

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

# **Einkristalline Metallfilme als Substrate für das Wachstum von Graphen**

**Patrick Zeller**  
**aus**  
**München, Deutschland**

**2016**

## **Erklärung**

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

## **Eidesstattliche Versicherung**

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München,

Dissertation eingereicht am 28.07.2016

1. Gutachter: Prof. Dr. Joost Wintterlin
2. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Günther

Mündliche Prüfung am 18.10.2016

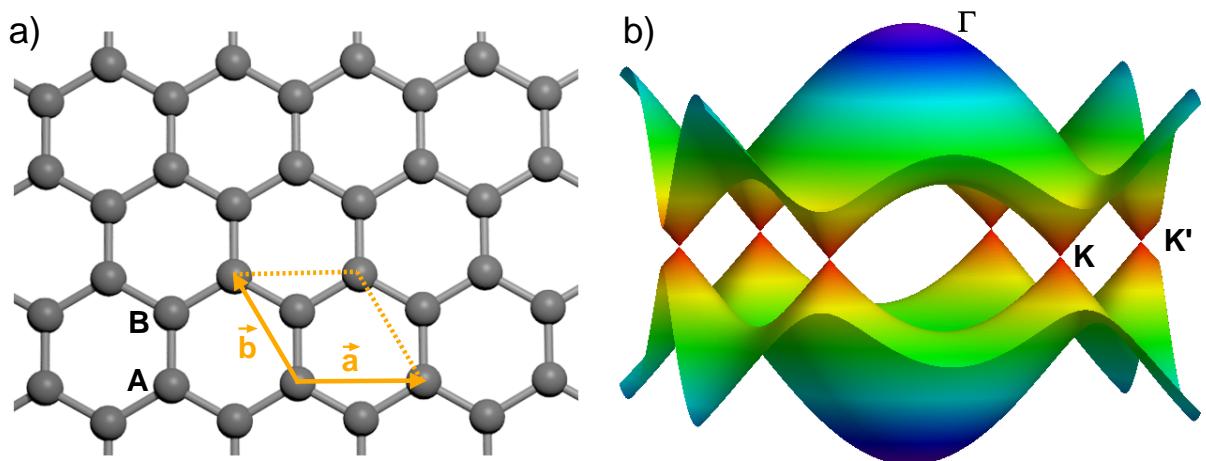
# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Experimentelle Aufbauten und Durchführung der Experimente</b>	<b>9</b>
2.1 Beschreibung der Metallfilme . . . . .	9
2.2 UHV-Kammer I (Video-STM) . . . . .	11
2.3 UHV-Kammer II (XPS) . . . . .	14
2.4 UHV-Kammer III (LEEM/PEEM) . . . . .	15
2.5 Mond-Verfahren . . . . .	16
2.6 Weitere Analytik . . . . .	22
<b>3 Analysemethoden</b>	<b>23</b>
3.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie . . . . .	23
3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie . . . . .	26
3.3 Raster-Tunnel-Mikroskopie . . . . .	28
3.4 Beugung niederenergetischer Elektronen . . . . .	29
3.5 <i>Low Energy Electron Microscopy</i> . . . . .	31
3.6 Photoemissions-Elektronen-Mikroskopie . . . . .	32
3.7 Massenspektrometrie . . . . .	33
3.8 Raman-Spektroskopie . . . . .	34
<b>4 Oberflächeneigenschaften der einkristallinen Filme</b>	<b>39</b>
4.1 Topographie . . . . .	39
4.1.1 Ausheilen der Filme . . . . .	39
4.1.2 Ausgerichtete Stufenkanten . . . . .	44
4.2 Reinheit der Filme . . . . .	51
4.3 Thermische Stabilität der Metallfilme . . . . .	54
4.4 Präparationsvorschriften . . . . .	62
<b>5 Wachstum von Graphen</b>	<b>63</b>
5.1 Graphen auf Ru(0001)-Filmen . . . . .	64
5.2 Graphen auf Ir(111)-Filmen . . . . .	70
5.3 Graphen auf Ni(111)-Filmen . . . . .	77
5.3.1 Kohlenstoffphasen auf Ni(111) . . . . .	78
5.3.2 Wachstumsbedingungen von Graphen . . . . .	85

5.3.3	<i>In situ</i> LEEM- und PEEM-Untersuchungen . . . . .	91
5.3.3.1	500 °C: Wachstum von Carbid . . . . .	91
5.3.3.2	550 °C: Umwandlung von Carbid in Graphen . . . . .	96
5.3.3.3	Ab 600 °C: Wachstum von Graphen . . . . .	99
5.3.3.4	Ab 700 °C: Ausheilen von Graphen . . . . .	102
5.3.4	Anwendung des Ausheilprozesses . . . . .	115
5.4	Fazit zum Graphenwachstum auf Ru(0001)-, Ir(111)- und Ni(111)-Filmen .	118
<b>6</b>	<b>Versuche zum Ablösen von Graphen</b>	<b>119</b>
6.1	Nasschemisches Ätzen der Ru(0001)-Filme . . . . .	120
6.2	Ablösen des Graphens von Ir(111)-Filmen . . . . .	125
6.3	Das Mond-Verfahren zur Abtragung von Nickel . . . . .	128
6.3.1	Gasphasenreaktion an unbedeckten Ni(111)-Filmen . . . . .	130
6.3.1.1	Charakterisierung der abgetragenen Filme . . . . .	131
6.3.1.2	Abhängigkeit von der Reaktionsdauer . . . . .	135
6.3.1.3	Reinheit der Ni(111)-Oberfläche . . . . .	137
6.3.1.4	Einfluss der H <sub>2</sub> S-Menge . . . . .	138
6.3.1.5	Reproduzierbarkeit und Wassereinfluss . . . . .	141
6.3.1.6	Übersicht . . . . .	144
6.3.2	Gasphasenreaktion an graphenbedeckten Ni(111)-Filmen . . . . .	148
6.3.2.1	Untersuchung des erhaltenen Graphen-Films . . . . .	148
6.3.2.2	Strukturierung des Graphens vor dem Mond-Prozess . . .	158
<b>7</b>	<b>Moiré-Strukturen</b>	<b>165</b>
7.1	Optisches Analogon des eindimensionalen Moiré-Effekts . . . . .	167
7.2	Anwendung auf 2D hexagonale Gitter . . . . .	171
7.3	Größe und Orientierung von Moiré-Strukturen . . . . .	183
7.4	Kommensurable Moiré-Einheitszellen . . . . .	189
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>197</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>203</b>
A.1	XPS: Eindringtiefen . . . . .	203
A.2	Einfluss und Überstrukturen der Verunreinigungen . . . . .	204
A.3	Kristalline Stabilität der Metallfilme . . . . .	213
A.4	Ir(111): <i>Bubbling Transfer</i> . . . . .	214
A.5	Position von Na <sub>2</sub> S × n H <sub>2</sub> O in der Ampulle . . . . .	216
A.6	Tiefenprofilierung nach dem Mond-Prozess . . . . .	220
A.7	Einfluss von Wasser auf den Mond-Prozess . . . . .	223
A.7.1	Gleichgewichtsberechnung . . . . .	223
A.7.2	Aktivierung von NiO . . . . .	228
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>231</b>

# 1 Einleitung

In jüngerer Vergangenheit weckten zweidimensionale Materialien das Interesse der internationalen Forschung und haben in kürzester Zeit ein riesiges und vielversprechendes Forschungsfeld eröffnet.<sup>[1]</sup> Allen voran ist dabei Graphen zu nennen, eine zweidimensionale Modifikation von Kohlenstoff [Abb. 1.1a)]. Der Name leitet sich von der dreidimensionalen Modifikation Graphit ab, welche aus einer Stapelung von einzelnen Graphen-Schichten besteht. Obwohl Graphen schon deutlich länger bekannt ist,<sup>[2]</sup> kam es erst 2004 in den Fokus der Wissenschaftler, als Konstantin Novoselov und Andre Geim einen vergleichsweise einfachen Syntheseweg entdeckten und begannen, die außergewöhnlichen Eigenschaften von Graphen systematisch zu untersuchen.<sup>[3]</sup> Hierfür wurden sie bereits 2010 mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet. Dies spiegelt das starke Interesse und auch die hohen Erwartungen wider, die an dieses Material gekoppelt sind.<sup>[4]</sup> Zudem hat die Europäische Kommission das Thema „Graphen“ zu einem geförderten und hochdotierten Forschungsprogramm (*Flagship*) ernannt.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 1.1:** a) Struktur von Graphen. Die Einheitszelle mit den Grundgittervektoren ist in orange eingezeichnet. Sie enthält zwei Kohlenstoffatome, die mit A und B bezeichnet werden. b) Dreidimensionales Modell der Struktur der  $\pi$ -Bänder. Das  $\pi$  und das  $\pi^*$ -Band berühren sich an den Ecken der ersten Brillouin-Zone (den  $\mathbf{K}$ - bzw.  $\mathbf{K}'$ -Punkten) in jeweils einem Punkt und bilden dabei einen Doppelkegel, den *Dirac cone*.

Die Begeisterung für Graphen liegt in seinen außergewöhnlichen Eigenschaften, die sich aus der Struktur ergeben.<sup>[6,7]</sup> In einer Graphenschicht sind die Kohlenstoff-Atome wabenförmig angeordnet [Abb. 1.1a)] und liegen  $sp^2$ -hybridisiert vor. Damit bilden sie

innerhalb der Schicht starke, kovalente  $\sigma$ -Bindungen aus. Dies führt dazu, dass eine einzelne Graphenlage eine Zugfestigkeit von 130 GPa besitzt und damit das heutzutage stärkste bekannte Material ist.<sup>[8]</sup> Parallel zur Ebene bilden die freien p-Orbitale ein  $\pi$ -Netzwerk aus und führen damit zu elektrischer Leitfähigkeit. Aufgrund der zweidimensionalen Struktur und der Äquivalenz der beiden Kohlenstoffatome A und B in der Einheitszelle bildet sich jedoch eine außergewöhnliche Bandstruktur aus.<sup>[9]</sup> Die für die elektronischen Eigenschaften wichtigen  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder sind in Abb. 1.1b) skizziert. Sind die beiden Untergitter A und B gleich, besitzen diese Bänder eine lineare Dispersion an den Ecken der ersten Brillouin-Zone ( $\mathbf{K}$ - und  $\mathbf{K}'$ -Punkte).<sup>[9]</sup> Dabei bilden sie einen Doppelkegel (*Dirac cone*), so dass sich die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder bei  $\mathbf{K}$  bzw.  $\mathbf{K}'$  an einem Punkt berühren. Die Zustandsdichte bei der Fermi-Energie  $E_F$  beträgt Null und definiert Graphen als einen bandlückenfreien Halbleiter. Bei Graphit ist dagegen durch die schwache Wechselwirkung zwischen den benachbarten Kohlenstoffschichten die Äquivalenz der Kohlenstoffatome A und B aufgehoben, was bei  $E_F$  zu einer qualitativ anderen elektronischen Struktur führt. Bei Graphen zeigen die Bänder eine lineare Dispersion bei  $E_F$ , was dazu führt, dass sich die Valenzelektronen wie quasi-relativistische Teilchen verhalten und eine definierte Geschwindigkeit von  $1 \times 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$  besitzen.<sup>[6,7]</sup> Daher besitzt Graphen außerordentliche elektronische Eigenschaften, wie beispielsweise eine theoretisch erreichbare Ladungsträgermobilität\*  $\mu$  von  $2 \times 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ , welche damit über allen anderen bekannten Halbleitern liegt.<sup>[10]</sup>

Graphen zeigt weiterhin einen halbzahligen Quanten-Hall-Effekt,<sup>[11]</sup> der bemerkenswerterweise bereits bei Raumtemperatur messbar ist.<sup>[12]</sup> Zudem lässt sich der Effekt des *Klein tunneling* der Leitungselektronen an p-n-Übergängen beobachten.<sup>[13]</sup> Auch die möglichen elektrischen Stromdichten sind sehr hoch und überschreiten damit gängigerweise verwendete Materialien um mehrere Größenordnungen.<sup>[14]</sup> Mit einem Wert von  $1500 - 5000 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$  besitzt Graphen zudem eine extrem hohe Wärmeleitfähigkeit.<sup>[15]</sup> Trotz seiner sehr geringen Dicke zeigt das Graphen eine überraschend hohe Absorption von Licht und kann demzufolge optisch nachgewiesen werden.<sup>[16]</sup> Die Absorption einer Lage hängt dabei nur von der Feinstrukturkonstanten  $\alpha$  ab und beträgt  $\pi\alpha = \frac{e^2}{4\epsilon_0\hbar c} = 2,3\%$ , wobei  $e$  die Elementarladung,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum,<sup>†</sup>  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante ist.<sup>[16]</sup> Zusätzlich ist Graphen undurchlässig für Gase<sup>[17]</sup> und chemisch inert.<sup>[18]</sup>

Die genannten Eigenschaften führen zu einer Vielzahl von potenziellen Anwendungsmöglichkeiten für Graphen. Wegen seiner elektronischen und optischen Eigenschaften kann es als biegbare und durchsichtige Elektrode eingesetzt werden, wodurch es für flexible Touchscreens, elektronisches Papier und biegbare LEDs interessant ist. Durch die hohen Ladungsträgermobilitäten soll Graphen in Hochfrequenz- und logischen Transistoren eingesetzt werden und wird als Nachfolgematerial für Silizium gehandelt.<sup>[1]</sup> Aufgrund großer

---

\* Bei Raumtemperatur und einer Ladungsträgerdichte von  $n = 1 \times 10^{12} \frac{1}{\text{cm}^2}$

<sup>†</sup> mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

---

Diffusionslängen der Spins eignet sich Graphen als Material für Spintronik.<sup>[19]</sup> Begünstigt durch die große Oberfläche können durch den Einsatz von Graphen Lithium-Ionen-Batterien mit größeren Kapazitäten hergestellt werden.<sup>[20–22]</sup> Auch der Bau von leistungsstarken Superkondensatoren, die wie Batterien zur Energiespeicherung genutzt werden können, kann mit Hilfe von Graphen erfolgen.<sup>[23,24]</sup> Im Bereich der Komposit-Werkstoffe spielt Graphen ebenfalls eine bedeutende Rolle.<sup>[1]</sup> Bereits kleine Mengen Graphen, eingebaut in ein Polymer, verbessern dessen mechanische Eigenschaften deutlich.<sup>[25]</sup> In Tennisschlägern verbaut sind graphenhaltige Komposit-Materialien bereits in alltäglichen Produkten angekommen.<sup>[5]</sup> Weiterhin lassen sich an Graphen Naturkonstanten mit hoher Präzision messen, was für eine Neudeinition von SI-Einheiten genutzt werden kann.<sup>[26]</sup>

Allerdings ist trotz des großen, internationalen Forschungsaufwands die Synthese von Graphen immer noch problematisch. Besonders für die Anwendung in elektronischen Bauteilen, wie beispielsweise in logischen Transistoren, ist eine Syntheseroute nötig, die defektfreies und einkristallines Graphen liefert und gleichzeitig skalierbar ist.<sup>[18]</sup> Im Labormaßstab kann die Synthese über die Trennung einzelner Schichten von Graphit-Einkristallen (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*) erfolgen, die mechanisch mit Hilfe von Klebeband durchgeführt wird.<sup>[1,3,18]</sup> Dabei entsteht Graphen mit der bisher besten Qualität. Allerdings sind die erreichbaren Kristallit-Größen von ca. 100 µm vergleichsweise klein.<sup>[6]</sup> Daneben sind auch skalierbare *top-down*-Methoden bekannt. Dazu zählt beispielsweise die Lösung von Graphit in organischen Lösungsmitteln mittels Ultraschall, woraufhin das Graphen durch Beschichtung oder einem Spray-Verfahren auf beliebige Unterlagen aufgebracht werden kann und durch Überlagerung einzelner (sehr kleiner) Kristallite eine leitfähige Schicht bildet.<sup>[1,27,28]</sup> Analog dazu kann der Weg über Graphen-Oxid beschritten werden, welches entweder in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln löslich ist.<sup>[29–31]</sup> Nach der Auftragung muss dabei eine Reduktion erfolgen.<sup>[32–34]</sup> Bei beiden eben aufgezeigten Methoden wird allerdings keine hohe Graphen-Qualität erreicht.<sup>[1]</sup> Ein besseres Verhältnis zwischen Qualität und Skalierbarkeit ist durch *bottom-up*-Ansätze erreichbar. Dazu zählt die Umwandlung von Silizium-Carbid zu Graphen, das auch epitaktisches Graphen genannt wird.<sup>[35–38]</sup> Dabei wird SiC in einer Atmosphäre von 900 mbar Argon auf 1650 °C geheizt, was zu einer Desorption von Silizium-Atomen aus SiC führt.<sup>[35]</sup> Die zurückbleibenden Kohlenstoffatome bilden Graphen, das in definierter Orientierung bezüglich des SiC-Wafers vorliegt. Die Vorteile dieser Methode sind, dass die Synthese auf Wafer-Größe skaliert werden kann und dass das erhaltene Graphen direkt auf einer isolierenden Unterlage liegt, wodurch kein zusätzlicher Transfer-Schritt nach der Synthese mehr nötig ist. Nachteile sind die benötigten sehr hohen Temperaturen, der hohe Preis der SiC-Wafer, sowie das Wachstum mehrerer Graphenlagen an den Stufenkanten des Substrats.<sup>[1,18]</sup> Die erhaltenen Graphen-Domänen besitzen Größen von mehr als 50 µm.<sup>[35]</sup>

Am aussichtsreichsten ist das Wachstum von Graphen auf Oberflächen von Übergangsmetallen.<sup>[39–42]</sup> Die häufigste Methode ist hierbei die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*), also die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (z.B.: CH<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) bei erhöhten Temperaturen.<sup>[43–46]</sup> Aber auch die Segregation von im Volumen gelösten Kohlenstoff oder die Zersetzung von festen Stoffen ist möglich.<sup>[47–53]</sup> Für das Wachstum von Graphen geeignete Metalle sind Co, Cu, Ir, Ni, Pd, Pt, Re, Rh und Ru.<sup>[39,42]</sup> Diese Metalle lassen sich nach der Stärke der Wechselwirkung mit dem Graphen in zwei Klassen einteilen.<sup>[39]</sup> In den schwach wechselwirkenden Systemen wie Kupfer oder Iridium ist der Abstand zwischen dem Graphen und dem Metall mit  $\gtrsim 3 \text{ \AA}$  relativ groß.<sup>[54,55]</sup> Der *Dirac cone* bleibt dabei intakt.<sup>[56,57]</sup> Wegen der schwachen Wechselwirkung treten häufig viele verschiedene Rotationsdomänen des Graphens auf.<sup>[58–61]</sup> Dagegen ist bei relativ stark wechselwirkenden Systemen, wie beispielsweise Nickel oder Ruthenium, der Metall-Graphenabstand mit ca. 2,1 Å<sup>‡</sup> deutlich kleiner.<sup>[62,63]</sup> Die  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder sind dann energetisch deutlich abgesenkt, und die Zustände um den ursprünglichen *Dirac cone* sind je nach Metall mehr oder weniger stark aufgespalten.<sup>[64,65]</sup> Durch die starke Wechselwirkung liegt in der Regel eine feste Ausrichtung des Graphens an der Unterlage vor.<sup>[53,63,66]</sup> Über das Wachstum von Graphen auf Metalloberflächen können sehr große Kristallite in der Größenordnung von Milli- und Zentimetern erhalten werden.<sup>[67–70]</sup> Zudem kann inzwischen eine sehr hohe Qualität des Graphens erreicht werden.<sup>[71]</sup>

Das Hauptproblem der CVD-Synthesemethode auf Metallen ist, dass das Graphen auf einer metallischen Unterlage liegt und für eine spätere Anwendung in elektronischen Bauteilen auf eine isolierende Unterlage transferiert werden muss.<sup>[72]</sup> Standardmäßig hat sich folgende Transfertechnik etabliert:<sup>[72]</sup> Zunächst wird eine Polymer-Schicht, am häufigsten bestehend aus Polymethylmethacrylat (PMMA), auf das Graphen aufgetragen. Anschließend wird das Metall nasschemisch aufgelöst, beispielsweise bei Kupfer und Nickel mit einer wässrigen Lösung von Fe(III)-Salzen. Das System PMMA/Graphen kann anschließend auf ein beliebiges (isolierendes) Substrat übertragen werden. Der letzte Schritt ist das Auflösen des Polymer-Films mit einem organischen Lösungsmittel. Die bei dem Gesamtprozess auftretenden Probleme sind Rückstände des Ätzreagenzes, des Metalls und des Polymers sowie der Einschluss von Wasser zwischen Graphen und der isolierenden Unterlage.<sup>[73–78]</sup> Die Folgen sind eine Reduzierung der Ladungsträgermobilitäten<sup>[74,76]</sup> und eine Dotierung des Graphens<sup>[75]</sup>. Als Alternative zum nasschemischen Ätzen hat sich in den letzten Jahren der *bubbling transfer* entwickelt.<sup>[52,79–82]</sup> Dabei erfolgt die eigentliche Entfernung des von einem PMMA-Film unterstützten Graphens vom Metall nicht durch das Auflösen des Metalls, sondern über eine elektrochemische Wasserstoffentwicklung zwischen dem Graphen und dem Metall. Der Wasserstoff hebt das Graphen zusammen mit dem Polymer vom Metall ab. Dies vermeidet den Einsatz starker Säuren oder Oxidationsmittel. Darüber hinaus lässt sich

---

<sup>‡</sup> Auf den stark wechselwirkenden Metallen liegt das Graphen gewellt vor.<sup>[62]</sup> Hier ist der kleinste Metall-Graphen-Abstand angegeben.

das Substrat erneut verwenden.<sup>[79]</sup> Allerdings bleiben die oben genannten Probleme durch den mechanischen Transfer und durch Rückstände des Polymers erhalten. Als weitere Transfermethode wurden auch Ansätze getestet, die auf das unterstützende Polymer verzichten, wobei allerdings immer noch das nasschemische Ätzen benötigt wird.<sup>[48,49,76,83–89]</sup>

Ein weiteres Problem der Graphensynthese durch CVD ist die Skalierbarkeit. Die beste Graphenqualität verspricht die Verwendung von Metall-Einkristallen als Substrate. Durch deren definierte Oberfläche und durch ein epitaktisches Wachstum ist der Erhalt einer Monolage Graphen mit definierter Orientierung über das ganze Substrat prinzipiell möglich.<sup>[90]</sup> Aufgrund der gleichen Ausrichtung verschiedener Graphen-Körner besteht die Chance, dass diese defektfrei zusammenwachsen und somit einen einkristallinen Film bilden. Allerdings ist aufgrund der hohen Kosten von Volumen-Einkristallen keine Skalierung über die typische Probengröße  $\varnothing \approx 1 \text{ cm}$  möglich. Aus demselben Grund ist ein nasschemisches Transferverfahren bei Volumeneinkristallen ebenfalls nicht möglich. Andererseits können polykristalline Metallfolien als Substrate verwendet werden. Diese zeichnen sich durch ihren niedrigen Preis aus und können zudem die Produktion durch einen *roll-to-roll*-Prozess skalierbar machen.<sup>[43,91–94]</sup> Die Qualität des Graphens wird hierbei durch eine erreichbare Kristallit-Größe von bisher ca.  $100 \mu\text{m}$  begrenzt.<sup>[92,94]</sup> Der limitierende Faktor für die Kristallitgröße ist die Keimdichte, die bisher nur in Ansätzen im Labormaßstab kontrolliert werden konnte.<sup>[67–69,95]</sup> Der Ausweg aus diesem Dilemma könnte in der Verwendung von einkristallinen Metallfilmen bestehen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet werden, da diese die Vorteile der beiden beschriebenen Substrat-Typen vereinen. Sie zeigen eine definierte Oberfläche mit vergleichbarer Qualität von Einkristallen, was ein kontrolliertes und epitaktisches Wachstum ermöglicht. Zudem sind die Metallfilme auf Wafergröße skalierbar und zeichnen sich wie die polykristallinen Metallfolien durch ihre vergleichsweise geringen Kosten aus, vor allem im Vergleich zu Volumeneinkristallen. Ein nasschemischer Transferschritt durch die Entfernung des Metalls ist daher ökonomisch möglich. Folgerichtig wurde in den letzten Jahren ein breites Spektrum an einkristallinen Metallfilmen zum Graphenwachstum verwendet, wie die Übersicht in Tabelle 1.1 zeigt. Allerdings sind viele Fragen, die für eine praktische Anwendung wichtig sind, wie beispielsweise die thermische Stabilität der dünnen Filme, noch kaum untersucht. Daher ist eine systematische Untersuchung und Charakterisierung von einkristallinen Metallfilmen als Wachstumssubstrate für Graphen erforderlich.

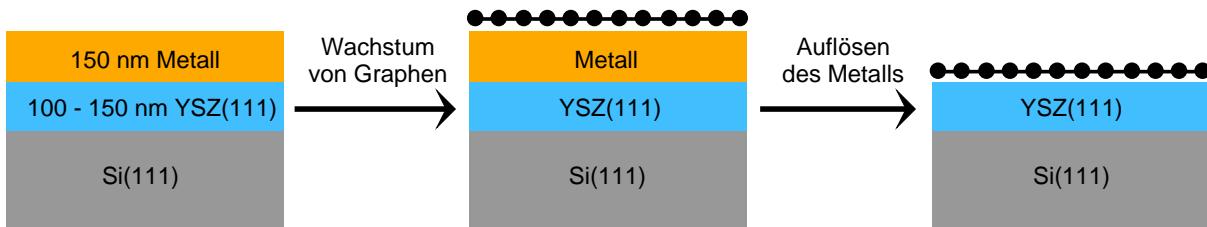
Ziel dieser Arbeit war die Überwindung der oben genannten Probleme der Skalierbarkeit und des Transfers bei der Graphen-Synthese auf Metalloberflächen. Dazu wurden einkristalline Metallfilme der Metalle Ir(111), Ni(111) und Ru(0001) verwendet. Die durchgeführte Route ist in Abb. 1.2 skizziert. Im Rahmen einer Kooperation mit der Universität Augsburg wurden die skalierbaren Metallfilme von Michael Weinl und Dr. Matthias Schreck bereitgestellt. Die Metallfilme wurden heteroepitaktisch auf Si(111)-Wafern aufgewachsen,

**Tabelle 1.1:** Übersicht über die in der Literatur bekannten und für das Graphenwachstum relevanten, einkristallinen Metallfilme und deren mögliche Substrate.

Metall	Substrat	Quelle
Ir(111)	YSZ/Si(111)	[61,66,96–99]
	Saphir	[100]
Rh(111)	YSZ/Si(111)	[66,96,101–103]
Co(0001)	MgO	[104]
	W(110)	[65,105]
	Saphir	[104]
Fe(110)	W(110)	[106]
Ni(111)	YSZ/Si(111)	[66,107]
	MgO	[108–111]
	SiO <sub>2</sub>	[112]
	YSZ(111)	[113,114]
	W(110)	[65,105,106,115–123]
Ru(0001)	Saphir	[124,125]
	HOPG(0001)	[126]
Ru(0001)	Saphir	[80,127–130]
Cu(111)	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	[131]
	MgO	[132,133]
	Saphir	[134–137]

wobei eine Oxid-Schicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid (YSZ) das Metall vom Silizium trennte. Ein wichtiger Punkt war dabei die Untersuchung der Eignung dieser Filme als Substrate für das Wachstum von Graphen. Dabei zeigte sich, dass durch geeignetes Temperiern eine atomar glatte Oberfläche erreicht werden konnte, die eine geeignete Grundlage für das Graphenwachstum lieferte. Zudem waren die Metallfilme aufgrund des fehlenden Volumens deutlich reiner und ließen sich daher leichter präparieren als kommerziell erhältliche Volumen-Einkristalle. Allerdings mussten bei der Temperaturstabilität Abstriche in Kauf genommen werden. Bei zu hohen Temperaturen trat eine Segregation der Substrat-Bestandteile Silizium bzw. Zirkonium an die Oberfläche des Metallfilms auf, was zur Störung des Graphenwachstums führte. Im Extremfall entnetzten die Metallfilme. Folglich waren die in der Literatur bekannten und für Volumen-Einkristalle optimierten Wachstumsvorschriften für Graphen zum Teil nicht anwendbar und mussten für die Filme neu angepasst werden.

Für die Synthese von hochqualitativem Graphen ist es nötig, dass das Graphen auf dem ganzen Film mit einer gleichen, durch das Substrat vorgegebenen Orientierung wächst. Aufgrund der relativ starken Wechselwirkung zwischen der Ru(0001)-Oberfläche und dem



**Abbildung 1.2:** Schema der in dieser Arbeit durchgeföhrten Route, um eine Monolage Graphen auf einer isolierenden Unterlage zu erhalten. Die verwendeten Metalle waren dabei Ir(111), Ni(111) und Ru(0001).

Graphen gibt es eine strenge Ausrichtung des Graphens am Grundgitter.<sup>[53]</sup> Deswegen konnte auf den Ruthenium-Filmen ohne Probleme eine Graphen-Lage mit gleicher Orientierung über das ganze Substrat gewachsen werden. Auf den Ir(111)- und Ni(111)-Filmen wurde dagegen das Auftreten von Rotationsdomänen beobachtet. Bei den Ir(111)-Filmen gab es eine starke Abhängigkeit der Graphen-Qualität von den Wachstumsbedingungen. Eine Reduzierung des Drucks sowie eine Erhöhung der Wachstumstemperatur im Rahmen der Temperatur-Stabilität der Filme führten zum ausschließlichen Wachstum von ausgerichtetem Graphen. Dagegen konnte bei den Ni(111)-Filmen ein neuartiger Mechanismus gefunden werden, welcher rotierte Graphen-Domänen auf makroskopischer Skala in ausgerichtetes Graphen umwandelt. Dies ist umso bemerkenswerter, da bisher davon ausgegangen wurde, dass schlecht gewachsene Graphen zunächst komplett entfernt und das Wachstum erneut durchgeführt werden muss. Dieser Ausheil-Mechanismus funktionierte über einen geeigneten Heizschritt, der zu einer partiellen Auflösung von rotiertem Graphen und damit zur Bildung eines Lochs führte. Dieses Loch wanderte durch die Graphen-Schicht, löste dabei rotiertes Graphen auf, und es bildete sich ausgerichtetes Graphen. Gleichzeitig war die selektive Auflösung von mehrlagigem Graphen möglich, wodurch ausschließlich am Grundgitter ausgerichtetes Monolagen-Graphen erhalten werden konnte.

Um das Graphen nach dem Wachstum von den Metall-Filmen abzulösen, wurde eine neue Methode entwickelt, die vollständig auf einen mechanischen Transferschritt verzichtet und zudem weder ein unterstützendes Polymer noch ein nasschemisches Ätzen benötigt. Die Methode beruht auf dem Mond-Prozess<sup>[138]</sup>, einer reinen Gasphasenreaktion. Dabei konnte metallisches Nickel bei sehr milden Bedingungen (75 °C; 1 bar) mit CO zum gasförmigen Komplex Ni(CO)<sub>4</sub> reagieren. Das Nickeltetracarbonyl zersetze sich bei höheren Temperaturen (ab 180 °C) wieder zu elementarem Nickel und CO. Über das Anlegen eines Temperaturgradienten konnte daher das Nickel über die Gasphase transportiert werden. Dies ermöglichte eine schonende Entfernung des Nickels und funktionierte auch bei einkristallinen Ni(111)-Filmen, die mit Graphen bedeckt waren. Nach der Entfernung des Nickels lag das Graphen auf der isolierenden YSZ-Schicht (vgl. Abb. 1.2), ein Aufbau der im Prinzip direkt für einen *bottom-gate*-Transistor geeignet ist.

Graphen auf kristallinen Oberflächen führt zu einer Vielzahl an möglichen Überstrukturen, die vom Metall und der Orientierung des Graphens abhängen.<sup>[60,139]</sup> Diese Strukturen zeigen alle ausgeprägte Moiré-Effekte, also die Ausbildung langwelliger Strukturen durch die Überlagerung zweier Gitter, die sich nur wenig in den Gitterkonstanten unterscheiden oder gegeneinander verdreht sind. Sie werden daher auch Moiré-Strukturen genannt. Sie stellen ein generelles Charakteristikum von epitaktischem Graphen dar, konnten aber bisher nur in einfachen Spezialfällen beschrieben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Modell entwickelt, welches auf einer Analyse der auftretenden Raumfrequenzen basiert. Daraus ließ sich eine geometrische Konstruktion ableiten, die zu analytischen Lösungen führte. Ein essentieller Punkt war dabei die Verwendung von Raumfrequenzen höherer Ordnungen. Damit konnten zum ersten Mal alle auftretenden Überstrukturen beschrieben und neue mögliche Überstrukturen vorhergesagt werden. Zudem wurde ein Kriterium eingeführt, um selektiv kommensurable Strukturen zu identifizieren und zu beschreiben. Dieses Modell ist dabei nicht auf das System Graphen/Metall beschränkt, sondern gilt generell für die Überlagerung zweier Gitter.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der in Abb. 1.2 gezeigte Syntheseweg von Graphen auf einkristallinen Metallfilmen untersucht und dessen Machbarkeit demonstriert. Dabei wurden auftretende Probleme und Limitierungen aufgezeigt und für die Einzelschritte jeweils optimierte Prozessbedingungen bestimmt. Ein entscheidender Punkt ist dabei, dass in dieser Arbeit der vollständige Syntheseweg untersucht und zudem ein neues Modell zur Beschreibung der auftretenden Moiré-Überstrukturen entwickelt wurde. Dabei wurde gezeigt, dass die einkristallinen Filme nicht nur eine erfolgreiche Kombination der Vorteile eines einkristallinen Materials mit der Skalierbarkeit von polykristallinen Metallfolien ermöglichen, sondern zusätzliche Vorteile bieten, die die Route zur Herstellung von Graphen deutlich verbessern. Es wurde demonstriert, dass sich aufgrund des geringen Volumens der Metallfilme die gelöste Menge an Kohlenstoff kontrollieren lässt und dadurch für die Optimierung der Graphensynthese genutzt werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass durch den speziellen Aufbau der Filme die thermischen Verspannungen des Graphens abnehmen und, nach Entfernung des Metallfilms, das Graphen auf der isolierenden YSZ-Schicht zurückbleibt. Damit lässt sich das erhaltene Graphen direkt für potentielle elektronische Anwendungen verwenden, und ein problematischer, mechanischer Transfer-Schritt des Graphens ist nicht notwendig.

## 2 Experimentelle Aufbauten und Durchführung der Experimente

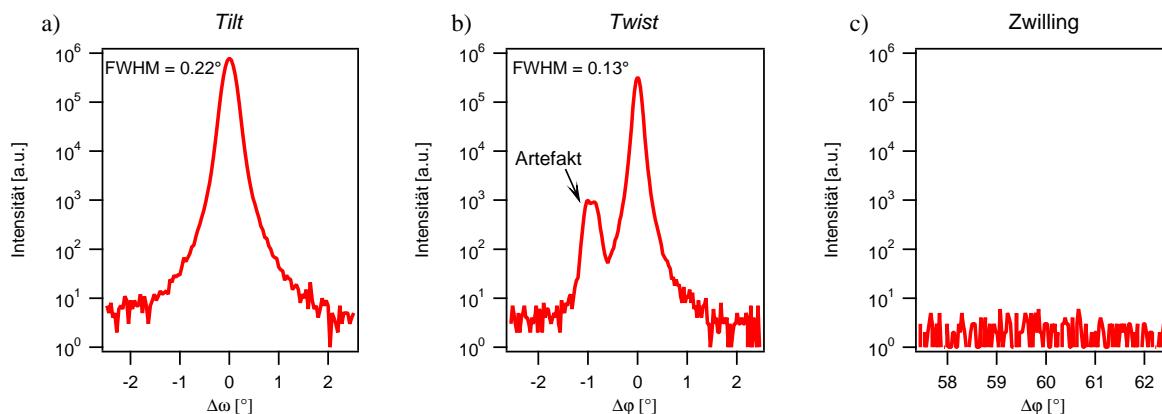
### 2.1 Beschreibung der Metallfilme

Alle Experimente in dieser Arbeit wurden mit dünnen, einkristallinen Metallfilmen durchgeführt. Als Metalle wurden dabei Ir(111), Ni(111) und Ru(0001) verwendet. Hergestellt wurden die Filme von Michael Weinl aus der Arbeitsgruppe von Dr. Matthias Schreck (Universität Augsburg). Als Substrate für die Filme wurden Si(111)-Wafer verwendet. Der eigentliche Metallfilm wurde über eine Oxidschicht aus Yttrium-stabilisiertem Zirkoniumdioxid YSZ(111) vom Silizium-Wafer getrennt (vgl. Abb. 1.2). Diese Trennschicht wird benötigt, um die Bildung von Metall-Siliciden zu verhindern, welche bei fast allen Metallen bekannt sind.<sup>[140,141]</sup> Während bei reinem ZrO<sub>2</sub> unter Normalbedingungen nur die monokline Phase stabil ist, stabilisiert die Dotierung mit YO<sub>1,5</sub> die für den epitaktischen Filmaufbau benötigte tetragonale bzw. kubische Phase.<sup>[140]</sup>

Die Synthese der Filme bei den Augsburger Kooperationspartnern wird im Folgenden kurz beschrieben:<sup>[140,142]</sup> Zunächst wurde auf einen 4"-Si(111)-Wafer ein YSZ-Film mittels gepulster Laserablation durch einen KrF Eximer Laser (Pulslänge 25 ns; Pulsenergie 850 mJ) aufgetragen. Das Ausgangsmaterial war hierbei YSZ mit 5,4 mol% YO<sub>1,5</sub>. Dieser Prozess wurde bei einer Temperatur des Silizium-Wafers von 750 °C durchgeführt. Um zunächst das natürliche Oxid des Siliziums zu entfernen, erfolgten die ersten 300 Pulse im Hochvakuum, während die weiteren Pulse bei einem Sauerstoffdruck von  $5 \times 10^{-4}$  mbar durchgeführt wurden. Typische Dicken der Oxidschichten lagen bei 100 - 150 nm, ihre Zusammensetzung betrug (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0,945</sub>(YO<sub>1,5</sub>)<sub>0,055</sub>.<sup>[143]</sup>

Die Metallfilme wurden durch Elektronenstrahlverdampfung aufgetragen. Für die Iridium- und Ruthenium-Filme betrug die Temperatur des YSZ(111)/Si(111)-Substrats 600 - 700 °C, wobei mit einer Rate von 0,004 nm/s für die ersten 20 nm und 0,02 nm/s für den restlichen Film aufgedampft wurde. Die langsamere Rate von 0,004 nm/s wurde für ein epitaktisches Wachstum der Keime benötigt.<sup>[144]</sup> Anschließend konnte das Weiterwachsen der Filme mit der höheren Rate stattfinden. Bei den Nickel-Filmen erfolgte das Aufdampfen der ersten 20 nm bei 575 °C und einer Rate von 0,004 nm/s, gefolgt von 0,02 nm/s bei 400 °C. Soweit nicht anders vermerkt, wurden Metallfilme mit einer Dicke von 150 nm verwendet.

Die Kristallinität der Filme wurde mittels Röntgenbeugung (XRD, *X-Ray diffraction*) überprüft, wobei ein SEIFERT XRD 3003 PTS-HR Diffraktometer mit Cu K $\alpha_1$ -Röntgenstrahlung verwendet wurde. Neben den Reflexen der Unterlage waren dabei nur die Reflexe der (111)- bzw. (0001)-Fläche der Metallfilme nachweisbar.<sup>[142]</sup> Durch den Aufdampfvorgang begann das Filmwachstum in Form separater Kristallite, die wegen der epitaktischen Beziehung zum Substrat gleich orientiert vorlagen und schließlich zu einem zusammenhängenden Film zusammenwuchsen.<sup>[140]</sup> Die Abweichung von einer perfekten Orientierung dieser Kristallite zueinander wird als Mosaizität bezeichnet und wurde aus der Halbwertsbreite der mit XRD gemessenen Reflexe ermittelt. Eine möglichst geringe Mosaizität ist das entscheidende Kriterium für hochqualitative Filme. Zudem wurde bei den fcc-Metallen Iridium und Nickel der Grad an Verzwilligung bestimmt.\* Exemplarisch sind in 2.1 die erhaltenen Messungen für einen Ni(111)-Film gezeigt. Der *Tilt*  $\Delta\omega$  [Abb. 2.1a)] gibt die Verkippung und der *Twist*  $\Delta\varphi$  [Abb. 2.1b)] die Verdrehung der Kristallite gegeneinander an. Bei einer Verdrehung von  $\varphi$  um  $60^\circ$  ( $\Delta\varphi = 60^\circ$ ) wäre ein Reflex der Zwillings-Komponente zu erwarten gewesen. Abb. 2.1c) zeigt im relevanten Bereich der *Twist*-Messung kein Signal. Der vorliegende Film war zwillingsfrei.



**Abbildung 2.1:** XRD-Messung eines verwendeten Nickel-Films, durchgeführt von Michael Weinl.

Eine Übersicht über typische Werte der Mosaizität der verwendeten Filme ist in Tab. 2.1 zusammengestellt. Während die Qualität der YSZ-Schicht vergleichsweise niedrig war, zeigten die Metallfilme, insbesondere für Iridium, deutlich geringere Abweichungen und damit eine ausgezeichnete kristalline Qualität.<sup>†</sup> Damit sind die Filme ein geeigneter Ersatz für die kostenintensiven, kommerziellen Volumen-Einkristalle.<sup>[61]</sup>

Die in dieser Arbeit verwendeten Metallfilme waren aus den 4"-Wafern ausgeschnittene Stücke mit Abmessungen von ca.  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ .

\* Bei den fcc-Metallen sind zwei verschiedene Stapelfolgen (ABC und ACB) möglich, die nicht defektfrei zusammenwachsen können. Diese beiden Möglichkeiten werden hier Zwillinge genannt. Der Grad an Verzwilligung ergibt sich aus dem Anteil der Nebenkomponente dividiert durch den Anteil der Hauptkomponente.

