

# Die Forschung an Fullerenen im zweiten Dezennium

Hans Kuzmany

Genau 11 Jahre hat es gedauert, bis die Wissenschaftler R.E. Curl, H.W. Kroto und R.F. Smalley durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie für ihre bahnbrechende Entdeckung des Fullerenmoleküls [1] gewürdigt und ausgezeichnet wurden. Dieser an sich schon sehr kurze Zeitraum schrumpft noch weiter, wenn man bedenkt, daß die entscheidende Bedeutung der Fullerene erst 5 Jahre später, im September 1990, durch die Arbeit von W. Krätschmer und Mitarbeitern [2] zum Tragen gekommen ist. Seit diesem Zeitpunkt hat sich die Fullerenforschung dramatisch entwickelt und man kann sich mit Recht fragen, wo sie heute im Bereich der Materialwissenschaften und im Bereich der Werkstoffforschung steht.

Die Entwicklung ist stürmisch wie in den ersten Tagen und die Anzahl der Forschungsgruppen, die sich mit Fullerenen befassen, ist nach wie vor steigend. Allerdings hat sich das Forschungsgebiet teilweise verlagert und speziellen Problemen zugewendet. Die nachfolgende Darstellung faßt die wichtigsten Forschungsbereiche zusammen und berichtet über besonders aktuelle Ergebnisse. Der Stand der Forschung 1996 soll charakterisiert werden. Er läßt sich in nachfolgende Problemkreise einteilen.

## Fullerenchemie

Schon kurz nach der Entdeckung der Fullerene wurde vermutet, daß sich mit Hilfe des Fullerenmoleküls, insbesondere mit Hilfe von  $C_{60}$ , eine neue Klasse von Materialien etablieren wird, die durch Reaktionen dieses Moleküls mit verschiedenen Aduktgruppen zustande kommt. Eine Unzahl neuer Verbindungen wurde unter diesem Gesichtspunkt hergestellt und die ursprüngliche Vorstellung einer eigenen Fullerenchemie ist in voller Entwicklung. Beispiele dazu sind unter anderem wasserlösliche Fullerene, die für praktische Anwendungen in der Hochtechnologie aber auch in der Pharmazie, Biologie und Medizin große Bedeutung haben.

Von den vielen berichteten Untersuchungen erscheint ein Ergebnis besonders erwähnenswert. Aus einem wasserlöslichen Fullerenabkömmling wurde kürzlich von einer italienischen Arbeitsgruppe ein lichtbegrenzendes Glas hoher Qualität hergestellt [3]. Das Glas ist für niedrige Lichtleistungen sehr gut durchlässig und wird bei hohen Leistungen stark absorbierend.

## Vernetzte Fullerene

Mit großem Interesse werden derzeit Fullerenverbindungen untersucht, bei denen die käfigartigen Moleküle durch kovalente Bindungen aneinandergeschlossen und damit zu einer linearen oder auch zu einer zweidimensionalen Struktur vernetzt sind. Solche Vernetzungen kommen zustande, wenn zwei Fullerenmoleküle in einen angeregten Zustand versetzt werden, gewisse geometrische Bedingungen erfüllt sind und/oder die Moleküle genügend nahe zusammengedrückt werden.

Abb. 1. zeigt Beispiele einer eindimensionalen und einer zweidimensionalen Vernetzung.

