

# Der Stoff, der aus dem Bleistift kam

Mit Klebeband und Graphit, wie es in einer Bleistiftmine steckt, bewiesen zwei Physiker, dass Graphen, das «Wundermaterial der Zukunft», tatsächlich existiert – und bekamen dafür den Physik-Nobelpreis. Auch an der Empa erforschen Wissenschaftler die Eigenschaften von Graphen. Sie gehen etwa der Frage nach, wie sich aus Molekülen Graphen-Nanostrukturen erzeugen lassen, die einst als elektronische Bauteile dienen können.

TEXT: Martina Peter / BILDER: iStockphoto, Empa, Chalmers University of Technology





**W**er mit Bleistift schreibt, hinterlässt Spuren von Kohlenstoff. Dabei werden einzelne Schichtpakete aus Graphit von der Bleistiftmine abgerieben. Würde man das nun weiter treiben und trüge man die Schichten bis zur letzten Atomschicht ab, so stiesse man auf Graphen. Denn Graphit – also die Mine des Bleistifts – ist nichts anderes als millionenfach übereinander gestapelte Graphenschichten. Was allerdings überrascht: Das mit einer gewöhnlichen Bleistiftmine verwandte Graphen entpuppt sich als Material mit ganz aussergewöhnlichen Eigenschaften: Es ist fest wie Diamant, gleichzeitig aber flexibel, es leitet hervorragend Strom und Wärme, ist ultraleicht, reissfest und nahezu transparent. Ein Material, das dereinst für unterschiedlichste Anwendungen in den Bereichen Elektronik, Kommunikationstechnik, Energieerzeugung und -speicherung, im Fahrzeugbau und vielem mehr eingesetzt werden könnte. Und dessen Erforschung sich in den kommenden Jahren ein milliardenschweres «Flagship»-Projekt der EU zum Ziel gesetzt hat.

**Graphen existiert tatsächlich: simpler, aber genialer Nachweis**

Für die Wissenschaft war es bis 2004 unvorstellbar, dass eine monoatomare, zweidimensionale Schicht wie Graphen unter Normal-

bedingungen überhaupt existieren konnte. Man vermutete, dass sich ein derartiges Gebilde spontan zersetzen würde. Bis zwei Wissenschaftler der «University of Manchester» in der Fachzeitschrift «Science» von einer unerhörten Entdeckung berichteten. Konstantin Novoselov und Andre Geim führten vor, wie sie Graphen ganz einfach hergestellt hatten. Mit simplem Klebeband hatten sie von einer Graphitoberfläche so lange Material abgetragen, bis dieses nur noch aus winzigen, durchsichtigen Flocken bestand. Um diese sichtbar zu machen, hafteten die Forscher das Klebeband auf eine Siliziumplatte und übertrugen die Flocken darauf. Mit UV-Licht angestrahlt, reflektierten die Flocken auf der Platte in einer anderen Farbe als die Umgebung. Die Untersuchung der Proben mit dem Rasterkraftmikroskop ergab: Hier handelte es sich tatsächlich um Graphen – einatomige Schichten von Kohlenstoffatomen, angeordnet in einer bienenwabenartigen, ausserordentlich stabilen Struktur. 2010 erhielten Novoselov und Geim für ihre bahnbrechenden Experimente den Nobelpreis für Physik.

Mit der Veröffentlichung ihres Artikels lösten Geim und Novoselov eine grosse Begeisterung in der Wissenschaftsgemeinschaft aus. Zahlreiche Forschungsteams begannen,



Illustration einer Graphenschicht.  
(Chalmers University of Technology)

