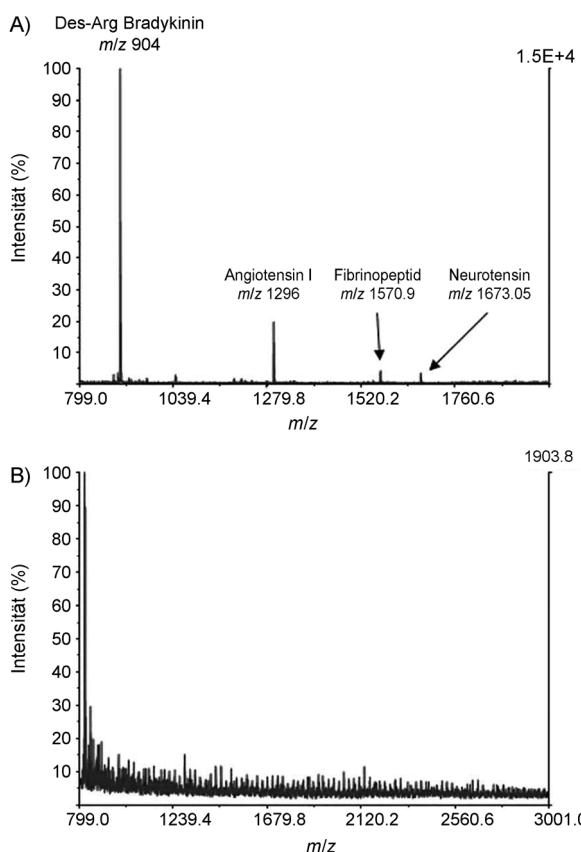
**Abbildung 21.** Feldemissionsdaten, erhalten von einem einzelnen Diamant-Nanodraht in einem SEM durch einen Nanomanipulator. Der Einschub zeigt die Emissionsstromdaten in Fowler-Nordheim-Koordinaten als Beleg des Feldemissionsverhaltens des Diamant-Nanodrähtes. Wiedergabe aus Lit. [40]. Copyright 2012, Royal Society of Chemistry.

gung mit einer beinahe linearen Fowler-Nordheim(F-N)-Beziehung einer Elektronen-Feldemission mit sehr niedriger Schwelle. Unter der Annahme des von Shiraishi vorgeschlagenen<sup>[43]</sup> Werts von  $\phi = 5$  eV für Diamant wurde ein Feldverstärkungsfaktor  $\beta \approx 60\,000$  gefunden. Dies ist beinahe zwei Größenordnungen größer als der für Kohlenstoff-Nanoröhren-Feldemitter beschriebene Faktor (ca. 1000).<sup>[44]</sup> Auch das niedrige Schwellenfeld (ETH) ist zu beachten. Das Schwellenfeld ist als das angelegte Feld definiert, das für die Emission eines bestimmten, auf 100 nA festgelegten Stroms benötigt wird. Die Autoren vergleichen ihren Diamant-Nanodraht mit der Feldemissions-Charakteristik einer einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhre mit dem Durchmesser 80 nm, die von Smith und Silva beschrieben wurde.<sup>[45]</sup> Das Schwellenfeld des Diamant-Nanodrähtes von  $1.25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  liegt viermal niedriger als die  $5 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  der Kohlenstoff-Nanoröhre. Mögliche Gründe

für diesen erstaunlich hohen Feldverstärkungsfaktor (60mal höher) und das niedrige Schwellenfeld (viermal niedriger) des Diamant-Nanodrähts gegenüber der Kohlenstoff-Nanoröhre sind die negative Elektronenaffinität, das stark verstärkte Feld an der Spitze mit einer großen Krümmung und mögliche Defekte an der Spitze des Nanodrähts, die für sich eine „geometrische Singularität“ darstellen.<sup>[46]</sup> Die chemische Inertheit, die hohe mechanische Festigkeit und die hohe Wärmeleitfähigkeit der Diamant-Nanodrähte ermöglichen ihnen, eine längere und intensivere Emission zu überstehen. Die große Bandlücke und die chemische Inertheit machen Diamant-Nanodrähte auch für Anwendungen bei hoher Temperatur und in aggressiven Umgebungen geeignet, beispielsweise bei Raumfahrt- und militärischen Anwendungen.

#### 4.2. Diamant-Nanodrähte für die hochempfindliche, matrixfreie massenspektrometrische Analyse kleiner Moleküle

Diamantartiger Kohlenstoff (DLC), ein amorpher Kohlenstoff mit einer Mischung von sp<sup>3</sup>- und sp<sup>2</sup>-hybridisiertem Kohlenstoff, wurde erfolgreich für die matrixfreie Laser-Desorptions/Ionisations-Massenspektrometrie (LDI-MS) verwendet, insbesondere für die Analyse kleiner Metaboliten, beispielsweise von Kohlenhydraten, Lipiden und niedermolekularen Peptiden.<sup>[18]</sup> Später nutzten Coffinier et al. erstmals Bor-dotierte Diamant-Nanodrähte (BDD-NWs) als anorganisches Substrat für die matrixfreie LDI-MS-Analyse kleiner Moleküle.<sup>[78]</sup> Die Diamant-Nanodrähte werden durch reaktives Ionenätzen (RIE) mit Sauerstoffplasma von stark Bor-dotierten ( $10^{19} \text{ B cm}^{-3}$ ) oder nichtdotierten nanokristallinen Diamantsubstraten hergestellt. Die erhaltenen Diamant-Nanodrähte werden mit einer dünnen Siliciumoxid-Schicht überzogen, die der Oberfläche eine superhydrophile Beschaffenheit verleiht. Zum Minimieren der Tröpfchenausbreitung wurden die Nanodrähte chemisch mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) modifiziert und dann mit UV/Ozon behandelt, um einen Wasser-Kontaktwinkel von  $120^\circ$  zu erreichen. Abbildung 22 A zeigt das Massenspektrum eines Peptidgemachs an der BDD-NW-Grenzfläche. Wie zu sehen ist, werden alle Peptide mit einer vergleichsweise hohen Signalintensität nachgewiesen. Als Kontrolle wurde das gleiche Experiment an einem planaren nanokristallinen BDD durchgeführt, d.h. an der gleichen Grenzfläche ohne RIE-Ätzbearbeitung. Das Fehlen von Maxima in dem MS-Spektrum (Abbildung 22 B) zeigt, dass das Vorhandensein von Nanostrukturen auf dem BDD-Substrat zum Nachweis und zur Identifizierung von Biomolekülen erforderlich ist. Die Werte des Signal-Rauschen-Verhältnisses (S/N) an BDD-Nanodrähten betragen 1078, 431, 55 und 59.3 für [Des-Arg1]-Bradykinin, Angiotensin I, [Glu1]-Fibrinopeptid B bzw. Neurotensin, während mit UDD-Nanodrähten 115, 44, 8.3 und 4.3 erhalten wurden. Wir können feststellen, dass die S/N-Werte, die mit den UDD-NWs erhalten wurden, im Vergleich zu jenen mit BDD-NWs niedrig sind, ein Hinweis darauf, dass für einen wirkungsvollen Nachweis an Diamant die Oberfläche mit einer dichten Schicht von Drähten nanostrukturiert sein und antireflektive Eigenschaften aufweisen sollte. Bor-dotiertes Diamant-Nanodrahtsubstrat wurde erfolgreich als



**Abbildung 22.** MS-Spektren für ein Peptidgemisch ( $50 \text{ fmol} \mu\text{L}^{-1}$ ) auf A) BDD-NWs- und B) NcBDD-Ausgangsmaterial-Substraten. Wiedergabe aus Lit. [78]. Copyright 2012, Royal Society of Chemical.

energieabsorbierendes Material unter UV-Laserbestrahlung verwendet, um eine massenspektrometrische Analyse niedermolekularer Substanzen zu ermöglichen.

