

Permanente lithographische Einstellung des Oberflächenpotentials auf Graphen-ähnlichem Kohlenstoff durch chemische Funktionalisierung**

Fabian M. Koehler, Norman A. Luechinger, Dominik Ziegler, Evagelos K. Athanassiou, Robert N. Grass, Antonella Rossi, Christofer Hierold, Andreas Stemmer und Wendelin J. Stark*

Die ungewöhnlichen elektrischen und optischen Eigenschaften von Graphen haben seit ihrer Entdeckung durch Novoselov et al. im Jahr 2004^[1] das Interesse von Physikern und Materialwissenschaftlern an dieser zweidimensionalen Form des Kohlenstoffs geweckt. Das Hauptinteresse liegt in der Herstellung von Graphenflächen im industriellen Maßstab^[2,3] und in der Erforschung der einzigartigen Quanteneffekte.^[4–6] Graphen wird als mögliche Alternative zu Silicium als Ausgangsmaterial für nanostrukturierte elektronische Schaltkreise gehandelt. Dies erfordert eine Kontrolle über die elektronischen Bandstrukturen und die Entnahme oder Injektion von Elektronendichte, um das Fermi-Niveau in einer Graphenlage einzustellen. Eine gezielte örtliche Veränderung der Energieniveaus ist das zweidimensionale Äquivalent zu n- und p-Dotierungen in klassischen Halbleitern.^[7] Im Unterschied zu Silicium hat Graphen eine kontinuierliche Bandstruktur ohne Bandlücke.^[8] Daher beeinflussen einzelne adsorbierte Moleküle die Bandstruktur und verändern die elektrischen Eigenschaften,^[9,10] was die Handhabung von Graphen an Luft erschwert. Die Herstellung von elektrischen Bauteilen verlangt ein luftstabiles Material mit permanenter Kontrolle über die elektronischen Zustände und das Fermi-Niveau.^[8] Eine p-Dotierung ist durch Adsorption organischer Moleküle^[11] möglich, typischerweise durch eine parallele π -Anordnung auf Graphen. Dagegen kann die Bereit-

stellung von Elektronen (n-Dotierung) durch Kaliumadsorption erfolgen.^[12] Solche Materialien sind allerdings sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Bei der Suche nach robusten und präzisen Dotierungsmethoden für Graphen untersuchten wir daher bewährte Protokolle aus der organischen Radikalchemie,^[13–15] die zu einer kovalenten Bindung des Reagens führen und dadurch die elektronische Struktur der Graphenschichten dauerhaft verändern können. Die relativen Oberflächenpotentiale wurden durch eine Kelvin-Kraftmikroskopie-Messung bestimmt. Die Anwendung von Lineare-Freie-Energie-Beziehungen bei aromatischen Molekülen gestattet dann eine direkte Voraussage der Potentialänderung im modifizierten Graphen und ermöglicht so eine Kontrolle des Oberflächenpotentials Ψ . Mithilfe der Hammett-Beziehung^[16] konnte eine präzise Korrelation zwischen der beobachteten Änderung $\Delta\Psi$ und der Struktur der kovalent gebundenen Reagentien hergestellt werden. Dieses Konzept wurde für stark elektronenziehende (*p*-Nitrophenyl, $\sigma = 0.78$) und elektronengebende (*p*-Methoxyphenyl, $\sigma = -0.23$) Substituenten^[17] experimentell bestätigt.

Für unsere Versuche verwendeten wir die oberste Lage von hoch geordnetem Graphit (highly ordered pyrolytic graphite, HOPG) als Modellmaterial. Aus Sicht eines Physikers ist dieses Modell bedingt repräsentativ für detaillierte Untersuchungen der Bandstruktur oder elektrischer Effekte. Die Reaktivität der Graphenstapel von HOPG ist aus chemischer Sicht allerdings vergleichbar mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen, die als aufgerolltes Graphen angesehen werden können.^[13,14] Zur weiteren experimentellen Bestätigung haben wir die Funktionalisierung von Graphen auf kohlenstoffbeschichteten Nanopartikeln (zwei oder drei Lagen Graphen auf Kupfer) durchgeführt. Anschließend konnte die chemische Struktur durch FTIR-Spektroskopie mit diffuser Reflexion im Detail charakterisiert werden, um die Identität der chemischen Gruppen und die direkte kovalente Bindung zur obersten Graphenlage zu bestätigen. Die Anwendung dieser Funktionalisierungsmethode erweitert die p- und n-Dotierung durch adsorbierte Moleküle oder Ionen zu einem systematischen Vefahren, durch das luftstabile und robuste elektronische Bauteile mit einer dritten Dimension, senkrecht zur Graphenschicht, erhältlich sind.

