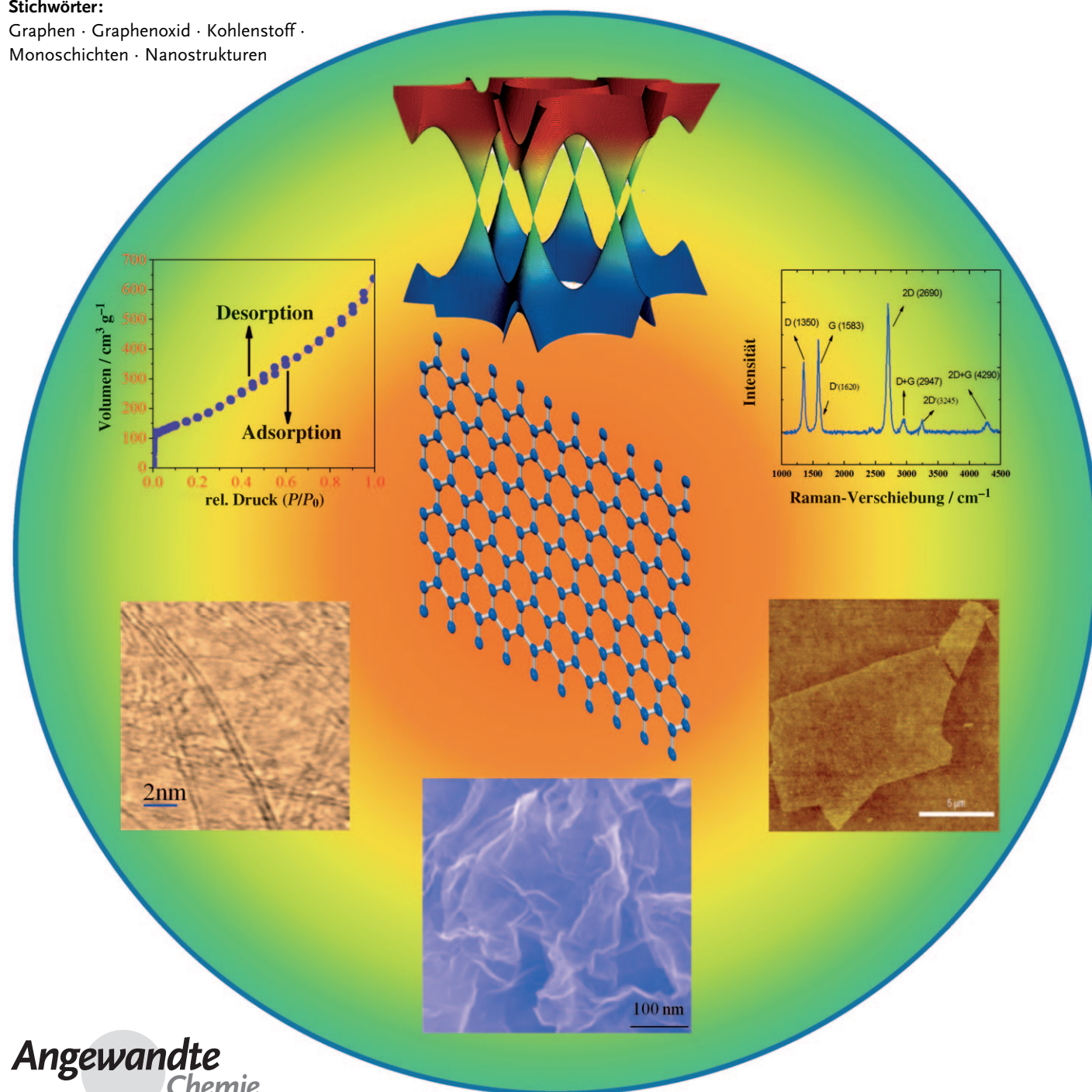


Graphen, das neue zweidimensionale Nanomaterial

C. N. R. Rao,* A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam und A. Govindaraj

Stichwörter:

Graphen · Graphenoxid · Kohlenstoff ·
Monoschichten · Nanostrukturen



Alle paar Jahre werden neue Stoffklassen mit einzigartigen und faszinierenden Eigenschaften entdeckt. Beispiele aus der jüngeren Vergangenheit sind Hochtemperatur-Supraleiter und Nanoröhren aus Kohlenstoff. Die jüngste dieser spektakulären Entdeckungen ist Graphen. Graphen weist ungewöhnliche Eigenschaften wie einen halbzahligen Quanten-Hall-Effekt und eine ballistische Elektronenbewegung auf. Graphen ist ein zweidimensionaler Stoff und die Stammverbindung aller graphitischen Kohlenstoff-Formen. Graphen besteht in Reinform nur aus Monoschichten, es gibt aber auch beträchtliches Interesse an Graphen-Doppel- und -Mehrfachschichten. Die Synthese und Charakterisierung von Graphenen ist schwierig, in jüngster Zeit sind hier aber große Fortschritte erzielt worden. Wir berichten hier über den aktuellen Stand der Graphenforschung einschließlich Synthese, Charakterisierung, Struktur und Eigenschaften.

1. Einleitung

Graphen, die Stammverbindung aller graphitischen Kohlenstoff-Formen (Abbildung 1), wurde in den letzten drei bis vier Jahren zu einem sehr spannenden Forschungsziel.^[1] Bei diesem „zweidimensionalen“ Stoff handelt es sich um eine neue Form von Nanokohlenstoff, bei der die Kohlenstoffatome in den Schichten sechsgliedrige Ringe bilden. Graphen unterscheidet sich deutlich von Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) und Fullerenen und weist einzigartige und faszinierende Eigenschaften auf. Dazu zählen ein Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur,^[2–4] ein ambipolarer elektrischer Feldeffekt mit einer ballistischen Bewegung der Ladungsträger,^[5] eine einstellbare Bandlücke^[6] und hohe Elastizität.^[7] Obwohl man erwarten könnte, dass Graphen perfekt planar ist, ist die Oberfläche aufgrund thermischer Fluktuationen leicht gewellt.^[1] Reines Graphen enthält nur Monoschichten (single-layer graphene, SG), Proben mit zwei (bi-layer graphene, BG) oder mehr (bis zu zehn) Schichten werden aber ebenso intensiv untersucht. Graphen-Mono- und -Dopelschichten wurden zuerst durch eine mikromechanische

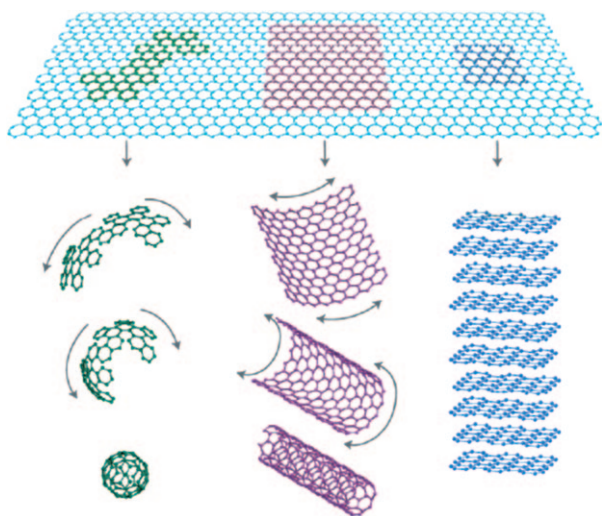


Abbildung 1. Graphen, die Grundlage aller Graphite (aus Lit. [1a]).

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7891
2. Synthese	7892
3. Elektronische Struktur	7899
4. Phononen und Raman-Spektroskopie	7900
5. Dotierungseffekte	7903
6. Funktionalisierung und Löslichkeitssteigerung	7906
7. Beschichtung mit Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln	7908
8. Eigenschaften	7908
9. Polymerkomposite	7912
10. Ausblick	7912

Spaltung erhalten,^[5] inzwischen sind aber weitere Syntheseverfahren entwickelt worden.^[8]

Graphen ist mit Verfahren wie der Kraftmikroskopie (AFM), der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), der Rastertunnelmikroskopie (STM), der Röntgenbeugung (XRD) und der Raman-Spektroskopie charakterisiert worden.^[1] Graphen-Monoschichten auf Siliciumwafern mit einer 300 nm dicken SiO₂-Schicht sind im optischen Mikroskop sichtbar (Abbildung 2a und b).^[8–10] Mit AFM-Aufnahmen kann direkt die Zahl der Schichten ermittelt werden (Abbildung 2c),^[8] STM- (Abbildung 2d)^[11] und TEM-Aufnahmen (Abbildung 2e)^[12] eignen sich zur Analyse der Morphologie und Struktur von Graphen. Auch Raman-spektroskopisch lassen sich Graphenproben gut charakterisieren.^[13–16] In diesem Aufsatz gehen wir auf die Synthese, Struktur, Eigenschaften und Funktionalisierung von Graphen sowie auf graphenhaltige Polymerkomposite ein. Wir haben die meisten wichtigen Erkenntnisse berücksichtigt, die bis Mai 2009 veröffentlicht wurden, messen chemischen Sachverhalten dabei aber etwas größere Bedeutung bei und führen zahlreiche Literaturstellen aus der rasch zunehmenden Zahl von Publikationen an. Wir hoffen, eine repräsentative Aus-

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, K. S. Subrahmanyam, Dr. A. Govindaraj
International Centre for Materials Science, New Chemistry Unit and
CSIR Centre of Excellence in Chemistry, Jawaharlal Nehru Centre for
Advanced Scientific Research
Jakkur P.O., Bangalore 560064 (Indien)
Fax: (+91) 80-2208-2760
E-Mail: cnrrao@jncasr.ac.in
Prof. Dr. A. K. Sood
Department of Physics, Indian Institute of Science
Bangalore 560012 (Indien)

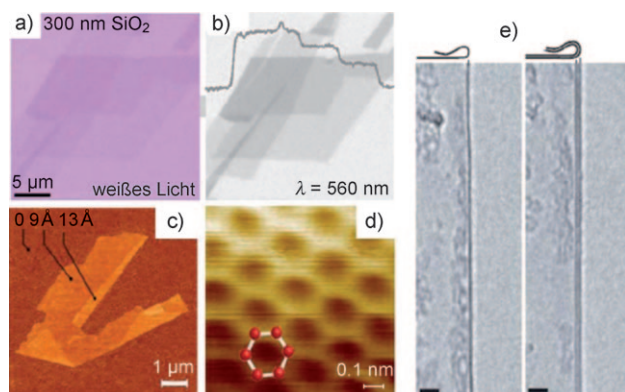


Abbildung 2. Mikroskopische Aufnahmen von Graphen-Kristalliten auf einem 300 nm dicken SiO_2 -Substrat in a) weißem und b) grünem Licht. Die Abbildung (b) zeigt die stufenweise Änderung des Kontrasts von Graphen-Mono-, -Doppel- und -Dreifachschichten. c) AFM-Aufnahme (AFM) von Graphen-Monoschichten. Die gefaltete Kante weist eine relative Höhe von ca. 4 Å auf, was auf eine Monoschicht hinweist. d) Hochauflöste STM-Aufnahme. e) TEM-Aufnahme von gefalteten Kanten von Graphen-Mono- und -Doppelschichten (aus Lit. [9, 11, 12b]).

wahl getroffen zu haben, die einen Zugang zu detaillierteren Informationen eröffnet.

2. Synthese

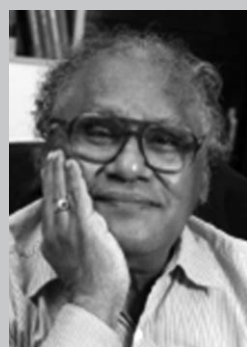
2.1. Graphen-Monoschichten

Das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Erzeugung von Graphen-Monoschichten ist die mikromechanische

Spaltung, bei der mit einem Klebeband Graphenschichten von hoch geordnetem Pyrolysegraphit (highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) abgetragen und auf ein Siliciumsubstrat aufgebracht werden. Andere wichtige Methoden sind das epitaktische Wachstum von Graphen auf Isolatoroberflächen wie SiC, die chemische Abscheidung aus der Dampfphase (CVD) auf der Oberfläche von Metall-Einkristallen (z. B. Ni), eine Bogenentladung zwischen Graphitelektroden unter geeigneten Bedingungen, der Einsatz von Graphit-Einlagerungsverbindungen als Ausgangsstoff und die Reduktion von Graphenoxid-Plättchen in kolloidalen Suspensionen.^[8]

Bei der schichtweisen mechanischen Abtragung von Graphit lassen sich Graphen-Mono- und -Doppelschichten auf $\text{Si}(100)-2 \times 1:\text{H}$ -Oberflächen ablagern, die mindestens 2–10 nm breit sind.^[17] Diese Monoschichten wurden rastertunnelspektroskopisch im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur charakterisiert, dabei wurde eine größenabhängige Energielücke von 0.1–1 eV nachgewiesen. Durch einen Vergleich STM-spektroskopischer und atomar aufgelöster Aufnahmen wurde die Abhängigkeit der elektronischen Struktur von Graphen-Monoschichten von ihrer Ausdehnung, Kantenstruktur und kristallographischen Ausrichtung untersucht. Graphen-Mono- und -Mehrfachschichten, die mit Klebeband von frisch aufgespalteten HOPG-Oberflächen abgenommen wurden, können durch elektrostatische Abscheidung leicht auf andere Substrate übertragen werden.^[18]

Die mechanische Abspaltung von Graphenschichten von Graphitkristallen hat zwar die Untersuchung von Mono- und Doppelschichten ermöglicht, größere Mengen Graphen lassen sich so aber nicht erhalten. Die Verfahren zur Synthese im Großmaßstab können in zwei Gruppen eingeteilt werden:



C. N. R. Rao promovierte 1958 an der Purdue University (PhD) und 1961 an der University of Mysore (DSc). Er ist National Research Professor und Linus Pauling Research Professor am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research und Honorarprofessor am Indian Institute of Science (beide in Bangalore). Seine Forschungsinteressen liegen im Gebiet der Materialchemie. Zu seinen Auszeichnungen zählen die Einstein-Goldmedaille der UNESCO, die Hughes-Medaille der Royal Society und der Somiya Award der International Union of Materials Research Societies (IUMRS). 2005 erhielt er den Dan David Prize und den ersten India Science Prize.



K. S. Subrahmanyam studierte Chemie an der University of Hyderabad (MSc 2006) und erwarb außerdem 2008 einen Ingenieurs-Abschluss am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research in Bangalore. Im Rahmen seiner Promotion befasst er sich dort nun mit der Synthese und Charakterisierung von Graphenen.



A. K. Sood ist Physikprofessor am Indian Institute of Science in Bangalore. Er ist Mitglied der indischen Akademien der Wissenschaft und erhielt mehrere Medaillen und Ehrungen in Physik, wie den Bhatnagar Prize und den TWAS Prize. Seine Forschungsinteressen gelten weicher Materie, Nanomaterialien und der Lichtstreuung.



A. Govindaraj promovierte an der University of Mysore und ist zurzeit Senior Scientific Officer am Indian Institute of Science und Honorary Faculty Fellow am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research. Er erforscht unterschiedliche Nanomaterialien und ist Autor von mehr als 100 Forschungsbeiträgen und Coautor eines Buchs über Nanoröhren und Nanodrähte.

a) solche, bei denen Graphit oder andere Ausgangsstoffe verwendet werden, die keine sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen enthalten, und b) solche, bei denen von Graphitoxid (GO) dünne Schichten abgenommen und diese dann reduziert werden. Letztere liefern Plättchen aus reduziertem Graphitoxid, von denen einige aus Monoschichten bestehen könnten. Schichten von reduziertem Graphitoxid sind als Graphenderivate anzusehen, da sie im Allgemeinen OH- oder COOH-Gruppen enthalten. Zur ersten Gruppe gehören das Wachstum auf SiC-Oberflächen, Wasserstoff-Bogenentladungen, die Überführung von Nanodiamanten in Graphen, die CVD-Abscheidung auf Metalloberflächen und die Dispersion von Graphit in Lösungsmitteln.

Ausgedehnte Graphen-Monoschichten sind durch die thermische Zersetzung der (0001)-Fläche von 6H-SiC-Wafern im Ultrahochvakuum (UHV) erhalten worden.^[19] In einem Ex-situ-Verfahren wuchsen auf der (0001)-Fläche von 6H-SiC größere Graphen-Monoschichten als bei Einsatz von In-situ-Methoden (Abbildung 3).^[20a] So entstanden bei der Ex-situ-Graphitierung von SiC, dessen (0001)-Fläche aus Si bestand, in einer Argonatmosphäre bei einem Druck von 1 bar ausgedehnte Graphen-Monoschichten.^[20b] Temperaturabhängige Strukturänderungen dieser Monoschichten auf der SiC-Oberfläche wurden photoelektronenspektroskopisch, anhand der Beugung energiearmer Elektronen und per Röntgenabsorptionsspektroskopie (extended X-ray absorption spec-

troscopy, EXAFS) untersucht. Die Befunde deuten auf die Bildung einer Graphen-Doppelschicht beim Tempern bei 1150 °C hin. Der Neigungswinkel der Graphenschichten wurde zu $14 \pm 2^\circ$ abgeschätzt. Mit zunehmender Zahl an Schichten nimmt der Winkel ab und beträgt bei 1400 °C noch $7 \pm 2^\circ$.^[20c]

Graphen-Suspensionen sind durch Dispergierung von Graphit in tensidhaltigem Wasser leicht zugänglich.^[21a] Graphen-Monoschichten auf HOPG sind mit SPM-Spitzen (Rastersondenmikroskop) bearbeitet worden. Besser reproduzierbare Ergebnisse werden aber erhalten, wenn die HOPG-Oberfläche zunächst strukturiert wird, indem durch Ätzen mit den reaktiven Ionen eines Sauerstoffplasmas kleine Graphit-„Inseln“ herausgearbeitet werden.^[21b] Eine schichtweise Abtragung von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren, in die Li-Ionen eingelagert wurden, liefert ebenfalls Graphen-Monoschichten.^[22a]

Mit einem Solvothermalverfahren in Kombination mit Ultraschall wurden sogar Grammengen an Monoschicht-Graphen erhalten.^[23] Hierbei wurde ein Gemisch aus Natrium und Ethanol erwärmt und das Reaktionsprodukt einer Tieftemperatur-Blitzpyrolyse unterworfen, dabei bildete sich ein Array von Graphenschichten, die dann mit Ultraschall unter milden Bedingungen voneinander getrennt wurden. Ferner entstehen Graphen-Monoschichten in guter Ausbeute beim schichtweisen Abtrag von Graphit in organischen Lösungsmitteln wie *N*-Methylpyrrolidon (NMP, Abbildung 4).^[24] Dies gelingt, da die zur Abtragung von Graphen nötige Energie durch die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Graphen ausgeglichen wird. Die Abtragung von Alkalimetall-Einlagerungsverbindungen von Graphit in NMP liefert eine stabile Lösung negativ geladener Graphen-Plättchen, die auf Substraten abgelagert werden können.^[25] Weiterhin sind zweidimensionale Graphen-Bänder durch die oxidative Cyclodehydrierung von Polyphenylen-Vorstufen zugänglich.^[26]

Graphen-Schichten, die durch schichtweise Abtragung von Graphit und erneute Einlagerung unter Volumenzunahme erhalten wurden, weisen eine hohe Leitfähigkeit auf und lassen sich leicht in organischen Lösungsmitteln suspendieren.^[27] Aus diesen Lösungen entstehen durch einen schichtweisen Langmuir-Blodgett-Aufbau ausgedehnte, transparente, leitfähige Filme. Dabei wurde kommerziell verfügbarer, expandierbarer Graphit (160–50 N, Grafguard) zunächst kurzzeitig (60 s) in Reformergas auf 1000 °C erhitzt und anschließend in Oleum (rauchende Schwefelsäure mit 20 % freiem SO₃) eingebracht. Der so für die Einlagerungsreaktion präparierte Graphit wurde anschließend in Dimethylformamid (DMF) eingebracht, das Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA, 40-proz. Lösung in Wasser) enthielt, dabei wurde TBA in den Graphit eingelagert. Dieser Oleum und TBA enthaltende Graphit wurde dann in einer DMF-Lösung von 1,2-Distearoyl-*sn*-glycero-3-phosphoethanolamin-*N*-[methoxy-(polyethylenglycol)-5000] (DSPE-mPEG) 60 min lang Ultraschall ausgesetzt, dabei bildete sich eine homogene Suspension. Dieses Verfahren liefert große Mengen Graphen, die dann in andere organische Lösungsmittel oder Wasser überführt werden können (Abbildung 5). Die plättchenförmigen Graphen-Monoschichten wiesen mittlere Abmessungen von

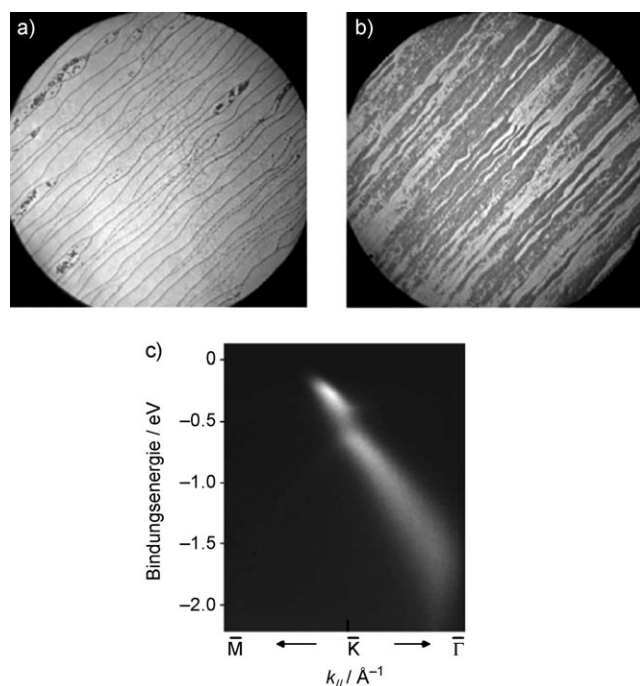


Abbildung 3. a) Elektronenmikroskopische Aufnahme mit energiearmen Elektronen (low-energy electron microscopy, LEEM) einer Graphen-Monoschicht, aufgewachsen ex situ auf der (0001)-Fläche von SiC; das Blickfeld ist 20 µm breit, die Elektronenenergie E_{vac} betrug +4.4 eV. b) LEEM-Aufnahme zweier Domänen von Graphen-Monoschichten. c) Die Auftragung der Intensitätsverteilung der Photoelektronen gegen die Bindungsenergie und den parallelen Impuls spiegelt die elektronische Struktur in der Nähe des Dirac-Punkts am K-Punkt der Brillouin-Zone wider (aus Lit. [20a]).