## Graphen – der Stoff mit wundersamen Eigenschaften

- ist 300 000 Mal dünner als ein Blatt Papier
- ist ultraleicht; 1 Quadratkilometer Graphen wiegt nur gerade ca. 250 g
- ist das mechanisch festeste je vermessene Material
- ist äusserst flexibel; es kann um bis zu 20% gedehnt werden, ohne zu reißen
- ist nahezu transparent
- ist undurchlässig für sämtliche Gase
- leitet Wärme hervorragend; das Material verfügt über eine mehr als doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit wie eine dünne Kupferschicht
- leitet auch Strom extrem gut, Elektronen bewegen sich darin 200-mal schneller als in Silizium
- hat die grösste bisher gemessene spezifische Oberfläche – ein Gramm hat eine Oberfläche von 1½ Fussballfeldern

sich mit Graphen zu beschäftigen; die Industrie wurde hellhörig. Da sich die Klebeband-Methode nicht für eine Herstellung im industriellen Massstab eignete, suchte man nach anderen Methoden, um Graphen zu gewinnen. Viele davon basieren auf dem so genannten Top-down-Ansatz: Durch chemische Exfoliation werden einzelne Graphenschichten aus Graphit herausgelöst – ganz ähnlich wie dies Novoselov und Geim mit ihrer Klebebandmethode vorgemacht hatten. Andere Gruppen zeigten, dass Graphen mit Hilfe der klassischen «Chemical Vapor Deposition»-Technik auf katalytisch wirkendem Kupfer abgeschieden werden kann. Sony präsentierte letztes Jahr eine über 100 Meter lange und 21 cm breite Graphenfolie.

### Kleinste elektronische Bauteile

Die extrem hohe Leitfähigkeit und die damit verbundene geringe Verlustleistung von Graphen faszinieren vor allem Forscher, die sich mit Elektronikbauteilen beschäftigen.

Denn im Zug der Miniaturisierung von Bauteilen steuert man mit dem traditionellen Silizium als Halbleitermaterial allmählich auf physikalische Grenzen zu. Zuverlässige Bauteile im Nanometermassstab stehen auf der Wunschliste der Elektronikwelt ganz oben.

Würde sich Graphen als möglicher Ersatz für Silizium und Co. eignen? Ja, waren auch die Forscher der Empa-Abteilung «nanotech@surfaces» um Roman Fasel, Titularprofessor für Physikalische Chemie an der Universität Bern, überzeugt.

Allerdings nur, wenn sich ein Weg finden liesse, die extrem hohe elektrische Leitfähigkeit von Graphen zeitweise auch zu unterbinden. Denn elektronische Schalter müssen Strom auch abschalten können. Das ist bei Graphen eigentlich nicht möglich, weil ihm als Halbmetall die dafür notwendige elektronische Bandlücke fehlt – der Energiebereich, in dem sich keine Elektronen befinden können.

Aus theoretischen Überlegungen wusste man: Im Gegensatz zu grossflächigen Graphenschichten weisen extrem schmale Graphenbänder die gewünschte Bandlücke auf. Dies aufgrund quantenmechanischer Effekte. Graphen eignet sich also – zumindest theoretisch – als Halbleiter. Doch wie lassen sich derart schmale, nur wenige Nanometer breite Graphenbänder herstellen?

Erste Versuche hatten Wissenschaftler bereits mit Top-down-Methoden angestellt: Aus einer Graphenschicht schnitten sie mit lithografischen Methoden schmale Bänder heraus. Doch schnell zeigte sich, dass offenbar auch die Beschaffenheit der Ränder von grosser Bedeutung für die Eigenschaften des Graphenbandes ist. Beim Schneiden einer Graphenschicht entstehen «ausgefranste», unregelmässige Ränder. Um die gewünschten, von der Theorie prognostizierten elektronischen Eigenschaften zu erreichen, müssen die Ränder jedoch perfekt regelmässig sein. Doch wie liess sich das bewerkstelligen?

