

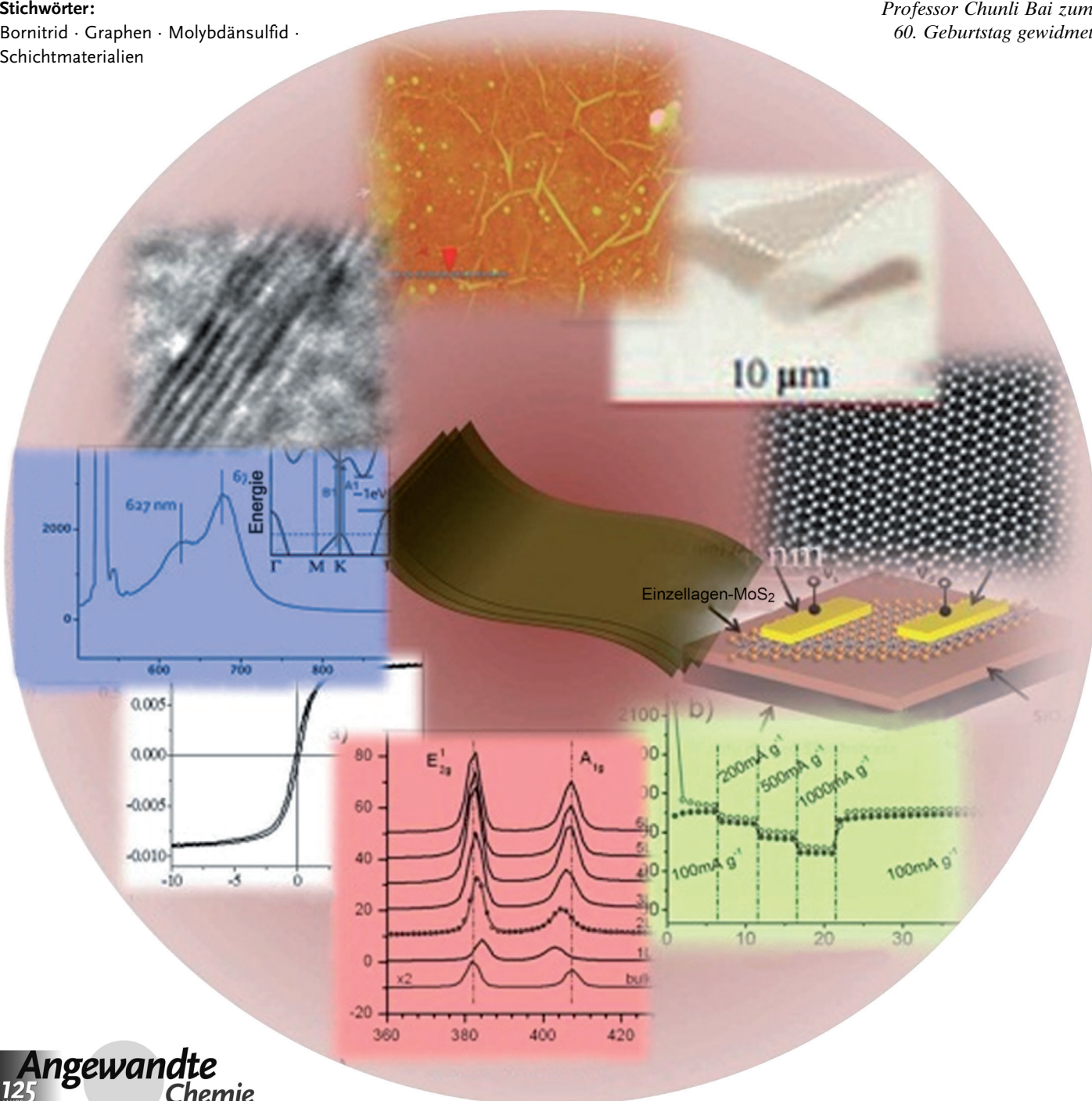
Graphen-analoge anorganische Schichtmaterialien

C. N. R. Rao,* H. S. S. Ramakrishna Matte und Urmimala Maitra

Stichwörter:

Bornitrid · Graphen · Molybdänsulfid · Schichtmaterialien

Professor Chunli Bai zum
60. Geburtstag gewidmet



Die Entdeckung von Graphen war eine Sensation für die Chemie, aber auch für die Physik, die Materialwissenschaften und verwandte Gebiete. Die ungewöhnlichen Eigenschaften des Graphens weckten auch ein Interesse an anderen Schichtmaterialien wie Molybdänsulfid und Bornitrid. So sind in den letzten Jahren verschiedene ein- und mehrlagige Chalkogenide und andere anorganische Materialien mit interessanten Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten hergestellt und charakterisiert worden. Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über neue zweidimensionale Nanomaterialien. Dabei behandeln wir nicht nur Synthese und Charakterisierung, sondern auch spektroskopische und optische, magnetische und elektrische Eigenschaften und mögliche Anwendungen. Außerdem werden Kompositmaterialien aus anorganischen Schichtstrukturen mit Graphen und Polymeren und schließlich Borcarbonitride behandelt.

1. Einleitung

Von allen jüngsten Entwicklungen in der Materialchemie war wohl die Entdeckung von Graphen die größte Sensation.^[1] Die ungewöhnliche elektronische Struktur dieses zweidimensionalen Netzwerks von sp^2 -Kohlenstoffatomen führt zu einer hohen Elektronenbeweglichkeit und ballistischen Leitfähigkeit. In den letzten 6 bis 7 Jahren wurde daher eingehend an der Synthese, den Eigenschaften und Anwendungen von Graphen gearbeitet. Neben einlagigem Graphen sind auch Graphene mit zwei, drei und mehreren Lagen untersucht worden. Die Entdeckung von Graphen hat aber auch die Untersuchung anderer zweidimensionaler Materialien angestoßen. Ähnlich wie vor einiger Zeit anorganische Analoga der nulldimensionalen Fullere und eindimensionalen Kohlenstoff-Nanoröhren hergestellt wurden, ist in den letzten 2 bis 3 Jahren intensiv an der Erzeugung Graphen-artiger anorganischer Schichtstrukturen gearbeitet worden.^[2] Tatsächlich sollte die Untersuchung von Struktur und Eigenschaften ein- und mehrlageriger Strukturen vielfältiger anorganischer Materialien möglich sein, die interessante Eigenschaften zeigen und viel Raum zur Untersuchung bieten. Neben schichtartigen Chalkogeniden wie MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$ und WSe_2 gibt es auch andere anorganische Schichtmaterialien, wie z.B. Galliumselenid und das mit Graphen isoelektronische Bornitrid. Ferner sind schichtartige Oxide und metallorganische Gerüste gut bekannt, und es sollte möglich sein, ein- und mehrlagige Strukturen von Oxiden und metallorganischen Gerüsten herzustellen und ihre schichtabhängigen Eigenschaften zu untersuchen.

In diesem Aufsatz diskutieren wir die Synthese und Charakterisierung einiger wichtiger Klassen von anorganischen Schichtmaterialien, einschließlich Metallchalkogeniden, Oxiden, BN und metallorganischen Gerüsten. Anschließend besprechen wir magnetische, optische, spektroskopische und andere wichtige Eigenschaften. Neben ein- und mehrlagigen Strukturen anorganischer Verbindungen wurden auch Kompositmaterialien solcher Schichtstrukturen mit Graphen und anderen Materialien hergestellt, z.B. von MoS_2 mit Graphen und Polyanilin und von Graphen mit BN.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	13401
2. Synthese und Charakterisierung	13401
3. Raman-Spektroskopie	13409
4. Optische und verwandte Eigenschaften	13411
5. Magnetische Eigenschaften	13413
6. Supraleitungseigenschaften	13414
7. Feldeffekttransistoren	13415
8. Borkohlenstoffnitride ($B_xC_yN_z$)	13416
9. Kompositmaterialien von MoS_2 mit Graphen und Polymeren	13417
10. Anwendungen	13418
11. Ausblick	13421

Wir behandeln interessante Eigenschaften dieser Kompositmaterialien und geben eine Übersicht über Anwendungen von Graphen-analogen anorganischen Schichtmaterialien in Gebieten wie der Elektronik, Batterien, Superkondensatoren, Katalyse, Strahlungsdetektoren und Gas-Sensorik.

2. Synthese und Charakterisierung

Viele der Verfahren für die Synthese und Charakterisierung von Graphen^[3] können auch für Graphen-analoge anorganische Schichtmaterialien eingesetzt werden.

Ein- und mehrlagige anorganische Materialien können sowohl durch physikalische als auch durch chemische Verfahren hergestellt werden. Die physikalischen Verfahren umfassen die Abscheidung ultradünner Schichten durch Laserablation und Sputtering, Exfoliation (Abblättern) durch mikromechanisches Spalten (Klebebandverfahren) und Ultraschallbehandlung flüssiger Dispersionen. Mikromechanisches Spalten, die erste erfolgreiche Methode zur Herstellung von Graphen, wurde auch an Materialien wie MoS_2 eingesetzt.^[2a-d] Ultraschallbehandlung wurde bei zahlreichen an-

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, H. S. S. Ramakrishna Matte, U. Maitra International Centre for Materials Science, Chemistry and Physics of Materials Unit, Sheik Saqr Laboratory und CSIR Centre of Excellence in Chemistry, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Jakkur P.O., Bangalore 560 064 (Indien)
E-Mail: cnrrao@jncasr.ac.in

organischen Schichtmaterialien verwendet.^[4] Für den schichtweisen Aufbau müssen gegebenenfalls geeignet gewählte chemische Spezies zur Ladungskompensation verwendet werden. Die Schichten vieler Metalloxide sind negativ geladen, sodass geeignete Spezies zur Neutralisation verwendet werden müssen, beispielsweise Alkylammoniumionen.

Chemische Verfahren für die Herstellung von Schichtstruktur-Blättern umfassen chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Atomlagenabscheidung (ALD) und Zersetzung von Vorstufenverbindungen. In manchen Fällen können hydrothermische und Festkörper-Hochtemperaturreaktionen eingesetzt werden. Interkalation von Metallen und anderen Spezies mit anschließender Exfoliation ist ein weiteres gängiges Verfahren für die Herstellung ein- und mehrlageriger anorganischer Strukturen. Die Interkalation mit einem Alkalimetall, wie z.B. Lithium, gefolgt von der Exfoliation in Wasser wird von einer stark exothermen Reaktion des Alkalimetalls mit Wasser begleitet, die die Exfoliation fördert.

Ein- oder mehrlagige Proben anorganischer Schichtmaterialien können Fremdatome oder Moleküle aus dem Medium aufnehmen. Die Aufnahme hängt dabei von den inhärenten Eigenschaften der Blätter und der Fremdatome/-moleküle ab. So können elektronenspendende Spezies an die Oberfläche von MoS₂ anhaften, während sich Moleküle mit freien Elektronenpaaren an die B-Positionen von BN-Schichten anlagern können.

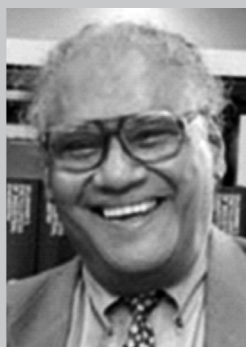
Ein- und mehrlagige Materialien können allgemein durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rastersondenmikroskopie (SPM) charakterisiert werden. Die Kraftmikroskopie (AFM) entwickelte sich zu einem wichtigen Werkzeug zur Bestimmung der Anzahl der Lagen und der Schichtdicke. In günstigen Fällen können einige schichtabhängige Eigenschaften mit Raman-Spektroskopie untersucht werden. Die Struktur der Schichten kann durch verschiedene spektroskopische und mikroskopische Verfahren charakterisiert werden.

2.1. MoS₂ und ähnliche Dichalkogenide

Kristallines MoS₂ kommt in der Natur als Molybdänit vor. Dickson und Pauling^[5] leiteten aus einer Laue-Aufnahme von Molybdänit mit dem einfallenden Strahl senkrecht auf die

Grundebene eine hexagonale Achse und sechs Symmetrieebenen ab. Die Struktur enthält zwei MoS₂-Einheiten in einer hexagonalen Elementarzelle mit $d(0001) = 12.30 \text{ \AA}$. In den 60er Jahren zeigte Frindt, dass durch mikromechanisches Spalten dünne Blätter von MoS₂ mit Dicken von 3.5 bis 4.0 nm, entsprechend 5 bis 6 Lagen, erhalten werden können.^[6] In den 80er Jahren wurde die Herstellung von Einzellagen durch Lithium-Interkalation versucht. MoS₂ konnte durch Lithium-Interkalation und anschließende Exfoliation in Wasser zu Einzellagen abgelättert werden. Im Röntgenbeugungsmuster ist das Fehlen der {002}-, {103}- und {105}-Reflexe charakteristisch für monomolekulare dicke Blätter.^[7] Bei WS₂ war die Li-Interkalation schwieriger als bei MoS₂, ist aber durch lange Ultraschallbehandlung in Hexan und anschließende Interkalation mit *n*-Butyllithium gelungen.^[8] Die Li-Konzentration nimmt nicht wesentlich mit der Interkalationsdauer zu, steigt aber mit zunehmender Interkalationstemperatur und erreicht eine Sättigung bei 100 °C.^[9a] Koma et al.^[9b] gelang bereits 1986 die Herstellung defektfreier Einzelschichten von MoS₂ und MoSe₂ durch Van-der-Waals-Epitaxie. Frindt et al.^[10] fanden bei einer Röntgenstrukturuntersuchung von einlagigem MoS₂, dass die Mo-Atome oktaedrisch koordiniert sind, im Unterschied zu der trigonalprismatischen Koordination in massivem MoS₂. Diese Ergebnisse wurden durch Raman-Spektroskopie und Röntgen-Energieabsorptions-Feinstrukturuntersuchungen erhärtet.

Mikromechanische Exfoliation, die für die Herstellung von einlagigem Graphen sehr wirkungsvoll ist, kann auch mit MoS₂ eingesetzt werden. Ein weiteres einfaches Verfahren für die Synthese defektfreier Graphen-Dispersionen aus massivem Graphit ist Ultraschallbehandlung, die auch zur Herstellung von ein- und mehrlagigen Übergangsmetallchalkogeniden wie MoS₂, WS₂, MoSe₂, MoTe₂, TaSe₂, NbSe₂ und NiTe₂ eingesetzt wurde.^[4] Auch BN und Bi₂Te₃ können in organischen Lösungsmitteln durch Ultraschallbehandlung abgelättert werden. Die Konzentrationen der erhaltenen MoS₂- und WS₂-Suspensionen betragen 0.30 bzw. 0.15 mg mL⁻¹. Ein wichtiger Aspekt bei der Wahl des Lösungsmittels für ein gegebenes Material ist eine ähnliche Oberflächenenergie von Lösungsmittel und Material. Derartige Material Suspensionen können sich mit Lösungen anderer Nanomaterialien oder Polymere mischen und Kompositmaterialien für verschiedene Anwendungen liefern.^[4] Eine ausführliche Untersuchung von MoS₂, die von der gleichen



C. N. R. Rao promovierte an der Purdue University (Ph.D., 1958) und an der Universität Mysore (D.Sc., 1961). Er ist National Research Professor und Linus Pauling Research Professor am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Honorary Professor am Indian Institute of Science (beide in Bangalore) und Mitglied mehrerer Akademien. Zu seinen Auszeichnungen gehören die Einstein Gold Medal der UNESCO, die Hughes Medal und Royal Medal der Royal Society, der August Wilhelm von Hoffmann-Preis der GDCh, der Dan David Prize, der Illy Trieste Science Prize und der erste Indian Science Prize.



H. S. S. Ramakrishna Matte erhielt seinen BSc 2006 am Government College, Rajahmundry, und den MSc 2009 am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, wo er 2013 auch promovierte. Seine Forschungsarbeit betrifft Nanomaterialien.

Arbeitsgruppe durchgeführt wurde, beschreibt die Bedeutung der Dauer der Ultraschallbehandlung und der Zentrifugengeschwindigkeit zum Erzielen der größtmöglichen Konzentration von MoS_2 . Durch Verlängern der Ultraschallbehandlung auf 200 h kann die dispergierte Konzentration auf ca. 40 mg mL^{-1} erhöht werden. Die Seitenabmessung der Flocken betrug nach 60 h etwa 700 nm und nimmt anschließend durch Spaltung ab. Nach Zentrifugieren der Dispersion mit 5000 Upm betrugen die mittlere Länge und Breite der Flocken $\langle l \rangle \approx 0.3 \mu\text{m}$ bzw. $\langle b \rangle \approx 0.15 \mu\text{m}$, während bei 300 Upm die Abmessungen der Flocken mit $\langle l \rangle \approx 2 \mu\text{m}$ und $\langle b \rangle \approx 1.2 \mu\text{m}$ größer waren.^[11] Zhou et al.^[12] beschrieben eine Strategie mit Lösungsmittelgemischen zur Exfoliation anorganischer Schichtmaterialien auf der Basis von Hansen-Löslichkeitsparametern und fanden dabei, dass Ethanol/Wasser mit einem geeigneten Mischungsverhältnis Konzentrationen von 0.018 mg mL^{-1} für MoS_2 und 0.032 mg mL^{-1} für WS_2 liefert. Später beschrieben Yao et al.^[13] ein Verfahren mit Niederenergie-Kugelmahlen in Kombination mit Ultraschallbehandlung zur Exfoliation anorganischer Schichtmaterialien mit Konzentrationen von 1.2 mg mL^{-1} für BN und 0.8 mg mL^{-1} für MoS_2 in 0.05 Gew.-% Natriumdodecylsulfat (SDS)/Wasser.

Das Lithium-Interkalationsverfahren wurde für Chalkogenide wieder aufgenommen. Eine typische Li-Interkalationsreaktion erfolgt im Wesentlichen in zwei Schritten. Der erste Schritt ist die Interkalation des Schichtmaterials mit Lithium durch 72 h Tränken von 100 mg $\text{MoS}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ mit 10 mL *n*-Butyllithium in 5 mL Hexan bei 373 K unter Stickstoffatmosphäre. Die interkalierten Proben werden mehrmals mit Hexan gewaschen, um nicht umgesetztes *n*-Butyllithium zu entfernen. Zur Exfoliation wird Wasser zugegeben, wobei unter reichlicher Gasentwicklung eine trübe Suspension von ein- und mehrlagigem $\text{MoS}_2/\text{WS}_2/\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ entsteht.^[14] Die Synthese von Nanoblättern von Schichtmaterialien wie MoS_2 , WS_2 , TiS_2 , TaS_2 und ZrS_2 gelang durch elektrochemische Interkalation von Lithium und anschließende Exfoliation in Wasser.^[15] Auch für BN, NbSe_2 , WSe_2 , Sb_2Se_3 und Bi_2Te_3 wurden einige Lagen dicke Nanoblätter durch elektrochemische Lithium-Interkalation mit Optimierung von Grenzspannung und Entladestrom aus den Massivmaterialien synthetisiert.^[16]

Ein weiteres wichtiges Syntheseverfahren für mehrlagige Graphen-analoge Molybdänsulfide und -selenide auf großem

Maßstab verwendet Thioharnstoff/Selenoharnstoff als Schwefel- bzw. Selenquelle. Bei einer typischen Synthese wird Molybdänsäure/Wolframsäure mit Thioharnstoff/Selenoharnstoff (Verhältnis 1:48) gemahlen, in einem Aluminiumoxidschiffchen platziert und in einem horizontalen Rohröfen unter einer N_2 -Atmosphäre 3 h bei 773 K gewärmt, um MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 und WSe_2 mit wenigen Lagen erhalten.^[14] Dieses Verfahren liefert im Wesentlichen ein- bis mehrlagige Graphenanaloga. Abbildung 1 zeigt die Charakterisierung chemisch synthetisierter Graphenanaloga einiger Chalkogenide mit wenigen Lagen.

Großflächige MoS_2 -Dünnschichten werden durch Hochtemperaturtempern einer thermisch zersetzten Ammoniumthiomolybdat-Schicht in Gegenwart von Schwefel hergestellt.^[17] Für die Synthese von MoS_2 -Schichten wurde chemische Gasphasenabscheidung auf SiO_2/Si -Substrate mit MoS_3 - und S-Pulvern als Reaktanten verwendet. Das Wachstum von MoS_2 -Schichten wird durch Überziehen des Substrats mit Graphenoxid und Kaliumperylen-3,4,9,10-tetracarboxylat

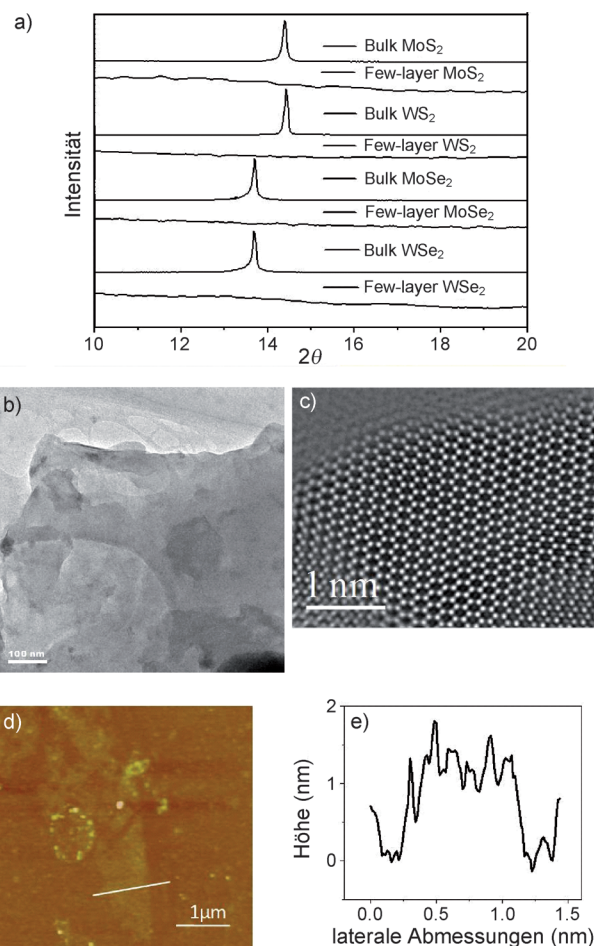


Abbildung 1. a) XRD-Muster von massiven Proben („bulk“) und wenigen Lagen („few-layer“) von MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 und WSe_2 , erhalten durch das Thioharnstoff/Selenoharnstoff-Verfahren. b) TEM-Aufnahme von WSe_2 mit wenigen Lagen, erhalten durch Li-Interkalation. Maßstabsbalken: 100 nm. c) HREM-Aufnahme von einlagigem MoSe_2 , erhalten durch das Selenoharnstoff-Verfahren. d) AFM-Aufnahme von mehrlagigem MoSe_2 , erhalten durch Li-Interkalation. e) Das entsprechende Höhenprofil. (Nach Lit. [14].)