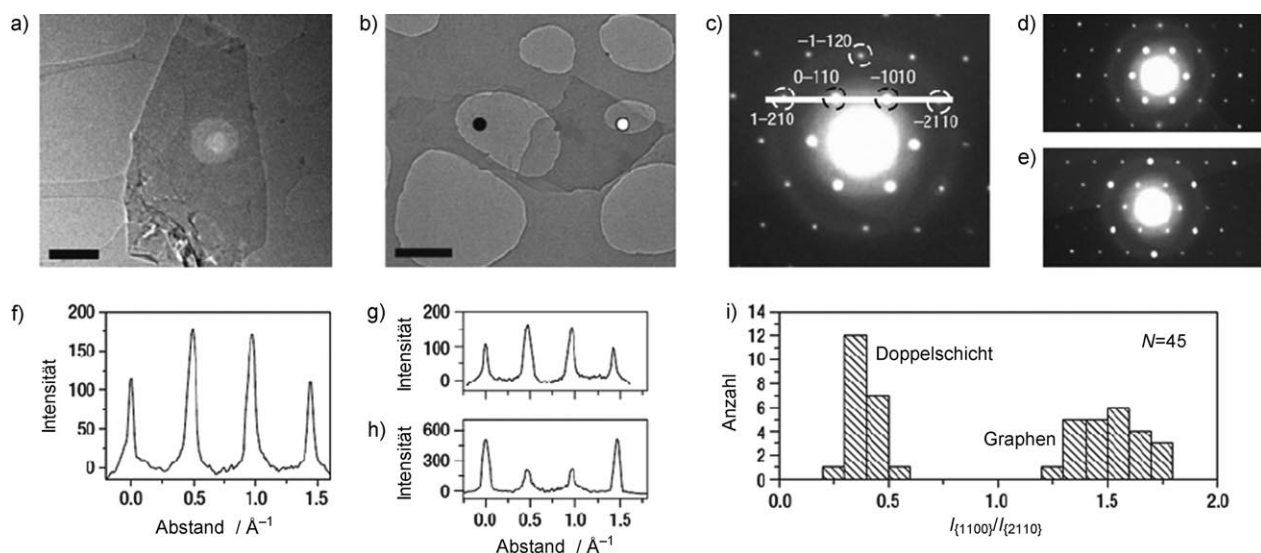


Abbildung 4. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen von Graphenen. a, b) Durch Aufgießen von Lösungen erhaltene Monoschichten (a) und Doppelschichten (b) (Balkenlänge 500 nm). c) Elektronenbeugungsmuster der Monoschicht in (a). d, e) Elektronenbeugungsmuster der Doppelschicht in (b), aufgenommen an den mit einem schwarzen (d) und weißen Punkt (e) markierten Stellen, an denen eine Monoschicht (d) bzw. eine Doppelschicht (e) vorlag. f–h) Beugungsintensität entlang der Achse 1–210 bis –2110 für die Beugungsmuster in (c–e). i) Histogramm der Intensitätsverhältnisse der {1100}- und {2110}-Peaks im Beugungsmuster. Ein Quotient > 1 ist typisch für Graphen (aus Lit. [24]).

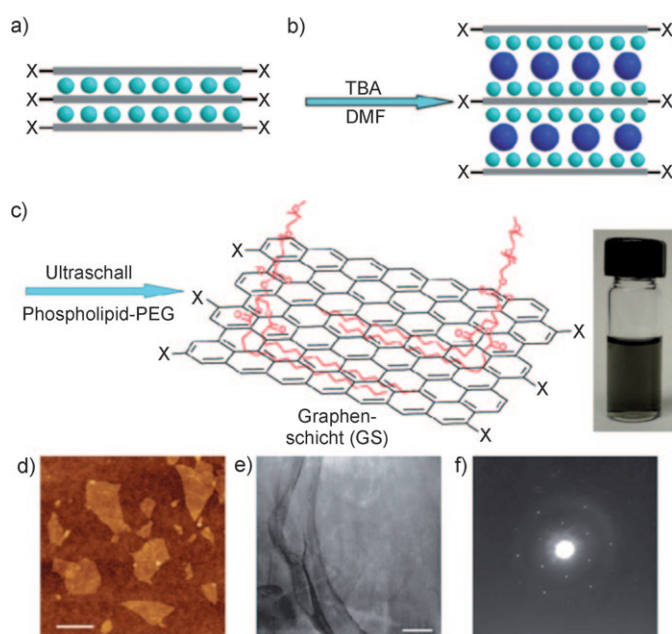


Abbildung 5. a) Schematische Darstellung von abgetragenen Graphitschichten nach Wiedereinlagerung von Schwefelsäuremolekülen (Kreise) zwischen die Schichten. b) Zusätzliche Einlagerung von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBA, dunkelblau) zwischen die Graphitschichten. c) Mit DSPE-mPEG beschichtete Graphen-Monoschichten und Aufnahme einer Lösung von Graphen-Monoschichten. d) AFM-Aufnahme von Graphen-Monoschichten mit einer topographischen Höhe von ca. 1 nm (Balkenlänge 300 nm). e) TEM-Aufnahme einer mehrere hundert Nanometer großen Graphen-Monoschicht bei niedriger Vergrößerung (Balkenlänge 100 nm). f) Elektronenbeugungsmuster einer Graphen-Monoschicht wie in (e) (aus Lit. [27]).

250 nm und eine mittlere topographische Höhe von ca. 1 nm auf. Graphitoxid, das bei der Oxidation von Graphit entsteht, enthält auf der Oberfläche beträchtliche Mengen Sauerstoff in Form von OH- und COOH-Gruppen. Bei der mechanischen oder thermischen schichtweisen Abtragung von Graphitoxid bilden sich Graphenoxid-Monoschichten (single-layer graphene oxide, SGO), die mit Wasserstoff, Hydrazin oder anderen Reduktionsmitteln zu Graphen reduziert werden können. In präparativem Maßstab wurden Graphen-Monoschichten durch die Dispersion von Graphitoxid in reinem Hydrazin erhalten. Graphen-Kolloide in Hydrazin wurden auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden, dabei entstanden große Plättchen ($20 \times 40 \mu\text{m}$) aus Graphen-Derivaten (Abbildung 6).^[29a] Schniepp et al.^[29b] wiesen nach, dass sich Graphitoxid schichtweise unter Bildung von SGO abtragen lässt, indem beim raschen Erhitzen des Graphitoxids CO_2 -Moleküle zwischen die Schichten eingelagert werden (Abbildung 7). Der Mechanismus der thermischen Expansion von Graphitoxid und der Bildung von Graphen-Monoschichten wurde genau analysiert.^[29c] Graphenderivate wurden auf mehreren Wegen erhalten, z.B. durch die Reduktion kolloidaler Suspensionen von Graphenoxid in DMF/Wasser-Gemischen^[28a] oder Wasser mit Hydrazin.^[28b] Wässrige Dispersionen von Graphen-Monoschichten werden durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert.

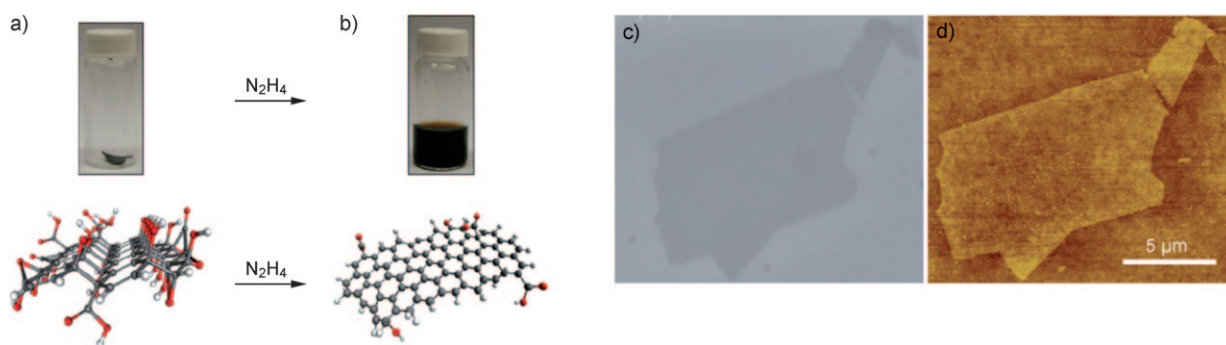


Abbildung 6. Aufnahmen von Graphen-Derivaten. a) Graphitoxid(GO)-Papier in einem Glasfläschchen und b) Graphitoxid-Dispersion nach Zugabe von Hydrazin. Darunter sind die dreidimensionalen, berechneten Molekülmodelle von Graphitoxid (C grau, O rot, H weiß) und reduziertem Graphen abgebildet. Bei der Reduktion der OH- und COOH-Gruppen wird das Kohlenstoffgerüst eingeebnet. c, d) SEM- und AFM-Aufnahmen eines Graphen-Derivats auf einem Si/SiO₂-Substrat (aus Lit. [29a]).

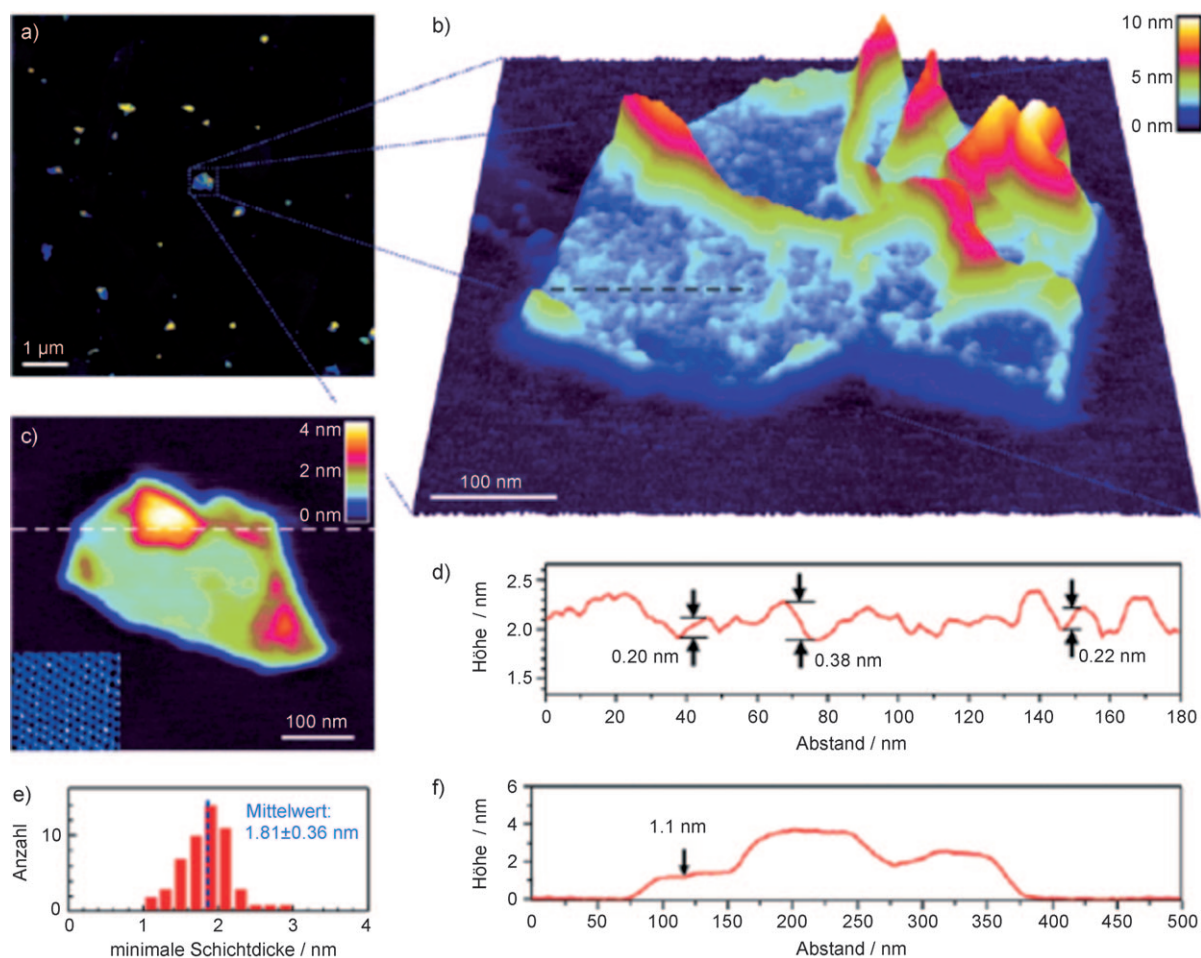


Abbildung 7. a) Tapping-Mode-AFM-Aufnahme eines $8 \times 8 \mu\text{m}$ großen Areals mit einzelnen, thermisch abgetragenen Graphitoxid-Flocken. b) Pseudo-3D-Darstellung des AFM-Scans eines $600 \times 600 \text{ nm}$ großen Graphen-Plättchens mit welliger, rauer Oberfläche. c) Im Kontaktmodus aufgenommenener AFM-Scan eines anderen Plättchens mit genauen Informationen zur Dicke. Im Einschub ist das HOPG-Gitter mit atomarer Auflösung wiedergegeben. d) Querschnitt eines ungefalteten Bereichs von (b) (gestrichelte Linie in (b)). e) Histogramm der Höhe der Plättchen; die Verteilung ist schmal. f) Schnitt durch das Plättchen in (c) mit einer minimalen Höhe von 1.1 nm (aus Lit. [29b]).

2.2. Graphene mit 1–3 Schichten

Graphenoxid-Dispersionen wurden in organischen Lösungsmitteln wie DMF, NMP, Ethylenglycol und Tetrahydrofuran (THF) untersucht.^[30] Graphitoxid, das nach dem

Verfahren von Hummer erhalten wurde, zerfällt bei der Einwirkung von Ultraschall vollständig in Graphenoxid-Monoschichten und bildet in diesen Lösungsmitteln stabile Dispersionen. Die Graphenoxid-Dispersion in DMF enthält Plättchen einheitlicher Dicke (1.0–1.4 nm). Graphen-Mono-

und -Doppelschichten entstehen auch, wenn Ethanoltröpfchen in einem Argonplasma bei Standarddruck durch einen substratfreien Mikrowellenreaktor strömen (Abbildung 8).^[31] Hochwertige Graphen-Plättchen mit 1–3 Schichten scheiden sich bei einer Temperatur von 500 °C auf Edelstahl ab, wenn ein Gemisch aus 10 % Methan und 90 % Wasserstoff in ein Mikrowellenplasma überführt wird. Der Druck betrug dabei 30 Torr, die Flussrate 200 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute).^[32] Bogenentladungen zwischen Graphitelektroden in Wasserstoff liefern offenbar überwiegend Graphene mit zwei oder drei Schichten (siehe unten).

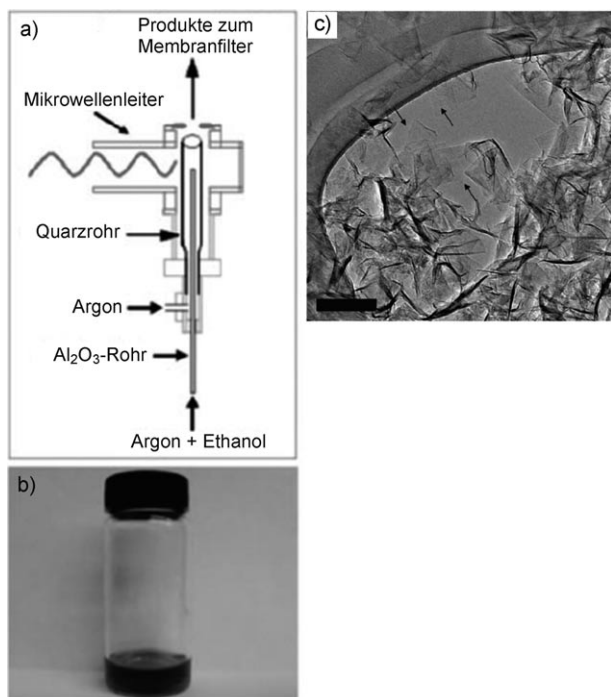


Abbildung 8. Synthese von Graphen-Plättchen. a) Skizze des Normaldruck-Mikrowellen-Plasmareaktors. b) In Methanol dispergierte Graphen-Plättchen. c) TEM-Aufnahme von Graphen-Plättchen auf einem Kohlenstoff-TEM-Gitter. An den markierten homogenen und detailarmen Stellen (siehe Pfeile) befinden sich Graphen-Monoschichten (Balkenlänge 100 nm) (aus Lit. [31]).

2.3. Graphen-Mehrfachschichten

Ausgehend von Graphit sind durch chemische schichtweise Abtragung hochwertige Graphene mit einer spezifischen Zahl von Schichten zugänglich.^[33] Aus künstlichem Graphit, Graphitflocken, Kish-Graphit und natürlichen Graphitflocken wurden Produkte erhalten, die zu 80 % aus Graphenen mit einer, einer oder zwei, zwei oder drei sowie wenigen (4–10) Schichten bestehen. Beim Einsatz von HOPG entstanden Gemische aus Graphenen mit wenigen (4–10) und zahlreichen (> 10) Schichten (Abbildung 9). Graphene mit einer und mehreren Schichten wurden von SiO₂/Si-Oberflächen auf andere Substrate überführt, morphologische Änderungen oder eine Wellenbildung traten dabei nicht ein (Abbildung 10).^[34] Bei Einwirkung einer Gleichstromentladung auf eine Mischung aus Wasserstoff und Methan wachsen auf

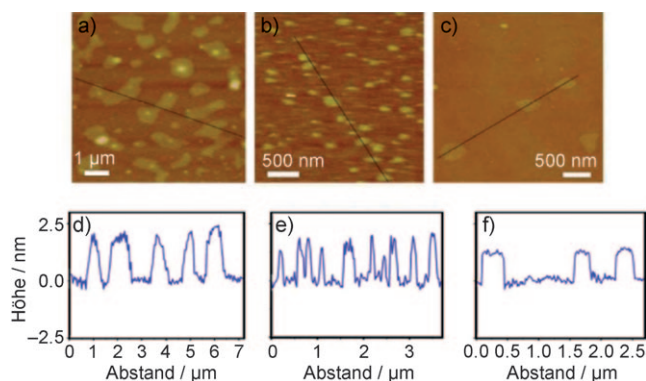


Abbildung 9. Tapping-Mode-AFM-Aufnahmen und Höhenprofile von Graphenen, die aus a, d) Kish-Graphit, b, e) Flockengraphitpulver (flake graphite powder, FGP) und c, f) künstlichem Graphit (artificial graphite, AG) erhalten wurden. Die Graphene sind 1.9–2.3 nm, 1.3–2.1 nm und 1.1–1.3 nm dick (aus Lit. [33]).

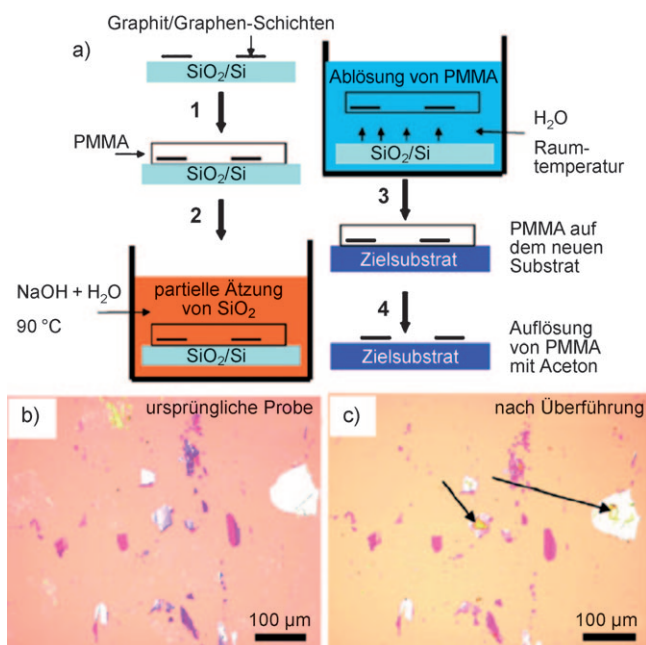


Abbildung 10. a) Überführung von Graphen-Substraten. Graphen-Plättchen wurden durch die Mikrosplattung von HOPG erhalten und auf SiO₂/Si-Oberflächen abgelagert, anschließend wurden sie auf ein anderes Substrat übertragen. b, c) Optische Aufnahmen makroskopischer Bereiche mit Graphit- und Graphenflocken auf b) dem ursprünglichen und c) dem folgenden Substrat SiO₂/Si. Pfeile kennzeichnen Reste von PMMA (aus Lit. [34]).

Nickel-Oberflächen geordnete Graphitfilme, die aus wenigen Graphenschichten bestehen.^[35] Diese Filme enthalten mikrometergroße Bereiche, die in atomarem Maßstab glatt, voneinander aber durch Grate getrennt sind. Die Dicke der Filme beträgt 1.5 ± 0.5 nm.