Das experimentelle Vorgehen ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Modellmaterial (die oberste Schicht eines kristallinen Graphenstapels) wurde zunächst durch einen Lithographieschritt strukturiert, um nichtfunktionalisiertes Graphen unter dem Photolack zu erhalten. Die nicht abgedeckten Bereiche

[*] MSc Chem. Eng. F. M. Koehler, MSc Mat. Sci. N. A. Luechinger, Dipl.-Chem.-Ing. E. K. Athanassiou, Dr. R. N. Grass, Prof. Dr. W. J. Stark

Institut für Chemie und Bioingenieurwesen
Departement Chemie und Angewandte Biowissenschaften
ETH Zürich, Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 44-633-1083

E-Mail: wendelin.stark@chem.ethz.ch

Homepage: <http://www.fml.ethz.ch>

Dipl.-Ing. Mikrotech. D. Ziegler, Prof. Dr. A. Stemmer
Nanotechnology Group, ETH Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. A. Rossi
Dipartimento di Chimica Inorganica ed Analitica
Università degli Studi di Cagliari (Italien)
und

Laboratorium für Oberflächen, ETH Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. C. Hierold

Mikro- und Nanosysteme, ETH Zürich (Schweiz)

[**] Wir möchten der ETH Zürich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Forschungsprojekts TH-02 07-3 danken.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804485> zu finden.

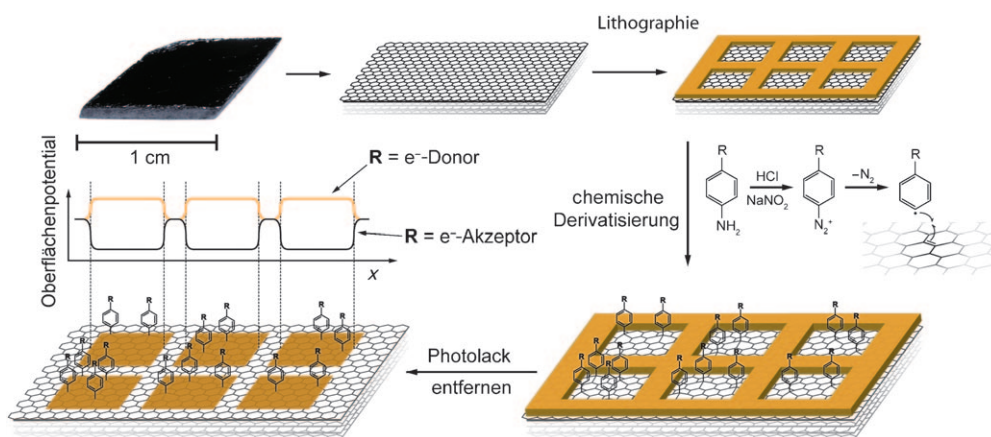


Abbildung 1. Strukturierung und Funktionalisierung einer HOPG-Oberfläche. Zuerst wird durch Photolithographie eine strukturierte Maske auf der obersten Graphenschicht von HOPG erhalten. Die nicht abgedeckten Bereiche werden anschließend einem Diazoniumreagens ausgesetzt. Der Photolack wird vor der Analyse entfernt.