Urmimala Maitra erhielt ihren BSc 2007 an der Banaras Hindu University und den MSc in Materialwissenschaften 2010 am Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research. Im Rahmen ihrer Promotion erforscht sie derzeit anorganische Graphenanaloga und andere Nanomaterialien.

gefördert.^[18] Kürzlich ist die Synthese von mehrlagigem MoS₂ auf einer graphitischen Oberfläche durch Erhitzen von amorphem MoS₃ und reduziertem Graphitoxid auf 1000 °C unter Hochvakuum gelungen.^[19]

Großflächige MoS₂-Dünnschichten wurden durch vorheriges Abscheiden einer Mo-Dünnschicht und von elementarem Schwefel als Schwefelquelle durch chemische Gasphasenabscheidung bei Temperaturen von 500–750 °C auf einem SiO₂-Substrat hergestellt.^[20] Einlagiges MoS₂ wird auch auf einer mit Schwefel vorgeladenen Kuperoberfläche erhalten, auf der die Schwefelquelle nur zum Erzeugen einer einzigen MoS₂-Monoschicht vorhanden ist.^[21]

Wafergroße MoS₂-Dünnschichten können aus MoS₃-Dünnschichten als Ausgangsmaterial synthetisiert werden, gefolgt von einem zweistufigen Wärmeverfahren, Reduktion von MoO₃ bei 500 °C in Wasserstoff und Sulfurierung bei 1000 °C mit Schwefel auf der *c*-Fläche eines Saphirsubstrats. Diese Schichten werden leicht auf verschiedene Substrate überführt.^[22]

Zur Herstellung von MoS₂- und MoSe₂-Graphenanaloga mit wenigen Lagen wurden auch hydrothermische Synthesen verwendet. MoS₂ mit wenigen Lagen wird ausgehend von MoO₃ und KSCN (als Schwefelquelle) mit Wasser als Lösungsmittel bei 453 K hergestellt. MoSe₂-Schichten wurden aus Molybdänsäure und Selenmetall mit NaBH₄ als Reduktionsmittel bei 453 K erhalten.^[14] Die gleichen Ausgangsstoffe wurden auch für die Herstellung von MoS₂ und MoSe₂ mit wenigen Lagen unter Mikrowellenbedingungen mit Ethylenglycol als Lösungsmittel verwendet. Die Ausgangsstoffe werden in einem teflonbeschichteten Autoklaven in einem 2.45 GHz-Haushaltsmikrowellenofen 15 min bzw. 20 min mit 450 W gewärmt, um Graphen-analoges MoS₂ und MoSe₂ zu ergeben.^[23] Freie Nanoblätter von MoS₂ und WS₂ können auch durch Tieftemperaturzersetzung (360 °C) einer einzigen Ausgangsverbindung (Ammoniumtetrathiotungstat bzw. Ammoniumtetrathiomolybdat) in Oleylamin synthetisiert werden.^[24]

Dickenverringerung von viellagigem MoS₂ durch Laserbestrahlung bietet einen zuverlässigen Ansatz für die Herstellung von einlagigem MoS₂ mit definierter Form und Größe. Die halbleitenden Eigenschaften von durch Laserbestrahlung hergestelltem Einzellagen-MoS₂ sind mit jenen von neugebildeten MoS₂-Einzellagen vergleichbar (siehe Abbildung 2 a–c).^[25] 1 Stunde Laserbestrahlung von Dispersionen

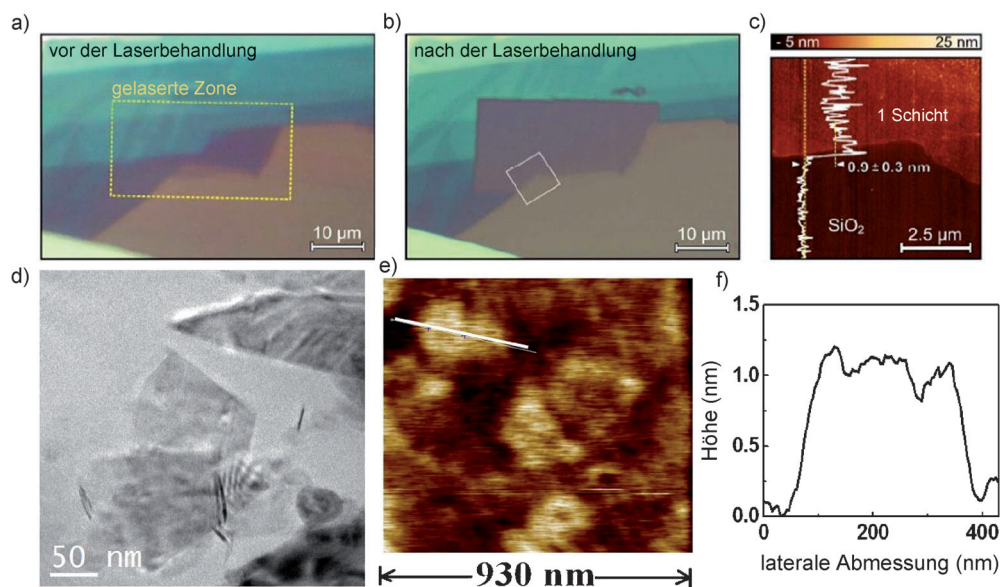


Abbildung 2. a) Lichtmikroskopische Aufnahme einer mehrlagigen MoS₂-Flocke, abgeschieden auf ein SiO₂/Si-Substrat. b) Wie in (a), nach Durchfahren der in (a) durch ein gestricheltes Rechteck markierten Flächen mit einem Laserstrahl. c) Topographische AFM-Aufnahme des in (b) mit einem Quadrat markierten Bereichs. In (c) wird auch ein vertikales topographisches Linienprofil dargestellt, um die Dicke der durch Laserbestrahlung dünner gemachten Schicht zu zeigen. d) TEM- und e) AFM-Aufnahmen sowie f) Höhenprofil von Laser-exfoliierten MoS₂-Blättern in DMF. (Nach Lit. [23] und [25].)

von massiven Metalldichalkogeniden (MoS₂/WS₂/MoSe₂ und WSe₂) in Dimethylformamid mit einem KrF-Excimerlaser mit einer Laserfluenz von 1.5 J cm⁻² und einer Wiederholungsfrequenz von 5 Hz lieferte ein- und mehrlagige Materialien. Nach der Laser-Exfoliation werden die erhaltenen Lösungen 24 h gehalten und dann 5 min mit 2500 Upm zentrifugiert. Abbildung 2d zeigt eine TEM-Aufnahme von MoS₂ mit wenigen Lagen, das durch Laser-Exfoliation erhalten wurde. Abbildung 2e und f zeigen eine topographische AFM-Aufnahme und das entsprechende Höhenprofil von abgeblättertem MoS₂ mit einer Dicke von ca. 1 nm und Seitenabmessungen von einigen hundert Nanometern.^[23]

2.2. Andere Schichtchalkogenide

Die wichtigste Methode zur Herstellung großflächiger einlagiger Blätter schichtartiger Übergangsmetallsulfide ist die mechanische Exfoliation. Gacem et al.^[26] entwickelten ein Verfahren auf der Basis anionischer Bindung für die Exfoliation verschiedener Schichtmaterialien. Durch dieses Verfahren abgeblätterte Materialien umfassen MoS₂, NbSe₂, GaSe, GaS, InSe, Bi₂Sr₂CaCu₂O₈, CuGeO₃, TiS₂ und Glimmer. Kolloidale Nanoblätter mehrerer Gruppe-IV- und Gruppe-V-Übergangsmetallsulfide und -selenide wurden aus Metallchloriden und CS₂ oder metallischem Se durch Erhitzen auf hohe Temperaturen in Oleylamin hergestellt. Dabei wurden von TiS₂, ZrS₂, HfS₂, VS₂, NbS₂ und TaS₂ sowie TiSe₂, ZrSe₃, HfSe₃, VSe₂, NbSe₂ und TaSe₂ 2D-Schichtstrukturen mit Dicken um 30 nm und Seitenabmessungen um 250 nm erhalten.^[27] Das Protokoll bietet ein allgemeines Verfahren

zur Synthese vieler 2D-Schichtmaterialien, die Dicke der erhaltenen Nanoblätter ist aber recht groß.

Atomar dünne GaS- und GaSe-Blätter wurden auf SiO₂/Si-Substraten abgeschieden und durch Lichtmikroskopie, AFM und Raman-Spektroskopie charakterisiert.^[28] Abbildung 3 a–f zeigt lichtmikroskopische und AFM-Aufnahmen sowie das entsprechende Höhenprofil von GaS-Nanoblättern mit Dicken um 1 nm, die durch mikromechanisches Spalten erhalten wurden. Die Lichtmikroskopie bietet einen beque-

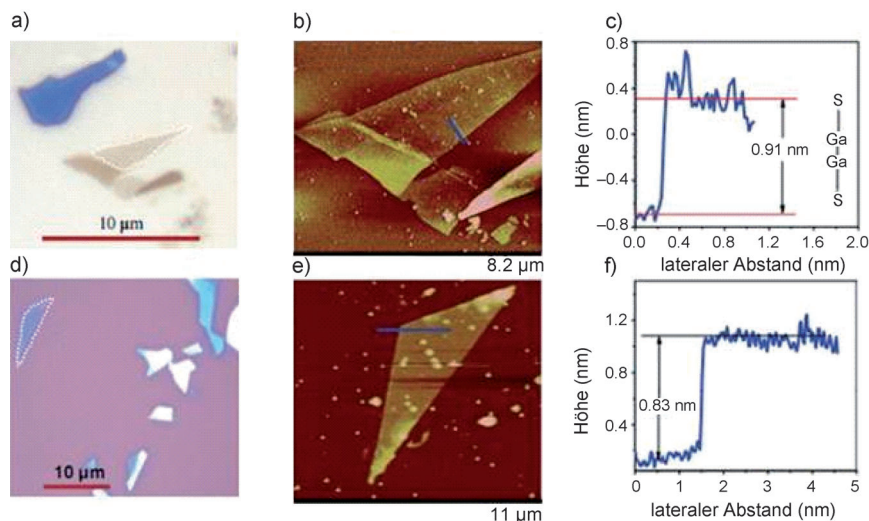


Abbildung 3. Optische Aufnahmen von ultradünnen GaS-Flocken (durch gestrichelte Linien gekennzeichnet), abgeschieden auf a) 50 nm und d) 300 nm SiO₂/Si. b,e) AFM-Aufnahmen und c,e) Höhenprofil der in (a) bzw. (d) dargestellten Strukturen. (Nach Lit. [29].)

men Weg zur Bestimmung der Anzahl der Lagen. Der optische Kontrast variiert mit der Dicke von SiO₂ auf Si. Für diese Materialien wurden Transistorwirkung und Photodetektor-Eigenschaften untersucht.^[29] Erhitzen von GaS- und GaSe-Pulvern in verschlossenen Quarzrohren führt zur Abscheidung von GaS- und GaSe-Blättern.^[30] Als Vorstufenverbindung für die Synthese von GaSe wurde Diphenyldiselenid verwendet.^[31] Durch Aufdampfen hergestellte einkristalline CdS-Nanoblätter zeigen eine Umwandlung von 1D-Nanobändern zu 2D-Nanoblättern.^[32]

VS₂-Nanoblätter wurden aus massivem VS₂ durch Quellen und Interkalation mittels Ultraschallbehandlung in Formamid hergestellt. Diese Nanoblätter wurden verwendet, um flexible Feuchtfühler-Einheiten für die berührungsfreie Positionierung herzustellen.^[33] VS₂-Nanoblätter werden auch durch Ultraschallbehandlung einer Vorläuferverbindung hergestellt, die unter hydrothermischen Bedingungen aus Natriumorthovanadat und Thioacetamid synthetisiert wird.^[34] Ultradünne Blätter aus Co₉Se₈, einem Material mit interessanten magnetischen Eigenschaften, wurden hydrothermisch aus Cobaltacetat und SeO₂ synthetisiert.^[35] Ein- und mehrlagiges TaS₂ und TaSe₂ auf Si/SiO₂ wurden von Li et al.^[36] hergestellt und durch Raman-Mikroskopie charakterisiert.

Durch Gasphasenabscheidung bei tiefem Druck (20–40 Torr) und tiefer Temperatur (300 °C) wurden GeS-Nanoblätter auf einem Si(100)-Substrat abgeschieden. Es wurde

vermutet, dass Grenzflächendiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Wachstumsvorgangs ist.^[37] GeS-Nanoblätter mit Dicken von 3–20 nm wurden aus GeI₄ und Hexamethyldisilazan in Oleylamin hergestellt.^[38] Großflächige einkristalline SnS-Nanoblätter wurden durch thermische Zersetzung einer einzelnen Vorstufenverbindung (Sn-Diethylthiocarbamat-1,10-phenanthrolin) erhalten.^[39] Freie SnSe-Nanoblätter können aus SnCl₂, Trioctylphosphinselenid (TOPSe) und Hexamethyldisilazan in Oleylamin hergestellt werden.^[40] Die Dicke der Blätter kann

über die SnCl₂- und TOP-Se-Konzentrationen variiert werden (10–40 nm). Zhai et al.^[41] gelang die hydrothermische Synthese von SnS₂-Nanoblättern aus Zinn(IV)-chlorid und Thioacetamid. Die Nanoblätter weisen eine reversible Kapazität und gute Zyklusstabilität für die Verwendung in Lithiumionenbatterien auf. Die hydrothermische Behandlung einer Zinnfolie mit Cystein liefert vertikal ausgerichtete SnS₂-Nanoblätter mit einer hohen Kapazität von 1050 mAh g⁻¹ und einer guten photokatalytischen Aktivität für den Farbstoffabbau.^[42] PbS-Nanoblätter mit exponierter (100)-Fläche und mit Dicken um 50 nm wurden hydrothermisch mit Cystein als Schwefelquelle und Ethylendiamin zum Induzieren des Wachstums hergestellt.^[43]

Refluxieren von Thioacetamid und InCl₃ in Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) liefert In₂S₃-Nanoblätter mit hoher reversibler Kapazität in Lithiumionenbatterien.^[4]

In₂S₃-Nanoblätter können auch durch Erhitzen von Indiumdiethylthiocarbamat-trihydrat (In-DDTC) in Octadecylamin- und Hexadecylaminlösung auf 200 °C hergestellt werden.^[44] In die Nanoblätter wurde Cu dotiert, und ihre Photoansprechbarkeit wurde untersucht. Einkristalline Sb₂Te₃-Nanoblätter werden aus SbCl₃, Na₂TeO₃ und Hydrazinhydrat durch Mikrowellenwärmen in Ethylenglycol erhalten.^[2c] Die Reaktion von SbCl₃ und TeO₂ mit Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel und Polyvinylalkohol als Tensid unter hydrothermischen Bedingungen liefert Sb₂Te₃-Nanobänder und -Nanoblätter. Die Nanobänder wandeln sich bei langer Reaktionszeit langsam in Nanoblätter um.^[45]

Bi₂Se₃-Nanoscheiben werden durch Erhitzen von Bi(NO₃)₃ und Na₂SeO₃ in Gegenwart verschiedener Tenside in Ethylenglycol und einer kleinen Menge NH₂OH erhalten. Die Morphologie der Scheiben hängt vom Tensid und von der Temperatur des Reaktionsgemischs ab. Aminhaltige Tenside vergrößern die Seitenabmessungen und liefern ultradünne Nanoblätter.^[46] Atomar dünne Bi₂Te₃-Schichten werden durch mechanische Spaltung erhalten. Es überwiegen füngliedrige Baueinheiten (d. h. fünf monoatomare Lagen Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)) mit einer Dicke von 1 nm, weitere Spaltung liefert gelegentlich einige wenige Atomebenen.^[47] Bi₂Te₃-Nanoblätter können auch aus einem physikalischen Gemisch von Bi und Te durch oberflächenunterstützten

chemischen Gastransport auf Si-Substrate erhalten werden. Die Blätter hatten eine Dicke von weniger als 3 nm, entsprechend einem oder zwei Bi_2Te_3 -Quintupeln. Abbildung 4a zeigt eine TEM-Aufnahme eines Bi_2Te_3 -Nanoblatts. Abbil-

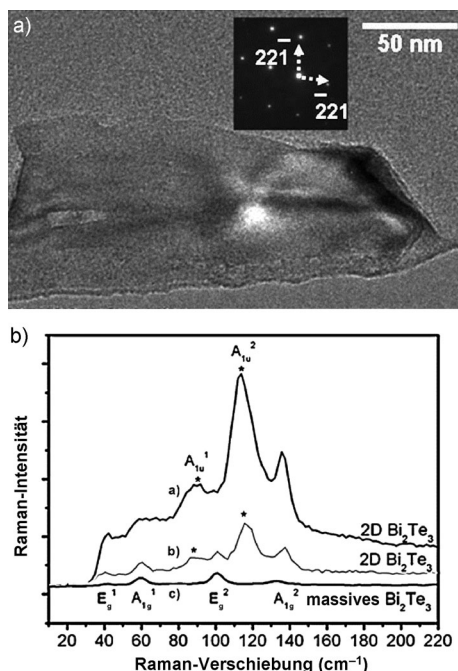


Abbildung 4. a) TEM-Aufnahme eines Bi_2Te_3 -Nanoblatts mit kleiner Vergrößerung. Der Einschub zeigt das entsprechende SAED-Muster mit Blick entlang der (1012)-Richtung. b) Raman-Spektren von Bi_2Te_3 -Nanoblättern von zwei verschiedenen Bereichen der gleichen Probe und von massivem Bi_2Te_3 . (Nach Lit. [48].)

Abbildung 4b zeigt Raman-Spektren an verschiedenen Stellen der frisch hergestellten Bi_2Te_3 -Nanoblätter mit zwei Arten von Spektren mit höherer und geringerer Signalintensität.^[48] Das Raman-Signal wird mit abnehmender Dicke der Bi_2Te_3 -Blätter stärker. Einfache Gasphasenabscheidung durch Erhitzen von Bi_2Te_3 und Bi_2Se_3 in Ar-Atmosphäre liefert Nanoplättchen auf SiO_2/Si -Substraten.^[49] Aus First-Principles-Rechnungen wurden mehrere neue Schichtmaterialien vorhergesagt, die in einlagigen hexagonalen Bienenwabengittern stabilisiert werden können.^[50] Es wurde gezeigt, dass Legierungen mehrerer Metallchalkogenide, wie z. B. $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoTe}_2$, bei Raumtemperatur thermodynamisch stabil sind.^[51] Wen et al.^[52] schlugen eine zweidimensionale CdSe-Struktur mit welligen (buckligen) und flachen (Graphen-artigen) Strukturen vor, wobei das isolierte CdSe-Blatt praktisch flach ist. Theoretische Studien sagen für einige dieser Schichtmaterialien faszinierende Eigenschaften voraus. So wird vermutet, dass Leerstellen-dotierte oder Nichtmetall-adsorbierte Monoschichten von Sulfiden, Seleniden und Telluriden von Mo und W antiferromagnetische Kopplung mit hoher Reichweite aufweisen.^[53] Ähnlich wird vorhergesagt, dass neugebildete Einzellagen von VS_2 und VSe_2 magnetisch sind und diese Eigenschaft mit der Anwendung von Spannung variiert werden kann.^[54]

2.3. Bornitrid

Bornitrid ist ein Strukturanalogon von Graphen mit einer hexagonalen Einheit aus 3 B- und 3 N-Atomen. Dabei ist BN ein Isolator, dessen Schichten als dielektrisches Gate usw. Verwendung finden könnten.^[55] Eine BN-Monoschicht wurde erstmals durch Pyrolyse von Borazin auf einkristallinen Ni- und Cu-Substraten hergestellt.^[56] Corso et al.^[57] beschrieben, dass auf einem Rh(111)-Substrat mit hoher Gitter-Fehlpassung eine Nanonetz-artige Morphologie erhalten wird. Mit einer anderen Vorstufenverbindung, beispielsweise Trichlorborazin anstelle von Borazin, entstehen BN-Inseln und Superstrukturen.^[58]

Freie BN-Flocken mit wenigen Lagen können durch mikromechanische Spaltung hergestellt werden.^[59] So erhaltene BN-Flocken können dann durch reaktives Ionenätzen^[60] oder Bestrahlung mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl^[61] auf Monoschichten hinab dünner gemacht werden. Auch Kugelmahlen ist für die Herstellung von BN-Nanoblättern verwendet worden.^[62] Dieses Verfahren liefert aber BN-Blätter mit hoher Defektdichte. BN-Nanoblätter können durch Anwendung einer Scherkraft an die Oberfläche von massivem BN abgeblättert werden. Chen et al.^[63] schleuderten eine Dispersion von BN in NMP (*N*-Methyl-2-pyrrolidon) mit 8000 Upm und einem Winkel von 45° in einer Flüssigkeits-Vortexeinheit, um BN zu Nanoblättern abzublättern. Ähnliche Wirkungen wurden durch Anwendung von hohem Druck auf eine Dispersion von BN in einem durch einen Mikrofluidkanal strömenden DMF/Chloroform-Gemisch erhalten.^[64]

Wie bei allen Schichtmaterialien können die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Lagen von BN durch Ultraschallbehandlung in Lösung überwunden werden.^[65] Heftige Ultraschallbehandlung von BN-Partikeln in einem stark polaren Lösungsmittel wie DMF führt zur Exfoliation.^[65b] Die erhaltene Dispersion liefert bei Zentrifugation im Überstand mehrlagiges BN. Ein Großteil der erhaltenen Blätter ist etwa zehn Lagen dick, das dünnste Blatt drei Lagen. Für die Lösungsmittel-basierte Exfoliation von BN können polare Lösungsmittel wie NMP, *N,N*-Dimethylacetamid und Ethylenglycol verwendet werden.^[55] Lin et al.^[65c] beschrieben eine durch chemische Funktionalisierung induzierte Exfoliation, um stabile und optisch transparente Dispersionen von BN mit wenigen Lagen zu erhalten. Die Amingruppen von lipophilen und hydrophilen Aminmolekülen werden zur Funktionalisierung von BN-Nanoblättern mit Lewis-Base-Wechselwirkungen zwischen der Amingruppe der funktionellen Moleküle und den elektronenarmen Boratomen in BN genutzt. BN-Nanoblätter und -Nanobänder können interessanterweise auch durch Ultraschallbehandlung von BN in Wasser hergestellt werden. Wasser wirkt als Hydrolysemittel, das BN-Nanoblätter unter Freisetzung von NH_3 schneidet.^[66] Han et al.^[67] beschrieben die Exfoliation und Dispergierung über nichtkovalente Wechselwirkungen mit einer Dichlorethanlösung des konjugierten Polymers Poly(*m*-phenylenvinylenco-2,5-dioxy-*p*-phenylenvinyl).