Durch eine Bogenentladung in einer Wasserstoffatmosphäre, bei der die Graphitelektroden verdampfen, entstehen Graphenflocken.^[36a] Die Anwesenheit von Wasserstoff ist dabei anscheinend wichtig, denn dieser reagiert mit freien

Valenzen der Kohlenstoffatome an den Kanten und verhindert so die Bildung geschlossener Strukturen wie Nanoröhren (durch Aufrollen der Plättchen) oder graphitischer polyedrischer Partikel.^[37,38] Auf diese Weise sind auch bor- und stickstoffdotierte Graphene zugänglich. Hochreines Graphen (HG-Graphen) wurde durch die Verdampfung von Graphit in einer Gleichstrom-Bogenentladung in einer wassergekühlten Edelstahlkammer erhalten, die Wasserstoff und Helium in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen enthielt. Katalysatoren wurden nicht eingesetzt. Die Partialdrücke von H_2 und He in unseren Experimenten betrugen in Torr 70/500, 100/500, 200/500 und 400/300 (erster Wert jeweils H_2). Der Entladestrom betrug typischerweise 100–150 A, die Maximalspannung bei geöffnetem Stromkreis 60 V.^[39] Der Bogen wurde aufrechterhalten, indem die Kathode kontinuierlich so nachgeschoben wurde, dass der Abstand zur Anode konstant 2 mm betrug. Die Ablagerungen auf den Wänden der Kammer wurden untersucht und das gebildete Graphen charakterisiert (Abbildung 11). Die Ablagerungen enthielten hauptsächlich $10\text{--}40 \times 10^3 \text{ nm}^2$ große Graphen-Plättchen mit 2–4 Schichten. Auch bei Bogenentladungen an Graphitoxid in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht Graphen.^[36b]

In Mikrowellen-gestützten CVD-Prozessen mit Methan/Wasserstoff-Gemischen entstehen auf Quarz- und Siliciumoberflächen mikrometergroße Plättchen aus 4–6 Graphenschichten. Hierbei findet im Mikrowellenplasma eine kontrollierte Rekombination der Kohlenstoffradikale statt.^[40] Ausgedehnte Filme aus einer oder wenigen Graphenschichten bildeten sich in CVD-Experimenten mit CH_4/H_2 -Gemischen auf polykristallinen Nickel-Schichten. Durch Nassätzen

mit Poly(methylmethacrylat) wurden diese Graphene auf andere Substrate überführt (Abbildung 12).^[41] Kristalline Graphen-Bänder (Länge $< 20\text{--}30 \mu\text{m}$, Breite 20–300 nm und Dicke 2–40 Schichten) entstanden bei der Pyrolyse eines Aerosols aus Ferrocen, Thiophen und Ethanol.^[42] Ein Mi-

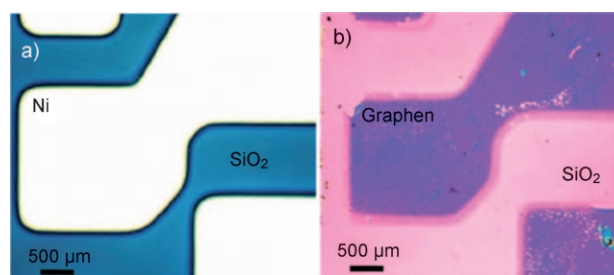


Abbildung 12. a) Optische Aufnahme einer Nickelschicht auf SiO_2/Si , auf der durch einen CVD-Prozess eine Graphenschicht abgeschieden wurde. b) Optische Aufnahme der Graphenschicht nach ihrer Überführung von der Ni-Oberfläche auf ein anderes SiO_2/Si -Substrat (aus Lit. [41]).

krowellenplasma-gestütztes CVD-Verfahren, auch Substrat-Lift-Up-Ansatz genannt, lieferte effizient Filme aus mehrlagigen Graphen-Nanoplättchen auf Siliciumoberflächen, Metallkatalysatoren waren dabei nicht erforderlich.^[43]

Ausgehend von Graphitoxid wurden Graphen-Mono- und -Mehrfachschichten auf Si/SiO_2 -Oberflächen abgeschieden, deren elektrische Eigenschaften denen von Graphen-Doppelschichten ähneln.^[44] Werden stabile Dispersionen von Graphitoxid in Gemischen aus Wasser und einem nichtwässrigen Lösungsmittel wie DMF, Methanol oder Aceton auf vorgeheizte Substratoberflächen gesprüht und diese Filme dann chemisch reduziert, entstehen nicht-agglomerierte Graphen-Plättchen. Stabile wässrige Dispersionen aus Graphenen mit einer oder mehreren Schichten sind unter Einsatz von 1-Pyrenbutyrat als wasserlöslichem Stabilisator und Hydrazinmonohydrat als Reduktionsmittel hergestellt worden.^[45] Weil die Pyreneinheit wegen einer π -Stapelbildung eine hohe Affinität zur Basalebene von Graphit aufweist, werden die flexiblen Graphen-Plättchen nichtkovalent funktionalisiert. Mehrlagige Graphen-Plättchen sind auch durch Oxidation von Graphit, Abtragung mit Ultraschall und Reduktion durch Rückflusserhitzen mit Hydrochinon zugänglich.^[46]

Große Mengen an Graphenen mit mehreren Schichten sind ferner ausgehend von Campher (CG-Graphen) oder Nanodiamanten (DG-Graphen) und thermische Schichten-trennung von Graphitoxid (EG-Graphen) zugänglich.^[47] Im ersten Fall wurde Campher in Gegenwart von Argon über Nickel-Nanopartikeln bei einer Temperatur von 770°C pyrolysiert.^[48] Aus Nanodiamanten wurde DG-Graphen durch Tempern bei Temperaturen oberhalb von 1650°C in einer Heliumatmosphäre erhalten.^[49] Im Allgemeinen nimmt die Größe der Oberfläche in der Reihe $EG > DG > HG$ ab. Die Zahl der Schichten ist bei HG-Graphen am niedrigsten (2–4). Große und flache Graphen-Plättchen mit einer oder wenigen Schichten entstehen aus HOPG-Graphit durch ein Epoxid-Bindungsverfahren und eine anschließende inverse Schich-

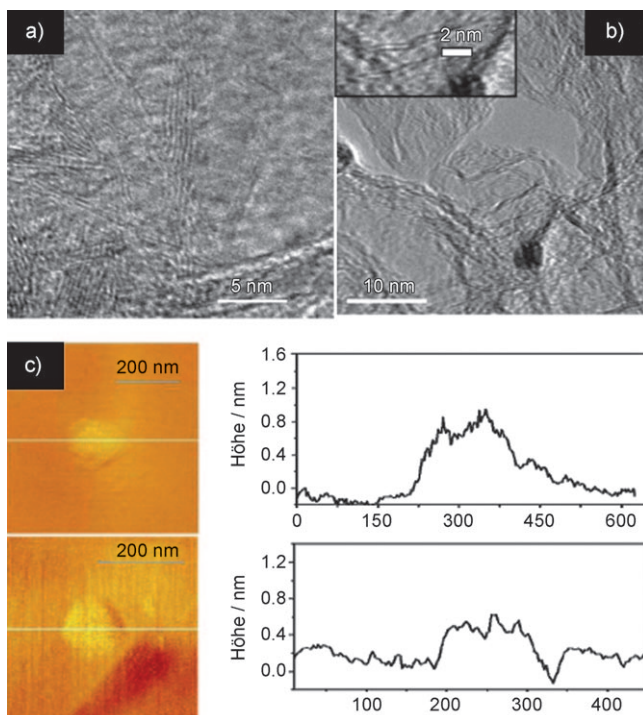


Abbildung 11. a, b) Hochauflöste TEM-Aufnahmen von HG-Graphen aus einer Bogenentladung. Im Einschub in (b) ist die Doppelschicht gut erkennbar. c) AFM-Aufnahmen und Höhenprofile (1–2 Schichten) (aus Lit. [36a]).

tenabtragung.^[50] Kim et al.^[51a] synthetisierten große Mengen Graphene durch eine CVD-Abscheidung auf dünnen Nickelschichten (< 300 nm), die sich auf SiO₂ oder Silicium als Substrat befanden.^[51a] Die Autoren berichten auch über zwei Verfahren, mit denen die Filme strukturiert und auf andere Substrate übertragen werden können (Abbildung 13). Die

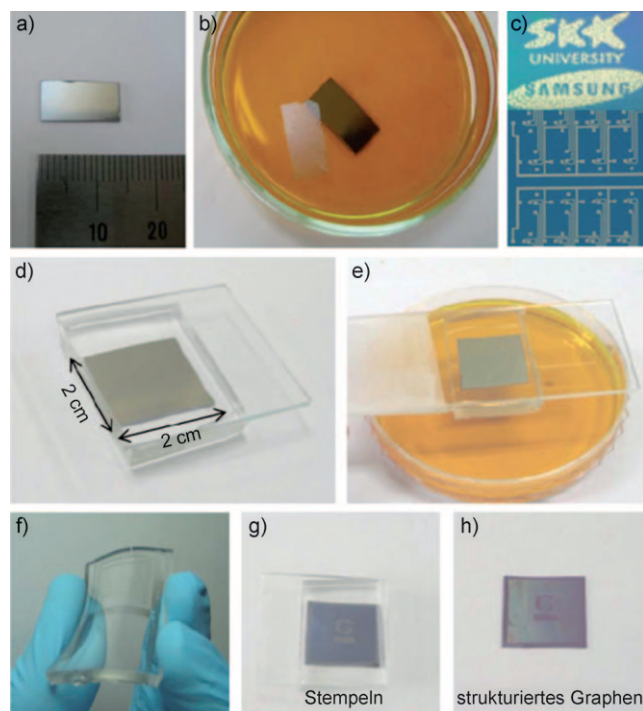


Abbildung 13. Überführung großflächiger Graphenschichten. a) Graphenschicht auf einem Ni(300 nm)/SiO₂(300 nm)/Si-Substrat (Maßstab mit Zentimeterskala) und b) nach dem Wegätzen der Nickelschicht mit einer 1 M wässrigen Lösung von FeCl₃. c) Graphenschichten unterschiedlicher Form, die auf strukturierten Nickelschichten wuchsen. d, e) Überführung strukturierter Graphenschichten im Trockenverfahren mit einem Polydimethylsiloxan(PDMS)-Stempel. d) Aufnahme der Graphenschicht mit dem PDMS-Stempel. e) Wegätzen des Nickelsubstrats mit FeCl₃-Lösung. f) Transparente und flexible Graphenschicht auf dem PDMS-Stempel. g, h) Winkelgetreues Aufbringen des PDMS-Stempels auf ein Substrat aus SiO₂. Beim Abziehen des Stempels (siehe g) verbleibt die Graphenschicht auf dem Substrat (siehe h). Abbildungen aus Lit. [51a].

Umsetzung von CH₄/H₂/Ar wurde bei einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt. ¹³C-markierte Graphene wurden durch Zersetzung von ¹³CH₄ über Nickelfolie hergestellt.^[51b] Ein schichtweises Wachstum von Graphenen auf Ru(0001)-Flächen gelang durch Tempern des Metalls, das auf Zwischengitterplätzen Kohlenstoffatome enthielt.^[51c,d] Graphenfilme wurden auch mit der Soft-Landing-Massenspektrometrie aus höhermolekularen Verbindungen wie C₄₂H₁₈ und C₉₆H₃₀ erhalten.^[51e]

Graphenoxid-Papier ist ein steifes, kohlenstoffhaltiges Membranmaterial, das durch strömungsgelenkte Aggregation von Graphenoxid-Plättchen erhalten wurde (Abbildung 14).^[52] Dabei wurde Graphitoxid, das nach dem Verfahren von Hummer synthetisiert wurde, in Wasser dispergiert. Bei der Filtration des entstandenen Kolloids durch

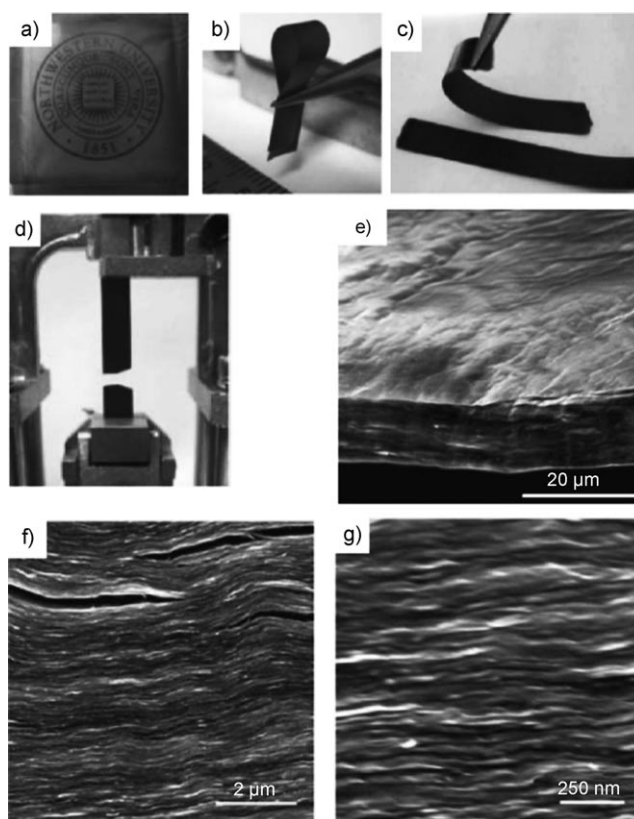


Abbildung 14. a–d) Digitalfotos von Graphenoxid-Papier. a) ca. 1 µm dick. b) gefaltete, ca. 5 µm dicke halbtransparente Schicht. c) gefalteter, ca. 25 µm dicker Streifen. d) Streifen nach Test der Reißfestigkeit. e–g) SEM-Aufnahmen einer ca. 10 µm dicken Probe (Seitenansicht) bei niedriger, mittlerer und hoher Auflösung (aus Lit. [52]).

einen Anodisc-Membranfilter (Durchmesser 47 mm, Porengröße 0.2 µm; Fa. Whatman) bildete sich Graphenoxid-Papier, das dann an der Luft getrocknet und vom Filter abgenommen wurde.

Die Verfahren zur Großproduktion von Graphenen, insbesondere den Sorten mit nur einer oder wenigen Schichten (bis zu sechs), sind zwar noch nicht präzise ausgearbeitet worden, am häufigsten scheint aber eine Methode eingesetzt zu werden, die von Graphitoxid ausgeht. Graphitoxid wird synthetisiert, indem Graphit 5 Tage bei Raumtemperatur mit einer Mischung aus konzentrierter Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumchlorat umgesetzt wird.^[53] Die Schichten wurden in einem langen Quarzglasrohr im Argonstrom durch schockartiges Erhitzen auf 1050 °C voneinander getrennt.^[23] Das Erwärmen des Produkts in einer stark alkalischen Lösung auf 50–90 °C liefert eine stabile Suspension.^[54] Der aussichtsreichste Weg zur Gewinnung größerer Mengen an Graphen ist vermutlich die Reduktion der Graphitoxid-Plättchen mit Hydrazin oder Dimethylhydrazin.^[55,56] Das Kochen von Graphenoxid in Hydrazin im Rückfluss oder, besser noch, die Umsetzung von Graphenoxid mit Hydrazin in einem Mikrowellenofen liefert Aggregate aus Graphen-Mono- und -Mehrfachschichten (2–3 Schichten). Die anschließende Einwirkung von Ultraschall und die Dispergierung in einem Lösungsmittel wie NMP begünstigt die Bildung von Graphen-Monoschichten.

Durchgeführt wird die Reduktion von Graphenoxid mit Hydrazin, indem Graphenoxid zunächst mit einem Vernetzungsmittel wie Natriumdodecylbenzolsulfonat versetzt wird, das auf die Oberfläche aufzieht.^[55–57] Anschließend wird die Reduktion durchgeführt und das immer noch beschichtete Produkt mit einem Aryldiazonium-Salz umgesetzt, dabei entsteht ein mit dem Vernetzungsmittel beschichtetes Graphen-Derivat, das sich glatt in DMF oder NMP dispergieren lässt. In organischen Lösungsmitteln dispergierte Graphenoxid-Plättchen bilden sich auch, wenn Graphitoxid in Gegenwart eines Amphiphils in einer organischen Phase dispergiert und mit NaBH₄ reduziert wird.^[57]

3. Elektronische Struktur

Das wabenartige Graphengitter besteht aus zwei äquivalenten Untergittern A und B (Abbildung 15a). Abbildung 15b gibt die erste Brillouin-Zone (BZ) von Graphen wieder, die Punkte hoher Symmetrie (M, K, K' und Γ) sind markiert. K und K' sind die beiden nichtäquivalenten Punkte in

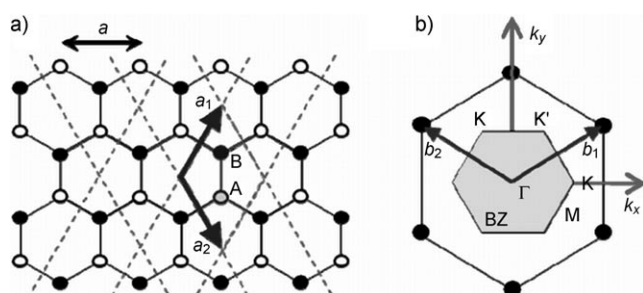


Abbildung 15. a) Kristallgitter von Graphen. \vec{a}_1 und \vec{a}_2 sind die Einheitsvektoren. b) Das reziproke Gitter von Graphen. Das ausgefüllte Sechseck kennzeichnet die erste Brillouin-Zone. \vec{b}_1 und \vec{b}_2 sind die reziproken Gittervektoren.

der Brillouin-Zone. Die s-, p_x- und p_y-Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome überlappen zu σ -Bindungen. Die π -Elektronen in den p_z-Orbitalen, je eines von jedem Kohlenstoffatom, bilden die bindenden π - und antibindenden π^* -Bänder von Graphen. Die Dispersionsrelation dieser π -Elektronen lässt sich mit dem Tight-Binding-Modell wie folgt beschreiben, wenn nur die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt werden.^[58,59]

$$E^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (1)$$

Hierbei ist $a = \sqrt{3}a_{CC}$, a_{CC} der C-C-Abstand (1.42 Å) und γ_0 , das Transferintegral, ist das Matricelement zwischen den π -Orbitalen benachbarter Kohlenstoffatome, sein Wert beträgt ca. 3 eV. Das Minuszeichen in Gleichung (1) gilt für das π -Band, das in Graphen voll besetzt ist, das Pluszeichen entspricht dem leeren, antibindenden π^* -Band. Das π - und das π^* -Band berühren sich an den Punkten K und K'. Eine Taylor-Entwicklung von Gleichung (1) um die Punkte K oder K' liefert für die linearen Dispersionsbänder den Ausdruck:

$$E^{\pm}(k) = \pm \gamma |\vec{k}| \quad (2)$$

\vec{k} wird hierbei relativ zum K-Punkt gemessen, $\gamma = \hbar v_F = \sqrt{3} a \gamma_0 / 2$, und v_F ist die Fermi-Gruppengeschwindigkeit. Die linearen Bänder resultieren aus der hohen Symmetrie der Graphenkristalle. Sie sind charakteristisch für Graphen und führen zu zahlreichen interessanten physikalischen Phänomenen wie einem halbzahligen Quanten-Hall-Effekt, der Entstehung von Berry-Phasen und dem Klein-Paradoxon.^[60,1a,c] Bei der Näherung linearer Bänder bilden die Linien gleicher Energie Kreise um die Punkte K und K'. Der effektive Hamilton-Operator in der Nähe von K kann durch die Dirac-Gleichung mit der Masse null ausgedrückt werden:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \gamma k \\ \gamma k & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \vec{k} \quad (3)$$

Hierbei ist $\vec{\sigma}$ die zweidimensionale Pauli-Matrix für den Pseudospin der Elektronen. Physikalisch impliziert dies, dass die elektronischen Zustände in der Nähe des K-Punkts sich aus Zuständen zusammensetzen, die zu unterschiedlichen Untergittern A und B gehören, deren relative Beiträge durch Zweikomponenten-Wellenfunktionen (Spinoren) berücksichtigt werden. Die Eigenfunktionen in der Nähe von K sind gegeben durch:

$$\psi_{s,k}^o(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ s e^{i\theta_k} \end{pmatrix} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (4)$$

Dabei ist $s = \pm 1$ der Bandindex und θ_k der Polarwinkel des Wellenvektors \vec{k} . Gleichung (4) verdeutlicht, dass der Vektor des Pseudospins im oberen Band ($s=1$) parallel zum Wellenvektor \vec{k} und im unteren ($s=-1$) antiparallel dazu steht. Die Wellenfunktionen bei K und K' sind durch eine Zeitumkehrsymmetrie miteinander verbunden. Der Pseudospin und die Berry-Phase können durch eine inhomogene Verzerrung des Gitters verändert werden. Interessanterweise kann eine variable Gitterverzerrung zu einem Valley-Hall-Effekt analog zum Spin-Hall-Effekt in Halbleitern führen.^[61]

Die Dispersion der Elektronen in Graphen-Doppelschichten unterscheidet sich von der in Monoschichten. In den Abbildungen 16a und b ist die Struktur einer Graphen-

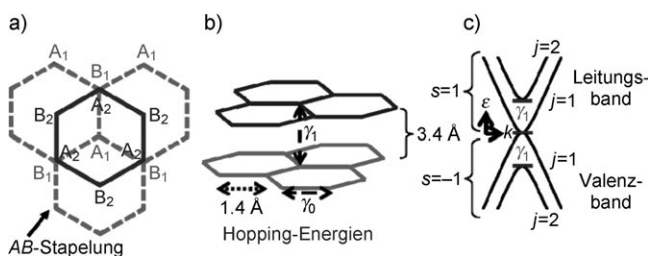


Abbildung 16. a) Draufsicht und b) Seitenansicht einer Graphen-Doppelschicht. A₁ und B₁ sind die Untergitter der unteren Schicht (gestrichelte Linien) und A₂ sowie B₂ die Untergitter der oberen Schicht (durchgezogene Linien). c) Energiedispersion in einer Graphen-Doppelschicht. γ_1 ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Unterbändern.

