

Herstellung von Graphennanobändern durch Abschälen von Schichten mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren: die Reißverschluss-Methode**

Andreas Hirsch*

Graphen · Graphennanobänder ·
Kohlenstoffnanoröhren · Molekulare Elektronik

Graphen ist der Prototyp aller ausgedehnten aromatischen Kohlenstoffmodifikationen. Dank seiner besonderen Eigenschaften birgt dieses Material ein großes Potenzial in der Nanoelektronik.^[1] Obwohl Graphen lediglich eine einzelne Schicht des altbekannten Kohlenstoffallotrops Graphit darstellt, war lange Zeit der Zugang zu diesem Material versperrt. Erst in jüngster Vergangenheit konnte das atomdünne 2D-Material erstmals hergestellt werden.^[2] Ist das Graphen in einer Richtung stark verlängert, so erhält man Graphennanobänder (graphene nanoribbons, GNRs).^[3–9] Mit abnehmender Breite gehen die GNRs schrittweise vom Halbmetall zum Halbleiter über, was eindrucksvoll den Einfluss der Bandkanten-Zustände widerspiegelt.^[10] Aufgrund dieser Eigenschaft, gekoppelt mit einer besser definierten Struktur als Graphen, sind GNRs als vielversprechende Bauteile in der Nanoelektronik anzusehen, z. B. bei der Entwicklung von Feldeffekttransistoren. Bisher wurden GNRs ausgehend von Graphit, Graphen oder Graphenoxid hergestellt, wobei lithographische,^[8,9,11] chemische^[12–13] und sonochemische^[14] Methoden sowie der Aufbau durch Synthese zur Anwendung kamen.^[15] In einem Fall wurde auch ein chemischer Gasphasenabscheidungsprozess eingesetzt.^[16] Dennoch war es bisher kaum möglich, GNRs mit geraden Kanten und bestimmter Breite in hohen Ausbeute herzustellen.^[17]

Erst kürzlich stellten zwei Gruppen unabhängig voneinander sehr elegante Methoden zur Produktion von GNRs aus mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (MWCNTs) vor.^[10,17] In beiden Fällen werden die MWCNTs entlang der Röhrenachse aufgeschnitten und die so erhaltenen Schichten abgeschält. Ein derartiger Prozess ist sehr ansprechend, da er auf einfache und kostengünstige Weise GNRs mit definierten Abmessungen ergibt. Die leichte Verfügbarkeit von

MWCNTs bietet zudem eine gute Ausgangsposition für die Herstellung von GNRs in makroskopischen Mengen.

Tour et al.^[10] gingen in ihrem Ansatz von einer MWCNT-Dispersion in Schwefelsäure aus, die 1 h mit 500 Gew.-% KMnO_4 bei Raumtemperatur oder bei 55–70 °C oxidiert wurde. Dabei wurden GNRs erzeugt (Abbildung 1), die sehr

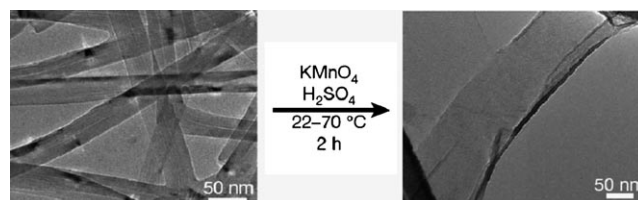


Abbildung 1. TEM-Aufnahmen, die das Abschälen der äußersten Schicht einer MWCNT (links) zu einem oxidierten Graphennanoband (rechts) zeigen.^[10]

gut in Wasser, Ethanol oder anderen polaren Lösungsmitteln löslich sind. Wie aus transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Aufnahmen hervorgeht, werden die Nanoröhren entlang einer Linie geschnitten, die entweder parallel zur Röhrenachse oder spiralartig verläuft, sodass Nanobänder mit geraden Kanten entstehen (Abbildung 2).

