

## Graphen

# Identifizierung von halbleitenden Bereichen in thermisch behandeltem monolagigem Oxo-funktionalisiertem Graphen

Zhenping Wang, Qirong Yao, Christof Neumann, Felix Börrnert, Julian Renner, Ute Kaiser, Andrey Turchanin, Harold J. W. Zandvliet und Siegfried Eigler\*

**Abstract:** Die thermische Zersetzung von Graphenoxid (GO) ist auf atomarer Ebene ein komplexer Prozess und noch nicht vollständig verstanden. In dieser Untersuchung wurde eine Unterklasse von GO verwendet, oxofunktionalisiertes Graphen (oxo-G), um die thermische Disproportionierung zu untersuchen. Wir stellen den Einfluss des Erhitzens auf die elektronischen Eigenschaften einer einschichtigen oxo-G-Flocke vor und korrelieren die chemische Zusammensetzung und die Topographie durch Zwei-Kontakt-Transportmessungen, XPS, TEM, FTIR und STM. Überraschenderweise fanden wir heraus, dass oxo-G, das auf 300 °C erhitzt wurde, neben Graphendomänen und Löchern auch C-C- $sp^3$ -Bereiche und möglicherweise C-O-C-Bindungen enthält. Auffallend ist, dass diese C-O-C/C-C- $sp^3$ -getrennten  $sp^2$ -Bereiche mit wenigen Nanometern Durchmesser Halbleitereigenschaften mit einer Bandlücke von etwa 0.4 eV aufweisen. Wir schlagen vor, dass  $sp^3$ -Bereiche konjugierte  $sp^2$ -C-Atomgruppen einschließen, was zu den lokalen Halbleitereigenschaften führt. Dementsprechend ist Graphen mit  $sp^3$ -C in Doppelschichtbereichen eine potentielle Klasse von Halbleitern und ein potentielles Ziel für zukünftige chemische Modifikationen.

Graphenoxid (GO) wird als ein Derivat von Graphen beschrieben, das durch Oxidation von Graphit oder Graphen erhalten wird.<sup>[1–3]</sup> Die  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffatome, die

in einem Wabengitter angeordnet sind, sind teilweise mit sauerstoffhaltigen Spezies dekoriert.<sup>[4–7]</sup> Die Modifizierung des  $sp^2/sp^3$ -C in den GO-Materialien bietet Wege zum Design verschiedener Graphenderivate mit faszinierenden physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Oberflächenmodifizierung,<sup>[8]</sup> abstimmbare Bandlücke<sup>[9,10]</sup> und veränderbare Lumineszenz<sup>[11,12]</sup> hin zu den umfangreichen Anwendungen in der Sensorik auf der Basis von elektronischen und lumineszierenden Bauelementen.<sup>[13]</sup> Aufgrund der polydispersen Struktur von GO bleibt das Strukturmodell jedoch generalisiert, insbesondere im Hinblick auf die Regiochemie.<sup>[6,14]</sup> Bei der Herstellung von GO über Oxidationsansätze wie die Methode von Hummers,<sup>[15,16]</sup> zersetzt Überoxidation das  $sp^2$ -Kohlenstoffgitter stark und führt entweder zu Fehlstellendefekten in der Größenordnung von bestenfalls 10 nm oder zu amorphem, flockenartigem Kohlenstoff.<sup>[17]</sup> Die Größe der fehlerfreien Graphenflächen in reduziertem GO beträgt etwa 1 nm.<sup>[18]</sup> Die Überoxidation während der Herstellung von GO wurde als Grund für das aufgebrochene Graphengitter in GO identifiziert, das auf den Verlust von Kohlenstoff durch  $CO_2$ -Bildung zurückzuführen ist.<sup>[19]</sup> Wie von Dimiev et al. mit der Methode von Hummers in erster Näherung verifiziert wurde, wird ein  $CO_2$ -Molekül auf 20 Kohlenstoffatome gebildet.<sup>[20]</sup> Kürzlich fanden wir heraus, dass kinetisch kontrollierte Oxidationsverfahren die Überoxidation wirksam verhindern können, wobei die Oxidation immer noch durch starke Oxidationsmittel wie Kaliumpermanganat in Schwefelsäure oder Natriumchlorat in Salpetersäure durchgeführt wird.<sup>[21]</sup> Die erhaltenen GO-Materialien, die eine Unterklasse von GO darstellen, werden als oxofunktionalisiertes Graphen (oxo-G) bezeichnet. Das oxo-G trägt ein intaktes Kohlenstoffgerüst mit Dichten von Gitterdefekten von etwa 0.02 % bzw. 0.5 %.<sup>[22]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass Hydroxyl-, Epoxid- und Organosulfatgruppen das Kohlenstoffgitter auf beiden Seiten der Basalebene dekorieren und funktionelle Randgruppen wie Carbonyl- und Carboxylgruppen nur eine untergeordnete Rolle spielen.<sup>[21]</sup>

Das Kohlenstoffgitter in oxo-G kann durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) sichtbar gemacht werden.<sup>[23,24]</sup> Chemisch verarbeitetes oxo-G mit einem oxo-Funktionalisierungsgrad von etwa 4 % (abgekürzt als oxo- $G_{4\%}$ ) enthält defektfreie Bereiche mit Durchmessern von durchschnittlich etwa 10 nm.<sup>[26]</sup> Nach der Erhitzen auf 175 °C ist das oxo- $G_{4\%}$  disproportioniert und enthält Graphendomänen mit Durchmessern von ca. 3 nm, neben wenigen Atomen großen Leerstellen und Löchern mit Durchmessern um 1–2 nm.<sup>[26]</sup>