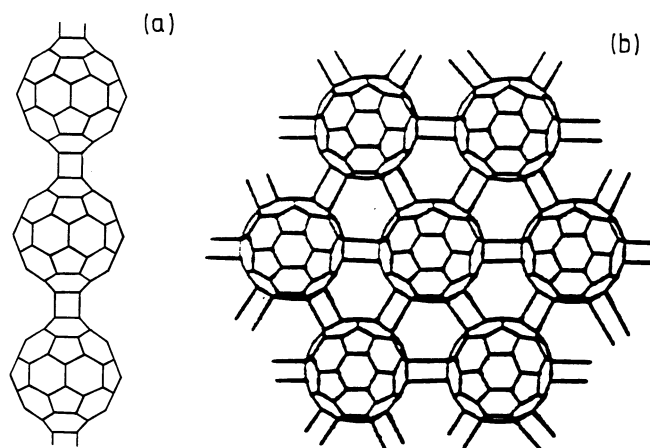


Abb. 1. Eindimensional und zweidimensional vernetzte Fullerenmoleküle

Die eindimensionale Vernetzung ist bei bestimmten Salzen der Fullerene beobachtet worden [4]. Bisher bekannte Strukturen dieser Art sind  $RbC_{60}$  und  $CsC_{60}$  und unter Umständen auch  $KC_{60}$ . Die entsprechenden Ausgangssubstanzen wurden erstmals an der Universität Wien gefunden [5]. Die Verbindungen haben in den letzten Jahren besonderes Interesse hervorgerufen, da sie eine Reihe von ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften besitzen. Bei hoher Temperatur bilden sie ein Kristallgitter wie Steinsalz. Um  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  findet ein Phasenübergang zu einer orthorhombischen Phase mit der polymerartig vernetzten Struktur statt. In der polymeren Phase ist das Material metallisch. Bei sehr tiefen Temperaturen erfolgt für  $RbC_{60}$  und für  $CsC_{60}$  ein weiterer Phasenübergang zu einem magnetisch geordneten Zustand, in dem das Material wieder isolierend ist.  $KC_{60}$  bleibt metallisch bis zu beliebig tiefen bisher untersuchten Temperaturen. Der grundlegende Unterschied zwischen dem Verhalten von  $KC_{60}$  und  $RbC_{60}$  oder  $CsC_{60}$  ist sehr überraschend und derzeit noch ungeklärt.

Die zweidimensional vernetzten Strukturen entstehen nach einer Behandlung mit hohen Drucken bei mäßig hohen Temperaturen [6]. Jedes Fullerenmolekül wird mit bis zu 6 nächsten Nachbarn verbunden. Die physikalischen und technologischen Eigenschaften der zweidimensional vernetzten Strukturen sind noch weitgehend unbekannt. Man erwartet, daß aus ihnen zweidimensionale metallische Strukturen gebildet werden können.

Ebenfalls möglich sind Vernetzungen durch Lichteinstrahlung [7]. Da die photovernetzten Substanzen im Gegensatz zu den ursprünglichen Fullerenen unlöslich sind, wird derzeit in mehreren Labors an dem Aufbau einer Fulleren-Photolithographie gearbeitet. Wegen der chemischen Homogenität der Fullerene kann für diese Lithographie eine besonders hohe Auflösung erwartet werden.

## Fragmentierte Fullerene

Eine wichtige technologische Rolle spielen Fullerene, deren Käfige, z.B. durch Anwendung hoher Drucke, bereits teilweise zerstört sind. Die Bruchstücke haben sich als ausgezeichnete Bausteine für weitere neue Materialien erwiesen. Beispielsweise kann daraus bei einer bestimmten Behandlung ultrahartes Material (härter als Diamant) entstehen [8]. Die erzeugten Fullerenverbindungen sind die einzigen Substanzen, die eine derartige Härte erreichen. Ein offensichtlicher Nachweis für die Härte dieser Substanzen ist durch Ritzen der Oberflächen von Diamantkristallen erbracht worden.

Ebenso von großer technischer Bedeutung können andere Reaktionsprodukte von fragmentierten Fullerenen sein. Es wurde in mehreren Arbeiten gezeigt, daß durch eine Vakuumabdampfung (CVD-Verfahren) von Fullerenen extrem glatte Diamantfilme erzeugt werden können. Solche Filme zeigen eine zehnfach geringere Reibung als herkömmliche Diamantfilme (Abscheidung aus Methan) und sind daher für die Lösung von Reibungsproblemen ausgezeichnet geeignet. Abb. 2. zeigt ein Beispiel. Aufgetragen ist der Reibungskoeffizient einer SiC-Spitze auf einer Diamantschicht für mehrere tausend Gleitzyklen. Es ist nicht nur der Reibungsverlauf der Schichten aus Fullerenen viel gleichmäßiger, sondern auch der Reibungswert ist um eine Größenordnung geringer. Diamantfilme spielen heute in der Hochtechnologie bei tribologischer Belastung von Bauteilen eine große Rolle.