Die Autoren erklären diese Beobachtung durch einen Öffnungsmechanismus, bei dem im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt Mangansäureester nach Addition an

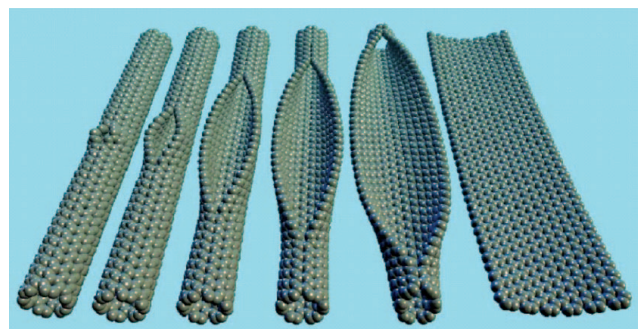


Abbildung 2. Sukzessive Öffnung einer Kohlenstoffnanoröhre zu oxidiertem Graphen nach der Reißverschluss-Methode.^[10]

[*] A. Hirsch

Department für Chemie und Pharmazie & Interdisziplinäres Zentrum für Molekulare Materialien (ICMM)
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, 91054 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-6864
E-Mail: andreas.hirsch@chemie.uni-erlangen.de

[**] Wir danken der DFG (Hi-468/17-1) und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ für die finanzielle Unterstützung.

eine ungesättigte Bindung der Nanoröhrenseitenwand gebildet werden. Durch diese schrittweise verlaufende Oxidation werden geöffnete Diketonddefekte erzeugt, die durch das dehydatisierende Medium stabilisiert werden. Dadurch entstehen β,λ -Doppelbindungen in der direkten Umgebung des Defekts. Durch sterische Abstoßung zweier gegenüberliegender Carbonylgruppen wird die Spannungsenergie der β,λ -Doppelbindungen erhöht, sodass an dieser Stelle ein erneuter Angriff durch Permanganat energetisch bevorzugt ist. Weitere Bindungsspaltungen an den β,λ -Positionen reduzieren zwar die ursprüngliche sterische Abstoßung der Carbonylgruppen. Allerdings entsteht während des Aufreißens gleichzeitig ein immer größeres Loch. Dadurch wird die Bindungswinkelspannung erhöht, sodass die β,λ -Doppelbindungen weiterhin die reaktivsten Doppelbindungen darstellen (Abbildung 2). Eine vollständige Entspannung des Systems tritt somit erst dann ein, wenn die äußerste Nanoröhre sich vollständig als GNR abgeschält hat. Am Ende können nun die Ketongruppen am Rand der GNRs weiter zu Carbonsäuren oxidiert werden. Dieser Mechanismus liefert eine hervorragende Erklärung, warum kaum ein willkürliches Abschälen erkennbar war, sondern ausschließlich ein zielgerichtetes Öffnen der Nanoröhre, ähnlich dem Öffnen eines Reißverschlusses. Vergleichbare Öffnungsprozesse wurden ebenfalls für einwandige Nanoröhren beobachtet, jedoch hat sich gezeigt, dass das Ausrollen wesentlich schwieriger und weniger gut kontrollierbar ist.^[10]

Das Vorliegen einer einzelnen GNR-Schicht konnte durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) nachgewiesen werden. Die GNRs zeichnen sich durch eine gute Dispergierbarkeit aus und zeigen einheitliche Breiten und überwiegend gerade Kanten entlang der gesamten Länge. Das oben beschriebene Abschälen konnte unabhängig vom Durchmesser der Nanoröhren beobachtet werden. Die GNRs wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (SEM), IR-Spektroskopie, Thermogravimetrie (um eine Aussage über den Gehalt an Sauerstoff-Funktionalitäten zu erhalten) und Röntgenbeugung ausgiebig charakterisiert. Die Sauerstoff-Funktionalitäten an den Rändern und an der Oberfläche der GNRs konnten teilweise reduktiv entfernt werden, z.B. durch Behandlung mit Hydrazin, um die durch die sp^3 -Defekte hervorgerufenen Un-

terbrechungen in der Konjugation wiederherzustellen. Diese reduktive Behandlung geht einher mit einem signifikanten Anstieg der elektrischer Leitfähigkeit. Leider konnten die Sauerstoffdefekte nicht vollständig entfernt werden, sodass die elektronischen Eigenschaften von abgeschälten GNRs denen von mechanisch abgelättem Graphen unterlegen sind.

