

그래핀 템플릿을 이용한 유기반도체 박막의 반데르발스 에피택시

Van der Waals Epitaxy of Organic Semiconductor Thin Films Using Graphene Templates

이효찬 | Hyo Chan Lee

Chemical Engineering, Myongji University,
116 Myongji-ro, Cheoin-gu, Yongin-si, Gyeonggi 17058, Korea
E-mail: hyochan@mju.ac.kr

1. 서론

플렉시블 전자 소자의 수요가 증대함에 따라, 유연소재인 유기반도체의 중요성 또한 증대되고 있다. 이에 따라, 원하는 특성을 지닌 고품질의 유기반도체를 제작하는 기술에 대한 요구 또한 증대되고 있다. 유기반도체의 전기적, 광학적 특성은 유기반도체 박막의 나노구조 또는 마이크로 구조에 의해 결정된다. 따라서, 유기반도체 박막을 제작할 때, 유기반도체 분자의 자기조립을 제어하고 이를 통해 유기반도체 박막의 나노구조 또는 마이크로 구조를 제어하는 기술을 개발하는 것이 매우 중요한 과제 중 하나이다.¹⁻⁵

유기반도체 분자의 자기조립을 제어하는 방법에는 여러가지가 있지만, 그 중 하나는 템플릿을 이용하여 유기반도체 박막을 증착하는 것이다. 특히 최근에는 그래핀 템플릿을 이용한 유기반도체의 박막 제작 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶ 그래핀은 탄소가 이차원 벌집격자로 배열되어 있는 2차원 소재이다. 그래핀 내 각 탄소의 2p 오비탈들의 혼성화로 그래핀 표면에는 π 전자 네트워크가 형성되어 있으며, 따라서 그래핀 템플릿과 공액 유기분자 또는 공액 폴리머 사이에는 강한 π - π 상호작용이 존재한다. 이 π - π 상호작용에 의해 그래핀을 템플릿으로 이용하면, 공액 유기분자의 에피택시 성장이 일어나게 된다.⁷ 그래핀을 템플릿으로 사용하는 또 다른 장점으로, 그래핀 템플릿에 유기 박막을 바로 증착하게 되면 유기-그래핀 헤테로구조가 만들어진다는 점이다. 이렇게 만들어진 유기-그래핀 헤테로구조는 원자수준에서 깨끗한 그래핀-유기반도체 계면을 가지기 때문에 다양한 고성능 광전자 소자의 활성층으로 활용될 수 있다.⁸ 그래핀 템플릿의 경우, 센티미터 크기의 단결정 그래핀을 화학기상증착법으로 합성하는 것도 가능하며,⁹ 합성된 그래핀을 임의의 기판으로 전사(transfer)가 가능하다는 장점도 지니고 있어, 값비싼 단결정 무기 웨이퍼 템플릿에 비해 뛰어난 가격경쟁력도 가지고 있다.

본 특집에서는 그래핀 템플릿 상의 π -공액 유기 분자의 반데르발스 에피택시 현상에 대한 메커니즘을 설명하고, 대면적 및 고결정질 유기반도체 박막 성장을 위한 최신 그래핀 템플릿 개발전략을 소개한다.

2. 본론

2.1 그래핀 템플릿에서 π -공액 유기 분자의 반데르발스 에피택시

결함이 없는 이상적인 그래핀 표면에는 땀글링 본드(dangling bond)가 없다. 따라서 그래핀과 유기반도체 박막 사이에 어떠한 전하이동도 없다면, 그래핀과 유기반도체 박막 사이에는 약한 반데르발스 상호작용만

Author



이효찬

2007-2011 포항공과대학교 화학공학과 (학사)
2011-2017 포항공과대학교 화학공학과 (박사)
2017-2019 나노기반 소프트일렉트로닉스 연구단 (Post-Doc.)
2019-2021 University of Illinois at Urbana-Champaign (Post-Doc.)
2021-현재 명지대학교 화학공학과 (Post-Doc.)

존재하게 된다. 특히, π -공액 유기 분자가 특정 배향을 가질 경우, π -공액 유기 분자와 그래핀 사이의 π - π 상호작용이 크게 발생할 수 있다. 이러한 사실은, 그래핀 템플릿의 유기 반도체 박막에서 유기 분자의 방향에 큰 영향을 줄 수 있음을 암시한다. 이 절에서는 그래핀 템플릿 표면상에서 π -공액 유기 분자의 배향 제어 가능성을 소개한다.

2.1.1 그래핀 템플릿을 이용한 π -공액 유기반도체 분자의 배향 제어

2009년, M.C. Hersam 연구팀은 그래핀 템플릿에 PTCDA 단층의 자기조립을 처음으로 보고했다.¹⁰ 실험에 이용된 그래핀은 SiC(0001) 표면의 흑연화를 통해 만들어 졌고, 그 위에 PTCDA 단일층을 증착하였다. 그 결과, 그래핀 템플릿 상에 증착된 PTCDA는 대면적에서 매우 잘 정렬된 헤링본 배열을 갖는 PTCDA 단일층이었다. 흥미롭게도, PTCDA 단일층은 그래핀의 다양한 종류의 결합 위에서도 연속적인 분자배열을 보였다. PTCDA 성장의 그래핀의 결합에 대한 둔감성은 그래핀 템플릿을 이용하여 화학적으로 매우 균일한 유기반도체 박막을 제조할 수 있음을 보여주었다.