### Dann eben aus Molekülen wachsen lassen

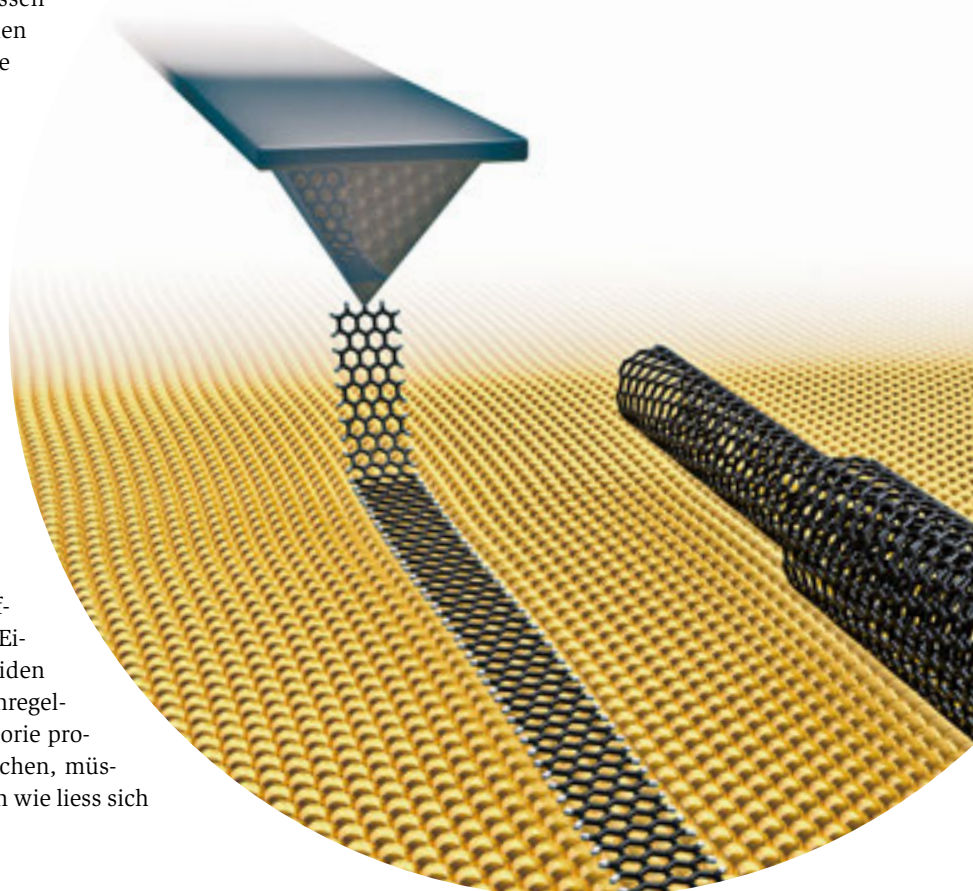
2010 gelang es dem Empa-Team um Roman Fasel in Zusammenarbeit mit Chemikern des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz um Klaus Müllen, wenige Nanometer breite Graphenbänder mit genau definierten Rändern herzustellen. Sie wählten dabei einen Bottom-up-Ansatz: Auf Metalloberflächen liessen sie die Bänder gezielt aus sorgfältig ausgewählten Vorläufermolekülen wachsen.

## Abschied vom goldenen Fundament

Ganz nebenbei lösten die Empa-Wissenschaftler ein weiteres Problem: Wie integriert man Nanobauteile auf Graphen-Basis in die herkömmliche, vor allem Silizium-basierte Halbleiterindustrie? Konkret: Wie überträgt man die ultradünnen Graphenbänder vom Goldsubstrat, auf dem sie wuchsen, auf eine andere – nicht-leitende – Oberfläche? Denn Graphenbauteile auf einer Metalloberfläche sind als elektronische Schalter nicht zu gebrauchen. Gold leitet nämlich und erzeugt dadurch einen Kurzschluss, der die interessanten halbleitenden Eigenschaften des Graphenbands «sabotiert». Dem Team von Roman Fasel gelang es gemeinsam mit Kollegen vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz zu zeigen, dass sich Graphenbänder durch einen relativ einfachen Ätzprozess intakt auf ein (fast) beliebiges Substrat übertragen lassen.

«Graphene nanoribbon heterojunctions», J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Nature Nanotechnology, 7 September 2014, Vol. 9, pp 896–900, doi.org/10.1038/nnano.2014.184

Leitfähigkeitsmessung an einem Graphenband (links) und einem Kohlenstoffnanoröhrchen (rechts): Mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops werden die Carbon-Nanostrukturen kontaktiert und angehoben. So lässt sich der Stromfluss durch die Struktur bestimmen.



