

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Graphenwachstum auf Ru(0001)-
in-situ STM-Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit

Sebastian Dänhardt

aus

Leipzig, Deutschland

München 2012

Erklärung:

Diese Promotion wurde im Sinne von §7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Professor Dr. Joost Wintterlin betreut.

Eidesstattliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde eigenhändig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 24. Mai 2012

Dissertation eingereicht am: 24. Mai 2012

Erstgutachter: Prof. J. Wintterlin

Zweitgutachter: Prof. S. Günther

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 2012

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Graphen	1
1.2	Graphen auf Metalloberflächen	5
2	Experimenteller Teil	15
2.1	Apparativer Aufbau und Durchführung	15
2.1.1	Versuchsaufbau	15
2.1.2	Umbauten der Kammer	22
2.1.3	Präparation der Probe	26
2.2	Analysemethoden	27
2.2.1	AES	27
2.2.2	LEED	28
2.2.3	STM	29
2.2.4	TDS	32
3	Experimente zum Graphenwachstum bei 380 bis 750°C	35
3.1	Wachstum durch Segregation	35
3.2	Wachstum bei 380°C	39
3.2.1	STM-Experimente bei 380°C	39
3.2.2	TDS-Experimente zum Wachstum bei 380°C	46
3.3	Wachstum bei 650°C	83
3.4	Wachstum bei 750°C	119
3.5	Goldcluster auf Graphen	129
4	Zusammenfassung und Ausblick	135
	Danksagung	146

Verwendete Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie (<i>auger electron spectroscopy</i>)
ADC	Analog-Digital-Wandler (<i>Analog-to-Digital-Converter</i>)
a.u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
BSCCO	Bismut Strontium Calcium Kupferoxid
CVD	chemische Gasabscheidung (<i>chemical vapor deposition</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E_i	Energie des Niveaus i
E_{kin}	kinetische Energie
fcc	kubisch flächenzentriert (<i>face centered cubic</i>)
h	Planksches Wirkungsquantum
hcp	hexagonal dichteste Packung (<i>hexagonal close-packed</i>)
L	1 Langmuir = $1 \cdot 10^{-6}$ Torr·s = $1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar·s
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (<i>low energy electron diffraction</i>)
LEEM	Mikroskop niederenergetischer Elektronen (<i>low energy electron microscope</i>)
ML	Monolage Adsorbat
PID	Proportional-Integral-Differential
PMMA	Polymethylmethacrylat
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RGB	Rot-Grün-Blau
STM	Rastertunnelmikroskop (<i>scanning tunneling microscope</i>) Rastertunnelmikroskopie (<i>scanning tunneling microscopy</i>)
TDS	thermische Desorptionsspektroskopie
TPSSIMS	Temperaturprogrammierte statische Sekundärionen-Massenspektrometrie
UHV	Ultrahochvakuum $p \approx 1 \cdot 10^{-10}$ Torr

1 Einleitung

1.1 Graphen

Graphen bezeichnet einen zweidimensionalen Kristall, der aus sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff besteht, wie er in Graphit vorkommt. Es kann, wie Abbildung 1.1 zeigt, zu 0D-*Fullerenen* oder 1D-*Nanotubes* aufgerollt oder zu 3D-Graphit gepackt werden. Somit bildet Graphen die Grundeinheit für alle graphitischen Materialien. [1] Graphen wird seit mehr als 60 Jahren untersucht [2–4] und dient oftmals zur Beschreibung verschiedener kohlenstoffbasierter Materialien. Allerdings wurde angenommen, dass Graphen als freistehendes Material nicht existieren würde. Landau und Peierls argumentierten vor mehr als 70 Jahren, dass reine zweidimensionale Kristalle thermodynamisch instabil sind. [5,6] Ihre Theorie besagt, dass eine ungleichmässige Verteilung von thermischen Fluktuationen zu Verrückungen der Atome in der Grösse von interatomaren Abständen selbst bei niedrigen Temperaturen führt. [7] Diese Annahme wird durch eine Vielzahl an Experimenten bestätigt. Daher waren atomare Monolagen nur als Teil grösserer 3D-Strukturen, etwa als aufgewachsene Strukturen auf Einkristallen, bekannt. Dies änderte sich 2004, als Novoselov Graphen als freistehendes zweidimensionales Material entdeckte. [8] Tatsächlich war Graphen die ganze Zeit bereits vorhanden. So entstehen beim Schreiben mit Bleistiften auch Flocken von Graphen, welche aus wenigen Lagen bis hin zu Monolagen bestehen. Überträgt man diese Flocken nun z. B. mit einem Tesafilm auf einen oxidierten Siliciumwafer, können die Graphenflocken leicht sichtbar gemacht werden. Diese Oxidschicht reflektiert in Regenbogenfarben und das Interferenzmuster, welches durch aufgebracht Graphen verursacht wird, gibt einen leichten Kontrastunterschied, der mit blossen Auge erkennbar ist. [9,10] Dieses Graphen ist jedoch nicht rein zweidimensional. Vielmehr zeigen Monte-Carlo-Rechnungen, dass sich diese freistehenden Graphenfilme verbiegen und Wellen bilden um sich zu stabilisieren. [11,12] Auch andere Materialien, wie *single-layer* Bornitrid [13–22] und *half-layer* BSCCO wurden seither entdeckt. All diese Materialien wurden auf nicht-

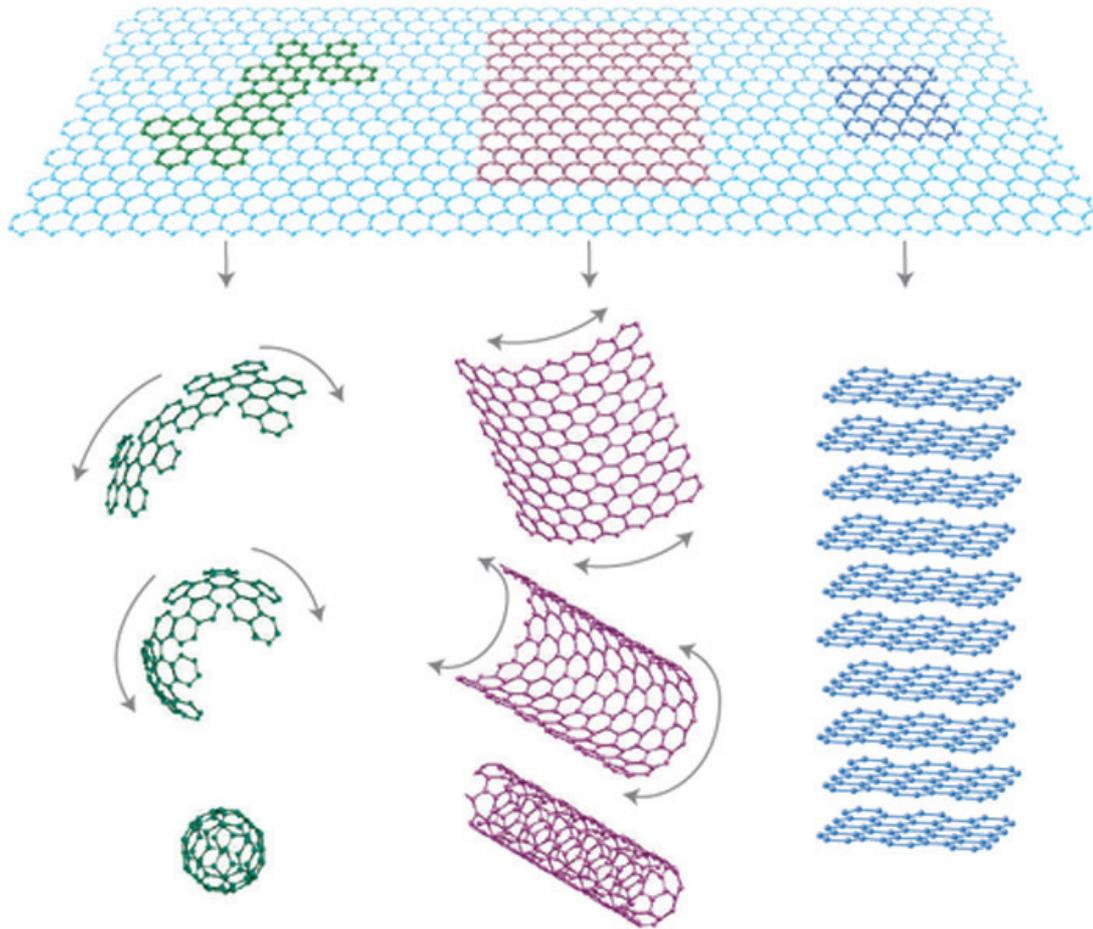


Abbildung 1.1: Graphen ist die zweidimensionale Basis für alle graphitischen Materialien. Es kann zu *Fullerenen* und *Nanotubes* aufgerollt und zu Graphit gestapelt werden. [1]

kristallinen Oberflächen, in Lösung und freistehend nachgewiesen. [8, 23–25] Heutzutage wird Graphen nicht mehr aus Bleistiften gewonnen. Vielmehr wird inzwischen Graphit vorsichtig über einen Siliziumwafer gezogen. So können Graphenflocken mit einer Größe von etwa $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser industriell hergestellt werden. [26]

Für physikalische Studien, kleinere Bauteile oder komplexe elektronische Schaltkreise sind jedoch hochwertige Einkristalle von mehreren tausend μm^2 notwendig. Für diese Größen ist das Kratzen mit Graphit als kommerzielle Anwendung nicht durchführbar. Vielmehr wird Graphen inzwischen epitaktisch durch Segregation von Kohlenstoff [27] oder Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf Metallen [28–31] aufgewachsen oder durch die thermische Zersetzung von Siliciumcarbid [32–34] gewonnen. Einen weiteren Zugang bietet die Synthese von *Graphenoxid* aus Graphit und die anschließende Reduktion zu Graphen. [35–38]

Trotz der Probleme, grossflächige Einkristalle herzustellen, können die physikalischen Eigenschaften bereits jetzt untersucht werden. [39]

So besteht Graphen aus einem zweidimensionalen wabenförmigen Gitter, das aus zwei ineinanderhängenden dreieckigen Untergittern besteht (Abbildung 1.2a), bei dem die Atome des einen Untergitters im Zentrum des anderen Untergitters sitzen. Folglich besitzt das Gitter zwei unterschiedliche Kohlenstoffatome A und B pro Einheitszelle. Jedes Atom besitzt ein s- und drei p-Orbitale, von denen das s- und die zwei p-Orbitale, welche in der Ebene liegen, zur starken kovalenten Bindung beitragen. Das dritte p-Orbital, welches senkrecht zur Ebene steht, hybridisiert und bildet das Valenz- (π) und das Leitungsband (π^*).

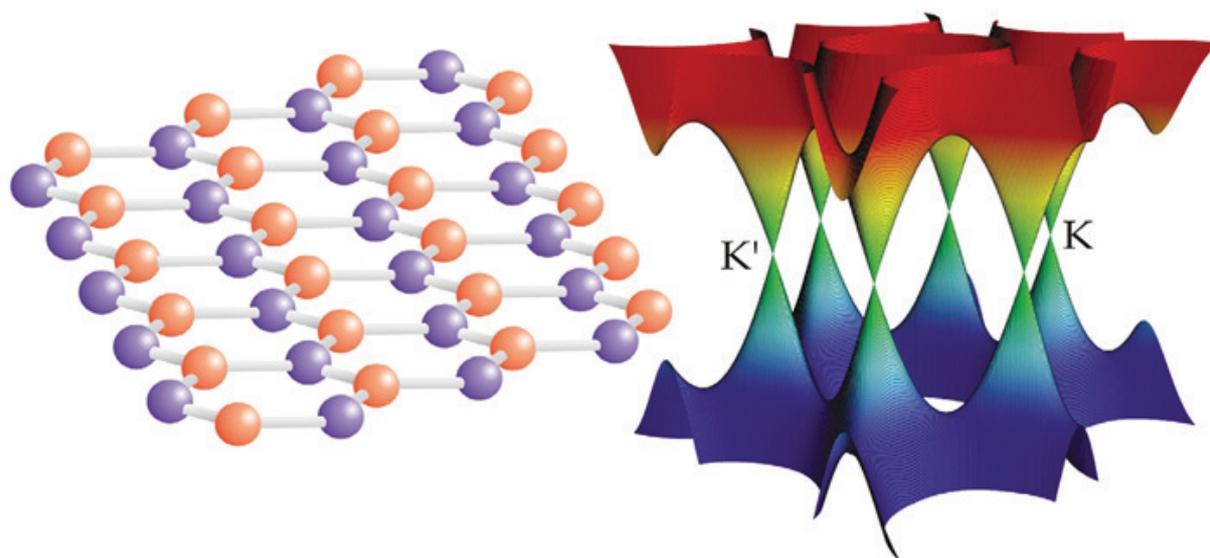


Abbildung 1.2: Gittermodell des Graphens(a) und Bandstruktur(b). [40]

Das Valenz- und das Leitungsband treffen sich in zwei Punkten der Brillouinzone, bei K und K' (Abbildung 1.2b). In der Nähe dieser beiden Punkte ist die Elektronenenergie linear abhängig vom Wellenvektor. Dies entspricht einem Dirac-Spektrum für masselose Fermionen. Somit verhalten sich die Elektronen im Graphen wie relativistische Teilchen und damit nicht wie in Metallen oder Halbleitern, wo das Energiespektrum einer Parabelform entspricht. [40] Diese Annahme wurde 2005 durch den Nachweis des Quanten-Hall-Effektes untermauert. [41] Mittels Quanten-Hall-Messungen kann zwischen Monolagen- und Multilagen-Graphen unterschieden werden. Daher werden diese Untersuchungen momentan häufig zur Kalibrierung der Anzahl an Atomlagen bei der Graphensynthese verwendet. Der Quanten-Hall-Effekt beschreibt ein Transportphänomen, welches in zweidimensionalen

Elektronengasen bei tiefen Temperaturen auftritt. [42] Bei Graphen zeigt sich dieser Effekt jedoch bereits bei Raumtemperatur. [43] Darüber hinaus besitzen Elektronen im Graphen eine ausserordentlich hohe Mobilität. So können in guten Präparaten Mobilitäten μ von etwa $20000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und mittlere freie Weglängen von einigen hundert Nanometern erreicht werden. Diese Werte verändern sich kaum bei Temperaturänderungen. [1, 8] Vielmehr limitiert die Streuung an Defekten die Mobilität. Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften stellt Graphen einen vielversprechenden Kandidaten für neue elektronische Bauteile dar. [39]

1.2 Graphen auf Metalloberflächen

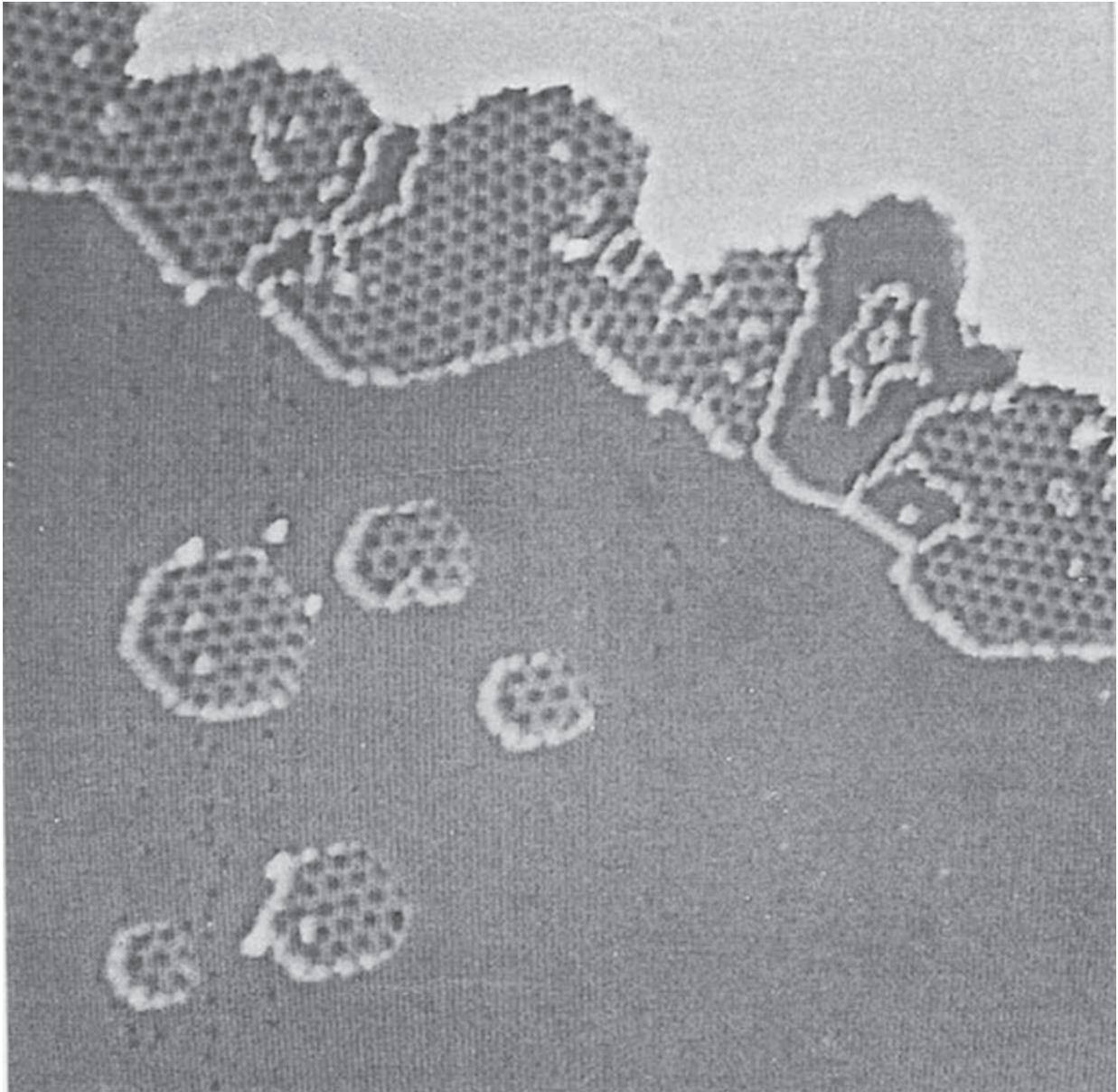


Abbildung 1.3: STM-Bild von hexagonalen Grapheninseln auf Pt(111) Bildgrösse: $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$. [44]

Graphen ist in adsorbierter Form auf Metallen schon lange bekannt. So wurde graphitischer Kohlenstoff auf verschiedenen Metallen wie Co(0001) [45], Ir(111) [46], Ni(111) [47–49], Ni(100) [50], Pd(111) [45], Pd(100) [45], Pt(111) [51–55], Pt(100) [51, 52, 56, 57], Pt(110)

[51, 52], Ru(0001) [58], Rh(111) [59] sowie Rh(100) [59] seit den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts hinreichend mittels LEED und AES untersucht. 1992 gelang erstmals die Untersuchung dieser Kohlenstoff-Monolagen durch Rastertunnelmikroskopie auf einem Pt(111)-Einkristall. [44] Dazu wurde der Kristall bei 160 K mit Ethylen dosiert und anschliessend geheizt. Die resultierenden Strukturen sind in Abbildung 1.3 gezeigt. Das Kohlenstoffgitter bildet hier eine Moiré-Struktur, bei der neun Hexagons des Kohlenstoffs entlang der $\langle 1010 \rangle$ -Richtung mit acht Platinatomen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtung zusammentreffen.

Der reziproke Gittervektor des Moirés \vec{k}_m entspricht der Differenz der reziproken Gittervektoren des Metallgitters \vec{k}_1 und des Kohlenstoffgitters \vec{k}_2 :

$$\vec{k}_m = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \quad (1.1)$$

Moiré-Strukturen werden also immer dann ausgebildet, wenn die Gitterkonstanten des Metalls und des Kohlenstoffs unterschiedlich sind. So wurden Moiré-Strukturen auch für Graphen auf Ru(0001) [27], Pd(111) [60] und Ir(111) [61] beobachtet. Eine Übersicht der Strukturen wird in Abbildung 1.4 gezeigt.

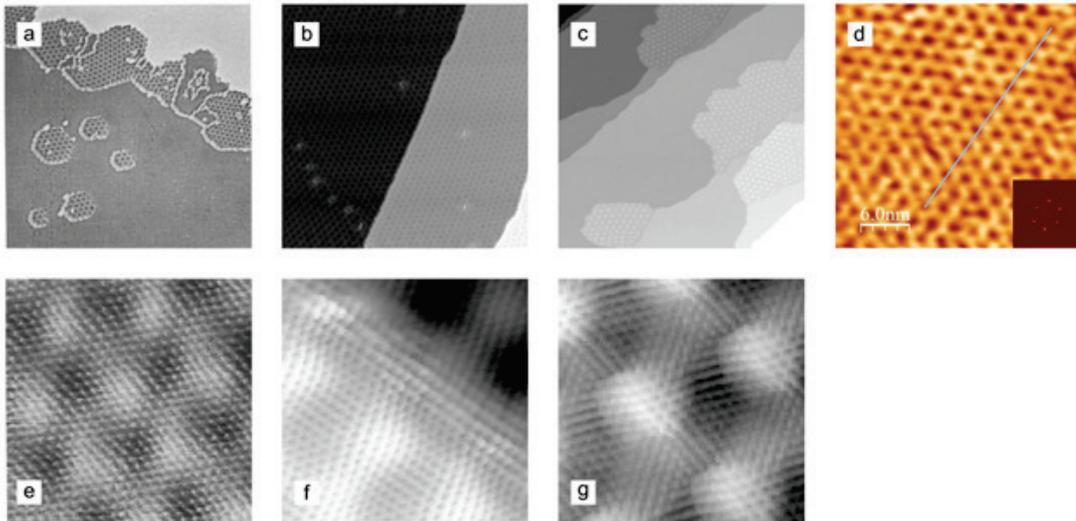


Abbildung 1.4: STM-Bilder von Graphen auf verschiedenen Übergangsmetallen. (a) Pt(111) [44] (b) Ir(111) [62] (c) Ru(0001) [27] (d) [60] sowie atomar aufgelöste Bilder für (e) Pt(111) [44] (f) Ir(111) [62] (g) Ru(0001)

Für das Wachstum des Graphens auf Metallen stehen verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Der einfachste Syntheseweg ist die Segregation des im Volumen gelösten Kohlenstoffs an die Oberfläche bei hinreichend hohen Temperaturen. [27, 63] Alternativ können Kohlenwasserstoffe bei Raumtemperatur auf der Oberfläche adsorbiert werden. Anschliessend erfolgt die Zersetzung des Adsorbates durch Heizen des Kristalls und die Ausbildung des Graphens. [28, 44, 64] Die dritte Möglichkeit ist die direkte Zersetzung von Kohlenwasserstoffen auf der heissen Kristalloberfläche. [28, 65–67] Jeder der drei Synthesewege erfordert sehr hohe Temperaturen, die jedoch bei der Verwendung von Einkristallen problemlos möglich sind. Bei der Verwendung von schichtartigen Metallfilmen auf Substraten kann es jedoch dazu führen, dass bei diesen Temperaturen Segregation von anderen Materialien in den Metallfilm auftritt. So bildet beispielsweise Silicium, welches häufig als Träger für Metallfilme eingesetzt wird [68], mit nahezu allen Elementen Silicide.

Grundsätzlich wird bei Graphen auf Metalloberflächen zwischen zwei Situationen unterschieden. Zum einen existieren Systeme, bei denen das Graphen mit dem Metall stark interagiert. Bei diesen Systemen ist der Metall-Graphen-Abstand relativ gering (ca. 2 Å). Stark interagierende Systeme sind beispielsweise Graphen auf Ni, Ru(0001), Rh(111), Pd(111), oder Co(0001). Auf der anderen Seite existieren auch Systeme, bei denen die Interaktion deutlich geringer ausfällt, wodurch der Abstand zwischen Graphen und Metalloberfläche auf 3-4 Å ansteigt. Zu diesen Systemen gehören Graphen auf Ir [69], Pt, und Cu [29]. Die Stärke der Interaktion hat auch Einfluss auf die Korrugation des Moirés. So ist im Falle des Graphens auf Iridium die scheinbare Korrugation des Graphens stark abhängig von den Tunnelparametern, wie Abbildung 1.5 zeigt. Hier kommt es zu einer Kontrastinversion durch Änderung der Tunnelspannung, was ein starkes Indiz dafür ist, dass der abgebildete Höhenunterschied nur aufgrund unterschiedlicher Zustandsdichten zustande kommt und nicht durch die Topographie bestimmt wird. DFT-Rechnungen ergaben für dieses System lediglich eine Korrugation von 0,27 Å. [61]

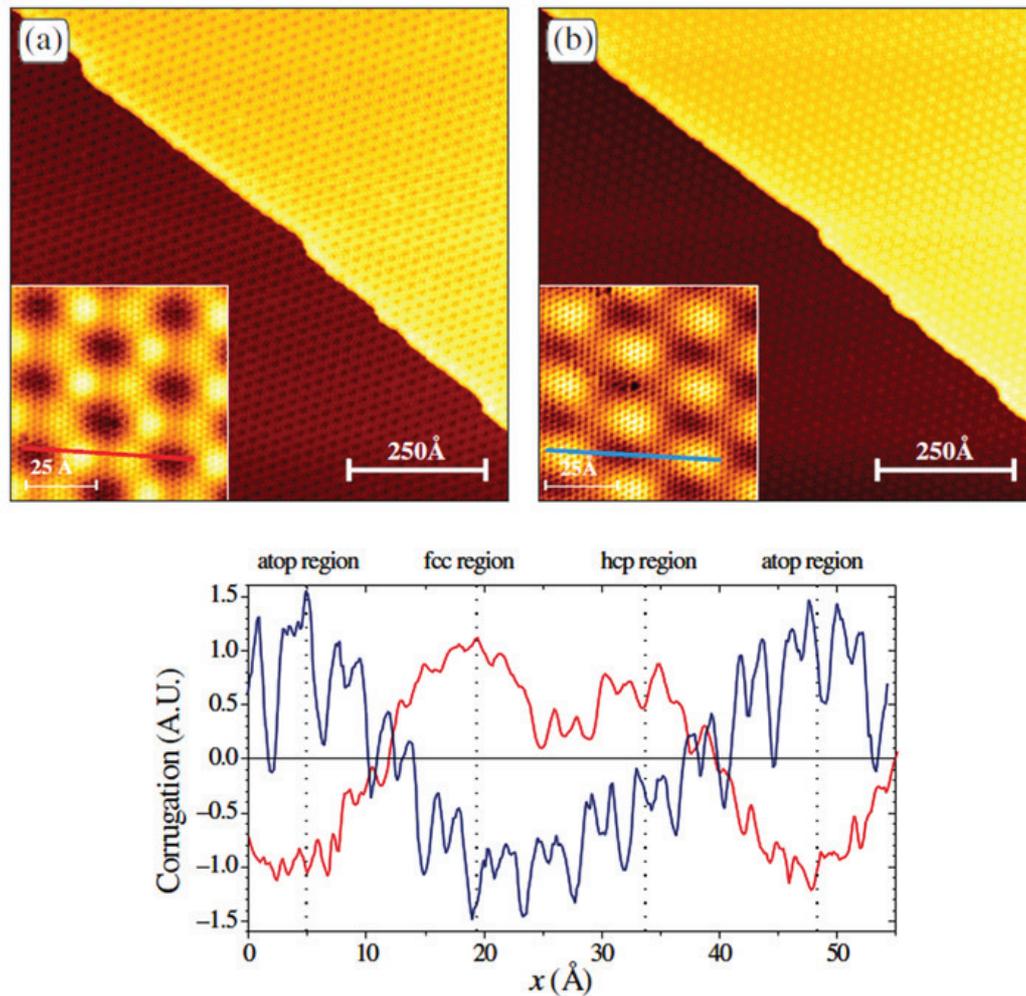


Abbildung 1.5: STM-Bilder und Linescans der scheinbaren Korrugation des Graphens auf Ir(111). Durch Ändern der Tunnelspannung von 0,32 V(a) auf 1,5 V(b) invertiert der Kontrast des Moirés. [70]

Auch im Falle des Rutheniums wurde die Höhe der Korrugation lange diskutiert. Hier wurden scheinbare Korrugationshöhen gemessen, die zwischen $0,2 \text{ \AA}$ [71] und 1 \AA [27] schwankten. Da auch in diesem Fall die scheinbare Höhe stark von den Tunnelparametern abhing, war lange Zeit ungeklärt, wie hoch die tatsächliche Korrugation ist. Daher wurde versucht, die Höhe der Korrugation mit (LEED)-IV Analyse zu ermitteln und mit DFT zu berechnen. Diese Rechnungen ergaben eine Korrugation von $1,5 \text{ \AA}$ und stimmten mit den Rechnungen der (LEED)-IV Analyse nahezu überein. [72] Allerdings beschränkt sich die Korrugation nicht nur auf die oberste Kohlenstofflage. Das System tritt so stark in Wechselwirkung, dass auch das Ruthenium beeinflusst wird; die Korrugation setzt sich bis in das Metall fort, wie Abbildung 1.6 zeigt. Hier ist im oberen Teil der Abbildung die Kor-

rugation in $\sqrt{3}$ -Richtung der Einheitszelle dargestellt. Dabei ist deutlich die Korrugation des Metalls erkennbar. Diese setzt sich bis in die dritte Atomlage fort. Im mittleren Teil der Abbildung sieht man die Verteilung der high- und low-Bereiche innerhalb der Einheitszelle. Die Höhe der Korrugation wird anhand der Farbskala verdeutlicht. Hierbei wird die Korrugation für die Ergebnisse der LEED-Strukturanalyse und der DFT-Rechnungen vergleichend dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung wird ein dreidimensionales Modell der Graphen-Einheitszelle gezeigt.

Abbildung 1.7 zeigt ein LEED-Bild von Graphen auf Ru(0001). [27] Die Satelliten um die Grundgitter-Spots beschreiben eine hexagonale Struktur mit einer Periodizität von etwa 11,6 Ruthenium-Gitterkonstanten, was einer Gitterkonstanten von etwa 30 Å entspricht. Dies stimmt mit den in Abbildung 1.4g gemessenen Periodizitäten überein. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten existieren innerhalb der Einheitszelle drei verschiedene Situationen: Stellen, an denen die Kohlenstoffatome über fcc und hcp-Plätzen sitzen und das Zentrum des Sechserings sich direkt über einem Rutheniumatom befindet, Stellen, an denen die Kohlenstoffatome über hcp-Plätzen und über Rutheniumatomen sitzen (hcp/top) und das Zentrum des Kohlenstoff-Sechserings sich über einem fcc-Platz befindet und Stellen, an denen es über einem hcp-Platz sitzt, während die Kohlenstoffatome über fcc-Plätzen und über Rutheniumatomen positioniert sind (fcc/top). Die drei Situationen werden in Abbildung 1.8 gezeigt. Diese unterschiedliche Positionierung führt dazu, dass diese Regionen auch im STM-Bild unterscheidbar sind. So wird an den fcc/hcp-Plätzen jedes Kohlenstoffatom abgebildet, an den anderen Plätzen nur jedes zweite Kohlenstoffatom, nämlich nur die A oder B Gitteratome. [27]

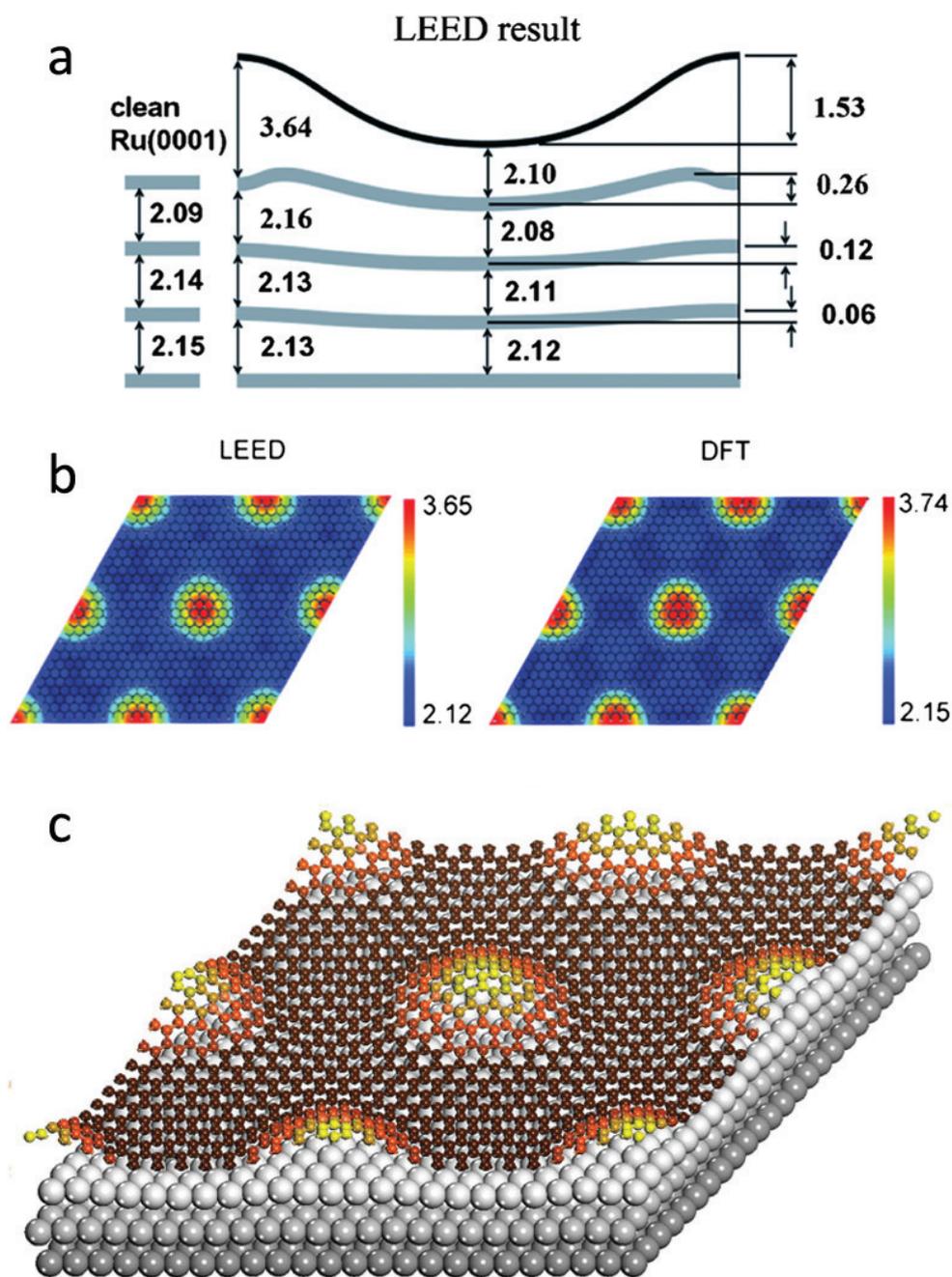


Abbildung 1.6: Korrugationen, die mit DFT und LEED ermittelt wurden. (a) Vertikale Abstände an den Maxima und Minima aus der (LEED)-IV Analyse. Die lateralen Verschiebungen wurden nicht beachtet. (b) Korrugation der Graphenlage. (c) Dreidimensionales Modell des Graphens auf Ru(0001). Alle Zahlenwerte sind in Å angegeben. [72]

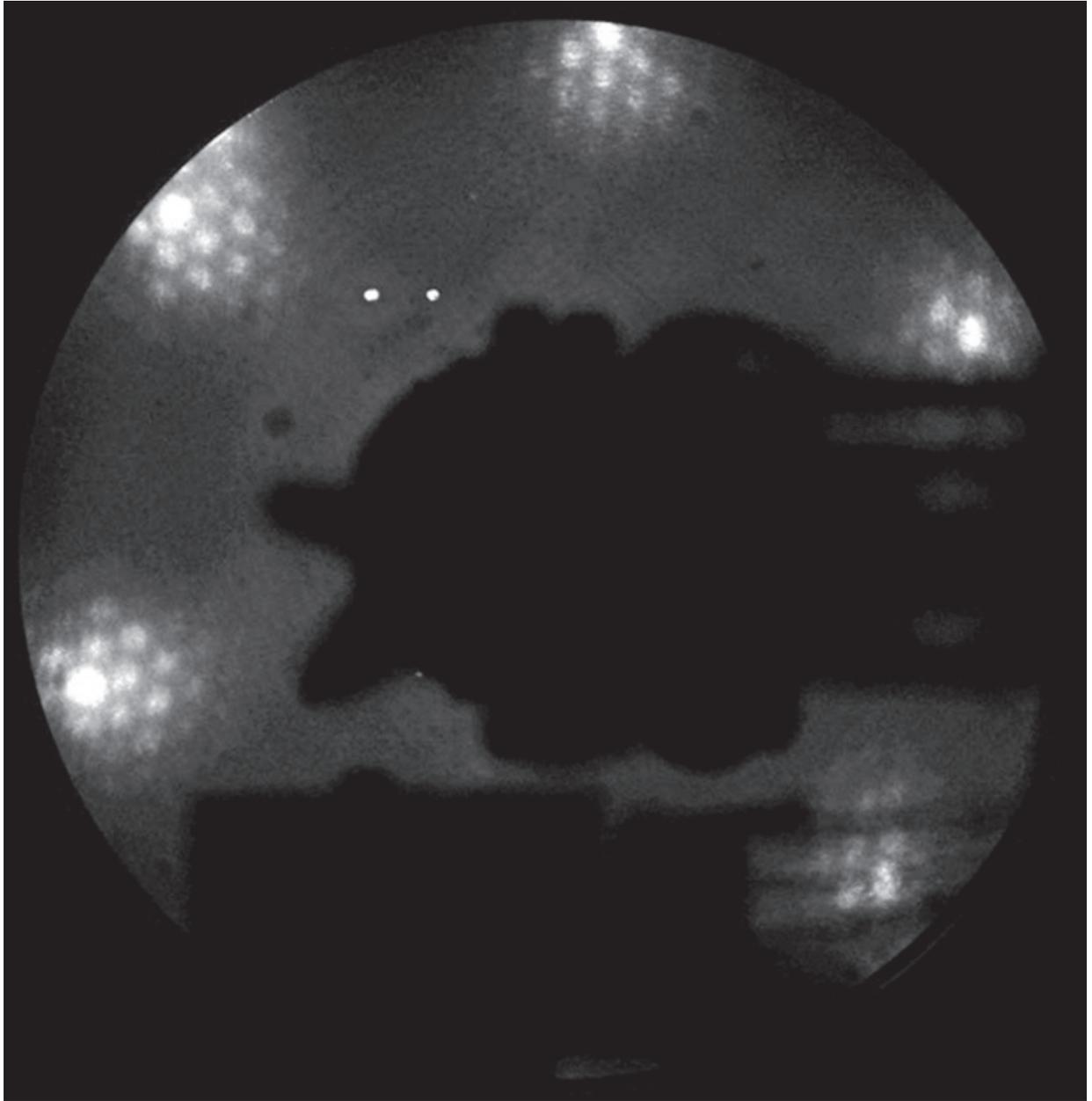


Abbildung 1.7: LEED-Bild von Graphen auf Ru(0001). Die Satelliten um die Grundgitterspots werden durch das Graphen verursacht. [27]

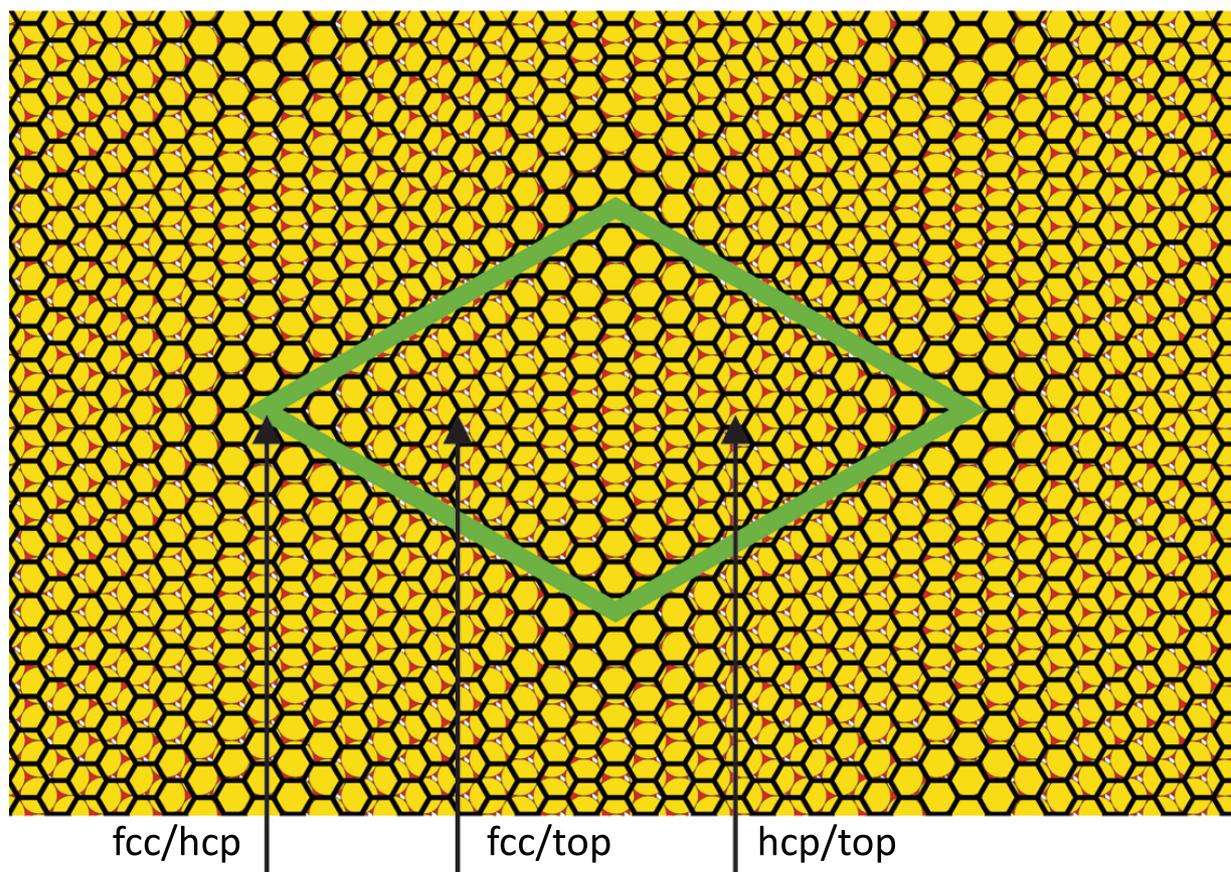


Abbildung 1.8: Modell des Graphengitters auf Ru(0001). Die Moiré-Einheitszelle ist grün markiert. An den Ecken der Einheitszelle befinden sich die C-Atome auf fcc/hcp-Positionen, im Zentrum der linken Halbzelle auf fcc/top-Positionen, im Zentrum der rechten Halbzelle auf hcp/top-Positionen.

Aufgrund der AB-Stapelfolge des Rutheniums tauschen die fcc- und hcp-Plätze ihre Position innerhalb der Einheitszelle bei absteigenden Terrassen. Somit kann jeder Terrasse eine bestimmte Orientierung der Grapheneinheitszelle zugeordnet werden und mögliche Unterschiede des Wachstums über die Stufenkante sind daher leicht erkennbar, wie Abbildung 1.9 zeigt. Hier wurde nicht die Position der Gitteratome angegeben, sondern die Position der Zentren der Kohlenstoff-Sechseringe. Somit wird aus einem hcp/top-Platz in dieser Abbildung ein fcc-Platz und ein fcc/top-Platz wird zu einem hcp-Platz.

Es zeigt sich, dass die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des Graphens auf Metalloberflächen bereits intensiv untersucht wurden. Die Prozesse, welche das Wachstum dieser Graphenfilme beeinflussen, sind hingegen weitestgehend ungeklärt. Eine Ursache hierfür sind die hohen Temperaturen, bei denen Graphen wächst. So zeigten LEEM-

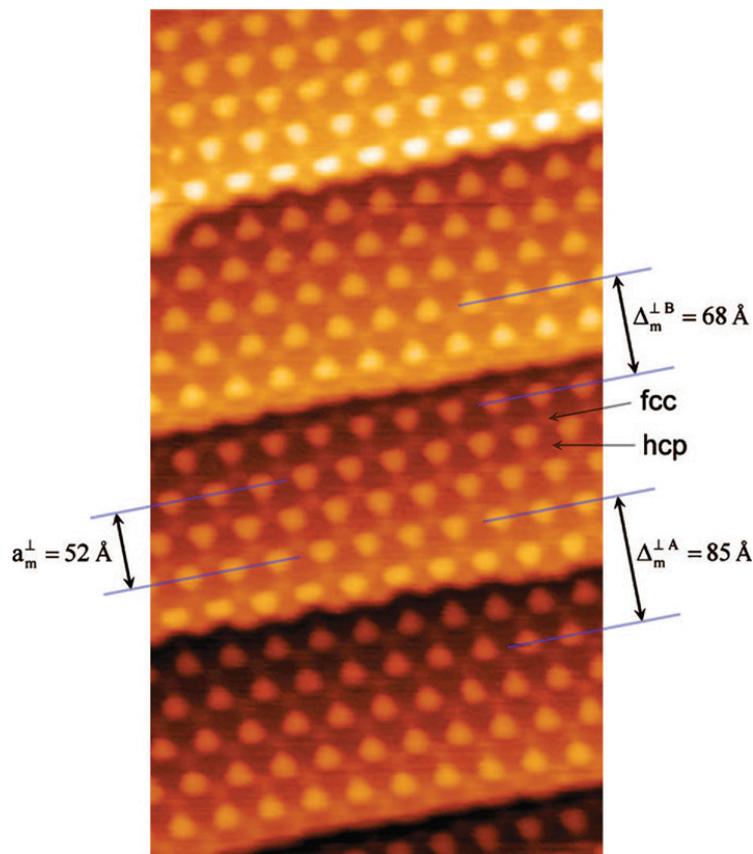


Abbildung 1.9: STM-Bild einer graphenbedeckten Ru(0001)-Oberfläche. [73] Deutlich erkennbar ist der wechselnde Kontrast der Minima mit alternierenden Rutheniumterrassen. Die Abstände der Moiré-Maxima über die Stufenkante hinweg sind für verschiedene Stufenkanten unterschiedlich. In [73] wurde eine Nomenklatur gewählt, die sich auf die Position der Zentren der Kohlenstoff-Sechseringe bezieht. fcc bedeutet also hcp/top, hcp bedeutet fcc/top in der hier gewählten Nomenklatur, die sich auf die Position der Kohlenstoffatome bezieht.

Experimente, dass Graphen auf Ruthenium bei Temperaturen zwischen 380 und 850°C nachgewiesen werden kann. [63, 66] In diesen Experimenten konnten jedoch nicht Prozesse an Stufenkanten oder an den Inselrändern beobachtet werden. Grund hierfür ist die im Vergleich zur Rastertunnelmikroskopie geringere Auflösung des LEEMs. Die Beobachtung des Wachstums war mittels STM bisher nur ex-situ möglich, da bislang kein STM benutzt wurde, welches bei sehr hohen Temperaturen arbeiten kann. Vor allem wegen der - auf einer Ångström-skala - hohen thermischen Drift gelten STM-Experimente bei den extremen Temperaturen des Graphenwachstums als äusserst schwierig. So wurde bisher Graphen gewachsen, anschliessend erfolgte die Abkühlung der Probe auf Temperaturen, die für die

verwendeten Rastertunnelmikroskope unkritisch sind. Erst danach wurde die Probe mittels STM charakterisiert. Ein direktes Beobachten der Wachstumsprozesse war so bisher nicht möglich.

Durch eine Neuentwicklung der Firma *Specs* ist es nun erstmals möglich, das Graphenwachstum in-situ zu beobachten. Dieses Rastertunnelmikroskop ist so konzipiert, dass Messungen auch bei Temperaturen bis 1000°C möglich sind. Somit kann das Wachstum des Graphens über den gesamten Temperaturbereich von 380 bis 850°C beobachtet werden. Aufgrund der hohen Auflösung lassen sich so Prozesse an Stufenkanten und Inselrändern untersuchen, und es bietet sich die Möglichkeit, das Wachstum von Graphen auf Ruthenium im Anschluss zu beschreiben.

2 Experimenteller Teil

2.1 Apparativer Aufbau und Durchführung

2.1.1 Versuchsaufbau

Die Experimente zur Untersuchung des Graphenwachstums auf Ru(0001) wurden in zwei verschiedenen Ultrahochvakuumkammern durchgeführt.

Sämtliche Hochtemperaturmessungen wurden in einer Kammer bei der Firma *Specs* in Berlin durchgeführt. Hier wurde mit dem SPECS STM 150 Aarhus HT ein neuartiges STM entwickelt, welches es erlaubt, nahezu driftfrei Messungen auch bei Temperaturen bis 1000°C durchzuführen. Um dies zu zeigen, wurde von *Specs* ein System gesucht, bei dem der Hochtemperaturmodus essentiell ist. Das Graphenwachstum auf Ru(0001) erweist sich aufgrund der einfachen Präparation als geeigneter Kandidat für diese Untersuchungen. Ein Schema dieses STMs ist in Abbildung 2.1 gezeigt. [74]

Eines der Hauptprobleme bei Hochtemperaturmessungen stellt die thermische Drift dar. So führen alle zeitlich veränderlichen Wärmeflüsse zu -auf der Ångström-Skala des STMs- extremen Bewegungen. Darüber hinaus führen die hohen Temperaturen auch zu Problemen bei den zum STM-Aufbau eingesetzten Materialien. Es kann dazu führen, dass das eingesetzte Lot zum Kontaktieren der Piezokeramiken schmilzt und sich dadurch elektrische Kontakte lösen. Viel gravierender sind jedoch die Probleme, die mit den eingesetzten Piezos auftreten können. So verlieren Piezokeramiken ihre Polarisation, wenn diese über ihre Curietemperatur erhitzt werden; ein Vorgang, welcher nicht reversibel ist.

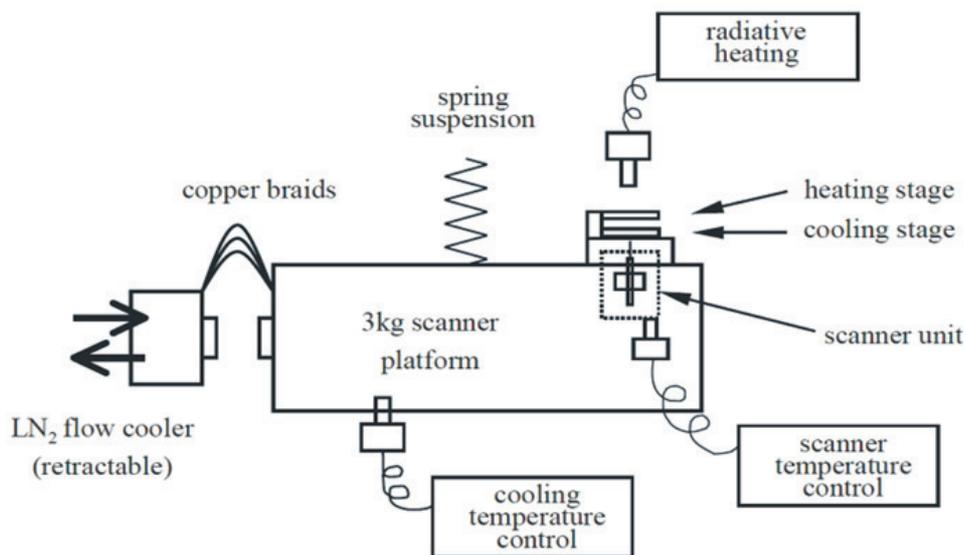


Abbildung 2.1: *STM 150 Aarhus HT* von *Specs*. [74]

Beim Aufbau dieses neuartigen STMs wurden all diese Probleme berücksichtigt. Die Probe wird zwischen der *heating stage* und der *cooling stage* kopfüber platziert. Sie ist in einem Probenhalter montiert und wird rückseitig durch eine spinnenförmige Klammer gehalten, die die thermische Ausdehnung der Probe ermöglicht. Die Probe wird von der Rückseite durch ein Filament geheizt. Ein Schild vor den Piezokeramiken verhindert hierbei, dass diese sich zu stark erwärmen. Gleichzeitig wird die *scanner unit* auf etwa 50°C erwärmt. Die Temperatur der *scanner unit* wird durch die *scanner temperature control* überwacht und stabil bei 50°C gehalten. Durch die Verbindung der *scanner unit* zu einem massiven, 3 kg schweren Kupferblock, welcher als Wärmereservoir dient, wird während der Experimente ein konstanter Wärmefluss von der Probe über die *scanner unit* zum Kupferblock erzielt. Sollte sich die *scanner unit* während der Experimente zu stark erhitzen, besteht die Möglichkeit, den Kupferblock mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Durch diesen komplexen Aufbau können Driftraten von wenigen nm/s bei einer Proben temperatur von 1000°C erzielt werden. Die verschiedenen Wärmeflüsse werden in Abbildung 2.2 dargestellt. [74] Um Vibrationen des STMs während der Experimente zu vermeiden, kann der Kupferblock aus seiner Verankerung gelöst werden. Somit ist das gesamte STM frei aufgehängt und hat keine Verbindung zu nicht schwingungsentkoppelten Teilen der Kammer.

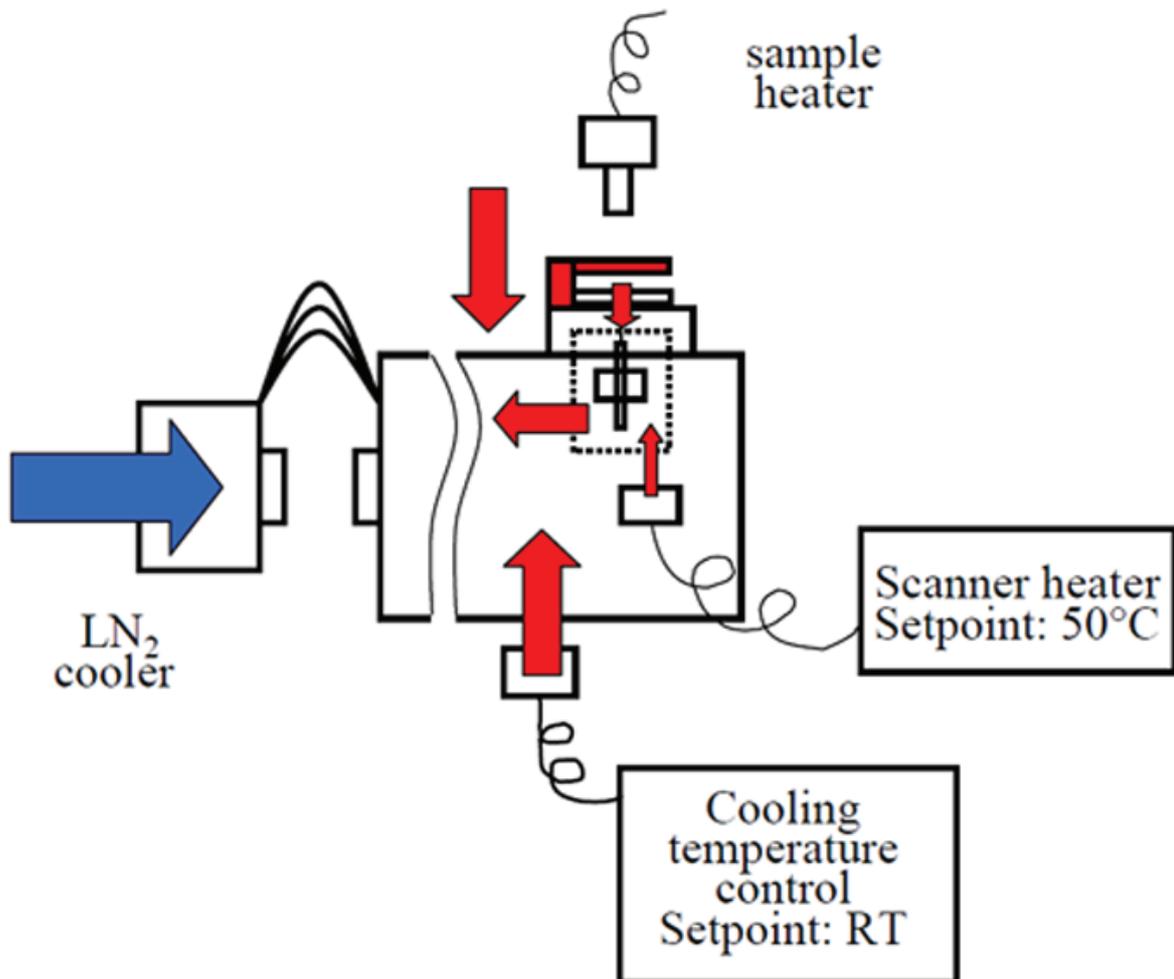


Abbildung 2.2: Wärmeflüsse im *STM 150 Aarhus HT* von *Specs*. [74]

Zur Präparation kann die Probe in einen Manipulator transferiert werden. Die Kammer verfügt über verschiedene Gaseinlässe, um die Probe zu oxidieren (O_2) oder reduzieren (H_2). Um die dabei nötigen Proben temperaturen zu erreichen, steht eine Elektronenstossheizung zur Verfügung. Ausserdem kann die Probe über eine kommerzielle *sputter-gun* mit Ar^+ -Ionen beschossen werden. Da an die Probe keine Thermolemente angebracht waren, erfolgte keine direkte Temperaturmessung. Um dennoch Aussagen über die Proben temperaturen treffen zu können, wurden im Vorfeld mehrere Proben in die Kammer eingebracht, an denen Thermolemente angebracht waren. So wurde die Temperatur eines Silicium-Einkristalls und zweier Edelstahlproben in Abhängigkeit vom Emissionsstrom ermittelt. Die Edelstahlproben hatten unterschiedliche Grössen. Eine der Proben war kleiner als der für die Wachstumsexperimente eingesetzte Ru(0001)-Einkristalls, die zweite Edelstahlprobe war grösser

als der Rutheniumkristall. Der Mittelwert der gemessenen Temperaturen wurde anhand des eingestellten Emissionsstroms als Proben temperatur des Rutheniumkristalls während der Wachstumsexperimente angenommen.

Die zweite Ultrahochvakuumkammer befindet sich im Arbeitskreis Winterlin und verfügt über einen Basisdruck von $1 \cdot 10^{-10}$ Torr, welcher mittels eines Bayard-Alpert Ionisationsmanometers der Firma *Varian* gemessen wurde. Zur Erzeugung des Ultrahochvakuums standen eine Turbomolekularpumpe, eine Ionen-Zerstäuberpumpe und eine Titan-Sublimationspumpe zur Verfügung. Das für die Turbomolekularpumpe notwendige Hochvakuum wird durch eine Ölpumpe erzeugt.