그래핀 템플릿을 이용하여 유기 박막의 분자 배향을 제어하는 연구도 많이 이루어져 왔다. Wang 연구팀은 고전적 MD 시뮬레이션을 사용하여 그래핀 단일층 위에서 유기 반도체 분자의 자기조립 과정을 연구하였다.¹¹ 그래핀 표면에 펜타센 분자가 누워있는 배향을 지닌 펜타센 이차원 핵을 시뮬레이션한 후(그림 1a), 분자-기판 상호작용(그림 1b), 분자-분자 쿨롱 상호작용(그림 1c) 및 분자-분자 반데르발스 상호작용(그림 1d)을 변화시켜 펜타센 분자의 정렬구조

변화를 조사하였다. 분자-기판 상호작용이 절반으로 줄어든 경우에는, 펜타센 분자가 더 이상 누워있는 분자 배향을 지니지 않았다(그림 1a). 이는 그래핀과 유기반도체 분자 사이의 상호작용이 유기분자의 배향을 결정짓는 요소임을 보여준다. 분자간 쿨롱 상호작용은 펜타센 분자의 정렬구조에 영향을 미치지 않았지만(그림 1c), 분자간 반데르발스 상호작용이 없는 상태에서 MD 시뮬레이션을 수행할 경우에는, 펜타센 2D 결정이 무질서한 상태로 변형되었다. 이 사실은 분자간 반데르발스 상호 작용이 그래핀 템플릿에서 분자들의 정렬을 결정짓는 요소임을 의미한다.

분자 배향에 대한 분자-그래핀 상호작용의 중요성은 다양한 실험결과들을 통해서도 입증되어 왔는데,¹²⁻¹⁵ 예를 들어, 그래핀 표면 바로 위에서 C8-BTBT 분자는 누워있는 구조를 지닌 단일층을 형성하였고, 이는 DFT 연구로 예측된 가장 안정한 구조와 일치하였다. 그러나 그래핀과 상호작용이 거의 사라지는 두 번째 및 세 번째 층의 C8-BTBT 분자는 맨 아래층과는 다른 스탠드업 구조를 지녔다.¹³ 이 사실 역시, 그래핀과 π -공액 분자 사이의 π - π 상호작용이 분자 배향을 결정짓는 중요 요소임을 보여준다.

평면 π -공액 분자의 반데르발스 에피택시 이외에, 그래핀 표면 위에서 플러렌(C₆₀)분자의 반데르발스 에피택시 또한 이론적, 실험적으로 모두 입증되었다.¹⁶

2.1.2 그래핀 표면 잔존물이 유기반도체 분자의 자기조립에 미치는 영향

화학적상증착법으로 합성된 대면적 그래핀을 사용하기 위해서는, 타겟 기판으로 그래핀을 전사해야 한다. 그래핀의 결합 생성을 최소화할 수 있는 전사 방법에 대한 연구가 많이 진행되어 왔지만, 현재까지는 습식 전사(wet transfer) 방법이 가장 널리 사용되고 있다. 일반적으로 습식 전사 방법을 이용해 그래핀을 전사할 때는, 공정 동안 그래핀을 보호하기 위한 목적으로 그래핀 표면에 고분자 지지층을 코팅한다. 원하는 기판에 그래핀 전사를 완료한 후에는 고분자 지지층을 제거하기는 하지만, 완전하게 고분자 지지층을 제거할 수는 없으며, 원치 않는 소량의 고분자 물질이 남아있게 된다.

그래핀을 열적으로 처리하여 고분자 잔존물을 제거한 후(그림 2a) 그래핀 상에 펜타센 박막을 증착하면, π - π 상호 작용의 영향으로 고도배향 열분해성 흑연 상에서 성장한 펜타센 핵과 유사한 펜타센 분자 배향이 관찰된다(그림 2b). 이와는 대조적으로, 열처리를 거치지 않은 그래핀 표면에 증착된 펜타센 박막은 스탠드업 분자 배향을 갖고 있다(그림 2c). 즉, 그래핀 표면에 존재하는 고분자 잔존물은 유기 분자와 그래핀 템플릿 사이의 상호 작용을 강하게 교란하며, 그래핀 위에 증착되는 유기 분자 배향에 큰 영향을 끼친다.¹