Dabei konnten sie zeigen: je schmaler die Bänder, desto grösser die Bandlücke – genau wie von der Theorie vorausgesagt. Die Kunst bestand darin, die richtigen Moleküle zu finden, die auf Oberflächen zu wohldefinierten Graphenstrukturen heranwachsen. Simulationen am Empa-Hochleistungscomputer «Ipazia» halfen ihnen, die optimalen Bedingungen für das Wachstum ausfindig zu machen.

Durch wiederholtes Wechselspiel zwischen Computersimulation und Experimenten, verbunden mit Messungen der elektronischen Eigenschaften am Rastertunnelmikroskop, gelang es den Empa-Forschern schliesslich, die Herstellungsprozesse zu perfektionieren. Sie bauten durch molekulares «Lego» verschieden breite Graphenbänder mit unterschiedlichen Rändern: in Zickzackform oder nebeneinander liegenden Buchten, die an Armsessel (armchair) erinnern.

Doch nicht nur das; indem sie an genau definierten Positionen innerhalb der Graphenbänder «Fremdatome» wie Stickstoff einbauten, gelang es Fasel und Co., wie sie 2014 in «Nature Nanotechnology» beschrieben, deren elektronischen Eigenschaften noch weiter zu beeinflussen. Reiht man beispielsweise auf einer Goldoberfläche «normale» und mit Stickstoff dotierte Segmente aneinander, entstehen zwischen den einzelnen Segmenten so genannte Heteroübergänge. Die Forscher konnten zeigen, dass diese ähnliche Eigenschaften aufweisen wie ein klassischer p-n-Übergang – also ein Übergang von einer Region positiver zu einer Region negativer Ladungen in einem Halbleiterkristall. Anders gesagt: die strukturelle Grundlage für zahlreiche Bauelemente der Halbleiterindustrie.

Neben der Breite der Bänder können die Forscher nun auch die Stickstoffdotierung gezielt einstellen; es gibt nun also zwei

## Aus Molekülen lassen sich auch Kohlenstoffnanoröhrchen herstellen

Die viel versprechenden Versuche mit den massgeschneiderten Graphennanobändern haben an der Empa eine Vorgeschichte. Vor mehr als 10 Jahren versuchten Forscher um Pierangelo Gröning bereits einmal, Kohlenstoffnanostrukturen, so genannte Kohlenstoffnanoröhrchen (carbon nanotubes, CNT), für elektronische Anwendungen einzusetzen. «Das Problem damals war», beschreibt Gröning, «dass es dutzende Typen von CNTs gibt, welche sich elektronisch alle weniger oder mehr voneinander unterscheiden. 2000 sahen wir nicht, wie es möglich sein könnte, einen wohldefinierten Typ von CNTs in reiner Form herzustellen». Nach den Erfolgen mit dem molekularen Selbstaufbau der Graphenbänder überlegten sich die Empa-Forscher, dass es prinzipiell auch möglich sein müsste, CNTs kontrolliert aus geeigneten Vorläufermolekülen «wachsen» zu lassen. Die dafür notwendigen Moleküle – planare polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe – erhielten sie von Konstantin Amsharov und Martin Jansen vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Diese hatten sich schon länger mit der Idee getragen, CNTs kontrolliert aus Vorläufermolekülen zu synthetisieren.