Zur Probenpräparation können über Leak-Ventile verschiedene Gase wie Ar (Reinheit 99,999 Vol%), O₂ (Reinheit 99,998 Vol%), H₂ (Reinheit 99,999 Vol%), D₂ (Reinheit 99,7 Vol%), C₂H₄ (Reinheit 99,8 Vol%) und CO (Reinheit 99,97 Vol%) in die UHV-Kammer eingeleitet werden. Über ein Quadrupol-Massenspektrometer kann die Zusammensetzung des Gases in der Kammer bestimmt werden.

Die Probenheizung erfolgt im Manipulator und im STM über ein Wolframfilament, welches direkt unterhalb der Probe angebracht ist. Hiermit können Temperaturen bis 900°C erreicht werden. Um während der Präparation die Probe im Manipulator auf Temperaturen >1000°C zu heizen, steht hier eine Elektronenstossheizung zur Verfügung. Hierbei werden Spannungen bis etwa 600 V angelegt. Die Temperaturmessung erfolgt über Typ-K-Thermoelemente (Legierungen Ni90/Cr10 sowie Ni95(Al+Mn+Si)5), welche direkt am Kristall angebracht sind. Zusätzlich kann die Proben temperatur während der Präparation über ein IR-Pyrometer der Firma *Impac* bestimmt werden. Dieses wurde auf einen Emissionsgrad ε von 22,4 % eingestellt; die Abweichung der beiden Messungen zueinander betrug <10°C.

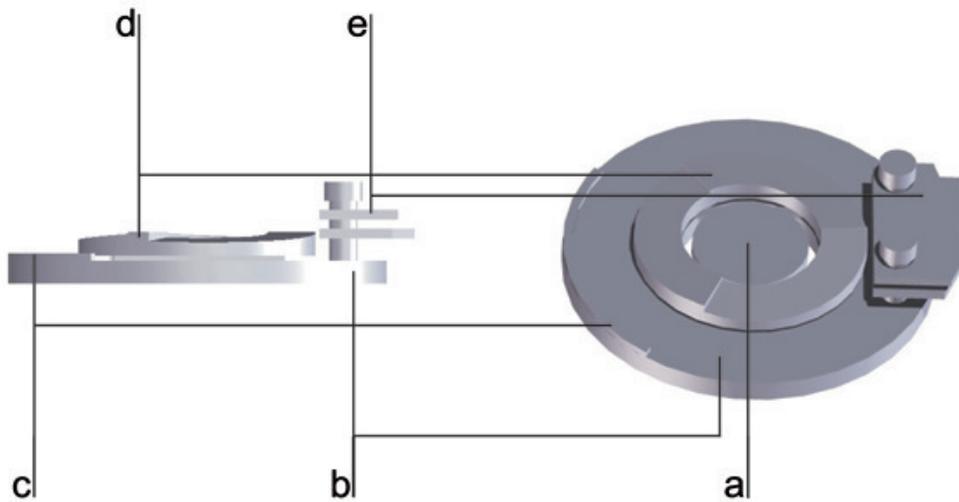


Abbildung 2.3: CAD-Modell des Probenhalters mit Kristall (a), Teller (b), Krempe (c), Rampe (d) und Thermoelementplättchen (e).

Der Probenhalter aus Abbildung 2.3 ist für die Aufnahme im Manipulator und im STM konzipiert. Die Temperaturmessung muss in beiden Fällen gewährleistet sein. Hierzu werden die auf den Kristall gepunkteten Thermoelementdrähte (Durchmesser 0,125 mm) zu Plättchen geführt, welche ebenfalls aus Typ-K-Thermoelementmaterial sind. Diese Plättchen stellen den Kontakt zu speziellen Bügeln her, welche sowohl im Manipulator als auch im STM angebracht sind. Der Kristall verfügt seitlich über zwei Schlitzlöcher, durch die Tantal-Laschen mit geeignetem Durchmesser geführt werden. Diese Laschen werden so auf den Probenteller punktgeschweisst, dass der Kristall dazwischen straff eingespannt ist, um ein Schwingen im STM zu verhindern. Über diese Laschen wird die Rampe für die Spitzenannäherung angebracht und mittels Beilagscheiben auf den nötigen Abstand zum Probenteller gehalten. Die Übergabe der Probe zwischen STM und Manipulator erfolgt über einen *wobble-stick*. Hierfür ist auf dem Probenhalter eine Krempe angebracht, die das Greifen mit dem *wobble-stick* erleichtert.

Die Reinigung der Probe erfolgt über eine *sputter gun*. Hierbei werden Ar^+ -Ionen mit einer Spannung von 1500 V beschleunigt und auf die Probe geschossen.

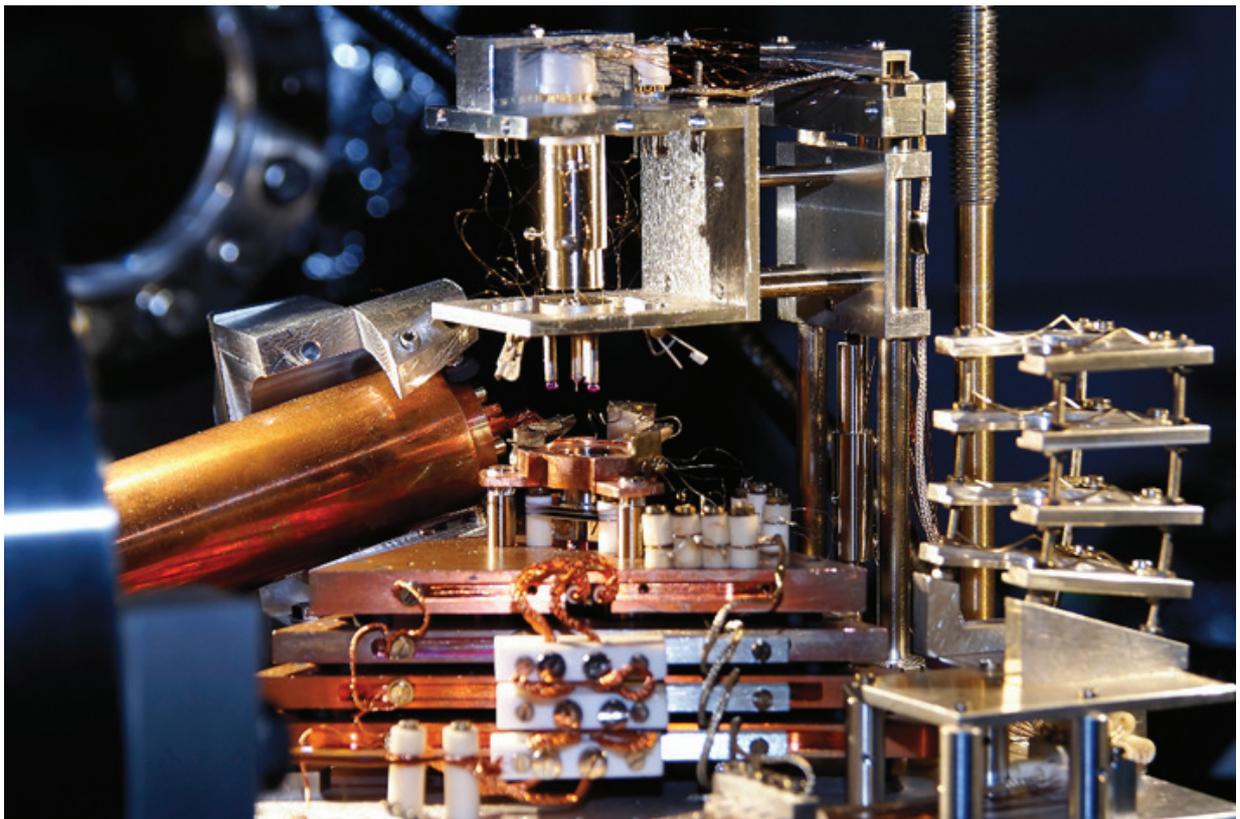


Abbildung 2.4: VTSTM: Dargestellt ist das Kupferrohr der Heliumkühlung, das STM-Rack bestehend aus 4 Kupferplatten, welche zur Schwingungsdämpfung mit Vitonschlaufen voneinander getrennt sind, der Kupferblock zur Probenaufnahme, der Beetle-Type-STM-Kopf sowie ein Vorratsrack für weitere Proben.

In dieser Kammer befindet sich ein im AK Wintterlin entwickeltes und selbstgebautes *beetle-type*-STM. [75] Der Aufbau des Mikroskops ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Dieses Mikroskop wird im *constant-current*-Modus betrieben und stellt eine Weiterentwicklung bereits beschriebener STM-Typen dar. [76, 77] Charakteristisch ist für dieses STM der Aufbau aus einem Dreibein von Piezos, an deren Enden sich Rubinkugeln befinden. In der Mitte sitzt ein weiterer Piezo, welcher einen geätzten 0,25 mm dicken Wolframdraht als Tunnelspitze enthält. Zur Grobannäherung der Spitze wird das Dreibein auf der in Abbildung 2.3 erkennbaren Rampe abgesetzt. Konstruktionsbedingt führt eine Drehbewegung der Piezos um die Spitze zu einer Annäherung dieser an die Probe. Dazu wird eine asymmetrische Sägezahnspannung an die Piezoelemente angelegt. Auf der steilen Flanke des Sägezahns gleiten die Rubinkugeln ein kleines Stück über die Rampenfläche, auf der flacheren Flanke bleiben die Rubinkugeln am selben Ort. Durch diese Asymmetrie bewegt sich der Messkopf in einer vorgegebenen Richtung auf der Rampe. Dieser Vorgang wird solange durchgeführt, bis ein Tunnelkontakt festgestellt wird. Die Rasterbewegung während der Bildaufnahme und das Nachregeln des Spitze-Probe-Abstands erfolgt ausschliesslich über den mittleren Piezo. Um eine neue Position auf der Probe anzufahren, wird zunächst die Spitze soweit zurückgefahren, bis kein Tunnelkontakt mehr besteht. Anschliessend erfolgt die Positionsänderung durch eine Bewegung der drei äusseren Piezos in x- oder y-Richtung. Zur Steuerung des STMs und zur Datenaufnahme steht ein im AK Wintterlin geschriebenes JAVA-Programm zur Verfügung. Die Auswertung erfolgt über ein Tool, welches von Prof. Günther in IGOR von *wavemetrics* geschrieben wurde.

Um das STM gegen Schwingungen aus der Umgebung zu entkoppeln, wurde es auf einen Block aus 4 Kupferplatten gelagert, die untereinander über Vitonschlaufen verbunden sind. Darüber hinaus wird die gesamte UHV-Kammer für Messungen über pneumatische Beine schwingungs isoliert. Vor Beginn der Tunnelexperimente werden zusätzlich alle Turbomolekular- und Ölpumpen heruntergefahren.

Die Ultrahochvakuumkammer verfügt weiterhin über ein Auger-Elektronen-Spektrometer (AES) und eine Apparatur zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zur oberflächensensitiven Analyse während der Probenpräparation. Beide Apparaturen stammen von *Varian* und werden über ein gemeinsames Rack bedient. Die Ableitung der Auger-Spektren erfolgt über einen Lock-In-Verstärker von *ithaco*. Die Messdaten werden anschliessend über einen Analog-Digital-Wandler (ADC) in einen Computer eingespeist und aufgezeichnet. Die Auswertung erfolgt über ein IGOR-Tool von Patrick Zeller.

2.1.2 Umbauten der Kammer

Über der *sputter gun* wurde ein selbstgebauter thermischer Goldverdampfer angebracht, welcher es ermöglicht, Gold auf der im STM auf etwa 40 K abgekühlten Probe zu dosieren. Um dies zu erreichen, wurde ein CF150-Blindflansch wie in Abbildung 2.5 umgebaut. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Winkel des oberen CF35-Flansches so gewählt wurde, dass der Verdampfer auf die Probenposition im STM schaut. Gleichzeitig muss die Probe auch durch ein weiteres Fenster beobachtbar bleiben, um mittels Stereolupe die Position der Piezoeinchen des STM zu kontrollieren. Darüber hinaus sollte auch die Möglichkeit bestehen, die Probe mittels Schwanenhalslampe zu beleuchten. Das komplette Setup ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Nach diesem Umbau war bauartbedingt eine Betrachtung des LEED-Schirms nicht mehr möglich.

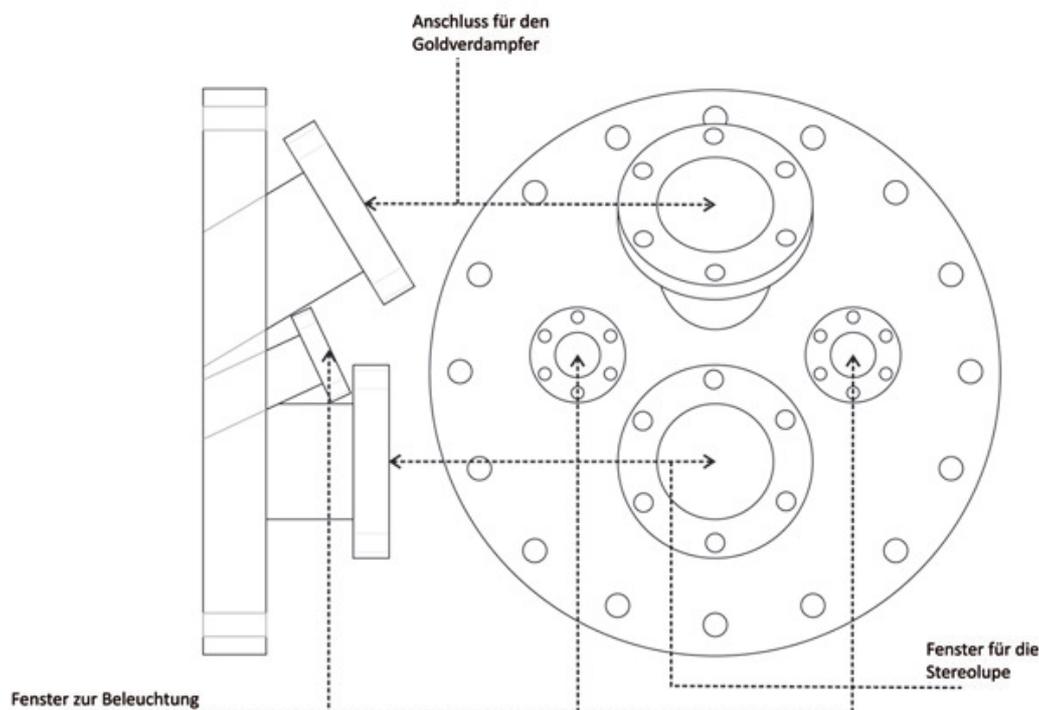


Abbildung 2.5: Schemazeichnung des Flansches für den Goldverdampfer.

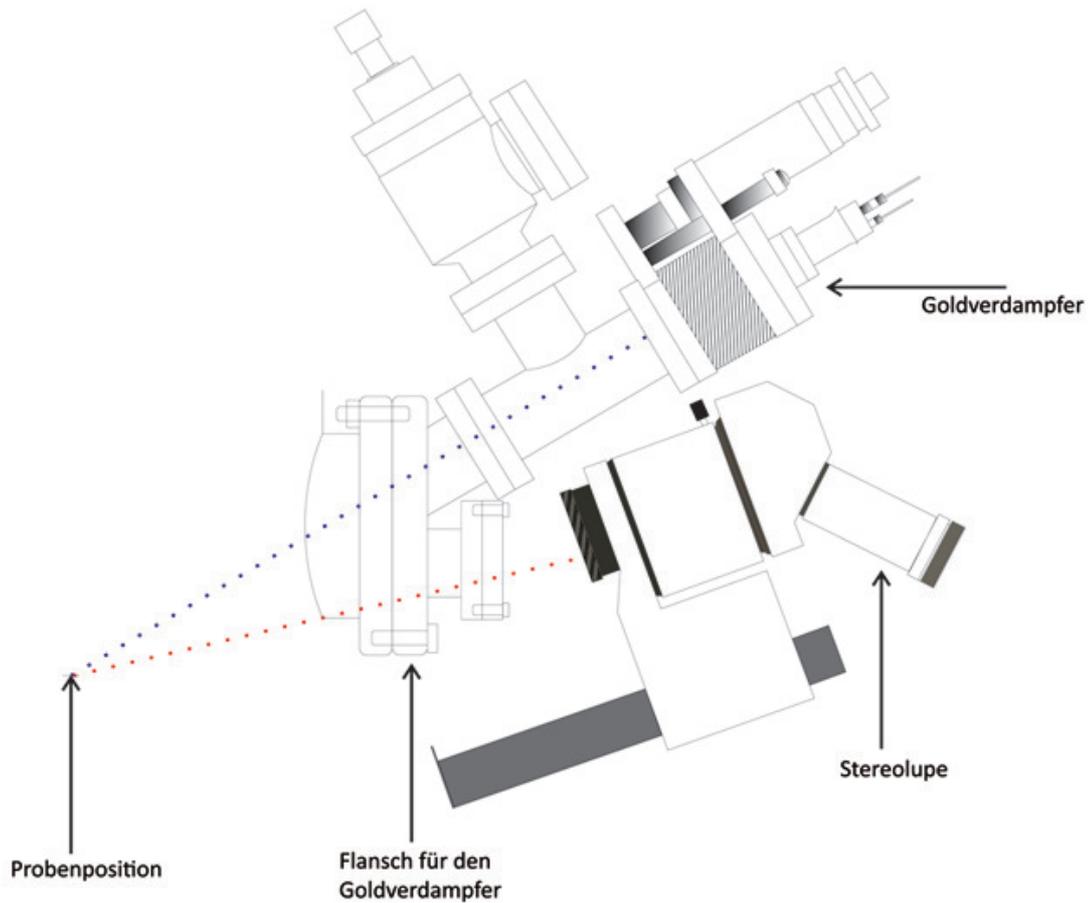


Abbildung 2.6: Schemazeichnung des Goldverdampfers. Sowohl Goldverdampfer als auch Stereolupe sind auf die Probenposition ausgerichtet. Die Sichtlinien sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

Für die Durchführung der TDS-Experimente musste die Kammer in München umgebaut werden. Hierzu wurde zunächst die LEED-Einheit entfernt. Im Anschluss wurde die Titanverdampfer-Pumpe ausgebaut, da diese mit dem geplanten TDS-Trakt kollidieren würde. Nun erfolgte der Einbau des TDS-Traktes. Um bei den Messungen möglichst wenig Signal aus der Umgebung aufzufangen, wurde vor dem Einbau der in Abbildung 2.7 gezeigte Stahlzylinder entworfen, hinter dem sich der Messkopf des Massenspektrometers befindet. Dieser ist in seiner Länge so konzipiert, dass er knapp über der Probenoberfläche

positioniert werden kann. Darüber hinaus verfügt er über ein Loch auf der Oberseite, was in seinen Abmessungen der Probenoberfläche entspricht. Dieser Zylinder wurde über einen Edelstahlring mit einem CF150-Flansch fest verbunden, welcher über eine Bohrung und Gewindelöcher für weitere Anschlüsse verfügt.

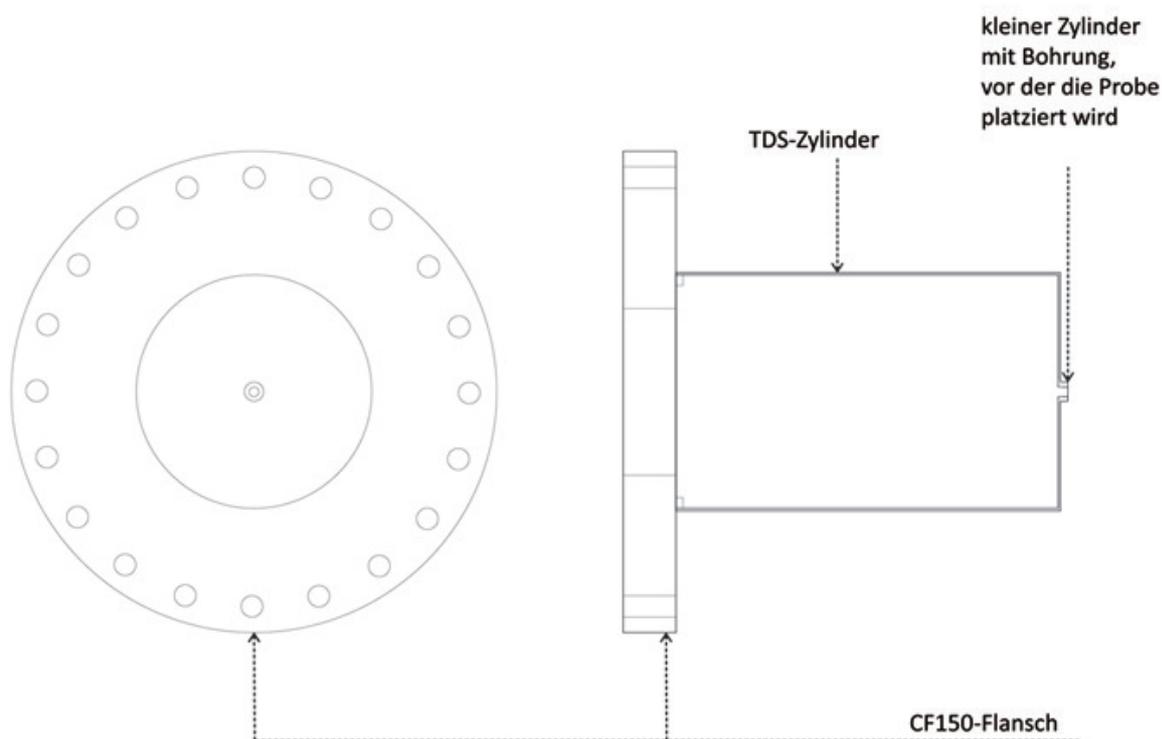


Abbildung 2.7: Schemazeichnung des Stahlzylinders für die TDS Messungen.

An diesen Flansch wurde ein T-Stück angebracht, was als Aufnahme für das Massenspektrometer dient. Ausserdem kann über dieses T-Stück der Trakt für die TDS-Messungen differentiell gepumpt werden, was zu einem stark verbesserten Signal-Rausch-Verhältnis führt. Die Akkumulation von Gasen wird ausserdem stark eingedämmt. Um das differentielle Pumpen zu verwirklichen, wurde dieses erste T-Stück mit einem weiteren T-Stück verbunden. An diesem zweiten T-Stück wurde dann über einen Wellenschlauch eine weitere Turbomolekularpumpe angeschlossen. Der zweite Anschluss wurde zur Rückführung in die Kammer genutzt. Über zwei Handschieber kann nun entweder der Zugang zur Turbomolekularpumpe oder die Rückführung in die Kammer abgeperrt werden.

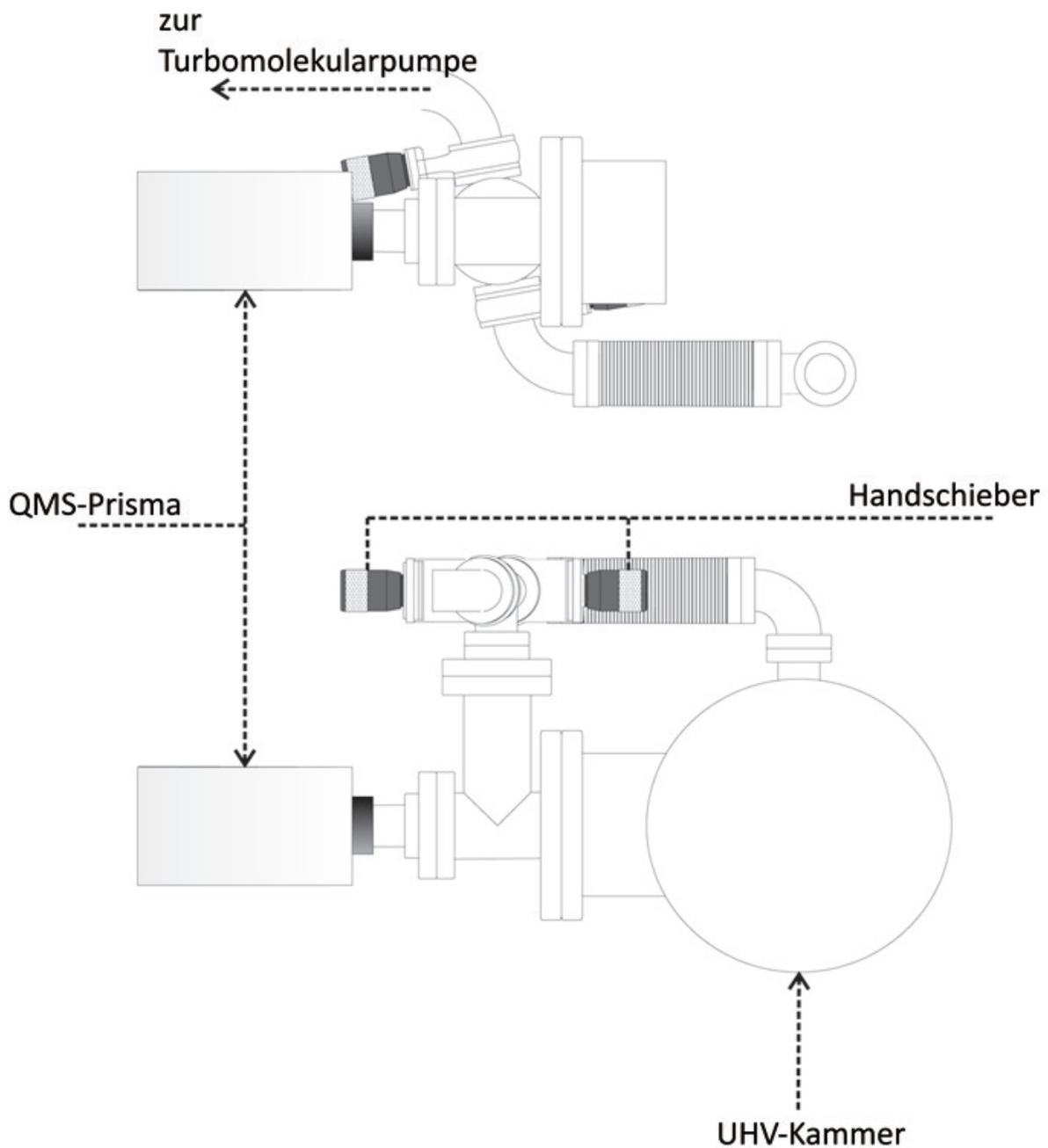


Abbildung 2.8: Schemazeichnungen des umgebauten TDS-Traktes. Der QMS-Messkopf ist vor dem QMS-Prisma im differentiell pumpbaren Bypass angebracht. Dieser Bypass kann über die zwei Handschieber in verschiedenen Modi betrieben werden. Während der Präparation ist der Schieber zur Turbomolekularpumpe geschlossen und der zweite geöffnet, wodurch der Bypass über die UHV-Kammer gepumpt wird. Während der TDS-Experimente wird der Schieber zur Turbomolekularpumpe geöffnet und der zweite geschlossen, wodurch ein differentielles Pumpen des TDS-Traktes ermöglicht wird, was die Akkumulation von Gasteilchen und das Hintergrundsignal verringert.

2.1.3 Präparation der Probe

Vor Beginn der Tunnelexperimente wurde die Probe gereinigt. Hierzu wird der Kristall bei Raumtemperatur gesputtert. Dabei werden Ar^+ -Ionen bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr und einer Beschleunigungsspannung von 1000 V für 20 Minuten auf die Probe geschossen. Anschliessend wird die Probe für zwei Minuten auf Temperaturen $>900^\circ\text{C}$ geheizt, um die durch Argonbeschuss entstanden Schäden der Terrassenstruktur des Ru(0001)-Kristalls auszuheilen. Verunreinigungen, die durch Sputtern nicht beseitigt werden konnten, werden danach durch Oxidation entfernt. Dazu wird die Probe auf 650°C geheizt und für 30 Minuten einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-7}$ Torr ausgesetzt. Die hierbei entstehende (2x2)-Sauerstoffüberstruktur wird im Anschluss durch 30 minütige Reduktion bei einem Wasserstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr und einer Probentemperatur von 600°C entfernt. Ein Flashen der Probe auf Temperaturen über 1000°C schliesst den Reinigungszyklus ab. Die Qualität der Probe wird mit LEED und AES überprüft. Die Reinigungszyklen werden so oft wiederholt, bis im LEED eine klare (1x1) Struktur mit scharfen Reflexen zu sehen ist und im AES im differenzierten Spektrum des Ru-Hauptpeaks (273 eV) das Verhältnis zwischen negativem und positivem Ast kleiner als 1.4 ist. Kohlenstoff hat ebenfalls bei 273 eV den Hauptpeak, sodass die Anwesenheit von Kohlenstoff nicht einfach per inspection nachzuweisen ist. Allerdings ist der Kohlenstoffpeak asymmetrisch, wodurch die Peaksymmetrie als Sauberheitskriterium genutzt werden kann.

Da in der Kammer bei *Specs* weder AES noch LEED installiert war, wurde hier die Probe analog gereinigt, ohne die Qualität der Reinigung zu überprüfen.

2.2 Analysemethoden

2.2.1 AES

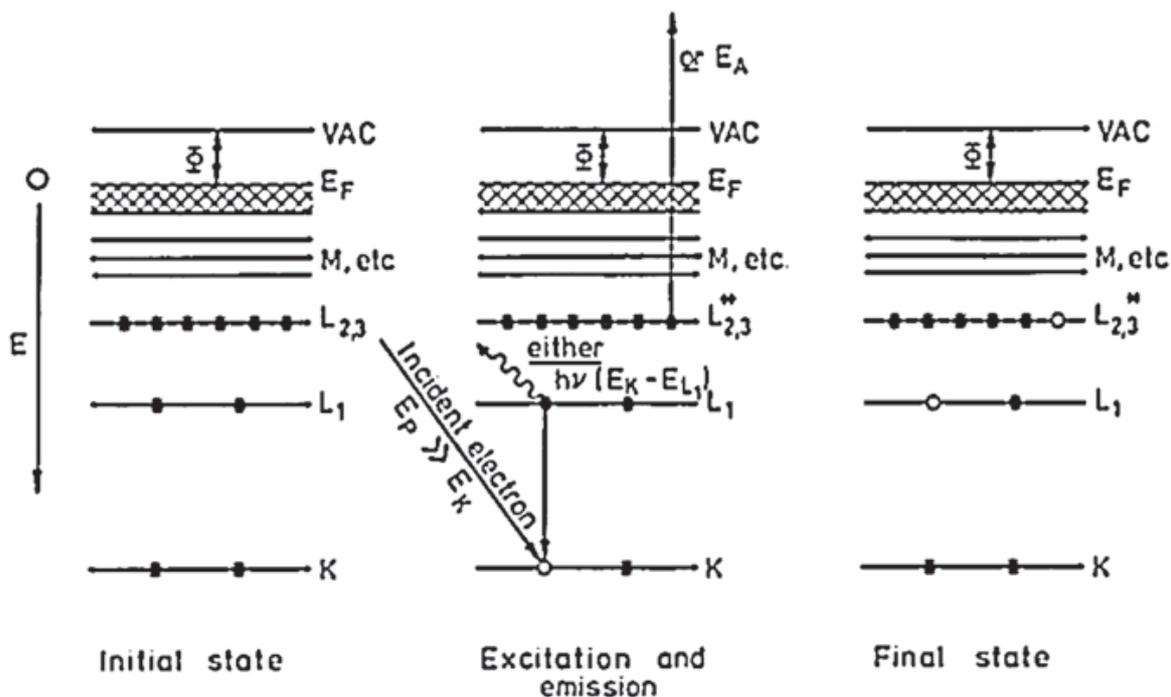


Abbildung 2.9: Darstellung der elektronischen Vorgänge während des Auger-Prozesses: Ein primäres Elektron schlägt ein Elektron aus der K-Schale oder einer anderen kernnahen Schale heraus. Danach wird das Loch durch ein Elektron aus einer höheren (hier der L₁-Schale) gefüllt. Die freiwerdende Energie wird auf das Auger-Elektron (hier L_{2,3}) übertragen, welches den Festkörper verlässt. [78]

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie basiert auf dem in Abbildung 2.9 dargestellten Auger-Effekt [78] und stellt eine schnelle und einfache Methode zur Ermittlung der Elementzusammensetzung der Probenoberfläche dar. Hierbei wird das kernnahe Niveau, z. B. die K-Schale, durch ein primäres Elektron E_p ionisiert. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron eines höheren Niveaus, z. B. aus der L₁-Schale gefüllt, wobei (abgesehen von Relaxationseffekten) die Energie ($E_k - E_i$) frei wird. Diese Energie kann nun auf zwei Arten abgegeben werden. Eine Möglichkeit ist die Abgabe in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung als Photon (Röntgenfluoreszenz). Eine weitere Möglichkeit ist die Übertragung der Energie auf ein weiteres Elektron in derselben oder einer höheren Schale, worauf dieses Elektron die Energie nutzt, um den Festkörper als Auger-Elektron zu verlas-

sen (Auger-Elektronen-Emission). In dem in Abbildung 2.9 gezeigten Beispiel besitzt das emittierte Elektron unter Vernachlässigung von Relaxationseffekten eine Energie von

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad (2.1)$$

wobei E_i die Bindungsenergie des i -ten Niveaus und E_i^* die Bindungsenergie des i -ten Niveaus in Gegenwart eines vorhandenen Elektronenlochs ist. Da nach Gleichung 2.1 die Energie des Auger-Elektrons unabhängig von der Energie des primären Elektrons E_p ist und nur von den Unterschieden der Energieniveaus der jeweiligen Elemente abhängt, stellt die Auger-Energie eine elementspezifische Grösse dar. Somit kann durch die Messung der kinetischen Energie auf das jeweilige Element geschlossen werden. Die Oberflächensensitivität der Augerelektronenspektroskopie beruht auf der mittleren freien Weglänge λ der Elektronen im Festkörper. Bei den für Auger-Elektronen typischen Energien von etwa 10 bis 1000 eV weist diese ein Minimum auf, was zu einer Oberflächensensitivität von 1 bis 10 Monolagen führt. [79]

2.2.2 LEED

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), *low energy electron diffraction*, ist eine Methode zur Detektion geordneter Strukturen auf Einkristallen. [80] Hierbei wird ein Strahl monoenergetischer Elektronen niedriger Energie auf eine kristalline Oberfläche gelenkt. Nach de Broglie [81]

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{Kin}}} \quad (2.2)$$

ist die Wellenlänge λ umgekehrt proportional zur Wurzel der kinetischen Energie. In Gleichung 2.2 steht h für das Plank'sche Wirkungsquantum, m_e beschreibt die Elektronenmasse, und E_{Kin} entspricht der kinetischen Energie des Elektrons. Der Elektronenstrahl ist daher zu einer monochromatischen Welle, welche am Oberflächengitter gebeugt wird, äquivalent. Die geringe Eindringtiefe resultiert aus der starken Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen des Gitters. Somit ist auch diese Analysemethode oberflächensensitiv. Auf einem fluoreszierenden Schirm kann das Beugungsbild abgebildet werden, das eine direkte Projektion des reziproken Gitters darstellt. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur ziehen.

2.2.3 STM

Die Rastertunnelmikroskopie (STM), *scanning tunneling microscopy*, ist eine Form der Mikroskopie zur Abbildung von Oberflächenstrukturen im Realraum mit atomarer Auflösung. Sie beruht auf dem Tunneleffekt, einem quantenmechanischen Prozess, der die Möglichkeit für Teilchen, in diesem Falle Elektronen, beschreibt, eine Potentialbarriere zu überwinden, was im klassischen Fall verboten wäre. Im eindimensionalen Fall (Raumkoordinate z) wird die Wellenfunktion ψ eines Elektrons im Bereich der Barriere durch

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z} \quad (2.3)$$

beschrieben. κ entspricht hierbei der inversen Zerfallslänge und gehorcht der Beziehung:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_B - E)}}{\hbar^2} \quad (2.4)$$

m_e ist die Elektronenmasse, \hbar die reduzierte Planck'sche Konstante, V_B entspricht der Höhe der Potentialbarriere und E der Elektronenergie. Die Tunnelwahrscheinlichkeit T ist proportional zum Quadrat der Wellenfunktion am Rand der Barriere bei $z = s$:

$$T \propto e^{-2\kappa s} \quad (2.5)$$

Da der Tunnelstrom proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist, resultiert aus Gleichung 2.5 ein von der Barrierebreite abhängiger Tunnelstrom I_t . Für einen messbaren Strom muss eine metallische Spitze (üblicherweise werden hierfür Pt-Ir, oder -wie in dieser Arbeit- W-Spitzen verwendet) an eine leitfähige Probe bis auf wenige Ångström angenähert und eine konstante Spannung U_t zwischen den beiden Elektroden angelegt werden. Seit der Konstruktion des ersten STM durch Binnig und Rohrer [82] beruhen alle Rastertunnelmikroskope auf diesem Prinzip. Die Bewegung der Spitze über die Probe wird durch Piezoelemente realisiert, bei denen durch Anlegen einer Spannung definierte Bewegungen stattfinden. Für die Untersuchung der Probe stehen zwei unterschiedliche Messmodi zur Verfügung, der *constant height*- und der *constant current*-Modus. In der Regel wird der zweite Modus genutzt, da hierbei die Grösse des Messsignals direkt eine Auslenkung in Ångström entspricht und die Wahrscheinlichkeit der Beschädigung der Tunnelspitze deutlich geringer ist. Über einen Regler wird dabei ein Bild der Oberfläche erzeugt. Jedoch ist

I_t nicht nur eine Funktion des Abstands, sondern auch abhängig von den elektronischen Eigenschaften der beiden Elektroden:

$$I_t \propto e^{-2\kappa z} \sum_{fi} f(E_i) [1 - f(E_f)] \delta(E_f - E_i) \quad (2.6)$$

wobei der erste Teil Gleichung 2.5 entspricht. Dieser wird nun mit der Summe über alle Zustände (f bzw. i) des Produkts aus der Wahrscheinlichkeit eines unbesetzten Anfangszustands $f(E_i)$ und unbesetzten Zielzustands $[1 - f(E_f)]$ multipliziert. Unter der Voraussetzung eines elastischen Tunnelprozesses drückt der Term mit dem Kronecker- δ die Energieerhaltung des Systems aus. Demzufolge ist die Struktur in STM-Bildern nicht rein topographischer Natur, sondern immer auch durch räumliche Veränderungen der lokalen Zustandsdichte beeinflusst. Da sich beim Anlegen der Tunnelspannung U_t zwischen Spitze und Probe auch deren Zustandsdichten relativ zueinander verschieben, ist I_t darüber hinaus auch eine Funktion der Spannung. Je höher die Spannung, umso mehr Zustände in der Nähe der Fermi-Kante von Spitze und Probe tragen zum Gesamtsignal bei. Dabei entscheidet das Vorzeichen von U_t über die Richtung des Tunnelstroms I_t . Ist die Zustandsdichte der Spitze im Bereich der Fermikante konstant, wird im STM-Bild die Struktur der Zustandsdichte der Probe an der Fermikante dargestellt. Abbildung 2.10 zeigt dies schematisch. Hier werden bei Elektronenfluss von der Spitze in die Probe die unbesetzten Zustände (*empty state image*), im umgekehrten Fall die besetzten Zustände der Probe (*filled state image*) dargestellt. Da diese Zustände stark unterschiedlich sein können, besteht bei Umkehr der Tunnelspannung auch die Möglichkeit der Kontrastinversion.

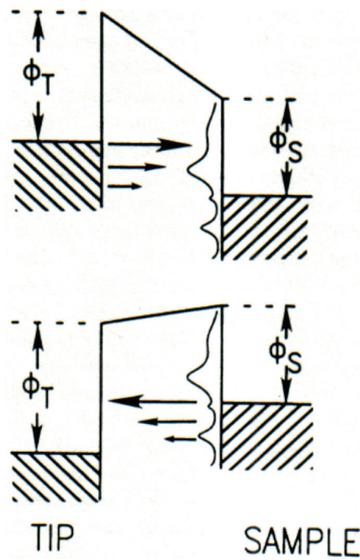


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Tunnelprozesses (oben: empty state image; unten: filled state image). [83]

Die Auflösung in der Rastertunnelmikroskopie wird in der Tersoff-Hamann-Theorie [84] durch

$$\text{Auflösung} \approx \sqrt{2(d + R)} \quad (2.7)$$

beschrieben. In Abbildung 2.11 werden die Größen d und R dargestellt. Hier ist d der Abstand der Spitze zur Probe und R entspricht dem Spitzenradius der als sphärisch angenommenen Spitze. Somit ist die Auflösung des Rastertunnelmikroskops von der Schärfe der Spitze abhängig.

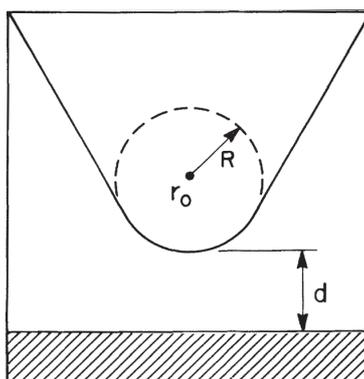


Abbildung 2.11: Darstellung der Tunnelgeometrie nach Tersoff [85] mit d als Abstand zwischen Spitze und Probe und R als Spitzenradius.

2.2.4 TDS

Die thermische Desorptionsspektroskopie bietet die Möglichkeit, Informationen über Adsorbate auf ein- oder polykristallinen Oberflächen zu erhalten und wurde 1948 erstmals von Apker beschrieben. [86] Kern dieser Analysemethode ist die Erhitzung der Probe im UHV mit einer konstanten reproduzierbaren Heizrampe. Die Desorption der adsorbierten Spezies beginnt, sobald die thermische Energie gross genug ist, um die Aktivierungsbarriere des Desorptionsvorgangs E_{des} zu überwinden. Die desorbierten Teilchen werden mit einem Quadrupolmassenspektrometer detektiert. Die Reaktionsordnung n sowie der präexponentielle Faktor ν_i sind weitere Einflussfaktoren und bestimmen insbesondere die Form des Desorptionspeaks. Das thermische Desorptionsspektrum wird durch Auftragen der QMS-Intensität gegen die Temperatur erhalten. Qualitative und quantitative Aussagen über die desorbierte Spezies können anhand der Peakanzahl, Peakflächen und Desorptionstemperaturen getroffen werden. Die Aktivierungsbarriere des Desorptionsvorgangs E_{des} lässt sich durch die Polanyi-Wigner Gleichung berechnen:

$$\frac{-d\Theta_i}{dt} = \nu_i \Theta_i^{n_i} e^{\frac{-E_{des}}{RT}} \quad (2.8)$$

Hierbei sind Θ_i die Bedeckung, t die Zeit, ν_i der präexponentielle Faktor, n_i die Reaktionsordnung, E_{des} die Aktivierungsenergie der Desorption, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Von Redhead wurde daraus eine Methode zur Vereinfachung entwickelt. [87] Bei dieser Methode wird davon ausgegangen, dass die Pumprate so gross ist, dass es nicht zu einer Akkumulation der desorbierten Teilchen in der Kammer kommt. Ausser-

dem werden Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen vernachlässigt, sodass E_{des} konstant, d. h. unabhängig von Θ_i ist. Bei einer zum Druckanstieg proportionalen Desorptionsrate und unter der Annahme, dass E_{des} und ν_i unabhängig von der Bedeckung Θ sind, kann die Gleichung 2.8 zu

$$E_{des} = RT_{pi} \left[\ln \left(\frac{\nu_i T_{pi}}{\beta} \right) - 3,46 \right] \quad (2.9)$$

vereinfacht werden, wobei T_{pi} die Desorptionstemperatur ist.

3 Experimente zum Graphenwachstum bei 380 bis 750°C

3.1 Wachstum durch Segregation

Eine einfache Möglichkeit, Graphen auf Ruthenium zu erhalten, stellt das Wachstum durch Segregation dar. Hierbei wird der Kristall in einem ersten Schritt auf Temperaturen geheizt, bei denen Kohlenstoff, der eine natürliche Verunreinigung des Rutheniums darstellt, im Volumen gelöst ist. Im Rahmen dieser Experimente wurde für diesen ersten Schritt eine Temperatur von 1200°C gewählt. Beim Abkühlen steigt nun die Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche kontinuierlich an, da die Löslichkeit des Kohlenstoffs mit sinkender Temperatur abnimmt. [88, 89] Untersuchungen am LEEM der Sandia National Laboratories zeigten, dass bei Ruthenium ab 846°C Kohlenstoff in nachweisbarer Menge aus dem Volumen an die Oberfläche segregiert. [63] Beim weiteren Abkühlen steigt die Oberflächenkonzentration weiter an, das Graphenwachstum beginnt. Abbildung 3.1 zeigt ein STM-Bild des im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit auf diese Weise gewachsenen Graphens. Hierbei ist deutlich die hohe Anzahl an Defekten erkennbar. Eine mögliche Erklärung der hohen Defektdichte ist das zu schnelle Abkühlen der Probe. Dadurch erhöht sich die Oberflächenkonzentration zu schnell, das Graphen beginnt an vielen Stellen gleichzeitig zu wachsen. Wenn Grapheninseln aufeinandertreffen, fügen sich die Kohlenstoffgitter nicht aneinander, vielmehr muss durch Fünf- und Siebenerringe der Versatz der Kohlenstoffgitter ausgeglichen werden. [90] Durch den Verstärkungsfaktor des Moirés sind diese Versatzstellen deutlich zu erkennen. An Stellen, an denen kein Versatz auftritt, wächst das Graphen ungehindert in der in der Literatur beschriebenen Struktur [27, 91, 92], wie Abbildung 3.2 zeigt.

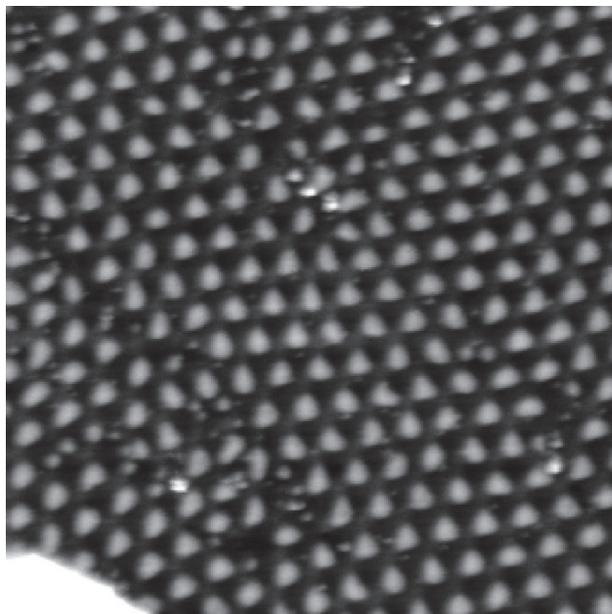


Abbildung 3.1: STM-Bild des durch Segregation gewonnenen Graphens. Tunnelparameter: $I = 0,07 \text{ nA}$ und $U = 1,24 \text{ V}$; Bildgrösse: $500 \times 500 \text{ \AA}^2$.

Mit fortschreitender Anzahl an Wachstumsexperimenten nahm die Qualität des gewachsenen Graphenfilms immer weiter ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist das Entleeren des Kohlenstoffreservoirs im Kristall durch die Probenpräparation. So wird nach dem Sputtern der Kristall geheizt, wodurch Kohlenstoff an die Oberfläche segregiert. Anschliessend wird bei Temperaturen oxidiert, bei denen eine hohe Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche vorherrscht. Dieser Verlust an Kohlenstoff wurde in keinem Schritt ausgeglichen. Um wieder Graphen in hoher Qualität zu erhalten, musste die Probenpräparation umgestellt werden. So kann das Reservoir durch Heizen und gleichzeitiges Einleiten von Ethylen wieder aufgefüllt werden. Bei diesem Verfahren ist die Menge des oberflächennahen im Volumen gelösten Kohlenstoff jedoch schwer zu kontrollieren. Es besteht daher die Gefahr, dass infolge Übersättigung Graphen nicht mehr ausschliesslich als Monolage wächst, sondern auch mehrere Lagen Graphen übereinander wachsen. [93]

Um dies zu verhindern, wurde der Kristall in der Folge anders präpariert. So wurde zur Reinigung weiterhin die Probe bei Raumtemperatur gesputtert. Anschliessend erfolgte ein Aufheizen des Kristalls auf etwa 1000°C . Danach wurde die Probe für 30 Minuten bei 600°C und einem Sauerstoffdruck von $2 \cdot 10^{-7} \text{ Torr}$ oxidiert. Dann wurde die Probe für 30

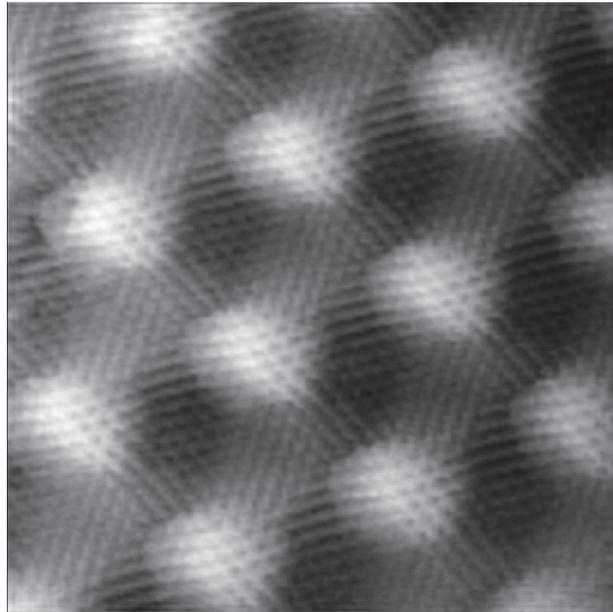


Abbildung 3.2: Atomar aufgelöstes STM-Bild des durch Segregation gewonnenen Graphens. Tunnelparameter: $I = 0,07 \text{ nA}$ und $U = 1,2 \text{ V}$; Bildgrösse: $120 \times 120 \text{ \AA}^2$.

Minuten bei 500°C und einem Wasserstoffdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr reduziert. Dieser Zyklus wurde wiederholt, bis die anschliessend gemessenen Augerspektren denen einer sauberen Rutheniumprobe entsprachen. [27] Abbildung 3.3 zeigt Spektren für eine saubere und eine graphenbedeckte Probe. Hierbei kann aus dem Verhältnis des negativen zum positiven Achsenabschnitt des Rutheniumpeaks bei 273 eV auf die Bedeckung geschlossen werden. So entspricht ein Verhältnis von 1,25 einer sauberen Rutheniumprobe, ein Verhältnis von 2 beschreibt eine Probe, die von einer Monolage Kohlenstoff bedeckt ist. Eine direkte Bestimmung des Kohlenstoffs ist nicht möglich, da sich dessen KLL-Augerpeak mit dem Rutheniumpeak bei 273 eV überlagert.

Nun wurde Graphen durch Zersetzung von Ethylen synthetisiert. Hierzu wurde die Probe auf 850°C geheizt. Anschliessend wurde Ethylen bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-9}$ Torr in die Kammer eingeleitet. Dabei wurde eine Dosis von 30 L nicht überschritten. Abbildung 3.4 zeigt die deutliche Erhöhung der Graphenqualität durch Veränderung der Wachstumsbedingungen.

Es wurde von McCarty gezeigt, dass es sich bei diesen Bedingungen nicht um einen einfachen CVD-Prozess handelt, bei dem Kohlenstoffatome an der Oberfläche direkt Graphen bilden. So zeigten die durchgeführten Elektronenreflektivitätsmessungen, dass unter diesen

Reaktionsbedingungen praktisch kein Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden ist. [63] Vielmehr löst sich bei 850°C der Kohlenstoff zunächst im Volumen und tritt erst beim Abkühlen an die Oberfläche. Erst bei einer Temperatur von $\vartheta \leq 826^\circ\text{C}$ verbleiben ausreichend Kohlenstoffatome auf der Oberfläche, um Graphen in einem direkten CVD-Prozess zu bilden. Die im folgenden beschriebenen Experimente wurden alle bei Temperaturen $< 826^\circ\text{C}$ durchgeführt.

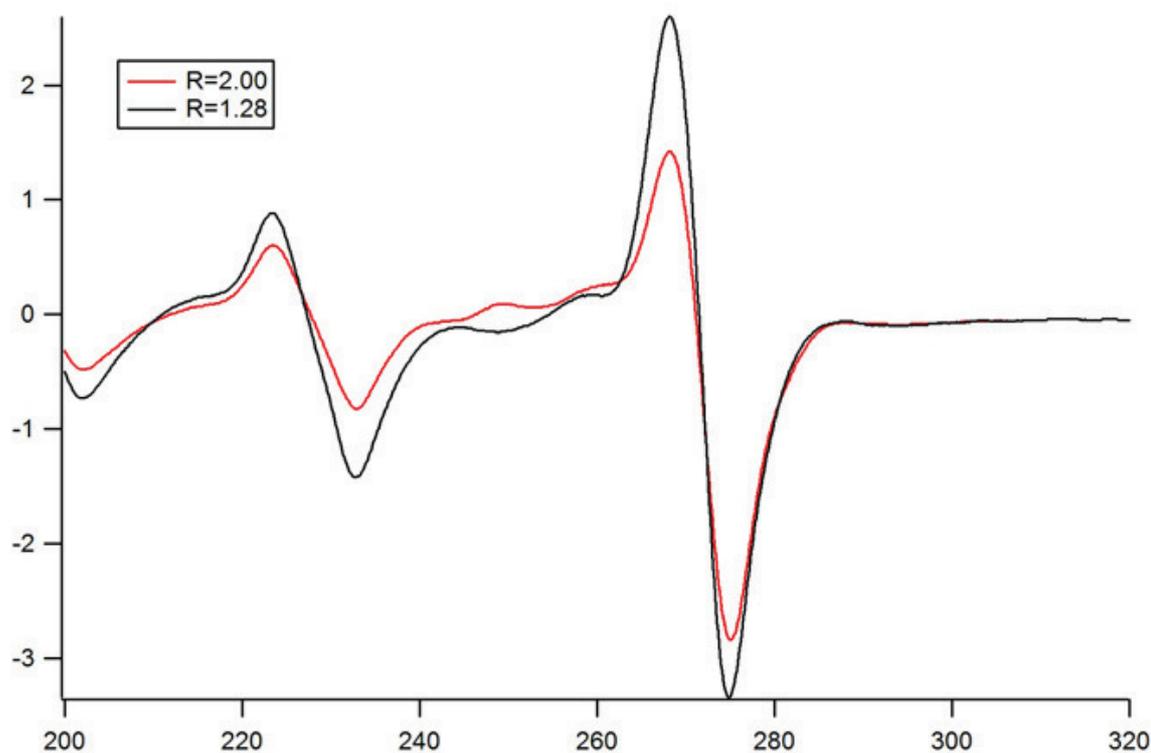


Abbildung 3.3: Augerspektren für sauberes (schwarz) und graphenbedecktes (rot) Ruthenium. R bezeichnet das Verhältnis negativen zum positiven Achsenabschnitt des Peaks bei 273 eV.

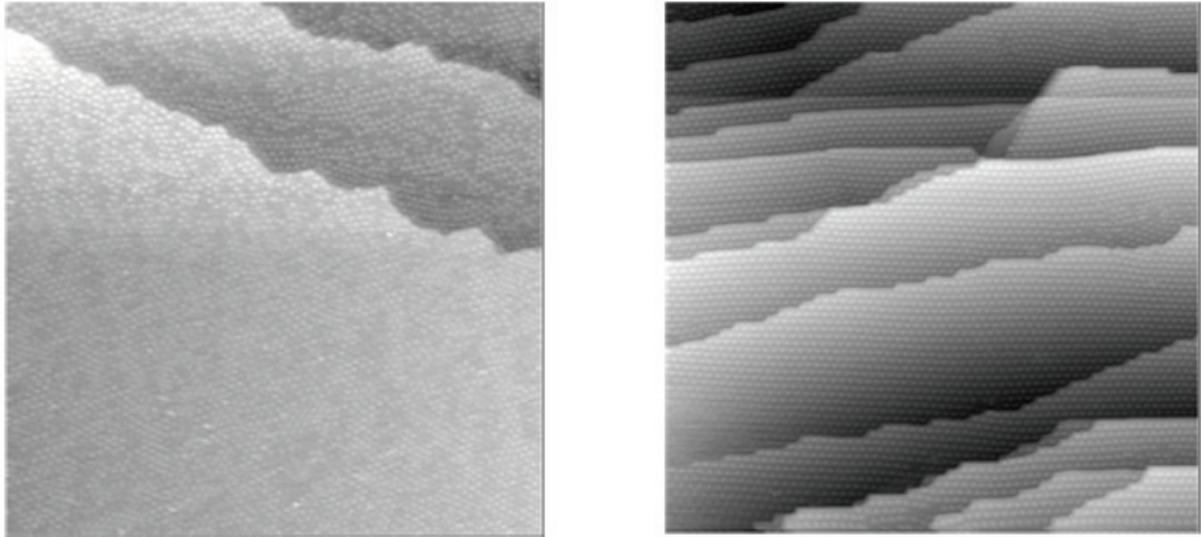


Abbildung 3.4: STM-Bilder von Graphen, das durch Segregation erzeugt wurde. Links: Segregation von Volumen-Kohlenstoff durch kurzzeitiges Heizen auf 1200°C. Rechts: CVD von Ethylen bei 850°C; bei dieser Temperatur löst sich zunächst der Kohlenstoff oberflächennah im Volumen und segregiert beim Abkühlen an die Oberfläche. Bildgrösse: 2500x2500 Å².

3.2 Wachstum bei 380°C

3.2.1 STM-Experimente bei 380°C

Nach Umstellung der Synthesebedingungen sollten nun die idealen Parameter für optimale Wachstumsbedingungen ermittelt werden. Hierzu wurde ein weiterer Ruthenium-Einkristall bei SPECS in Berlin in eine UHV-Kammer eingeschleust, die mit dem SPECS Aarhus 150 HT bestückt ist. Zur Vorbereitung der Experimente wurde der Einkristall von Mitarbeitern der Firma SPECS mehrfach gesputtert, oxidiert und reduziert. Es sei noch einmal betont, dass es bisher keine vergleichbaren STM-Experimente unter diesen Bedingungen gibt.