Mikromechanische Spaltung und Ultraschallbehandlung liefern im Allgemeinen geringe Ausbeuten von BN-Nanoblättern. Hohe Ausbeuten werden durch Verbrennung von

Borsäure mit Sodamid, Ammoniumbromid und Ammoniumcarbonat sowie anschließendes Erhitzen auf Temperaturen über 1000 °C erhalten.^[68] Für die Herstellung von BN-Dünnschichten wird seit langem das Oberflächensegregationsverfahren verwendet, d.h. eine thermische Vakuumbehandlung von B- und N-dotierten Übergangsmetalllegierungen.^[69] Bereits eine kleine Schwefel-Verunreinigung in einer Fe-Cr-Ni-Legierung ermöglicht die Entstehung vorwiegend mono- und doppelagiger BN-Dünnschichten durch Oberflächensegregation.^[70] Großflächige BN-Dünnschichten können auch durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von Ammoniak und Boran oder Borazin auf polykristallinem Ni und Cu erhalten werden.^[71] Auf vorgetemperten Cu-Folien werden mit Ammoniak-Boran (NH₃-BH₃) bei 1000 °C 3–5 Lagen dünne Filme mit Flockengrößen bis zu einigen nm erhalten.^[71a] Abbildung 5 zeigt eine optische

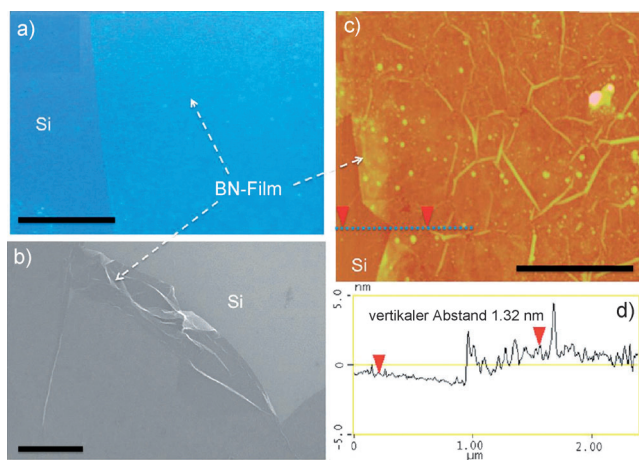
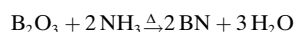
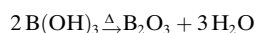


Abbildung 5. Topographie ultradünner hexagonaler BN-Dünnschichten. a) Photographische Aufnahme einer großen h-BN-Dünnschicht auf einem Silicium-Substrat. Maßstabsbalken: 1 cm. b) SEM-Aufnahme einer h-BN-Dünnschicht (Maßstabsbalken: 10 µm). c, d) Die AFM-Aufnahme und das Höhenlinienprofil zeigen eine gleichmäßige Dicke der h-BN-Dünnschicht von 1 nm. Maßstabsbalken: 2 µm. (Nach Lit. [71a].)

Aufnahme sowie TEM- und AFM-Aufnahmen von BN-Dünnschichten. Für die Herstellung von BN-Nanoblättern auf polykristallinen Substraten kann auch ein Decaboran/Ammoniak-Gemisch verwendet werden.^[72] Zur Charakterisierung müssen die so erhaltenen Dünnschichten auf andere Substrate überführt werden. Das Verfahren umfasst also mehrere Schritte, bevor das Produkt tatsächlich zur Anwendung kommen kann. BN-Dünnschichten mit einer oder wenigen Lagen können durch chemische Mikrowellen-Plasma-Gasphasenabscheidung von BF₃-H₂-N₂ ohne Verwendung von Katalysatoren direkt auf Si-Substrate abgeschieden werden.^[73] Das Wachstum von BN-Blättern ohne Katalysator wird einem Ätzzvorgang durch die fluorhaltigen Gase zugeschrieben. BN-Dünnschichten wurden durch CVD von Ammoniak-Boran auf Graphen erhalten.^[74] Das Verfahren wurde zur Herstellung von BN-Dünnschichten auf pyrolytischem Graphit oder mechanisch abgeblättertem Graphen und Graphen/BN-Stapeln verwendet. Graphen kann als Op-

fertemplat verwendet werden, um BN- und BN-C-Dünnschichten aus bei 1650 °C behandelten B₂O₃/Graphen-Gemischen zu erhalten.^[75] Han et al.^[75] verwendeten Graphen als Opfertemplat mit B₂O₃ als B-Quelle und N₂-Gas als N-Quelle zur Herstellung von BN-Nanoblättern durch Erhitzen auf 1650 °C. Pakdel et al.^[76] mischten Borphpulver mit MgO- und FeO-Katalysatoren, um vertikal ausgerichtete BN-Nanoblätter auf Si/SiO₂-Substraten zu erhalten.

Die großskalige Synthese von BN-Nanoblättern gelang durch Umsetzung von Borsäure mit Harnstoff.^[77] Das Verfahren liefert eine hohe Ausbeute von BN-Blättern und gewährleistet zudem eine gute Kontrolle über die Anzahl der Lagen. Dabei werden Borsäure und Harnstoff mit unterschiedlichen Molverhältnissen (1:6, 1:12, 1:24 und 1:48) eingesetzt, um BN mit verschiedener Zahl von Lagen herzustellen. Die Reaktionen bei der Synthese sind:



Bei zunehmendem Harnstoffgehalt im Ausgangsstoff zeigen XRD-Untersuchungen der Proben eine Breitenzunahme der Reflexe und eine Zunahme der *d*-Abstände des (002)-Reflexes, ein Hinweis auf abnehmende Ordnung zwischen den Lagen. Bei Synthese mit Borsäure/Harnstoff-Molverhältnissen von 1:12, 1:24 bzw. 1:48 zeigen TEM-Aufnahmen und AFM-Untersuchungen Proben mit 8–14, 4–6 und 1–2 Lagen. Abbildung 6a zeigt eine TEM-Aufnahme einer mit einem 1:24-Verhältnis von Borsäure zu Harnstoff hergestellten Probe. Abbildung 6c zeigt eine AFM-Aufnahme von mit einem Borsäure/Harnstoff-Verhältnis von 1:48 hergestelltem BN. Das Höhenprofil belegt eine stufenartige Zunahme von 0.4 auf 0.8 nm, ein Hinweis auf eine einzelne Lage (Abbildung 6d). TEM-Untersuchungen zeigen eine B-N-Bin-

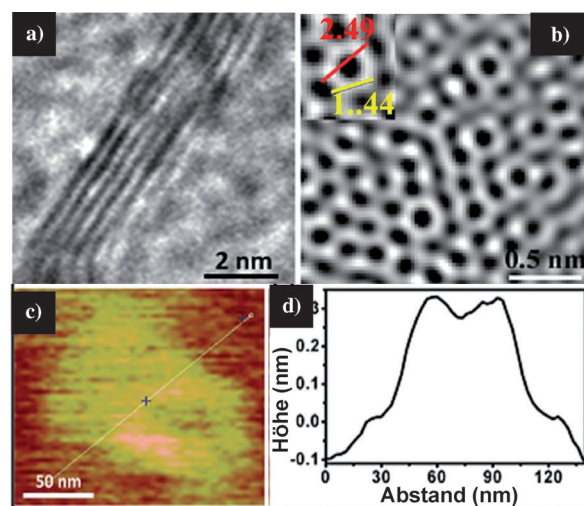


Abbildung 6. a) TEM-Aufnahme von BN-Blättern, hergestellt durch thermische Zersetzung von Borsäure und Harnstoff. b) Hochauflösendes TEM-Bild mit den Bindungslängen zwischen nächsten Nachbarn: B-N (gelb) und B-B (rot). c) AFM-Aufnahme der Probe und d) das zugehörige Höhenprofil. (Nach Lit. [77].)

lungslänge von 1.44 Å und einen Abstand zwischen nächstgelegenen Boratomen von 2.49 Å (Abbildung 6b). Die auf dem Harnstoffweg hergestellten BN-Nanoblätter werden leicht in Lewis-Basen solubilisiert.^[77] Ein weiterer Ansatz für die Synthese großer Volumen ein- oder mehrlageriger BN-Nanoblätter mit Seitenabmessungen von etwa 100 nm ist chemisches Blasen. Schrittweises Erhitzen von Ammonoboran führt zu Blasenbildung durch die Freisetzung von Wasserstoffgas, sodass bei Tempern atomar dünne Wände von polymerem B-H-H kollabieren, um BN-Nanoblätter zu bilden.^[78] Hochqualitative, zwei Atomlagen dicke BN-Dünnschichten werden durch Magnetron-Sputtering von Bor in ein Gemisch von N₂-Ar erhalten. Die Dünnschichten zeigen ein lochfreies Isolationsverhalten auf dem μm²-Maßstab, sodass sie als hochqualitative Dünnschicht-Dielektrika verwendet werden könnten.^[79]

2.4. Metalloide

Zweidimensionale Metalloxid-Schichten oder -Blätter haben wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften eine große praktische Bedeutung. Insbesondere haben die dielektrischen Eigenschaften ein- oder mehrlageriger Metalloxide beträchtliche Aufmerksamkeit gewonnen.^[80] In den letzten Jahren sind mehrere einlagige Oxide hergestellt worden, einschließlich Oxide von Mn, Mo, W, Ru, Ti und Nb (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einige Oxide, für die Schichten isoliert wurden.

Kupferoxid	Bi ₂ CaSr ₂ Cu ₂ O _x
Cobaltoxid	CoO ₂
Manganoxid	MnO ₂ , Mn _{1-x} M _x O ₂ (M = Übergangsmetall)
Titanoxid	TiO ₂ und Ti _{1-x} M _x O ₂ (M = Übergangsmetall)
Nioboxid	Nb ₃ O ₈
Rutheniumoxid	RuO _{2+x}
Wolframoxid	Cs ₄ W ₁₁ O ₃₆ ²⁻
Perowskitoxid	Ca ₂ Nb ₃ O ₁₀ , SrTa ₂ O ₇ , LaNb ₂ O ₇ , Bi ₂ SrTa ₂ O ₉

In diesem Zusammenhang verdient die frühe Studie von Sasaki und Mitarbeitern über die Herstellung von einlagigem Titanat durch Delamination von Schichttitanaten besondere Erwähnung.^[81] Eine wichtige Strategie für die Delamination oder Exfoliation ist die Verwendung von Interkalanten, wie z. B. dem Tetrabutylammonium oder langkettigen Aminen. Die meisten beschriebenen Schichtoxide weisen Metalle in der d⁰-Konfiguration auf. Von diesen wurden die dielektrischen Eigenschaften von TiO₂-Blättern (oder speziell Ti_{0.87}O₂) wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten ausführlich untersucht; insbesondere die Rutilstruktur weist einen Wert im Bereich von 80–100 auf.

Es gibt viele Perowskit-Schichtoxide mit interessanten dielektrischen und anderen Eigenschaften. Besondere Bedeutung haben Oxide der Aurivillius-Familie mit der allgemeinen Formel (Bi₂O₂) (A_{m-1}B_mO_{3m+1}) und der Ruddlesdon-Popper-Familie mit der allgemeinen Formel A_{m+1}M_mO_{3m+1}. Viele Mitglieder der Aurivillius-Familie haben interessante dielektrische (ferroelektrische) Eigenschaften, wie z. B.

Bi₄Ti₃O₁₂. Neben den dielektrischen Eigenschaften der Sr-Ti-O-Mitglieder der Ruddlesdon-Popper-Familie (z. B. Sr₃Ti₂O₇, Sr₄Ti₃O₁₀) zeigen Oxide von Übergangsmetallen mit elektronischer dn-Konfiguration, die in diesen Strukturen kristallisieren, besondere elektronische und magnetische Merkmale. Vor einiger Zeit wurde der Einfluss der Dimensionalität auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von Manganoxiden dieser Familie beschrieben.^[82] Nickeloxide des Typs Ln_{m+1}Ni_mO_{3m+1} (Ln = Seltenerdmetall) zeigen variable elektronische Eigenschaften bei Veränderung von *m* oder der Dimensionalität. Auch einige Mitglieder der Dion-Jacobson-Familie mit der allgemeinen Formel A'(A_{m-1}B_mO_{m+1}) haben nützliche dielektrische Eigenschaften. In der aktuellen Literatur finden sich Beispiele, bei denen Nanoblätter von Perowskitoxiden, wie z. B. Ca₂Nb₃O₁₀ oder LaNb₂O₇, als Bausteine von Baueinheiten verwendet wurden. Abbildung 7

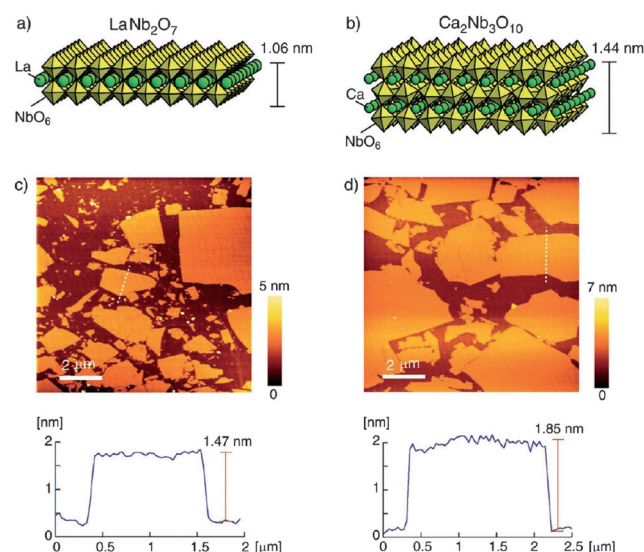


Abbildung 7. Strukturen und AFM-Aufnahmen (10 × 10 μm²) von a,c) LaNb₂O₇- und b,d) Ca₂Nb₃O₁₀-Nanoblättern. Zur Bestimmung der Morphologie der Nanoblätter auf dem Si-Substrat wurde AFM im Tapping-Modus unter Vakuum verwendet. Die unteren Bilder zeigen die Höhenprofile. (Nach Lit. [83].)

zeigt Strukturen und AFM-Aufnahmen von zweidimensionalen Blättern der Perowskitoxide^[83] LaNb₂O₇ und (Ca,Sr)₂Nb₃O₁₀. Osada und Sasaki geben eine Übersicht über die dielektrischen Eigenschaften von Strukturen mit Oxidschichten.^[80]

Die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Zahl der Lagen ist eine für die Produktion von Funktionseinheiten wichtige Eigenschaft. Ähnlich könnten sichtabhängige magnetische Eigenschaften für die Spintronik und andere Anwendungen von Bedeutung werden. Es besteht ein Bedarf an der Untersuchung der schichtabhängigen Eigenschaften von ferro- und ferrimagnetischen Oxiden. Auch über die Verwendung von SnO₂- und TiO₂-Nanoblättern in Lithium-Batterien wurde berichtet.^[84] Die Empfindlichkeit von Zinnoxidsensoren für CO nimmt mit abneh-

mender Zahl der Lagen zu.^[85] Schichtartige Metallhydroxide können durch Interkalation und andere chemische Strategien abgeblättert werden^[86] und bieten Methoden für die Synthese von Oxidschichten mit neuen Eigenschaften.

Oxide sind eine sehr vielfältige Materialklasse mit einem weiten Bereich an Eigenschaften, sodass an ein- und mehrlagigen Metalloxiden noch viel zu arbeiten bleibt. Zum Beispiel können Schichtoxid-Supraleiter wie die Bismutcuprate erforscht werden, ebenso wie die schichtabhängigen magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Seltenerd-Manganiten oder Monoschichtstrukturen einfacher Oxide, wie z. B. MoO_3 . So zeigte unsere Studie von MoO_3 mit wenigen Lagen, das durch verschiedene Verfahren hergestellt wurde, eine schichtabhängige katalytische Aktivität und weitere interessante Eigenschaften.^[87] Abbildung 8 zeigt TEM- und AFM-Aufnahmen von MoO_3 mit wenigen Lagen, das durch ein chemisches Verfahren hergestellt wurde.

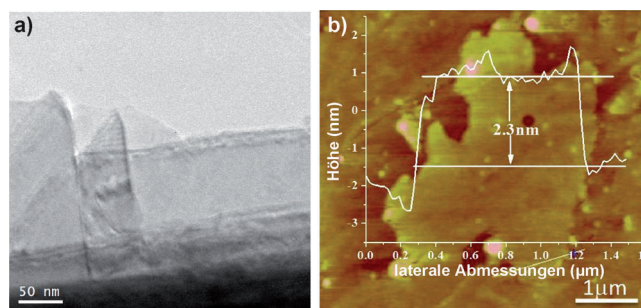


Abbildung 8. a) TEM- und b) AFM-Aufnahmen sowie Höhenprofil von mehrlagigem MoO_3 . (Nach Lit. [87].)

2.5. Metallorganische Gerüste

In den letzten Jahren wurden verschiedenste Metallorganische Gerüststrukturen (MOF) synthetisiert und charakterisiert.^[88] Diese Materialien auf der Basis von Phosphaten, Phosphonaten, Carboxylaten und Sulfaten können ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen bilden. Im vorliegenden Zusammenhang sind davon die zweidimensionalen Schichtstrukturen von Interesse. Wenn die Lagen dieser Materialien nicht durch geladene Spezies oder andere an benachbarte Schichten gebundene Spezies zusammengehalten werden, können sie im Prinzip durch mechanische, Ultraschall- und andere Mittel abgeblättert werden. Kürzlich wurden auf diese Weise metallorganische Gerüste mit einer oder wenigen Lagen hergestellt. Zink-MOF-Nanoblätter wurden durch Ultraschallbehandlung hergestellt und durch Mikroskopie und Tyndall-Streuung charakterisiert.^[89]

Interessant wäre die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften schichtartiger MOFs mit variierender Schichtdicke. Vorläufige Untersuchungen an ein- oder mehrlagige Spezies aus zweidimensionalen Cobalt- und Nickelphosphaten und -carboxylaten lieferten tatsächlich interessante Ergebnisse. Verkippter Antiferromagnetismus und derartige magnetische Wechselwirkungen dieser Materialien verschwinden bei zu kleiner Schichtdicke. Abbildung 9 zeigt

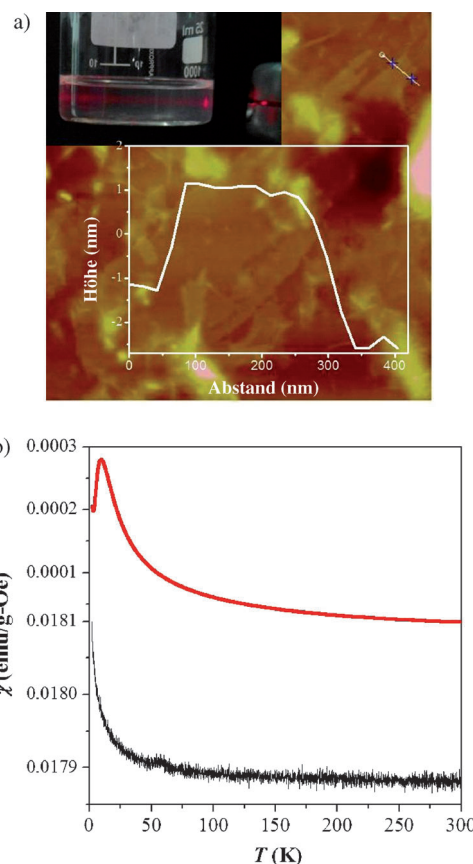


Abbildung 9. a) AFM-Aufnahme von ultraschallbehandeltem schichtartigem Cobaltphosphat, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{PO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Einschub: Tyndall-Kegel. b) Vergleich der feldgekühlten magnetischen Eigenschaften einer massiven Probe (rote Kurve) und einer Probe mit wenigen Lagen (schwarze Kurve) unter einem Feld von 100 Oe. (Nach Lit. [90].)

die Ergebnisse für schichtartigen Cobaltphosphat. Die durch Ultraschallbehandlung erhaltenen Strukturen mit wenigen Lagen zeigen einen Tyndall-Kegel, während der in dem massiven Material beobachtete magnetische Übergang verschwindet.^[90]

3. Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine wichtige Technik für die Untersuchung der Struktur und der elektronischen Eigenschaften von Graphen. Sie wird auch zur Bestimmung der Anzahl der Lagen von Graphenproben verwendet. Da die Eigenschaften von Schichtmaterialien hauptsächlich von der Anzahl der Lagen abhängen, wird ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke benötigt.^[91] Die Resonanz-Raman-Streuung ist eine empfindliche Sonde für Materialien mit unterschiedlichen, von der Anzahl der Lagen abhängigen elektronischen Bandstrukturen. Die Gruppentheorie berechnet für MoS_2 -Kristalle vier aktive Raman-Moden erster Ordnung: E_g^2 , E_{1g} , E_{1g}^1 und A_{1g} mit Frequenzen von 32 cm^{-1} , 286 cm^{-1} , 383 cm^{-1} bzw. 408 cm^{-1} (Abbildung 10a).^[92]

E_g^2 ist eine Zwischenschicht-Mode, die durch Schwingungen zweier starrer Schichten gegeneinander entsteht. Die

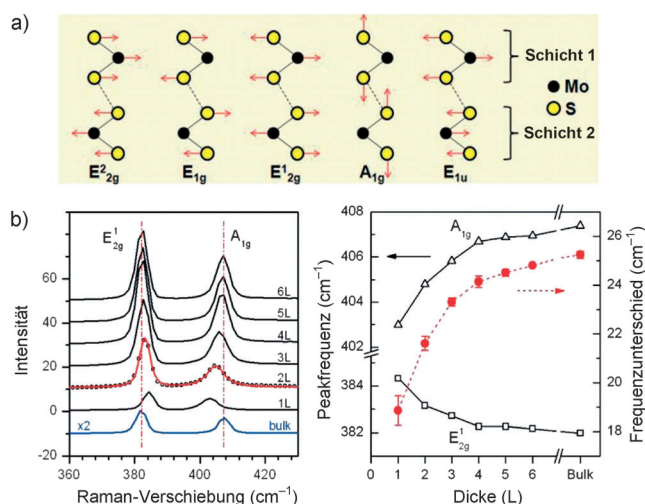


Abbildung 10. a) Die Atomverschiebungen bei den vier aktiven Raman-Moden erster Ordnung E_{2g}^* , E_{1g} , E_{12g} und A_{1g} und einer IR-aktiven Mode E_{1u} . b) Raman-Spektren von dünnen (nL) und massiven MoS_2 -Dünnschichten. Die durchgezogene Linie für das $2L$ -Spektrum ist eine doppelte Voigt-Anpassung der Daten (Kreise für $2L$, durchgezogene Linie für den Rest). c) Frequenzen der E_{1g} - und A_{1g} -Raman-Moden (linke senkrechte Achse) und ihre Differenz (rechte senkrechte Achse) als Funktion der Schichtdicke. (Nach Lit. [92] und [93].)

anderen Moden entstehen durch S-Mo-S-Atomschwingungen innerhalb der Schichten, wobei A_{1g} die Out-of-Plane-Schwingungsmoden ist und die anderen In-Plane-Schwingungsmoden sind.