<sup>†</sup> Zum Vergleich: Für Volumeneinkristalle aus Kupfer wurden Mosaizitäts-Werte von  $0,15$  -  $0,28^\circ$  gemessen.<sup>[145]</sup>

**Tabelle 2.1:** Mosaizität der verwendeten Metallfilme. Die Werte für Ir(111) (150 nm) und Ru(0001) stammen aus Ref.<sup>[142]</sup>, die für Ni(111) aus Ref.<sup>[107]</sup>. Da Ruthenium ein hcp-Metall ist, gibt es dort keine invertierten Stapelfolgen. Für den YSZ-Film wurde keine Verzwillingung beobachtet.<sup>[140]</sup>

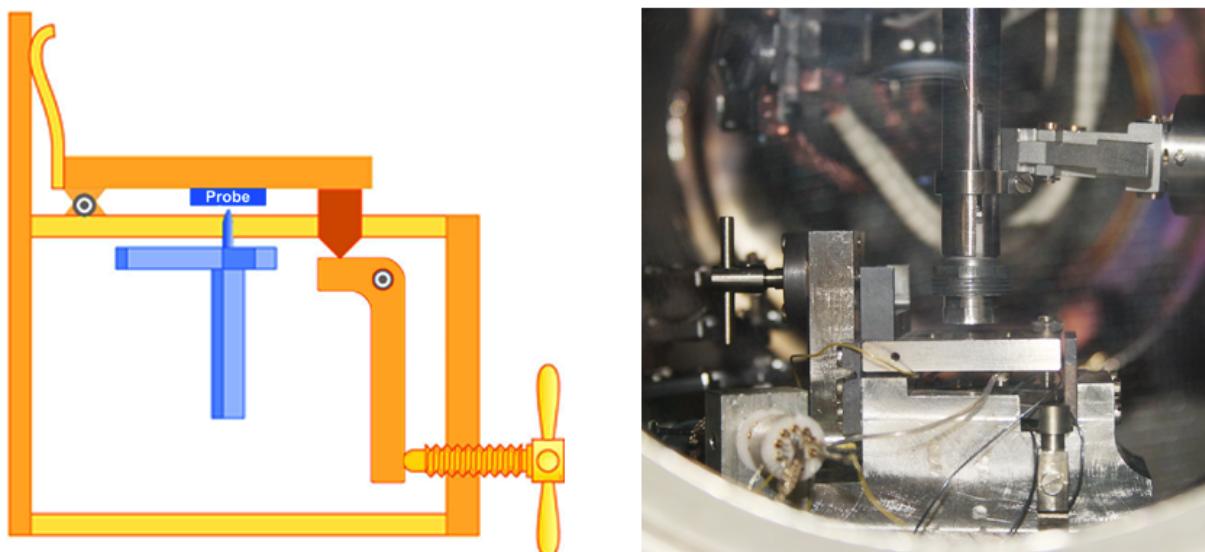
Film	Dicke [nm]	Tilt $\Delta\omega$ [°]	Twist $\Delta\varphi$ [°]	Verzwillingung [%]
YSZ	150	1,37	1,60	-
Ir(111)	150	0,18	0,19	<0,1
Ir(111)	500	0,10	0,10	<0,01
Ni(111)	150	0,22	0,17	<0,01
Ru(0001)	150	0,63	0,37	-

## 2.2 UHV-Kammer I (Video-STM)

Die Oberflächenuntersuchungen der Metallfilme sowie das Graphenwachstum wurden im Rahmen meiner Arbeit in München unter UHV-Bedingungen durchgeführt. Die dazu verwendete Kammer hatte einen Basisdruck von  $\leq 1 \times 10^{-10}$  Torr und wurde mittels einer Turbomolekularpumpe, einer Ionenerzäuberpumpe sowie einer Titan-Sublimationspumpe gepumpt. Zur Erzeugung des Vorvakuums diente eine Drehschieberpumpe. Die Druckmessung erfolgte über ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Röhre, AML).

In der UHV-Kammer befand sich zudem ein im Arbeitskreis Wintterlin selbstgebautes STM.<sup>[146]</sup> Der schematische Aufbau sowie eine Fotografie sind in Abb. 2.2 zu sehen. Um eine möglichst gute mechanische Stabilität zu erhalten, wurde das STM sehr kompakt gebaut und besaß damit eine hohe Eigenfrequenz von ca. 2 kHz.<sup>[146]</sup> Der Grundkörper des STMs bestand aus einem Edelstahl-Block. Darin befand sich ein Piezo-Dreibein, an dem die Tunnelspitze befestigt war. Als Spitze diente ein Wolfram-Draht mit einem Durchmesser von 0,7 mm, wobei durch mechanisches Schneiden mit einem Seitenschneider die eigentliche Spitze erzeugt wurde. Die Übergabe der Proben in das STM erfolgte mit einem Transferstab, in dem der Probenhalter über einen Bajonett-Verschluss gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit der zu messenden Fläche nach unten in das STM gelegt, so dass der Probenhalter mit der Krempe auf drei Metallplättchen auflag. Eines dieser Plättchen diente zur Probenkontakteierung und zum Anlegen der Tunnelspannung, während die anderen beiden als Thermoelemente fungierten und somit die Temperatur des Probenhalters gemessen werden konnte. Die Probe lag in einer Wippe, die an der einen Seite mit einem Gelenk am STM-Grundkörper befestigt war und auf der anderen Seite auf dem kurzen Arm eines Hebelns auflag (vgl. Abb. 2.2). Über diesen Hebel erfolgte die Grobannäherung der Probe an die Spitze. Dabei konnte der Abstand zur Spitze optisch mit einer Stereo-Lupe überprüft werden. Das Anfahren einer neuen Messposition auf makroskopischer Skala erfolgte über eine Drehung der Probe. Zur Schwingungsentkopplung stand das STM auf einem Block aus mehreren durch Viton getrennten Kupfer-Platten. Zudem wurde die UHV-Kammer über pneumatische Füße schwingungsisoliert. Außerdem wurde für die Messung

zur Vermeidung von mechanischen Störungen die Turbomolekularpumpe und die Vorpumpe ausgeschaltet und die Kammer ausschließlich über die Ionenerstääuperpumpe gepumpt. Die Ansteuerung des STMs und die Datenaufnahme erfolgte über einen Echtzeitrechner. Das Mikroskop wurde im *constant current* Modus betrieben, wobei das Regelsignal über einen ADC ( $\pm 10$  V, 16 bit, 1 MHz) aufgezeichnet wurde.



**Abbildung 2.2:** Links: Schematischer Aufbau des verwendeten STMs. Die Probe liegt mit der zu messenden Seite nach unten in der Halterung. Direkt unter der Probe befindet sich die Spitze, welche von einem Piezo-Dreibein (blau) bewegt wird. Über eine Mikrometerschraube und einen Hebel kann die Probe an die Spitze angenähert werden. Rechts: Fotografie des STMs.

Die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche wurde mit der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) bestimmt. Dazu war die Kammer mit einem AES-System von PERKIN ELMER, bestehend aus einer Elektronenquelle ( $U = 3$  kV) sowie einem *single pass cylindrical mirror analyzer*, ausgestattet. Die Elektronen wurden über einen Kanalelektronenvervielfacher (*Channeltron*) nachgewiesen. Ein *Lock-In* Verstärker (Model 5210, AMETEK) bildete die Ableitung ( $dI/dE$ ) des Signals und verstärkte es. Mittels eines Analog-Digital-Wandlers ( $\pm 10$  V, 12 bit, PS-2115, PASCO) wurde das Messsignal aufgezeichnet. Die Energiekalibrierung erfolgte jeweils über eine Skalierung auf den Hauptpeak des Metalls (Tabelle 2.2).

Eine weitere an der Kammer vorhandene Oberflächen-Analytik war die Beugung nieder-energetischer Elektronen (LEED, *low energy electron diffraction*). Es wurde eine 4-Gitter-LEED-Optik von VARIAN eingesetzt, die mit einer *off-axis*-Elektronenquelle ausgerüstet war. Beugungsbilder wurden mit einer EOS 1000D Spiegelreflexkamera von CANON aufgenommen.

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die AES-Hauptpeaks der verwendeten Metalle Nickel, Ruthenium und Iridium. Aufgelistet ist pro Metall jeweils der intensivste Übergang mit der dazugehörigen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$ . Der Wert wurde für die Energiekalibrierung der jeweiligen Spektren verwendet.

Metall	Übergang <sup>[147,148]</sup>	$E_{\text{kin}}$ [eV]
Ni	$\text{L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$	848 <sup>[149]</sup>
Ru	$\text{M}_5\text{N}_{4,5}\text{N}_{4,5}$	273 <sup>[53]</sup>
Ir	$\text{N}_4\text{N}_{6,7}\text{N}_7$	171 <sup>[150]</sup>

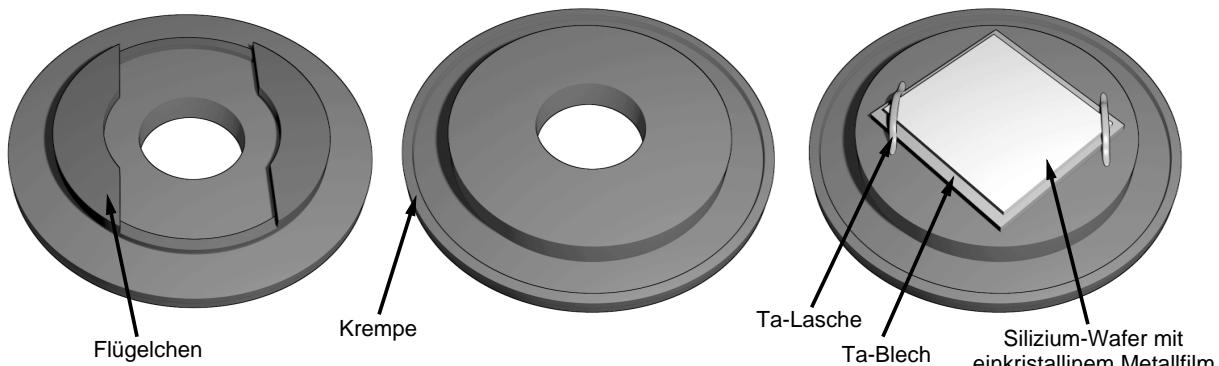
Die Probenheizung erfolgte bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 400 °C am Probenteller) über die thermische Strahlung eines Wolfram-Filaments, welches sich im Manipulator direkt hinter dem Probenhalter befand. Für höhere Temperaturen wurde eine Elektronenstoßheizung verwendet, wobei Spannungen von bis zu 1000 V und Emissionsströme von bis zu 30 mA verwendet wurden. Ein Loch in der Mitte des Probenhalters diente dazu, dass die Probe bei der Elektronenstoßheizung effizienter geheizt werden konnte, indem die Elektronen direkt den Probenaufbau anstatt den Probenhalter trafen. Die Temperaturmessung erfolgte über zwei Thermodrähte (Typ K), welche am Manipulator befestigt waren und auf den Rand des Probenhalters drückten. Die Probentemperatur konnte zusätzlich berührungslos über ein IR-Pyrometer (LUMASENSE, IMPAC IGA 140, Messbereich 1,45 - 1,80 μm) gemessen werden. Die verwendeten Emissionsgrade  $\epsilon$  waren dabei 0,130 für Ir(111), 0,180 für Ni(111) sowie 0,224 für Ru(0001).<sup>‡</sup>

Abb. 2.3 zeigt die Montage einer Probe auf dem Molybdänprobenhalter. Über eine Krempe am Rand des Probenhalters konnte er mit einem Greifarm gehalten werden. Auf der Rückseite des Probenhalters befanden sich zwei Flügelchen, über die der Probenhalter mittels eines Bajonett-Verschlusses an einen Transferstab übergeben werden konnte. Mit diesem konnte der Probenhalter in das Rastertunnelmikroskop (STM, *scanning tunneling microscope*) gelegt werden. Die Metallfilme wurden zusammen mit einem Tantal-Blech als Unterlage über zwei Tantal-Laschen auf dem Probenhalter durch Punktschweißen befestigt. Über die Dicke des Tantal-Bleches konnte die Probenhöhe passend für das STM eingestellt werden.<sup>§</sup> Neben dem Manipulator, in dem die Proben präpariert und untersucht wurden, stand in der UHV-Kammer ein Magazin mit Plätzen für sieben Proben zur Verfügung. Mit dem Greifarm konnte zwischen verschiedenen Proben gewählt werden.

Für die Präparation und die Reinigung der Filme standen als Gase Sauerstoff (MESSER; Reinheit: 99,998 Vol.%), Wasserstoff (MESSER; Reinheit: 99,999 Vol.%), Argon (MESSER;

<sup>‡</sup> Wegen der geringen Dicke der Metallfilme und der Bandlücke des Silizium-Substrats waren die Proben teilweise durchlässig für die verwendete IR-Strahlung, und entsprechend ging die Tantal-Unterlage in die Messung ein. Daher wichen die verwendeten Werte zum Teil von denen der jeweiligen Volumenmetalle ab.

<sup>§</sup> Dabei muss der Höhenunterschied zwischen der Krempe und der Probenoberfläche 2,1 mm betragen. Bei den typischen Probenhaltern (Höhe: 1,45 mm über der Krempe) und einer Filmdicke von 0,4 mm ergibt sich ein Tantalblech der Stärke 0,25 mm.



**Abbildung 2.3:** Aufbau des für die Video-STM-Kammer verwendeten Probenhalters. Gezeigt sind die Unterseite (links), die Oberseite (Mitte) und die Montage einer Metallfilmprobe (rechts). Die Flügelchen waren Teil eines Bajonett-Verschlusses, über den der Probenhalter im STM-Transferstab gehalten wurde. Die Krempe diente zur Halterung durch den Greifarm, mit dem der Probenhalter zwischen verschiedenen Positionen in der Kammer transferiert werden konnte.

Reinheit: 99,999 Vol.-%), CO (Linde; Reinheit: unbekannt) und Ethylen (Linde; Reinheit: 99,8 Vol.-%) zur Verfügung. Die Analyse des Restgases wurde mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMA 200, PFEIFFER VAKUUM) durchgeführt.

Die Reinigung der Probenoberflächen erfolgte mit einer *sputter-gun* von PERKIN-ELMER (Model: 04-161). Dabei wurde die Kammer bis zu einem Druck von  $4,0 \times 10^{-5}$  Torr mit Argon gefüllt, und durch Elektronenstoßionisation wurden  $\text{Ar}^+$ -Ionen erzeugt. Diese wurden mit 1 kV auf die Probe beschleunigt, wobei typischerweise ein von der Probe abfließender Strom von 8 - 10  $\mu\text{A}$  gemessen wurde. Durch das Auftreffen der  $\text{Ar}^+$ -Ionen wurden die obersten Atomschichten der Probe abgetragen.

## 2.3 UHV-Kammer II (XPS)

Das nach dem Graphenwachstum durchgeführte Auflösen der Metallfilme wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) untersucht. Dazu wurde ein System aus einer XPS-Messkammer und einer Schleuse verwendet. Die Messkammer und die Schleuse wurden je von einer Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe gepumpt. Die Druckmessung erfolgte in beiden Teilen über ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Röhre, Messkammer: VG, Schleuse: AML). Der Basisdruck in der Messkammer betrug dabei ca.  $2 \times 10^{-9}$  mbar.

Die XPS-Kammer war mit einer nicht monochromatisierten Röntgenquelle TA10 von VSW ausgestattet, bei welcher zwischen einer  $\text{Mg K}\alpha$ -Quelle (1253,6 eV) und einer  $\text{Al K}\alpha$ -Quelle (1486,6 eV) umgeschaltet werden konnte. Die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen wurde durch einen VSW HA 100 Halbkugelanalysator bestimmt. Dieser wurde mit einer konstanten Passenergie von 22,4 eV betrieben.

Die Bindungsenergieachse der Spektren wurde mit Hilfe einer Referenzmessung mit einer Goldprobe auf den Au 4f<sub>7/2</sub>-Übergang mit einer Bindungsenergie von 83,85 eV kalibriert. Bei dieser Kalibrierung wurde eine Austrittsarbeit des Analysators von 5,15 eV erhalten, die für sämtliche weitere Messungen verwendet wurde.

Als weitere Analytik-Methode stand an dieser Kammer eine Elektronenquelle von VSW zur Verfügung, wodurch zusammen mit dem Halbkugelanalysator Auger-Spektren gemessen werden konnten. Zur Restgasanalyse verfügte die Kammer über ein SPECTRAMASS QMS.

Für den Probenaufbau wurden die Metallfilme auf ein Tantal-Blech mit Tantal-Laschen durch Punktschweißen befestigt. Dieser Aufbau wurde über zwei Schrauben an dem eigentlichen Probenträger montiert.

Die Reinigung der Proben erfolgte über eine VSW AS10 *sputter-gun*, an die über ein *Leak*-Ventil eine Argon-Minican (LINDE, Reinheit: 99,999 Vol.%) angeschlossen war. Die Argonionen wurden mit einer Energie von 1 keV auf die Probe geschossen. Der abfließende Probenstrom betrug dabei 8 - 9 µA.

## 2.4 UHV-Kammer III (LEEM/PEEM)

Um das Wachstum von Graphen auf den Nickel-Filmen *in situ* zu untersuchen, wurden in Kooperation mit Dr. Florian Speck und Dr. Markus Ostler aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Thomas Seyller (TU Chemnitz) LEEM<sup>¶</sup>- und PEEM<sup>\*\*</sup>-Messungen durchgeführt. Dazu wurde ein SPECS FE-LEEM P90 System verwendet, welches im wesentlichen aus drei Teilen bestand. Diese waren ein Trakt mit der Elektronenoptik, eine Messkammer, eine Präparationskammer und eine Schleuse.

Der Trakt mit der Elektronenoptik wurde durch mehrere Ionenerständerpumpen gepumpt. Die Elektronen wurden über eine Feldemissions-Quelle erzeugt und auf 15 kV beschleunigt. Erst unmittelbar vor der Probe wurden diese auf die Messenergie abgebremst. Der Nachweis der zurückgestreuten Elektronen erfolgte über eine Mikrokanalplatte, gefolgt von einem Fluoreszenzschild und einer Kamera.

Die Messkammer wurde dabei über eine magnetgelagerte Turbomolekularpumpe, eine Ionenerständerpumpe und eine Titan-Sublimationspumpe gepumpt. Die Druckmessung erfolgte über ein Ionisationsmanometer, und der Basisdruck betrug ca.  $2 \times 10^{-10}$  mbar. In der Messkammer konnte der Film zudem über eine Elektronenstoßheizung geheizt werden, wobei eine Beschleunigungsspannung von 600 V verwendet wurde. Die Temperatur des Films wurde berührungslos über ein IR-Pyrometer (LUMASENSE, IMPAC IGA 140, Messbereich 1,45 - 1,80 µm,  $\epsilon = 0,220$ ) gemessen. Für das *in situ* Graphenwachstum wurde Ethylen (LINDE; Reinheit: 99,8 Vol.%) in die Kammer eingeleitet. Als Lichtquelle für die PEEM-Experimente wurde eine LOT LSB610 Quecksilberdampflampe verwendet.

<sup>¶</sup> Low energy electron microscopy

<sup>\*\*</sup> Photoemission electron microscopy

Die Präparationskammer enthielt eine *sputter-gun* und wurde über eine Ionenzerstäuberpumpe gepumpt. Für den *Sputter*-Prozess wurde die Präparationskammer zudem über die Turbomolekularpumpe der Schleuse gepumpt. Die Reinigung der Filme erfolgte durch Ionenbeschuss bei einem Argon-Druck (LINDÉ; Reinheit: 99,999 Vol.%) von  $1,7 \times 10^{-5}$  mbar, einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Probenstrom von  $8,5 \mu\text{A}$ .

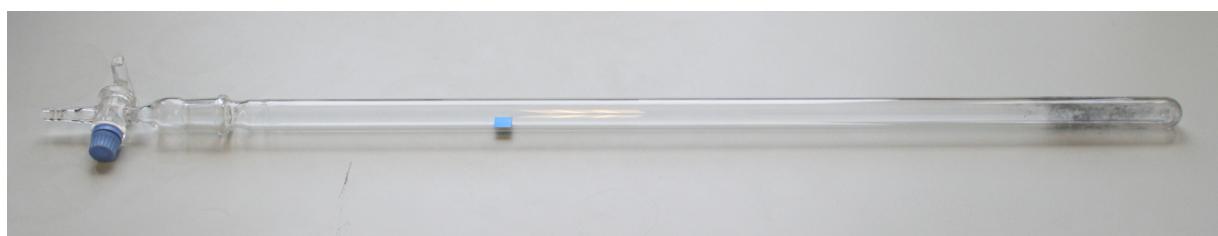
Der verwendete Probenhalter besaß eine runde Öffnung mit einem Durchmesser von 5 mm. Mittels einer Feder wurde der Film hinter dieser Öffnung befestigt, wobei er von einem Plättchen aus Molybdän unterstützt wurde.

Zur Präparation eines frischen Ni(111)-Films wurde dieser zunächst durch zehnminütiges *Sputtern* gereinigt und anschließend für 1 h auf 900 °C geheizt. Weitere Reinigungszyklen bestanden jeweils aus 5 min *Sputtern*, gefolgt von einem Heizen für 2 min auf 700 °C. Daraufhin wurde die Probe auf Messtemperatur gebracht.

## 2.5 Mond-Verfahren

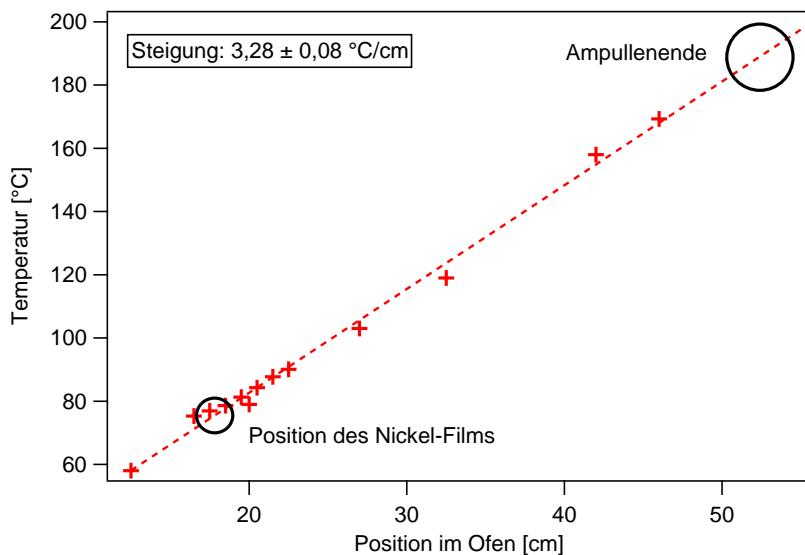
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, um den Nickel-Film unterhalb des Graphens mittels einer reinen Gasphasenreaktion zu entfernen. Diese basiert auf dem Mond-Prozess (s. Kapitel 6.3) und lief bei ca. 1 bar CO und in der Gegenwart eines Sulfids als Katalysator in einem Zwei-Zonen-Ofen ab. In diesem Kapitel werden die dafür aufgebaute Apparatur und die optimierten Prozessbedingungen beschrieben.

Als Reaktionsgefäß für den Transport wurden Duranglas-Ampullen mit einer Länge von 400 bzw. 600 mm, einem Außendurchmesser von 20 mm und einer Wandstärke von ca. 2 mm verwendet (Abb. 2.4). Auf der einen Seite waren die Ampullen abgeschmolzen, während sich am anderen Ende ein Kern-Kegelschliff der Nenngröße NS 19/26 befand, über den die Ampulle mit einem Glashahn verschlossen werden konnte. Eine Wiederverwendung der Ampullen war so möglich. Zur Reinigung wurden die Ampullen mit halbverdünnter  $\text{HNO}_3$ -Lösung gespült, um den Nickelspiegel aus dem vorangegangenen Experiment zu entfernen. Anschließend wurden die Ampullen mehrmals mit entionisiertem Wasser und mit Aceton gewaschen.



**Abbildung 2.4:** Fotografie einer für das Mond-Verfahren verwendeten Glas-Ampulle. In der Mitte liegt die Probe, am rechten Ende ist der Metallspiegel von abgeschiedenem Nickel zu sehen.

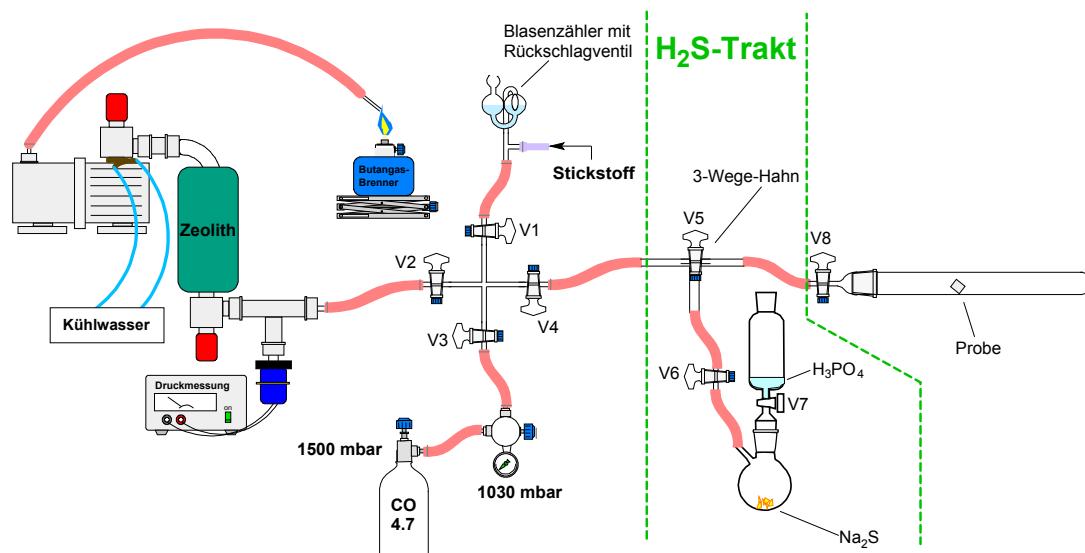
Mit Hilfe eines Zwei-Zonen-Röhrenofens wurde ein Temperaturgradient realisiert. Die Zentren der beiden Heizzonen lagen ca. 15 cm voneinander entfernt. Eine Überprüfung der Temperaturen erfolgte durch ein Typ K-Thermoelement. Abb. 2.5 zeigt das gemessene Temperaturprofil innerhalb des Ofens. Die Temperatur stieg dabei linear mit ca.  $3,3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$  an. Die Ampulle wurde so in den Ofen gelegt, dass das abgeschmolzene Ende im Bereich der hohen Temperatur ( $180 - 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) lag. Die Platzierung der Probe in der Ampulle erfolgte so, dass sie eine Temperatur von  $75 - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  besaß. Der mit dem Glashahn verschlossene Schliff befand sich außerhalb des Ofens und blieb daher auf Raumtemperatur.



**Abbildung 2.5:** Gemessenes Temperaturprofil des Zwei-Zonen-Röhrenofens. Die Temperatur stieg im Ofen linear an, die Steigung betrug  $3,3 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ .

Zur Befüllung der Ampullen wurde eine neue Apparatur aufgebaut. In Abb. 2.6 ist eine Skizze des Aufbaus gezeigt und in Abb. 2.7 ein Foto der Apparatur. Um die Ampulle mit CO zu füllen, sie zu evakuieren und mit Stickstoff zu spülen, wurde ein Glaskreuz eingesetzt, welches sich in der Mitte der Apparatur befand. Die Ampulle war über V4 an das Glaskreuz angeschlossen. Über das Ventil V2 konnte die Apparatur evakuiert werden. Als Pumpe wurde eine Drehschieberpumpe der Firma Edwards verwendet. Die Abluft wurde aufgrund der Giftigkeit von CO aus Sicherheitsgründen in einer Bunsenbrennerflamme verbrannt. Zwischen der Pumpe und der Apparatur befand sich eine Zeolithfalle, um die Diffusion von Pumpenöl in die Apparatur zu verhindern. Auf beiden Seiten des Zeolith-Topfs befanden sich Eckventile, damit die Zeolithfalle während einer Belüftung der Apparatur unter statischem Vakuum gehalten werden konnte. Zwischen dem Glaskreuz und dem Eckventil wurde der Druck mit einem Pirani-Messrohr gemessen, wobei ein Druck von  $< 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  erreicht wurde. Zum Spülen wurde die Stickstoff-Hausleitung verwendet, welche über das Ventil V1 an das Glaskreuz angeschlossen war. Um einen zu hohen Druck in der Apparatur zu verhindern, war in die Stickstoffleitung ein T-Stück eingebaut, an dem ein mit Paraffinöl gefüllter Blasenzähler mit Rückschlagventil angeschlossen war. So war die Stickstoffleitung

durch Öffnen von V1 und V2 evakuierbar<sup>††</sup>, bei einem Überdruck konnte jedoch der Stickstoff über den Blasenzähler entweichen. Über den letzten Zugang am Glaskreuz (V3) wurde das Kohlenstoffmonoxid zur Verfügung gestellt, welches aus einer Minican (MESSER, 1 L, 12 bar, Reinheit: 99,997 Vol.%) entnommen wurde. Das Entnahmeverteil besaß einen eingebauten Druckminderer mit einem fest eingestellten Überdruck, so dass am Ausgang der Flasche ein Druck von 1500 mbar vorlag. Durch einen zusätzlichen, regelbaren Leitungsdruckminderer wurde der CO-Druck auf einen leichten Überdruck von 30 mbar eingestellt. Aus Sicherheitsgründen wurde über einen CO-Sensor die Konzentration von CO am Arbeitsplatz überwacht. Zusätzlich konnte über den Dreiwegehahn V5 der H<sub>2</sub>S-Trakt dazugeschaltet werden. Durch die Verwendung beider Gastrakte ließen sich auf diese Weise CO/H<sub>2</sub>S-Gemische herstellen.



**Abbildung 2.6:** Skizze der verwendeten Apparatur, um die Ampullen mit CO bzw. CO/H<sub>2</sub>S-Gemischen zu befüllen (Abbildung von Leo Diehl und Daniel Keefer).

Als Sulfid-Katalysatoren wurde entweder festes Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O<sup>‡‡</sup> oder gasförmiges H<sub>2</sub>S verwendet, bei letzterem in einem Teil der Experimente unter zusätzlicher Zugabe von Wasser. Im Folgenden werden die Vorschriften für die drei Ansätze beschrieben. Dabei wurden die graphenbedeckten Filmproben nach der Präparation ohne weitere Nachbehandlung eingesetzt. Die zum Vergleich eingesetzten Filmproben ohne Graphen wurden zur Entfernung des Oberflächenoxids in der XPS-Kammer für 15 min mit Ar<sup>+</sup>-Ionen *gesputtert* (Energie: 1 keV; Probenstrom: 8 - 9 μA).

<sup>††</sup> Das Paraffinöl und das Rückschlagventil verhindern das Eindringen von Luft in die Apparatur.

<sup>‡‡</sup> SIGMA-ALDRICH, Natriumsulfid-Hydrat, enthält bis zu 40% Wasser, Anteil Chlorid ≤100 mg/kg

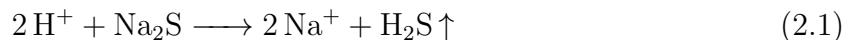


**Abbildung 2.7:** Fotografie der aufgebauten Apparatur. Der in Abb. 2.6 enthaltene H<sub>2</sub>S-Trakt ist hier noch nicht enthalten.

**Na<sub>2</sub>S** Zunächst wurde die Glasampulle ausgeheizt. Hierfür wurde sie über das Öffnen von V2, V4 und V8 evakuiert und für mehrere Minuten mit dem Heißluftföhn erwärmt, um Wasserreste zu entfernen. Anschließend wurde durch Schließen von V2 und Öffnen von V1 die Ampulle mit N<sub>2</sub> als Spülgas gefüllt. Diese Schritte wurden insgesamt dreimal wiederholt. Die mit N<sub>2</sub> gefüllte Glasampulle wurde nun von der Apparatur getrennt und mit Na<sub>2</sub>S befüllt. Dazu wurden 20 mg Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O gemörsert und am Ende der Ampulle platziert. Dabei wurde darauf geachtet, dass der vordere Teil der Ampulle sauber blieb. Der direkte Kontakt des Nickel-Films mit dem Na<sub>2</sub>S wurde zu der Bildung von unreaktiven Nickelsulfid-Spezies auf der Probe führen (s. Kapitel A.5). Als nächstes wurde die frisch gereinigte Probe mit so kurzem Luft-Kontakt wie möglich in die Ampulle gelegt, diese wieder an die Apparatur angeschlossen, evakuiert und dreimal mit N<sub>2</sub> gespült. Über V3 wurden die Ampulle und das Glaskreuz anschließend mit CO gespült. Danach wurde die Ampulle mit CO gefüllt. Nach Schließen von V8 wurde die Apparatur mehrmals mit N<sub>2</sub> gespült, um Reste von CO zu entfernen. Zum Abschluss wurde die Ampulle von der Apparatur getrennt und in den Zwei-Zonen-Ofen gelegt.

**H<sub>2</sub>S (Wasserfrei)** Die Schritte waren fast identisch zu oben genannter Vorschrift. Der einziger Unterschied lagt beim Befüllen der Apparatur. Satt festem Na<sub>2</sub>S und CO wurde ein CO/H<sub>2</sub>S-Gemisch verwendet, welches im H<sub>2</sub>S-Trakt (vgl. Abb. 2.6) hergestellt wurde. Dazu wurde der Schlenkkolben analog der Ampulle (s.o.) ausgeheizt. Nach Zugabe von 2 - 3 mg Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O (nicht gemörsert) wurde der Schlenkkolben dreimal mit N<sub>2</sub> und einmal mit CO gespült. Anschließend wurden der H<sub>2</sub>S-Trakt und die Ampulle evakuiert.

Nach Schließen von V8 erfolgte die Befüllung des H<sub>2</sub>S-Trakts mit CO. Nach dem Schließen von V6 wurde über V7 die in einem Troptrichter vorgelegte, konzentrierte Phosphorsäure<sup>§§</sup> in den Schlenkkolben getropft. Es kam zur Bildung von H<sub>2</sub>S:



Währenddessen wurde bei offenem V4 die Ampulle weiter evakuiert. Nach Schließen von V4 und Öffnen von V8 wurde über die Gasexpansion die evakuierte Ampulle mit dem CO/H<sub>2</sub>S-Gemisch befüllt. Je nach Ansatz wurde V8 direkt danach geschlossen und die Reaktion im Unterdruck durchgeführt<sup>¶¶</sup>, oder es wurde mit V5 der H<sub>2</sub>S-Trakt wieder abgetrennt und anschließend bei geschlossenem V2 und offenen V3 und V4 die Ampulle mit CO auf einen Überdruck von 30 mbar aufgefüllt. War der CO-Überdruck erreicht, wurde sofort V3 geschlossen, um eine Diffusion von H<sub>2</sub>S in die CO-Minican zu verhindern. Nach Schließen von V8 wurde das System inklusive des H<sub>2</sub>S-Trakts evakuiert und mehrmals mit Stickstoff gespült. Zum Schluss wurde die befüllte Ampulle von der Apparatur entfernt und in den Zwei-Zonen-Ofen gelegt.

Der H<sub>2</sub>S-Partialdruck  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  in der Ampulle wurde anhand der eingewogenen Menge an Natriumsulfid  $m$  sowie durch die Größe des Schlenkkolbens eingestellt und unter der Annahme der idealen Gasgleichung wie folgt berechnet:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V_{\text{ges}}} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $T$  die Temperatur (298 K). Für die molare Masse  $M$  des Sulfids wurde entsprechend einer Elementaranalyse (s. Kapitel 6.3.1.5) das Tri-Hydrat angenommen ( $M = 132,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ). Das Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  ergab sich aus der Summe der Volumina des Schlenk-Kolbens, der Ampulle und der dazwischenliegenden Leitung. Um die H<sub>2</sub>S-Menge über einen größeren Bereich einstellen zu können, wurden zwei verschiedene Schlenk-Kolben verwendet. Die gemessenen Volumina sind in Tabelle 2.3 zusammengestellt.

Typische Einwaagen von 2 - 3 mg Na<sub>2</sub>S ×  $n$  H<sub>2</sub>O entsprachen bei der Verwendung von Kolben **A** einem Partialdruck  $p_{\text{H}_2\text{S}}$  von 1,0 - 1,6 mbar.

**H<sub>2</sub>S + Wasser** Eine weitere durchgeführte Variante war die zusätzliche Zugabe von Wasser in die Ampulle, wodurch die Reproduzierbarkeit der Reaktion erhöht wurde (s. Kapitel 6.3.1.5). Das Vorgehen ähnelte dabei der wasserfreien Befüllung mit H<sub>2</sub>S mit dem Unterschied, dass vor der Positionierung des Nickel-Films wenige Tropfen entionisiertes Wasser am Ende der Ampulle vorgelegt wurden. Beim Spülen der Ampulle wurde anschließend darauf geachtet, dass durch zwischenzeitliches Evakuieren der Ampulle der Wassertropfen

<sup>§§</sup> Es wurde konzentrierte Phosphorsäure verwendet, da sie im Gegensatz zu beispielsweise Salzsäure keine gasförmigen Komponenten enthält und verglichen mit anderen Mineralsäuren keine ausgeprägte Oxidationskraft besitzt.<sup>[141]</sup>

<sup>¶¶</sup> Für Kolben **A**: gemessen:  $p = 544$  mbar; berechnet nach Tab. 2.3:  $p = 517$  mbar

**Tabelle 2.3:** Volumina der einzelnen Komponenten der Apparatur, mit der das H<sub>2</sub>S/CO-Gemisch hergestellt und in die Ampulle geleitet wurde (vgl. Abb. 2.6). Neben dem Volumen der Ampulle ist das Volumen des Kolbens für die H<sub>2</sub>S-Herstellung und das Volumen des Leitungsstücks zwischen dem Kolben und der Ampulle angegeben. Für die Versuche wurden zwei Kolben unterschiedlicher Größe verwendet. Zusätzlich wurde das Gesamtvolumen  $V_{\text{ges}}$  berechnet, welches in Gleichung 2.2 eingeht.

Bereich	Kolben A	Kolben B
Ampulle	135 mL	
Leitung	39 mL	
Kolben	186 mL	750 mL
Gesamt $V_{\text{ges}}$	360 mL	924 mL

nicht entfernt wurde, da Wasser bei 25 °C bereits einen signifikanten Dampfdruck von 32 mbar<sup>[151]</sup> besitzt. Dazu wurde das Evakuieren der Ampullen nur kurz durchgeführt, so dass aus kinetischen Gründen keine vollständige Entfernung des Wassertropfens eintrat.

Eine erfolgreiche Transportreaktion und damit eine Entfernung des Nickels ließ sich an einem Metall-Spiegel am Ende der Ampulle (Abb. 2.4) und an einer Blaufärbung des Films erkennen. Der Grund für die Blaufärbung ist ein Interferenzeffekt an der ca. 150 nm dicken YSZ-Schicht. Typischerweise erfolgte die Reaktion in weniger als 24 Stunden. Bei Nickelfilmen, die mit Graphen bedeckt waren, lag die Reaktionsdauer zum Abtransport des Nickels in der gleichen Größenordnung wie bei den graphenfreien Filmen.

Die Gaszusammensetzung in der Ampulle wurde massenspektrometrisch bestimmt. Dazu wurde ein Anschluss für die Ampullen an eine weitere, hier nicht im Detail beschriebene UHV-Kammer gebaut, welche ein PFEIFFER QMA200 Quadrupol-Massenspektrometer enthielt. Der Basisdruck dieser Kammer lag bei  $\leq 1,3 \times 10^{-10}$  mbar. Über einen Schlauch wurde die Ampulle mit einem *Leak*-Ventil verbunden. Diese Verbindung konnte zusätzlich über eine Drehschieberpumpe von EDWARDS über eine vorgeschaltete Zeolithfalle bis zu einem Druck von  $< 2,0 \times 10^{-2}$  mbar evakuiert werden. Die Druckmessung erfolgte mittels eines Baratrons. Für die Messung der Zusammensetzung der Gasphase in der Ampulle wurde die Ampulle angeschlossen, das Verbindungsstück evakuiert und anschließend das Ventil zur Pumpe geschlossen. Danach wurde das Ventil an der Ampulle geöffnet und über das *Leak*-Ventil ein Druck von  $1,3 \times 10^{-6}$  mbar in die Kammer eingelassen. Die Messung erfolgte als Vollspektrum im Bereich von  $m/z = 0 - 200$ . Zur Untergrundkorrektur wurde unmittelbar vor dem Einlass des Gases ein Hintergrundspektrum vom Restgas in der UHV-Kammer aufgenommen und dieses Hintergrundspektrum von der eigentlichen Messung abgezogen.

Mit diesem Aufbau wurden Anteile im Bereich von wenigen ppm (*parts per million*) im Reaktionsgas nachgewiesen.

## 2.6 Weitere Analytik

**Rasterelektronenmikroskopie** Mittels der Rasterelektronenmikroskopie (SEM, *scanning electron microscopy*) wurde die Topographie der Filmproben auf einer Mikrometerskala zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Syntheseroute bestimmt. Die SEM-Messungen wurden an einem JEOL JSM-6500F SEM durchgeführt. Als Elektronenquelle diente eine Feldemissionsquelle. Verwendet wurden Elektronenenergien von 4 und 5 keV. Um eine Aufladung der Proben zu verhindern, die durch die YSZ-Zwischenschicht elektrisch isoliert waren, wurden sie mit zwei Tantal-Laschen auf ein Tantal-Blech als Unterlage befestigt. Auf diese Weise war ein leitender Kontakt zum Metallfilm bzw. zur Graphenschicht hergestellt. Für die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) zur Elementaranalyse wurden Einstrahlenergien von 15 und 20 keV verwendet. Der EDX-Analysator war von OXFORD INSTRUMENTS.

**Raman-Spektroskopie** Die Raman-Spektroskopie wurde eingesetzt, um die Qualität des Graphens nach dem Ablösen vom Metall zu bestimmen. Dazu wurde ein HORIBA Jobin Yvon HR800 UV-Spektrometer verwendet. Als Laser diente ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Der Belichtungsspot besaß dabei einen Durchmesser von ca. 1,7  $\mu\text{m}$ . Alternativ wurde ein HORIBA T64000-Spektrometer eingesetzt, welches mit einem Ar<sup>+</sup>-Ionen-Laser ausgerüstet war und Laserwellenlängen von 488 nm und 514 nm lieferte.

**Rasterkraftmikroskopie** Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) wurde zur Unterstützung der SEM-Messungen zur Bestimmung der Topographie der Filmproben eingesetzt, wobei hiermit Höhenunterschiede quantitativ bestimmt wurden. Zudem wurde es eingesetzt, um über den Phasenkontrast unterschiedliche Materialien zu unterscheiden. Die Messungen wurden an einem NANOINK Nscriptor DPN-System im *Tapping*-Modus durchgeführt.

# 3 Analysemethoden

## 3.1 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) ist eine Methode zur Untersuchung der atomaren Zusammensetzung von Oberflächen. Sie wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um das Auflösen der Metallfilme zu untersuchen. Grundlage für XPS ist der photoelektrische Effekt.<sup>[148]</sup> Ein Energiediagramm ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt.