Da eine direkte Messung der Temperatur des Ruthenium-Einkristalls in dieser Apparatur nicht möglich war, wurden zur Bestimmung der Temperatur nacheinander 3 Vergleichsproben in die Kammer eingebracht, die mit Thermoelementen versehen wurden; ein Silicium-Einkristall, der in seiner Grösse dem Ruthenium-Einkristall entsprach, sowie 2 Edelstahlscheiben mit grösseren und kleineren Abmessungen. Mit diesen 3 Proben Tem-

peraturrampen wurden gefahren und die Temperaturen zu den am Filament eingestellten Strömen notiert. Der Mittelwert der 3 Temperaturen wurde als Probertemperatur des Ruthenium-Einkristalls angenommen, die mit Hilfe dieser Methode näherungsweise aus dem eingestellten Heizstrom bestimmt wurde.

Gemäss publizierter LEEM-Experimente findet das Wachstum von Graphen auf Ru(0001) in einem Temperaturbereich zwischen 380 und 830°C statt. [63,94] Da jedoch LEEM nicht die Auflösung eines STM besitzt, können damit keine Prozesse auf atomarer Ebene abgebildet werden. So konnte z. B. das vorgeschlagene Wachstum über Kohlenstoffcluster nicht direkt beobachtet sondern nur indirekt aus der Wachstumskinetik der Grapheninseln abgeleitet werden. Auch atomare Veränderungen an Stufenkanten sind im LEEM nicht abzubilden.

Zu Beginn der STM-Experimente wurde die Probe erneut für 10 Minuten mit Argon gesputtert. Die Beschleunigungsspannung betrug hierbei 1 kV. Anschliessend wurde die Probe dreimal für jeweils 20 Sekunden geheizt. Im Anschluss daran erfolgte eine 10 minütige Oxidation bei $3 \cdot 10^{-7}$ mbar Sauerstoff und ein kurzes Flashen der Probe.

Nun wurde die Probertemperatur auf 380°C eingestellt. 27 L Ethylen wurde in die Kammer bei einem Druck von $1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar eingeleitet. Abbildung 3.5 zeigt einzelne Phasen dieses ersten Experiments. Zu Beginn ist deutlich die frisch gereinigte Probe zu sehen. Die helleren Bereiche können hier im Volumen eingeschlossenem Argon zugeordnet werden. Beim Sputtern dringen Ar-Ionen auch in tiefere Schichten der Ru-Oberfläche ein. Beim Flash-Annealen nach dem Sputtern werden die Ar-Ionen grösstenteils wieder entfernt, ein kleiner Teil bleibt jedoch zurück und bildet eine Art "Blasen" im Gitter. Der Effekt ist besonders für Ruthenium gut bekannt. [95] Das Kristallgitter an der Oberfläche ist dadurch nur leicht gedehnt, das Wachstum von Graphen ist dadurch nicht messbar beeinflusst. Kurz nach Beginn der Ethylenzufuhr beginnt auf allen Bereichen der Probe das Wachstum einer Kohlenstoffphase. So sind in Abbildung 3.5 die wachsenden Kohlenstoffinseln als helle Flecken scheinbar statistisch auf allen Terrassen verteilt erkennbar. Dies entspricht nicht dem in der Literatur beschriebenen Wachstumsprozess des Graphens, bei dem als Wachstumskeime Stufenkanten dienen. Vergrössert man nun die Bereiche, in denen die Kohlenstoffphase wächst, so sieht man fraktal erscheinende Strukturen, wie sie in Abbildung 3.6 gezeigt werden. Hier ist deutlich eine feine Verästelung zu erkennen. Die Struktur scheint aus dreieckigen Unterstrukturen zu bestehen, welche auf der jeweiligen Terrasse einheitlich orientiert sind. Wegen der A-B-Schichtfolge des hcp-Metalls Ruthenium erwartet man,

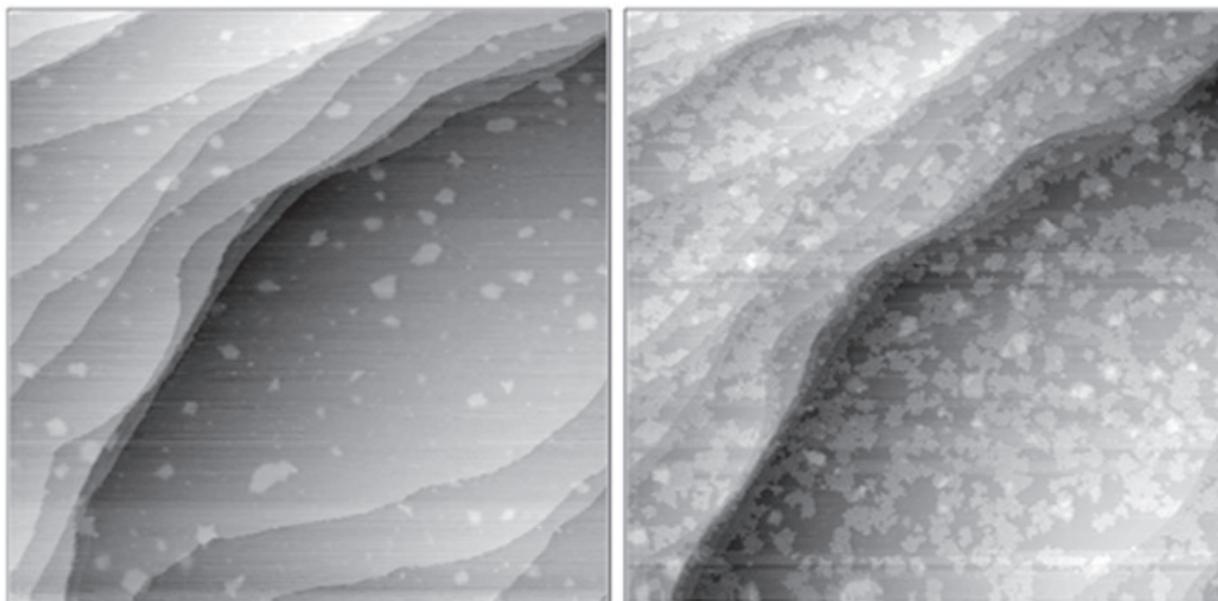


Abbildung 3.5: STM-Bilder des Graphenwachstums bei 380°C. $p_{\text{Ethylen}} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar; das linke Bild wurde bei einer Dosis von 6,78 L, das rechte Bild nach einer Dosis von 27 L aufgenommen; Tunnelparameter: $I = 0,07$ nA und $U = 1,24$ V; Bildgrösse: $8000 \times 8000 \text{ \AA}^2$.

dass die Orientierung auf benachbarten Terrassen wechselt. Abbildung 3.7 zeigt, dass das tatsächlich der Fall ist. Auf der unteren, grossen Terrasse des vergrösserten Ausschnitts zeigen die Dreiecke alle mit der Spitze nach unten, auf der oberen Terrasse nach oben. Diese Orientierung überträgt sich jedoch nicht auf die gesamte Kohlenstoffphase, welche auch unregelmässig geformte Inseln bildet, wie im Inset der Abbildung 3.7 erkennbar ist. Die Ethylenzufuhr wurde gestoppt, als im Scanbereich die Rutheniumoberfläche nahezu voll bedeckt war.

Da diese Struktur kein Moiré aufwies, stellte sich nun die Frage, ob sich diese Kohlenstoffphase in das aus früheren Experimenten bekannte Graphen überführen lässt. Hierzu wurden Aufheizexperimente durchgeführt. Die Probe wurde während des Scannens langsam erwärmt, einzelne Phasen sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Bis 450°C zeigten sich keine Veränderungen auf der Oberfläche, die Phase blieb weitestgehend unverändert. Ab 610°C begannen Löcher im Film sich zu öffnen und zu schliessen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 650°C führte zu weiteren Veränderungen. Der Film bekam eine diffuse Oberfläche, und an Löchern des Filmes erfolgte ein Umordnen hin zu geordneten Kohlenstoffstrukturen. Die bekannte Moiré-Struktur des Graphen wurde an den Rändern von Löchern in dem diffusen Film sichtbar. Das Entstehen des Moiré ist jedoch kein statischer

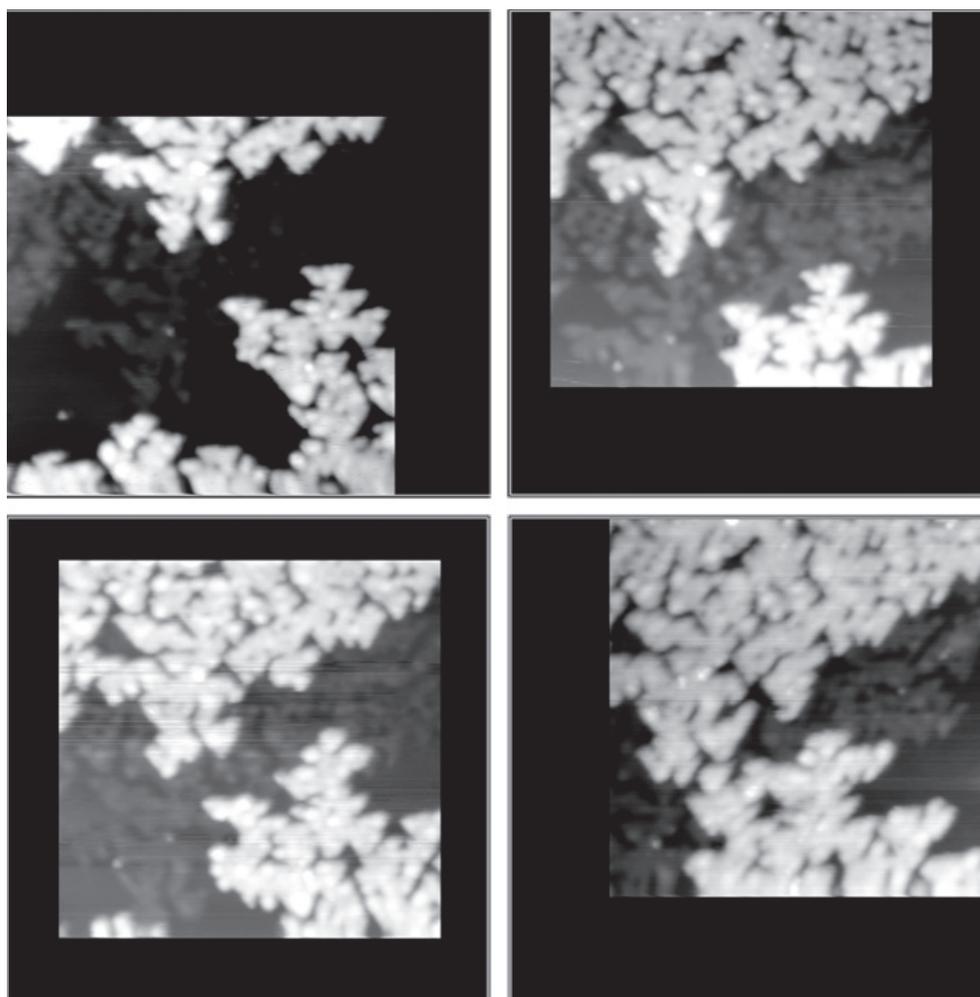


Abbildung 3.6: Detailaufnahmen des Wachstums bei 380°C. Deutlich erkennbar sind die orientierten dreieckigen Unterstrukturen der fraktalartigen Terrassen. Die Verschiebung der Einzelbilder resultiert aus einer Korrektur der Drift. $p_{\text{Ethylen}} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Während der Aufnahme der Bilder wurde nicht dosiert, das Wachstum resultiert aus der Übersättigung der Oberfläche und dem Restgas in der Kammer. Zwischen dem ersten und zweiten Bild vergingen 6 Minuten, bis zum dritten Bild 13 Minuten und 22 Minuten bis zum letzten Bild. Tunnelparameter: $I = 0,07$ nA und $U = 1,24$ V; Grösse der Einzelbilder: $410 \times 400 \text{ \AA}^2$.

Prozess, wie Abbildung 3.9 zeigt. Hier ist deutlich erkennbar, dass es zu einer kontinuierlichen Umordnung der diffusen Phase an Löchern kommt. So scheint es, dass ungeordnetes Material von einem Rand des Loches wandert, um sich am anderen Rand anzulagern und die bekannte Graphen-Moiré-Struktur zu bilden. Hierdurch kommt es zu einem Wandern der Löcher im diffusen Film und der Ausbildung einer Schleppe aus geordnetem Graphen entlang der Wanderungsrichtung des Loches.

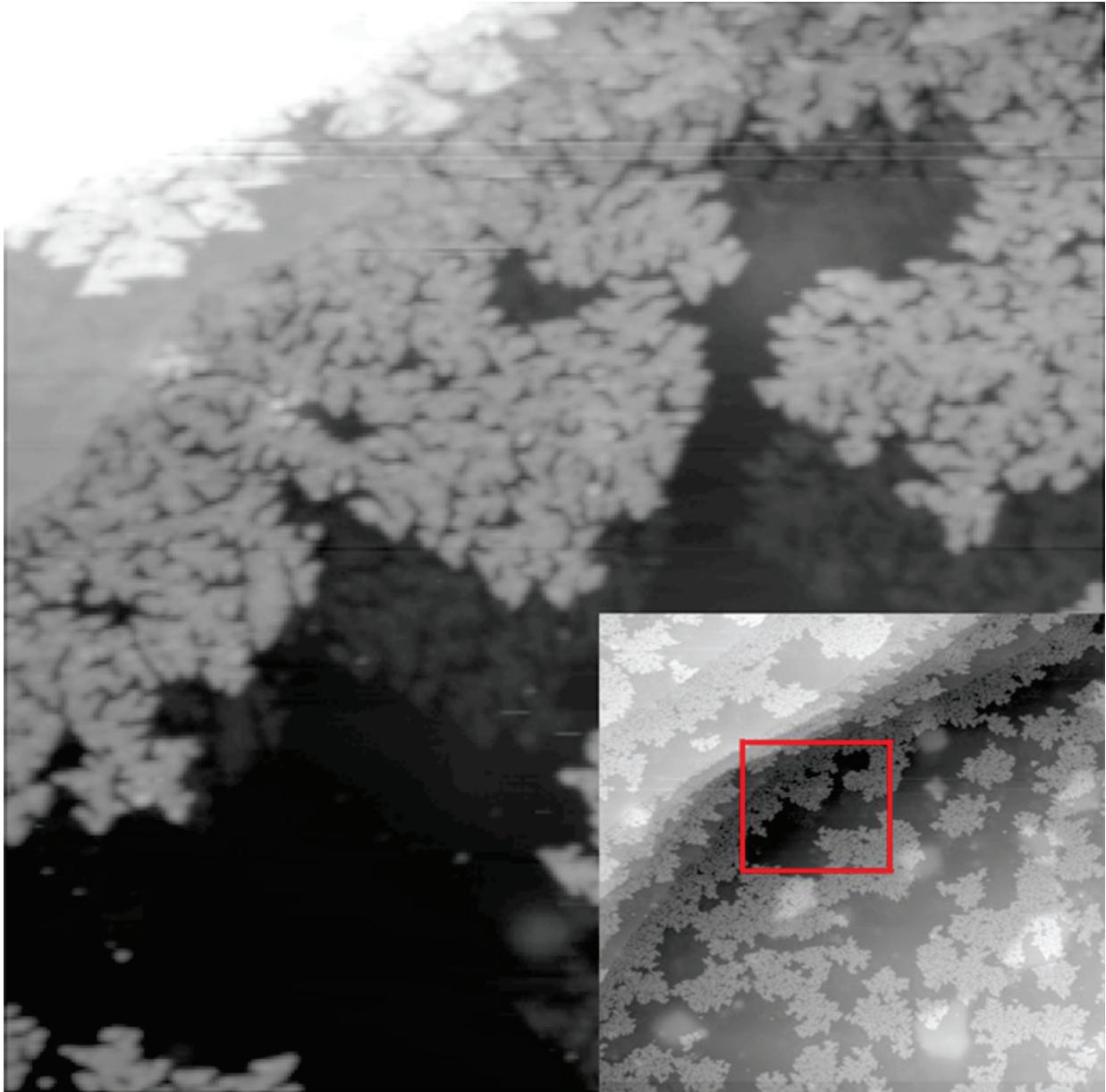


Abbildung 3.7: Weitere Detailaufnahmen des Graphenwachstums bei 380°C nach Abschluss der Dosierung von 27 L. Die Orientierung der Untereinheiten ändert sich auf jeder Terrasse. Das rote Quadrat im Inset zeigt den Bereich an, welcher in der grossen Abbildung zu sehen ist. Tunnelparameter: $I = 0,07 \text{ nA}$ und $U = 1,24 \text{ V}$; Bildgrösse: $960 \times 960 \text{ \AA}^2$; Grösse des Insets: $3200 \times 3200 \text{ \AA}^2$.

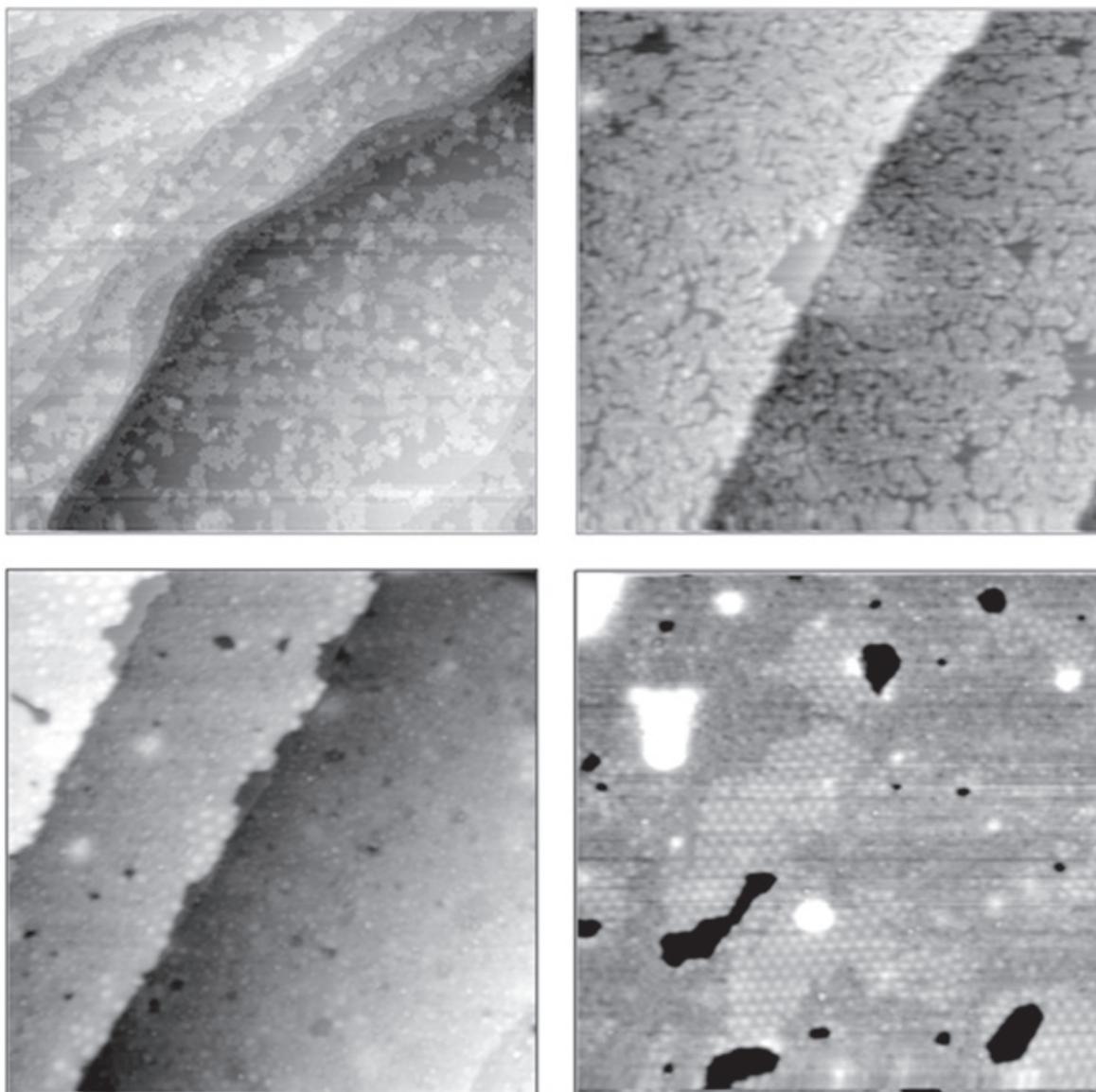


Abbildung 3.8: STM-Bilder bei kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur von 380 auf 650°C. Die anfangs fraktalartige Oberflächenphase verschimmt bei steigender Temperatur erst zu einem diffusen Film. In diesem Film bilden sich nun Löcher, welche sich bei weiterer Temperaturerhöhung öffnen und schliessen. Steigt die Temperatur weiter an, bilden sich an den Rändern dieser Löcher die bekannten Moiré-Strukturen des Graphens. Um möglichst repräsentative Aufnahmen zu erhalten, wurde während der Messungen mehrfach die Stelle gewechselt. Die Temperatur betrug im ersten Bild 380°C, im zweiten Bild 450°C, im dritten Bild 610°C und schliesslich 675°C. Die Bildgrößen betragen 8000x8000 Å², 800x800 Å², 800x800 Å² und 1100x1000 Å²; Tunnelparameter: I = 0,07 nA und U = 1,24 V.

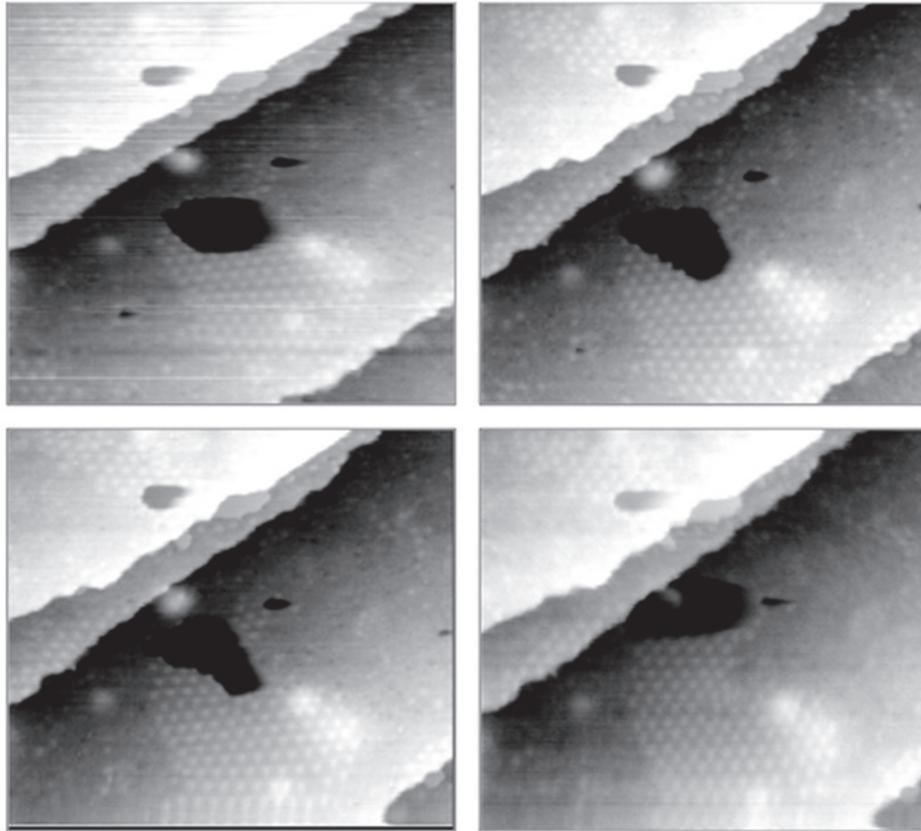


Abbildung 3.9: STM-Bilder bei 650°C. Das grosse Loch im Kohlenstofffilm auf der mittleren Terrasse wandert in Richtung Stufenkante; auf der Rückseite bildet sich die geordnete Graphenstruktur. Bildgrösse: 1100x1100 Å²; Tunnelparameter: I = 0,07 nA und U = 1,24 V. Gezeigt wird die Situation 92, 319 und 804 Sekunden nach dem ersten Bild.

Diese ersten Tunnelexperimente haben gezeigt, dass sich bei 380°C zumindest teilweise eine Struktur mit hoher Randlänge bildet. Diese entspricht in ihrem Aussehen nicht dem in der Literatur beschriebenen Graphen, vielmehr wirkt sie fraktal gewachsen. Fraktales Wachstum ist aus der Epitaxie seit langem bekannt. [96, 97] Es tritt immer dann auf, wenn nach der Anlagerung von Atomen an Inselrändern keine oder nur noch wenig Bewegung dieser Atome stattfindet. Dieses Wachstum führt zu einem Film mit vielen Lücken. Daher ist es wahrscheinlich, dass der so gewachsene Kohlenstofffilm viele Defekte im Gitter aufweist. Die hohe Randlänge könnte ein Indiz dafür sein, dass noch grosse Mengen an Wasserstoff auf der Probe sind, welcher diese Kanten absättigt. Das Fehlen der typischen Moiré-Struktur könnte als Indiz dafür dienen, dass der Kohlenstofffilm noch kein vollständiges sp²-Kohlenstoffgerüst besitzt. So könnte sp³-hybridisierter Kohlenstoff mit

einem freien Orbital an das Metall oder Wasserstoff gebunden sein. Allerdings kann das Fehlen der Moiré-Struktur auch dadurch begründet werden, dass die Inseln zu klein sind, um diese Struktur auszubilden. Die Löcher im Film, welche beim Heizen entstehen, zeigen, dass die Kohlenstoffdichte bei 380°C deutlich unter der des Moirés liegt. Dies kann durch die geringere Bedeckung durch die fraktale Struktur begründet werden. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Kohlenstoffdichte innerhalb dieser fraktalartigen Inseln geringer ist, etwa durch Defekte im Gitter. Die Aufheizexperimente haben ausserdem gezeigt, dass der defektreiche Film ausgeheilt werden kann. So bildet sich an den Rändern von Löchern im Film die geordnete Moiré-Struktur. Das Wandern dieser Löcher über die Terrasse zeigt einen möglichen Mechanismus für die Umordnung: diese erfolgt nicht lokal sondern durch den Transport von C-Atomen entlang der Lochkante hin zu den geordneten Bereichen, wodurch eine Art "Schleppe" ausgebildet wird.

3.2.2 TDS-Experimente zum Wachstum bei 380°C

Um tiefere Einblicke in den CVD-Mechanismus zu gewinnen, wurden TDS-Experimente durchgeführt. Durch Beobachtung der sequentiellen Abgabe von Wasserstoff durch die adsorbierten Ethylenmoleküle sollten die chemischen Prozesse auf der Oberfläche analysiert werden. Insbesondere sollte sich dadurch klären lassen, inwieweit die Strukturen bei 380°C und Prozesse beim Aufheizen dieser Strukturen durch Wasserstoff beeinflusst sind.

Nach dem Umbau der STM-Kammer in München wurde zunächst eine Temperaturkalibrierung durchgeführt, die es ermöglichte, die Temperatur während der TDS-Experimente direkt aufzuzeichnen. Hierzu wurde die Temperatur direkt an der Probe, des Weiteren am Eingang in einen PID-Regler und schliesslich nach Verstärkung mittels eines Trennverstärkers im QMS-Messkopf aufgezeichnet, um die entsprechenden Umrechnungsfaktoren zu ermitteln. Tabelle 3.1 zeigt die Werte, die zur Kalibrierung verwendet wurden. Die Daten sind in Abbildung 3.10 dargestellt. Die mittels Multimeter direkt an der Probe gemessene Temperatur wurde als die korrekte Temperatur angenommen. Am PID-Regler besteht ein Offset von 4°C, der nur bei der Eingabe der Parameter relevant ist. Für die Messungen wurde ausschliesslich die Kalibrierung Thermoelement-QMS-Messkopf verwendet.

Anzeige Thermoelement [°C]	QMS [mV]	PID-Regler [°C]
-100	$-4,2880 \cdot 10^2$	-95
-75	$-3,6130 \cdot 10^2$	-71
-50	$-2,8660 \cdot 10^2$	-46
-25	$-2,1030 \cdot 10^2$	-21
0	$-1,3110 \cdot 10^2$	4
25	$-4,5000 \cdot 10^1$	29
60	$6,2500 \cdot 10^1$	64
100	$2,0000 \cdot 10^2$	104
168,8	$4,3700 \cdot 10^2$	173
200	$5,4130 \cdot 10^2$	205
300	$8,8130 \cdot 10^2$	304
406	$1,2540 \cdot 10^3$	410
501	$1,5930 \cdot 10^3$	505
600	$1,9460 \cdot 10^3$	604
700	$2,3020 \cdot 10^3$	704

Tabelle 3.1: Temperaturkalibrierung des QMS- Eingangssignals.

Im Anschluss an die Temperaturkalibrierung wurden zunächst einfache Kalibrierexperimente mit Kohlenmonoxid (CO) durchgeführt, um den Aufbau und die Dosierung zu testen. Hierbei wurden nach Reinigung der Probe verschiedene Dosierungen zwischen 0,5 und 100 L durchgeführt. Anschliessend wurden Desorptionsspektren im Temperaturbereich zwischen -50°C und 600°C aufgenommen. Die Kühlung erfolgte hierbei durch flüssigen Stickstoff, der mit Hilfe einer Membranpumpe durch ein Leitungssystem in der Kammer gepumpt wurde. Dieses Leitungssystem hat über Kupferlitzen Kontakt zum Probenhalter und kühlt somit die Probe. Die Zusammenstellung der aufgenommenen Spektren findet sich in Abbildung 3.11. Bei niedrigen Kohlenmonoxid-Dosierungen ist nur ein einzelner Peak bei 207°C erkennbar. Dieser wird in der Literatur einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Phase zugeschrieben [98] und verschiebt sich ab einer Dosierung von >1 L zu niedrigeren Temperaturen. Die maximale Bedeckung dieser Phase beträgt 1/3 ML. Ab 2 L bildet sich ein weiterer Peak bei 132°C aus. Dieser wird verschiedenen Phasen, wie trigonalen Strukturen mit multiplen Domänen, CO-Adsorption auf top- und hollow-Plätzen, einer ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°, einer ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)- und schliesslich einer ($5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3}$)-Struktur bei stetig steigender Bedeckung zugeschrieben. [98]

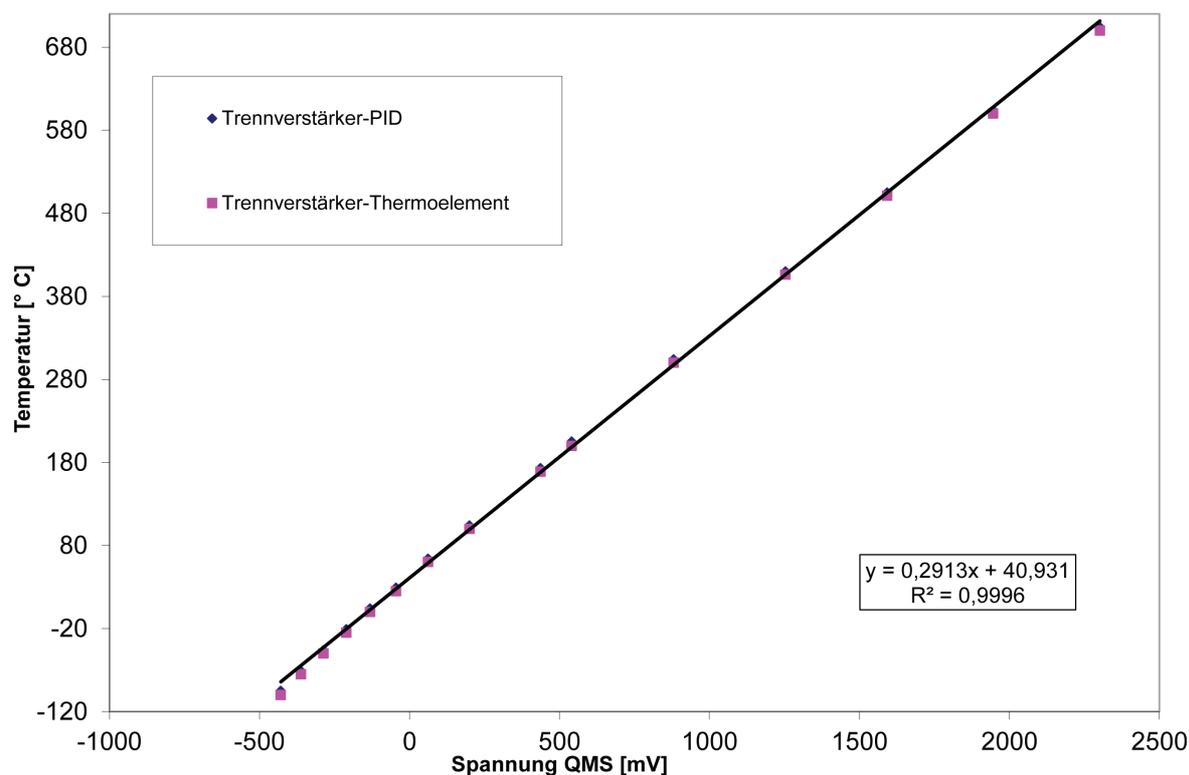


Abbildung 3.10: Messwerte des Eingangssignals in den QMS-Messkopf gegen die am Eingang des Trennverstärkers mittels Thermoelement oder PID-Regler gemessenen Proben-temperaturen. Zudem ist die Gleichung der verwendeten Kalibrierfunktion und ihr Bestimmtheitsmass angegeben.

Die maximale Ausbildung des Peaks der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase bei einer Dosierung von 1 L wurde für die folgenden Experimente als Referenz genutzt. Da für diesen die Bedeckung bekannt ist, kann hierüber die Integralintensität der CO-Peaks in Monolagen CO umgerechnet werden. Hierzu wird zunächst der Untergrund unter dem zu untersuchenden Peak abgezogen. Anschliessend wird dieser Peak integriert. Für den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Peak ergibt sich die in Abbildung 3.12 gezeigte Fläche von $3,75 \cdot 10^{-8}$ a.u. unter der Kurve durch Integration.

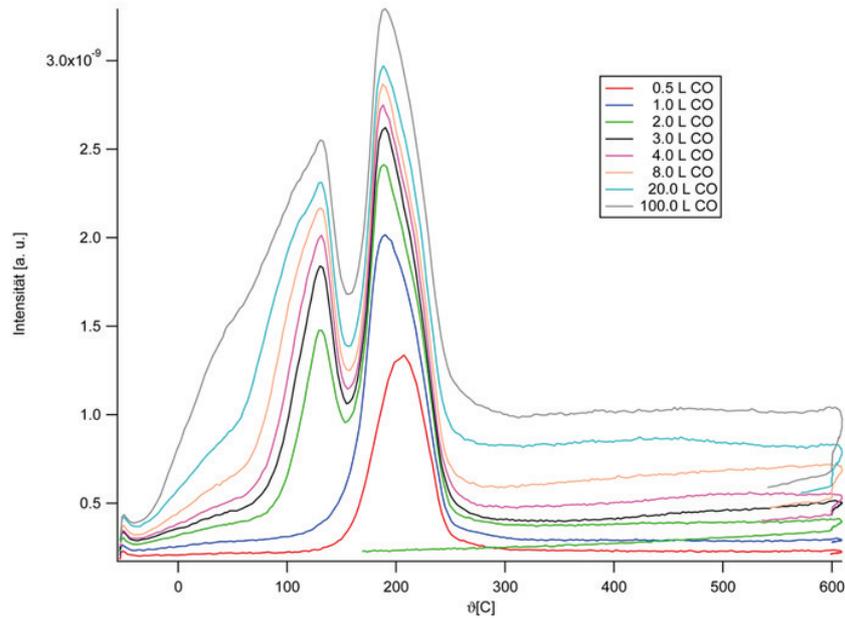


Abbildung 3.11: Desorptionsspektren nach CO-Dosierung. Bei niedrigen Dosierungen ist nur ein Desorptionspeak erkennbar. Dieser wird der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase zugeordnet. Die Ausbildung des zweiten Desorptionspeaks wird durch verschiedene Strukturen bei stetig steigender Bedeckung verursacht.

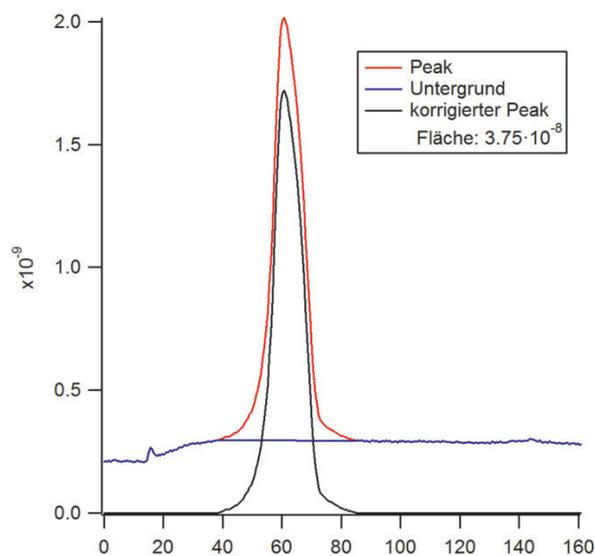


Abbildung 3.12: Integration des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Peaks. Zunächst erfolgt der Abzug des Untergrunds. Die Untergrund-korrigierte Flächenberechnung des Peaks ergibt eine Integralintensität von $3,75 \cdot 10^{-8}$ a.u.

Analog wurde das Wasserstoffsignal kalibriert. Dabei wurde auf einer frisch gereinigten Probe bei -96°C Wasserstoff bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr für 400 Sekunden adsorbiert, um eine Sättigung zu gewährleisten. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Die absolute Sättigungsbedeckung von atomarem Wasserstoff auf Ru(0001) wurde bereits untersucht und beträgt 1 ML. [99] Laut Literatur sollte der Wasserstoff in einem Peak desorbieren. Das Vorhandensein des zweiten, sehr scharfen Peaks in den durchgeführten Experimenten bei sehr niedrigen Temperaturen wird auf das Einschalten der Probenheizung zurückgeführt. Dieser Peak erscheint in allen Experimenten in dem Moment, in dem das Filament der Probenheizung aufleuchtet. Dies und die Schärfe des Peaks deutet darauf hin, dass Wasserstoff direkt von der Oberfläche des Filaments desorbiert oder von Bereichen in der Nähe des Filaments, die schnell heiss werden. Eine verfrühte Desorption von der Probe ist auszuschliessen, da der Peak um etwa 170°C von der eigentlichen Desorptionstemperatur abweicht. Der Peak wird daher bei der Kalibrierung nicht berücksichtigt. Durch Berechnung des Peakintegrals liess sich auch hier die Fläche unter dem Desorptionspeak auf einen Bedeckungsgrad kalibrieren. Die Integralintensität für eine Monolage Wasserstoff beträgt $1,03 \cdot 10^{-8}$ a.u.

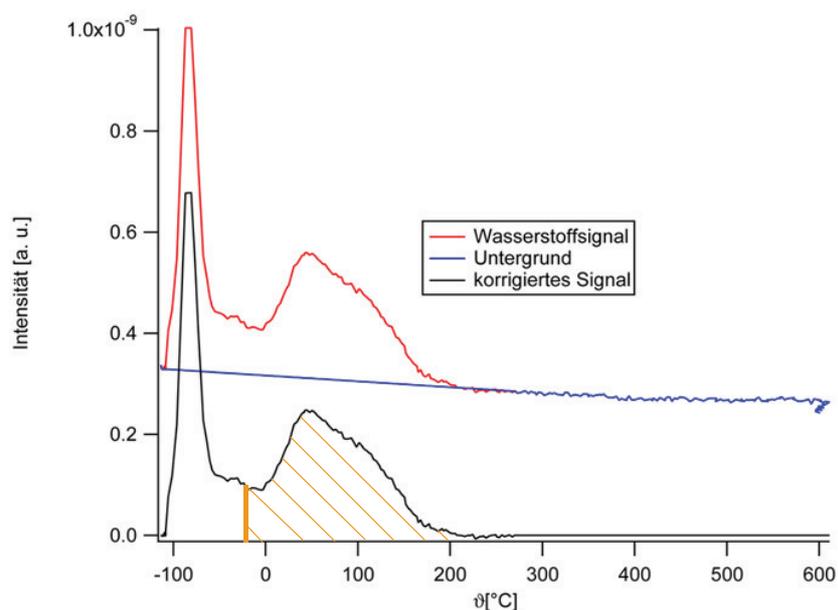


Abbildung 3.13: Integration des H_2 -Peaks. Zunächst erfolgt der Abzug des Untergrunds. Die anschliessende Flächenberechnung des korrigierten Peaks (nur gelb schraffierte Fläche) ergibt $1,0 \cdot 10^{-8}$ a.u. nach Dosierung von 200 L Wasserstoff.

Nach Abschluss der Kalibrierung der Sensitivitäten erfolgten erste Dosierexperimente mit Ethylen. Hierbei wurde anfangs Ethylen bei -50°C auf der jeweils frisch gereinigten Probe adsorbiert. Dabei wurde die Ethylendosis stufenweise gesteigert. Im Anschluss an die jeweilige Dosierung erfolgte ein Desorptionsexperiment in einem Temperaturbereich von -50 bis 600°C und einer Rampe von 5 K/s . Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.14 mit steigender Dosis von unten nach oben aufgetragen. Deutlich erkennbar existieren vier diskrete Desorptionspeaks bei 70°C , bei 220 bis 260°C , bei 340°C und bei 405°C . Mögliche Verschiebungen einzelner Peaks sind in dieser Darstellung jedoch nur schwer zu erkennen. Deshalb wurden die einzelnen Spektren auch als Waterfallplot in Abbildung 3.15 aufgetragen. Hierbei werden die Spektren mit steigender Dosierung untereinander aufgestellt, der Intensität wird ein Farbwert zugeordnet. Die Integralintensitäten der Spektren wurden ermittelt und sind in Tabelle 3.2 aufgelistet, die Dosierung wurde durch Abzug des Hintergrunddrucks und Division durch den im Ionisationsmanometer-Handbuch angegebenen Kalibrierfaktor (2,3 für Ethylen und 0,46 für Wasserstoff) korrigiert. Bei niedrigen Dosierungen ist lediglich der erste Peak bei einer Proben temperatur von 70°C erkennbar. Bei steigender Dosierung nimmt auch die Intensität der drei weiteren Peaks zu.

Im Waterfallplot ist die Verschiebung der einzelnen Peaks erkennbar. Der erste Peak verschiebt innerhalb der ersten fünf Dosierungen von 100°C auf 70°C . Auch der zweite Peak ändert seine Position von anfangs 220°C auf 260°C .

Nach Literaturdaten adsorbiert Ethylen auf Ruthenium und bildet bei -10°C $\text{CHCH}_2(\text{ad})$ und $\text{H}(\text{ad})$. [100] Der dabei abgespaltene Wasserstoff desorbiert rekombinativ als erstes bei etwa 60°C . Anschliessend kommt es zur schrittweisen Dehydrogenierung, woraus die drei Desorptionspeaks bei 220°C , 340°C und 405°C resultieren. [101] Auch die Ausbildung einer verzweigten Zersetzung des Ethylens, wie in Abbildung 3.16 dargestellt, wird diskutiert. [102] Hierbei wird davon ausgegangen, dass Ethylen bei niedrigen Temperaturen und Bedeckungen von 0,3 Monolagen auf der Oberfläche unter Aufspaltung der Doppelbindung adsorbiert. Durch Erhöhung der Temperatur auf -120 bis $+7^{\circ}\text{C}$ erfolgt ein erster Zersetzungsprozess. Dabei desorbiert ein Teil (20%) des Ethylens, ein anderer Teil (50%) zersetzt sich zu CCH_3 und einem adsorbierten Wasserstoffatom.

Der Rest zersetzt sich zu CCH und drei adsorbierten Wasserstoffatomen. Bei 57 bis 83°C erfolgt der nächste Reaktionsschritt. Hierbei wird von CCH_3 der restliche Wasserstoff abgespalten, welcher bei Temperaturen $>83^{\circ}\text{C}$ durch Rekombination mit dem bereits adsorbierten Wasserstoffatomen als H_2 desorbiert. Bei 110°C zersetzt sich das adsorbierte CCH

zu C und CH. Die Erhöhung der Temperatur auf 230 bis 430°C verursacht nun die Abspaltung des Wasserstoffs des adsorbierten CH. Dieser Mechanismus wird durch weitere Untersuchungen untermauert, [103] sodass sich das in Abbildung 3.17 gezeigte Schema der Zersetzung mit Zuordnung der Peaks ergibt. Hierbei wird jedem Schritt der Zersetzung aus Abbildung 3.16 ein Peak in TD-Spektren oder TPSSIM-Spektren zugeordnet. So verursacht die Desorption des undissoziierten Ethylens einen Peak im Spektrum für den Kanal $m/z=28$ bei 105 K. Bei 170 K wird ein weiterer Peak beobachtet, der der Desorption des $\text{di-}\sigma\text{-C}_2\text{H}_4$ zugeordnet wird. Bei einer Temperatur von 325 K wird für den Kanal $m/z=2$ ein erster Peak beobachtet. Dieser resultiert aus der Desorption des Wasserstoffs, der bei der Bildung von CCH_3 frei wird. In Abbildung 3.17(A)(d) ist eine zehnfach Vergrößerung des Wasserstoffsignals für Temperaturen >450 K zu sehen. Hier sind deutlich drei Peaks bei 505 K, 590 K und 650 K erkennbar, die alle der Abspaltung des letzten Wasserstoffatoms bei der Bildung von C aus CH zugeordnet werden. Ungeklärt bleibt dabei, warum die Abspaltung eines H-Atoms aus der CH-Gruppe drei Peaks im Desorptionsspektrum verursacht.

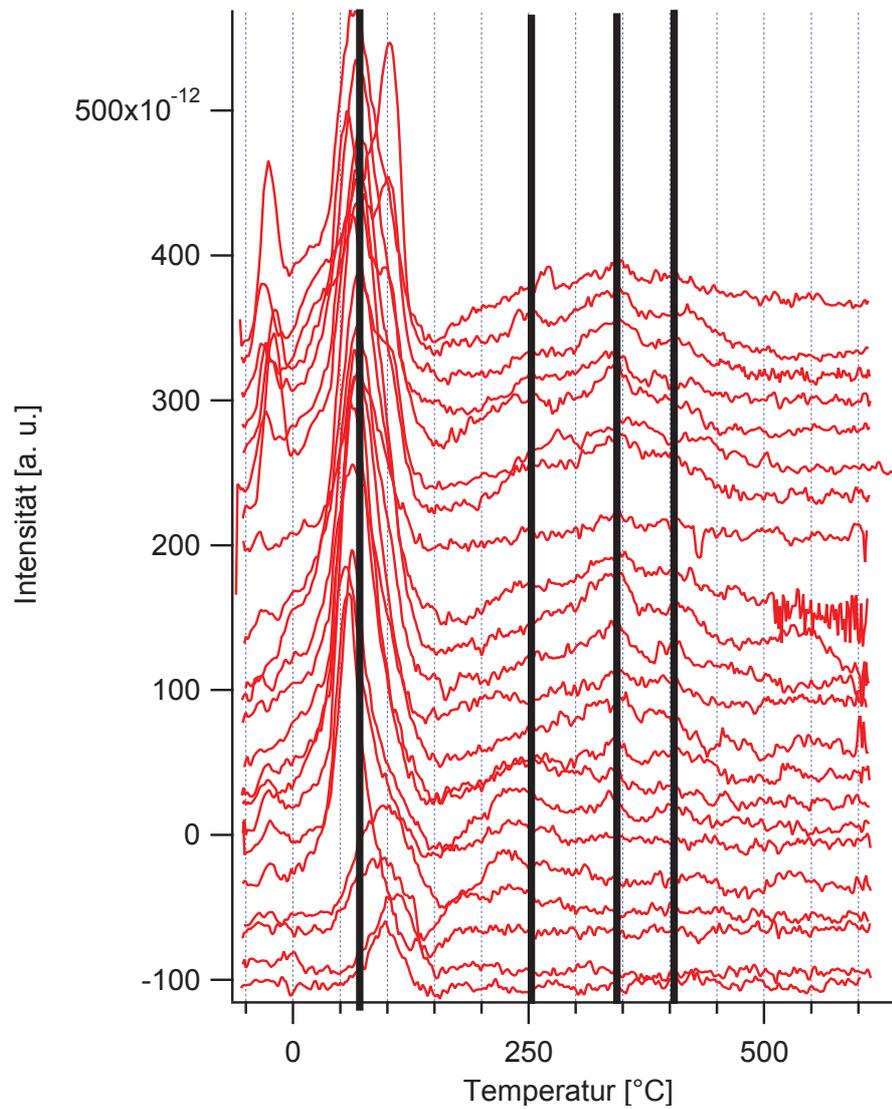


Abbildung 3.14: Desorptionsspektren nach der Ethyldosierung bei -50°C zwischen 0,2 und 30 L. Die Desorption von Wasserstoff erfolgt bei 70°C , 220 bis 260°C , 340°C und 405°C . Die Dosierungen sind von unten nach oben aufsteigend aufgetragen.

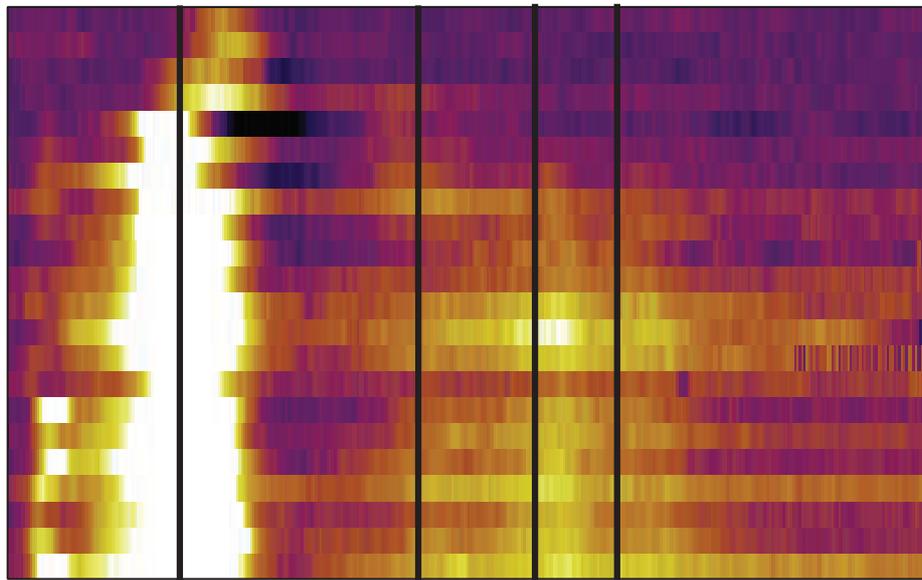


Abbildung 3.15: Waterfallplot der Wasserstoff-TD-Spektren nach Ethylen dosierung bei -50°C . Mit steigender Intensität verschiebt sich die Farbe von schwarz über violett nach gelb. Deutlich erkennbar sind 4 Peaks; der erste ist hierbei der intensivste und erscheint bei einer Proben temperatur von 70°C .

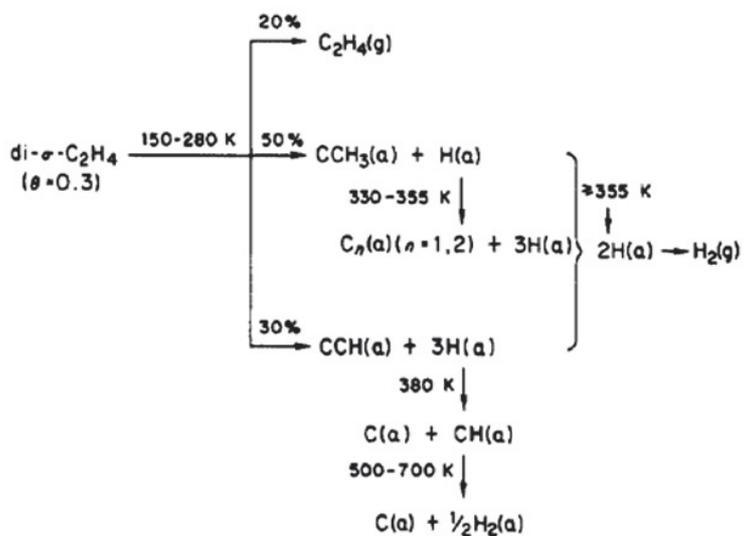


Abbildung 3.16: Reaktionsschema der Ethylenzersetzung nach Hills [102].

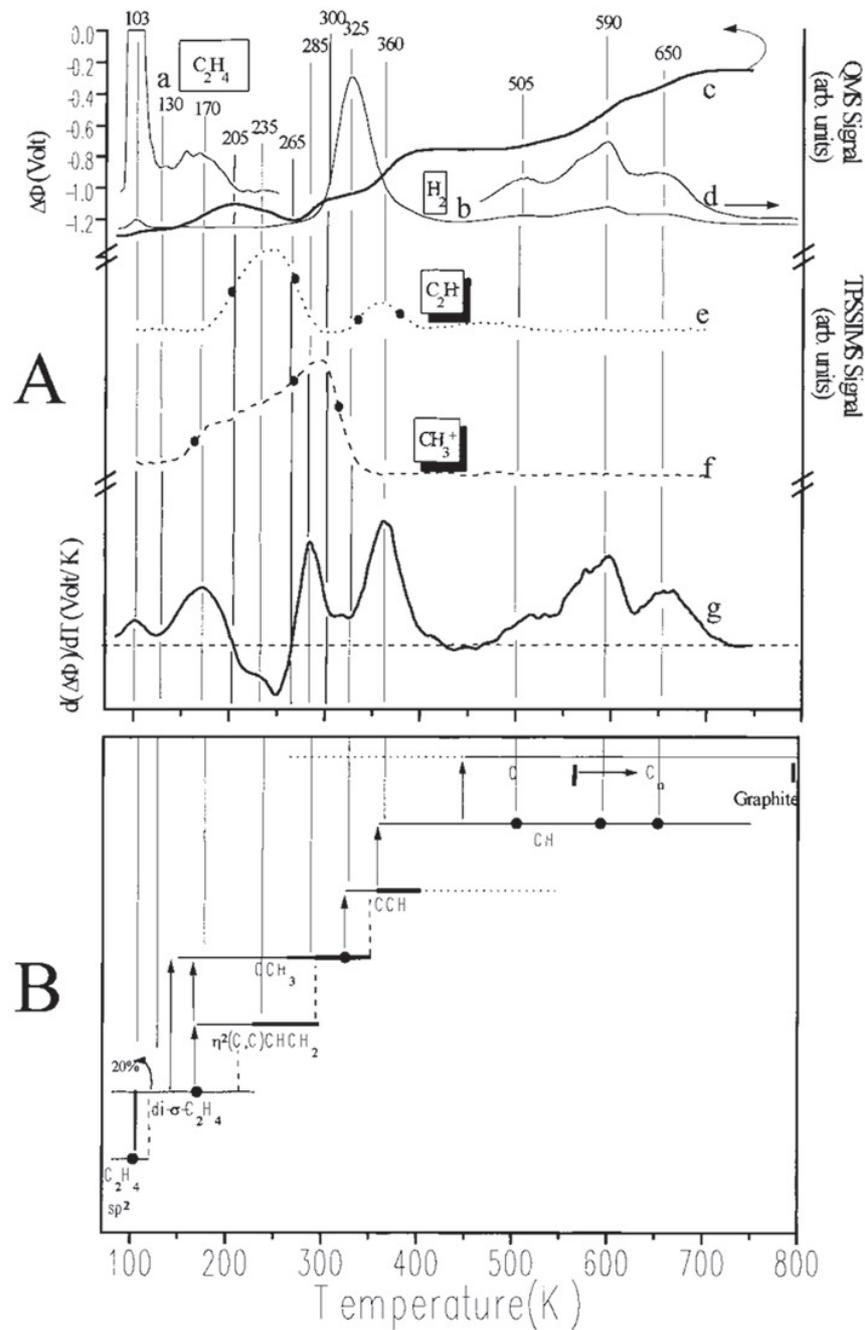


Abbildung 3.17: Reaktionsschema der Ethylenzersetzung mit Zuordnung der Peaks im TDS. Gezeigt werden in (A) die $\Delta\Phi$ -Spektren für $m/z=28$ (a) und $m/z=2$ (b). (d) zeigt eine 10-fache Vergrößerung des Spektrums (b) für Temperaturen >450 K. (c) zeigt ein $\Delta\Phi$ -TD-Spektrum für C_2H_4 . Ausserdem sind TPSSIMS von C_2H^- (e) und CCH_3^+ (f) sowie $d(\Delta\Phi)/dT$ (g) zu sehen. In (B) werden die Zersetzungsschritte bei den jeweiligen Temperaturen gezeigt. [103]

Durch Hintergrundkorrektur und anschließende Integration können leicht die Flächen unter den Desorptionspeaks für diese Dosierungen ermittelt werden. Anhand der vorher durchgeführten Kalibrierung lassen sich diese Flächen zudem in Monolagen Wasserstoff umrechnen. Trägt man diese in Tabelle 3.2 gelisteten Werte gegen die dosierte Menge an Ethylen auf, so zeigt sich der in Abbildung 3.18 dargestellte Verlauf. Zunächst korreliert die Integralintensität aller Wasserstoffpeaks mit der Menge an dosiertem Ethylen. Bei einer Dosis von 1 bis 2 L scheint die Oberfläche mit Ethylenmolekülen gesättigt zu sein. Bei höheren Dosierungen zeigt sich kein Trend zu vermehrter Wasserstoffdesorption. Allerdings streuen die Werte hier stark. Mittelwertbildung ergibt hierbei eine Maximalbedeckung atomaren Wasserstoffs von 0,57 ML, was einer Ethylenbedeckung von 0,14 ML und damit einer Kohlenstoffbedeckung von 0,28 ML entspricht. Nach Martoccia [92] liegen auf 23 Rutheniumatomen 25 Graphen-Einheitszellen, und jede Graphen-Einheitszelle enthält 2 Kohlenstoffatome. Somit ergibt sich aus dem Wasserstoffsignal eine Bedeckung von 0,13 ML Graphen.

