

Graphen: Materialien im Flachland (Nobel-Aufsatz)**

Kostya S. Novoselov*

Graphen · Kohlenstoff · Materialwissenschaften ·
Monoschichten · Nobel-Vortrag

Gleich der Welt von Abbotts „Flächenland“ ist auch die Welt von Graphen eine zweidimensionale. Und ebenso wie „Flächenland“ ein „Märchen mit vielerlei Dimensionen“ ist, ist auch Graphen viel mehr als nur ein flacher Kristall. Graphen hat eine Vielzahl ungewöhnlicher Eigenschaften, die oftmals einzigartig oder denen von anderen Materialien überlegen sind. In diesem Aufsatz möchte ich erläutern, warum ich (und viele andere) mich davon so sehr habe faszinieren lassen, und den Leser dazu einladen, meine Begeisterung bei der Erforschung dieses Materials mitzuerleben.

„Ich nenne unsere Welt Flächenland ...“

Edwin Abbott Abbott, *Flächenland. Ein Märchen mit vielerlei Dimensionen*

Biographie

„Jedenfalls – so schnell wie du muss man hier schon rennen, um bloß auf der gleichen Stelle zu bleiben. Wenn du irgendwo hinkommen willst, musst du mindestens doppelt so schnell laufen.“

Lewis Carroll, *Alice steigt durch den Spiegel* (Übers. H. W. Kolss)

„Alles hat eine Moral ...“

Lewis Carroll, *Alice im Wunderland*

Ich wurde 1974 in Nischni Tagil geboren, einer mittelgroßen Industriestadt im Ural in Russland. Meine Mutter, Tatjana Novoselova war Englischlehrerin an meiner Schule (leider war, trotz all ihrer Bemühungen, mein Englisch noch nicht einmal kaum, sondern überhaupt nicht vorhanden, als ich in die Niederlande zog), und mein Vater war Ingenieur in der örtlichen Fabrik.

Die Fabrik – ein gewaltiges Werk von der Größe der eigentlichen Stadt – nahm zentralen Anteil an unserem Leben, schon in den elementarsten Dingen: Jeden Morgen ertönte ein Pfeifton in einer Lautstärke, dass in mehreren Kilometern Entfernung noch die Leute geweckt wurden, und zwar einmal um 7:00 Uhr morgens, zweimal um 7:30 beim Verlassen des Hauses, dreimal um 8:00 als Signal zum Arbeitsbeginn und

dann wieder um 16:40 als Signal zum Heimweg. In der Fabrik wurden Eisenbahnwaggons und Panzer hergestellt, darunter auch der legendäre T-34 (dessen Produktion im Zweiten Weltkrieg aus dem besetzten Charkiw hierhin verlegt wurde). Dies war etwas, worauf ich sehr stolz war, auch wenn meine Familie dadurch einen Schicksalsschlag erlitten hatte (mein Großvater Gleb Komarov war Panzer-Testfahrer und wurde mit der Fabrik von Charkiw evakuiert; bei einem Unfall in seinem Panzer 1944 verlor er seine Beine).

Mit solch hochtechnologischer Industrie in der Nachbarschaft waren ständig viele qualifizierte Ingenieure und Fachleute in der Nähe, und folgerichtig hatten wir auch vorwiegend technische Hobbys. Für mich war dies neben Skilanglauf das Kart-Fahren, das ich ziemlich ernsthaft betrieb, hauptsächlich wegen meines Vaters, der selbst im Autosport aktiv war. Wir haben viele Teile der Autos zusammen per Hand gefertigt oder zumindest modifiziert. Durch dieses Hobby lernte ich unter anderem Fertigkeiten wie Drechseln, Fräsen und Schweißen, die ich bei Sommerpraktika in der Fabrik sehr gut einbringen konnte.

Ich war immer ausgesprochen technisch orientiert. Mit acht Jahren schenkte mir mein Vater eine deutsche Modell-eisenbahn, deren meistbenutztes Teil die variable Gleich-

[*] K. S. Novoselov

School of Physics and Astronomy
The University of Manchester

Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)

[**] Copyright© Nobel-Stiftung 2010. Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung dieses Aufsatzes.



Abbildung 1. Ich (am Lenker) und mein Freund Dima Zamiatin beim Eisrennen (ca. 1980).

stromquelle war – von Elektrolysen bis hin zum Bau von Elektromagneten leistete sie nützliche Dienste. Weil meine Eltern Vollzeit arbeiteten und meine sieben Jahre jüngere Schwester Elena noch in der Krippe war, konnte ich die freien Stunden nach der Schule täglich meiner „Forschung“ widmen – wie etwa Anleitungen zur Herstellung von Schießpulver ausfindig zu machen oder Metalle zu verarbeiten, um anschließend die Küche einer Großreinigung zu unterziehen.

Die Belastung unserer Küche reduzierte sich beträchtlich, als ich in die höheren Klassenstufen kam. Meine Physiklehrerin Ljudmila Rastorgueva unterstützte meine Leidenschaft für Experimente oben genannter Art und ließ mir freie Bahn, dafür das schulische Physiklabor zu benutzen. Zusammen mit meinen Mathematiklehrerinnen Valentina Filippova und Ljudmila Bashmakova führte sie mich auch in die Fernschule des Moskauer Instituts für Physik und Technologie (Phystech) ein und brachte mich dazu, an Physik- und Mathematik-Olympiaden in verschiedenen Leistungsstufen teilzunehmen. Als weitere hervorragende Quelle für Information und Anregung dienten mir das monatliche Magazin *Quant*, eine unglaublich gute Buchreihe im selben Verlag sowie übersetzte Schriften von Martin Gardner. Es wäre aber falsch zu behaupten, dass ich mich auf physikalische und mathematische Literatur beschränkte; ich las leidenschaftlich gerne, und zu meinen Lieblingsschriftstellern der Schulzeit gehörten Pasternak, Puschkin, Jack London, H. G. Wells, Jerome K. Jerome, Lewis Carroll und Mark Twain (obwohl sich mein Geschmack mit der Zeit gehörig änderte).

Durch meine Teilnahme an der Fernschule und den Olympiaden war meine Aufnahme ins Phystech 1991 naheliegend und kein größeres Problem. Meine Wahl fiel auf die Fakultät für physikalische und Quantenelektronik, wo ich eine erstaunliche und bizarre Kombination von höchstem

Bildungsstandard und ziemlich fordernden Lebensbedingungen erlebte. Auch der Stundenplan war insbesondere im dritten Jahr heftig, als man ohne Weiteres geschlagene zehn Stunden in Vorlesungen, Tutorien und Forschungslabors zu bringen konnte. Weil aber die Leitung der Kurse aus führenden Wissenschaftlern des aktiven Forschungsbetriebs bestand, fühlten wir uns auch privilegiert und waren sehr stolz, dort studieren zu dürfen.

Die Phystech-Studenten bildeten eine sehr enge, freundliche Gemeinschaft, was uns während der russischen Wirren von 1991–95 sehr geholfen hat. Ich erinnere mich, wie uns einmal Sasha Zhuromskii während einer der leider (und besonders im Winter) ziemlich regelmäßigen Stromausfälle bei der letzten noch aufreibbaren Kerze aus den Tolkien-Büchern vorlas, während sich auf den Stockbetten in unserem Wohnheimzimmer, das selbst für uns vier Bewohner schon klein war, ein gutes Dutzend Leute tummelte. Eine weitere Unterhaltungsmöglichkeit bestand trotz ständiger Geldknappheit an allen Ecken und Enden in den regelmäßigen Besuchen im Bolschoi-Theater. Wir verdingten uns als *Claqueure* (bezahlte Applaudierer) und durften so die Aufführungen sehen.

Natürlich gab es auch Versuchungen, einen anderen Weg als den der Wissenschaft einzuschlagen. 1993 beteiligte ich mich am Oktoberputsch in Moskau, was ein recht prägendes Erlebnis war. Ich schätze mich immer noch glücklich, dass man mir trotz meines heftigen Insistierens keine Waffe in die Hand drücken wollte. Aus dieser Erfahrung resultierte mein Entschluss, Revolutionen lieber in der Physik anzustoßen und definitiv nicht in der Politik – tatsächlich habe ich mich entschlossen, von jeglicher Art Politik so fern zu bleiben, wie nur irgend möglich. Meine Liebelei mit der Wirtschaft dauerte länger: Parallel zum Studium engagierte ich mich etwa drei Jahre lang stark in einer Baufirma (zum Glück wurde meistens während der Sommerferien gearbeitet), und einige Zeit hat es sehr viel Spaß gemacht, einen anderen Beruf zu erlernen, neue Leute zu treffen und gutes Geld zu verdienen. Nach einer Weile begann es jedoch langweilig zu werden, und als die Frage anstand, ob Wissenschaft oder Wirtschaft,



Abbildung 2. „Schwer“ schuftend bei Bauarbeiten in Moskau (1993). Von links nach rechts: Danil Melnikov, Konstantin Antipin, Kostya Novoselov, Vladimir Ryabenko, Sergey Lemekhov; auf den Auslöser drückte Taras Taran.



Abbildung 3. Im Militärlager (1996). Als erste Unterrichtseinheit im Lager mussten wir uns die richtige Fußwickeltechnik aneignen (in den Stiefeln wurden Fußwickel anstelle von Socken getragen). Von links nach rechts: Kostya Novoselov, Alexander Fedichkin, Sergey Zhukov, Yurii Kapin, Misha Meleshkevich, Alexey Sobolev.

wählte ich die Wissenschaft; eine Existenz als „Teilzeit-Wissenschaftler“ ist absolut unmöglich, was ich glücklicherweise schon recht früh in meiner Karriere erkannte.

Das Phystech unterscheidet sich ziemlich stark von anderen russischen Universitäten. Traditionell ist der Wissenschaftsbetrieb in Russland auf die Forschungsinstitute konzentriert, und diese nutzt das Phystech als „Basen“. Dort können die Studenten Vertiefungskurse belegen und an Forschungsprojekten teilnehmen. Im dritten Jahr sind die Studenten in der Regel einmal wöchentlich in einer „Basis“, was sich bis zum sechsten Jahr zu einem Aufenthalt von 100 % steigert. Meine erste Basis war die Astrophysika, ein staatliches Forschungszentrum, dessen Schwerpunkt ursprünglich auf leistungsfähigen Lasersystemen und deren Einsatz in militärischen Anwendungen lag. Schon nach einem Jahr war mir aber klar, dass dies nicht das war, was ich wollte, und ich wechselte zum Tschernogolowkaer Institut für mikroelektronische Technologie.

Tschernogolowka ist ein kleines Städtchen mitten im Wald und etwa sechzig Kilometer östlich von Moskau gelegen. Es hat 20000 Einwohner und ein Dutzend Forschungsinstitute. Ich liebte alles an ihm: Die Schönheit des Ortes, die besonders im Winter zum Vorschein kam (mein Weg zum Institut bestand aus einer guten halben Stunde Fußmarsch quer durch den Wald), passionierte und begeisterte Wissenschaftler sowie das ausgezeichnete Kursangebot. Darüber hinaus wurden die Vorlesungen von den führenden Wissenschaftlern des Instituts für Festkörperphysik, des Landau-Instituts für theoretische Physik und des Instituts für mikroelektronische Technologie gehalten: Vsevolod Gantmacher, Vladislav Timofeev und Mikhail Trunin, um nur drei zu nennen.

Sergey Dubono führte mich dort in die mikroelektronische Technologie ein (heutzutage würde man sie „Nanotechnologie“ nennen), und zusammen mit Zhenia Vdovin, Yura Khanin und Sergey Morozov arbeitete ich im Laboratorium des verstorbenen Yura Dubrovskii an der Tunnel-spektroskopie.^[1] Von meinen Kollegen und Vorgesetzten

lernte ich unglaublich viel, angefangen bei grundlegender zwischenmenschlicher Kommunikation bis hin zu kompliziertesten Experimentiertechniken. Ich erinnere mich, dass ich Yura Khanin und Zhenia Vdovin um ihre Geschicklichkeit, wie sie mit den winzigsten Proben umgehen konnten, derart beneidete, dass ich eine gute Freundin von mir, Marina Dvinianina, um ein extrem scharfes Rasiermesser bat. Mit diesem wollte ich die gleichförmige Bewegung der Hand beim Rasieren einüben – die Erfahrung war recht schmerhaft und blutig, aber schon bald war ich auf einem geringeren Gefährdungsgrad angelangt.

Als ich im gleichen Labor 1997 meine Doktorarbeit^[2] anfertigte (wobei mich immer noch mit dem gleichen Rasiermesser rasierte, das ich übrigens bis zum heutigen Tag benutze), erhielt ich die Gelegenheit zur Mitarbeit bei Andre Geim in Nimwegen in den Niederlanden. Andre besaß bereits eine Reputation als innovativer und kreativer Experimentalphysiker, weshalb ich nicht zweimal überlegte. Im Frühjahr 1999 war ich für ein paar Monate auf Probe in Nimwegen – und tat wirklich alles, um Andre zu enttäuschen. Einmal vergaß ich, den Deckel des Helium-Dewar-Gefäßes zu schließen (was mir weder davor noch danach jemals wieder passierte), und einmal schrieb ich in einer E-Mail an einen Journalisten, um die Andre mich gebeten hatte und die ich von seinem Konto aus abschickte, „last opportunity“ mit „u“ statt „a“. Obwohl ich mich also nach Kräften bemüht hatte, meine Chancen zu sabotieren, begann im August 1999 meine Doktorarbeit im Hochmagnetfeldlaboratorium von Jan Kees Maan bei Andre.