Die E_{1g} -Mode ist in Rückstreuungsgeometrie an der Oberfläche senkrecht auf die c -Achse verboten. Lee et al.^[93] untersuchten schichtabhängige Raman-Spektren von MoS_2 mithilfe eines 514.5-nm-Lasers, entsprechend einer resonanzfreien Bedingung (Abbildung 10b). Mit abnehmender Anzahl der Lagen (n) zeigt die E_{1g} -Mode eine Blauverschiebung von 2 cm^{-1} , während die A_{1g} -Mode um 4 cm^{-1} rotverschoben wird (Abbildung 10c). Die Linienbreite der A_{1g} -Mode ist bei $n=2$ maximal, während die Linienbreite der E_{1g} -Mode nicht von n abhängt. Mit zunehmender Anzahl der Lagen wird eine starke Frequenzverschiebung der Schermoden zu höheren Wellenzahlen beobachtet.^[94]

Ultradünne MoS_2 -Flocken sind systematisch mit Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie untersucht worden. Resonanz-Raman-Spektren zeigen, dass die Kopplung zwischen elektronischen Übergängen und Phononen in ultradünne MoS_2 schwächer als in massivem Material ist. Dies wird auf der Basis einer erhöhten Übergangsenergie am K-Punkt durch die senkrechte Quantenbeschränkung oder die verlängerten Zwischenschicht-Atombindungen in ultradünne MoS_2 erklärt. Die Übereinstimmung der E_{1g} - und A_{1g} -Bandfrequenzen von einlagigem MoS_2 bei Verwendung verschiedener Laserlinien belegt, dass Raman-Spektroskopie eine verlässliche Methode für die Bestimmung der Dicke von mehrlagigem MoS_2 ist.^[95] Najmaei et al.^[96] untersuchten thermische Effekte auf das Raman-Spektrum von mehrlagigem MoS_2 und fanden bei Erhöhung der Laserenergie eine Rotverschiebung der Peak-Positionen der E_{1g} - und der A_{1g} -Mode sowie eine Zunahme der Linienbreite.

Das anomale Phononenverhalten von mehrlagigem MoS_2 wurde in theoretischen Studien untersucht. Von einlagigem MoS_2 hin zum massiven Material erwarten wir wegen der Zunahme der Kraftkonstante durch die zusätzlichen Lagen eine Frequenzerhöhung der A_{1g} -Mode. Die E_{2g} -Mode sollte sich ähnlich verhalten, wobei die beobachtete Versteifung durch Änderungen der Gitterparameter erklärt werden kann. Die laterale Gitterkonstante von $3D-MoS_2$ beträgt 3.16 Å , für $2D-MoS_2$ dagegen 3.14 Å . Unter Verwendung dieser Gitterparameter wurde gefunden, dass die Frequenz der E_{2g} -Mode von 381.2 auf 385 cm^{-1} zunimmt, eine Bestätigung des anomalen Effekts.^[97] Die Abhängigkeit der Frequenz der E_{1g} -Mode von n wird auch durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Mo-Atomen erklärt, die wegen der zunehmenden dielektrischen Abschirmung mit zunehmender Anzahl der Lagen abnimmt. Dies verringert die Gesamtrückstellkraft auf die Atome in der Richtung senkrecht auf die Ebene und macht damit die Frequenz mit zunehmendem n weicher.^[98]

Auch die schichtabhängigen Resonanz-Raman-Spektren von MoS_2 wurden untersucht. Eine Raman-Mode bei 179 cm^{-1} wird der Zweiphononendispersionsdifferenz-Mode $A_{1g}(M)$ -LA(M) zugeordnet. Diese Mode zeigt keine Abhängigkeit von n . Bei Proben mit wenigen Lagen wird eine starke akustische Mode erster Ordnung bei 230 cm^{-1} beobachtet, ein Hinweis auf Strukturdefekt-induzierte Streuung. Eine als „c“ gekennzeichnete Mode bei 377 cm^{-1} kann von der E_{1g} -Mode aufgelöst werden. Im Spektrum einer Einzellage ist diese Bande breit, wird aber bei $n=2, 4$ und 7 scharf. Die Frequenz dieser Mode hängt nicht von n ab. Ihre relative integrierte Intensität bezogen auf die E_{1g} -Mode nimmt aber mit zunehmendem n ab. Im Resonanz-Raman-Spektrum erscheint eine Bande bei 409 cm^{-1} und entwickelt sich mit der Schichtdicke.

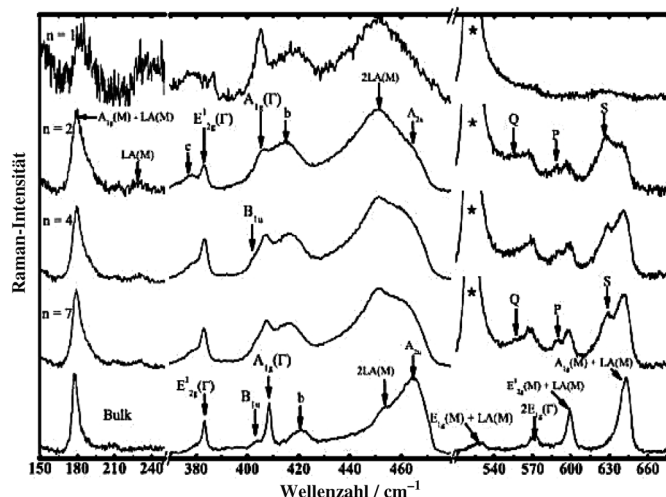


Abbildung 11. Resonanz-Raman-Spektren verschiedener Schichten von MoS_2 mit der 633-nm-Laserlinie. Die Zahl der Lagen (n) ist angegeben. Verschiedene Moden sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Die mit * gekennzeichnete starke Raman-Mode stammt vom SiO_2/Si -Substrat und fehlt im Spektrum des dicken viellagigen MoS_2 (als „Bulk“ bezeichnet) völlig. Für einige Moden werden auch die Symmetriezuordnungen angegeben. Bemerkenswert ist das Erscheinen völlig neuer Moden und ihre Entwicklung mit der Schichtdicke. (Nach Lit. [101].)

Sie wird der B_{1u} -Mode von massivem MoS_2 zugeordnet^[99] und stellt das Davydov-Paar der A_{1g} -Mode dar.^[100] Mit zunehmendem n nimmt die Intensität dieser Mode relativ zu jener der A_{1g} -Mode zu. Zwei Moden zweiter Ordnung im Bereich von 430–490 cm^{-1} , die $2\text{LA}(\text{M})$ und A_{2u} zugeordnet werden, zeigen Schichtabhängigkeit und werden mit zunehmendem n steifer. Die relative Intensität der $2\text{LA}(\text{M})$ -Mode bezogen auf die A_{2u} -Mode nimmt ebenfalls mit zunehmendem n zu. Bei Proben mit wenigen Lagen werden im hohen Wellenlängenbereich drei neue Banden beobachtet (554 cm^{-1} (als Q bezeichnet), 588 cm^{-1} (P) und 628 cm^{-1} (S)), die in der massiven Probe nicht auftreten. Die Frequenzen dieser Moden variieren nicht mit n , wohl aber ihre relativen Intensitäten. Resonanz-Raman-Spektroskopie von MoS_2 kann also als praktische Methoden zur Bestimmung der Anzahl der Lagen dienen (Abbildung 11).^[101]

Abbildung 12a zeigt das Raman-Spektrum von GaSe mit variierender Schichtdicke. Abbildung 12b zeigt das Raman-Spektrum eines ultradünnen (1 nm) GaSe-Blatts im Vergleich zu jenem eines massiven GaSe-Kristalls. Bei der 1 nm dünnen GaSe-Schicht verschwinden die Raman-Signale der A_{1g}^1 - und E_{1g}^1 -Moden, und die E_{2g}^1 -Mode wird intensiver. Die A_{2g}^2 -Mode scheint weicher zu werden. Abbildung 12c,d zeigt die Wirkung der Schichtdicke auf die A_{2g}^2 - und die A_{1g}^1 -Bande.^[28]

4. Optische und verwandte Eigenschaften

Massives MoS_2 ist ein Halbleiter mit einer schmalen indirekten Bandlücke von ca. 1.2 eV.^[102] Die Dichtefunktionaltheorie liefert für einlagiges MoS_2 einen Übergang von einer indirekten Bandlücke (Γ -K) zu einer direkten Bandlücke von 1.8 eV am K-Punkt (Abbildung 13a).^[103] Photolumineszenz(PL)- und Reflexionsspektren ultradünner Schichten von mechanisch abgelättem MoS_2 zeigen zwei Banden bei 1.85 eV (670 nm) und 1.98 eV (627 nm).^[103a] Diese Banden entsprechen A_1 - und B_1 -Excitonübergängen am K-Punkt als Folge der Spin-Bahn-Aufspaltung des Valenzbands (Abbildung 13b,c).^[103a,104] PL-Emissionen, die A_1 - und B_1 -Excitonübergängen entsprechen, zeigen eine starke Erhöhung bei einlagigem MoS_2 im Vergleich zum massiven Material als eine Folge des „indirekt-direkt“-Übergangs. Die symmetrisch erlaubte direkte Bandlückenemission ist viel stärker als die indirekte Emission, die ein schwacher Phononen-unterstützter Vorgang ist.^[103a] Diese Verstärkung ist bei freiem einlagigem MoS_2 beträchtlich (die Quantenausbeute ist etwa 10^4 -mal größer als beim massiven Material).^[103b] In PL- und Photoleitfähigkeitsmessungen beobachteten Mak et al.^[103b] bei Verringerung der Anzahl der Lagen bis zu einer Einzellege eine progressive Entwicklung

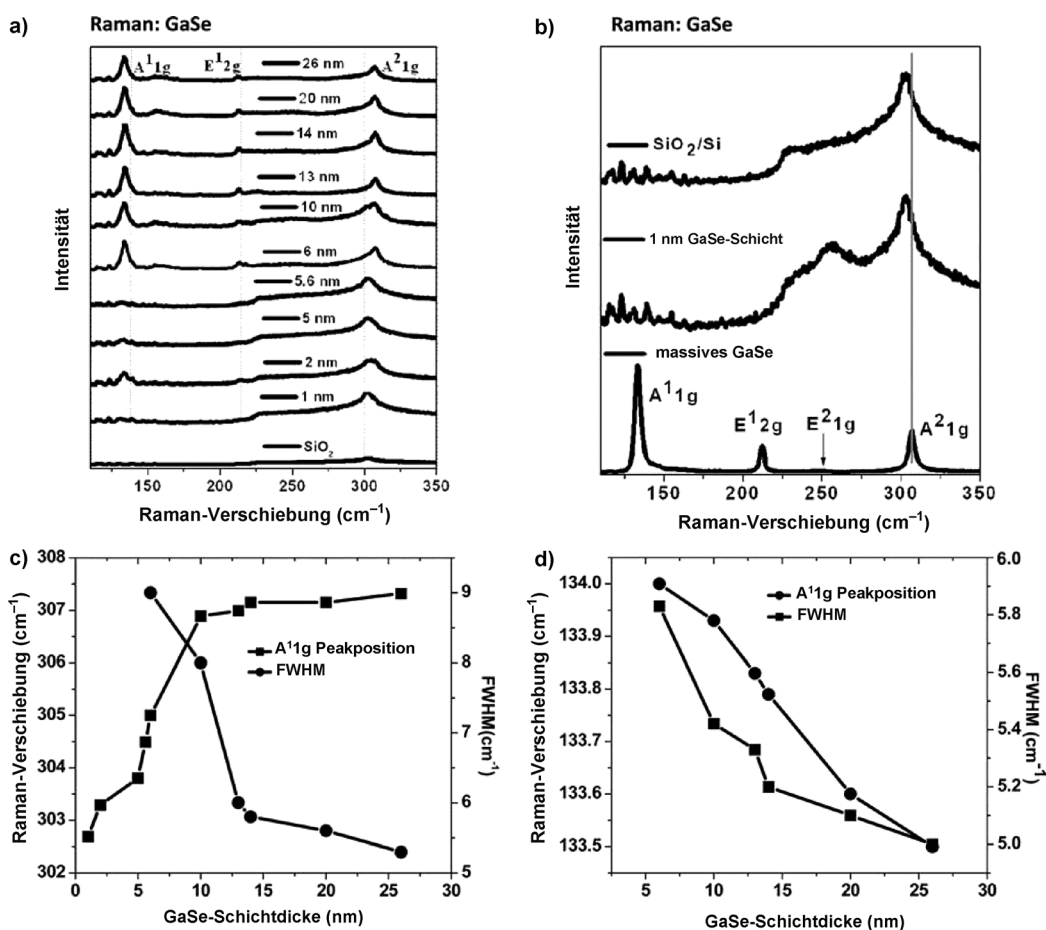


Abbildung 12. a) Raman-Spektroskopie von GaSe als Funktion der Schichtdicke. Das Raman-Spektrum des SiO_2/Si -Substrats wird als Referenz gezeigt. b) Raman-Spektren des SiO_2/Si -Substrats, einer 1 nm dicken GaSe-Schicht und von massivem GaSe. Einfluss der Schichtdicke auf die Raman-Moden c) A_{2g}^2 und d) A_{1g}^1 . (Nach Lit. [28].)

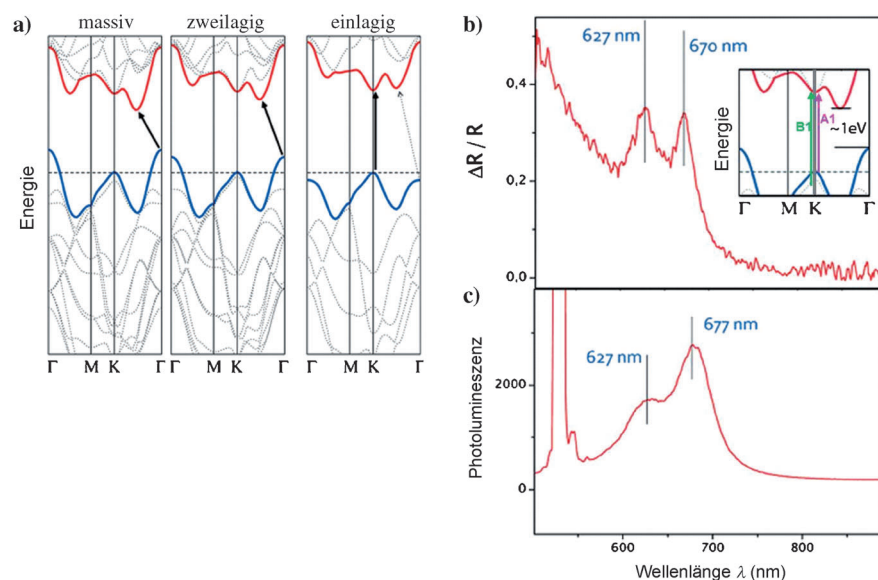


Abbildung 13. a) Elektronische Bandstruktur von massivem, zweilagigem und einlagigem MoS₂. b) Reflexions- und c) Photolumineszenzspektren von ultradünmem MoS₂. Der Einschub von (b) zeigt die vereinfachte Bandstruktur von massivem MoS₂ mit den A1- und B1-Übergängen. (Nach Lit. [103a].)

der direkten Bandlückenemission um etwa 1.9 eV von der indirekten Lücke bei 1.29 eV. Freies einlagiges MoS₂ zeigt eine PL-Bande, die nur dem A1-Excitonenübergang entspricht, während Proben mit zwei Lagen oder wenigen Lagen Banden für sowohl A1- als auch B1-Übergänge zeigen. In einlagigem MoS₂ sind also die Spin-Up- und Spin-Down-Valenzbanden entartet. Das Vorhandensein eines darunterliegenden Substrats (oder einer darunterliegenden Schicht) hebt die Entartung auf und spaltet das Valenzband, mit der Folge von zwei Emissionsbanden bei Proben mit zwei oder mehreren Lagen und für einlagige Proben auf Substraten. Photoleitfähigkeitsspektroskopie der Proben zeigt eine plötzliche Zunahme der Photoleitfähigkeit bei 1.8 eV, ein Beleg für den „indirekt-direkt“-Übergang. In Proben mit zwei oder mehreren Lagen wird eine schwache Emission bei einer Energie beobachtet, die der indirekten Bandlücke (Γ -K) entspricht, wobei sich die Bandposition mit zunehmender Anzahl der Lagen zu niedrigeren Energien verschiebt und sich dem Wert für massives Material annähert (1.6 eV in der Doppelschicht, 1.29 eV im massiven Material). Bei abnehmender Anzahl der Lagen verschiebt sich das Valenzband-Maximum am Γ -Punkt fortschreitend zum K-Punkt hin.

Chemische Exfoliation von MoS₂ durch Li-Interkalation führt zum Verlust der Halbleitereigenschaften der Probe und dementsprechend zum Verlust der PL-Emission als eine Folge des Übergangs vom stabilen halbleitenden 2H-Zustand zu einem metastabilen metallischen 1T-Zustand. Bei Erhöhung der Temperatur auf 300 °C zeigen die Absorptionsspektren ein allmähliches Entstehen und Verstärken der MoS₂-Banden. Erhöhung der Schichtdicke führt zu einer leichten Rotverschiebung sowohl der Absorptions- als auch der Photolumineszenzbanden. Ein möglicher Grund für die allmähliche Abnahme der Emission ist die schwache Kopplung zwischen den neu gestapelten Schichten.^[105]

Zhao et al.^[106] untersuchten die Absorptions- und Photolumineszenzeigenschaften von mechanisch abgeblättertem WS₂ und WSe₂ mit variierender Zahl der Lagen ($n = 1, 2, \dots, 5$) (Abbildung 14 a,b). Excitonenabsorptionsbanden erscheinen bei 625 und 550 nm für WS₂ und bei 760 und 600 nm für WSe₂, wobei alle Banden eine Blauverschiebung mit abnehmender Flockendicke zeigen. Im Absorptionsspektrum erscheinen bei WS₂ zusätzliche Maxima bei WSe₂. Die PL-Emission von einlagigen Proben ist so stark, dass sie unter einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop leicht von Doppelschichten unterschieden werden können. Abbildung 14 c,d zeigt optische und konfokale Aufnahmen der mechanisch abgeblätterten WS₂-Schichten. Die Untersuchung der PL-Emission von Mono- und Doppelschichten von durch chemischen Gastransport hergestelltem WS₂ und WSe₂ zeigte größere PL-Quantenausbeuten als Monoschichten von natürlichem MoS₂.