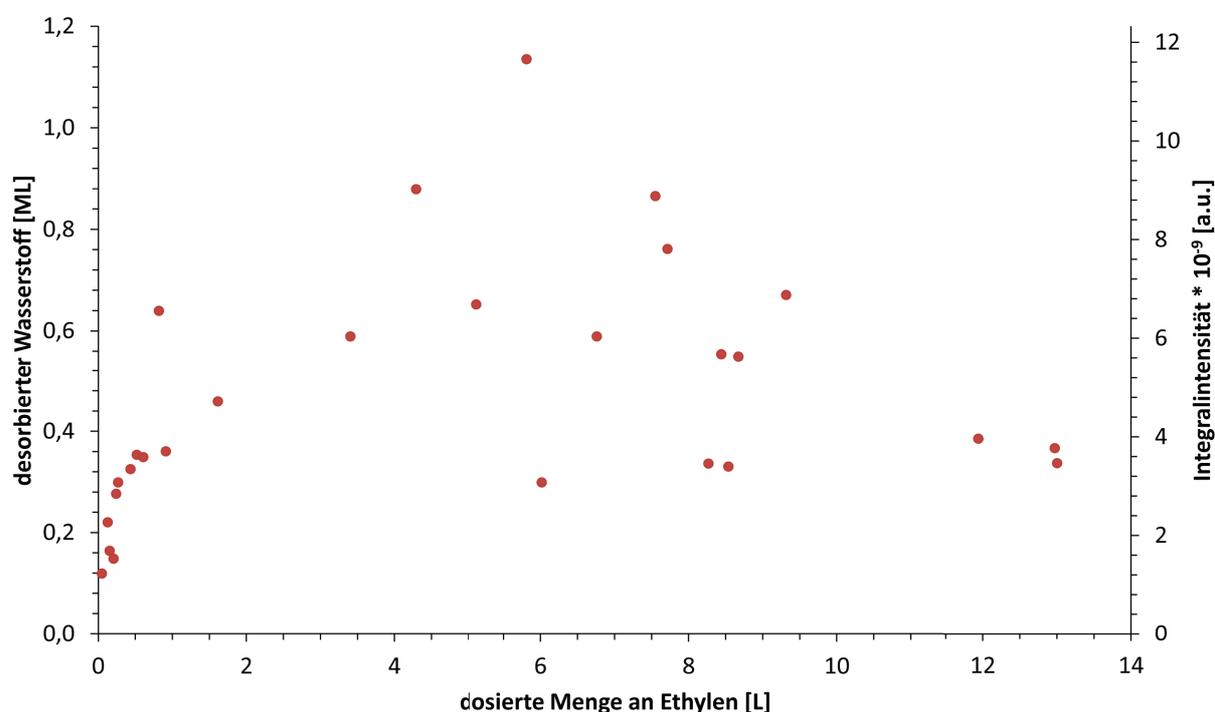


Abbildung 3.18: Dargestellt ist die adsorbierte Menge an atomarem Wasserstoff (links) und die Integralintensität des Wasserstoffsignals (rechts) in Abhängigkeit von der dosierten Menge an Ethylen.

korrigierte Dosis [L]	gesamte Fläche $\cdot 10^{-9}$ [a.u.]	Druck [Torr]	Monolagen Wasserstoff	Monolagen Graphen/Ethylen
0,05	1,22	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,12	0,03
0,13	2,26	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,22	0,05
0,16	1,68	$3,0 \cdot 10^{-9}$	0,16	0,04
0,21	1,52	$4,0 \cdot 10^{-9}$	0,15	0,04
0,24	2,84	$4,0 \cdot 10^{-9}$	0,28	0,07
0,27	3,07	$5,0 \cdot 10^{-9}$	0,30	0,07
0,35		pback+ $1 \cdot 10^{-8}$		
0,43	3,34	pback+ $5 \cdot 10^{-9}$	0,33	0,08
0,43		pback+ $1 \cdot 10^{-8}$		
0,52	3,63	pback+ $6 \cdot 10^{-9}$	0,35	0,09
0,61	3,58	pback+ $7 \cdot 10^{-9}$	0,35	0,09
0,70		$8,6 \cdot 10^{-9}$		
0,82	6,57	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,64	0,16
0,91	3,70	$9,0 \cdot 10^{-9}$	0,36	0,09
1,62	4,71	$2,0 \cdot 10^{-8}$	0,46	0,11
2,46		$1,0 \cdot 10^{-7}$		
3,40	6,05	$4,0 \cdot 10^{-8}$	0,59	0,15
4,29	9,03	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,88	0,22
5,13	6,70	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,65	0,16
5,81	11,66	$1,0 \cdot 10^{-7}$	1,14	0,28
6,02	3,07	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,30	0,07
6,76	6,05	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,59	0,15
6,85		$7,0 \cdot 10^{-8}$		
7,47		$1,0 \cdot 10^{-7}$		
7,55	8,89	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,87	0,22
7,72	7,82	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,76	0,19
8,27	3,45	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,34	0,08
8,44	5,69	$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,55	0,14
8,54	3,39	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,33	0,08
8,67	5,64	$7,0 \cdot 10^{-8}$	0,55	0,14
9,32	6,89	$6,0 \cdot 10^{-8}$	0,67	0,17
11,94	3,96	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0,39	0,10
12,97	3,77	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,37	0,09
13,00	3,46	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,34	0,08
13,02		$5,0 \cdot 10^{-7}$		

Tabelle 3.2: Flächenberechnung der Wasserstoff TD-Spektren nach der Dosierung von Ethylen bei -50°C . Sollte der Hintergrunddruck in der Kammer einen Wert von $2 \cdot 10^{-9}$ Torr überschritten haben, wurde der Ethylendruck zu dem Hintergrunddruck addiert. Diese Felder sind durch " pback+ " gekennzeichnet. Die Bestimmung der Fläche war nicht in allen Fällen möglich. Die Lücken in der Tabelle kennzeichnen die Bereiche, in denen aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses keine zuverlässige Integration der Kurve möglich war.

Eine mögliche Ursache für diese starke Streuung ist das Ausfrieren von Ethylen an Probenhalter, Manipulator und an den Kühlleitungen. So zeigt das von McCarty berechnete Phasendiagramm [104] bereits bei 1 mbar einen gasförmig/fest-Übergang bei 100 K. Unter der Annahme, dass während des Kühlens mit flüssigem Stickstoff durch das Ansaugen in den Kühlleitungen ein erniedrigter Druck vorherrscht, zum Beispiel von 10 mbar, ergäbe das nach Clausius-Clapeyron eine Temperatur von etwa 50 K.

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{77K} - \frac{R}{\Delta_v H_{N_2}} \cdot \ln \frac{10mbar}{1bar} \quad (3.1)$$

Daher ist ein Ausfrieren des Ethylens an den nun deutlich kälteren Kühlleitungen möglich. Während der TDS-Experimente erwärmen sich möglicherweise auch die Kühlleitungen so weit, dass das Ethylen wieder desorbiert und so die Messung verfälscht. Dieses ausgefrorene Ethylen führte wahrscheinlich auch zu massiven Problemen bei der Dosierung. So traten hier häufig Druckoszillationen auf, vermutlich als Folge eines oszillierenden Transports von flüssigem Stickstoff durch die Kühlleitung beim Heizen der Probe. Auch bei den anschließenden TDS-Experimenten waren diese Oszillationen vorhanden und störten die Aufnahme der Kanäle $m/z=28$ und $m/z=26$, wie exemplarisch in Abbildung 3.19 gezeigt. Dieses Experimente wurden für die Auswertung nicht verwendet, der Versuch wurde mit identischer Dosierung wiederholt.

Die ersten TDS-Experimente haben gezeigt, dass bei der Ethylen dosierung und der Temperaturmessung keine systematischen Fehler gemacht wurden. Die Literaturdaten konnten reproduziert werden. Der letzte Desorptionspeak bei 405°C liegt oberhalb der Temperatur, bei der Ethylen unter Erhalt der fraktalartigen Struktur dosiert wurde. Somit kann das Vorhandensein von Wasserstoff an den Rändern der fraktalartigen Struktur nicht ausgeschlossen werden. Da die Dosierung relativ langsam erfolgt, würde eine vollständige Desorption bereits erfolgen, wenn diese Dosierung bei Temperaturen erfolgt, die sich im Anstieg des Desorptionspeak befinden. Somit muss der Wasserstoff, der noch auf der Probe verbleibt, an Kohlenstoffatome gebunden sein, da freier Wasserstoff während der Dosierung sicher vollständig desorbiert.

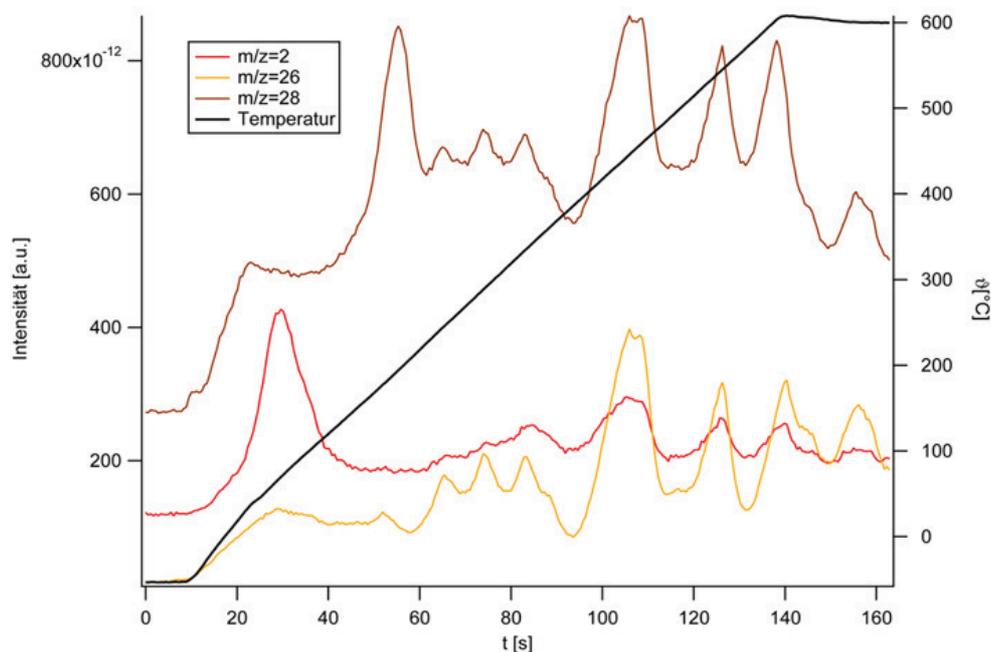


Abbildung 3.19: Druckoszillationen während eines TDS-Experiments. Es erfolgt ein oszillatorischer Anstieg der Intensität auf den Kanälen $m/z = 2$, $m/z = 26$ und $m/z = 28$.

TDS-Experimente geben zwar Einblicke in mögliche chemische Prozesse bei der Zersetzung der Ethylenmoleküle auf der Ruthenium-Oberfläche, sie entsprechen jedoch nicht den üblichen CVD-Bedingungen. In den meisten Fällen wird Graphen durch CVD bei einer erhöhten, aber konstanten Temperatur durchgeführt. Der Nachweis des abgespaltenen Wasserstoffs unter $T = konst.$ -Bedingungen ist erheblich schwieriger als im TDS, da sich Wasserstoff bei der Reaktion im Volumen des QMS- Messkopfs anreichert. Man muss daher relativ kleine Änderungen auf einem hohen Hintergrund detektieren. Dennoch wurden solche Experimente hier versucht. Es wurde sowohl das Signal für Wasserstoff bei $m/z=2$ als auch das Signal für Ethylen bei $m/z=28$ als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

Abbildung 3.20 zeigt die aufgenommenen Intensitäten für $m/z=2$ und $m/z=28$ während einer viermaligen Dosierung von je 8,7 L Ethylen bei einer Proben temperatur von 190°C als Funktion der Zeit. Nach jeder Dosierung wurde ein Desorptionsexperiment im Temperaturbereich zwischen 190 und 604°C bei einer Rampe von 5 K/s durchgeführt, ohne dass die Probe dazwischen neu präpariert wurde. Bei der ersten Dosierung (rote Kurven in Abbildung 3.20) zeigt das $m/z=28$ -Signal zunächst eine niedrige Intensität, dann einen steilen Anstieg bis zu etwa 400 Sekunden und schliesslich einen flachen Anstieg. Das dazugehörige $m/z=2$ -Signal zeigt anfangs einen hohen Wert, dann bis etwa 400 Sekunden einen

steilen Abfall und anschliessend einen flachen Anstieg. Diese Verläufe zeigen die Zersetzung des Ethylens auf der Oberfläche an. Es wird dadurch zunächst Ethylen verbraucht und Wasserstoff gebildet, bis nach ca. 400 Sekunden die Fläche gesättigt ist. Der anschliessende lineare Anstieg lässt sich durch Akkumulation im TDS-Trakt erklären. Die folgenden drei Dosierungen (schwarze, blaue und grüne Kurven in Abbildung 3.20) zeigen qualitativ das gleiche Verhalten, aber in immer schwächerem Ausmass. Ursache hierfür ist, dass nach jedem anschliessenden TDS zwar der Wasserstoff desorbiert, aber der Kohlenstoff auf der Fläche zurückbleibt, sodass ein immer geringerer Teil an freier Metalloberfläche zur Verfügung steht.

Anschliessend wurden die Integralintensitäten der Peaks der Dosierungen (Abbildung 3.20 links) berechnet. Dabei wurde der nahezu lineare Verlauf am Ende der Dosierung als Untergrund angesehen. Dieser wurde vom Spektrum abgezogen. Dann wurde die Fläche unterhalb der Kurve des resultierenden Spektrums ermittelt. Das Gesamtintegral der vier Kurven beträgt $2,372 \cdot 10^{-8}$ a.u. für Wasserstoff. Dies entspricht etwa einer Bedeckung von 2,31 Monolagen atomaren Wasserstoffs, was unter der Annahme der totalen Dehydrogenierung des Ethylens während des Graphenwachstums einer Graphenbedeckung von 0,63 ML entspricht. Da jedoch bei 190°C noch Wasserstoff an adsorbierten Ethylenfragmenten gebunden ist, überschreitet die reale Bedeckung den errechneten Wert.

Die zugehörigen Desorptionsexperimente sind in Abbildung 3.21 gezeigt. Auch hier werden die Kanalspektren für $m/z=2$ und $m/z=28$ dargestellt. Im Wasserstoffspektrum sind nur noch die Peaks bei 340°C und 410°C erkennbar. Das spricht für die teilweise Abspaltung des Wasserstoffs nach dem oben gezeigten Reaktionsschema. Die im Vergleich zu Tieftemperaturdosierungen höhere Intensität der Peaks könnte daraus resultieren, dass die Oberfläche nicht mehr durch den primär abgespaltenen Wasserstoff belegt ist, da dieser bereits während der Dosierung desorbiert. Die Desorptionsspektren für $m/z=28$ zeigen, dass ab der zweiten Dosierung kein Ethylen von der Oberfläche desorbiert, d. h. der Kohlenstoff aus dem gesamten dosierten Ethylen ist auf der Oberfläche auch bei Temperaturen $>400^\circ\text{C}$ gebunden. Die Integralintensitäten der Peaks wurden ebenfalls berechnet und ergaben nach der vierten Dosierung ein Gesamtintegral von $1,272 \cdot 10^{-8}$ a.u. für Wasserstoff. Dieser Wert entspricht 1,24 Monolagen Wasserstoff. Addiert man nun die Gesamtintegrale der Dosierung und der Desorption, so ergeben sich 3,55 Monolagen Wasserstoff, was einer Monolage Graphen entspricht.

Sowohl für die Dosierexperimente als auch für die anschliessenden TDS-Experimente zeigt sich, dass die Menge des detektierten Wasserstoffs für jede Folgedosierung deutlich abnimmt. Der Grund hierfür ist die wachsende Bedeckung Rutheniumfläche mit Graphen beziehungsweise der Niedrigtemperatur-Kohlenstoffphase. Das stark absinkende Wasserstoffsignal innerhalb eines Dosiervorgangs in Abbildung 3.20 ist darüber hinaus auch ein starkes Indiz dafür, dass das Signal tatsächlich von der Probe und nicht vom umliegenden Manipulator stammt, da auf diesem die Zersetzung des Ethylens und die Bildung des Graphens unwahrscheinlich ist und somit die Oberfläche nicht für weitere Adsorption blockiert ist.

Die Experimente bei 190°C haben gezeigt, dass bei dieser Temperatur ein Teil des Wasserstoffs direkt bei der Adsorption des Ethylens abgespalten wird. Diese Abspaltung des Wasserstoffs und somit die zumindest teilweise Zersetzung des Ethylen findet ausschliesslich auf der freien Ruthenium-Oberfläche statt. Das Eintreten von Sättigungseffekten bestätigt dies. Die Möglichkeit einer weiteren Adsorption von Ethylen unter Abspaltung von Wasserstoff nach dem Heizen der Probe auf 600°C deutet darauf hin, dass das Adsorbat beim Heizen nicht nur Wasserstoff abspaltet. Vielmehr findet offensichtlich eine Umordnung auf der Oberfläche statt, die dazu führt, dass erneut freie Rutheniumflächen entstehen. Die Bilanzierung der adsorbierten Menge an Kohlenstoff zeigt darüber hinaus, dass die Ausbildung von mehrlagigen kohlenstoffhaltigen Adsorbaten offensichtlich nicht stattfindet.

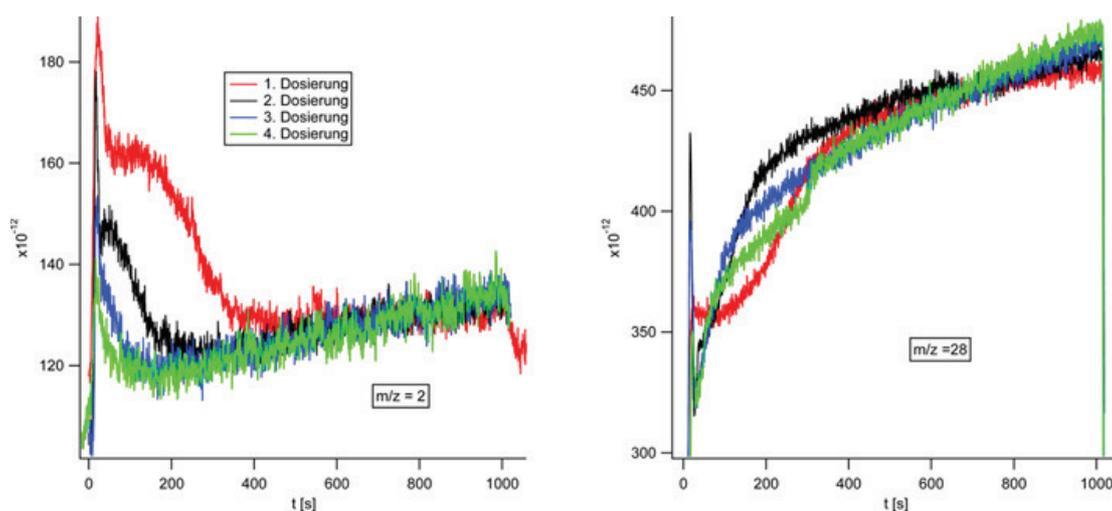


Abbildung 3.20: Viermalige Dosierung von 8,7 L Ethylen bei 190°C und einem Ethylen-Druck von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$ und $m/z=28$.

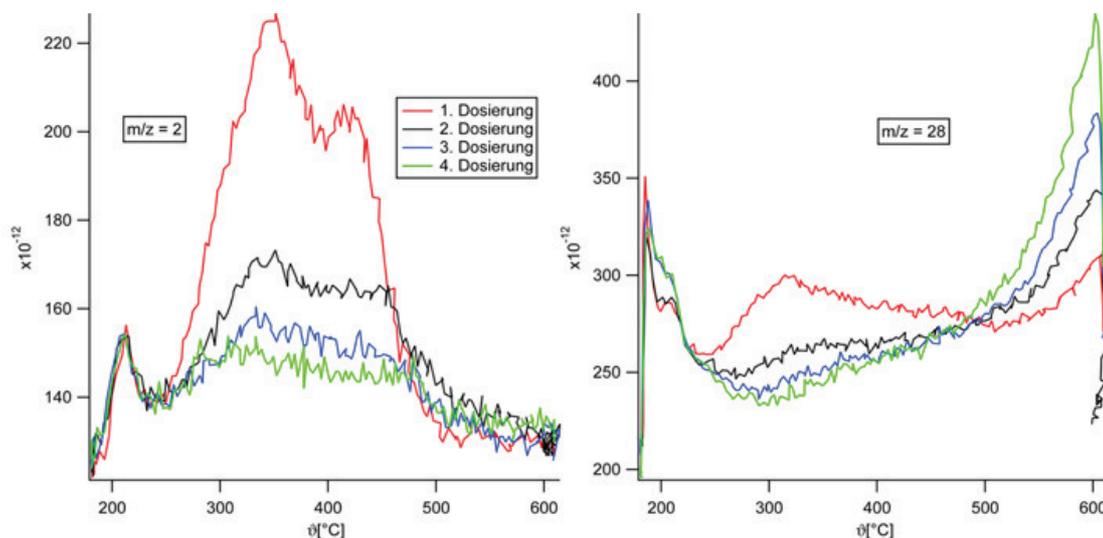


Abbildung 3.21: Viermalige Desorptionsspektren nach der jeweiligen Dosierung von 8,7 L Ethylen bei 190°C. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$ (links) und $m/z=28$ (rechts).

Im Anschluss an diese Experimente wurde Ethylen bei den Temperaturen dosiert, bei denen im STM die Bildung der fraktalartigen Struktur beobachtet wurde. Es sollte hierbei ermittelt werden, ob diese Struktur bereits frei von Wasserstoff ist. Hierzu wurde zunächst Ethylen bei einer Proben temperatur von 390°C und einem Gesamtdruck von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr dosiert. Die Dosierung wurde mittels QMS überwacht, das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Hier ist deutlich erkennbar, dass das Wachstum der Struktur nur in den ersten 1000 Sekunden stattfindet. Indikatoren für das Wachstum sind hierbei die Kanäle $m/z=26$ und $m/z=28$. Das Signal $m/z=26$ entsteht durch Fragmentierung der Ethylenmoleküle im Massenspektrometer und kann unter diesen Bedingungen als charakteristisch für Ethylen betrachtet werden. Das Signal $m/z=28$ kann hingegen auch vom CO, einer Hauptkomponente des Restgases in der UHV-Kammer, kommen. Während dieser Zeit sinkt die Intensität des Wasserstoffsignals kontinuierlich, da die Oberfläche zuwächst und daher immer weniger Wasserstoff entwickelt wird. Gleichzeitig nehmen die Signalintensitäten $m/z=26$ und $m/z=28$, welche dem Ethylen zugeordnet werden können, zu, da der Verbrauch von Ethylen durch die zuwachsende Oberfläche immer geringer wird. Der nachfolgende flache lineare Zuwachs wird vermutlich wiederum durch Akkumulation verursacht. Für die Wachstumsphase wurde die Integralintensität des Wasserstoffsignals ermittelt; sie beträgt $5,11 \cdot 10^{-8}$ a.u. Dies entspricht einer Wasserstoffbedeckung von 4,97 ML Wasserstoff oder etwa 1,1 ML Graphen.

Im Anschluss an diese Dosierung wurde die Oberfläche bei einer Proben­temperatur von 390°C oxidiert, um zusätzlich über das dabei entstehende Kohlenmonoxid die Graphen­bedeckung zu bestimmen. Hierzu wurde die Probe einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Torr aus­gesetzt. Auch die Oxidation wurde mit dem QMS verfolgt; die Spektren sind in Abbildung 3.23 gezeigt. Hierbei ist deutlich der starke Anstieg des Sauerstoffsignals bis ca. 1000 Sekun­den erkennbar. Sauerstoff wird bei der Oxidation der Kohlenstoffphase auf der Oberfläche verbraucht. In dem Maße, in dem die Menge des Kohlenstoffs auf der Oberfläche abnimmt, wird weniger Sauerstoff verbraucht. Dies erklärt den Anstieg des Sauerstoffsignals bis zum Ende der Reaktion bei ca. 1000 Sekunden. Mit zunehmender Dauer der Oxidation sinkt entsprechend das CO-Signal, was bei $m/z=28$ detektiert wird. Die Integralintensität des CO-Signals während der Oxidation wurde ermittelt und beträgt $1,06 \cdot 10^{-6}$ a.u. Dies ent­spräche einer Bedeckung 9,4 Monolagen Kohlenstoff oder von 4,3 Monolagen Graphen. Dieser Wert scheint ungewöhnlich hoch.

Die Messung wurde bei 430°C wiederholt. Auch hier wurde die Probe Ethylen bei einem Gesamtdruck von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr ausgesetzt, die Dosierung wurde mit dem QMS verfolgt. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 3.24 dargestellt. Auch in diesem Experiment ist die Dauer der Dosierung bis zur Sättigung wieder am Abfall des Wasserstoffsignals er­kennbar. Das Integral wurde erneut ermittelt und beträgt $4,2 \cdot 10^{-8}$ a.u. oder vier Monolagen Wasserstoff, was einer Graphenbedeckung von einer Monolage entspricht. Im Anschluss an diese erneute Dosierung erfolgte wiederum die Oxidation bei der gleichen Temperatur wie die Dosierung; in diesem Fall bei 430°C. Der Verlauf dieser Oxidation ist in Abbildung 3.25 zu sehen. Die Menge an entstandenem Kohlenmonoxid wurde durch Integration er­mittelt und beträgt in diesem Fall $4,3 \cdot 10^{-7}$ a.u. oder 1,8 Monolagen Graphen. Dieser Wert liegt deutlich unter dem bei 390°C ermittelten. Um einen Temperatureffekt auszuschlies­sen, wurde die Proben­temperatur bei einer dritten Dosierung auf 410°C gesetzt, also genau zwischen den Temperaturen in den beiden ersten Messungen. Der Gesamtdruck betrug wie in den beiden ersten Fällen $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr, die zugehörigen Verläufe sind in Abbildung 3.26 zu sehen. Auch hier ist die Dauer der Dosierung bis zur Sättigung am Wasserstoffsignal ablesbar. Die Integralintensität wurde bis zu diesem Punkt ermittelt und beträgt $4,1 \cdot 10^{-8}$ a.u. oder vier Monolagen Wasserstoff, bzw. eine Monolage Graphen. Im Anschluss wurde nun bei der Dosiertemperatur von 410°C ebenfalls oxidiert. Die Spektren sind in Abbildung 3.27 zu sehen. Auch hier wurde die Integralintensität des Kohlenmonoxidsignals ermittelt; sie beträgt $4,66 \cdot 10^{-7}$ a.u. oder etwa zwei Monolagen Graphen, was in etwa der Messung bei 430°C entspricht.

Vorangegangene TDS-Experimente haben gezeigt, dass die maximale Desorptionstemperatur für Wasserstoff bei etwa 410°C liegt. Bei einer Probertemperatur von 390°C befindet man sich bereits im Desorptionsfuss dieses Peaks. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Ethylen auf der Oberfläche vollständig zersetzt wird und dabei scheinbar sämtlicher Wasserstoff desorbiert. Unter dieser Annahme kann die Menge an gewachsenem Graphen aus den Integralintensitäten des Wasserstoffsignals ermittelt werden. Wie erwähnt, liegt sie bei allen drei Dosierungen bei einer Monolage. Dass bei diesen Temperaturen anhand der Wasserstoffdesorption bereits eine scheinbare Bedeckung von einer Monolage erreicht wird, steht im Widerspruch zu den in 3.2.1 gezeigten STM-Bildern.

Durch die anschließende Oxidation kann anhand des CO-Signals die Bedeckung der Oberfläche mit Graphen ebenfalls ermittelt werden; sie liegt bei mehreren Monolagen. Die hohe Varianz sowie die zu hohen absoluten Beträge der ermittelten Graphenbedeckungen stehen im Gegensatz zu den konsistenten Werten aus der Wasserstoffdesorption. Möglicherweise ist die Kalibrierung anhand der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phase ungeeignet, da bei dieser Struktur die Oberfläche nicht gesättigt ist und weiteres CO unter der Bildung anderer Strukturen adsorbieren kann. Weiterhin ist es möglich, dass CO als Oxidationsprodukt kohlenstoffhaltiger Quellen am erwärmten Manipulator erscheint.

Darüber hinaus zeigt sich während der Oxidation anhand der Kanalspektren für $m/z=28$, dass die Oxidation des Films als zweistufiger Prozess verläuft. In diesen Spektren sind deutlich zwei Peaks erkennbar. Dies wurde bereits für gut gewachsene Graphenfilme beobachtet. [105] Dort wird davon ausgegangen, dass anfangs die noch auf der Probe befindlichen Kohlenstoff-Monomere oxidiert werden. Erst in einem zweiten Schritt erfolgt nun die eigentliche Oxidation des Films. Ein ähnlicher kann auch für die Oxidation der fraktalartigen Struktur ohne weitere Experimente nicht ausgeschlossen werden.

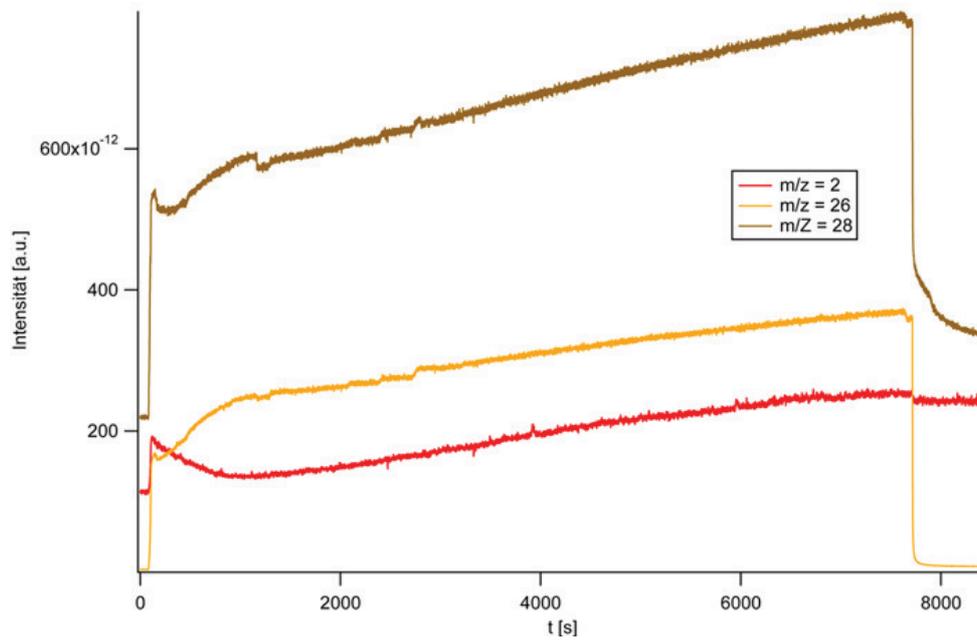


Abbildung 3.22: Dosierung von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr Ethylen bei 390°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$ und $m/z=28$.

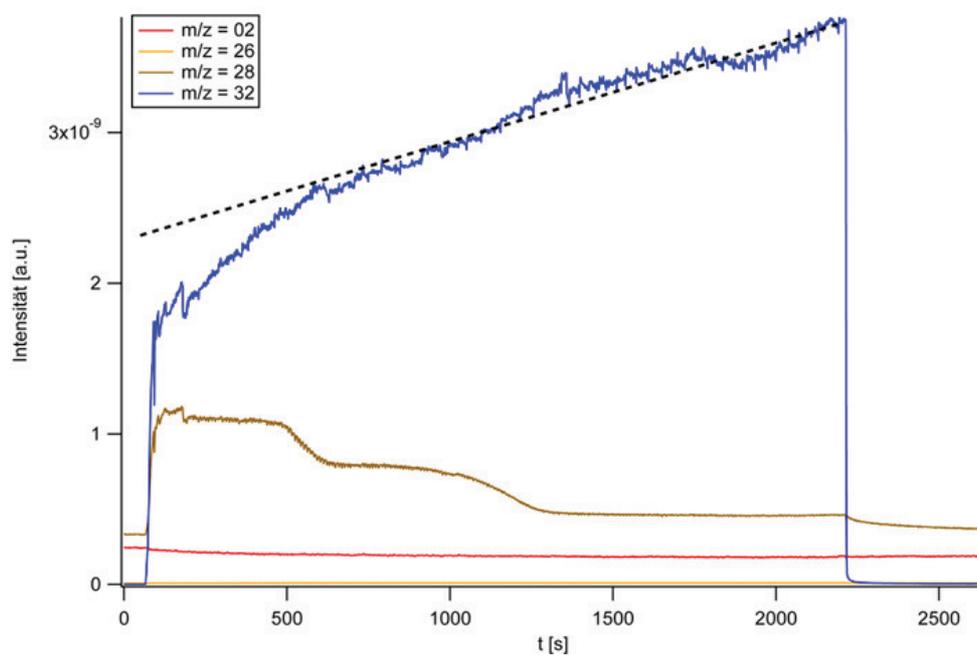


Abbildung 3.23: Oxidation der Oberfläche bei $1,0 \cdot 10^{-7}$ Torr Sauerstoff und 390°C nach der Dosierung bei 390°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

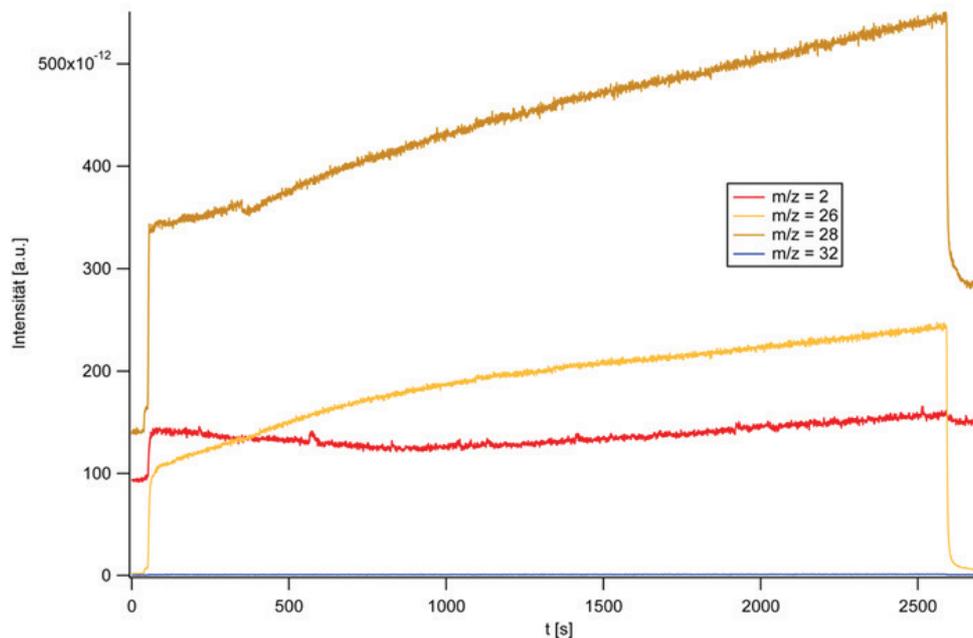


Abbildung 3.24: Dosierung von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr Ethylen bei 430°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

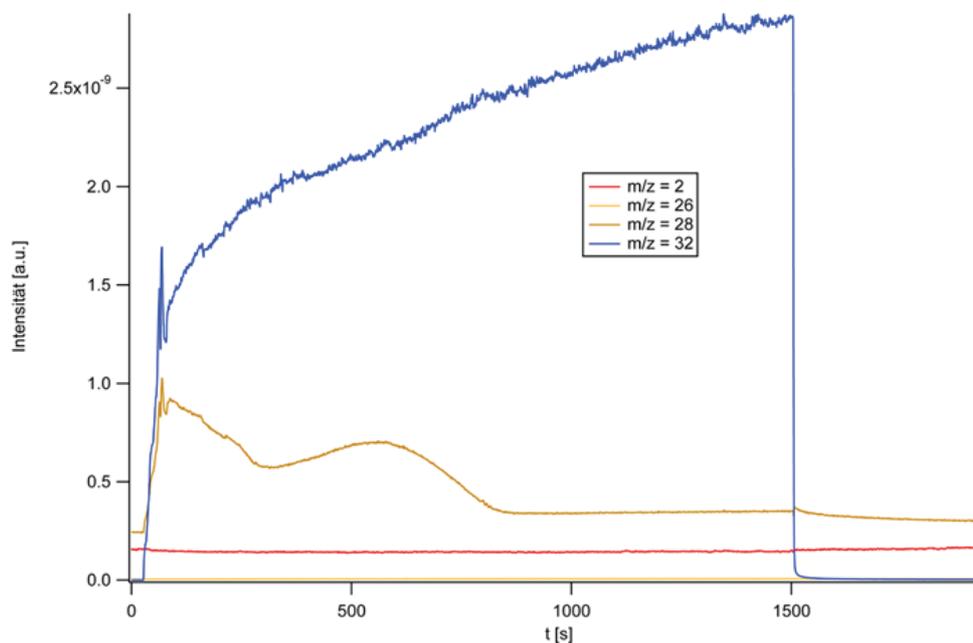


Abbildung 3.25: Oxidation der Oberfläche bei $1,0 \cdot 10^{-7}$ Torr Sauerstoff nach der Dosierung bei 430°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

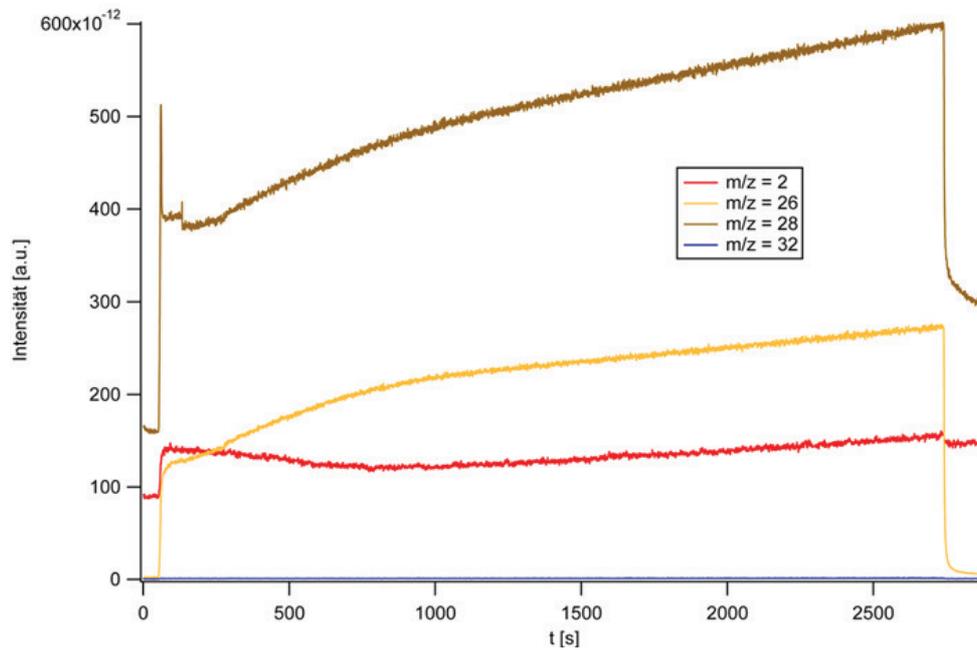


Abbildung 3.26: Dosierung von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr Ethylen bei 410°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

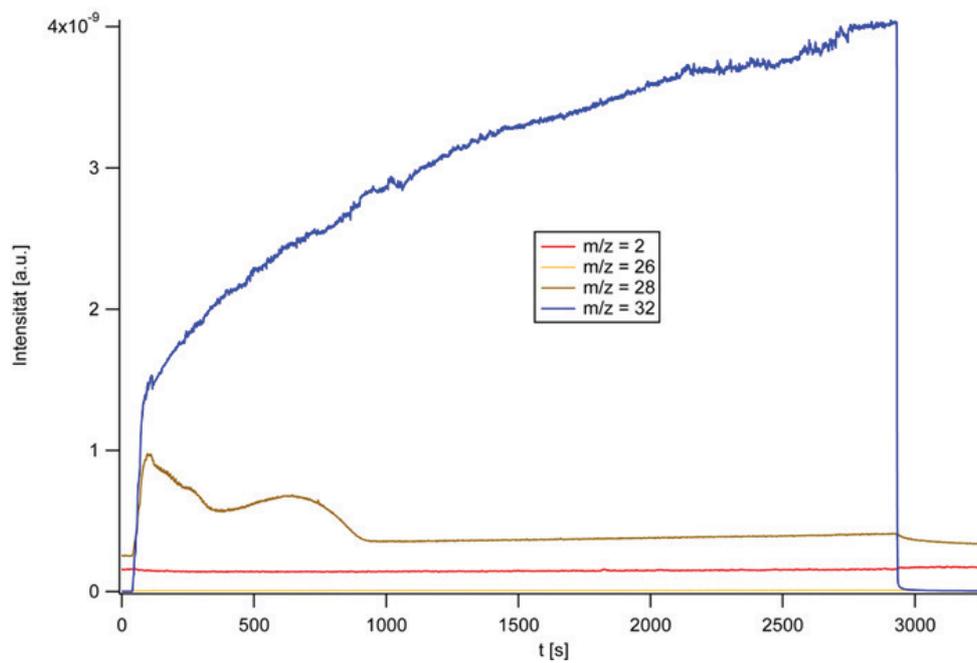


Abbildung 3.27: Oxidation der Oberfläche bei $1,0 \cdot 10^{-7}$ Torr Sauerstoff nach der Dosierung bei 410°C . Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

Im Anschluss an diese Experimente sollte nun noch die Menge Wasserstoff ermittelt werden, die ohne das Wachstum von Graphen, also nur durch Zersetzung von Ethylen im QMS, detektiert wird. Hierzu wird eine inerte Oberfläche benötigt, auf der kein Graphen gebildet wird. Da die Ethylenzersetzung auf Ruthenium nur auf der unbedeckten Oberfläche stattfindet, stellt eine graphenbedeckte Fläche den idealen Kandidaten dar. Für das Experiment wird jedoch Graphen in hoher Qualität benötigt, daher wurde die Proben temperatur für das Wachstum zunächst auf 750°C erhöht. Auch dieses Wachstum sollte mit dem QMS verfolgt werden, um die Sättigung der Oberfläche zu bestimmen. Abbildung 3.28 zeigt die Spektren während der Dosierung. Aufgrund der geänderten Zeitskala der Spektren ist nur ein langsamer Abfall des Wasserstoffsignals erkennbar, auch der starke Anstieg der Signale für $m/z=26$ und $m/z=28$ lässt sich nicht beobachten. Dies erschwert die Bestimmung der Menge an adsorbiertem Ethylen. Bestimmt man die Fläche zwischen der roten Kurve für das Signal $m/z=2$ in Abbildung 3.28 und der gestrichelten Linie direkt unterhalb dieser Kurve, ergibt sich für das Wasserstoffsignal ein Integral von $3,35 \cdot 10^{-8}$ a.u. oder 3,3 Monolagen Wasserstoff, was etwa 0,75 Monolagen Graphen entspricht.

Dieser Wert sollte mit einer anschließenden Oxidation verglichen werden. Abbildung 3.29 zeigt die Spektren des Oxidationsversuchs. Die Proben temperatur betrug 390°C, um die Oxidationsbedingungen mit denen der vorherigen Versuche vergleichen zu können. Die Oxidation erfolgte erneut in scheinbar zwei Schritten, allerdings schien die Fläche unter dem Kohlenmonoxidsignal diesmal sehr klein; die Integration ergab lediglich $7,89 \cdot 10^{-8}$ a.u. Dies entspräche gemäss CO-Kalibrierung nur $1/3$ Monolage Graphen. Dieser Befund deckt sich nicht mit den LEEM-Experimenten, welche von Starodub durchgeführt wurden. [105] Dort wird die Bildung von CO erst bei 450°C berichtet. Allerdings interkaliert Sauerstoff zwischen Graphen und die Unterlage bei 280°C. Dieser Vorgang vollzieht sich in zwei Bändern, wovon das zweite nach einer Dosis von 40 L erscheint. Weiterhin wurde beobachtet, dass der Interkalationsvorgang vollständig reversibel ist. So wird vermutet, dass der interkalierte Sauerstoff nach Ende der Dosierung am Rand der Grapheninsel entfernt wird, was die Inselränder so lose werden lässt, dass auch der restliche Sauerstoff entweichen kann und die vormalige Graphenstruktur wieder gebildet wird. Auch dieser Vorgang lässt sich in Abbildung 3.29 nicht beobachten. So hätte das Entweichen des Sauerstoffs nach Ende der Dosierung ein langsames Absinken des $m/z=32$ -Kanals zur Folge, was in dem gezeigten Experiment nicht der Fall ist.

Die trotz der berichteten Schwierigkeiten als sehr niedrig festzustellende Integralintensität im CO-Signal spricht für eine unvollständige Oxidation bei 390°C. Um das Graphen nun vollständig zu entfernen, wurde die Proben temperatur auf 650°C erhöht und die Probe erneut oxidiert. Abbildung 3.30 zeigt die Spektren, welche während der Oxidation aufgezeichnet wurden. Hier ist deutlich die erneute Bildung von Kohlenmonoxid erkennbar, und es kommt beim Anstieg des Signals $m/z=28$ zu einem Absinken der Intensität des Kanals $m/z=32$. Daraus lässt sich schliessen, dass Kohlenmonoxid nicht auf der Oberfläche adsorbiert vorlag, sondern während der Oxidation gebildet wird. Die Integralintensität wurde ermittelt und beträgt $2,79 \cdot 10^{-7}$ a.u. Addiert man zu dieser noch die bei 390°C ermittelte Menge an Kohlenmonoxid, ergibt sich eine Gesamtintegral von $3,6 \cdot 10^{-7}$ a.u. Dieser Wert entspricht einer Bedeckung von 1,47 Monolagen Graphen und liegt damit im Bereich der vorher bestimmten Integralintensitäten. Der geringe Anteil an oxidiertem Graphen bei 390°C lässt auf eine Graphenfläche schliessen, die relativ wenig Defekte aufweist. Anhand der Integralintensität des Wasserstoffsignals bei der Dosierung kann ausserdem auf eine mit Graphen nahezu voll bedeckte Fläche geschlossen werden. Damit ist die Herstellung einer inerten Unterlage mit dieser Methode sehr wahrscheinlich.

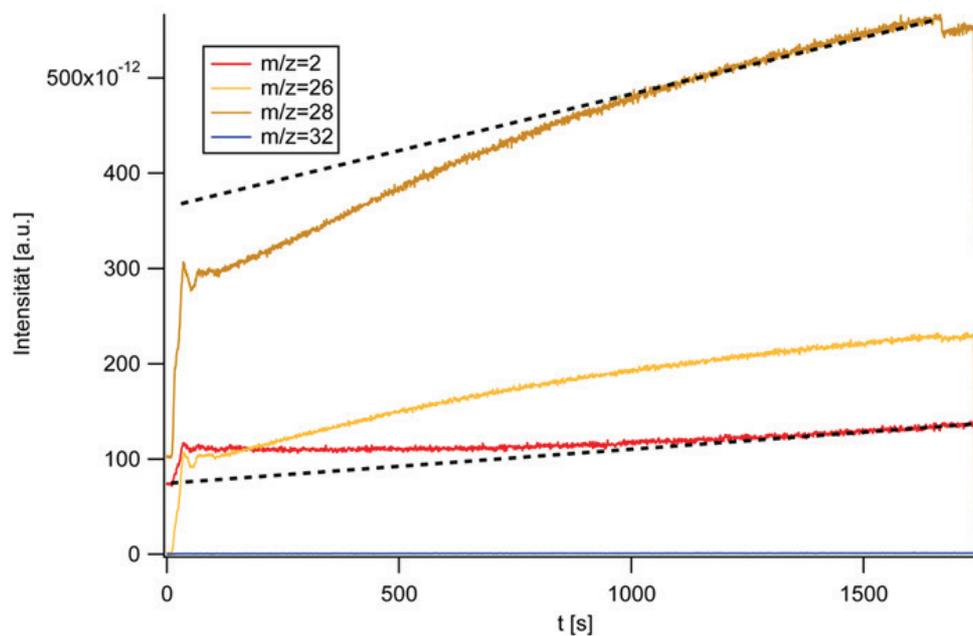


Abbildung 3.28: Dosierung von $2,0 \cdot 10^{-8}$ Torr Ethylen bei 750°C. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

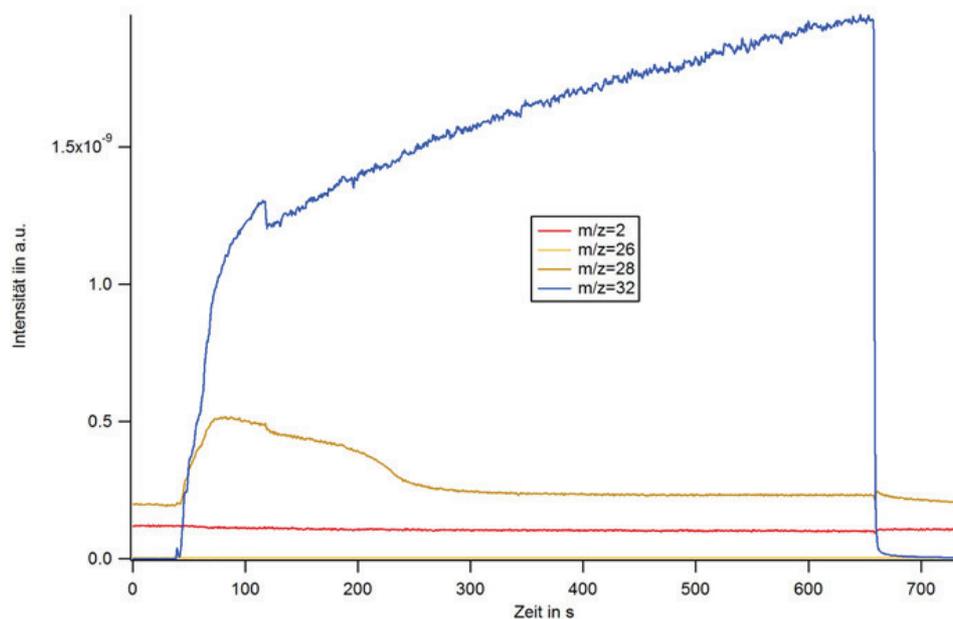


Abbildung 3.29: Oxidation der Oberfläche nach der Dosierung bei 750°C. Die Proben-temperatur beträgt hierbei 390°C und der Sauerstoffdruck beträgt $1,0 \cdot 10^{-7}$ Torr. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

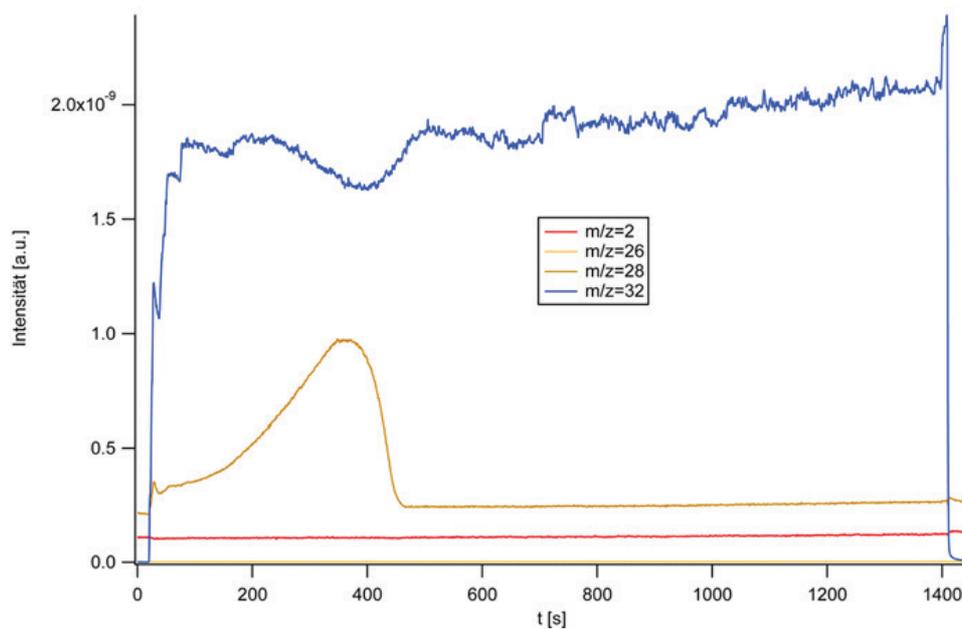


Abbildung 3.30: Oxidation der Oberfläche nach der Dosierung bei 750°C. Die Proben-temperatur beträgt hierbei 650°C und der Sauerstoffdruck beträgt $1,0 \cdot 10^{-7}$ Torr. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

Nach dem erneuten Graphenwachstum bei 750°C und einem Ethylen-Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr wurde die Proben-temperatur auf 390°C eingestellt. Anschliessend erfolgte die Dosierung des Ethylens bei einem Gesamtdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ Torr. Auf der nun vorliegenden vollständig mit Graphen bedeckten Fläche sollte jetzt keine Wasserstoffentwicklung bei der Dosierung bei 390°C beobachtet werden. Sollte ein Restsignal auftreten, entspräche dies einem Blindwert. Auch sollte sofort ein konstantes Ethylensignal vorliegen. Der Prozess wurde mit dem QMS verfolgt, die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 3.31 dargestellt. Deutlich erkennbar ist der rasche Anstieg der Intensität der Signale für $m/z=26$ und $m/z=28$. Dieser korreliert nun nicht mehr mit dem schwachen Absinken des Signals für $m/z=2$. Hieraus lässt sich schliessen, dass bei dieser Dosierung kein Graphen gebildet wurde. Das Integral unter dem Wasserstoffsignal wurde ermittelt und beträgt lediglich $8,3 \cdot 10^{-9}$ a.u., was einer Bedeckung von 0,8 Monolagen Wasserstoff und 0,2 Monolagen Graphen entspricht. Ob es sich hierbei um einen Blindumsatz oder die Bedeckung eines Rests freier Rutheniumfläche handelt, lässt sich nicht zweifelsfrei klären.

Im Anschluss wurde bei 390°C oxidiert. Während dieser Oxidation sollte kein merklicher Anstieg des CO-Signals auftreten, da lediglich adsorbiertes Ethylen bei diesen niedrigen Temperaturen oxidiert wird, der Graphenfilm jedoch nicht angegriffen wird. Die Desorptionsspektren werden in Abbildung 3.32 gezeigt. So wurde ein deutlicher Anstieg im CO-Signal bei $m/z=28$ beobachtet und die Integration dieses Peaks ergab eine Fläche von $1,47 \cdot 10^{-7}$ a.u., was etwa der Hälfte der in vorangegangenen Experimenten ermittelten Fläche entspricht. Da Ethylen auf einer graphenbedeckten Oberfläche jedoch nicht in nennenswerter Menge adsorbiert, deutet dieser hohe Wert auf eine teilweise Oxidation des Graphenfilms bereits bei niedrigen Temperaturen hin. Deshalb wurde nun ein weiterer Oxidationsschritt durchgeführt, um die nach der ersten Oxidation verbliebene Menge an Graphen abzuschätzen. Diese zweite Oxidation wurde nicht bei konstanter Temperatur sondern beginnend bei 390°C mit einer Rampe von 5 K/s bis 650°C durchgeführt. Der Sauerstoffdruck betrug wie bei den vorangegangenen Oxidationen $1 \cdot 10^{-7}$ Torr. Der Prozess wurde mit dem QMS verfolgt, das Spektrum ist in Abbildung 3.33 zu sehen. Während der Oxidation kommt es zu einem starken Anstieg des Kohlenmonoxidsignals bei 530°C. Dieses Verhalten widerspricht den Befunden von Stardoub et al., welche in ihren LEEM-Experimenten nach dem Heizen auf 450°C eine regelrechte Explosion der Grapheninseln durch zuvor bei 280°C interkalierten Sauerstoff beobachteten. [105] Zwar findet die Oxidation in dem gleichen Temperaturbereich statt; in dem hier durchgeführten Experiment zeigt sich jedoch, dass das Graphen nicht durch bereits vorher interkalierten, sondern durch

den in die Kammer eingelassenen Sauerstoff oxidiert wird, wie das gleichzeitige Absinken der Intensität des Sauerstoffsignals bei $m/z=32$ verdeutlicht. Die berechnete Integralintensität des Kohlenmonoxidsignals für diese Oxidation beträgt $2,68 \cdot 10^{-7}$ a.u. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Graphenfilm nach der Oxidation bei 390°C bereits angegriffen, jedoch nicht vollständig oxidiert wurde.

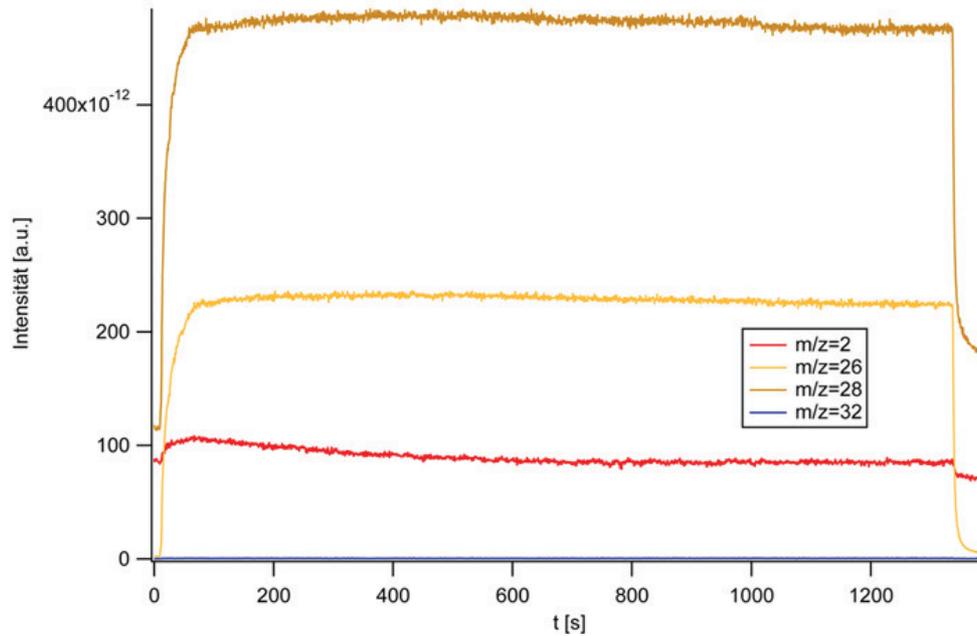


Abbildung 3.31: Dosierung von Ethylen auf eine inerte Oberfläche bei 390°C. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$ und $m/z=28$.