Das Leben und Arbeiten dort war für mich eine vollkommen neue Erfahrung. Das Laboratorium war groß, international und hatte eine immense Zahl unterschiedlicher Projekte, die simultan liefen.^[3,4] Besucher, die am Hochfeldmagneten messen wollten, gingen ein und aus. Mit Sicherheit habe ich dort meinen wissenschaftlichen Horizont erweitert, leider aber nicht den in der holländischen Sprache: Die Internationalität der Gemeinschaft (meine engsten Freunde waren Igor Shkliarevskii, Fabio Pulizzi und Cecilia Possanzini) bedingte es, dass wir uns in einem recht seltsamen englischen Dialekt verständigten, mit Einsprengseln von Italienisch, Französisch, Holländisch und Russisch sowie einer Grammatik, die wir uns aus den Guy-Ritchie-Filmen *Bube, Dame, König, grAs...* und *Schweine und Diamanten* (die uns freundlicherweise und mit Engelsgeduld von A. Keen und A. Quinn erklärt wurden) abgeschaut hatten.

Als 2001 viele von uns am Ende ihrer Doktorarbeit und ihres Postdoktorats angekommen waren, zerbrach die Gemeinschaft allmählich. Andre selbst zog Anfang des Jahres nach Manchester, und ich zögerte keinen Moment, seiner Einladung dorthin nachzukommen, selbst wenn dies ein zweites Mal eine nicht beendete Doktorarbeit bedeutete. Bei meiner Ankunft in Manchester erwarteten mich ein leerer Raum mit einem Lock-in (nach wie vor in Betrieb), einer Turbopumpe (nach wie vor am Platz) und Sergey Morozov (immer noch da), der hier während eines kurzen Besuchs Messungen an „magnetischem Wasser“ durchführte. Dies war mein drittes Labor in weniger als drei Jahren und wieder eine neue Erfahrung: Sowohl hier als auch in den Reinräumen (mit denen ich allerdings weniger zu tun hatte) musste alles



Abbildung 4. Für Reparaturarbeiten in der gewaltigen Anlage des Hochfeldmagneten in Nimwegen müssen Maßnahmen radikaler Art getroffen werden (2000).

von null aufgebaut werden. Andererseits hatten wir aber auch viel Spaß beim Einrichten, weil wir alles auf unsere speziellen Bedürfnisse hin zuschneiden konnten.

Obwohl die Laborbesetzung zu der Zeit nur aus Andre, Irina Grigorieva, mir selbst und ein paar weiteren Postdoktoranden und Gastwissenschaftlern bestand, war die Zahl der Projekte keineswegs gesunken (im Vergleich zu meiner Zeit in Nimwegen). Außer in Mainstream-Projekte wie Irinas Tieftemperatur-Bitter-Dekoration^[5] und Andres und meine Domänenwandbewegung in Granat^[6] waren wir in viele weitere Projekte eingebunden, darunter das oben erwähnte „magnetische Wasser“, die mesoskopische Supraleitung,^[7] das Gecko-Tape,^[8] die Rastertunnelmikroskopie (STM) mit Gate-Elektrode ... eine endlose Liste. Irgendwo zwischen den Projekten gelang es mir auch noch, Irina Barbolina zu überzeugen, mich zu heiraten (per Telefon, sie war zu der Zeit in Nimwegen). Irina kam nach ihrer Promotion für ein paar Monate zu uns und half uns bei Experimenten mit Biologiebezug. Wir hatten viel Spaß dabei, das turbulente Leben von Hefe und anderen Mikroorganismen unter einem Mikroskop zu betrachten – das Projekt lief bei uns nur unter dem Namen „der letzte Furz einer lebenden Zelle“.^[9]

Eines unserer Projekte, initiiert von Andre, war der Versuch der Präparation eines metallischen Feldeffekttransistors. Die Wahl des Materials fiel recht logischerweise auf Graphit, vor allem wegen seiner niedrigen Ladungsträgerkonzentration. Eine detaillierte Beschreibung der ersten Stufen des Projekts werde ich hier nicht liefern, weil Andre Geim in seinem Aufsatz darauf vollständig eingeht. Ich will nur erwähnen, dass wir schon drauf und dran waren, es ganz fallen zu lassen, nachdem Andres Doktorand Da Jiang voller Enthusiasmus ein Stück sehr teuren Graphits zu Staub poliert hatte. Die unerwartete Lösung des Problems kam aus dem Projekt zur Rastertunnelmikroskopie von Oleg Shkliarevskii.



Abbildung 5. Zurück zu den Anfängen: die ersten Graphitminen (Seathwaite nahe Keswick, Lake District, England, 2009). Nachdem wir bei dem netten Wind-und-Regen-Wetter des Lake Districts Great Gable erreicht hatten und endlich zu den Minen vorgedrungen waren (nur 50 m abseits der Hauptstraße), fanden wir massenweise Graphit.

Zu dieser Zeit war ich mit sehr langwierigen Messungen zu Domänenwänden beschäftigt, bei denen das Durchfahren des Magnetfelds leicht einen Tag oder mehr dauern konnte. Ich war deshalb häufig am kalten STM zu finden. Während Oleg die ersten Scans durchführte, zeigte er mir seine Methode zur Herstellung von reinem Graphit, nämlich durch Abschälen mit Klebeband. Mit diesem buchstäblich aus dem Mülleimer stammenden Klebeband (an dem die restlichen Graphitflöckchen klebten) gelang es mir in weniger als einer Stunde, ein Bauteil zu konstruieren, mit dem sich tatsächlich ein – ziemlich erbärmlicher – Feldeffekt demonstrieren ließ. Wie klein dieser Effekt aber auch immer war – wir waren eindeutig über etwas sehr Großes gestolpert (obwohl ich bezweifle, dass ich damals die ganze Tragweite begriff). Wir stiegen in das Projekt ein und hatten wenige Monate später das erste Graphenbauteil (Probennummer ZYH-K51).^[10]

Dennoch waren die Ergebnisse zunächst ziemlich verwirrend, und ich muss zugeben, dass Theoretiker uns in dieser Sache gewaltig unterstützten. Zu der Zeit organisierte ich unsere Gruppenseminare und lud Dima Khmelniytsky aus Cambridge für einen Besuch ein. Der Beginn des Seminars war auf 3 Uhr nachmittags angesetzt, aber Dima kam erst um 7 Uhr abends, weil seiner Berechnung nach die Reisedauer bis Manchester nur 3.5 h hätte betragen müssen. Klar, dass das Seminar abgesetzt wurde, aber zumindest konnten wir den restlichen Abend über die jüngsten Ergebnisse sprechen. Als er von Graphit hörte, erzählte er uns sofort von dessen linearem Spektrum und bemerkte (aus dem Stegreif), dass die Quantisierung der Landau-Niveaus eines solchen Spektrums im Abschnitt zum Problem der „Diracschen Gleichung des Elektrons im externen Feld“ auf Seite 148 von *Quantum Electrodynamics* (Band vier der russischen Ausgabe des Landau-Lifschitz-Kurses) behandelt werde – eine Information, die gerade zur rechten Zeit kam. Eine weitere nützliche Information gab uns Dima dann noch gleich am nächsten Morgen, als er anrief, um die Richtigkeit seiner Theorie zu bestätigen. Er habe nämlich Cambridge genau 3.5 h nach Verlassen von Manchester um 4 Uhr morgens erreicht.

Als sich 2004 mein erster Postdoc-Aufenthalt dem Ende zuneigte, bemühte ich mich aktiv um eine Finanzierung zur Fortführung meiner Arbeiten in Manchester. Vom Leverhulme Trust wurde mir ein Stipendium zugesagt, aber im Kleingedruckten verlangten sie von mir etwas sehr Unerfreuliches: Der Begünstigte musste einen Doktortitel vorweisen. Wie ein aufgescheuchtes Huhn rannte ich nun umher und versuchte irgendjemanden zu finden, der mir binnen drei Monaten einen Doktortitel verleihen konnte – während mein Projekt fast fertig war und ich kurz vor der Landesausweisung stand. Ich war ganz dicht dran, mir einen so genannten „Life Experience“-PhD im Internet zu kaufen, aber eines kam zum anderen, und aus Nimwegen wurde mir der Doktortitel zuerkannt – auch wenn selbst dann wieder alles wieder auf dem Spiel stand, als nämlich die Fluggesellschaft Pleite ging und mein Pass am Auswärtigen Amt hängen blieb. Schließlich war ich nach ziemlich turbulenten Monaten in der stolzen Lage, beim Leverhulme Trust telefonisch nachzufragen, wohin ich meine Urkunde denn schicken solle. „Die wollen wir gar nicht sehen“, so die Antwort, „Wenn Sie sagen, Sie haben sie, dann haben Sie sie“. Ich war überwältigt von dieser Einstellung.

2009 zahlten sich Irinas und meine biomechanischen Experimente in Form eines Paars phantastisch gutaussehender Proben aus: Sophia und Victoria. Ich hoffe von ganzem Herzen, dass sie viele, viele, viele Jahre in Betrieb bleiben werden.

Zum Schluss kommt die versprochene Moral. Einmal saßen vier von uns (Andre Geim, Volodia Falko, Boris Altshuler und ich) in Lancaster in einem Seminarraum und diskutierten unsere jüngsten Experimente zur schwachen Lokalisierung in Graphen. Volodia sagte uns, dass es sehr unwahrscheinlich sei, dass gar keine schwache Lokalisierung vorhanden ist und wir besser messen sollten. Wir bestanden hingegen darauf, dass dies nun einmal die Fakten seien, und ermutigten alle zu einer Diskussion der realen physikalischen Situation, um das Phänomen zu verstehen. Wahrscheinlich lag die Wahrheit wie meistens irgendwo in der Mitte, aber die Diskussion erhitzte sich und wurde auch recht persönlich (wie häufig zwischen Andre und Volodia). Schließlich sprang Boris auf, lief davon und kam mit einem schlecht kopierten Artikel von Stark zurück: „*The Pragmatic and the Dogmatic Spirit in Physics*“^[11] der sich recht bizarr liest. Er beginnt mit der wahrscheinlich prägnantesten Beschreibung davon, wie Wissenschaft betrieben werden sollte, und jedes einzelne Wort davon möchte man unterschreiben – bis man umblättert, denn da ... Nun, sagen wir, Volodia erwies sich als böser Bube (in illustrierer Gesellschaft von Einstein, Schrödinger und Heisenberg).

Die Moral ist, dass man den Geist der Wissenschaft niemals aus einem Lehrbuch oder Artikel lernen kann. Solche Texte sind für die Lehre der Physik und Chemie und vieler anderer akademischer Fächer gut, aber es bleibt uns selbst überlassen, ein Gefühl dafür zu entwickeln, wie Wissenschaft am besten zu betreiben ist. Ich schätze mich extrem glücklich, dass ich mit Andre Geim arbeiten und von ihm lernen durfte, denn er ist ein sehr innovativer Mensch mit breiter Perspektive, gleichzeitig aber auch überaus wahrheitsliebend, selbstkritisch und detailversessen. Schnell kann man das Gesamtbild über all den Details aus den Augen verlieren oder sich

ohne Blick auf die Fakten von einer „wunderschönen Theorie“ davontragen lassen; Andre ist ein Meister darin, den schmalen Pfad zwischen diesen Extremen zu finden, und wenn ich auf etwas stolz bin in meinem Leben, dann darauf, dass ich ein wenig von diesem Stil übernehmen konnte.

1. Graphen und seine ungewöhnlichen Eigenschaften

Graphen ist ein zweidimensionaler (2D-)Atomkristall, der aus einem hexagonalen Gitter von Kohlenstoffatomen besteht (Abbildung 6). Zwar kann man sporadische Versuche

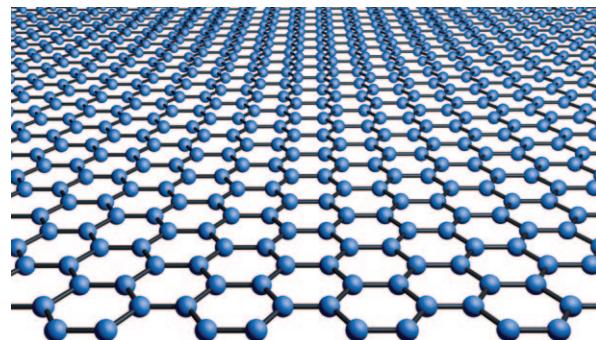


Abbildung 6. Kristallstruktur von Graphen – die Kohlenstoffatome sind in einem Honigwabengitter angeordnet.

zur Erforschung dieses Materials bis 1859 nachweisen,^[12] allerdings hat ein wirklich fokussiertes Studium erst vor einigen Jahren begonnen, als ein einfacher und effektiver Zugang zu relativ großen isolierten Graphenproben gefunden wurde.^[13,14] Die ursprüngliche „Klebebandmethode“^[13,14] war dabei so einfach und effektiv, dass der Forschungsbereich extrem schnell anwachsen konnte und inzwischen Hunderte von Laboratorien auf der ganzen Welt verschiedene Aspekte der Graphenforschung bearbeiten. Die Klebebandmethode, auch als mikromechanische Spaltung bekannt, bedarf keiner riesigen Investitionen oder komplizierten Apparate, was ein Grund dafür ist, dass die Graphenforschung so rasch expandierte.

Ein anderer Grund für die verbreitete Popularität von Graphen besteht darin, dass es für Wissenschaftler aus den unterschiedlichsten Bereichen interessant ist. Es ist das erste Beispiel für 2D-Atomkristalle, deren Eigenschaften aus thermodynamischer Sicht erheblich von denen eines 3D-Objekts abweichen. Auch das 2D-Elektronensystem weist völlig neuartige Merkmale auf.^[15] Graphen kann man als riesiges, modifizierbares^[16,17] Molekül auffassen, das vielversprechend für Anwendungen^[18,19] von der Elektronik^[18–20] bis hin zur Kompositforschung^[19,21,22] ist. Somit wird eine echte multidisziplinäre Forschung quer durch viele Wissenschaftsbereiche möglich. Dank all dieser Eigenschaften haben wir in den sieben Jahren seit der ersten Isolierung von Graphen bereits so viele Ergebnisse erhalten und das Problem aus so vielen Perspektiven untersucht, wie es auf anderen

Forschungsgebieten nur über Jahrzehnte hinweg möglich wäre.

