
Verfahren zum Herstellen von Graphen-Nanobändern

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der Graphen-Nanobänder (auch „Graphene Nanoribbons, GNR“). Graphen-Nanobänder sind quasi eindimensionale Moleküle, die Längen von mehreren Dutzend Nanometern erreichen können. Derartige Graphen-Nanobänder, u.a. in Cai et al. Nature 466, 470 (2010) beschrieben, haben z.B. grosses

5 Potential für zukünftige elektronische Schaltkreise.

Die bisherig verfügbaren Verfahren zur Herstellung von Graphen-Nanobändern haben jedoch den Nachteil, dass es oftmals nicht oder nur unter grossen Schwierigkeiten möglich ist, die Graphen-Nanobänder in räumlich definierter und ausgerichteter Orientierung herzustellen.

10

Somit stellt sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Graphen-Nanobändern zu finden, welches erlaubt, die räumliche Orientierung der entstehenden Nanobänder mit höherer Genauigkeit einzustellen.

15 Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung gelöst. Demgemäß wird ein Verfahren zum Herstellen von Graphen-Nanobändern vorgestellt, umfassend den Schritt

- 2 -

a) Erhitzen eines geeigneten Vorläufermaterials im Vakuum in Gegenwart einer anisotropen Metalloberfläche eines Metalls mit einem Redoxpotential von ≥ -0.5 V.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass durch diese Vorgehensweise die räumliche Orientierung der Graphen-Nanobänder zumindest zum Teil, je nach konkreter Anwendung auch weitgehend eingestellt werden kann. Zumeist orientiert sich diese an der Anisotropie der Metalloberfläche; somit wird vermutet (auch wenn dies keine Festlegung bedeutet) dass die Anisotropie der Metalloberfläche weitgehend die Orientierung der Graphen-Nanobänder steuert.

Unter dem Term „Graphen-Nanobänder“ im Sinne der vorliegenden Erfindung werden insbesondere Moleküle verstanden, die eindimensionale, kovalent gebundene Graphenschichten mit geometrisch scharfen und auf molekularer Skala wohldefinierte Grenzen ausbilden können, z.B. lineare oder Zickzackstrukturen.

Unter dem Term „anisotrope Metalloberfläche“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird insbesondere verstanden, dass gestufte Einkristalloberflächen, vorzugsweise mit hoher Indizierung, z.B. (775), (788) eingesetzt werden.

Unter dem Term „Redoxpotential“ im Sinne der vorliegenden Erfindung wird insbesondere das Potential eines Metalls ($M^{n+} + n e^- \Rightarrow M$) der elektrochemischen Spannungsreihe (Standardpotentiale bei 25 °C; 101,3 kPa; pH=0; Ionenaktivitäten= 1) verstanden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Metall ausgewählt aus der Gruppe enthaltend Au, Ag, Cu, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh oder Mischungen daraus. Diese Metalle haben sich in der Praxis bewährt.

- 3 -

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die anisotrope Metalloberfläche ausgewählt aus der Gruppe enthaltend [12, 11, 11], [11, 9, 9], [433], [755], [322], [11, 12, 12], [455], [577], [233], [788] und [775]-Oberflächen, insbesondere von Gold und Silber. Es hat sich herausgestellt, dass so die Qualität der entstehenden Graphen-

5 Nanobänder oftmals stark verbessert werden kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Vorläufermaterial ein aromatisches Halogenid mit mindestens zwei Halogenen und mindestens drei aromatischen Ringen. Es sei darauf hingewiesen, dass der Term

10 „Vorläufermaterial“, obwohl im Singular geschrieben, nicht bedeutet, dass nicht auch eine Mischung von Stoffen eingesetzt werden kann, im Gegenteil, dies kommt in der Praxis durchaus vor.

Bevorzugte Halogenide sind Chlorid, Bromid, Iodid, besonders Bromid und/oder Chlorid.