Oxo-G mit einem typischen Funktionalisierungsgrad von 60 % (oxo- $G_{60\%}$ ) weist nach dem Erhitzen eine Defektdichte

[\*] M. Sc. Z. Wang, Prof. Dr. S. Eigler  
Freie Universität Berlin, Institute for Chemistry and Biochemistry  
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: Siegfried.eigler@fu-berlin.de  
Dr. Q. Yao, Prof. Dr. Ir. H. J. W. Zandvliet  
Physics of Interfaces and Nanomaterials, University of Twente  
Enschede, 7500 AE (Niederlande)  
M. Sc. C. Neumann, Prof. Dr. A. Turchanin  
Friedrich Schiller University Jena, Institute of Physical Chemistry  
Lessingstraße 10, 07743 Jena (Deutschland)  
Dr. F. Börrnert, M. Sc. J. Renner, Prof. Dr. U. Kaiser  
Universität Ulm, Zentrale Einrichtung Elektronenmikroskopie  
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Dr. F. Börrnert  
Aktuelle Adresse: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
Weinberg 2, 06120 Halle (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202004005> zu finden.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

von etwa 2% auf.<sup>[17,22]</sup> Diese Defekte können als strukturelle Motive und aktive Stellen für eine selektive chemische Funktionalisierung dienen.<sup>[27]</sup> Bisher konzentrierte sich die große Mehrheit der Studien über GO- oder oxo-G-basierte Materialien hauptsächlich auf die Optimierung von Herstellungs- und Reduktionsmethoden,<sup>[27–29]</sup> Verständnis von Syntheseprotokollen, Reduktionsmechanismen<sup>[30]</sup> und Anwendungen.<sup>[31,32]</sup> Tiefgehende Kenntnisse über die atomaren Strukturen und Defekte zwischen oxidierten und desoxygenierten Zuständen in oxo-G sind jedoch nicht eindeutig. Insbesondere ist immer noch nicht klar, wie sich die Struktur von GO oder oxo-G<sub>60%</sub> während der Wärmebehandlung entwickelt.

Hier stellen wir die Strukturentwicklung und die damit verbundenen Transporteigenschaften von oxo-G<sub>60%</sub> auf der Ebene einlagiger Schichten durch allmähliche wärmeinduzierte Disproportionierung dar. Die Mobilitätswerte von einlagigem oxo-G steigen zunächst mit der Freisetzung von adsorbiertem Wasser, sowie der Disproportionierung bis zu 220 °C an und nehmen dann durch die Bildung von Löchern ab. Überraschend entdeckten wir gestapelte Bereiche, die sp<sup>3</sup>-C enthalten. Durch Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) identifizierten wir einen Anteil von etwa 26% C-C-sp<sup>3</sup> und etwa 3.4% C-O/C-OH/C-O-C, die nanometergroße sp<sup>3</sup>-Bereiche enthalten, wie sie durch TEM sichtbar gemacht wurden. Diese Regionen erwiesen sich als halbleitend mit einer Bandlücke von 0.4 eV, wie die Rastertunnel-Spektroskopie (STS) zeigte. Somit ist sp<sup>2</sup>-C, isoliert durch sp<sup>3</sup>-Bereiche, höchstwahrscheinlich für das lokale Halbleiterverhalten verantwortlich (siehe Schema 1 und Abbildung 5).

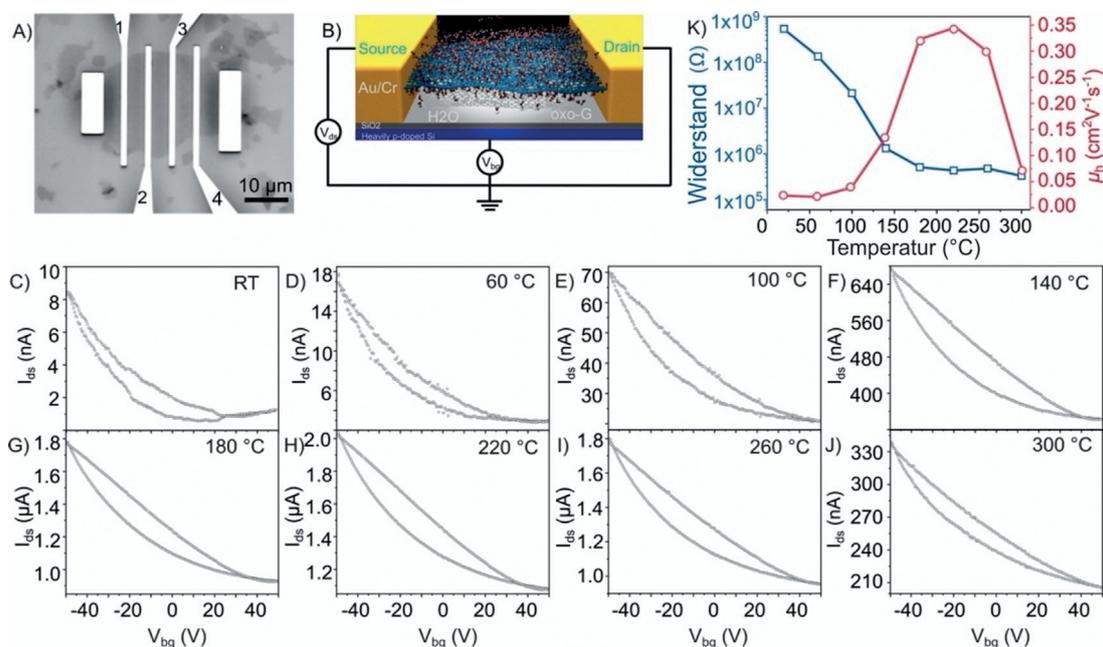


**Schema 1.** Schematische Darstellung der chemischen Struktur von oxo-G und thermisch verarbeitetem oxo-G (angegeben als oxo-G<sup>T</sup>). Letzteres führt zur Bildung von Löchern und halbleitenden Bereichen, die sp<sup>3</sup>-C enthalten.