Zusammen gelang es den Forschern, die planaren Moleküle zu einer dreidimensionalen «Kappe», dem Keimling, umzuformen – ähnlich wie beim Origami aus einem Blatt Papier ein räumliches Gebilde entsteht. In einem zweiten Schritt fügten sie, wie bei der klassischen CNT-Synthese, weitere Kohlenstoffatome an, die sich an den offenen Rand zwischen Kappe und Oberfläche anhefteten. So wuchs das Röhrchen langsam in die Höhe. Der Clou an der Sache: Die atomare Struktur des CNT – und dadurch dessen elektronische Eigenschaften – werden ausschliesslich durch den ursprünglichen Keimling bestimmt. Auf diese Weise konnten die Forscher erstmals überhaupt strukturell reine CNTs herstellen. Die Arbeit brachte es im August 2014 sogar auf die Titelseite des renommierten Wissenschaftsmagazins «Nature». In der Fachwelt wurden die Ergebnisse bereits kurz nach Erscheinen als lang ersehnter Durchbruch in der Entwicklung von strukturell reinen Nanoröhrchen gefeiert. So etwa bemerkt James M. Tour, Professor an der Rice Universität in Houston, ebenfalls in «Nature»: «Es ist zwar beschämend, wenn man bedenkt, dass es mit dem selektiven Wachstum der winzigen Strukturen so lange gedauert hat. Aber es ist tröstlich zu sehen, dass es nun so definitiv gemacht wurde.»

«Knöpfe», an denen die Forscher drehen können, um die elektronischen Eigenschaften der Graphennanobänder zu beeinflussen. In der Fachwelt hat die Arbeit der Empa-Forscher (siehe Literaturverzeichnis) bereits hohe Wellen geschlagen. Sie bietet Materialwissenschaftlern und Elektroingenieuren «enormen Raum, Eigenschaften on demand herbeizuführen», schreibt beispielsweise Hinran Wang, Leiter des nationalen Labors für Festkörper-Mikrostrukturen der chinesischen Universität Nanjing, in der November-Ausgabe von «Nature Nanotechnology».

#### **Auch für Sensoren oder Fotovoltaik geeignet**

Ausser für elektronische Bauteile könnten sich Graphenbänder auch für den Bau neuartiger hochempfindlicher Sensoren eignen. Denn Graphenbänder reagieren äusserst empfindlich auf ihre Umgebung – ihre elektronischen Eigenschaften ändern sich signifikant, wenn sich Fremdmoleküle anlagern. Und selbst fotovoltaische Elemente könnten dereinst auf Graphen basieren, wie Pascal Ruffieux – ebenfalls aus der Empa-Abteilung «nanotech@surfaces» – und seine Kolleginnen und Kollegen vor kurzem herausfanden. Ihnen war aufgefallen, dass besonders schmale Graphenbänder sichtbares Licht aussergewöhnlich gut absorbieren und sich daher hervorragend als Absorberschicht in organischen Solarzellen eignen. Im Gegensatz zu «normalem» Graphen, das Licht bei allen Wellenlängen gleich stark absorbiert, kann die Lichtabsorption bei Graphennanobändern für bestimmte Wellenlängen massiv erhöht werden, indem die Forscher die Breite der Graphenbänder atomar präzise «einstellen».

Mit dem Einsatz von Graphenbändern in der Elektronikwelt ist allerdings noch nicht gleich morgen zu rechnen, sagt Fasel. Gründe dafür sind Probleme beim Hochskalieren auf Industriemassstäbe oder beim Ersetzen von etablierter konventioneller Elektronik auf Siliziumbasis. Fasel schätzt, dass es noch 10 bis 15 Jahre dauern dürfte, bis die ersten elektronischen Schalter aus Graphenbändern in einem Produkt verwendet werden könnten. Dass die Forscher um Fasel jedoch nicht nur Grundlagenforschung betreiben, zeigt die schon über mehrere Jahre dauernde Zusammenarbeit mit BASF, aus der u. a. sechs Patente hervorgingen.

Auch andernorts steht Graphen hoch im Kurs. Weltweit wurden die Budgets für industrielle Forschungsprojekte vervielfacht. Zudem will die EU den industriellen Durchbruch in den nächsten zehn Jahren vorantreiben und investiert eine halbe Milliarde Euro in das Flaggschiffprojekt «Graphene», um Projekte in ganz Europa hälftig mitzufinanzieren. Beteiligt sind 142 akademische und industrielle Forschungsgruppen aus 23 Ländern. Darunter sechs Schweizer Institute – die ETHs Zürich und Lausanne, die Universitäten Zürich, Basel und Genf und die Empa. Die Arbeiten der Empa zu Graphen wurden finanziert durch den Schweizerischen Nationalfonds, das Staatssekretariat für Bildung, Forschung und Innovation (COST-Aktion NanoTP), das US Office of Naval Research, die European Science Foundation sowie BASF. //