Die größte Anziehungskraft von Graphen röhrt jedoch von seinen einzigartigen Eigenschaften her, von denen jede besser zu sein scheint als die analoge Eigenschaft einer rivalisierenden Substanz. Graphen ist der erste uns bekannte 2D-Atomkristall,^[14] das dünnteste jemals isolierte Objekt und das festeste Material der Welt.^[23] Graphen hat masselose Dirac-Fermionen als Ladungsträger,^[18, 24, 25] eine extrem hohe elektrische^[26] und Wärmeleitfähigkeit,^[27] eine hohe Elastizität mit Undurchlässigkeit für jedes Molekül^[28] – und das ist noch nicht das Ende. Schon eine einfache Bestandsaufnahme der Superlativen von Graphen würde sich über mehrere Seiten erstrecken, und monatlich kommen neue Einträge hinzu.

Weil eine umfassende Übersicht über sämtliche Eigenschaften von Graphen im Rahmen eines solchen Aufsatzes nicht möglich ist, möchte ich mich hier auf drei Merkmale beschränken, von denen ich glaube, dass sie das Wesen von Graphen am besten beschreiben: Graphen ist der erste bekannte 2D-Atomkristall (siehe Abschnitt 2), es zeigt einzigartige elektronische Eigenschaften, weil seine Ladungsträger masselose relativistische Teilchen imitieren, (siehe Abschnitt 3), und es verspricht eine ganze Reihe von Anwendungen (siehe Abschnitt 4).

2. Zweidimensionale Kristalle

2.1. Stabilität von 2D-Kristallen

Intuitiv fällt die Differenzierung von zwei- und dreidimensionalen Objekten nicht schwer: Man muss nur die Größe oder die Bewegung eines Objekts auf seine Breite und Länge reduzieren und seine Höhe vernachlässigen (oder auf null setzen), und schon ist man im „Flächenland“. Die Auswirkungen einer solchen Subtraktion einer (oder mehrerer) Dimensionen aus unserer 3D-Welt sind oft schwerwiegend. Um nur einige wenige Beispiele zu nennen: Im 2D-Raum gibt es keine Knoten; die Wahrscheinlichkeit, irgendeinen Punkt im d -dimensionalen Raum durch zufällige Bewegung zu erreichen, ist für $d=1$ und $d=2$ exakt eins und kleiner als eins in höheren Dimensionen;^[29] in einer Dimension verhalten sich Bosonen mit Abstoßungspotential exakt wie Fermionen, insofern als sie sich nicht gegenseitig durchdringen und austauschen können^[30, 31] (das Tonks-Girardeau-Gas und die Fermionisierung von Bosonen im 1D-Problem); in 1D-Systemen kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen einstellen.^[32]

Viele der für ein 2D-System zu erwartenden Eigentümlichkeiten hängen mit „logarithmischen Divergenzen“ zusammen, deren bekanntestes Beispiel die Quantenkorrektur der 2D-Leitfähigkeit durch die schwache Lokalisierung ist. So zeigte eine Reihe von Arbeiten von Peierls,^[33, 34] Landau,^[32, 35] Mermin^[36] und Wagner^[37] die theoretische Unmöglichkeit einer Fernordnung (kristallographisch oder magnetisch) in zwei Dimensionen bei beliebigen endlichen Temperaturen. Die Stabilität von 2D-Kristallen (hier musste die Theorie erweitert werden, um flexurale Phononen oder die Out-of-plane-Auslenkungen einzubeziehen^[38–40]) ist eine einfache

Konsequenz von Divergenzen bei kleinen k -Vektoren, wenn Auslenkungsbewegungen der Atome über den gesamten 2D- k -Raum integriert werden.

Wichtig zu erwähnen ist, dass solche Instabilitäten das Ergebnis von thermischen Fluktuationen sind und bei $T=0$ verschwinden. Strenggenommen divergieren die Fluktuationen bei jeder endlichen Temperatur auch nur für unendlich große 2D-Kristalle ($k \rightarrow 0$); weil die Divergenzen schwach (logarithmisch) sind, könnten bei Kristallen begrenzter Größe die Fluktuationen zumindest bei tiefen Temperaturen unendlich klein werden.

Diese Fluktuationen schränken die Existenz und Synthese niederdimensionaler Kristallen grundlegend ein. Wachstum und Synthese von Kristallen erfordern generell höhere Temperaturen – bei denen lediglich Kristallite von sehr beschränkter Größe in flacher Form stabil sein können –, und weil die Kristalle normalerweise eine nur geringe Biegssteifigkeit haben, bilden sich Falten und 3D-Strukturen (die auch die Energie von ungesättigten Bindungen an den Kanten zu verringern helfen). Als größtes flaches Molekül wurde bislang C_{222} ^[41] durch Tief(raum)temperatur-Cyclodehydrierung aus einer 3D-Vorstufe synthetisiert.

Eine Möglichkeit, das Problem der Instabilität von 2D-Kristallen zu umgehen, ist deren Synthese innerhalb einer 3D-Struktur mit anschließender Extraktion des 2D-Teils bei tiefen Temperaturen (tatsächlich laufen bis heute sämtliche Methoden der Graphensynthese auf Basis dieser Strategie ab).^[18] Bei der Synthese werden die divergierenden Fluktuationen durch Wechselwirkung mit der 3D-Matrix (Substrat) ausgeschaltet, während die Extraktion von 2D-Kristallen bei tiefen Temperaturen erfolgen kann, wo die Fluktuationen unterdrückt sind.

2.2. Herstellung von Graphen

Die einfachste Möglichkeit, diese Methode auf Graphitmaterialien anzuwenden, ist die Abblätterung planarer Schichten aus einem dreidimensionalen Graphitkristall (Exfoliation). Das Schichtmaterial Graphit kann als Stapel einzelner Schichten von Graphen aufgefasst werden. Ein Graphitkristall hoher Qualität hat normalerweise Wachstumstemperaturen von über 3000 K, aber die Abblätterung ist schon bei Raumtemperatur möglich – eine Größenordnung kleiner als die Wachstumstemperatur. Dies haben tatsächlich viele von uns schon unzählige Male ausprobiert, denn das Zeichnen mit einem Bleistift beruht auf dem Abblätterungsprinzip (wenn auch wohl nicht bis zur Monoschicht, die für das bloße Auge auch praktisch unsichtbar wäre).

Mit Abblätterungstechniken, die im Grunde nur wenig komplizierter sind als das Schreiben mit einem Bleistift, haben mehrere Arbeitsgruppen schon früher dünne Graphitfolien hergestellt.^[42–48] Aber weil sich noch Folien von lediglich 20 Schichten wie der dreidimensionale Graphitkristall verhalten, gelang der echte Durchbruch erst, als Monoschichten von Graphen vorlagen, die so groß waren, dass sie mit konventionellen Techniken untersucht werden konnten.^[13, 15] Die dafür verwendete Abblätterungstechnik ist als mikromechanische Spaltung oder Klebebandmethode be-

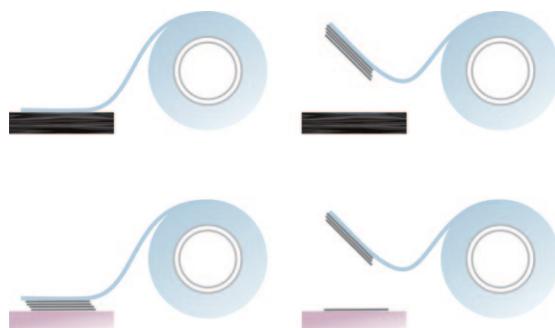


Abbildung 7. Mikromechanische Spalttechnik (Klebebandmethode) zur Herstellung von Graphen. Obere Reihe: Mit Klebeband werden die obersten Schichten von einem kristallinen Graphitblock abgezogen. Unten links: Das Klebeband mit den Graphitflocken wird auf das gewünschte Substrat gepresst. Unten rechts: Bei Wiederabziehen des Bands bleiben einige Flocken auf dem Substrat zurück.

kannt (Abbildung 7). Zunächst werden die obersten Schichten eines sehr hochwertigen Graphitkristalls mit einem Stückchen Klebeband abgenommen, und dieses wird anschließend – mit seinen anhaftenden Graphitkristalliten – wieder auf das gewählte Substrat gepresst. Ist die Adhäsion der untersten Graphenschicht an das Substrat stärker als die zwischen den Graphenschichten, wird eine Schicht Graphen auf die Oberfläche des Substrats übertragen. Durch eine erstaunlich einfache Methode werden somit qualitativ extrem hochwertige Graphenkristallite produziert. Im Grunde funktioniert diese Technik auf praktisch jeder Oberfläche, an der Graphen haften kann.

Vor allem in den ersten Experimenten war die Ausbeute jedoch noch äußerst niedrig, und man musste makroskopisch große Bereiche absuchen, um ein mikrometergroßes Graphenflöckchen zu finden (Abbildung 8). Eine solche Suche lässt sich mit konventionellen Mikroskopietechniken wie der Rasterkraft- oder Rasterelektronenmikroskopie natürlich kaum bewerkstelligen; realistisch betrachtet kommt dafür nur die optische Mikroskopie infrage, die auf der unglaublich

chen Empfindlichkeit, Geschwindigkeit und Leistung des menschlichen Auges und Gehirns beruht. Daher war es für uns eine angenehme Überraschung, dass Monoschichten aus Graphit auf bestimmten Substraten (z.B. Si/SiO₂ mit einer 300 nm dicken SiO₂-Schicht) bei bestimmten Wellenlängen des eingestrahlten Lichts einen optischen Kontrast von bis zu 15 % ergaben. Inzwischen ist das Phänomen gut verstanden,^[49,50] und jahrelang war Si/SiO₂ mit einer entweder 100 oder 300 nm dicken Oxidschicht das Substrat der Wahl für die meisten Arbeitsgruppen, die mit der mikromechanischen Spalttechnik arbeiteten.

Ähnliche Techniken (Wachstum bei hohen Temperaturen als Teil eines 3D-Systems und anschließende Extraktion des 2D-Teilstücks bei tiefen Temperaturen) wurden bei anderen Methoden zur Graphenherstellung eingesetzt. Wahrscheinlich am nächsten an der mikromechanischen Exfoliation ist die chemische Exfoliation, die sich bis zur Originalarbeit von Professor Brodie^[12] zurückverfolgen lässt, als er Graphit mit Säure behandelte und „Graphon“ erhielt (oder Graphitoxid, wie wir heute wissen). Graphitoxid kann als Graphit aufgefasst werden, das durch Interkalation von Sauerstoff- und Hydroxygruppen hydrophil und somit leicht in Wasser dispergierbar gemacht wurde. Als Produkt der Prozedur entstehen extrem dünne Flocken,^[51–55] teils sogar Monoschichten, die anschließend zu Graphen von nicht sehr hoher Qualität reduziert werden können.^[16,21,56–58]

Man kann sich einen noch einfacheren Ansatz für die chemische Exfoliation überlegen. Graphen ist hydrophob und lässt sich in anderen (hauptsächlich organischen) Lösungsmitteln dispergieren.^[59,60] Werden Exfoliation und Reinigung (Zentrifugation) mehrere Male wiederholt, lassen sich Graphenfraktionen mit einem Reinheitsgrad von 50 % und höher in Suspension erhalten.

Auch aus der Oberflächenforschung gibt es etablierte Rezepte zum Graphenwachstum. Seit langem sind das katalytische Cracken von Kohlenwasserstoffen oder die Ausfällung von gelöstem Kohlenstoff auf einer Metalloberfläche mit anschließender Graphitisierung als Möglichkeiten zur Herstellung von hochwertigen Graphenschichten bekannt.^[61–68] Ein ähnlicher Prozess ist die Graphitisierung von Kohlenstoffatomen, die bei der Sublimation von Silicium von einer Siliciumcarbidoberfläche übrig bleiben.^[69,70] Auch in diesen Fällen ist Graphen Teil einer 3D-Struktur; das unterliegende Substrat wird gebraucht, um die divergierenden Fluktuationen bei höheren Temperaturen auszuschalten.

2.3. Andere 2D-Kristalle

Bis hierhin haben wir hauptsächlich über Graphen gesprochen, aber natürlich sind 2D-Materialien nicht auf Kohlenstoffkristalle beschränkt, wenn auch bei der Synthese von anderen 2D-Materialien ganz ähnliche Probleme wie bei Graphen auftreten. Mindestens zwei Herstellungsmethoden für andere 2D-Kristalle sind hier zu nennen.

Zunächst kann man die gleichen Vorschriften, die bei Graphen funktioniert haben, auf andere chemische Verbindungen übertragen. Durch mikromechanische oder chemische Exfoliation wurden aus Schichtmaterialien wie

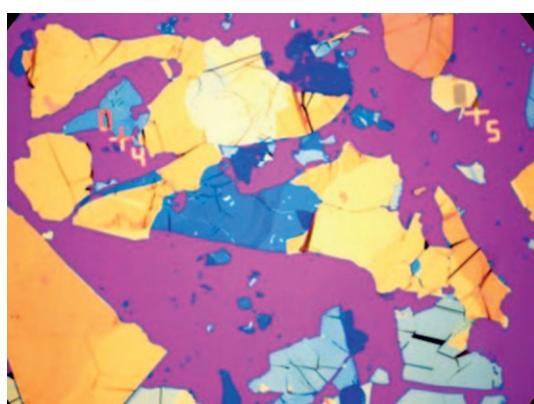


Abbildung 8. Dünne Graphitflocken auf der Oberfläche eines Si/SiO₂-Wafers (300 nm SiO₂, violett). Die verschiedenen Farben entsprechen Flocken verschiedener Dicke, von ca. 100 nm (hellgelb) bis zu einigen Nanometern (wenige Graphenschichten – die am stärksten violetten). Der Maßstab ist definiert durch den Abstand zwischen den Lithographiemarkern (200 µm).