Die Gruppe um Jiao, Zhang und Dai^[17] erzielte ebenfalls hervorragende Erfolge mit einer verwandten GNR-Herstellungsmethode auf der Basis von mehrwandigen Nanoröhren. In diesem Ansatz wurden MWCNTs in einer Poly(methylmethacrylat)-Schicht (PMMA) eingebettet, die als Maske während eines folgenden Ätzschritts diente (Abbildung 3 a,b). Dadurch wurde gewährleistet, dass die MWCNTs nur an der oberen Seite der Außenwand, die nicht in der PMMA-Matrix verankert war, angegriffen werden konnten. Das Öffnen der MWCNTs wurde anschließend durch Einwirkung eines 10-W-Argonplasmas herbeigeführt, dem der PMMA-MWCNT-Film für unterschiedlich lange Zeiträume ausgesetzt wurde (Abbildung 3 d–g). Dabei wurden bevorzugt die oberen, nicht mit PMMA bedeckten Schichten der MWCNTs angeätzt. Durch Variation der Ätzzeit konnten der Durchmesser und die Schichtzahl der GNRs eingestellt werden. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten wurden GNRs mit einem Nanoröhrenkern hergestellt. Durch Kontaktabzug wurden anschließend die PMMA-Filme auf ein Siliciumsubstrat gestempelt. Das Polymer wurde dann durch Behandlung mit Acetondampf abgetragen, sodass die entsprechenden GNRs auf dem Siliciumsubstrat isoliert werden konnten (Abbildung 3 h).

Wie AFM-Untersuchungen zeigten, sind die Kanten der so erhaltenen GNRs sehr glatt (im Unterschied zu GNRs, die mit herkömmlichen Techniken hergestellt wurden). Weiterhin bestechen die GNRs durch einheitliche Breite und Länge, weil der Durchmesser der quasi-eindimensionalen Nanoröhren entlang der MWCNT-Achse gleichbleibt. Die Breiten der GNRs liegen zwischen 10 und 20 nm, in Übereinstimmung mit dem halben Umfang der zugrundeliegenden MWCNTs mit einem Durchmesser von ungefähr 8 nm. Somit ist die Breitenverteilung wesentlich enger als bei anderen GNRs.

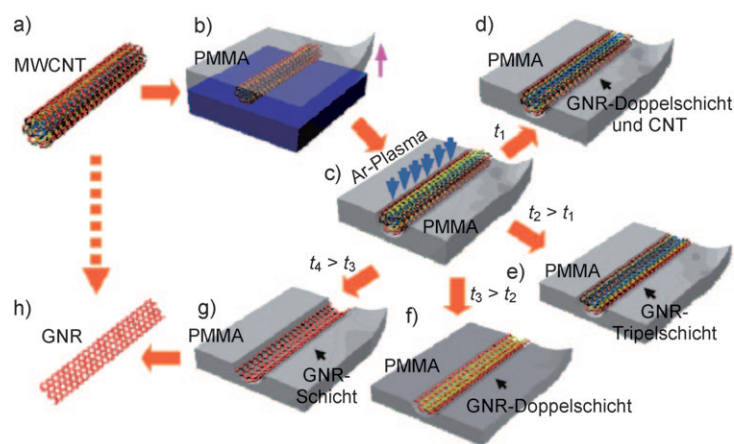


Abbildung 3. GNR-Bildung aus in PMMA eingebetteten MWCNTs durch Behandlung mit einem Argonplasma.^[17]