Doppelschicht skizziert. Das A_2 -Untergitter der Deckschicht befindet sich direkt über dem B_1 -Untergitter der unteren Schicht. γ_0 ist die Hopping-Energie für einen „Sprung“ des Elektrons zum nächsten Nachbarn in der selben Schicht (A_1 - B_1 oder A_2 - B_2), γ_1 die Hopping-Energie für Sprünge von einer Schicht in die andere (A_2 - B_1). Werden alle anderen Hopping-Energien (B_2 - A_1 , A_2 - A_1 oder B_2 - B_1) vernachlässigt, lautet der Hamilton-Operator für eine Graphen-Doppelschicht in der Nähe des K-Punkts:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \gamma k & 0 & 0 \\ \gamma k & 0 & \gamma_1 & 0 \\ 0 & \gamma_1 & 0 & \gamma k \\ 0 & 0 & \gamma k & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

Die Eigenwerte dieses Operators sind:

$$E_{sj}(k) = s \left[\left(\sqrt{\left(\frac{\gamma_1}{2} \right)^2 + (\gamma_0 k)^2} \right) (-1)^j \frac{\gamma_1}{2} \right] \quad (6)$$

$s = \pm 1$ ist hierbei der Bandindex, und j der Index des Unterbandes ($j = 1, 2$). Die elektronische Dispersion der Doppelschicht ist in Abbildung 16c skizziert, γ_1 ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Unterbändern im Leitungs- oder Valenzband. Es gibt keine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband, diese kann sich aber bei Anlegen eines elektrischen Feldes senkrecht zur Doppelschicht bilden.^[62, 63] Bei dotierten Graphen-Doppelschichten wurde mit der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie eine Bandlücke nachgewiesen.^[64] Das elektrische Feld entsteht hier durch den Ladungstransfer vom Dotierungsmittel auf die Kohlenstoffatome. Durch Einwirkung eines Top-Gate-Feldes auf einen Back-Gate-Doppelschicht-Feldeffekttransistor kann die Größe der Bandlücke gesteuert werden. Auf diese Weise sind elektrostatisch gesteuerte Funktionseinheiten auf Graphenbasis zugänglich.^[65]

Quanten-Hall-Effekt: Die Ladungsträger in Graphen-Monoschichten sind masselose Dirac-Fermionen. Dies hat interessante Auswirkungen auf die Energie der Landau-Niveaus (Landau levels, LL), wenn ein Magnetfeld senkrecht zur Graphenschicht angelegt wird.^[2, 3, 66] Die Energie des Landau-Niveaus mit dem Index j , E_j , ist gegeben durch $E_j = \pm v_F \sqrt{2|j|e\hbar B}$. Anders als bei einem konventionellen zweidimensionalen Elektronengas mit parabolischen Bändern, für das $E_j = \left(j + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c/m^*$ gilt, ist E_j proportional zu \sqrt{B} . Da die Bänder sich an den Punkten K und K' berühren, wird das Landau-Niveau $j=0$ zu gleichen Teilen von Elektronen und Löchern besetzt, während bei parabolischen Bändern das erste Niveau um $\hbar\omega_c/2m^*$ verschoben ist. Diese Besonderheiten von Dirac-Fermionen führen zu einem anomalen Quanten-Hall-Effekt (QHE) mit halbzahlgiger (statt ganzzahliger) Quantisierung der Hall-Leitfähigkeit. Die Hall-Leitfähigkeit σ_{xy} in Graphen-Monoschichten weist ein Plateau auf, das gemäß $\frac{4e^2}{h} \left(j + \frac{1}{2}\right)$ bei festgelegter Magnetfeldstärke als Funktion der Ladungsträgerdichte n_s oder bei festgehaltener Ladungsträgerdichte als Funktion von B quantelt ist. Die Aufspaltung zwischen den Landau-Niveaus

$j=0$ und $j=1$ beträgt bei 45 T 240 meV, daher ist der Quanten-Hall-Effekt bei Raumtemperatur nachweisbar.^[4]

Bei Graphen-Doppelschichten sind die Quasiteilchen chiral und haben eine begrenzte Masse. Die Landau-Niveaus sind in diesem Fall durch $E_j = \pm \frac{\hbar v_F}{m^*} \sqrt{j(j-1)}$ gegeben. Ist $E = 0$, sind die Niveaus $j=0$ und $j=1$ entartet. Daher fehlt das entsprechende Plateau $\sigma_{xy} = j4e^2/h$ (mit $j \neq 0$).^[67] Die Bildung einer Bandlücke in Graphen-Doppelschichten spiegelt sich auch in den Quanten-Hall-Plateaus wider.^[68]

4. Phononen und Raman-Spektroskopie

Graphen-Monoschichten gehören zur Punktgruppe D_{6h} , die Symmetrie von AB-Doppel- und ABC-Dreifachschichten ist niedriger (D_{3d}), und ABA-Dreifachschichten weisen die Symmetrie D_{3h} auf. Der Wellenvektor optischer Phononen mit $q=0$ in Graphen-Monoschichten gehört zu den irreduziblen Darstellungen $E_{2g}(\text{R})$ und $B_{2g}(\text{IR})$ (R und IR beziehen sich auf Raman- und infrarotaktive Moden). Die Eigenvektoren dieser optischen Moden (Abbildung 17a) lassen erkennen, dass die Mode E_{2g} (mit entarteten transversalen und longitudinalen Komponenten TO bzw. LO) eine In-plane-Schwingung mit einer Wellenzahl von 1582 cm^{-1} ist.^[69, 70] Die beiden benachbarten Atome schwingen dabei gegengleich, die Bindung wird daher stark verzerrt. Bei der Mode B_{2g} bewegen sich die Kohlenstoffatome senkrecht zur Graphenebene. Bei Graphen-Doppelschichten mit einer AB-Stapelung und vier Atomen pro Elementarzelle sind $2E_g(\text{R})$, $2E_{1u}(\text{IR})$, $A_{2u}(\text{IR})$ und $2B_{1g}$ die optischen Moden. Die Eigenvektoren von E_g und E_{1u} sind in Abbildung 17b wiedergegeben. Die Wellenzahl der IR-aktiven Mode E_{1u} ist etwas größer (ca. 7 cm^{-1}) als die der Raman-aktiven Mode E_g .

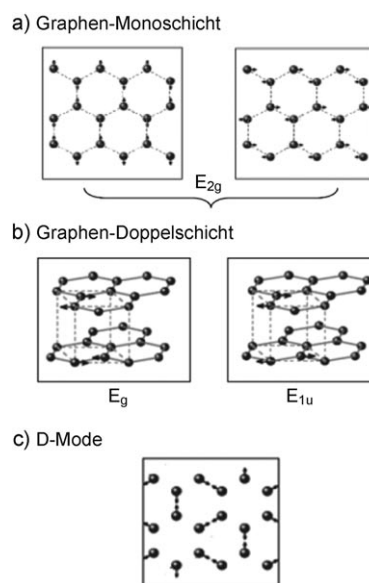


Abbildung 17. a) Auslenkung der Atome einer Graphen-Monoschicht in der $E_{2g}(\text{TO/LO})$ -Mode am Punkt Γ (TO = transverse optic, LO = longitudinal optic). b) Auslenkung der Atome einer Graphen-Doppelschicht in den Moden $E_g(\text{R})$ und $E_{1u}(\text{IR})$ am Punkt Γ . Jeweils eine Mode jedes entarteten Paares ist wiedergegeben. c) Auslenkung der Atome in der energiereichsten TO-Mode am K-Punkt (aus Lit. [70]).

Die Schwingungscharakteristik ultradünner Graphene mit n Schichten ($n = 1-7$) ist mit der First-Principles-Dichtefunktionaltheorie (DFT) untersucht worden.^[71] Optische Phononen niedriger Wellenzahl (ca. 110 cm^{-1}) mit Out-of-plane-Bewegung werden durch die Zahl n der Schichten stark beeinflusst, obwohl sich der Abstand zwischen den Schichten bei einer Änderung von n nicht wesentlich ändert. Diese Mode niedriger Frequenz könnte als Sonde für die Zahl der Schichten fungieren, sie wurde experimentell aber noch nicht nachgewiesen.

In Abbildung 18 ist die DFT-berechnete Dispersion der Phononen in Graphen-Monoschichten dargestellt.^[70] Die mit ZA gekennzeichnete Kurve bezieht sich auf die akustische

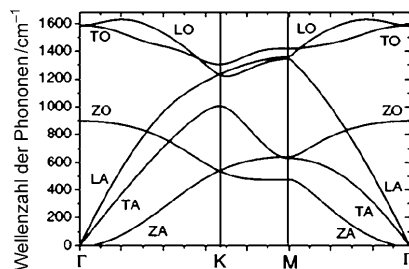


Abbildung 18. Dispersion der Phononen einer Graphen-Monoschicht (aus Lit. [70]).

Out-of-plane-Mode mit q^2 -Dispersion (bei longitudinalen und transversalen akustischen Moden liegt eine lineare q -Dispersion vor). In zahlreichen Berechnungen wurde die wichtige Elektron-Phonon-Kupplung in Graphenen untersucht.^[72-77] Beim entarteten E_{2g} -Phonon bei Γ und beim energiereichsten TO-Phonon bei K treten starke Elektron-Phonon-Wechselwirkungen auf, die zu Kohn-Anomalien bei der Phononendispersion führen. Die Kohn-Anomalie bezieht sich auf die anomale Abschirmung von Phononen von Wellenvektor \mathbf{q} , die zwei Punkte \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 auf der Fermi-Oberfläche so verbinden kann, dass $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ gilt.^[78] Bei Graphen und metallischen Nanoröhren treten Kohn-Anomalien bei $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ und $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ auf. Die Eigenvektoren der Phononenmoden, die zur Raman-D-Bande führen, lassen sich gemäß den Darstellungen A_1 und B_1 von C_{6v} transformieren, dies ist in Abbildung 17c wiedergegeben.^[70,79] Die beiden Atome im Untergitter bewegen sich hierbei kreisförmig in entgegengesetzten Richtungen.

Die Raman-Spektroskopie eignet sich gut zur Charakterisierung von Kohlenstoff mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atomen, also Graphit, diamantartigem Kohlenstoff, Diamant, polycyclischen Arenen, Fullerenen und Kohlenstoff-Nanoröhren. Mehrere Arbeitsgruppen berichteten über die unterschiedlichen Raman-Spektren von Graphen-Mono-, -Doppel- und -Mehrfachschichten.^[13,14,16,80-83] Ein typisches Raman-Spektrum von Graphen-Monoschichten ist in Abbildung 19 gezeigt. Die symmetrierte Mode E_{2g} am Punkt Γ , meist als G-Mode bezeichnet, tritt bei einer Wellenzahl von 1583 cm^{-1} auf, und weitere Raman-Moden bei 1350 cm^{-1} (D-Mode), 1620 cm^{-1} (D'-Mode), 2680 (2D- oder D*-Mode), 2950 (D + G-Mode), 3245 (2D'-Mode) und 4290 cm^{-1} (2D + G-Mode). Die D-Mode ist mit dem TO-Zweig in der Nähe

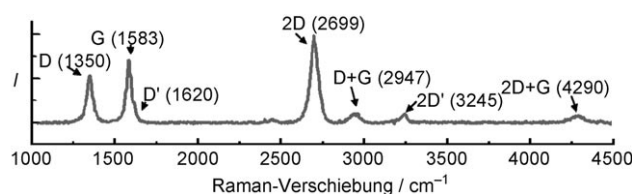


Abbildung 19. Raman-Spektrum einer Graphen-Monoschicht, die durch mechanischen Abtrag erhalten wurde. Die Wellenlänge der anregenden Laserstrahlung betrug 514.5 nm .

des K-Punkts verknüpft, und sie wird durch eine Störung Raman-aktiv. Die Frequenz dieser Mode hängt von der Energie der einfallenden Laserstrahlung ab (ca. $50\text{ cm}^{-1}\text{ eV}$) und geht vermutlich auf den in Abbildung 20 schematisch dargestellten Doppel-Raman-Prozess zurück.^[84-86,69] Mit einem Störungsansatz vierter Ordnung kann der Raman-Tensor ausgedrückt werden als:

$$R = \sum_{a,b,c} \frac{M_{er} M_{e-def} M_{ep} M_{er}}{(E - E_a - i\gamma)(E - \hbar\omega_p^a - E_b - i\gamma)(E - \hbar\omega_p^b - E_c - i\gamma)} \quad (7)$$

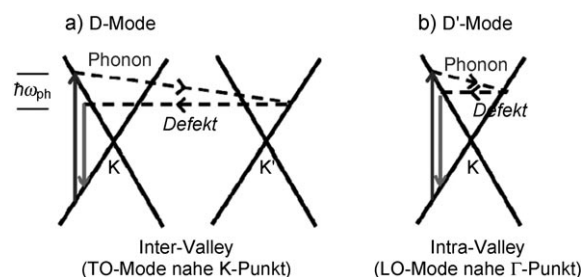


Abbildung 20. a, b): Schema des Doppelresonanz-Raman-Übergangs der D- und D'-Mode. Vertikale durchgezogene Linien symbolisieren elektronische Bandübergänge, bei denen Photonen absorbiert oder emittiert werden. Gestrichelte Pfeile deuten die Emission von Phononen an, und die horizontale gestrichelte Linie die Streuung an Defekten.

Hierin ist E_L die Energie der eingestrahnten Laserphotonen, M sind die Matrixelemente, und γ ist die Verbreiterung der Lebensdauer der intermediären elektronischen Zustände a , b und c . Der defektunterstützte Raman-Vorgang umfasst vier Teilschritte (Abbildung 20a): 1) die Wechselwirkung zwischen Elektron und Strahlung (Matrixelement M_{er}); 2) die Elektron-Phonon-Wechselwirkung (M_{ep}), die zu einem phononenunterstützten Inter-Valley-Übergang führt; 3) der defektunterstützte Übergang M_{e-def} durch den der Impuls erhalten bleibt; 4) die Wechselwirkung zwischen Elektron und Strahlung. Bei Doppel-Raman-Übergängen wird das Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q} so gewählt, dass die Energie im Nenner minimal wird. Bei einer Änderung der Energie der eingestrahnten Photonen wird ein anderes Phonon mit einem differierenden Wellenvektor am Zweig TO ausgewählt. Wegen der Dispersion des Phononen-Zweigs in der Nähe des K-Punkts der Brillouin-Zone verschiebt sich dadurch die Frequenz der D-Mode. Auch die Mode D' bei 1620 cm^{-1} geht auf eine Doppelresonanz zurück, bei der LO-Phononen in der

gleichen Energiesenke in der Nähe des Γ -Punkts, also „Intra-Valley“, gestreut werden (Abbildung 20b).

Die D*- oder 2D-Mode bei 2680 cm^{-1} wird durch eine Raman-Streuung zweiter Ordnung hervorgerufen, an der TO-Phononen in der Nähe des K-Punkts beteiligt sind. Anders als bei der D-Mode ist hier für die Erhaltung des Wellenvektors keine Störung erforderlich, denn zwei Phononen mit betragsmäßig gleich großem, aber entgegengesetztem Impuls erfüllen die Raman-Bedingung von $q \approx 0$. Dieser 2D-Übergang ist also Raman-aktiv, obwohl die D-Mode inaktiv ist (siehe Abbildung 22). Die Dispersion der Raman-Bande bei sich ändernder Energie der Photonen ist fast doppelt so groß wie bei der D-Mode (ca. $100\text{ cm}^{-1}\text{ eV}^{-1}$). Mit der in Abbildung 21a schematisch dargestellten Doppelresonanz-Raman-Streuung lässt sich die Abhängigkeit der

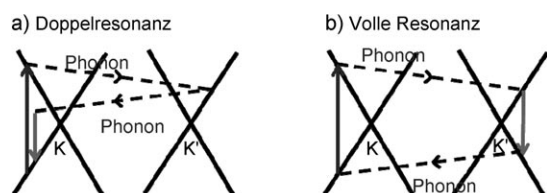


Abbildung 21. Doppelresonanz-Raman-Übergang einer Zweiphononen-Raman-Streuung. Die Notation entspricht der in Abbildung 20.

Frequenz des 2D-Raman-Übergangs von der Energie der Photonen des Laserstrahls quantitativ beschreiben. Es gibt Hinweise darauf, dass der als vollständig resonant angesehene Raman-Übergang (Abbildung 21b) über den Doppelresonanzprozess dominiert.^[87] Da die elektronische Dispersion in Graphen-Mono- und -Doppelschichten unterschiedlich ist (Abbildung 16c), weist die 2D-Bande eine andere Form auf als bei Monoschichten.^[14,16] In Abbildung 22 sind die Raman-Spektren von Graphen-Mono- und -Doppelschichten und von HOPG einander gegenübergestellt. Ferrari et al.^[14] wiesen nach, dass die 2D-Bande von Graphen-Doppelschichten in vier Banden zerlegt werden kann, die von den einzelnen phononenunterstützten Inter-Valley-Übergängen herrühren (Abbildung 23). Die Raman-G-Bande tritt in mechanisch abgetragenen Graphen-Monoschichten zwischen 1582 cm^{-1} und 1594 cm^{-1} auf,^[80] die Bandenbreite variiert zwischen 20 cm^{-1} und 14 cm^{-1} . In Abbildung 24 sind die Frequenzen ω_G der G-Mode und ihre Halbwertsbreiten (full width at half maximum, FWHM) als Funktion des Intensitätsverhältnisses $I(D)/I(G)$ der D- und G-Mode dargestellt. Der Quotient ist ein Maß für die Größe der Defekte (wie Kanten, elektrisch geladene Krater oder Grate) in der Probe. Die Daten spiegeln die unbeabsichtigte Dotierung von Graphen mit Ladungsträgern durch Defekte wider (siehe unten). Die Intensität der D-Bande ist mit der Chiralität der Kante verknüpft,^[88] sie ist niedrig an der „Zick-Zack“-Kante und hoch an der „Sessel“-Kante.

Die Raman-Spektroskopie wird häufig zur Charakterisierung von Graphenproben eingesetzt. Raman-Spektren von Graphen-Mehrfachschichten, die mit unterschiedlichen Verfahren erhalten wurden, sind in Abbildung 25 wiedergegeben.^[1c] Anhand der Verschiebung und Aufspaltung der

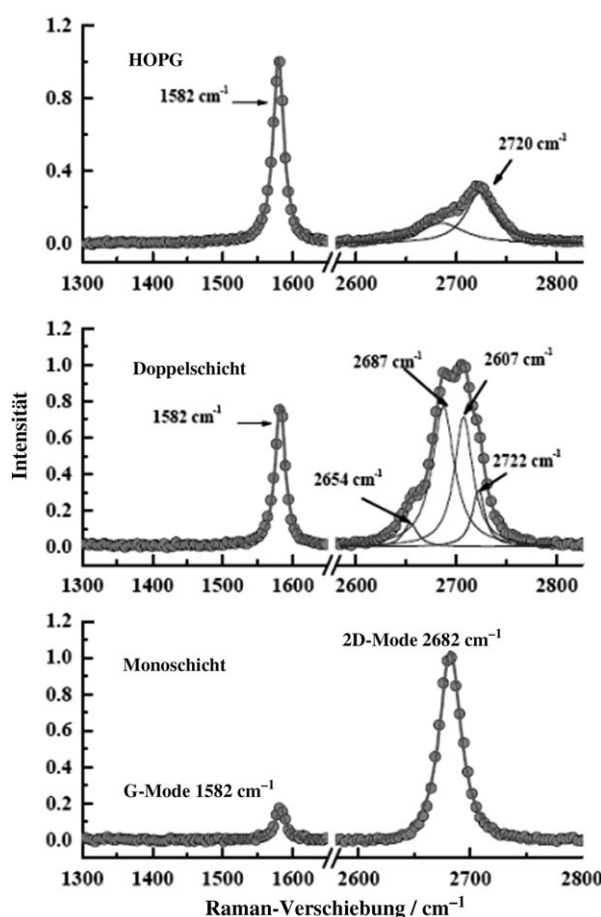


Abbildung 22. Raman-Spektren von Graphen-Mono- und -Doppelschichten, die durch mechanischen Abtrag von HOPG hergestellt wurden. Obwohl die D-Mode in Graphen nicht auftritt, ist die 2D-Mode intensiv. Wegen der Doppelresonanz spaltet sich die 2D-Bande in Graphen-Doppelschichten in vier Banden auf (aus Lit. [80]).

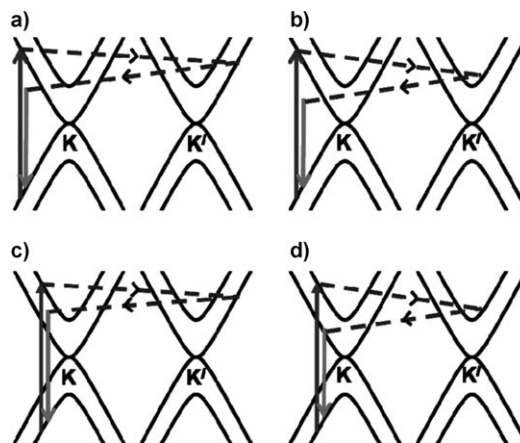


Abbildung 23. Die vier möglichen Übergänge bei einer Raman-Doppelresonanz. Die durchgezogenen senkrechten Linien symbolisieren elektronische Übergänge, gestrichelte Linien die Emission von Phononen.

Raman-Banden lässt sich die mechanische Spannung in Graphenschichten bestimmen. In den Spektren epitaktischer Graphenschichten auf SiC als Substrat tritt, verglichen mit

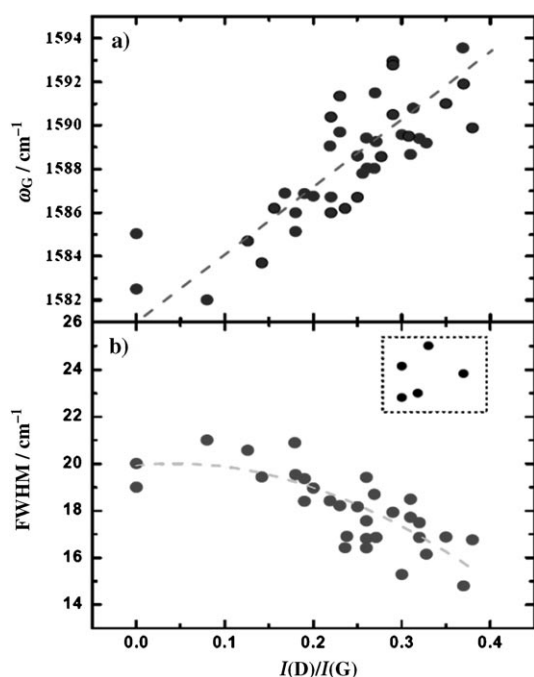


Abbildung 24. Bandenlage ω_G und Halbwertsbreite FWHM der G-Mode von Graphen-Monoschichten als Funktion des Intensitätsverhältnisses $I(D)/I(G)$ der D- und G-Mode. Die gestrichelten Linien lassen die Trends erkennen (aus Lit. [80]).