Bei Metallchalkogeniden kann die Bandlücke durch ein elektrisches Feld eingestellt werden. Die indirekte Bandlücke von doppelagigen Übergangsmetallchalkogeniden kann durch Anlegen elektrischer Felder von 2–3 V nm⁻¹ senkrecht auf die Schicht auf null ge-

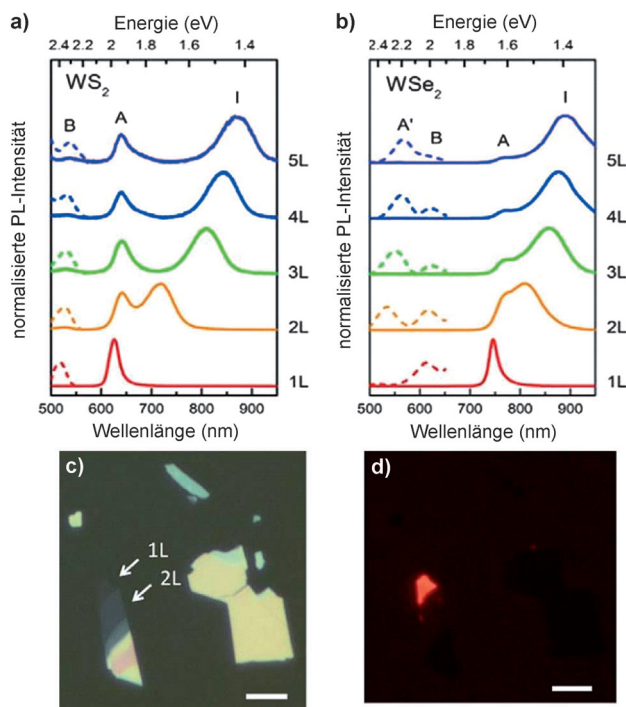


Abbildung 14. Normalisierte Photolumineszenzspektren von mechanisch abgeblätterten 2H-WS₂- (a) und 2H-WSe₂-Flocken (b) mit $n = 1, 2, \dots, 5$. Die heißen Elektronenmaxima (A' und B) sind als gestrichelte Linien vergrößert. c) Optische Hellfeldaufnahme und d) zugehörige Fluoreszenzaufnahmen von mechanisch abgeblättertem WS₂. Maßstabsbalken: 5 µm. (Nach Lit. [106].)

bracht werden und ermöglicht eine bessere Einstellbarkeit der Bandlücke als bei Graphen.^[107] Bei schichtartigen Übergangsmetallsulfiden und -seleniden kann die Bandlücke auch durch die Anwendung von mechanischer Spannung eingestellt werden. First-Principles-Rechnungen zufolge verkleinert sich die Energielücke von ein- und mehrlagigem MoS₂ mit zunehmender Spannung an der Doppelschicht, und das Material durchläuft bei einer Schwellenspannung (Zugspannung von etwa 18 % oder Kompressionsspannung von 15 %) einen Metall-Isolator-Übergang.^[108] Andererseits berechneten Yun et al.^[109] unter Verwendung des linearisierten erweiterten Plane-Wave-Verfahrens (FLAPW), dass Zugspannung die Lückenenergie verringert, während Kompressionsspannung sie erhöht. Bhattacharya et al.^[110] zeigten, dass Mo- und W-Chalkogenide bei Anwendung eines bestimmten Schwellendrucks, der bei Veränderung der Chalkogengruppe von S zu Te abnimmt und für WX₂ höher ist als für MoX₂, einen Halbleiter-Metall-Übergang durchlaufen. MoS₂ mit wenigen Lagen wechselwirkt mit dem Elektronendonator Tetrathiafulvalen (TTF) – wobei TTF ein Elektron auf MoS₂ überträgt und das TTF-Radikalkation bildet –, nicht aber mit dem Elektronenakzeptor Tetracyanoethylen (TCNE).^[111] Dies ist verständlich, weil MoS₂ ein Material vom p-Typ ist, das keine Defektelektroden annehmen würde. Laut First-Principles-Rechnungen wird die Bandlücke von MoS₂ bei Wechselwirkung mit TTF deutlich kleiner.

5. Magnetische Eigenschaften

Die Beobachtung des Raumtemperatur-Ferromagnetismus von Graphen führte zur Untersuchung des schichtabhängigen Magnetismus von Übergangsmetallchalkogeniden, die im Wesentlichen die gleichen Strukturmerkmale aufweisen. In Graphen scheinen ferromagnetische und antiferromagnetische Domänen zu koexistieren. Dies führte zur Erforschung des Exchange-Bias (EB)-Effekts in diesen Materialien, eine Erscheinung, die bei Existenz derartiger Domänen auftreten sollte.

Panich et al.^[112] beschreiben Elektronenspinresonanz (EPR)-Untersuchungen von anorganischen Fulleren-artigen MoS₂-Nanopartikeln, die das Vorhandensein einer größeren Dichte von freien Bindungen mit nichtgepaarten Elektronen zeigten, ein Hinweis auf eine defektreichere Struktur als jene der massiven Probe. Es wurde gezeigt, dass MoS₂- und WS₂-Cluster (Mo₆S₁₂ und W₆S₁₂) magnetisch sind, wobei der Magnetismus durch das nichtgesättigte Metallzentrum mit teilweise gefüllten d-Orbitalen entsteht.^[113] Zhang et al.^[114] stellten MoS₂ mit einer hohen Dichte von Prismenkanten her und wiesen nach, dass es bei Raumtemperatur ferromagnetisch ist, wobei der Magnetismus aus der Nichtstöchiometrie der nichtgesättigten Mo- und S-Atome an den Kanten entsteht. Im Handel erhältliches massives MoS₂ wurde durch Tränken in Butyllithium unter

Argon lithiiert, und bei dem erhaltenen Li-MoS₂ wurde Ferromagnetismus bei Raumtemperatur gefunden.^[115] Der Ferromagnetismus in MoS₂-Proben wird zum Teil dem Vorhandensein von Zickzack-Kanten im magnetischen Grundzustand zugeschrieben.^[116] MoS₂ zeigt bei Einstrahlung eines Protonenstrahls von 2 MeV magnetisches Ordnen bei Raumtemperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung deutet auf ferrimagnetisches Verhalten mit einer Curie-Temperatur von 895 K. Mögliche Ursachen für den beobachteten Raumtemperatur-Ferromagnetismus sind isolierte Leerstellen, Leerstellencluster, Entstehung von Kantenzuständen und Gitterrekonstruktion.^[117] DFT-Rechnungen für MoS₂-Schichten belegen, dass Kantenzustände magnetisch sind.^[118] Es scheint, dass Magnetismus an den Kanten mit endständigem Schwefel durch Aufspalten von metallischen Kantenzuständen auf dem Fermi-Niveau entsteht.

Auch bei Graphen-artigen Mo- und W-Sulfiden und -Seleniden wurden magnetische Eigenschaften beobachtet. Abbildung 15a zeigt Daten der temperaturabhängigen Magnetisierung einer mehrlagigen MoSe₂-Probe bei 500 Oe. Die Divergenz zwischen den feldgeköhlten (FC) und nullfeldgeköhlten (ZFC) Daten setzt bei etwa 300 K ein. Derartige Verhalten wird bei magnetisch frustrierten Systemen beobachtet, wie z. B. bei Spingläsern, bei denen ferromagnetische und antiferromagnetische Domänen wahllos verteilt sind. Bei etwa 50–80 K treten Anomalien auf, die jenen von Graphen ähnlich sind, eine Bestätigung des Vorhandenseins von ferromagnetischen und antiferromagnetischen Domänen.^[119] Abbildung 15b zeigt die Raumtemperatur-Hysterese von MoSe₂ mit wenigen Lagen. Abbildung 15c zeigt das Ex-

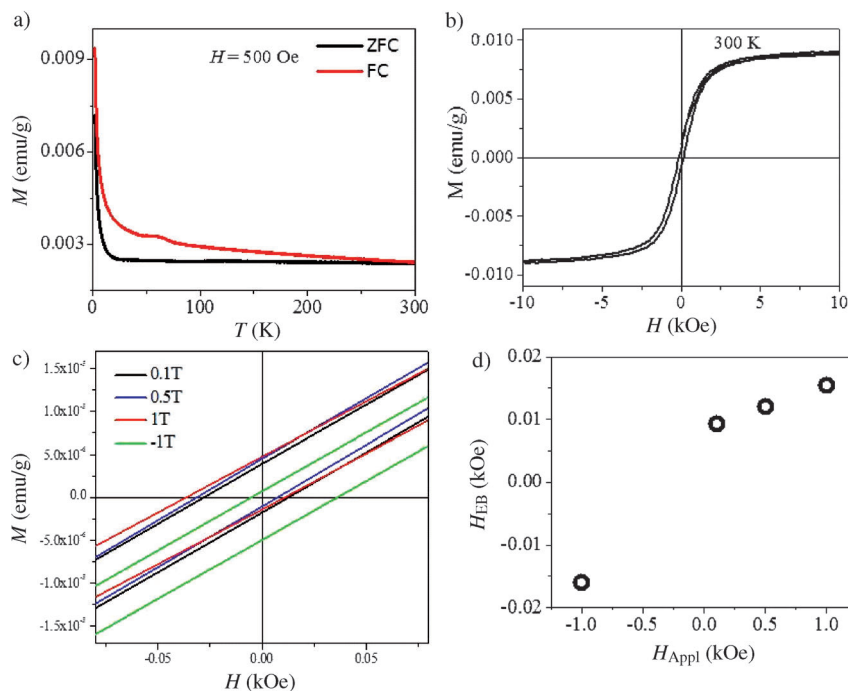


Abbildung 15. a) Temperaturabhängige Magnetisierung (nullfeldgeköhlt (ZFC) und feldgeköhlt (FC)) von mehrlagigem MoSe₂ unter einem Feld von 500 Oe. b) Hysterese von mehrlagigem MoSe₂ bei 300 K. c) Auftragung der Magnetisierung gegen das Feld für mehrlagiges MoSe₂ bei 2 K unter verschiedenen Feldern. d) Abhängigkeit des Exchange-Bias (H_{EB}) vom angelegten Feld. (Nach Lit. [119].)

change-Bias-Verhalten von mehrlagigen MoS_2 -Proben unter verschiedenen Feldern. Bei einem Feld von 1 T wird ein negativer Exchange-Bias von 15.5 Oe beobachtet. Der Exchange-Bias sinkt mit sinkendem Feld und kehrt sich bei Anlegen eines Bias-Felds von -1 T zu -15.5 Oe um (Abbildung 15d).

First-Principles-Rechnungen an Armchair- MoS_2 ergaben einen spinunpolarisierten Grundzustand, wogegen zickzackförmige MoS_2 -Nanobänder in einem spinpolarisierten Zustand vorliegen. Es wurde vermutet, dass zickzackförmige MoS_2 -Nanobänder mit einer Breite der Bänder im Nanobereich magnetisch sind.^[120] Atomar aufgelöste HREM-Aufnahmen von einlagigem MoS_2 und MoSe_2 zeigen zickzackförmige Kanten. Zur Charakterisierung von Banden in Verbindung mit Defekten in mehrlagigem MoSe_2 kann auch Raman-Spektroskopie verwendet werden.^[1d] Im Gegensatz zu den für MoS_2 charakteristischen E_g^1 - und A_{1g} -Moden zeigt das Erscheinen der Mode bei 450 cm^{-1} aufgrund von LA(M)-Phononen zweiter Ordnung das Vorhandensein von Defekten an.^[121] Es ist anzumerken, dass Magnetismus in Verbindung mit Defekten in Nanopartikeln anorganischer Nanomaterialien beobachtet wird, wie z. B. ZnO und Al_2O_3 , die ansonsten nichtmagnetisch sind. Das Auftreten von Magnetismus in MoS_2 und anderen Dichalkogeniden kann bei bestimmten Anwendungen von Nutzen sein.^[122]

6. Supraleitungseigenschaften

Es besteht erhebliches Interesse an einer möglichen zweidimensionalen Supraleitung in Schichtverbindungen. Kürzlich beschrieben Taniguchi et al.^[123] Supraleitungseigenschaften von MoS_2 mit einer kritischen Temperatur (T_c) von 9.4 K. In NbSe_2 besteht jede Schicht aus einer Lage von Nb-Atomen zwischen zwei Lagen von Se-Atomen mit einem Abstand der Lagen von 6.3 Å. Massives NbSe_2 ist ein Supraleiter mit $T_c = 8.3$ K. Frindt^[124] wies darauf hin, dass sich die Übergangstemperatur zur Supraleitung mit variierender Dicke der NbSe_2 -Scheiben verändert. Später wurde versucht, verschiedene Strukturen von NbSe_2 zu synthetisieren,^[125] bisher gibt es aber keine Beschreibung von supraleitenden Eigenschaften chemisch synthetisierter Graphen-artiger Strukturen.

Zur Herstellung von mehrlagigem NbSe_2 wurde 1 mm Niobpulver mit 2 mm Selengranulat 20 min gleichmäßig gemahlen, dann wurde das Rohr unter einem Unterdruck von 10–5 Torr flammenversiegelt. Anschließend wurde es in einem waagerechten Rohrofen 8 h auf 1000°C erhitzt und dann 2 h bei dieser Temperatur gehalten, gefolgt von Abkühlen auf 800°C innerhalb von 2 h und 4 Tage Halten bei 800°C . Schließlich wurde das System innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Abbildung 16a zeigt

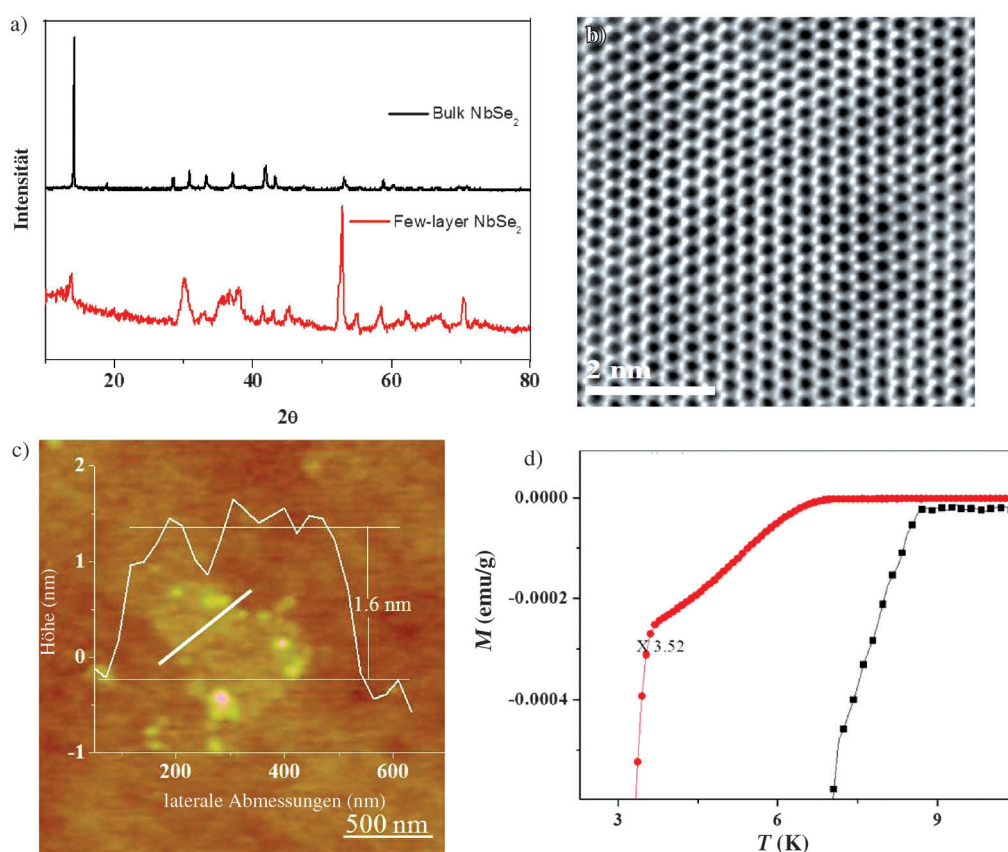


Abbildung 16. a) XRD-Muster von massivem NbSe_2 („Bulk“) und mehrlagigem NbSe_2 („Few-layer“). b) HREM-Aufnahme von NbSe_2 . c) AFM-Aufnahme und zugehöriges Höhenprofil von NbSe_2 . d) Temperaturabhängige Magnetisierung von massivem NbSe_2 und mehrlagigem NbSe_2 bei $H = 20$ Oe. Zum Vergleich mit den Massivdaten („Bulk“) sind die Daten für NbSe_2 mit wenigen Lagen („Few-layer“) mit 3.52 multipliziert. (Nach Lit. [126a].)

XRD-Muster des massiven Materials und von mehrlagigen NbSe₂-Proben. Abbildung 16b zeigt eine HREM-Aufnahme von NbSe₂ mit einer hexagonalen Anordnung von Niob- und Selenatomen. Die AFM-Aufnahme von Abbildung 16c bestätigt das Vorhandensein von zwei Lagen mit einer Höhe von 1.6 nm und Seitenabmessungen im Bereich von 200–500 nm. Magnetische Messungen mit einem Squid-Magnetometer mit 20 Oe an Proben von massivem und von mehrlagigem Material zeigen eine tiefere T_c im mehrlagigen Material (Abbildung 16d). Bei genauer Betrachtung ist zu sehen, dass der Übergang bei etwa 6.5 K einsetzt und einen Sprung bei 3.6 K aufweist. Dieses Verhalten wäre bei einer Probe zu erwarten, die ein Gemisch von einlagigem und mehrlagigem NbSe₂ ist, wobei der Übergang bei 3.6 K aus der Einzellage stammt.^[126a] Die tiefere T_c von NbSe₂ mit wenigen Lagen weist darauf hin, dass sich die Elektron-Phonon-Kopplung und die Elektronenzustandsdichte auf dem Fermi-Niveau in der mehrlagigen Probe wesentlich verändern und eine Verringerung von T_c bewirken.^[126]

Hybride von Schichtmaterialien mit anderen organischen und anorganischen Materialien können verwendet werden, um neue und ansonsten unbekannte Eigenschaften zu erhalten. Coronado et al.^[127] erhielten durch Anordnen von Mn₄-Clustern zwischen supraleitenden TaS₂-Lagen Materialien mit supraleitenden und Einzelmolekül-magnetischen Eigenschaften.

7. Feldeffekttransistoren

Der Hauptvorteil von Feldeffekttransistoren (FETs) auf Graphenbasis ist die hohe Trägermobilität von bis zu $10^6 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$.^[128] Mit Graphen sind aber auch Probleme aufgrund des Fehlens einer Bandlücke verbunden, die für Transistoranwendungen erforderlich ist. Daher wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, um die Bandlücke von Graphen zu öffnen, indem seine Abmessungen zu Graphen-Nanobändern verringert wurden.^[65a] In diesem Zusammenhang wurde intensiv nach anderen Schichtmaterialien gesucht, die zu Graphen analog sind und halbleitende Eigenschaften aufweisen.^[129] Novoselov et al.^[129] stellten auf einlagigem, durch mechanische Exfoliation erhaltenem MoS₂ einen FET mit Back-Gate-Aufbau her. Es wurden Mobilitäten im Bereich von $0.5\text{--}3 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ beschrieben. Radisavljevic et al.^[130] modifizierten den FET, indem sie HfO₂ als Dielektrikum für das Top-Gate verwendeten. Bei Raumtemperatur zeigen Einzellagen-MoS₂-FETs Mobilitäten von ca. $200 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ mit einem An/Aus-Stromverhältnis von 10^8 und ultrageringem Standby-Stromverbrauch.

Die Hysterese von Back-Gate-FETs auf der Basis von einlagigem MoS₂ ist eingehend untersucht worden. Die Hysterese scheint

hauptsächlich eine Folge von ausgeprägten Trapping-Zuständen zu sein, die durch absorbierte Wassermoleküle an der MoS₂-Oberfläche induziert werden, und auch eine Folge der Lichtempfindlichkeit von MoS₂-Einheiten. MoS₂-Einheiten wurden mithilfe von Elektronenstrahlolithographie und Elektronenstrahlverdampfung von Ti (5 nm)/Au (150 nm) hergestellt (Abbildung 17a). Abbildung 17b zeigt die stetige Zunahme der Hysterese mit zunehmender relativer Feuchtigkeit (RH) von 4 V (12 % RH, schwarze Kurve) über 15 V (22 % RH, blaue Kurve) auf 25 V (60 % RH, rote Kurve), wobei der Strom bei $V_{gs} = 37 \text{ V}$ kontinuierlich abnimmt. Dies könnte an einer durch die zunehmende Feuchtigkeit induzierten höheren Dichte von Trapping-Zuständen liegen. Abbildung 17c zeigt die Hysterese-Kennlinie der Einheit unter Dunkel- und Lichtbedingungen. Im Dunkelmodus bewegt sich die Schwellenspannung in beiden Sweeping-Richtungen zur positiven Seite. Unter Weißlicht ist die Hysterese stark verringert, und die Veränderung der Schwellenspannung in der Hysterese fällt von 20 V auf 10 V. Zum Minimieren der Hysterese wurde die Einheit gleichmäßig mit Siliciumnitrid verkapselt. Nach Passivieren mit einer 30 nm dicken Si₃N₄-Schicht erhöhte sich die Leitfähigkeit des Transistors mehr als 100fach. Er wird bei verschiedenen Gate-Bias-Sweepzeiten beinahe hysteresefrei, und die Mobilität steigt um über eine Größenordnung von 1.7 auf $71.8 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$, vermutlich durch den verbesserten Kontakt und die unterdrückte Coulomb-Streuung (Abbildung 17d).^[131]

Für Transistoren mit Einzellagen-MoS₂ wurde Al₂O₃ als Top-Gate-Dielektrikum verwendet. Kapazitäts-Spannungsmessungen zeigen eine gute Kontaktfläche zwischen der

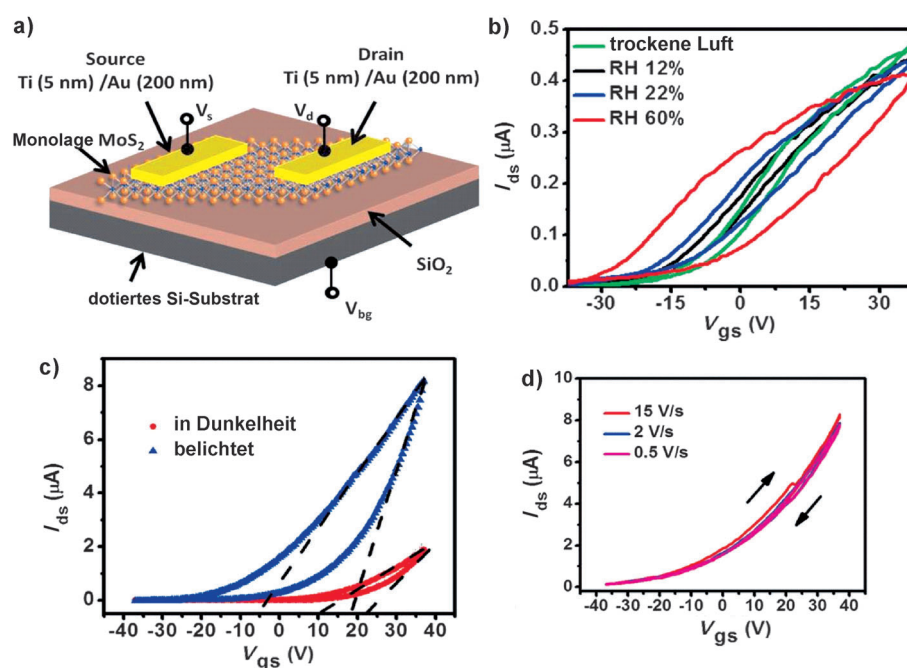


Abbildung 17. a) Aufbau eines Einzellagen-MoS₂-FET mit stark dotiertem Silicium als Back-Gate. b) Hysterese-Entwicklung der gleichen Einheit bei unterschiedlichen Feuchten. c) Hysterese eines Einzellagen-MoS₂-FET bei unterschiedlichen Beleuchtungsbedingungen. Blaue Punkte markieren Weißlichtbeleuchtung (0.7 mW cm^{-2}), rote Punkte Dunkelheit. d) Das Hysterese-Verhalten von I_{ds} - V_{gs} ist sogar bei einer langsamen Scanrate von 0.5 Vs^{-1} beinahe vollständig verschwunden. (Nach Lit. [131].)