Das hier verwendete oxo-G-Ausgangsmaterial besitzt einen Funktionalisierungsgrad von etwa 60% sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff, mit Hydroxyl-, Epoxid- und Organosulfatgruppen als Hauptfunktionsgruppen.<sup>[33,34]</sup>

Die temperaturabhängigen elektrischen Transporteigenschaften wurden durch die Herstellung und Analyse eines einlagigen oxo-G-basierten Feldeffekttransistor(FET)-Bauelements (Abbildung 1 A) ermittelt. Das oxo-G-Bauelement wurde durch Auftragen einer einmaligen oxo-G-Flocke auf ein stark p-dotiertes Si-Substrat mit einer 300 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht (Si/SiO<sub>2</sub>) unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik hergestellt.<sup>[35]</sup>

Dann wurden die Goldkontakte mit Hilfe der Standard-Elektronenstrahlolithographie (EBL) und Goldverdampfung auf der einlagigen oxo-G-Flocke abgeschieden. Alle elektrischen Transportmessungen wurden mit einer Zwei-Elektroden-Konfiguration (siehe Abbildung 1 B) bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Das Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat dient als



**Abbildung 1.** Elektrische Transporteigenschaften eines einlagigen FET-Bauelements auf oxo-G-Basis. A) Ein optisches Mikroskopbild eines FET-Bauelements einer einlagigen-oxo-G-Flocke als aktives Material. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 3  $\mu\text{m}$ , und die Länge jeder Elektrode beträgt 20  $\mu\text{m}$ . B) Schematische Darstellung des einlagigen oxo-G-Transistors mit Backgate-zwei-Elektroden-Konfigurationen. C–J) Raumtemperatur-Transporteigenschaften der durch iteratives Erhitzen bis auf 300 °C behandelten Monoschicht oxo-G. Die Metallkontakte 1 und 2 wurden bei allen Messungen als Source- und Drain-Elektroden verwendet. K) Veränderungen von Widerstand und Mobilität in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur.

Backgate- und Gate-Dielektrikum. Unterschiedliche Transportleistungen wurden durch iteratives Erhitzen desselben Bauelements mit derselben oxo-G-Flocke von Raumtemperatur (RT) auf 300 °C erzielt. Alle Transporteigenschaften ( $I_{ds}$ - $V_{bg}$ ) zeigen ein typisches p-Typ-Verhalten (Abbildung 1C–J). Die große Hysterese zwischen Vorwärts- und Rückwärts-Abtasten wird durch gebundene Ladungen induziert.<sup>[36,37]</sup> Der Widerstand und die Ladungsträgermobilität werden aus den Transportkurven Abbildung 1C–J extrahiert. Wie in Abbildung 1K dargestellt, nimmt der Durchlasswiderstand des oxo-G-FET bei  $V_{ds}=0.5$  V und  $V_{bg}=0$  V von  $5.3 \times 10^8 \Omega$  auf  $3.3 \times 10^5 \Omega$  ab. Die Veränderung der Widerstände zeigt, dass das oxo-G einen Übergang vom Isolator zum Leiter mit einer teilweisen Wiederherstellung des  $sp^2$ -Kohlenstoffgitters in der oxo-G-Flocke durch thermische Verarbeitung durchläuft. Die Veränderung der Lochbeweglichkeiten ( $\mu_h$ ) zeigt eine umgekehrte Parabelform. Die  $\mu_h$  der unbehandelten Monolage von oxo-G beträgt  $0.004 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , wobei die Isoliereigenschaft der oxo-G-Flocke immer gleich ist. Nach dem Erhitzen auf bis zu 100 °C nimmt  $\mu_h$  um eine Größenordnung zu. Dies liegt daran, dass die meisten polaren adsorbierten Spezies, wie Wasser- oder Sauerstoffmoleküle von der oxo-G-Oberfläche desorbieren, wie wir zuvor durch thermogravimetrische Analyse identifiziert haben.<sup>[38]</sup> Insgesamt bleibt das Kohlenstoffgerüst des oxo-G bis 100 °C relativ intakt.<sup>[39]</sup> Dann wird ein signifikanter Anstieg der  $\mu_h$  zwischen 140 °C und 220 °C beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass in diesem Stadium der Hauptdesoxidationsprozess stattfindet, der mit der Bildung von  $\pi$ -konjugierten Domänen einhergeht, zusätzlich zu Fehlstellen, wie kleinen Löchern durch  $\text{CO}_2$ -Verlust, wie wir für Oxo-G<sub>4%</sub> zeigen konnten.<sup>[25]</sup> Die maximale  $\mu_h$  von etwa  $0.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wird für oxo-G<sup>220°C</sup> erhalten, was einer maximierten  $sp^2$ -Graphenstrukturen in oxo-G<sup>220°C</sup> zuzuschreiben ist. Im Gegensatz dazu führt ein weiteres Erhitzen bei höherer Temperatur zu verringerten  $\mu_h$ -Werten. Diese Ergebnisse deuten eindeutig auf eine begrenzte Wiederherstellung der

Graphendomänen und irreversible Strukturzerfälle von oxo-G hin, die durch die thermische Verarbeitung induziert wurden.