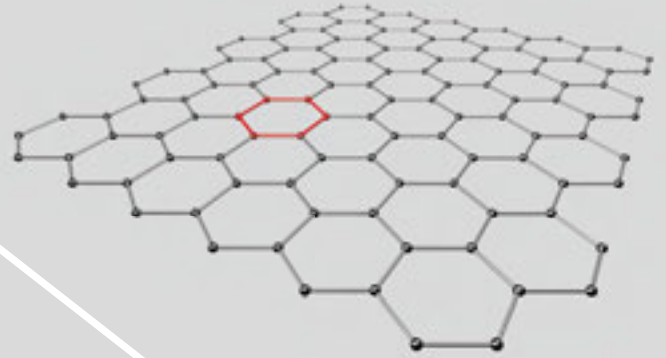
«Exciton-dominated optical response of ultra-narrow graphene nanoribbons», R. Denk, M. Hohage, P. Zeppenfeld, J. Cai, C. A. Pignedoli, H. Söde, R. Fasel, X. Feng, K. Müllen, S. Wang, D. Prezzi, A. Ferretti, A. Ruini, E. Molinari, P. Ruffieux, Nature Communications, 8 July 2014, Vol. 5, p 4253, doi.org/10.1038/ncomms5253



«Controlled Synthesis of Single-Chirality Carbon Nanotubes», J. R. Sanchez-Valencia, T. Dienel, O. Gröning, I. Shorubalko, A. Mueller, M. Jansen, K. Amsharov, P. Ruffieux & R. Fasel, Nature, 7 August 2014, Vol. 512, pp 61–64, doi.org/10.1038/nature13607

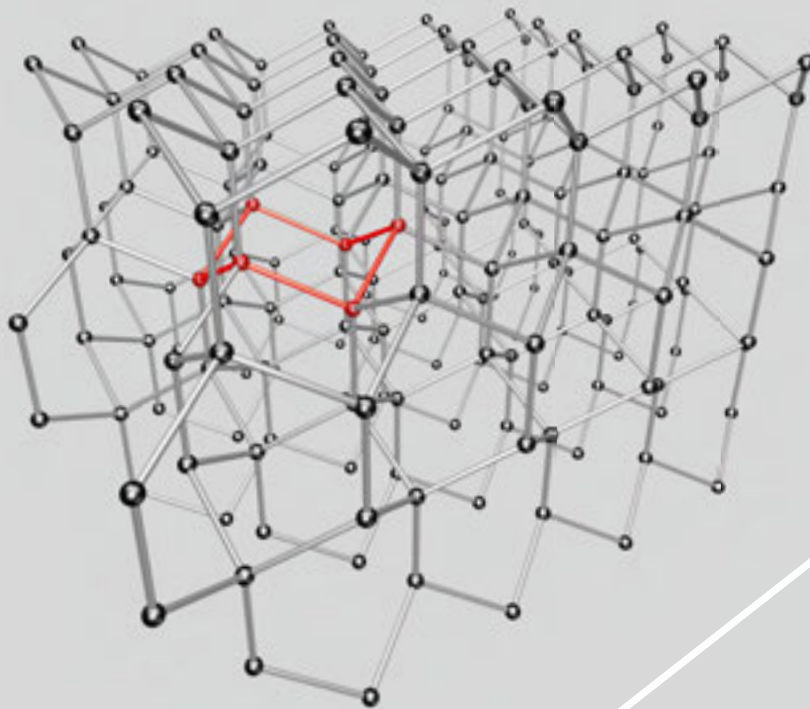
## Graphen

Handelt es sich um eine einzige isolierte Graphitschicht, dann spricht man von Graphen, das nur eine Atomlage dick (beziehungsweise dünn) ist. Der Kohlenstoff befindet sich auch hier in der  $sp^2$ -Konfiguration. Erstmals hergestellt wurde Graphen mit der Top-down-Methode, indem einzelne Schichten aus Graphit abgelöst wurden. Mit der auch an der Empa entwickelten Bottom-up-Methode lassen sich nur wenige Nanometer breite Graphenbänder mit präzise strukturierten Rändern synthetisieren, die Graphen klar definierte elektronische Eigenschaften verleihen.