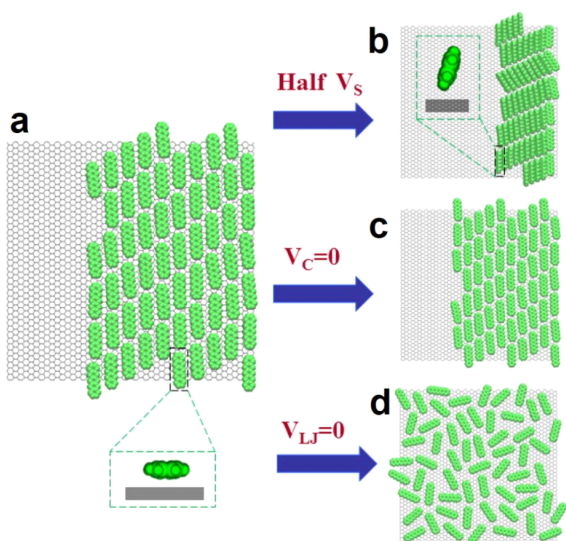


그림 1. (a) 그래핀 표면 위 2D 펜타센 격자, (b) 펜타센-그래핀 상호작용(V_s)을 절반으로 줄었을 때 펜타센 격자의 변화, (c) 펜타센-펜타센 쿨롱 상호작용(V_c)을 없앴을 때 펜타센의 격자, (d) 펜타센-펜타센 반데르발스 상호작용(V_d)을 없앴을 때 펜타센의 격자.

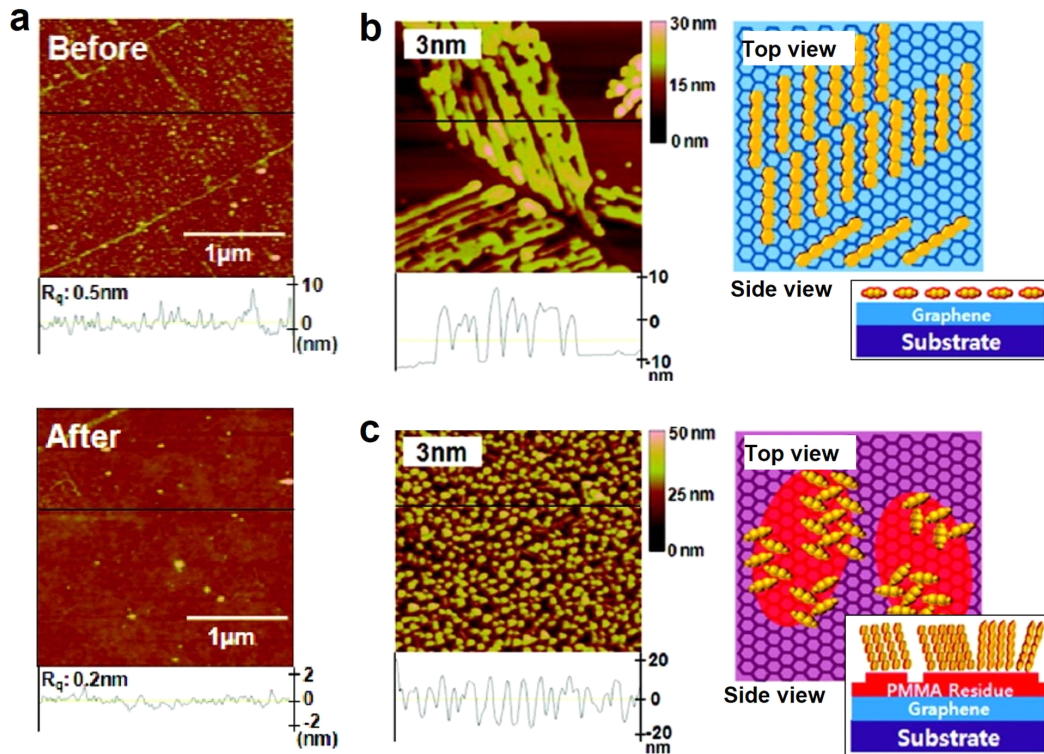


그림 2. (a) 열처리 전(top)과 후(bottom)의 그래핀 표면의 AFM 이미지, (b) 열처리한 그래핀 표면 위와 (c) 그렇지 않은 그래핀 표면 위에서 성장한 펜타센 박막과 이를 나타낸 모식도.

2.2 그래핀 템플릿 위 유기 반도체 박막 성장의 제어

앞 절에서 논의한 연구결과들은 그래핀 템플릿의 표면 특성의 변형이 유기 박막의 성장 거동에 커다란 영향을 미친다는 사실을 명백하게 보여준다. 또한 이 사실은 또한 한가지 매우 중요한 점을 시사하는데, 그래핀 템플릿의 표면 특성을 잘 제어할 수만 있다면, 박막의 나노구조 또는 마이크로구조를 원하는 대로 조절할 수 있고, 결과적으로 목표한 특성을 지니는 유기반도체 박막을 만들 수 있다는 점이다. 3절에서는 고결정성 유기반도체 박막 제조를 위한 그래핀 템플릿의 표면 성질 제어에 대한 최신 연구결과를 소개하겠다.

2.2.1 그래핀 템플릿의 표면 전하 밀도 효과

일반적으로, 그래핀은 화학적인 방법과 전기적인 방법으로 쉽게 도핑할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹ 도핑에 의해 그래핀 표면에 전하가 유도될 경우, 그래핀 표면에 근접해 있는 유기반도체 분자에 쌍극자 모멘트가 유도되고, 최종적으로 그래핀과 그래핀 표면 위 유기반도체 분자 사이의 추가적인 쌍극자-쌍극자 상호작용이 발생하게 된다. 즉, 그래핀의 전자 상태를 제어함으로써 그래핀과 유기반도체 분자 사이의 상호작용을 조절할 수 있으며, 더 나아가 유기반도체 박막 구조의 최적화가 가능함을 알 수 있다.