MoS₂-Einzellage und Al₂O₃. Die Feldeffektmobilität der Elektronen bei Verwendung des Top-Gates beträgt 517 cm² Vs⁻¹ mit hohen An/Aus-Stromverhältnissen von über 10⁸.^[132] Min et al.^[133] untersuchten den Einfluss der Nanoblatt-Dicke auf die Leistung des MoS₂-FET mit Al₂O₃-Top-Gate. Die Mobilität des Einzellagen-MoS₂ betrug 170 cm² Vs⁻¹ mit einem Sub-Threshold-Swing-Wert (SS) von 90 mV dec⁻¹, während FETs mit Doppel- und Dreifachlagen Mobilitäten von 25 bzw. 15 cm² Vs⁻¹ und SS-Werte von 0.5 bzw. 1.1 V dec⁻¹ aufweisen. Diese Abnahme der Leistungsfähigkeit der Einheiten wird der Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Dicke zugeschrieben. Ein auf einem durch mechanische Exfoliation von MoS₂ erhaltenen, 15 nm dicken MoS₂-Blatt hergestellter Transistor zeigte ambipolare Eigenschaften und ein An/Aus-Stromverhältnis von über 200. Messungen des Hall-Effekts ergaben eine Lochmobilität (86 cm² Vs⁻¹), die größer ist als jene der Elektronen (44 cm² Vs⁻¹) – ein Hinweis darauf, dass ein Betrieb der FET-Einheiten im p-Typ-Modus günstiger ist.^[134] Mit Ionengel-Gatedielektrika hergestellte MoS₂-Dünnschichttransistoren zeigen eine niedrige Schwellenspannung (< 1 V), eine hohe Mobilität (12.5 cm² Vs⁻¹) und ein hohes An/Aus-Stromverhältnis (10⁵). Diese Transistoren haben eine hohe mechanische Flexibilität und zeigen keinen Abbau der elektrischen Eigenschaften.^[135] Chakraborty et al.^[136] beschreiben eine trägerabhängige In-situ-Raman-Untersuchung eines Top-Gate-Einzellagen-MoS₂-Transistors mit einem An/Aus-Stromverhältnis von 10⁵ und einer Mobilität von 50 cm² Vs⁻¹. Es wird gezeigt, dass die A_{1g}-Phononenmode mit Elektroendotierung weicher und breiter wird, während sich die E_{2g}-Mode gegenüber Elektronendotierung von 2 × 10¹³ cm⁻² inert verhält.

Lee et al.^[137] beschreiben die Herstellung eines FET auf der Basis von durch Flüssigphasen-Exfoliation hergestelltem MoS₂, der n-Typ-Charakteristika, kleine An/Aus-Stromverhältnisse von 3–4 und Mobilitäten von 0.117 cm² Vs⁻¹ aufweist. Mögliche Gründe für die geringen Mobilitäten könnten die Adsorption von Lösungsmittelresten oder Verunreinigungen aus dem Exfoliationsverfahren sein. Messungen des Tieftemperatur-Elektronentransports in FET-Einheiten mit Einzel-, Doppel- und Dreifachlagen von MoS₂ belegen, dass die Elektronen bei den meisten Gate-Spannungen bis zu Raumtemperatur lokalisiert sind und bei Verringern der Temperatur einen variablen Bereich des Transports durch Sprünge zeigen. Die Fehlordnung entsteht vermutlich durch das Coulomb-Potential wahllos verteilter Ladungen an der MoS₂-SiO₂-Grenzfläche.^[138] Aus Einzellagen-MoS₂-FETs wurde ein integrierter Analogverstärker hergestellt, indem zwei Top-Gate-MoS₂-Transistoren in Reihe geschaltet wurden.^[139]

Ein Doppelschicht-MoS₂-FET mit Back-Gate wurde mit Titankontakten hergestellt. Die Einheit weist bei Raumtemperatur einen Ohmschen Kontakt mit einer kleinen Schottky-Barriere, ein An/Aus-Stromverhältnis von über 10⁷ und Stromsättigung auf. Chemisorption von Sauerstoff und Wasser führte zu einer bis zu 100fachen Verschlechterung der Leitfähigkeitswerte.^[140] Transistoren wurden mit abgeblättern MoS₂-Flocken verschiedener Dicken (2–70 nm) und Sc, Ti, Ni und Pt als Metallkontakte hergestellt. Metalle mit

niedriger Austrittsarbeit, wie z.B. Sc, bilden wirkungsvolle Kontakte, und es konnte ein 10 nm dickes MoS₂-Blatt mit einer effektiven Mobilität von 700 cm² Vs⁻¹ bei Raumtemperatur erhalten werden.^[141] Ein FET mit Sandwich-artiger Struktur wurde mit mehrlagigem MoS₂ als halbleitendem Kanal zwischen einlagigem Graphen und einer Metall-Dünnschicht hergestellt. Das An/Aus-Stromverhältnis betrug > 10³ mit einer hohen Stromdichte bis zu 5000 A cm⁻².^[142]

Es wurden auch FETs auf der Basis von Wolframsulfiden und -seleniden beschrieben. Hwang et al.^[143] beschreiben die Herstellung von FETs mit mehrlagigem WS₂, das durch Ultraschallbehandlung in Isopropylalkohol erhalten wurde. Sie zeigen ein ambipolares Verhalten mit einem hohen An/Aus-Stromverhältnis (10⁵) und gutem Ansprechverhalten auf sichtbares Licht. Ferner wurde ein FET auf ultradünnen, mechanisch abgeblättern MoS₂-Flocken hergestellt. MoSe₂-FETs zeigen n-Typ-Charakteristika mit einer Mobilität von 50 cm² Vs⁻¹ und An/Aus-Stromverhältnissen von über 10⁶. Die stark temperaturabhängigen Mobilitäten weisen darauf hin, dass im Streumechanismus Phononen dominieren.^[144] Podzorov et al.^[145] stellten FETs aus massivem WSe₂ mit ambipolaren Charakteristika, Lochmobilitäten von 500 cm² Vs⁻¹ und einem hohen An/Aus-Stromverhältnis von 10⁵ her. Ein Top-Gate-FET auf einer durch mechanische Exfoliation hergestellten WSe₂-Einzellage zeigte eine Lochmobilität von 250 cm² Vs⁻¹, SS von 60 mV dec⁻¹ und ein An/Aus-Stromverhältnis von 10⁶ bei Raumtemperatur.^[146]

Mit GaS und GaSe wurden Raumtemperaturtransistoren mit Bottom-Gate-Geometrie hergestellt. Die Einheiten auf der Basis von GaS- und GaSe-Einzellagen zeigen typische n-Typ- bzw. p-Typ-Leitfähigkeit. GaS- und GaSe-Einzellagen zeigen Feldeffektmobilitäten von ca. 0.1 cm² Vs⁻¹ bzw. 0.6 cm² Vs⁻¹ mit guten An/Aus-Stromverhältnissen im Bereich von 10⁴–10⁵ (Abbildung 18).^[29a]

8. Borkohlenstoffnitride (B_xC_yN_z)

Borkohlenstoffnitride sind feste Materialien, für die je nach Zusammensetzung Eigenschaften zwischen isolierendem BN und leitfähigem Graphen zu erwarten sind. In den letzten Jahren wurden Borkohlenstoffnitride durch verschiedene Verfahren hergestellt, insbesondere durch Zersetzung von Vorstufenverbindungen und die Hochtemperaturreaktion von Kohlenstoff mit großer Oberfläche mit Borsäure und Harnstoff.^[147] Die meisten dieser Materialien zeigen keine Fernordnung in der Grundebene oder senkrecht zu der Ebene, sondern enthalten im Allgemeinen Graphen-artige Segmente. Borkohlenstoffnitride können einigermaßen ausgedehnte Netzwerke mit BCN-Ringen oder Domänen von BN und Graphen aufweisen.^[147] Röntgenphotoelektronen- und Elektronenenergieverlustspektren sowie NMR-Spektren von auf dem Harnstoffweg hergestellten Proben belegen das Vorhandensein von B-C-, B-N-, C-C- und C-N-Bindungen.

Struktur- und Eigenschaften dieser Materialien wurden mit First-Principles-Rechnungen behandelt. Durch das Harnstoffverfahren hergestellte Borkohlenstoffnitride haben große Oberflächen wie Graphen und zeigen eine hohe CO₂-Aufnahme (bis zu 125 Gew.-% bis 195 K). Ihre elektrische

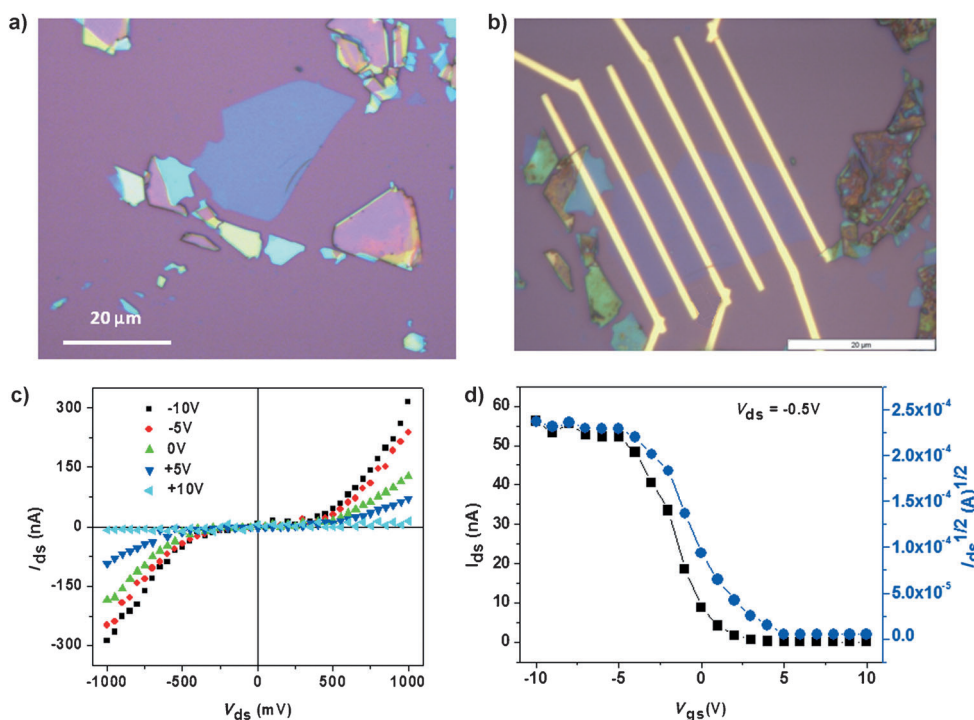


Abbildung 18. Einlagiges GaSe: a) Optische Aufnahme vor dem Strukturieren der Elektrode und b) optische Aufnahme nach dem Strukturieren der Elektrode. c) Kennlinien eines Einzilagigen-GaSe-FET bei Raumtemperatur im Dunkeln bei konstanter Feuchtigkeit (22%). d) Transfercharakteristika eines Einzilagigen-GaSe-FET. (Nach Lit. [29a].)

Leitfähigkeit hängt vom Kohlenstoffgehalt ab, und es zeigte sich, dass Zusammensetzungen mit hohem Kohlenstoffgehalt gute Eigenschaften für Superkondensator-Anwendungen haben. Ferner scheinen Zusammensetzungen mit hohem Kohlenstoffgehalt Isolator-Metall-Übergänge aufzuweisen. Abbildung 19 zeigt die Superkondensator-Charakteristika von BC_3N und $\text{BC}_{4.5}\text{N}$ mit Werten der spezifischen Kapazität von 178 F g^{-1} bzw. 240 F g^{-1} (bei Scanraten von 5 mV s^{-1}) in wässrigen bzw. ionisch-flüssigen Medien.^[148] Zudem scheinen sie gute Elektrodenmaterialien für Lithiumbatterien zu sein.

9. Kompositmaterialien von MoS_2 mit Graphen und Polymeren

Dünnschicht-Kompositmaterialien aus Graphen-Nanoblättern in einer Matrix von MoS_2 -Nanoblättern wurden durch mikroskopische und spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Die Zugabe von Graphen führt zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um bis zu neun Größenordnungen.^[149] Nanokompositmaterialien von mehrlagigen Metallchalkogeniden mit reduziertem Graphenoxid (RGO) wurden durch Refluxieren der einzelnen Komponenten in Gegenwart von Hydrazinhydrat hergestellt. Die XRD-Muster und Raman-Spektren zeigen

Merkmale sowohl von MoS_2 als auch von RGO. Mit zunehmendem Anteil von RGO im Komposit nimmt der Widerstand ab.^[23]

In Kompositmaterialien aus mehrlagigem MoS_2 und Polyanilin (PANI), hergestellt durch In-situ-Polymerisation von Anilin mit Ammoniumpersulfat in verdünnter HCl, wird die polaronische Struktur von PANI stabilisiert.^[23] Hierarchische MoS_2 /PANI-Nanodrähte zeigen verbesserte Speichereigenschaften für Li-Ionen mit einer hohen Ladekapazität von $1063.9 \text{ mA h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} und einer Effizienz von 90.2 % nach 50 Zyklen.^[150] Kompositmaterialien aus mehrlagigem MoS_2 und PVP, hergestellt durch Ultraschallbehandlung von MoS_2 und Polyvinylpyrrolidon (PVP) in Ethanol, wurden für die Herstellung einer Einheit mit dem Aufbau $\text{RGO}/\text{MoS}_2\text{-PVP}/\text{Al}$ für flexible nichtflüchtige wiederbeschreibbare Speicher verwen-

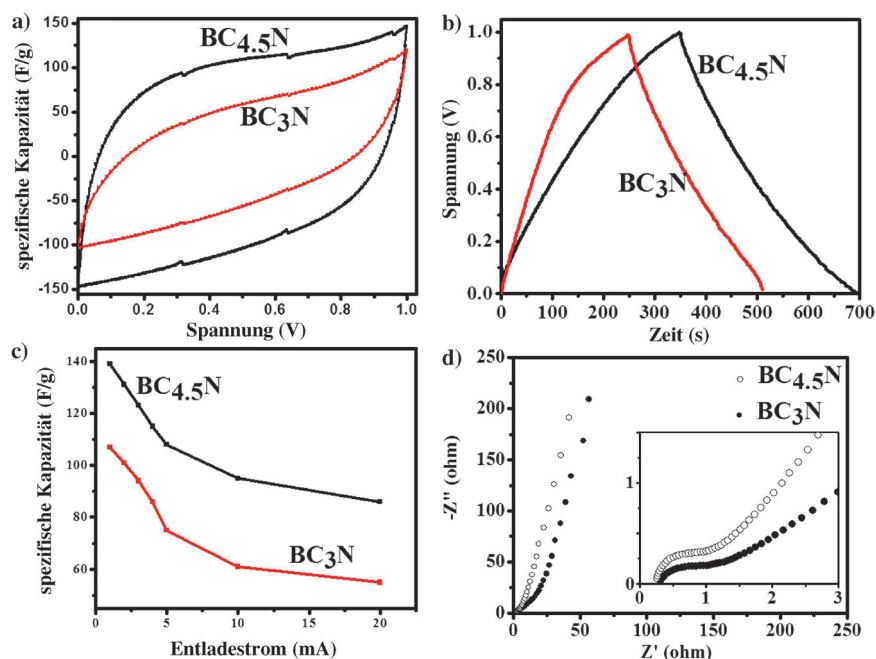


Abbildung 19. a) Cyclovoltammogramme von $\text{BC}_{4.5}\text{N}$ und BC_3N ; Scanrate 100 mV s^{-1} . b) Galvanostatische Lade/Entladekurven für $\text{BC}_{4.5}\text{N}$ - und BC_3N -Elektroden bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} . c) Spezifische Kapazität als Funktion des Entladestroms. d) Nyquist-Kurven für $\text{BC}_{4.5}\text{N}$ - und BC_3N -Elektroden. Der Einschub in (d) zeigt vergrößerte Daten nahe dem Ursprung. (Nach Lit. [148].)

det.^[151] MoS₂/Polyvinylalkohol(PVA)-Nanokompositmaterialien, erhalten durch Mischen von Lösungen, wurden auf Feuerfestigkeit und mechanische Eigenschaften untersucht. Die Verbesserung der Eigenschaften der Nanokompositmaterialien wird starken Wechselwirkungen zwischen PVA und MoS₂ zugeschrieben.^[152]

10. Anwendungen

10.1. Lithiumionenbatterien

Schichtartige Übergangsmetall-Dichalkogenide MX₂ (M=Mo, Ti, V und W, X=S oder Se) können Li-Ionen zwischen die Schichten interkalieren oder desinterkalieren und schnelle Ionenleitfähigkeiten gewährleisten. Diese Eigenschaften machen sie zu guten Wirtmaterialien für primäre oder wiederaufladbare Batterien. Die erste Lithiumionenbatterie mit MoS₂ als Elektrodenmaterial wurde von Haering et al. beschrieben.^[153] Durch Exfoliation erhaltenes MoS₂ mit vergrößertem Gitterparameter *c* und vergrößerter Oberfläche zeigt eine Erstladekapazität von 800 mA h⁻¹ g⁻¹ und hält nach 20 Zyklen mit einer Stromdichte von 50 mA g⁻¹ eine Kapazität von 750 mA h⁻¹ g⁻¹.^[154] Elektroden aus massivem MoS₂ zeigen nach 50 Zyklen eine Abnahme der Ladekapazität von 800 auf 226 mA h⁻¹ g⁻¹. Feng et al.^[155] fanden für hydrothermisch hergestellte MoS₂-Nanoflocken-Elektroden eine Kapazität von ca. 1000 mA h⁻¹ g⁻¹. Hierarchische Kugeln aus ultradünnen MoS₂-Nanoblättern zeigten eine Lithiumspeicherkapazität von 672 mA h⁻¹ g⁻¹.^[156] MoS₂-Nanoblumen, erhalten durch hydrothermische Behandlung in einer ionischen Flüssigkeit, zeigten eine reversible Kapazität von 900 mA h⁻¹ g⁻¹.^[157] Graphen-artige MoS₂-Nanoplättchen, die unter Verwendung von Molybdäncarbonyl und Schwefel solvothermisch hergestellt wurden, zeigten Erstentlade- und Ladekapazitäten von 1062 bzw. 917 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 1.06 A g⁻¹.^[158]

Julien et al.^[159] untersuchten WS₂ auf elektrochemische Anwendungen und fanden eine Interkalation von 0.6 mol Li-Ionen pro mol WS₂. WS₂-Nanoröhren zeigen eine reversible Kapazität von über 500 mA h⁻¹ g⁻¹,^[160] während codotierte WS₂-Nanostäbe Lithium reversibel mit einer Kapazität von 568 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 50 mA g⁻¹ speichern.^[161] Feng et al.^[162] fanden für WS₂-Nanoflocken eine höhere reversible Ladekapazität von 780 mA h⁻¹ g⁻¹ mit guter Zyklusstabilität bei einer Stromdichte von 47.5 mA g⁻¹. Seo et al.^[163] erzeugten WS₂-Nanoblätter durch Sulfurisieren von W₁₈O₄₉-Nanostäben und fanden eine reversible Erstentladekapazität von 377 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 100 mA g⁻¹. Mit SBA-15 als Templat synthetisiertes mesoporöses WS₂ mit großer

Oberfläche weist eine Speicherkapazität von 805 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 0.1 A g⁻¹ auf.^[164] Mit Supersäure behandeltes WS₂ zeigte eine höhere reversible Erstzyklus-Kapazität von 470 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 25 mA g⁻¹.^[165]

Das handelsübliche Anodenmaterial für Lithiumionenbatterien ist Graphit mit einer vergleichsweise kleinen Kapazität von 372 mA h⁻¹ g⁻¹.^[166] Graphen wurde aufgrund seiner großen Oberfläche und chemischen Stabilität auf elektrochemische Anwendungen hin untersucht.^[167] Es wird als Matrix zur Verbesserung der elektrochemischen Leistung verschiedener Nanomaterialien verwendet, einschließlich Metallen und Metalloxiden,^[32a, 168] und Kompositmaterialien von Graphen mit anorganischen Graphenanaloga wurden ausführlich untersucht. Die In-situ-Reduktion von MoO₄⁻ auf Graphen mit Thioharnstoff unter hydrothermischen Bedingungen lieferte MoS₂-Nanoflocken auf Graphen mit einer sehr hohen Kapazität für die Lithiierung und Delithiierung.^[169] Mit 2200 mA h⁻¹ g⁻¹ wurde der höchste spezifische Wert der Lithiierungskapazität im ersten Zyklus beobachtet, während die bleibende spezifische reversible Kapazität 1290 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einer Stromdichte von 100 mA g⁻¹ bis zu 50 Zyklen anhält (Abbildung 20a). Sogar bei einer hohen Stromdichte von 1000 mA g⁻¹ wurde eine spezifische Kapazität von 1040 mA h⁻¹ g⁻¹ beibehalten (Abbildung 20b). Das et al.^[170] berichteten, dass durch ein hydrothermisches Verfahren erhaltene Kompositmaterialien von MoS₂ mit amorphem Kohlenstoff eine Speicherkapazität von 800 mA h⁻¹ g⁻¹ bei einem Strom von 400 mA g⁻¹ aufweisen. Durch ein Lösungsphasenverfahren erhaltene Kompositmaterialien von Einzellagen-MoS₂ mit Graphen und amorphem Kohlenstoff