#### 4.3. Suspendierte Einkristall-Diamant-Nanodrähte (SCD) für nanoelektromechanische Hochleistungsschalter

Die aktuellen Schalter aus nano- oder mikroelektromechanischen Systemen (N/MEM) auf der Grundlage von Siliciumtechnologien leiden an Problemen mit Haftreibung, Abrieb und schlechten mechanischen und Verschleißeigenschaften, die zu einer ungenügenden Zuverlässigkeit der elektrischen Kontakte führen.<sup>[160,182]</sup> Insbesondere können Schalter auf Siliciumbasis nicht unter extremen Bedingungen wie hoher Temperatur, Umgebungen mit korrosiven Chemikalien, Hochgeschwindigkeits/Hochleistungs-Radiofrequenzschalter usw. arbeiten. Diamant ist aufgrund seiner besonderen Eigenschaften wie seinem außerordentlich hohen Elastizitätsmodul, der höchsten Härte, der hydrophoben Oberfläche, der niedrigen Massendichte, der höchsten Wärmeleitfähigkeit, der hohen Korrosionsbeständigkeit gegen ätzende Chemikalien und der Bioverträglichkeit, das ideale Material für Hochleistungs-N/MEMS-Einheiten. Alle beschriebenen Diamant-N/MEMS-Einheiten beruhen aber auf polykristallinen oder nanokristallinen Filmen mit den Nachteilen des

Vorhandenseins von Korngrenzen, Verunreinigungen und großen Spannungen in den Filmen, Schwierigkeiten beim Steuern der elektrischen Leitfähigkeit und schlechter Reproduzierbarkeit.<sup>[183,184]</sup> Daher zeigen N/MEMS-Einheiten aus diesem Diamant die Nachteile einer sich verschlechternden Leistungsfähigkeit und einer schlechten Reproduzierbarkeit.

Liao et al. beschreiben nanoelektromechanische (NEM) Hochleistungsschaltersysteme aus einkristallinem Diamant („single crystal diamond“, SCD) durch Entwicklung eines Chargen-Produktionsverfahrens für suspendierte SCD-Nanodrähte mit kontrollierten Abmessungen und schlagen ein Konzept einer lateralen Vorrichtung vor.<sup>[47]</sup> Die NEMS-Schalter aus SCD verwenden ein besonderes Konzept von Diamant(Leiter)-auf-Diamant(Isolator), das sich von jenen auf Siliciumbasis unterscheidet. Es wird beschrieben, dass die SCD-NEM-Schalter keine Haftreibung, eine hohe Steuerbarkeit, eine hohe Reproduzierbarkeit, Hochtemperaturstabilität über 500 K und wiederholtes Schalten zeigen. Diese Arbeit öffnet nicht nur den Weg zu einer neuen Klasse von NEM-Schaltern auf der Grundlage des Diamant-auf-Diamant-Konzeptes, sondern hat auch einen beträchtlichen Einfluss auf das Gebiet der NEMs als solches. Die NEM-Schaltereinheiten zeigen einen außerordentlich niedrigen Leckstrom (< 0.1 pA), der ein Ein/Aus-Verhältnis von mehr als 6 Größenordnungen ermöglicht. Der Leistungsverbrauch dieser Einheit im Aus-Zustand, der aus der Gatter-Spannung und dem Quellen-Leckstrom berechnet wurde, beträgt unter 1 pW. Der hohe Elastizitätsmodul von SCD-Nanodrähten liefert eine hohe laterale Resonanzfrequenz für die Hochgeschwindigkeitsschaltung. So erreicht die laterale Resonanz-Grundfrequenz für einen Ausleger mit einer Breite von 400 nm und einer Länge von 5 μm etwa 50 MHz, entsprechend einer maximalen Schaltgeschwindigkeit von 20 ns. Die Geschwindigkeit könnte 3 ns schnell werden, wenn die Länge des Auslegers auf 2 μm verringert wird. Durch die fortwährende Entwicklung der SCD-Wafertechnologie, verbunden mit Kostenverringerung, könnten Diamant-NEM-Schalter zu Konkurrenten für Si-MEMS-Strukturen werden. Insbesondere sind die erhaltenen Schalter aufgrund der nur-SCD-Struktur auch unter rauen Umgebungen leistungsfähig. Da andererseits für NEM-Schalter kein p-n-Übergang erforderlich ist, kann das seit Jahrzehnten bestehende Problem einer flachen Dotierung in halbleitendem Diamant durch den Ansatz mit dem elektromechanischen Schalter umgangen werden.<sup>[185,186]</sup>

#### 4.4. Diamant-Nanodrähte als Sonden für die Rastersondenmikroskopie (SPM)

SPM-Verfahren wie Rasterkraftmikroskopie (AFM), Rastertunnelmikroskopie (STM), „Scanning-Spreading-Resistance“-Mikroskopie (SSRM) und elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) bieten direkten und zuverlässigen Zugang zu der Struktur von Materialien auf dem Nanometermaßstab, der heute auf beinahe allen Gebieten der Wissenschaft unverzichtbar ist. Diamant ist aufgrund seiner konkurrenzlosen physikalischen und chemischen Eigen-

schaften ein perfektes Material für SPM-Sonden. Diamantbeschichtete Si-Spitzen auf der Grundlage der CVD-Diamant-Dünnenschichttechnologie sind heute mit verbesserter Leistungsfähigkeit weit verbreitet im Handel erhältlich.<sup>[187,188]</sup> Daneben finden auch pyramidenförmige Spitzen nur aus Diamant, die durch ein Formgebungsverfahren hergestellt sind, Interesse.<sup>[189,190]</sup>

Kürzlich wurden Diamant-Nanodrähte durch Plasmaätzten von Diamantfilmen, die auf Standard-Si-AFM-Spitzen aufgeschichtet waren, zu AFM-Spitzen gemacht.<sup>[62]</sup> Die Idee entwickelte sich aus dem Befund, dass durch Anbringen<sup>[191]</sup> oder Aufwachsen<sup>[192]</sup> scharfer Objekte, wie z.B. von Kohlenstoff-Nanoröhren, auf gewerbliche AFM-Spitzen eine verbesserte Auflösung erzielt werden kann. Zum Herstellen der Diamant-Nanodrähte werden zuerst NCD-Schichten auf Standard-Si-AFM-Spitzen abgeschieden. Die erhaltenen Spitzen werden dann 30 s in einem O<sub>2</sub>-ICP-Plasma behandelt, wobei eine durch Wärmetempern einer dünnen Au-Schicht gebildete Au-Maske verwendet wird. Scharfe Diamant-Nanodrähte mit 5 nm Scheitelradius der Spitze werden durch Ätzbehandlung erhalten. Diese Rasterspitzen zeigten bei der Abbildung von nanokristallinen Diamantoberflächen und DNA eine verbesserte Auflösung und eine geringe Abnutzung der Spitze im Vergleich zu Standard-Si-Spitzen und gewerblichen diamantüberzogenen Spitzen.<sup>[62]</sup>

#### 4.5. Diamant-Nanodrähte für photonische Systeme

Die Entwicklung von Materialbearbeitungsverfahren, die zum Erzeugen optischer Diamant-Nanostrukturen mit einem einzelnen Farbzentrums verwendet werden können, ist eine wichtige Aufgabe der Quantenwissenschaft und -technologie. Lichtemittierende Defekte (Farbzentren) in Diamant werden immer attraktiver für die Umsetzung auf Festkörperplattformen. So wurde gezeigt, dass Farbzentren auf der Grundlage von Stickstoff-,<sup>[7,8]</sup> Silicium-,<sup>[10]</sup> Kohlenstoff-,<sup>[11]</sup> Nickel-,<sup>[12]</sup> und Chromverunreinigungen<sup>[13]</sup> nichtklassische Zustände von Licht erzeugen und einzelne Photonen bei Raumtemperatur emittieren, eine wichtige Quelle für quantenoptische Kommunikationssysteme. Hausmann et al. beschrieben zwei Szenarien für die Kombination von Ionenimplantation und „Top-Down“-Diamant-Nanoherstellung: Diamant-Nanosäulen und Diamant-Nanodrähte.<sup>[42]</sup> Die erste Einheit umfasst eine „flache“ Implantation (20 nm), um vor der Herstellung der Einheit Stickstoffleerstellen(NV)-Farbzentren nahe der oberen Oberfläche des Diamantkristalls zu erzeugen. Anschließend werden einzelne NV-Zentren durch Ätzen eines regelmäßigen Feldes von Nanosäulen in die Diamantoberfläche mechanisch isoliert. Photon-„Antibunching“-Messungen zeigen, über 10% der Einheiten ein einzelnes NV-Zentrum aufzuweisen. Für die zweiten Einheiten verwenden die Autoren einen leicht modifizierten Ansatz und implantieren einzelne NV-Zentren in Diamant-Nanodraht-Antennen. Die Nanodrahtfelder mit einem Durchmesser von etwa 200 nm und einer Höhe von etwa 2 μm werden auf einem einzelnen Diamantchip durch RIE hergestellt. Anschließend wird <sup>15</sup>N mit einer Dosierung von 1.7 MeV und  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  in die Diamant-Nanodrähte implantiert und 2 h bei 750°C im