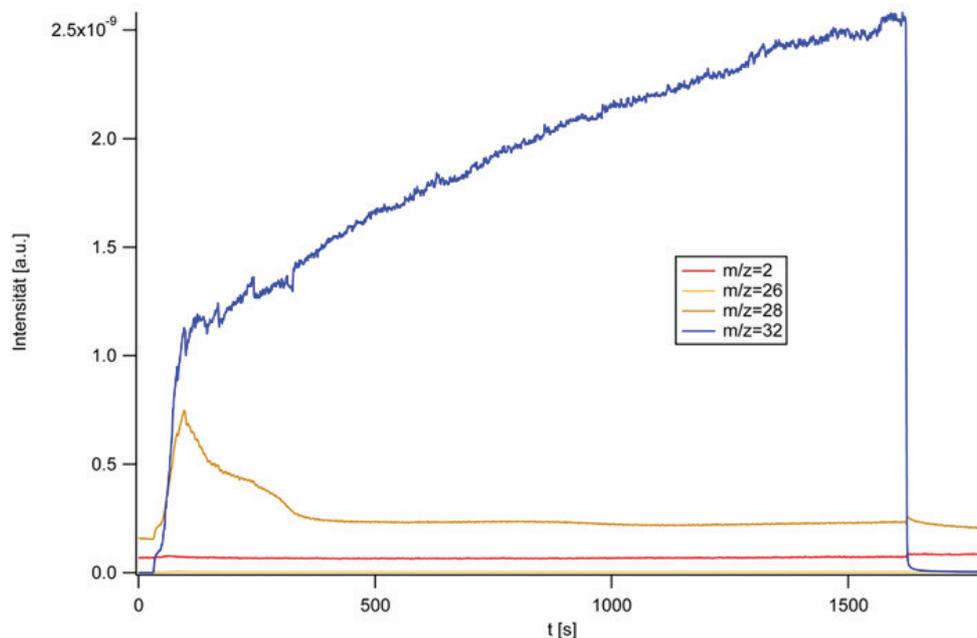


Abbildung 3.32: Oxidation der inerten Oberfläche bei 390°C nach Ethylendosierung. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

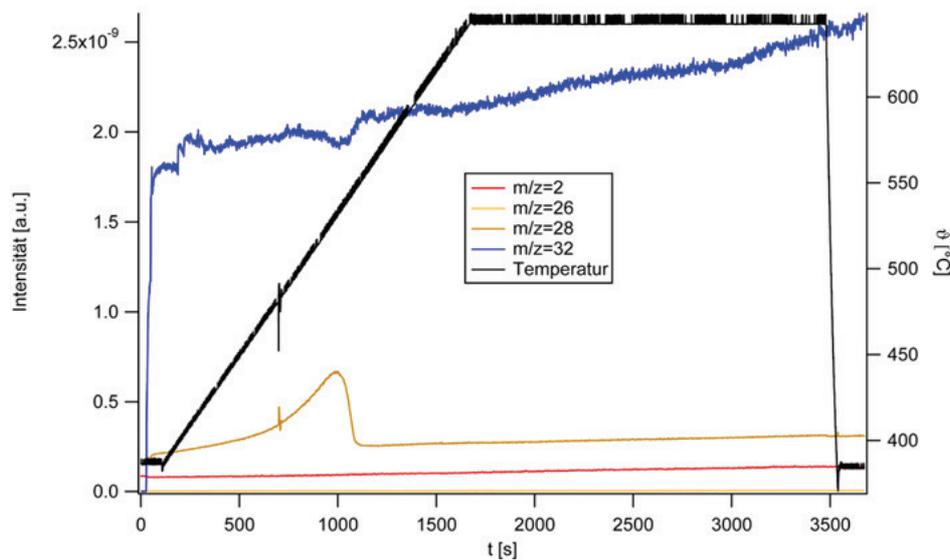


Abbildung 3.33: Zweite Oxidation der inerten Oberfläche nach der Dosierung bei 390°C. Während der Oxidation wurde die Temperatur der Probe stetig erhöht. Aufgetragen sind die Intensitäten der Kanäle $m/z=2$, $m/z=26$, $m/z=28$ und $m/z=32$.

Anhand der durchgeführten Dosierexperimente kann auch der reaktive Haftkoeffizient für die verschiedenen Temperaturen am Anfang jeder Dosierung ermittelt werden. Dieser beschreibt den Teil des dosierten Gases, der aufgrund einer Reaktion auf der Oberfläche verbleibt. Die Messung beruht darauf, dass in der Probenposition vor der Öffnung des QMS-Zylinders kein Ethylen aus der UHV-Kammer in die Öffnung des Zylinders gelangen kann. Aufgrund des geringen Abstands der Probe zur Öffnung müssen alle Ethylenmoleküle Trajektorien beschrieben haben, bei denen sie von der Probenoberfläche reflektiert wurden. Das geringe Ethylensignal zu Beginn der Messung (Abbildung 3.34b) kommt dadurch zustande, dass auf der freien Oberfläche ein Teil der Moleküle nicht reflektiert wird, sondern reaktiv adsorbiert wird. Am Ende der Messung, wenn die Oberfläche vollständig mit Graphen oder C-H-Fragmenten bedeckt ist, steigt der Anteil der reflektierten Moleküle auf eins an und das Ethylensignal sättigt. Das Verhältnis zwischen der anfänglichen fehlenden Ethylenintensität und der Sättigungsintensität am Ende stellt direkt den reaktiven Haftkoeffizienten dar. Das konkrete Vorgehen zur Auswertung der Messdaten wird anhand der ersten Dosierung aus Abbildung 3.20 beschrieben. Zunächst wird zu jedem Zeitpunkt des Experiments das Verhältnis der absoluten Intensitäten für die Kanäle $m/z=2$ und $m/z=26$ gebildet. Die Fragment-Masse $m/z=26$ ist unter diesen Bedingungen spezifisch für Ethylen, anders als die Masse $m/z=28$ des intakten Moleküls. Im Ethylenvollspektrum gilt: $I_{26} : I_2 = 26 : 1$. Die Masse $m/z=2$ ist ein Massenfragment des Ethylens, das durch die Ionisation im QMS gebildet wird. Im Falle einer Oberflächenreaktion ändert sich dieses Verhältniss, da bei dieser Reaktion der Wasserstoff zumindest teilweise desorbiert, während der Kohlenstoff auf der Oberfläche verbleibt. Bei der reaktiven Adsorption von Ethylen entsteht daher zusätzliche Intensität auf $m/z=2$, für $m/z=26$ gilt jedoch, dass die Intensität immer proportional zur Menge an reflektierten Ethylenmolekülen ist. Die Menge der reflektierten Ethylenmoleküle erhöht sich mit steigender Kohlenstoffbedeckung der Rutheniumoberfläche, bis bei vollständiger Kohlenstoffbedeckung alle auftreffenden Moleküle reflektiert werden. Somit gilt:

$$I_{26} \sim p_{ety} - p_{ety} \cdot (s_0(1 - \Theta_c)), \quad (3.2)$$

oder

$$I_{26} \sim p_{ety} \cdot (1 - s_0(1 - \Theta_c)), \quad (3.3)$$

wobei der Term $p_{ety} \cdot (s_0(1 - \Theta_c))$ das Zuwachsen der Fläche beschreibt. p_{ety} ist der Ethylenpartialdruck im Spalt zwischen Probe und QMS-Zylinder, s_0 der reaktive Haftkoeffizient auf einem unbedeckten Oberflächenplatz und Θ_c der Bedeckungsgrad von Graphen (oder von C-H-Fragmenten). Für die Intensität des Wasserstoffsignals I_2 gilt:

$$I_2 \sim \frac{1}{26} \cdot p_{ety} \cdot (1 - s_0(1 - \Theta_c)) + (1 - \Theta_c) \cdot p_{ety} \cdot y \cdot s_0, \quad (3.4)$$

wobei der erste Term wieder das Zulaufen der Fläche beschreibt. Der zweite Term entspricht dem Anteil des Signals, der durch Reaktion auf der Oberfläche und Wasserstoff-Desorption entsteht. y ist hier die Empfindlichkeit des QMS auf das $m/z=2$ -Signal von H_2 relativ zum $m/z=26$ -Signal von Ethylen. Somit gilt für das Verhältnis:

$$\frac{I_{26}}{I_2} = \frac{(1 - s_0(1 - \Theta_c))}{\frac{1}{26} \cdot (1 - s_0(1 - \Theta_c)) + (1 - \Theta_c) \cdot y \cdot s_0} \quad (3.5)$$

Aus (3.5) ergibt sich für den Fall, dass der Bedeckungsgrad $\Theta_c=1$ erreicht ist, ein Verhältnis von 26, wodurch der Sättigungszeitpunkt definiert ist. Der Verlauf dieses Verhältnisses wird in Abbildung 3.34a gezeigt. Anhand dieses Graphen lässt sich der Punkt, an dem die Oberfläche gesättigt ist, leicht ermitteln. Eine direkte Bestimmung des Sättigungszeitpunkts scheint zwar auch anhand der Spektren in Abbildung 3.34b möglich, allerdings gilt das nicht für alle durchgeführten Dosierexperimente. So lässt sich der Zeitpunkt der Sättigung aus den in Abbildung 3.28 gezeigten Spektren sehr viel schwerer bestimmen als über das Verhältnis der Signalintensitäten.

Nun kann zu jedem Zeitpunkt der Dosierung die Intensität des Ethylensignals approximiert werden, die ohne Adsorption erreicht werden würde. Hierzu wird in dem Teil des Dosierexperiments nach dem so gefundenen Sättigungszeitpunkt eine lineare Regression durchgeführt. Diese Gerade wird bis zum Beginn des Experiments verlängert und beschreibt unter der Annahme eines linearen Anstiegs des Ethylensignals im QMS durch Akkumulation das wahrscheinliche Ethylensignal, wenn keine Adsorption auf der Oberfläche stattfinden würde (Abbildung 3.34a). Im nächsten Schritt kann der reaktive Haftkoeffizient ermittelt werden; er entspricht dem Verhältnis des Unterschieds zwischen gemessenem und approximiertem Signal zu approximiertem Signal und beschreibt den Anteil der Moleküle des dosierten Gases, der nach dem Stoss auf der Oberfläche verbleibt. Die reaktiven Haftkoeffizienten zu Beginn einer Dosierung sind in Tabelle 3.3 gelistet.

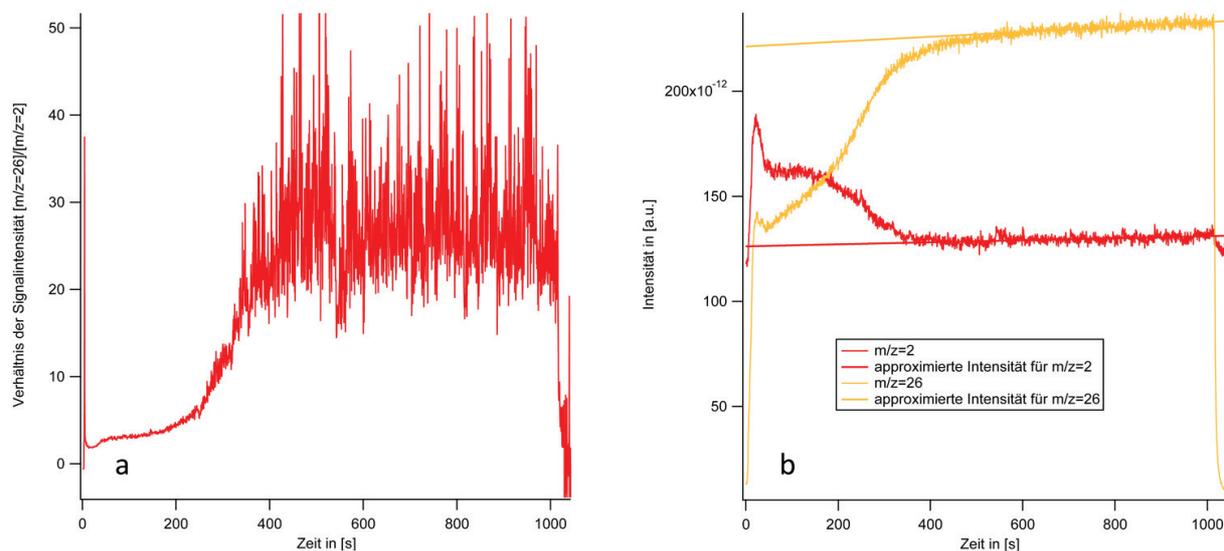


Abbildung 3.34: Bestimmung der reaktiven Haftkoeffizienten des Ethylens. (a) zeigt den Verlauf des Verhältnisses $m/z=26$ zu $m/z=2$. Für Ethylen beträgt dieses 26. (b) zeigt die approximierten und realen Intensitäten der Kanalspektren für $m/z=2$ und $m/z=26$ einer Dosierung von 8,7 L Ethylen bei einer Proben temperatur von 190°C.

θ [°C]	approximiertes Signal		Messsignal		Reaktiver Haftkoeffizient $R_{m/z=26}$
	$m/z=2$	$m/z=26$	$m/z=2$	$m/z=26$	
190	$1,26 \cdot 10^{-10}$	$2,22 \cdot 10^{-10}$	$1,68 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-10}$	0,40
380	$3,09 \cdot 10^{-10}$	$1,55 \cdot 10^{-09}$	$4,72 \cdot 10^{-10}$	$7,47 \cdot 10^{-10}$	0,52
390	$7,44 \cdot 10^{-11}$	$1,40 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$8,69 \cdot 10^{-11}$	0,38
390	$2,74 \cdot 10^{-10}$	$3,40 \cdot 10^{-10}$	$3,01 \cdot 10^{-10}$	$2,13 \cdot 10^{-10}$	0,37
410	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$1,91 \cdot 10^{-10}$	$1,44 \cdot 10^{-10}$	$1,22 \cdot 10^{-10}$	0,36
430	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$1,61 \cdot 10^{-10}$	$1,42 \cdot 10^{-10}$	$9,87 \cdot 10^{-11}$	0,39
750	$8,43 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-11}$	0,34

Tabelle 3.3: Reaktive Haftkoeffizienten für das Signal $m/z=26$ zu Beginn verschiedener Dosierexperimente bei Temperaturen zwischen 190 und 750°C.

Als Anfangswert wurde jeweils der erste Wert betrachtet, bei dem eine künstliche Überhöhung durch zu starkes Aufdrehen der Leakventile am Gaseinlass ausgeschlossen werden kann. Im Beispiel von Abbildung 3.34b erklärt dieses Artefakt den kleinen Peak zu Beginn der Messung. Die Tabelle zeigt, dass reaktiven Haftkoeffizienten im Rahmen der Messgenauigkeit erstaunlicherweise nicht von der Temperatur abhängen. Das bedeutet, dass bei jeder Temperatur die Teilchen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auf der Probe haften und in der Folge reagieren. Nun wurde als Nächstes der Verlauf dieses Haftkoeffizienten während der Dosierung untersucht. Dazu wurde das oben berechnete Verhältnis für jeden Zeitpunkt des jeweiligen Dosierexperiments berechnet. Abbildung 3.35 zeigt dies exemplarisch für eine Proben temperatur von 390°C. Trägt man diese Verläufe für alle untersuchten Temperaturen auf, ergibt sich die in Abbildung 3.36 gezeigte Zusammenstellung. Daraus ist ersichtlich, dass auch die Bedeckungsgradabhängigkeit der Adsorption und Zersetzung des Ethylens auf der Oberfläche temperaturunabhängig verläuft.

Lediglich der Verlauf für eine Proben temperatur von 190°C weicht davon ab. Bei dieser niedrigen Temperatur wird jedoch angenommen, dass die Zersetzung von Ethylen und die Spaltung der C-C-Bindung noch nicht vollständig stattfindet. Anhand des Verlaufs der Änderung des Haftkoeffizienten sollten sich auch Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung der Zersetzung ziehen lassen. Geht man davon aus, dass der reaktive Haftkoeffizient zu jedem Zeitpunkt proportional zum Prozentsatz der verbleibenden freien Oberfläche ist, dann ist er auch indirekt proportional zur Produktkonzentration. Somit entspricht ein linearer Abfall des Koeffizienten mit der Zeit einer Reaktion erster Ordnung. Leider existieren zum reaktiven Haftkoeffizienten von Ethylen auf Ru(0001) keine Literaturdaten, die mit diesen verglichen werden könnten.

Betrachtet man den Verlauf der Änderung für eine Proben temperatur von 390°C, fällt auf, dass diese bis zu etwa 500 Sekunden linear verläuft und darüber langsam abzuflachen beginnt. Ermittelt man anhand des Wasserstoffsignals nun die zu diesem Zeitpunkt bedeckte Fläche, ergibt sich eine Bedeckung von 0,6 Monolagen (die Kalibrierung erfolgte durch die H₂-TDS-Daten, wie vorne beschrieben). Dies entspricht etwa der aus den STM-Bildern ermittelten Maximalbedeckung für die fraktalartige Struktur bei einer Wachstumstemperatur von 380°C aus Abbildung 3.6 auf Seite 42. Anschliessend ändert sich der Verlauf des reaktiven Haftkoeffizienten; er sinkt langsamer. Ein linearer Verlauf ist nicht mehr festzustellen. Dies deutet auf eine Änderung der Reaktionsordnung hin, belegt aber in jedem Fall eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

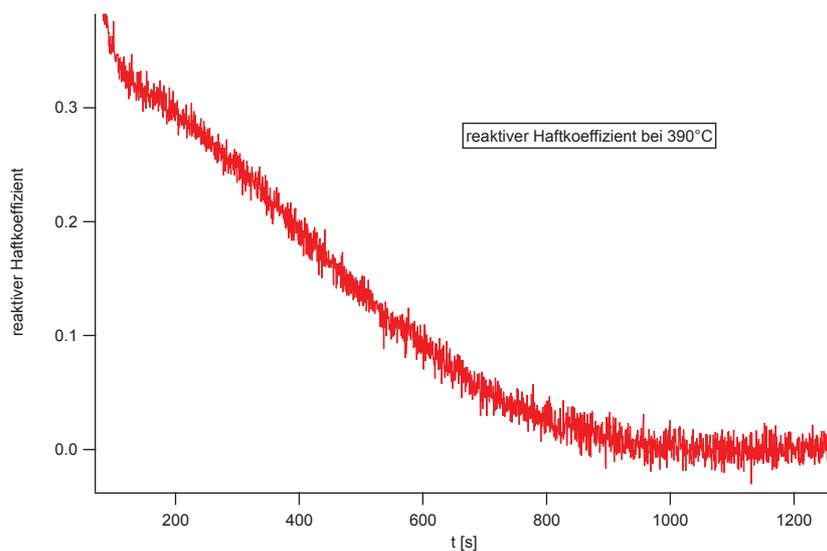


Abbildung 3.35: Änderung der reaktiven Haftkoeffizienten des Ethylens für den Kanal $m/z=26$ bei einer Probestemperatur von 390°C.

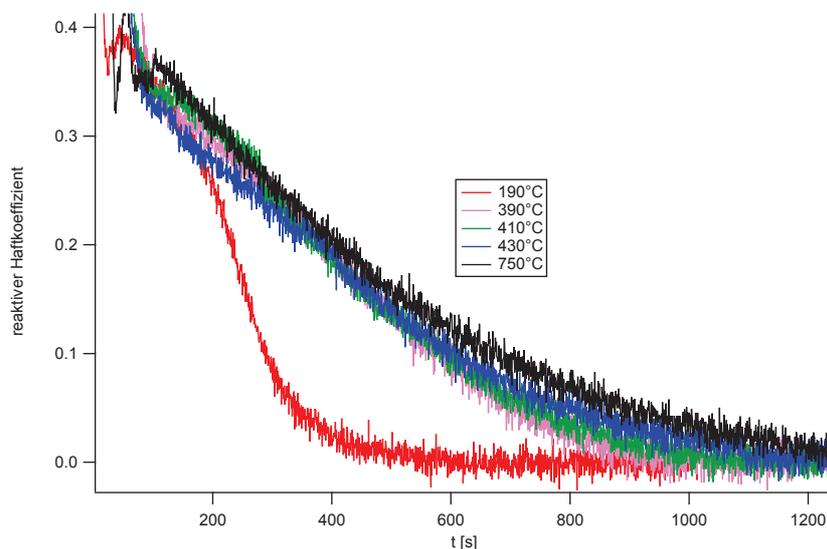


Abbildung 3.36: Änderung der reaktiven Haftkoeffizienten des Ethylens für den Kanal $m/z=26$ bei 190, 280, 290, 410, 430 und 750°C. Die Haftkoeffizienten unterschieden sich kaum, lediglich bei 190°C weicht der Verlauf stark ab.

Nach Abschluss der Dosierexperimente bei Temperaturen zwischen 380 und 430°C und der Quantifizierung der Menge an gewachsenem Kohlenstofffilm bei diesen Temperaturen wurde überprüft, ob bei diesen Temperaturen bereits sämtlicher Wasserstoff abgespalten und desorbiert ist. Ethylen wurde zunächst bei 380°C und einem Gesamtdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Torr für 200 Sekunden dosiert. Anschliessend wurde die Probe auf 190°C abgekühlt, um bei den folgenden Desorptionsspektren den Temperaturbereich des zweiten, dritten und vierten Peaks aufzeichnen zu können. Die Rampe wurde auf 5 K/s eingestellt. Das Spektrum für das Masseverhältnis $m/z=2$ ist in Abbildung 3.37 gezeigt. Die bei der Dosierung bei -50°C beobachteten Peaks bei 220°C, 340°C und 405°C fehlen, dafür ist ein neuer Peak bei 490°C erkennbar. Um die Lage dieses Peaks deutlicher herauszustellen, wurden in Abbildung 3.38 verschiedene Desorptionsspektren zusammengefasst. So finden sich hier Dosierungen bei -50°C, 190°C und 380°C. Lediglich bei den Dosierungen bei 380°C tritt der zusätzliche Peak bei 490 bis 520°C auf. Die Integralintensität wurde ermittelt und beträgt $1,833 \cdot 10^{-9}$ a.u. für die Dosierung bei 380°C (TDS von 190 bis 604°C) und $4,146 \cdot 10^{-10}$ für die Dosierung bei 390°C (TDS von 390 bis 604°C). Um abzuschätzen, ob dies der Menge Wasserstoff entsprechen könnte, welcher noch an den fraktalartigen Inseln gebunden ist, wurden die Kantenlängen der dreieckigen Grundeinheiten in STM-Bildern vermessen. Die mittlere Kantenlänge jeder der drei Kanten eines Dreiecks beträgt in den in Abbildung 3.6 gezeigten STM-Bildern 19,9 Å.

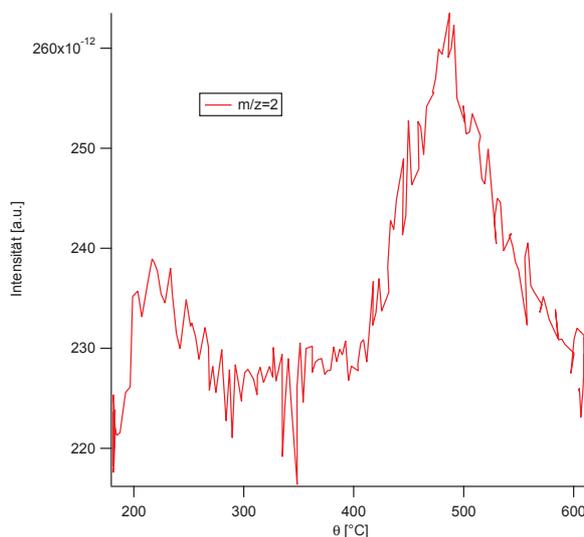


Abbildung 3.37: Desorptionsspektrum nach Dosierung von 8,7 L Ethylen bei 380°C für den Kanal $m/z=2$. Lediglich ein Peak ist erkennbar mit einem Maximum bei 490°C.

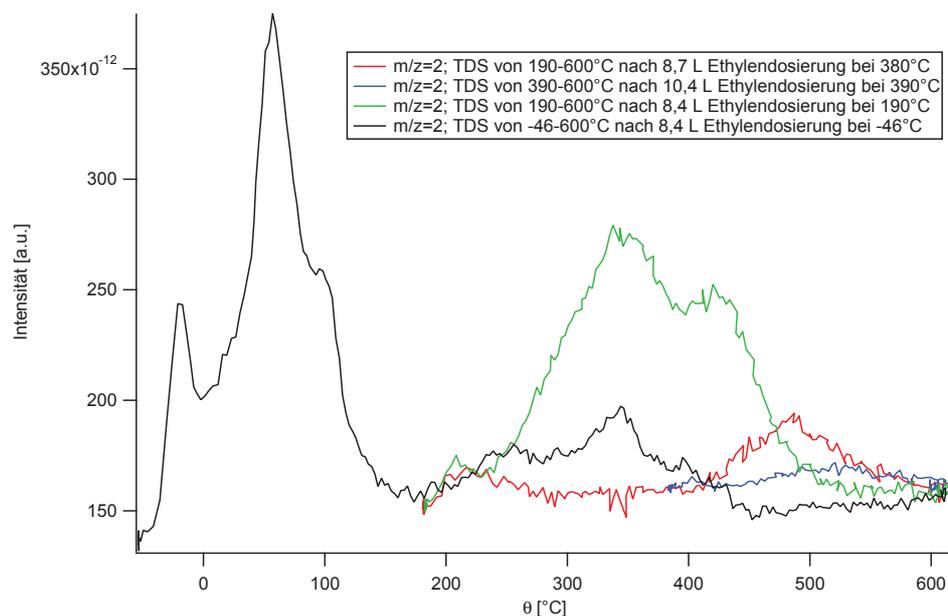


Abbildung 3.38: Desorptionsspektren nach verschiedenen Dosierexperimenten. Aufgetragen sind die Intensitäten des Kanals $m/z=2$.

Eine Kantenlänge a von $19,9 \text{ \AA}$ entspricht für Graphen acht Sechseringen pro Kante oder 78 Kohlenstoffatomen pro Dreieck. Sollte die Kante komplett mit Wasserstoff gesättigt sein, so wären 27 Wasserstoffatome an ein Dreieck gebunden, wie im Modell der Abbildung 3.39 zu sehen ist. Ebenfalls aus STM-Bildern wurde der Bedeckungsgrad für die fraktalar-tige Struktur ermittelt, er beträgt 0,63. Die Fläche, die eine dieser dreieckigen Einheiten einnimmt, beträgt nach

$$A = \frac{a^2 \sqrt{3}}{4} \quad (3.6)$$

$1,71 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$. Die Fläche des gesamten Einkristalls beträgt gemäss

$$A = \frac{d^2 \pi}{4} \quad (3.7)$$

$1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$ bei einem Durchmesser d von 5 mm. Unter der Annahme, dass die Fläche gleichmässig mit den Dreiecken zu 63% bedeckt ist, finden sich auf der Kristallfläche $7,2 \cdot 10^{12}$ Dreiecke. Ist jedes dieser Dreiecke vollständig am Rand mit Wasserstoff gesättigt, entspricht das $1,95 \cdot 10^{14}$ Wasserstoffatomen.

Als nächstes wurde die Anzahl an Rutheniumatomen auf der Oberfläche berechnet. Hierbei wurde eine Stufung der (0001)-Fläche vernachlässigt. Es ergeben sich mit

$$A = a^2 \cdot \sin(\alpha) \quad (3.8)$$

bei einer Gitterkonstanten a von 2,71 Å und einem Winkel α von 60° auf dem Kristall mit 5 mm Durchmesser $3,1 \cdot 10^{14}$ Rutheniumatome. Die Bedeckung des Rutheniums mit Wasserstoffatomen würde also 0,6 Monolagen betragen. Die Integration der Desorptionsspektren ergab für die Dosierung bei 380°C einen Wert von $1,833 \cdot 10^{-9}$ a.u., was einer Bedeckung von 0,18 Monolagen entspräche. Für diesen Fall kann eine Absättigung der Kanten von etwa einem Drittel angenommen werden. Bei der Dosierung bei 390°C entspricht die Integralintensität von $4,146 \cdot 10^{-10}$ a.u. lediglich einer Bedeckung von 0,04 Monolagen oder einer Absättigung von 7%. Möglicherweise wird die scheinbar niedrigere Absättigung der Dreieckskanten durch die höhere Dosierung von Ethylen verursacht. Dadurch ist der Bedeckungsgrad der fraktalartigen Struktur auf der Oberfläche erhöht; die Anzahl miteinander verbundener Dreiecke ist möglicherweise gestiegen. An Punkten, an denen die Dreieckseinheiten verknüpft sind, ist vermutlich kein Wasserstoff vorhanden.

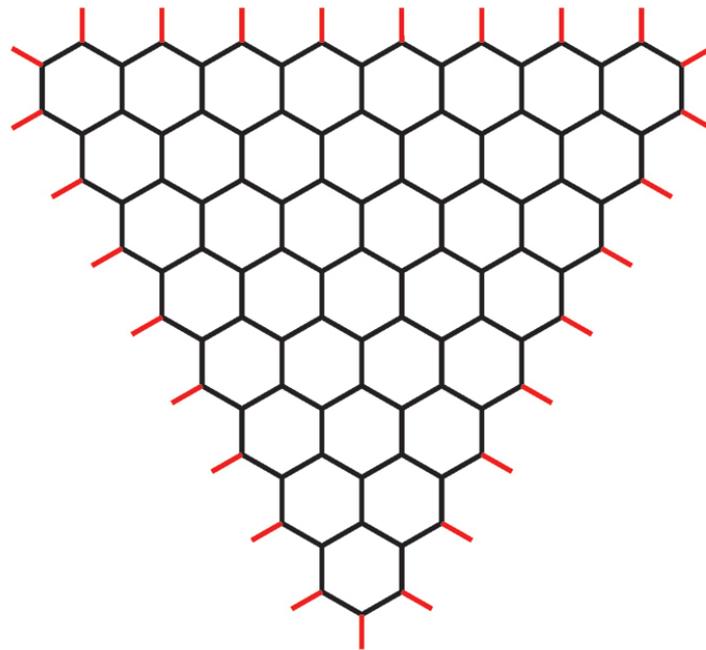


Abbildung 3.39: Schema der dreieckigen Grundeinheit der fraktalartigen Phase mit vollständiger Absättigung der Kanten mit Wasserstoff (rot). Jede Kante besteht aus acht Kohlenstoff-Sechseringen (schwarz), die Kantenlänge beträgt 19,9 Å.

Fazit ist also, dass nach dem Graphenwachstum bei ca. 380°C noch Wasserstoff auf der Oberfläche gebunden ist. Da dieser Wasserstoff mit einer um ca. 100°C höheren Desorptionstemperatur verbunden ist, als wenn Ethylen bei niedrigen Temperaturen adsorbiert wird, muss angenommen werden, dass er chemisch stärker gebunden ist als an den bekannten CH-Fragmenten der Ethylenmoleküle. Eine naheliegende Erklärung sind die Kanten von Kohlenstoffinseln der im STM beobachteten fraktalartigen Strukturen, die vermutlich teilweise ein sp_2 -hybridisiertes Netzwerk darstellen. Der stärker gebundene Wasserstoff könnte daher die *dangling bonds* dieser Kohlenstoffinseln absättigen. Die durch TDS bestimmten Wasserstoffmengen sind zwar deutlich kleiner als die nach der mittleren Grösse der Inseln bestimmten Mengen an *dangling bonds*, was sich aber weitgehend durch die Vernetzung der Inseln untereinander verstehen lässt. Dass es unter diesen Bedingungen noch nicht zu einem geschlossenen Graphenfilm kommt, lässt sich also möglicherweise durch das Vorhandensein dieser Wasserstoffatome erklären.

3.3 Wachstum bei 650°C

Erhöht man die Wachstumstemperatur auf 650°C, verändert sich das Wachstum drastisch. Die Abbildung 3.40 zeigt verschiedene Phasen eines Wachstumsexperimentes. Dabei wurde eine frisch oxidierte Rutheniumoberfläche zuerst 4,5 L Ethylen bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Anschließend wurde der Druck für weitere 2,5 L auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar reduziert, um die Wachstumsgeschwindigkeit der Grapheninsel soweit herabzusetzen, dass das Wachstum detailliert untersucht werden kann.

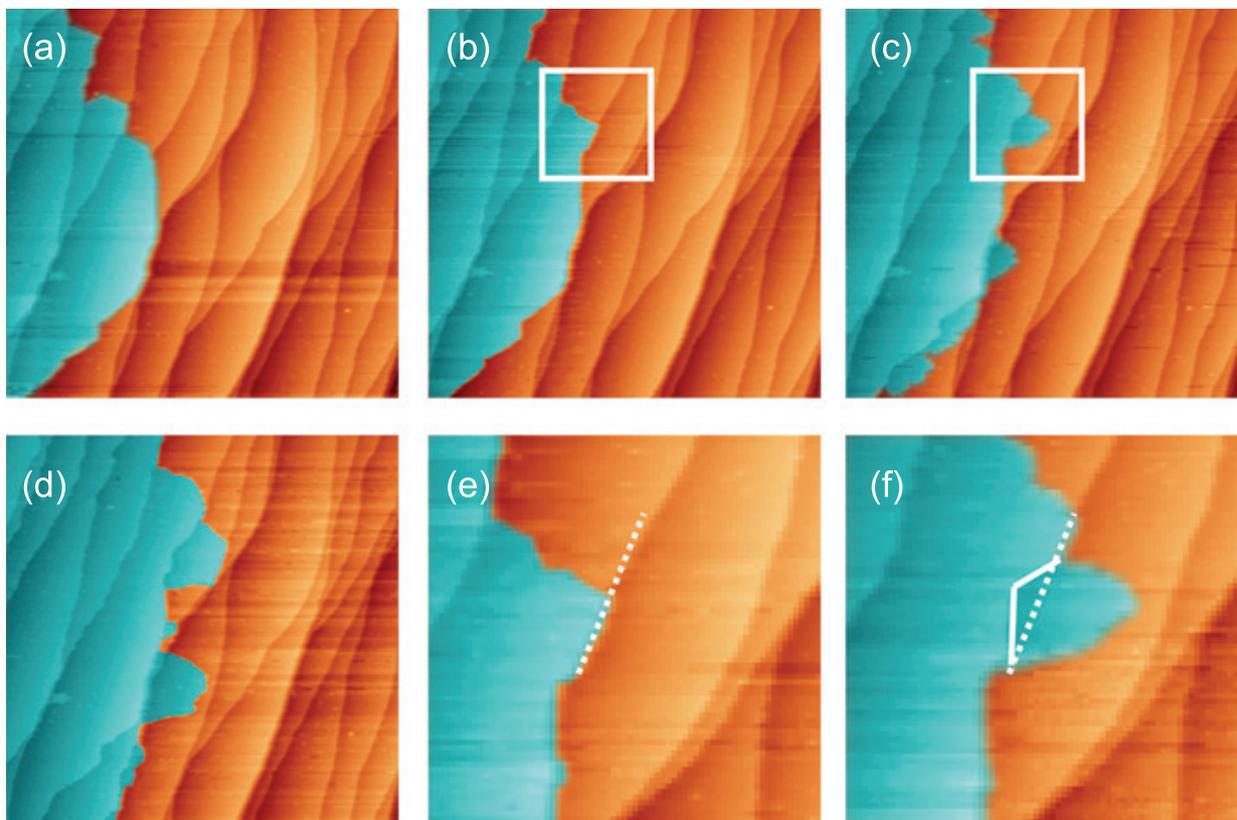


Abbildung 3.40: STM-Bilder des Graphenwachstums bei 650°C. Das Graphen (blau) wächst im sogenannten Teppich-Modus über die Stufenkanten einer Ru-(0001)-Oberfläche. Anfangs wurde der Kristall 4,5 L Ethylen bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Anschliessend wurde der Druck auf $5 \cdot 10^{-9}$ mbar für weitere 2,5 L reduziert. Tunnelparameter: $I = 0,07$ nA und $U = 1,24$ V; Grösse der Einzelbilder (a)-(d): $8000 \times 8000 \text{ \AA}^2$. Die Grösse der Bilder (e) und (f) entspricht den weissen Kästen in Abbildung (b), bzw. (d).

In diesem Experiment wächst Graphen von links nach rechts und kriecht dabei offenbar über die atomaren Stufen des Rutheniums. Der Wachstumsmodus lässt sich als das in der Literatur bereits beschriebene und mit LEEM-Experimenten beobachtete, sogenannte Teppich-Wachstum beschreiben. Hierbei wird davon ausgegangen, dass kohlenstoffhaltige Precursor-Moleküle auf der Rutheniumoberfläche zerfallen und dort C-Atome bilden. Die C-Atom Konzentration steigt solange an, bis ein kritischer Wert c^{nucl} überschritten wird und Grapheninseln zu nukleieren beginnen. Die Nucleation erfolgt dabei an atomaren Stufen der Ru-Oberfläche, und zwar an der Unterkante. Beim einsetzenden Wachstum der Inseln werden die Adatome verbraucht, und es stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration zwischen freien Adatomen auf der Oberfläche und Graphen ein. [94] Durch den stetigen Ethylenanschub wachsen die Grapheninseln ausgehend von den Substratstufen über die Terrassen bis zur nächsten Stufe und dann über diese Stufen in abwärtiger Richtung. Das Überwachsen von aufsteigenden Substratstufen wird komplett unterbunden, was zu einer scharfen Kante führt, die fast kein Wachstum zeigt. Diese Asymmetrie der Wachstumsrichtung lässt sich durch die speziellen Bindungsverhältnisse des epitaktischen Graphens verstehen.

Die Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Metallsubstrat findet hauptsächlich durch die Hybridisierung der senkrecht zur Ebene stehenden π -Orbitale mit den d -Bändern des Metalls statt, während die σ -Orbitale zur Ausbildung der sp^2 -Bindung innerhalb der Graphenschicht dienen. [106] An aufsteigenden Stufenkanten ist das Graphen über nicht abgesättigte σ -Bindungen mit dem Metall verknüpft. Wenn das Graphen diese Stufenkante überwinden will, müssten sich diese σ -Bindungen lösen und es würden nicht abgesättigte σ -Bindungen entstehen, ein energetisch sehr ungünstiger Vorgang. Die Inselkante des Graphens wird dadurch an dieser Stufenkante immobilisiert, während beim Überwachsen von Stufenkanten in abwärtiger Richtung der Orbitalüberlapp mit dem Metall minimal ist. Hier kann das Graphen ungehindert überwachsen. Ein Schema dieses Wachstums wird in Abbildung 3.41 gezeigt.

Darüber hinaus zeigen sich durch die hohe Auflösung des STMs Details im Wachstum, die so bisher noch nicht beobachtet werden konnten. So ändert sich beim Überwachsen einer Stufe die Form der Graphenfront; sie wird rau (Abbildung 3.40b, c). Das Graphen überwächst nicht die ganze Stufenkante auf einmal; vielmehr gibt es kleine Bereiche, von denen aus sich das Wachstum auf der unteren Terrasse fortsetzt (Abbildung 3.40e, f). Möglicherweise geschieht dies durch Fluktuationen der Stufenkante. Diese Fluktuationen wurden in einem weiteren Experiment beobachtet und werden in Abbildung 3.42 gezeigt.

In diesem Experiment wurde die Probe auf 665°C geheizt und einer Sauerstoffatmosphäre von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. Auf den ersten Blick scheint sich in den Einzelbildern der Abbildung 3.42 nichts zu verändern. Bei genauere Betrachtung sieht man jedoch, dass an bestimmten Stellen entlang der Stufenkanten ganze Moiré-Einheitszellen verschwinden oder erscheinen. Besonders auffällige Stellen sind mit grünen Pfeilen markiert. Offenbar gelingt es der Rutheniumstufe, unter dem Graphenfilm zu wandern. In der Folge verschiebt sich auch das Graphen; allerdings nicht kontinuierlich, sondern in ganzen Moiré-Einheiten. Sollte diese Verschiebung auch während des Wachstums stattfinden, wäre das ein möglicher Weg zum Überwachsen der Stufenkante. Dabei ist es denkbar, dass die Rutheniumstufe sich verändert und dadurch Graphen auf eine tiefere Terrasse verschoben wird. Dort könnte es als Keim für das weitere Graphenwachstum auf dieser Terrasse dienen.

Es bilden sich gerade Segmente aus, die entlang der dicht gepackten Richtungen des Metalls verlaufen. Diese Veränderung der Stufenkante setzt sich nun während des gesamten weiteren Wachstums entlang der Stufe fort, wodurch sich die gesamte Terrassenstruktur des Rutheniums zu zick-zack-Ketten ändert.



Abbildung 3.41: Modell des Wachstum im Teppichmodus. (a) Ethylen erreicht die Rutheniumoberfläche (b) Zersetzung des Ethylens führt zum Wachsen der Grapheninsel zur Stufenkante (c) und über die Stufenkante entlang auf der darunterliegenden Terrasse (d).

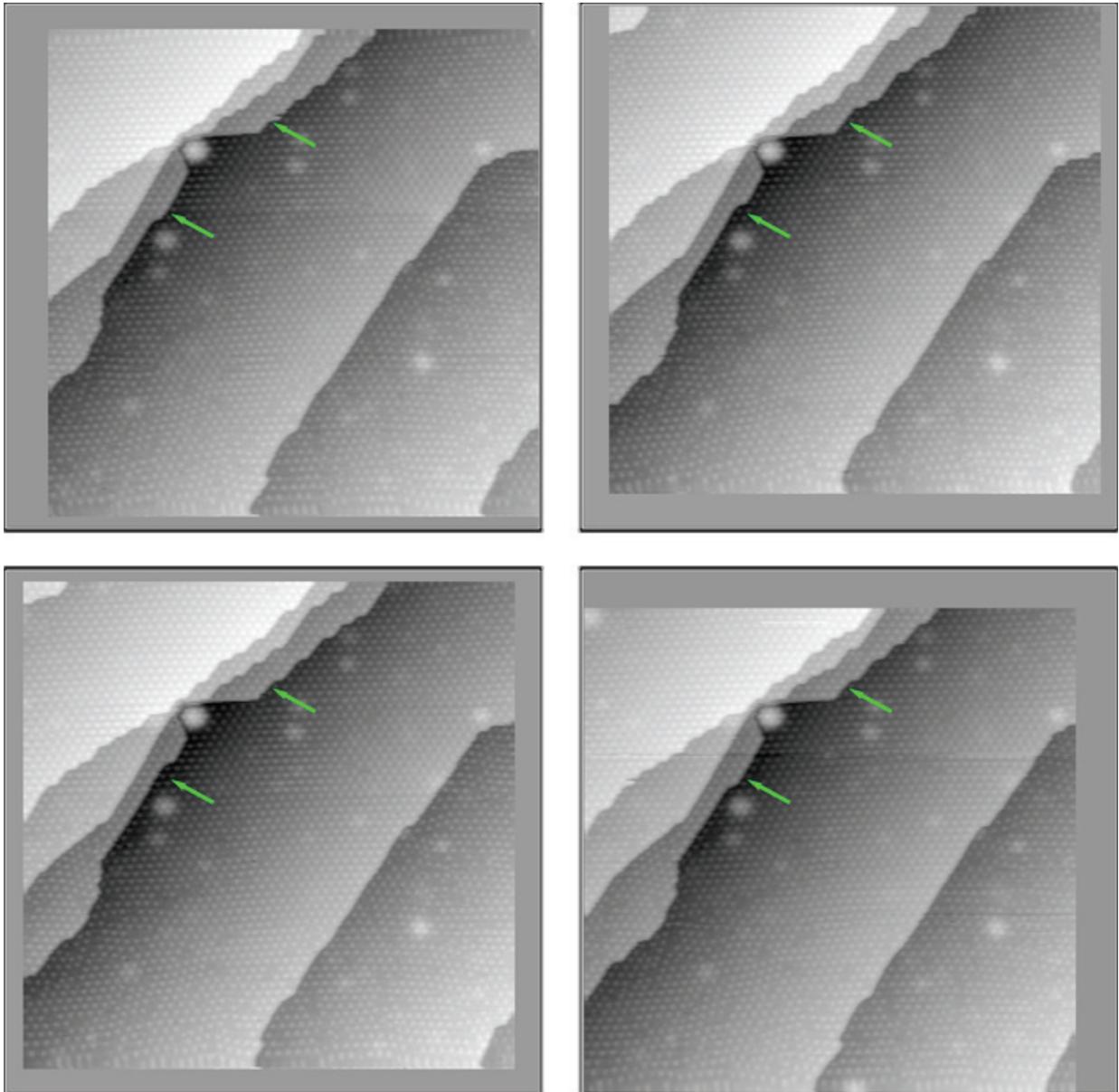


Abbildung 3.42: Serie von STM-Bildern eines gewachsenen Graphenfilms. Bei einer Proben-temperatur von 665°C und einem Sauerstoffdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bewegen sich die Stufenkanten unter dem Graphenfilm. Besonders auffällige Stellen wurden durch grüne Pfeile markiert. Zwischen den Einzelaufnahmen liegen 1-2 Minuten. Bildgröße: $1720 \times 1720 \text{ \AA}^2$.

Ein genauerer Blick auf die Ränder der gewachsenen Grapheninsel offenbart, dass auch diese nicht willkürlich terminiert sind. Vielmehr ergeben sich streng ausgerichtete Kanten, die zueinander einen Winkel von 120° ausbilden und ebenfalls den dicht gepackten Richtungen des Rutheniums folgen. Diese Kanten der Grapheninseln sind entlang der dicht gepackten Richtung und damit rein zig-zag terminiert. [107] Würde man die Inseln entlang der $\sqrt{3}$ -Richtung terminieren, entspräche die Form des Inselrandes einer Sesselform. Spannt man eine sechseckige Grapheninsel mit sechs gleichen Seiten auf einer Rutheniumoberfläche auf, so ergibt sich das in Abbildung 3.43 dargestellte Bild. Hier wurde der Einfachheit halber eine (1x1)-Struktur angenommen, aber die Effekte treten bei der realen Moiréstruktur in ähnlicher Weise auf. Es ist deutlich erkennbar, dass bezüglich der Unterlage zwei verschiedene Terminierungen des Randes der Grapheninsel auf einer Rutheniumterrasse existieren. So sind die terminierenden Kohlenstoffatome an jeder zweiten Inselkante genau über einem Rutheniumatom lokalisiert, während sich die terminierenden C-Atome an den anderen Inselkanten genau über den Lücken zwischen drei Rutheniumatomen befinden. Transferiert man nun diese Insel eine Rutheniumterrasse tiefer, so ergibt sich, bedingt durch die ABAB-Stapelfolge im Ruthenium, das genau entgegengesetzte Bild. Parallele Inselkanten, die auf der oberen Rutheniumterrasse genau über den Atompositionen endeten, befinden sich nun über den Zwischenplätzen und umgekehrt. Es existieren folglich zwei Typen von Inselkanten, die sich bezüglich ihrer Orientierung abwechseln.

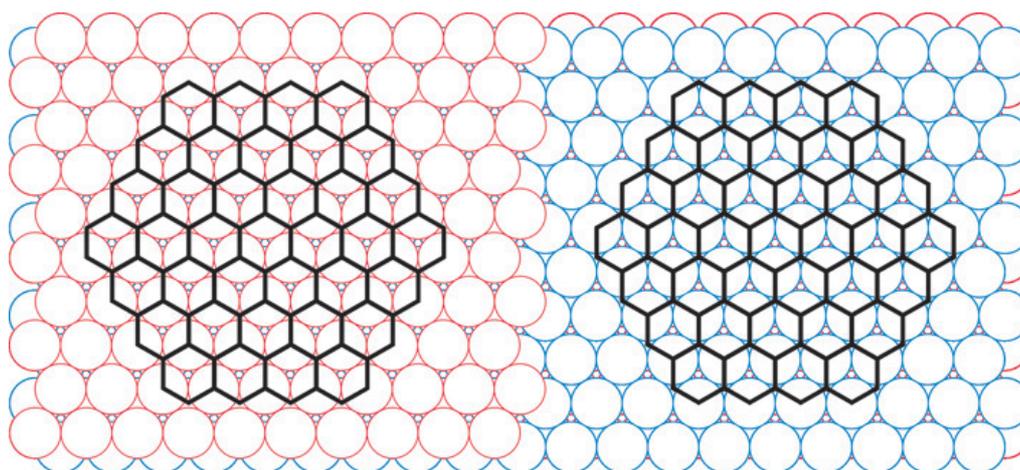


Abbildung 3.43: Modell einer Grapheninsel mit (1x1)-Struktur auf Ru(0001). Rote und blaue Kreise beschreiben die ABAB-Stapelfolge des Rutheniums. Die schwarze hexagonale Struktur entspricht dem Graphen.

Sollte diese unterschiedliche Terminierung Auswirkungen auf die Kantenenergie und damit auf die Geschwindigkeit des Wachstums haben, müssten sich die Grapheninseln auf einer gestuften Rutheniumoberfläche in ihrer Form unterscheiden. Die höherenergetischen Kanten würden schneller Kohlestoffatome anlagern, was aber wegen der Form der Inseln (Abbildung 3.43) zu einer Verkürzung dieser Kanten relativ zu den stabileren, langsamer wachsenden Kanten führt. So würde aus einer hexagonalen Insel, die frei zu allen Seiten wachsen kann, ein Dreieck entstehen. Da Graphen auf Ruthenium jedoch von der Stufenkante her wächst, ist die Ausbildung perfekt gleichseitiger Dreiecke nicht in jedem Fall möglich. Es ergeben sich vielmehr Inselnformen, wie sie in Abbildung 3.44 gezeigt werden. So ergeben sich Inseln, die tatsächlich beinahe gleichseitige, mit der Spitze zur nächsten, tieferliegenden Terrasse zeigende Dreiecke bilden, wenn die schnelle Wachstumsrichtung senkrecht zum Kantenverlauf zeigt. Sollten die schnellen Wachstumsrichtungen jedoch um 60° dazu verdreht sein, besitzen die Grapheninseln eher Ambossform.

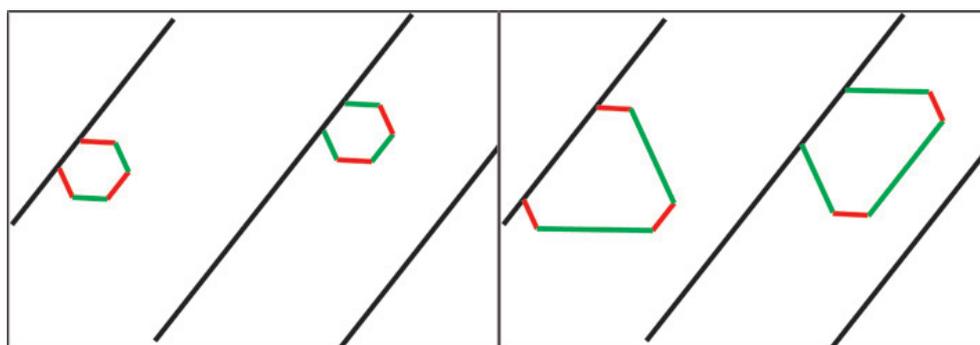


Abbildung 3.44: Modell zweier Grapheninseln auf Ru(0001). Durch die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten (rote Kanten wachsen schnell und grüne Kanten wachsen langsam) ergeben sich auf der gestuften Fläche unterschiedliche Inselformen.

Um diese Annahme experimentell zu bestätigen, wurde eine frisch präparierte Rutheniumoberfläche zuerst 13,5 L Ethylen bei einem Gesamtdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar bei einer Proben-temperatur von 516°C ausgesetzt. Anschliessend wurde die Temperatur auf 665°C erhöht, der Ethylendruck wurde für die weitere Dosierung erneut auf $2 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt und insgesamt weitere 69 L dosiert. Die in Abbildung 3.45 dargestellten STM-Bilder zeigen die Situation nach dieser Temperaturerhöhung und einer weiteren Dosierung von 8,8 bzw. 12 L. Hier sind deutlich die im Modell vorgeschlagenen Inselformen zu erkennen.

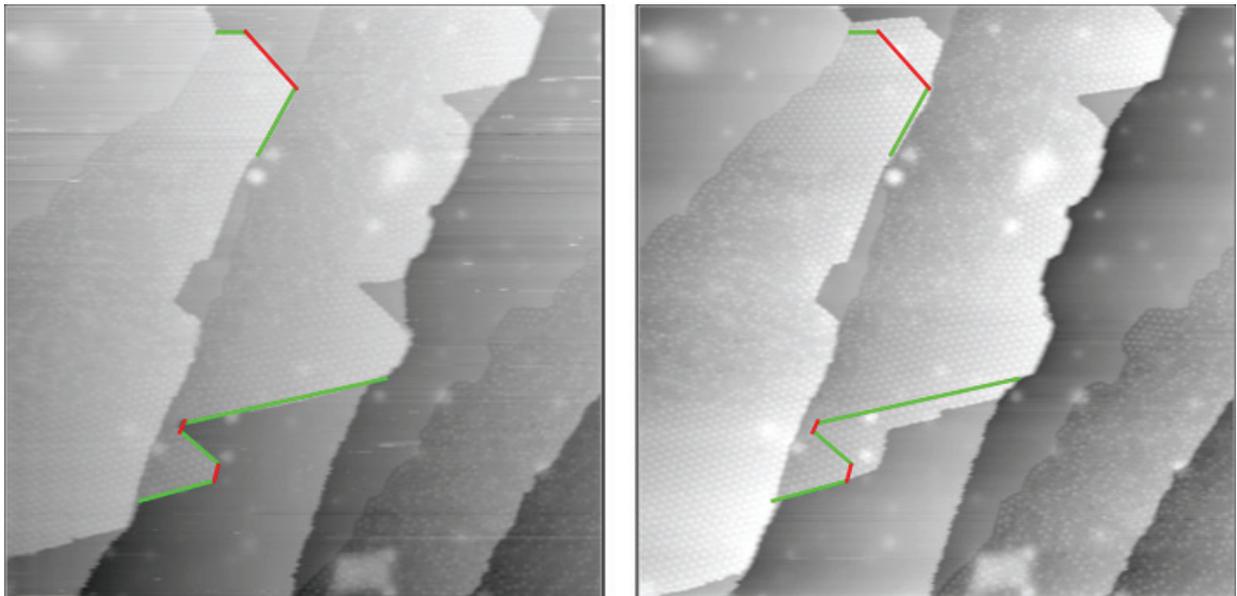


Abbildung 3.45: STM-Bilder während des Wachstums mehrerer Grapheninseln bei 665°C und einem Ethyldruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Zu sehen sind die im Abbildung 3.44 beschriebenen Inselformen auf den einzelnen Terrassen und deren alternierender Wechsel. Zur besseren Sichtbarkeit des Zuwachses an Graphen wurden im linken Bild Inselkanten markiert. Die Linien im rechten Bild entsprechen diesen Inselkanten. Die ungeordneten Bereiche wuchsen zuvor bei einer Proben temperatur von 516°C bei identischem Ethyldruck. Tunnelparameter: $I = 0,15$ bis $0,22$ nA und $U = 1,3$ V. Bildgrösse: $2140 \times 2050 \text{ \AA}^2$.

So zeigen sich auf der unteren der beiden markierten Terrassen Grapheninseln, die sich offensichtlich aus Dreiecken gebildet haben, deren Spitzen schnell in Richtung Stufenkante wachsen, während auf der Terrasse darüber eine Grapheninsel zu finden ist, die eine amboßförmige Struktur aufweist. Um den Zuwachs in die jeweilige Richtung besser zu sehen, wurden in beiden Bildern die Inselkanten mit den Farben entsprechend dem Modell aus Abbildung 3.44 eingezeichnet. Somit lässt sich der Zuwachs an Material in die jeweilige Richtung sehr gut beobachten. Dabei fällt auf, dass der Hauptzuwachs an Material auf der oberen Terrasse 60° verdreht zu den Inseln auf der unteren Rutheniumterrasse stattfindet, was mit dem Modell übereinstimmt.

Die Zuordnung der absoluten Orientierung der zwei verschiedenen Inselränder kann nicht durch einfache nicht durch einfache Inspektion der STM-Bilder erfolgen. Sie lässt sich aber aus dem Moiré-Muster ermitteln. Betrachtet man die Moiré-Einheitszelle, so zeigt sich, dass in dieser Einheitszelle, wie in der Einführung bereits gezeigt, drei Bereiche mit symmetrischen Atomanordnungen existieren. Sitzt das Zentrum eines Kohlenstoff-Sechserings über einem Rutheniumatom, befinden sich die C-Atome dieses Rings auf hcp- und fcc Plät-

zen. Bei Positionierung des Ringes auf einer fcc-Position sitzen die Atome auf hcp- und top-Plätzen; und auf fcc- und top-Plätzen bei der Positionierung eines Sechserings über einer hcp-Position. Diese Bereiche geben auch in STM-Bildern unterschiedlichen Kontrast und lassen sich daher leicht zuordnen, wie Abbildung 3.46 zeigt. [73] Hier ist eine das Kohlenstoffgitter über dem Ruthenium schematisch dargestellt. Die gelben und blauen Kreise stellen die A- und B-Atomlagen des Metalls dar, das Kohlenstoffgitter wird durch die schwarze Wabenstruktur symbolisiert. Im Inset wird ein STM-Bild des Graphens auf Ruthenium gezeigt. In diesem Inset ist deutlich der unterschiedliche Kontrast innerhalb der Einheitszelle erkennbar. Diesen unterschiedlichen Bereichen werden die verschiedenen Positionierungen der Kohlenstoffatome (hcp/fcc, fcc/top und hcp/top) zugeordnet.

Setzt man dieses Modell einer Moiré-Einheitszelle auf unterschiedliche Terrassen, so wird deutlich, dass sich die Orientierung von fcc/top- und hcp/top-Plätzen bezüglich der Stufenkante umdreht. Dies wird in Abbildung 3.47 verdeutlicht. Hierbei wird das Kohlenstoffgitter auf unterschiedliche Terrassen positioniert, wie durch die verschiedene Farbwahl der Rutheniumatome verdeutlicht wird. Dabei zeigt sich, dass im oberen Teil der Abbildung die Kohlenstoffatome in der rechten Halbzelle über hcp- und top-Plätzen positioniert sind, im unteren Teil der Abbildung jedoch in der linken Halbzelle. Für die Kohlenstoffatome, die Innerhalb der Einheitszelle auf fcc- und top-Plätzen positioniert sind, ist die Situation genau umgekehrt. Diese befinden sich im oberen Teil der Abbildung in der linken, unten in der rechten Halbzelle. Anhand der im Modell in Abbildung 3.46 gezeigten Kontrastunterschiede im STM-Bild kann die Orientierung bezüglich der eingezeichneten Stufenkanten ermittelt werden. Hierbei wird die gleiche Nomenklatur verwendet, wie sie auch bei Donner [73] Anwendung findet. Dort wird eine Kante, bei der der dunklere Bereich der low-Bereiche der Moiré-Einheitszelle in Richtung der Stufenkante zeigt, als A-Kante bezeichnet. Zeigt der hellere Bereich des low-Bereiches in Richtung einer Stufenkante, wird diese als B-Kante bezeichnet. Im Inset der Abbildung 3.47 werden mögliche Kantenpositionen durch gestrichelte Linien dargestellt. Anhand des Kontrastunterschieds der low-Bereiche werden diesen A- und B-Kanten zugeordnet. Vergleicht man nun diese Schemata mit realen STM-Bildern, lassen sich die Stufen- und Inselkanten bei ausreichendem Kontrast eindeutig dem Typ A oder B zuordnen. Anhand dieser Schemata lassen sich auch die Wachstumsrichtungen einer Grapheninsel auf einer Terrasse den A- bzw. B-Kanten zuordnen.