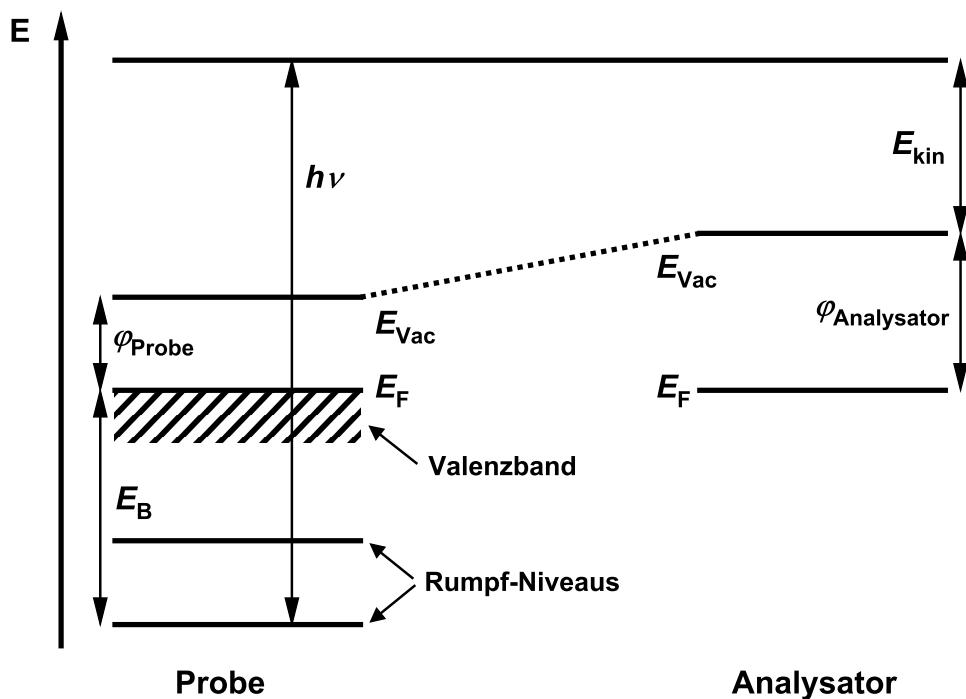


Abbildung 3.1: Energiediagramm für XPS. Auf der linken Seite sind die Energieniveaus der Probe gezeichnet, auf der rechten Seite die des Analysators.

Die zu untersuchende Probe (Abb. 3.1 links) wird mit Röntgenstrahlung der Energie  $h\nu$  bestrahlt, wodurch Elektronen aus Rumpfniveaus und dem Valenzband emittiert werden.<sup>[148]</sup> Um ein Elektron herauszulösen, müssen mindestens dessen Bindungsenergie  $E_B$  und die Austrittsarbeit  $\varphi_{\text{Probe}}$  überwunden werden. Die Bindungsenergie wird dabei auf die Fermi-Energie  $E_F$  bezogen. Da der Analysator elektrisch mit der Probe verbunden ist, liegt das Fermi-Niveau des Analysators auf einer definierten Energie relativ zum Fermi-Niveau

der Probe. Abb. 3.1 zeigt eine Situation ohne angelegte Spannung zwischen Analysator und Probe, so dass die Fermi-Niveaus auf gleicher Höhe sind. Durch den Unterschied der Austrittsarbeiten von Probe und Analysator entsteht dennoch ein Potentialunterschied zwischen den Vakuumenergien  $E_{\text{Vac}}$  vor den Oberflächen von Probe und Analysator. Da die Messung der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  des herausgelösten Elektrons relativ zur Vakuumenergie des Analysators erfolgt, geht die Austrittsarbeit  $\varphi_{\text{Analysator}}$  in die Bestimmung der gesuchten Bindungsenergie  $E_B$  ein:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B - \varphi_{\text{Analysator}} \quad (3.1)$$

In der hier verwendeten Apparatur wurde die kinetische Energie der emittierten Elektronen mit Hilfe eines Halbkugelanalysators gemessen, welcher mit einer konstanten Passenergie betrieben wurde. Die Energieauftrennung erfolgte dabei über eine variable Abbremsspannung zwischen der Probe und dem Eingang des Analysators, die die Fermi-Niveaus gegeneinander verschiebt.<sup>[148]</sup> Zum Nachweis der Elektronen wurde ein Kanalelektronenvervielfacher verwendet.

Der Grund für die Oberflächensensitivität von XPS liegt in den emittierten Photoelektronen, die mit  $\leq 1487$  eV (vgl. Gl. 3.1 für Al K $\alpha$ ) relativ kleine kinetische Energien besitzen. Dadurch haben die Elektronen im Festkörper nur eine sehr geringe inelastische mittlere freie Weglänge  $\lambda$  im Bereich von 1 - 10 Monolagen.<sup>[152]</sup> Somit können nur die Photoelektronen, die aus den obersten Atomlagen der Probe ausgelöst werden, die Probe verlassen.

Die mit XPS erhaltene Bindungsenergie ist abhängig vom jeweiligen Element und dem Orbital, aus dem das Elektron herausgelöst wurde. Durch einen Vergleich mit Literaturwerten können so die an der Probenoberfläche vorhandenen Elemente identifiziert werden.<sup>[147]</sup> Des Weiteren hängt die Bindungsenergie auch von der Oxidationsstufe bzw. der chemischen Umgebung des jeweiligen Elements ab.<sup>[153]</sup> Diese Veränderung der Bindungsenergie wird chemische Verschiebung genannt. Wird das Atom als Hohlkugel angenommen, an dessen Oberfläche eine Ladung  $q_i$  sitzt, ist das Potential innerhalb der Kugel an allen Punkten gleich  $q_i/r_v$ , wobei  $r_v$  der mittlere Abstand der Valenzelektronen zum Kern ist. Eine Änderung der Ladung  $\Delta q_i$  in den Valenzzuständen führt zu einer Ladungsänderung  $\Delta q_i/r_v$  innerhalb der Kugel. So ist die Bindungsenergie von allen Rumpf-Niveaus in gleicher Weise von einer Ladungsänderung und damit einer chemischen Verschiebung betroffen.<sup>[153]</sup>

Alle XPS-Signale, die nicht von einem s-Orbital verursacht werden, sind aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zu Dubletts aufgespalten.<sup>[153]</sup> Der Gesamtdrehimpuls  $j$  ergibt sich aus dem Bahndrehimpuls  $l$  und dem Spin  $s$ :

$$j = |l \pm s| \quad (3.2)$$

Das Intensitäts-Verhältnis der beiden Dublett-Komponenten entspricht dessen Multiplizitäten, die durch  $2j + 1$  gegeben sind.

Die gemessenen Signale wurden nach Abzug eines linearen Untergrunds mit einer Doniach-Šunjić-Funktion angepasst, welche mit einer Gauß-Funktion gefaltet war:<sup>[154]</sup>

$$I(E) = \int_{-4\sigma}^{+4\sigma} f(E - E_B - x) e^{-4 \ln(2) \left(\frac{x}{\Gamma_G}\right)^2} dx \quad (3.3)$$

$\Gamma_G$  ist die Halbwertsbreite (FWHM; *Full Width at Half Maximum*) und  $\sigma$  die Standardabweichung der Gauß-Funktion.  $E$  ist die Energie,  $E_B$  die Energie-Position des Signals und  $f(E)$  die Doniach-Šunjić-Funktion. Letztere ist wie folgt definiert:<sup>[154,155]</sup>

$$f(E) = \frac{\gamma (1 - \alpha) \cos \left[ \frac{\pi \alpha}{2} + (1 - \alpha) \arctan \left( 2 \frac{E}{\Gamma_L} \right) \right]}{(E^2 + 4\Gamma_L^2)^{\left(\frac{1-\alpha}{2}\right)}} \quad (3.4)$$

Die Doniach-Šunjić-Funktion ist eine asymmetrische Lorentz-Funktion, wobei  $\Gamma_L$  die FWHM des Lorentz-Anteils ist,  $\alpha$  die Asymmetrie und  $\gamma(x)$  die Gamma-Funktion\*. Für  $\alpha = 0$  geht die Doniach-Šunjić-Funktion in eine Lorentz-Funktion über und aus Gleichung 3.3 wird die Voigt-Funktion. Der Lorentz-Anteil beschreibt die natürliche Linienbreite des Photoelektronensignals, welche von der Lebensdauer des Elektronenlochs abhängig ist. Bei Metallen führt die Anregung niederenergetischer Elektronen-Loch-Paare zu einer Asymmetrie des Signals in Richtung hoher Bindungsenergien.<sup>[154]</sup> Der Gauß-Anteil beschreibt eine Linienverbreiterung durch Phononen und die Auflösung des Messgerätes.<sup>[154]</sup>

Die Quantifizierung der XPS-Messungen erfolgte über die Intensitäten  $I$  der gemessenen Signale. Diese sind abhängig vom Ionisations-Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  des jeweiligen Niveaus, der Transmission  $T$  des Analysators sowie der Anzahl an Atomen  $N$  im Messbereich:

$$I \propto \sigma \cdot T \cdot N \quad (3.5)$$

Die Transmission des Analysators wurde experimentell wie folgt bestimmt:

$$T \propto (E_{\text{kin}}/\text{eV})^{-0,636} \quad (3.6)$$

Für eine homogene Probe ist  $N$  proportional zu  $\lambda$  des jeweiligen Übergangs und zum Anteil  $x$  dieses Elements in der Probe:

$$N \propto \lambda \cdot x \quad (3.7)$$

---

\*  $\gamma(x) = \int_0^\infty t^{x-1} e^{-t} dt$

Für das Verhältnis zweier Elemente zueinander ergibt sich dabei folgende Beziehung, welche zur Bestimmung der Zusammensetzung von Volumenstrukturen verwendet wurde:

$$x_1 : x_2 = \frac{I_1}{\sigma_1 \lambda_1 T_1} : \frac{I_2}{\sigma_2 \lambda_2 T_2} \quad (3.8)$$

Nach der Entfernung des Nickel-Films durch das Mond-Verfahren blieben dreidimensionale Partikel aus Nickelsulfid zurück (s. Kapitel 6.3.1.1). Unter der Annahme, dass diese Partikel groß ( $\varnothing \gg \lambda$ ) sind, lässt sich mit XPS der Flächenanteil ermitteln, der mit diesen Partikeln bedeckt ist. Die Anzahl an Atomen einer Sorte  $N$  ist dabei von der mittels XPS sichtbaren Fläche  $A$  der jeweiligen Verbindung abhängig:

$$N = N_A n = N_A \frac{m}{M} = N_A \frac{\varrho V}{M} = N_A \frac{\varrho A \lambda}{M} \quad (3.9)$$

Hierbei ist  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $n$  die Stoffmenge,  $m$  die Masse,  $M$  die molare Masse und  $\varrho$  die Dichte. Über ein Verhältnis der Flächen kann so die Bedeckung der Partikel (P) auf dem Substrat (S) bestimmt werden:

$$\frac{A_P}{A_P + A_S} = \frac{\frac{I_P M_P}{\sigma_P \varrho_P \lambda_P T_P}}{\frac{I_P M_P}{\sigma_P \varrho_P \lambda_P T_P} + \frac{I_S M_S}{\sigma_S \varrho_S \lambda_S T_S}} \quad (3.10)$$

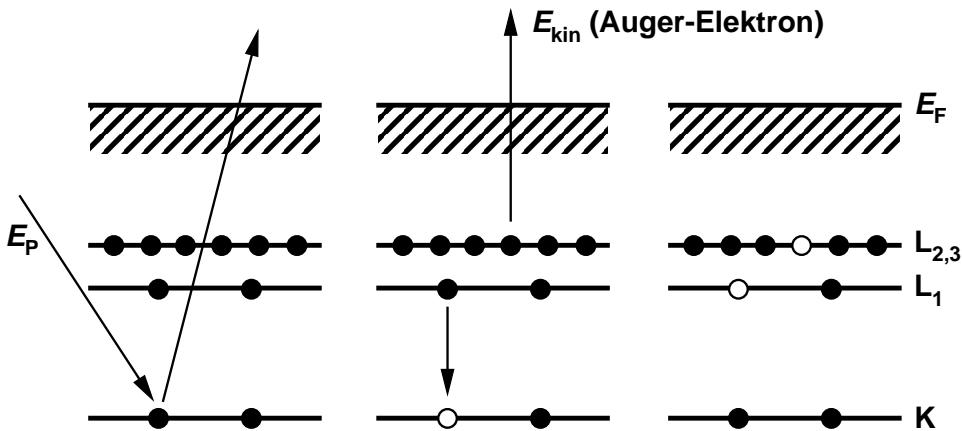
Die für die Quantifizierung benötigten Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  der in der vorliegenden Arbeit aufgetretenen Elemente sind in Ref.<sup>[156]</sup> tabelliert. Die ebenfalls benötigten mittleren freien Weglängen von Elektronen im Festkörper  $\lambda$  sind im Anhang A.1 gelistet.

Erfolgte die XPS-Messung an Filmen, bei denen das Metall entfernt worden war und die isolierende YSZ-Schicht sichtbar war, kam es zu einer Aufladung der Proben. Die daraus resultierende Verschiebung der Signale wurde korrigiert, indem als Referenz das Zr 3d<sub>5/2</sub>-Signal von YSZ mit 4 - 24 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Bindungsenergie von 182,2 eV<sup>[157]</sup> verwendet wurde.

## 3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ist eine oberflächensensitive und elementspezifische Methode. Mit dieser Methode wurde die Oberflächenzusammensetzung der Metallfilme vor und nach dem Graphenwachstum bestimmt. Die AES beruht auf dem Auger-Effekt,<sup>[148]</sup> welcher in Abb. 3.2 gezeigt ist.

Dabei wird die Probe mit Elektronen (in dieser Arbeit mit einer Energie von  $E_P = 3$  keV) beschossen, was zu einer Ionisierung eines kernnahen Niveaus führt. Dieses Elektronenloch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die so freiwerdende Energie kann entweder als Röntgenstrahlung abgegeben werden (Röntgenfluoreszenz), oder sie wird strahlungsfrei auf ein drittes Elektron übertragen, das bei ausreichender Energie das Atom



**Abbildung 3.2:** Energiediagramm der Auger-Elektronen-Spektroskopie am Beispiel eines  $KL_1L_{2,3}$ -Übergangs. Die gefüllten Kreise symbolisieren Elektronen, die leeren Kreise Elektronenlöcher. Der erste Schritt ist die Ionisierung (links), gefolgt von der Auffüllung des Lochs und der Emission des Auger-Elektrons mit der Energie  $E_{kin}$  (Mitte). Der Endzustand ist ein zweifach ionisiertes Atom (rechts).

als sogenanntes Auger-Elektron verlassen kann. Die Nomenklatur der Übergänge erfolgt nach dem Schema ABC, wobei A das Niveau ist, das ionisiert wurde, B das Niveau, aus dem das Elektron nachgerückt ist und C das Niveau, aus dem das Auger-Elektron stammt. Die kinetische Energie des Auger-Elektrons hängt dabei nur von den Bindungsenergien der beteiligten Niveaus ab und ist für jedes Element spezifisch. Für das in Abb. 3.2 gezeigte Beispiel eines  $KL_1L_{2,3}$ -Übergangs ergibt sich:

$$E_{kin} = E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad (3.11)$$

Die Bindungsenergie  $E_{L_{2,3}}$  ist dabei durch das Elektronenloch im Niveau  $L_1$  verändert, was durch die Verwendung von  $E_{L_{2,3}}^*$  gekennzeichnet ist. Da die Auger-Signale eine geringe Intensität und zudem einen hohen Untergrund besitzen, wurde nicht direkt deren Intensität  $I$  gemessen, sondern mittels *Lock-In*-Technik die Ableitung  $dI/dE$ .

Die Quantifizierung der AES-Signale zur Bestimmung der Bedeckung an Graphen oder von auftretenden Verunreinigungen erfolgte über einen Sensitivitätsfaktor  $S$ , der die Intensität des jeweiligen Übergangs bezüglich des Auger-Übergangs von Silber angibt.<sup>[150]</sup> Für die Adsorbatphasen mit geringer Bedeckung ( $\theta < 1$  ML) auf den einkristallinen Metallfilmen ergab sich die Bedeckung  $\theta$  in der Einheit ML wie folgt:

$$\theta = \frac{I_{Ad}}{I_{Sub}} \frac{S_{Sub}\lambda_{Sub}}{S_{Ad}d_{Sub}} \quad (3.12)$$

Dabei ist  $\lambda_{Sub}$  die inelastische mittlere freie Weglänge und  $d_{Sub}$  der Schichtabstand im Substrat. Eine Ausnahme bildete die Bestimmung der Kohlenstoff-Bedeckung auf Ruthenium-Filmen. Diese war nicht direkt möglich, da sich die Ruthenium- und Kohlenstoff-

Übergänge überlagern [Ru(M<sub>5</sub>N<sub>4,5</sub>N<sub>4,5</sub>): 273 eV; C(KLL): 272 eV<sup>[53]</sup>]. Die gängige Methode, die Kohlenstoffmenge dennoch zu bestimmen, ist die Analyse der Asymmetrie  $R$  dieses Signals,<sup>†</sup> wobei das Verhältnis von unterer zu oberer Peakhälfte gebildet wird.<sup>[53,158]</sup> Für eine saubere Ru(0001)-Fläche wurde hier eine Asymmetrie von 1,2 erhalten. Bei einer Bedeckung mit einer Monolage Graphen stieg sie auf ca. 2,0, was konsistent mit bekannten Literaturwerten ist.<sup>[53]</sup>

### 3.3 Raster-Tunnel-Mikroskopie

Mittels der Raster-Tunnel-Mikroskopie (STM, *scanning tunneling microscopy*) wurde die Topographie der Metallfilme bestimmt. Außerdem wurde das gewachsene Graphen mit atomarer Auflösung untersucht.

Zur Abbildung von Oberflächen mit atomarer Auflösung wird beim STM eine Metallspitze bis auf wenige Ångström an die zu untersuchende, leitfähige Probe angenähert.<sup>[159]</sup> Durch den quantenmechanischen Tunneleffekt treten Elektronen zwischen Spitze und Probe über, die beim Anlegen einer Spannung (typischerweise 10 mV bis 1 V) einen Nettostrom in der Größenordnung von nA ergeben. Der Strom  $I_t$  lässt sich für kleine Spannungen ( $eU_t \ll \phi_{\text{eff}}$ ) näherungsweise wie folgt beschreiben:<sup>[160–163]</sup>

$$I_t \propto U_t \cdot LDOS(E_F) \cdot e^{-2\kappa s} \quad \text{mit: } \kappa = \sqrt{\frac{2m_e \varphi_{\text{eff}}}{\hbar^2}} \quad (3.13)$$

Hierbei ist  $U_t$  die angelegte Tunnelspannung,  $LDOS(E_F)$  die lokale Zustandsdichte der Probe am Fermi-Niveau,  $s$  der Abstand zwischen Spitze und Probe,  $m_e$  die Elektronenruhemasse,  $\varphi_{\text{eff}} \approx \frac{1}{2}(\varphi_{\text{Spitze}} + \varphi_{\text{Probe}})$  die effektive Tunnelbarriere und  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum.<sup>‡</sup> Die hohe Auflösung dieser Methode resultiert aus der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms von  $s$ . Für typische Werte von  $\varphi_{\text{eff}} \approx 4$  eV ändert sich der Tunnelstrom um eine Größenordnung, wenn sich  $s$  um 1 Å verändert. Durch eine Bewegung der Spitze über die Probe kann so deren Topographie bestimmt werden. In der hier vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der *constant current*-Betriebsmodus des STMs verwendet. Hierbei wurde bei der Rasterbewegung der Spitze über die Oberfläche der Spitz-Probe-Abstand mit Hilfe eines Reglers so nachgeführt, dass der Tunnelstrom  $I_t$  konstant blieb. Aufgezeichnet wurde das Regelsignal, welches der Höhe der Spitze entspricht.

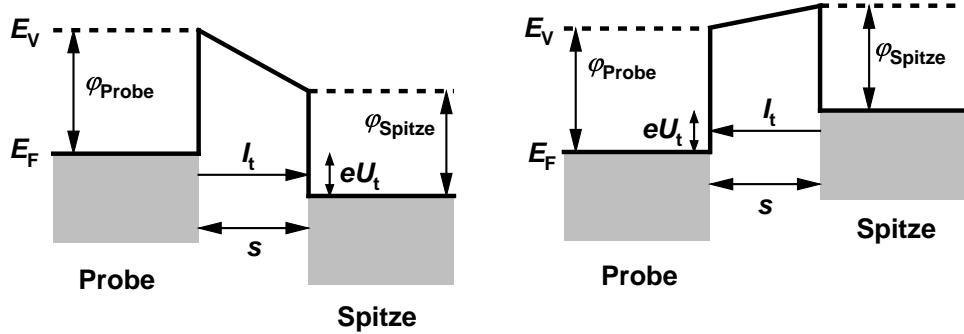
Da der Tunnelstrom nach Gl. 3.13 außer vom Abstand von der lokalen Zustandsdichte abhängt, spielen neben der Topographie auch elektronische Effekte eine Rolle. Ein STM-Bild ist daher immer eine Überlagerung dieser beiden Einflüsse. Zudem ist das Vorzeichen

---

<sup>†</sup> Während das Rutheniumsignal annähernd symmetrisch ist, weist das Signal von Kohlenstoff eine deutliche Asymmetrie auf.<sup>[53,158]</sup>

<sup>‡</sup> mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

der Tunnelspannung von Bedeutung. Bei negativer Spannung an der Probe tunneln die Elektronen von besetzten Zuständen der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze (Abb. 3.3 links, *filled state image*). Liegt dagegen an der Probe ein positives Potential relativ zur Spitze an, so wird von der Spitze in die Probe getunnelt (Abb. 3.3 rechts, *empty state image*).



**Abbildung 3.3:** Energiediagramm für das STM. Je nach Spannung können die Elektronen von den besetzten Zuständen (grau) der Probe in unbesetzte Zustände der Spitze tunneln (links, *filled state image*), oder anders herum (rechts, *empty state image*).

## 3.4 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die Untersuchung periodischer Oberflächenstrukturen kann durch die elastische Beugung von langsamen Elektronen erfolgen (LEED, *low energy electron diffraction*).<sup>[148]</sup> Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit vor allem dazu verwendet, um auf makroskopischer Skala die Ausrichtung des Graphens zu bestimmen. Diese Methode beruht darauf, dass sich Elektronen über den Welle-Teilchen-Dualismus eine de Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  zuordnen lässt:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_{\text{kin}}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_e e U}} \quad (3.14)$$

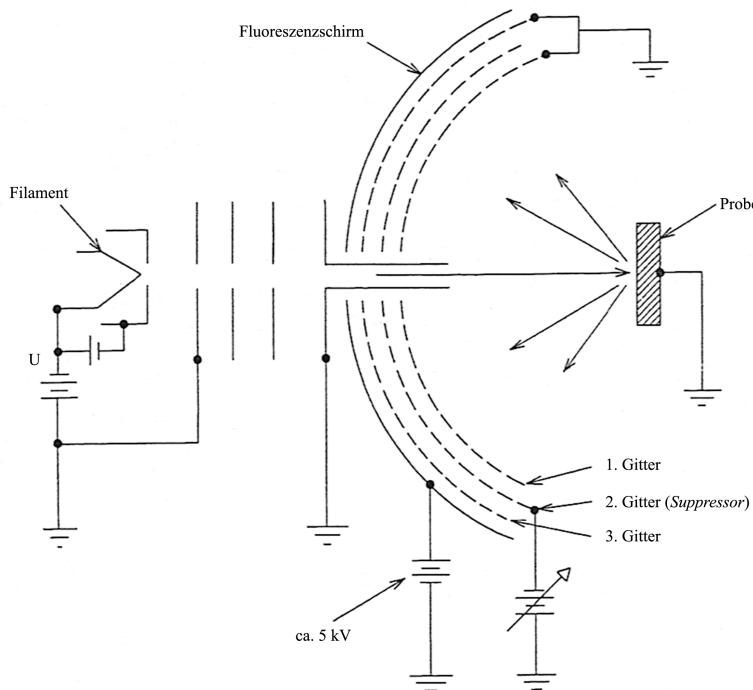
Dabei ist  $h$  das Planksche Wirkungsquantum,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $E_{\text{kin}}$  die kinetische Energie,  $e$  die Elementarladung und  $U$  die Beschleunigungsspannung. Bei einem senkrechten Einfall der Elektronen erfolgt die Beugung an einem zweidimensionalen Gitter nach folgender Bedingung:

$$n\lambda = d_{hk} \sin(\varphi) \quad (3.15)$$

Hierbei ist  $d_{hk}$  der Gitterabstand innerhalb der zweidimensionalen Gitternetzebenen,  $\varphi$  der Winkel der gebeugten Elektronen bezogen auf die Oberflächennormale und  $n$  eine ganze Zahl, die die Beugungsordnung angibt. Über den messbaren Winkel  $\varphi$  lässt sich direkt die Abmessung der Einheitszelle der kristallinen Oberflächenphase bestimmen. Damit

die de Broglie-Wellenlänge der Elektronen in der Größenordnung der Gitterkonstanten liegt, werden typischerweise Energien in einem Bereich von 20 bis 500 eV verwendet. In diesem Energiebereich liegt das Minimum der mittleren freien Weglänge von Elektronen in Festkörpern,<sup>[152]</sup> weshalb diese Methode oberflächensensitiv ist.

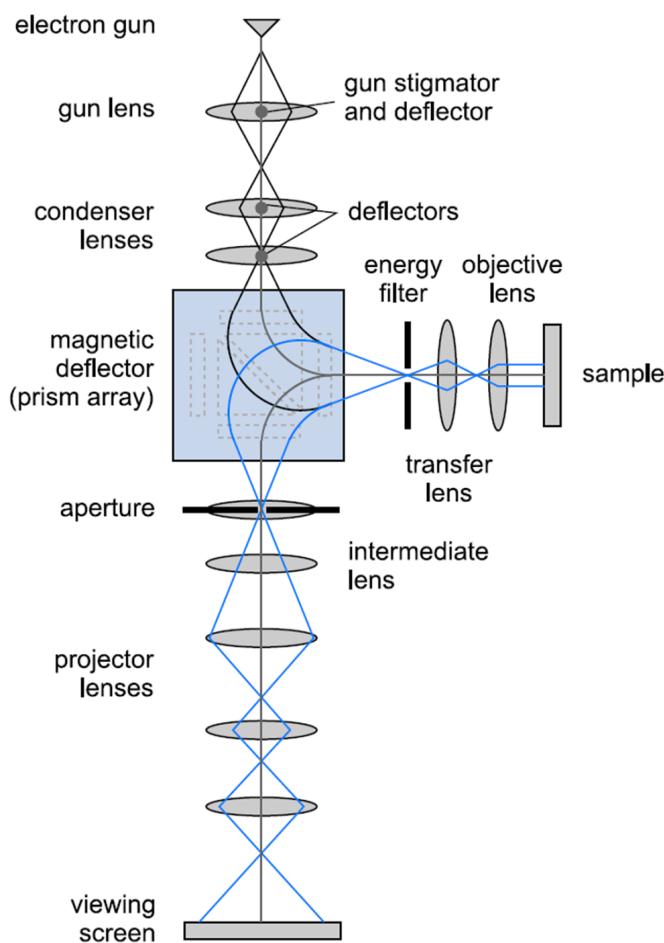
Der schematische Aufbau einer LEED-Apparatur ist in Abb. 3.4 gezeigt. Die Elektronen werden durch thermische Emission aus einem Filament erzeugt und mit bekannter Spannung  $U$  auf die Probe beschleunigt. Die an der Probe gebogenen Elektronen werden anschließend durch einen Fluoreszenzschild mit mehreren vorgeschalteten Gittern nachgewiesen. Das erste Gitter sorgt dafür, dass die Elektronen feldfrei fliegen können und es so zu keinen Verzerrungen des Beugungsbilds kommt. Über das zweite Gitter wird eine Gegenspannung angelegt, die wenige Volt kleiner ist als die Beschleunigungsspannung der Elektronen. Dadurch werden alle inelastisch gestreuten Elektronen herausgefiltert. Das dritte Gitter liegt auf Masse und verhindert ein Übergreifen des hohen Potentials des Fluoreszenzschildes auf das zweite Gitter. Zum Nachweis werden die Elektronen mit ca. 5 kV auf den Fluoreszenzschild beschleunigt und dadurch sichtbar gemacht.



**Abbildung 3.4:** Schematischer Aufbau einer typischen LEED-Apparatur. Bearbeitet aus Ref. [148].

## 3.5 Low Energy Electron Microscopy

Beim LEEM (*Low Energy Electron Microscopy*) werden von der Oberfläche reflektierte Elektronen zur Aufzeichnung von Realraumbildern genutzt. Dadurch lassen sich oberflächensensitiv Strukturen im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu ca. 50 Mikrometern untersuchen. Dadurch wurde das Graphen auf größerer Skala als im STM untersucht. Weiterhin erfolgte mit LEEM die *in situ*-Untersuchung des Graphenwachstums auf den einkristallinen Filmen. Der Aufbau eines LEEMs ist in Abb. 3.5 dargestellt.



**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau eines LEEMs.<sup>[164]</sup> Der Strahlengang ist für eine nicht aktive *intermediate lens* und damit für die Abbildung eines Realraumbildes gezeichnet. Für PEEM (vgl. Kapitel 3.6) wird die Probe nicht mit Elektronen, sondern mit UV-Licht bestrahlt, wobei die emittierten Photoelektronen mit derselben Optik aufgefangen werden.

Der Aufbau ähnelt dem eines TEM (Transmissionselektronenmikroskop). Allerdings können die Elektronen beim LEEM aufgrund ihrer niedrigen Energie die Probe nicht durchdringen, weshalb hier nur die zurückgestreuten Elektronen gemessen werden.<sup>[165]</sup> Die in der Elektronenquelle erzeugten Elektronen werden auf 15 keV beschleunigt und über einen magnetischen Deflektor um 90° so abgelenkt, dass sie senkrecht auf die Probe treffen. Zwischen der Objektiv-Linse und der Probe wird eine Gegenspannung von 15 kV abzüglich

der Messspannung angelegt, was zu einem Abbremsen der Elektronen auf typische LEED-Energien unmittelbar vor der Probe führt. Die an der Oberfläche reflektierten Elektronen werden wieder auf 15 keV beschleunigt und über den Deflektor erneut um  $90^\circ$  abgelenkt. Über die nachfolgenden Linsen kann gewählt werden, ob ein Realraum- oder ein Beugungsbild gemessen wird. Die Detektion der Elektronen erfolgt über eine Mikrokanalplatte, welche die Elektronen vervielfältigt, gefolgt von einem Fluoreszenzschirm und einer Kamera. Bei der Aufnahme von Realraumbildern ist der Kontrast im Wesentlichen von der  $I(V)$ -Kurve des (0,0)-Reflexes abhängig. In der Praxis lässt sich im LEEM eine Auflösung von wenigen Nanometern erreichen.

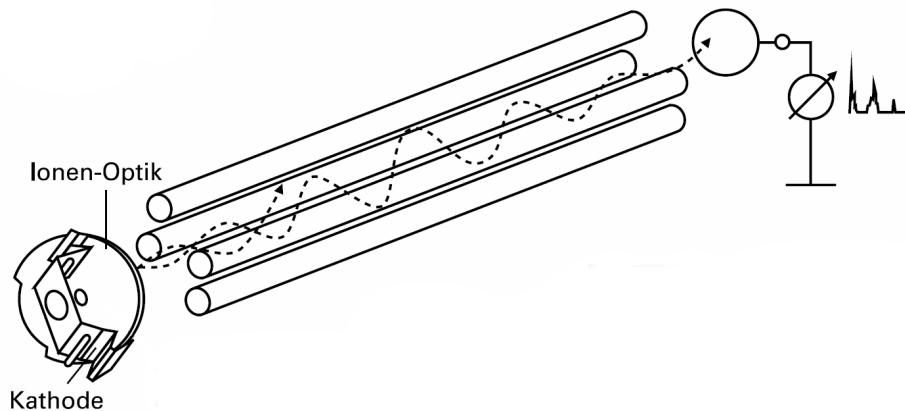
Wird das Mikroskop im Beugungsmodus betrieben, gibt es mehrere Vorteile gegenüber einem konventionellen LEED-System. So kann der (0,0)-Reflex direkt gemessen werden, und die Positionen der Reflexe ändern sich nicht mit der Energie. Zudem ist eine ortsaufgelöste Messung möglich, da der verwendete Elektronenstrahl einen kleineren Durchmesser als beim LEED besitzt. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen besaß der Elektronenstahl die Form einer Ellipse mit Durchmessern von ca.  $8 \mu\text{m}$  und  $13 \mu\text{m}$ . Zur Verbesserung der lateralen Auflösung konnte durch eine zusätzliche Blende der einfallende Elektronenstrahl verschmälert werden, so dass nur noch ein Bereich mit einem Durchmesser von  $0,74 \mu\text{m}$  gemessen wurde. Dies wird durch die Bezeichnung  $\mu$ -LEED gekennzeichnet. Dies wurde beispielsweise verwendet, um die Orientierung einzelner Körner in polykristallinem Graphen zu bestimmen, wenn die einzelnen Grapheninseln sehr nahe beieinander lagen.

## 3.6 Photoemissions-Elektronen-Mikroskopie

Die Photoemissions-Elektronen-Mikroskopie (PEEM, *Photoemission electron microscopy*) wurde wie LEEM zur *in situ*-Untersuchung des Graphenwachstums eingesetzt. Durch einen unterschiedlichen Kontrast in der Abbildung konnte so mittels PEEM besser zwischen rotiertem und ausgerichtetem Graphen unterschieden werden. Diese Methode beruht auf dem Photoeffekt (vgl. Kapitel 3.1) und verwendet dieselbe Elektronenoptik wie das LEEM (Abb. 3.5). Im Unterschied zum LEEM wird die Probe hier jedoch mit Licht anstatt mit Elektronen bestrahlt. Dies führt zur Emission von Photoelektronen, deren Detektion analog des LEEMs erfolgt. Bei der Bestrahlung der Probe mit UV-Licht, das hier durch eine Quecksilber-Dampf-Lampe erzeugt wurde, bestimmt die lokale Austrittsarbeit der Probe den Bild-Kontrast. Ist die Austrittsarbeit größer als die Energie der eingestrahlten Photonen werden keine Photoelektronen herausgelöst. Die wichtigsten Übergänge der verwendeten Hg-Lampe liegen laut Herstellerangaben (LOT) bei 4,2 eV, 3,9 eV, 3,4 eV, 3,1 eV, 2,8 eV, 2,3 eV und 2,2 eV. Der *field of view* dieser Methode liegt in derselben Größenordnung wie beim LEEM, wobei hier Bilder mit einer Größe von bis zu  $100 \mu\text{m}$  aufgenommen werden konnten. Über eine zusätzliche Blende ließ sich zudem ohne Unterbrechung zwischen PEEM und LEEM wechseln, weshalb sich beide Methoden gut ergänzten.

## 3.7 Massenspektrometrie

Mittels Massenspektrometrie lässt sich die Zusammensetzung einer Gasphase bestimmen. In dieser Arbeit wurde so die beim Mond-Verfahren vorliegende Gasphase untersucht. Dazu werden die Komponenten der Gasphase zunächst ionisiert und anschließend nach ihrer Masse aufgetrennt. Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) ist in Abb. 3.6 beschrieben.



**Abbildung 3.6:** Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers.<sup>[166]</sup> Nach der Ionisation (links) erfolgt in dem Stabsystem die Auftrennung nach dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (Mitte) und anschließend die Detektion (rechts).

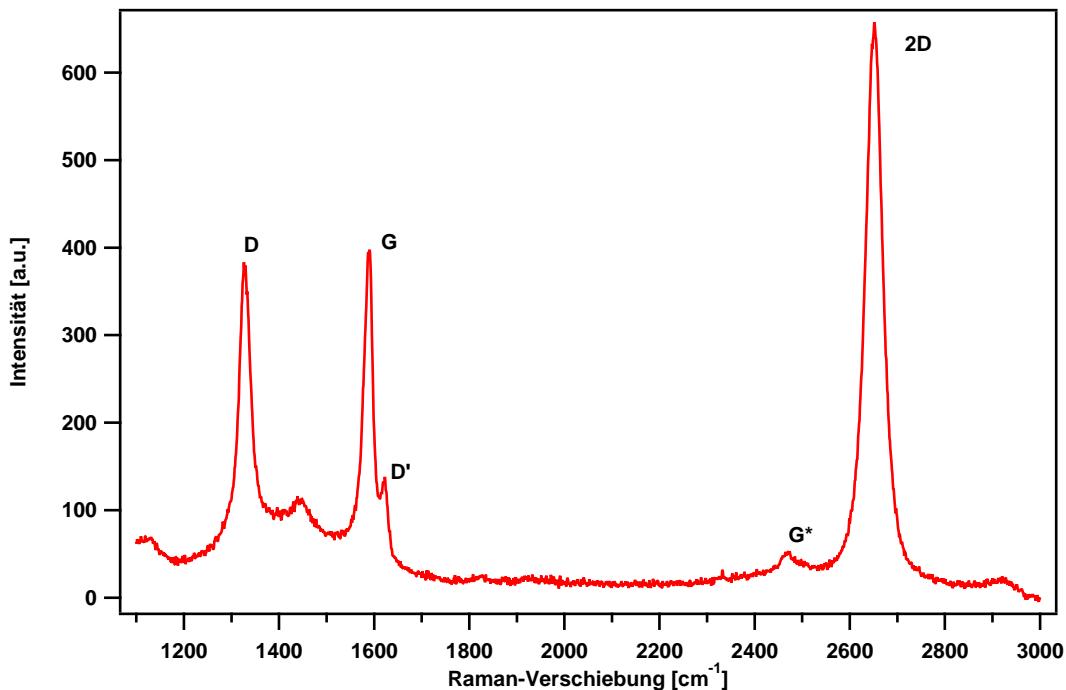
Am Kopf des Massenspektrometers werden die Gasteilchen durch Elektronenstoß ionisiert. Die Auftrennung nach ihrer Masse erfolgt in einem System aus vier parallelen Stäben, die einen Quadrupol bilden. Am Quadrupol liegt eine Überlagerung aus einer Gleich- und einer Wechselspannung an. Die beiden, sich gegenüberliegenden, positiven Pole bilden dabei einen *high-pass*-Filter, was bedeutet, dass nur Gasteilchen mit einer hohen Masse von dem Stabsystem durchgelassen werden und Gasteilchen mit niedriger Masse ausgelöscht werden.<sup>[167]</sup> Dagegen wirken die beiden negativen Pole wie *low-pass*-Filter. Folglich werden insgesamt nur Gasteilchen einer bestimmten Masse durch das Stabsystem durchgelassen. Über die Amplitude bzw. die Frequenz der Wechselspannung kann die Masse, die durchgelassen werden soll, kontrolliert werden. Am Ende des Stabsystems erfolgt der Nachweis der Ionen mit einem Kanalelektronenvervielfacher.

Während der Ionisation bzw. der Auftrennung nach der Masse gibt es weitere Prozesse, die eine Rolle spielen. So können die Teilchen auch mehrfach ionisiert werden. Aus diesem Grund wird nicht die Masse  $m$ , sondern das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis  $m/z$  bestimmt. Zudem kann es bei ionisierten Molekülen zu einem Zerfall kommen, wobei das Fragment, das die Ladung trägt, nachgewiesen wird. Bei Gasgemischen kann es dadurch zur Überlagerung der Signale von verschiedenen Gasen kommen. Daher ist es nötig, die Zerfalls muster der in der Gasphase vorhandenen Komponenten zu kennen bzw. durch die Messung an reinen Gasen zu bestimmen.

## 3.8 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie basiert auf einer schwingungsspektroskopischen Untersuchung der Probe. Da damit eine Vielzahl an Informationen über Graphen erhalten werden können, ist es eine Hauptmethode zur Charakterisierung von Graphen.<sup>[168,169]</sup> In dieser Arbeit wurde die Raman-Spektroskopie eingesetzt, um das von den einkristallinen Metallfilmen abgelöste Graphen zu untersuchen und so dessen Qualität zu bestimmen.

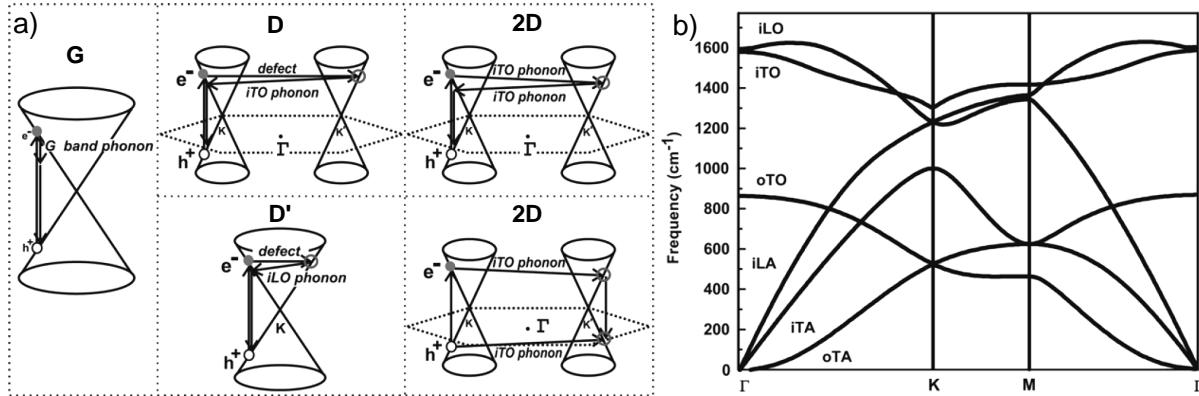
Ein typisches Raman-Spektrum einer Monolage Graphen nach Entfernung der Metallunterlage ist in Abb. 3.7 zu sehen. Dieses zeigt im Bereich von  $1200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  mehrere Signale, welche Informationen über die atomare und elektronische Struktur enthalten. Die dem Spektrum zugrunde liegenden Prozesse sind in Abb. 3.8a) skizziert, während die Phononendispersion von Graphen in Abb. 3.8b) gezeigt ist.



**Abbildung 3.7:** Raman-Spektrum einer Monolage Graphen auf YSZ ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ).

Die G-Bande ist der einzige Raman-Übergang von Graphen, der durch einen Streuprozess erster Ordnung entsteht. Dieser ist in Abb. 3.8a) skizziert. Durch die Bestrahlung des Graphens mit Laserlicht im sichtbaren Bereich findet dabei ein elektronischer Übergang statt, der aufgrund des geringen Photonenzahlimpulses senkrecht erfolgt. Wegen der linearen Dispersion der  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Bänder am  $\mathbf{K}$ -Punkt erfolgt der Übergang zwischen zwei erlaubten Zuständen und ist daher resonant.<sup>[168]</sup> Dieser resonante Übergang erklärt auch die hohe Intensität der Raman-Signale bei der Messung von Graphen. Im angeregten Zustand erfolgt eine inelastische Streuung an einem Phonon und die Relaxation des Elektrons in den Grundzustand unter Emission eines Photons. Dessen Energie ist gegenüber der Energie

des eingestrahlten Photons um die Energie des Phonons reduziert. Bei der G-Bande tritt die Streuung an einer zweifach entarteten Phononen-Mode (*in plane* optische Mode,  $E_{2g}$ ) im Zentrum der Brillouin-Zone  $\Gamma$  auf [Abb. 3.8b)].<sup>[168,169]</sup>



**Abbildung 3.8:** a) Skizze der Streuprozesse, die den bei Graphen auftretenden Raman-Banden zugrunde liegen. b) Berechnete Phononendispersion von Graphen. (bearbeitet aus Ref.<sup>[169]</sup>)

Die D- und 2D-Übergänge entstehen aus Prozessen zweiter Ordnung. Wie in Abb. 3.8a) gezeigt, kommt es nach der senkrechten Anregung durch einen Streuprozess zu einem elektronischen Übergang zwischen dem  $\mathbf{K}$ - und  $\mathbf{K}'$ -Punkt (*inter-valley*-Prozess).<sup>[169]</sup> Aufgrund der Impulserhaltung wird dazu ein Phonon benötigt, welches sich nahe des  $\mathbf{K}$ -Punkts in der Phononendispersion [Abb. 3.8b)] befindet. Damit eine Rekombination zwischen Elektron und Loch erfolgen kann, bedarf es in einem zweiten Streuprozess der Rückstreuung des Elektrons. Alternativ ist es auch möglich, dass das Elektronenloch so gestreut wird, dass eine Rekombination möglich ist.<sup>[169]</sup> Insgesamt sind bei der 2D-Bande<sup>§</sup> zwei iTO-Phononen (*in plane*, transversal, optisch) beteiligt. Die iTO-Phononen am  $\mathbf{K}$ -Punkt lassen sich einer Atmungsmodus der Kohlenstoff-Sechsringe zuordnen.<sup>[168]</sup> Erfolgt einer der beiden Streuprozesse an einem Defekt führt dies zur D-Bande [Abb. 3.8a)]. Der zweite Streuprozess findet hierbei an einem iTO-Phonon statt.<sup>[168,169]</sup> Die in Abb. 3.7 sichtbare  $\mathbf{G}^*$ -Bande entsteht analog der 2D-Bande. Jedoch ist hier je ein iTO- und LA-Phonon (longitudinal, akustisch) beteiligt.