Als nächstes wurde XPS durchgeführt, um Änderungen der chemischen Zusammensetzung in einer iterativ erhitzten oxo-G-Probe zu analysieren. Das hochauflösende C1s-Spektrum von oxo-G in Abbildung 2A zeigt ein typisches sattelförmiges Muster, das von einer signifikanten Oxidation des Kohlenstoffgitters in oxo-G herrührt. Vier Komponenten, die C-C/C-H (51.8%, bei 284.6 eV), C-O/C-OH/C-O-C (40.6%, bei 286.7 eV), C=O (4.0%, bei 287.7 eV) und COOH (2.5%, bei 288.6 eV) zugeordnet sind, werden aufgelöst. Das anfängliche C/O-Verhältnis von oxo-G betrug 2.2:1. Bis 100 °C wird keine signifikante Änderung der chemischen Zusammensetzung festgestellt (Abbildung 2B,C), in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Transportmessungen. Ab 140 °C schwächt sich jedoch die Intensität des den C-O-Bindungen zugeordneten Peaks signifikant ab. Es wird eine Unterscheidung zwischen  $sp^2$ - und  $sp^3$ -gebundenem C-C beobachtet und die  $sp^3$ -hybridisierten C-C-Bindungen mit 23.5% nachgewiesen (Abbildung 2D). Die nachfolgenden thermischen Behandlungen bis 300 °C induzieren keine offensichtliche Veränderung der chemischen Zusammensetzung (Abbildung 2E–H), wobei ein C-C- $sp^3$ -Anteil von etwa 26.1% und C-O/C-OH/C-O-C-Anteil von 3.4% erreicht wird. Die entsprechenden C/O-Verhältnisse steigen nur von 4.6 auf 7.5 an (Tabelle S1). Unter Berücksichtigung der relativ stabilen chemischen Zusammensetzungen, aber deutlich abgeschwächten Mobilitätswerte zwischen 260 °C und 300 °C schlagen wir vor, dass strukturelle Umlagerungen und die Bildung von Defekten, die durch thermische Disproportionierung induziert werden, weiter voranschreiten.

Die Rolle des C-C- $sp^3$ -Kohlenstoffs, wie er durch XPS nachgewiesen wurde, bleibt jedoch unklar. Um genauere strukturelle Einblicke in das thermisch verarbeitete oxo-G zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt.<sup>[25,34,40]</sup> Die einlagigen oxo-G-Flocken wurden auf ein TEM-Pro-

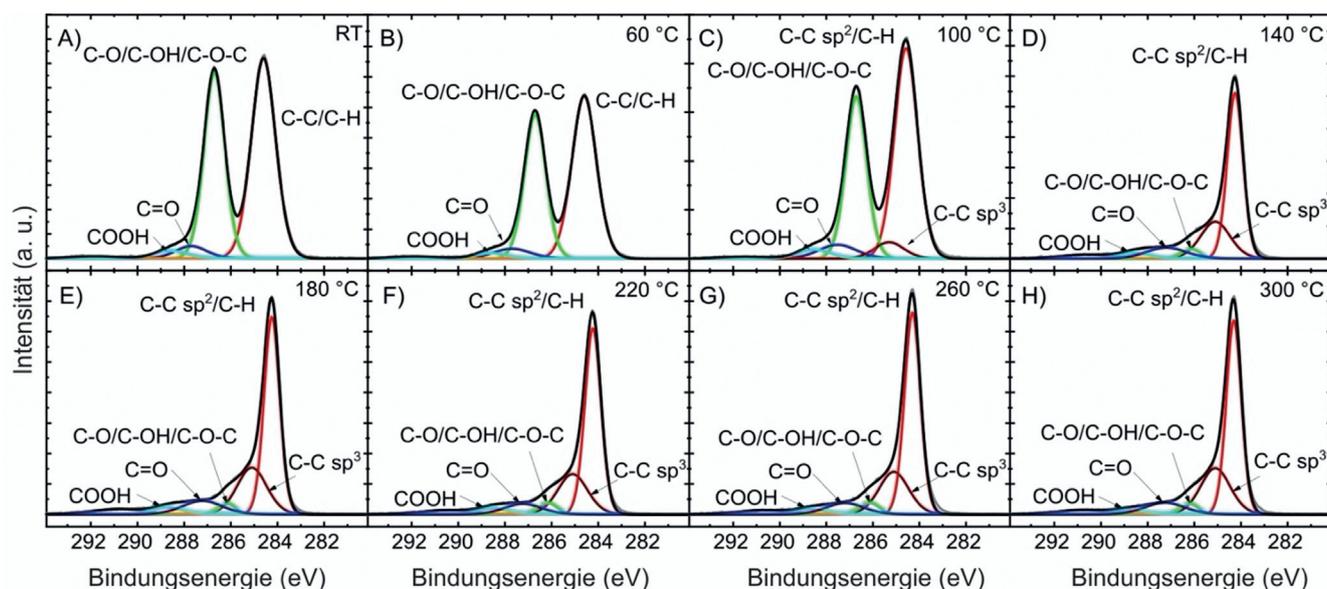
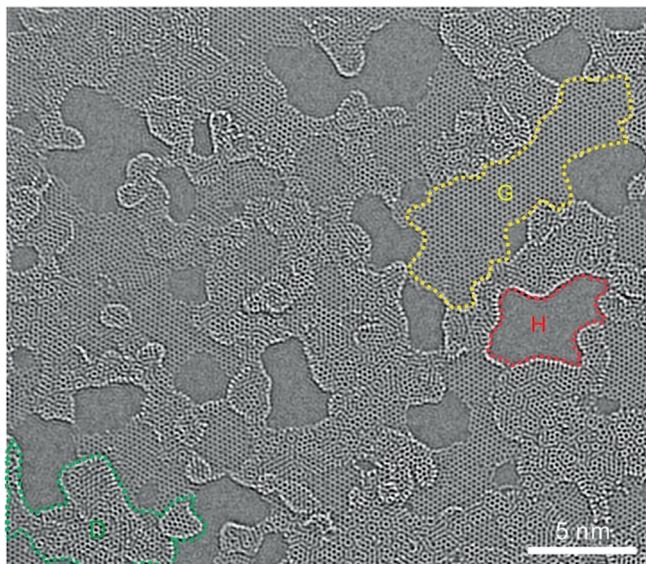