wurden mithilfe von Diazoniumchemie funktionalisiert (siehe die Hintergrundinformationen). Nach dem Entfernen des Photolacks wurde die Graphenoberfläche rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Kelvin-Kraftmikroskopie (KFM) im Kontaktmodus („tapping mode“) zeigt das relative Oberflächenpotential zwischen natürlichem und modifiziertem Graphen. Die chemische Derivatisierung wurde in höchstem Maße durch die Reaktionszeit, die Reaktantenkonzentration und durch eine erfolgreiche Waschprozedur beeinflusst. Reaktionszeit und Konzentration bestimmten den Grad der kovalenten Funktionalisierung der Graphenoberfläche durch das Dotierungsmittel bei konstanter Temperatur. Eine übermäßige Funktionalisierung resultierte in der Abscheidung nanometerdicker Polymerschichten, die durch eine unspezifische Reaktion der Phenylradikale entstanden.^[13] Während diese kovalenten Bindungen einen Weg für die Vernetzung mit molekularen Drähten eröffnen, sind sie für eine kontrollierte Änderung des Oberflächenpotentials nicht erwünscht. Sie können aber voraussichtlich durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Diazoniumsalze verhindert werden.^[18]

Die chemische Identität der gebundenen Phenyleinheiten, deren kovalente Bindung, die lithographische Auflösung und die Änderung des Oberflächenpotentials wurden mithilfe einer Kombination von analytischen und chemischen Methoden charakterisiert. Nach der chemischen Modifikation und der Waschprozedur wurden zunächst SEM-Bilder aufgenommen. Abbildung 2a und b zeigen Ausschnitte einer partiell mit elektronenziehenden (p) *p*-Nitrophenyl- bzw. elektronengebenden (n) *p*-Methoxyphenyl-Substituenten modifizierten Graphenoberfläche. Da die SEM-Bilder im Sekundärelektronen-Detektionsmodus aufgenommen wurde, geben sie die lokalen Emissionseigenschaften wieder;^[19] der Kontrast (hell/dunkel) ist für die p- und die n-dotierten Oberfläche invertiert (dunkle/helle Rechtecke in Abbildung 2a und b). Als Methoden zur Aufklärung der Strukturierung wurden orts aufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie und energieaufgelöste Röntgenstrahlenrückstreuung verwendet (siehe Abbildung S4 und S5 in den Hintergrundinformationen). Die direkte Anwendung konfokaler

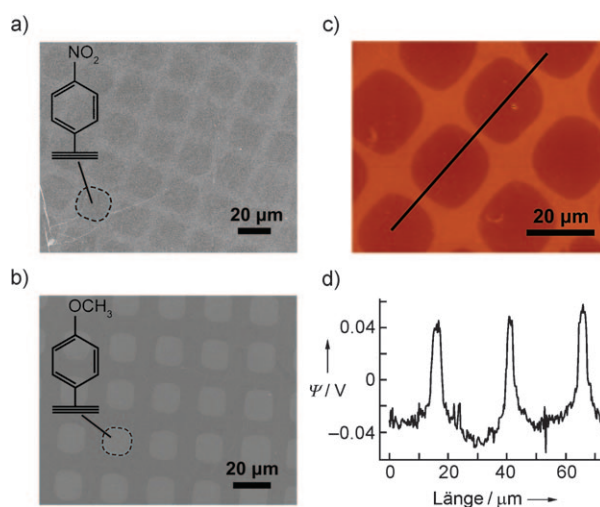


Abbildung 2. Rasterelektronenmikroskopie-Bilder mit *p*-Nitrophenyl (a) und *p*-Methoxyphenyl (b) funktionalisierter Graphenstapel. Die eingekreisten Gebiete stellen die funktionalisierten Bereiche dar. c) Kelvin-Kraftmikroskopie-Bild von *p*-Nitrophenyl-modifiziertem HOPG und d) das Profil des Oberflächenpotentials entlang der schwarzen Linie in (c).

Raman-Spektroskopie mit einer Ortsauflösung bis hin zu 400 nm^[20] auf die funktionalisierten Graphenstapel konnte die chemische Identität an den derivatisierten Oberflächengebieten nicht bestätigen. Es ist anzunehmen, dass dies an der sehr geringen Oberflächenkonzentration der Phenyleinheiten und dem hohen Hintergrundrauschen der darunterliegenden Graphenschichten lag. Rasterkraftmikroskopie (AFM)- und KFM-Untersuchungen wurden angewendet, um das Oberflächenpotential (Abbildung 2c und d) und die Oberflächenstruktur (Abbildung S3 in den Hintergrundinformationen) zu bestimmen. Während im Großen keine systematischen Höhenänderungen außer den Biegungen der Graphenstapel beobachtet wurden, änderte sich das Oberflächenpotential deutlich zwischen funktionalisierten und nichtbehandelten Gebieten (entlang der Linie in Abbildung 2c). Die induzierte Änderung des Oberflächenpotenti-