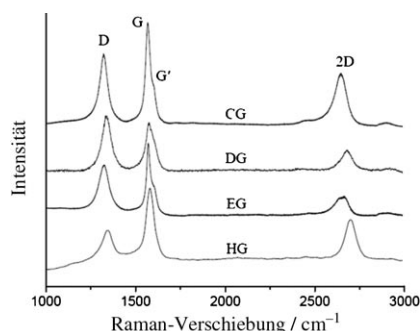


Abbildung 25. Raman-Spektren von CG-Graphen aus Campher, DG-Graphen aus Nanodiamanten, EG-Graphen aus Graphitoxid und HG-Graphen aus einer Bogenentladung an Graphitelektroden (aus Lit. [1d]).

den Spektren abgetragener Graphenschichten, eine deutliche Blauverschiebung der G-Bande (um 20 cm^{-1}) und der 2D-Bande (um 60 cm^{-1}) ein.^[89–91] Dies ist hauptsächlich auf den Kompressionsdruck zurückzuführen, der sich nach dem Tempern bei der Abkühlung der Probe aufbaut.

Die entartete E_{2g} -Mode spaltet sich bei Graphen-Monoschichten, die unter uniaxialer Spannung stehen, in zwei Komponenten auf. Eine Komponente ist in Richtung der Spannung polarisiert, die andere senkrecht dazu.^[92–95] Dadurch spaltet sich die G-Bande in die Banden G^+ und G^- auf, die bei uniaxialer Zugbelastung zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Das Ausmaß der Rotverschiebung bei einer Spannung von 1 % beträgt 11 cm^{-1} für die G^+ - und 32 cm^{-1} für die G^- -Bande.^[92] Die 2D-Bande wird um 64 cm^{-1}

verschoben, hierzu tragen Änderungen des Wellenvektors der Phononen bei, die aus der relativen Bewegung der Dirac-Kegel resultieren.^[92] Dies kann zu einer asymmetrischen Verbreiterung der Bande führen.

5. Dotierungseffekte

5.1. Elektrochemische Dotierung

Graphen lässt sich mithilfe des häufig eingesetzten SiO_2 -Back-Gate-Feldeffekt-Transistors (FET) dotieren. Nach In-situ-Raman-Messungen^[96,97] erhöht sich die Frequenz der G-Bande, während die Linienbreite bei der Dotierung sowohl mit Elektronen als auch mit Löchern abnimmt. Der erreichte Dotierungsgrad beträgt ca. $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Mit einem neuartigen Verfahren, dem elektrochemischen Top-Gating, lässt sich der Dotierungsgrad um eine Größenordnung steigern. Dabei fungiert die Debye-Schicht, die eine Dicke d von ca. 1 nm und eine viel höhere Kapazität C_G hat, als Gate.^[98] C_G ist proportional zu $1/d$; ein typischer Wert für d bei SiO_2 -Back-Gate-FETs ist 300 nm. Beim elektrochemischen Top-Gating hat C_G einen Wert von ca. $2 \times 10^{-2} \text{ F m}^{-2}$, was etwa 170-mal mehr ist als bei SiO_2 -Back-Gate-FETs. Der Einfluss der Dotierung auf die Raman-Moden wurde durch Top-Gating mit einem Festkörper(LiClO_4)/Polymer(Polyethylenoxid, PEO)-Elektrolyt untersucht, die Vorgehensweise ist in Abbildung 26a skizziert.^[99] In Abbildung 26b ist die Transistorcharakteristik des Top-Gate-Feldeffekttransistors dargestellt. Die Abhängigkeit der Position $\text{Pos}(G)$ des Maximums und der Halbwertsbreite $\text{FWHM}(G)$ der G-Bande sowie der Lage der 2D-Bande $\text{Pos}(2D)$ von den Konzentrationen an Elektronen und Löchern sind in Abbildung 27 dargestellt. Das Fermi-Niveau

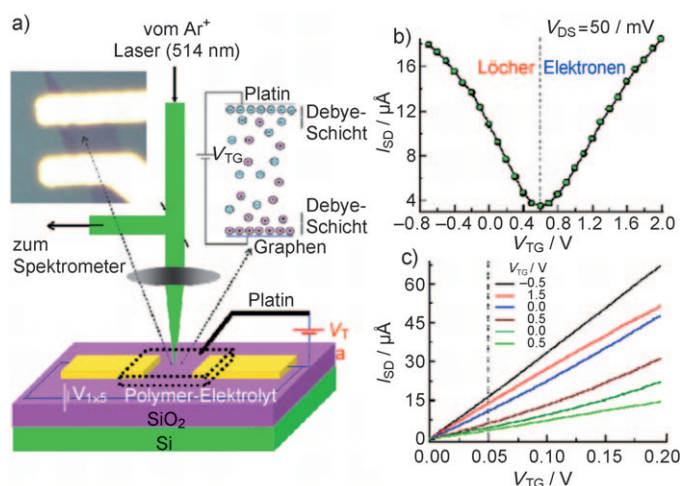


Abbildung 26. a) Versuchsaufbau beim Top-Gating zur Untersuchung des Einflusses der Dotierung auf die Raman-Moden. Der Ausschnitt links oben zeigt Aufnahme einer Graphen-Monoschicht, die mit Source- und Drain-Elektrode im Kontakt steht. Vergrößerung des Objekts: 50x. Im Ausschnitt rechts ist das Top-Gating mit einem polymeren Elektrolyten skizziert. b) Source-Drain-Strom I_{SD} als Funktion der Top-Gate-Spannung V_{TG} bei fester Source-Drain-Spannung V_{DS} . c) Auftragung von I_{SD} gegen V_{DS} bei unterschiedlichen Werten von V_{TG} (aus Lit. [99]).

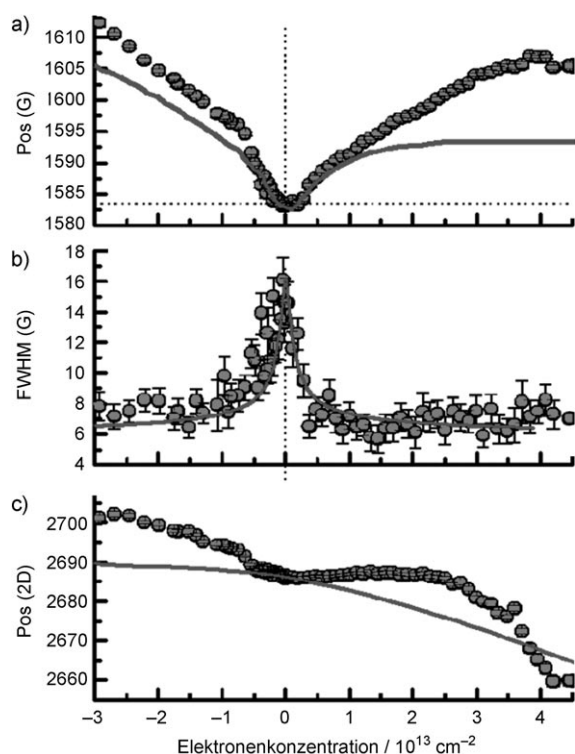


Abbildung 27. Einfluss der Dotierung auf a) die Bandenlage Pos(G), b) die Halbwertsbreite FWHM(G) der G-Mode und c) die Bandenlage Pos(2D) der 2D-Mode. Die durchgezogenen Linien sind theoretisch ermittelt worden (aus Lit. [99]).

lässt sich durch Top-Gating um mehr als 0.7 eV verschieben. Die wichtigsten Befunde sind, dass 1) die Wellenzahl des Maximums bei Dotierung sowohl mit Elektronen als auch mit Löchern zunimmt, 2) die Halbwertsbreite bei der Dotierung abnimmt und unabhängig von der Dotierung wird, wenn die Fermi-Energie sich um mehr als die Hälfte der Phononenenergie ($\hbar\omega_G/2$) verschiebt, und c) die 2D- und die G-Bande sehr unterschiedlich auf die Dotierung reagieren. Die Wellenzahl der 2D-Bande nimmt bei der Dotierung mit Löchern zu, bei der mit Elektronen ab. Art und Ausmaß der Dotierung lassen sich also nur dann genau bestimmen, wenn beide Banden analysiert werden. Ebenfalls wichtig ist, dass das Intensitätsverhältnis $I(2D)/I(G)$ der 2D- und der G-Bande von der Dotierung abhängt (Abbildung 28). Wird die Graphenprobe unbeabsichtigt dotiert, was gewöhnlich der Fall ist, sollten weder der Quotient $I(2D)/I(G)$ noch die Lage des Maximums Pos(G) zur Abschätzung der Zahl der Schichten eingesetzt werden. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 27 beruhen auf Berechnungen (siehe unten).

Es gibt zwei Hauptauswirkungen einer Dotierung. Zum einen verändern sich die Gleichgewichtsparameter des Kristallgitters. Eine Dotierung mit Elektronen führt zu einer Ausdehnung des Gitters und damit zu einer niedrigeren Phononenfrequenz. Umgekehrt führt eine Dotierung mit Löchern zu einer Kontraktion des Gitters und damit zu einer höheren Phononenfrequenz. Zum zweiten treten Effekte jenseits der adiabatischen Born-Oppenheimer(ABO)-Näherung auf, durch die sich die Dispersion der Phononen in der Nähe der Kohn-Anomalien ändert.^[75,96,97,100] Die häufig ein-

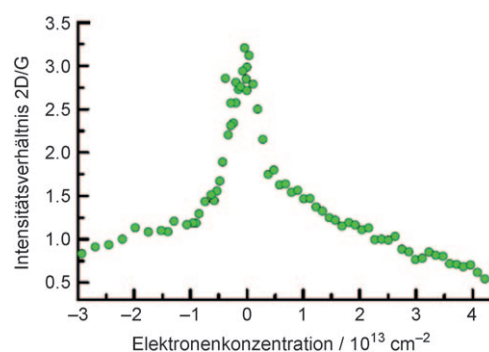


Abbildung 28. Einfluss der Dotierung auf das Intensitätsverhältnis $I(2D)/I(G)$ (aus Lit. [99]).

gesetzte ABO-Näherung reicht hier nicht aus, denn die Relaxationszeit für den Impuls der Elektronen in Graphen ist viel länger als die Pulsationszeit der Phononen (ca. 3 fs), die Phononen bewirken also eine dynamische Störung der Elektronen. Bei der 2D-Bande werden allerdings nur schwache dynamische Einflüsse erwartet, weil die Phononen, die zur 2D-Bande führen, weit von der Kohn-Anomalie am K-Punkt entfernt sind.^[101] Die Verschiebung der G-Bande zu größeren Wellenzahlen geht auf die nichtadiabatische Beseitigung der Kohn-Anomalie im Punkt Γ zurück. Bei einer Fermi-Verschiebung von mehr als der halben Phononenenergie ist die maximale Phononenenergie begrenzt. Ist die Energielücke zwischen Elektronen und Löchern dann größer als die Phononenenergie, wird ein Zerfall der Phononen in Elektron-Loch-Paare verhindert, und die Halbwertsbreite der G-Bande verringert sich. Wie aus Abbildung 27 ersichtlich ist, ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei der G- und der 2D-Bande mäßig gut. Offenbar ist das Verständnis der Renormalisierung der Phononen noch lückenhaft. Bei höheren Dotierungsgraden nehmen Wechselwirkungen zwischen Elektronen an Bedeutung zu. Durch die Einbeziehung der Korrelation zwischen Elektronen lässt sich die Übereinstimmung daher möglicherweise verbessern.

Die elektronischen Verhältnisse in Graphen-Doppelschichten unterscheiden sich von denen in Monoschichten. Daher werden die Phononen auch anders auf eine Dotierung reagieren.^[111] Der Einfluss der Dotierung auf die Phononen in Graphen-Doppelschichten ist kürzlich untersucht worden.^[103,104] Doppelschichten weisen jeweils zwei Leitungs- und Valenzbänder auf, deren Aufspaltung vom Zwischenschicht-Transferintegral γ_1 abhängt. Raman-Messungen der Verschiebung der G-Bande bei der Dotierung ermöglichten eine direkte Bestimmung von γ_1 .^[105] In Abbildung 29a ist das Raman-Spektrum einer Graphen-Doppelschicht bei mehreren Top-Gate-Spannungen wiedergegeben. Die ausgefüllten Kreise geben die Lage und Halbwertsbreite der G-Bande als Funktion der Verschiebung der Fermi-Energie an.^[105] Die durchgezogenen Linien stammen von Berechnungen, bei denen die veränderten Gitterparameter und dynamische Beiträge berücksichtigt wurden, die mit der Theorie zeitabhängiger Störungen berechnet wurden.^[105] Bei der Phononen-Renormalisierung in Doppelschichten erhöht sich Pos(G), wie es bei Monoschichten der Fall ist, nicht auf bis zu $E_F \approx 0.1$ eV (also ca. die halbe Phononenenergie). Die Halb-

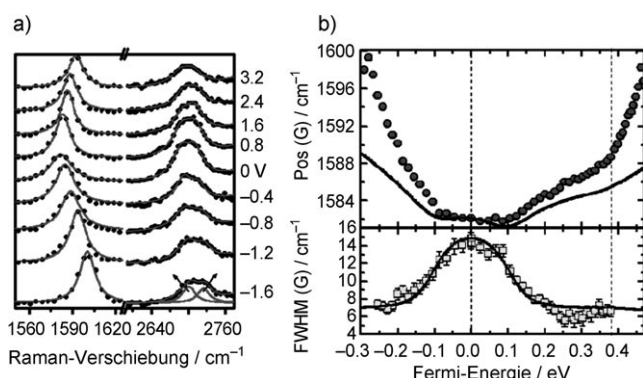


Abbildung 29. a) Raman-Spektrum einer Graphen-Doppelschicht bei unterschiedlichen Gate-Spannungen. b) Darstellung von Pos(G) und FWHM(G) als Funktion der Fermi-Energie. Die Fermi-Energie wurde durch elektrochemisches Top-Gating mit einem festen, polymeren Elektrolyt variiert. Die theoretisch vorausgesagten Werte unter Berücksichtigung dynamischer Effekte jenseits der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung sind als durchgezogene Linien dargestellt (aus Lit. [105]).

wertsbreite der G-Bande nimmt bei der Dotierung sowohl mit Elektronen als auch mit Löchern zu. Bei einer Verschiebung der Fermi-Energie von 0,1–0,4 eV ist die Steigung $d[\text{Pos(G)}]/d(E_F)$ bei Doppelschichten kleiner als bei Monoschichten. Die Auftragung von Pos(G) gegen die Fermi-Energie weist bei $E_F = 0,4$ eV (dies entspricht dem Wert γ_1) einen Knick auf. Das et al.^[105] erklärten dies quantitativ mit der Auffüllung der zweiten Unterbande, durch die einige Intra-Banden-Übergänge verhindert werden.

5.2. Dotierung durch molekularen Ladungstransfer

Die Wechselwirkung von Graphen mit Elektronendonoren und -akzeptoren verändert die elektronische Struktur und die Eigenschaften von Graphen.^[106,107] Elektronendonoren wie Anilin und Tetrathiafulvalen (TTF) verschieben die G-Bande von Graphen-Mehrfachschichten zu niedrigeren Frequenzen, Elektronenakzeptoren wie Nitrobenzol und Tetracyanethylen (TCNE) zu höheren. Die Frequenz der G-Bande in Abhängigkeit von der Konzentration an TTF oder TCNE ist in Abbildung 30 wiedergegeben. Die Breite der G-Bande nimmt bei der Wechselwirkung mit diesen Stoffen zu. Auch die Breite der D-Bande wird durch die Wechselwirkung mit Elektronendonoren und -akzeptoren beeinflusst. Die Intensität der 2D-Bande nimmt bei der Wechselwirkung mit Donoren und Akzeptoren deutlich ab (Abbildung 31a). Aus dem Intensitätsverhältnis $I(2D)/I(G)$ der 2D- und der G-Bande lassen sich daher Rückschlüsse auf den Einfluss von Donoren und Akzeptoren auf die elektronische Struktur von Graphen ziehen. Mit zunehmender Konzentration an TTF und TCNE nimmt das Verhältnis $I(2D)/I(G)$ deutlich ab (Abbildung 31b). Beim Quotienten $I(D)/I(G)$ ist der Trend umgekehrt, denn der Ursprung der D- und der 2D-Bande ist unterschiedlich. Im sichtbaren Spektralbereich treten bei der Wechselwirkung von TTF oder TCNE mit Graphen-Mehrfachschichten Charge-Transfer-Banden auf (Abbildung 32).

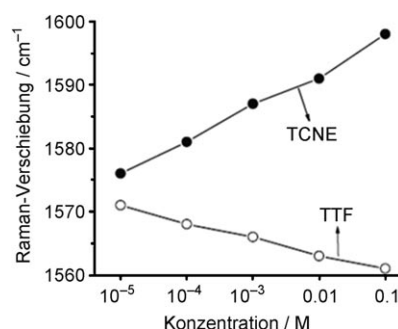


Abbildung 30. Abhängigkeit der Wellenzahl der G-Bande von der Konzentration an TTF-Molekülen als Elektronendonator und TCNE-Molekülen als Akzeptor (aus Lit. [107]).

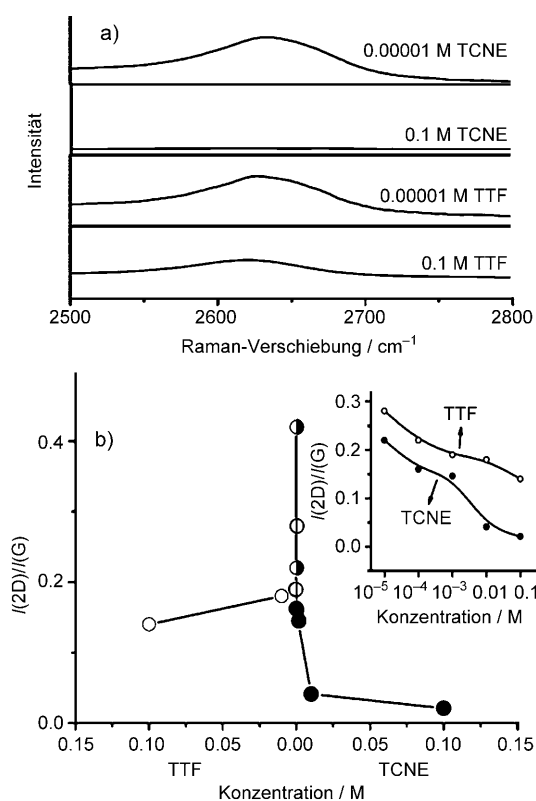


Abbildung 31. Abhängigkeit a) der Wellenzahl der 2D-Raman-Bande und b) des Intensitätsverhältnisses $I(2D)/I(G)$ von Graphen von der Konzentration an TTF und TCNE. Im Einschub in (b) ist der Quotient $I(2D)/I(G)$ gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen (aus Lit. [107]).

DFT-Rechnungen bestätigten den Einfluss von Charge-Transfer-Wechselwirkungen auf Graphen und verdeutlichten den Unterschied zum Einfluss einer elektrochemischen Dotierung.^[108] Graphen-Monoschichten werden durch Elektronendonoren und -akzeptoren in gleicher Weise beeinflusst.