Abbildung 2. Hochauflösendes C 1s XPS von oxo-G, behandelt durch iteratives Glühen auf bis zu 300 °C.

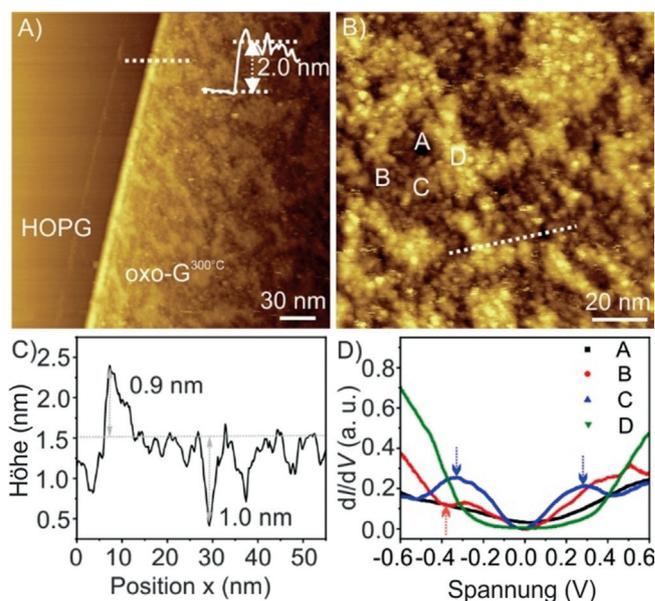
bengitter aufgebracht, das anschließend bei 300 °C im Vakuum erhitzt wurde, um die thermische Disproportionierung zu induzieren. Während oxo-G ohne thermische Behandlung ein relativ intaktes hexagonales Kohlenstoffgerüst besitzt (Abbildung S2), zeigt einlagiges oxo-G<sup>300°C</sup> eine inhomogene Struktur, wie in Abbildung 3 anhand eines chromatisc (Cc) und sphärisch (Cs), aberrationskorrigierten, hochauflösenden TEM-Bild gezeigt wird. Die hexagonalen Graphenstrukturen sind durch Löcher und gestapelte Doppelschichtbereiche isoliert, wie markiert ist.

Die Größe der fehlerfreien Grapheninseln variiert im Durchmesser bzw. in der Länge von 1 nm bis 10 nm, und diese Bereiche bedecken etwa 50 % der gesamten Oberfläche ab. Die beobachteten Löcher mit einer Durchmessergröße von 3–5 nm machen etwa 20 % der Fläche aus. Darüber hinaus sind die nanometergroßen Doppelschichtbereiche, die um die Löcher herum verteilt sind, auffällig. Dementsprechend sind sp<sup>3</sup>-Anordnungen in den gestapelten Doppelschichtbereichen plausibel in Konjugation mit sp<sup>2</sup>-C.<sup>[41]</sup>

Um die Existenz und den Einfluss der sp<sup>3</sup>-Bereiche weiter zu beweisen, führten wir Rastertunnelmikroskopie (STM) und Spektroskopie (STS) durch. Mit STS fanden wir überraschenderweise lokale Halbleitereigenschaften. Zunächst wurde die Morphologie des oxo-G<sup>300°C</sup> mittels STM untersucht. Abbildung 4 A zeigt ein großflächiges STM-Bild einer einzelnen oxo-G<sup>300°C</sup>-Flocke auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG). Die durchschnittliche Höhe der einzelnen Schicht beträgt etwa 2.0 nm, was fast der doppelten Dicke von einschichtigem oxo-G entspricht, wie wir bereits berichtet haben.<sup>[42]</sup> Dies wird auf Fluktuationen der Kohlenstoffebene zurückgeführt, die durch die Umlagerung und den Verlust von monoatomarem Kohlenstoff in oxo-G nach dem Erhitzen verursacht werden, wie die TEM-Untersuchung



**Abbildung 3.** Cc/Cs-korrigiertes hochauflösendes 80 kV-TEM-Bild von erhitztem oxo-G bei 300 °C (oxo-G<sup>300°C</sup>), das Löcher, Bereiche von gestapelten Kohlenstoffschichten und Korngrenzen zeigt. Die auffälligen Merkmale sind markiert: Löcher (H), intaktes einschichtiges Graphen (G) und zweischichtiger Kohlenstoff (D).