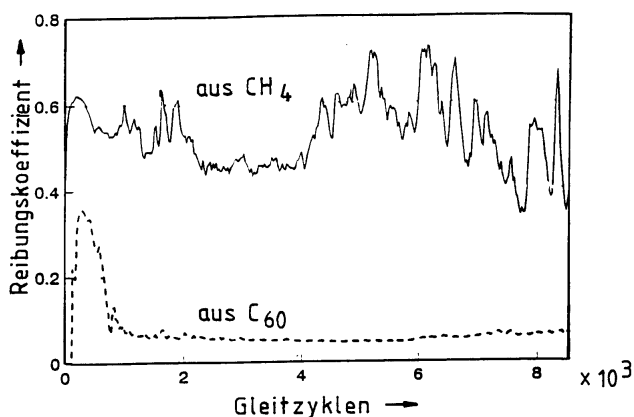


Abb. 2. Reibungskoeffizient einer SiC Spitze auf Diamantfilmen. Die obere Kurve ist für konventionelle Diamantschichten, die untere für Diamantschichten aus Fullerenen. (nach Ref. [9])

## Dotierte Fullerene

Fullerenkristalle wie sie aus dem Verfahren von Krätschmer et al. hergestellt werden, sind Isolatoren. Sie können durch Dotieren mit einem Elektronenspender in einen metallischen Zustand gebracht werden. Solche Experimente waren von Beginn an ein wichtiges Thema in der Fullerenforschung.

Hier gibt es aber auch ganz neue Entdeckungen, die unter dem Begriff "Superdotierung" bekannt geworden sind. C<sub>60</sub> kann zum Beispiel durch den Elektronenspender Natrium bis zu einem viel höheren Grad dotiert werden, als man bisher angenommen hat. Die Natriumatome scheiden sich dabei in winzigen Clustern zwischen den Fullerenmolekülen aus und bilden dort ein Mittelding zwischen metallischem Natrium und mole-

kularem Natrium. Solche Strukturen fallen in den Bereich der Nanoteilchen und bilden heute weltweit ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet.

## Endohedrale Fullerene

Unter endohedralen Fullerenen versteht man Moleküle, bei denen ein oder mehrere Atome in den Fullerenkäfig eingeschlossen sind. Seit der Entdeckung der Fullerene hat man immer wieder versucht, solche Verbindungen herzustellen. Im beschränkten Maße ist dies auch gelungen. Ein wirklichen Durchbruch für die Präparation ist aber bisher nicht erreicht worden. Die Herstellung ist nach wie vor sehr mühsam. Die Menge vorhandener endohedraler Fullerene hat sich zwar von Mikrogramm auf Milligramm erhöht, weltweit gesehen ist dies aber immer noch wenig. Hier ist großes Interesse an neuen Wegen für die Herstellung. Kürzlich wurde gezeigt, daß zumindest Edelgasatome in den Fullerenkäfig unter hohem Druck und bei relativ hohen Temperaturen von einigen 100 °C mit guter Ausbeute eingedrückt werden können [10]. Eingeschlossene Atome mit elektrischer Aktivität sind allerdings von größerem Interesse. Einer Forschungsgruppe in Berlin ist es in diesem Zusammenhang gelungen, durch Beschuß der Käfige mit anderen Atomen eine im Vergleich zu bisherigen Ergebnissen hohe Konzentration von Einlagerungsstrukturen zu erzielen [11]. Die Dynamik der eingeschlossenen Atome ist ein zentrales Problem laufender Forschungsvorhaben. Unter gewissen Bedingungen kann das eingeschlossene Atom in einer raschen Bewegung im Käfig zirkulieren. Für eine verlässliche Charakterisierung der endohedralen Substanzen sind allerdings noch viele weitere Untersuchungen notwendig. Optische Feinabstimmung und Nanoschalter stellen ein relevantes Anwendungspotential dar.