Hochvakuum ( $< 10^{-6}$  Torr) getempert. Rechenergebnisse zeigen, dass dies eine Schicht von NV-Zentren ca. 1.0 μm unter der Diamantoberfläche liefert. Eine verringerte Dosierung, die zum möglichen Minimieren von implantationsbedingter Schädigung (wichtig für zukünftige Tieftemperaturstudien) eingesetzt wird, führt zu einer vergleichsweise geringen Ausbeute an Nanodrähten mit einem einzelnen NV-Zentrum. Photonen-„Antibunching“ war in der Nanodraht-Fluoreszenz  $g^{(2)}(0) \approx 0.06$  ohne Untergrundsubtraktion möglich, eine fünffache Verringerung gegenüber Nanodraht-Einheiten in Typ-Ib-Material.<sup>[7]</sup> Ferner hält das Photonen-„Antibunching“  $g^{(2)}(0) < 0.5$  bei Pumpenleistungen an, bei denen das Einzelphotonensignal gesättigt ist. Der hohe Einzelphotonenfluss der Nanodraht-Geometrie ermöglichte in Kombination mit der geringen Untergrundfluoreszenz von ultrareinem Diamant, anhaltendes Photonen-„Antibunching“ sogar bei hohen Anregungsleistungen zu beobachten. Burek et al. beschreiben ein dreidimensionales Herstellungsverfahren auf der Grundlage von anisotropem Plasmaätzten in einem schrägen Winkel zu der Probenoberfläche. Als Machbarkeitsstudie wird dieses Ätzverfahren mit schrägem Winkel zum Herstellen freistehender nanometergroßer Komponenten in massivem einkristallinem Diamant verwendet, einschließlich für mechanische Nanostrahl-Resonatoren, optische Wellenleiter und photonische Kristall- und Mikroscheiben-Hohlräume. Mit der Fähigkeit zum Erzeugen eingehängter Nanostrahl-Strukturen mit beinahe allen Winkeln und Krümmungen stellt das Ätzverfahren unter einem Winkel eine neue Möglichkeit zum Erzeugen integrierter photischer und mechanischer Strukturen in massiven Medien dar. Dieses Nanoherstellungsverfahren wird seinen Einfluss auf verschiedenen Gebieten von klassischen und quantenphotonschen Einheiten bis hin zu NEMS-basierten Sensoren und Aktuatoren zeigen.<sup>[193–195]</sup>

#### 4.6. Diamant-Nanodrähte für elektrochemische Sensoren

BDD-Elektroden werden für vielfältige elektrochemische Anwendungen verwendet.<sup>[49,158]</sup> In den letzten Jahren wurde die Arbeit an Diamant-Nanodrähten durch Vergrößern der Elektrodenoberfläche motiviert, um eine höhere Empfindlichkeit und Selektivität zu erzielen als mit planaren BDD-Grenzflächen.<sup>[1,196–198]</sup>

##### 4.6.1. Diamant-Nanodrähte für die DNA-Sensorik

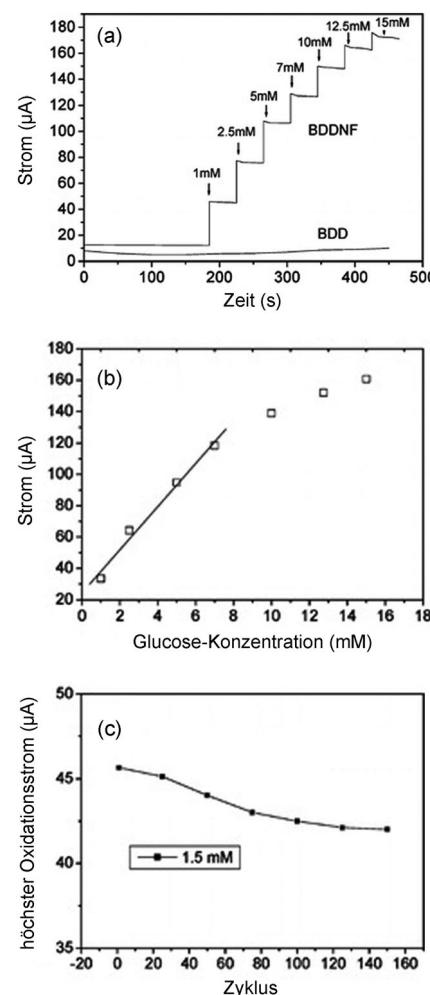
Yang et al. führten erstmals die elektrochemische Anwendung vertikal ausgerichteter Diamant-Nanodrähte für die DNA-Sensorik ein. Es wurden um etwa 11 nm getrennte Nanodrähte gewählt, da Verankern von DNA-Molekülen an diese Drähte zu einer DNA-Dichte von etwa  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  führt, die für die hocheffiziente DNA-Sensorik aussichtsreich ist.<sup>[31,69,70]</sup> Die Spitzen der Nanodrähte wurden elektrochemisch mit Phenylgruppen funktionalisiert. So funktionalisierte Nanodrähte werden verwendet, um geometrisch kontrolliert Oligonukleotidmoleküle an Diamant zu binden. Da sich DNA an den Phenyl-Linkergruppen ausrichtet, führt die Funktionalisierung der Nanodraht-Spitzen zu einem von der

Struktur der Nanodrähte bestimmten Bindungsmuster der dispergierten DNA. Durch Variieren der Konzentration von komplementärer Ziel-DNA von  $1\text{ }\mu\text{m}$  bis  $10\text{ pm}$  wurden Empfindlichkeitskurven für die DNA-Hybridisierung gemessen. Die Sensorik mit Diamant-Nanodrähten ist etwa 100- bis 1000mal besser als mit glatten Oberflächen von Au oder polykristallinem Diamant. Zum genauen Bestimmen der Empfindlichkeitsgrenze wurden Experimente mit 0 bis  $10\text{ pm}$  an komplementärer DNA durchgeführt, deren Ergebnisse eine Empfindlichkeitsgrenze von etwa  $2\text{ pm}$  anzeigen. Bei 30 Zyklen von DNA-Hybridisierung/Denaturierung wurde kein Abbau der DNA an den Nanodrähten nachgewiesen, vergleichbar mit der chemischen Stabilität optischer DNA-Biosensoren aus Diamant.<sup>[48]</sup>