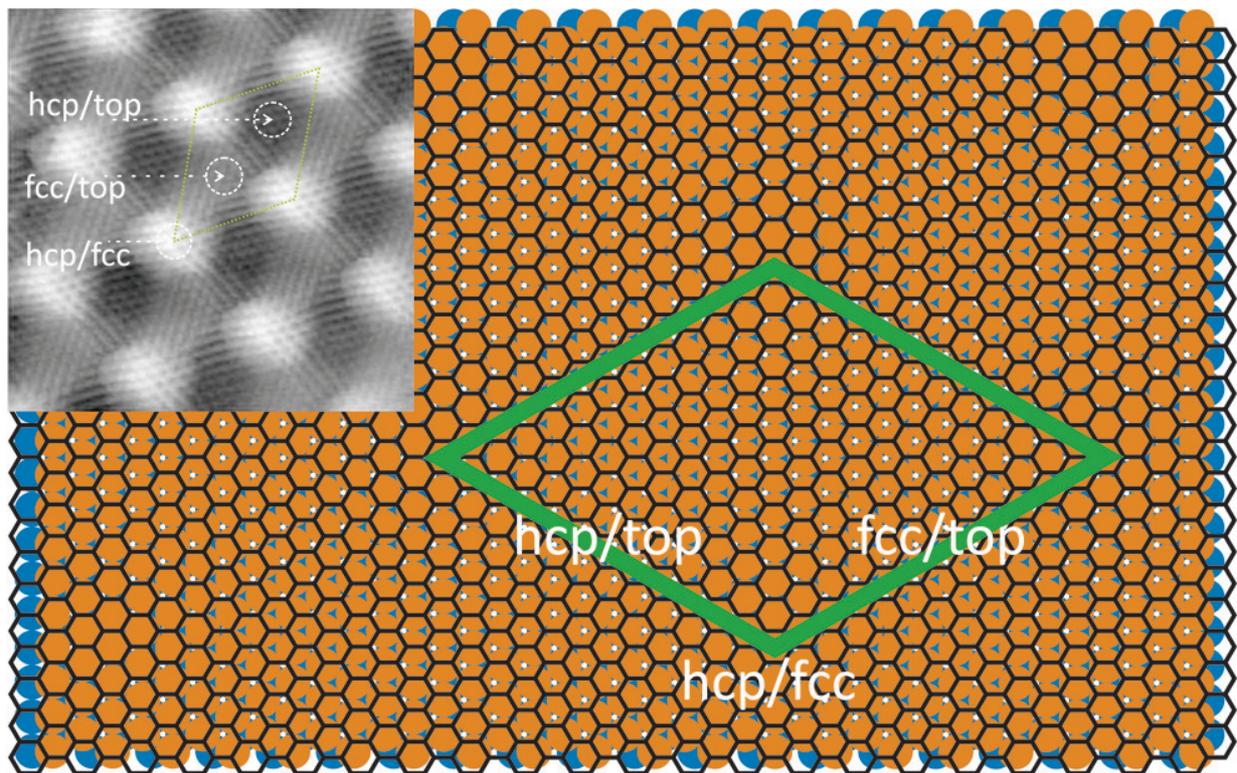


Abbildung 3.46: Schema und STM-Bild einer Graphen-Einheitszelle. Die Rutheniumatome der ersten Lage werden orange, die der zweiten Lage blau dargestellt. Das Kohlenstoffgitter entspricht den schwarzen Hexagons. Die grüne Raute markiert die Moiré-Einheitszelle. Innerhalb dieser Zelle existieren 3 Bereiche: fcc/top, hcp/top und fcc/hcp. Diese Bereiche lassen sich im STM-Bild anhand ihres Kontrasts unterscheiden.

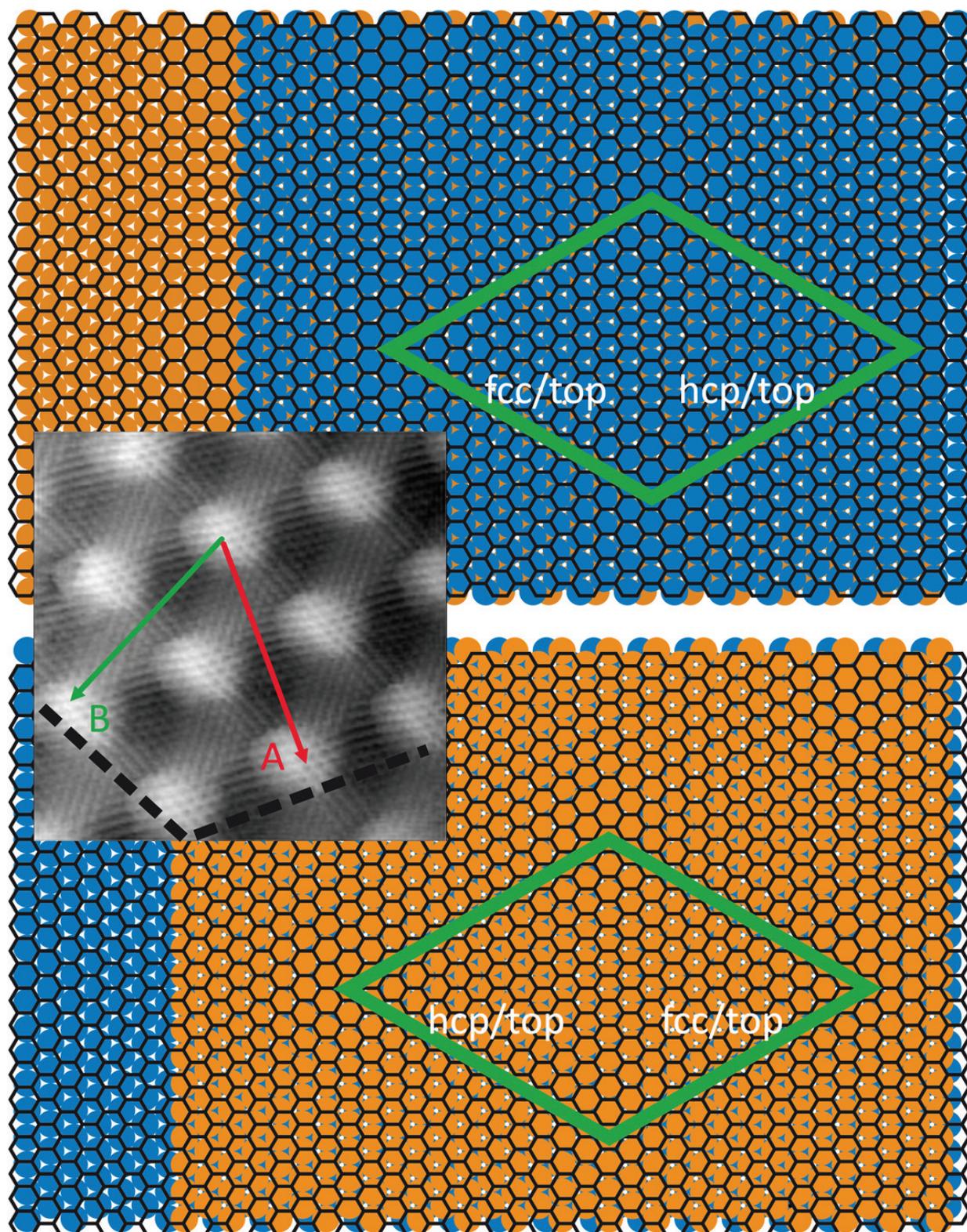


Abbildung 3.47: Modell des Graphenwachstums vor Ru(0001)-Stufenkanten. Die Kohlenstoffgitter wurden auf unterschiedlichen Terrassen vor Stufenkanten platziert. Im Inset werden die unterschiedlichen Kontraste für fcc/top- und hcp/top-Plätze in STM-Bildern gezeigt. Anhand dieser Kontrastunterschiede lassen sich nach Donner [73] die durch gestrichelte Linien symbolisierte mögliche Stufenkanten A- und B-Kanten zuordnen. Somit ergibt sich in den gezeigten Modellen für den oberen Teil der Abbildung eine A-Kante und für das untere Modell eine B-Kante.

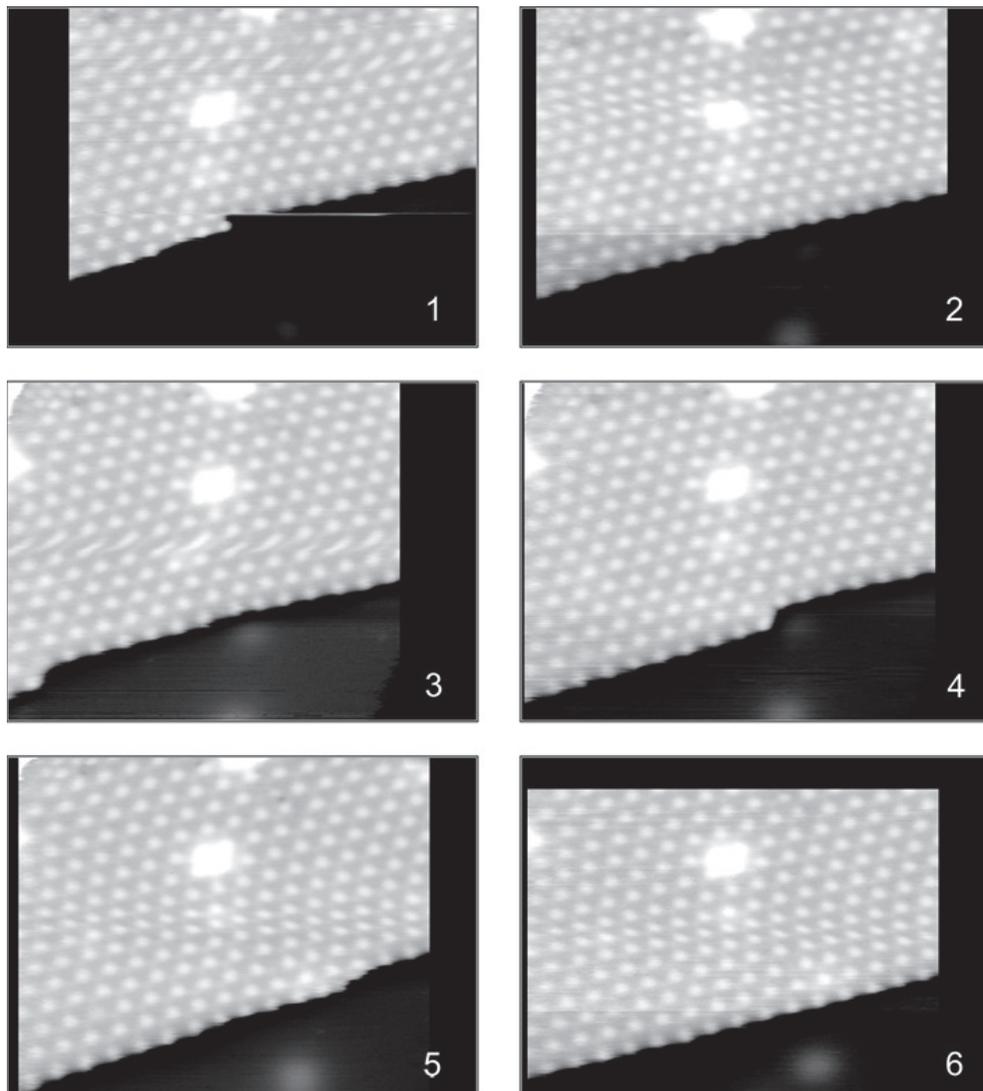


Abbildung 3.48: STM-Bilder während des Wachstums bei niedrigen Ethylendrücken. Das Wachstum verläuft scheinbar quantisiert in ganzen Moiréeinheiten. Die Insel wächst schnell parallel zur abgebildeten Kante, das Wachstum senkrecht zu dieser Grapheninselkante verläuft deutlich langsamer. Die Aufnahmen entstanden im Abstand von jeweils einer Minute. Die Probertemperatur beträgt 665°C bei einem Ethylendruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Tunnelparameter: $I = 0,18$ nA und $U = 1,3$ V Bildgröße: $544 \times 400 \text{ \AA}^2$.

Eine genauere Betrachtung der Inselkanten während des Wachstums ist in Abbildung 3.48 dargestellt. Hier zeigt sich, dass das Wachstum nicht kontinuierlich erfolgt, sondern vielmehr in ganzen Moiré-Einheiten quantisiert ist. So wurde in diesem Wachstumsexperiment zu keinem Zeitpunkt ein Stadium beobachtet, an dem der Graphenfilm an einer anderen Stelle als einem high-Bereich (fcc/hcp Position) endete. Darüber hinaus zeigt sich auch

in diesen Detailaufnahmen, dass das Wachstum in unterschiedlichen Richtungen unterschiedlich schnell verläuft. Legt man nun das in Abbildung 3.47 gezeigte Modell zugrunde, lassen sich die Wachstumsrichtungen eindeutig zuordnen. So ergibt sich für die schnelle Wachstumsrichtung eine Typ A-Inselkante, während die langsame Richtung einer Typ B-Inselkante entspricht.

Um nun die exakte Terminierung bezüglich der Moiréstruktur zu untersuchen, wurden zahlreiche Profile über Inselkanten gelegt und gemessen, wo diese relativ zum Moiré-Muster enden. Ein Beispiel für solche Scans wird in Abbildung 3.49 gezeigt. Hier wurde ein Bild aus Abbildung 3.48 im Kontrast soweit verändert, dass die Unterschiede zwischen fcc/top- und hcp/top-Positionen deutlich sichtbar werden. Nun lässt sich jeder Richtung leicht eine A- oder B-Kante zuordnen. Anschliessend wurden Profile senkrecht zu diesen Kanten gelegt. Dabei wurde darauf geachtet, dass diese Profile die high-Bereiche in $\sqrt{3}$ -Richtung schneiden. Der Abstand zweier Maxima in den Profilen entspricht der Länge der Diagonalen der Moiré-Einheitszelle, wodurch das Profil geeicht ist. Anschliessend wird der Abstand des Inselrands zum vorhergehenden high-Bereich bestimmt. Um von einem definierten Abstand sprechen zu können, wurden nur hinreichend gerade Inselränder ausgewertet. Darüber hinaus werden Inseln benötigt, die eine ausreichende Anzahl an Moiréeinheiten enthalten, um die Grösse der Einheitszelle zu bestimmen. Der Vorgang wurde für weitere Inseln wiederholt, sodass sich ein Gesamtdatensatz von 62 Profilen aus Experimenten, die sowohl bei *Specs* als auch in München durchgeführt wurden, ergab. In den meisten Fällen konnte dabei zwischen A- und B-Kanten unterschieden werden. Die Auswertung dieser Scans wird in Abbildung 3.50 gezeigt. Die blauen Balken zeigen den gesamten Datensatz ohne Aufschlüsselung nach A- und B-Kanten. Man erkennt eine breite Verteilung mit einem Maximum bei etwa 90% einer Moiré-Einheitszelle in der $\sqrt{3}$ -Richtung. Die roten und grünen Balken zeigen Daten, bei denen die Zuordnung der Kanten zu A- oder B-Terminierungen möglich war. Die roten und grünen Balken addieren sich nicht vollständig zu den blauen auf, da nicht in allen Fällen eine Zuordnung möglich war. Durch die geringe Zahl der Daten ist die relative Streuung der roten und grünen Balken gross. Trotzdem erkennt man, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen den Verteilungen gibt, und dass auch die Maxima dieser aufgeschlüsselten Verteilungen zwischen 90 und 100% liegen. Die Breite der Verteilung liesse sich durch bessere Tunneldaten wahrscheinlich reduzieren. Die exakte Bestimmung der Inselkante war aufgrund mangelnder Auflösung oftmals nicht möglich; so ergaben sich im Auswerteprogramm bei Verschiebung des Cursors zur Bestimmung dieser Kante Unterschiede von bis zu 10% einer vollen Moiré-Einheitszelle in $\sqrt{3}$ -Richtung.

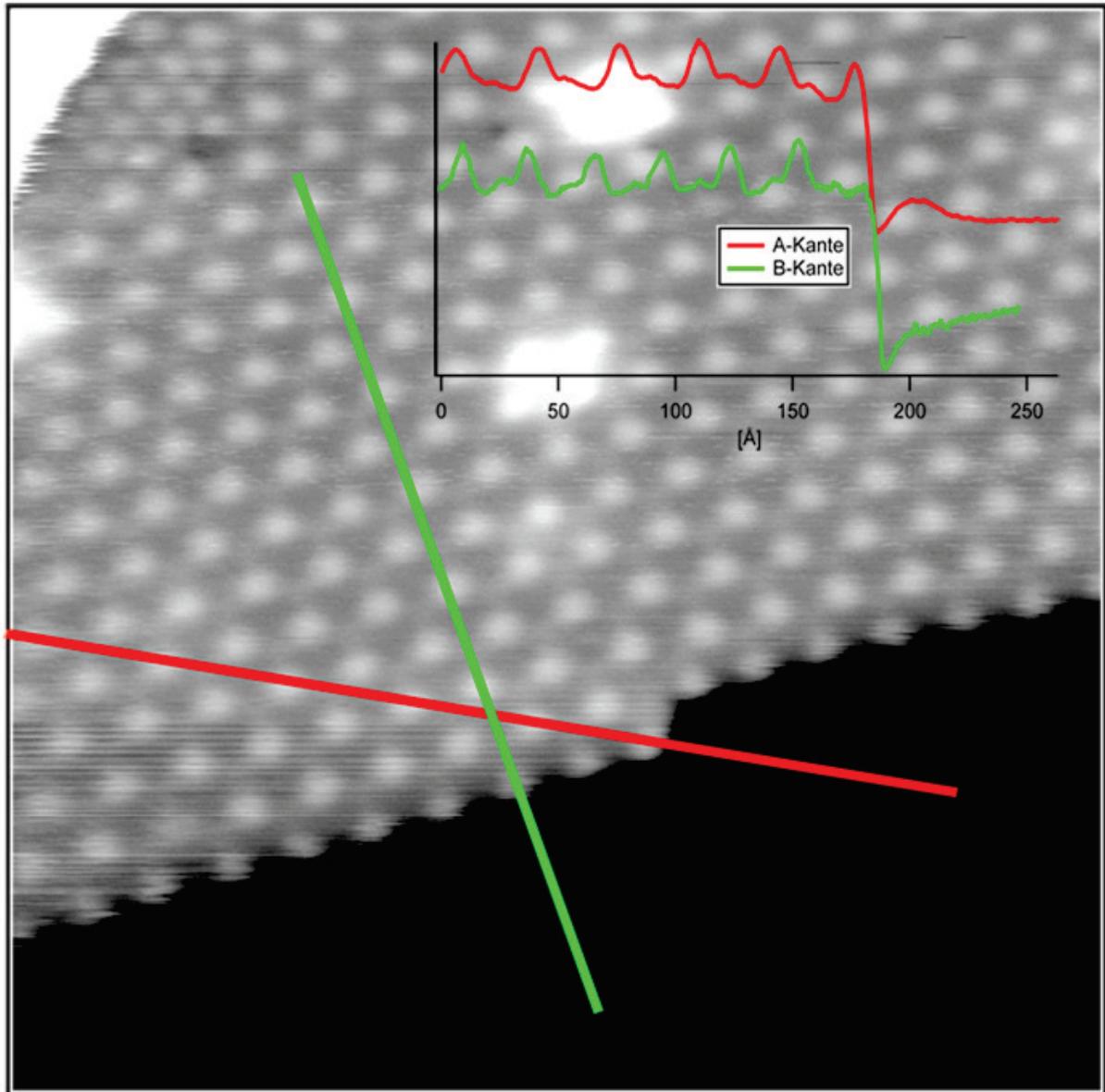


Abbildung 3.49: Profile zur Messung der Inselterminierung. Die rote Linie führt senkrecht zu einer schnell wachsenden A-Kante, die blaue senkrecht zu einer langsam wachsenden B-Kante. Bildgrösse: $480 \times 480 \text{ \AA}^2$, Tunnelparameter: $I = 0,18 \text{ nA}$ und $U = 1,3 \text{ V}$.

Ergebnis ist also, dass die Ränder der Grapheninseln fast genau durch die Maxima der Moiré-Struktur gehen, unabhängig davon, ob es sich um die schnell oder die langsam wachsenden Kanten handelt.

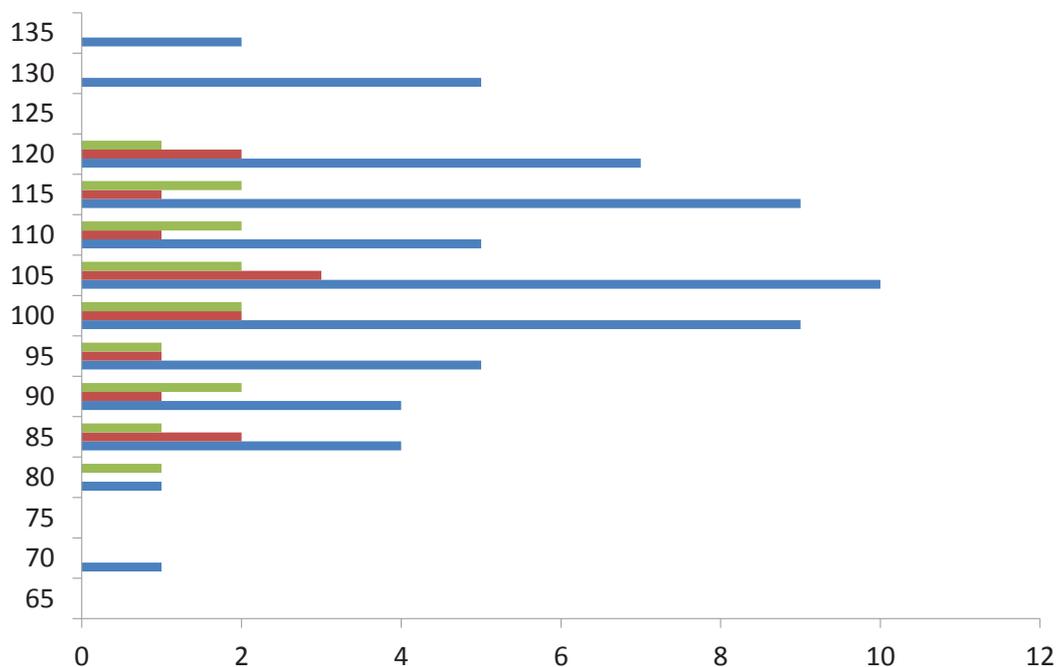


Abbildung 3.50: Statistik zur Terminierung freier Grapheninselkanten. Die blauen Balken zeigen den gesamten Datensatz ohne Unterscheidung zwischen A- und B-Kanten. Die roten Balken zeigen die Verteilung für schnell wachsende A-Kanten, die grünen für langsam wachsende B-Kanten. Ein Unterschied zwischen A- und B-Kanten ist nicht erkennbar, beide enden im Mittel bei 90% einer vollen Moiré-Einheitszelle in $\sqrt{3}$ -Richtung.

Die Terminierung der Inselkanten in den high-Bereichen scheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da hier der Abstand zwischen der Rutheniumoberfläche und dem Kohlenstoffgitter am grössten ist. Dem Strukturmodell des Moirés zufolge, das aus einer LEED-Strukturanalyse und aus DFT-Rechnungen erhalten wurde [72] (Abb. 1.6 in dieser Arbeit), beträgt der vertikale C-Ru-Abstand an den Moiré-Maxima $3,7 \text{ \AA}$, an den Moiré-Minima nur $2,2 \text{ \AA}$. Allerdings könnte die relative Position der Kohlenstoffatome zu den darunterliegenden Rutheniumatomen diese Terminierung begünstigen. Die durchgeführten TDS-Experimente zeigten bereits, dass die Inselränder, welche bei 665°C gewachsen wurden, nicht mehr mit Wasserstoff abgesättigt sind, sodass die Kohlenstoffatome an den Rändern wahrscheinlich versuchen, günstige Bindungspositionen relativ zu den Ru-Atomen

einzunehmen. Die vorhandenen *dangling bonds* sind möglicherweise an diesen Positionen günstig platziert. Das Modell in Abbildung 3.51 zeigt die Positionierung der Kohlenstoffatome für A- und B-Kanten. Diese sind über die gesamte Inselkante hinweg relativ nahe an fcc/hcp-Positionen, d. h. an den high-Bereichen des Moirés. Die Terminierung in den high-Bereichen passt ausserdem zu dem in Abbildung 3.48 beobachteten Wachstum. Auch dort endete die Inselkante ebenfalls ausschliesslich mit high-Bereichen. Möglicherweise werden C-Atome (oder Cluster [94]) hierbei ständig entlang der gesamten Kante angelagert. Die Atome oder Cluster sind entlang dieser Kante mobil. Sind ausreichend C-Atome für eine vollständige Einheitszelle angelagert, wird diese gebildet und das Wachstum erscheint dadurch quantisiert.

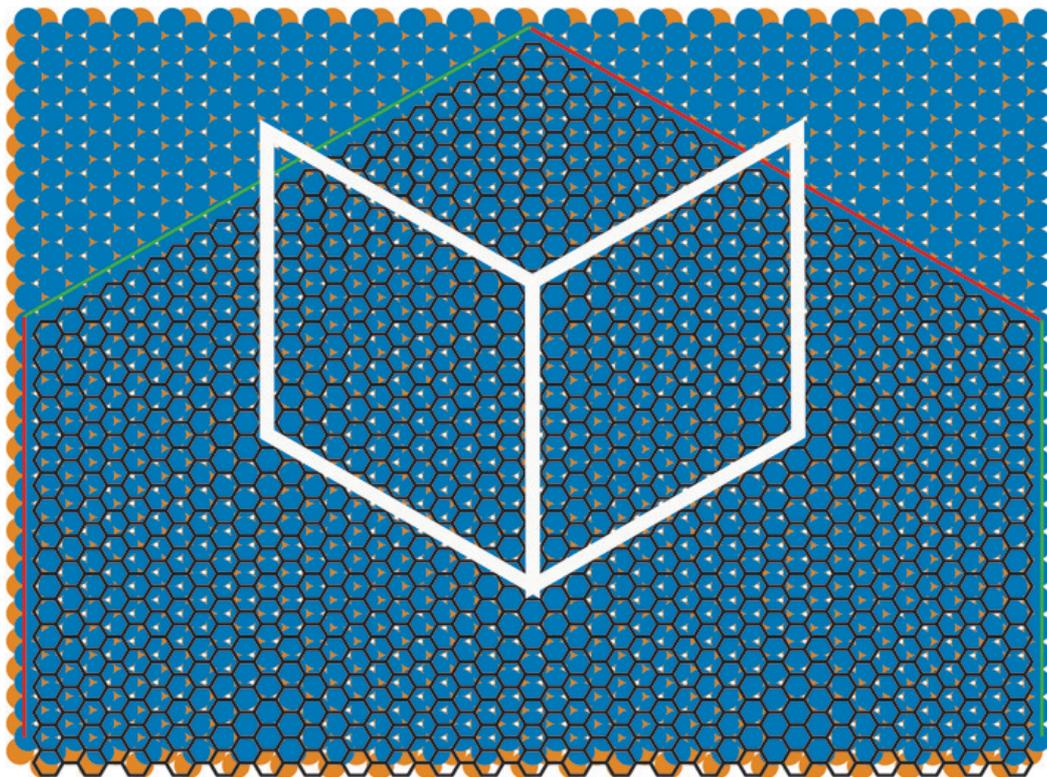


Abbildung 3.51: Schema einer freien Grapheninsel auf Ru(0001). Bei einer Terminierung von 90 % sitzen alle Kohlenstoffatome am Rand der Grapheninsel relativ nahe an on-top- oder Brückenpositionen bezüglich des Rutheniums. Es existieren kaum Unterschiede entlang einer Inselkante. Die rote Kante entspricht einer A-, die grüne einer B-Kante. Weiße Rauten sind Moiré-Einheitszellen.

Neben dem quantisierten Wachstum wurde ausserdem beobachtet, dass Graphen auch in Richtung aufsteigender Stufenkanten wachsen kann. Abbildung 3.52 zeigt eine Serie von STM-Bildern, in denen dieses rückwärtige Wachstum zu sehen ist. Um die Bewegung von Stufenkanten besser verfolgen zu können, wurde jeder Rutheniumterrasse eine Farbe zugeordnet. Somit sind in Abbildung 3.52a vier Rutheniumterrassen abgebildet, die unterste ist hierbei dunkelbraun gefärbt, die oberste petrolfarben. In Abbildung 3.52 wächst Graphen in den Rasterbereich auf der dunkelbraunen Terrasse in den Rasterbereich hinein. Dabei wird es auf einer Höhe mit der orangenen Terrasse abgebildet, welche bereits weit zurückgedrängt wurde. Das dabei entfernte Material wird in die grüne und petrolfarbene Terrasse umgeschichtet, wodurch beide weiter in den Rasterbereich hineinwachsen. In Abbildung 3.52c zeigt sich nun die Ausbildung gerader Inselkanten des Graphens; eine Unterscheidung zwischen A- und B-Kanten kann getroffen werden. Es zeigt sich, dass auch bei diesem rückwärtigen Wachstum die A-Kanten den schnellen Wachstumsrichtungen entsprechen, während die B-Kanten senkrecht zu den langsamen Wachstumsrichtungen stehen. Das Wachstum schreitet weiter fort, auch die grüne und die petrolfarbene Terrasse wurden zurückgedrängt. Im Rasterbereich ist eine neue Terrasse sichtbar, welche blau gekennzeichnet ist. Diese blaue Terrasse wuchs aufgrund der Materialverschiebung der orangenen, grünen und petrolfarbenen Terrasse. Es kommt zur Ausbildung einer Vierfachstufe vor dieser blauen Terrasse; das Wachstum setzt sich in Abbildung 3.52d nicht weiter fort.

Anders als früher angenommen [106], kann Graphen also doch in Richtung der aufsteigenden wachsen. Allerdings werden die Stufen nicht nach Art des Teppichwachstums überwachsen, sondern das Graphen frisst sich in die Stufen hinein, es kommt zu einem Ätzprozess.

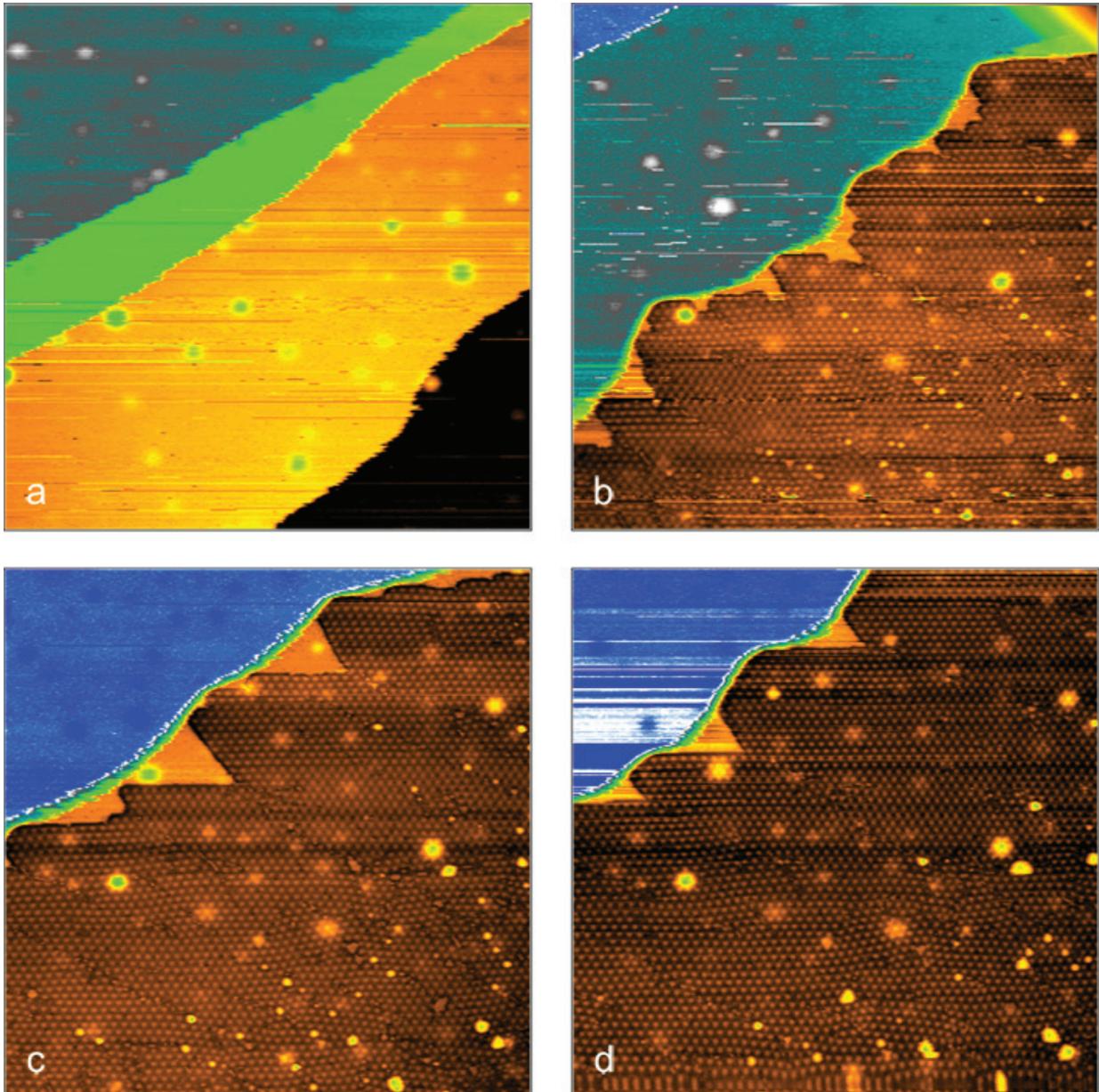


Abbildung 3.52: STM Bilder vom rückwärtigem Wachstum einer Grapheninsel mittels Ätzen in höher gelegene Rutheniumterrassen. Hierbei ist jeder Terrasse eine Farbe zugeordnet. Das Graphen wächst auf der dunkelbraunen Terrasse in Abbildung (a) und ätzt sich in die orangene, grüne und petrolfarbene Terrasse hinein. Tunnelparameter: (a): $I = 0,23 \text{ nA}$ und $U = 1,4 \text{ V}$, (b)-(d): $I = 0,16 \text{ nA}$ und $U = 0,9 \text{ V}$, Zeit zwischen den Bildern: 134, 147 bzw. 94 Sekunden; Bildgröße: $1648 \times 1656 \text{ \AA}^2$.

Das Wachstum durch Stufenätzen wurde bereits durch Starodub in LEEM-Experimenten beobachtet. [108] Problematisch dabei war, dass unklar blieb, was mit den in dem Ätzprozess freigesetzten Rutheniumatomen passiert. Es wurde der Vorschlag gemacht, dass das entfernte Ruthenium unter dem Graphenfilm in den high-Bereichen eingelagert wird. So sollten bis zu 13% einer Monolage als zusätzliches Material unter dem Graphenfilm vorhanden sein. Um den Vorgang des Stufenätzens bezüglich des Verbleibs der Ru-Atome genauer zu untersuchen, wurden von den in Abbildung 3.52 gezeigten STM-Bildern Differenzbilder angefertigt. Hierzu wurden jeweils zwei aufeinander folgende Bilder driftkorrigiert und anschliessend übereinander gelegt. Hierdurch lässt sich der Zuwachs und das Verschwinden von Material gut beobachten. Nun wurden dem Zuwachs und dem verschwundenen Material Grauwerte zugeordnet. Unveränderte Bereiche bleiben neutral grau, Zuwachs wird heller dargestellt und Material, das entfernt wird, entspricht den dunklen Bereichen in den Differenzbildern. Betrachtet man die in Abbildung 3.52 gezeigte Serie als Differenzbilder, ergibt sich die in Abbildung 3.53 gezeigte Darstellung. Abbildung 3.53a zeigt den Beginn des Experiments. Bereits in diesem frühen Stadium sind massive Veränderungen an den Stufenkanten zu beobachten. Infolge des Graphenwachstums, welches noch ausserhalb des Rasterbereichs stattfindet, wachsen die Rutheniumterrassen, um die Menge an geätztem Material zu kompensieren. So kommt es in Abbildung 3.53b zur Ausbildung einer Mehrfachstufe, was durch ein breites, helles Band diagonal in der Abbildung verdeutlicht wird. Dies passiert, weil sich eine schmale Rutheniumterrasse zurückzieht, während die darüber gelegene Terrasse in Richtung absteigender Stufenkanten wächst. Dieser Vorgang setzt sich in Abbildung 3.53c weiter fort, wobei mittlerweile mehrere Rutheniumterrassen gleichzeitig zurückweichen, um das Graphenwachstum auf der unteren Terrasse zu ermöglichen. Abbildung 3.53d zeigt die Situation am Ende dieses Experiments. Die drei unteren Terrassen, welche zu Beginn noch innerhalb des Rasterbereichs zu sehen waren, sind allesamt zurückgewichen und haben eine Mehrfachstufe ausgebildet, vor welcher sich das gewachsene Graphen befindet. Summiert man die hellen und die dunklen Bereiche auf und vergleicht diese miteinander, ergibt sich, dass Material, welches aus den unteren sichtbaren Rutheniumterrassen entfernt wird als Zuwachs in den höher gelegenen Terrassen wiederfindet. Die Ausbildung der von Starodub vorgeschlagenen Struktur, welche eine Einlagerung von 13% einer Monolage Ruthenium pro Monolage Graphen erfordert, ist daher nicht möglich. Eine schematische Vorstellung des Wachstums durch Ätzen wird in Abbildung 3.54 dargestellt.

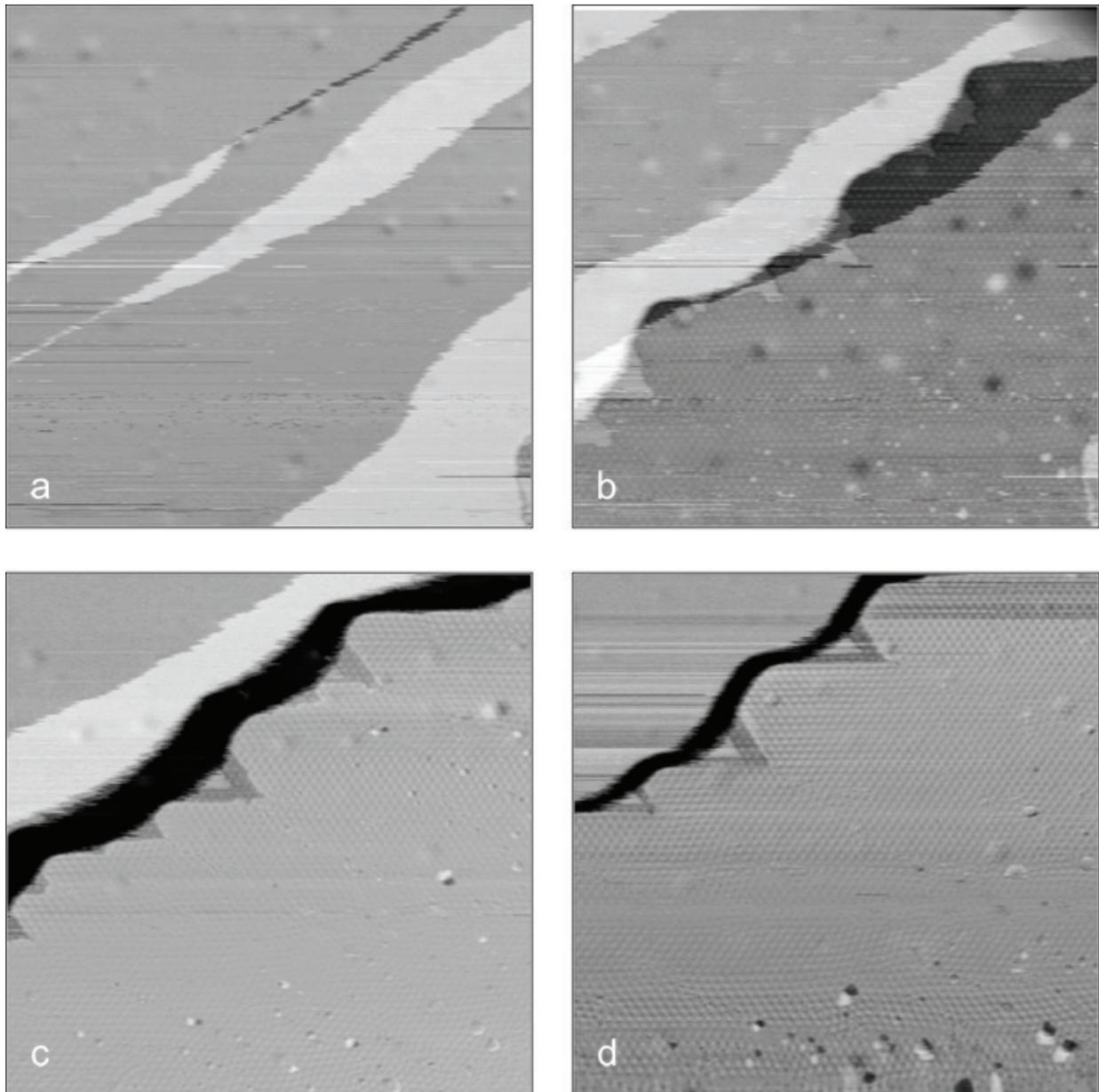


Abbildung 3.53: Differenzbilder vom rückwärtigem Wachstum einer Grapheninsel mittels Ätzen in höher gelegene Rutheniumterrassen. Dargestellt ist der identische Bereich wie in Abbildung 3.52. Material, welches entfernt wird, ist dunkel dargestellt. Hinzugefügtes Material wird hell dargestellt, der weisse Bereich in Abbildung (b) entspricht dem Zuwachs einer Mehrfachstufe. Neutralgrau entspricht den unveränderten Bereichen.

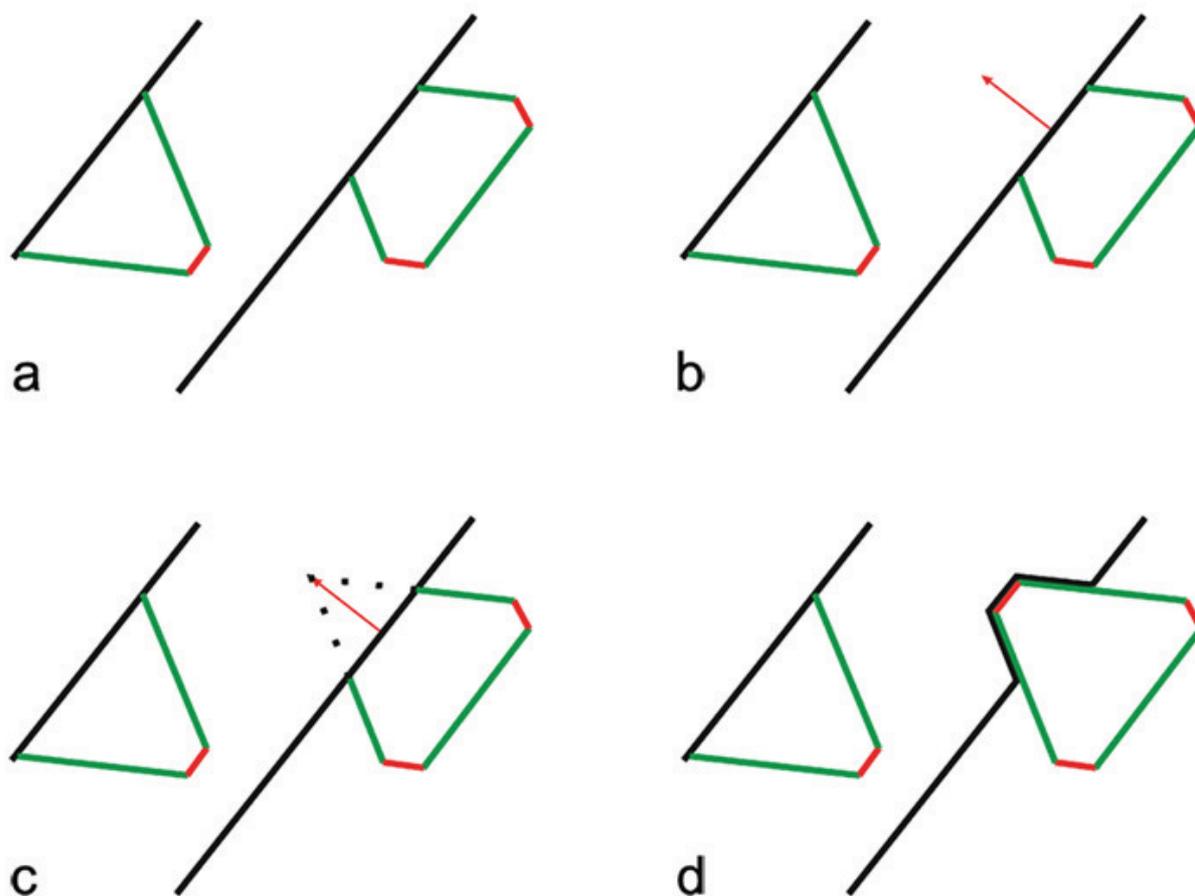


Abbildung 3.54: Schematische Bilder vom rückwärtigen Wachstum einer Grapheninsel mittels Ätzen in höher gelegene Rutheniumterrassen. Die rechte Grapheninsel berührt mit einer Kante, die der schnellen Wachstumsrichtung zugeordnet werden kann, die Stufenkante. Diese bewegt sich nun in Richtung der aufsteigenden Rutheniumterrassen. Dabei wird Material aus den höher liegenden Stufen entfernt, was der wachsenden Grapheninsel eine konstante Höhe ermöglicht.

Auch hier wurde die Terminierung der Inselkanten näher untersucht. Dazu wurden wieder Profile angelegt, diesmal allerdings nicht über die freie Inselkante, sondern über die Kanten, welche die aufsteigende Rutheniumterrasse berühren. Abbildung 3.55 zeigt ein Beispiel für solche Profile. Anschliessend wurden wieder die Mittelwerte und die Verteilung mehrerer Scans ermittelt. Abbildung 3.56 zeigt diese Verteilung. Hier ist nun ein deutlicher Unterschied zwischen A- und B-Kanten erkennbar. Während die schnell wachsenden A-Kanten bei 95% einer vollen Einheitszelle in $\sqrt{3}$ -Richtung terminieren, enden die langsam wachsenden B-Kanten bereits bei etwa 82,5%. Setzt man diese Terminierung wieder in das Modell ein, ergibt sich die in Abbildung 3.57 gezeigte Situation.

Sowohl für die langsamen B-Kanten als auch für die schnellen A-Kanten ergeben sich jedoch scheinbar ungünstige Positionen. So sind die Kohlenstoffatome entlang der Inselkante entweder sehr nah an der Rutheniumstufe (linker Teil der Abbildung 3.57 mit etwa $1,4 \text{ \AA}$ in $\sqrt{3}$ -Richtung des Metalls) oder sehr weit entfernt von der Stufenkante, wenn man eine Reihe von Metallatomen entfernt, sodass sich keine günstigen Bindungsgeometrien ergeben (rechter Teil der Abbildung 3.57 mit etwa $3,7 \text{ \AA}$ in $\sqrt{3}$ -Richtung des Metalls). Ein Grund für diese ungünstige Terminierung ist nicht bekannt.

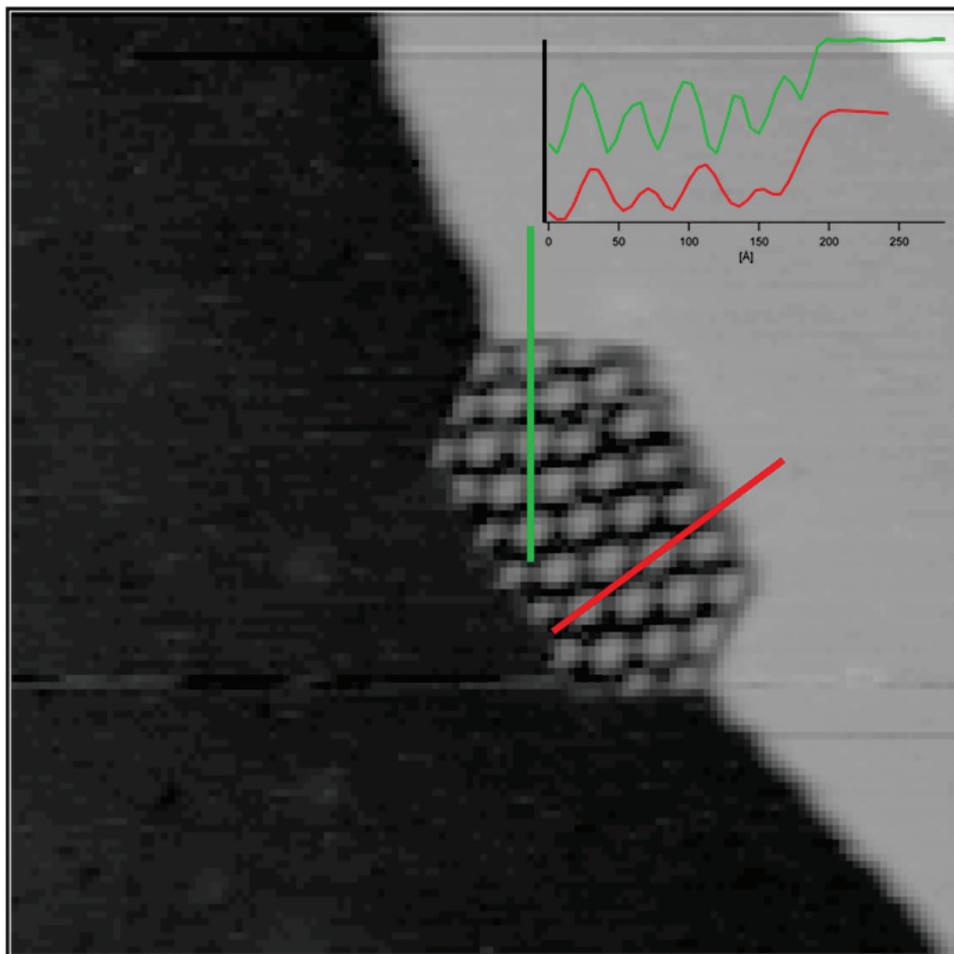


Abbildung 3.55: Profile zur Messung der Inselterminierung. Die rote Linie führt senkrecht zu einer schnell wachsenden A-Kante, die grüne senkrecht zu einer langsam wachsenden B-Kante. Gezeigt wird ein STM-Bild bei Raumtemperatur auf einer nominell sauberen Probe in der Kammer in München. Bildgröße: $800 \times 800 \text{ \AA}^2$; Tunnelparameter: $I = 3,0 \text{ nA}$, $U = -0,7 \text{ V}$.

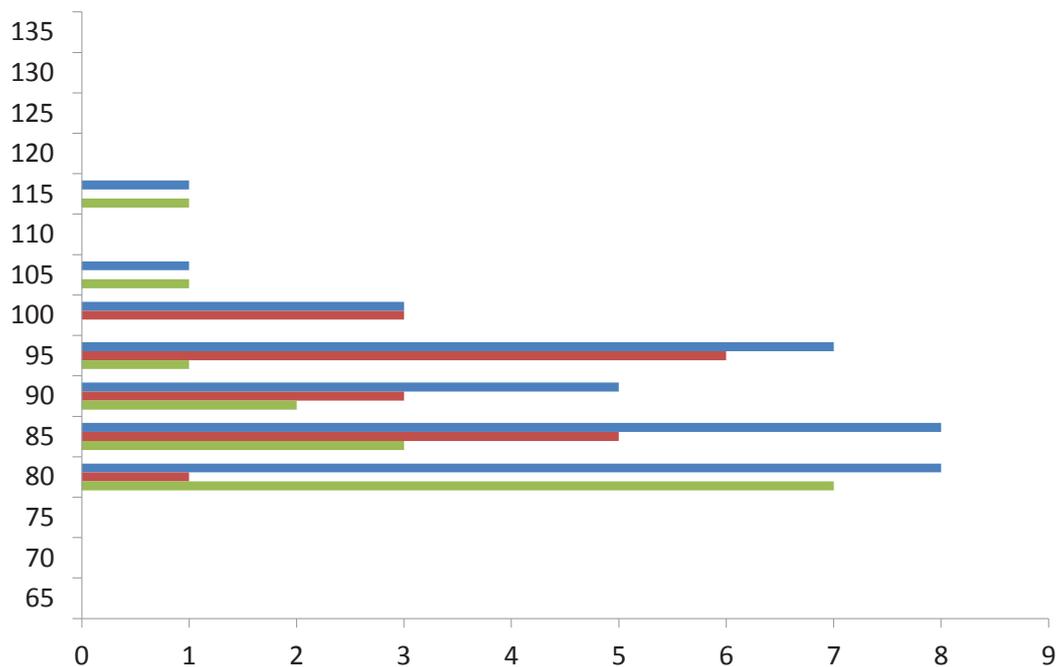


Abbildung 3.56: Statistik zur Terminierung von Grapheninselkanten vor Rutheniumstufen. Schnell wachsende A-Kanten (rote Balken) enden bei 95% einer vollen Moiré-Einheitszelle in $\sqrt{3}$ -Richtung, langsam wachsende B-Kanten (grüne Balken) bei etwa 82,5%. Die blauen Balken zeigen die Verteilung ohne Unterscheidung zwischen A- und B-Kanten.

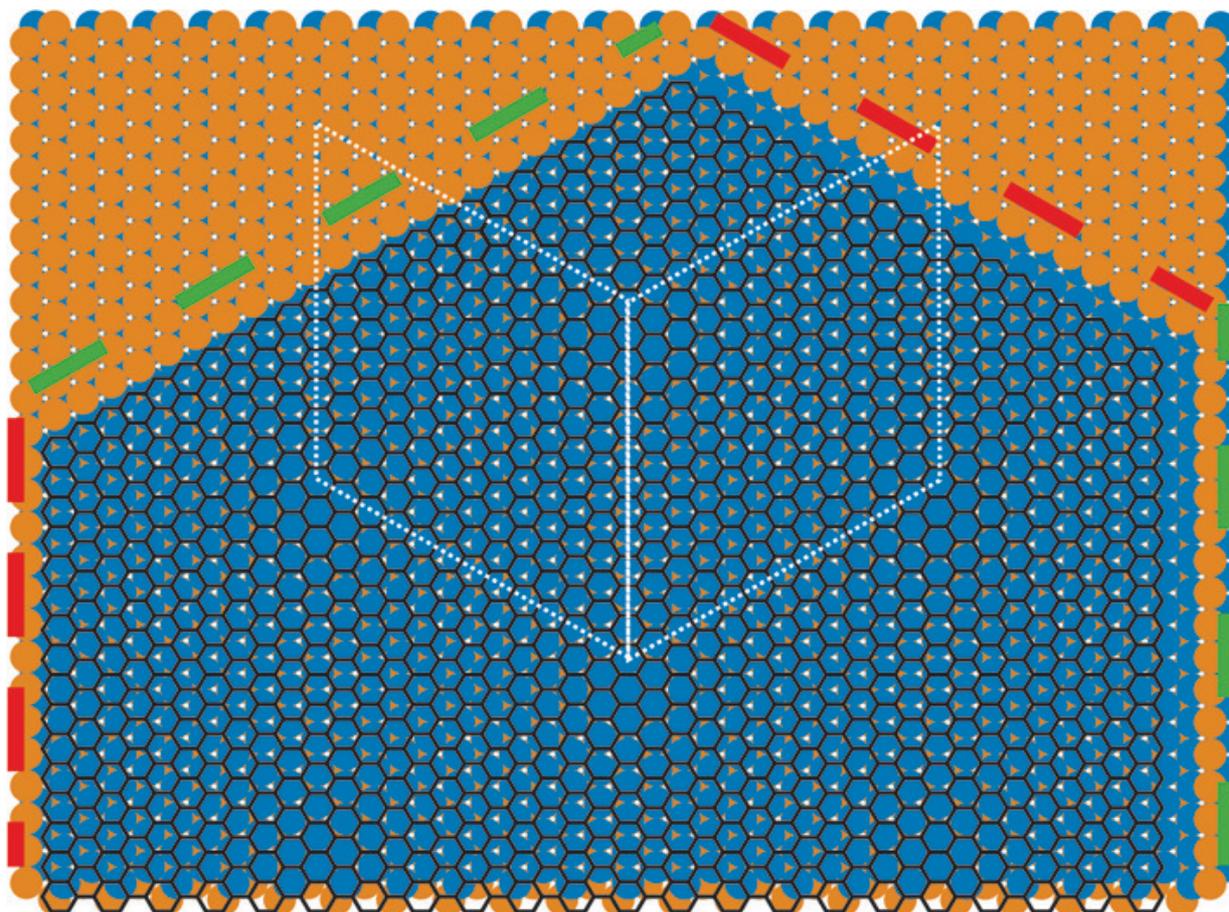


Abbildung 3.57: Schema einer Grapheninsel vor einer Rutheniumstufe. Bei einer Terminierung bei 95 % einer vollen Einheitszelle für A-Kanten (rot) und 82,5 % für B-Kanten (grün) ergeben sich zwei mögliche Situationen: im linken Teil der Abbildung sitzen alle Kohlenstoffatome sehr nah an der Rutheniumstufe; im rechten Teil der Abbildung ist die Entfernung zur Rutheniumstufe so gross, dass eine Bindung an diese unwahrscheinlich ist. Weiße Rauten sind Moiré-Einheitszellen

Alle diese Experimente betreffen eine Situation, in der Graphen mehr oder weniger senkrecht zur Stufenorientierung des Ru-Kristalls wächst. Tatsächlich ist das Wachstum jedoch zumindest halbseitig isotrop, das heisst, sieht man vom relativ langsamen Wachstum durch Ätzen in die aufsteigende Richtung ab, erfolgt das Wachstum in der absteigenden Richtung in allen Richtungen gleichmässig. Es gibt also auch Situationen mit einer Wachstumskomponente parallel zu den Stufen. In einigen Experimenten wurde auch ein fast vollständiges Wachstum entlang von Rutheniumstufen gefunden. Abbildung 3.58 zeigt STM-Bilder eines der Experimente. Hierbei wurde die Probe auf 665°C geheizt. Anschliessend wurden 13,2 L Ethylen bei Gesamtdrücken zwischen $1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar und $1 \cdot 10^{-9}$ mbar in die Kam-

mer eingeleitet. Zu sehen ist das Ende des Experimentes, welches die Phase der niedrigsten Ethylendrucke darstellt. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Bilder eingefärbt, wobei unterschiedliche Farben unterschiedliche Höhen darstellen. Durch die Moiréstruktur ist deutlich die wachsende Grapheninsel vor einer Siebenfachstufe (gelb bis grün) zu erkennen. Beachtet man nun die weiter nach unten wachsende Spitze dieser Insel, fällt auf, dass die der Mehrfachstufe zugewandte Graphenkante ständig eine Ru-Terrasse berührt, und zwar diejenige, die in einem etwas helleren Orangeton erscheint als die Grapheninsel und eine etwa dreieckige Form einnimmt. Bei der Vorwärtsbewegung der wachsenden Graphenkante bleibt diese dreieckige Ru-Terrasse zwischen der Grapheninsel und der Mehrfachstufe erhalten. Offenbar versucht die Ru-Unterlage, die Graphenkante zu benetzen. Das lässt sich erklären, wenn Material von der Ru-Mehrfachstufe abgelöst wird und sich zu der benetzten Graphenkante hinbewegt. Dass die Rutheniumatome bei dieser Temperatur die dafür nötige Beweglichkeit besitzen, folgt aus den oben beschriebenen "Ätzexperimenten". Das Ru-Substrat stellt also keine starre Unterlage dar. Eine schematische Vorstellung dieses Ablaufs wird in Abbildung 3.59 verdeutlicht. Hier wird die betroffene Rutheniumterrasse rot dargestellt. Durch die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten wird die schnelle Kante immer schmaler, während die langsame Kante an Länge gewinnt. Da in der gezeigten Konfiguration die Ru-Terrasse eine langsam wachsende Inselkante benetzt, während die schnell wachsende frei bleibt, muss während des fortschreitenden Wachstums immer mehr Material an diese Kante transportiert werden. Am Ende erreicht die Spitze der schnellen Kante die nächste abfallende Rutheniumstufe. Gleichzeitig trifft die benetzende Ru-Terrasse die Rutheniumstufe, sodass es an dieser Stelle zur Ausbildung einer Ru-Doppelstufe kommt.