이러한 가능성은 그래핀의 전하 밀도를 체계적으로 조절한 상태에서 펜타센 박막을 증착하는 실험을 통해 입증되었다.² 그래핀 템플릿의 전하 밀도는 유기반도체 박막을 증착하는 동안 “폴리머-기판 도핑” 또는 “게이트 바이어스 도핑”을 하여 조절할 수 있다(그림 3a). 이 방식을 이용하여 그래핀 템플릿의 전하 밀도에 따라 그래핀 상에서 펜타센 박막의 성장 거동을 관찰한 결과가 그림 3b에 있다. 그래핀의 전하 밀도가 0에 근접하게 조절되었을 때는, 펜타센의 핵이 수평 방향으로 자라며, 수직방향의 성장이 거의 없다. 대조적으로, 그래핀의 전하 밀도가 클 때는 펜타센이 수직방향으로 성장하고, 핵형성 밀도가 매우 크다(그림 3c).

펜타센의 핵 형성 거동과는 다르게, 펜타센 분자의 배향은 그래핀의 도핑상태에 영향을 받지 않는다. 2D-GIXD 분석에 의하면 증착의 초기 단계에서 펜타센 분자는 그래핀의 도핑 상태와 무관하게 누워있는 분자 배향을 가지고 있다. 이러한 관찰결과는 그래핀과 펜타센 분자 사이의 강한 π - π 상호작용이 펜타센 분자배향을 결정지었기 때문이라 해석할 수 있다. 그러나 증착 두께를 높이면, 그래핀-펜타센 사이의 π - π 상호작용이 더 이상 존재하지 않게 되고, 펜타센 분자들은 스탠드업 구조를 가지게 된다(그림 3d).

그래핀의 전하 밀도에 따른 펜타센의 핵 형성 밀도를 보면, 그래핀의 전하밀도가 0에서부터 점점 증가함에 따라 펜타센

박막의 핵형성 밀도가 점차 증가한다(그림 4a). 핵형성 밀도에 대한 추가적인 분석에 따르면(더 자세한 내용은 참고문헌 2 참고), 그래핀 표면으로부터 펜타센 분자를 탈착하는데 필요한 활성화 에너지가 그래핀의 전하밀도가 증가함에 따라 선형으로 증가한다(그림 4b). 이러한 상호

관계는, 예측했던 대로 그래핀과 펜타센 분자 사이의 상호 작용이 그래핀의 전하밀도가 증가함에 따라 강해졌다는 것을 의미한다. 그래핀의 전하밀도가 증가하여 펜타센의 탈착이 어려워지면, 그래핀 위에서 펜타센 분자의 표면밀도가 증가하고 핵형성 밀도가 커진다.