## Lonsdaleit

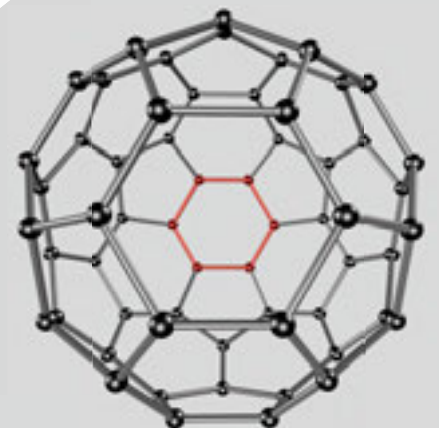
Eine sehr selten vorkommende Mineralform des Kohlenstoffs ist der 1967 erstmals entdeckte Lonsdaleit. Er entsteht, wenn Graphit durch Schockereignisse, also bei hohem Druck und hoher Temperatur, in eine diamantähnliche Struktur umgewandelt wird, dabei aber das hexagonale Kristallgitter des Graphits erhalten bleibt; man spricht auch von hexagonalem Diamant. Solche Bedingungen kommen etwa bei Meteoriteneinschlägen vor.



## Der Kohlenstoff

Ordnungszahl	6	12,011
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	2,26	2,50
		[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
		3750 G / 4830
Symbol	C	4, 2, -4
Name	Kohlenstoff	

### Sechs Gesichter eines die allotropen Form

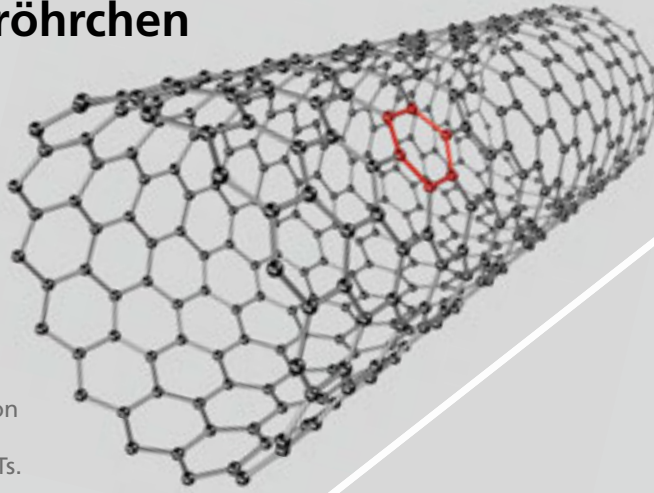


## Fullerene / Buckyballs

Das «prototypische» Fulleren  $C_{60}$  ähnelt einem Fussball. Die Hohlmoleküle aus Kohlenstoff wurden 1985 erstmals hergestellt, als Forscher eine Graphitscheibe mit Laserlicht bestrahlten.  $C_{60}$  ist die stabilste Form des Kohlenstoffs überhaupt; man findet es sogar im interstellaren Raum. Es besteht aus 12 Fünfecken (wie alle Fullerene) und 20 Sechsecken. Es wurde zu Ehren des Architekten Richard Buckminster Fuller «Buckminster-Fulleren» (kurz «buckyball») genannt, da es den von ihm konstruierten geodätischen Kuppeln ähnelt.