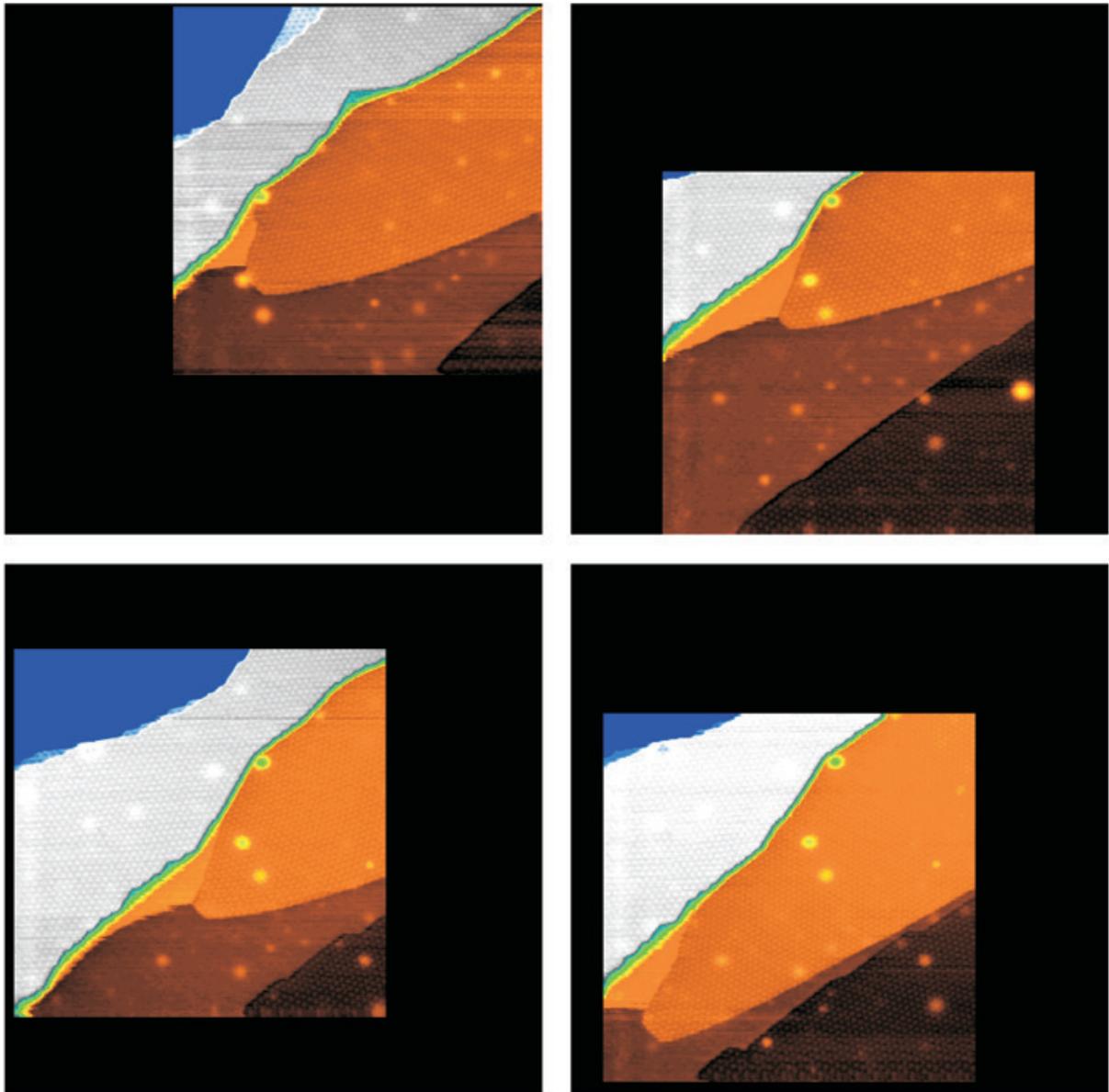


Abbildung 3.58: STM-Bilder während des Wachstums von Graphen vor einer Mehrfachstufe. Die Farben im Bild entsprechen den Höhen. Zu sehen ist die Benetzung einer langsam wachsenden Inselkante mit Ruthenium, das aus der Mehrfachstufe heraus wächst. Ethylen wurde in 2 Pulsen (1. Puls: $4 \cdot 10^{-8}$ mbar für 5 Sekunden; 2. Puls: $1 \cdot 10^{-8}$ mbar für 3 Sekunden) dosiert; Probertemperatur: 665 °C; Tunnelparameter: $I = 0,21$ nA und $U = 0,9$ V; Bildgröße: 2400×2400 Å²; Zeit zwischen den Aufnahmen: 148, 161 bzw. 444 Sekunden.

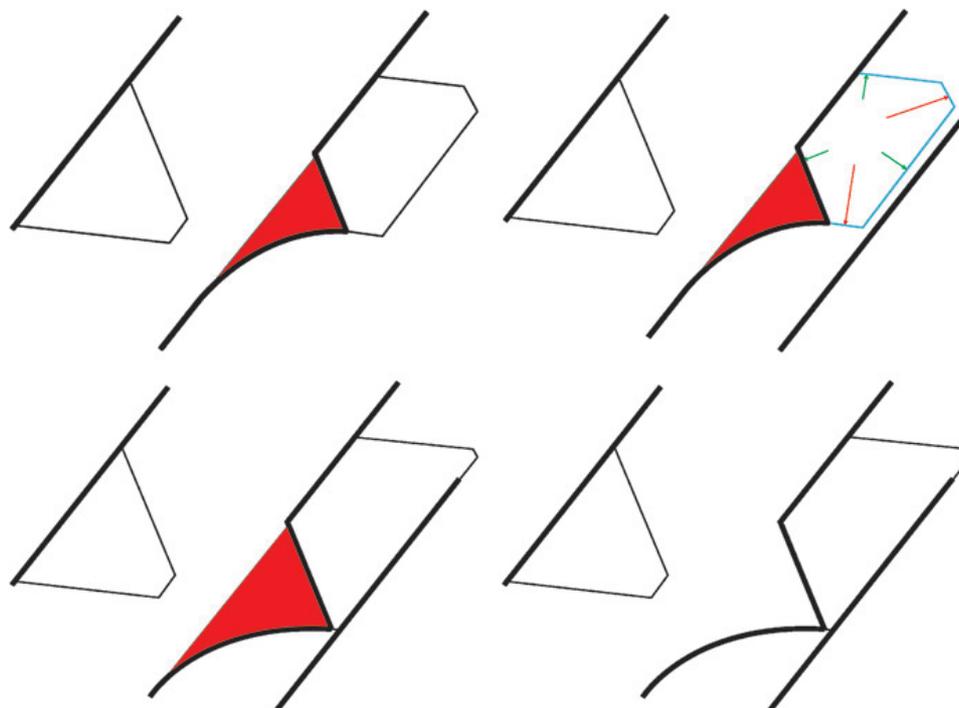


Abbildung 3.59: Schematische Bilder vom Benetzen einer Grapheninsel vor einer Rutheniumstufe. Material bewegt sich aus dieser Stufe heraus und benetzt die ihr zugewandte Graphenkante. Durch fortschreitendes Wachstum erreicht diese schliesslich die nächsttiefere Rutheniumstufe, und es kommt zur Ausbildung einer Doppelstufe. Das Wachstum der Grapheninsel wird in diesem Moment gestoppt.

Dass dieser Prozess nicht nur vor Mehrfachstufen stattfindet, zeigt Abbildung 3.60. In diesem Experiment wurde ebenfalls das Wachstum entlang von Stufenkanten beobachtet. Hierzu wurde die Probe wieder auf 665°C geheizt. Anschliessend wurden 4,5 L Ethylen bei einem Gesamtdruck von $2 \cdot 10^{-8}$ mbar in die Kammer eingeleitet. Die Ethylen dosierung wurde in dem Moment gestoppt, als innerhalb des Scanbereichs eine wachsende Graphenfront zu sehen war. Das anschliessende Wachstum resultierte nun nur noch aus dem langsam fallenden Ethylenpartialdruck in der Kammer und der Übersättigung der Oberfläche mit Kohlenstoff und setzte sich solange fort, bis sich die Gleichgewichtskonzentration zwischen freien Adatomen und dem Graphen eingestellt hat. In der Abbildung ist die Situation während und nach dem Wachstum der Grapheninsel dargestellt. Deutlich erkennbar ist hier die Verschiebung der Rutheniumstufen durch das Graphen sowie die Häufung von Mehrfachstufen (rote Pfeile) nach dem Überwachsen. Die Verschiebung der Stufenkanten wird durch das Differenzbild verdeutlicht. Hierzu wurde die Unterschiede in den Abbildungen

3.60a und b grafisch dargestellt. Dabei werden unveränderte Bereiche neutralgrau gekennzeichnet. Bereiche, in denen Material entfernt wurde, sind also Stufenkanten zurückgezogen haben, werden dunkler dargestellt. Stufenkanten, die gewachsen sind, werden entsprechend hell gekennzeichnet. Der breite hellere graue Bereich entspricht in diesem Differenzbild der wachsenden Grapheninsel. Anhand dieses Differenzbildes erkennt man die Verschiebung der Stufenkanten, es sind über weite Bereiche dunkle, sich zurückziehende Stufenkanten und helle, wachsende Stufenkanten erkennbar. Dies gilt auch für die in a und b durch Pfeile markierten Bereiche, wo es infolge der Stufenverschiebung zur Ausbildung von Mehrfachstufen kommt.

Die Experimente haben gezeigt, dass das Graphenwachstum bei 665 °C keineswegs auf einer statischen Oberfläche stattfindet. So werden Stufenkanten geätzt, beim Überwachsen begradigt und durch Benetzungsvorgänge verschoben. Auch die Ausbildung von Mehrfachstufen lässt sich beim Wachstum beobachten.

Im Rahmen dieser Experimente wurde auch die druckabhängige Wachstumsqualität des Graphens untersucht. Abbildung 3.61 zeigt verschiedene Stellen der großen Terrasse, welche sich mittig in Abbildung 3.60b befindet. Verschiebt man auf der Terrasse die Rasterfläche, zeigt sich der Einfluss des sinkenden Ethylendrucks. Zu Beginn des Experiments (Abbildung 3.61a) war dieser noch relativ hoch. Defekte dominieren im Graphenfilm. Diese sind leicht zu lokalisieren, da das Moiré des Graphens einen sehr empfindlichen Indikator für Defekte im Film darstellt. Im Laufe des Experiments nimmt deren Anzahl mit sinkendem Ethylendruck immer weiter ab, wie ein Verfahren auf dieser Terrasse zeigt. Am Ende (Abbildung 3.61b) konnte perfekt gewachsenes Graphen beobachtet werden, das in einem Bereich von $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$ keinen Defekt aufweist.

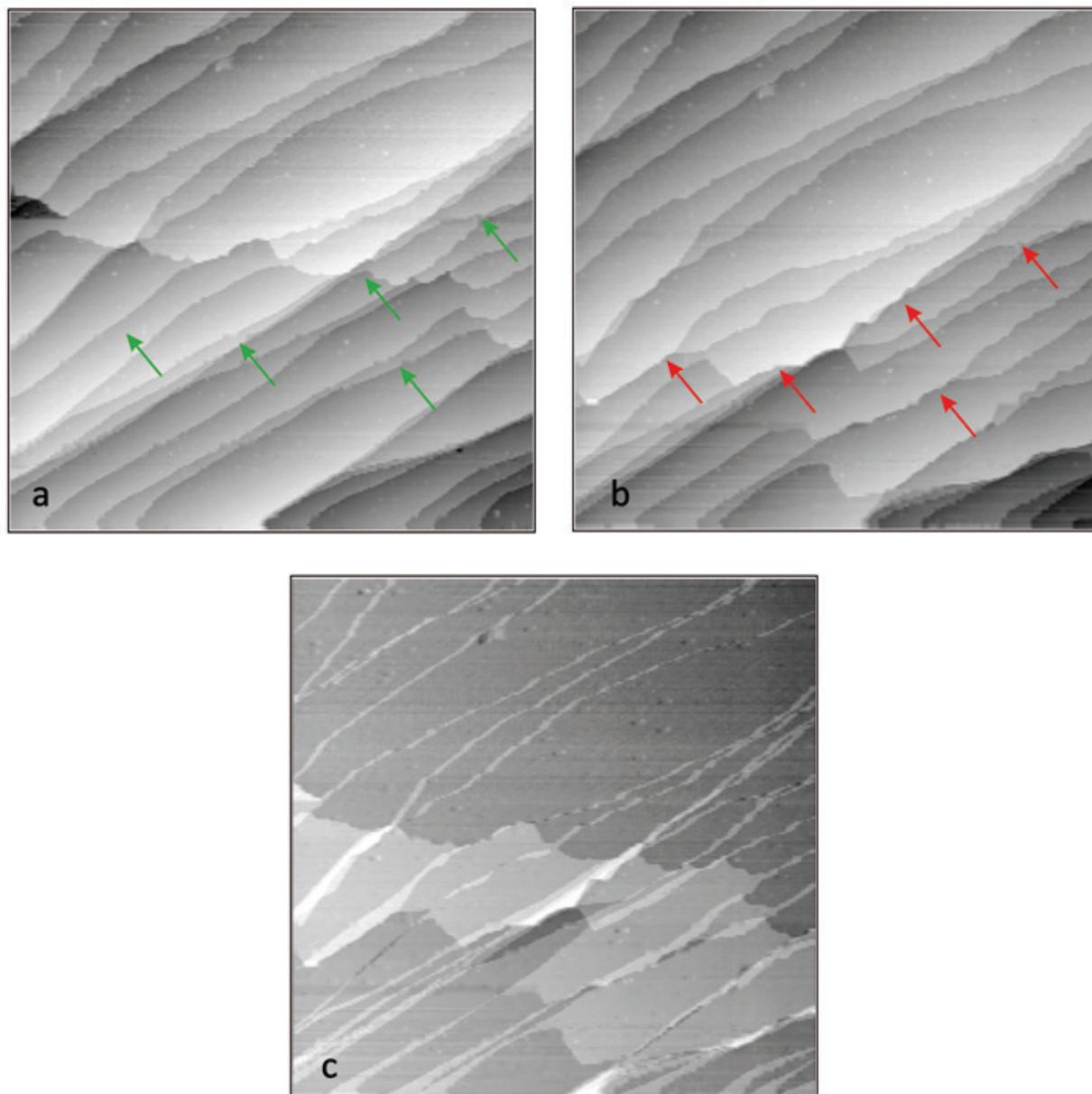


Abbildung 3.60: STM-Bilder eines Wachstumsexperiments. Der Ethylen­druck betrug zu Beginn $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Die Zufuhr wurde gestoppt, als eine Grapheninsel im Scanbereich beobachtet wurde. (a) zeigt die Situation wenige Sekunden danach, (b) zeigt die Situation wenige Sekunden nach Ende der Ethylenzufuhr. (c) zeigt ein Differenzbild der Aufnahmen (a) und (b). Zur Verdeutlichung der Entstehung von Mehrfachstufen durch Benetzen werden in (a) Einfachstufen mit grünen Pfeilen markiert, die während des Wachstums des Graphens zu Mehrfachstufen umgeformt werden (rote Pfeile in (b)). Die Temperatur betrug 665 °C. Tunnelparameter: $I = 0,27$ nA und $U = 1,2$ V; Bildgrösse: 8000×8000 Å²; Zeit zwischen den Aufnahmen: 7,5 Minuten.

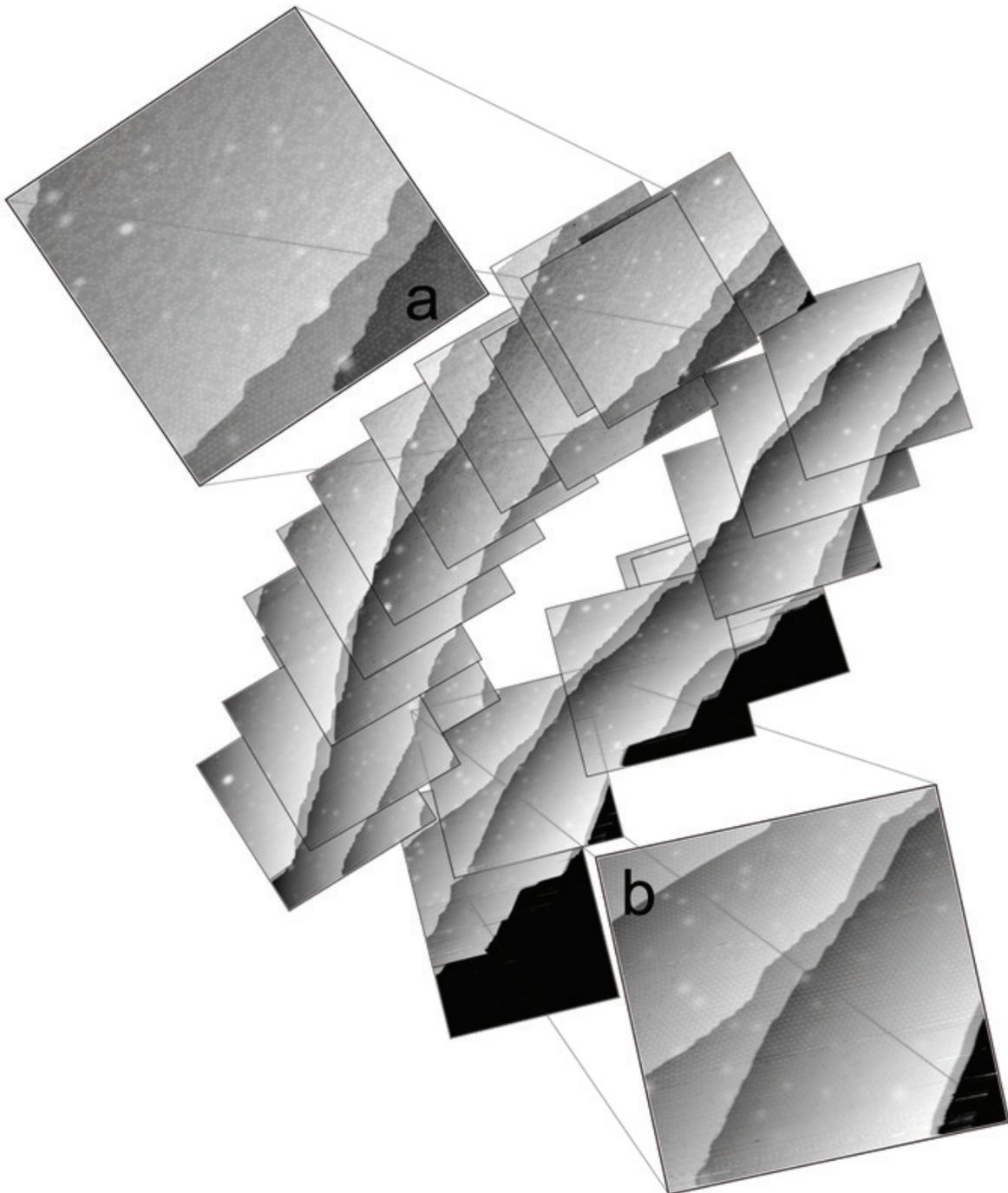


Abbildung 3.61: Serie von STM Bilder der grossen Terrasse aus Abbildung 3.60(b). Die Bilder zeigen die steigende Qualität des Graphenfilms mit sinkendem Etylendruck. Am Anfang (a) ist die Zahl der Defekte sehr hoch. Je weiter man auf der Terrasse fortschreitet, um so weniger Defekt werden beobachtet. (b) zeigt einen (bis auf die vorne erwähnten Sputterblasen) defektfreien Bereich von $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$ Tunnelparameter: $I = 0,12$ bis $0,32 \text{ nA}$ und $U = 0,7$ bis $1,4 \text{ V}$; Bildgrösse: $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$.

Um die Reversibilität der Stufenverschiebung zu untersuchen, wurde das in Abbildung 3.58 gezeigte Experiment fortgesetzt. Hierbei wurde nun bei einer Temperatur von 665°C Sauerstoff bei einem Druck von $2,5\text{-}5,2\cdot 10^{-9}$ mbar in die Kammer eingeleitet. Abbildung 3.62 zeigt den Verlauf dieses Experiments. Die einsetzende Oxidation findet an zwei Fronten statt. Auf der freien Seite der Insel erwirkt die Oxidation die Ausbildung der schnellen und langsamen Graphenkanten, wie sie bereits aus den Wachstumsexperimenten bekannt sind. Es erfolgt jedoch auch eine Oxidation an der Seite der Grapheninsel, welche an die Mehrfachstufe (etwas heller orangefarben als die Grapheninsel) gebunden ist. Hier erfolgt durch das zurückweichende Graphen eine Umordnung dieser Stufe; die unterste Terrasse dieser Mehrfachstufe löst sich heraus und bleibt während der gesamten Oxidation mit dem zurückweichenden Graphen verbunden. Die Oxidation scheint also dafür zu sorgen, dass sich die ursprüngliche Terrassenstruktur wieder zurückbildet. Somit ist die Umschichtung während des Wachstums des Graphens reversibel. Das Angreifen des Sauerstoffs von der Seite der Mehrfachstufe ist darüber hinaus ein klares Indiz dafür, dass die Grapheninsel vor dieser Siebenfachstufe nicht mit der Grapheninsel (weiss gekennzeichnet) auf der Terrasse hinter dieser Mehrfachstufe (grau gekennzeichnet) verbunden ist. Somit ist nicht davon auszugehen, dass es sich hier um einen geschlossenen Film über die Stufenkante hinweg handelt. Die Oxidation scheint nur entlang des Inselrandes stattzufinden, jedoch scheint auch hier die Energetik dieses Inselrandes dafür zu sorgen, dass der Kohlenstoff nicht an allen Kanten gleich schnell mit dem Sauerstoff reagiert. So scheint wie beim Wachstum eine der Kanten des Graphens stabiler zu sein, was zur Ausbildung unterschiedlich schnell oxidierter A- und B-Kanten führt, wie Abbildung 3.62d zeigt.

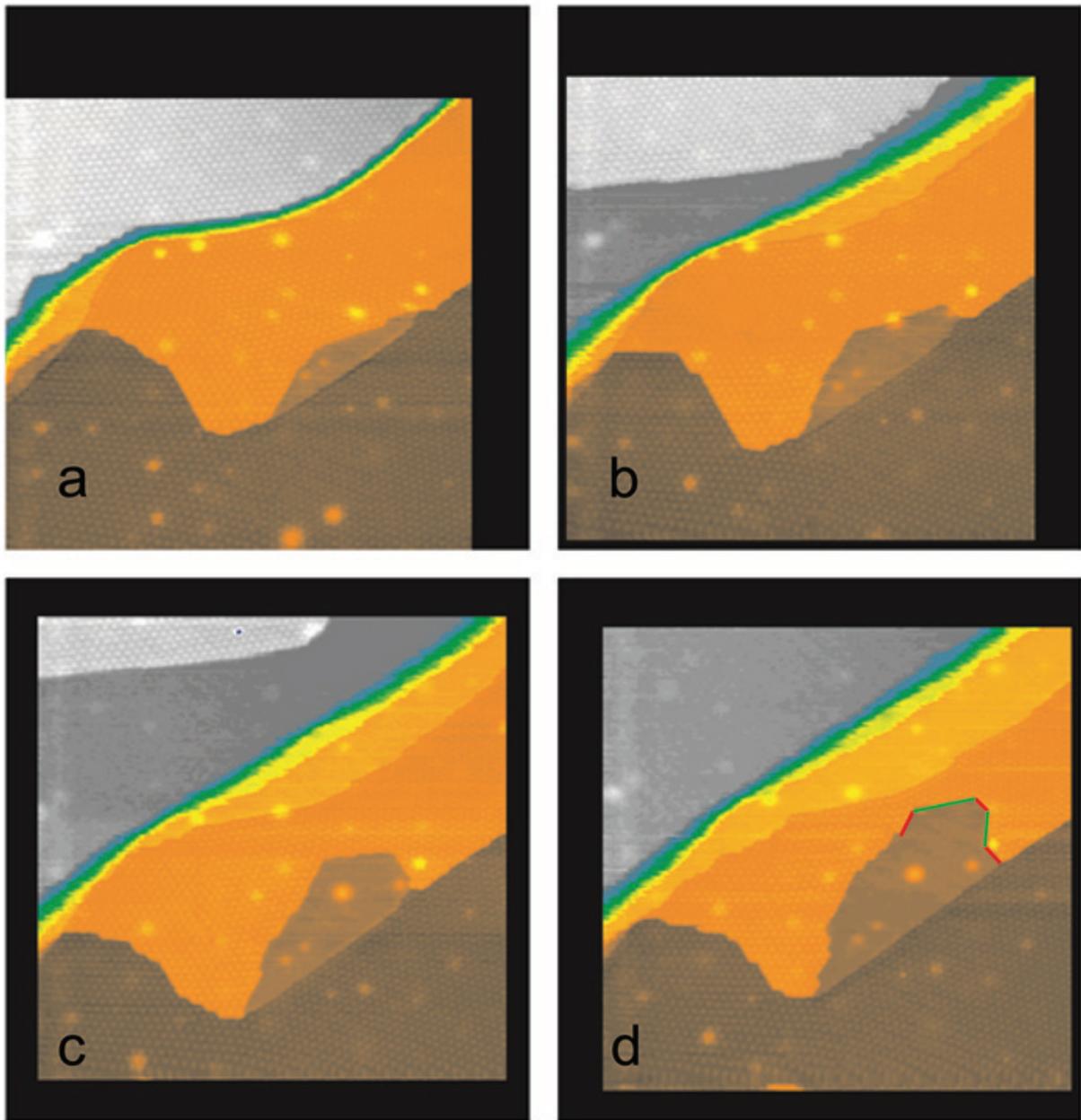


Abbildung 3.62: STM-Bilder der Situation 2,5 (a), 6 (b), 8 (c) und 12 Minuten (c) nach Beginn der Oxidation vor einer Mehrfachstufe. Deutlich erkennbar ist der Angriff des Sauerstoffs an beiden Seiten der Grapheninsel. Das von der Mehrfachstufe zurückweichende Graphen bleibt die ganze Zeit benetzt und erzwingt damit eine Umordnung des Rutheniums. (d) zeigt die Ausbildung der schnellen (rot) und langsamen (grün) Graphenkanten. Tunnelparameter: $I = 0,2 \text{ nA}$ und $U = 0,9 \text{ V}$; Grösse des Rasterbereichs: $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$; $p_{O_2} = 2,5 \cdot 5 \cdot 10^{-9} \text{ mbar}$.

Die starke Abhängigkeit der Qualität des Graphenfilms vom Druck während der Synthese hatte sich bereits gezeigt. Im Folgenden sollte nun untersucht werden, ob grossflächig defektfreies Graphen wachsen kann, wenn der Druck gleich zu Beginn der Synthese niedrig gewählt wird. Hierzu wurde die Probe auf 665°C geheizt und zunächst einem Ethylendruck von $7 \cdot 10^{-9}$ mbar ausgesetzt. Währenddessen wurde ein willkürlich ausgewählter Bereich der Probe gescannt. Der Druck wurde nach 2,2 L auf $1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar erhöht. Als ein Hineinwachsen einer Grapheninsel in den Scanbereich beobachtet wurde, erfolgte sofort ein Beenden der Ethylenzufuhr. Das Wachstum erfolgte anschliessend lediglich durch den geringeren, langsam fallenden Ethylendruck und die bereits auf der Probe vorhandenen C-Atome. Abbildung 3.63 zeigt Phasen dieses Experiments. Zu Beginn zeigt die Graphenfront noch dieselbe Form wie in Abbildung 3.40a. Nach dem Abdrehen der Gaszufuhr setzt sich auch hier das Graphenwachstum fort, bis die Kohlenstoffkonzentration auf der Oberfläche der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Jedoch ereignen sich inzwischen gravierende Veränderungen auf der Oberfläche. Nach Erreichen der Stufenkante setzt sich das Graphenwachstum nicht auf den nächsttieferen Rutheniumterrassen fort, wie es für das Teppichwachstum vorgeschlagen wird. Vielmehr wächst die Graphenlage auf derselben Ru-Terrasse zusammen mit der Ru-Terrasse weiter, d. h. die Ru-Terrasse unter dem wachsenden Graphen wird nicht grösser. Ru-Atome "unterfüttern" das sich weiter ausbreitende Graphen, und an der Vorderkante entsteht eine immer höher werdende Mehrfachstufe (in Abbildung 3.63 bis zur Höhe einer Dreifachstufe).

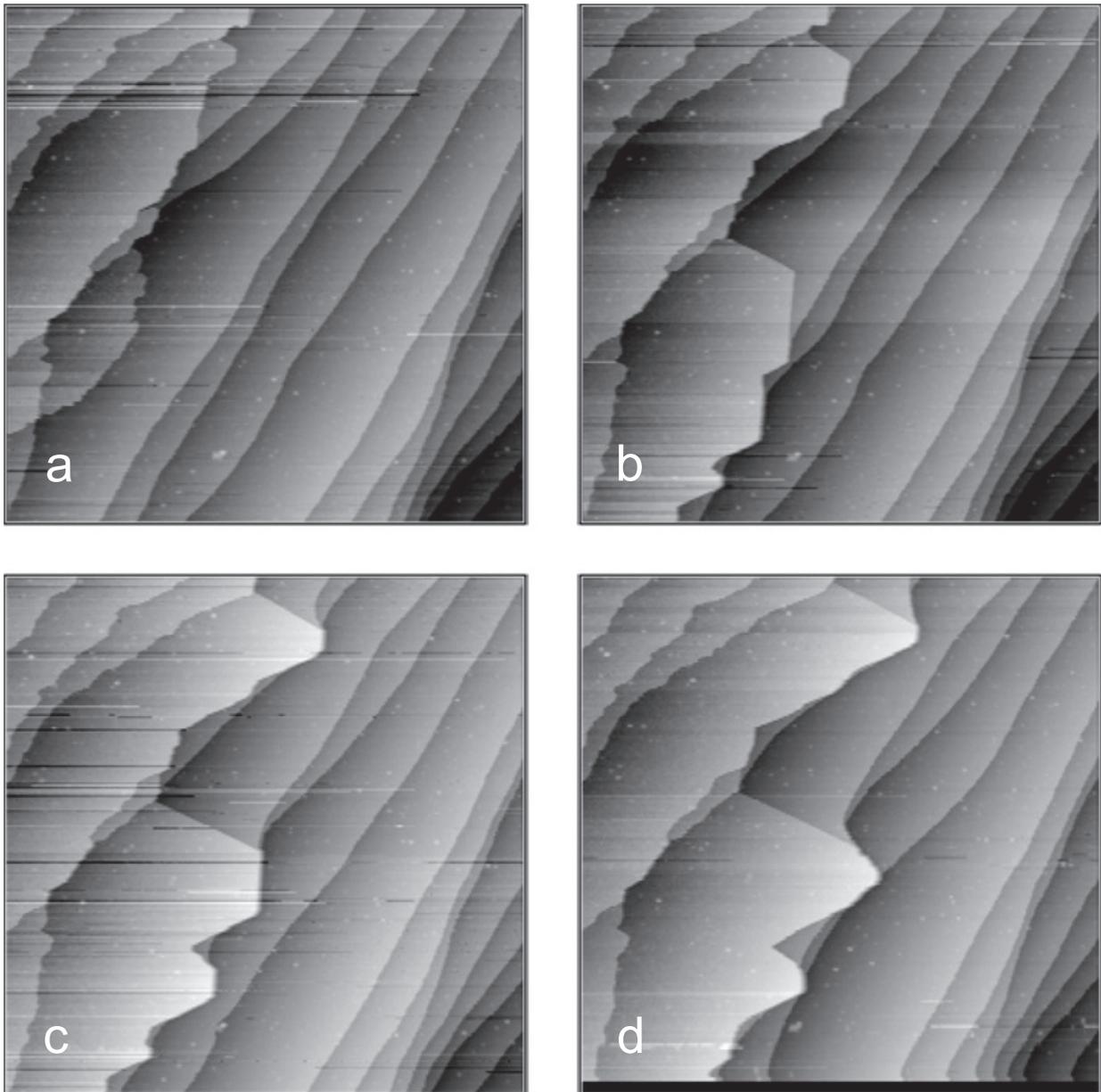


Abbildung 3.63: STM Bilder des Graphenwachstums auf konstanter Höhe bei 665°C. (a) zeigt die Situation, bei der die Gaszufuhr gestoppt wurde, die Bilder (b) bis (d) zeigen das Wachstum durch den fallenden Ethylendruck nach 2, 5 bzw. 12 Minuten. Die Ausbildung von "Nasen" und die Veränderung der Terrassenstruktur des Rutheniums ist deutlich erkennbar. Tunnelparameter: $I = 0,07$ bis $0,09$ nA und $U = 1,2$ V Bildgröße: $7500 \times 7500 \text{ \AA}^2$.

Für diesen bisher nicht beobachteten Wachstumsmodus ist es offensichtlich erforderlich, dass Ru-Atome über die Oberfläche transportiert werden. Durch eine aufwändige Analyse der Daten wurde versucht zu ermitteln, an welcher Stelle Ru-Atome entfernt werden,

die dann unter der wachsenden Graphenfront abgelagert werden. Zu diesem Zweck wurden Differenzbilder von aufeinanderfolgenden Bildern angefertigt. Eine Schwierigkeit dabei ist, dass wegen der hohen Temperaturen die Daten driftbehaftet sind. Verschiebungen zwischen aufeinanderfolgenden Bildern überlagern natürlich die viel geringeren gesuchten realen Morphologieänderungen. Um die thermische Drift aus dem Datensatz zu entfernen, wurden zunächst alle Bilder eines Experiments auf signifikante immobile Features untersucht. Hierzu eignen sich besonders Sputterblasen, da diese auch bei Veränderungen der Stufenkanten ortsfest bleiben. Sobald ein Feature gefunden wurde, was in allen Bildern des Experiments innerhalb des Scanbereichs liegt, kann die Drift aus den Bildern herausgerechnet werden. Dabei wird die Position des Features mit dem Cursor markiert. Die Cursorposition wird ausgelesen und folgende Bilder so verschoben, dass die Position des Features in allen Bildern die gleiche Cursorposition besitzt. Thermische Drift innerhalb eines Bildes kann so jedoch nicht herausgerechnet werden, weswegen in den resultierenden Bereichen diese Drift als scheinbare Verschiebung von Stufenkanten erscheint. Jedoch ist dieser fehlerbehaftete Anteil an der gesamten Morphologieänderung sehr gering. Im Anschluss an diese Driftkorrektur kann nun ein Differenzbild erstellt werden. Hierbei werden die Höhen an jeder xy-Position zweier aufeinander folgende Bilder miteinander verglichen. Die Ausgabe der Unterschiede erfolgt wiederum in Bildform, wobei den Höhenänderungen unterschiedliche Grauwerte zugeordnet werden. Sollte die Höhe unverändert sein, wird dies als neutralgrau (RGB: 127,127,127) dargestellt, eine Erhöhung des z-Wertes wird in helleren Graustufen, eine Verringerung in dunkleren Graustufen dargestellt. Dadurch lassen sich Veränderungen der Stufenkanten gut beobachten. Die Differenzbilder dieses Experiments werden in Abbildung 3.64 gezeigt. Hier sind deutlich die hellen und dunklen Bereiche während des Graphenwachstums zu erkennen. So ist die Graphenfläche leicht durch den Vergleich mit den nicht differenzierten Bildern zu identifizieren. Innerhalb des Zuwachses an Graphen erkennt man nun Bereiche, die heller erscheinen als das Graphen. An diesen Stellen kommt es zu einem Zuwachs der Ru-Terrasse an einer Einfachstufe. Die Bereiche, welche fast weiss erscheinen, entsprechen Stellen, an denen sich eine Mehrfachstufe verschiebt. Die dunklen Bereiche beschreiben die Stellen, an denen das Material entfernt wird. Es stellt sich heraus, dass es sich dabei um die Stufenkanten von noch nicht mit Graphen bedeckten Ru-Terrassen handelt. Summiert man nun diese hellen und dunklen Bereiche auf, kann der Gesamtzuwachs oder -schwund an Ru-Atomen bestimmt werden. Dies wurde für insgesamt 5 Wachstumsexperimente durchgeführt. Der Gesamtzuwachs an Ru-Atomen beträgt das Wachstum des Graphens $0 \pm 5\%$ einer Monolage.

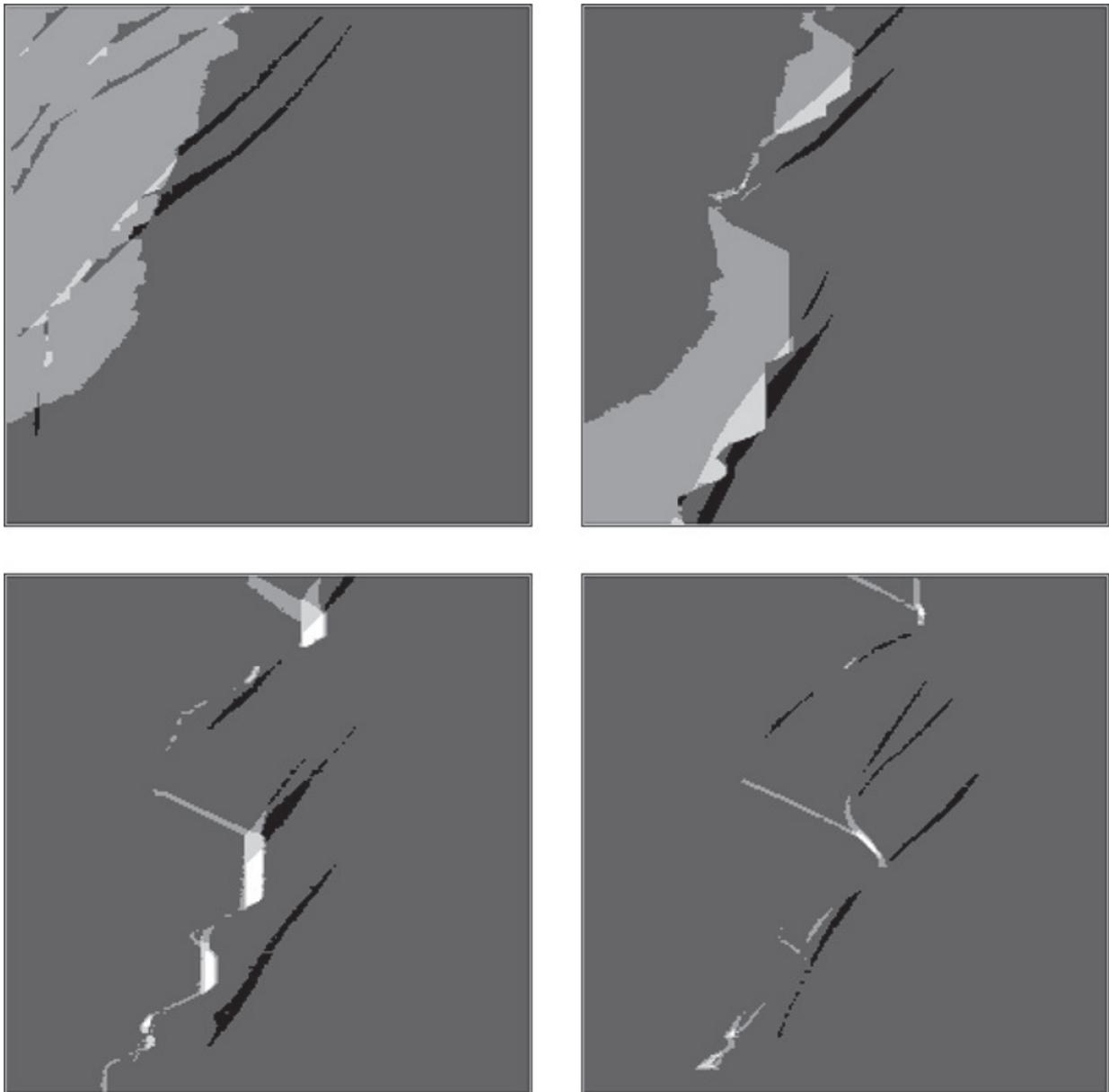


Abbildung 3.64: Differenzbilder des in Abbildung 3.63 gezeigten Wachstums. Material wird aus dunklen Bereichen entfernt und in hellen Bereichen eingelagert.

Im Rahmen der Messfehler geht die Ruthenium-Bilanz somit auf.

Abbildung 3.65 zeigt ein Modell dieses Wachstums. Ruthenium aus niedrigeren Stufenkanten wird umgeschichtet und so angeordnet, dass unter dem wachsenden Graphenfilm eine Terrasse mit konstanter Höhe vorliegt. Dabei kommt es lediglich zu einer Verschiebung des Rutheniums. Es wird nur die Menge an Ruthenium entfernt, die zur Unterfütterung be-

nötigt wird. Dieses ungewöhnliche Wachstum legt nahe, dass es für das System energetisch günstiger ist, Graphen auf konstanter Höhe zu wachsen als über die Stufenkante hinweg im sogenannten Teppichmodus. Dieser Vorteil überwiegt offensichtlich auch den Nachteil der Facettierung des Rutheniums. Dass es in diesem Experiment nicht zur Überwachsung der Stufen kommt, liegt offensichtlich daran, dass dem System mehr Zeit gegeben wurde. Die Ablösung von Ru-Atomen von den Stufen und die Anlagerung an die wachsende Graphenfront sind aktivierte Prozesse, die bisher nicht beobachtet wurden, weil das Wachstum bei zu hohem Ethyldruck und daher zu hoher Rate durchgeführt wurde. Um diesen Effekt intensiver untersuchen zu können, wurden im Anschluss weitere Experimente bei 750°C durchgeführt, wo dieser Effekt noch stärker auftreten sollte, wenn es sich tatsächlich um ein kinetisch limitiertes Phänomen handelt.



Abbildung 3.65: Modell des Wachstums auf konstanter Höhe durch Umschichten des Rutheniums. Graphen wächst bis zur Stufenkante. Das rot dargestellte Rutheniummaterial wird aus unteren Terrassen verschoben und in höher gelegenen Terrassen so eingelagert, dass ein Weiterwachsen des Graphens auf konstanter Höhe ermöglicht wird.

3.4 Wachstum bei 750°C

Im Anschluss an die Experimente bei 650°C wurde die Temperatur der Probe auf 750°C erhöht. Nach Erreichen dieser Temperatur erfolgte eine Reinigung des Kristalls durch Einleiten von Sauerstoff in die Kammer bei einem Gesamtdruck von 1,5 bis $3,5 \cdot 10^{-8}$ mbar. Abbildung 3.66 zeigt einzelne Phasen dieser Reinigung. Die Grapheninsel befindet sich mittig im Scanbereich und wird von allen Seiten attackiert. Sobald das Graphen entfernt wird, ordnen sich die Rutheniumstufen um. Ehemals gezackt aussehende Stufenkanten, die stabilere Geometrie in Anwesenheit von Graphen, erscheinen nun eher glatt und weisen damit die für unbedecktes Ruthenium typische Form auf.

Auch für diese massive Veränderung der Terrassenstruktur wurde eine quantitative Analyse durchgeführt. Um diese Verschiebung sichtbar zu machen, wurden Differenzbilder angefertigt. Dazu wurden zunächst alle Bilder dieses Experiments in einen Stack geladen und driftkorrigiert. Dies führt dazu, dass nur noch echte Bewegungen auf der Oberfläche Einfluss auf die Differenzbilder haben. Diese wurden erstellt, indem die Differenz der Höhen zweier aufeinander folgender STM-Bilder grafisch dargestellt wird. Abbildung 3.67 zeigt solche Differenzbilder. Hierbei entsprechen die Grauwerte den veränderten Höhen an jeder Position im Bild. Graue Bereiche blieben unverändert, während in schwarzen Bereichen Material entfernt wurde und in hellen Bereichen Material hinzugefügt wurde. Auch diese Differenzbilder bieten die Möglichkeit der Quantifizierung. Indem man die hellen und dunklen Bereiche aufsummiert und gegenüberstellt, kann der Gesamtzuwachs oder -schwund erneut ermittelt werden. Die Analyse der Daten ergab für die Oxidation einen Wert von -0.4 % einer Monolage, sodass im Rahmen der Messfehler die Ru-Bilanz wiederum aufgeht. Das bedeutet, dass auch bei der Oxidation lediglich Material zwischen den Terrassen verschoben wird.

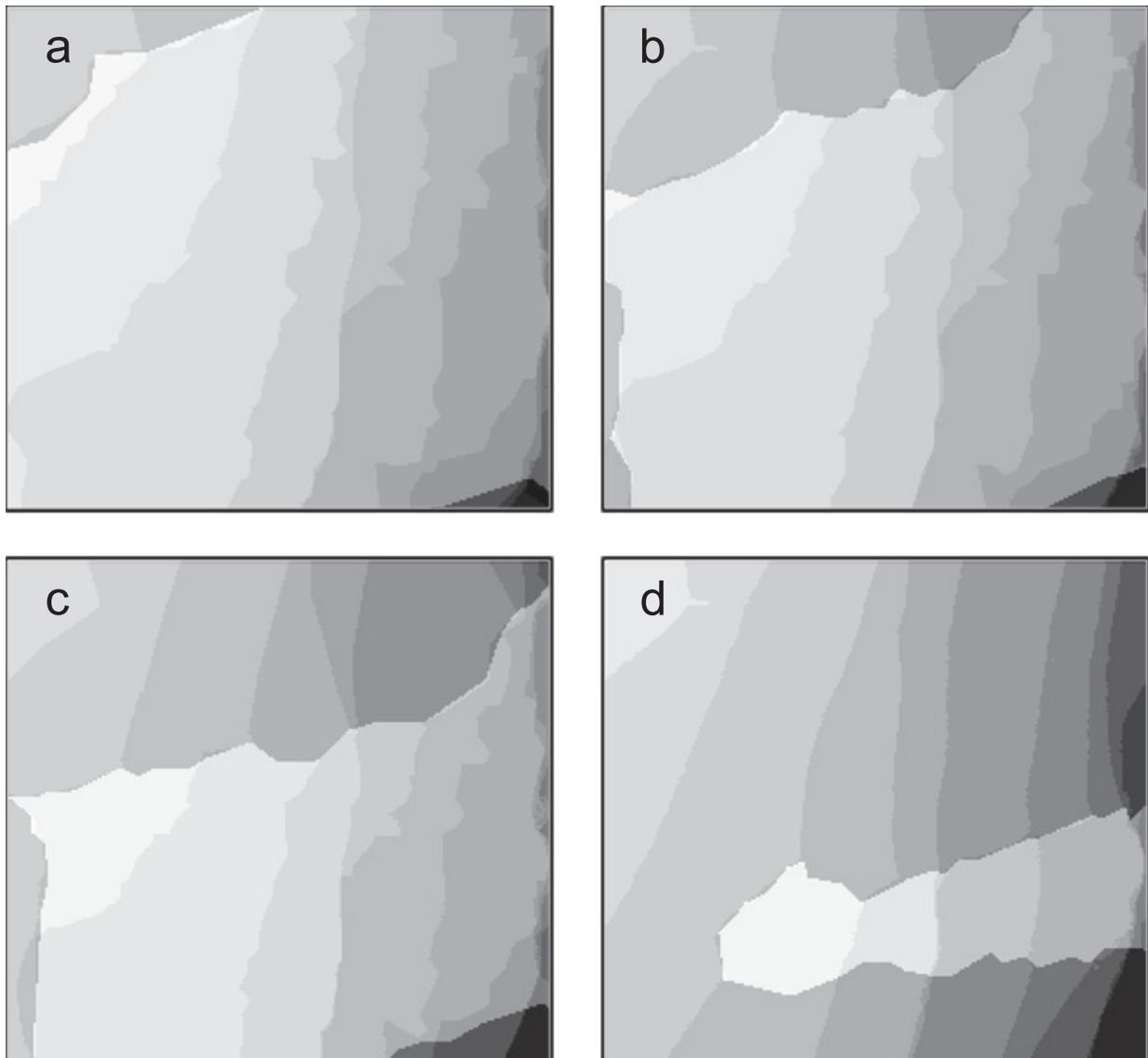


Abbildung 3.66: STM Bilder der Oxidation bei 750°C. Tunnelparameter, Zeit und Sauerstoffdosis: (a) $I = 0,26$ nA und $U = 1,3$ V 0,11 L; (b) $I = 0,06$ nA und $U = 1,3$ V 12 Minuten nach (a) 13,6 L; (c) $I = 0,06$ nA und $U = 0,8$ V 20 Minuten nach (a) 22,7 L; (d) $I = 0,05$ nA und $U = 0,8$ V 29 Minuten nach (a) 39,3 L. Deutlich erkennbar ist das zurückweichende Graphen und die Veränderung der Terrassenstruktur durch die Oxidation. Bildgröße: 5485x5816 Å².

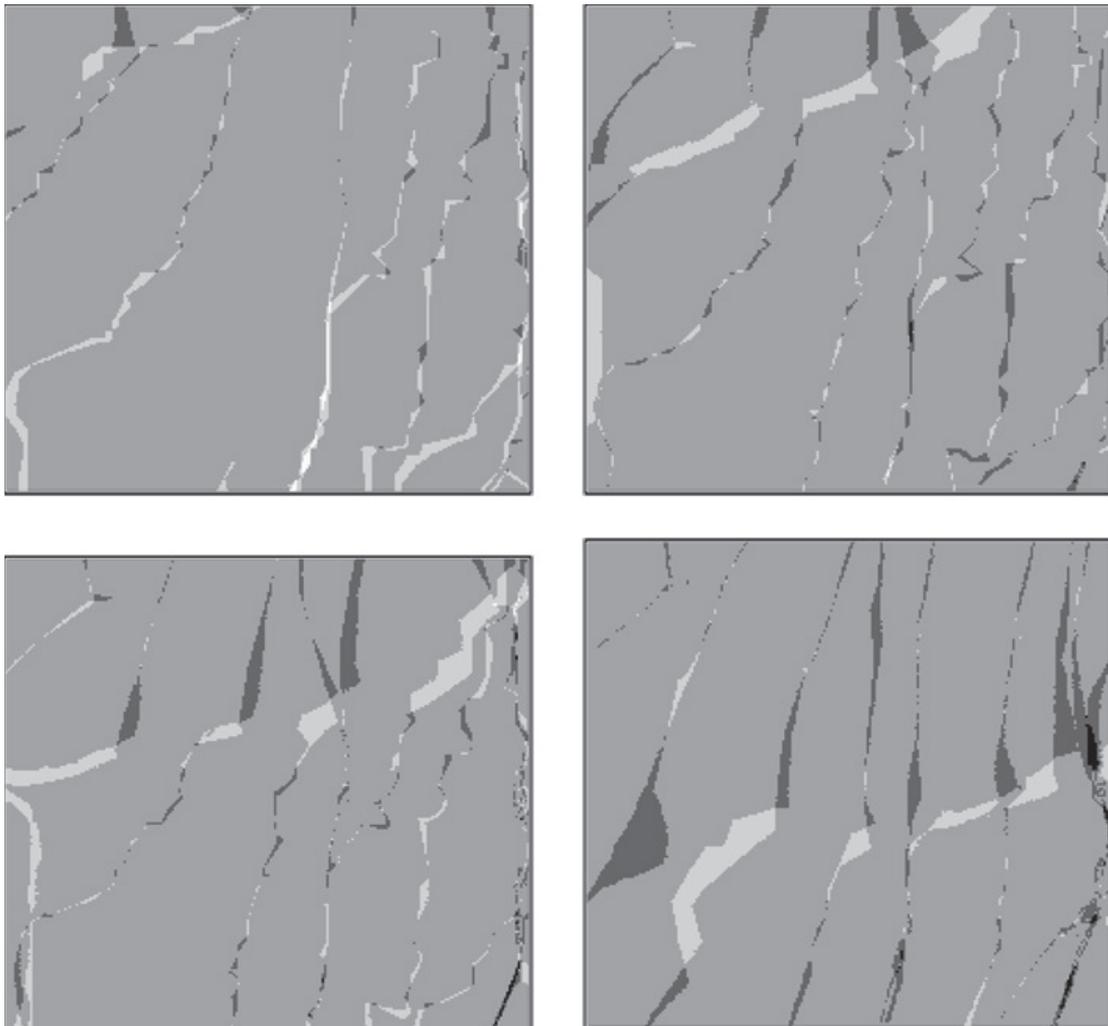


Abbildung 3.67: Differenzbilder der Oxidation bei 750°C. Entferntes Material wird dunkel dargestellt, hinzugefügtes Material erscheint hell. Gezeigt wird der gleiche Rasterbereich wie in Abbildung 3.66.

Da durch die Oxidation die vorherige Facettierung der Oberfläche rückgängig gemacht wurde, muss die Umordnung des Rutheniums zu Mehrfachstufen und das Wachstum des Graphens auf konstanter Höhe einen thermodynamisch stabilen Zustand darstellen. Aus diesem Grund wurden von Bin Wang DFT Rechnungen für zwei verschiedene Situationen durchgeführt: eine gestufte Rutheniumoberfläche, die gemäss Teppichwachstum von Graphen überwachsen ist und eine facettierte Oberfläche, bei der die Mehrfachstufen frei von Graphen sind. [109] Die verschiedenen Situationen sind in Abbildung 3.68 dargestellt.

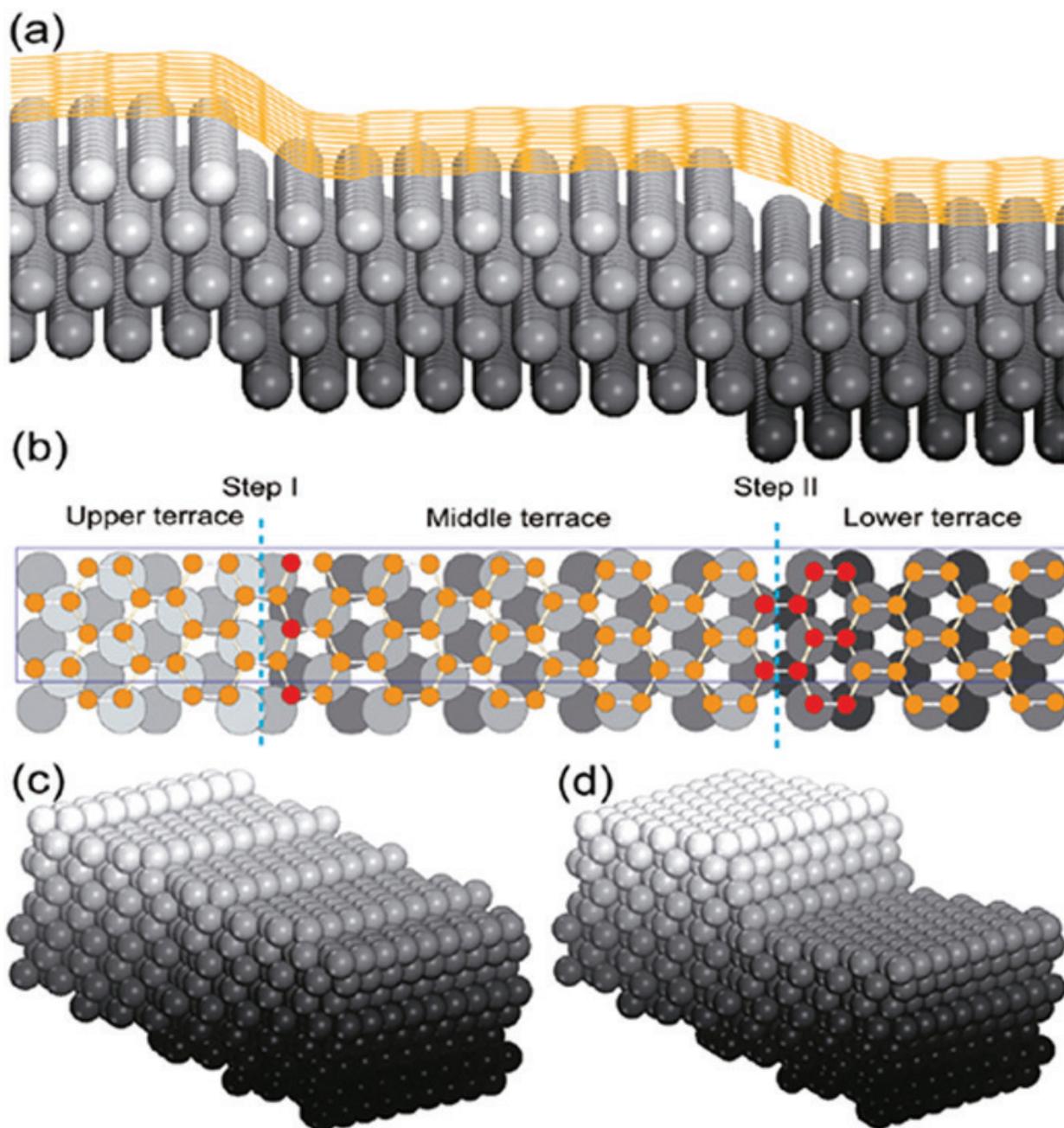


Abbildung 3.68: Dreidimensionales Modell aus DFT Rechnungen. (a) monoatomare Stufen, die von Graphen überwachsen sind; (b) Modell der Einheitszelle; Kohlenstoffatome, die wegen des grossen Abstands zur Unterlage kaum noch mit den Ru-Atomen wechselwirken, werden rot dargestellt; (c) Modell der Rutheniumoberfläche mit Monostufen; (d) nach Facettierung zu einer Vierfachstufe; die Mehrfachstufe entspricht einer thermodynamisch stabilen $(10\bar{1}1)$ -Facette, wie sie auch bei STM Experimenten beobachtet wurde.