15

Bevorzugt umfasst das Vorläufermaterial ein aromatisches Halogenid, bei dem zwei aromatische Ringe über eine Einfachbindung (analog im Biphenyl) verbunden sind. Es hat sich herausgestellt, dass dies die Bildungstendenz der Nanobänder oftmals stark verbessert.

Noch bevorzugt sind Materialien, bei denen ein oder mehrere Halogenide sich in p-Stellung zu einer derartigen „Biphenyl“-Bindung befinden.

20

Bevorzugt umfasst das Vorläufermaterial ein aromatisches Halogenid mit mindestens einem mehrkernigen aromatischen System. Dabei sind zwei- bis vierkernige Systeme bevorzugt.

Bevorzugt umfasst das Vorläufermaterial mehrere derartige aromatische Systeme, die

25 bevorzugt über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen (analog im Biphenyl) verbunden sind..

- 4 -

Das Vorläufermaterial kann so ausgestaltet sein, dass alle Kohlenstoffatome Bestandteil von aromatischen Ringen oder Ringsystemen sind; alternativ und ebenso bevorzugt sind jedoch Materialien, bei denen auch aliphatische Kohlenstoffe (bevorzugt als Alkyl- oder Halogenalkylreste) vorkommen. Besonders bevorzugt sind in diesem Fall anellierte

- 5 Cyclohexanringe (analog im Tetralin). Es hat sich herausgestellt, dass so die Nanobänder „verbreitert“ werden können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Schritt a) unter Erhitzen auf eine Temperatur zwischen $\geq 150^{\circ}\text{C}$ und $\leq 500^{\circ}\text{C}$ durchgeführt; dies hat sich in der

10 Praxis besonders bewährt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Schritt a) bei einem Druck von $\geq 1 \cdot 10^{-11}$ mbar und $\leq 5 \cdot 10^{-4}$ mbar durchgeführt, bevorzugt bei einem Druck von $\geq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar, noch bevorzugt $\geq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar und $\leq 5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

15

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst Schritt a) einen Schritt a1) und a2):

a1) Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 150^{\circ}\text{C}$ und $\leq 300^{\circ}\text{C}$

20

a2) Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 300^{\circ}\text{C}$ und $\leq 500^{\circ}\text{C}$, bevorzugt für eine Dauer von ≥ 5 min. und ≤ 20 min

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das

25 Verfahren zusätzlich einen Schritt a0):

a0) Reinigen der anisotropen Metalloberfläche

- 5 -

der vor Schritt a) bzw. a1) oder a2) durchgeführt wird. Schritt a0) umfasst bevorzugt einen Argonsputteringschritt. und/oder einen Annealingschritt.

5 Dabei bedeutet der Term „Annealing“ im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere, dass die Oberfläche über die in Schritt a) und/oder a1) verwendete Temperatur erhitzt wird.

Weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile des Gegenstandes der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der nachfolgenden Beschreibung der zugehörigen Zeichnungen, in denen – beispielhaft – mehrere Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen
10 Verfahrens dargestellt sind. In den Zeichnungen zeigt:

Fig. 1 ein Diagramm der Längenverteilung von Graphen-Nanobänder hergestellt nach einer ersten Ausführungsform der Erfindung (Beispiel I)

15 Fig. 2 eine STM-Aufnahme der Graphen-Nanobänder gemäß Beispiel I

Fig. 3 ein Diagramm der Längenverteilung von Graphen-Nanobänder hergestellt nach einer zweiten Ausführungsform der Erfindung (Beispiel II)