#### 4.6.2. Diamant-Nanodrähte für die amperometrische Glucose-Biosensorik

Szunerits et al. beschrieben maskenfrei geätzte Diamant-Nanosäulen für den direkten elektrochemischen Nachweis von Glucose unter stark basischen Bedingungen ( $\text{pH } 12$ ). Es wurde eine lineare Beziehung zwischen Strom und Glucosekonzentration im Bereich von  $60\text{ }\mu\text{M}$  bis  $8\text{ mM}$  mit einem Korrelationskoeffizienten von  $r^2 = 0.999$  gemäß  $i(\mu\text{A}) = -0.50 + 49.34[\text{Glucose}]$  erhalten. Die Nachweisgrenze von Glucose wurde aus fünf leeren Rauschsignalen zu  $60\text{ }\mu\text{M}$  bestimmt (95 % Konfidenzniveau).<sup>[76]</sup> Die von Nebel und Mitarbeitern beschriebenen Forschungsergebnisse zeigen, dass eine Ni-überzogene, geätzte Diamant-Nanosäulelektrode die Empfindlichkeit des Sensors zum Nachweisen von Glucose stark verbessern kann.<sup>[35]</sup> Ni-beschichtete Diamant-Nanosäulen wurden durch Ni-Masken-RIE hergestellt. Zuerst wurden planare Bor-dotierte Diamantfilme (BDD) in einem ellipsoid geformten Mikrowellenplasma-verstärkten System zur chemischen Gasphasenabscheidung hergestellt. Nach dem planaren BDD-Wachstum wurde eine dünne Ni-Schicht (2–5 nm) aufgedampft. 5 min Wärmetempern dieser Schicht in Vakuum bei  $700^\circ\text{C}$  lieferte homogenes Entstehen von Ni-Nanopartikeln auf der Diamantoberfläche. Diese Ni-Nanopartikel wurden dann als Ätzmaske für die RIE in  $\text{O}_2$ -Plasma verwendet. Da Ni in Sauerstoffatmosphären beständig ist, wurden Diamant-Nanosäulen erhalten, deren Spitzen mit Ni-Nanopartikeln beschichtet waren. Der Redoxstrom an Ni-beschichteten Diamant-Nanosäulen ist 30mal höher als jener an einer planaren BDD-Elektrode und 6mal höher als an blanken Nanosäulen. An Ni-beschichteten Diamant-Nanosäulen ist die Verstärkung des Stroms im Bereich von  $10\text{ }\mu\text{M}$  bis  $1\text{ mM}$  proportional zu der Glucosekonzentration, und die Nachweisgrenze von Glucose wurde zu  $10\text{ }\mu\text{M}$  bestimmt, etwa 6mal niedriger als bei den Ergebnissen von Szunerits et al.

Durch CVD erhaltene Diamant-Nanodraht-Elektroden weisen eine höhere Empfindlichkeit für Glucose als geätzte Diamant-Nanosäulen auf. Unsere Arbeitsgruppe beschrieb die Synthese von Bor-dotierten Diamant-Nanodrahtfeld-Filmen durch chemische Heißfilament-Gasphasenabscheidung (HFCVD) mit Si-Nanodrähten als Templat.<sup>[96]</sup> Diese BDDNW-Elektrode weist sehr attraktive elektrochemische Leistungen gegenüber herkömmlichen planaren Bor-dotierten Diamantelektroden (BDD) auf, insbesondere verbesserte



**Abbildung 23.** a) Strom-Zeit-Antworten der BDDNF- und BDD-Elektroden auf eine gerührte Lösung mit  $0.1\text{ M NaOH}$  bei einem angelegten Potential von  $0.7\text{ V}$  (gegen SCE). b) Kalibrierkurve der BDDNF-Elektrode bei einem Arbeitspotential von  $0.7\text{ V}$  (gegen SCE). c) Elektrochemische Langzeit-Zyklusstabilität der BDDNF-Elektrode für  $1.5\text{ mM}$  Glucose. Wiedergabe aus Lit. [96]. Copyright 2009, American Chemical Society.

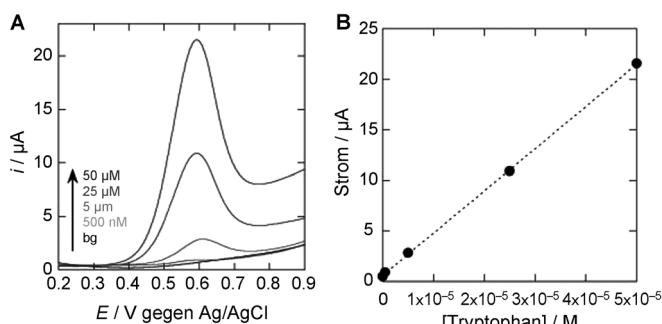
Empfindlichkeit und Selektivität beim Nachweis von Biomolekülen. Wie in Abbildung 23a gezeigt, erreicht die elektrochemische Antwort auf Glucose an der BDDNF-Elektrode bei jeder Zugabe der Probenlösung sehr schnell ein dynamisches Gleichgewicht, um innerhalb kurzer Zeit (weniger als 20 s) ein stationäres Stromsignal zu ergeben. Abbildung 23b zeigt die Kalibrierkurve für die elektrochemische Antwort der BDDNF-Elektrode auf Glucose bei  $0.7\text{ V}$  (gegen SCE). Die Antwort auf Glucose zeigt einen linearen Bereich von 0 bis  $7\text{ mM}$  mit einem Korrelationskoeffizienten ( $r$ ) von 0.993 und einer Empfindlichkeit von  $8.1\text{ }\mu\text{A}\text{ mm}^{-1}\text{ cm}^{-2}$  (Anstieg). Die Nachweisgrenze bei einem Signal-Rauschen-Verhältnis von 3 wurde als  $0.2 + 0.01\text{ }\mu\text{M}$  abgeschätzt, 300mal empfindlicher als Nanosäulen aus reinem Diamant und 50mal empfindlicher als Ni-beschichtete Diamant-Nanosäulen. Der Verlust an elektrochemischer Aktivität betrug etwa 8 % nach 150 Wiederholungszyklen, ein Hinweis auf gute Stabilität der BDDNW-Elektrode durch ihre inerte H-abgeschlossene

## Diamant-Nanodrähte

Diamantoberfläche (Abbildung 23C). Ferner ist eine BDDNF-Elektrode sehr günstig zum selektiven Bestimmen von Glucose in Gegenwart von Ascorbinsäure (AA) und Harnsäure (UA).

## 4.6.3. Diamant-Nanodrähte für die Tryptophan-Sensorik

Szunerits et al. beschrieben die Herstellung und die elektrochemische Untersuchung von Elektroden mit Bor-dotierten Diamant-Nanosäulen.<sup>[77]</sup> Die Nanosäulen wurden durch reaktives Ionenätzen (RIE) mit Sauerstoffplasma direkt aus hochdotierten polykristallinen Diamantsubstraten erhalten. Die Grenzfläche mit der günstigsten elektrochemischen Antwort wird auf Nachweisen von Tryptophan durch Differential-Pulsvoltammetrie geprüft. Direktes Nachweisen von Tryptophan durch Differential-Pulsvoltammetrie (DPV) wurde bereits für polykristallinen BDD von Zhao et al. beschrieben.<sup>[199]</sup> Es wurde eine lineare Beziehung zwischen dem oxidativen Maximum bei  $E \approx 1.02$  V gegen SCE und der Tryptophankonzentration mit einer Nachweisgrenze von  $1 \times 10^{-5}$  M beobachtet. In dieser Arbeit verwendeten die Autoren ähnliche Bedingungen für den elektrochemischen Nachweis von Tryptophan an oxidierten BDD-NW-Grenzflächen. Wie in Abbildung 24 gezeigt, wurde eine Nachweisgrenze an



**Abbildung 24.** A) Differentialpuls-Voltammogramme für verschiedene Konzentrationen von Tryptophan (50  $\mu\text{M}$ , 25  $\mu\text{M}$ , 5  $\mu\text{M}$ , 0,5  $\mu\text{M}$ ) in  $\text{Na}_2\text{PO}_4/\text{NaOH}$  (pH 11) auf oxidierten BDD-NWs. bg = Hintergrund. B) Kalibrierkurven. Wiedergabe aus Lit. [77]. Copyright 2010, Elsevier.