Die Streuung zweiter Ordnung ist auch als *intra-valley*-Prozess möglich, also innerhalb eines Kegels um den  $\mathbf{K}$ - bzw.  $\mathbf{K}'$ -Punkt. Dies ist für den D'-Übergang in Abb. 3.8a) gezeigt. Hierbei finden die Streuprozesse an einem Defekt und einem Phonon statt.<sup>[169]</sup> Aufgrund der Impulserhaltung besitzt das hier auftauchende iLO-Phonon (*in plane*, longitudinal, optisch) einen deutlich kleineren Wellenvektor als beim *inter-valley*-Prozess und liegt zwischen dem  $\mathbf{K}$ - und  $\Gamma$ -Punkt in der Phononendispersion.

<sup>§</sup> In der Literatur wird der 2D-Übergang auch als  $\mathbf{G}'$ -Bande bezeichnet.<sup>[169]</sup>

Raman-Übergänge zweiter Ordnung von Graphen zeigen ein dispersives Verhalten, weshalb sich deren Frequenz mit der Energie des Laserlichts  $E_{\text{Laser}}$  ändert.<sup>[170]</sup> Aufgrund der Resonanzbedingung bei der Anregung, findet diese, je nach Laserenergie, unterschiedlich weit vom **K**-Punkt entfernt statt. Dadurch ändert sich die Länge des Wellenvektors der gestreuten Phononen, was aufgrund der Phononendispersion [Abb. 3.8b)] zur Änderung der Energie des Phonons führt. Üblicherweise werden die Literaturwerte für einen Laser mit der Energie  $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$  (Wellenlänge  $\lambda_{\text{Laser}} = 514 \text{ nm}$ ) angegeben.<sup>[169]</sup> Tabelle 3.1 zeigt die Abhängigkeiten der Raman-Banden von der Laserenergie und gibt die Literaturwerte für  $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$  sowie die daraus berechneten Werte für  $E_{\text{Laser}} = 1,96 \text{ eV}$  ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ) und  $E_{\text{Laser}} = 2,54 \text{ eV}$  ( $\lambda_{\text{Laser}} = 488 \text{ nm}$ ) an, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

**Tabelle 3.1:** Positionen der Raman-Übergänge im Graphen für unterschiedliche Laserenergien. Die Werte für  $E_{\text{Laser}} = 2,54 \text{ eV}$  und  $E_{\text{Laser}} = 1,96 \text{ eV}$  wurden durch lineare Extrapolation unter Verwendung von  $\partial\tilde{\nu}/\partial E_{\text{Laser}}$  aus den tabellierten Literaturwerten bei  $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$  berechnet.

Übergang	$\partial\tilde{\nu}/\partial E_{\text{Laser}}$ [cm <sup>-1</sup> /eV]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] $E_{\text{Laser}} = 2,54 \text{ eV}$	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>[169]</sup> $E_{\text{Laser}} = 2,41 \text{ eV}$	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] $E_{\text{Laser}} = 1,96 \text{ eV}$
D	$\approx 50$ <sup>[171]</sup>	1357	1350	1328
G	0 <sup>[171]</sup>	1582	1582	1582
D'	$\approx 0$ <sup>[172]</sup>	1620	1620	1620
G*	-18 <sup>[170]</sup>	2448	2450	2458
2D	88 <sup>[170]</sup>	2698	2687	2647

Eine Ausnahme stellt allerdings das epitaktisch auf Metalloberflächen gewachsene Graphen dar, von dem in der Regel keine Raman-Signale beobachtet werden können.<sup>[57,169,173]</sup> In stark wechselwirkenden Systemen wie Graphen/Ni(111) liegt der Dirac-Konus mehrere Elektronenvolt unterhalb der Fermi-Energie.<sup>[65]</sup> Dadurch sind die  $\pi^*$ -Bänder des Graphens bereits besetzt und eine elektronische Anregung, wie sie in Abb. 3.8a) gezeigt ist, ist aufgrund des Pauli-Verbots nicht mehr möglich.<sup>[174]</sup> Liegt dagegen eine Graphen-Bilage auf dem Metall vor, so ist die obere Lage vom Metall entkoppelt und zeigt das typische Raman-Spektrum einer Graphen-Monolage.<sup>[169,173]</sup> Bei dem schwach wechselwirkenden System Graphen/Ir(111) überlagern bei  $E_F$  Graphen- und Iridium-Zustände am **K**-Punkt. Die hohe Zustandsdichte der Iridium-Zustände führt dabei zu einem Auslöschen der Raman-Signale.<sup>[57]</sup> In manchen Fällen konnte trotzdem ein Raman-Spektrum erhalten werden.<sup>[57]</sup> So führt eine Verdrehung des Graphens gegenüber der Unterlage dazu, dass die Wellenvektoren der Iridium-Zustände bei  $E_F$  nicht mehr mit dem **K**-Punkt des Graphens zusammenfallen, wodurch das Graphen mittels Raman-Spektroskopie nachweisbar ist.<sup>[57]</sup>

Die Raman-Spektroskopie wurde eingesetzt, um viele Eigenschaften der erhaltenen Graphen-Proben zu bestimmen. So ist das Ramanspektrum abhängig von der Anzahl an Lagen. Das Höhenverhältnis der G- zur 2D-Bande beträgt bei einer Monolage 0,24<sup>[175]</sup> und steigt danach pro zusätzlicher Lage weiter an.<sup>[176]</sup> Aussagekräftiger ist allerdings, dass nur für eine Monolage ein scharfer 2D-Peak erhalten wird, welcher sich mit einer einzelnen Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$  beschreiben lässt.<sup>[169]</sup> Dagegen spaltet sich die 2D-Bande bei mehreren Lagen in der Regel in mehrere Komponenten auf.<sup>[177]</sup>

Da die D- und D'-Übergänge eine Aktivierung durch einen Defekt benötigen, sind sie sensitiv auf die Anzahl und Art der Defekte. Bei defektfreiem Graphen erscheinen diese beiden Banden nicht im Spektrum. In Gegenwart von Defekten skaliert die Intensität dieser Banden mit der Konzentration von Defekten. Für die Quantifizierung der Defekte wurden in dieser Arbeit zwei Modelle verwendet. Wird angenommen, dass das Graphen aus einzelnen Domänen besteht, die selbst defektfrei sind, so wird der D-Peak nur von den Rändern dieser Domänen bzw. Korngrenzen verursacht. Der Durchmesser der einzelnen Domänen  $L_a$  in nm lässt sich wie folgt bestimmen:<sup>[178,179]</sup>

$$L_a [\text{nm}] = 2,4 \cdot 10^{-10} \cdot \lambda_{\text{Laser}}^4 \left( \frac{A_G}{A_D} \right) \quad (3.16)$$

Hierbei ist  $A$  das Integral der jeweiligen Bande und  $\lambda_{\text{Laser}}$  die Wellenlänge des Lasers in nm.

Das zweite Modell geht von einer korngrenzenfreien Graphenschicht aus, wobei die D-Bande ausschließlich durch Punktdefekte verursacht wird.<sup>[168,180]</sup> Die Dichte an Punktdefekten  $n_D$  in  $\text{nm}^{-2}$  kann nach Formel 3.17 und der mittlere Abstand zweier Punktdefekte  $L_D$  in nm nach Gleichung 3.18 berechnet werden.

$$\begin{aligned} L_D \gtrsim 3 \text{ nm} : n_D &= 7,3 \cdot 10^{-5} \cdot E_{\text{Laser}}^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \\ L_D \lesssim 3 \text{ nm} : n_D &= \frac{5,9}{E_{\text{Laser}}^4} \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} L_D \gtrsim 3 \text{ nm} : L_D^2 &= \frac{4,3 \cdot 10^3}{E_{\text{Laser}}^4} \left( \frac{I_G}{I_D} \right) \\ L_D \lesssim 3 \text{ nm} : L_D^2 &= 4,3 \cdot 10^{-2} \cdot E_{\text{Laser}}^4 \left( \frac{I_D}{I_G} \right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

$I$  ist hierbei die Höhe des gemessenen Signals und  $E_{\text{Laser}}$  die Laserenergie in eV.

Über das Höhenverhältnis vom D- zum D'-Signal wurde zudem die Art des Defektes bestimmt.<sup>[181]</sup> Ein Verhältnis von  $\sim 13$  deutet auf Defekte durch  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoff hin,  $\sim 7$  auf Fehlstellen im Graphen und  $\sim 3,5$  auf Korngrenzen.



# 4 Oberflächeneigenschaften der einkristallinen Filme

Eine skalierbare und reproduzierbare CVD-Synthese von hochqualitativem Graphen stellt hohe Anforderungen an das Wachstums-Substrat. Dazu zählt die Einkristallinität der Unterlage, die eine gleiche Orientierung des Graphens über die komplette Probe ermöglicht. Weiterhin ist eine möglichst glatte Oberfläche des Substrats notwendig, um einen zusammenhängenden Graphenfilm zu erhalten. Zudem muss die Präparation einer sauberen Oberfläche möglich sein. Eine weitere Anforderung ist, dass das Substrat eine hohe Temperaturstabilität aufweisen muss, da das CVD-Wachstum von Graphen erhöhte Temperaturen erfordert.

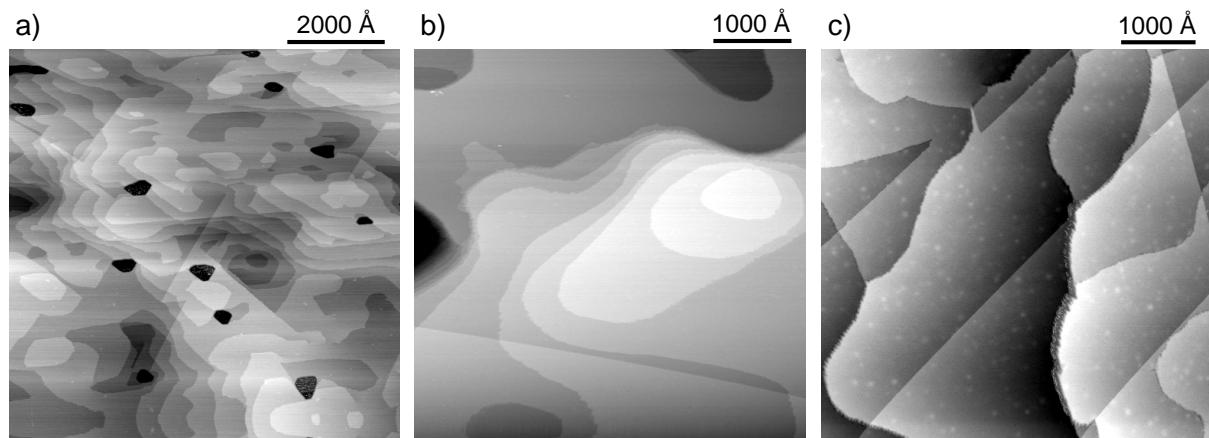
Wie bereits in Kapitel 2.1 gezeigt, erfüllen die verwendeten dünnen Metallfilme das Kriterium der hohen kristallinen Qualität. Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Ir(111)-, Ni(111)- und Ru(0001)-Filme in Hinblick auf die weiteren genannten Anforderungen. Dabei sollten Präparationsvorschriften für die Filme entwickelt werden, welche eine glatte und saubere Oberfläche liefern. Weiterhin sollten mögliche Probleme bei der Langzeit- bzw. Temperaturstabilität aufgedeckt werden.

## 4.1 Topographie

### 4.1.1 Ausheilen der Filme

Zunächst wurde die Topographie der einkristallinen Metallfilme untersucht.<sup>[61]</sup> Die entsprechenden STM-Bilder für die Ir(111)-Filme sind in Abb. 4.1 gezeigt. Um einen Eindruck der Topographie der Iridium-Filme zu bekommen, wurde ein frischer Film gereinigt, indem vorhandene Verunreinigungen durch Heizen auf ca. 400 °C bei einem Sauerstoff-Druck von  $2,0 \times 10^{-7}$  Torr entfernt wurden. Die Untersuchung des so erhaltenen Films mittels STM [Abb. 4.1a)] zeigte irregulär verlaufende Stufenkanten, welche für einkristalline Oberflächen typisch sind. Die Stufenhöhe betrug  $2,22 \pm 0,09$  Å, was identisch mit dem Literaturwert von 2,22 Å für die Ir(111)-Fläche ist.<sup>[44]</sup> Vereinzelt waren strikt gerade verlaufende Stufenkanten sichtbar, welche die anderen Stufenkanten schnitten. Diese geraden Stufenkanten waren

zudem entlang der dichtest gepackten Richtungen des Metalls ausgerichtet.\* Die geraden Stufen besaßen mit einer Stufenhöhe von  $2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$  die gleiche Höhe wie die irregulär laufenden Stufen. Daher können alle auftretenden Stufen der Ir(111)-Fläche zugeordnet werden. Wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt, liegt der Grund für diese geraden Stufenkanten im Ausgleich von mechanischen Spannungen, die durch die unterschiedliche thermische Ausdehnung des Metallfilms und des Silizium-Substrats entstehen. Bei Volumeneinkristallen treten diese gerade verlaufenden Stufenkanten daher nicht auf.



**Abbildung 4.1:** STM-Bilder von Ir(111)-Filmen bei unterschiedlichen Vorbehandlungen. a) Frischer Film, gereinigt durch Oxidation bei  $2,0 \times 10^{-7} \text{ Torr O}_2$  und  $400^\circ\text{C}$  für 55 min ( $U_t = -0,5 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,3 \text{ nA}$ ). b) Geheizt für 3,75 h auf  $800 - 840^\circ\text{C}$  ( $U_t = 0,5 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ). c) Geheizt für 2 h auf  $900^\circ\text{C}$  ( $U_t = 0,7 \text{ V}$ ,  $I_t = 0,1 \text{ nA}$ ).<sup>[61]</sup>

Weiterhin wies die Oberfläche des so präparierten Films eine starke Höhenmodulation auf und die Terrassenbreite war mit wenigen hundert Ångström relativ klein. Zudem waren Löcher in der Oberfläche in Form schwarzer Flecken zu erkennen. Das gezeigte STM-Bild wurde zudem von SEM- und AFM-Messungen an unpräparierten Filmen bestätigt. Diese Löcher besaßen typischerweise Durchmesser von ca. 40 - 90 nm und traten mit einer Dichte von ca.  $7 - 20 \mu\text{m}^{-2}$  auf. Die exakte Tiefe und damit die Frage, ob die Löcher bis zur Oxid-Schicht durchgehen, ließ sich nicht bestimmen, da mit STM und AFM aufgrund der endlichen Ausdehnung der Spitze der Grund nicht erreicht wurde.

Da im Bereich dieser Vertiefungen die Graphenbildung gestört wäre, müssen diese Löcher entfernt bzw. ausgeheilt werden, um großflächig defektfreies Graphen wachsen zu können. Es zeigte sich, dass ein Heizen der Ir(111)-Filme auf hohe Temperaturen deren Beschaffenheit deutlich verbesserte. Abb. 4.1b) zeigt ein STM-Bild eines Ir(111)-Films, der nach Heizen auf  $800 - 840^\circ\text{C}$  für 3,75 h erhalten wurde. Im Unterschied zu Abb. 4.1a) sind die Terrassen des Metalls größer geworden. Zudem trat wieder ein Gemisch aus irregulär und gerade verlaufenden Stufenkanten auf. Allerdings war die Oberfläche noch

\* Dass die Winkel nicht perfekt  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  betragen, wird durch Drift während der Messung verursacht.

nicht vollständig ausgeheilt, da die Topographie immer noch eine Höhendynamik über viele Terrassen aufwies und auch noch vereinzelt Löcher enthielt, wie am linken Bildrand des gezeigten STM-Bilds sichtbar ist.

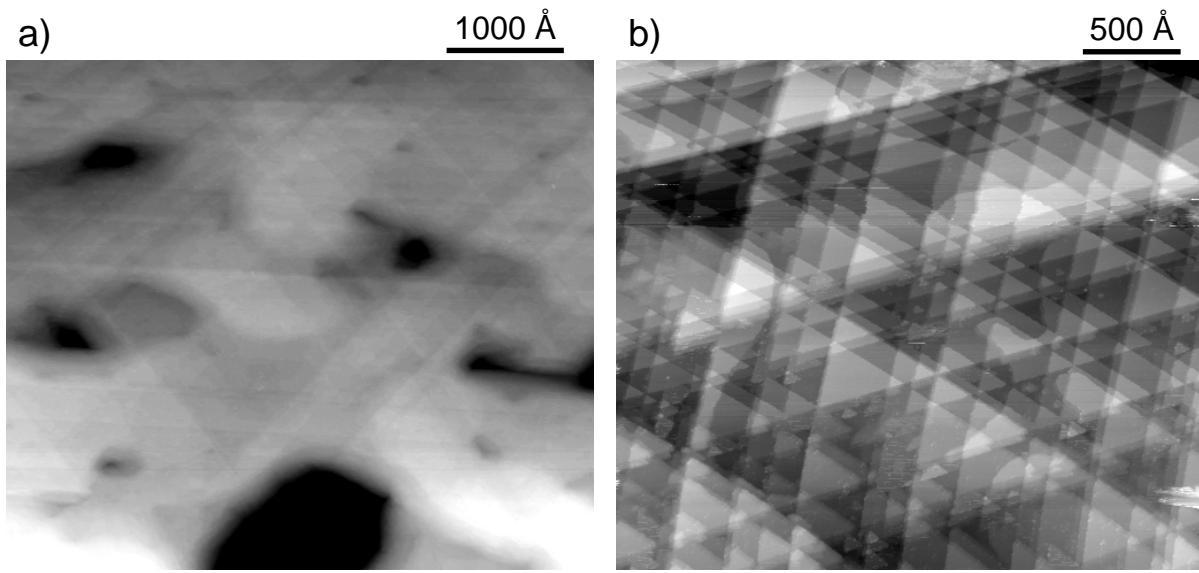
Erst ein Heizen auf noch höhere Temperaturen führte zu einem Verschwinden der Löcher. Abb. 4.1c) zeigt ein typisches Bild, welches nach dem Heizen eines Iridium-Films für 2 h auf 900 °C erhalten wurde. Es waren keine Löcher im Metallfilm mehr nachweisbar und die Terrassen waren noch einmal deutlich größer geworden. Insgesamt traten nur noch geringe Höhenunterschiede auf, und die Oberfläche war insgesamt glatter. Als neue Struktur traten auf den Terrassen helle Punkte auf. Diese entstanden, weil der Film während der Präparation durch *Sputtern* mit Ar<sup>+</sup>-Ionen gereinigt wurde. Dabei gelangten Argon-Ionen in das Volumen des Films, wurden dort eingebaut und führten so zu einer Verzerrung des Gitters. Diese Verzerrungen sind an der Oberfläche als Erhebung sichtbar und werden *Sputter*-Blasen genannt.<sup>[182]</sup> Für das Graphenwachstum stellen diese Defekte tief im Volumen kein Problem dar, weil das Graphen defektfrei über die *Sputter*-Blasen hinweg wächst.<sup>[183]</sup>

Durch das Heizen des Films auf 900 °C konnte so eine glatte Oberfläche mit großen Terrassen erhalten werden. Die ausgeheilte Oberfläche der Ir(111)-Filme ist daher ein geeignetes Substrat für das Wachstum von Graphen.

Die anderen Metallfilme zeigten das gleiche Grundprinzip bei der Topographie. Das STM-Bild eines frischen Ni(111)-Films, welcher durch Heizen für 30 s auf 400 °C gereinigt wurde, ist in Abb. 4.2a) gezeigt. Wie bei den Ir(111)-Filmen wiesen auch die frischen Ni(111)-Filme zunächst tiefe Löcher im Metallfilm auf. Die anfänglichen Unebenheiten waren bei den Nickel-Filmen noch größer, so dass auf der Grauskala des gezeigten STM-Bilds die Stufenkanten kaum noch zu erkennen sind und lediglich das schwache dreieckige Muster der geraden, gekreuzten Stufen sichtbar ist.

Ein längeres Heizen der Probe auf höhere Temperaturen führte auch hier zu einem Ausheilen des Films und damit zu einer signifikanten Verbesserung der Oberfläche. Ein entsprechendes STM-Bild, welches nach Heizen für 1 h auf 900 °C aufgenommen wurde, ist in Abb. 4.2b) gezeigt. Die Löcher sind hier vollständig ausgeheilt und es sind nur noch monoatomare Stufen des Metalls sichtbar. Ein Vergleich mit der Oberfläche der Ir(111)-Filme aus Abb. 4.1 zeigt, dass bei den Ni(111)-Filmen eine deutlich höhere Dichte der ausgerichteten Stufenkanten vorlag. Die Oberfläche wies daher viele kleine und dreieckige Terrassen auf. Die irregular verlaufenden Stufenkanten waren nur vereinzelt zu sehen. Trotz der hohen Dichte an Stufenkanten war die Oberfläche relativ glatt. Der absolute Höhenunterschied in dem STM-Bild aus Abb. 4.2b) beträgt gerade einmal 20 Å, was bei einer Stufenhöhe für Ni(111) von 2,0 Å<sup>†</sup> zehn Atomlagen entspricht.

<sup>†</sup> Aus der Gitterkonstanten der Ni(111)-Fläche mit 2,49 Å<sup>[42]</sup> folgt eine Stufenhöhe von  $\sqrt{2/3} \cdot 2,49 \text{ Å} = 2,03 \text{ Å}$ .

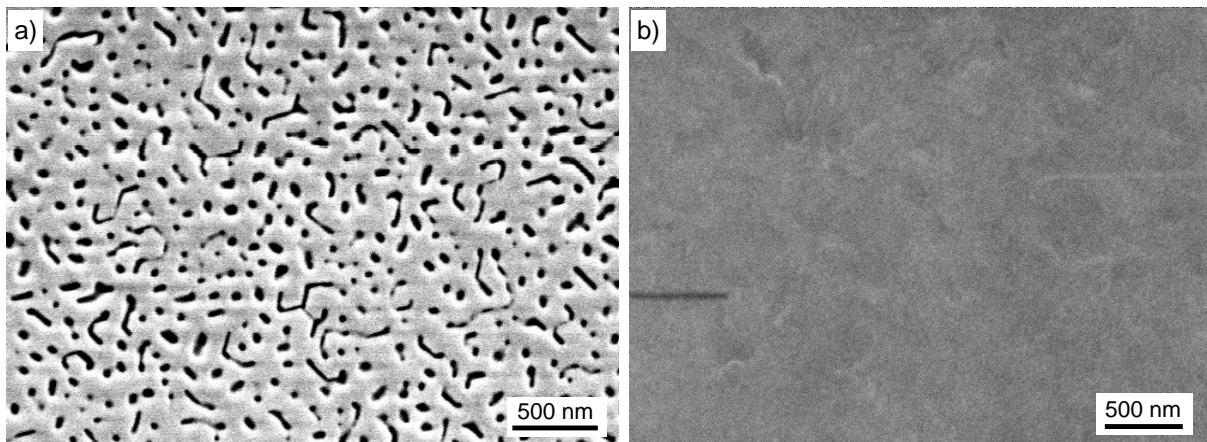


**Abbildung 4.2:** STM-Bilder eines Ni(111)-Films vor und nach dem Ausheilen der Oberfläche durch das Temperiern. a) Frischer Film, geheizt für 30 s auf 400 °C ( $U_t = -0,7$  V,  $I_t = 0,03$  nA). b) Nach Heizen auf 900 °C für 1 h ( $U_t = -0,7$  V,  $I_t = 0,03$  nA).<sup>[184]</sup>

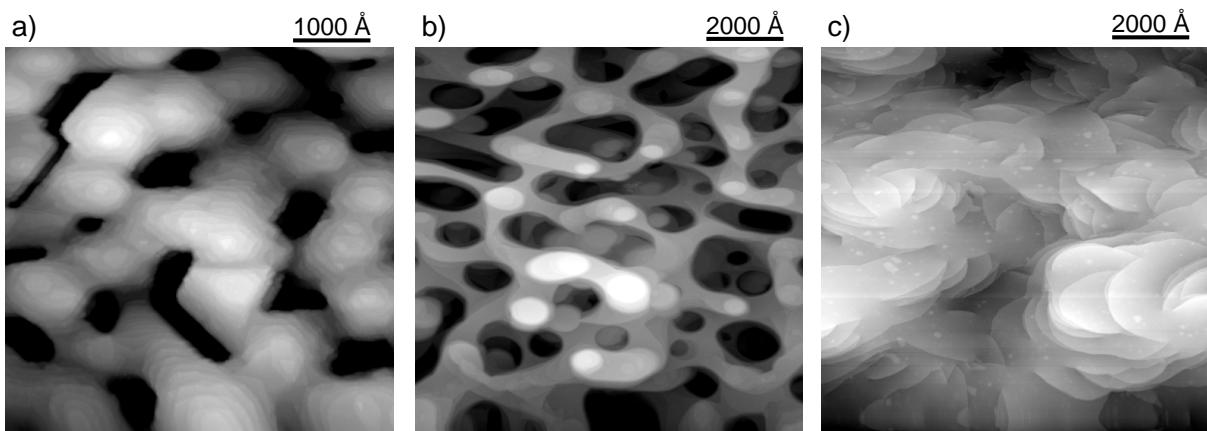
In der Literatur wurde für einkristalline Ni(111)-Filme ein Verdampfen von Nickel ab ca. 800 °C beschrieben, was zur Bildung von Löchern im Film bis hin zum vollständigen Verlust des Nickels führen kann.<sup>[109,114,185]</sup> Die Bildung von neuen Löchern konnte in dieser Arbeit nicht beobachtet werden. Dies ist im Einklang mit der Verdampfungsrate von Nickel, welche bei der hier verwendeten Temperatur von 900 °C auf 1,9 ML/h abgeschätzt wurde<sup>‡</sup> und somit für die ca. 750 Atomlagen dicken Metallfilme vernachlässigbar ist.

Frische Ru(0001)-Filme zeigten neben ausgeprägten Löchern auch längere Gräben. Dies war deutlich auf der Mikrometer-Skala von SEM-Messungen eines frischen Films zu erkennen [Abb. 4.3a)]. Auffällig war dabei, dass die auftretenden Gräben ausgerichtet waren und in Winkeln von 120° zueinander verliefen. Dies lässt eine Ausrichtung entlang der dichtest gepackten Richtungen der YSZ-Unterlage und damit auch entlang der Vorzugsrichtung des Rutheniums vermuten. Die Topographie wurde durch STM-Messungen [Abb. 4.4a)] bestätigt, wobei der Film zuvor durch Heizen auf 555 °C gereinigt wurde. In dem STM-Bild sind die tiefen Löcher und die ausgerichteten Gräben ebenfalls gut zu erkennen. Das Ruthenium wies zudem sehr kleine Terrassen und eine hohe Dichte an Stufenkanten auf, was insgesamt in einer sehr rauen Oberfläche resultierte.

<sup>‡</sup> Die Abschätzung erfolgte über die maximale flächenbezogene Massenverdampfungsrate<sup>[186]</sup>  $j_{\max} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sigma_K p_s(T) \sqrt{\frac{M}{RT}}$  mit einem Kondensationskoeffizient von  $\sigma_K = 1$ , einem Dampfdruck von Nickel bei 900 °C von  $p_s = (T) 1 \times 10^{-8}$  mbar<sup>[187]</sup>, sowie der Masse einer Monolage (ML) Nickel mit  $1,815 \times 10^{-6}$  kg/m<sup>2</sup>.



**Abbildung 4.3:** SEM-Bilder a) eines frischen Ru(0001)-Films ( $E = 4$  keV)<sup>[188]</sup> und b) eines für 7 min bei 800 °C und 120 min bei 870 - 880 °C geheizten Films ( $E = 5$  keV).



**Abbildung 4.4:** STM-Bilder von Ru(0001)-Filmen nach unterschiedlichen Präparationen. a) frischer Film nach Heizen auf 555 °C ( $U_t = +0,5$  V,  $I_t = 0,03$  nA). b) frischer Film, nach Reinigung durch 5 min Sputtern und Heizen für 5 min auf 800 °C ( $U_t = -0,4$  V,  $I_t = 0,1$  nA). c) Nach mehreren Präparationsschritten, wobei insgesamt folgende Temperaturen verwendet wurden: 681 min bei 750 °C, 25 min bei 950 °C und 10 min bei 1050 °C ( $U_t = -0,7$  V,  $I_t = 0,1$  nA)

Das Heizen eines Ru(0001)-Films für 5 min auf 800 °C führte zu einer deutlichen Veränderung der Oberfläche, wie ein charakteristisches STM-Bild in Abb. 4.4b) zeigt. Während die Löcher<sup>§</sup> immer noch vorhanden waren, war die Größe der atomar flachen Ruthenium-Terrassen gestiegen. Die zuvor sichtbaren ausgerichteten Strukturen waren verschwunden, und sowohl die Löcher als auch die Terrassen zeigten eine deutlich abgerundete Form. Damit kann dies als Zwischenstufe eines Ausheilprozesses angesehen werden.

<sup>§</sup> Die Strukturen innerhalb der Löcher lassen sich durch Abbildungsfehler der Spitze erklären, die sich aufgrund der großen Höhenunterschiede auf der Probe nicht vermeiden ließen.

Eine Verbesserung der Topographie des Films ließ sich erreichen, indem das Heizen der Filme bei noch höheren Temperaturen erfolgte. Ein typisches STM-Bild eines so erhaltenen Ru(0001)-Films ist in Abb. 4.4c) gezeigt. Dieser Probenzustand wurde durch mehrere Heizschritten erreicht, wobei der Heizschritt mit der höchsten Temperatur, welcher wahrscheinlich der entscheidende war, ein Tempern für 10 min bei 1050 °C war. Die Löcher und Gräben wurden vollständig entfernt. Im Unterschied zu typischen Oberflächen von Ru(0001)-Einkristallen<sup>[189]</sup> gab es bei den Ruthenium-Filmen eine relativ hohe Zahl von Schraubenversetzungen, die Terrassen waren relativ klein, und die Filme wiesen deutliche Höhenunterschiede auf. Im Gegensatz zu den Ir(111)- und Ni(111)-Filmen lagen hier zudem keine gerade verlaufenden und ausgerichteten Stufenkanten vor, was im Kapitel 4.1.2 diskutiert wird. Die deutliche Verbesserung der Topographie der Ruthenium-Filme zeigte sich auch in den SEM-Messungen [Abb. 4.3b)]. Diese zeigten, dass ein Ruthenium-Film, der zuvor in der UHV-Kammer für 120 min auf 870 - 880 °C getempert wurde, deutlich glatter als ein frischer Film war. Das gezeigte SEM-Bild weist fast keinen Kontrast auf. Besonders die Löcher und Gräben aus Abb. 4.3a) sind nicht mehr erkennbar.

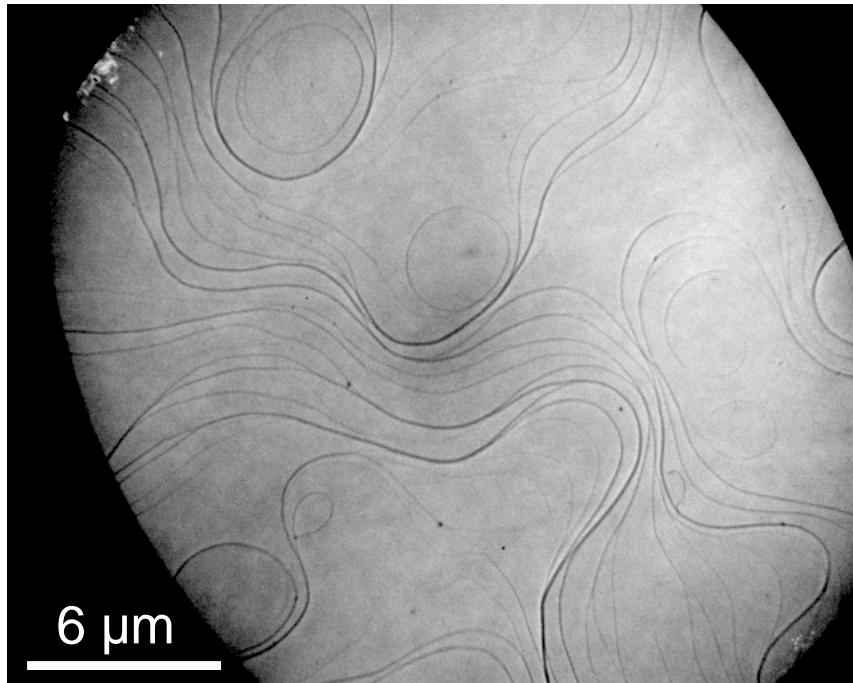
Trotz der im Vergleich zu Volumeneinkristallen weniger guten Qualität der Oberfläche der Ru(0001)-Filme sollte das Wachstum von großflächigem Graphen möglich sein. Grund dafür ist, dass das Graphen zusammenhängend über die Stufenkanten des Metalls wächst.<sup>[173]</sup>

### 4.1.2 Ausgerichtete Stufenkanten

In den gezeigten STM-Bildern der einkristallinen Ni(111)- und Ir(111)-Filme war ein Gemisch aus geraden und irregulär verlaufenden Stufenkanten zu erkennen. Während die irregulär verlaufenden Stufenkanten typisch für Oberflächen von Volumeneinkristallen sind, tauchen dort keine geraden Stufenkanten auf. Zudem gibt es bei den Oberflächen von Volumeneinkristallen keine Stufenkanten die sich schneiden. Daher müssen die geraden Stufenkanten eine spezielle Eigenschaft der Metallfilme sein. Obwohl die ausgerichteten Stufenkanten auf den Metallfilmen in der Literatur bereits beobachtet wurden,<sup>[110,126,131,190]</sup> konnte für diese bisher keine Erklärung gefunden werden.

Bei LEEM-Untersuchungen der Ni(111)-Filme bei erhöhten Temperaturen zeigte sich dagegen ein anderes Bild der Oberfläche als bei Raumtemperatur. Das LEEM-Bild in Abb. 4.5 zeigt die Oberfläche eines Ni(111)-Films bei 912,5 °C. Die erkennbaren Linien sind hierbei Stufenkanten, wobei die dickeren Linien Mehrfachstufen bzw. eine Häufung von Stufen sind. Die feinen Linien repräsentieren monoatomare Stufen. In wenigen Fällen enden diese Linien mitten auf der Fläche, was die Anwesenheit einer Schraubenversetzung bedeutet. Entscheidend ist aber, dass ausschließlich die abgerundeten Stufenkanten zu sehen sind und keine gerade verlaufenden Stufenkanten beobachtet werden konnten. Die Terrassen sind hier deutlich größer im Vergleich zu den STM-Messungen bei Raumtemperatur mit

ca. 100 Å. Stellenweise wurden sogar Terrassengrößen von wenigen Mikrometern erreicht. Atomar flache Terrassen dieser Größe werden selbst bei Volumeneinkristallen nur selten erreicht.<sup>¶</sup>

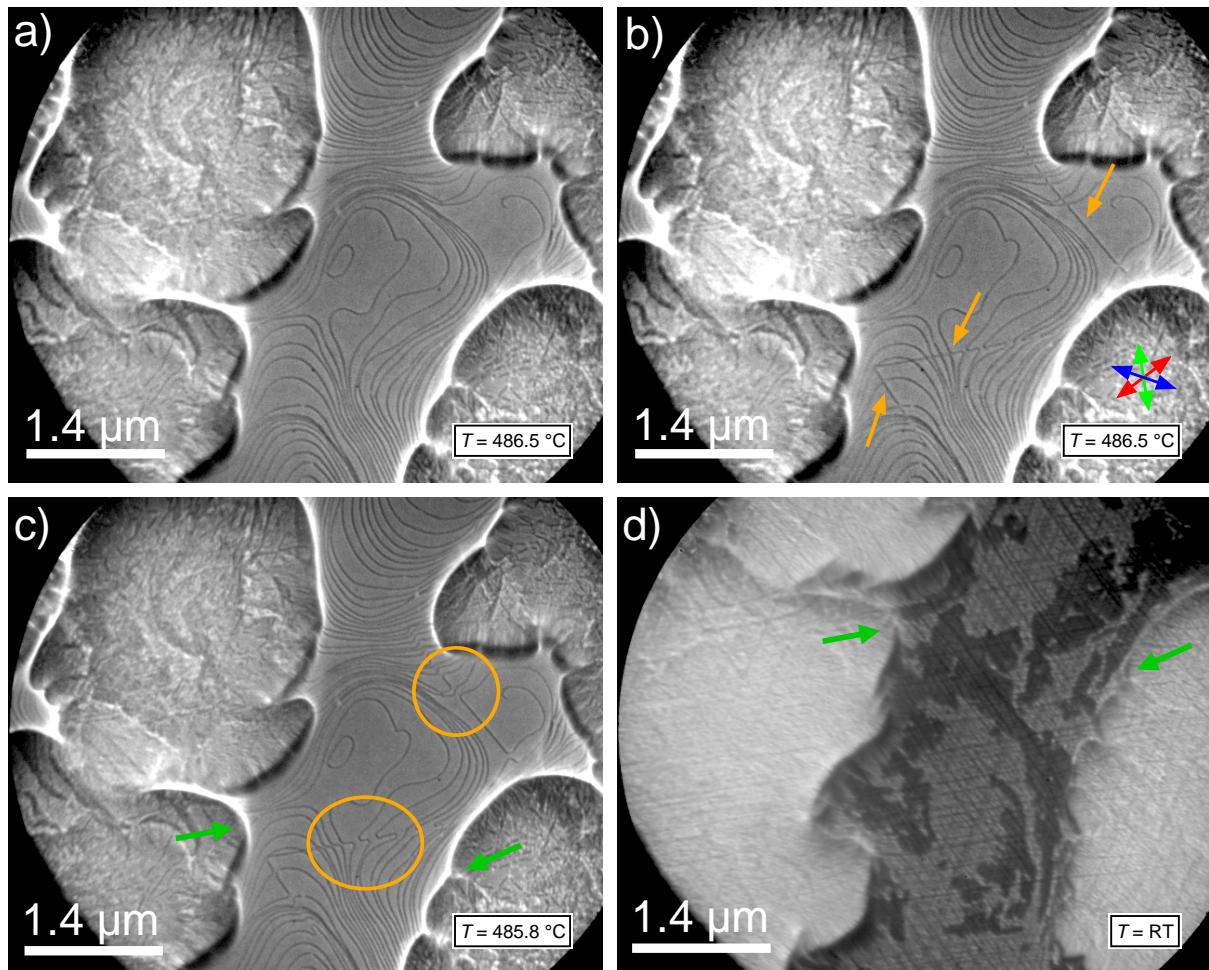


**Abbildung 4.5:** LEEM-Bild eines unbedeckten Ni(111)-Films bei 912,5 °C ( $E = 3,4$  eV). Die dunklen Linien sind Bündel von Stufenkanten, die feinen Linien monoatomare Stufen. Es sind keine gerade ausgerichteten Stufenkanten sichtbar.

Um den Unterschied zwischen der Raumtemperatur-Messung im STM und der Hochtemperatur-Messung im LEEM zu erklären, wurde der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen untersucht. Dazu wurde das Abkühlen eines Ni(111)-Films ausgehend von 700 °C nach Raumtemperatur im LEEM beobachtet. Abb. 4.6a) zeigt ein Bild dieser Messung bei 486,5 °C. Am linken und rechten Bildrand sind Graphen-Inseln zu erkennen. Diese entstanden während des Abkühlens von 700 °C auf 500 °C durch Segregation von noch vorhandenem Volumen-Kohlenstoff (Details siehe Kapitel 5.3). Entscheidend ist aber die Bildmitte, in der die unbedeckte Ni(111)-Oberfläche vorliegt. Analog zu der Situation bei ca. 900 °C liegen hier ausschließlich die irregulär verlaufenden, abgerundeten und monoatomaren Stufenkanten vor.

In den während des Abkühlens konsekutiv aufgenommenen Bildern 4.6b) und c), jeweils mit einem zeitlichen Abstand von 0,6 s, zeigen sich deutliche Veränderungen der Oberfläche. So traten jetzt mehrere gerade verlaufende Stufenkanten auf [orange Pfeile in Abb. 4.6b)], die in 60° Winkeln zueinander liefen und die abgerundeten Stufenkanten schnitten. Im weiteren zeitlichen Verlauf war jedoch ein Ausheilen dieser geraden Stufenkanten zu

<sup>¶</sup> Typische Schnittgenauigkeiten von Volumeneinkristallen betragen 0,1°. Bei einer Stufenhöhe von 2,0 Å führt dies zu einer mittleren Terrassengröße von 115 nm.