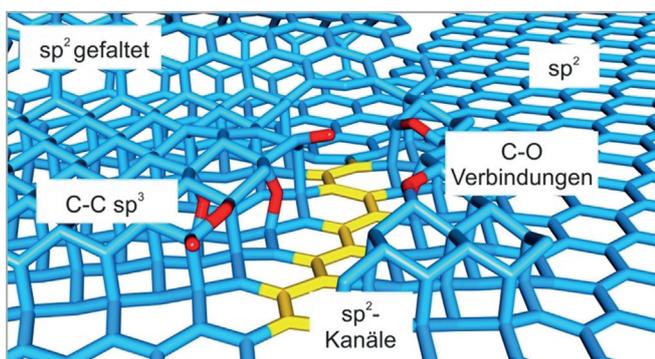
**Abbildung 4.** A) Ein großflächiges topographisches STM-Bild von oxo-G<sup>300°C</sup> auf HOPG (200 nm × 200 nm; Tunnelstrom  $I_t = 0.5$  nA, Probenspannung  $V_s = -0.6$  V). Der Einschub zeigt das Höhenprofil der einlagigen oxo-G<sup>300°C</sup>-Flocke auf HOPG. B) Ein topographisches STM-Bild; vergrößerter Bereich, wie in (A) gezeigt (100 nm × 100 nm;  $I_t = 0.5$  nA,  $V_s = -0.3$  V). C) Höhenprofile entlang der gestrichelten Linie, markiert in (B). D) Lokale  $dI/dV$ -Kurven, gemessen an verschiedenen Positionen, wie in (B) markiert.

zeigte. Beim Vergrößern auf die oxo-G<sup>300°C</sup>-Oberfläche wurde eine hügelige Morphologie entdeckt (Abbildung 4 B). Es gibt drei unterschiedlich eingefärbte Verteilungen in Abbildung 4 B, dunkel, braun und hell. Das Höhenprofil in Abbildung 4 C zeigt den Höhenunterschied von der hellen Ebene zur braunen Ebene und von der dunklen Ebene zur braunen Ebene von 0.9 bzw. 1 nm. Die topographischen Fluktuationen über einen Bereich von 50 nm betragen 1.9 nm, was fast mit der Dicke dieser einzelnen Schicht übereinstimmt. Dies deutet indirekt darauf hin, dass die dunklen, braunen und hellen Bereiche Löchern, Graphendomänen bzw. gestapeltem doppelschichtigem Kohlenstoff entsprechen.

Die lokalen elektronischen Eigenschaften dieser heterogenen topographischen Oberflächen in oxo-G<sup>300°C</sup> wurden mittels STS untersucht. Die differentielle Leitfähigkeit ( $dI/dV$ ), die proportional zur lokalen Zustandsdichte (LDOS) bei kleiner Vorspannung ist, wurde gleichzeitig während der STM-Messungen mit einem Gitter  $I$ - $V$ -Scan erhalten. Die  $dI/dV$ -Kurven in Abbildung S4 wurden durch Mittelwertbildung von 3600  $dI/dV$ -Kurven erhalten, die auf der HOPG- bzw. der oxo-G<sup>300°C</sup>-Oberfläche an den jeweiligen Stellen aufgezeichnet wurden, wie beispielhaft in Abbildung 4 B gezeigt ist. Das  $dI/dV$ -Spektrum des HOPG zeigt eine nahezu symmetrische parabolische Geometrie. Das oxo-G<sup>300°C</sup> weist ein V-förmiges  $dI/dV$  auf, das an zweidimensionales Dirac-Material erinnert. Der Dirac-Punkt liegt bei +40 mV. Diese p-Typ-Dotierung stimmt hier mit den Transportmessungen in Abbildung 2 J überein, die an mikrometergroßen Kanälen bestimmt wurden. Die spezifische elektronische Information an verschiedenen Positionen (gekennzeichnet als A, B, C und D,

dargestellt in Abbildung 4B) wurde durch die lokalen  $dI/dV$ -Spektren in Abbildung 4D dargestellt (beispielhafte Einzeldaten in Abbildung S8). Es ist offensichtlich, dass die gemessenen vier Positionen eine deutliche elektrische Inhomogenität aufweisen. Erstens zeigt die schwarze Linie (gemessen an dunklen Bereichen wie Position A) ein metallähnliches Verhalten, ähnlich dem LDOS-Verhalten von HOPG,<sup>[43,44]</sup> was bestätigt, dass die dunklen Bereiche Löcher sind. Dann zeigt die rote Linie (gemessen an braunen Bereichen wie Position B) eine kegelförmige Kurve, die einschichtigen Graphenstrukturen entspricht.<sup>[45]</sup> Erwähnenswert ist, dass das Fluktuieren am roten Pfeil für fehlerhafte Zustände steht, was auf einige Defekte in der einschichtigen Graphenstruktur hinweist. Zwei markante, durch blaue Pfeile markierte Peaks werden in der blauen Linie beobachtet (gemessen an hellen Bereichen wie Position C). Ähnliche STS-Spektren wurden auch in verdrehten Graphen-Doppelschichten gefunden.<sup>[46]</sup> Die beiden Sattelspitzen werden auf Energietrennungen der niederenergetischen van Hove-Singularitäten (VHS) in Graphen-Doppelschichten zurückgeführt. Daher kann gezeigt werden, dass die hellen Bereiche einige  $sp^2$ -hybridisierte Doppelschicht-Graphenstrukturen enthalten. Besonders interessant ist, dass an den helleren Bereichen (Position D, vgl. Abbildung S8) eine unterdrückte  $dI/dV$ -Verteilung (grüne Linie) gemessen wird. Die grüne gemittelte  $dI/dV$ -Kurve (Abbildung 4D) stellt ein typisches Halbleiterverhalten dar<sup>[24,47]</sup> mit einer Bandlücke von etwa 0.4 eV (Abbildung 4D). Wenn wir die atomar aufgelösten Kohlenstoffstrukturen (Abbildung 3 und Abbildung 4B) mit der Höhe von 1.9 nm (Abbildung 4C) an der Position D untersuchen, leiten wir daraus ab, dass eine so große Bandlücke zur Ausbildung konjugierter  $sp^2$ -Kohlenstoffbereiche führt, das vom umgebenden Graphengitter isoliert ist.