als für *p*-Nitrophenyl-funktionalisiertes HOPG beträgt $\Delta\psi = (-74 \pm 16)$ mV. Der Potentialsprung folgt präzise den Kanten der verwendeten Lithographiemaske (Rechtecke). Potential und Höhe wurden simultan gemessen, um Probenverschiebungen zu vermeiden. Eine Serie von Kontrollexperimenten (einzelne Reagentien oder Behandlungen) bestätigte, dass die Potentialänderung durch die substituierten Phenylradikale hervorgerufen wurde.

Ein näherer Blick auf die Grenzregion zwischen ursprünglicher und veränderter Graphenoberfläche zeigte einen Höhenunterschied von etwa 1 nm (Abbildung 3). Dies ist im Einklang mit der geschätzten Höhenänderung infolge

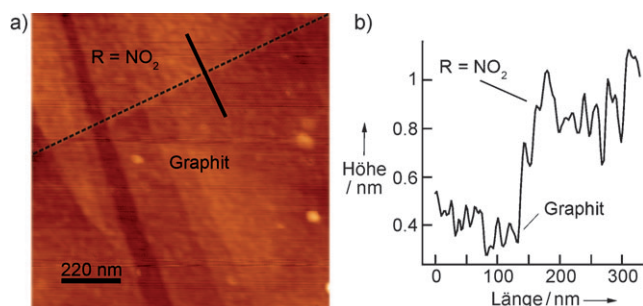


Abbildung 3. Höhenänderung durch Funktionalisierung. a) Rasterkraftmikroskopie-Bild der Grenzregion von *p*-Nitrophenyl-funktionalisiertem HOPG (die gestrichelte Linie zeigt das Ende des funktionalisierten Bereichs an) und b) das Höhenprofil entlang der durchgezogenen Linie in (a).

der Bindung einer *p*-Nitrophenylgruppe senkrecht zur Graphenschicht.^[21] Bei zu langer Funktionalisierungsdauer bilden sich dickere Filme durch Polymerisationsreaktionen zwischen im Überschuss vorliegenden Reaktanten und den aromatischen Ringen auf der Oberfläche.^[13] Die hier gezeigten, klar definierten Veränderungen des Oberflächenpotentials könnten nun als Wände für ein „Quanten-Billard“ dienen, wie durch Miao et al.^[22] vorgeschlagen, oder sie ermöglichen den Zugang zu komplexen druckbaren Schaltkreisen, wie von Berger et al.^[23] beschrieben. Die Möglichkeit einer permanenten Änderung des Oberflächenpotentials kann für komplexe optoelektronische Anwendungen nach Wang et al. nützlich sein.^[24]

Die chemische Identität und kovalente Bindung der *p*-Nitrophenylgruppen wurde durch Funktionalisieren von Graphen (zwei oder drei Graphenlagen) auf Kupfernano-partikeln nachgewiesen, die erst kürzlich im Gramm-Maßstab durch Athanassiou et al.^[25] zugänglich gemacht wurden. Auf der Oberfläche solcher Partikel gebundene Moleküle lassen sich mithilfe von IR-Spektroskopie detektieren.^[15] Durch Aufbringen auf Kupfernano-partikeln gelingt eine einfache Handhabung großer Mengen an Graphenoberfläche in einem kleinen Volumen (ca. 20 m² in einem Gramm Partikel), und klassische chemische Nachweisverfahren (mit niedriger Detektionsgrenze) können auf eine oberflächenchemische Fragestellung angewendet werden. So ließ sich mit FTIR-Spektroskopie die Bindung der *p*-Nitrophenylgruppe an die Kohlenstoffoberfläche nachweisen (Abbildung 4). Während das ursprüngliche Graphen keine Peaks zwischen 1800 und