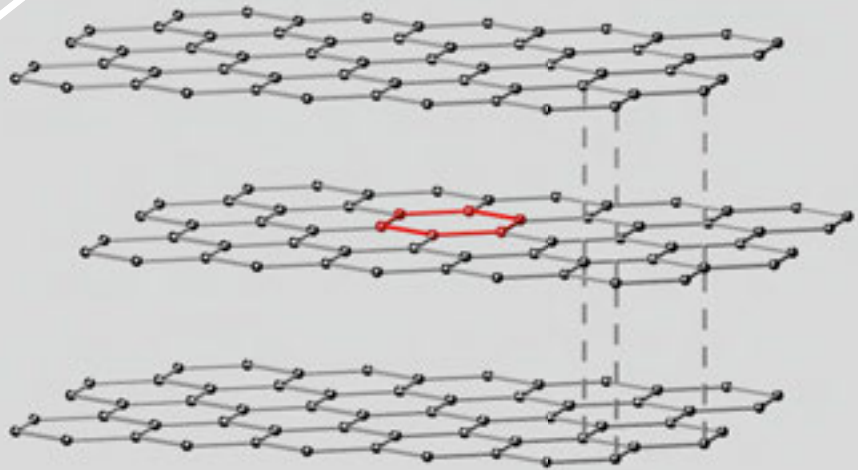
## Kohlenstoffnanoröhrchen

Kohlenstoffnanoröhrchen (CNTs) haben ähnliche Eigenschaften wie Graphen ( $sp^2$ -Konfiguration des Kohlenstoffs); man kann sie sich vorstellen als Graphenschicht, die zu einem Zylinder aufgerollt ist. Sie entstehen etwa bei Verbrennungsprozessen von Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit eines Katalysators – oder, wie die Empa vor kurzem erstmals zeigen konnte, gezielt aus Vorläufermolekülen. Es gibt unzählige Formen von CNTs: Man unterscheidet grob einwandige und mehrwandige CNTs. Zusätzlich kann ihre hexagonale Gitterstruktur entlang der Längsachse verdrillt sein, man spricht dabei von Chiralität. Je nach Chiralität sind die CNTs halbleitend oder metallisch.

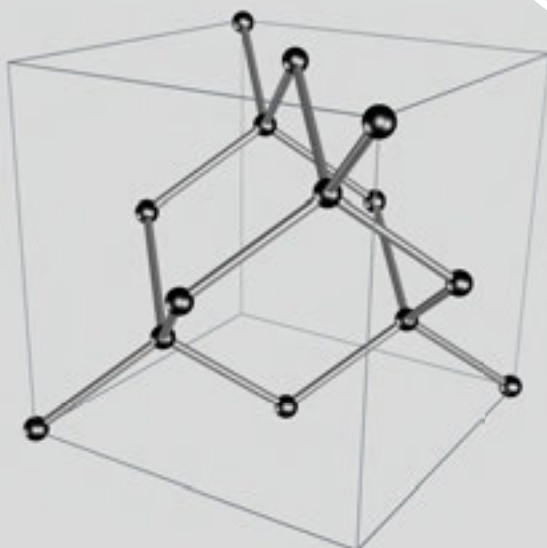


## Kohlenstoff-Kosmos

- ..... Relative Atommasse in u
- ..... Elektronegativität
- ..... Elektronenkonfiguration
- ..... Schmelz- / Siedetemperatur in °C
- ..... Häufigste Oxidationszahlen



## chemischen Elements: Eigenschaften des Kohlenstoffs



## Graphit

Das natürlich vorkommende Graphit besteht aus unzähligen aufeinander geschichteten Lagen von Kohlenstoffatomen, die in Form einer hexagonalen Bienenwabenstruktur angeordnet sind; man spricht von einer  $sp^2$ -Konfiguration des Kohlenstoffs. Die Bindung zwischen den Schichten ist sehr schwach, das Material ist extrem weich. Deshalb hinterlässt eine Graphitmine im Bleistift durch Abreibung der einzelnen Blättchen eine graue Spur auf dem Papier: Die Schichten werden abgehobelt.

## Diamant

Im Unterschied zu vielen anderen Kohlenstoff-Varianten sind die Kohlenstoffatome im Diamant tetragonal (also in vier Raumrichtungen) miteinander verbunden und besitzen keine freien Elektronen; man spricht von einer  $sp^3$ -Konfiguration. Diamant ist daher in vielerlei Hinsicht das «Gegenteil» von Graphit: Er ist ein elektrischer Isolator, ein hervorragender Wärmeleiter und der härteste natürlich vorkommende Stoff.