Wie durch XPS nachgewiesen, können die  $sp^3$ - $sp^3$ -C und C-O/C-OH/C-O-C von 3.4% als Isolator wirken (siehe Abbildung 5). Ihr Auftreten könnte mit dem Riss von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in der Ebene während der Lochbildung zusammenhängen, und die freigesetzten Kohlenstofffragmente reagieren mit dem darunter liegenden Graphen durch  $sp^3$ -Hybridisierung (Abbildung 5). Da die



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung einer vorgeschlagenen chemischen Struktur von erhitztem oxo-G unter Berücksichtigung gemischter  $sp^2$ - und  $sp^3$ -C-Strukturen, die etherartige Verbindungen und möglicherweise Carbonyl- und Hydroxylgruppen an den Rändern enthalten. Diese idealisierten  $sp^3$ -Strukturen isolieren konjugierte  $sp^2$ -Kanäle, die als halbleitend identifiziert werden.

halbleitenden Bereiche einen Anteil von 25%, basierend auf der TEM-Flächenanalyse, in der gesamten Kohlenstoffschicht aufweisen, ist ihr Einfluss auf die gesamte Bandstruktur von oxo-G<sup>300°C</sup> nahezu unbedeutend. Die Bildung von  $sp^2$ -Kohlenstoff ist weiterhin auf die thermische Disproportionierung von oxo-G zurückzuführen, die durch FTIR-Untersuchungen in Abbildung S5 unterstützt wird, und zwar aufgrund des IR-aktiven Signals bei etwa  $1570\text{ cm}^{-1}$ , ein Signal, das auch in Nanodiamanten mit  $sp^2$ -Bereichen gefunden wurde.<sup>[48,49]</sup> Darüber hinaus kann die Spaltung der C-H-Bindung eine Rolle spielen, wie aus der FTIR ( $2920\text{ cm}^{-1}$  und  $2850\text{ cm}^{-1}$ , Abbildung S5) hervorgeht, jedoch ist die Eliminierung von Wasser bis zu  $140^\circ\text{C}$  wahrscheinlicher.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass diamantähnliche  $sp^3$ - $sp^3$ -, uneinheitliche  $sp^3$ - $sp^2$ - $sp^3$ - oder C-O-C-Bindungen Strukturen ermöglichen, die aus der Ebene herausführen und einen neuen Weg zu halbleitenden Materialien auf Graphenbasis eröffnen. Hier beschreiben wir Defektstrukturen mit Löchern und zweischichtigen  $sp^3$ -Bereichen, die durch thermische Disproportionierung von oxo-G induziert werden. Die identifizierten C-C- $sp^3$ -Bereiche und C-O-C-Motive, die mit nm-großen Bereichen des hexagonalen Kohlenstoffgitters von Graphen verbunden sind, werden durch Korngrenzen und Löcher mit einem Durchmesser von 5 nm getrennt. Wir vermuten, dass C-C- $sp^3$ -Bindungen entweder nach Faltung oder Adsorption der Kohlenstoffbruchstücke gebildet werden, was darauf hinweist, dass reaktive Spezies, einschließlich C-O-Strukturen, im Verlauf der Disproportionierungsreaktion gebildet werden. Die  $sp^3$ -Bereiche isolieren restliche  $sp^2$ -C und somit zeigt die lokale STS das halbleitende Verhalten dieser Bereiche. Es stellt sich heraus, dass die nm-großen gemischten  $sp^2$ - und  $sp^3$ -Strukturen eine Bandlücke von  $\approx 0.4\text{ eV}$  aufweisen. Unsere Studie zeigt, dass Halbleiter/Graphen-Hybridmaterialien interessante Materialien mit lokalen halbleitenden Eigenschaften sind. Mit diesen tieferen Einblicken in die thermische Disproportionierung von oxo-G und der Korrelation zu den elektrischen Eigenschaften werden zukünftige Anwendungen und die Entwicklung von Halbleitern auf Kohlenstoffbasis möglich. Insbesondere die Bildung von Löchern und  $sp^3$ -gestapelten Bereichen spielt potenziell eine bedeutende Rolle für chemische Reaktionen, die zur Nachfunktionalisierung von Materialien verwendet werden. Darüber hinaus könnten in der Zukunft molekulare Kohlenstoffmaterialien synthetisiert werden, die  $sp^3$ - und  $sp^2$ -Kohlenstoff mit einer abstimmbaren Bandlücke enthalten.

### Danksagung

Diese Forschung wird vom China Scholarship Council (CSC) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), Projektnummer 392444269, unterstützt. C.N. und A.T. danken der DFG für finanzielle Unterstützung im Rahmen der Forschungsinfrastruktur INST 275/257-1 FUGG (Projektnummer 313713174).