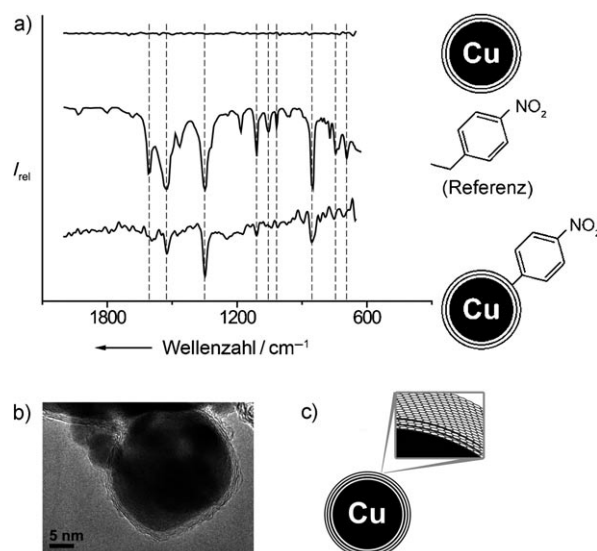


Abbildung 4. Chemische Identität von kovalenten Änderungen an Graphen auf Metallnanopartikeln. a) IR-Spektren von graphenbeschichteten Kupfernano-partikeln (oben) und *p*-Nitrophenyl-funktionalisierten Nano-partikeln (unten) sowie 4-Ethyl-nitrobenzol^[15] als molekularer Referenzverbindung (Mitte). b) Transmissionselektronenmikroskopie-Bild von graphenbeschichteten Kupfernano-partikeln und c) eine schematische Darstellung.

600 cm⁻¹ (0,22–0,074 eV) zeigte, wurden für *p*-Nitrophenyl-funktionalisierte Oberflächen Peaks gefunden, die den Molekülschwingungen von *p*-Ethyl-nitrobenzol entsprechen.

Eine systematische Erweiterung der hier demonstrierten Derivatisierung kann durch die Verwendung der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehung erreicht werden, die zunächst für kinetische und thermodynamische Studien von Benzol-derivaten hergeleitet wurde. Ein Beispiel ist die Hammett-Beziehung, die zum Vergleich unterschiedlich substituierter Benzoesäuren hergeleitet wurden (Abbildung 5b) und als das Verhältnis der Säurekonstante K_R der substituierten Säure zu der Säurekonstante K_H von nichtsubstituierter Benzoesäure definiert ist. Dieses Konzept findet breite Anwendung in der physikalischen organischen Chemie,^[17] weil es eine experimentell bestimmbare Größe für die Elektronenakzeptor-(Anion wird stabilisiert, stärkere Säure) oder Elektronendon-or-Eigenschaften (schwache Säure) eines Substituenten liefert.

Die Hammett-Beziehung gilt in beide Richtungen innerhalb eines Phenylrings, deshalb kann Graphen entweder als Substituent oder als zu untersuchende Gruppe betrachtet werden. Hier verwenden wir die substituierten Phenyleinheiten, um die elektronische Struktur der Graphenschicht einzustellen. Um die Gültigkeit der Hammett-Korrelation auf Graphen zu bestätigen, funktionalisierten wir Graphen mit *p*-Methoxyphenyl- (siehe auch die Hintergrundinformationen), *p*-Iodphenyl-, *p*-Sulfo-phenyl- und *p*-Carboxyphenyl-Substituenten. Die gemessenen Veränderungen des Oberflächenpotentials (Abbildung 5) wurden mit den Literaturwerten der Hammett-Konstanten verglichen.^[17] Erste Untersuchungen zeigten eine deutliche qualitative Korrelation, aber für eine detaillierte und quantitative Aussage wäre ein breiterer Datensatz notwendig.