Die elektrische Leitfähigkeit von Graphen verändert sich durch die Wechselwirkung mit Donoren und Akzeptoren ebenfalls. Donoren verringern die Leitfähigkeit von Graphen, Akzeptoren erhöhen sie. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Graphenen und Donoren oder Akzeptoren hängt

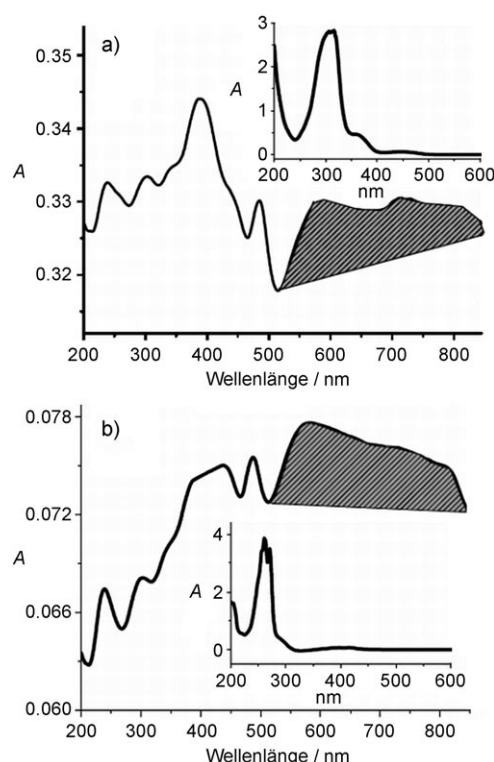


Abbildung 32. Elektronisches Absorptionsspektrum von a) Graphen + TTF und b) Graphen + TCNE. In den Einschüben in (a) und (b) sind die Spektren von TTF bzw. TCNE wiedergegeben. Die schattierten Bereiche stammen von Charge-Transfer-Banden (aus Lit. [107]).

ferner von der Größe der Oberfläche der Graphenproben ab.^[109]

Auch nach der Adsorption von H_2O , NH_3 , CO , NO_2 und NO auf Graphen findet ein Ladungstransfer zwischen Adsorbat und Graphen-Oberfläche statt.^[110,111] Der Dotierungsgrad scheint dabei vom magnetischen Moment des Adsorbens abzuhängen. Es wurden zwei unterschiedliche Charge-Transfer-Mechanismen nachgewiesen, von denen einer auf der Orbitalhybridisierung, der andere auf der Energie von HOMO und LUMO relativ zum Dirac-Punkt von Graphen beruht.^[111] In Berechnungen wurden die Adsorptionsenergie und die optimale Position und Orientierung des Adsorbats auf der Graphen-Oberfläche bestimmt.^[110] Aus dem Dotierungsgrad lässt sich ablesen, ob es sich beim Adsorbat um einen Stoff mit einer abgeschlossenen oder offenen Elektronenschale handelt. NO_2 , mit offener Schale, ist ein starker Akzeptor, beim Dimer N_2O_4 mit abgeschlossener Schale ist das Ausmaß der Dotierung dagegen gering.^[112]

5.3. Dotierung durch Substitution mit Bor und Stickstoff

Bor- und Stickstoff-dotierte Graphen-Doppelschichten sind kürzlich auf unterschiedlichen Wegen hergestellt und auf ihre Strukturen und Eigenschaften untersucht worden.^[113] Bor-dotiertes Graphen ist durch Bogenentladungen zwischen Graphitelektroden in Gegenwart von H_2 und B_2H_6 sowie

durch Bogenentladungen zwischen Bor-gefüllten Graphitelektroden (3 Atom-% Bor) erhalten worden. Stickstoff-dotiertes Graphen bildete sich in Bogenentladungen in Gegenwart von H_2 und Pyridin oder H_2 und Ammoniak. Die Umwandlung von Nanodiamanten in Gegenwart von Pyridin liefert ebenfalls N-dotiertes Graphen. Die Raman-G-Bande verschiebt sich bei B- und bei N-Dotierung zu höheren Frequenzen, ähnlich wie bei der elektrochemischen Dotierung.^[92,99] Bei allen dotierten Proben war die D-Bande intensiver als die G-Bande. Das Intensitätsverhältnis $I(2\text{D})/I(\text{G})$ der beiden Banden nimmt im Allgemeinen bei der Dotierung ab. Zum Einfluss der Dotierung von Graphen auf die Struktur und seinen elektronischen und Schwingungseigenschaften wurden DFT-Rechnungen durchgeführt.^[113]

6. Funktionalisierung und Löslichkeitssteigerung

Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) sind kovalent und nichtkovalent funktionalisiert worden, um sie in Lösungsmitteln dispergierbar oder löslich zu machen.^[114,115] Graphen lässt sich in ähnlicher Weise funktionalisieren.^[14] So gelang Haddon und Mitarbeitern die kovalente Bindung funktioneller Gruppen an Graphen. Dazu ließen die Autoren z.B. Säuren auf Graphen einwirken und setzten die auf der Oberfläche entstandenen OH- und COOH-Gruppen zunächst mit SOCl_2 zu COCl-Gruppen um. Anschließend wurde das Graphen-Derivat mit einem langkettigen aliphatischen Amin zum Amid umgesetzt, das in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist.^[116a] Ferner führten die Autoren durch Diazotierung Arylgruppen in Graphen ein.^[116b] In THF lösliche Graphene sind durch die kovalente Bindung von Alkylgruppen zugänglich. Dazu wurde Graphitfluorid mit Alkylolithium-Reagentien reduziert.^[116c] Auch in CCl_4 oder CH_2Cl_2 sind die so hergestellten Graphene löslich (Abbildung 33a).^[47] Subrahmanyam et al. setzten ähnliche Methoden ein.^[14,117] In Abbildung 33a sind Aufnahmen von Dispersionen von Graphen-Mehrfachschichten in unpolaren Lösungsmitteln wiedergegeben. Graphen wird durch die Reaktion mit einer Mischung aus konzentrierter H_2SO_4 und HNO_3 wasserlöslich, und die Lösungen sind mehrere Monate stabil (Abbildung 33b). Durch die Umsetzung von Graphen mit Organosilan- und Organozinn-Reagentien wie Hexadecyltrimethoxysilan (HDTMS) und Dibutyldimethoxyzinn (DBDT) wird Graphen löslich in CCl_4 (Abbildung 33c und d).^[117]

Die Löslichkeit von Graphen kann auch durch nichtkovalente Wechselwirkungen erhöht werden, ohne dass sich dabei die elektronische Struktur ändert. Dazu wurden Graphenpartikel mit grenzflächenaktiven Substanzen umhüllt oder π - π -Wechselwirkungen mit einem Pyrenderivat wie 1-Pyrenbutansäuresuccinimidylester (PYBS) genutzt.^[117] Durch die π - π -Wechselwirkung mit PYBS wird Graphen löslich in DMF (Abbildung 33e) und durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit grenzflächenaktiven Stoffen wie Igepal CO-890 (Polyoxyethylen(40)nonylphenylether, IGP), Natriumdodecylsulfat (SDS) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) wasserlöslich (Abbildung 33f).^[117] Auch die Einwirkung von Säure auf Graphen und anschließendes Er-

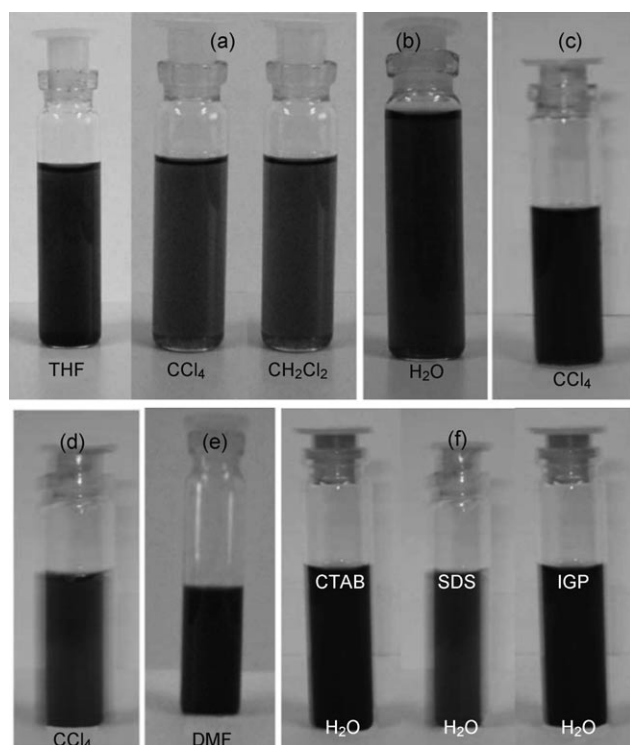


Abbildung 33. Aufnahmen a) von Dispersionen von Amid-funktionalisiertem EG-Graphen in THF, CCl_4 und Dichlormethan, b) von wasserlöslichem EG-Graphen, c) einer Dispersion von HDTMS-substituiertem EG-Graphen in CCl_4 , d) einer Dispersion von DBDT-funktionalisiertem EG-Graphen in CCl_4 , e) einer Dispersion von PYBS-funktionalisiertem EG-Graphen in DMF und f) wässrigen Dispersionen von EG-Graphen, das mit CTAB, SDS und IGP umgesetzt wurde (aus Lit. [47, 117]). HDTMS = Hexadecyltrimethoxysilan, DBDT = Dibutyl dimethoxyzinn, PYBS = Pyrenbutansäuresuccinimidylester, CTAB = Cetyltrimethylammoniumbromid, SDS = Natriumdodecylsulfat, IGP = Polyoxyethylen(40) nonylphenylether.

hitzen mit Polyethylenglycol und konz. HCl im Überschuss liefert wasserlösliches Graphen.^[47, 118]

Graphenoxid, das mit grenzflächenaktiven Stoffen beschichtet war, wurde mit Hydrazin reduziert. Die resultierenden modifizierten Graphen-Plättchen wurden dann mit Aryldiazonium-Salzen umgesetzt.^[119] Die entstandenen Graphen-Plättchen sind in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DMF dispergierbar (Abbildung 34). Wässrige Graphen-Dispersionen bildeten sich bei der Reduktion von Graphenoxid mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von Poly(natrium-4-styrolsulfonat) oder KOH.^[56, 120b] Ferner wurde Graphit mit aufgeweiteten Schichten mit 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane, TCNQ) umgesetzt, dann Ultraschall ausgesetzt und zentrifugiert^[120c] und das entstandene sulfonierte Graphenoxid mit Hydrazin reduziert.^[129d] Auch das so erhaltene Graphen ist wasserlöslich. Graphen, das mit TCNQ-Anionen stabilisiert wurde, ist ebenfalls in DMF und Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich (Abbildung 35). Die Hydrierung der Basalebene von Graphen gelang mit Wasserstoffatomen, die sich in situ bei der elektroneninduzierten Dissoziation von Hydrosilsesquioxan bildeten.^[121] Nach Raman-spektroskopischen Befunden sind Graphen-Monoschichten reaktiver als Doppelschichten; was

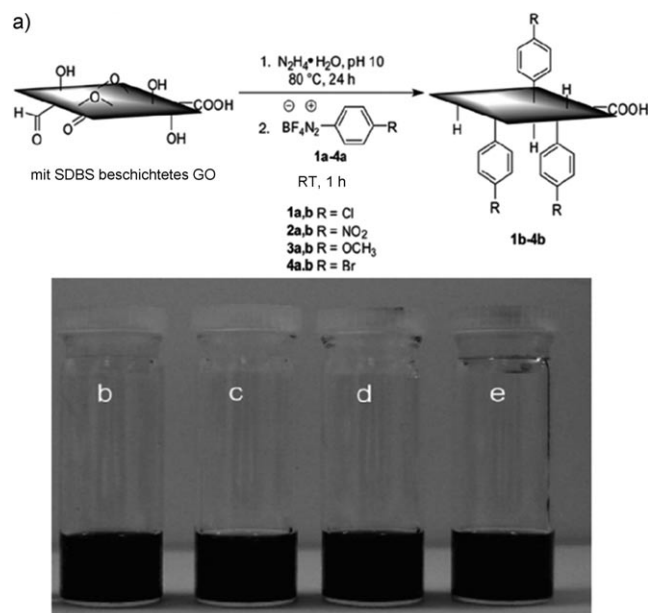


Abbildung 34. a) Reduktion von mit SDBS (Natriumdodecylbenzolsulfonat) beschichtetem Graphitoxid. Intermediär entsteht mit SDBS beschichtetes CCG (chemisch modifiziertes Graphen), das dann mit Diazoniumsalzen umgesetzt wird. b–e) Aufnahmen der überstehenden DMF-Lösung aus den Reaktionen mit b) **4b**, c) **1b**, d) **2b** und e) **3b** nach Zentrifugieren (15 min bei 3200 rpm, aus Lit. [119]).

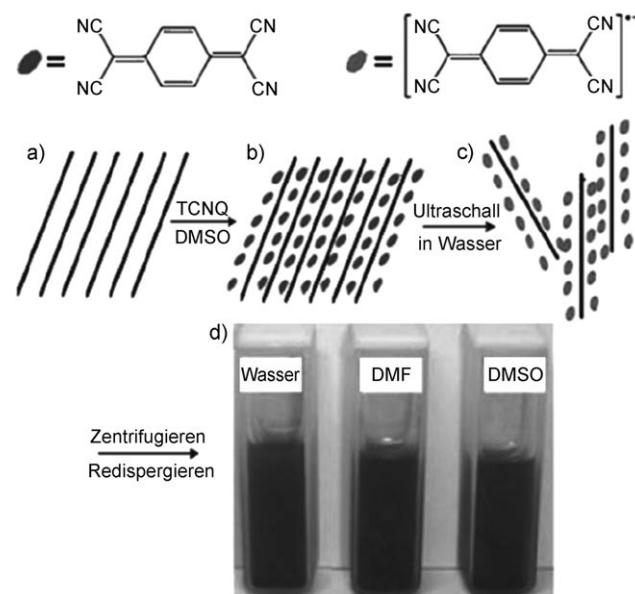


Abbildung 35. Herstellung wässriger Graphen-Dispersionen, die mit dem TCNQ-Anion stabilisiert sind: a) Expandierter Graphit; b) Graphit-TCNQ-Einlagerungsverbindung (unter Mitwirkung von DMSO); c) Mit TCNQ-Anionen stabilisiertes Graphen in Wasser nach Ultraschalleinwirkung. d) Aufnahmen von Graphenen mit adsorbierten TCNQ-Anionen in Wasser, DMF und DMSO (aus Lit. [120b]).

durch eine raschere Hydrierung der Monoschichten bestätigt wird (Abbildung 36). Funktionalisierte Graphit-Plättchen aus 6–23 Graphenschichten entstanden bei der reduktiven Alkylierung von fluoriertem Graphit. Die Plättchen sind in CHCl_3 ,

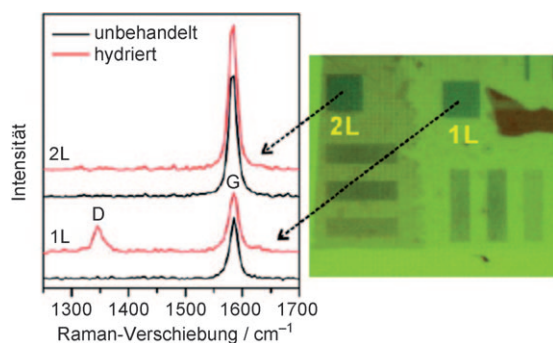


Abbildung 36. Mikroskopische Aufnahme einer Graphenprobe mit Mono- und Doppelschichten, die mit einem Elektronenstrahl strukturiert wurde, und Raman-Spektren der beiden markierten Areale vor und nach der Hydrierung (aus Lit. [121]).

CH_2Cl_2 , DMF, DMSO und Benzol löslich.^[122] Eine schichtweise Abtragung von Graphitoxid, das zuvor mit Isocyanaten umgesetzt wurde, lieferte funktionalisierte Graphenoxid-Plättchen, die in polaren aprotischen Lösungsmitteln löslich sind.^[123] Die Derivatisierung von Graphen gelang auch durch Funktionalisierung mit einem Porphyrin,^[124a] mit einer ionischen Flüssigkeit^[124b] und elektrochemisch. Nanographit, der Dodecylgruppen enthält und in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist, wurde ausgehend von Kaliumgraphit erhalten.^[124d] Nach Moleküldynamiksimulationen lagern sich reine Graphenschichten in unpolaren Medien zusammen, während Graphene, die an den Kanten mit niedermolekularen, verzweigten Alkylgruppen funktionalisiert sind, stabile Dispersionen liefern.^[125]

Mit Nickel-Nanopartikeln als „Messer“ lässt sich Graphen schneiden, indem die Graphenschichten lokal katalytisch hydriert werden.^[126] Dabei entstehen spezifisch Graphenstücke mit Zick-Zack-förmigen oder sesselförmigen Kanten (Abbildung 37).

7. Beschichtung mit Metall- und Metalloxid-Nanopartikeln

Kohlenstoff-Nanoröhren, die mit Metall-Nanopartikeln beschichtet sind, sollten nützlich für die Katalyse, Nanoelektronik, Optik und Nanobiotechnologie sein.^[114] Auch Graphen kann mit Gold- und Platin-Nanopartikeln beschichtet werden.^[127] Dies gelingt in einem Schritt mit einer Polyol-Reduktion mit Chlorplatin säure, Silbernitrat oder Chlorgoldsäure als metallhaltigen Ausgangsstoffen.^[11d, 128] Bei der Beschichtung mit den Metallteilchen nimmt die Intensität der Raman-D-Bande zu, die der 2D-Bande ab. Das ist ein Resultat des Coulomb-Ladungstransfers von den Metall-Nanopartikeln. Mit Au-, Pt- und Pd-Nanopartikeln beschichtete Graphene sind auch in einem Wasser/Ethylenglycol-Gemisch aus Graphenoxid erhalten worden.^[129] Auf Graphenoxid-Plättchen adsorbierte Metall-Nanopartikel sind an der katalytischen Reduktion von Graphenoxid mit Ethylenglycol beteiligt. Kupfer-Nanopartikel sind in reduzierend wirkenden Flammen mit Graphen-Schutzschichten beschichtet worden.^[130] Das Produkt ist an der Luft stabil und

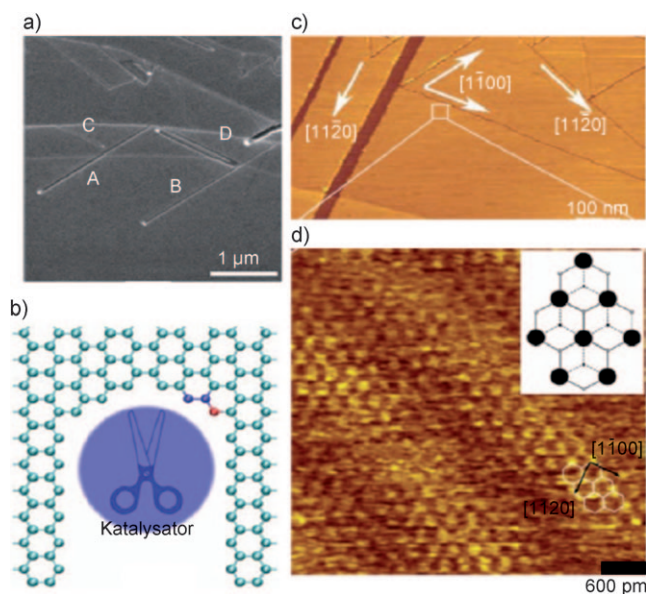


Abbildung 37. a) Rasterelektronisch hergestellte Nanoschnitte in Graphen. Die Schnitte beginnen an Stufen, die Nanopartikel werden am Ende der Furchen abgelagert. b) Monte-Carlo-Simulation der Bildung eines Kanals mit Zick-Zack-Kanten. c) Rastertunnelmikroskopische Aufnahme von Nanoschnitten in unterschiedlichen Richtungen. d) Aufnahme mit atomarer Auflösung, die die kristallographische Orientierung von Graphen erkennen lässt. Einschub: Kristallstruktur von Graphit (aus Lit. [126]).

wurde als Ersatzstoff für Silber und Gold in preiswerten, per Tintenstrahldruck bedruckbaren elektronischen Bauelementen eingesetzt. Auf Graphen abgeschiedene Platin-Nanopartikel verhindern die Aggregation der Graphenschichten bei der Reduktion von Graphenoxid.^[131]

Graphene mit mehreren Schichten können mit thermisch aktivierten Metall-Nanopartikeln entlang kristallographischer Achsen geätzt werden. Dieses Verfahren kann für den Bau integrierter Schaltkreise nützlich sein.^[132]

Gleichmäßige ultradünne Al_2O_3 -Schichten können auf Graphenen, die nichtkovalent mit Carboxylat-substituiertem Pyren funktionalisiert sind, abgeschieden werden (Abbildung 38).^[133] Co_3O_4 -Nanopartikel wurden auf abgespaltenen Graphitoxid-Plättchen abgeschieden, indem eine Mischung aus den Plättchen und Cobaltnitrat hexahydrat in n-Hexanol gerührt und dann erhitzt wurde.^[134a] TiO_2 -Graphen-Nanokomposite entstehen bei der photokatalytischen Reduktion von Graphitoxid.^[134b]

8. Eigenschaften

8.1. Magnetische Eigenschaften

Über den Magnetismus Kohlenstoff-haltiger Proben mit sp^2 -hybridisierten C-Atomen besteht wegen einer möglichen Kontamination mit magnetischen Verunreinigungen noch keine Klarheit. Die Struktur und die elektronischen Eigenschaften von Nanographit-Partikeln und -Bändern sind im Hinblick auf die Bedeutung von Kantenzuständen von einigen Arbeitsgruppen untersucht worden.^[49, 135–137] Nanogra-

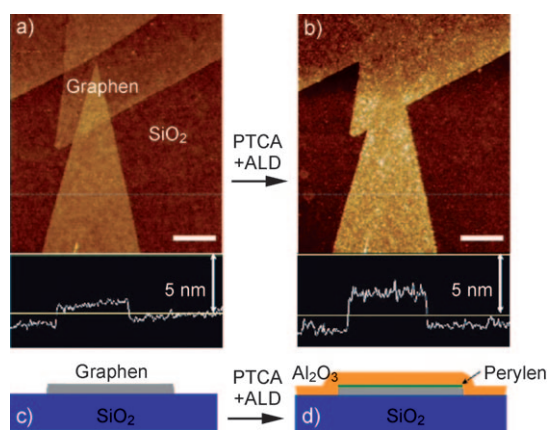


Abbildung 38. AFM-Aufnahmen von Graphen auf SiO₂ a) vor und b) nach der Abscheidung atomarer Schichten von Al₂O₃ (atomic layer deposition, ALD). Das Höhenprofil belegt die Zunahme der Dicke der dreieckigen Graphenschicht von 1,6 nm auf 3 nm; Schema von Graphen auf SiO₂ c) vor und d) nach der ALD-Beschichtung. Die Balkenlänge beträgt 500 nm (aus Lit. [133]). PTCA = 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure.

phit-Partikel sind paramagnetisch, daneben treten magnetische Phänomene wie Spin-Glas-Verhalten und magnetische Übergänge auf.^[49,136,137] Für hydrierten Nanographit wurde die spontane Entstehung von Magnetismus vorhergesagt.^[138] Enoki et al. fassten die magnetischen Eigenschaften von Nanographit und Nanographen zusammen.^[139–141] Ihre Kernaussage ist, dass Kantenzustände und adsorbierte oder eingelagerte Stoffe die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussen. Auf Graphen adsorbierte Stoffe können reversible Low-Spin-/High-Spin-Übergänge hervorrufen, deren Ausmaß von der Art des Adsorbats abhängt. Nach Meinung dieser Autoren können die Eigenschaften von Nanographit durch Schnitte in bestimmten Richtungen gesteuert werden. In theoretischen Untersuchungen wurde ein ferromagnetisch geordneter Grundzustand an den Zick-Zack-Kanten nachgewiesen. Ferner wurde deutlich, wie wichtig die Kristallstruktur ist, und es wurden Hinweise auf ein halbmimetisches Verhalten von Graphen erhalten.^[142] Nach Vorhersagen sind Zick-Zack-Kanten, die mehr als drei bis vier Wiederholungssequenzen lang sind, unabhängig von der Gestalt ihrer Kanten (regelmäßig oder unregelmäßig) magnetisch.^[143a] Durch Stapelfehler und andere Defekte kann Graphen ferro- oder antiferromagnetisch werden.^[143b] Nach einer geometrischen Regel führen parallel ausgerichtete Spins zu Ferromagnetismus, antiparallel ausgerichtete zu Antiferromagnetismus.^[144] Kürzlich wurde über den Ferromagnetismus von Graphen bei Raumtemperatur berichtet, als Ursache werden Defekte angesehen.^[145] Enoki et al.^[146] wiesen den Einfluss einer Adsorption von Sauerstoff auf den magnetischen Widerstand von Nanographit nach.