20 Fig. 4 eine STM-Aufnahme der Graphen-Nanobänder gemäß Beispiel II

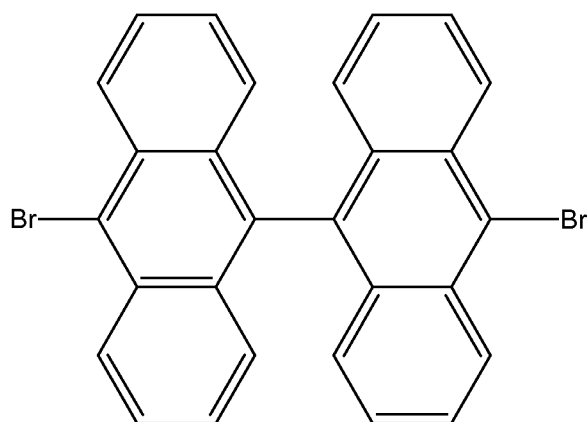
Fig. 5 eine STM-Aufnahme von Graphen-Nanobänder hergestellt nach einer dritten Ausführungsform der Erfindung (Beispiel III)

25 Die nachfolgenden Beispiele sind rein illustrativ und nicht einschränkend zu verstehen und dienen allein zum weiteren Verständnis der Erfindung.

BEISPIEL I: Herstellung von Graphen-Nanobänder auf einer [788]-Goldoberfläche

- 6 -

Als Vorläufermaterial für Beispiel I wurde 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl gewählt, welches folgende Struktur hat:



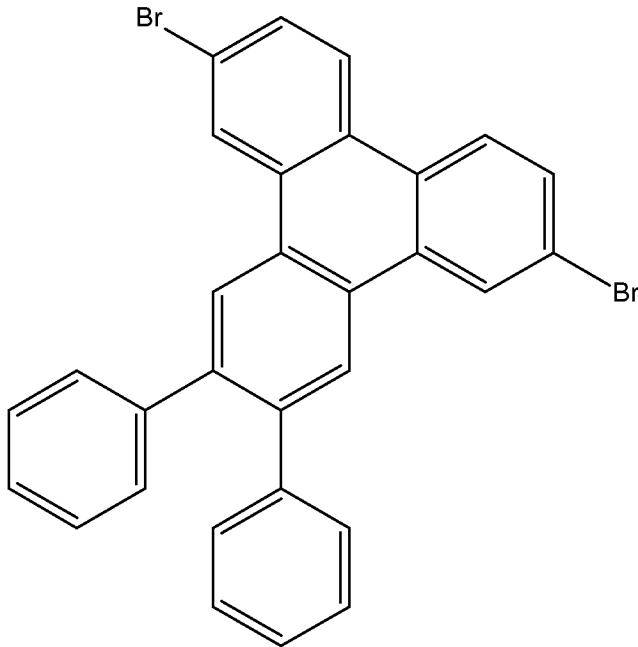
Zunächst wurde die Goldoberfläche durch Argonsputtering (mehrere Zyklen von 1,7 bis 0,9 kv) sowie Annealing bei ca. 500°C gesäubert. Anschließend wurden die Nanobänder im Ultravakuum ($3 \cdot 10^{-10}$ mbar) bei Oberflächentemperaturen von 162°C bis 200°C hergestellt, es erfolgte eine Cyclodehydrogenierung bei 317°C. Anschließend wurden die Nanobänder mittels STM-Mikroskopie untersucht.

Fig. 1 zeigt die Längenverteilung der Nanobänder, Fig. 2 eine STM-Aufnahme (mit ausschnittsweiser Vergrößerung). Wie aus Fig. 2 gut zu sehen, sind die Nanobänder räumlich nahezu einheitlich orientiert, die durchschnittliche Länge beträgt 22 nm (Fig. 1)

BEISPIEL II: Herstellung von Graphen-Nanobändern auf einer [788]-Goldoberfläche

Als Vorläufermaterial für Beispiel II wurde 6,11-Dibromo-1,2,3,4-tetraphenyltriphenylen gewählt, welches folgende Struktur hat:

- 7 -



Die Herstellung der Nanobänder entsprach Beispiel I. Fig. 3 zeigt die Längenverteilung der Nanobänder, Fig. 4 eine STM-Aufnahme (mit ausschnittsweiser Vergrößerung). Wie aus Fig. 4 gut zu sehen, sind die Nanobänder räumlich nahezu einheitlich orientiert, die durchschnittliche Länge beträgt 28 nm (Fig. 3).