BDD-NWs von  $5 \times 10^{-7}$  M erhalten, wesentlich niedriger als an planarem polykristallinem BDD,<sup>[199]</sup> aber eine Größenordnung höher als an Elektroden aus glasartigem Kohlenstoff, die mit Filmen von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren modifiziert sind.<sup>[200]</sup> Sehr kürzlich beschrieben Szunerits et al. das gleichzeitige elektrochemische Nachweisen von Tryptophan und Tyrosin mithilfe geätzter Diamant-Nanosäulen, wenn der Anteil von Tryptophan in den Gemischen von Trp und Tyr nicht höher als  $\text{Trp/Tyr} = 0.5$  ist. Für planare BDD-Elektroden betrug die Nachweisgrenze 5  $\mu\text{M}$  für Tryptophan und Tyrosin in getrennten Lösungen, 10  $\mu\text{M}$  für Tryptophan (in Gegenwart von 500  $\mu\text{M}$  Tyrosin), 20  $\mu\text{M}$  für Tyrosin (in Gegenwart von 50  $\mu\text{M}$  Tryptophan) gegenüber fünf leeren Rauschsignalen (95 % Konfidenzniveau), während mit BDD-Nanosäulen Nachweisgrenzen für Tryptophan und Tyrosin von etwa 0,5  $\mu\text{M}$  bzw. 0,2  $\mu\text{M}$  erhalten wurden.<sup>[201]</sup>

## 4.6.4. Diamant-Nanodrähte für die Dopamin-Sensorik

Shalini et al. beschrieben den In-situ-Nachweis von Dopamin mithilfe einer Diamant-Nanodraht-Elektrode mit einverleibtem Stickstoff.<sup>[113]</sup> DNW-Filme wurden durch Mikrowellenplasma-verstärkte chemische Gasphasenabscheidung (MPECVD) auf planaren Si-Substraten aufgebracht. Das  $\text{N}_2$ -reiche Plasma führt zu einer Zunahme der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten graphitischen Phase. Die Nanodraht-artige Struktur könnte für außergewöhnliche elektrochemische Eigenschaften verantwortlich sein und zeigt beträchtliches Potenzial auf dem Gebiet der Biosensorik. DNW-Filmelektroden mit einverleibtem  $\text{N}_2$  zeigen eine ausgezeichnete elektrokatalytische Aktivität zur Oxidation von kleinen Molekülen, z. B. Ascorbinsäure (AA), Dopamin (DA) und Harnsäure (UA). Das elektrochemische Verhalten von leitfähigen DNW-Filmen mit einverleibtem  $\text{N}_2$  wurde durch CV und DPV sowohl in Abwesenheit als auch bei Vorhandensein von AA und UA untersucht. Die DPV-Ergebnisse zeigen eine hohe elektrokatalytische Aktivität der DNW-Elektroden mit einverleibtem  $\text{N}_2$  für die Oxidation von AA und UA. Eine hohe Selektivität und gute Beständigkeit gegen Ablagerungen kann den Einsatz von DNW-Filmelektroden als wirkungsvolle Sensoren für die direkte Bestimmung von AA, DA und UA in einer realen Probe begünstigen.

## 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

An der Entwicklung verschiedener Syntheseverfahren zur Herstellung von Diamant-Nanodrähten wird intensiv gearbeitet. Allerdings ist die Synthese dieser Diamant-Nanodrähte ein Ereignis mit geringer Wahrscheinlichkeit, das sehr schwer zu reproduzieren ist. RIE, ein gängiges Verfahren in der Halbleiterindustrie, zeigte aufgrund seiner hohen Anisotropie und Einstellbarkeit große Potenziale bei der Herstellung nanometergroßer Strukturen, so dass verschiedene Gasgemische und Masken für das Ätzen von Diamant-Nanosäulen entwickelt wurden. Trotz aussichtsreicher Fortschritte der Forschung zur Herstellung von Diamant-Nanosäulen bleiben noch Probleme bei der Herstellung praxisnaher Vorrichtungen mit Diamant-Nanosäulen durch RIE. Zunächst sind die grundlegenden Mechanismen bei RIE nicht leicht zu verstehen, da die Parameter wechselseitig voneinander abhängen, und es ist ein besseres Verständnis des Vorgangs der Plasmaätzung erforderlich, um die Fortschritte und Produkte kontrollierbarer zu machen. Wenn Materialsysteme zu Mehrkomponentensystemen und multifunktionalen Systemen werden, wird es außerdem immer schwieriger, spezifische Materialien bevorzugt zu entfernen, wie z. B. Reaktionsgas und Masken, ohne andere hinsichtlich der Genauigkeit der frisch geätzten Diamant-Nanosäulen zu beeinträchtigen. Aufgrund der chemischen Inertheit von  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff sind Diamant-Nanodrähte zwar energetisch günstiger als Kohlenstoff-Nanoröhren, bisher wurden aber nur wenige Diamant-Nanodrahtstrukturen durch das CVD-Verfahren erzeugt. Nanodrahttemplate-gestützte CVD-Synthese, einschließlich  $\text{SiO}_2$ -Nanodrahttemplate und Si-Nanodrahttemplate, ist aufgrund ihrer be-

sonderen Fähigkeit zum Erzeugen hochkontrollierter Nanostrukturen ein wirkungsvoller Ansatz für die reproduzierbare Herstellung von Diamant-Nanodrähten. Die in den Diamant-Nanodrähten verkapselten Templatmaterialien sind aber sehr schwer zu entfernen. Außerdem kann das Verfahren keine Diamant-Nanodrahtprodukte mit großen Abmessungen liefern. Obwohl es Probleme gibt, ist anzunehmen, dass eine Kombination von „Top-Down“- und „Bottom-Up“-Ansätzen eine bessere Lösung für die Herstellung von Diamant-Nanodrähten mit großen Abmessungen wäre.

Andererseits wurde rechnerisch und durch Experimente bestätigt, dass 1D-Diamant-Nanodrähte ausgezeichnete Eigenschaften haben, einschließlich mechanischer Eigenschaften, Elektronen-Feldemission, struktureller Stabilität, guter elektrochemischer Eigenschaften und so weiter. Es wurden viele praktische Anwendungen entwickelt, z.B. EFE-Einheiten, nanoelektromechanische Hochleistungsschalter und elektrochemische Biosensoren. Allerdings haben sich Hoffnungen auf die Anwendungen von Diamant-Nanodrähten nicht erfüllt. So haben sich trotz eindrucksvoller Fortschritte bei der Entwicklung BDD-basierter amperometrischer Biosensoren die Hoffnungen auf die Anwendung dieser Biosensoren in realen biologischen Systemen nicht erfüllt, und es sind noch viele Probleme zu lösen und Hindernisse zu überwinden, um hochstabile, zuverlässige und kontinuierliche Überwachung von Biomolekülen zu erzielen.

Zukünftige Entwicklungen der Anwendungen werden auf der Synthese von Diamant-Nanodrähten auf großem Maßstab und der engen Zusammenarbeit von analytischer Technologie, Elektrochemie, Biotechnologie, Nanoelektronik und anderen Technologien fußen, um eine wirtschaftliche Anwendung zu gewährleisten. Die anhaltende Untersuchung dieses Gebiets wird neue Syntheseansätze liefern und weitere Anwendungsmöglichkeiten für Diamant-Nanodrähte eröffnen.

*Wir danken dem International Science & Technology Cooperation Program of China (Nr. 2013DFG50150) und der Natural Foundation of Sciences of the People's Republic of China (Grants Nr. 211375137 und 20903111).*