Die so hergestellten GNRs wurden ebenfalls mit Raman-Spektroskopie charakterisiert – der wohl bedeutendsten Untersuchungsmethode für neuartige Kohlenstoffmaterialien. Besonders die Halbwertsbreite und Symmetrie der Raman-Bande zweiter Ordnung können zur Bestimmung der Schichtenzahl herangezogen werden. In diesem Fall wurden Mono-, Doppel- und Tripelschichten auf dem Siliciumsubstrat beobachtet. Eine Analyse des Intensitätsverhältnisses zwischen D- und G-Bande (I_D/I_G), das ein Maß für die strukturelle Integrität der Probe darstellt, zeigte, dass die GNRs sehr defektarm sind. Die detektierten sp^3 -Defekte gehen vermutlich hauptsächlich auf die offenen Enden zurück. Wird die Zeit, die die eingebetteten MWCNTs dem Plasma ausgesetzt sind, allerdings auf 20 s und mehr erhöht, so steigt das I_D/I_G -Verhältnis drastisch an.

Mithilfe von GNR-Schichten konnten die Autoren Feldeffekttransistoren konstruieren. Aufgrund der Quantisierung der elektronischen Zustände durch die geringere Breite der Graphenbänder ließ sich im Unterschied zu mechanisch abgeblättertem 2D-Graphen ein Halbleiterübergang beobachten, wobei die gattermodulierte Leitfähigkeit deutlich geringer war. Hierbei wurden für die schmalsten Nanobänder mit einer Breite von ca. 6 nm I_{off}/I_{on} -Verhältnisse unter 100 gemessen. Des Weiteren wurde aufgrund der Physisorption von Sauerstoff eine p-Dotierung beobachtet. Analog zu lithographisch hergestellten GNRs ergaben sich für die untersuchten Bauteile aus 10–20 nm breiten GNRs Widerstände von 10–40 k Ω bei Messungen am Dirac-Punkt. Trotz Streuung an den Kanten zeigten die GNRs sehr hohe Ladungsträgermobilitäten, die lediglich um den Faktor 10 niedriger sind als für ausgedehnte Graphen-Schichten, deren Mobilitäten bisher unerreichbar hoch sind.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass GNRs, die nach den hier vorgestellten Herstellungsmethoden erhalten wurden, in den elektronischen Eigenschaften dem ausgedehnten 2D-Graphen zwar weiterhin unterlegen sind.^[10] Dennoch wurde der Grundstein für die großtechnische Herstellung von qualitativ hochwertigen GNRs mit einstellbarer Struktur und somit maßgeschneiderten Eigenschaften gelegt.^[17] Besonders für die Anwendung in Raumtemperatur-Transistoren ergeben sich herausragende Möglichkeiten, da

eine Anordnung aus weniger als 10 nm breiten Streifen in greifbare Nähe rückt. Somit ist ein weiterer großer Schritt in Richtung auf die Ersetzung von Silicium- durch Kohlenstoff-Bauteile getan – hin zu einem Kohlenstoffzeitalter in der modernen Computer- und Nanotechnologie.

Eingegangen am 13. Mai 2009

Online veröffentlicht am 6. Juli 2009

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 183.
- [2] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, *Science* **2004**, 306, 666.
- [3] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 216803.
- [4] V. Barone, O. Hod, G. E. Scuseria, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2748.
- [5] D. A. Areshkin, D. Gunlycke, C. T. White, *Nano Lett.* **2007**, 7, 204.
- [6] G. C. Liang, N. Neophytou, D. E. Nikonov, M. S. Lundstrom, *IEEE Trans. Electron Devices* **2007**, 54, 677.
- [7] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 17954.
- [8] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 206805.
- [9] Z. Chen, Y. M. Lin, M. J. Rooks, P. Avouris, *Phys. E* **2007**, 40, 228.
- [10] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, 458, 872.
- [11] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L. P. Biro, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 397.
- [12] S. S. Datta, D. R. Strachan, S. M. Khamis, A. T. C. Johnson, *Nano Lett.* **2008**, 8, 1912.
- [13] L. J. Ci, Z. Xu, W. Gao, F. Ding, B. I. Yakobson, P. M. Ajayan, *Nano Res.* **2008**, 1, 116.
- [14] X. L. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, *Science* **2008**, 319, 1229.
- [15] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 4216.
- [16] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, M. Endo, H. Terrones, M. S. Dresselhaus, M. Terrones, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2773.
- [17] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, 458, 877.