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$,^[14] NbSe_2 ,^[14] BN ,^[14] MoS_2 ,^[14,71] Bi_2Te_3 ^[72] und weiteren Dichalcogeniden 2D-Kristalle erhalten (Abbildung 9), und durch epitaktisches Wachstum wurden Mono-

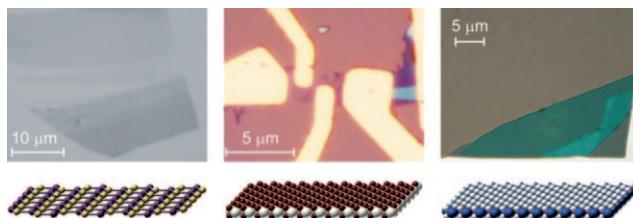


Abbildung 9. Mikroskopische Aufnahmen verschiedener 2D-Kristalle (oben) und ihre Kristallstrukturen (unten). Links: Bornitridflocken auf oxidiertem Si-Wafer (290 nm SiO_2). Aufnahme mit Schmalband-Gelbfilter, $\lambda = 590 \text{ nm}$. Der Kristall in der Mitte ist einschichtig. Mitte: Bauteil aus ein- und zweischichtigen NbSe_2 -Kristallen auf oxidiertem Si-Wafer (290 nm SiO_2). Rechts: MoS_2 -Flocken auf oxidiertem Si-Wafer (90 nm SiO_2). Unten rechts befindet sich eine Monoschicht. Farbcodes für die Kristallstrukturen unten: gelbe Kugeln = Bor, violette Kugeln = Stickstoff; große weiße Kugeln = Niob, rote Kugeln = Selen, blaue Kugeln = Molybdän, kleine weiße Kugeln = Schwefel.

schichten aus Bornitrid hergestellt.^[73,74] Wie bei Graphen ist die Qualität der produzierten Monoschichtkristalle sehr gut. Viele der 2D-Materialien sind leitend und zeigen sogar einen Feldeffekt (Widerstandsänderung bei Anwendung einer Gate-Spannung). Die Eigenschaften der so erhaltenen 2D-Materialien weichen unter Umständen stark von denen ihrer 3D-Vorstufen ab. So ist zum Beispiel die Überlappung von Valenz- und Leitungsband in Graphen genau null, in Graphit aber endlich,^[13] und eine Monoschicht aus Molybdänsulfid ist ein Halbleiter mit direkter Bandlücke, während die 3D-Struktur eine indirekte Bandlücke aufweist.^[71]

In einem zweiten Ansatz geht man von einem bereits vorhandenen 2D-Kristall aus und modifiziert diesen chemisch zum neuen Material. Graphen kann man sich beispielsweise als ein einziges Riesenmolekül vorstellen. Sämtliche Atome dieses Moleküls sind im Prinzip für chemische Reaktionen zugänglich (anders als im 3D-Fall, wo die Atome im Inneren nicht an Reaktionen teilnehmen können).

Graphen ist wegen der Vielseitigkeit seiner Kohlenstoffatome ein besonders guter Kandidat für Modifikationen. Je nach Umgebungsbedingungen kann sich die Elektronenkonfiguration eines Kohlenstoffatoms (das in der äußeren Schale vier Elektronen hat) drastisch ändern und zwei, drei oder vier weitere Atome binden. Während die Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen außergewöhnlich stark ist (die festesten Materialien auf der Erde sind alle Kohlenstoff-basiert), kann sich die Bindung zu anderen Spezies, wenngleich ebenfalls stabil, durch chemische Reaktionen ändern. Ein Beispiel für die genannte Vielseitigkeit: Ein Gerüst aus zwei Kohlenstoffatomen kann durch Aufnahme von je ein bis drei Wasserstoffatomen zu Ethin (Acetylen), Ethen (Ethylen) bzw. Ethan werden. Jede dieser Verbindungen lässt sich durch Zufügen oder Entfernen von Wasserstoff in die andere überführen, wobei die Elektronenkonfiguration an den Kohlenstoffatomen zwischen sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridisierung wechselt.

In Graphen sind die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert, d.h., drei Elektronen bilden starke σ -Bindungen, und das vierte Elektron steht für π -Bindungen zur Verfügung. Graphen ist daher ein Halbmetall mit verschwindender Überlappung und sehr hoher elektrischer Leitfähigkeit. (Im Unterschied zu Diamant, bei dem jedes Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert ist und somit vier Nachbarn hat. In diesem Fall sind alle vier Elektronen der äußeren Schale an σ -Bindungen beteiligt, mit der Auswirkung, dass in der elektronischen Bandstruktur eine gewaltige Lücke erscheint und Diamant ein Isolator ist). Aus der Vielseitigkeit der Kohlenstoffatome können wir nun Ideen für neue 2D-Kristalle schöpfen: Durch äußeres Anheften anderer Substanzen an die Kohlenstoffatome lassen sich neue Materialien mit neuer chemischer Zusammensetzung und aufregenden Eigenschaften maßschneidern.

An Graphen lassen sich zahlreiche Chemikalien anbringen. Vorausgesagt und erhalten wurden bislang zwei kristallographisch geordnete chemische Graphenmodifikationen: Graphan (bei dem an jedes Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom gekuppelt ist)^[75,76] und Fluorgraphen (Abbildung 10).^[77–80] Beide Derivate sind Isolatoren (mit großer

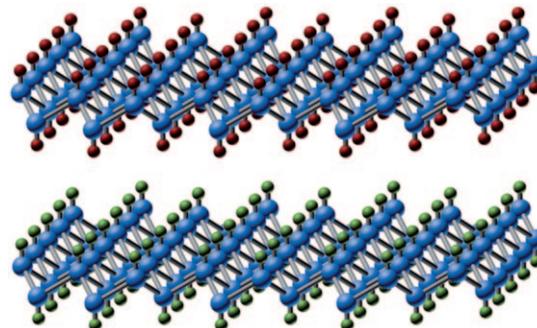


Abbildung 10. Chemisch modifiziertes Graphen. An das Graphengerüst kann man verschiedene Spezies (wie Wasserstoff oder Fluor) anfügen. Blaue Kugeln geben die Kohlenstoffatome an.

Bandlücke) von sehr hoher kristallographischer Qualität, die bei Raumtemperatur sehr stabil sind (wenngleich Fluorgraphen robuster ist, wahrscheinlich weil die C-F-Bindung stärker als die C-H-Bindung ist). Die Herstellung von Graphan und Fluorgraphen öffnet die Türen für weitere chemische Modifikationen an Graphen und für neuartige 2D-Atomkristalle mit vorher festgelegten Eigenschaften. Interessant wären zum Beispiel andere Derivate, die vielleicht die Lücke in der elektrischen Leitfähigkeit (die Bandlückengröße) zwischen Graphen und Graphan füllen könnten.

Die Bedeutung von Graphen beruht also nicht nur auf seinen einzigartigen Eigenschaften, sondern auch darauf, dass es der Türöffner für die Isolierung und Synthese vieler weiterer 2D-Materialien war. Inzwischen sprechen wir von einer ganz neuen Klasse von Materialien, den 2D-Atomkristallen, deren erste Mitglieder vielfältigste Eigenschaften aufweisen (von Isolatoren mit großer Bandlücke hin zu ausgezeichneten Leitern, von mechanisch extrem fest bis weich und fragil und von chemisch reaktiv bis vollkommen inert). Darüber hinaus unterscheiden sich die Eigenschaften dieser 2D-Materialien

sehr von denen ihrer 3D-Analoga. In Anbetracht der Tatsache, dass Graphen selbst nach sieben Jahren intensiver Forschung noch regelmäßig Überraschungen bereithält, ist es nur allzu wahrscheinlich, dass uns 2D-Atomkristalle noch viele weitere atemberaubende Ergebnisse liefern werden.

2.4. Hinaus ins Raumland: 2D-Heterostrukturen

Wie erwähnt können die Eigenschaften der 2D-Kristalle stark von denen ihrer 3D-Gegenstücke abweichen. Schon die Graphendoppelschicht^[81,82] (zwei durch eine spezielle Bernal- oder A-B-Stapelung übereinander angeordnete Graphenschichten) unterscheidet sich in mehreren Punkten von der Monoschicht. Während die Monoschicht ein Halbmetall mit verschwindender Überlappung und linearer Dispersionsrelation ist, weist die Doppelschicht parabolische Bänder auf, und bei Bruch der Symmetrie zwischen den Schichten (wie etwa bei Anlegen eines elektrischen Feldes) öffnet sich eine spektrale Lücke.^[83–86] Auch hängen die Eigenschaften von mehrschichtigen Materialien nicht nur von der Zahl der Schichten ab,^[13,87] sondern auch davon, wie diese gestapelt sind. Nehmen wir zum Beispiel bei Graphit die Bernal- gegenüber der rhomboedrischen gegenüber der hexagonalen gegenüber der turbostratischen Stapelung sowie bei der Doppelschicht das Auftreten von Van-Hove-Singularitäten bei niedrigen Energien, die durch eine kleine Drehung zwischen den einzelnen Schichten hervorgerufen werden.^[88–91]

Sowie sich die Herstellung und Modifikation der 2D-Kristalle vollständig steuern lassen, können wir je nach Anforderungen Stapel dieser Kristalle erzeugen. Wir sprechen hier gar nicht unbedingt von Stapeln des gleichen Materials: Es kann auch eine Kombination von verschiedenen 2D-Kristallen in einem Stapel sein. Nach Wunsch können wir isolierende, leitende, vielleicht supraleitende und magnetische Schichten zu einem einzigen Schichtmaterial zusammenfügen, dessen Eigenschaften wir anhand der Stapelung der Heterostruktur einstellen können.

Uns eröffnet sich somit eine völlig neue Welt von „Materialien nach Bedarf“. Weil das Reservoir an 2D-Kristallen so groß ist, können die erzeugten Heterostrukturen einen riesigen Parameterbereich an Eigenschaften abdecken und eine in einem einzigen Material bisher nicht vorstellbare Kombination von Merkmalen möglich machen.

Erste Mitglieder dieser riesigen Familie sind schon bekannt. Durch Kombination von (alternierenden) Monoschichten von Boronitrid als Isolator und Graphen erhält man schwach gekoppelte Graphenschichten, deren Kopplung von der Zahl der BN-Schichten zwischen den Graphenebenen abhängt (Abbildung 11). Die Wechselwirkung zwischen den Graphenebenen reicht vom Tunneln (für BN-Einzel- oder Doppelschichten) bis hin zur reinen Coulomb-Kraft (bei dicken BN-Abstandhaltern).

3. Chirale Quasipartikel und die elektronischen Eigenschaften von Graphen

3.1. Lineare Dispersionsrelation und Chiralität

Das wirklich Besondere an Graphen sind seine elektronischen Eigenschaften. Graphen ist ein Halbmetall mit verschwindender Überlappung, dessen Valenz- und Leitungsband sich an zwei Punkten der Brillouin-Zone^[92–94] (K und K') berühren (Abbildung 12). Diese Struktur ergibt sich aus der hexagonalen Symmetrie des Graphengitters (das kein Braavais-Gitter ist): Mit zwei Atomen pro Elementarzelle kann es als zwei verzahnte Dreiecks-Untergitter aufgefasst werden.

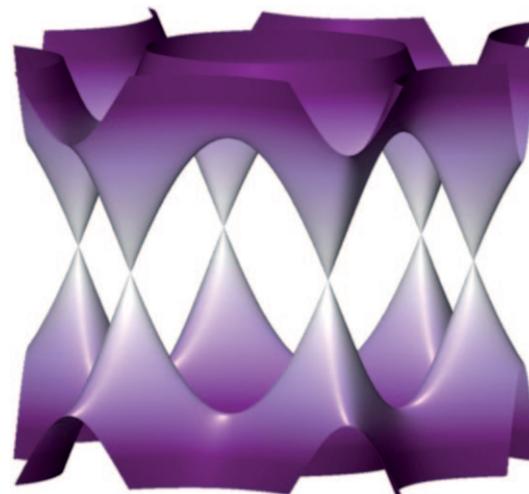


Abbildung 12. Niederenergetische Bandstruktur von Graphen.

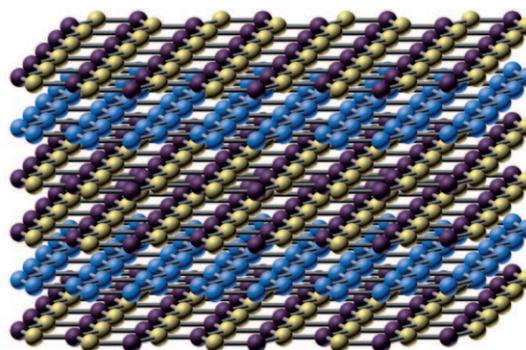
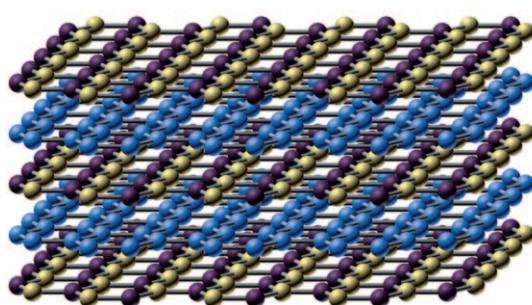


Abbildung 11. Graphen/BN-Heterostrukturen. Blau = Kohlenstoff, gelb = Bor, violett = Stickstoff.

Die p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome hybridisieren zu π - und π^* -Bändern, deren Aufeinandertreffen an den K- und K'-Punkten ein lückenloses Spektrum mit linearer Dispersionsrelation hervorbringt. Dieses sehr robuste Phänomen resultiert also aus dem Fehlen einer Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband infolge der Symmetrie zwischen den Untergittern^[94] (während in Bornitrid, dessen Untergitter-Symmetrie gebrochen ist [ein Gitter besteht aus Bor-, das andere aus Stickstoffatomen], eine große Lücke im Elektronenspektrum^[95] auftritt).