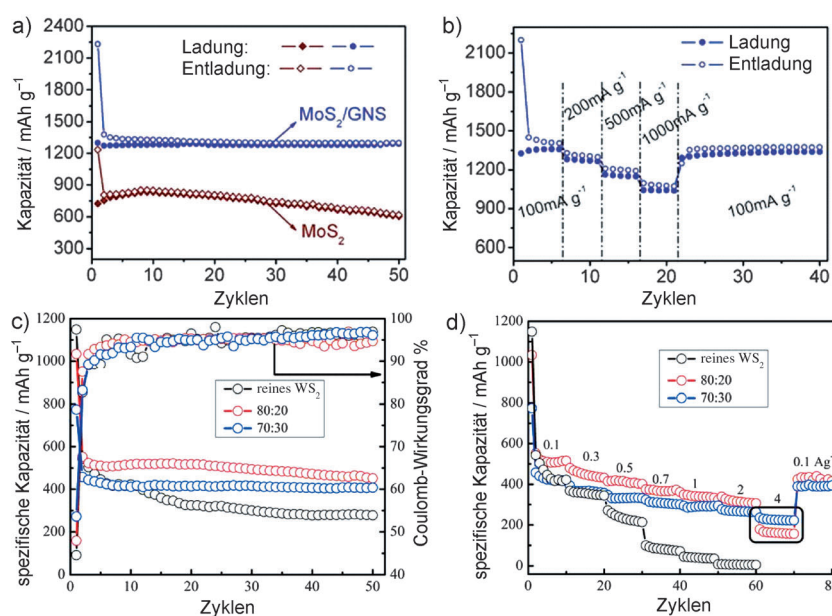


Abbildung 20. a) Galvanostatische Zyklisierung von MoS₂ und MoS₂-Graphen bei einer Stromdichte von 100 mA g⁻¹. b) Zyklisierung von MoS₂-Graphen bei unterschiedlichen Stromdichten. c) Galvanostatische Zyklisierung und Coulomb-Wirkungsgrade von reinem WS₂ und WS₂/Graphen-Kompositen bei unterschiedlichen Stromdichten von 100 mA g⁻¹ und d) die spezifischen Kapazitäten bei verschiedenen Entladeströmen von 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 2 und 4 A g⁻¹. (Nach Lit. [169] und [173].)

ergaben Anodenmaterialien mit einer reversiblen Kapazität von $900\text{--}1100\text{ mA h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ und einer hohen Zyklusstabilität bei 100 mA g^{-1} .^[34] Hydrothermisch hergestellte Composite aus Graphen-artigem-MoS₂ und amorphem Kohlenstoff weisen eine Kapazität von $912\text{ mA h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ nach 100 Zyklen auf.^[171] MoS₂/Graphen-Composite, erhalten durch ein L-Cystein-basiertes Lösungsverfahren mit 2 h Tempern bei 800°C in einer H₂/N₂-Atmosphäre, weisen eine spezifische Kapazität von $1100\text{ mA h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} auf, die auch nach 100 Zyklen ohne Kapazitätsverminderung bleibt.^[172]

Graphen/WS₂-Composite, hergestellt durch Refluxieren von dispergiertem GO und mehrlagigem WS₂ in Wasser mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, zeigen eine hohe spezifische Kapazität und, was wichtiger ist, eine bessere Stabilität als reines WS₂. Abbildung 20c zeigt die spezifischen Entladungskapazitäten und die Coulomb-Wirkungsgrade von WS₂ und WS₂-RGO bei einer Stromdichte von 100 mA g^{-1} für die ersten 50 Zyklen. Nach 50 Zyklen ist die Entladekapazität der Elektrode aus reinem WS₂ auf $278\text{ mA h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ gesunken – im Vergleich zur Kapazität der Kompositelektrode von $451\text{ mA h}^{-1}\text{ g}^{-1}$. Das Komposit bewahrt eine hohe spezifische Kapazität bei hohen Stromdichten bis zu 4 A h g^{-1} (Abbildung 20d). Reduziertes Graphenoxid spielt eine wichtige Rolle bei den gesteigerten Entladungsraten von WS₂/RGO-Kompositen.^[173]

10.2. Katalysatoren

Schichtartige Metallchalkogenide sind als ausgezeichnete Katalysatoren für die Hydrosulfurierung (HDS) von schwefelhaltigen aromatischen Kohlenwasserstoffen bekannt.^[174] Mit Ni-Nanopartikeln bedeckte MoS₂-Nanoröhren dienen als Katalysatoren für die Hydrosulfurierung von Thiophen und seinen Derivaten bei vergleichsweise tiefen Temperaturen mit Umsätzen bis zu 96%.^[175] Tenne et al.^[176] berichteten, dass mit Cobalt-Nanopartikeln bedeckte WS₂-Nanoröhren einen katalytischen Umsatz von 12% in der HDS von Thiophen bei 600°C ergeben. An Einzellagen-MoS₂-Clustern wurde Hydrosulfurierung von Thiophen durchgeführt, wobei metallische Randstellen als wichtig für die Reaktion angesehen werden.^[174b] Die katalytischen Eigenschaften von mehrlagigem MoS₂ in der HDS von Thiophen und der Einfluss der Beladung des mehrlagigen MoS₂ mit Co- und Ni-Nanopartikeln wurden kürzlich ausführlich untersucht. Mehrlagiges MoS₂ zeigt eine bessere Leistung als massives MoS₂ und MoS₂-Nanoröhren mit einem prozentualen Umsatz von 64% bei 450°C (Abbildung 21). Mit Co- oder Ni-Nanopartikeln dekorierte MoS₂-Blätter liefern einen Umsatz von 98% bei 375°C .^[177] Ein Ni-Fe/MoS₂-Komposit mit einem Molverhältnis von 80:20 weist eine gute elektrokatalytische Aktivität für die Oxidation von Hydrazin auf.^[178]

Für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (hydrogen evolution reaction, HER) schlugen Hinemann et al.^[179] MoS₂-Nanopartikel als gute Katalysatoren mit einer mäßigen Überspannung von 0.1 V–0.2 V vor. Jaramillo et al.^[180] synthetisierten pentagonales, atomar dünnes MoS₂ auf Au(111) und untersuchten die elektrochemische Austauschstrom-

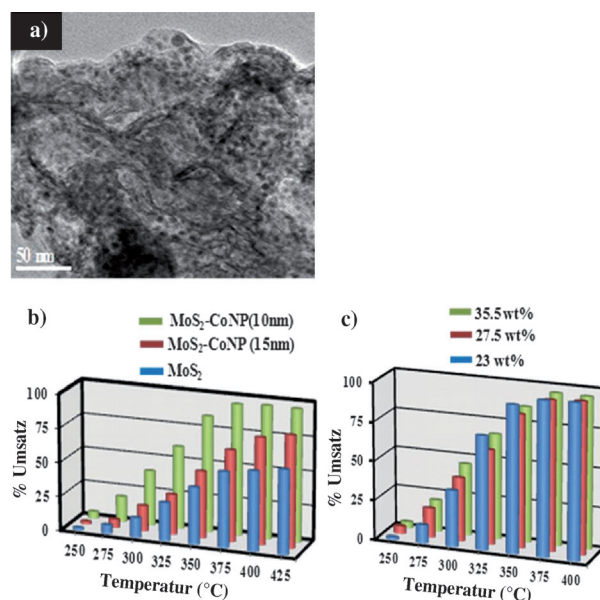


Abbildung 21. a) Mit Cobalt-Nanopartikeln (10 nm) dekoriertes mehrlagiges MoS₂. b) Temperaturabhängigkeit des Thiophen-Umsatzes über mit Co-Nanopartikeln (10 nm und 15 nm) dekoriertem mehrlagigem MoS₂. c) Temperaturabhängigkeit des Thiophen-Umsatzes bei unterschiedlichen Beladungen mit Co-Nanopartikeln (10 nm). (Nach Lit. [177].)

dichte als Funktion der MoS₂-Kantenlänge. Es zeigte sich, dass Kantenlagen von MoS₂ HER-aktiv sind. First-Principles- und Moleküldynamik-Rechnungen zufolge sind Leerstellen-defekte in Einzellagen-MoS₂ aktiv für die H₂O-Dissoziation und H₂-Produktion.^[181] Derartige Vorhersagen führten zu weiteren Forschungsaktivitäten zur HER mit MoS₂ bei elektrochemischen und bei photokatalytischen Reaktionen.^[182] Amorphe MoS₂-Dünnschichten auf FTO-beschichtetem Glas (FTO = Fluor-dotiertes Zinnoxid) sind stärker HER-aktiv als einkristallines und nanopartikuläres MoS₂. Der Tafel-Anstieg betrug bei der amorphen MoS₂-Dünnschicht 40 mV pro Dekade, während die Werte für Nanopartikel und Einkristalle 60 mV bzw. 120 mV pro Dekade betrugen.^[183] WS₂-Nanoblätter, hergestellt durch Kugelmahlen von WO₃ und S und Tempern bei 600°C , zeigen eine höhere HER-Aktivität als massives WS₂.^[184] Das notwendige Kriterium für eine gute elektrokatalytische Aktivität mit derartigen Sulfiden ist ein hoher Expositionsgrad der katalytisch aktiven Kantenlagen. Kibsgaard et al.^[185] entwickelten großflächige kontinuierliche Dünnschichten aus hochgeordnetem mesoporösem MoS₂ und zeigten, dass deren HER-Aktivität besser als jene von flachem MoS₂ und MoS₂-Nanodrähten ist. Lau et al.^[186] verwendeten ionische Flüssigkeiten für die Synthese poröser MoS₂-Nanoblätter mit einem hohen Kantenanteil und fanden eine erhöhte HER-Aktivität. Hydrothermisch synthetisierte Graphen/MoS₂-Composite mit nanoskopischem mehrlagigem MoS₂ zeigen eine viel höhere HER-Aktivität (Tafel-Anstieg 41 mV pro Dekade) bei einem niedrigen Anfangspotential von 0.15 V gegen RHE im Vergleich zu MoS₂.^[187] Für die hohe Aktivität sind Kantenlagen zusammen mit einer guten elektrischen Kopplung an Graphen verantwortlich.^[188]

Aufgrund der kleinen indirekten Bandlücke wirken MoS₂ und WS₂ nicht als Photokatalysatoren in der H₂-Entwicklung. Die photokatalytische H₂-Entwicklung kann durch Befestigen eines guten Photonenabsorbers wie CdS, CdSe, TiO₂ und sogar von molekularen Systemen wie [Ru(bpy)₃] (bpy = Bipyridin) und Eosin erzielt werden. Mit MoS₂-Nanoflocken überzogene TiO₂-Nanobänder ergeben eine hohe photokatalytische Wasserstoffproduktion von 1.6 mmol h⁻¹ g⁻¹ mit 50 Gew.-% MoS₂-Beladung.^[189] Die Einführung von Graphen in das Kompositmaterial erhöht die katalytische Aktivität auf eine Quantenausbeute von 9.7 % bei 365 nm. Graphen wirkt als Elektronensammler und verstärkt die Ladungstrennung, während MoS₂ HER-aktive Zentren bereitstellt.^[190] Die photokatalytische H₂-Entwicklung gelang auch mit MoS₂ auf CdS. Bei Beladung mit MoS₂-Nanoblättern von nur 0.2 Gew.-% steigt die katalytische Aktivität von CdS 36fach.^[191] MoS₂-Nanoblätter auf CdSe-Bändern zeigen eine gute photokatalytische Aktivität unter sichtbarem Licht.^[192] Tran et al.^[193] stellten Photokathoden durch Elektroabscheidung von MoS₂ auf Si-Nanodrähten her und beobachteten bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht in wässriger Lösung von pH 5.0 eine Wasserstoffentwicklung bei einem anodischen Onset-Potential von 200 mV. Wasserstoffentwicklung kann auch mit MoS₂ durch Farbstoffsensibilisierung erzielt werden. Eosin-Y-sensibilisierte Graphen/MoS₂-Komposite ergaben eine Wasserstoffentwicklung mit einer effektiven Quantenausbeute von 24 % bei 460 nm.^[194]

10.3. Sensoren und Strahlendetektoren

Mechanisch abgelöste MoS₂-Nanoblätter mit 1 bis 4 Lagen in Transistorgeometrie wurden zum Nachweis von 2 ppm NO verwendet, wobei eine Leitfähigkeitsabnahme von 80 % beobachtet wurde.^[195] Ein flexibler Dünnschichttransistor wurde mit einem MoS₂-Dünnschicht als Kanal und RGO als Elektrodenmaterial für die NO₂-Sensorik gestaltet. Eine mit Pt-Nanopartikeln bedeckte MoS₂-Dünnschicht erhöht die Empfindlichkeit dreifach auf eine Nachweisgrenze von 2 ppb.^[196] Elektrochemisch reduziertes MoS₂ zeigt gute Leitfähigkeit und schnelle Elektronenübertragung und kann zum selektiven Nachweis von Dopamin und Glucose verwendet werden.^[197] Transistoren auf der Basis von ein- bis sechslagigem MoS₂ erweisen sich als gute Sensoren für NH₃, H₂S und Feuchte.^[198]

Durch mechanisches Ablösen erhaltene Einzel-, Doppel- und Dreifachlagen von MoS₂ wurden für Phototransistoren in Top-Gate-Geometrie verwendet. Die Phototransistoren mit Einzel- und Doppellagen-MoS₂ wurden zur Grünlichtdetektion verwendet, während Dreilagigen-MoS₂ zur Rotlichtdetektion geeignet ist.^[199] Kürzlich wurde MoS₂ mit einer Dicke im Bereich von 10–60 nm zur Detektion von UV- bis Nah-IR-Strahlung verwendet.^[200] MoS₂- und MoSe₂-Nanoblätter sind gute, mit reduziertem Graphenoxid vergleichbare IR-Detektoren.^[1e]

10.4. Mechanische Eigenschaften

Ein- und zweilagiges MoS₂ wurde mechanisch von massivem MoS₂ abgeblättert, auf ein Substrat mit einem Feld von mikrogefertigten kreisförmigen Löchern übertragen und mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die In-Plane-Steifigkeit von einlagigem MoS₂ betrug 180 ± 60 N m⁻¹, entsprechend einem effektiven Young-Modul von 270 ± 100 GPa, vergleichbar mit dem von Stahl. Die Bruchfestigkeit oder der Young-Modul (%) von 11 % entspricht der theoretischen Obergrenze, ein Hinweis darauf, dass das Material hochkristallin und defektfrei ist.^[201] Castellanos-Gomez et al.^[202] erhielten für MoS₂-Nanoblätter mit 5 bis 25 Lagen einen mittleren effektiven Young-Modul von 330 ± 70 GPa. Theoretische Untersuchungen lieferten auch Einblicke in das Versagen dieses Mechanismus. Die Zugfestigkeit von SL-MoS₂ wird durch die Out-of-Plane-Soft-Mode-Phononeninstabilität bei zweiachsigem Zug und einachsigem Zug in der Sesselrichtung bestimmt.^[203] Durch Ultraschallbehandlung und Zentrifugieren erhaltene MoS₂-Nanoblätter mit Seitenabmessungen von 0.7 µm und 2–5 µm verschlechtern die mechanischen Eigenschaften von PVA auf einen E-Wert von 1.6 GPa, während größere Flocken die Leistungsmerkmale auf einen Young-Modul von 3.2 GPa verbessern, im Vergleich zu dem Young-Modul von 2.8 GPa des PVA.^[11] BN-Nanoblätter mit verschiedenen Anzahlen von Schichten wurden in Polymere eingeführt, um Kompositmaterialien zu erhalten. Der Elastizitätsmodul und die Härte nehmen mit abnehmender Dicke des Blatts zu.^[204] Abbildung 22 zeigt die Variation der Härte und des Elastizitätsmoduls von BN-Dünnschichten als Funktion des Verhältnisses von Harnstoff zu Borsäure, das die Anzahl der Lagen direkt bestimmt. Es ist

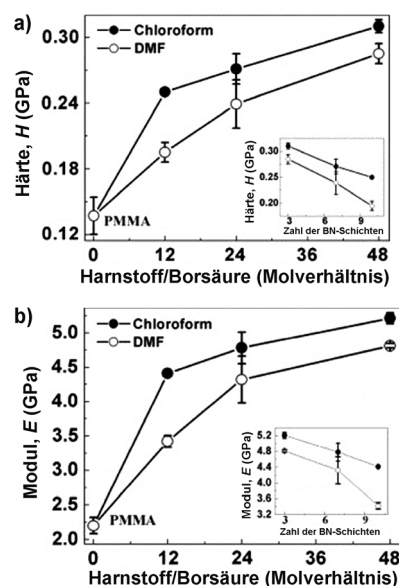


Abbildung 22. Abhängigkeit der a) Härte und b) des Elastizitätsmoduls von BN-PMMA-Kompositmaterialien, hergestellt in Chloroform oder DMF als Lösungsmittel, als Funktion des Verhältnisses von Borsäure zu Harnstoff, das für die Synthese von BN verwendet wurde. PMMA = Polymethylmethacrylat. Die Einschübe zeigen die Abhängigkeit der Härte und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Anzahl der BN-Lagen. (Nach Lit. [204].)

allerdings anzumerken, dass die Bruchzähigkeit die relevantere Eigenschaft von Nanokompositmaterialien ist.

11. Ausblick

Wir haben hier die Synthese, Charakterisierung, Eigenschaften und Anwendungen verschiedener Graphen-artiger anorganischer Schichtmaterialien beschrieben, um so die Neuheit dieser Materialien zu illustrieren. So wie Graphen auf verschiedenen Gebieten Anwendung findet, werden vermutlich auch Materialien mit einer oder wenigen Lagen anorganischer Verbindungen Anwendungen finden können. Feldeffekttransistoren, Sensoren, Strahlungsdetektoren und Superkondensatoren mit derartigen Materialien sind bereits beschrieben worden. Vermutlich werden zukünftig auch Strukturen anderer anorganischer Materialien als oben diskutiert in einzelnen oder wenigen Lagen hergestellt werden, und viele von ihnen werden sehr interessante Eigenschaften zeigen. Kompositmaterialien aus den anorganischen Blättern selbst oder mit Polymeren, Graphen und anderen Materialien sind noch eingehend zu untersuchen. So sollte die Herstellung interessanter Strukturen wie Metall-organischer Gerüste mit eingebauten Nanoblättern aus BN und anderen Materialien möglich sein.

Eingegangen am 22. Februar 2013

Online veröffentlicht am 11. Oktober 2013

Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] a) 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*, 666–669; b) 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*, 197–200; c) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191; d) C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7890–7916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7752–7777; e) C. N. R. Rao, H. S. S. R. Matte, K. S. Subrahmanyam, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 149–159.
- [2] a) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 10451–10453; b) C. N. R. Rao, A. Nag, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4244–4250; c) K. Raidongia, A. Gomathi, C. N. R. Rao, *Israel J. Chem.* **2010**, *50*, 399–404; d) R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, *3*, 20–30; e) X. Huang, Z. Zeng, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1934–1946; f) M. Xu, T. Liang, M. Shi, H. Chen, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766–3798; g) Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 699–712; h) M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, H. Zhang, *Nat. chem.* **2013**, *5*, 263–275; i) X. Song, J. Hu, H. Zeng, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2952–2969.
- [3] C. N. R. Rao, A. K. Sood, R. Voggu, K. S. Subrahmanyam, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 572–580.
- [4] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grievson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi, *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- [5] R. G. Dickinson, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1466–1471.
- [6] R. F. Frindt, *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 1928–1929.
- [7] P. Joensen, R. F. Frindt, S. R. Morrison, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 457–461.
- [8] B. K. Miremadi, S. R. Morrison, *J. Appl. Phys.* **1988**, *63*, 4970–4974.
- [9] a) D. Yang, R. F. Frindt, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 1113–1116; b) A. Koma, K. Yoshimura, *Surf. Sci.* **1986**, *174*, 556–560.
- [10] D. Yang, S. J. Sandoval, W. M. R. Divigalpitiya, J. C. Irwin, R. F. Frindt, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 12053–12056.
- [11] A. O'Neill, U. Khan, J. N. Coleman, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2414–2421.
- [12] K.-G. Zhou, N.-N. Mao, H.-X. Wang, Y. Peng, H.-L. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11031–11034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10839–10842.
- [13] Y. Yao, Z. Lin, Z. Li, X. Song, K.-S. Moon, C.-p. Wong, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13494–13499.
- [14] a) H. S. S. R. Matte, A. Gomathi, A. K. Manna, D. J. Late, R. Datta, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4153–4156; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4059–4062; b) H. S. S. R. Matte, B. Plowman, R. Datta, C. N. R. Rao, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10322–10325.
- [15] Z. Zeng, Z. Yin, X. Huang, H. Li, Q. He, G. Lu, F. Boey, H. Zhang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11289–11293; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11093–11097.
- [16] Z. Zeng, T. Sun, J. Zhu, X. Huang, Z. Yin, G. Lu, Z. Fan, Q. Yan, H. H. Hng, H. Zhang, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9186–9190; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9052–9056.
- [17] K.-K. Liu, W. Zhang, Y.-H. Lee, Y.-C. Lin, M.-T. Chang, C.-Y. Su, C.-S. Chang, H. Li, Y. Shi, H. Zhang, C.-S. Lai, L.-J. Li, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1538–1544.
- [18] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, C.-S. Chang, L.-J. Li, T.-W. Lin, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2320–2325.
- [19] V. O. Koroteev, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, N. F. Yudanov, D. V. Vyalikh, *Phys. Status Solidi B* **2011**, *248*, 2740–2743.
- [20] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P. M. Ajayan, J. Lou, *Small* **2012**, *8*, 966–971.
- [21] D. Kim, D. Sun, W. Lu, Z. Cheng, Y. Zhu, D. Le, T. S. Rahman, L. Bartels, *Langmuir* **2011**, *27*, 11650–11653.
- [22] Y.-C. Lin, W. Zhang, J.-K. Huang, K.-K. Liu, Y.-H. Lee, C.-T. Liang, C.-W. Chu, L.-J. Li, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6637–6641.
- [23] H. S. S. R. Matte, U. Maitra, P. Kumar, B. G. Rao, K. Pramoda, C. N. R. Rao, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2617–2624.
- [24] C. Altavilla, M. Sarno, P. Ciambelli, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3879–3885.
- [25] A. Castellanos-Gomez, M. Barkelid, A. M. Goossens, V. E. Calado, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3187–3192.
- [26] K. Gacem, M. Boukicha, Z. Chen, A. Shukla, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 505709.
- [27] S. Jeong, D. Yoo, J.-T. Jang, M. Kim, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18233–18236.
- [28] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, C. N. R. Rao, V. P. Dravid, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1894–1905.
- [29] a) D. J. Late, B. Liu, J. Luo, A. Yan, H. S. S. R. Matte, M. Grayson, C. N. R. Rao, V. P. Dravid, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3549–3554; b) P. Hu, Z. Wen, L. Wang, P. Tan, K. Xiao, *ACS Nano* **2012**, *6*, 5988–5994.
- [30] U. K. Gautam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2005**, 3995–3997.
- [31] D.-J. Xue, J. Tan, J.-S. Hu, W. Hu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4528–4533.