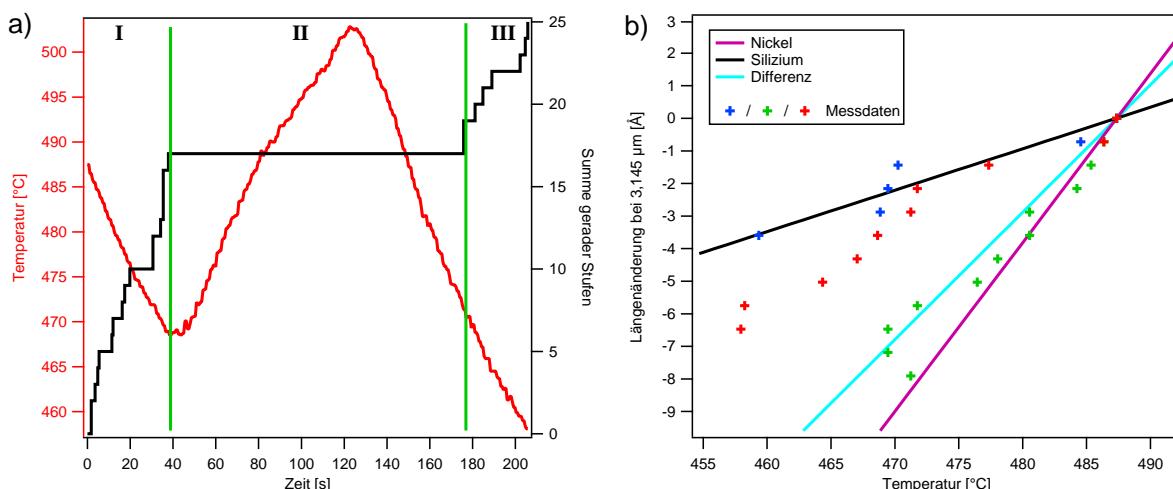


**Abbildung 4.6:** a) - c) LEEM-Bilder während des Abkühlens eines Nickel-Films ( $E = 3,11 \text{ eV}$ ). Der Abstand zwischen den Bildern betrug jeweils 0,6 s. Die Bildmitte zeigt jeweils die unbedeckte Ni(111)-Fläche mit monoatomaren Stufen. Am linken und rechten Bildrand sind Graphen-Inseln zu sehen. Die Veränderungen an den Stufenkanten des Nickels sind mit orangen Pfeilen bzw. Kreisen markiert. Die angegebenen Temperaturen sind die gemessenen Werte des IR-Pyrometers, dessen Genauigkeit nicht ausreichte, den kleinen Temperaturunterschied zwischen a) und b) aufzulösen. Die drei Pfeile in b) (rot, grün, blau) markieren die Richtungen, die in Abb. 4.7 verwendet werden. d) LEEM-Bild nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur, wobei die grünen Pfeile in c) und d) die gleichen Stellen kennzeichnen ( $E = 4,51 \text{ eV}$ ).

beobachten, was besonders gut in den orange markierten Bereichen in Abb. 4.6c) sichtbar ist. Die Kreuzungspunkte der Stufenkanten runden ab, und die Terrassen, die nach der neu entstandenen Stufenkante auf der gleichen Höhe lagen, wachsen zusammen. Dieses Ausheilen ist nur möglich, wenn alle beteiligten Stufenkanten die gleiche Höhe besitzen, also alle Einfachstufen des Nickels sind, was sich mit den STM-Messungen deckt. Die Tatsache, dass diese gerade verlaufenden Stufenkanten direkt nach ihrer Entstehung wieder ausheilen, erklärt, warum bei den höheren Temperaturen nur die abgerundeten Stufenkanten sichtbar waren.

Unterhalb einer Temperatur von ungefähr  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  trat das Ausheilen der Stufenkanten nicht mehr auf und die abgebildeten geraden Stufenkanten verblieben an der Oberfläche [Abb. 4.6d)]. Die Mobilität der Nickel-Atome war ab dieser Temperatur folglich nicht mehr ausreichend, damit sich die Atome an der Oberfläche noch umordnen können. Zudem ist deutlich ersichtlich, dass die geraden Stufenkanten die Grenze zwischen der freien Nickel-Fläche und den Graphen-Inseln ohne Unterbrechung kreuzen. Dies ist ein Hinweis, dass die geraden Stufenkanten nicht durch einen Effekt an der Oberfläche, sondern durch einen Prozess im Volumen gebildet werden. Die neu gebildete Phase in Abb. 4.6d), welche dunkler abgebildet wird als die saubere Nickel-Fläche, ist Nickel-Carbid, welches sich unterhalb einer Temperatur von ca.  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch Segregation von Volumenkohlenstoff gebildet hat (vgl. Kapitel 5.3).

Ein Ausschnitt des Temperaturverlaufs während dieses Experiments ist in Abb. 4.7a) gezeigt (rote Kurve). Beim Erreichen einer Temperatur von ca.  $470\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde das Abkühlen unterbrochen und die Probe wieder auf ca.  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  erwärmt. Die Zahl der in der LEEM-Messung aufgetretenen, gerade ausgerichteten Stufenkanten ist in Schwarz aufgetragen. Anhand des Verlaufs der Stufenzahl lässt sich das Experiment in drei Bereiche (**I**, **II** und **III**) einteilen. In den Bereichen **I** und **III** führte die Temperaturerniedrigung zu der Entstehung einer großen Anzahl an neuen Stufen. Dies legt nahe, dass die Temperaturänderung der Probe die Ursache für die Stufen ist.



**Abbildung 4.7:** a) Temperaturverlauf der Probe (rot) und aufsummierte Anzahl an neu entstandenen geraden Stufenkanten (schwarz). b) Längenänderung des Films, die aus der Anzahl an gemessenen Stufen bestimmte wurde. Die farbliche Codierung entspricht jeweils den in Abb. 4.6b) markierten Richtungen. Der ausgemessene Bereich hatte in jede Richtung eine Länge von  $3,145\text{ }\mu\text{m}$ . Die durchgezogenen Linien sind die erwarteten thermischen Ausdehnungen von Nickel (violett) und Silizium (schwarz), berechnet nach Gl. 4.3 und den Literaturdaten aus Abb. 4.9. Die Differenz zwischen den berechneten Kurven von Nickel und der von Silizium ist in türkis gezeichnet.

Für die Bildung der Stufen bei einer Temperaturänderung lässt sich folgendes Modell aufstellen (Abb. 4.8): Eine Temperaturänderung führt aufgrund der thermischen Ausdehnung zu einer Längenänderung eines Materials.<sup>[191]</sup> Bei dem hier verwendeten Schichtsystem aus den drei Materialien Nickel, YSZ und Silizium kommt es aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu unterschiedlichen Längenänderungen der einzelnen Materialien. Wegen der epitaktischen Beziehung müssen aber alle drei Materialien die gleiche Abmessung besitzen. Es kommt zu Verspannungen. Da der Silizium-Wafer deutlich dicker als die dünnen Filme ist, müssen sich die Filme an die thermische Ausdehnung des Wafers anpassen und die Verspannungen liegen nur in den dünnen Filmen vor. Da nur der Unterschied der thermischen Ausdehnung zum Silizium-Wafer eingehet, hat die dünne YSZ-Schicht keinen weiteren Einfluss auf die Verspannungen des Metallfilms, und es ist somit für die weitere Diskussion ausreichend, nur den Metallfilm und den Silizium-Wafer zu betrachten. Der Abbau dieser Verspannungen kann über Gleitebenen erfolgen. Diese verlaufen in einem fcc-Kristall parallel zu den dichtest gepackten Flächen.<sup>[192]</sup> Die Bewegung entlang einer schräg zur Oberfläche verlaufenden Gleitebene führt zu einer kleinen Änderung der Filmdicke und der lateralen Ausdehnung des Films, so dass der Film wieder spannungsfrei auf die Unterlage passt. Gleichzeitig kommt es zur Ausbildung einer zusätzlichen, gerade ausgerichteten Stufenkante an der Oberfläche. Das erklärt auch, dass bereits an der Oberfläche existierende monoatomare Stufen geschnitten werden. Im Volumen des einkristallinen Films entsteht dabei kein Defekt, da nach einer Verschiebung um einen Schichtabstand die Netzebenen wieder zusammenpassen. Die Anordnung der Gleitebenen im Volumen führt an der Oberfläche zu Stufenkanten, die entlang der dichtest gepackten Richtung orientiert sind und Winkel von  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$  zueinander besitzen. Das Auftreten dieser Verspannungen wurde auch in anderen Schichtsystemen wie beispielsweise bei epitaktischen GaN-Filmen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden, welche sich bei einer Temperaturänderung verbiegen.<sup>[193]</sup>



**Abbildung 4.8:** Skizze, die das Auftreten der gerade ausgerichteten Stufenkanten während des Abkühlens der Metallfilme zeigt. Zur besseren Übersicht sind nur der Silizium-Wafer und der Metallfilm gezeigt. Die erwartete Ausdehnung bei einer Temperaturänderung  $\Delta T$  ist schraffiert eingezeichnet. Die dadurch auftretenden Verspannungen werden durch Gleitebenen abgebaut.

Das Verhalten der Probe im Bereich II von Abb. 4.7a) kann durch eine Hysterese erklärt werden. Durch die Temperaturänderung erfolgt die Längenänderung des Metallfilms zunächst elastisch, also ohne den Abbau von Verspannungen über die Gleitebenen. Erst

beim Überschreiten eines Grenzwertes tritt mit den Gleitebenen ein inelastischer Prozess auf. Da das Abkühlen ausgehend von einer deutlich höheren Temperatur ( $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) gestartet wurde, befindet sich das System in **I** im inelastischen Bereich, und es tritt eine hohe Zahl an Stufen auf. Im Unterschied dazu liegt das System während der Temperaturerhöhung in **II** im elastischen Bereich der Hysterese, da zunächst noch die aus Bereich **I** vorhandenen Verspannungen ausgeglichen werden. Daher treten dort keine neuen Stufenkanten auf dem Film auf. Entsprechend erfolgt auch das nachfolgende Abkühlen im elastischen Bereich. Erst beim Erreichen der Grenz-Temperatur der Bereiche **I/II** erfolgt wieder der Übergang in den inelastischen Bereich der Hysterese, was beim weiteren Abkühlen zur Bildung von neuen Stufen führt (**III**).

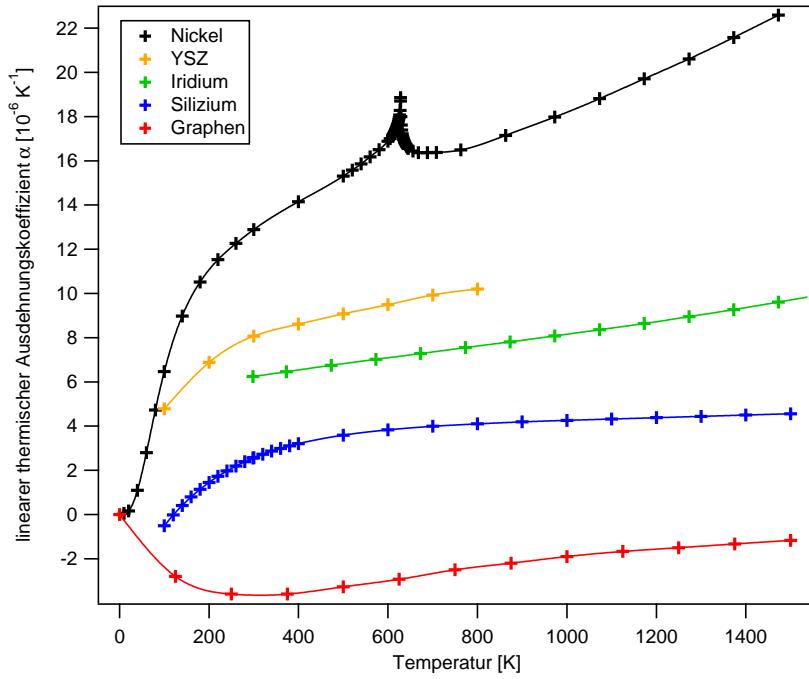
Mit diesem Modell lässt sich auch erklären, warum bei den Ru(0001)-Filmen keine dieser gerade ausgerichteten Stufenkanten aufgetreten waren. Grund dafür ist die Lage der Gleitebenen im hcp-Kristallsystem, in welchem Ruthenium kristallisiert. Die wichtigsten Gleitebenen verlaufen dort parallel bzw. senkrecht zur (0001)-Oberfläche<sup>[194]</sup> und können damit die durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen verursachten Verspannungen nicht abbauen.

Um das aufgestellte Modell zu testen, erfolgte eine quantitative Auswertung des gezeigten Experiments. Dazu werden die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  benötigt. Die entsprechenden Literaturwerte und ihre Temperaturabhängigkeiten sind in Abb. 4.9 gezeigt.<sup>[195–199]</sup> Nickel weist hierbei die mit Abstand größte thermische Ausdehnung auf. Bei der Curie-Temperatur  $T_C = 628,5\text{ K}$  tritt zudem ein scharfer Peak auf.<sup>[196]</sup> Der Ausdehnungskoeffizient von Silizium ist deutlich geringer,<sup>[198]</sup> weshalb bei einer Temperaturänderung große Verspannungen zwischen dem Nickel und dem Silizium auftreten, was nach dem beschriebenen Modell in vielen Stufenkanten resultiert. Im Vergleich dazu ist der Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Iridium<sup>[199]</sup> und Silizium deutlich kleiner, was zu weniger Verspannungen und damit auch zu einer kleineren Anzahl an gerade ausgerichteten Stufenkanten führt. Dies deckt sich mit den STM-Bildern, die die unterschiedliche Dichte an geraden Stufenkanten bei Ni(111) und Ir(111) deutlich zeigen (Abb. 4.1 und 4.2). Zum Vergleich sind zusätzlich die Ausdehnungskoeffizienten von Graphen\*\*<sup>[197]</sup> und YSZ††<sup>[195]</sup> gezeigt. Der Wert für Graphen ist über einen großen Temperaturbereich negativ, was bedeutet, dass die Gitterkonstante von Graphen bei einer Temperaturerhöhung kleiner wird.

Die Längenänderung des Nickel-Films wurde über ein Auszählen der auftretenden Stufenkanten bestimmt. Eine Stufe an der Oberfläche führt hierbei zu einer Längenänderung des Films um  $\frac{1}{6}\sqrt{3}a_{\text{Ni}} = 0,7188\text{ \AA}$  in der Richtung senkrecht zur Stufenkante. Aus der gemessenen Zahl der Stufen in den verschiedenen Richtungen ließ sich auf diese Weise die Längenänderung für die drei Raumrichtungen, welche in Abb. 4.6b) farblich markiert sind,

\*\* Angegeben ist der Ausdehnungskoeffizient innerhalb der Graphen-Ebene (*in plane*).

†† Für YSZ mit 6 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



**Abbildung 4.9:** Literaturwerte für die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  der verwendeten Filmmaterialien: schwarz: Nickel<sup>[196]</sup>; orange: YSZ mit 6 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[195]</sup>; grün: Iridium<sup>[199]</sup>; blau: Silizium<sup>[198]</sup>; rot: Graphen (*in plane*)<sup>[197]</sup>.

getrennt bestimmen. Die ausgewertete Länge betrug dabei für jede Richtung  $3,145 \mu\text{m}$ . Die so erhaltenen Längenänderungen sind in Abb. 4.7b) gezeigt. Diese wurden mit den theoretisch zu erwarteten Längenänderungen der Materialien verglichen, welche über die Ausdehnungskoeffizienten (Abb. 4.9) berechnet wurden:<sup>[191,195]</sup>

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (4.1)$$

Hierbei ist  $L$  die Länge des Materials und  $T$  dessen Temperatur. Eine Umformung ergibt:

$$\int_{T_0}^T \alpha dT = \int_{L_0}^L \frac{1}{L} dL \quad (4.2)$$

Für die Längenänderung  $\Delta L$  durch die thermische Ausdehnung ergibt sich folgende Formel:

$$\Delta L = L - L_0 = \left( L_0 \cdot e^{\int_{T_0}^T \alpha dT} \right) - L_0 \quad (4.3)$$

Die Integration über  $T$  konnte nicht analytisch durchgeführt werden, da keine analytische Formel für  $\alpha$  bekannt war. Aus den Literaturdaten in Abb. 4.9 konnte jedoch nach Interpolation eine numerische Integration durchgeführt werden. Die für Silizium und Nickel erhaltenen Kurven, welche für eine Länge von  $L_0 = 3,145 \mu\text{m}$  berechnet wurden, sind in Abb. 4.7b) dargestellt. Für Nickel wäre die Längenänderung  $\Delta L$  (Ni) zu erwarten. Da sich der Nickel-Film wegen der epitaktischen Beziehung zum Silizium-Wafer mit  $\Delta L$  (Si) ausdehnt,

muss die daraus resultierende Differenz [ $\Delta L(\text{Ni}) - \Delta L(\text{Si})$ ] durch die Gleitebenen und den daraus resultierenden Stufenkanten ausgeglichen werden. Der Vergleich der gemessenen und der berechneten Werte zeigt, dass in einer Messrichtung (grün) diese Differenz sehr gut getroffen wird. Die beiden anderen Richtungen liegen zwischen den Kurven von Nickel und Silizium und damit immer noch in einem passenden Bereich. Die gute Übereinstimmung der Daten mit dem aufgestellten Modell zeigt, dass die geraden Stufenkanten durch Gleitebenen entstehen und damit die Verspannungen der Materialien durch unterschiedliche thermische Ausdehnungen abbauen.

Dieser Mechanismus könnte sich positiv auf die Qualität des erhaltenen Graphens auswirken. Da das Wachstum des Graphens bei hoher Temperatur erfolgt, kommt es beim Abkühlen der Probe zu einer Verspannung des Graphens, welche bei Volumenmaterialien als Substrate zu einer Bildung von Falten im Graphen führt.<sup>[200]</sup> Im hier vorliegenden Fall dagegen erhält der Nickel-Film durch die Bildung der Versetzungslien formal den Ausdehnungskoeffizienten des Siliziums. Dieser ist deutlich kleiner als der von Nickel und näher an dem von Graphen (Abb. 4.9). Dadurch ist der auftretende mechanische Stress bei Temperaturänderungen für das Graphen kleiner und das Auftreten von Falten im Graphen kann verringert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden tatsächlich solche Falten im Graphen nie beobachtet.

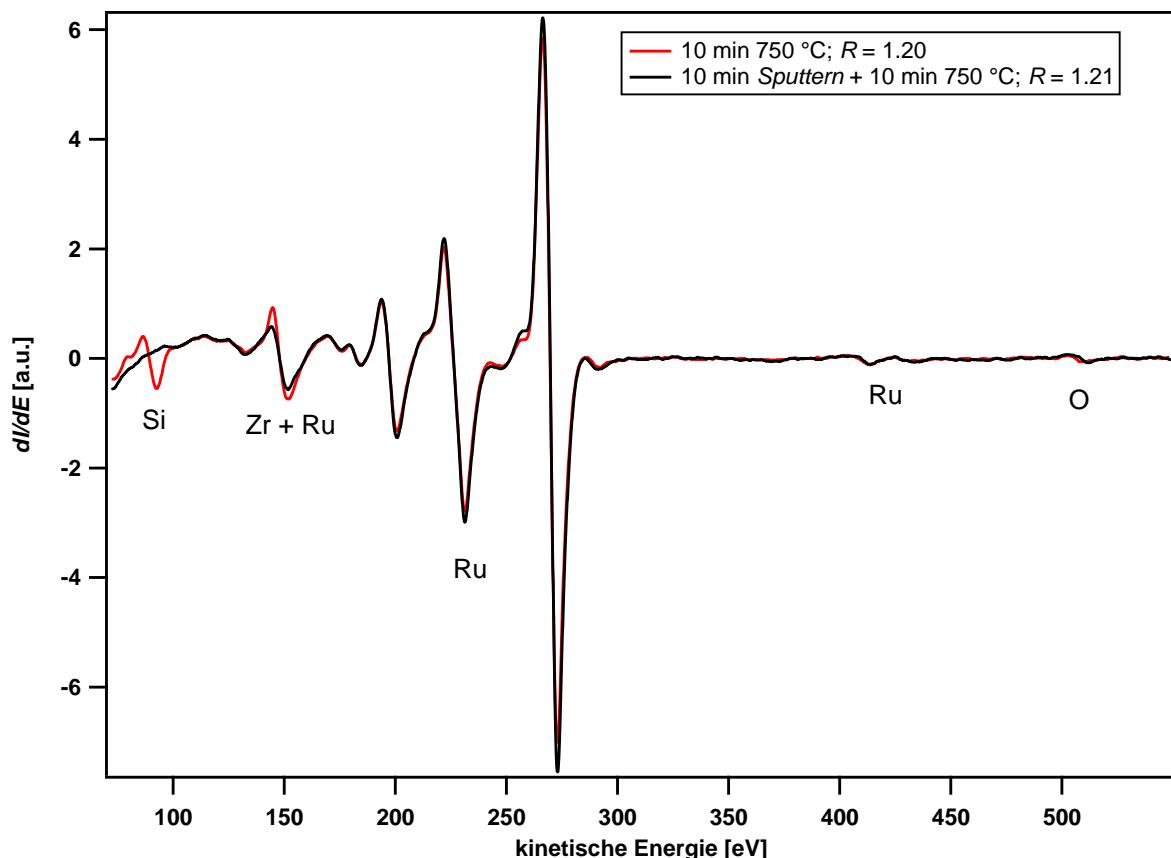
## 4.2 Reinheit der Filme

Ein wichtiger Punkt für die Eignung der einkristallinen Metallfilme ist deren Reinheit, denn für ein kontrolliertes Wachstum von Graphen muss eine saubere Substrat-Oberfläche vorliegen. Dazu ist eine systematische Untersuchung von potentiellen Verunreinigungen notwendig. In der Literatur wurde auf mögliche Probleme einer Verunreinigung der Metallfilme durch Bestandteile des Filmaufbaus nicht eingegangen. Nur in zwei Extremfällen wurde eine Reaktion des Metallfilms mit dem Material der Unterlage beschrieben.<sup>[201,202]</sup> Dabei wurden Nickel-Filme auf Silizium bzw. Molybdän verwendet, wobei bewusst eine oxidische Trennschicht weggelassen wurde und sich ein Nickel-Silicid bzw. eine intermetallische Ni-Mo-Phase gebildet hat.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Auftreten von möglichen Verunreinigungen während der Präparation der Filme systematisch untersucht, worauf in diesem Kapitel eingegangen wird. Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Filme und deren Temperaturbeständigkeit werden im nachfolgenden Kapitel 4.3 behandelt.

Wie im Kapitel 4.1.1 gezeigt, war bei der Präparation der Filme ein Heizschritt zu höheren Temperaturen nötig, um eine glatte Oberfläche zu erreichen. Die zugehörigen Auger-Spektren bei der Erstpräparation eines Ruthenium-Films sind in Abb. 4.10 gezeigt. Das rote Spektrum wurde nach dem Heizen des Films für 10 min auf 750 °C aufgenommen.

Der Großteil der Signale kann dabei dem Ruthenium zugeordnet werden.<sup>[150]</sup> Weiterhin konnten die Elemente Silizium (93 eV) und Zirkonium (152 eV) nachgewiesen werden, wobei sich letzteres mit einem Übergang von Ruthenium überlagert. Bei 512 eV waren noch kleine Mengen an Sauerstoff vorhanden. Kohlenstoff war, wie im Kapitel 3.2 beschrieben, wegen der Überlagerung des KLL-Übergangs bei 273 eV mit dem Ruthenium-Hauptsignal bei derselben Energie nicht direkt nachweisbar, aber die geringe Asymmetrie  $R$  des überlagerten Signals von 1,20 zeigt, dass kein Kohlenstoff auf der Oberfläche vorhanden war. Die Fremdelemente stammen offensichtlich aus der YSZ-Trennschicht und dem Silizium-Träger des Ruthenium-Films und müssen beim ersten Heizschritt an die Oberfläche des Metalls segregiert sein. Die Segregation war dabei bei verschiedenen Filmen unterschiedlich und bei einigen Proben ließ sich von den genannten Elementen nur Silizium nachweisen.



**Abbildung 4.10:** Auger-Spektren, die die Reinheit der Ruthenium-Filme zeigen. Das rote Spektrum wurde nach dem Heizen eines frischen Films auf 750 °C für 10 min aufgenommen. Anschließend erfolgte eine Reinigung durch 10 min *Sputtern* und die erneute Durchführung des Heiz-Schrittes. Das anschließend gemessene Spektrum (schwarz) zeigt einen sauberen Film.

Eine Entfernung dieser Verunreinigungen war durch zehnminütiges *Sputtern* möglich. Wurde anschließend der Heizschritt ( $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 10 min) erneut durchgeführt, wurde das schwarze Spektrum aus Abb. 4.10 gemessen. Dieses zeigt, abgesehen von einer kleinen Menge an Sauerstoff<sup>‡‡</sup>, ein reines Ruthenium-Spektrum. Weder Silizium noch Zirkonium waren nachweisbar. Dies bedeutet, dass das Problem der Segregation von Substratbestandteilen nur beim ersten Heizschritt auftrat. Dies ermöglicht die Präparation von sauberer Oberflächen auf den Filmen. Ein Grund dafür, dass die Verunreinigungen nur am Anfang auftraten, könnten die im STM und SEM sichtbaren Löcher in den Filmen sein. Über diese könnte Silizium und Zirkonium an die Oberfläche gelangen. Der anfängliche Heizschritt führt zu einem Ausheilen der Oberfläche und damit zu einem Schließen dieser Löcher (vgl. Kapitel 4.1.1). Danach ist der Weg für Silizium und Zirkonium an die Oberfläche blockiert. Eine alternative Erklärung ist, dass sich die YSZ-Schicht durch den ersten Heizschritt und unter Materialverlust in eine stabilere Form umwandelt.

Diese Verunreinigungen führten zu einer großen Zahl an möglichen Überstrukturen, welche im Anhang A.2 gelistet sind. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die Verunreinigungen nicht homogen verteilt auftraten und das Graphenwachstum störten (siehe Anhang A.2).

Die Segregation der Substratbestandteile an die Oberfläche des Films ließ sich auch bei den Ir(111)- und Ni(111)-Filmen beobachten. Während bei den Ir(111)-Filmen vor allem die Segregation von Silizium beobachtet wurde, kam es bei den Ni(111)-Filmen zur Segregation von Zirkonium und Sauerstoff. Wie bei den Ruthenium-Filmen trat die Segregation der Substratbestandteile in der Regel nur beim ersten Präparationsschritt der Filme auf. Die entsprechenden Messungen und die Überstrukturen, die durch die segregierten Substratbestandteile entstanden, sind im Anhang A.2 gezeigt sind.

Insgesamt wiesen die Filme eine hohe Reinheit auf und ließen sich sehr leicht und schnell präparieren. Besonders deutlich ist dies im Vergleich zu Volumeneinkristallen, bei denen die Erstpräparation eine hohe Anzahl an *Sputter-* und *Heiz-Zyklen* erfordert.<sup>[203]</sup> Der Hauptgrund für diesen Unterschied ist das kleine Volumen der dünnen Metallfilme, in denen sich nur geringe Mengen an Verunreinigungen lösen können.

Daher eignen sich die Filme nicht nur als preisgünstige Substrate für das Graphenwachstum, sondern sie können in einem gewissen Rahmen auch die in der Oberflächenchemie standardmäßig eingesetzten Volumeneinkristalle ersetzen.

---

<sup>‡‡</sup> Die Rückstände an Sauerstoff lassen sich durch eine Reduktion, wie in Kapitel 4.4 beschrieben, entfernen.

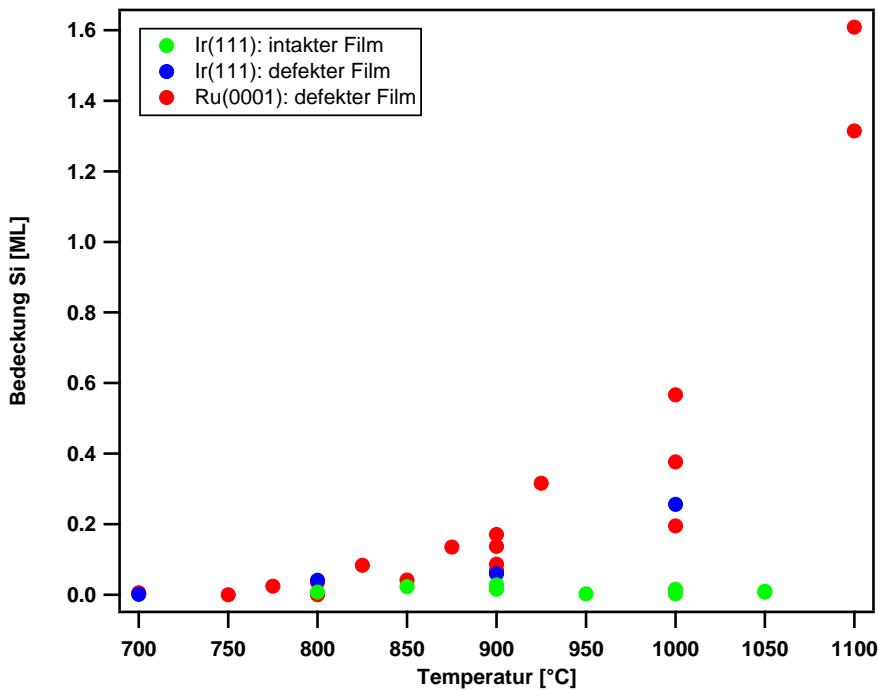
### 4.3 Thermische Stabilität der Metallfilme

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass es beim ersten Präparationsschritt der Filme zu einer Segregation der Bestandteile des Substrats und damit zu einer Verunreinigung der Proben-Oberfläche gekommen war. Durch eine erneute Präparation konnte jedoch vergleichsweise einfach eine saubere Oberfläche erhalten werden und so eine Wachstumsunterlage für das Graphen geschaffen werden. Allerdings muss auch die thermische Stabilität der Filme betrachtet werden. Während für Volumeneinkristalle viele Präparationszyklen und auch ein Heizen auf hohe Temperaturen kein Problem darstellt, sind bei den dünnen Filmen die erlaubten Temperaturen begrenzt, da ein Heizen auf zu hohe Temperaturen zu einer Entnetzung der Metallschicht führt.<sup>[204–208]</sup> Es ist wichtig zu wissen, welches die maximal erlaubten Temperaturen für die jeweils verwendeten Filme sind und wie sich die Filme beim Heizen auf sehr hohe Temperaturen verhalten. Weiterhin sollen mehrere Wachstumszyklen von Graphen möglich sein, ohne dass sich die Filme verändern. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit Experimente zur Untersuchung der thermischen Stabilität der verwendeten Filme durchgeführt.

Die Stabilität der Filme wurde u.a. durch AES-Messungen während einer Heizserie bestimmt. Dazu wurde der Film für 2 bis 5 Minuten auf die angegebene Temperatur geheizt und nach dem Abkühlen die Bedeckung an Silizium bestimmt. Der Nachweis von Silizium im AES weist auf einen „Durchbruch“ des Substratmaterials durch den Metallfilm hin. Ohne zwischenzeitliche Reinigung erfolgte anschließend das Heizen auf die nächsthöhere Temperatur. Die entsprechenden Messungen von zwei Ir(111)-Filmen sind in Abb. 4.11 gezeigt. Die durch grüne Punkte markierte Messserie stammt von einem Ir(111)-Film, der zuvor auf maximal 800 °C geheizt wurde. Die Messserie zeigt, dass selbst nach einem Heizen auf 1050 °C kein Silizium nachweisbar war, was einen stabilen Film bedeutet.

Andererseits gab es einen weiteren Zustand der Ir(111)-Filme (blaue Punkte in Abb. 4.11), bei dem bereits ab 800 °C die Segregation von Silizium auftrat. Im Unterschied zum vorherigen Film wurde dieser während der Präparation für insgesamt mehrere Minuten auf 1050 °C geheizt. Daher hat vermutlich das vorangegangene Heizen auf eine hohe Temperatur zur Abnahme der Filmstabilität geführt. Der gleiche Effekt wurde bei der Durchführung mehrerer Präparationszyklen erreicht. Zusätzlich war eine Abhängigkeit von der Dicke der YSZ-Schicht festzustellen. Bei Ir(111)-Filmen mit einer 40 nm dicken YSZ-Schicht ließ sich die Segregation von Silizium nach Heizen auf 800 - 900 °C für eine Dauer von insgesamt 720 min beobachten, während bei einer 100 nm dicken YSZ-Schicht die Grenze bei ca. 1300 min lag.<sup>§§</sup> Mittels STM und SEM ließen sich dabei keine thermisch induzierten Defekte in den Metallfilmen, wie beispielsweise die erneute Ausbildung von

<sup>§§</sup> Zum Vergleich: Eine typische Dosierung für das Graphenwachstum von 25 L ( $1\text{ L} = 10^{-6}\text{ Torr} \cdot \text{s}$ ) Ethylen bei einem Druck von  $5 \times 10^{-9}$  Torr dauert ca. 83 min.



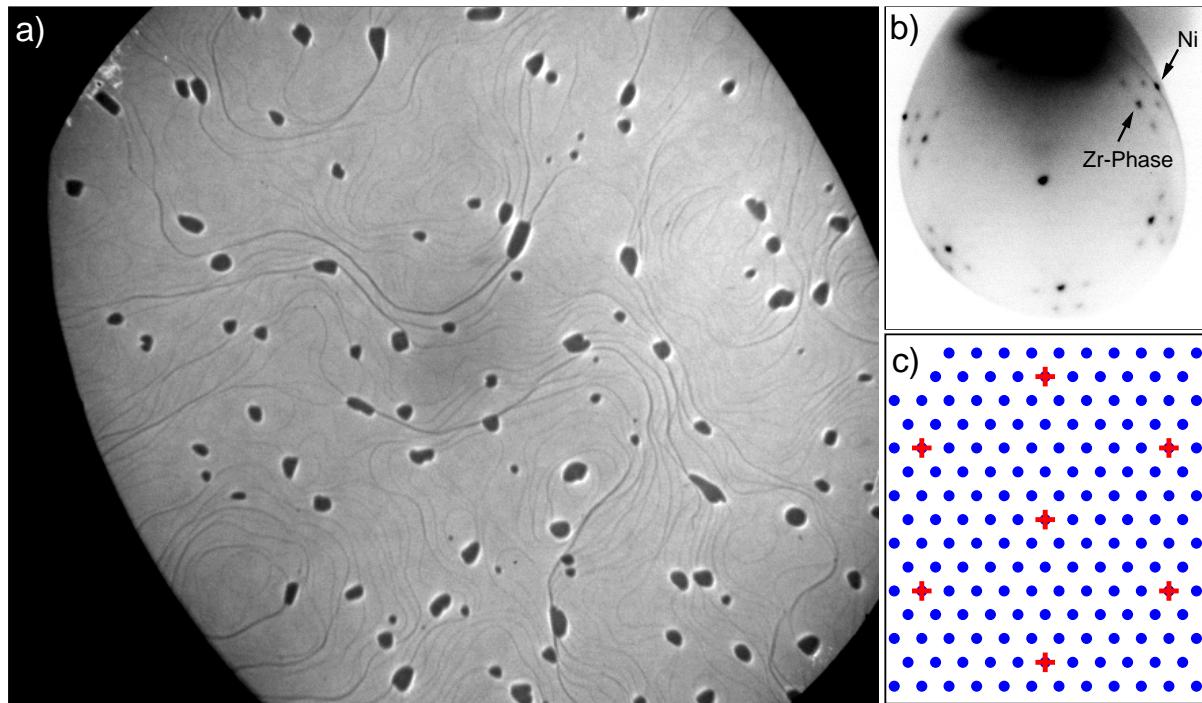
**Abbildung 4.11:** Stabilitätsmessungen der Ir(111)- und Ru(0001)-Filme. Dazu wurden die Filme für wenige Minuten auf die angegebene Temperatur geheizt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die Siliziumbedeckung mittels AES bestimmt. Ohne einen Reinigungsschritt erfolgte anschließend das Heizen auf die nächsthöhere Temperatur. Grün: Heizserie ( $t = 2$  min) eines Ir(111)-Films, der zuvor maximal auf 800 °C geheizt wurde. Bis 1050 °C trat keine Segregation von Silizium auf. Blau: Heizserie ( $t = 5$  min) eines Ir(111)-Films, der zuvor auf 1050 °C geheizt wurde. Ab 800 °C zeigte sich eine messbare Segregation von Silizium. Rot: zwei Heizserien ( $t = 5$  min) von Ru(0001)-Filmen, die eine Segregation von Silizium ab ca. 775 °C zeigen.

Löchern, identifizieren. Es ist daher wahrscheinlich, dass thermisch erzeugte Defekte in der YSZ-Schicht dazu führen, dass diese gegenüber dem Silizium nicht mehr vollständig dicht ist und es zur Segregation von Silizium an die Oberfläche des Metallfilms kommt.

Ähnlich verhielt es sich bei den Ruthenium-Filmen. Auch hier ließ sich nach einigen Präparationszyklen eine verstärkte Segregation von Silizium beobachten, wie die roten Datenpunkte in Abb. 4.11 zeigen. Die Segregation begann bei ca. 775 °C, und die Menge des segregierten Siliziums lag in der selben Größenordnung wie bei den Iridium-Filmen. Bei Temperaturen ab ca. 900 °C ließ sich hier zudem ein immer stärkerer Anstieg der Silizium-Bedeckung messen.

Die Tatsache, dass ein einmaliges Heizen auf eine zu hohe Temperatur die thermische Stabilität der Filme deutlich senkt, zeigte sich insbesondere durch *in situ*-Messungen an Ni(111)-Filmen. In Abb. 4.12a) ist das LEEM-Bild eines Nickel-Films gezeigt, welcher einmalig für 2,5 min auf 980 °C geheizt und anschließend auf 837 °C abgekühlt wurde.

Während des Abkühlens bildete sich ab ca. 840 °C eine neue Phase. Diese wurde dunkler abgebildet als die unbedeckte Metalloberfläche. Die neue Phase nukleierte an den Stufenkanten und wuchs mit abfallender Temperatur.



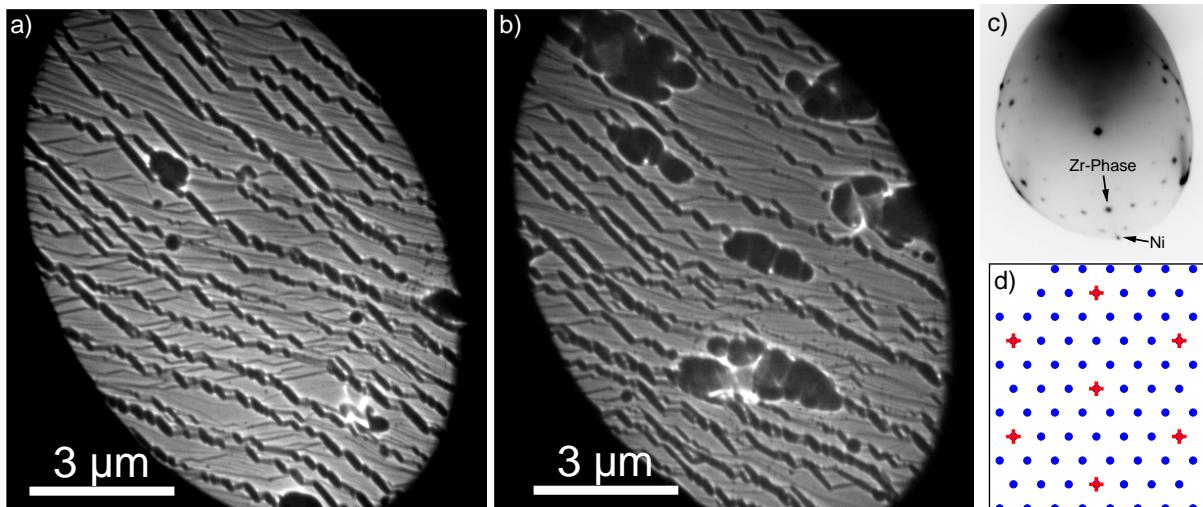
**Abbildung 4.12:** a) LEEM-Bild ( $E = 3,4$  eV) eines Ni(111)-Films bei 837 °C. Das Bild wurde während des Abkühlens eines sauberen Films von 980 °C aufgenommen. Ab ca. 840 °C bildete sich eine neue Phase aus (dunkle Bereiche). b) Die intensiven Reflexe im dazugehörigen LEED-Bild ( $E = 35$  eV, 684 °C) lassen sich entweder als (111)-Fläche von kubischen  $\text{ZrO}_2$  oder als eine hexagonal dichteste Schicht aus Zirkonium erklären (siehe Text). Die zusätzlich sichtbaren Reflexe entsprechen einer  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur bezogen auf die Zirkonium-Phase, wie auch die simulierten Reflexpositionen in c) zeigen [rot: Zirkonium-Phase, blau:  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur].

Das LEED-Bild in Abb. 4.12b) wurde nach einem weiteren Abkühlen auf 684 °C aufgenommen. Das Beugungsbild zeigt ein hexagonales Muster aus intensiven Reflexen, die sich einer Gitterkonstante von ca. 3,4 Å zuordnen lassen. Damit sind diese nicht die Grundgitterreflexe der Ni(111)-Fläche, die bei der verwendeten Energie von 35 eV gerade am Rand des in Abb. 4.12b) abgebildeten Bereiches liegen. Aufgrund von Verzerrungen des Beugungsbilds sind sie nur in der oberen Bildhälfte am linken und rechten Rand zu erkennen. Die Ausrichtung der beiden Gitter stimmt dabei in einem Bereich von ca.  $\pm 3^\circ$  überein. Unter der Annahme einer Zirkoniumphase an der Oberfläche lassen sich die intensiven Reflexe aus Abb. 4.12b) erklären, wobei die (111)-Fläche von kubischem  $\text{ZrO}_2$  mit einer Gitterkonstanten von 3,62 Å oder eine hexagonal dichteste Packung von Zirkonium mit einer Gitterkonstanten von 3,18 Å<sup>¶¶</sup> in Frage kommen. Erstere wurde bereits bei der

<sup>¶¶</sup> Der Atomradius von Zirkonium beträgt 1,59 Å, wodurch sich ein Zr-Zr-Abstand von 3,18 Å ergibt.<sup>[141]</sup>

Präparation von frischen Nickel-Filmen beobachtet (siehe Anhang A.2). Die zusätzlich sichtbaren Reflexe lassen sich durch eine  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bezüglich der Zirkonium-Phase beschreiben [Abb. 4.12b)]. Diese Überstruktur wurde in der Literatur bisher nicht genannt.

Die Abnahme der thermischen Stabilität dieses Films zeigte sich deutlich bei der weiteren Präparation dieses Films. Nach einer Reinigung durch *Sputtern* wurde dieser Film im UHV auf 700 °C geheizt, welches einer typischen Temperatur für das Wachstums von Graphen entspricht. Während bei intakten Filmen dabei nur die saubere Ni(111)-Oberfläche zu sehen ist, lag bei diesem Film eine neue Phase vor. Dies ist in Abb. 4.13a) und b) gezeigt, wobei zwischen den beiden LEEM-Bildern ein Zeitunterschied von 500 s lag. Im ersten Bild [Abb. 4.13a)] ist bereits die Bildung von kleinen, dunkel erscheinenden Inseln zu beobachten. Durch das Halten bei 700 °C war deutlich das Wachstum dieser Phase zu beobachten [Abb. 4.13b)].



**Abbildung 4.13:** a) und b) LEEM-Bilder bei 700 °C, die das Wachstum einer neuen Phase auf den Ni(111)-Filmen zeigen ( $E = 3,5$  eV). Der Film wurde zuvor einmalig auf 980 °C geheizt (Abb. 4.12) und danach durch *Sputtern* gereinigt. Die beiden Bilder stammen aus derselben Messreihe ( $\Delta t = 500$  s), zeigen aber zwei verschiedene Positionen auf dem Film. c) Das  $\mu$ -LEED-Beugungsbild ( $E = 35$  eV,  $T = 684$  °C.) wurde nach einem Halten bei ca. 700 °C für 90 min aufgenommen und zeigt, wie schon bei Abb. 4.12, intensive Reflexe einer Zirkonium-Phase. Zusätzlich ist eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bezogen auf die Zirkonium-Phase sichtbar. d) Im Modell sind die Reflexe der Zirkonium-Phase (rote Kreuze) und die Reflex-Positionen der Überstruktur (blaue Punkte) gezeigt.