Beispiel III: Herstellung von Graphen-Nanobändern auf einer [775]-Silberoberfläche

10 Für Beispiel III wurde dasselbe Vorläufermaterial wie bei Beispiel II verwendet.

Zunächst wurde die Silberoberfläche durch Argonsputtering (mehrere Zyklen von 1,7 bis 0,9 kv) sowie Annealing bei ca. 500°C gesäubert. Anschließend wurden die Nanobänder im Ultravakuum ($3 \cdot 10^{-10}$ mbar) bei Oberflächentemperaturen von 162°C bis 200°C hergestellt, es erfolgte eine Cyclodehydrogenierung bei 320°C. Abschließend wurden die Nanobänder 15 mittels STM-Mikroskopie untersucht.

Fig. 5 zeigt eine STM-Aufnahme der entstehenden Nanobänder, auch hier ist die entstehende einheitliche Orientierung gut ersichtlich.

- Die einzelnen Kombinationen der Bestandteile und der Merkmale von den bereits erwähnten Ausführungen sind exemplarisch; der Austausch und die Substitution dieser Lehren mit anderen Lehren, die in dieser Druckschrift enthalten sind mit den zitierten Druckschriften werden ebenfalls ausdrücklich erwogen. Zitierte Druckschriften werden durch Zitierung inkorporiert. Der Fachmann erkennt, dass Variationen, Modifikationen und andere Ausführungen, die hier beschrieben werden, ebenfalls auftreten können ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Umfang der Erfindung abzuweichen.
- Entsprechend ist die obengenannte Beschreibung beispielhaft und nicht als beschränkend anzusehen. Das in den Ansprüchen verwendete Wort „umfassen“ schließt nicht andere Bestandteile oder Schritte aus. Der unbestimmte Artikel „ein“ schließt nicht die Bedeutung eines Plurals aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Maße in gegenseitig verschiedenen Ansprüchen rezitiert werden, verdeutlicht nicht, dass eine Kombination von diesen Maßen nicht zum Vorteil benutzt werden kann. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen definiert und den dazugehörigen Äquivalenten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Graphen-Nanobändern, umfassend den Schritt
 - 5 a) Erhitzen eines geeigneten Vorläufermaterials im Vakuum in Gegenwart einer anisotropen Metalloberfläche eines Metalls mit einem Redoxpotential von ≥ -0.5 V.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe
 - 10 enthaltend Au, Ag, Cu, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh oder Mischungen daraus
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die anisotrope Metalloberfläche ausgewählt ist aus der Gruppe enthaltend [12, 11, 11], [11, 9, 9], [433], [755], [322], [11, 12, 12], [455], [577], [233], [788] und [775]-Oberflächen
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Vorläufermaterial ein aromatisches Halogenid mit mindestens zwei Halogenen und mindestens drei aromatischen Ringen umfasst
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei Schritt a) unter Erhitzen auf eine
 - 20 Temperatur zwischen $\geq 150^{\circ}\text{C}$ und $\leq 500^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Schritt a) bei einem Druck von $\geq 1 * 10^{-11}$ mbar und $\leq 5 * 10^{-4}$ mbar durchgeführt wird
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei Schritt a) einen Schritt a1) und a2) umfasst:
 - a1) Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 150^{\circ}\text{C}$ und $\leq 300^{\circ}\text{C}$

- 10 -

a2) Erhitzen auf eine Temperatur von $\geq 300^{\circ}\text{C}$ und $\leq 500^{\circ}\text{C}$

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zusätzlich umfassend einen Schritt a0)

5

a0) Reinigen der anisotropen Metalloberfläche

der vor Schritt a) bzw. a1 oder a2 durchgeführt wird

10

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei Schritt a0) einen Argonsputteringschritt und/oder einen Annealingschritt umfasst.