- [32] a) T. Gao, T. Wang, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4995–5000; b) Y. Yu, Y. Bin, G. Zhiwei, M. Hu, Z. Hui, D. Lun, Q. Guogang, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 194004.
- [33] J. Feng, L. Peng, C. Wu, X. Sun, S. Hu, C. Lin, J. Dai, J. Yang, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1969–1974.
- [34] J. Feng, X. Sun, C. Wu, L. Peng, C. Lin, S. Hu, J. Yang, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17832–17838.
- [35] X. Zhang, J. Zhang, J. Zhao, B. Pan, M. Kong, J. Chen, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11908–11911.
- [36] H. Li, G. Lu, Y. Wang, Z. Yin, C. Cong, Q. He, L. Wang, F. Ding, T. Yu, H. Zhang, *Small* **2012**, *9*, 1974–1981.
- [37] C. Li, L. Huang, G. P. Snigdha, Y. Yu, L. Cao, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8868–8877.
- [38] D. D. Vaughn II, R. J. Patel, M. A. Hickner, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15170–15172.
- [39] Y. Zhang, J. Lu, S. Shen, H. Xu, Q. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5226–5228.
- [40] D. D. Vaughn, S.-I. In, R. E. Schaak, *ACS Nano* **2011**, *5*, 8852–8860.
- [41] C. Zhai, N. Du, H. Z. D. Yang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1270–1272.
- [42] H. Zhong, G. Yang, H. Song, Q. Liao, H. Cui, P. Shen, C.-X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9319–9326.
- [43] Z. Fang, Q. Wang, X. Wang, B. Zhu, F. Fan, C. Wang, X. Liu, *Cryst. Res. Technol.* **2012**, *47*, 635–642.
- [44] S. Acharya, M. Dutta, S. Sarkar, D. Basak, S. Chakraborty, N. Pradhan, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1779–1785.
- [45] G.-H. Dong, Y.-J. Zhu, G.-F. Cheng, Y.-J. Ruan, *J. Alloys Compd.* **2013**, *550*, 164–168.
- [46] Y. Min, G. D. Moon, B. S. Kim, B. Lim, J.-S. Kim, C. Y. Kang, U. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2872–2875.
- [47] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A. A. Balandin, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 1209–1218.
- [48] Y. Zhao, R. W. Hughes, Z. Su, W. Zhou, D. H. Gregory, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10581–10585; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10397–10401.
- [49] G. Hao, X. Qi, Y. Liu, Z. Huang, H. Li, K. Huang, J. Li, L. Yang, J. Zhong, *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 114312–114315.
- [50] C. Ataca, H. Şahin, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8983–8999.
- [51] H.-P. Komsa, A. V. Krashenninnikov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3652–3656.
- [52] X.-D. Wen, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 261–266.
- [53] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, J. Lu, B. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15546–15553.
- [54] Y. Ma, Y. Dai, M. Guo, C. Niu, Y. Zhu, B. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1695–1701.
- [55] Y. Lin, J. W. Connell, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6908–6939.
- [56] a) A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 4606–4613; b) A. B. Preobrajenski, A. S. Vinogradov, N. Martensson, *Surf. Sci.* **2005**, *582*, 21–30.
- [57] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, *Science* **2004**, *303*, 217–220.
- [58] a) W. Auwärter, H. U. Suter, H. Sachdev, T. Greber, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 343–345; b) F. Müller, K. Stöwe, H. Sachdev, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3464–3467.
- [59] D. Pacilé, J. C. Meyer, C. Ö. Girit, A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 133107–133103.
- [60] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. D. Rossell, W. Gannett, A. Zettl, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 155425.
- [61] J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2683–2689.
- [62] a) Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, *1*, 277–283; b) J. Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 403–409; c) L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Zhang, M. Petracic, A. M. Glushenkov, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11862–11866.
- [63] X. Chen, J. F. Dobson, C. L. Raston, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3703–3705.
- [64] H. Yurdakul, Y. Göncü, O. Durukan, A. Akay, A. T. Seyhan, N. Ay, S. Turan, *Ceram. Int.* **2012**, *38*, 2187–2193.
- [65] a) W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 223103; b) C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2889–2893; c) Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. Lett.* **2009**, *1*, 277–283.
- [66] Y. Lin, T. V. Williams, T.-B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Connell, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2679–2685.
- [67] Lit. [65a].
- [68] Z. Zhao, Z. Yang, Y. Wen, Y. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 4496–4501.
- [69] a) D. Fujita, T. Homma, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1988**, *6*, 230–234; b) K. Yoshihara, M. Tosa, K. Nii, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1985**, *3*, 1804–1808; c) Y. Minami, A. Tohyama, T. Yamada, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1989**, *7*, 1585–1588.
- [70] M. Xu, D. Fujita, H. Chen, N. Hanagata, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2854–2858.
- [71] a) L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209–3215; b) H. Hiura, H. Miyazaki, K. Tsukagoshi, *Appl. Phys. Express* **2010**, *3*, 095101; c) K. H. Lee, H.-J. Shin, J. Lee, I.-Y. Lee, G.-H. Kim, J.-Y. Choi, S.-W. Kim, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 714–718.
- [72] S. Chatterjee, Z. Luo, M. Acerce, D. M. Yates, A. T. C. Johnson, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4414–4416.
- [73] L. Qin, J. Yu, M. Y. Li, F. Liu, X. Bai, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 215602.
- [74] a) Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, P. M. Ajayan, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2032–2037; b) K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezhich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, J. Kong, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 161–166.
- [75] W.-Q. Han, H.-G. Yu, Z. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 203112–203113.
- [76] A. Pakdel, C. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama, D. Golberg, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6507–6515.
- [77] A. Nag, K. Raidongia, K. P. S. S. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1539–1544.
- [78] X. Wang, C. Zhi, L. Li, H. Zeng, C. Li, M. Mitome, D. Golberg, Y. Bando, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4072–4076.
- [79] P. Sutter, J. Lahiri, P. Zahl, B. Wang, E. Sutter, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 276–281.
- [80] M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 210–228.
- [81] T. Sasaki, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4682–4689.
- [82] a) R. A. M. Ram, P. Ganguly, C. N. R. Rao, *J. Solid State Chem.* **1987**, *70*, 82–87; b) C. N. R. Rao, P. Ganguly, K. K. Singh, R. A. M. Ram, *J. Solid State Chem.* **1988**, *72*, 14–23.
- [83] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian, F. Wei, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3723–3728.
- [84] J. S. Chen, X. W. Lou, *Mater. Today* **2012**, *15*, 246–254.
- [85] G. Pacchioni, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10144–10158.
- [86] R. Ma, T. Sasaki, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5082–5104.
- [87] M. B. Sreedhara, H. S. S. R. Matte, C. N. R. Rao, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2430–2435.
- [88] a) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3466–3492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3268–3292; b) C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496; c) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214; d) R. Murugavel, A. Choudhury, M. G. Walawalkar, R. Potthiraja, C. N. R. Rao, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3549–3655;

- e) C. N. R. Rao, J. N. Behera, M. Dan, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 375–387.
- [89] a) P.-Z. Li, Y. Maeda, Q. Xu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 8436–8438; b) J.-C. Tan, P. J. Saines, E. G. Bithell, A. K. Cheetham, *ACS Nano* **2012**, 6, 615–621.
- [90] M. Moirangthem, P. E. Prasan, C. N. R. Rao, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [91] a) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401; b) S. K. Pati, T. Enoki, C. N. R. Rao, *Graphene and its Fascinating Attributes*, World Scientific, Singapore, **2011**.
- [92] a) T. J. Wieting, J. L. Verble, *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 4286–4292; b) J. M. Chen, C. S. Wang, *Solid State Commun.* **1974**, 14, 857–860; c) P. A. Bertrand, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 5745–5749.
- [93] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, *ACS Nano* **2010**, 4, 2695–2700.
- [94] G. Plechinger, S. Heydrich, J. Eröms, D. Weiss, C. Schuller, T. Korn, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 101906.
- [95] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 1385–1390.
- [96] S. Najmaei, Z. Liu, P. M. Ajayan, J. Lou, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 013106.
- [97] C. Ataca, M. Topsakal, E. Aktürk, S. Ciraci, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 16354–16361.
- [98] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 155413.
- [99] a) T. Sekine, K. Uchinokura, T. Nakashizu, E. Matsuura, R. Yoshizaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1984**, 53, 811–818; b) T. Livneh, E. Sterer, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 195209.
- [100] J. L. Verble, T. J. Wieting, *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 25, 362–365.
- [101] B. Chakraborty, H. S. S. R. Matte, A. K. Sood, C. N. R. Rao, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, DOI: 10.1002/jrs.4147.
- [102] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1969**, 18, 193–335.
- [103] a) A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, *Nano Lett.* **2010**, 10, 1271–1275; b) K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805; c) T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler, C. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 99, 102109.
- [104] a) R. Coehoorn, C. Haas, R. A. de Groot, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 6203–6206; b) R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C. J. F. Flipse, R. A. de Groot, A. Wold, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 6195–6202.
- [105] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2011**, 11, 5111–5116.
- [106] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P.-H. Tan, G. Eda, *ACS Nano* **2013**, 7, 791–797.
- [107] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, E. Towe, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 205325.
- [108] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanas'ev, A. Stesmans, *Nano Res.* **2012**, 5, 43–48.
- [109] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. D. Lee, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 033305.
- [110] S. Bhattacharyya, A. K. Singh, *Phys. Rev. B* **2012**, 86, 075454.
- [111] S. Dey, H. S. S. R. Matte, S. Shirodkar, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Chem. Asian J.* **2013**, 8, 1780–1784.
- [112] A. M. Panich, A. I. Shames, R. Rosentsveig, R. Tenne, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, 21, 395301.
- [113] P. Murugan, V. Kumar, Y. Kawazoe, N. Ota, *Phys. Rev. A* **2005**, 71, 063203.
- [114] J. Zhang, J. M. Soon, K. P. Loh, J. Yin, J. Ding, M. B. Sullivan, P. Wu, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2370.
- [115] D. Li, C. Zhang, G. D. R. Zeng, S. Wang, Z. Guo, Z. Chenc, H. Liua, *J. Chin. Chem. Soc.* **2012**, 59, 1196–1200.
- [116] S. Tongay, S. S. Varoosfaderani, B. R. Appleton, J. Wu, A. F. Hebard, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 123105–123104.
- [117] S. Mathew, K. Gopinadhan, T. K. Chan, X. J. Yu, D. Zhan, L. Cao, A. Rusydi, M. B. H. Breese, S. Dhar, Z. X. Shen, T. Venkatesan, J. T. L. Thong, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 102103–102105.
- [118] A. Vojvodic, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. B* **2009**, 80, 125416.
- [119] a) H. S. S. R. Matte, K. S. Subrahmanyam, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 9982–9985; b) C. N. R. Rao, H. S. S. R. Matte, K. S. Subrahmanyam, U. Maitra, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 45–52.
- [120] Y. Li, Z. Zhou, S. Zhang, Z. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 16739–16744.
- [121] G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 2883–2892.
- [122] a) A. Sundaresan, C. N. R. Rao, *Nano Today* **2009**, 4, 96–106; b) A. Sundaresan, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **2009**, 149, 1197–1200.
- [123] K. Taniguchi, A. Matsumoto, H. Shimotani, H. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 042603–042603.
- [124] R. F. Frindt, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, 28, 299–301.
- [125] D. H. Galvan, J.-H. Kim, M. B. Maple, M. Avalos-Borja, E. Adem, *Fullerene Sci. Technol.* **2000**, 8, 143–151.
- [126] a) R. Matte, C. N. R. Rao, unveröffentlichte Ergebnisse; b) M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 690–695.
- [127] E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, E. Navarro-Moratalla, E. Burzuri, A. Camón, F. Luis, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 5021–5026.
- [128] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 5, 487–496.
- [129] Lit. [2a].
- [130] K. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 147–150.
- [131] D. J. Late, B. Liu, H. S. S. R. Matte, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, *ACS Nano* **2012**, 6, 5635–5641.
- [132] H. Liu, P. D. Ye, *IEEE Electron Device Lett.* **2012**, 33, 1273–1275.
- [133] S.-W. Min, H. S. Lee, H. J. Choi, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, S. Ryu, S. Im, *Nanoscale* **2013**, 5, 548–551.
- [134] Y. Zhang, J. Ye, Y. Matsushashi, Y. Iwasa, *Nano Lett.* **2012**, 12, 1136–1140.
- [135] J. Pu, Y. Yomogida, K.-K. Liu, L.-J. Li, Y. Iwasa, T. Takenobu, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4013–4017.
- [136] B. Chakraborty, A. Bera, D. V. S. Muthu, S. Bhowmick, U. V. Waghmare, A. K. Sood, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 161403.
- [137] K. Lee, H.-Y. Kim, M. Lotya, J. N. Coleman, G.-T. Kim, G. S. Duesberg, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4178–4182.
- [138] S. Ghatak, A. N. Pal, A. Ghosh, *ACS Nano* **2011**, 5, 7707–7712.
- [139] B. Radisavljevic, M. B. Whitwick, A. Kis, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 043103.
- [140] H. Qiu, L. Pan, Z. Yao, J. Li, Y. Shi, X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 123104.
- [141] S. Das, H.-Y. Chen, A. V. Penumatcha, J. Appenzeller, *Nano Lett.* **2013**, 13, 100–105.
- [142] W. J. Yu, Z. Li, H. Zhou, Y. Chen, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan, *Nat. Mater.* **2012**, DOI: 10.1038/nmat3518.
- [143] W. S. Hwang, M. Remskar, R. Yan, V. Protasenko, K. Tahy, S. D. Chae, P. Zhao, A. Konar, H. G. Xing, A. Seabaugh, D. Jena, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 013107.
- [144] S. Larentis, B. Fallahazad, E. Tutuc, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 223104.
- [145] V. Podzorov, M. E. Gershenson, C. Kloc, R. Zeis, E. Bucher, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3301–3303.
- [146] H. Fang, S. Chuang, T. C. Chang, K. Takei, T. Takahashi, A. Javey, *Nano Lett.* **2012**, 12, 3788–3792.
- [147] a) L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, N. T. Narayanan, J. Taha-Tijerina, J. Peng, G. Gao, J. Lou, R. Vajtai, P. M. Ajayan, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 4878–4895; b) N. Kumar, K. Moses, K. Pramoda, S. N. S. Shirodkar, A. K. Mishra, U. V. Waghmare, A. Sundaresan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5806–5821.

- [148] K. Gopalakrishnan, K. Moses, A. A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Solid State Commun.* **2013**, DOI: 10.1016/j.ssc.2013.02.005.
- [149] G. Cunningham, M. Lotya, N. McEvoy, G. S. Duesberg, P. van der Schoot, J. N. Coleman, *Nanoscale* **2012**, *4*, 6260–6264.
- [150] L. Yang, S. Wang, J. Mao, J. Deng, Q. Gao, Y. Tang, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2012**, *25*, 1180–1184.
- [151] J. Liu, Z. Zeng, X. Cao, G. Lu, L.-H. Wang, Q.-L. Fan, W. Huang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 3517–3522.
- [152] K. Zhou, S. Jiang, C. Bao, L. Song, B. Wang, G. Tang, Y. Hu, Z. Gui, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 11695–11703.
- [153] R. R. Haering, J. A. R. Stiles, K. Brandt, (US-Patent 4224390), **1980**.
- [154] G. Du, Z. Guo, S. Wang, R. Zeng, Z. Chen, H. Liu, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1106–1108.
- [155] C. Feng, J. Ma, H. Li, R. Zeng, Z. Guo, H. Liu, *Mater. Res. Bull.* **2009**, *44*, 1811–1815.
- [156] S. Ding, D. Zhang, J. S. Chen, X. W. Lou, *Nanoscale* **2012**, *4*, 95–98.
- [157] H. Li, W. Li, L. Ma, W. Chen, J. Wang, *J. Alloys Compd.* **2009**, *471*, 442–447.
- [158] H. Hwang, H. Kim, J. Cho, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4826–4830.
- [159] a) C. M. Julien, *Mater. Sci. Eng. R* **2003**, *40*, 47–102; b) B. Yebka, C. Julien, *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 141–149.
- [160] G. X. Wang, S. Bewlay, J. Yao, H. K. Liu, S. X. Dou, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A321–A323.
- [161] S. Wang, G. Li, G. Du, L. Li, X. Jiang, C. Feng, Z. Guo, S. Kim, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1301–1306.
- [162] C. Feng, L. Huang, Z. Guo, H. Liu, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 119–122.
- [163] J.-w. Seo, Y.-w. Jun, S.-w. Park, H. Nah, T. Moon, B. Park, J.-G. Kim, Y. J. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8984–8987; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8828–8831.
- [164] H. Liu, D. Su, G. Wang, S. Z. Qiao, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17437–17440.
- [165] R. Bhandavat, L. David, G. Singh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1523–1530.
- [166] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4245–4270.
- [167] A. Ghosh, K. S. Subrahmanyam, K. S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S. K. Pati, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15704–15707.
- [168] K. Shiva, H. B. Rajendra, K. S. Subrahmanyam, A. J. Bhattacharyya, C. N. R. Rao, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4489–4494.
- [169] K. Chang, W. Chen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4252–4254.
- [170] S. K. Das, R. Mallavajula, N. Jayaprakash, L. A. Archer, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12988–12992.
- [171] K. Chang, W. Chen, L. Ma, H. Li, H. Li, F. Huang, Z. Xu, Q. Zhang, J.-Y. Lee, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6251–6257.
- [172] K. Chang, W. Chen, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4720–4728.
- [173] K. Shiva, H. S. S. R. Matte, H. B. Rajendra, A. J. Bhattacharyya, C. N. R. Rao, *Nano Energy* **2013**, DOI: 10.1016/j.nanoen.2013.02.001.
- [174] a) R. Prins in *Adv. Catal.*, Bd. 46, Academic Press, New York, **2001**, S. 399–464; b) J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2004**, *224*, 94–106.
- [175] F. Y. Cheng, J. Chen, X. L. Gou, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2561–2564.
- [176] Y. Tsverin, R. Popovitz-Biro, Y. Feldman, R. Tenne, M. R. Komarneni, Z. Yu, A. Chakradhar, A. Sand, U. Burghaus, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 1653–1660.
- [177] B. G. Rao, H. S. S. R. Matte, P. Chaturbedy, C. N. R. Rao, *ChemPlusChem* **2013**, *78*, 419–422.
- [178] X. Zhong, H. Yang, S. Guo, S. Li, G. Gou, Z. Niu, Z. Dong, Y. Lei, J. Jin, R. Li, J. Ma, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 13925–13927.
- [179] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- [180] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100–102.
- [181] C. Ataca, S. Ciraci, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 195410.
- [182] a) D. Merki, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3878–3888; b) A. B. Laursen, S. Kegnaes, S. Dahl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5577–5591.
- [183] D. Merki, S. Fierro, H. Vrubel, X. Hu, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1262–1267.
- [184] Z. Wu, B. Fang, A. Bonakdarpour, A. Sun, D. P. Wilkinson, D. Wang, *Appl. Catal. B* **2012**, *125*, 59–66.
- [185] J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963–969.
- [186] V. W.-h. Lau, A. F. Masters, A. M. Bond, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 8230–8239.
- [187] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299.
- [188] E. G. S. Firmiano, M. A. L. Cordeiro, A. C. Rabelo, C. J. Dalmaschio, A. N. Pinheiro, E. C. Pereira, E. R. Leite, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7687–7689.
- [189] W. Zhou, Z. Yin, Y. Du, X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, *Small* **2013**, *9*, 140–147.
- [190] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6575–6578.
- [191] a) X. Zong, H. Yan, G. Wu, G. Ma, F. Wen, L. Wang, C. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7176–7177; b) X. Zong, G. Wu, H. Yan, G. Ma, J. Shi, F. Wen, L. Wang, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 1963–1968.
- [192] F. A. Frame, F. E. Osterloh, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10628–10633.
- [193] P. D. Tran, S. S. Pramana, V. S. Kale, M. Nguyen, S. Y. Chiam, S. K. Batabyal, L. H. Wong, J. Barber, J. Loo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13994–13999.
- [194] S. Min, G. Lu, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25415–25424.
- [195] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 63–67.
- [196] Q. He, Z. Zeng, Z. Yin, H. Li, S. Wu, X. Huang, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 2994–2999.
- [197] S. Wu, Z. Zeng, Q. He, Z. Wang, S. J. Wang, Y. Du, Z. Yin, X. Sun, W. Chen, H. Zhang, *Small* **2012**, *8*, 2264–2270.
- [198] D. J. Late, Y. K. Huang, B. Lui, J. Luo, A. Yan, V. P. Dravid, C. N. R. Rao, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [199] H. S. Lee, S.-W. Min, Y.-G. Chang, M. K. Park, T. Nam, H. Kim, J. H. Kim, S. Ryu, S. Im, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3695–3700.
- [200] W. Choi, M. Y. Cho, A. Konar, J. H. Lee, G.-B. Cha, S. C. Hong, S. Kim, J. Kim, D. Jena, J. Joo, S. Kim, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5832–5836.
- [201] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, *ACS Nano* **2011**, *5*, 9703–9709.
- [202] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agrait, G. Rubio-Bollinger, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 772–775.
- [203] T. Li, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 235407.
- [204] M. S. R. N. Kiran, K. Raidongia, U. Ramamurty, C. N. R. Rao, *Scr. Mater.* **2011**, *64*, 592–595.