Nicht nur wegen der linearen Dispersionsrelation ist Graphen außergewöhnlich. Im Valenz- und Leitungsband werden die Zustände im Wesentlichen durch die gleiche Spinoren-Wellenfunktion beschrieben, d.h., Elektronen und Löcher sind durch Ladungskonjugation miteinander verbunden. Daraus folgt für die Quasiteilchen von Graphen ähnlich wie für die Teilchen und Antiteilchen in der Quantenelektromechanik (QED) eine chirale Symmetrie. Diese Analogie zwischen relativistischen Teilchen und den Quasiteilchen in Graphen ist äußerst nützlich und führt häufig zu interessanten Interpretationen vieler experimentell beobachteter Phänomene.^[96]

3.2. Das Klein-Paradoxon

Das wahrscheinlich bemerkenswerteste Ergebnis der chiralen Symmetrie der Quasiteilchen ist die Vorhersage^[97] und Beobachtung^[98,99] des Klein-Paradoxons in Graphen (für dessen Untersuchung der p-n-Übergang der natürliche Ort ist^[100]). Das Paradoxon^[101,102] bezieht sich auf die erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit von relativistischen Teilchen, die sich dem Wert eins nähert, wenn die Höhe der Potentialbarriere $2m_0c^2$ übersteigt (wobei m_0 die Ruhemasse der Teilchen und c die Lichtgeschwindigkeit ist), und genau eins für masselose Teilchen wird. Die erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit kann man als Ergebnis einer unterdrückten Rückstreuung auffassen (masselose Teilchen, z.B. Photonen, bewegen sich immer mit konstanter Geschwindigkeit – der Lichtgeschwindigkeit –, wogegen bei Rückstreuung die Geschwindigkeit am Wendepunkt null werden muss) oder aber als Produktion und Vernichtung von Teilchen-Antiteilchen-Paaren infolge des Schwinger-Mechanismus^[103] in den Bereichen mit hohem elektrischem Feld.

Das Klein-Paradoxon für chirale Quasiteilchen in Graphen führt zu einer perfekten Elektron-Loch-Umwandlung an der Potentialbarriere und – zumindest im Normalfall – zu einer Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine solche Barriere von eins.^[97,100,104,105] Diese Faktoren bewirken das Fehlen von Lokalisierung^[106,107] sowie eine endliche minimale Leitfähigkeit selbst in relativ ungeordnetem Graphen,^[108] in dem – im Grenzfall einer verschwindenden nominalen Ladungsträgerkonzentration – Elektron-Loch-Pfützen gebildet werden.^[108] Außerdem bewirkt das Fehlen von Rückstreuung, das zum Klein-Paradoxon führt, dass Quanten(interferenz)korrekturen zur Leitfähigkeit positiv sind (zumindest bei Vernachlässigung der Intervalley-Streuung und des Trigonal-Warping-Effekts),^[109] die zu einer schwachen, experimentell tatsächlich beobachteten Antilokalisierung führen.^[110,111]

3.3. Der halbzahlige Quanten-Hall-Effekt

Die Ladungskonjugationssymmetrie zwischen Elektron und Loch bedeutet ebenfalls, dass es bei exakt $E=0$ ein Energieniveau geben muss. Im Magnetfeld ergibt sich aus dieser Symmetrie eine Abfolge der Landau-Niveaus von $E_n = \pm \sqrt{2e\hbar v^2 B} (n + 1/2 \pm 1/2)$ (e ist die Ladung des Elektrons, \hbar die Plancksche Konstante, B das Magnetfeld, v die Fermi-Geschwindigkeit und $n=0,1,2\dots$), die sich von der normaler, massebehafteter Teilchen unterscheidet. Der Ausdruck $\pm 1/2$ bezieht sich auf die Chiralität der Quasiteilchen und berücksichtigt die Existenz von zwei Energieniveaus bei genau $E=0$ (eines für Elektronen und eines für Löcher), deren Entartung halb so groß ist wie die aller anderen Landau-Niveaus.^[112-118]

Experimentell manifestiert sich eine solche Leiter von Landau-Niveaus in einem „halbzahligen“ Quanten-Hall-Effekt (Abbildung 13).^[24,25] Die halb so große Entartung des

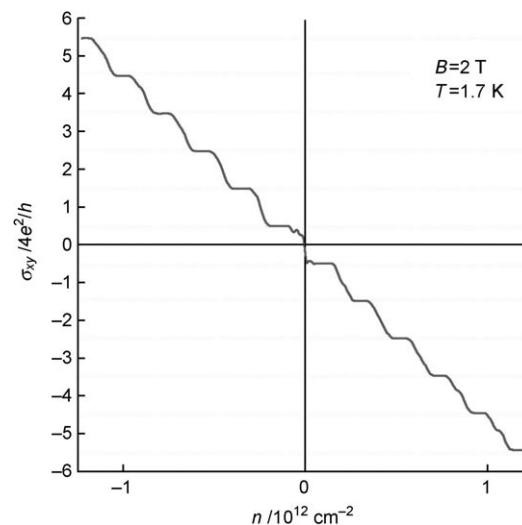


Abbildung 13. Hall-Leitfähigkeit als Funktion der Ladungsträgerkonzentration.

Landau-Niveaus bei $E=0$ führt zu Plateaus $\pm 1/2(4e^2/h)$ in der Hall-Leitfähigkeit bei Füllfaktoren von ± 2 . Darüber hinaus ist wegen der linearen Dispersionsrelation und der relativ hohen Fermi-Geschwindigkeit ($v \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$) der Abstand zwischen dem nullten und ersten Landau-Niveau ungewöhnlich groß (selbst in einem mittleren Magnetfeld von 1 T übersteigt er die Raumtemperatur). In Verbindung mit der geringen Verbreiterung des Landau-Null-Niveaus^[119] lässt sich somit der Quanten-Hall-Effekt schon bei Raumtemperatur beobachten.^[120] Das sind ziemlich aufregende Neuigkeiten für die Messtechnik, denn so lassen sich Standards für den Quantenwiderstand viel einfacher realisieren (es sind keine ultratiefen Temperaturen nötig), was unlängst durch mehrere Experimente untermauert wurde.^[121,122]

3.4. Der Effekt mechanischer Deformation

Man muss sich ins Gedächtnis rufen, dass Graphen nicht einfach ein weiteres elektronisches 2D-System ist, ähnlich zu

Elektronen an der Silicium-MOSFET-Oberfläche oder den 2D-Quantentrögen in GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen. Graphen ist ein echter 2D-Atomkristall mit 2D-elektronischen Eigenschaften. Als im Grunde dünnstmögliche Gewebe kann er leicht mechanisch deformiert werden, d. h. gezogen,^[23,28,123–127] komprimiert,^[128] gefaltet,^[91,129] geriffelt^[130] – sogar in Stücke gerissen.^[131] Natürlich bringt jede dieser mechanischen Manipulationen starke Änderungen in der elektronischen Struktur mit sich.^[132–134]

Außerdem lässt sich zeigen, dass mechanische Spannung dem örtlichen Magnetfeld entspricht (das für Quasipartikel in den K- und K'-Senken [Valleys] zur Wahrung der Zeitumkehrsymmetrie jeweils in entgegengesetzte Richtungen weist) – anhand dieses Phänomens wurden die Unterdrückung der schwachen Lokalisierung^[110,135] und die zusätzliche Verbreiterung aller Landau-Niveaus außer dem nullten^[119] erklärt. Im Prinzip ist es vorstellbar, die mechanische Spannung derart in einer bestimmten Geometrie einzustellen, dass die elektronische Bandstruktur so modifiziert wird, als ob an einem bestimmten Bereich der Probe ein konstantes Magnetfeld angelegt würde.^[136,137] Weil Graphen mechanisch fest und dabei sehr elastisch ist,^[23] kann die Spannung (und entsprechend die dabei entstehenden pseudomagnetischen Felder) extrem groß werden, sodass sich folgerichtig größere Lücken im Elektronenspektrum öffnen.^[138] Wir sprechen hier über eine völlig neue, noch unerforschte Richtung der Elektronik: das Engineering der Elektronenstruktur mithilfe mechanischer Spannung^[134] und „Valleytronik“.^[139–141]

3.5. Graphen-Optik

Halten die optischen Eigenschaften von Graphen etwas Interessantes für uns bereit? Trotz seiner Dicke von nur einem Atom absorbiert Graphen einen recht großen Bruchteil des Lichts, was eigentlich der Intuition widerspricht. Im infraroten Grenzbereich ist der Absorptionskoeffizient exakt $\pi\alpha \approx 2.3\%$ (mit $\alpha = e^2/\hbar c$ als Feinstrukturkonstanten), und im sichtbaren Spektralbereich wird dieser Wert auf unter 3 % korrigiert.^[142–145] Wegen dieses hohen Absorptionskoeffizienten können wir Graphen sogar ohne Mikroskop sehen; man kann also (buchstäblich) die grundlegendste Konstante dieses Universums mit bloßem Auge betrachten. Bei höheren Frequenzen wird die Absorption noch größer und erreicht wegen der Van-Hove-Singularitäten an der Zonenkante 10 %.^[146,147]

Durch Änderung der Ladungsträgerkonzentration kann man die Lage des Fermi-Niveaus verschieben und somit infolge des Pauli-Blockings die optische Absorption von Graphen verändern.^[144] Weil die Zustandsdichte in Graphen relativ niedrig ist (zumindest in der Nähe des Dirac-Punkts), kann allein durch elektrostatisches Gating das Fermi-Niveau bis zu Werten von einigen hundert meV angehoben^[148] und das Pauli-Blocking in dem sichtbaren Bereich des Spektrums verschoben werden. Wendet man ein solch starkes Gating auf mehrere Dutzend Graphenschichten an, sollte es möglich sein, die Licht-Transmission einer solchen Struktur über einen weiten Bereich zu kontrollieren – ein Phänomen, das vielversprechend für neuartige photonische Bauteile ist.

3.6. Graphendoppelschichten

Obwohl man zum Erhalt einer Graphendoppelschicht im Prinzip nur eine weitere Graphenschicht auf Graphen aufbringen muss, sind die Eigenschaften der Doppelschicht nicht einfach zweimal die des einschichtigen Kristalls; hier haben wir ein Beispiel von „eins plus eins ergibt mehr als zwei“. Die Graphendoppelschicht unterscheidet sich beträchtlich von der Monoschicht – sie hat sogar die zum Teil vielfältigeren Eigenschaften – und muss mit Recht als anderes Material bezeichnet werden.

Werden zwei Schichten von Graphen zusammengebracht, vermeiden sie es, direkt aufeinander zu liegen. Die Atome stehen sich nicht gegenüber (im Unterschied zu Bornitrid); stattdessen liegt die Graphendoppelschicht meist^[89] in Form der A-B- oder Bernal-Stapelung^[149] vor (benannt nach dem berühmten britischen Forscher John Desmond Bernal, der einer der Begründer der Röntgenkristallographie war und 1924 die Graphitstruktur gelöst hatte). In der Graphendoppelschicht hat nur die Hälfte der Kohlenstoffatome einer Schicht einen direkten Nachbarn in der anderen Schicht, die andere Hälfte sitzt genau unter der Mitte des gegenüberliegenden Sechsecks (Abbildung 14). Das quantenmechanische

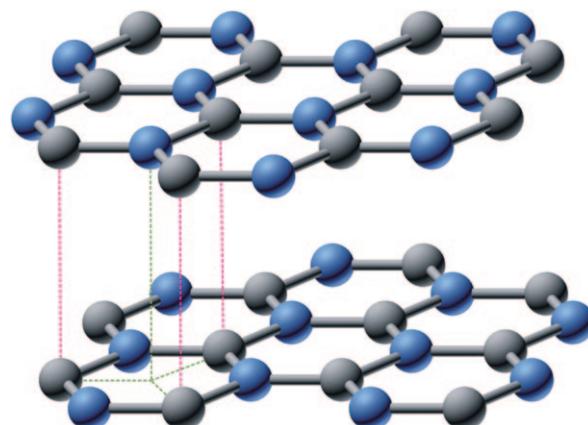


Abbildung 14. Kristallstruktur der Graphendoppelschicht.

Hopping-Integral zwischen den wechselwirkenden Atomen (allgemein γ_1 genannt) ist um die 300 meV groß, was sich als Paar von hochenergetischen elektronischen Unterböndern äußert.^[81,82,150] Weil der Abstand zu $E=0$ (zum Fermi-Niveau in undotierten Graphendoppelschichten) genau γ_1 beträgt, sind diese Unterbönder, außer im Fall sehr starker Dotierung, nicht am Elektronentransport beteiligt (obwohl man sie in optischen Experimenten leicht beobachten kann);^[151,152] Abbildung 15).

Die nicht wechselwirkenden Atome ergeben Bänder niedriger Energie, die sich bei $E=0$ zwar noch kreuzen (wie in Graphen), aber parabolisch verlaufen (Abbildung 15). Die Symmetrie zwischen den Schichten entspricht der Untergitter-Symmetrie von einschichtigem Graphen und garantiert die chirale Symmetrie zwischen Elektronen und Löchern. Damit haben wir es hier mit einer neuen Art von Quasiteilchen in Graphen – nämlich massebehafteten chiralen Fermi-

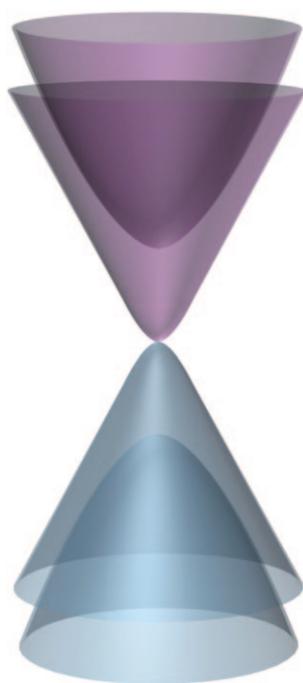


Abbildung 15. Bandstruktur der Graphendoppelschicht nahe des K-Punkts.

ionen – zu tun, die in der QED keine Entsprechung finden.^[81,82] Ähnlich wie bei Graphen manifestiert sich die Chiralität in einem ungewöhnlichen Quanten-Hall-Effekt, wobei nun die Abfolge der Landau-Niveaus im Magnetfeld $E_N = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)}$ ist ($\omega_c = eB/m^*$ ist die Zyklotron-Frequenz und $m^* = \gamma_1/2v^2$ die Zyklotron-Masse). Es ist leicht zu erkennen, dass bei $E=0$ zwei Landau-Niveaus existieren ($N=0$ und $N=1$), was wiederum für eine eigenartige Sequenz von Hall-Plateaus und, im Grenzfall eines verschwindenden Füllfaktors, für metallisches Verhalten sorgt (zumindest bei Vernachlässigung des Vielkörper-Effekts).^[81,82]

Wie schon erwähnt, wird die chirale Symmetrie in ein- und zweischichtigem Graphen durch die Symmetrie der Untergitter abgeschirmt. Diese Symmetrie zu brechen, ist im Fall von Graphen nicht einfach – man müsste gezielt an die Atome eines Untergitters ein bestimmtes Potential anlegen und an die des anderen Untergitters ein anderes –, für die Graphendoppelschicht aber sehr wohl möglich. Durch Anwendung einer Gate-Spannung oder durch chemische Dotierung nur einer Seite können wir die Schichten und somit auch die Untergitter differenzieren (die Inversionssymmetrie brechen), dadurch die chirale Symmetrie aufheben und eine Lücke im Spektrum öffnen. Beide Strategien wurden im Experiment getestet, mit dem Resultat einer beträchtlichen Bandlücke von 0.5 eV.^[83–85,151–154] Die Graphendoppelschicht ist also der seltene Fall eines Materials, bei dem die Bandlücke durch Anlegen eines elektrischen Feldes quer über die Schichten direkt eingestellt werden kann, wobei das elektrische Feld und die Größe der Bandlücke zueinander proportional sind.