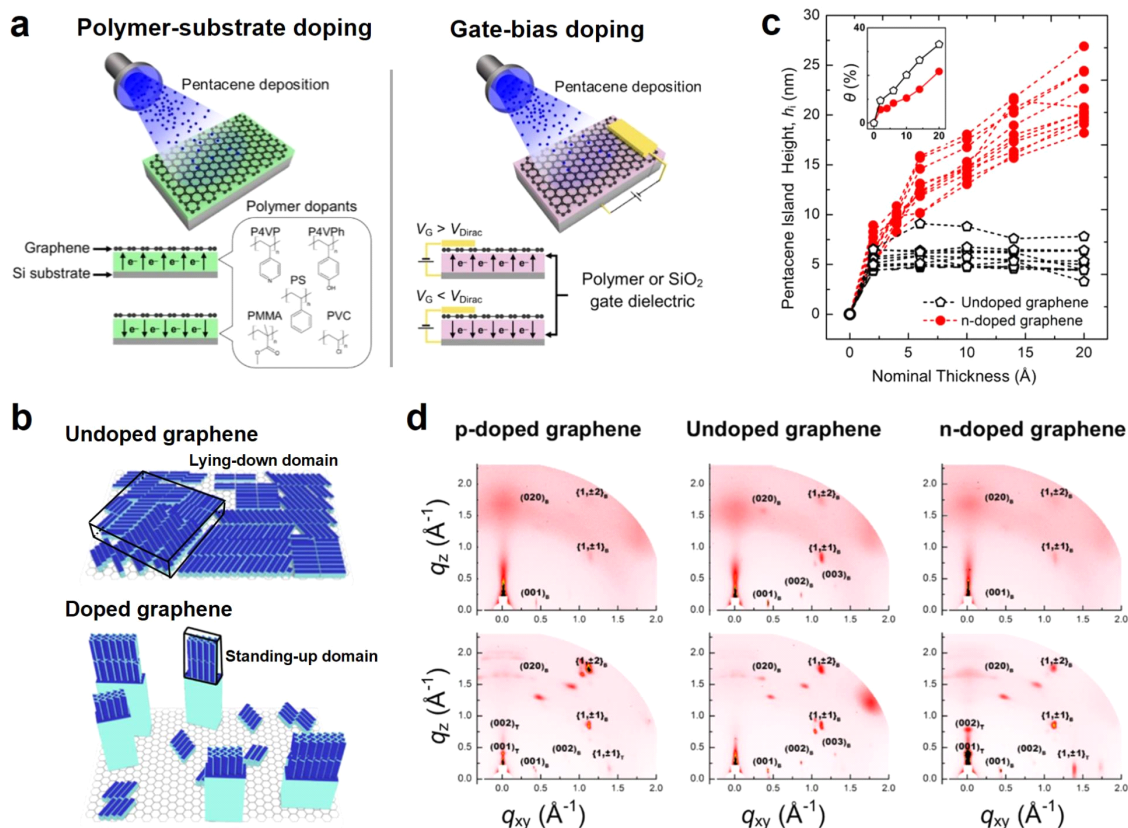


그림 3. (a) 고분자 기판 도핑(왼쪽) 게이트 바이어스 도핑(오른쪽)을 통해 표면 전하밀도를 조절한 그래핀 템플릿, (b) 도핑이 안된 그래핀(위)와 도핑이 된 그래핀(아래) 템플릿 위에서 성장한 펜타센 박막을 표현한 모식도, (c) 펜타센 증착 두께에 따른 펜타센 핵의 두께. (Inset) 표면 덮임분율, (d) p-type 도핑된 그래핀(왼쪽), 도핑이 안된 그래핀(중앙), n-type 도핑된 그래핀(오른쪽) 위에서 형성된 펜타센 박막의 2D-GIXD 이미지. 위: 2 nm, 아래: 20 nm 두께의 펜타센 박막.

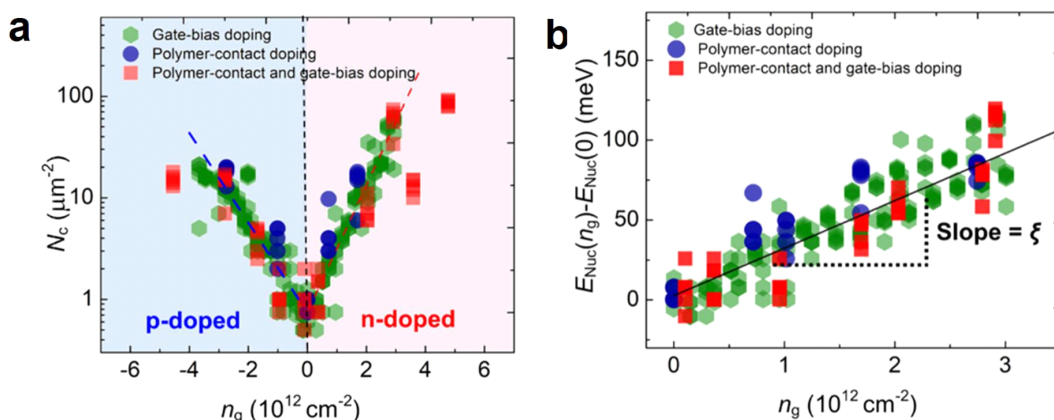


그림 4. (a) 그래핀의 표면 전하-캐리어 농도에 따른 펜타센의 핵형성 밀도와 (b) 핵형성을 위해 넘어야 하는 에너지 배리어.

2.2.2 그래핀과 유기반도체 분자 사이의 전하 이동 효과

좁은 밴드갭을 갖거나 또는 낮은 LUMO 레벨을 가진 유기반도체의 경우, 그래핀에 유기반도체 분자가 흡착할 때 전하 이동이 발생할 수 있다. 이는 결과적으로 분자-그래핀 상호작용 강도에 영향을 미친다.²⁰ 대표적으로 C₆₀은 중성 그래핀의 페르미 레벨(-4.5 eV)과 비슷한 레벨의 LUMO를 갖고 있어 그래핀과 C₆₀ 사이에 일어나는 전하 이동이 C₆₀ 박막 성장에 영향을 미친다.³ C₆₀과 그래핀 사이의 전하이동 정도는 그림 5a처럼 외부 게이트 전압(V_G)을 인가함으로써 조절할 수 있다. V_G가 음수 값에서 양수 값으로 커짐에 따라, 그래핀의 페르미 레벨이 C₆₀의 LUMO 레벨에 접근하게 되고, 이때부터, 그래핀으로부터 C₆₀ 분자로의 전하이동이 많이 발생하게 된다. C₆₀ 박막을 증착하는 동안 위와 같은 방법으로 그래핀과 C₆₀ 사이의 전하 이동을 조절하면, 그래핀과 유기 반도체 분자 사이의 전하 이동 효과를 실험적으로 관찰 할 수 있다.