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Elektrische Transporteigenschaften · Graphenoxid · Halbleiter · Mikroskopie · Oxofunktionalisiertes Graphen

- [1] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3906–3924.
- [2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [3] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [4] G. Eda, M. Chhowalla, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2392–2415.
- [5] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10697–10701.
- [6] D. R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5288–5301.
- [7] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4467–4472.
- [8] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156–6214.
- [9] T. Tsuchiya, K. Terabe, M. Aono, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1087–1091.
- [10] H. X. Chang, Z. H. Sun, Q. H. Yuan, F. Ding, X. M. Tao, F. Yan, Z. J. Zheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4872.
- [11] Q. S. Mei, B. H. Liu, G. M. Han, R. Y. Liu, M. Y. Han, Z. P. Zhang, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900855.
- [12] L. Cao, M. J. Meziani, S. Sahu, Y. P. Sun, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 171–180.
- [13] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2824–2860.
- [14] D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10697–10701.
- [15] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, J. M. Tour, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4806–4814.
- [16] N. Morimoto, H. Suzuki, Y. Takeuchi, S. Kawaguchi, M. Kunisu, C. W. Bielawski, Y. Nishina, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2150–2156.
- [17] P. Feicht, S. Eigler, *ChemNanoMat* **2018**, *4*, 244–252.
- [18] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, *Carbon* **2012**, *50*, 3666–3673.
- [19] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Müller, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1276–1282.
- [20] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2815–2822.
- [21] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Rockert, J. Xiao, C. Papp, O. Lytken, H. P. Steinrück, P. Müller, A. Hirsch, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3583–3587.
- [22] S. Eigler, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7012–7027.
- [23] S. H. Dave, C. C. Gong, A. W. Robertson, J. H. Warner, J. C. Grossman, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7515–7522.
- [24] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.
- [25] F. Grote, C. Gruber, F. Börrnert, U. Kaiser, S. Eigler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9222–9225; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9350–9353.
- [26] C. E. Halbig, R. Lasch, J. Krull, A. S. Pirzer, Z. P. Wang, J. N. Kirchhof, K. I. Bolotin, M. R. Heinrich, S. Eigler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3599–3603; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3637–3641.
- [27] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, K. P. Loh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 7306–7316.
- [28] M. Hada, K. Miyata, S. Ohmura, Y. Arashida, K. Ichiiyanagi, I. Katayama, T. Suzuki, W. Chen, S. Mizote, T. Sawa, T. Yokoya, T. Seki, J. Matsuo, T. Tokunaga, C. Itoh, K. Tsuruta, R. Fukaya, S. Nozawa, S. Adachi, J. Takeda, K. Onda, S. Koshihara, Y. Hayashi, Y. Nishina, *ACS Nano* **2019**, *13*, 10103–10112.
- [29] R. K. Joshi, S. Alwarappan, M. Yoshimura, V. Sahajwalla, Y. Nishina, *Appl. Mater. Today* **2015**, *1*, 1–12.
- [30] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 291–312.
- [31] V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5464–5519.
- [32] N. Morimoto, T. Kubo, Y. Nishina, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21715.
- [33] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9490–9496.
- [34] P. Feicht, J. Biskupek, T. E. Gorelik, J. Renner, C. E. Halbig, M. Maranska, F. Puchtler, U. Kaiser, S. Eigler, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 8955–8959.
- [35] Q. B. Zheng, W. H. Ip, X. Y. Lin, N. Yousefi, K. K. Yeung, Z. G. Li, J. K. Kim, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6039–6051.
- [36] M. H. Yusuf, B. Nielsen, M. Dawber, X. Du, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5437–5444.
- [37] Z. P. Wang, Q. R. Yao, Y. L. Hu, C. Li, M. Hussmann, B. Weintrub, J. N. Kirchhof, K. Bolotin, T. Taniguchi, K. Watanabe, S. Eigler, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 38011–38016.
- [38] H. Pieper, C. E. Halbig, L. Kovbasyuk, M. R. Filipovic, S. Eigler, A. Mokhir, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15389–15395.
- [39] S. Eigler, S. Grimm, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 984–989.
- [40] S. Seiler, C. E. Halbig, F. Grote, P. Rietsch, F. Börrnert, U. Kaiser, B. Meyer, S. Eigler, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 836.
- [41] F. Börrnert, S. M. Avdoshenko, A. Bachmatiuk, I. Ibrahim, B. Buchner, G. Cuniberti, M. H. Rummeli, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5630–5635.
- [42] S. Eigler, F. Hof, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Müller, A. Hirsch, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7698–7704.
- [43] T. Matsui, H. Kambara, Y. Niimi, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 226403.
- [44] Y. Niimi, T. Matsui, H. Kambara, K. Tagami, M. Tsukada, H. Fukuyama, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 085421.
- [45] J. M. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, B. J. Leroy, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 282–285.
- [46] L. J. Yin, J. B. Qiao, W. X. Wang, W. J. Zuo, W. Yan, R. Xu, R. F. Dou, J. C. Nie, L. He, *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 201408.
- [47] K. S. Vasu, D. Pramanik, S. Kundu, S. Sridevi, N. Jayaraman, M. Jain, P. K. Maiti, A. K. Sood, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 6483–6488.
- [48] Y. J. Liang, M. Ozawa, A. Krueger, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2288–2296.
- [49] T. Petit, L. Puskar, *Diamond Relat. Mater.* **2018**, *89*, 52–66.

Manuskript erhalten: 18. März 2020

Veränderte Fassung erhalten: 19. April 2020

Akzeptierte Fassung online: 21. April 2020

Endgültige Fassung online: 27. Mai 2020