Je mehr wir die Qualität von Graphendoppelschichten verbessern,^[155–157] desto mehr interessante Eigenschaften werden zu Tage kommen. Zu erwarten sind unter anderem

topologische Übergänge bei niedriger Elektronenenergie,^[157] Excitoneneffekte^[158] und topologisch eindimensionale Zustände.^[141]

4. Anwendungen von Graphen

Fans der amerikanischen Sitcom *The Big Bang Theory* (großartig produziert von Chuck Lorre) erinnern sich vielleicht an die Folge *The Einstein Approximation*, in der der Stringtheoretiker Sheldon versucht, „das Graphenproblem“ zu lösen – warum sich nämlich Quasiteilchen in Graphen wie masselose Dirac-Fermionen verhalten (Abbildung 16). Wie

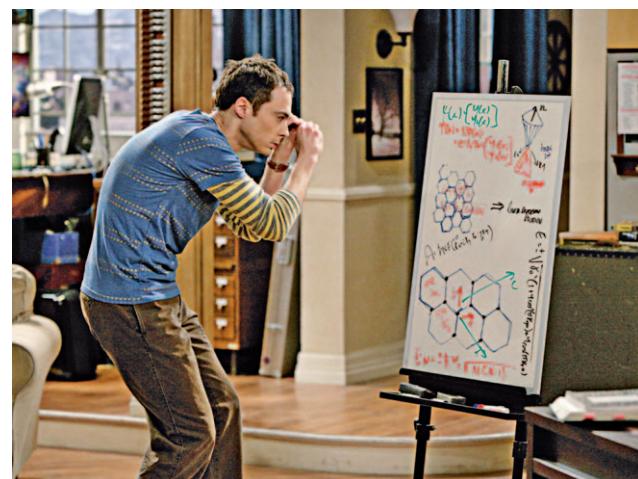


Abbildung 16. Dr. Sheldon Cooper (Jim Parsons) „...either isolating the terms of his formula and examining them individually or looking for the alligator that swallowed his hand after Peter Pan cut it off“. Aus *The Big Bang Theory*, Staffel 3, Folge 14 „The Einstein Approximation“. Photo: Sonja Flemming/CBS ©2010 CBS Broadcasting Inc.

immer ist die ganze Crew großartig, aber ein besonderes Lob gebührt dem Schauspieler Jim Parsons für seine Versinnbildlichung der harten, aber dennoch Vergnügen bereitenden Suche nach der Lösung für ein wissenschaftliches Problem. Aus physikalischer Sicht ist die Folge wahrscheinlich die beste (dank Chuck Lorre, anderen Autoren und dem wissenschaftlichen Berater David Saltzberg), weil die Geschichte hier – anders als sonst meist – ganz auf das wissenschaftliche Problem zugeschnitten ist, das damit also nicht nur dazu herhalten muss, die einzelnen Storyteile zu verbinden (sonst kann ich mich nur noch an eine einzige weitere Folge dieser Art erinnern, nämlich die über den Artikel zum Supersolid). Ich stelle mir vor, dass der Grund dafür in der so simplen wie reizvollen Physik des Graphens liegt: raffiniert wie Sheldon, schön wie Penny, exotisch wie Raj, praktisch wie Leonard und aufdringlich wie Howard. Am Drehtag der Folge schrieb Professor Saltzberg in seinem Blog „... graphene has captured the imagination of physicists with its potential applications“. Und tatsächlich gibt es bereits Anwendungen von Graphen.

Der Sinn dieses Abschnittes ist jedoch nicht, Werbung für *The Big Bang Theory* zu machen, sondern die zu erwartenden

Anwendungen von Graphen zu demonstrieren. Die Tatsache, dass eine der ersten praktischen Anwendungen dieses Materials nicht wie erwartet auf einem mit großen Erwartungen verbundenen Gebiet wie der Transistortechnik oder der Photonik erfolgte – sondern in der Unterhaltungsindustrie – demonstriert sein Potenzial und sein Vielseitigkeit. In der Tat vereint Graphen in sich Eigenschaften, die wir so zusammen noch nirgendwo gesehen haben: Leitfähigkeit und Transparenz ebenso wie mechanische Festigkeit und Elastizität. Graphen kann eine Vielzahl von Materialien in zahlreichen bekannten Anwendungen ersetzen, aber ich würde mich auch freuen, wenn sich die Dinge in eine ganz andere Richtung entwickelten – wenn nämlich die einzigartige Eigenschaftskombination von Graphen den Anreiz für vollständig neue Anwendungen liefern würde.

4.1. Graphen als Trägermaterial

Die Liste möglicher Anwendungsbereiche möchte ich mit einem relativ simplen Graphenbauteil beginnen, das für einen winzigen Markt infrage kommt: Graphen in der Funktion als Trägermaterial für biologische und andere Proben bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).^[159–161] Reizvoll ist dies aus dem einfachen Grund, dass Graphenmembranen bereits auf dem Markt erhältlich sind und von mehreren Unternehmen in Europa und den USA vertrieben werden.

Graphen ist ein ultimativ dünnes, ultimativ leitfähiges, mechanisch ultimativ festes und kristallographisch geordnetes Material, das sehr vorteilhaft als Träger für Nanoobjekte zur TEM-Beobachtung sein kann. Dank seiner mechanischen Festigkeit ist es steif und erleichtert die Probenpräparation, und außerdem liegt seine Belastungsschwelle für Strahlung sehr hoch (im Bereich von 80 keV). Die hohe Leitfähigkeit von Graphen eliminiert das Problem der Trägeraufladung. Da Graphen nur ein Atom dick ist (und nur aus einem sehr leichten Element besteht), bietet es den höchstmöglichen Kontrast (nur in Suspension könnte man den Kontrast noch weiter erhöhen). Schließlich findet man für Graphen wegen dessen hoher kristallographischer Ordnung nur wenige Beugungspunkte, die sich auch leicht herausfiltern lassen, wodurch das Bild gänzlich unbeeinträchtigt vom Trägermaterial ist. Ungeachtet seiner bereits jetzt hohen Kompatibilität mit Biomolekülen könnte Graphen auch noch funktionalisiert werden, um ein gewünschtes Oberflächenpotential einzustellen (zum Beispiel von hydrophob nach hydrophil). Die chemische Modifizierung von Graphen ist mittlerweile etabliert, hält aber noch viele weitere Möglichkeiten bereit.^[16,17]

Ursprünglich wurden freistehende Membranen aus Graphen durch Abblätterung (Exfoliation) hergestellt,^[162,163] wofür mehrere lithographische Schritte nötig waren. Seit auch durch chemische Dampfabscheidung (CVD) aufgewachsenes Graphen zugänglich ist,^[164,165] ist die Technik deutlich einfacher geworden, was eine Herstellung im Industriemaßstab ermöglicht. Auf Metalloberflächen epitaktisch aufgewachsenes Graphen (entweder durch Ausfällung von gelöstem Kohlenstoff durch Kühlung oder durch direktes katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen auf heißen Metalloberflächen und anschließende Graphitisierung) wird

zunächst mit einer Schutzschicht aus Kunststoff überzogen. Nach Entfernung des Metalls durch einen Ätzprozess kann der Kunststoffüberzug (mit dem Graphen) auf im Grunde jede Oberfläche übertragen werden, zum Beispiel auf ein Metallgitter mit Gitterabständen von üblicherweise wenigen Mikrometern. Dort hat man dann – nach Entfernen des Kunststoffüberzugs – eine freistehende Graphenmembran (Abbildung 17). Der gesamte Prozess ist gut reproduzierbar und ergibt zum Teil sehr große Membranflächen.

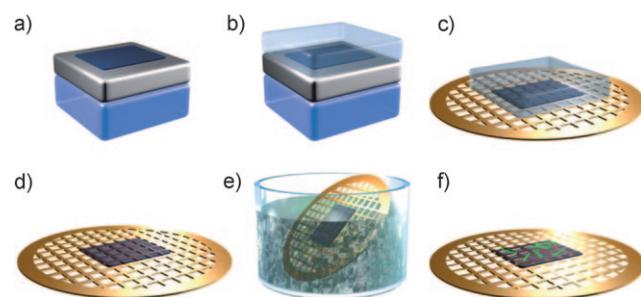


Abbildung 17. Herstellung von Graphenmembranen als TEM-Träger. Auf Metall aufgewachsenes Graphen (a) wird mit einem Kunststoffüberzug bedeckt (b). Nach Wegätzen des Metalls wird das mit Kunststoff überzogene Graphen auf ein Standard-TEM-Gitter aufgebracht (c). Nach Entfernen der Kunststoffschicht (d) wird auf die Graphenmembran eine Lösung von Biomolekülen gegeben (e), die an die Graphenoberfläche adsorbieren (f) und durch TEM betrachtet werden können.

4.2. Graphen als transparente, stromleitende Hülle

Ein anderes vielversprechendes Gebiet für CVD-Graphen sind transparente, stromleitende Hüllen. Graphen ist ungewöhnlich optisch aktiv^[142–144,146] und absorbiert für eine Monoschicht einen recht großen Bruchteil des eingestrahlten Lichts (2.3%), der aber immer noch erheblich kleiner ist als der von traditionellen Materialien, die für transparente, stromleitende Überzüge genutzt werden.^[166] In Verbindung mit seinem kleinen elektrischen Widerstand und der großen chemischen Stabilität und mechanischen Festigkeit ist Graphen mit diesem Absorptionskoeffizienten ein interessantes Material für die Optoelektronik.

Transparente Leiter sind essenzieller Bestandteil vieler optischer Bauteile, von Solarzellen bis zu Flüssigkristall-Displays und Touchscreens. Das traditionelle Material dafür sind Metalloxide oder dünne Metallfolien,^[166] die aber häufig eine komplizierte (so muss zum Beispiel auf dünne Metallfilme noch eine Entspiegelungsschicht aufgebracht werden) und teure Technologie (Verwendung von Edelmetallen oder seltenen Erden) erfordern, weshalb derzeit intensiv nach neuen dünnen Leiterfolien gesucht wird. Darüber hinaus absorbieren viele der verbreiteten Metalloxide das Licht nicht gleichmäßig über das sichtbare Spektrum und sind chemisch instabil; zum Beispiel ist das gängige Indiumzinnoxid (ITO, $In_2O_3:Sn$) dafür bekannt, dass es Sauerstoff- und Indiumionen in das aktive Medium einer Anwendung injiziert.

Graphen hat keinen dieser Nachteile. Kürzlich wurde sogar gezeigt, dass durch die CVD-Methode große Graphenflächen hergestellt^[126,164–165] und auf praktisch jede Oberfläche transferiert werden können. Die ersten Prototypen (Solarzellen und Flüssigkristall-Displays) mit Graphen als transparenter, stromleitender Schicht wurden bereits hergestellt.^[59,167]

4.3. Graphentransistoren

Schon die ersten Feldeffekttransistoren aus Graphen waren von bemerkenswerter Qualität: Mithilfe eher bescheidener Methoden unter schlecht kontrollierten Umgebungsbedingungen hergestellt, zeichneten sie sich immer noch durch hohe Quasiteilchen-Mobilität aus (bis $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,^[13,14] Abbildung 18). Trotz anhaltender

Verbesserung gegenüber Si-Metallocid-Halbleiter-Feldefekttransistoren mit gleicher Kanallänge ist.

Für integrierte Stromkreise sieht die Situation nicht so gut aus. Wegen des Klein-Paradoxons ist immer eine endliche minimale Leitfähigkeit von Graphen vorhanden (in der Größenordnung von $4e^2/h$), selbst bei einer verschwindenden nominalen Ladungsträgerkonzentration. Dies ist definitiv zu hoch für die Anwendung in Logikelementen, denn „aus“geschaltet gibt es trotzdem einen großen „Leckstrom“, der auch unter günstigsten Bedingungen das mögliche An/Aus-Verhältnis solcher Transistoren auf 10^3 beschränkt.