Wir haben die magnetischen Eigenschaften von Graphen-Mehrschichten die durch Abtragung von Graphitoxid (EG-Graphen), aus Nanodiamanten (DG-Graphen) und durch die Verdampfung von Graphit in einer Bogenentladung (HG-Graphen) erhalten wurden, miteinander verglichen.^[147] In Abbildung 39 ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der drei Proben dargestellt. Ähnlich

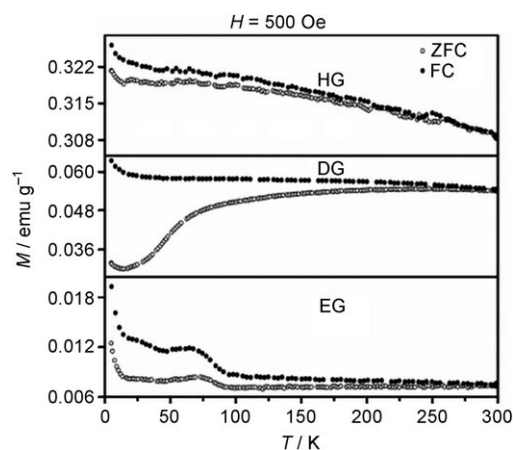


Abbildung 39. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments von EG-, DG- und HG-Graphen bei einer Feldstärke von 500 Oe (aus Lit. [147]). FC: mit Feldkühlung, ZFC: ohne Feldkühlung.

wie aktivierte Kohlenstoff-Fasern weisen die Graphene Curie-Weiss-artiges Verhalten auf, die Weiss-Temperatur ist negativ. Bei niedrigen Feldstärken weichen die Daten von Experimenten mit Feldkühlung (field cooled, FC) deutlich von denen ohne Feldkühlung (zero field-cooled, ZFC) ab, bei hohen Feldstärken verschwindet diese Abweichung. Ferner tritt bei 300 K eine magnetische Hysterese auf. Die Hysteresekurven der drei Proben sind in Abbildung 40 wiedergegeben. Die Magnetisierung nimmt bei der Adsorption von Stoffen mit Elektronendonorumvermögen merklich ab. Die Magnetisierung und die Weiss-Temperatur sind bei HG-Graphen, das die kleinste Zahl an Schichten aufweist, am höchsten. Zudem hat HG-Graphen die kleinste Oberfläche, was den Einfluss von Kantenzuständen und/oder Defekten erkennen lässt. Die Suszeptibilitätsdaten zeigen keine Anzeichen einer Frequenzabhängigkeit, ein Spin-Glas-Verhalten ist bei diesen Graphenproben daher ausgeschlossen. In Graphen scheinen ferromagnetische und antiferromagnetische Wechselwirkungen nebeneinander aufzutreten, wobei die ferromagnetischen Cluster mit zunehmender Magnetfeldstärke wachsen. Offensichtlich sind noch genauere Untersuchungen gut charakterisierter Graphen-Proben erforderlich, um die Anwesenheit magnetischer Verunreinigungen völlig

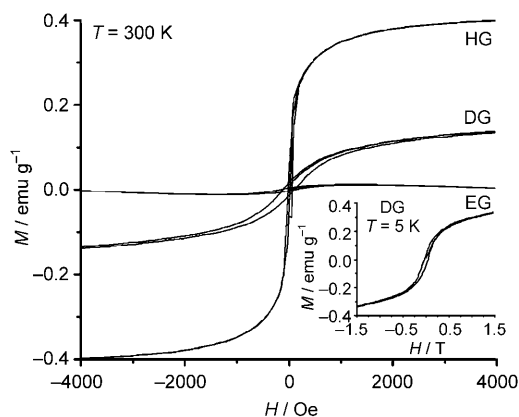


Abbildung 40. Hystereseschleifen von EG-, DG- und HG-Graphen bei 300 K (M Magnetisierung, H Feldstärke). Einschub: Hystereseschleife von DG-Graphen bei 5 K (aus Lit. [147]).

ausschließen zu können, die die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Graphen beeinflussen.

8.2. Elektrische und elektrochemische Eigenschaften

Graphen-Mehrfachschichten und Nanographit-Partikel sind Halbleiter oder Isolatoren, deren spezifischer Widerstand sich im Bereich von 100–300 K kaum ändert. Der Widerstand nimmt unterhalb von 50 K stark zu, während er bei starkem Erhitzen merklich sinkt. Graphen-Nanobänder, die durch Abtragung von Graphit erhalten wurden, weisen Halbleiter-Eigenschaften auf, obwohl für Graphen-Nanobänder halbmimetisches Verhalten vorhergesagt wurde. Dieses Verhalten sollten Graphenproben aufweisen, an die parallel zur Graphenebene und über Zick-Zack-Kanten hinweg homogene elektrische Felder angelegt wurden.^[142d] Aus Graphitoxid hergestellte Graphen-Plättchen verhalten sich wie FETs, selbst wenn die Proben Defekte aufweisen.^[29a,14a] Die Mobilität der Elektronen und Löcher liegt in der Größenordnung von $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[148,149] FETs mit einem An-Aus-Verhältnis von 10^7 bei Raumtemperatur sind aus Nanobändern hergestellt worden.^[150] Die Eigenschaften der weniger als 10 nm breiten FETs ähneln denen von Kohlenstoff-Nanoröhren.^[151] Die Sättigungsgeschwindigkeit von FETs aus Graphen hängt wegen der Streuung von Grenzflächenphononen in der SiO_2 -Schicht von der Ladungsträgerkonzentration ab.^[152] Die elektrostatische Modulation führt zu einem Leitwert von bis zu $150 \mu\text{S} \mu\text{m}^{-1}$.^[152]

Dünne, transparente, leitfähige Graphen-Filme wurden durch die thermische Reduktion von Graphitoxid hergestellt.^[153] Diese Filme ähneln in ihren elektronischen und strukturellen Eigenschaften HOPG. Bei der Reaktion von Graphen mit atomarem Wasserstoff wird aus Graphen ein Isolator.^[154] Die Reaktion ist reversibel, nach dem Tempern weist Graphen wieder die anfänglichen Eigenschaften auf.

Die optische Leitfähigkeit von Graphenschichten auf einem Kieselsäure-Substrat wurde mit Strahlung mit einer Energie von 0.2–1.2 eV gemessen. Die Ergebnisse lassen sich mit masselosen, nicht miteinander in Wechselwirkung stehenden Dirac-Fermionen erklären.^[155] Der magnetische Widerstand von Graphen-Nanobändern scheint groß zu sein, was den Bau von Spinventilelementen ermöglichen könnte.^[156] Die thermische Leitfähigkeit von Graphen bei Raumtemperatur wurde kürzlich mit einem berührungslosen optischen Verfahren gemessen, sie erreicht Werte von bis zu $(5.30 \pm 0.48) \times 10^3 \text{ W mK}^{-1}$.^[157]

Über einen supraleitenden Graphen-Transistor wurde berichtet.^[158] Obwohl Graphen selbst nicht supraleitend ist, treten wegen des Josephson-Effekts über kurze Entfernungen Supraströme auf, wenn das Material zwischen supraleitende Elektroden gebracht wird. Mit Nichtgleichgewichts-Green-Funktionen wurde die Transmission von Supraleiter/Graphen/Supraleiter-Kontakten theoretisch untersucht.^[159] Bei zwischen Graphen-Plättchen eingelagerten Palladium-Plättchen tritt bei Temperaturen unterhalb von etwa 3.6 K in den Pd-Plättchen Supraleitfähigkeit auf.^[160]

Die elektrochemischen Eigenschaften von EG-, DG- und CG-Graphen (siehe oben) wurden in Redoxreaktionen mit

Kaliumferrocyanid untersucht. EG-Graphen verhielt sich dabei ähnlich wie die Basalebene in Graphit, DG- und CG-Graphen reagierten geringfügig schneller.^[47,1d] Vivekchand et al.^[161] erforschten den Einsatz unterschiedlicher Graphene als Elektrodenmaterial für elektrochemische Superkondensatoren mit Schwefelsäure und der ionischen Flüssigkeit *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethansulfonyl)imid ($\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$) als Elektrolyten.^[161,1d] EG- und DG-Graphen weisen in Schwefelsäure hohe spezifische Kapazitäten von bis zu 117 bzw. 35 F g^{-1} auf. Die voltammetrische Charakteristik eines Kondensators aus Graphen-Elektroden (je 5 mg) in 1 M wässriger H_2SO_4 ist in Abbildung 41 a und b wiedergegeben. Durch Einsatz der ionischen Flüssigkeit

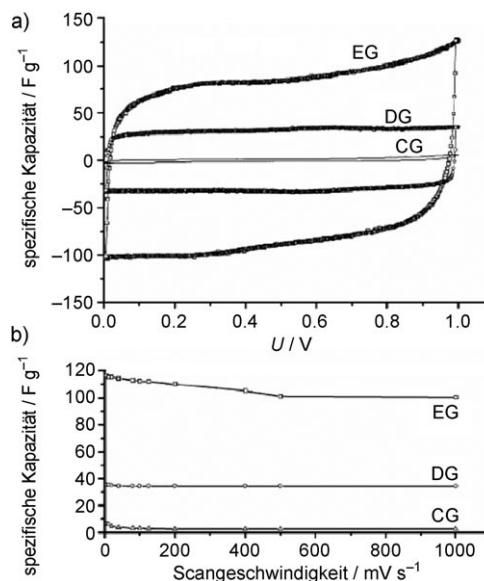


Abbildung 41. a) Strom-Spannungs-Charakteristik von Kondensatoren mit EG-, DG- und CG-Graphen-Elektroden (jeweils 5 mg) bei einer Abtastgeschwindigkeit von 100 mV s^{-1} in 1 M wässriger H_2SO_4 und b) spezifische Kapazität als Funktion der Abtastgeschwindigkeit (aus Lit. [161]).

können Betriebsspannungen von bis zu 3.5 V gewählt werden (statt 1 V wie bei wässriger H_2SO_4). Die spezifischen Kapazitäten von EG- und DG-Graphen betrugen 75 und 40 F g^{-1} . In Kugelmøhlen gemahlener Graphit mit großer Oberfläche wies in einem wässrigen Medium eine hohe spezifische Kapazität von $33 \mu\text{F cm}^{-2}$ auf. Dies könnte auf die große Oberfläche, Gitterdefekte und Sauerstoff-haltige funktionelle Gruppen zurückzuführen sein.^[162]

Auch Graphen-Derivate, die durch Reduktion von Graphenoxid mit Hydrazin erhalten wurden, wurden als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren untersucht.^[163] Graphen-Nanoplättchen haben eine hohe Speicherkapazität für Lithium von bis zu 540 mAh g^{-1} , die für Lithium-Sekundärbatterien interessant ist. Durch Einbau von Kohlenstoff-Nanoröhren und C_{60} kann dieser Wert auf bis zu 730 mAh g^{-1} bzw. 784 mAh g^{-1} gesteigert werden.^[164] Aus in Lösung verarbeitbarem Graphen als Elektronenakzeptor sind photovoltaische Bauelemente mit einer BHJ-Architektur (bulk hetero junction) hergestellt worden. Mit einem AM1.5G-

Strahler, der eine Sonnenstrahlung von 100 mW cm^{-2} simulierte, betrug der Wirkungsgrad 14 %.^[165] Wegen seiner Transparenz und Leitfähigkeit eignet sich Graphen für zahlreiche photonische Bauteile. So weisen Flüssigkristall-Bildschirme mit Elektroden aus Graphen exzellente Eigenschaften wie ein hohes Kontrastverhältnis auf.^[166] Mit einem Bottom-up-Ansatz wurden leitfähige Graphenfilme für Solarzellen hergestellt,^[167a] und aus in Lösung verarbeitbarem Graphen wurden Polymer-haltige Photozellen erhalten.^[167b]

8.3. Oberflächen- und Sensoreigenschaften

Für Graphen-Monoschichten wurde eine große spezifische Oberfläche von $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vorhergesagt.^[168] Die Oberfläche von Graphen-Mehrfachschichten ist mit dem Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Verfahren gemessen worden, sie betrug $270\text{--}1550 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und erreicht damit fast den Wert von Graphen-Monoschichten.

Auch die Wasserstoffaufnahme von Graphen ist untersucht worden.^[169] Abbildung 42a enthält die Adsorptions- und Desorptionskurven von EG-Graphen für H_2 . Bei einem

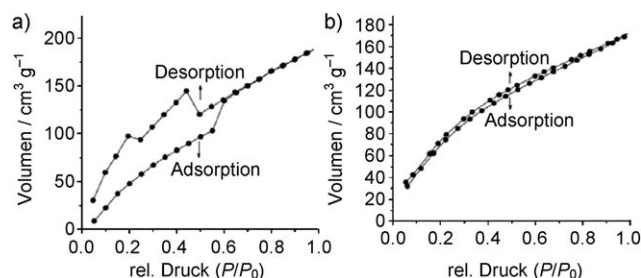


Abbildung 42. a) Isothermen für die Adsorption und Desorption von H_2 an EG-Graphen bei 1 atm und 77 K. b) Isothermen für die Adsorption und Desorption von CO_2 an EG-Graphen bei 1 atm und 195 K (aus Lit. [169]).

H_2 -Druck von 1 atm und einer Temperatur von 77 K adsorbieren DG-, EG- und HG-Graphen 1.2, 1.7 bzw. 1.0 Gew.-% H_2 . Bei 100 bar und 300 K nahmen die Proben mehr Wasserstoff auf, nämlich 2.5 (DG), 3.1 (EG) und 2.0 Gew.-% (HG). Die Adsorption verläuft vollständig reversibel und ist vergleichbar mit der von Kohlenstoff-Nanoröhren^[170] und porösen Gerüstmaterialien.^[180] Die Wasserstoffaufnahme bei 1 atm und 77 K ist proportional zur Größe der Oberfläche. Eine Extrapolation der Geraden auf die Größe der Oberfläche von Graphen-Monoschichten liefert für die H_2 -Aufnahme einen Schätzwert von etwa 3 Gew.-% bei 1 atm und 77 K. Dies ist zwar wenig verglichen mit dem Zielwert des amerikanischen Department of Energy von 6.0 Gew.-%, eine deutliche Steigerung sollte aber mit Proben mit geringerer Schichtenzahl und größerer Oberfläche möglich sein. Monoschichten könnten bei 100 atm und 300 K bis zu 5–6 Gew.-% H_2 adsorbieren. Nach First-Principles-Rechnungen sind die H_2 -Moleküle abwechselnd parallel und senkrecht zur Graphenoberfläche ausgerichtet, und es können bis zu 7.7 Gew.-% H_2 adsorbiert werden.^[169]

Graphen-Mehrfachschichten nehmen bei 1 atm und 195 K bis zu etwa 35 Gew.-% CO_2 auf. In Abbildung 42b sind die Adsorptions- und Desorptionskurven von EG-Graphen für CO_2 wiedergegeben. In First-Principles-Rechnungen wurde nachgewiesen, dass die CO_2 -Moleküle abwechselnd parallel zu den sechsgliedrigen Ringen ausgerichtet sind und Graphen-Monoschichten maximal 37.9 Gew.-% CO_2 adsorbieren.^[169] Mit dem gleichen Verfahren wurde die Adsorption anderer Gase (CO , NO , NO_2 , O_2 , N_2 und NH_3) auf Graphen-Nanobändern untersucht.^[172,110] NH_3 verändert die Leitfähigkeit der Nanobänder, die anderen Gase beeinflussen Graphen nur wenig. Dies könnte zum Nachweis von NH_3 in Gasgemischen genutzt werden.^[171]

Die Eignung von Graphen für Gas-Sensoren ist von einigen Arbeitsgruppen untersucht worden. Zum Beispiel sind mit mechanisch abgetragenen Graphenflocken einzelne NO_2 -Moleküle nachweisbar.^[173] Anhand theoretischer Studien ermittelten Rangel et al.^[174] die Eignung von Graphen als Einzelmolekülsensor. Über die hohe Empfindlichkeit von reduziertem Graphenoxid, mit dem chemische Kampf- sowie Explosivstoffe im ppb-Bereich nachgewiesen wurden, ist berichtet worden.^[175] Durch eine präzise Steuerung des Reduktionsvorgangs können das Responseverhalten und die Erholungsphase gezielt eingestellt werden. Auch die Empfindlichkeit für den Nachweis von NO_2 , NH_3 und Dinitrotoluol mit Graphen-Derivaten ist untersucht worden.^[176] Mechanistisch beruht die Responsereaktion hauptsächlich auf einem Charge-Transfer-Prozess, der Einfluss der elektrischen Kontakte ist gering. Nach DFT-Rechnungen chemisorbiert Al-dotiertes Graphen CO unter Bildung von Al-CO-Bindungen stark. Aluminium-dotiertes Graphen sollte sich daher als Sensor für CO eignen.^[177] Ghosh et al.^[178] untersuchten die Sensoreigenschaften dicker Filme aus Graphen-Mehrfachschichten für NO_2 , H_2O und aliphatische Alkohole. Die Empfindlichkeit für NO_2 und H_2O ist hoch, sie wird durch eine Dotierung mit Bor oder Stickstoff beeinflusst. Graphen-Derivate wurden in der Bioelektronik als Sensorelemente auf mikrobieller und molekularer Ebene eingesetzt.^[179] Sie können als Schnittstelle zur Erkennung einzelner Bakterien dienen, zudem als markerfreier, reversibler DNA-Detektor und als Polaritäts-spezifischer molekularer Transistor zur Protein/DNA-Adsorption. Auch der Einsatz von auf LiTaO_3 -Substraten abgeschiedenen Graphen-Plättchen als Gas-Sensoren wurde untersucht.^[180] Graphen-Monoschichten können ferner als Massensensor und Detektor für atomare Stäube verwendet werden,^[181] und auch über den Einsatz als Glucosesensor für Glucose wurde berichtet.^[182a,b] FETs aus epitaktischem Graphen, bei denen eine Lösung das Gate bildet, eignen sich als pH-Sensoren.^[182c]

8.4. Bindung von DNA-Nucleinbasen und Nucleosiden

Varghese et al.^[183] untersuchten die Wechselwirkung von Graphen mit DNA-Nucleobasen und Nucleosiden durch isothermische kalorimetrische Titration. Die Wechselwirkungsenergien der Nucleobasen nehmen in wässriger Lösung in der Reihe Guanin(G) > Adenin(A) > Cytosin(C) \approx Thymin(T) ab. Bei den Nucleosiden gibt es den gleichen

Trend, und die Wechselwirkungsenergien der Paare A–T und G–C liegen zwischen denen der Nucleobasen. Theoretische Studien unter Berücksichtigung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der Solvationsenergie lieferten die Reihenfolge $G > A \approx T > C$.

9. Polymerkomposite

Einige wichtige Beiträge über Graphen-Polymer-Komposite wurden bereits veröffentlicht. So publizierten Jang et al. eine kurze Übersicht über die Verarbeitung von Nanographen-Plättchen zu Kompositen.^[184a] Polyacrylnitril-Nanofasern wurden mit Graphit-Nanoblättchen verstärkt, die Produkte wiesen verbesserte mechanische Eigenschaften auf.^[184b] Hansma et al.^[185] kombinierten Klebstoffe und Stoffe mit hoher Festigkeit wie Graphen und Kohlenstoff-Nanoröhren zu starken, leichten und widerstandsfähigen Materialien. Ramanathan et al.^[186] fanden, dass die Glasübergangstemperatur (T_g) von Poly(acrylnitril) um über 40 °C steigt, wenn 1 Gew.-% an funktionalisierten Graphen-Plättchen beigemischt wird. Die Glasübergangstemperatur von Poly(methylmethacrylat) (PMMA) steigt durch den Zusatz von nur 0.05 Gew.-% Graphen um fast 30 °C. Bei einer Beimischung von ca. 1 Gew.-% Graphen zu PMMA nimmt der Elastizitätsmodul um 80 % und die Reißfestigkeit um 20 % zu. Von allen Nanofüllstoffen liefern funktionalisierte Graphen-Monoschichten nach einer vergleichenden Untersuchung von Ramanathan et al. die besten Ergebnisse. Das et al.^[187] untersuchten die mechanischen Eigenschaften von Polyvinylalkohol(PVA)- und PMMA-Kompositen, die durch Graphen-Mehrfachschichten verstärkt wurden, mit der Nanoindentations-Technik. Bei einem Zusatz von 0.6 Gew.-% Graphen nehmen Elastizitätsmodul und Härte deutlich zu (Abbildung 43), und auch die Kristallinität von PVA steigt. Diese verbesserten Eigenschaften wurden auf die gute mechanische Wechselwirkung zwischen Polymer und Graphen und dem damit verbundenen besseren Lastverlagerung zwischen Matrix und Faser zurückgeführt.