Im  $\mu$ -LEED waren wieder die hexagonalen Reflexe der Zirkonium-Phase zu erkennen [Abb. 4.13c)]. Diese hatte mit ca. 3,5 Å eine geringfügig größere Gitterkonstante als die entsprechenden Reflexe in Abb. 4.12. Deutlich unterschiedlich war allerdings die Überstruktur, die sich als  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  bezüglich der Zirkonium-Phase beschreiben ließ, wie das Modell in Abb. 4.13d) zeigt. Auch diese Phase ist in der Literatur nicht bekannt. Die Tatsache,

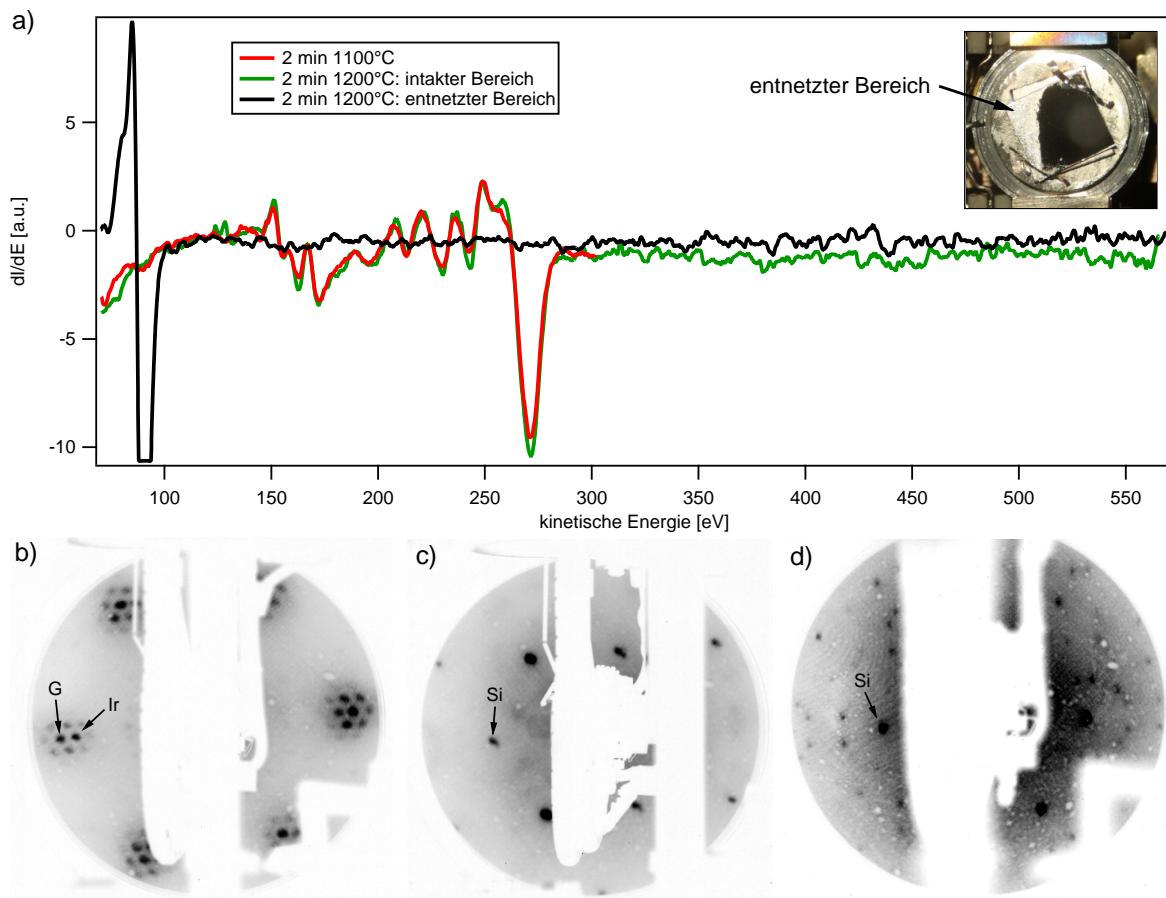
dass eine andere Überstruktur gemessen wurde als im vorangegangenen Experiment, lässt sich entweder durch unterschiedliche Temperaturen während des Wachstums oder durch unterschiedliche chemische Zusammensetzungen der Zirkonium-Phase erklären. Um die Anwesenheit von Zirkonium auf dem Film zu prüfen, wurde von diesem Probenzustand ein XP-Spektrum aufgenommen, und dieses zeigte ein  $Zr\ 3d_{5/2}$ -Signal bei 181,8 eV. Dies passt auf  $ZrO_2$ , dessen Literaturwert bei 181,7 eV liegt.<sup>[209]</sup> Allerdings hatte die Probe während des Transports in die XPS-Kammer Luftkontakt, weshalb eine nachträgliche Oxidation des Zirkoniums nicht ausgeschlossen werden kann.

Insgesamt zeigen diese Experimente, dass die Nickel-Filme nach einem einmaligen Heizen auf eine zu hohe Temperatur nicht mehr sinnvoll für das Graphenwachstum verwendet werden können.

Bei noch höheren Temperaturen waren die Filme mechanisch nicht mehr stabil und entnetzten. Dies ist in den Abbildungen 4.14 und 4.15 am Beispiel der Ir(111)-Filme gezeigt. Für die vorliegenden Experimente wurde ein 150 nm dicker Metallfilm, welcher zuvor gereinigt wurde, sowie ein 500 nm dicker Film, auf welchem sich eine Monolage Graphen befand, verwendet. Erwartungsgemäß wies der dickere Film eine höhere Stabilität auf. Während bei dem dünneren Film die Entnetzung bereits bei 1100 °C sehr schnell verlief, war der dickere Film bei dieser Temperatur noch stabil. Das Entnetzen des dickeren Films setzte ab 1200 °C ein und verlief langsam als sichtbare Front über den Film. Ein Foto eines teilweise entnetzten Films ist in Abb. 4.14a) gezeigt. Dort ist der entnetzte Bereich leicht durch eine deutliche Aufrauung der Filme und einem helleren Grauwert zu erkennen.

Die Auger-Spektren, die das Entnetzen des dickeren Films zeigen, sind in Abb. 4.14a) dargestellt. Das rote Spektrum wurde nach Heizen für 2 min auf 1100 °C aufgenommen. Im Spektrum sind nur die Übergänge von Iridium und von Kohlenstoff zu erkennen, was zu einem graphenbedeckten Iridium-Film passt. Wurde nach der unvollständigen Entnetzung im glatten, intakten Bereich gemessen (grüne Kurve), konnten keine Veränderungen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu waren in dem aufgerauten Bereich die Signale vom Kohlenstoff und Iridium nicht mehr sichtbar (schwarzes Spektrum). Es konnte nur noch das sehr intensive Signal von Silizium nachgewiesen werden. Dies zeigt deutlich, dass es durch die Entnetzung nicht nur zur Auflösung des Iridium-Films, sondern auch der YSZ-Schicht kam. Auch nach der Entnetzung des dünneren Films ließ sich im AES nur noch Silizium nachweisen. Das Silizium musste daher in einer mindestens mehrere Nanometer dicken Schicht das Iridium bedecken.

Die Entnetzung war auch mittels LEED beobachtbar. Bei der unvollständig entnetzten Probe zeigte das Beugungsbild in Abb. 4.14b) den noch intakten Bereich des Films und wies die charakteristischen Reflexe eines mit Graphen bedeckten Iridium-Films auf. Dies deckt sich mit der AES-Messung und bedeutet, dass das Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche auch bei solch hohen Temperaturen noch stabil ist. Überraschenderweise zeigte auch der

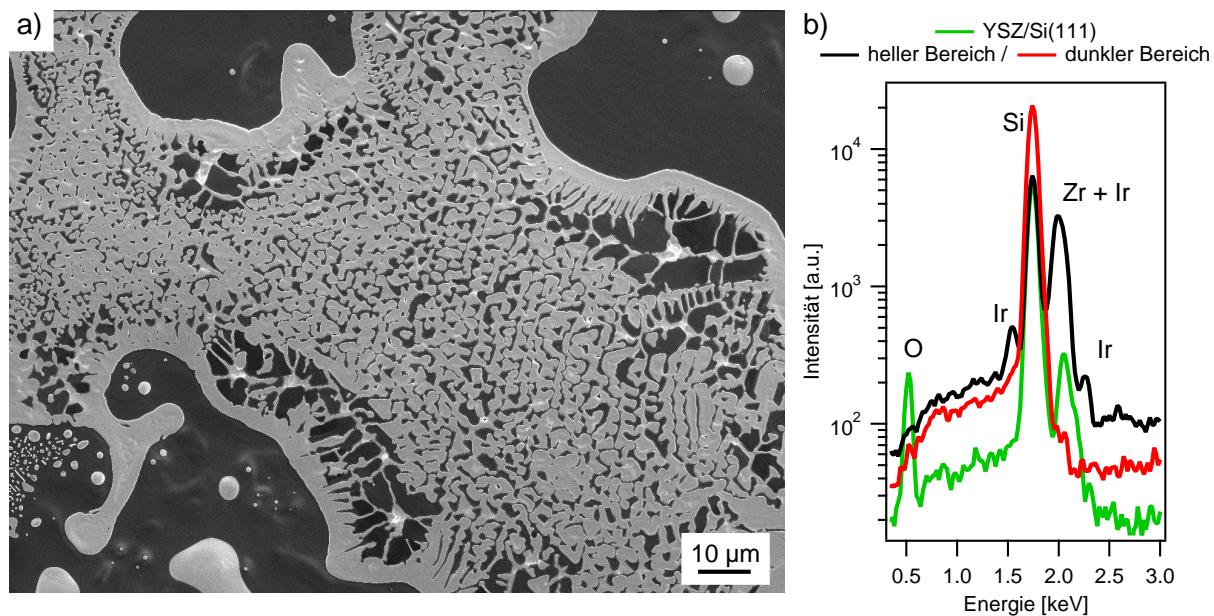


**Abbildung 4.14:** Entnetzung der Ir(111)-Filme bei hohen Temperaturen. a) Auger-Spektronen vor (rot) und nach dem Entnetzen (grün und schwarz) eines graphenbedeckten, 500 nm dicken Films. Nach Heizen für 2 min auf 1100 °C war der Film intakt, und es waren nur die Auger-Übergänge von Iridium und Graphen zu sehen (rot). Nach 2 min bei 1200 °C trat eine teilweise Entnetzung auf (vgl. Foto). Während das Auger-Spektrum im intakten Bereich unverändert war (grün), war im entnetzten Bereich nur das Signal von Silizium messbar. b) und c) sind die entsprechenden LEED-Bilder ( $E = 74$  eV) des intakten und des entnetzten Bereichs. Im intakten Bereich ist das charakteristische Beugungsbild von Graphen/Ir(111) zu sehen, im entnetzten Bereich sind nur die Grundgitterreflexe der Si(111)-Oberfläche sichtbar. d) LEED-Beugungsbild ( $E = 65$  eV) nach der Entnetzung eines 150 nm dicken Ir(111)-Films bei 1100 °C. Neben den Si(111)-Reflexen ist eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur vorhanden.

optisch aufgerauten Bereich ein Beugungsbild, wie Abb. 4.14c) zeigt. Das Beugungsbild beinhaltete intensive Reflexe auf einem schwachen Untergrund, was eine hohe kristalline Ordnung bedeutet. Die hexagonale Ordnung der Reflexe besaß dieselbe Orientierung wie der intakte Film [Abb. 4.14b)]. Bei gleicher Energie lagen die Reflexe aber deutlich näher am (0,0)-Reflex, was einer größeren Gitterkonstante im Realraum entspricht. Diese betrug  $3,89 \pm 0,09$  Å und passt damit sehr gut zu der Si(111)-Oberfläche, die eine Gitterkonstante von 3,84 Å besitzt.<sup>[198]</sup> Die Orientierung des Silizium-Wafers in Bezug auf den Ir(111)-Film passt ebenfalls, denn der Ir(111)-Film ist um 60° gegenüber der Si(111)-Unterlage verdreht,

wie Röntgenbeugungsdaten zeigen.<sup>[142]</sup> Im LEED zeigen die (111)-Flächen von kubischen Kristallen eine hexagonale Anordnung der Reflexpositionen, so dass die Beugungsmuster der Si(111)-Unterlage und des Ir(111)-Films gleich orientiert sein sollten, wie es Abb. 4.14b) tatsächlich zeigt. Zusammen mit der Information aus AES, dass reines Silizium vorlag, zeigt dies deutlich, dass nach der Entnetzung der Silizium-Wafer sichtbar war. An manchen Stellen der Probe war neben der reinen Si(111)-Oberfläche noch eine Überstruktur nachweisbar, die allerdings sehr schwache Reflexe zeigte [Abb. 4.14d)]. Diese Überstruktur kann als  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur, bezogen auf die Si(111)-Oberfläche, beschrieben werden und ist in der Literatur nicht bekannt. Wahrscheinlich entstand sie durch die Bildung eines Iridium-Silicids.

Um die Entnetzung der Filme weiter zu untersuchen und den Verbleib des Iridiums und des YSZs zu klären, wurden die entnetzten Filme im Elektronenmikroskop untersucht. Ein SEM-Bild ist in Abb. 4.15a) gezeigt. In dem Bild ist ein klarer Kontrast zwischen zwei Phasen zu erkennen.



**Abbildung 4.15:** a) SEM-Bild ( $E = 4$  keV) eines 150 nm dicken Ir(111)-Films nach Entnetzung bei 1100 °C [gleiche Probe wie Abb. 4.14d)]. b) EDX-Spektren der hellen (schwarz) und dunklen Bereiche (rot) von a). Zum Vergleich ist das EDX-Spektrum eines YSZ/Si(111)-Films gezeigt (grün).

Die Identifizierung dieser Phasen erfolgte über EDX, wobei die entsprechenden Spektren in Abb. 4.15b) gezeigt sind. Zusätzlich ist das Spektrum eines intakten YSZ-Films auf einem Si(111)-Wafer (ohne Metallfilm) dargestellt (grün). Das Spektrum des dunklen Bereichs aus der Abbildung (rot) zeigt ein deutliches Signal bei 1,74 keV, welches Silizium zuzuordnen ist.<sup>[210]</sup> Daneben ist noch eine sehr kleine Schulter bei ca. 2 keV sichtbar, was sich mit kleinen Resten von Iridium oder Zirkonium erklären lässt. Im Spektrum, welches im hellen Bereich der Abbildung aufgenommen wurde (schwarz), erscheinen neben dem Silizium-Signal drei zusätzliche Signale bei 1,54 keV, 2,00 keV und 2,26 keV, welche die Anwesenheit von Iridium bedeuten. Durch die Überlagerung der Signale von Iridium und Zirkonium kann über die Anwesenheit von letzterem keine Aussage getroffen werden. Eine Unterscheidung, ob die hellen Bereiche reines Iridium oder ein Gemisch aus Iridium und Silizium sind, kann aufgrund der geringen Oberflächensensitivität der Methode nicht getroffen werden. Da im AES kein Iridium nachweisbar war, und die helle Phase im SEM eine Bedeckung von ca. 36% besaß, erscheint die Interpretation der hellen Phase als reines Iridium unwahrscheinlich. Weiterhin ist auffallend, dass nach der Entnetzung kein Sauerstoff nachgewiesen werden konnte, obwohl dieser bei einem intakten YSZ-Film ein deutliches Signal liefert.

Eine Möglichkeit für das Verschwinden der Filmmaterialien wäre das Auflösen von Iridium und Zirkonium im Silizium-Wafer. Sauerstoff dagegen könnte in Form von gasförmigem, monomerem SiO verdampfen, welches sich bei erhöhten Temperaturen von ca. 1130 °C aus Silizium und Sauerstoff bildet.<sup>[141]</sup> Der Verlust von Sauerstoff deckt sich auch mit der Position des Auger-Signals von Silizium bei einer Energie von 91 eV. Es passt auf den Literaturwert von elementarem Silizium bei 92 eV, während sich das Signal für SiO<sub>2</sub> zu einer Energie von 76 eV verschiebt.<sup>[150]</sup>

Insgesamt limitiert die thermische Stabilität der dünnen Metallfilme den möglichen Temperaturbereich. Bei sehr hohen Temperaturen wurde ein Entnetzen der Filme beobachtet. Je nach Dicke der YSZ-Schicht trat die Entnetzung bei den verwendeten Filmen im Bereich von 1100 - 1200 °C auf. Bei Temperaturen unterhalb der Entnetzungstemperaturen kann das Problem der Segregation von Silizium auftreten. Dabei wurden zwei verschiedene Zustände (stabil und instabil) der Filme nachgewiesen. Der irreversible Übergang in den instabilen Zustand kann durch Heizen auf eine zu hohe Temperatur oder durch eine große Anzahl an Wachstumszyklen von Graphen ausgelöst werden. Durch Vermeidung zu hoher Temperaturen war jedoch eine problemlose Handhabung der Filme möglich. Abstriche mussten allerdings bei der Langzeitstabilität hingenommen werden, und es konnte nur eine endliche Zahl (typischerweise 9 - 16) an Wachstumszyklen von Graphen durchgeführt werden.

## 4.4 Präparationsvorschriften

Aus den oben genannten Experimenten wurden Präparationsvorschriften für die einkristallinen, dünnen Metallfilme abgeleitet. Ein wichtiger Punkt ist dabei, dass zu Beginn ein längerer Heizschritt ausgeführt wird, welcher die im Film enthaltenen Löcher schließt und die Probenoberfläche damit ausheilt. Weiterhin müssen sehr hohe Temperaturen ( $\geq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vermieden werden, da aufgrund der limitierten thermischen Stabilität der Filme entweder eine Entnetzung einsetzt oder die Segregation von Silizium ausgelöst wird. Ansonsten können die von Volumeneinkristallen bekannten Reinigungsschritte wie *Sputtern* oder eine chemische Reinigung durch Oxidations- und Reduktions-Zyklen verwendet werden.<sup>[203]</sup>

Die typische Präparation eines frischen Ru(0001)-Films begann mit einem zehnminütigen *Sputter*-Schritt, gefolgt von einem Heizschritt für 2 h auf  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die anschließende Reinigung erfolgte über einen Zyklus aus 7 - 10 min *Sputtern* sowie Heizen für 2 - 5 min auf  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , wodurch eine saubere Oberfläche erhalten wurde. Wenn es erforderlich war, nach einer Graphensynthese auf diesen Filmen das Graphen wieder zu entfernen, um wieder einen unbedeckten, wohlgeordneten Metallfilm zu erhalten, wurde das Graphen entweder durch *Sputtern* oder durch Oxidation entfernt. Für letzteres wurde der Film bei einem Sauerstoffdruck von  $2 \times 10^{-7}$  Torr bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 - 60 min oxidiert, der überschüssige adsorbierte Sauerstoff wurde mit Wasserstoff bei  $2 \times 10^{-6}$  Torr bei  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 min entfernt, und abschließend wurde der restliche adsorbierte Wasserstoff durch Heizen für 2 min auf  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  desorbiert.<sup>[53]</sup>

Ähnlich erfolgte die Reinigung der Ni(111)-Filme. Zunächst wurde der frische Film durch *Sputtern* für 10 min gereinigt. Anschließend erfolgte das Ausheilen des Nickel-Films durch Heizen für 1 h auf  $800$  -  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Eine saubere Ni(111)-Oberfläche wurde durch einen abschließenden Reinigungszyklus, bestehend aus 5 min *Sputtern* und Heizen für 2 min auf  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten. Dieser Reinigungszyklus war außerdem geeignet, um gewachsenes Graphen wieder zu entfernen.

Die Ir(111)-Filme wurden folgendermaßen präpariert: Zunächst erfolgte eine Reinigung durch eine Oxidation mit Sauerstoff bei einem Druck von  $2 \times 10^{-7}$  Torr und einer Temperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 - 60 min. Danach erfolgte das Ausheilen der Filme durch Heizen auf  $800$  -  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 1 - 2 h, gefolgt von einem 10-minütigen *Sputter*-Schritt. Zum Abschluss wurde der Film für 2 min auf  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  geheizt. Die Reinigung nach dem Wachstum von Graphen erfolgte durch Oxidation bei einem Sauerstoff-Partialdruck von  $2 \times 10^{-7}$  Torr und einer Temperatur von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für 30 - 60 min.

# 5 Wachstum von Graphen

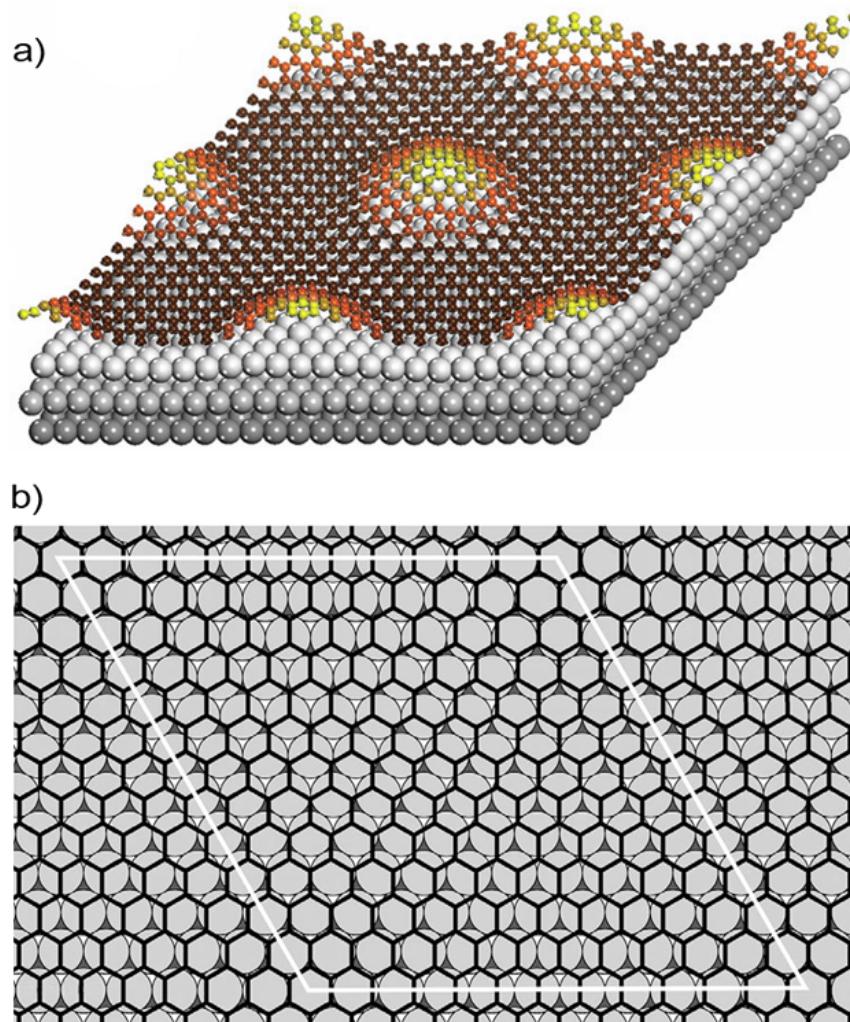
In dieser Arbeit wurde Graphen durch CVD unter UHV-Bedingungen synthetisiert, eine der aussichtsreichsten Methoden, um zu einkristallinen Graphenmonolagen zu gelangen.<sup>[39,42]</sup> Generell dienen dabei Übergangsmetalle als Substrate, die idealerweise einkristallin vorliegen. Zur Synthese von Graphen werden bei erhöhten Temperaturen Kohlenwasserstoffe dosiert, welche an der Oberfläche des Metalls zersetzt werden. Während der freiwerdende Wasserstoff wieder desorbiert, bleiben die Kohlenstoffatome auf der Metalloberfläche zurück und bilden Graphen. Die Reaktion ist oft selbstlimitierend, da nach dem Erreichen einer Monolage Graphen kein freies Metall mehr vorliegt und daher der Kohlenwasserstoff nicht mehr zersetzt werden kann.<sup>[211]</sup> Das Graphenwachstum ist folglich nach dem Erreichen einer Monolage beendet. Das ist jedoch nicht unbedingt der Fall, wenn sich der Kohlenstoff aus dem CVD-Prozess im Volumen löst.

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass die einkristallinen Filme von Nickel, Iridium und Ruthenium nach geeigneter Präparation eine atomar flache Oberfläche aufweisen, die zudem frei von Verunreinigungen ist. Daher sollten die Metallfilme ein geeignetes Substrat für das Graphenwachstum darstellen. Allerdings ist wegen der limitierten Temperaturstabilität der erlaubte Spielraum für die Prozessparameter des Wachstums begrenzt. Dies ist insofern problematisch, da die Qualität des gewachsenen Graphens stark von der Wachstumstemperatur abhängt. Für Ir(111)-Volumeneinkristalle wurde beispielsweise eine optimale Temperatur von 1257 °C angegeben,<sup>[212]</sup> die deutlich über den erlaubten Temperaturen der verwendeten Ir(111)-Filme liegt. Dies bedeutet, dass die Bedingungen für das Graphenwachstum, die an Volumeneinkristallen optimiert wurden, bei den Filmen zum Teil nicht mehr anwendbar sind und neu angepasst werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Wachstum von Graphen durch einen CVD-Prozess unter UHV-Bedingungen und mit Verwendung von Ethylen als Kohlenstoffquelle durchgeführt. Das Hauptziel war hierbei, optimierte Wachstumsbedingungen für Graphen auf den einkristallinen Metallfilmen zu finden. Die optimierten Bedingungen sollten einerseits eine definierte Ausrichtung des Graphens über den kompletten Film liefern und andererseits mit der thermischen Stabilität der Filme vereinbar sein. Zudem sollte das selektive Wachstum einer Monolage erreicht werden.

## 5.1 Graphen auf Ru(0001)-Filmen

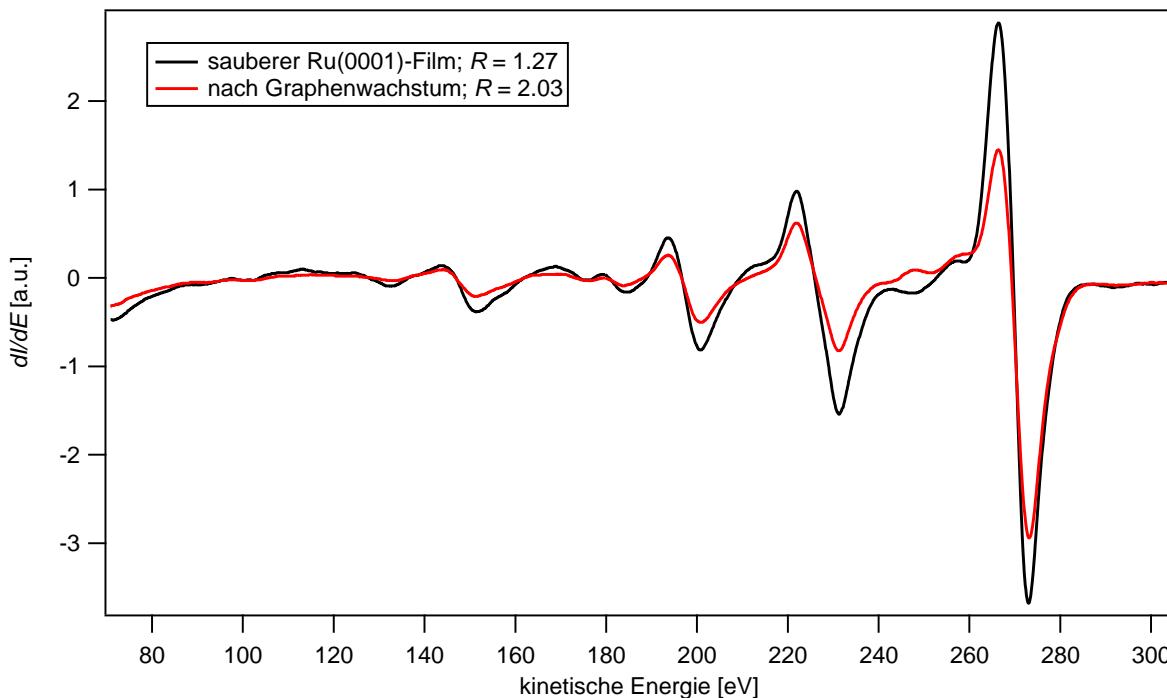
Graphen auf Ru(0001) zählt zu den stark wechselwirkenden Systemen, weswegen unter optimierten Bedingungen eine strikte Ausrichtung des Graphens am Grundgitter erreicht werden kann.<sup>[39]</sup> Dabei bildet sich mit einer  $(23 \times 23)$ -Überstruktur eine extrem große Periodizität aus [bezogen auf die Ru(0001)-Fläche; die Periodizität bezüglich des Graphengitters beträgt  $(25 \times 25)$ ].<sup>[213]</sup> Ein dreidimensionales Modell dieser Überstruktur ist in Abb. 5.1a) gezeigt. Diese Struktur entsteht durch leicht unterschiedliche Gitterkonstanten von Graphen ( $2,46 \text{ \AA}$ ) und Ru(0001) ( $2,71 \text{ \AA}$ ), was zu einem Moiré-Effekt führt, so dass die Struktur daher auch Moiré-Struktur genannt wird.<sup>[139,214]</sup> Auf diesen Effekt wird genauer im Kapitel 7 eingegangen.



**Abbildung 5.1:** a) Dreidimensionales Modell der  $(23 \times 23)$ -Überstruktur von Graphen auf Ru(0001), welches die Korrugation des Graphens zeigt. Entnommen aus Ref.<sup>[62]</sup>. b) Modell von Graphen auf Ru(0001). Gezeigt ist die  $(11 \times 11)$ -Überstruktur bezüglich des Ru(0001)-Grundgitters. Das Graphengitter ist in schwarz eingezeichnet, während die Rutheniumatome der obersten Lage hellgrau und der zweiten Lage dunkelgrau eingefärbt sind. Bearbeitet aus Ref.<sup>[53]</sup>.

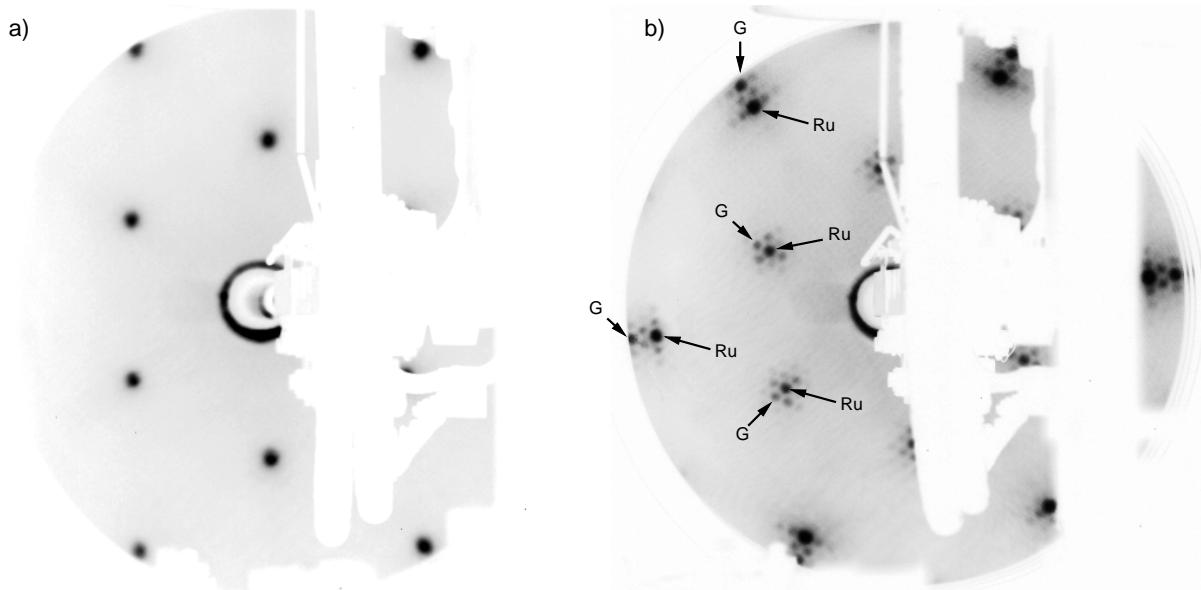
Die bei Ru(0001)-Volumeneinkristallen typischerweise verwendeten Wachstumsbedingungen liegen in einem Temperaturbereich von 665 - 877 °C sowie bei einem Ethylen-Druck von  $4 \times 10^{-9}$  -  $2 \times 10^{-7}$  Torr.<sup>[64,183,189,215]</sup> Die untere Grenze des Graphenwachstums liegt bei ca. 600 °C.<sup>[215]</sup> Es wurden aber auch Wachstums-Temperaturen von bis zu 1035 °C beschrieben.<sup>[189]</sup>

Für das Graphenwachstum auf den Ru(0001)-Filmen wurde ein Temperaturbereich von 600 - 950 °C und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Partialdrücke von  $2 \times 10^{-9}$  -  $1 \times 10^{-7}$  Torr getestet. Eine Überprüfung des Films nach dem Graphenwachstum bei 820 °C mit Auger-Spektroskopie zeigte, dass neben den Ruthenium-Übergängen nur noch Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte (Abb. 5.2). Da sich im Auger-Spektrum die Signale von Ruthenium und Kohlenstoff überlagern, wurde letzterer anhand der Asymmetrie  $R$  des Signals bei 273 eV identifiziert (vgl. Kapitel 3.2). Die gemessene Asymmetrie  $R$  von 2,03 bedeutet dabei eine vollständige Bedeckung des Ru(0001)-Films mit Graphen. Die im Vergleich zum Auger-Spektrum eines sauberen Films niedrigeren Intensitäten der Ruthenium-Signale lassen sich durch die hohe Oberflächensensitivität von AES und der daraus resultierenden Abschwächung der Substrat-Signale durch das Graphen erklären.



**Abbildung 5.2:** AES-Spektren eines sauberen und eines graphenbedeckten Ru(0001)-Films. Schwarz: sauberer Ru(0001)-Film, gereinigt durch 10 min *Sputtern*, gefolgt von 2 min Heizen auf 850 °C. Rot: nach dem Wachstum einer Monolage Graphen bei  $1,0 \times 10^{-8}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> bei 820 °C für 45 min. Der Kohlenstoff kann über die Asymmetrie  $R$  des Hauptsignals bei ca. 273 eV nachgewiesen werden.

Die Ausrichtung und die Qualität des Graphens wurden auf makroskopischer Skala mit Elektronenbeugung überprüft (Abb. 5.3). Bei einem sauberen Ru(0001)-Film waren im LEED-Beugungsbild nur die Reflexe der hexagonalen Ru(0001)-Oberfläche sichtbar [Abb. 5.3a)], wobei aufgrund der hohen Energie der Elektronen von 140 eV in dem gezeigten Beugungsbild sowohl die erste als auch die zweite Ordnung an Reflexen abgebildet ist.



**Abbildung 5.3:** a) LEED-Beugungsbild eines sauberen Ru(0001)-Films ( $E = 140$  eV). Es sind nur die Reflexe der ersten und zweiten Ordnung der Ru(0001)-Oberfläche zu sehen. b) Nach dem Wachstum von Graphen ( $1,0 \times 10^{-7}$  Torr  $C_2H_4$ ,  $950^\circ C$  und 10 min) tauchen im LEED-Beugungsbild die charakteristischen Satelliten der Moiré-Struktur auf ( $E = 168$  eV). Die Reflexe der Ru(0001)-Oberfläche und des Graphens (G) sind durch Pfeile markiert.

Das Beugungsbild nach dem Graphenwachstum ist in Abb. 5.3b) gezeigt. Aufgrund der gewählten Energie der Elektronen von 168 eV sind sowohl die Reflexe der ersten als auch der zweiten Ordnung sichtbar. Neben den Reflexen des Ru(0001)-Substrats und des Graphens, welche durch Pfeile markiert sind, zeigen sich die charakteristischen Reflexe der gebildeten Moiré-Überstruktur. Diese äußern sich als Satelliten, die um die Reflexe des Ru(0001)-Gitters auftreten. Diese Satelliten sind sowohl in der ersten als auch der zweiten Ordnung sichtbar. Ausgehend von den Reflexpositionen und  $a_{Ru} = 2,71$  Å<sup>[42]</sup> wurde eine Graphen-Gitterkonstante von  $(2,46 \pm 0,09)$  Å bestimmt, was sehr gut zu dem Literaturwert von 2,46 Å passt.<sup>[42]</sup> Da die Reflexe des Graphens und die Satelliten der Moiré-Überstruktur die gleiche Winkel-Orientierung aufweisen wie das Grundgitter, muss das Graphen exakt an der hexagonalen Ru(0001)-Oberfläche ausgerichtet sein. Selbst eine kleine Verdrehung des Graphens gegenüber der Unterlage würde zu einer deutlichen Verdrehung der Moiré-Struktur führen, welche sich in den LEED-Bildern in einer ebenfalls deutlichen Verdrehung der Satelliten äußern würde. Diese Verstärkung durch den Moiré-Effekt wird in Kapitel 7 eingehend dargestellt. Aus dem Beugungsbild wurde, bezogen auf

das Ru(0001)-Grundgitter, eine  $(11,6 \times 11,6)$ -Überstruktur bestimmt, die bei verdoppelter Einheitszelle (vgl. Ref.<sup>[213]</sup>) fast perfekt auf den Literaturwert von  $(23 \times 23)$  bezüglich des Ru(0001)-Grundgitters passt [siehe Abb. 5.1a)]. Damit bildet das Graphen auf den Ru(0001)-Filmen dieselben Strukturen aus, wie auf Ru(0001)-Einkristallen.<sup>[213]</sup>

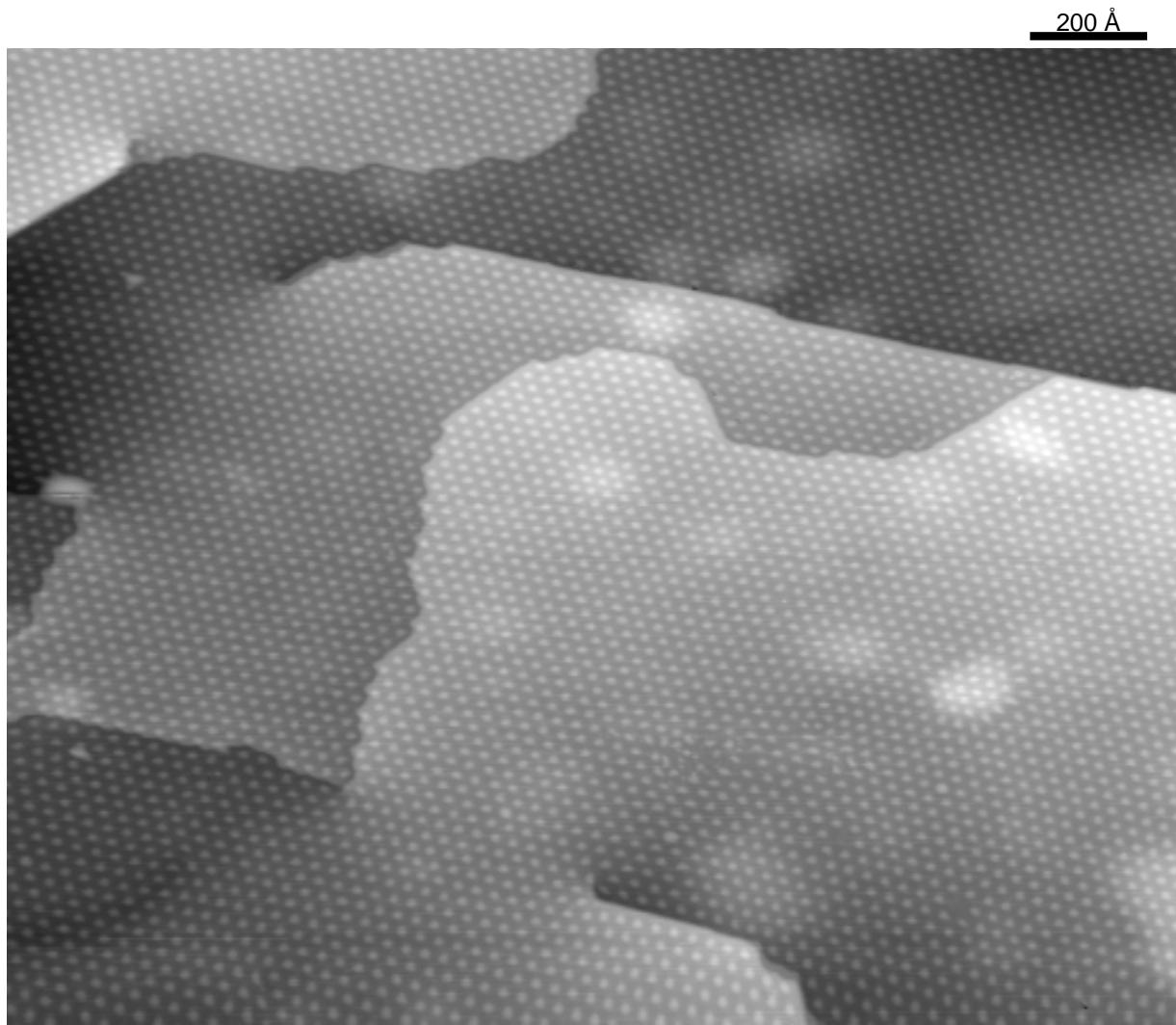
Eine gute Qualität des Graphens, erkennbar an scharfen Reflexen der Moiré-Überstruktur im LEED-Beugungsbild und damit einer hohen kristallographischen Ordnung, wurde bei Temperaturen von  $\geq 675$  °C erhalten. Bei niedrigeren Temperaturen, wie beispielsweise bei 600 °C, waren die Moiré-Satelliten im Beugungsbild sehr verwaschen, was eine hohe Unordnung im Graphen bedeutet. Bei der Verwendung von sehr hohen Temperaturen, wie beispielsweise 950 °C, wurde lokal gutes Graphen erhalten. Allerdings wurde dabei die Segregation von Silizium beobachtet und im AES zeigte sich durch eine Asymmetrie  $R$  von 1,5 bis 1,8 keine vollständige Bedeckung mit Graphen. Damit lagen die optimalen Wachstumsbedingungen von Graphen auf den Ru(0001)-Filmen im Bereich von 675 - 850 °C (bei  $C_2H_4$ -Partialdrücken von  $2 \times 10^{-9}$  -  $2 \times 10^{-8}$  Torr), was sich mit den oben genannten Literaturangaben deckt.