그래핀과 C₆₀ 사이에 전하 이동이 없을 때(그림 5b, 상단),

초기 C₆₀ 핵들은 C₆₀ 단층에 해당하는 두께를 가진다. 즉, C₆₀의 수평방향의 성장이 주를 이루고, 수직방향의 성장은 거의 없다. C₆₀과 그래핀 사이의 전하이동이 있는 상태에서 C₆₀ 성장이 이루어졌을 때에는(그림 5b, 하단), 매우 두꺼운 C₆₀ 핵이 형성되고, 이 핵들은 계속 수직 방향으로 추가 성장한다. 핵형성밀도 역시 전하이동 여부에 영향을 받는데, C₆₀의 핵형성밀도는 그래핀에서 C₆₀로 이동된 전자의 수가 증가함에 따라 증가한다(그림 5c).

이러한 관찰 결과는 아래와 같이 해석될 수 있다. 그래핀에서 C₆₀ 분자로의 전하이동이 있는 경우, 이미 형성되어 있는 C₆₀ 핵과 C₆₀ 분자 모두 음전하를 띠게 되며, 그들 사이에 쿨롱 반발작용이 발생한다. 결과적으로, C₆₀ 분자가 C₆₀ 핵에 부착하는 에너지 장벽이 증가되고, 핵의 측면방향 성장이 억제된다(그림 6a). 반면, 증기 상으로부터 바로 C₆₀ 핵으로 흡착하는 C₆₀ 분자의 경우 전기적으로 중성 상태이며, 따라서 C₆₀ 핵과의 쿨롱 반발작용이 없다. 이들은 쉽게 기존에 형성된 C₆₀ 핵에 흡착될 수 있고, 그 결과 수직 방향으로 빠르게

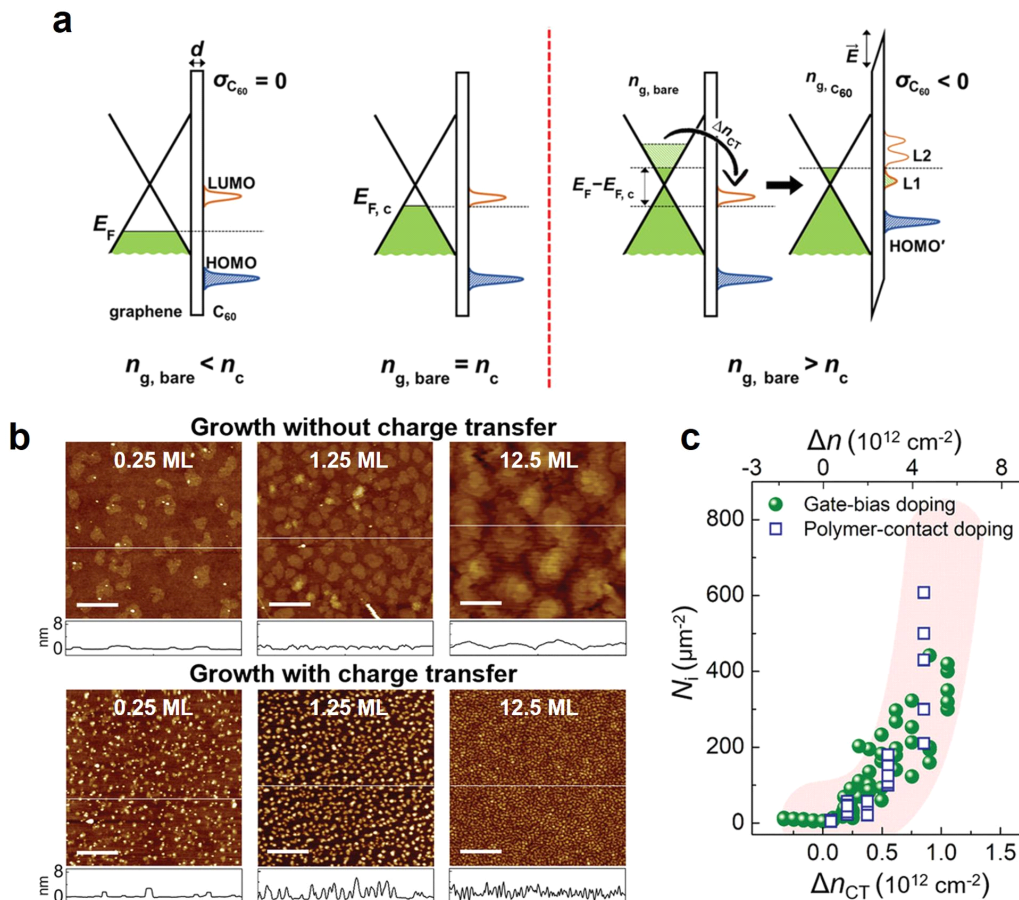


그림 5. (a) C₆₀분자와 접촉 하기 전 그래핀의 전하-캐리어 농도($n_{g,bare}$)에 따른 그래핀/C₆₀ 구조의 에너지 밴드 다이어그램. 그래핀의 페르미 레벨(E_F)과 $n_{g,bare}$ 는 외부 게이팅을 통해 조절한다. E_F 가 C₆₀의 LUMO 레벨에 도달하게 되면, 그래핀으로부터 C₆₀ 분자로 전자가 이동한다. (b) 전하이동이 없을 때(위)와 있을 때(아래) 그래핀 템플릿 위에서 성장한 C₆₀ 박막의 AFM 이미지, (c) 전하이동량에 따른 C₆₀의 핵형성 밀도. Images from ref. 3, used under CC BY 4.0.