Mit einigen Tricks lässt sich das An/Aus-Verhältnis von Graphentransistoren aber durchaus verbessern. So kann man niederdimensionale Graphen-Nanostrukturen wie Nanobänder,^[185] Quantenpunkte^[186] und Ein-Elektronen-Transistoren^[186,187] verwenden, bei denen sich eine Bandlücke durch einen Größenquantisierungseffekt oder eine Coulomb-Blokkade erzeugen lässt. Die kleinsten Quantenpunkte (von wenigen Nanometern Größe) haben eine beträchtliche Lücke in der Größenordnung einiger hundert meV, was ausreicht, um in solchen Transistoren schon bei Raumtemperatur ein An/Aus-Verhältnis von 10^5 zu generieren.^[186] Weil die starke Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen mechanische und chemische Stabilität garantiert, kann ohne Beeinträchtigung der Eigenschaften ein beträchtlicher Strom hindurchgeleitet werden. Im Grunde können wir uns einen solchen Transistor als molekulare Top-down-Elektronik vorstellen – ein Quantenpunkt von Nanometergröße enthält nur etwa 10^2 Atome. Die Hauptschwierigkeit bei der Anwendung solcher Quantenpunkte liegt in den Grenzen der Lithographietechnik, die momentan noch keine echte nanoskalige Auflösung ermöglicht. Auch müsste man die Rauigkeit und Reaktivität der Kanten mit atomarer Präzision einstellen, was ebenfalls noch außerhalb der Möglichkeiten der modernen Techniken liegt.

Noch beruht die moderne Mikroelektronik auf Lithographietechniken, allerdings kann man sich auch andere Ansätze zur Bildung von Nanostrukturen vorstellen, mit denen feine Muster weit jenseits der lithographischen Auflösung möglich sind. Eine vielversprechende Methode ist die Selbstorganisation durch chemische Reaktion. Zum Beispiel nimmt durch Fluorierung ein Teil des Graphens eine isolierend wirkende Nanostruktur an. Durch Teilfluorierung oder -hydrierung können selbstorganisierte Strukturen auf einer Graphenoberfläche gebildet werden,^[188,189] die sich im Prinzip dazu eignen, ihre Transport- und optischen Eigenschaften zu modifizieren.

Die andere Möglichkeit der Generierung einer Lücke im Quasiteilchenspektrum von Graphen ist die Verwendung von chemisch modifiziertem Graphen,^[76–80] dessen π -Elektronen an kovalenten Bindungen mit Fremdatomen auf dem Kohlenstoffgerüst beteiligt sind. In diesem Fall kann man auch Graphendoppelschichten verwenden, denn durch Induktion einer Potentialdifferenz zwischen den Lagen wird die Lücke geöffnet.^[83–85,151–154] Für Bauteile mit dualem Gating wurde bei tiefen Temperaturen ein An/Aus-Verhältnis von 2000 realisiert.^[190]

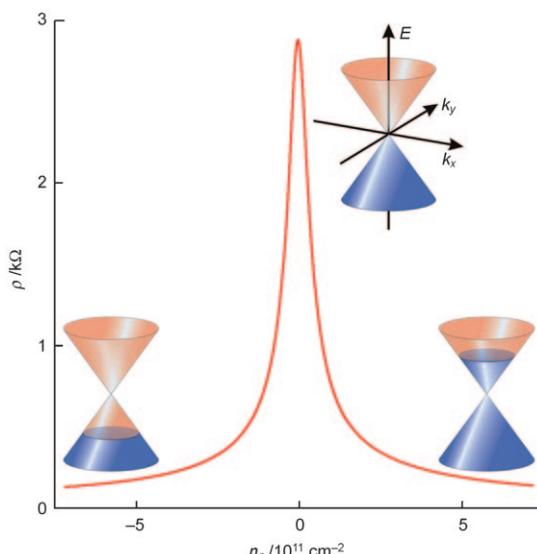


Abbildung 18. Ambipolarer Feldeffekt in Graphen.

Diskussion über die Rolle verschiedener Streumechanismen^[106,118,168–179] wurden durch sorgfältige Eliminierung von Coulomb- und Resonanz-Streuereignissen und Riffelungen Mobilitäten von über $10^6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in freistehenden Bau- teilen^[155–156] bei tiefen Temperaturen^[180] erreicht, und es be- steht durchaus die Hoffnung, dass Werte von über $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sogar bei Raumtemperatur möglich sind.^[181]

Dank diesen Merkmalen sind Graphen-Feldeffekttransistoren sehr vielversprechend für Anwendungen im Hochfrequenzbereich.^[182,183] Weitere Vorteile ergeben sich aus den sehr günstigen elektrostatischen Eigenschaften von 2D-Filmen und der hohen Fermi-Geschwindigkeit (die in ballistischen Bereichen wichtig ist). Schon Graphen, mit nicht besonders hoher Mobilität (ca. $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}$), bewirkte in Transistoren mit 240-nm-Kanallänge eine Stromverstärkung bei Frequenzen von bis zu 100 GHz (die Leistungsverstärkung war bei ähnlichen Bauteilen unter 14 GHz),^[184] was eine

4.4. Graphenkomposite

Die einzigartige Kombination der elektronischen, chemischen, mechanischen und optischen Eigenschaften lässt sich hervorragend für Komposite nutzen. Die Herstellung von Graphen für solche Anwendungen ist auch nicht besonders schwer: entweder durch direkte chemische Exfoliation,^[59,60] bei der Graphenflocken in recht hoher Ausbeute in mehreren organischen Lösungsmitteln gebildet werden, oder durch Oxidation zu Graphitoxid – eine leicht in Wasser exfolierbare Substanz – mit anschließender Reduktion in unterschiedlichen reduzierenden Medien.^[21]

Als festestes und gleichzeitig eines der steifsten bekannten Materialien, mit einem Elastizitätsmodul von 1 TPa, ist Graphen ein idealer Kandidat für die Armierung von Hochleistungsverbundstoffen.^[22] Mit seiner Dicke von genau einem Atom hat Graphen den gewaltigen Vorteil der Nichtspaltbarkeit, die dem Verbundstoff maximale Festigkeit in Off-Plain-Richtung verleihen kann. Wegen seines großen Seitenverhältnisses kann Graphen zudem als idealer Stopper der Rissfortpflanzung fungieren. Was die Wechselwirkung mit der Matrix angeht – das zentrale Thema aller Nanokompositfüllstoffe wie Kohlenstoff-Fasern oder -Nanoröhren –, so kann die Grenzschicht zwischen Graphen und Polymer durch chemische Modifizierung der Oberfläche oder Kanten deutlich verstärkt werden.

Eine chemische Derivatisierung von Graphen sollte nicht nur die Bandbreite möglicher Matrices vergrößern, sondern auch die Funktionalität der möglichen Komposite erweitern. Die nur geringfügig geringere mechanische Festigkeit von Fluorgraphen gegenüber der von reinem Graphen macht es möglich,^[77] Komposite mit zwar sehr ähnlichen mechanischen Eigenschaften, aber einem Spektrum anderer Merkmale herzustellen – von optisch transparent bis undurchsichtig, von elektrisch leitend bis isolierend.

Äußerst nützlich ist auch, dass wir die mechanische Spannung von Graphen optisch verfolgen können.^[22,123–125] So ändert sich das Raman-Spektrum von Graphen^[191–193] signifikant bei Dehnung, und mechanische Verzerrungen von Bruchteilen von Prozent lassen sich leicht nachweisen. Wegen der guten Spannungsübertragung zwischen Graphen und Polymer^[22] und der sehr starken Raman-Signale von Graphen (die stärksten Peaks im Raman-Spektrum stammen aus Einzel- oder Doppelresonanzen) lässt sich der Aufbau von Spannung im Komposit leicht anhand der Lage der Raman-Peaks verfolgen.

4.5. Andere Anwendungen

Es ist unmöglich, hier auf alle möglichen Anwendungen von Graphen einzugehen: Weil nahezu sämtliche Eigenschaften dieses 2D-Kristalls denen anderer Materialien überlegen sind und weil sie auch noch in einer einzigartigen Kombination vorliegen, sind uns allein durch unsere Vorstellungskraft Grenzen gesetzt. Im elektronischen Bereich möchte ich noch die ultraempfindlichen Gasdetektoren^[194] (als Oberfläche ohne 3D-Körper kann Graphen ein einziges angelagertes Fremdmolekül „spüren“) und variable Quan-

tenkondensatoren^[195,196] nennen. Bei Anwendungen in der Photonik kommen ultraschnelle Photodetektoren^[197] (die die große Beweglichkeit und hohe Geschwindigkeit der Quasiteilchen in Graphen nutzen) und hoch effiziente Modenkoppler^[198] infrage. Darüber hinaus ermöglicht uns die bei spielloso hohe kristallographische Qualität des Materials, es als perfekte Gassperre^[28] und Dehnungsmesser^[126] zu nutzen.

Die experimentelle Erforschung einer solchen Vielfalt von Grapheneigenschaften war nur dank einer großen, einander verbundenen Gemeinschaft möglich, die immer noch Tag für Tag wächst. Aufrichtig möchte ich jedem Einzelnen davon für den gegenseitigen Austausch, das Beibringen neuer Techniken und für die allmorgendliche Aufregung danken, wenn ich cond-mat öffne (zugegenermaßen oft einhergehend mit einer gewissen Enttäuschung, nicht selbst der Erste gewesen zu sein). Da es leider unmöglich ist, jeden zu nennen, beschränke ich mich auf meine nächsten Kollegen und die Leiter der jeweiligen Arbeitskreise.

Den meisten Dank schulde ich Andre Geim, der mir seit vielen Jahren geschätzter Lehrer, Kollege und Freund ist. An den Universitäten werden uns Physik, Mathematik, Chemie und Dutzende anderer Fächer beigebracht, aber jeder von uns muss für sich selbst herausfinden, wie er Wissenschaft betreiben will. Ich schätze mich extrem glücklich, all die Jahre schon zusammen mit einem solch fantastischen und hingebungsvollen Wissenschaftler und Forscher arbeiten zu dürfen. Auch von meinen Kollegen der Condensed Matter Group im Centre of MesoScience & Nanotechnology und aus Tschernogolowka habe ich enorm viel mitgenommen: Ich nenne Irina Grigorieva, Ernie Hill, Sasha Grigorenko, Fred Schedin, Alexander Zhukov, Yuan Zhang, Cinzia Casiraghi, Ursel Bangert, Ian Kinloch, Bob Young, Helen Gleeson, Stan Gillot, Mark Sellers, Oleg Shkliarevskii, Yurij Dubrovskii, Zhenia Vdovin, Yurii Khanin, Sergey Dubonos und Vsevolod Gantmacher. Besonderer Dank gilt Sergey Morozov, einer Schlüsselfigur der Graphenforschung und einem phantastischen Freund.

Den Beitrag unserer Forschungsstudenten und Postdoktoranden kann man gar nicht hoch genug einschätzen: Durch ihre unvoreingenommenen, kreativen und aktiven Beiträge zeigten sie uns häufig neue Forschungsrichtungen auf. Nennen möchte ich Peter Blake, Rahul Nair, Da Jiang, Leonid Ponomarenko, Daniel Elias, Roman Gorbachev, Sasha Mayorov, Tolik Firsov, Soeren Neubeck, Irina Barbolina, Zhenhua Ni, Ibtisam Riaz, Rahul Jalil, Tariq Mohiuddin, Rui Yang, Tim Booth, Liam Britnell, Sveta Anissimova, Frank Freitag, Vasil Kravets, Paul Brimicombe, Margherita Sepioni und Thanasis Georgiou. Äußerst wertvoll war für uns die theoretische Unterstützung durch eine Reihe von Festkörpertheoretikern auf der ganzen Welt, und ich hoffe inständig, dass der Prozess auch umgekehrt verlief und wir uns gegenseitig angeleitet (und fehlgeleitet) haben. Auf der langen Liste der Theoretiker, die zu unserer Forschung besonders beigetragen haben, stehen (nicht exklusiv): Misha Katsnelson, Antonio Castro Neto, Paco Guinea, Nuno Peres, Volodia Falko, Ed McCann, Leonid Levitov, Dima Abanin, Tim Wehling, Allan MacDonald, Sasha Mirlin, Sankar Das Sarma.

Schließlich haben wir, wie schon erwähnt, enorm von der

Zusammenarbeit, dem Informationsaustausch und dem Wettbewerb mit anderen Experimentalgruppen profitiert. An erster Stelle muss ich hier Philip Kim nennen – einen großartigen Physiker, mit dem wir phantastisch zusammenarbeiten konnten. Die Ergebnisse folgender Experimentatoren (die Liste ist leider nicht vollständig) haben unsere Arbeit beeinflusst: Andrea Ferrari, Eva Andrei, Jannik Meyer, Alexey Kuzmenko, Uli Zeitler, Jan Kees Maan, Jos Giesbers, Robin Nicholas, Michal Fuhrer, Tatiana Latychevskaia, Mildred Dresselhaus, Alberto Morpurgo, Lieven Vandersypen, Klaus Ensslin und Jonathan Coleman.