Komposite aus Graphen-Mehrfachschichten und Epoxidharz weisen interessante Eigenschaften auf. Sie eignen sich z. B. zur Herstellung von thermischen Kontaktmaterialien für die Elektronik.^[188] Durch die Beimischung von etwa

25 Vol.-% Graphen zur Epoxidharzmatrix steigt die thermische Leitfähigkeit um mehr als 3000 %. Diese Zunahme ist höher als bei konventionellen Füllstoffen, die diesen Wert erst bei einem Gehalt von ca. 70 Vol.-% erreichen. Durch die chemische Kupplung von Graphenoxid und Pyrrolidinfulleren wurde ein Graphen- C_{60} -Hybridmaterial erhalten.^[189] Membranen aus Graphen mit einem Durchmesser von 100 µm wurden ebenfalls hergestellt,^[190] diese sind sehr steif und belastbar. Die Elastizität von Graphen-Monoschichten wurde in einer Simulation untersucht.^[191] Zwischen die Graphen-Plättchen wurden Metall-Nanopartikel eingelagert, um den Kontakt zwischen den Partikeln und der Polymermatrix zu verbessern.^[192]

Transparente, elektrisch leitfähige Filme aus Graphen-Kieselsäure-Kompositen wurden mit einem einfachen Sol-Gel-Verfahren erhalten. Dabei wurden Graphenoxid-Plättchen in ein Kieselsäuresol eingebracht und die Mischung dann durch Spin-Coating aufgetragen, chemisch reduziert und thermisch ausgehärtet.^[193] Polystyrol-Graphen-Komposite weisen eine Filterschwelle von 0.1 V % für die elektrische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur auf, die Leitfähigkeit beträgt 0.1 Sm^{-1} bei einer Spannung von nur 1 V %.^[55] Elektrisch leitendes Graphenpapier ist nicht nur biokompatibel, sondern auch mechanisch sehr belastbar.^[194] Induziert durch einen gerichteten Fluss entsteht das Papier aus einer Dispersion von Graphen-Plättchen.

10. Ausblick

Wir haben in diesem Aufsatz die wichtigsten Aspekte in der Chemie von Graphen erörtert, die in den letzten zwei bis drei Jahren untersucht wurden. Zahlreiche Probleme sind noch ungelöst, vor allem die Synthese von Graphenen mit festgelegter Schichtenzahl im Großmaßstab. Die Synthesvorschriften müssen noch präzisiert werden, und auch genaue Verfahren zur Charakterisierung von Graphenen unterschiedlicher Schichtenzahl werden benötigt. Viele Eigenschaften von Graphen, wie der Magnetismus, werden noch nicht vollständig verstanden. Vor der Messung des Magnetismus von Graphenproben muss sichergestellt sein, dass nicht einmal Spuren magnetischer Verunreinigungen enthalten sind. Der Einfluss der Schichtenzahl auf die Eigenschaften von Graphen muss ebenfalls näher untersucht werden.

Es gibt etliche Perspektive für die Anwendung von Graphen, z. B. in Sensoren, Transistoren und Solarzellen. So sollte z. B. die große Empfindlichkeit der elektronischen Struktur von Graphen gegenüber einer Dotierung für bestimmte Anwendungen nützlich sein. Interessant könnten auch die mechanischen Eigenschaften von Graphen-Polymer-Kompositen mit anderen Additiven wie Kohlenstoff-Nanoröhren sein. Die toxikologischen Eigenschaften von Graphenen müssen noch untersucht werden. Modifizierte Graphene (z. B. solche, bei denen zahlreiche C-Atome gegen Bor oder Silicium ausgetauscht wurden) sowie anorganische Graphene aus Stoffen mit Schichtstruktur wie MoS_2 sind sicher lohnende Forschungsziele.

Interessant ist die Frage, ob Silicen existiert, eine Monoschicht aus wabenartig angeordneten Siliciumatomen. Silicen

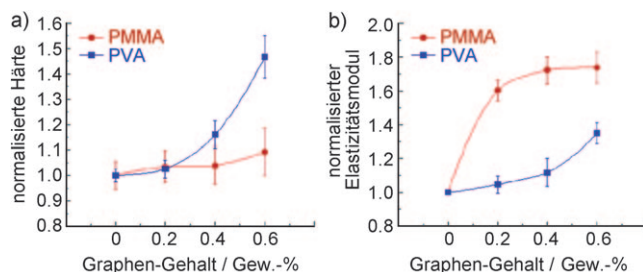


Abbildung 43. a) Normalisierte Härte H und b) normalisierter Elastizitätsmodul E als Funktion des Graphen-Gehalts von PVA- und PMMA-Kompositen (die Werte von reinem PMMA und PVA sind $E_{\text{PMMA}} = 2.1 \text{ GPa}$, $H_{\text{PMMA}} = 140 \text{ MPa}$, $E_{\text{PVA}} = 0.65 \text{ GPa}$ und $H_{\text{PVA}} = 38 \text{ MPa}$) (aus Lit. [187]).

sollte faszinierende neuartige physikalische Phänomene aufweisen und sich hervorragend für Anwendungen in der Nanoelektronik eignen, die sich gut mit der aktuellen Silicium-Mikrotechnologie kombinieren ließen. Kara et al.^[195] berichteten vor kurzem über das erfolgreiche epitaktische Wachstum von Silicen-Streifen, die sich selbstorganisiert parallel auf der anisotropen (110)-Fläche von Silber anordneten. Dieses Ergebnis konnte von anderen Arbeitsgruppen noch nicht reproduziert werden. Aus den Befunden quantenchemischer Rechnungen schloss Sheka^[196] in der Zwischenzeit, Silicen existiere nicht. Diese Frage bleibt also vorläufig spannend.

Eingegangen am 27. März 2009

Online veröffentlicht am 22. September 2009

Übersetzt von Dr. Jürgen Eckwert, Seeheim-Jugenheim

- [1] a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183; b) D. Li, R. B. Kaner, *Science* **2008**, *320*, 1170; c) M. I. Katsnelson, *Mater. Today* **2007**, *10*, 20; d) C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2457.
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **2005**, *438*, 197.
- [3] Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, *438*, 201.
- [4] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, A. K. Geim, *Science* **2007**, *315*, 1379.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **2004**, *306*, 666.
- [6] M. Y. Han, B. Oezylmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805.
- [7] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385.
- [8] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.
- [9] a) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451; b) P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063124.
- [10] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini, F. Beltram, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2707.
- [11] E. Stolyarova, R. K. Taeg, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen, G. W. Flynn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 9209.
- [12] a) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60; b) J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582.
- [13] a) A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P. C. Eklund, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2667; b) A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
- [14] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [15] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. A. Cancado, A. Jorio, R. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1276.
- [16] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 238.
- [17] K. A. Ritter, J. L. Lyding, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 015704.
- [18] A. N. Sidorov, M. M. Yazdanpanah, R. Jalilian, P. J. Ouseph, R. W. Cohn, G. U. Sumanasekera, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 135301.
- [19] E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, A. Lanzara, *J. Phys. Chem. Solids* **2006**, *67*, 2172.
- [20] a) C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 245403; b) K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber, T. Seyller, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203; c) K. Kim, H. Lee, J. Choi, H. K. Lee, T. Kang, B. Kim, S. Kim, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 225017.
- [21] a) M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611; b) X. Lu, M. Yu, H. Huang, R. S. Ruoff, *Nanotechnology* **1999**, *10*, 269.
- [22] A. G. Cano-Marquez, F. J. Rodríguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-Gonzalez, F. Tristan-Lopez, D. Ramirez-Gonzalez, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, Y. I. Vega-Cantu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1527.
- [23] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 30.
- [24] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563.
- [25] C. Vallés, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, A. Penicaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15802.
- [26] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.
- [27] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538.
- [28] a) S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velmakanni, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1593; b) D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. D. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101.
- [29] a) V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, R. B. Kaner, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 25; b) H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535; c) M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. H. -Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396.
- [30] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Langmuir* **2008**, *24*, 10560.
- [31] A. Dato, V. Radmilovic, Z. Lee, J. Phillips, M. Frenklach, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2012.
- [32] G. D. Yuan, W. J. Zhang, Y. Yang, Y. B. Tang, Y. Q. Li, J. X. Wang, X. M. Meng, Z. B. He, C. M. L. Wu, I. Bello, C. S. Lee, S. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467*, 361.
- [33] Z. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H. Cheng, *Carbon* **2009**, *47*, 493.
- [34] A. Reina, H. Son, L. Jiao, B. Fan, M. S. Dresselhaus, Z. F. Liu, J. Kong, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17741.
- [35] A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, A. A. Zolotukhin, *Carbon* **2007**, *45*, 2017.
- [36] a) K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4257; b) Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, B. Yu, C. Jiang, H.-M. Cheng, *ACS Nano* **2009**, *3*, 411.
- [37] X. K. Wang, X. W. Lin, M. Mesleh, M. F. Jarrold, V. P. Dravid, J. B. Ketterson, R. P. H. Chang, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1977.
- [38] X. K. Wang, X. W. Lin, V. P. Dravid, J. B. Ketterson, R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2430.

- [39] R. Seshadri, A. Govindaraj, H. N. Aiyer, R. Sen, G. N. Subbanna, A. R. Raju, C. N. R. Rao, *Curr. Sci.* **1994**, 66, 839.
- [40] A. Malesev, R. Vitchev, K. Schouteden, A. Volodin, L. Zhang, G. V. Tendeloo, A. Vanhulsel, C. V. Haesendonck, *Nanotechnology* **2008**, 19, 305604.
- [41] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, 9, 30.
- [42] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2773.
- [43] N. G. Shang, P. Papakonstantinou, M. McMullan, M. Chu, A. Stamboulis, A. Potenza, S. S. Dhesi, H. Marchetto, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 3506.
- [44] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3394.
- [45] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5856.
- [46] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8192.
- [47] K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1517.
- [48] P. R. Somani, S. P. Somani, M. Umeno, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 430, 56.
- [49] O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa, S. Bandow, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 16387.
- [50] V. Huc, N. Bendiab, N. Rosman, T. Ebbesen, C. Delacour, V. Bouchiat, *Nanotechnology* **2008**, 19, 455601.
- [51] a) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. Ahn, P. Kim, J. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706; b) W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R. S. Ruoff, *Science* **2008**, 321, 1815; c) P. W. Sutter, J. Flege, E. A. Sutter, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 406; d) P. Yi, S. Dong-Xia, G. Hong-Jun, *Chin. Phys.* **2007**, 16, 3151; e) H. J. Räder, A. Rouhanipour, A. M. Talarico, V. Palermo, P. Samori, K. Müllen, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 276.
- [52] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2007**, 448, 457.
- [53] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481.
- [54] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 4490.
- [55] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nature* **2006**, 442, 282.
- [56] a) S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 155; b) S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, 45, 1558.
- [57] Y. Liang, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1679.
- [58] Siehe z. B.: R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, **1998**.
- [59] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109.
- [60] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 620.
- [61] P. Gosselin, A. Berard, H. Mohrbach, S. Ghosh, *Eur. Phys. J. C* **2009**, 59, 883.
- [62] E. McCann, V. I. Falko, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 086805.
- [63] H. Min, B. R. Sahu, S. K. Bannerji, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 155115.
- [64] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, 313, 951.
- [65] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, L. M. K. Vandersypen, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 151.
- [66] Z. Jiang, Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Solid State Commun.* **2007**, 143, 14.
- [67] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Falko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Ziang, F. Schedin, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 177.
- [68] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. Castro Neto, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 216802.
- [69] S. Reich, C. Thomsen, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2004**, 362, 2271.
- [70] J. A. Yan, W. Y. Ruan, M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 125401.
- [71] S. K. Saha, U. V. Waghmare, H. R. Krishnamurthy, A. K. Sood, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 165421.
- [72] a) S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 185503; b) O. Dubay, G. Kresse, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 035401.
- [73] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 035427.
- [74] M. Lazzeri, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 266407.
- [75] C. H. Park, F. Giustino, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nano Lett.* **2008**, 8, 4229.
- [76] A. H. Castro Neto, F. Guinea, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 045404.
- [77] J. Yan, W. Y. Ran, M. Y. Chou, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2009**, arXiv:0901.3086.
- [78] W. Kohn, *Phys. Rev. Lett.* **1959**, 2, 393.
- [79] D. M. Basko, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2009**, arXiv:0902.4345.
- [80] A. Das, B. Chakraborty, A. K. Sood, *Bull. Mater. Sci.* **2008**, 31, 579.
- [81] C. Casiraghi, S. Pisana, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 233108.
- [82] C. Stampfer, F. Molitor, D. Graf, K. Ensslin, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 241907.
- [83] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. X. Shen, *Nano Res.* **2008**, 1, 273.
- [84] C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5214.
- [85] A. K. Sood, R. Gupta, C. H. Munro, S. A. Asher in *Proceedings of the XVI International Conference on Raman Spectroscopy* (Hrsg.: A. M. Heyns), Wiley, Chichester, S. 62.
- [86] A. K. Sood, R. Gupta, S. A. Asher, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 4494.
- [87] a) D. M. Basko, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 081405; b) D. M. Basko, *Phys. Rev. B* **2008**, 78, 125418.
- [88] Y. You, Z. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 163112.
- [89] J. Rohrl, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 201918.
- [90] N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 101, 156801.
- [91] Z. H. Ni, W. Chen, X. F. Fan, J. L. Kuo, T. Yu, A. T. S. Wee, Z. X. Shen, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 115416.
- [92] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galiotis, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2008**, arXiv:0812.1538.
- [93] M. Huang, H. Yan, J. Hone, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2008**, arXiv:0812.225.
- [94] T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang, Z. X. Shen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12602.
- [95] Z. H. Ni, H. M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y. H. Wu, Z. X. Shen, *ACS Nano* **2008**, 2, 1033.
- [96] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, F. Mauri, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 198.
- [97] J. You, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 166802.

- [98] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. Marco Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, C. N. R. Rao, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 136803.
- [99] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, A. K. Sood, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 210.
- [100] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 124701.
- [101] S. K. Saha, U. V. Waghmare, H. R. Krishnamurthy, A. K. Sood, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 201401.
- [102] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, *76*, 104711.
- [103] J. Yan, E. A. Henriksen, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 136804.
- [104] L. M. Malard, D. C. Elias, E. S. Alves, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 257401.
- [105] A. Das, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. Pisana, A. K. Sood, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 155417.
- [106] B. Das, R. Voggu, C. S. Rout, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2008**, 5155.
- [107] R. Voggu, B. Das, C. S. Rout, C. N. R. Rao, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 472204.
- [108] A. K. Manna, S. K. Pati, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 855.
- [109] K. S. Subrahmanyam, R. Voggu, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *472*, 96.
- [110] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 125416.
- [111] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, *Microelectron. J.* **2009**, *40*, 860.
- [112] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 173.
- [113] L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2009**, DOI: 10.1002/adma.200901285.
- [114] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires (RSC Series on Nanoscience)*, Royal Society of Chemistry, London, **2006**.
- [115] *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments* (Hrsg.: C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, A. Müller), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [116] a) S. Niyogi, E. Bekyarova, M. I. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7720; b) E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336; c) K. A. Worsley, P. Ramesh, S. K. Mandal, S. Niyogi, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *445*, 51.
- [117] K. S. Subrahmanyam, A. Ghosh, A. Gomathi, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **2009**, *1*, 28.
- [118] Z. Liu, J. T. Robinson, X. Sun, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10876.
- [119] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201.
- [120] a) S. Park, J. An, R. D. Piner, I. Jung, D. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6592; b) R. Hao, W. Qian, L. Zhang, Y. Hou, *Chem. Commun.* **2008**, 6576; c) Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1679.
- [121] S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4597.
- [122] S. Chakraborty, W. Guo, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3134.
- [123] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2006**, *44*, 3342.
- [124] a) Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275; b) N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1518; c) R. S. Sundaram, C. Gomez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3050; d) S. Chakraborty, J. Chattopadhyay, W. Guo, W. E. Billups, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4486.
- [125] D. Konatham, A. Striolo, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4630.
- [126] L. Ci, Z. Xu, L. Wang, W. Gao, F. Ding, K. F. Kelly, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Res.* **2008**, *1*, 116.
- [127] R. Muszynski, B. Seger, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5263.
- [128] K. S. Subrahmanyam, MSc (Eng) Thesis, JNCASR, Bangalore, **2008**.
- [129] C. Xu, X. Wang, J. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19841.
- [130] N. A. Luechinger, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 445201.
- [131] Y. Si, E. T. Samulski, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6792.
- [132] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1912.
- [133] X. Wang, S. M. Tabakman, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8152.
- [134] a) C. Xu, X. Wang, J. Zhu, X. Yang, L. Lu, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5625; b) G. Williams, B. Serger, P. V. Kamat, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1487.
- [135] a) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954; b) K. A. Ritter, J. W. Lyding, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 235.
- [136] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki, M. Sigrist, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 8271.
- [137] T. Enoki, N. Kawatsu, Y. Shibayama, H. Sato, R. Kobori, S. Maruyama, K. Kaneko, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1311.
- [138] K. Kusakabe, M. Maruyama, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 092406.
- [139] T. Enoki, Y. Kobayashi, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3999.
- [140] T. Enoki, K. Takai, *Dalton Trans.* **2008**, 3773.
- [141] T. Enoki, Y. Kobayashi, K. Fukui, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *26*, 609.
- [142] a) H. Lee, N. Park, Y. Son, S. Han, J. Yu, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *398*, 207; b) K. Harigaya, *J. Phys. Condens. Matter* **2001**, *13*, 1295; c) V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2748; d) Y. W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nature* **2006**, *444*, 347.
- [143] a) S. Bhowmick, V. B. Shenoy, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 244717; b) O. V. Yazyev, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 037203.
- [144] D. Yu, E. M. Lupton, H. J. Gao, C. Zhang, F. Liu, *Nano Res.* **2008**, *1*, 497.
- [145] Y. Wang, Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang, Y. Chen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 220.
- [146] K. Takahara, K. Takai, T. Enoki, K. Sugihara, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 035442.
- [147] H. S. S. R. Matte, K. S. Subrahmanyam, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9982.
- [148] S. Wang, P.-J. Chia, L.-L. Chua, L.-H. Zhao, R.-Q. Png, S. Sivaramakrishnan, M. Zhou, R. G.-S. Goh, R. H. Friend, A. T.-S. Wee, P. K.-H. Ho, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3440.
- [149] a) G. Gu, S. Nie, R. M. Feenstra, R. P. Devaty, W. J. Choyke, W. K. Chan, M. G. Kane, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 253507; b) Z. Chen, Y. Lin, M. J. Rooks, P. Avouris, *Physica E* **2007**, *40*, 228.
- [150] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, *319*, 1229.
- [151] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 206803.
- [152] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 654.
- [153] A. Vollmer, X. L. Feng, X. Wang, L. J. Zhi, K. Müllen, N. Koch, J. P. Rabe, *Appl. Phys. A* **2009**, *94*, 1.
- [154] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Science* **2009**, *323*, 610.

- [155] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 196405.
- [156] W. Y. Kim, K. S. Kim, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 408.
- [157] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902.
- [158] H. B. Heersche, P. J. Herrero, J. B. Oostinga, L. M. K. Vandersypen, A. F. Morpurgo, *Nature* **2007**, *446*, 56.
- [159] Q. Liang, J. Dong, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 355706.
- [160] M. Suzuki, I. S. Suzuki, J. Walter, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 903.
- [161] S. R. C. Vivekchand, C. S. Rout, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Chem. Sci.* **2008**, *120*, 9.
- [162] H. Li, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 1557.
- [163] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498.
- [164] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2277.
- [165] Z. Liu, Q. Liu, Y. Huang, Y. Ma, S. Yin, X. Zhang, W. Sun, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3924.
- [166] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1704.
- [167] a) X. Wang, L. Zhi, N. Tsao, Z. Tomovic, J. Li, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2990; b) Q. Liu, Z. Liu, X. Zhang, L. Yang, N. Zhang, G. Pan, S. Yin, Y. Chen, J. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 894.
- [168] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsá, A. Rousset, *Carbon* **2001**, *39*, 507.
- [169] A. Ghosh, K. S. Subrahmanyam, K. S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15704.
- [170] G. Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K. S. Dhathathreyan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 209.
- [171] D. J. Collins, H. C. Zhou, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3154.
- [172] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B. Gu, W. Duan, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13443.
- [173] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.
- [174] N. L. Rangel, J. M. Seminario, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13699.
- [175] J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, P. E. Sheehan, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3137.
- [176] J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, *ACS Nano* **2009**, *3*, 301.
- [177] Z. M. Ao, J. Yang, S. Li, Q. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 276.
- [178] A. Ghosh, D. Late, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2008**, arXiv:0905.2852v1.
- [179] N. Mohanty, V. Berry, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4469.
- [180] R. Arsat, M. Breedon, M. Shafiei, P. G. Spizziri, S. Gilje, R. B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, W. Wlodarski, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *467*, 344.
- [181] A. Sakhaee-Pour, M. T. Ahmadiana, A. Vafai, *Solid State Commun.* **2008**, *145*, 168.
- [182] a) J. Lu, I. Do, L. T. Drzal, R. M. Worden, I. Lee, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1825; b) C. Shan, H. Yang, J. Song, D. Han, A. Ivaska, L. Niu, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2378; c) P. K. Ang, W. Chen, A. T. S. Wee, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14392.
- [183] N. Varghese, U. Mogerá, A. Govindaraj, A. Das, P. K. Maiti, A. K. Sood, C. N. R. Rao, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 206.
- [184] a) B. Z. Jang, A. Zhamu, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5092; b) J. J. Mack, L. M. Viculis, A. A. R. Luoh, G. Yang, H. T. Hahn, F. K. Ko, R. B. Kaner, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 77.
- [185] P. K. Hansma, P. J. Turnerl, R. S. Ruoff, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 044026.
- [186] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. H. Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 327.
- [187] B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty, C. N. R. Rao, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 125705.
- [188] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7565.
- [189] X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Ma, Z. Liu, Y. Chen, *Carbon* **2008**, *47*, 313.
- [190] T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, D. Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2442.
- [191] A. Sakhaee-Pour, *Solid State Commun.* **2009**, *149*, 91.
- [192] N. A. Luechinger, N. Booth, G. Heness, S. Bandyopadhyay, R. N. Grass, W. J. Stark, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3044.
- [193] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. Wu, S. Chen, C. Liu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1888.
- [194] H. Chen, M. B. Muller, K. J. Gilmore, G. G. Wallace, D. Li, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3557.
- [195] A. Kara, C. Leandri, M. E. Davila, P. de Padova, B. Ealet, H. Ougaddou, B. Aufray, G. L. Lay, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2008**, arXiv:0811.2611v1.
- [196] E. F. Sheka, *arXiv.org e-Print Arch. Condens. Matter* **2009**, arXiv:0901.3663.