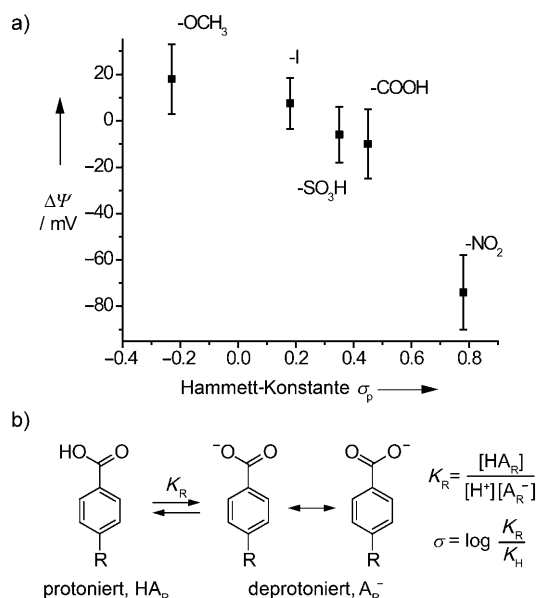


Abbildung 5. a) Korrelation zwischen der Hammett-Konstante und den gemessenen Änderungen des Oberflächenpotentials auf einem Graphenstapel. b) Definition der ersten Hammett-Beziehung, bei der K_R die Gleichgewichtskonstante der Protonierungs-Deprotonierungs-Reaktion ist. Das tiefgestellte R beschreibt den *para*-Substituenten des Benzoesäurederivats. Die Hammett-Konstante σ wird relativ zur Referenz Benzoesäure ($R=\text{H}$) definiert.

Unsere Studie liefert eine erstaunlich einfache, jedoch akkurate Methode, um das Oberflächenpotential in Graphenschichten einzustellen. Neben der direkten Anwendung dieses Strukturierungsverfahrens in der Fertigung elektronischer Bauteile ermöglicht die hier gezeigte kovalente Bindung auf der Graphenebene einen Übergang in die dritte Dimension. So lassen sich molekulare Elektronik, in Schaltkreise integrierte chemische Sensoren oder Aktuatoren kovalent anbinden. Das Verfahren bietet eine Alternative bei der Lösung des Kontaktierungsproblems im Nanometerbereich. Die Möglichkeit, eine Struktur auf Graphen zu drucken, wurde nur konzeptuell gezeigt, aber dieser Ansatz stellt eine permanente Polarisierung der Graphenschicht her (wie im Fall der Basis(Gate)-induzierten Leitfähigkeitsänderung). Letzteres wird von ausschlaggebender Wichtigkeit sein, falls größere Graphenlagen als Ausgangsmaterial in der Fabrikation von Bauteilen eingesetzt werden (3D-Analogon: Siliciumwafer), die anschließend dotiert und partiell oxidiert werden (3D-Analogon: nichtleitendes Siliciumdioxid). Man könnte sich für Graphen vorstellen, dass durch einen einfachen chemischen Prozess und klassische oder Dip-Pen-Li-

thographie eine Dotierung oder Oxidation zu einem nicht-leitenden Zustand erreicht werden könnte.

Eingegangen am 11. September 2008

Online veröffentlicht am 26. November 2008

Stichwörter: Diazoverbindungen · Dotierung von Graphen · Graphit · Nanostrukturen · Radikalreaktionen

- [1] 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.
- [2] M. J. McAllister et al., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396.
- [3] J. Hass et al., *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 143106.
- [4] K. S. Novoselov et al., *Science* **2007**, *315*, 1379.
- [5] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 356.
- [6] C. Stampfer, J. Guttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn, K. Ensslin, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 012102.
- [7] G. L. Pearson, J. Bardeen, *Phys. Rev.* **1949**, *75*, 865.
- [8] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 173.
- [9] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 652.
- [10] I. Zanella, S. Guerini, S. B. Fagan, J. Mendes, A. G. Souza, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 073404.
- [11] W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10418.
- [12] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science* **2006**, *313*, 951.
- [13] J. K. Kariuki, M. T. McDermott, *Langmuir* **1999**, *15*, 6534.
- [14] J. L. Bahr, J. M. Tour, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1952.
- [15] R. N. Grass, E. K. Athanassiou, W. J. Stark, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4909.
- [16] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96.
- [17] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
- [18] C. Combella, F. Kanoufi, J. Pinson, F. I. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8576.
- [19] E. Lyman et al., *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy*, Plenum, New York, **1990**.
- [20] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 238.
- [21] D.-E. Jiang, B. G. Sumpter, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23628.
- [22] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U. C. Coskun, W. Bao, C. N. Lau, *Science* **2007**, *317*, 1530.
- [23] C. Berger et al., *Science* **2006**, *312*, 1191.
- [24] F. Wang, Y. B. Zhang, C. S. Tian, C. Girit, A. Zettl, M. Crommie, Y. R. Shen, *Science* **2008**, *320*, 206.
- [25] E. K. Athanassiou, R. N. Grass, W. J. Stark, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1668.