Da das Graphen auf Ru(0001) eine ausgeprägte Moiré-Überstruktur ausbildet, ist es im STM auch auf einer größeren Skala deutlich zu erkennen.<sup>[53]</sup> Dies zeigte sich auch auf den Ruthenium-Filmen, wie das Bild in Abb. 5.4 zeigt. Die sichtbare Überstruktur besaß eine Periodizität von  $(31,4 \pm 0,8)\text{\AA}$ , was sehr gut zum Literaturwert der  $(11,5 \times 11,5)$ -Überstruktur bezüglich des Ru(0001)-Grundgitters mit  $31,2\text{ \AA}$  passt.\* Die gemessene Korrugation betrug ca.  $1,3\text{ \AA}$ , was gut mit dem aus LEED I/V-Daten ermittelten Literaturwert von  $1,53\text{ \AA}$  übereinstimmt.<sup>[62]</sup> Damit bestätigen auch die STM-Messungen, dass die ausgebildeten Strukturen auf Volumeneinkristallen und Filmen identisch sind.

Das STM-Bild in Abb. 5.4 zeigt weiterhin, dass die Moiré-Struktur über das ganze Bild ( $\approx 2000\text{ \AA}$ ) eine sehr gute Ordnung aufweist und nur an wenigen Stellen Defekte gemessen werden können. Wegen des erwähnten Verstärkungseffekts der Moiré-Struktur bedeutet diese Tatsache, dass das Graphen auch auf atomarer Skala defektfrei und geordnet vorliegen muss. Auch die abgebildeten Stufenkanten haben sich entsprechend der Moiré-Struktur ausgerichtet, was sich mit den Literaturangaben deckt.<sup>[53,216]</sup>

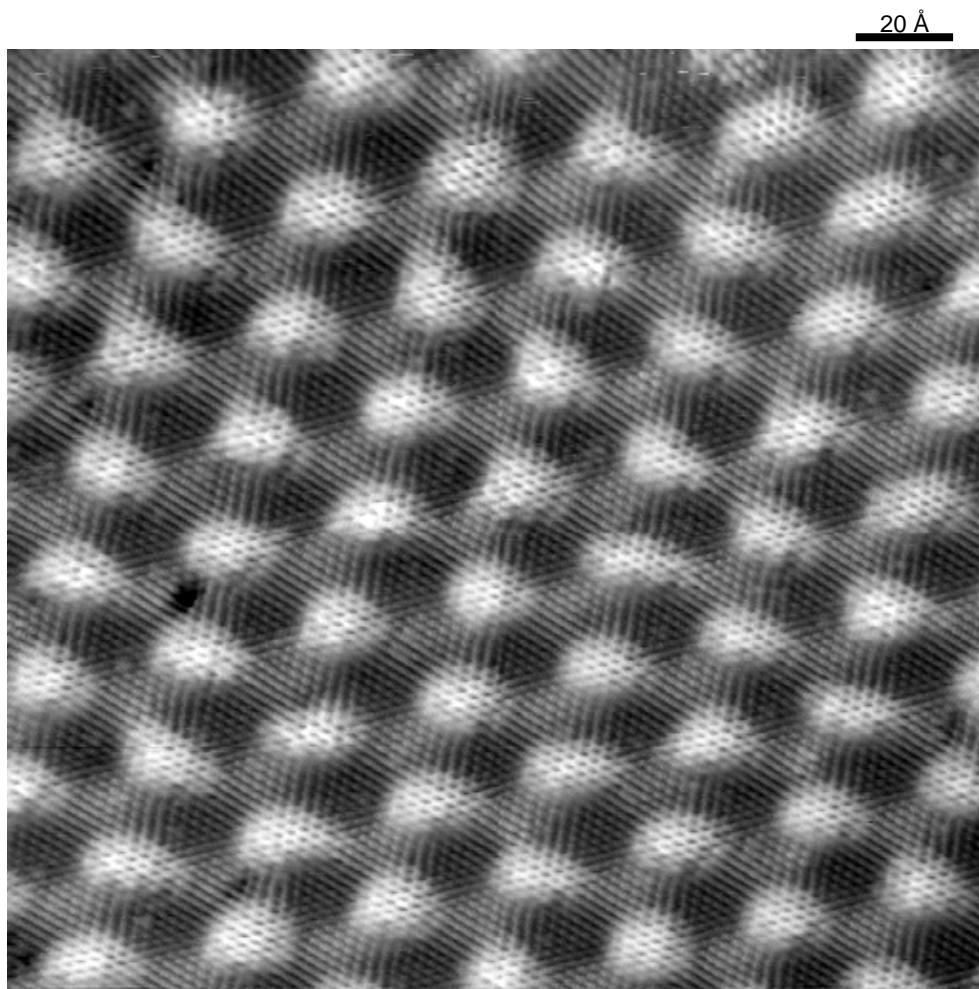
---

\* Die im STM sichtbare Struktur entspricht der halben Periodizität der  $(23 \times 23)$ -Überstruktur. Grund ist, dass das korrigierte Graphen in einer vollen Periode zwei Maxima aufweist, die im STM gleich erscheinen.



**Abbildung 5.4:** STM-Bild eines mit Graphen bedeckten Ru(0001)-Films ( $U_t = -0,7$  V,  $I_t = 3$  nA). Das Graphen-Wachstum erfolgte bei  $2,5 \times 10^{-9}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und 850 °C für 340 min. Das Bild zeigt die langwellige Moiré-Überstruktur und ausgerichtete Stufenkanten der Ru(0001)-Unterlage.

Ein STM-Bild mit atomarer Auflösung dieser Moiré-Struktur ist in Abb. 5.5 gezeigt. Der hierbei auftretende Kontrast ist vergleichsweise kompliziert. Wegen der leicht unterschiedlichen Gitterkonstanten von Graphen und Ru(0001) kommt es über die Moiré-Einheitszelle zu einer lateralen Verschiebung der Kohlenstoffatome gegenüber den Rutheniumatomen, wie auch das Modell in Abb. 5.1b) zeigt.<sup>[53,217]</sup> Liegt dabei ein Kohlenstoffatom auf einem Rutheniumatom, ist ersteres im STM-Bild nicht mehr sichtbar. Der auftretende Kontrast lässt sich dabei in drei Bereiche einteilen, die im gezeigten STM-Bild in unterschiedlichen Helligkeiten erscheinen. In den beiden dunkleren Bereichen ist jeweils nur ein Kohlenstoffatom pro Graphen-Einheitszelle sichtbar. Im hellen Bereich konnten dabei beide Kohlenstoffatome abgebildet werden.



**Abbildung 5.5:** STM-Bild mit atomarer Auflösung von Graphen/Ru(0001)/YSZ/Si(111), dass das Graphengitter und die Moiré-Überstruktur zeigt ( $U_t = +0,6$  V,  $I_t = 30$  nA). Das Wachstum von Graphen erfolgte bei  $1,0 \times 10^{-7}$  Torr  $C_2H_4$  bei  $950^\circ C$  für 10 min.

Auch hier lässt sich die gute Ausrichtung des Graphens gegenüber dem Ru(0001) deutlich erkennen. Die kleine Abweichung des atomaren Graphen-Gitters gegenüber der Moiré-Überstruktur von ca.  $5^\circ$  lässt sich durch eine Verstärkung des Moiré-Effekts erklären, wobei im Fall von Ru(0001) eine Verdrehung des Graphens gegenüber dem Ruthenium zu einer ungefähr zehnmal stärkeren Drehung der Moiré-Struktur führt.<sup>[53]</sup> Eine Analyse der gemessenen Moiré-Struktur nach Kapitel 7 lieferte eine  $(\sqrt{111} \times \sqrt{111}) R4,72^\circ$ -Überstruktur [bezüglich des Ru(0001)-Gitters], welche sich bezogen auf das Graphen als  $(\sqrt{133} \times \sqrt{133}) R4,31^\circ$ -Überstruktur beschreiben lässt. Dabei ist das Graphen gegenüber dem Ru(0001) um  $0,41^\circ$  verdreht.<sup>†</sup> Diese Verdrehung ist nur minimal, und ähnliche Verdre-

<sup>†</sup> Eine weitere Analyse des STM-Bilds zeigt zudem, dass die Moiré-Struktur im Uhrzeigersinn gegenüber dem Graphen-Gitter verdreht ist. Da sich Moiré-Strukturen erster Ordnung in die gleiche Richtung drehen wie das Graphen (vgl. Kapitel 7) folgt daraus, dass auch das Graphen gegenüber dem Ru(0001) im Uhrzeigersinn verdreht sein muss.

hungen des Graphens wurden auch auf Ru(0001)-Volumeneinkristallen beobachtet.<sup>[218]</sup> Das STM-Bild zeigt weiterhin, dass auch auf atomarer Ebene defektfreies Graphen erhalten werden konnte.

Damit lässt sich schlussfolgern, dass die Synthese von Graphen auf den einkristallinen Ru(0001)-Filmen in hoher Qualität möglich ist und dieselben Strukturen ausgebildet werden, die bereits von Volumeneinkristallen bekannt sind. Das Graphenwachstum auf den dünnen Ru(0001)-Filmen ist somit ohne Abstriche gegenüber der Synthese auf Volumeneinkristallen durchführbar.

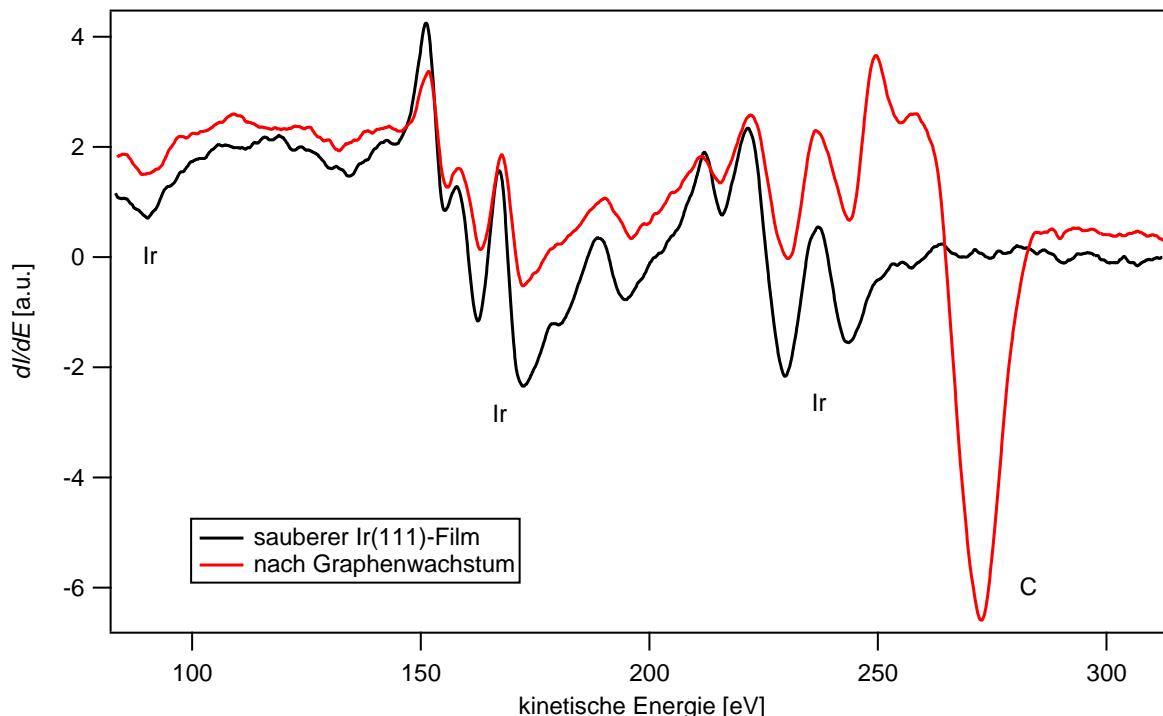
## 5.2 Graphen auf Ir(111)-Filmen

Im Vergleich zu Ruthenium ist die Wechselwirkung zwischen Graphen und Iridium schwächer.<sup>[39]</sup> Dadurch kann es leichter zum Auftreten von verschiedenen Rotationsdomänen des Graphens kommen.<sup>[59]</sup> Es ist jedoch auch möglich, selektiv am Iridium-Grundgitter ausgerichtetes Graphen wachsen zu lassen, welches ähnlich dem Graphen auf Ru(0001) (vgl. Abb. 5.1) eine langwellige Moiré-Überstruktur ausbildet.<sup>[211]</sup> Für Volumeneinkristalle wurde für das Graphenwachstum ein optimaler Temperaturbereich von 1047 - 1257 °C angegeben.<sup>[44,212]</sup>

Da diese Temperaturen mit den dünnen Metallfilmen nicht erreichbar waren (vgl. Kapitel 4.3), mussten die Wachstumsbedingungen für Graphen neu angepasst werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dabei Temperaturen von 650 °C bis 850 °C getestet.<sup>[107]</sup> Die verwendeten Ethylendrücke lagen zwischen  $1 \times 10^{-9}$  Torr und  $2 \times 10^{-7}$  Torr.

Zunächst erfolgte eine Überprüfung des Graphenwachstums durch AES. In Abb. 5.6 sind die entsprechenden Auger-Spektren eines sauberen Ir(111)-Films sowie nach dem Wachstum von Graphen dargestellt. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass nach dem Graphenwachstum ein deutliches Kohlenstoffsignal bei 272,5 eV sichtbar ist und die Intensität der Iridium-Signale aufgrund der Dämpfung durch das Graphen abgenommen hat. Weitere Elemente waren nicht detektierbar, was zeigt, dass ein sauberes Graphenwachstum auf den Ir(111)-Filmen möglich ist.

Die Orientierung des Graphens wurde auf makroskopischer Skala mittels LEED bestimmt. In Abb. 5.7 sind entsprechende Beugungsbilder von verschiedenen Probenzuständen nach dem Graphenwachstum dargestellt. In Abb. 5.7a) ist ein Beugungsbild des ausgerichteten R0°-Graphens gezeigt. Um die Grundgitterreflexe sind Satelliten sichtbar, die aufgrund der Ausbildung einer langwelligen Moiré-Struktur entstehen. Ausgehend von diesen Satelliten wurde eine ( $9,07 \times 9,07$ )-Überstruktur erhalten, welche gut mit der Literaturangabe einer incommensurablen ( $9,32 \times 9,32$ )-Moiré-Struktur auf Ir(111)-Volumeneinkristallen übereinstimmt.<sup>[211]</sup> Da die Satelliten die gleiche Orientierung wie die Grundgitterreflexe

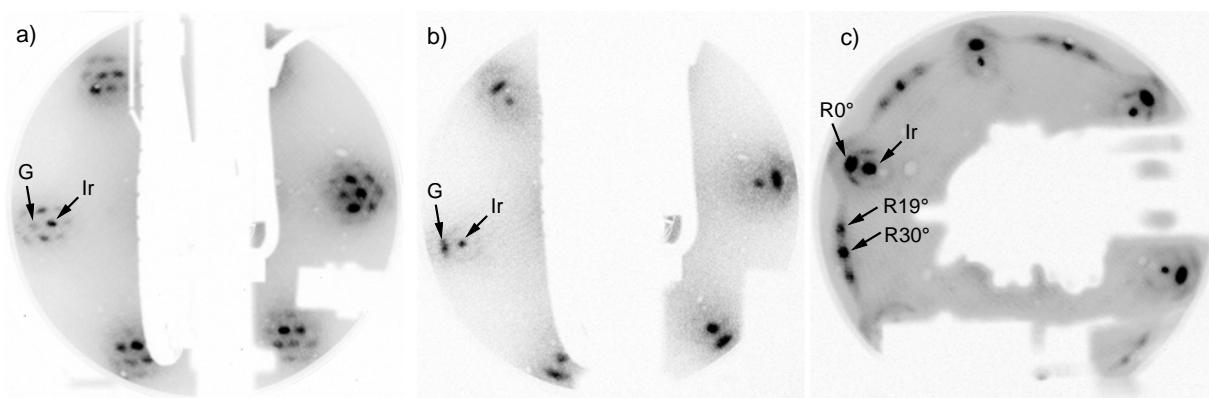


**Abbildung 5.6:** Schwarz: AES-Spektrum eines durch Sputtern gereinigten Ir(111)-Films. Es sind nur die Signale von Iridium sichtbar. Rot: AES-Spektrum nach dem Wachstum einer Monolage Graphen durch Ethylen-Dosierung bei  $1,5 \times 10^{-8}$  Torr und  $759^\circ\text{C}$  für 30 min. Das neue Signal bei 272,5 eV lässt sich Kohlenstoff zuordnen.

besitzen, wird die strenge Ausrichtung des Graphens an das Ir(111)-Gitter bestätigt. Bei einer Verdrehung des Graphens um einen kleinen Winkel  $\varphi$  würde sich aufgrund der Verstärkung durch den Moiré-Effekt die Moiré-Überstruktur und damit auch die Satelliten im Beugungsbild um ca.  $10 \times \varphi$  ändern (vgl. Kapitel 7 und Ref.<sup>[211]</sup>). Dies wäre ein deutliches Indiz für kleine Verdrehungen des Graphens. Zudem zeigt das Fehlen weiterer Reflexe im Beugungsbild an, dass nur eine Orientierung des Graphens vorlag.

Abhängig von den Wachstumsbedingungen wurden noch zwei weitere Probenzustände erreicht, deren typische Beugungsbilder in den Abbildungen 5.7b) und c) gezeigt sind. Das Beugungsbild in Abb. 5.7b) zeigt ein Beugungsmuster, bei dem die Graphen-Reflexe in der tangentialen Richtung deutlich verbreitert sind und die Moiréreflexe zu einem schwach sichtbaren Ring verschmiert sind. Dies entspricht einer Verteilung von leicht verdrehten Domänen. Aus der Verbreiterung der Graphen-Reflexe wurde eine Verdrehung des Graphens im Bereich von  $\pm 3^\circ$  bestimmt. Daher sind neben dem ausgerichteten Graphen auf Ir(111) damit auch rotierte Domänen möglich.

In Abb. 5.7c) ist ein Beugungsbild gezeigt, in welchem ein fast durchgehender Ring um den (0,0)-Reflex zu erkennen ist. Dessen Radius entspricht der reziproken Gitterkonstante des Graphens und bedeutet damit ein Gemisch aus verschiedenen, stark verdrehten Graphendomänen. Auf diesem Ring liegen bei Winkeln von  $0^\circ$ ,  $19^\circ$  und  $30^\circ$  diskrete Reflexe, wobei



**Abbildung 5.7:** LEED-Beugungsbilder für verschiedene Graphen-Phasen auf Ir(111). a) ausgerichtetes R $0^\circ$ -Graphen ( $E = 74$  eV). Es sind die charakteristischen Satelliten der Moiré-Struktur sichtbar. Die Wachstumsbedingungen waren  $5,0 \times 10^{-9}$  Torr C $_2$ H $_4$  bei  $800$  °C für  $1$  h. b) Die Graphen-Reflexe sind deutlich verbreitert, was einer Verdrehung im Bereich von ca.  $\pm 3^\circ$  gegenüber dem Ir(111)-Gitter entspricht ( $E = 64$  eV). Entsprechend erscheinen die Satelliten des ausgerichteten Graphens zu schwach erkennbaren Ringen verschmiert. Die Ethylendosierung erfolgte bei  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr bei  $650$  °C für  $30$  min. c) Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen ( $E = 70$  eV).<sup>[61]</sup> Als diskrete Spots sind auf einem fast kontinuierlichen Ring die R $30^\circ$ -, die R $19^\circ$ - und eine verbreiterte R $0^\circ$ -Phase erkennbar. Das Graphenwachstum erfolgte bei  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr C $_2$ H $_4$  und  $700$  °C.

die Reflexe der R $0^\circ$ -Phase wieder stark verbreitert vorliegt. Diese Winkel passen auf die in der Literatur bekannten rotierten Phasen von Graphen auf Ir(111)-Volumeneinkristallen.<sup>[59]</sup> Nur die dort ebenfalls beschriebene R $14^\circ$ -Phase ist in dem gemessenen LEED-Bild nicht als diskreter Reflex sichtbar.

Von den drei gezeigten Fällen konnte das selektive Wachstum einer einzigen Rotationsdomäne nur für das ausgerichtete R $0^\circ$ -Graphen erreicht werden. Da unterschiedliche Rotationsdomänen zwingend zu Korngrenzen im Graphen und damit zu einer niedrigeren Qualität führen, müssen diese beim Wachstum ausgeschlossen werden. Um dies zu kontrollieren, wurde die Abhängigkeit der Orientierung des Graphens von den Wachstumsparametern untersucht. Die Ergebnisse der getesteten Parameter sind in Abb. 5.8 graphisch zusammengestellt, wobei sie jeweils einem der drei in Abb. 5.7 dargestellten Fälle zugeordnet wurden. Das exklusive Wachstum von ausgerichtetem R $0^\circ$ -Graphen ist durch grüne Dreiecke gekennzeichnet, während die blauen Quadrate für ein Gemisch aus kleinen Drehwinkeln (bis zu  $\pm 3^\circ$ ) und die roten Kreise für das stark verdrehte Graphen stehen. Es zeigt sich deutlich, dass die beste Graphenqualität bei der Kombination aus hohen Temperaturen und niedrigen Drücken erreicht wurde. Für das exklusive Wachstum von nicht-verdrehtem Graphen wurde ein niedriger Druck von  $\leq 1 \times 10^{-8}$  Torr benötigt. Der Einfluss des Drucks lässt sich durch ein langsameres Wachstum des Graphens erklären, das zu einer besseren Ordnung führt. Die Tatsache, dass eine höhere Temperatur zu einer besseren Ausrichtung des Graphens führt, ist erwartet und ist auch für Ir(111)-Volumeneinkristallen so beobachtet worden.<sup>[212]</sup> Im Unterschied zur hier ermittelten Temperatur von ca.  $800$  °C liegt der Literaturwert mit  $1257$  °C<sup>[212]</sup> jedoch deutlich höher. Dies lässt sich durch den

kleineren Ethylen-Druck erklären, der in dieser Arbeit verwendet wurde. In der Literatur zu den Ir(111)-Volumeneinkristallen wurden die Wachstumsbedingungen für einen Druck von  $4 \times 10^{-6}$  Torr<sup>[212]</sup> optimiert. Dass sich hohe Temperaturen durch einen niedrigen Druck kompensieren lassen, ist für die Anwendbarkeit der Ir(111)-Filme mit ihrer begrenzten Temperaturstabilität ein äußerst wichtiges Ergebnis.

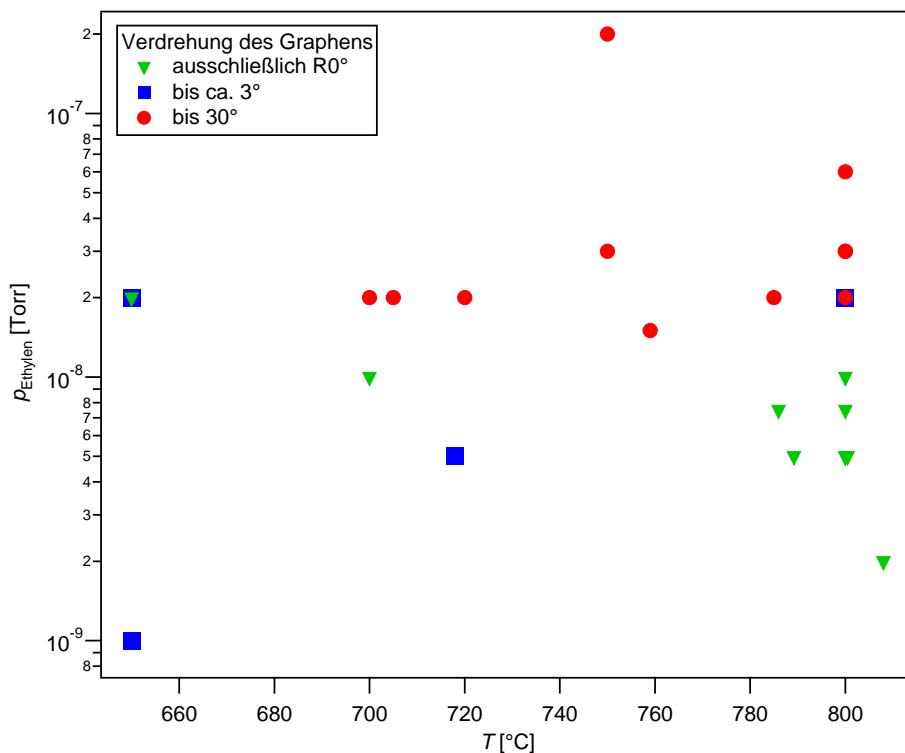
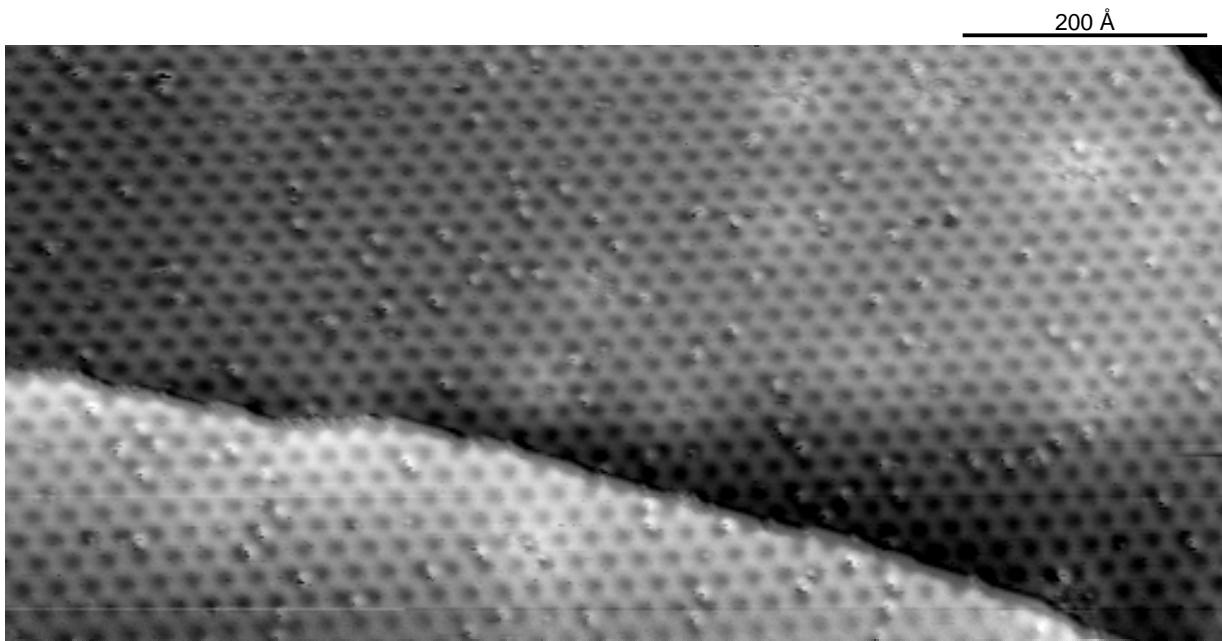


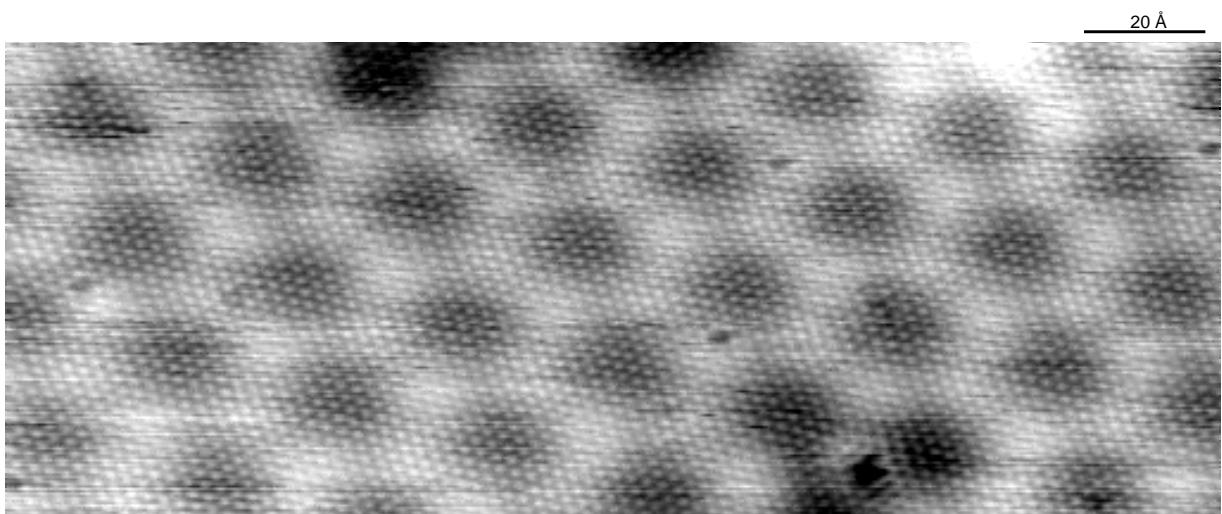
Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Graphen-Qualität von den Wachstumsbedingungen.

Die einzelnen Graphen-Zustände wurden auch im STM untersucht. In Abb. 5.9 ist das ausgerichtete  $\text{R}0^\circ$ -Graphen zu sehen. Das Hauptmerkmal in diesem STM-Bild ist eine langwellige Struktur mit einer Periodizität von ca. 25,5 Å. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert für die  $(9,32 \times 9,32)$ -Moiré-Überstruktur von Graphen auf Ir(111)-Volumeneinkristallen mit einer Gitterkonstanten von 25,3 Å.<sup>[211]</sup> Die zusätzlich sichtbaren Punkte können durch Punktdefekte im Graphen oder in der Metallunterlage erklärt werden.

Ein STM-Bild mit atomarer Auflösung der  $\text{R}0^\circ$ -Phase ist in Abb. 5.10 gezeigt. Die neben der langwelligen Moiré-Struktur abgebildete Feinstruktur entspricht hierbei dem Kohlenstoffgitter des Graphens. Durch die Wechselwirkung mit der Unterlage sind die beiden Kohlenstoffatome der Graphen-Einheitszelle nicht mehr identisch, und es ist im STM nur noch eines sichtbar. Dies führte zur Abbildung des Graphens als „einfaches“ hexagonales Gitter anstatt der eigentlichen wabenförmigen Struktur. Derselbe Effekt wurde auch bei Graphit<sup>[219]</sup> und im System Graphen/Ni(111)<sup>[65]</sup> beobachtet. Auch in diesem Bild lassen sich Punktdefekte wie in Abb. 5.9 beobachten. Sie können als fehlende Kohlenstoffatome interpretiert werden. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass die Defekte im Metall vorlagen und durch das Graphen hindurch sichtbar waren.

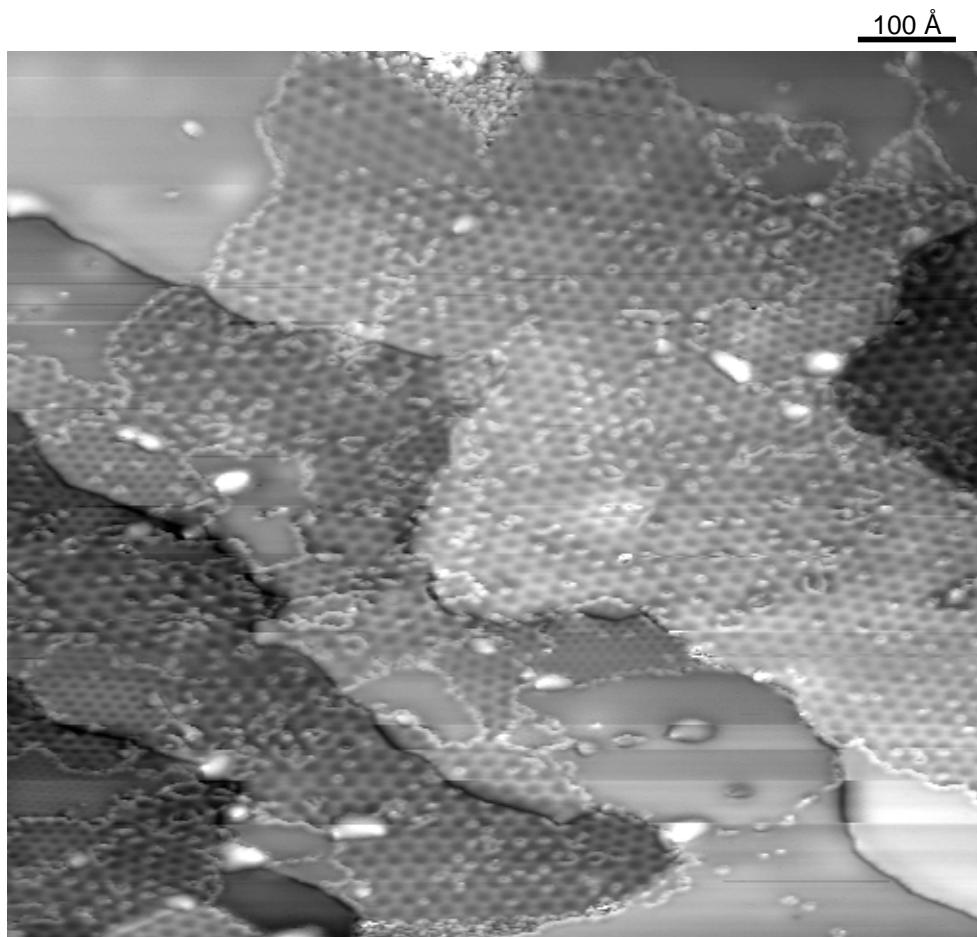


**Abbildung 5.9:** STM-Bild des ausgerichteten R0°-Graphens ( $U_t = 0,8$  V,  $I_t = 1$  nA). Über das ganze Bild besitzt das Graphen eine einheitliche Orientierung und es sind keine Korngrenzen sichtbar. Die Probe wurde durch eine Ethylendosierung bei ca. 840 °C und einem Druck von  $1,5 \times 10^{-9}$  Torr für 278 min hergestellt.



**Abbildung 5.10:** STM-Bild der R0°-Phase von Graphen auf Ir(111) ( $U_t = -0,3$  V,  $I_t = 30$  nA). Neben dem atomar aufgelösten Graphen-Gitter ist die Moiré-Struktur sichtbar. Das Graphenwachstum erfolgte bei ca. 850 °C und  $3,0 \times 10^{-9}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für 100 min.

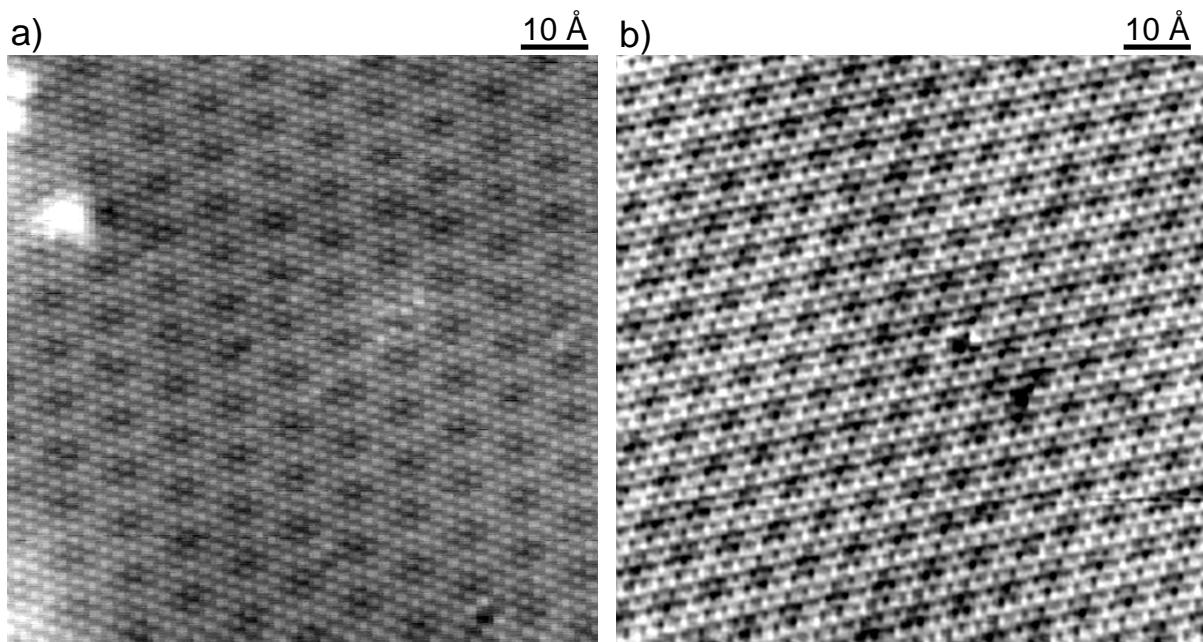
Lag stattdessen ein Gemisch aus mehreren Rotationsdomänen vor, so wurden sehr kleine Domänengrößen gemessen. Dies ist in Abb. 5.11 anhand eines charakteristischen STM-Bilds gezeigt. Dort sind eine Vielzahl an Moiré-Überstrukturen zu sehen, die sich in ihrer Periodizität und Orientierung unterscheiden. In den flachen Bereichen lag stark rotiertes Graphen vor, bei welchem die Korrugation deutlich kleiner war. Insgesamt lagen die Durchmesser der Domänen im Bereich von 50 - 300 Å, während im STM-Bild der reinen R0°-Phase in Abb. 5.9 über knapp 1000 Å keine Korngrenzen sichtbar sind.



**Abbildung 5.11:** STM-Bild, welches ein Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen des Graphens auf einem Ir(111)-Film zeigt ( $U_t = -0,3$  V,  $I_t = 0,3$  nA). Die einzelnen Domänen sind sehr klein, und es sind viele Korngrenzen sichtbar. Da die Korrugation der Moiré-Struktur mit steigendem Drehwinkel des Graphens abnimmt, zeigen die glatten Flächen stärker verdrehtes Graphen an. Das Wachstum erfolgte bei 800 °C und  $6,0 \times 10^{-8}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für 15 min.

Von den R14°- und R19°-Phasen konnten atomar aufgelöste Bilder gemessen werden (Abb. 5.12). Das STM-Bild in Abb. 5.12a) zeigt Graphen, welches um  $15 \pm 2^\circ$  gegenüber dem Ir(111) verdreht war und damit zur R14°-Struktur passt. Die atomare Struktur erschien wie beim ausgerichteten Graphen als hexagonales Muster und nicht als Wabenstruktur, so dass wieder nur jedes zweite Kohlenstoffatom abgebildet wurde. Eine

Moiré-Struktur wurde ebenfalls ausgebildet, welche sich als eine  $(4 \times 4)$ -Überstruktur bezüglich des Graphengitters beschreiben ließ. Bezogen auf das Ir(111)-Grundgitter lag eine  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})R13,9^\circ$ -Überstruktur vor. Diese Überstruktur stimmt mit der in Kapitel 7 vorhergesagten Struktur überein. Im Unterschied zur  $R0^\circ$ -Moiréstruktur war die Korrugation sehr klein und hob sich kaum noch vom atomaren Kontrast ab.



**Abbildung 5.12:** Atomar aufgelöste STM-Bilder der rotierten Graphen-Phasen a)  $R14^\circ$  ( $U_t = -0,4$  V,  $I_t = 30$  nA) und b)  $R19^\circ$  ( $U_t = +0,25$  V,  $I_t = 30$  nA).<sup>[61]</sup> Beide Bilder stammen vom selben Ir(111)-Film, auf welchem das Wachstum bei  $700$  °C und  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr  $C_2H_4$  erfolgte.

Das in Abb. 5.12b) dargestellte Graphen wies eine Drehung von  $20 \pm 2^\circ$  gegenüber dem Iridium auf und entsprach damit offensichtlich einer Domäne der  $R19^\circ$ -Struktur. Die Interpretation des Kontrastes ist hierbei schwierig. In dem Bild lässt sich das Motiv einer  $(3 \times 3)$ -Überstruktur, bezogen auf das Graphengitter, identifizieren, was einer  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Struktur, bezogen auf die Ir(111)-Oberfläche, entspricht. Eine genaue Betrachtung dieser Zelle zeigt jedoch, dass sie keine Translationssymmetrie aufweist, und dass sich deren Kontrast über das Bild ändert. Damit lag eine inkommensurable Struktur vor. Für eine kommensurable Struktur in der genannten Größe wäre laut Kapitel 7 eine Graphen-Gitterkonstante  $a_g = 2,395$  Å nötig, was eine unrealistisch starke Kompression des Graphens um 2,64% bedeuten würde (vgl. Abb. 7.11). Stattdessen trat laut Kapitel 7 und Abb. 7.10 ein Moiré dritter Ordnung mit einer sehr großen Einheitszelle auf. Da die Korrugation der Moiré-Strukturen mit höheren Ordnungen typischerweise stark abfällt, konnte diese in dem gezeigten STM nicht aufgelöst werden. Daher konnte die exakte Einheitszelle aus dem STM-Bild nicht bestimmt werden. Eine Möglichkeit wäre die in der Literatur

beschriebene und im Kapitel 7 bestätigte ( $\sqrt{129} \times \sqrt{129}$ )R22,4°-Einheitszelle (bezogen auf das Ir(111)-Gitter), die bezüglich des Graphens einer ( $\sqrt{157} \times \sqrt{157}$ )R3,96°-Überstruktur entspricht.<sup>[59,214]</sup>

STM-Bilder dieser R14°- und R19°-Phasen konnten im Rahmen dieser Arbeit<sup>[61]</sup> zum ersten Mal aufgenommen werden und wurden später durch Messungen an Volumeneinkristallen in der Literatur bestätigt.<sup>[220,221]</sup> Die Aufnahme der R30°-Struktur im STM konnte nicht realisiert werden, obwohl diese Phase laut den LEED-Messungen [vgl. Abb. 5.7c)] unter den entsprechenden Wachstumsbedingungen vorhanden war. Dies ist jedoch einfach die Konsequenz der kleinen Bildausschnitte von STM-Messungen, die bei einer mesoskopisch uneinheitlichen Oberfläche nicht unbedingt alle vorhandenen Phasen zeigen.

Insgesamt zeigte sich auch bei den Ir(111)-Filmen, dass diese einen adäquaten Ersatz für die kostenintensiven Einkristalle darstellen. Die auftretenden Strukturen des Graphens sind in beiden Systemen identisch. Durch die Wahl geeigneter Bedingungen ist auch auf den Ir(111)-Filmen das selektive und saubere Wachstum einer ausgerichteten Monolage möglich.