Eingegangen am 13. Dezember 2013  
Online veröffentlicht am 5. November 2014

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] S. Szunerits, R. Boukherroub, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 1205–1218.
- [2] M. Soileau, J. O. Porteus, D. L. Decker, *Applied Optics*, **1980**, *19*, 3043–3044.
- [3] E. Fortin, J. Chane-Tune, P. Mailley, S. Szunerits, B. Marcus, J. P. Petit, M. Mermoux, E. Vieil, *Bioelectrochemistry* **2004**, *63*, 303–306.
- [4] Y. V. Pelskov, A. Y. Sakharova, M. D. Krotova, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 19–27.
- [5] A. Kapalka, G. Fóti, C. Comninellis, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 2018–2023.
- [6] J. T. Choy, B. J. M. Hausmann, T. M. Babinec, I. Bulu, M. Khan, P. Maletinsky, A. Yacoby, M. Loncar, *Nat. Photonics* **2011**, *5*, 738–743.
- [7] C. Kurtsiefer, S. Mayer, P. Zarda, H. Weinfurter, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 290–293.
- [8] A. Beveratos, R. Brouri, T. Gacoin, J. P. Poizat, P. Grangier, *Phys. Rev. A* **2001**, *64*, 061802.
- [9] T. M. Babinec, B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, J. R. Maze, P. R. Hemmer, M. Loncar, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 195–199.
- [10] C. Wang, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, B. Burchard, *J. Phys. B* **2006**, *39*, 37–41.
- [11] B. Naydenov, R. Kolesov, A. Batalov, J. Meijer, S. Pezzagna, D. Rogalla, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 181109.
- [12] T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, M. Domhan, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *New J. Phys.* **2004**, *6*, 98.
- [13] I. Aharonovich, S. Castelletto, D. A. Simpson, A. Stacey, J. McCallum, A. D. Greentree, S. Prawer, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3191–3195.
- [14] F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, A. Gruber, J. Wrachtrup, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 076401.
- [15] L. Childress, J. M. Taylor, A. S. Sorensen, M. D. Lukin, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 070504.
- [16] K. Enke, H. Dimigen, H. Hübsch, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 291.
- [17] X. Jiang, C. L. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2269–2271.
- [18] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature* **1999**, *402*, 273–276.
- [19] J. O. Orwa, S. Prawer, D. N. Jamieson, J. L. Peng, J. C. McCallum, K. W. Nugent, Y. J. Li, L. A. Bursill, S. P. Withrow, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 3007.
- [20] T. Iriyone, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, H. Sumiya, *Nature* **2003**, *421*, 599–600.
- [21] V. Brazhkin, N. Dubrovinskaia, A. Nicol, N. Novikov, R. Riedel, R. Solozhenko, Y. Zhao, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 576–577.
- [22] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nat. Biotechnol.* **2005**, *23*, 1294–1301.
- [23] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289–1292.
- [24] O. A. Shenderova, D. W. Brenner, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 805–809.
- [25] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1323–1328.
- [26] A. S. Barnard, S. P. Russo, I. K. Snook, *Philos. Mag.* **2004**, *84*, 899–907.
- [27] A. S. Barnard, I. K. Snook, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 3817–3821.
- [28] H. Shiomi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, 7745–7748.
- [29] H. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 444–447.
- [30] C. Terashima, K. Arihara, S. Okazaki, T. Shichi, D. A. Tryk, T. Shirafuji, N. Saito, O. Takai, A. Fujishima, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 177–182.
- [31] N. Yang, H. Uetsuka, E. Osawa, C. E. Nebel, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5261–5263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5183–5185.
- [32] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao, K. Oura, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 824–827.
- [33] E. S. Baik, Y. J. Baik, S. W. Lee, D. Jeon, *Thin Solid Films* **2000**, *377*–378, 295–298.
- [34] W. Smirnov, A. Kriele, N. Yang, C. E. Nebel, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 186–189.
- [35] N. Yang, W. Smirnov, C. E. Nebel, *Electrochim. Commun.* **2013**, *27*, 89–91.
- [36] L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu, D. Z. Zhu, Z. X. Wang, W. Zhang, J. G. Hu, Q. T. Li, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 749–752.
- [37] L. T. Sun, J. L. Gong, D. Z. Zhu, Z. Y. Zhu, S. X. He, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1849–1853.

- [38] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083106.
- [39] C. H. Hsu, S. G. Cloutier, S. Palefsky, J. Xu, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3272–3276.
- [40] C. H. Hsu, J. Xu, *Nanoscale* **2012**, *4*, 5293–5299.
- [41] B. J. M. Hausmann, M. Khan, Y. Zhang, T. M. Babinec, K. Martinick, M. McCutcheon, P. R. Hemmer, M. Loncar, *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 621–629.
- [42] B. J. M. Hausmann, T. M. Babinec, J. T. Choy, J. S. Hodges, S. Hong, I. Bulu, A. Yacoby, M. D. Lukin, M. Loncar, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 045004.
- [43] M. Shiraishi, M. Ata, *Carbon* **2001**, *39*, 1913–1917.
- [44] Z. Xu, X. D. Bai, E. G. Wang, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 163106.
- [45] R. C. Smith, S. R. P. Silva, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 014314.
- [46] A. Mayer, N. M. Miskovsky, P. H. Cutler, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 195416.
- [47] M. Y. Liao, S. Hishita, E. Watanabe, S. Koizumi, Y. Koide, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5393–5397.
- [48] W. Yang, O. Auciello, J. E. Butler, W. Cai, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, T. Knickerbocker, T. L. Lasseter, J. N. Russell, J. Smith, R. J. Hamers, *Nat. Mater.* **2002**, *1*, 253–257.
- [49] Y. Zhou, J. Zhi, Y. Zou, W. Zhang, S. T. Lee, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4141–4146.
- [50] T. Watanabe, T. A. Ivandini, Y. Makide, A. Fujishima, Y. Einaga, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 7857–7860.
- [51] A. Suzuki, T. A. Ivandini, K. Yoshimi, A. Fujishima, G. Oyama, T. Nakazato, N. Hattori, S. Kitazawa, Y. Einaga, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 8608–8615.
- [52] H. Gu, X. D. Su, K. P. Loh, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13611–13618.
- [53] W. Yang, J. E. Butler, J. N. Russell, R. J. Hamers, *Langmuir* **2004**, *20*, 6778–6787.
- [54] B. Rezek, D. Shin, C. E. Nebel, *Langmuir* **2007**, *23*, 7626–7633.
- [55] G. S. Oehrlein, *Phys. Today* **1986**, *39*, 26–33.
- [56] C. Y. Li, Y. Hatta, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, *14*, 1780–1783.
- [57] Y. Tzeng, J. Wei, J. T. Woo, W. Lanford, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2216–2218.
- [58] E. S. Baik, Y. J. Baik, D. Jeon, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 923–926.
- [59] C. Y. Li, A. Hatta, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2007**, *10*, 221–224.
- [60] C. Y. Li, A. Hatta, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 357–360.
- [61] Y. S. Zou, T. Yang, W. J. Zhang, Y. M. Chong, B. He, I. Bello, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 053105.
- [62] W. Smirnov, A. Kriele, R. Hoffmann, E. Sillero, J. Hees, O. A. Williams, N. Yang, C. Kranz, C. E. Nebel, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4936–4941.
- [63] W. Janssen, E. Gheeraert, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, *20*, 389–394.
- [64] S. Okuyama, S. I. Matsushita, A. Fujishima, *Chem. Lett.* **2000**, 534–535.
- [65] S. Okuyama, S. I. Matsushita, A. Fujishima, *Langmuir* **2002**, *18*, 8282–8287.
- [66] M. Yamaki, J. Higo, K. Nagayama, *Langmuir* **1995**, *11*, 2975–2978.
- [67] C. D. Dushkin, P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, *12*, 641–651.
- [68] N. Yang, H. Uetsuka, E. Osawa, C. E. Nebel, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3572–3576.
- [69] N. Yang, H. Uetsuka, C. E. Nebel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 887–893.
- [70] N. Yang, H. Uetsuka, O. A. Williams, E. Osawa, N. Tokuda, C. E. Nebel, *Phys. Status Solidi A* **2009**, *206*, 2048–2056.
- [71] N. Tokuda, H. Umezawa, T. Saito, K. Yamabe, H. Okushi, S. Yamasaki, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, *16*, 767–770.
- [72] A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. E. Aleksenskii, A. Y. Vul, E. Ōsawa, *Carbon* **2005**, *43*, 1722–1730.
- [73] Verstärkte Diamantnukleierung auf monodispersem nanokristallinem Diamant: O. A. Williams, O. Douheret, M. Daenen, K. Haenen, E. Osawa, M. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 255–258.
- [74] O. A. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, V. V. Moshchalkov, M. Nesladek, D. M. Gruen, *Diamond Relat. Mater.* **2006**, *15*, 654–658.
- [75] M. Wei, C. Terashima, M. Lv, A. Fujishima, Z. Gu, *Chem. Commun.* **2009**, 3624–3626.
- [76] Q. Wang, P. Subramanian, M. Li, W. Yeap, K. Haenen, Y. Coffinier, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 286–290.
- [77] S. Szunerits, Y. Coffinier, E. Galopin, J. Brenner, R. Boukherroub, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 438–441.
- [78] Y. Coffinier, S. Szunerits, H. Drobecq, M. Oleg, R. Boukherroub, *Nanoscale* **2012**, *4*, 231–238.
- [79] L. Marcon, A. Addad, Y. Coffinier, R. Boukherroub, *Acta Biomater.* **2013**, *9*, 4585–4591.
- [80] Y. Coffinier, E. Galopin, S. Szunerits, R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10671–10675.
- [81] P. S. Shah, T. Hanrath, K. P. Johnston, S. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9574–9587.
- [82] Y. Wu, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3165–3166.
- [83] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter, F. M. Ross, *Science* **2007**, *316*, 729–732.
- [84] J. L. Lensch-Falk, E. R. Hemesath, D. E. Perea, L. J. Lauhon, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 849–857.
- [85] Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [86] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Verzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [87] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1853–1855.
- [88] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 427–430.
- [89] P. W. May, *Endeavour* **1995**, *19*, 101–106.
- [90] S. S. Lee, O. Takai, H. Itoh, *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 2417–2422.
- [91] G. Chollon, R. Naslain, C. Prentice, R. Shatwell, P. May, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25*, 1929–1942.
- [92] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, A. F. Durant, *Thin Solid Films* **2001**, *398*, 250–254.
- [93] M. K. Singh, E. Titus, J. C. Madaleno, G. Cabral, J. Gracio, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1725–1732.
- [94] M. K. Singh, E. Titus, M. G. Willinger, J. C. Madaleno, J. Gracio, *Diamond Relat. Mater.* **2009**, *18*, 865–869.
- [95] J. C. Madaleno, M. K. Singh, E. Titus, G. Cabral, J. Gracio, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 023113.
- [96] D. Luo, L. Wu, J. Zhi, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2121–2128.
- [97] D. Luo, L. Wu, J. Zhi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6488–6490.
- [98] K. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1164–1167.
- [99] C. G. Granqvist, A. Andersson, O. Hundri, *Appl. Phys. Lett.* **1979**, *35*, 268–270.
- [100] C. A. Huber, T. E. Huber, M. Sadoqi, J. A. Lubin, S. Mannlis, C. B. Prater, *Science* **1994**, *263*, 800–802.
- [101] H. Masuda, T. Yanagishita, K. Yasui, K. Nishio, I. Yagi, T. N. Rao, A. Fujishima, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 247–249.
- [102] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411–419.
- [103] H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **1995**, *268*, 1466–1468.
- [104] I. I. Vlasov, O. I. Lebedev, V. G. Ralchenko, E. Goovaerts, G. Bertoni, G. V. Tendeloo, V. I. Konov, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4058–4062.
- [105] I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, E. Goovaerts, A. V. Saveliev, M. V. Kanzyuba, *Phys. Status Solidi A* **2006**, *203*, 3028–3035.
- [106] R. Arenal, P. Bruno, D. J. Miller, M. Bleuel, J. Lal, D. M. Gruen, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195431.
- [107] D. M. Gruen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 211–259.