## Nanoröhrchen

Eine weitere große Gruppe von Forschungsarbeiten, die vor allem in den Vereinigten Staaten intensiv betrieben werden, befaßt sich mit Nanoröhrchen. Klassische Nanoröhrchen bestehen aus sehr dünnen, ineinandergeschachtelten Röhrchen mit Durchmessern von der Größenordnung 2-20 nm, deren Wände aus aufgerollten Graphitebenen bestehen. Abb. 3a zeigt ihre Struktur. Die Bezeichnung "klassisch" bezieht sich auf die Tatsache, daß die Röhrchen bereits 1992 in Japan entdeckt wurden [11]. Heute gibt es faszinierende Weiterentwick-

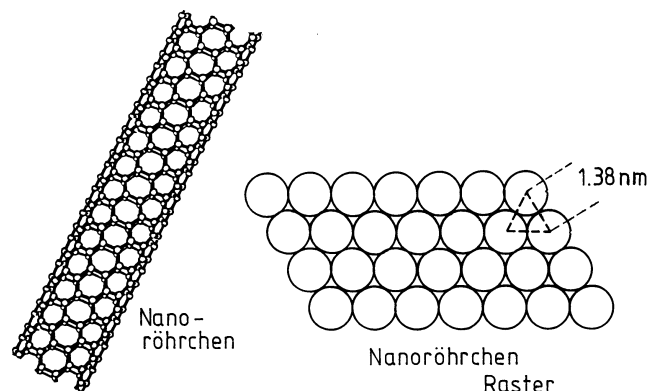


Abb. 3. Atomare Struktur eines klassischen Nanoröhrchens (a) und Aufsicht auf eine Struktur geordneter Nanoröhrchen mit einer einzigen Graphitebene als Wand.

lungen. Röhrcchen mit einer Wand aus einer einzigen Graphit-ebene können hergestellt werden und sind bei geeigneter Behandlung regelmäßig angeordnet [13]. Teil (b) der Abb. 3 gibt eine schematische Darstellung mit Größenangaben. Die Regelmäßigkeit der Anordnung ist so gut, daß Röntgenbeugungen aufgenommen werden können.

Nanoröhrcchen lassen ungewöhnliche elektrische und mechanische Eigenschaften erwarten. Die hochentwickelte Technologie des Experimentierens im Nanobereich gestattet es heute, einzelne Nanoröhrcchen zu untersuchen. In einem sehr eleganten Experiment wurde kürzlich die Elastizität dieser Röhrcchen gemessen [14]. Es ergab sich ein Elastizitätsmodul von fast unglaublichen 4 TPa. Dies ist etwa ein Faktor 10 höher als der bisher höchste bekannte Wert irgend eines Materials. Auch elektrische Eigenschaften der Röhrcchen sind interessant. Eine Forschungsgruppe in Lausanne hat gezeigt, daß die Röhrcchen von ihrem Ende sehr leicht Elektronen emittieren können und damit vorzüglich als Elektronenspender geeignet sind [15].

Andere Typen von Nanoröhrcchen kann man erhalten, wenn ein Teil der Kohlenstoffatome durch Bohr oder durch Stickstoff ersetzt wird. Solche Röhrcchen sind durch die Substitution intrinsisch dotiert.

Weitere interessante Anwendungen der Nanoröhrcchen liegen in der Wasserstoffspeicherung. Es wurde kürzlich berichtet, daß in 1 Gramm Nanoröhrcchen 5,8 Liter Wasserstoff gespeichert werden können. Das bedeutet umgerechnet 6 Wasserstoffatome pro Kohlenstoff und somit um einen Faktor 2 mehr als in den besten herkömmlichen Materialien [16].