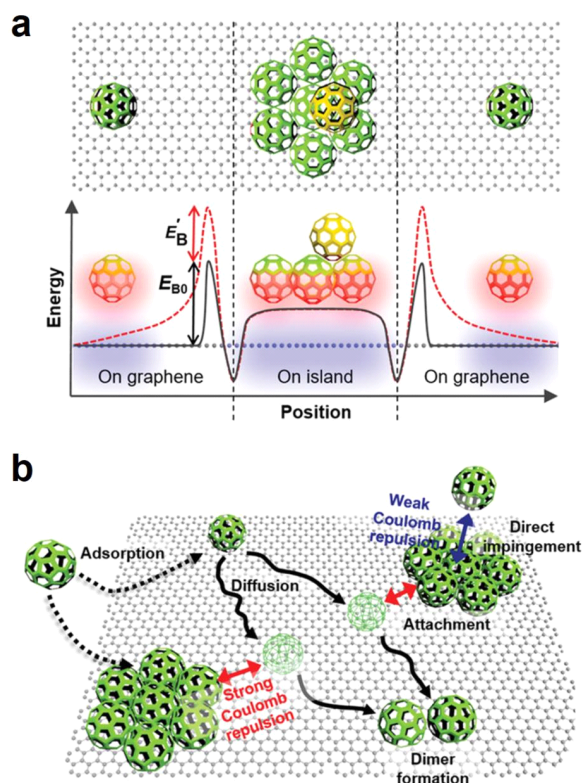


그림 6. (a) C_{60} 핵 위와 근처에서 C_{60} 분자의 위치에 따른 에너지 프로파일, (b) 그래핀 표면 위에서 전하를 띤 C_{60} 분자의 핵 형성 및 C_{60} 박막 성장 메커니즘. Images from ref. 3, used under CC BY 4.0.

성장할 수 있다(그림 6b).

2.2.3 그래핀 템플릿의 표면 거칠기 효과

그래핀의 전하 이외에 그래핀 템플릿의 표면 거칠기도 유기반도체 박막 성장에 매우 큰 영향을 끼친다. 조길원 연구팀은 다음과 같은 실험을 진행하여 그래핀 템플릿의 표면 거칠기 영향을 확인하였다.⁴ 연구팀은 먼저 SiO_2 기판을 ODTS-SAM으로 처리한 후, 그 위에 단층 그래핀을 전사하는 방식으로 그래핀/SAM 하이브리드 템플릿을 제작하였다. 이 때 높은 온도에서 ODTS-SAM 처리를 할 수록 정렬이 안된 ODTS-SAM(d-ODTS)이 얻어지고, 저온에서 처리할 수록 매우 정렬된 ODTS-SAM(o-ODTS)이 얻어진다.²¹ 결과적으로 그래핀/o-ODTS 템플릿의 거칠기가 그래핀/d-ODTS보다 더 작다. 그런 다음 그래핀의 디락 포인트에 대응되는 외부 게이트 전압을 인가하여 그래핀의 전자 상태가 유기반도체의 성장에 미치는 영향은 제거한 채로 C_{60} 박막을 증착 하였다.

그 결과, 표면 거칠기가 작은 그래핀/o-ODTS 템플릿을 사용했을 때가 그래핀/d-ODTS 템플릿을 사용했을 때 보다 C_{60} 의 핵 밀도와 더 작았으며, C_{60} 의 그래인 크기도 더 컸다. C_{60} 박막을 더 두껍게 증착했을 때 그래핀/o-ODTS 템플릿

에서는 매우 균일한 C_{60} 박막이 관찰된 반면, 그래핀/d-ODTS 템플릿의 경우는 큰 C_{60} 그래인 사이에 빈 트렌치가 관찰되었다. 2D-GIXD를 통해 측정된 C_{60} 박막의 결정성의 경우도 그래핀/o-ODTS 템플릿을 이용했을 때 더 좋았다.

이러한 관찰을 설명하기 위해 연구팀은 그래핀 표면 위 C_{60} 분자에 대한 DFT 계산을 수행하였으며, 그래핀의 웅스트롬 수준의 표면 거칠기가 C_{60} 분자의 확산 장벽을 0.15 eV만큼 증가시킬 수 있다는 것을 밝혀냈다. 즉, 평평한 그래핀/o-ODTS 표면에서 C_{60} 의 표면 확산이 활발히 일어나 고결정성 C_{60} 박막의 측면 성장이 유도되었다고 결론지을 수 있다.

3. 결론

본 특집은 그래핀 템플릿 표면 위 유기분자의 반데르발스 에피택시에 관한 최신 기술을 소개하고 요약했다. 그래핀 템플릿을 사용할 경우, π -공액 유기 분자와 그래핀 사이의 π - π 상호작용에 의해 유기반도체 분자의 분자배향이 조절된다. 또한, 그래핀 템플릿의 전하밀도와 표면 거칠기를 체계적으로 제어하면, 그래핀과 유기반도체 분자 사이 상호작용의 강도를 조절할 수 있고, 결과적으로 유기반도체 박막의 나노구조 또는 마이크로 구조 조절이 가능하다.