- [108] J. A. Nuth, *Nature* **1987**, 329, 589.
- [109] P. Badzic, W. S. Veoerord, W. P. Ellis, N. R. Greiner, *Nature* **1990**, 343, 244–245.
- [110] N. Shang, P. Papakonstantinou, P. Wang, A. Zakharov, U. Palnitkar, I. N. Lin, M. Chu, A. Stamboulis, *ACS Nano* **2009**, 3, 1032–1038.
- [111] A. R. Sobia, S. Adnan, A. Mukhtiar, A. A. Khurram, A. A. Turab, A. Awais, A. Naveed, Q. J. Faisal, H. Javaid, G. J. Yu, *Curr. Appl. Phys.* **2012**, 12, 712–717.
- [112] J. Shalini, Y. C. Lin, T. H. Chang, K. J. Sankaran, H. C. Chen, C. Y. Lee, N. H. Tai, *Electrochim. Acta* **2013**, 92, 9–19.
- [113] J. Shalini, K. J. Sankaran, C. L. Dong, C. Y. Lee, N. H. Tai, I. N. Lin, *Nanoscale* **2013**, 5, 1159–1167.
- [114] L. Y. Zeng, H. Y. Peng, W. B. Wang, Y. Q. Chen, D. Lei, W. Qi, J. Q. Liang, J. L. Zhao, X. G. Kong, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1401–1406.
- [115] L. Y. Zeng, H. Y. Peng, W. B. Wang, Y. Q. Chen, D. Lei, W. Qi, J. Q. Liang, J. L. Zhao, X. G. Kong, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 6160–6164.
- [116] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, *Nature* **1955**, 176, 51–55.
- [117] B. V. Derjaguin, DV. Fedoseev, V. M. Lukyanovich, V. A. Ryabov, A. V. Lavrentyev, *J. Cryst. Growth* **1968**, 2, 380–384.
- [118] W. R. L. Lambrecht, C. H. Lee, B. Segall, J. C. Angus, Z. D. Li, M. Sunkara, *Nature* **1993**, 364, 607–610.
- [119] A. Gross, *Appl. Phys. A* **1998**, 67, 627–635.
- [120] H. F. Berger, E. Grosslinger, K. D. Rendulic, *Surf. Sci.* **1992**, 261, 313–320.
- [121] J. H. Zhang, B. Q. Wei, J. Liang, Z. D. Gao, D. H. Wu, *Mater. Lett.* **1997**, 31, 79–82.
- [122] Y. Q. Hou, D. M. Zhuang, G. Zhang, M. S. Wu, J. J. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 185, 303–308.
- [123] Y. Q. Zhu, T. Sekine, T. Kobayashi, T. Takazawa, M. Terrones, H. Terrones, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 689–693.
- [124] B. Q. Wei, J. Liang, Z. D. Gao, J. H. Zhang, Y. Q. Zhu, Y. B. Li, D. H. Wu, *J. Mater. Process. Technol.* **1997**, 63, 573–578.
- [125] L. M. Cao, C. X. Gao, H. P. Sun, G. T. Zou, Z. Zhang, X. Y. Zhang, M. He, M. Zhang, Y. C. Li, J. Zhang, D. Y. Dai, L. L. Sun, W. K. Wang, *Carbon* **2001**, 39, 311–314.
- [126] H. Yusa, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, 11, 87–91.
- [127] B. Wei, J. Zhang, J. Liang, D. Wu, *Carbon* **1998**, 36, 997–1001.
- [128] L. T. Sun, J. L. Gong, Z. Y. Zhu, D. Z. Zhu, S. X. He, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2901–2903.
- [129] J. Singh, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 2761–2766.
- [130] N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, F. Langenhorst, S. Jacobsen, C. Liebske, *Diamond Relat. Mater.* **2005**, 14, 16–22.
- [131] J. Voskuhl, M. Waller, S. Bandaru, B. A. Tkachenko, C. Fregeone, B. Wibbeling, P. R. Schreiner, B. J. Ravoo, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 4524–4530.
- [132] J. Zhang, Y. Feng, H. Ishiwata, Y. Miyata, R. Kitaura, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, H. Shinohara, D. Tomanek, *ACS Nano* **2012**, 6, 8674–8683.
- [133] D. A. Britz, A. N. Khlobystov, K. Porfyrikis, A. Ardavan, G. A. D. Briggs, *Chem. Commun.* **2005**, 37–39.
- [134] J. Zhang, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, *Nanoscale* **2011**, 3, 4190–4194.
- [135] J. Zhang, Z. Zhu, Y. Q. Feng, H. Ishiwata, Y. Miyata, R. Kitaura, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, N. A. Fokina, P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3805–3809; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3717–3721.
- [136] G. C. McIntosh, M. Yoon, S. Berber, D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 045401.
- [137] W. Piekarzyk, *J. Mater. Sci.* **1998**, 33, 3443–3453.
- [138] D. Stojkovic, P. Zhang, V. H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 125502.
- [139] L.-M. Peng, Z. L. Zhang, Z. Q. Xue, Q. D. Wu, Z. N. Gu, D. G. Pettifor, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3249.
- [140] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 27, 227–356.
- [141] J. T. Tanskanen, M. Linnolahti, A. J. Karttunen, T. A. Pakkanen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11122–11129.
- [142] F. L. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 906–909.
- [143] F. L. Liu, L. Peng, J. X. Zhao, S. Q. Wang, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 103, 167–175.
- [144] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon* **2006**, 44, 1624–1652.
- [145] J. Guo, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, T. Li, *Diamond Relat. Mater.* **2011**, 20, 551–555.
- [146] F. Occelli, P. Loubeire, R. Letolle, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 151–154.
- [147] T. Yamanaka, S. Morimoto, H. Kanda, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 9341–9343.
- [148] H. Cynn, J. E. Klepeis, C. S. Yoo, D. A. Young, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 135701.
- [149] H. Peelaers, B. Partoens, F. M. Peeters, *Nano Lett.* **2009**, 9, 107–111.
- [150] H. Peelaers, B. Partoens, F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 95, 122110.
- [151] A. Trejo, A. Miranda, L. Rivera, A. Diaz-Mendez, M. Cruz-Irisson, *Microelectron. Eng.* **2012**, 90, 92–95.
- [152] K. W. Sun, J. Y. Wang, T. Y. Ko, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 153115.
- [153] C. W. Padgett, D. W. Brenner, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1051–1053.
- [154] N. V. Novikov, A. P. Podoba, S. V. Shmegeira, A. Witek, A. M. Zaitsev, A. B. Denisenko, W. R. Fahmer, M. Werner, *Diamond Relat. Mater.* **1999**, 8, 1602–1606.
- [155] J. F. Moreland, J. B. Freund, G. Chen, *Microscale Thermophys. Eng.* **2004**, 8, 61–69.
- [156] C. W. Padgett, O. Shenderova, D. W. Brenner, *Nano Lett.* **2006**, 6, 1827–1831.
- [157] J. Guo, B. Wen, R. Melnik, S. Yao, T. Li, *Phys. E* **2010**, 43, 155–160.
- [158] R. L. McCreery, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2646–2687.
- [159] P. Subramanian, Y. Coffinier, D. Steinmuller-Nethl, J. Foord, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Electrochim. Acta* **2013**, 110, 4–8.
- [160] A. Socoliu, *Science* **2006**, 313, 207–210.
- [161] W. Wu, L. Bai, X. Liu, Z. Tang, Z. Gu, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 872–874.
- [162] M. Lv, M. Wei, F. Rong, C. Terashima, A. Fujishima, Z. Gu, *Electroanalysis* **2010**, 22, 199–203.
- [163] Y. Yang, J. Oh, Y. Kim, C. Terashima, A. Fujishima, J. Kim, H. Kim, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 5793–5795.
- [164] N. Yang, R. Hoffmann, W. Smirnov, A. Kriele, C. E. Nebel, *Electrochim. Commun.* **2010**, 12, 1218–1221.
- [165] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. Vanhecken, D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 624–627.
- [166] B. J. Cui, J. Ristein, L. Ley, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 81, 429–432.
- [167] T. Ito, M. Nishimura, M. Yokoyama, M. Irie, C. L. Wang, *Diamond Relat. Mater.* **2000**, 9, 1561–1568.
- [168] I. L. Krainsky, V. M. Aspin, G. T. Mearini, J. A. Dayton, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, R7650–R7653.
- [169] Y. K. Chang, H. H. Hsieh, W. F. Pong, M. H. Tsai, F. Z. Chien, P. K. Tseng, L. C. Chen, T. Y. Wang, K. H. Chen, D. M. Bhusari, J. R. Yang, S. T. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 5377–5380.
- [170] C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake, M. E. Kordes, *Electron. Lett.* **1991**, 27, 1459–1461.
- [171] Y. F. Tzeng, K. H. Liu, Y. C. Lee, S. J. Lin, I. N. Lin, C. Y. Lee, H. T. Chiu, *Nanotechnology* **2007**, 18, 435703.
- [172] Y. S. Zou, K. L. Ma, W. J. Zhang, Q. Ye, Z. Q. Yao, Y. M. Chong, S. T. Lee, *Diamond Relat. Mater.* **2007**, 16, 1208–1212.
- [173] N. Jiang, K. Eguchi, S. Noguchi, T. Inaoka, Y. Shintani, *J. Cryst. Growth* **2002**, 236, 577–582.
- [174] S. Gupta, B. L. Weiss, B. R. Weiner, G. Morel, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3446–3448.