### Heterofullerene und Pseudofullerene

Ebenso wie die oben beschriebene Dotierung der Nanoröhrcchen mit Bohr oder Stickstoff war es von Anfang an wünschenswert, die Kohlenstoffkäfige durch direkte Substitution mit Elektronendonatoren oder Elektronenakzeptoren zu versehen. In neuen Experimenten ist dies tatsächlich gelungen.  $C_{59}N$  ist ein Beispiel [17]. Der Dotierungseffekt ist allerdings bisher nicht aufgetreten, da die Verbindungen nur als  $(C_{59}N)_2$  stabil sind. Trotzdem bilden diese Substanzen eine weitere neue Klasse von fullereneartigen Materialien.

Als letzten Punkt zum Stand der Forschungsarbeiten muß darauf hingewiesen werden, daß nunmehr auch vielen anderen Käfigstrukturen bedeutend mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird. Sie werden oft als Pseudofullerene bezeichnet. Ein Beispiel sind die käfigförmigen Kryptanden, die ebenfalls Metallatome einschließen können. Andere käfigförmige Moleküle mit eingeschlossenen Metallen sind Siliziumverbindung wie  $Si_{46}Na_2 Ba_6$  oder entsprechende Germaniumverbindungen.

### Zusammenfassung

Fullerene bilden mehr denn je ein Zentrum der wissenschaftlichen und der angewandten Forschung auf dem Gebiet der Materialwissenschaften. Es werden laufend neue und interessante Eigenschaften und Strukturen gefunden. Die Forschung erstreckt sich heute über einen sehr weiten Bereich der Materialwissenschaften und schließt Aktivitäten in der synthetischen organischen Chemie genauso ein wie Probleme der Supraleitung oder der Nanostrukturierung.

### Literatur

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.E., Smalley R.F.: *Nature* 318, 162 (1985)
- [2] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R.: *Nature* 347, 354 (1990)
- [3] Signorini R., Zerbetto M., Meneghetti M., Bozio R., Maggini M., Faveri De C., Prato M., Scorrano G.: *Chem. Commun.*, 1891 (1996)
- [4] Pekker S., Forro L., Mihaly L., Janossy A.: *Solid State Communic.* 90, 349 (1994)
- [5] Winter J., Kuzmany H.: *Solid State Communic.* 84, 935 (1992)
- [6] Nunez-Regueiro M., Marques L., Hodeau J-L., Béthoux O., Perroux M.: *Physical Review Letters* 74, 278 (1995)
- [7] Hebard A.F., Lyons K.B., Haddon R.C., *Proc. Electroch. Soc.*, Rheno, Vol. 95-10, 1995
- [8] Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Denisov V.N., Dubitsky G.A., Ivlev A.N., Mavrin B.N., Popov M.Yu.: *Physics Letters A* 205, 208 (1995)
- [9] Erdemir A., Bindal C., Fenske G.R., Zuiker C., Krauss A.R., Gruen D.M.: *Diamond and Related Materials* 5, 923 (1996)
- [10] Saunders M., Cross R.J., Jiménez-Vázquez H.A., Shimshi R., Khong A.: *Science* 271, 1693 (1996)
- [11] Tellgmann R., Krawez N., Lin S.-H., Hertel I.V., Campbell E.E.B.: *Nature* 382, 408 (1996)
- [12] Iijima S., *Nature* 354, 56 (1991)
- [13] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fischer J.E., Smalley R.E.: *Science* 273, 483 (1996)
- [14] Treacy M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M.: *Nature* 381, 678 (1996)
- [15] Heer de W.A., Chatelain A., Ugarte D.: *Science* 270, 1179 (1995)
- [16] Rodriguez N.M., Chambers A.: *Abstract AMRS-Meeting*, Boston 1996
- [17] Hummelen J.C., Knight B., Pavlovich J., Gonzalez R., Wudl: *Science* 269, 1554 (1995)