본 특집에서는 그래핀으로 템플릿을 한정하였으나, 최근 그래핀 이외의 다양한 2차원 소재(예: 2D-TMDC, hBN)를 템플릿으로 이용하여 유기반도체 박막을 제작하는 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 2차원 소재 기반 템플릿 표면에 유기반도체를 성장시켜 제작할 수 있는 유기-2D 헤테로 구조는 유기반도체 소재 또는 2차원 소재 단독으로는 지닐 수 없는 독특한 광전자 성질을 지니는 만큼, 그래핀 및 기타 2차원 소재 템플릿을 이용한 유기반도체 박막의 에피택시 기술의 발전은 다양한 최첨단 소재 개발의 핵심 기술이 될 것이다.

참고문헌

1. W. H. Lee, J. Park, S. H. Sim, S. Lim, K. S. Kim, B. H. Hong, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 4447 (2011).
2. N. N. Nguyen, H. C. Lee, B. Kang, M. Jo, and K. Cho, *Nano Lett.*, **19**, 1758 (2019).
3. N. N. Nguyen, H. C. Lee, M. S. Yoo, E. Lee, H. Lee, S. B. Lee, and K. Cho, *Adv. Sci.*, **7**, 1902315 (2020).
4. N. N. Nguyen, H. C. Lee, K. Baek, M. S. Yoo, H. Lee, H. Lim, S. Choi, C. J. Kim, S. Nam, and K. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2008813 (2021).
5. N. N. Nguyen, H. Lee, H. C. Lee, and K. Cho, *Accounts Chem. Res.*, **55**, 673 (2022).
6. Y. M. Shi, W. Zhou, A. Y. Lu, W. J. Fang, Y. H. Lee, A. L. Hsu, S. M. Kim, K. K. Kim, H. Y. Yang, L. J. Li, J. C. Idrobo, and

- J. Kong, *Nano Lett.*, **12**, 2784 (2012).
7. S. Chae, K. H. Cho, S. Won, A. Yi, J. Choi, H. H. Lee, J. H. Kim, and H. J. Kim, *Adv. Mater. Interfaces*, **4**, 1701099 (2017).
8. J. Sun, Y. Choi, Y. J. Choi, S. Kim, J. H. Park, S. Lee, and J. H. Cho, *Adv. Mater.*, **31**, 1803831 (2019).
9. M. Wang, M. Huang, D. Luo, Y. Li, M. Choe, W. K. Seong, M. Kim, S. Jin, M. Wang, S. Chatterjee, Y. Kwon, Z. Lee, and R. S. Ruoff, *Nature*, **596**, 519 (2021).
10. Q. H. Wang and M. C. Hersam, *Nat. Chem.*, **1**, 206 (2009).
11. Y. H. Zhao, Q. S. Wu, Q. Chen, and J. L. Wang, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4518 (2015).
12. J. M. Mativetsky, H. Wang, S. S. Lee, L. Whittaker-Brooks, and Y. L. Loo, *Chem. Commun.*, **50**, 5319 (2014).
13. D. W. He, Y. A. Zhang, Q. S. Wu, R. Xu, H. Y. Nan, J. F. Liu, J. J. Yao, Z. L. Wang, S. J. Yuan, Y. Li, Y. Shi, J. L. Wang, Z. H. Ni, L. He, F. Miao, F. Q. Song, H. X. Xu, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. B. Xu, and X. R. Wang, *Nat. Commun.*, **5**, 5162 (2014).
14. M. Hodas, P. Siffalovic, P. Nadazdy, N. Mrkyvkova, M. Bodik, Y. Halahovets, G. Duva, B. Reisz, O. Kononov, W. Ohm, M. Jergel, E. Majkova, A. Gerlach, A. Hinderhofer, and F. Schreiber, *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**, 2819 (2018).
15. Y. Ogawa, T. C. Niu, S. L. Wong, M. Tsuji, A. T. S. Wee, W. Chen, and H. Ago, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 21849 (2013).
16. K. Kim, T. H. Lee, E. J. G. Santos, P. S. Jo, A. Salleo, Y. Nishi, and Z. Bao, *ACS Nano*, **9**, 5922 (2015).
17. Q. H. Wang, Z. Jin, K. K. Kim, A. J. Hilmer, G. L. C. Paulus, C. J. Shih, M. H. Ham, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero, and M. S. Strano, *Nat. Chem.*, **4**, 724 (2012).
18. S. K. Lee, J. W. Yang, H. H. Kim, S. B. Jo, B. Kang, H. Bong, H. C. Lee, G. Lee, K. S. Kim, and K. Cho, *ACS Nano*, **8**, 7968 (2014).
19. W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10418 (2007).
20. A. Kumar, K. Banerjee, M. Dvorak, F. Schulz, A. Harju, P. Rinke, and P. Liljeroth, *ACS Nano*, **11**, 4960 (2017).
21. H. S. Lee, D. H. Kim, J. H. Cho, M. Hwang, Y. Jang, and K. Cho, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10556 (2008).