- [175] L. Gan, E. Baskin, C. Saguy, R. Kalish, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 196808.
- [176] K. J. Sankaran, Y. F. Lin, W. B. Jian, H. C. Chen, K. Panda, B. Sundaravel, C. L. Dong, N. H. Tai, I. N. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 1294–1301.
- [177] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, *Science* **1998**, *282*, 1471–1473.
- [178] D. Pradhan, I. N. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1444–1450.
- [179] J. P. Thomas, H. C. Chen, N. H. Tai, I. N. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 4007–4013.
- [180] Q. H. Wang, A. A. Setlur, J. M. Lauerhaas, J. Y. Dai, E. W. Seeling, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2912–2913.
- [181] M. Najam-ul-Haq, M. Rainier, C. W. Huck, P. Hausberger, H. Kraushaar, G. K. Bonn, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 7467–7472.
- [182] J. M. Kim, J. H. Park, C. W. Baek, Y. K. Kim, *J. Microelectromech. Syst.* **2004**, *13*, 1036–1042.
- [183] M. Adamschik, J. Kuserer, P. Schmid, K. B. Schad, D. Grobe, E. Kohn, *Diamond Relat. Mater.* **2002**, *11*, 672–676.
- [184] V. P. Adiga, A. V. Sumant, S. Suresh, C. Gudeman, O. Auiello, J. A. Carlisle, R. W. Carpick, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 245403.
- [185] S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, H. Kanda, *Science* **2001**, *292*, 1899–1901.
- [186] H. El-Hajj, A. Denisenko, A. Kaiser, R. S. Balmer, E. Kohn, *Diamond Relat. Mater.* **2008**, *17*, 1259–1263.
- [187] R. A. Oliver, *Rep. Prog. Phys.* **2008**, *71*, 076501.
- [188] P. Niedermann, W. Hänni, N. Blanc, R. Christoph, J. Burger, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1996**, *14*, 1233–1236.
- [189] W. Kulisch, A. Malave, W. Scholz, C. Mihalcea, E. Oester-schulze, G. Lippold, *Diamond Relat. Mater.* **1997**, *6*, 906–911.
- [190] T. Hantschel, P. Niedermann, T. Trenkler, W. Vandervorst, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1603–1605.
- [191] H. J. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Nature* **1996**, *384*, 147–150.
- [192] G. Jänen, P. Hoffmann, A. Kriele, H. Lorenz, A. J. Kulik, G. Dietler, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4623–4625.
- [193] M. J. Burek, N. P. de Leon, B. J. Shields, B. J. M. Hausmann, Y. W. Chu, Q. M. Quan, A. S. Zibrov, H. Park, M. D. Lukin, M. Loncar, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6084–6089.
- [194] M. J. Burek, D. Ramos, P. Patel, I. W. Frank, M. Loncar, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 131904.
- [195] B. J. M. Hausmann, B. J. Shields, Q. M. Quan, Y. Chu, N. P. de Leon, R. Evans, M. J. Burek, A. S. Zibrov, M. Markham, D. J. Twitchen, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5791–5796.
- [196] G. Carpini, F. Lucarelli, G. Marrazza, M. Mascini, *Biosens. Bioelectron.* **2004**, *20*, 167–175.
- [197] O. Pänke, A. Kirbs, F. Lisdat, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*, 2656–2662.
- [198] H. Aoki, H. Tao, *Analyst* **2005**, *130*, 1478–1482.
- [199] G. Zhao, Y. Qi, Y. Tian, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 830–834.
- [200] W. Huang, G. Mai, Y. Liu, C. Yang, W. Qua, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, *4*, 423–427.
- [201] Q. Wang, A. Vasilescu, P. Subramanian, A. Veronica, V. Andrei, Y. Coffinier, M. Li, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Electrochem. Commun.* **2013**, *35*, 84–87.