Der Energieunterschied zwischen diesen beiden Situationen enthält drei Beiträge. Auf der gestuften Oberfläche muss sich der Graphenfilm an den Stufenkanten um diese biegen, was mit einer Deformationsenergie verbunden ist. Zweitens verlieren die Kohlenstoffatome direkt an der Stufenkante den Kontakt zum Metall, wodurch Bindungsenergie an die Ru-Oberfläche verloren geht (Abbildung 3.68a, b). Für die gestufte Fläche muss ebenfalls eine Energie aufgebracht werden, nämlich die Facettierungsenergie. Wie die Oxidationsexperimente zeigen, verschwindet die Facettierung nach der Entfernung der Graphenschicht wieder. Im unbedeckten Zustand sind viele Monostufen also eindeutig thermodynamisch stabiler als wenige Multistufen (Abbildung 3.68c, d). Ansonsten sind beide Situationen identisch. In beiden Fällen bindet das Graphen auf gleiche Weise an das Ruthenium und wegen der Grösse der Inseln kann der Einfluss der Inselränder vernachlässigt werden.

Die Energien für die Monostufen/Graphen Konfiguration wurden von Bin Wang auf einer rechteckigen ($2 \times 9\sqrt{3}$)-Einheitszelle gerechnet, welche von einer Graphenlage mit 80 Kohlenstoffatomen bedeckt ist. Die Einheitszelle enthält zwei Monostufen in dicht gepackter Richtung, was den unterschiedlichen A- und B-Stufen Rechnung trägt. Während der Strukturoptimierung verformt sich der anfangs flache Graphenfilm zur Adsorptionsgeometrie, um optimalen Kontakt zur Rutheniumoberfläche zu erhalten. Die Separation der Deformationsenergie in ihre Dehnungs- und Bindungsanteile ergibt hier eine Deformationsenergie von 0,102 eV (normalisiert auf die vier Ruthenium-Stufenatome pro Einheitszelle). Für die geschwächten Ru-C-Interaktionen an der Stufenkante finden sich 10 Atome pro Einheitszelle, deren Abstände grösser als 2,7 Å sind. Dieser Abstand entspricht der 1,25-fachen Summe der kovalenten Radien von Ruthenium und Kohlenstoff, welche daher keinen kovalenten Bindungsanteil mehr besitzen. Um den zugehörigen Verlust an Interaktionsenergie zu bestimmen, wurde die mittlere Ru-C-Interaktionsenergie von 0,035 eV pro C-Atom aus der (11×11)-Moiré-Struktur verwendet. Pro Ruthenium-Stufenatom ergibt sich so ein Verlust der Ru-C-Interaktionsenergie von $10 \cdot 0,035 \text{ eV} / 4 = 0,088 \text{ eV}$. Die gesamte Energie, die aufgewandt werden muss, summiert sich aus der Energie für die Verformung und für den Verlust der Bindung an das Metall auf 0,19 eV pro Ruthenium-Stufenatom. Die Energie, um eine Einfachstufe durch eine Doppel-, Dreifach- oder Vierfachstufe zu ersetzen, wurde auf einer unbedeckten rechteckigen ($3 \times 9\sqrt{3}$)-Einheitszelle gerechnet, da Graphen nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf die Energie einer hohen Multistufe haben sollte. Die Werte variieren abhängig von der Stufenhöhe zwischen 0,12 und 0,13 eV.

Somit ist die benötigte Energie pro Rutheniumatom zur Ausbildung einer Mehrfachstufe geringer als die Summe der beiden Energiebeiträge für das Überwachsen einer Einfachstufe, und somit stellt die facettierte Rutheniumoberfläche die thermodynamisch stabile Variante für das Graphenwachstum dar.

Im Folgenden sollte nun untersucht werden, welche Terrassengrößen mit abschliessenden Multistufen bei hohen Temperaturen und langsamen Wachstum möglich sind. Die Schwierigkeit bei diesem Experiment war, dass die Zahl der Graphenkeime bei diesen Bedingungen sehr niedrig ist. Wegen der geringen Grösse von STM-Bildern befindet sich daher normalerweise kein einziger Keim im Rasterbereich, sodass das anfängliche Wachstum der Keime nicht erfasst wird. Aus diesem Grund wurde zunächst 5,9 L Ethylen bei einem Druck von $1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar in die Kammer eingeleitet und durch Verschieben des Rasterbereichs nach kleinen Inseln gesucht. Nachdem eine Grapheninsel gefunden wurde, erfolgte ein Stopp der Ethylenzufuhr. Auch nach Schliessen der Leakventile setzte sich das Wachstum zunächst infolge der restlichen Ethylenmenge im Gas und der Übersättigung auf der Oberfläche fort. Dieses Wachstum wurde bis zu dessen Ende beobachtet. Anschliessend wurde erneut Ethylen für wenige Sekunden dosiert. Auch nach dieser Dosierung erfolgte das Wachstum wieder bis zur Einstellung der Gleichgewichtskonzentration. Zweck dieses Verfahrens war es, die Dosierung bei einem möglichst niedrigen Druck und daher möglichst langsam durchzuführen.

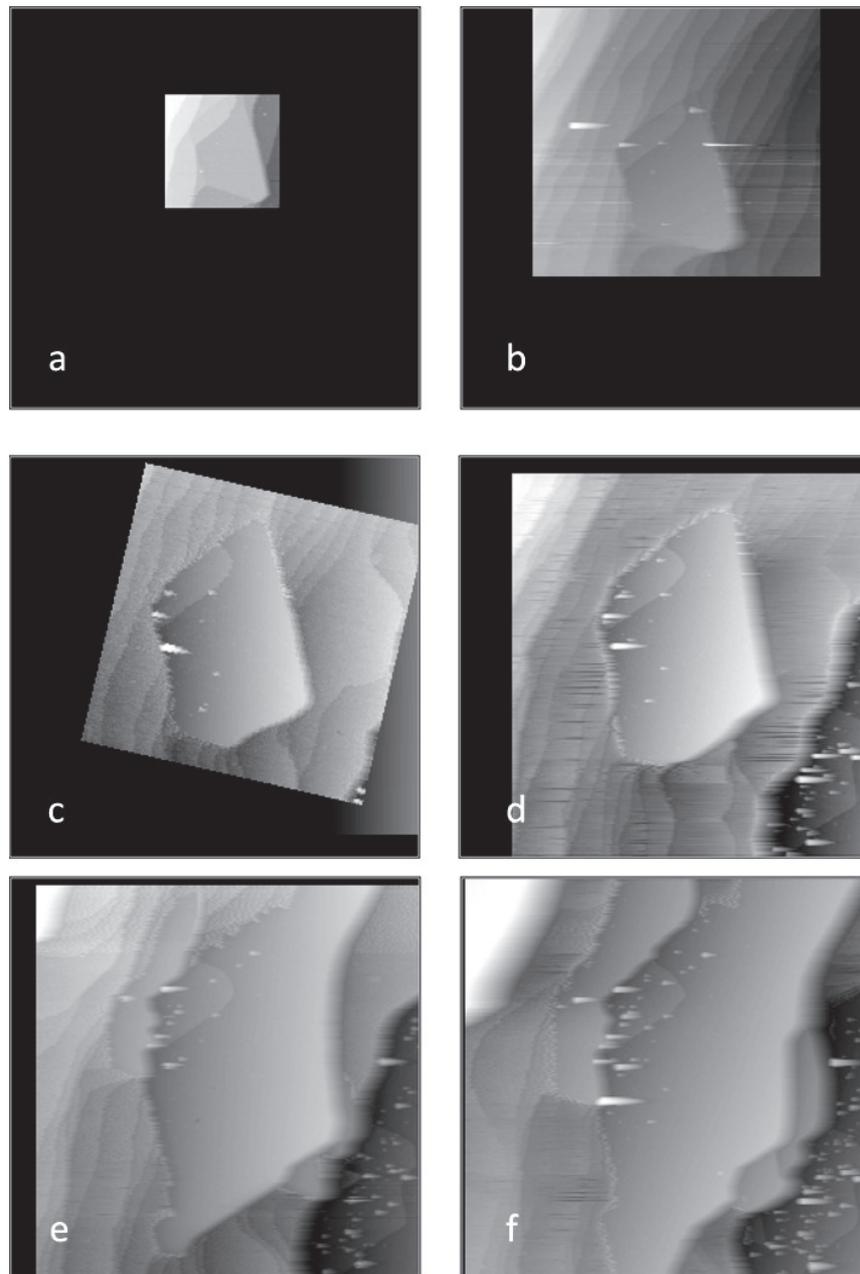


Abbildung 3.69: Gepulste Ethyldosierung bei 750°C. Die Grapheninsel wächst weit über die Rutheniumterrasse hinaus. Massive Veränderungen der Terrassenstruktur finden statt, Mehrfachstufen werden ausgebildet. Jedes Einzelbild zeigt die gleiche Stelle. (a) zeigt die Situation nach 73 Minuten und einer Dosierung von $1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar Ethylen für 12 Minuten; (b) nach 138 Minuten und vier Pulsen für 10 Sekunden bei $4 \cdot 10^{-9}$ mbar; (c) nach 156 Minuten und einem 30-Sekunden und einem 20-Sekunden Puls bei $5,2$ bzw. $4,2 \cdot 10^{-9}$ mbar; (d) nach 169 Minuten und einem weiteren Puls von 25 Sekunden bei $4,2 \cdot 10^{-9}$ mbar; (e) nach 183 Minuten und einer Dosierung von $4,2 \cdot 10^{-9}$ mbar für weitere 15 Minuten und (f) nach 197 Minuten und weiteren 2 Minuten Dosierung bei $4,2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Der Ausschnitt vergrößert sich durch die Erweiterung des Rasterbereichs. Tunnelparameter: $I = 0,01$ bis $0,05$ nA und $U = 1,1$ bis $1,4$ V; Bildgröße: $11200 \times 11200 \text{ \AA}^2$.

Abbildung 3.69 zeigt die Ergebnisse dieses Versuchs. Zu Beginn ist bereits eine relativ grosse Grapheninsel sichtbar, die wieder die typischen langsam wachsenden A-Kanten und schnell wachsenden B-Kanten aufweist. Auch das Anschmiegen von Ruthenium an die der Stufenkante zugewandte Graphenkante ist bei 750°C beobachtbar. Diese Insel wächst nun rasch bis zum Rand der Terrasse. Um das Wachstum weiter beobachten zu können, wurde der Rasterbereich sukzessive auf $(11200 \text{ \AA})^2$ vergrössert. Nach Erreichen der Stufenkante wird umliegendes Rutheniummaterial umgeschichtet. Das Inselwachstum kann dadurch auf konstanter Höhe fortgesetzt werden. Nach wenigen Minuten ist die Insel bereits so gross, dass nicht mehr genügend Material in ausreichender Zeit an passender Stelle bereitgestellt werden kann; die Insel verliert ihre hexagonale Struktur und wächst fortan sichelförmig weiter. Zusätzlich erfolgt das ebenfalls bei niedrigeren Temperaturen bereits beobachtete rückwärtige Wachstum durch Ätzen höher gelegener Rutheniumterrassen. Am Ende des Experiments erscheint es, als wüchse die Insel auch die aufsteigenden Terrassen hinauf. Dies ist jedoch nicht der Fall, vielmehr wächst auf den höhergelegenen Terrassen eine weitere Grapheninsel aus neuen Keimen. Das Wachstum der grossen Insel wird dadurch beendet, dass eine weitere Grapheninsel von links in den Scanbereich hineinwächst und damit kein Ruthenium mehr für weiteres Wachstum auf konstanter Höhe bereitsteht. Auch das Wachsen durch Ätzen wird durch diese weitere Grapheninsel verhindert. Das Wachstum in Richtung absteigender Stufen ist durch die Existenz einer Grapheninsel auf einer niedriger liegenden Terrasse ebenfalls blockiert. Somit ist das Wachstum der beobachteten Insel am Ende in beide Richtungen blockiert; die Grenzen werden offenbar nur durch den Abstand der Wachstumskeime bestimmt. Vor der beobachteten Insel hat sich zum Schluss eine 16-fache Ruthenium-Multistufe gebildet.

Um zu überprüfen, welchen Einfluss dieses langsame Wachstum auf die Qualität des Graphens hat, wurden Detailaufnahmen auf dieser Insel angefertigt. Abbildung 3.70 zeigt exemplarisch zwei Stellen dieser Terrasse. Deutlich zu sehen ist die hohe Qualität des Films. Es sind keine Defekte im Graphen erkennbar, die hellen Bereiche sind Defekte tief im Ruthenium und werden durch Einlagerung des beim Sputtern verwendeten Argons verursacht.

Um einen Eindruck der gesamten Oberfläche zu bekommen, wurden im Anschluss Übersichtsaufnahmen bei Raumtemperatur angefertigt. Diese sind in Abbildung 3.71 zu sehen. Hier zeigen sich tiefe Gräben zwischen den einzelnen Graphenterrassen, welche ein Zeichen für den massiven Abtransport von Material zur Unterfütterung der Grapheninseln sind.

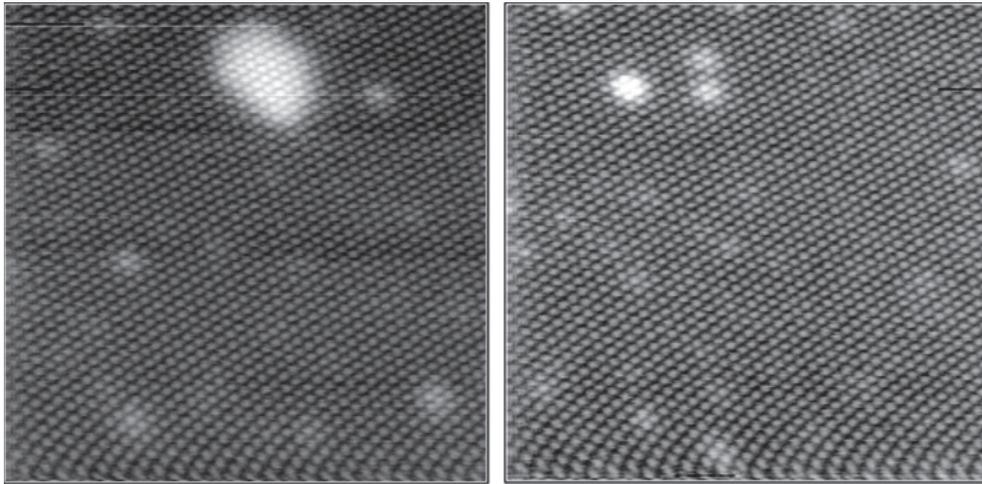


Abbildung 3.70: Detailaufnahmen der grossen Insel aus Abbildung 3.69. Defekte im Graphenfilm würden durch den Verstärkungseffekt des Moiré deutlich erkennbar sein. Bildgrösse: $1120 \times 1120 \text{ \AA}^2$; Tunnelparameter: $I = 0,06 \text{ nA}$ und $U = 0,4 \text{ V}$.

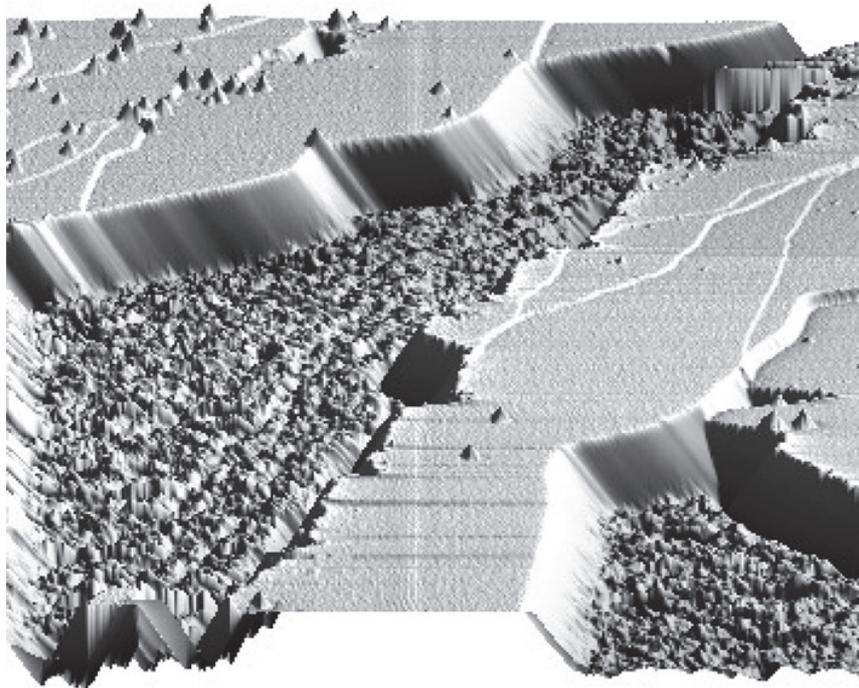


Abbildung 3.71: Übersichtsaufnahmen der Probe nach den Pulsexperimenten. Die Struktur wird durch einen 150 \AA tiefen Graben dominiert, welche zwischen den einzelnen Grapheninseln liegen. Bildgrösse: $16000 \times 16000 \text{ \AA}^2$; Tunnelparameter: $I = 0,54 \text{ nA}$ und $U = 1,2 \text{ V}$.

Die Facettierung von Oberflächen durch Adsorbate ist seit langer Zeit bekannt. [?, 110] So wurde die Facettierung von Pt(210) durch Sauerstoff [111] oder von Re-Oberflächen durch Sauerstoff und Stickstoff [112] bereits beobachtet.

Auch die Facettierung von Ru(11 $\bar{2}$ 0)-Oberflächen durch Sauerstoff wurde in STM-Studien belegt. [113] Für das System Graphen/Ruthenium ist diese Facettierung jedoch unerwartet, da die absolute Wechselwirkung des Graphens mit der Unterlage gering ist. Die Oxidationsexperimente bei 665°C vor der Siebenfach-Stufe zeigten ausserdem, dass der Graphenfilm nicht über die (10 $\bar{1}$ 1)-Facetten wächst. Somit kann die Facettierung dieser Flächen nicht durch die Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung begründet werden. So wächst das Graphen offenbar durch folgenden Mechanismus: Ruthenium-Atome lösen sich von den Stufen ab und wandern über die Terrassen; das Überwinden von Monostufen durch diffundierende Ru-Atome ist ebenfalls wahrscheinlich. Die Bewegung über die Terrassen ist mit einer geringen Diffusionsbarrieren verbunden, welche bei diesen hohen Temperaturen leicht überwunden wird. Die Ablösenenergie von den Stufen und die Energie zur Überwindung von Stufenkanten sind aber viel höher. Jedoch werden auch diese offenbar überwunden und der Graphenfilm kann so auf konstanter Höhe wachsen.

Dieser Mechanismus bietet die Möglichkeit, sehr grosse Grapheninseln in perfekter Qualität zu erzeugen. Notwendig sind dafür Temperaturen von 750°C und möglichst niedrige Ethylendrucke. Eine weitere Erhöhung der Temperatur würde die Qualität nicht weiter verbessern, da ab 840°C der Kohlenstoff im Volumen gelöst ist und praktisch kein Kohlenstoff mehr auf der Oberfläche vorhanden ist. [63] Das Wachstum des Graphenfilms würde dann erst beim Abkühlen durch Segregation erfolgen. Somit zeigen die durchgeführten Experimente die Grenzen der Qualität epitaktisch gewachsenen Graphens, da auch der Druck realistischerweise nicht weiter gesenkt werden kann. Die Qualität ist jedoch beachtlich. Die Experimente zeigen, dass durch Kontrolle des Facettierungseffektes der Ru-Oberfläche defektfreies Graphen auf einer μm -Skala durch einen CVD-Prozess erzielbar ist.

3.5 Goldcluster auf Graphen

Die bei *Specs* in Berlin durchgeführten in-situ Tunnelexperimente zum Graphenwachstum haben gezeigt, dass es bei Wahl geeigneter Wachstumsbedingungen möglich ist, grosse, defektfreie Grapheninseln zu erhalten, welche auf einer μm -Skala keinerlei Stufenkanten aufweisen. Aufgrund der elektronischen Unterschiede innerhalb der Einheitszelle bieten diese Inseln die Möglichkeit, als Nanotemplat für die Adsorption von Metallclustern zu fungieren.

Die Adsorption von verschiedenen Metallclustern, wie Re, Ir, Au, Pt, W, mit definierter einheitlicher Grösse wurde bereits für Graphen auf Ir(111) beobachtet. [61, 114] Auch auf h-BN/Ru(0001) konnten bereits Au-Cluster beobachtet werden. [18] Für Graphen auf Ru(0001) konnte bereits gezeigt werden, dass die Adsorption von kleinen Platininseln möglich ist. Diese werden jedoch leicht von der STM-Spitze aufgenommen und verschoben. [73]

Die Ausbildung von Au-Clustern auf Graphen/Ru(0001) wurde bisher nicht beobachtet, sondern lediglich kleine Inseln mit einer Ausdehnung von wenigen Moiré-Einheitszellen. [115] Diese Inseln sind jedoch zu gross, um katalytisch interessant zu werden. Sollte es gelingen, Goldinseln mit einer Ausdehnung von etwa 20 \AA zu erhalten, könnte an diesen Inseln die Oxidation von CO untersucht werden. Es gibt den erstaunlichen Befund, dass Goldcluster dieser Grösse für die CO-Oxidation katalytisch hochaktiv sind. Dies wurde von Valden 1998 für Goldcluster auf TiO_2 gezeigt. [116] Allerdings spielt hier das Substrat TiO_2 eine ungeklärte Rolle. Könnte man die Aktivität von Gold auf Graphen nachweisen, das selbst mit Sicherheit nicht aktiv ist, wäre der Einfluss des Substrats ausgeschaltet.

Vorangegangene Arbeiten haben bereits gezeigt, dass der im Arbeitskreis Wintterlin entwickelte Goldverdampfer dazu geeignet ist, reproduzierbar Gold auf der Probe abzuscheiden. [117] Diese ersten Untersuchungen wurden jedoch bei Raumtemperatur durchgeführt, was zur Folge hatte, dass die Inseln Ausdehnungen von mehreren Moiré-Einheitszellen besaßen. Um die Inselgrösse zu verringern, wurde ein Umbau an der Kammer durchgeführt. Hierzu wurde der Goldverdampfer so versetzt, dass die Abscheidung von Gold auf der Probe erfolgen kann, wenn diese sich im STM befindet. Dabei kann die Probe mit flüssigem Helium auf etwa 40 K gekühlt werden. Nach dem Umbau musste die Verdampfungsrate neu kalibriert werden. Hierzu wurde Gold auf der Probe abgeschieden, während diese sich im STM befand. Anschliessend wurde die Probe in den Manipulator transferiert. Danach erfolgte die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung mittels AES. Ein typisches Spektrum

einer graphenbedeckten Rutheniumprobe nach der Goldabscheidung wird in Abbildung 3.72 gezeigt. Die Kalibrierung erfolgt hierbei anhand des Verhältnisses zwischen den Peaks bei 69 und 231 eV. Bei 69 eV besitzt Au einen MNN-Augerübergang, und der Peak wird bei steigender Bedeckung intensiver, während die Rutheniumpeaks bei 150, 200 und 231 eV kleiner werden. Trotzdem besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Goldbedeckung und dem Verhältnis der Peaks bei 69 und 231 eV. Der Peak bei 273 eV ist zwar der intensivste Peak, für die Kalibrierung ist er aber ungeeignet, da dieser Rutheniumpeak von dem asymmetrischen Kohlenstoff-KLL-Peak überlagert wird.

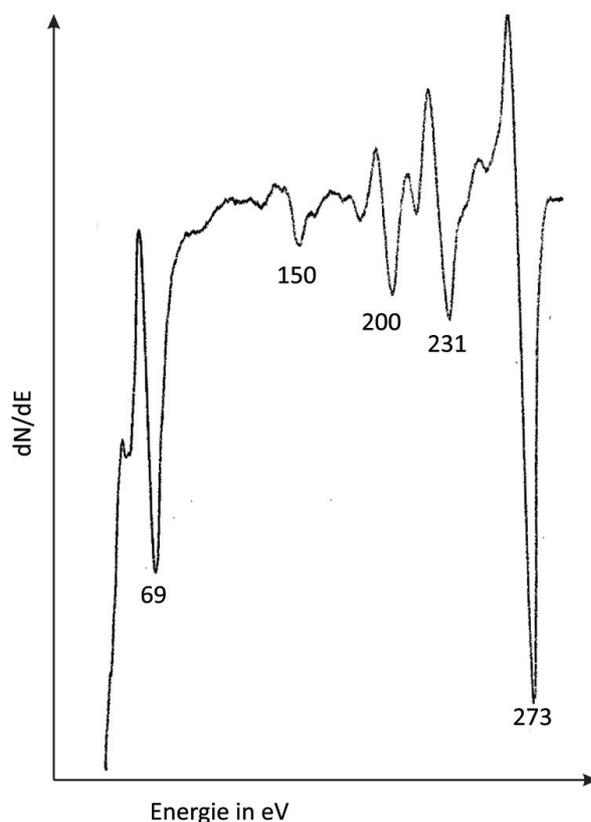


Abbildung 3.72: Augerspektrum einer teilweise goldbedeckten Rutheniumprobe. Der Peak bei 69 eV wird einem Au MNN-Übergang zugeordnet; die Peaks bei 150, 200, 231 und 273 eV werden durch Übergänge des Rutheniums verursacht. Auch Kohlenstoff besitzt einen Peak bei 273 eV, welcher asymmetrisch ist und einem KLL-Übergang zugeordnet wird.

Trägt man das Verhältnis der beiden Peaks gegen die Verdampfungsdauer bei einem Heizstrom der Quelle von 1,2 A auf, zeigt sich der in Abbildung 3.73 gezeigte Zusammenhang. Hier ist deutlich erkennbar, dass der Goldverdampfer auch nach dem Umbau reproduzierbare Mengen an Gold verdampft. Die Bedeckung auf der Oberfläche wurde bereits von S. Marchini in früheren Experimenten bestimmt und mit dem Verhältnis der beiden Peaks bei 69 und 231 eV verglichen. Dabei ergab sich der in Abbildung 3.74 gezeigte Zusammenhang. Anhand dieser Daten kann nun die nach dem Umbau nötige Verdampfungsdauer für bestimmte Goldbedeckungen ermittelt werden.

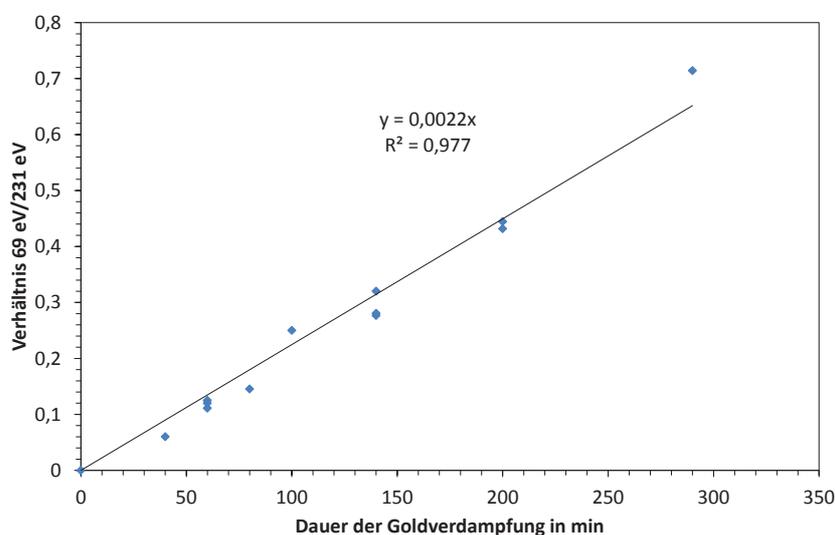


Abbildung 3.73: Änderung des Verhältnisses 69 eV/231 eV mit steigender Dosierung von Gold. Deutlich erkennbar ist der lineare Zusammenhang, welcher auf eine konstante Arbeitsweise des Goldverdampfers hinweist.

In der Folge wurde versucht, möglichst geringe Mengen Gold auf der Oberfläche zu adsorbieren, in der Hoffnung, dass diese möglichst kleine Inseln bilden, welche gleichmässig in den low-Bereichen der Moiré-Einheitszelle des Graphen auf der Probe verteilt sind. Dazu wurde zunächst auf einen frisch präparierten Ru(0001)-Kristall Ethylen bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ Torr für 150 Minuten bei 805°C zersetzt, um möglichst grosse Graphenterassen zu erhalten. Nach diesem Schritt fanden sich auf der Probe Terrassen mit Ausdehnungen von mehreren tausend Å, wie Abbildung 3.75 zeigt.

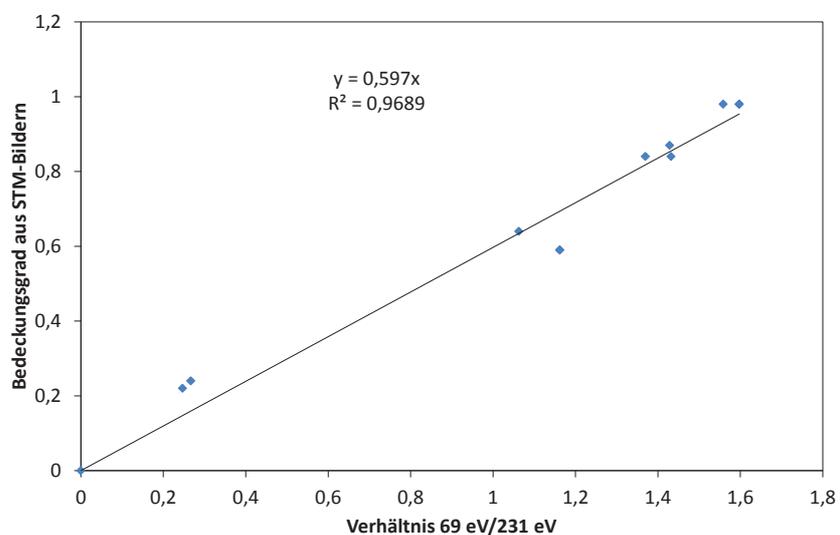


Abbildung 3.74: Zusammenhang zwischen Verhältnis 69 eV/231 eV und Goldbedeckung der Probe. Hieraus lässt sich der Bedeckungsgrad anhand von Augerdaten errechnen.

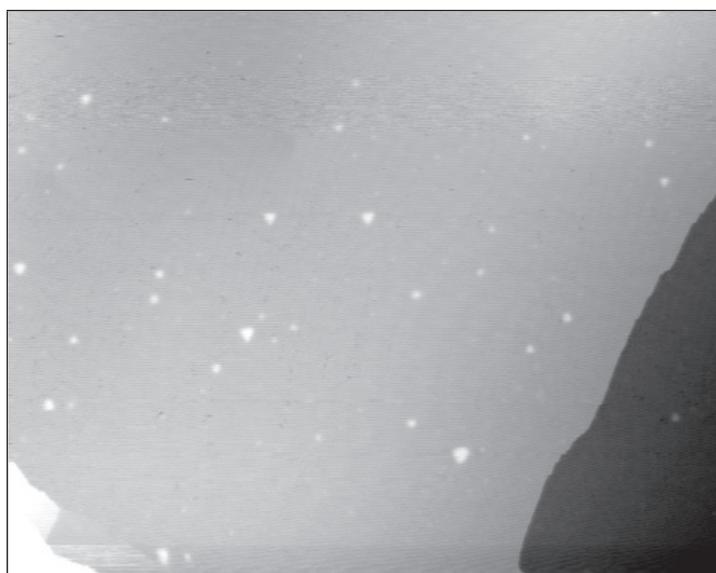


Abbildung 3.75: Grosse graphenbedeckte Rutheniumterasse. Ethylen wurde bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-9}$ Torr für 150 Minuten bei 805°C zersetzt. Tunnelparameter: $I = 1$ nA und $U = -0,5$ V; Bildgrösse: $8200 \times 6250 \text{ \AA}^2$.

Anschliessend wurde auf dieser Probe bei Raumtemperatur Gold verdampft. Hierzu wurde die Spannung am Filament der Goldquelle solange erhöht, bis ein Strom von 1,2 A messbar war. Begonnen wurden die Experimente bei einer Verdampfungszeit von 40 Minuten, was nach den vorangegangenen Kalibrierungen einer Bedeckung von 0,05 ML Gold entspricht. Die anschliessenden Tunnelexperimente zeigten, dass das Gold bei Raumtemperatur noch so mobil ist, dass es nicht auf dem Graphen verbleibt, sondern sich auf der freien Rutheniumfläche anreichert. Dies wird in Abbildung 3.76 gezeigt, in der man die graphenbedeckten Bereiche durch das hexagonale Moirémuster deutlich von den glatten unbedeckten Bereichen unterscheiden kann. Es ist deutlich erkennbar, dass auf der graphenbedeckten Fläche keine Goldinseln existieren. An der Stelle, an der der Graphenfilm nicht geschlossen ist, finden sich dagegen mehrere kleine Goldinseln, die als helle, unregelmässige Strukturen abgebildet werden.

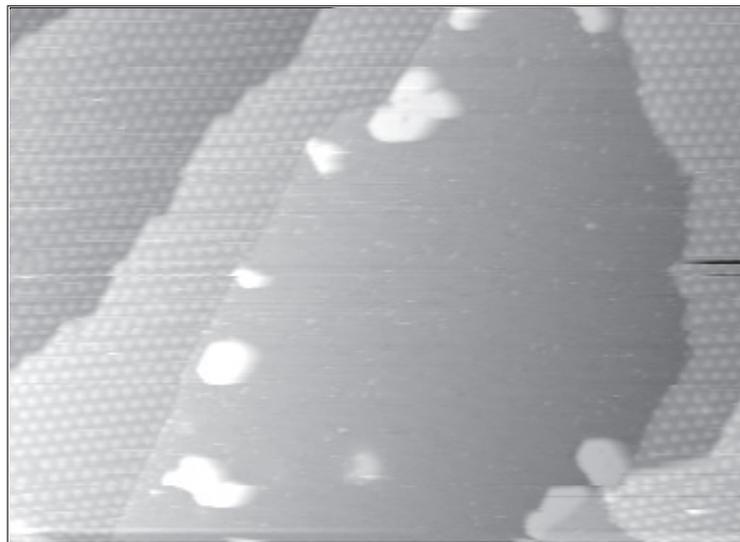


Abbildung 3.76: Goldverteilung auf der Probe. Auf dem graphenbedeckten Teil sind keine Goldinseln vorhanden, auf der freien Rutheniumoberfläche existieren mehrere kleine Goldinseln. Tunnelparameter: $I = 0,1 \text{ nA}$ und $U = +0,5 \text{ V}$; Bildgrösse: $2100 \times 1300 \text{ \AA}^2$.

Nach einer weiteren 40 minütigen Dosierung bei Raumtemperatur und einer Bedeckung von nun 0,1 ML konnte auch auf dem Graphen Gold nachgewiesen werden. Abbildung 3.77a zeigt kleine Inseln auf der Oberfläche. Auffällig ist die geringe Bedeckung, welche nicht der

berechneten Bedeckung von 0,1 ML entspricht. Der Grund für diese geringe Bedeckung erschliesst sich aus Abbildung 3.77b. Hier zeigen sich die massiven Probleme, welche bei Tunnelexperimenten mit aufgedampftem Gold auftreten. So ist bei den ersten Scans nach dem Annähern der Spitze die Bedeckung mit Gold sehr hoch. Durch den Scanvorgang wird jedoch ein Grossteil des Goldes an den Rand des Rasterbereichs verschoben und nur ein sehr geringer Teil des aufgebracht Goldes verbleibt als Inseln innerhalb des Rasterbereichs. Auch eine Erniedrigung des Tunnelstroms brachte hierbei keine Besserung.

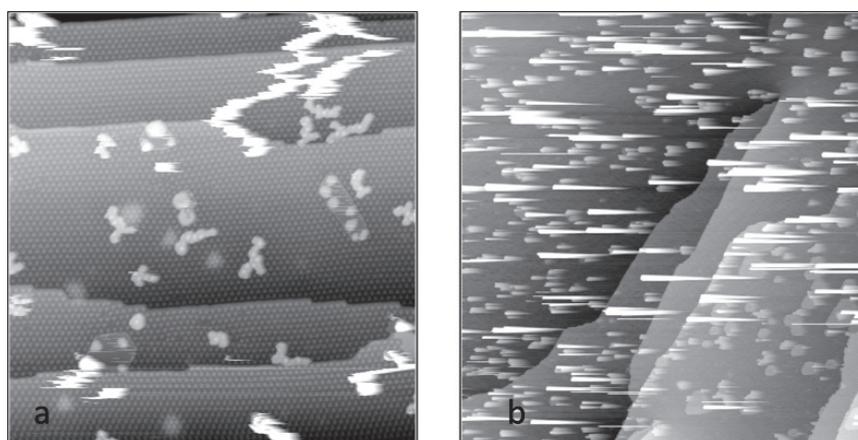


Abbildung 3.77: Probleme bei Tunnelexperimenten. Gold kann zwar auf dem Graphen nachgewiesen werden, jedoch weicht die Bedeckung sehr stark von der berechneten ab (a). Grund für diese Abweichung ist wahrscheinlich der massive Vershub von Gold an den Rand des Rasterbereichs nach dem Annähern der Spitze während der ersten Aufnahme an einer neuen Stelle (b) Tunnelparameter: $I = 0,3 \text{ nA}$ (a) und $0,1 \text{ nA}$ (b) und $U = +0,5 \text{ V}$; Bildgrösse: $2500 \times 2500 \text{ \AA}^2$ (a) und $7000 \times 7000 \text{ \AA}^2$ (b).

Es konnte gezeigt werden, dass Gold nach dem Umbau der Kammer auf die Probe verdampft werden kann, wenn diese sich im STM befindet. Der Goldverdampfer arbeitet reproduzierbar und mit konstanten Abdampfzeiten bei einem Strom von 1,2 A. Tunnelexperimente auf einer teilweise goldbedeckten Graphenprobe sind bei Raumtemperatur extrem schwierig. Der Vershub an Material ist immens, wodurch die Bedeckung nicht zuverlässig ermittelt werden kann. Möglicherweise verringern sich diese Probleme, wenn die Probe mit flüssig Helium auf etwa 40 K gekühlt wird, da dann die Mobilität der Goldatome geringer sein sollte. Diese Experimente konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Graphenwachstum auf Ru(0001) bei Temperaturen zwischen 380 und 750°C erstmals untersucht. Aufgrund eines neu entwickelten STMs der Firma *Specs* konnten Wachstumsprozesse auch bei hohen Temperaturen in situ beobachtet werden. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass sich das Wachstum nicht einfach durch ein Modell beschreiben lässt, was dem Ausrollen eines Teppichs gleicht. Vielmehr existieren verschiedene Wachstumsmodi für unterschiedliche Wachstumstemperaturen und Ethylendrucke.

Bei niedrigen Temperaturen entstehen auf der Oberfläche fraktalartige Strukturen. Die durchgeführten TDS-Experimente haben gezeigt, dass diese Strukturen an den Rändern zumindest teilweise mit Wasserstoff abgesättigt sind. In Aufheizexperimenten konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass diese fraktalartigen Strukturen sich verändern, wenn die Proben temperatur erhöht wird. Es formt sich dabei zuerst ein diffuser Film, welcher bei weiterer Temperaturerhöhung Löcher bekommt. Zu diesem Zeitpunkt ist kein Wasserstoff mehr in der Struktur vorhanden. Am Rand dieser Löcher beginnt der Film sich zu ordnen. Es entsteht die Moiré-Struktur des Graphens auf Ru(0001). Durch diesen Umordnungsprozess beginnen die Löcher im Film zu wandern und ziehen eine "Schleppe" aus geordnetem Graphen hinter sich her.

Bei einer Wachstumstemperatur von 650°C wurde die Ausbildung der fraktalartigen Struktur nicht beobachtet. Bei diesen Wachstumstemperaturen entsteht geordnetes Graphen, wenn der Ethylendruck während des Wachstums ausreichend gering ist. Es bilden sich anfangs hexagonale Inseln, die jedoch unterschiedlich schnell wachsende Kanten ausbilden. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kante wird offenbar durch die Interaktion mit der Unterlage bestimmt. So alternieren die schnellen und die langsamen Wachstumsrichtungen auf den unterschiedlichen Rutheniumterrassen infolge der AB-Stapelfolge des Rutheniums. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass Ruthenium dazu tendiert, die langsam wachsende Inselkante des Graphens zu benetzen. Dadurch kommt es zur Verschiebung von

Stufenkanten und zur Ausbildung von Mehrfachstufen. Ausserdem konnte beobachtet werden, dass das Wachstum auch in Richtung aufsteigender Stufenkanten stattfindet. Dies geschieht jedoch in sehr geringem Umfang und viel langsamer als das Wachstum in Richtung absteigender Stufenkanten. Der Prozess findet durch Ätzen der höher gelegenen Stufenkanten statt. Das dabei entfernte Material wird in höher gelegenen Rutheniumterrassen eingelagert. Ein Überwachsen von höher gelegenen Stufenkanten wurde nicht beobachtet.

Bei sehr geringem Ethylenruck wurde ausserdem beobachtet, dass das Wachstum auch in Richtung absteigender Stufenkanten nicht mehr durch Überwachsen dieser Stufenkanten stattfindet. Das Modell eines ausgerollten Teppichs ist dann nicht mehr gültig. Vielmehr kommt es zur Umschichtung von Rutheniumatomen aus tiefer gelegenen Rutheniumterrassen und zur Unterfütterung der Grapheninsel an der Stufenkante. Hierdurch wird ein Wachstum dieser Insel auf konstanter Höhe weit über die ursprüngliche Stufenkante hinaus ermöglicht. In Oxidationsexperimenten konnte gezeigt werden, dass die Umordnung der Terrassenstruktur während des Graphenwachstums reversibel ist.

Wachstumsexperimente bei 750°C haben gezeigt, dass die Umordnung des Rutheniums zu Grapheninseln führen kann, die bei einer Grösse von über einem Mikrometer im Durchmesser nicht eine Stufenkante überwachsen. Dadurch kommt es zur Ausbildung von Mehrfachstufen an den Inselrändern, welche eine Höhe bis zu 80 Å erreichen können. Durch das langsame Wachstum mit Hilfe von Ethylenpulsen für wenige Sekunden konnte darüber hinaus eine perfekt gewachsene Grapheninsel erreicht werden, die einen Durchmesser von etwa 1,5 µm besitzt. Mit ähnlichen Reaktionsbedingungen sollte es nun möglich sein, Graphen vergleichbarer Qualität auch auf anderen Substraten aufzuwachsen.

Über den gesamten Temperaturbereich wurden Dosierexperimente durchgeführt. Aus diesen konnten reaktive Haftkoeffizienten ermittelt werden. Diese Koeffizienten scheinen nicht temperaturabhängig zu sein. Das heisst, bei 390°C adsorbieren bei gleichem Ethylenruck die gleiche Menge Ethylenmoleküle wie bei 750°C auf der Oberfläche und werden zersetzt. Diese Adsorption verläuft scheinbar als Reaktion erster Ordnung.

Für den Einsatz in elektrische Bauteilen muss das Graphen jedoch auf andere, nicht leitende Unterlagen aufgebracht werden. Hierzu muss das Graphen vom Wachstumssubstrat abgelöst werden. Dies geschieht häufig durch die Verwendung von Polymethylmethacrylat (PMMA). Anschliessend erfolgt das Ätzen des Substrats und das Übertragen des Graphens auf geeignete Unterlagen. Bei diesem Verfahren ist jedoch der Einsatz von Einkristallen unzuweckmässig, da hierbei sehr viel Material geätzt werden muss.

Eine günstige Alternative bieten einkristalline Metallfilme auf oxidischen Trägern. Sollte es gelingen, den Metallfilm unter dem Graphen zu entfernen, ohne dieses dabei zu zerstören, müsste das Graphen anschliessend nicht abgelöst werden, da das Oxid bereits einen Isolator darstellt. Im Arbeitskreis wurden bereits erste Versuche auf Iridium-, Ruthenium-, und Nickelfilmen unternommen.

Literaturverzeichnis

- [1] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, *6*, 183-191.
- [2] Wallace, P. R. *Physical Review* **1947**, *71*, 622-634.
- [3] McClure, J. W. *Physical Review* **1956**, *104*, 666-671.
- [4] Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R. *Physical Review* **1958**, *109*, 272-279.
- [5] Peierls, R. E. *Annales de l'Institut Henri Poincare* **1935**, *5*, 177-222.
- [6] Landau, L. D. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion* **1937**, *11*, 26-35.
- [7] Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*; volume 2 Pergamon, Oxford: 1980.
- [8] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-668.
- [9] Roddaro, S.; Pingue, P.; Piazza, V.; Pellegrini, V.; Beltram, F. *Nano Letters* **2007**, *7*, 2707-2710.
- [10] Blake, P.; Hill, E. W.; Neto, A. H. C.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 063124.
- [11] Carlsson, J. M. *Nature Materials* **2007**, *6*, 801-802.
- [12] Fasolino, A.; Los, J. H.; Katsnelson, M. I. *Nature Materials* **2007**, *6*, 858-861.
- [13] Corso, M.; Auwärter, W.; Muntwiler, M.; Tamai, A.; Greber, T.; Osterwalder, J. *Science* **2004**, *303*, 217-220.
- [14] Preobrajenski, A. B.; Vinogradov, A. S.; N., M. *Surface Science* **2005**, *582*, 21-30.
- [15] Oshima, C.; Nagashima, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9*, 1-20.
- [16] Berner, S.; Corso, M.; Widmer, R.; Groening, O.; Laskowski, R.; Blaha, P.; Schwarz, K.; Goriachko, A.; Over, H.; Gsell, S.; Schreck, M.; Sachdev, H.;

- Greber, T.; Osterwalder, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5115–5119.
- [17] Bjelkevig, C.; Mi, Z.; Xiao, J.; Dorben, P. A.; Wang, L.; Mei, W.-N.; Kelber, J. A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2010**, *22*, 302002.
- [18] Goriachko, A.; He, Y. B.; Over, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 8147–8152.
- [19] Goriachko, A.; Over, H. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2009**, *223*, 157–168.
- [20] Goriachko, A.; He, Y.; Knapp, M.; Over, H. *Langmuir* **2007**, *23*, 2928–2931.
- [21] Morscher, M.; Corso, M.; Greber, T.; Osterwalder, J. *Surface Science* **2006**, *600*, 3280–3284.
- [22] Cavar, E.; Westerström, R.; Mikkelsen, A.; Lundgren, E.; Vinogradov, A. S.; Ng, M. L.; Preobrajenski, A. B.; Zakharov, A. A.; Martensson, N. *Surface Science* **2008**, 1722–1726.
- [23] Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2005**, *102*, 10451–10453.
- [24] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282–286.
- [25] Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60–63.
- [26] <http://www.grapheneindustries.com>.
- [27] Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. *Physical Review B* **2007**, *76*, 075429.
- [28] Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Engler, M.; Busse, C.; Wall, D.; Buckanie, N.; zu Heringdorf, F.-J. M.; van Gastel, R.; Poelsema, B.; Michely, T. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 023006.
- [29] Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. *Nano Letters* **2010**, *10*, 3512–3516.
- [30] Ueta, H.; Saida, M.; Nakai, C.; Yamada, Y.; Sasaki, M.; Yamamoto, S. *Surface Science* **2004**, *560*, 183 – 190.

- [31] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Letters* **2008**, *9*, 30-35.
- [32] Hass, J.; de Heer, W. A.; Conrad, E. H. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 323202.
- [33] de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X.; Li, T.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Martinez, G. *Solid State Communications* **2007**, *143*, 92-100.
- [34] Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E. *Science* **2006**, *313*, 951-953.
- [35] Biswas, S.; Drzal, L. T. *Nano Letters* **2009**, *9*, 167-172.
- [36] Gilje, S.; Han, S.; Wang, M.; Wang, K. L.; Kaner, R. B. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3394-3398.
- [37] Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 101-105.
- [38] Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 1-5.
- [39] Geim, A. K.; MacDonald, A. H. *Physics Today* **2007**, *60*, 35-41.
- [40] Katsnelson, M. I. *Materials Today* **2007**, *10*, 20-27.
- [41] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197-200.
- [42] Trauzettel, B. *Physik Journal* **2007**, *7*, 39-44.
- [43] Novoselov, K. S.; Jiang, Z.; Zhang, Y.; Morozov, S. V.; Stormer, H. L.; Zeitler, U.; Maan, J. C.; Boebinger, G. S.; Kim, P.; Geim, A. K. *Science* **2007**, *315*, 1379.
- [44] Land, T. A.; Michely, T.; Behm, R. J.; Hemminger, J. C.; Comsa, G. *Surface Science* **1992**, *264*, 261-270.
- [45] Hamilton, J.; Blakely, J. *Surface Science* **1980**, *91*, 199-217.
- [46] Nieuwenhuys, B.; Hagen, D.; Rovida, G.; Somorjai, G. *Surface Science* **1976**, *59*, 155-176.
- [47] Shelton, J.; Patil, H.; Blakely, J. *Surface Science* **1974**, *43*, 493-520.

- [48] Eizenberg, M.; Blakely, J. *Surface Science* **1979**, *82*, 228-236.
- [49] Gamo, Y.; Nagashima, A.; Wakabayashi, M.; Terai, M.; Oshima, C. *Surface Science* **1997**, *374*, 61-64.
- [50] Isett, L.; Blakely, J. *Surface Science* **1976**, *58*, 397-414.
- [51] Lyon, H. B.; Somorjai, G. A. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *46*, 2539-2550.
- [52] May, J. W. *Surface Science* **1969**, *17*, 267-270.
- [53] Baron, K.; Blakely, D.; Somorjai, G. *Surface Science* **1974**, *41*, 45-66.
- [54] Zi-Pu, H.; Ogletree, D.; Hove, M. V.; Somorjai, G. *Surface Science* **1987**, *180*, 433-459.
- [55] Lang, B. *Surface Science* **1975**, *53*, 317-329.
- [56] Hagstrom, S.; Lyon, H. B.; Somorjai, G. A. *Physical Review Letters* **1965**, *15*, 491-493.
- [57] Morgan, A.; Somorjai, G. *Surface Science* **1968**, *12*, 405-425.
- [58] Grant, J.; Haas, T. *Surface Science* **1970**, *21*, 76-85.
- [59] Castner, D.; Sexton, B.; Somorjai, G. *Surface Science* **1978**, *71*, 519-540.
- [60] Gao, J.-H.; Ishida, N.; Scott, I.; Fujita, D. *Carbon* **2012**, *50*, 1674-1680.
- [61] N'Diaye, A. T.; Bleikamp, S.; Feibelman, P. J.; Michely, T. *Physical Review Letters* **2006**, *97*, 215501.
- [62] Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. *Nano Letters* **2008**, *8*, 565-570.
- [63] McCarty, K. F.; Feibelman, P. J.; Loginova, E.; Bartelt, N. C. *Carbon* **2009**, *47*, 1806-1813.
- [64] Addou, R.; Dahal, A.; Sutter, P.; Batzill, M. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 021601.
- [65] Iwasaki, T.; Park, H. J.; Konuma, M.; Lee, D. S.; Smet, J. H.; Starke, U. *Nano Letters* **2011**, *11*, 79-84.
- [66] Cui, Y.; Fu, Q.; Zhang, H.; Tan, D.; Bao, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 20365-20370.

- [67] Cui, Y.; Fu, Q.; Tan, D.; Bao, X. *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 995-998.
- [68] Gsell, S.; Fischer, M.; Bauer, T.; Schreck, M.; Stritzker, B. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 479-485.
- [69] Busse, C.; Lazić, P.; Djemour, R.; Coraux, J.; Gerber, T.; Atodiressei, N.; Caciuc, V.; Brako, R.; N'Diaye, A. T.; Blügel, S.; Zegenhagen, J.; Michely, T. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 036101.
- [70] N'Diaye, A. T.; et al., *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 043033.
- [71] Vázquez de Parga, A. L.; Calleja, F.; Borca, B.; Passeggi, M. C. G.; Hinarejos, J. J.; Guinea, F.; Miranda, R. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 056807.
- [72] Moritz, W.; Wang, B.; Bocquet, M. L.; Brugger, T.; Greber, T.; Wintterlin, J.; Günther, S. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 136102.
- [73] Donner, K.; Jakob, P. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 164701.
- [74] <http://www.specs.de>.
- [75] Rössler, M.; Geng, P.; Wintterlin, J. *Review of Scientific Instruments* **2005**, *76*, 023705.
- [76] Besocke, K. *Surface Science* **1987**, *181*, 145-153.
- [77] Frohn, J.; Wolf, J. F.; Besocke, K.; Teske, M. *Review of Scientific Instruments* **1989**, *60*, 1200-1201.
- [78] Briggs, D.; Seah, M. *Practical surface analysis*; John Wiley and Sons Ltd: 1983.
- [79] Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surface and Interface Analysis* **1979**, *1*, 2-11.
- [80] Davisson, C.; Germer, L. H. *Physical Review* **1927**, *30*, 705-740.
- [81] Borchardt-Ott, W. *Kristallographie: Eine Einführung für Naturwissenschaftler*; Springer: 2002.
- [82] Binnig, G.; Rohrer, H. G. C. W. E. *Physical Review Letters* **1982**, *49*, 57-61.
- [83] Wiesendanger, R. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*; Cambridge University Press: 1994.

- [84] Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*; Oxford University Press: 1993.
- [85] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **1983**, *50*, 1998–2001.
- [86] Apker, L. R. *Industrial & Engineering Chemistry* **1948**, *40*, 846–847.
- [87] Redhead, P. *Vacuum* **1962**, *12*, 203–211.
- [88] Blakely, J. M.; Thapliyal, H. V. *Structure and phase transitions of segregated surface layers*; Interfacial segregation. Metals Park: American Society for Metals: 1979.
- [89] Shelton, J. C.; Patil, H. R.; Blakely, J. M. *Surface Science* **1974**, *42*, 493–520.
- [90] Jeong, B. W.; Ihm, J.; Lee, G.-D. *Physical Review B* **2008**, *78*, 165403.
- [91] Martoccia, D.; Björck, M.; Schlepütz, C. M.; Brugger, T.; Pauli, S. A.; Patterson, B. D.; Greber, T.; Willmott, P. R. *New Journal of Physics* **2010**, *12*, 043028.
- [92] Martoccia, D.; Willmott, P. R.; Brugger, T.; Björck, M.; Günther, S.; Schlepütz, C. M.; Cervellino, A.; Pauli, S. A.; Patterson, B. D.; Marchini, S.; Wintterlin, J.; Moritz, W.; Greber, T. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 126102.
- [93] Sutter, P.; Hybertsen, M. S.; Sadowski, J. T.; Sutter, E. *Nano Letters* **2009**, *9*, 2654–2660.
- [94] Loginova, E.; Bartelt, N. C.; Feibelman, P. J.; McCarty, K. F. *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 093026.
- [95] Jakob, P.; Gsell, M.; Menzel, D. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *114*, 10075–10085.
- [96] Brune, H.; Romainczyk, C.; Roder, H.; Kern, K. *Nature* **1994**, *369*, 469–471.
- [97] Hwang, R. Q.; Schröder, J.; Günther, C.; Behm, R. J. *Physical Review Letters* **1991**, *67*, 3279–3282.
- [98] Williams, E. D.; Weinberg, W. *Surface Science* **1979**, *82*, 93–101.
- [99] Sun, Y.-K.; Weinberg, W. *Surface Science* **1989**, *214*, L246–L252.
- [100] Egawa, C.; Naito, S.; Tamaru, K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1986**, *82*, 3197–3204.

- [101] Hrbek, J. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1986**, *4*, 86-89.
- [102] Hills, M. M.; Parmeter, J. E.; Mullins, C. B.; Weinberg, W. H. *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 3554-3562.
- [103] Livneh, T.; Asscher, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 3355-3363.
- [104] McCarty, R. D.; Jacobsen, R. T. "An Equation of State for Fluid Ethylene. NBS Technical Note 1045", NBS Technical Note 1045, 1981.
- [105] Starodub, E.; Bartelt, N. C.; McCarty, K. F. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 5134-5140.
- [106] Sutter, P. W.; Flege, J.-I.; Sutter, E. A. *Nat Mater* **2008**, *7*, 406-411.
- [107] Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical Review B* **1996**, *54*, 17954-17961.
- [108] Starodub, E.; Maier, S.; Stass, I.; Bartelt, N. C.; Feibelman, P. J.; Salmeron, M.; McCarty, K. F. *Physical Review B* **2009**, *80*, 235422.
- [109] Günther, S.; Dänhardt, S.; Wang, B.; Bocquet, M.-L.; Schmitt, S.; Winterlin, J. *ACS Nano* **2011**, *11*, 1895-1900.
- [110] Williams, E. D.; Bartelt, N. C. *Science* **1991**, *251*, 393-400.
- [111] Sander, M.; Imbihl, R.; Schuster, R.; Barth, J.; Ertl, G. *Surface Science* **1992**, *271*, 159 - 169.
- [112] Wang, H.; Chen, W. H.; Madey, T. E. *Physical Review B* **2006**, *74*, 205426.
- [113] Shen, Q.; Chen, W.; Wang, H.; Govind,; Madey, T. E.; Bartynski, R. A. *Surface Science* **2010**, *604*, L12 - L15.
- [114] N'Diaye, A. T.; Gerber, T.; Busse, C.; Myslivecek, J.; Coraux, J.; Michely, T. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 103045.
- [115] Xu, Y.; Semidey-Flecha, L.; Liu, L.; Zhou, Z.; Goodman, D. W. *Faraday Discussions* **2011**, *152*, 267-276.
- [116] Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W. *Science* **1998**, *241*, 1647-1650.
- [117] Marchini, S. *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy investigations of graphene on Ru(0001) and (CO+O) on Rh(111)*, Thesis, LMU München, 2006.