Online veröffentlicht am 5. Juli 2011

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] Yu. Khanin, E. Vdovin, K. Novoselov, Yu. Dubrovskii, P. Omling, S.-B. Carlsson, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1998**, 37, 3245.
- [2] K. S. Novoselov, Yu. V. Dubrovskii, V. A. Sablikov, D. Yu. Ivanov, E. E. Vdovin, Yu. N. Khanin, V. A. Tulin, D. Esteve, S. Beaumont, *Europhys. Lett.* **2000**, 52, 660.
- [3] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, F. M. Peeters, V. A. Schweigert, *Nature* **2000**, 407, 55.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Dubonos, Y. G. Cornelissen, F. M. Peeters, J. C. Maan, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 233312.
- [5] I. V. Grigorieva, W. Escoffier, J. Richardson, L. Y. Vinnikov, S. Dubonos, V. Oboznov, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 077005.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Dubonos, E. W. Hill, I. V. Grigorieva, *Nature* **2003**, 426, 812.
- [7] I. V. Grigorieva, A. K. Geim, S. V. Dubonos, K. S. Novoselov, D. Y. Vodolazov, F. M. Peeters, P. H. Kes, M. Hesselberth, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 237001.
- [8] A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Yu. Shapoval, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 461.
- [9] I. I. Barbulina, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, M. Missous, A. O. Volkov, D. A. Christian, I. V. Grigorieva, A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 013901.
- [10] 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.
- [11] J. Stark, *Nature* **1938**, 141, 770.
- [12] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc.* **1859**, 149, 249.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 109.
- [16] R. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 10.
- [17] K. P. Loh, Q. L. Bao, P. K. Ang, J. X. Yang, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 2277.
- [18] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- [19] A. K. Geim, *Science* **2009**, 324, 1530.
- [20] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 487.
- [21] 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.
- [22] L. Gong, I. A. Kinloch, R. J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2694.
- [23] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, 321, 385.
- [24] 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.
- [25] Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **2005**, 438, 201.
- [26] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozylmaz, P. Kim, K. L. Shepard, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 654.
- [27] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, 8, 902.
- [28] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2458.
- [29] G. Pólya, *Mater. Ann.* **1921**, 84, 149.
- [30] M. Girardeau, *J. Math. Phys.* **1960**, 1, 516.
- [31] E. H. Lieb, W. Liniger, *Phys. Rev.* **1963**, 130, 1605.
- [32] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Statistical Physics, Part I*, Vol. 1, Pergamon, Oxford, Großbritannien, 1980.
- [33] R. E. Peierls, *Helv. Phys. Acta* **1934**, 7, 81.
- [34] R. E. Peierls, *Ann. I. H. Poincaré* **1935**, 5, 177.
- [35] L. D. Landau, *Phys. Z. Sowjetunion* **1937**, 11, 26.
- [36] N. D. Mermin, *Phys. Rev.* **1968**, 176, 250.
- [37] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133.
- [38] P. Chaikin, T. C. Lubensky, *Introduction to Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- [39] D. Nelson, D. R. Piran, S. Weinberg, *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces*, World Scientific, Singapore, 2004.
- [40] A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 858.
- [41] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Rader, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1424.
- [42] S. Mizushima, Y. Fujibayashi, K. Shiiki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1971**, 30, 299.
- [43] Y. Fujibayashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 34, 989.
- [44] Y. Fujibayashi, S. Mizushima, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1973**, 34, 281.
- [45] T. W. Ebbesen, H. Hiura, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 582.
- [46] Y. Ohashi, T. Hironaka, T. Kubo, K. Shiiki, *Tanso* **1997**, 180, 235.
- [47] X. K. Lu, H. Huang, N. Nemchuk, R. S. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 193.
- [48] Y. Gan, W. Y. Chu, L. J. Qiao, *Surf. Sci.* **2003**, 539, 120.
- [49] 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.
- [50] D. S. L. Abergel, A. Russell, V. I. Fal'ko, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 063125.
- [51] G. Ruess, F. Vogt, *Monatsh. Chem.* **1948**, 78, 222.
- [52] H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, *J. Chim. Phys. PCB* **1961**, 58, 141.
- [53] H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, G. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* **1962**, B17, 150.
- [54] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 119.
- [55] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiwara, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2403.
- [56] 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.
- [57] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 217.
- [58] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3499.
- [59] 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.
- [60] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. 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.
- [61] J. T. Grant, T. W. Haas, *Surf. Sci.* **1970**, 21, 76.

- [62] N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rutkov, A. F. Tontegode, *Fiz. Tverd. Tela* **1985**, 27, 2351.
- [63] N. R. Gall, S. N. Mikhailov, E. V. Rutkov, A. Y. Tontegode, *Surf. Sci.* **1987**, 191, 185.
- [64] N. R. Gall, E. V. Rutkov, A. Y. Tontegode, *Int. J. Mod. Phys. B* **1997**, 11, 1865.
- [65] A. Nagashima, K. Nuka, H. Itoh, T. Ichinokawa, C. Oshima, S. Otani, *Surf. Sci.* **1993**, 291, 93.
- [66] I. Forbeaux, J. M. Themlin, V. Langlais, L. M. Yu, H. Belkhir, J. M. Debever, *Surf. Rev. Lett.* **1998**, 5, 193.
- [67] A. M. Affoune, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Kaburagi, Y. Hishiyama, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 17.
- [68] K. Harigaya, T. Enoki, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 351, 128.
- [69] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. van Tooren, *Surf. Sci.* **1975**, 48, 463.
- [70] C. Berger, Z. M. Song, T. B. Li, X. B. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. T. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19912.
- [71] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805.
- [72] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A. A. Balandin, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1209.
- [73] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3918.
- [74] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, *Surf. Sci.* **1996**, 357, 307.
- [75] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, G. D. Barber, *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 153401.
- [76] 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.
- [77] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H.-M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Small* **2010**, 6, 2877.
- [78] K. A. Worsley, P. Ramesh, S. K. Mandal, S. Niyogi, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 445, 51.
- [79] S. H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H. R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P. C. Eklund, J. O. Sofo, J. Zhu, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 205435.
- [80] F. Withers, M. Dubois, A. K. Savchenko, *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 073403.
- [81] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 177.
- [82] E. McCann, V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 086805.
- [83] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 216802.
- [84] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. L. Liu, A. F. Morpurgo, L. M. K. Vandersypen, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 151.
- [85] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, 313, 951.
- [86] E. McCann, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 161403.
- [87] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A. A. Firsov, A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 201401.
- [88] M. Aoki, H. Amawashi, *Solid State Commun.* **2007**, 142, 123.
- [89] K. F. Mak, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 104, 176404.
- [90] J. dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 256802.
- [91] G. H. Li, A. Luican, J. dos Santos, A. H. C. Neto, A. Reina, J. Kong, E. Y. Andrei, *Nat. Phys.* **2010**, 6, 109.
- [92] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **1947**, 71, 622.
- [93] J. W. McClure, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 612.
- [94] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **1958**, 109, 272.
- [95] K. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 720.
- [96] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, *Phys. World* **2006**, 19, 33.
- [97] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2006**, 2, 620.
- [98] A. F. Young, P. Kim, *Nat. Phys.* **2009**, 5, 222.
- [99] R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, A. K. Savchenko, D. W. Horsell, F. Guinea, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1995.
- [100] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 041403.
- [101] O. Klein, *Z. Phys. A* **1929**, 53, 157.
- [102] F. Sauter, *Z. Phys. A* **1932**, 73, 547.
- [103] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **1951**, 82, 664.
- [104] V. V. Cheianov, V. Fal'ko, B. L. Altshuler, *Science* **2007**, 315, 1252.
- [105] C. W. J. Beenakker, *Rev. Mod. Phys.* **2008**, 80, 1337.
- [106] P. M. Ostrovsky, I. V. Gornyi, A. D. Mirlin, *Phys. Rev. B* **2006**, 74, 235443.
- [107] J. H. Bardarson, J. Tworzydlo, P. W. Brouwer, C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 106801.
- [108] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. Von Klitzing, A. Yacoby, *Nat. Phys.* **2008**, 4, 144.
- [109] E. McCann, K. Kechedzhi, V. I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B. L. Altshuler, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 146805.
- [110] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, D. Jiang, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 016801.
- [111] F. V. Tikhonenko, D. W. Horsell, R. V. Gorbachev, A. K. Savchenko, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 056802.
- [112] J. W. McClure, *Phys. Rev.* **1960**, 119, 606.
- [113] G. W. Semenoff, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2449.
- [114] N. H. Shon, T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, 67, 2421.
- [115] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 61, 2015.
- [116] Y. Zheng, T. Ando, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 245420.
- [117] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 125124.
- [118] N. M. R. Peres, F. Guinea, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 125411.
- [119] A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, M. I. Katsnelson, L. A. Ponomarenko, T. M. Mohiuddin, J. C. Maan, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 99, 206803.
- [120] 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.
- [121] A. J. M. Giesbers, G. Rietveld, E. Houtzager, U. Zeitler, R. Yang, K. S. Novoselov, A. K. Geim, J. C. Maan, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 222109.
- [122] A. Tzalenchuk, S. Lara-Avila, A. Kalaboukhov, S. Paolillo, M. Syvajarvi, R. Yakimova, O. Kazakova, T. Janssen, V. Fal'ko, S. Kubatkin, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 186.
- [123] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, *ACS Nano* **2008**, 2, 2301.
- [124] T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Gallois, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, 79, 205433.
- [125] M. Y. Huang, H. G. Yan, C. Y. Chen, D. H. Song, T. F. Heinz, J. Hone, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 7304.
- [126] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, 457, 706.
- [127] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Science* **2007**, 315, 490.
- [128] G. Tsoukleri, J. Parthenios, K. Papagelis, R. Jalil, A. C. Ferrari, A. K. Geim, K. S. Novoselov, C. Gallois, *Small* **2009**, 5, 2397.
- [129] H. Hiura, T. W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, *Nature* **1994**, 367, 148.
- [130] W. Z. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Y. Jang, C. Dames, C. N. Lau, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 562.

- [131] D. Sen, K. S. Novoselov, P. M. Reis, M. J. Buehler, *Small* **2010**, *6*, 1108.
- [132] E. A. Kim, A. H. C. Neto, *Europhys. Lett.* **2008**, *84*, 57007.
- [133] V. M. Pereira, A. H. C. Neto, N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 045401.
- [134] V. M. Pereira, A. H. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 046801.
- [135] A. F. Morpurgo, F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 196804.
- [136] F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 30.
- [137] F. Guinea, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 035408.
- [138] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. C. Neto, M. F. Crommie, *Science* **2010**, *329*, 544.
- [139] T. Low, F. Guinea, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3551.
- [140] A. Rycerz, J. Tworzydlo, C. W. J. Beenakker, *Nat. Phys.* **2007**, *3*, 172.
- [141] I. Martin, Y. M. Blanter, A. F. Morpurgo, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 196804.
- [142] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, D. van der Marel, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 117401.
- [143] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 1308.
- [144] Z. Q. Li, E. A. Henriksen, Z. Jiang, Z. Hao, M. C. Martin, P. Kim, H. L. Stormer, D. N. Basov, *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 532.
- [145] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 196405.
- [146] V. G. Kravets, A. N. Grigorenko, R. R. Nair, P. Blake, S. Anisimova, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 155413.
- [147] L. Yang, J. Deslippe, C. H. Park, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 186802.
- [148] A. Pachoud, M. Jaiswal, P. K. Ang, K. P. Loh, B. Ozyilmaz, *Europhys. Lett.* **2010**, *92*, 27001.
- [149] J. D. Bernal, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1924**, *106*, 749.
- [150] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, *51*, 1.
- [151] A. B. Kuzmenko, I. Crassee, D. van der Marel, P. Blake, K. S. Novoselov, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 165406.
- [152] A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, D. van der Marel, P. Lerch, P. Blake, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 115441.
- [153] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. C. Neto, J. *Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 175503.
- [154] Y. B. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, *Nature* **2009**, *459*, 820.
- [155] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 491.
- [156] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351.
- [157] B. E. Feldman, J. Martin, A. Yacoby, *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 889.
- [158] H. K. Min, R. Bistritzer, J. J. Su, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 121401.
- [159] R. S. Pantelic, J. C. Meyer, U. Kaiser, W. Baumeister, J. M. Plitzko, *J. Struct. Biol.* **2010**, *170*, 152.
- [160] N. R. Wilson, P. A. Pandey, R. Beanland, R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J. P. Rourke, S. J. York, J. Sloan, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2547.
- [161] R. R. Nair, P. Blake, J. R. Blake, R. Zan, S. Anissimova, U. Bangert, A. P. Golovanov, S. V. Morozov, A. K. Geim, K. S. Novoselov, T. Latychevskaia, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 153102.
- [162] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature* **2007**, *446*, 60.
- [163] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 101.
- [164] A. Reina, X. T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. B. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 30.
- [165] X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Science* **2009**, *324*, 1312.
- [166] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 1529.
- [167] X. Wang, L. J. Zhi, K. Müllen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 323.
- [168] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2006**, *75*, 074716.
- [169] T. Ando, T. Nakanishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, *67*, 1704.
- [170] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaschinski, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 016602.
- [171] L. A. Ponomarenko, R. Yang, T. M. Mohiuddin, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, F. Schedin, E. W. Hill, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 206603.
- [172] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, M. Ishigami, *Nat. Phys.* **2008**, *4*, 377.
- [173] Z. H. Ni, L. A. Ponomarenko, R. R. Nair, R. Yang, S. Anisimova, I. V. Grigorieva, F. Schedin, P. Blake, Z. X. Shen, E. H. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3868.
- [174] T. Stauber, N. M. R. Peres, F. Guinea, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 205423.
- [175] V. V. Cheianov, V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 226801.
- [176] K. Nomura, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 256602.
- [177] K. Nomura, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 076602.
- [178] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, S. Das Sarma, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 18392.
- [179] M. I. Katsnelson, A. K. Geim, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2008**, *366*, 195.
- [180] E. V. Castro, H. Ochoa, M. I. Katsnelson, R. V. Gorbachev, D. C. Elias, K. S. Novoselov, A. K. Geim, F. Guinea, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 266601.
- [181] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgerfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, J. Hone, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 722.
- [182] J. S. Moon, D. Curtis, M. Hu, D. Wong, C. McGuire, P. M. Campbell, G. Jernigan, J. L. Tedesco, B. VanMil, R. Myers-Ward, C. Eddy, D. K. Gaskill, *IEEE Electron Device Lett.* **2009**, *30*, 650.
- [183] Y. M. Lin, K. A. Jenkins, A. Valdes-Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, P. Avouris, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 422.
- [184] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, P. Avouris, *Science* **2010**, *327*, 662.
- [185] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206805.
- [186] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 356.
- [187] C. Stampfer, J. Guttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, K. Ensslin, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 012102.
- [188] L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, J. W. Bruning, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 183103.
- [189] A. V. Shytov, D. A. Abanin, L. S. Levitov, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 016806.
- [190] F. N. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin, P. Avouris, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 715.
- [191] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Pisani, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [192] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.
- [193] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51.
- [194] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.

- [195] Z. Chen, J. Appenzeller in *Ieee International Electron Devices Meeting 2008, Technical Digest* **2008**, S. 509.
- [196] L. A. Ponomarenko, R. Yang, R. V. Gorbachev, P. Blake, A. S. Mayorov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 136801.
-
- [197] F. N. Xia, T. Mueller, Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 839.
- [198] H. Zhang, D. Y. Tang, L. M. Zhao, Q. L. Bao, K. P. Loh, *Opt. Express* **2009**, *17*, 17630.