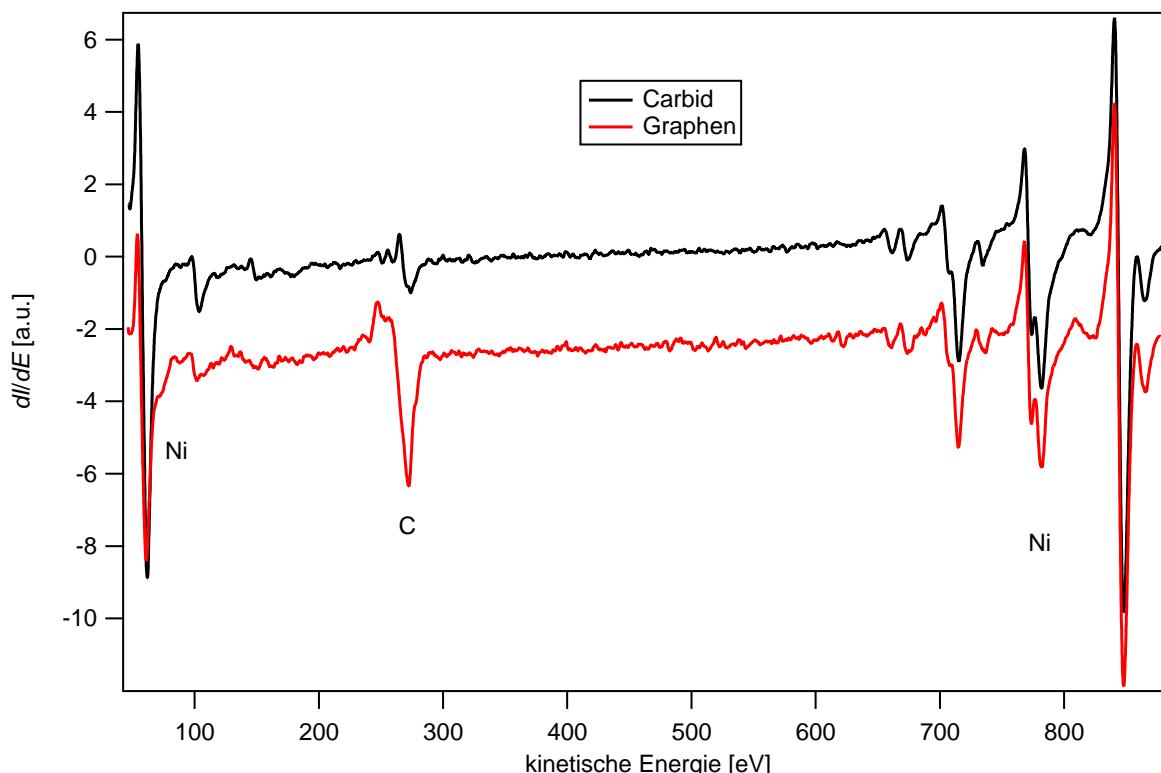
### 5.3 Graphen auf Ni(111)-Filmen

Im Vergleich zum Graphen-Wachstum auf Ir(111)- und Ru(0001) ist das Wachstum von Graphen auf Ni(111) komplizierter, weil durch die mögliche Bildung des Nickelcarbids Ni<sub>2</sub>C eine konkurrierende Kohlenstoffphase auftritt.<sup>[222]</sup> Das Graphenwachstum durch CVD, das typischerweise bei Ethylenrücken zwischen  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  Torr durchgeführt wird, lässt sich nach den Literaturangaben grob in drei Temperaturbereiche einteilen:<sup>[222]</sup> So kommt es bei niedrigen Temperaturen (< 500 °C) zu einer intermediären Bildung eines Oberflächencarbids Ni<sub>2</sub>C, welches sich anschließend in Graphen umwandeln kann. Im Bereich von 500 - 650 °C ist das Carbid nicht mehr stabil, und es findet ein direktes Wachstum von Graphen auf der Ni(111)-Fläche statt. Bei höheren Temperaturen (650 - 800 °C) wurde die Bildung von rotiertem Graphen beobachtet. Wegen der hohen Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel kann zudem mehrlagiges Graphen auftreten, da beim Abkühlen nach dem CVD-Prozess ein Teil des gelösten Kohlenstoffs an die Oberfläche segregiert.

Zunächst werden hier die auf Ni(111)-Filmen experimentell beobachteten Kohlenstoffphasen beschrieben und mit den bekannten Strukturen von Volumeneinkristallen verglichen. Anschließend werden die Experimente vorgestellt, in denen die genannten Wachstumsbedingungen für Graphen bei den Ni(111)-Filmen getestet und optimiert wurden. Für letzteres wurden in einer Kooperation mit Florian Speck und Markus Ostler aus der Arbeitsgruppe von Thomas Seyller (TU Chemnitz) *in situ*-Messungen mittels LEEM und PEEM durchgeführt.

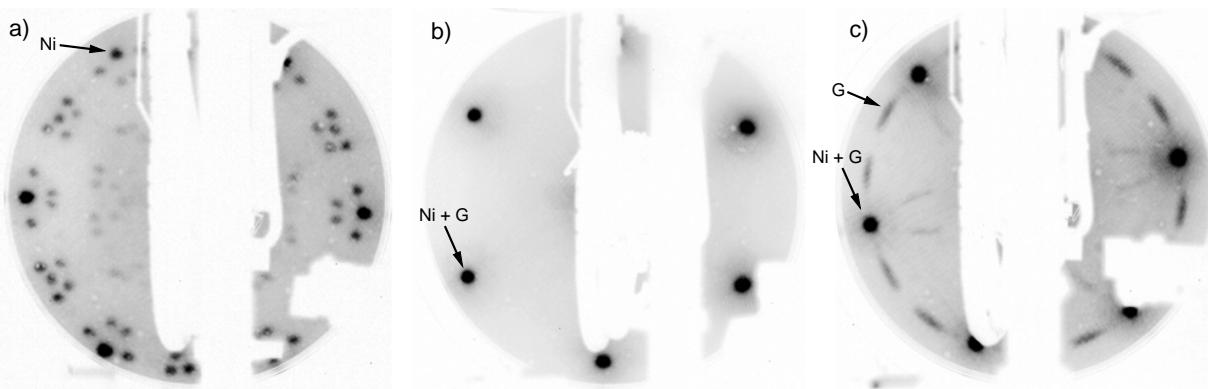
### 5.3.1 Kohlenstoffphasen auf Ni(111)

In den Augerspektren der Ni(111)-Filme nach der CVD von Ethylen wurden Unterschiede beobachtet, je nachdem, ob dieser Prozess unter Carbid- oder Graphenbildungsbedingungen durchgeführt wurde. Abb. 5.13 zeigt exemplarische Spektren. Neben den Peaks von Nickel war bei ca. 273 eV das Signal von Kohlenstoff sichtbar. Die Signalpositionen waren mit  $(273,3 \pm 1,2)$  eV für das Carbid und  $(272,9 \pm 0,8)$  eV für das Graphen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Die jeweilige Signalform unterschied sich jedoch deutlich. Das Signal für Graphen besaß eine deutliche Asymmetrie und zeigte auf der Seite der niedrigen kinetischen Energie eine breite Erhebung. Die gleiche Signalform wurde auch bei Graphit gemessen.<sup>[150]</sup> Im Gegensatz dazu war das Signal des Carbids fast symmetrisch und zeigte auf der linken Seite eine ausgeprägte und charakteristische Modulation. Dieselben Unterschiede wurden auch in der Literatur zu Ni(111)-Volumeneinkristallen beschrieben.<sup>[223,224]</sup> Die Intensitätsunterschiede der beiden Signale lassen sich durch die unterschiedlichen Dichten an Kohlenstoffatomen erklären. Das  $\text{Ni}_2\text{C}$  besitzt eine Bedeckung von ca. 0,5 ML,<sup>[223]</sup> während eine vollständige Bedeckung mit einer Lage Graphen zu 2 ML Kohlenstoff führt.<sup>[63]</sup>



**Abbildung 5.13:** AES-Spektren von  $\text{Ni}_2\text{C}$  (schwarz) und Graphen auf einem Ni(111)-Film. Die Signalformen der Kohlenstoffsignale bei ca. 273 eV sind deutlich verschieden, was eine Unterscheidung der beiden Phasen ermöglicht. Die Wachstumsbedingungen waren: Carbid: 500 °C,  $3,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 30 min, gefolgt von 500 °C,  $6,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 30 min; Graphen:  $6,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  und 500 °C für 90 min.

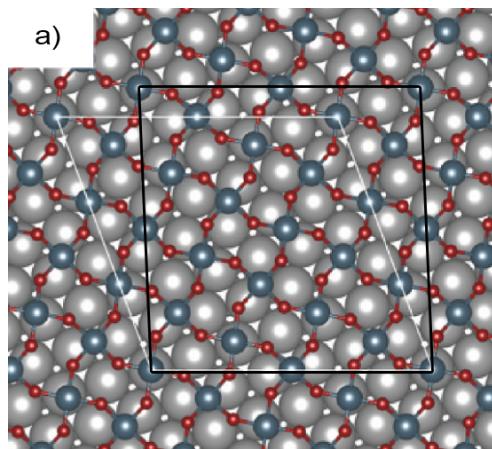
Die einzelnen Phasen ließen sich auch mittels LEED unterscheiden und identifizieren. Das charakteristische Beugungsbild des Nickelcarbids  $\text{Ni}_2\text{C}$  ist in Abb. 5.14a) gezeigt und ist identisch mit den in der Literatur gemessenen Beugungsbildern dieser Phase.<sup>[225–227]</sup> Das Modell der Überstruktur des Nickelcarbids ist in Abb. 5.15 gezeigt. Die Überstruktur lässt sich in Matrix-Notation als eine  $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 2 & 7 \end{pmatrix}$ -Struktur und angelehnt an die Wood-Notation als  $(\sqrt{39}\text{R}16,1^\circ \times \sqrt{39}\text{R}16,1^\circ)$ -Struktur<sup>‡</sup> beschreiben.<sup>[223,225,226]</sup> Die Einheitszelle (schwarz in Abb. 5.15) ist mit einem Winkel von  $92,2^\circ$  annähernd quadratisch. Die Struktur ist dabei eine Rekonstruktion der Oberfläche, in der die Kohlenstoffatome fast quadratisch von vier Nickelatomen umgeben sind.<sup>[223,228]</sup>



**Abbildung 5.14:** LEED-Beugungsbilder von unterschiedlichen Kohlenstoffphasen auf den Ni(111)-Filmen. a) Charakteristisches Beugungsbild der  $\text{Ni}_2\text{C}$ -Phase ( $E = 66$  eV,  $T = -161$  °C). Wachstumsbedingungen: 500 °C,  $3,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 30 min gefolgt von 500 °C,  $6,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 30 min. b) Das am Grundgitter ausgerichtete Graphen bildete eine  $(1 \times 1)$ -Überstruktur<sup>[63]</sup> und führte zu keinen weiteren Reflexen ( $E = 70$  eV). Wachstumsbedingungen: 750 °C,  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 125 min. c) Rotiertes Graphen führte zu einem fast kontinuierlichen Ring ( $E = 65$  eV). Die nach innen laufenden Ringe entstanden durch Mehrfachstreuung.<sup>[212]</sup> Wachstumsbedingungen: 600 °C,  $4,0 \times 10^{-9}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 90 min gefolgt von 600 °C,  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  für 20 min.

In den STM-Bildern erschien diese Struktur in Form von charakteristischen Streifen, wie das Bild in Abb. 5.16 zeigt. Ähnliche Beobachtungen wurden in der Literatur zum Carbid auf Ni(111)-Volumeneinkristallen berichtet.<sup>[228]</sup> Aufgrund der Symmetrie der Einheitszelle sind sechs verschiedene Rotationsdomänen möglich, wobei diese Streifen jeweils um  $\pm 16,1^\circ$  gegenüber der dichtest gepackten Richtung verdreht sind. Der Abstand zwischen den Streifen entspricht der Größe der Einheitszelle und beträgt damit 15,6 Å. Im gezeigten STM Bild ist eine gerade ausgerichtete Stufenkante des Nickels zu erkennen, die in der dichtest gepackten Richtung verläuft (vgl. Kapitel 4.1.2). Daher konnte der Winkel der

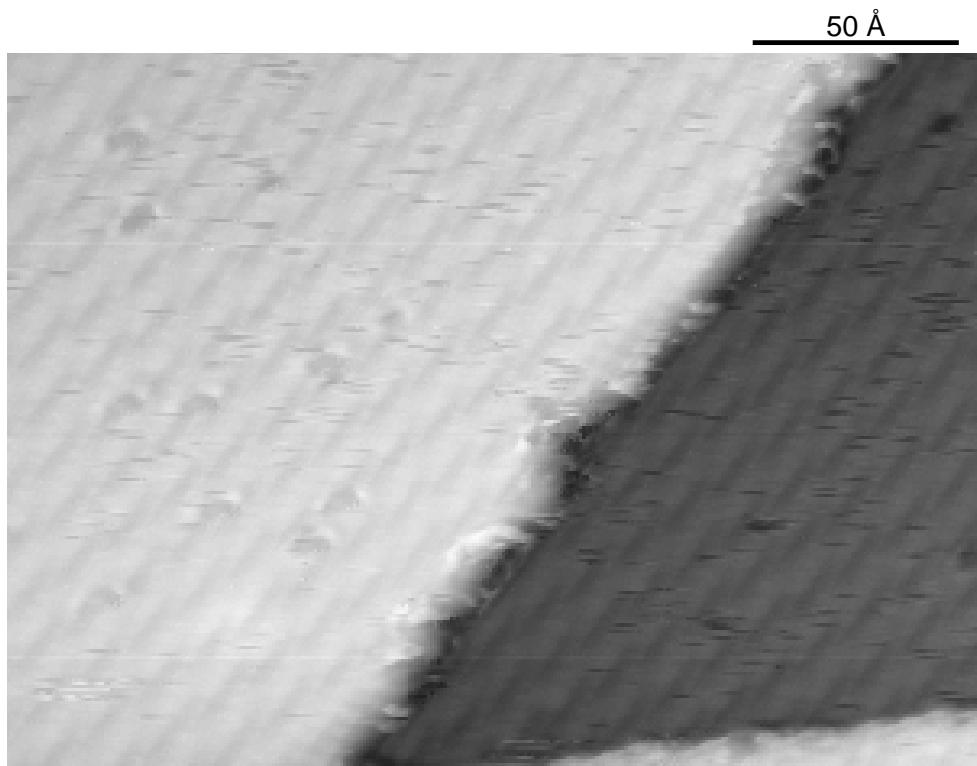
<sup>‡</sup> Diese Schreibweise weicht von der üblichen Woodschen Notation ab. Sie bedeutet, dass der erste Vektor um  $+16,1^\circ$  gegenüber dem Grundgitter verdreht ist und der zweite um  $-16,1^\circ$ . Damit ergibt sich insgesamt ein Winkel von  $2 \times 16,1^\circ + 60^\circ = 92,2^\circ$ .



**Abbildung 5.15:** Modell der Ni<sub>2</sub>C-Rekonstruktion auf Ni(111). Die Atome der Ni(111)-Unterlage sind grau, die rekonstruierten Nickelatome rot und die Kohlenstoffatome blau eingefärbt. Die  $\begin{pmatrix} 7 & 2 \\ 2 & 7 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle ist in schwarz eingezeichnet. In weiß ist mit einer  $\begin{pmatrix} 7 & 4 \\ 2 & 7 \end{pmatrix}$ -Überstruktur ein in der Literatur diskutierter Alternativvorschlag zur Einheitszelle eingezeichnet.<sup>[228]</sup> Bearbeitet aus Ref.<sup>[228]</sup>.

Streifen bezüglich der Stufenkanten vergleichsweise präzise gemessen werden und betrug ca. 16,3°. Der Abstand zwischen den Streifen wurde mit ca. 13 Å gemessen. Diese Werte passen zu den oben genannten Literaturwerten, wobei die Abweichungen der STM-Aufnahme durch Drift erklärt werden können. Die Tatsache, dass die Streifen der Carbid-Rekonstruktion auf beiden Seiten der Stufe dieselbe Orientierung besaßen, deckt sich mit der Interpretation der geraden Stufen als Resultate von Gleitprozessen im Volumen. Wahrscheinlich existierte hier eine Carbiddomäne auf einer Terrasse und die Stufe entstand erst nach der Bildung des Carbids. Andernfalls wäre das Auftreten von Rotationsdomänen wahrscheinlicher.

Bei höheren Temperaturen wurde kein Carbid mehr beobachtet, sondern Graphen in verschiedenen Rotationswinkeln zum Ni(111)-Gitter. Die charakteristischen LEED-Beugungsbilder für am Grundgitter ausgerichtetes Graphen (R0°) und rotiertes Graphen (RX°) sind in Abb. 5.14b) und c) gezeigt. Da die Gitterkonstanten von Ni(111) (2,49 Å) und Graphen (2,46 Å) fast identisch sind, bildet sich beim R0°-Graphen eine (1 × 1)-Überstruktur aus.<sup>[63]</sup> Dadurch waren keine neuen Reflexe gegenüber der sauberen Ni(111)-Fläche sichtbar. Im Fall von rotiertem Graphen waren dagegen durch die Überlagerung der Beugung an verschiedenen rotierten Domänen deutliche Ringsegmente zu erkennen. Diese waren um 14 - 24° gegenüber den Grundgitterreflexen verdreht, was mit Literaturangaben übereinstimmt.<sup>[113]</sup> Die Reflexe, die innerhalb des Rings lagen, entstanden durch Mehrfachstreuung.<sup>[212]</sup>

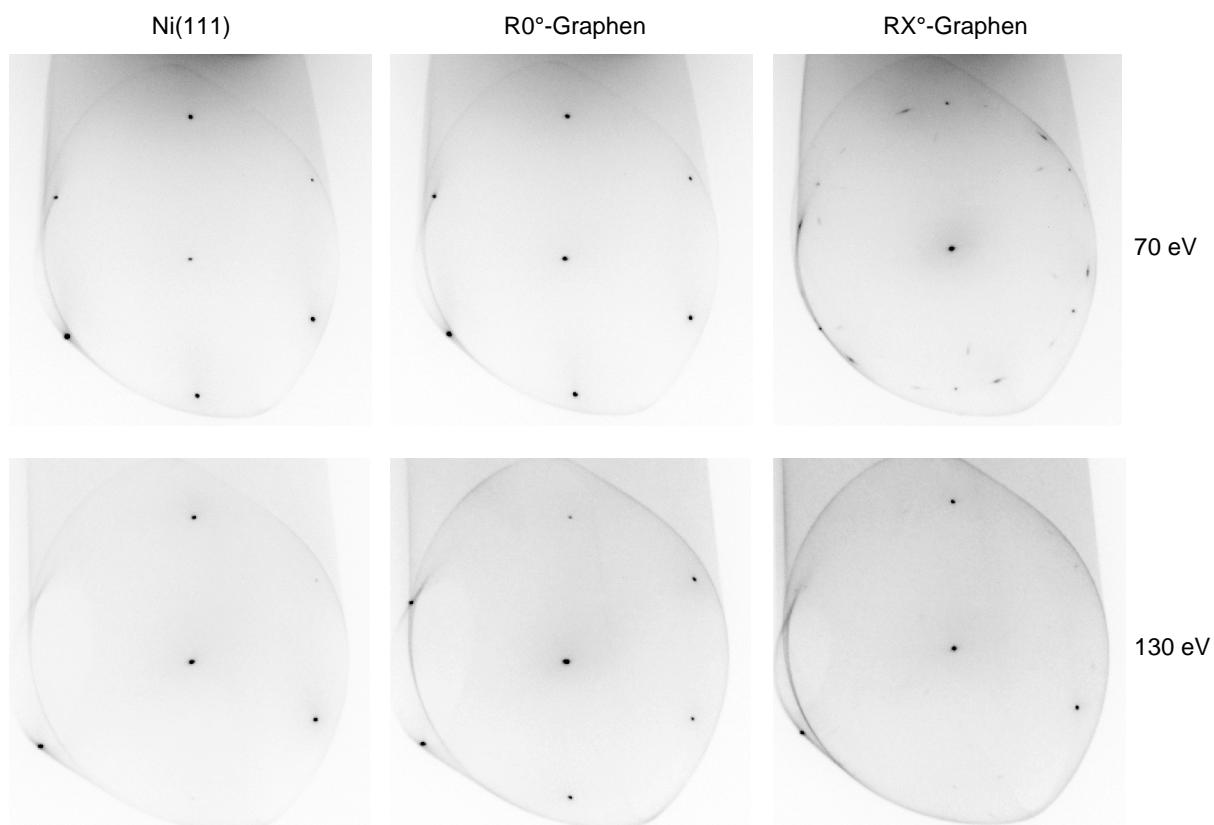


**Abbildung 5.16:** STM-Bild von Ni<sub>2</sub>C auf einem Ni(111)-Film ( $U_t = -0,3$  V,  $I_t = 10$  nA). Die Synthese des Carbids erfolgte durch eine Ethylen-Dosierung bei 416 °C und  $6,0 \times 10^{-9}$  Torr für 32 min.

Im Fall des R0°-Graphens war aufgrund der (1 × 1)-Überstruktur über die Positionen der Reflexe eine Unterscheidung zwischen unbedecktem Metall und einer Graphenbedeckung nicht möglich. Die I/V-Charakteristika der Reflexe ermöglichen jedoch eine gute Unterscheidung dieser beiden Phasen.<sup>[109]</sup> Die entsprechenden Beugungsbilder sind in Abb. 5.17 gezeigt.

Beim unbedeckten Ni(111) wies der Intensitätsverlauf der Reflexe eine dreizählige Symmetrie auf, die für die dreizählige Rotationssymmetrie der (111)-Fläche der fcc-Metalle charakteristisch ist. Während bei einer Elektronenenergie von 70 eV alle sechs Reflexe der ersten Ordnung sichtbar waren, waren bei 130 eV nur noch drei Reflexe deutlich sichtbar. Die übrigen drei Reflexe hatten bei dieser Energie eine nur sehr geringe Intensität. Bei einer Bedeckung mit R0°-Graphen war das Beugungsbild bei 70 eV nicht von dem Beugungsbild einer sauberen Probe zu unterscheiden. Bei 130 eV zeigte sich jedoch eine entscheidende Änderung. Alle sechs Reflexe der ersten Ordnung waren deutlich zu erkennen.<sup>§</sup> Dadurch konnte das R0°-Graphen mittels LEED eindeutig von der freien Ni(111)-Fläche unterschieden werden. Das rotierte RX°-Graphen konnte durch zusätzliche Reflexe, die bei 70 eV

<sup>§</sup> Auch wenn das Beugungsbild bei dieser Energie augenscheinlich eine hexagonale Symmetrie aufweist, ist die tatsächliche Symmetrie des Systems Graphen/Ni(111) dreizählig.

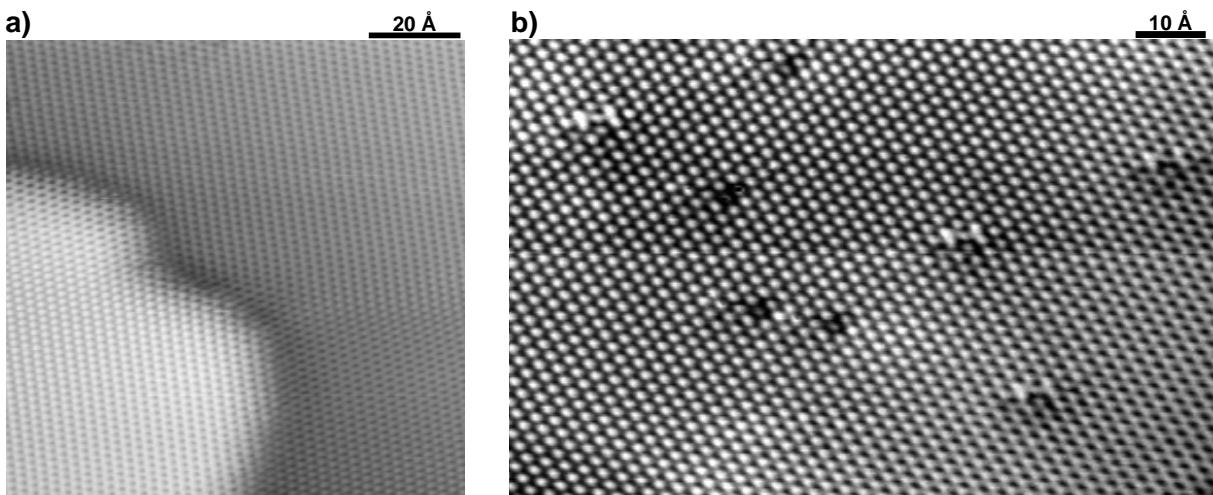


**Abbildung 5.17:**  $\mu$ -LEED-Bilder der freien Ni(111)-Fläche sowie unterschiedlicher Graphenphasen, aufgenommen bei ca. 550 °C und bei den Energien 70 eV (oben) und 130 eV (unten). Alle Bilder stammten vom selben Nickel-Film. Das Graphenwachstum erfolgte bei ca. 550 °C und  $3,1 \times 10^{-9}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für ca. 17 min. Gegenüber den Beugungsbildern, die mit einem konventionellen LEED erhalten wurden, waren die in einem LEEM-Mikroskop erhaltenen Beugungsbilder leicht verzerrt. Dies liegt an der deutlich komplexeren Optik eines LEEM-Mikroskops.

deutlich zu erkennen waren, von den beiden anderen Phasen unterschieden werden. Die Reflexe dieser rotierten Phasen waren bei 130 eV allerdings nicht mehr sichtbar. Die Aufnahme eines einzelnen Beugungsbilds war somit nicht ausreichend, um die jeweiligen Phasen voneinander zu unterscheiden. Es mussten jeweils mindestens zwei Bilder bei verschiedenen Energien aufgenommen werden. Bewährt hatten sich Energien von 70 eV und 130 eV, weil hier, wie in Abb. 5.17 verdeutlicht, die größten Unterschiede zu beobachten waren.

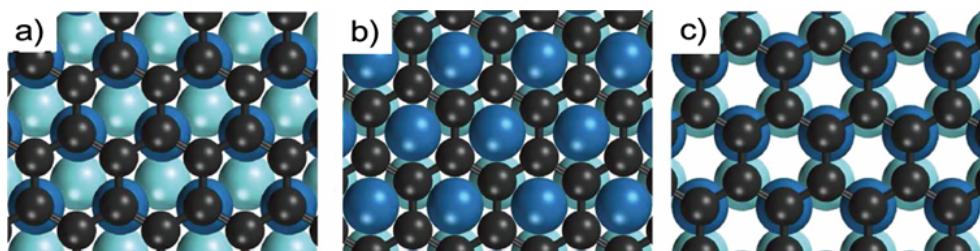
Die Struktur des Graphens wurde weiterhin mittels STM untersucht. In Abb. 5.18a) sind zwei Terrassen der Unterlage zu sehen, über die eine Monolage Graphen gewachsen war. Das Graphen lag über die Stufenkante zusammenhängend vor. Dies kann entweder durch ein zusammenhängendes Wachstum über die Stufenkanten erklärt werden, wie es beispielsweise bei Graphen auf Ruthenium beobachtet wurde,<sup>[173,189]</sup> oder durch das nachträgliche Entstehen der Stufen unter dem Graphen während des Abkühlens (vgl. Kapitel 4.1.2). Über allen Stufen, die atomar aufgelöst werden konnten, wurde zusammenhängendes

Graphen gefunden. Da der Großteil der Stufen erst während des Abkühlens entstand (vgl. Kapitel 4.1.2), bedeutet dies, dass diese neu entstandenen Stufenkanten zu keiner Beschädigung am Graphen führten.



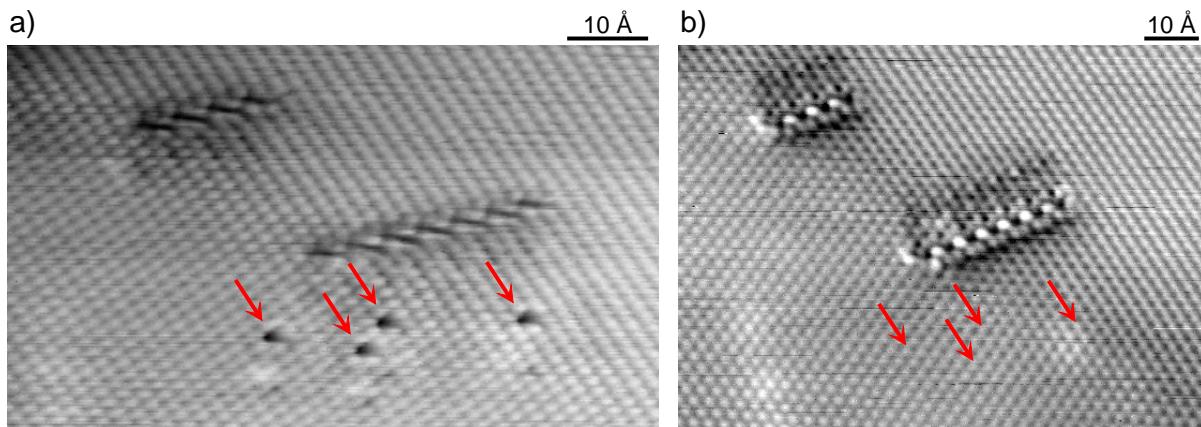
**Abbildung 5.18:** STM-Bilder mit atomarer Auflösung von R $0^\circ$ -Graphen auf einem Ni(111)-Film ( $U_t = -0,6$  V,  $I_t = 30$  nA).<sup>[184]</sup> a) Das Graphen lag lokal defektfrei und als zusammenhängender Film über die Stufenkante vor. b) Stellenweise traten Punktdefekte auf, wobei im STM zwei verschiedene Arten an Defekten unterschieden werden konnten. Die Synthese erfolgte durch eine Ethylen dosierung bei ca. 680 °C und  $1,5 \times 10^{-8}$  Torr für 33 min, gefolgt von einem Heizschritt für 45 min auf 750 °C im UHV.

Eine genaue Betrachtung des abgebildeten Kontrasts zeigt, dass sich dieser über das Bild ändert. Dies lässt sich durch unterschiedliche laterale Positionen des Graphens bezogen auf das Ni(111) erklären.<sup>[229]</sup> Beispiele für verschiedene Translationsdomänen von Graphen auf Ni(111) sind in Abb. 5.19 gezeigt. Aufgrund der unterschiedlichen lateralen Positionen der Kohlenstoffatome bezüglich der Nickelatome sind die lokalen Zustandsdichten ebenfalls unterschiedlich, was zu unterschiedlich abgebildeten Kontrasten im STM führt.<sup>[229]</sup> Der in Abb. 5.18a) abgebildete Kontrast ändert sich jedoch kontinuierlich. Daraus folgt, dass durch die unterschiedlichen Translationsdomänen keine Korngrenzen auftreten.



**Abbildung 5.19:** Modelle einer Auswahl von unterschiedlichen Translationsdomänen von Graphen auf Ni(111). Die Kohlenstoffatome sind hierbei schwarz abgebildet, während die Atome der obersten Nickel-Lage dunkelblau und der Lage darunter hellblau eingefärbt sind. Bearbeitet aus Ref.<sup>[230]</sup>.

Wie das STM-Bild in Abb 5.18b) zeigt, waren im Graphen auf den Ni(111)-Filmen auch Punktdefekte beobachtbar. Dabei traten zwei verschiedene Arten von Defekten auf (hell und dunkel abgebildet). Die Dichte an Punktdefekten betrug dabei  $0,10 \pm 0,04 \text{ nm}^{-2}$ . Nach dem Ablösen des Graphens vom Nickel ließ sich mittels Raman-Spektroskopie ebenfalls die Dichte an Punktdefekten im Graphen bestimmen (vgl. Kapitel 6.3.2). Der daraus ermittelte Wert von  $0,003 \pm 0,001 \text{ nm}^{-2}$  war deutlich geringer als die Defektdichte in den STM-Bildern. Die im STM sichtbaren Defekte können daher nicht ausschließlich im Graphen vorliegen. Eine weitere Möglichkeit wären hingegen Punktdefekte im Substrat, die durch das Graphen durchscheinen. Dieser Effekt wurde bereits im System Graphen/Cu(111) beobachtet.<sup>[231]</sup> Die in Abb. 5.20 gezeigten STM-Bilder unterstützen diese Theorie. Das STM-Bild in Abb. 5.20a) zeigt zwei Reihen an Defekten. Diese sind allerdings nicht repräsentativ für das erhaltene Graphen und traten nur sehr vereinzelt auf. Entscheidend sind die daneben sichtbaren Punktdefekte, die durch rote Pfeile markiert sind und wie fehlende Atome aussehen. Eine Veränderung der Tunnelspannung führte zu einer Veränderung des abgebildeten Kontrastes, wie Abb. 5.20b) zeigt. Abgesehen von den zwei Defektreihen wurde das Graphen nun defektfrei abgebildet. Die roten Pfeile markieren die gleichen Positionen wie in Abb. 5.20a) und zeigen, dass die Punktdefekte nicht mehr sichtbar waren. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Punktdefekte nicht im Graphen, sondern im Substrat vorlagen.



**Abbildung 5.20:** Abhängigkeit der auftretenden Punktdefekte von der Tunnelspannung [a)  $U_t = -0,6 \text{ V}, I_t = 30 \text{ nA}$ ; b)  $U_t = -0,3 \text{ V}, I_t = 30 \text{ nA}$ ]. Während die Punktdefekte im STM-Bild a) deutlich zu erkennen sind, erscheint das Graphen in b) an diesen Stellen defektfrei (markiert durch rote Pfeile). Daher lagen die Defekte wahrscheinlich im Substrat und nicht im Graphen vor.

### 5.3.2 Wachstumsbedingungen von Graphen

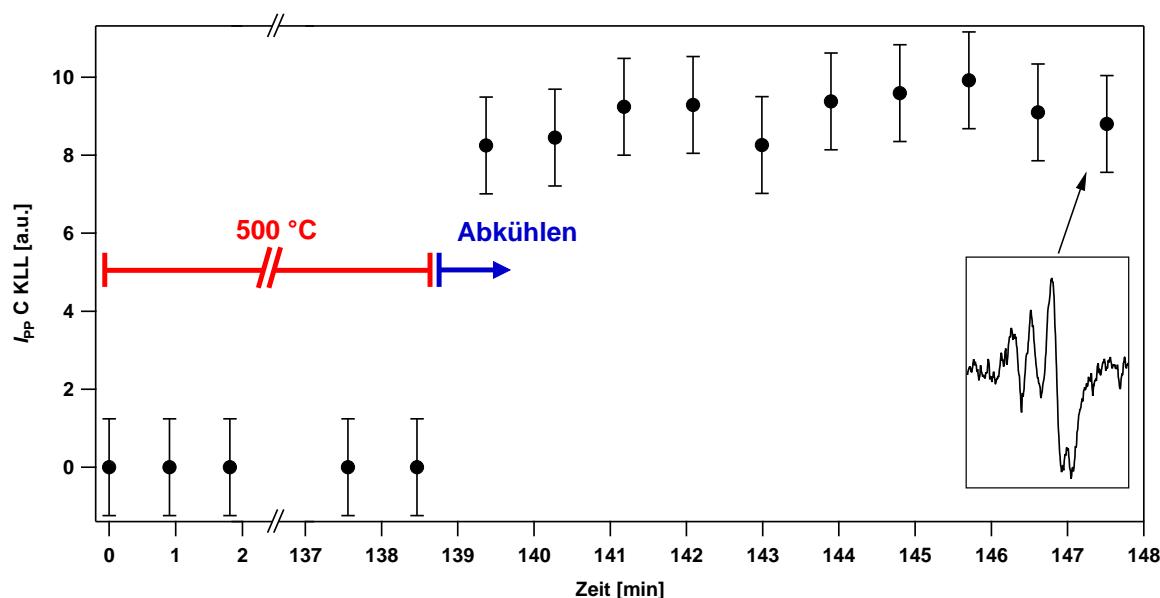
Laut der Literatur sollten die Temperaturen für das Wachstum von Graphen auf Nickel im Bereich von 500 °C bis 800 °C liegen.<sup>[222]</sup> Bei diesen Temperaturen wurde daher auch das CVD-Wachstum von Graphen durch die Zersetzung von Ethylen auf den einkristallinen Nickel-Filmen getestet. Eine Auswahl der getesteten Bedingungen und die dadurch erhaltenen Kohlenstoffphasen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Auffällig ist dabei, dass es scheinbar nicht von den Wachstumsbedingungen abhängig war, ob Graphen oder Ni<sub>2</sub>C erhalten wurde. Dies betrifft besonders die nicht vorhandene Abhängigkeit der gebildeten Phase von der Temperatur. Dazu kommt, dass sich das Carbid bei diesen Temperaturen eigentlich gar nicht bilden sollte, da es oberhalb von ca. 460 °C nicht stabil ist.<sup>[223]</sup> Ein deutliches Beispiel für die fehlende Konsistenz der Ergebnisse ist das durchgeführte Wachstum bei 690 °C und 700 °C bei einem Druck von jeweils  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr und einer Dosis  $D$  von 27 L. Bei dem vernachlässigbaren Temperaturunterschied von 10 °C und ansonsten gleichen Bedingungen wurden unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Weiterhin wurde in keinem Fall das ausgerichtete R0°-Graphen erhalten, sondern immer ein Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen. Da ein solches Gemisch in einer Vielzahl an Korngrenzen resultiert und damit die Qualität des Graphens erheblich gesenkt wird, ist dieser Fall ungünstig. Im Folgenden soll geklärt werden, warum das Graphenwachstum augenscheinlich nicht konsistent war und wie die Wachstumsbedingungen für den selektiven Erhalt von Graphen optimiert werden können.

**Tabelle 5.1:** Auswahl von durchgeführten Bedingungen bei der Ethylen-Dosierung auf Ni(111) und die dadurch erhaltenen Kohlenstoffphasen.

$T$ [°C]	$p$ [Torr]	$D$ [L]	
500	$5,0 \times 10^{-9}$	20,1	rotiertes Graphen
520	$1,0 \times 10^{-8}$	15,0	rotiertes Graphen
600	$4,0 \times 10^{-9}$	21,6	Carbid
650	$5,0 \times 10^{-9}$	15,0	Carbid + rotiertes Graphen
650	$5,0 \times 10^{-8}$	150,0	rotiertes Graphen
690	$2,0 \times 10^{-8}$	27,0	Carbid
700	$2,0 \times 10^{-8}$	27,0	rotiertes Graphen
750	$5,0 \times 10^{-9}$	27,0	Carbid
800	$4,2 \times 10^{-8}$	75,6	Carbid
800	$5,0 \times 10^{-8}$	45,0	rotiertes Graphen

Um das Wachstum von Graphen systematisch zu überprüfen und zu verfolgen, wurde die Dosierung von Ethylen ( $p = 3,0 \times 10^{-9}$  Torr) bei 500 °C *in situ* mit AES verfolgt. Dadurch konnte sowohl die Menge Kohlenstoff auf der Oberfläche des Films als auch anhand der Signalform (siehe Abb. 5.13) die Art der Kohlenstoffphase bestimmt werden.

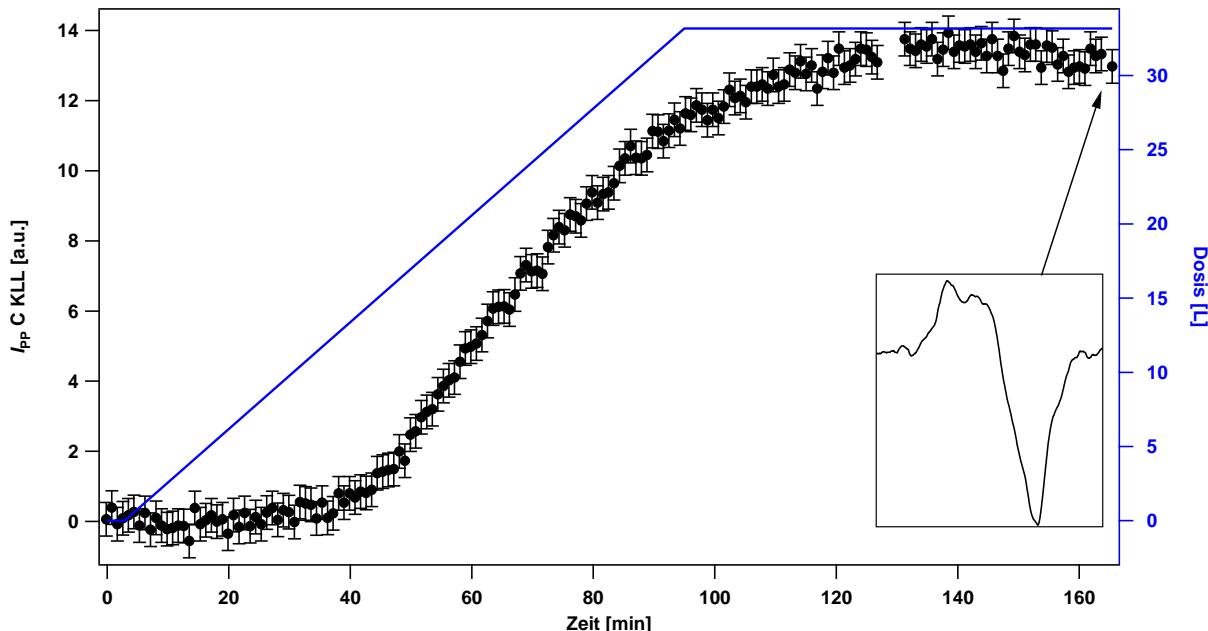
In Abb. 5.21 ist die Intensität des Kohlenstoff KLL-Auger-Signals gegen die Dauer der Dosierung aufgetragen. Hier zeigte sich zunächst ein überraschendes Ergebnis: Nach einer Dosierdauer von 139 min (25,0 L) war kein Kohlenstoff auf der Oberfläche des Nickel-Films nachweisbar. Wurde die Dosierung anschließend beendet und die Probe abgekühlt, war ein sprunghafter Anstieg der Kohlenstoff-Bedeckung zu beobachten. Beim weiteren Abkühlen blieb die Bedeckung an Kohlenstoff wieder konstant, es lag folglich eine Sättigung vor. Die Peakform am Ende des Abkühlens zeigt an, dass als Kohlenstoffphase das Carbid gebildet wurde.



**Abbildung 5.21:** Intensität  $I_{PP}$  des C KLL-Auger-Übergangs während der Ethylen-Dosierung ( $p = 3,0 \times 10^{-9}$  Torr) bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nach ca. 139 min (25,0 L) wurde die Dosierung beendet und die Probenheizung ausgeschaltet. Das Abkühlen führte zu einem sprunghaften Anstieg der Kohlenstoffmenge. Das Auger-Spektrum des C KLL-Übergangs am letzten Datenpunkt zeigte die Bildung der carbidischen Phase.

Die Erklärung für diese Messung liegt in der hohen Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel.<sup>[232–234]</sup> Wie das vorliegende Experiment zeigt, war die Löslichkeit selbst bei den dünnen Nickel-Filmen (150 nm Dicke) und bei  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ausreichend groß, dass sich der gesamte Kohlenstoff, der durch die Zersetzung von Ethylen auf die Probe gelangt, im Volumen des Nickel-Films lösen konnte. Dies hatte zur Folge, dass auf der Oberfläche kein Kohlenstoff nachweisbar war. Das Abkühlen der Probe führte zu einer Verminderung der Kohlenstofflöslichkeit, weshalb die Löslichkeitsgrenze überschritten wurde und es zu einer Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche des Films kam. Bei den zu diesem Zeitpunkt niedrigeren Temperaturen war das Carbid die energetisch bevorzugte Phase und bildete sich daher aus.

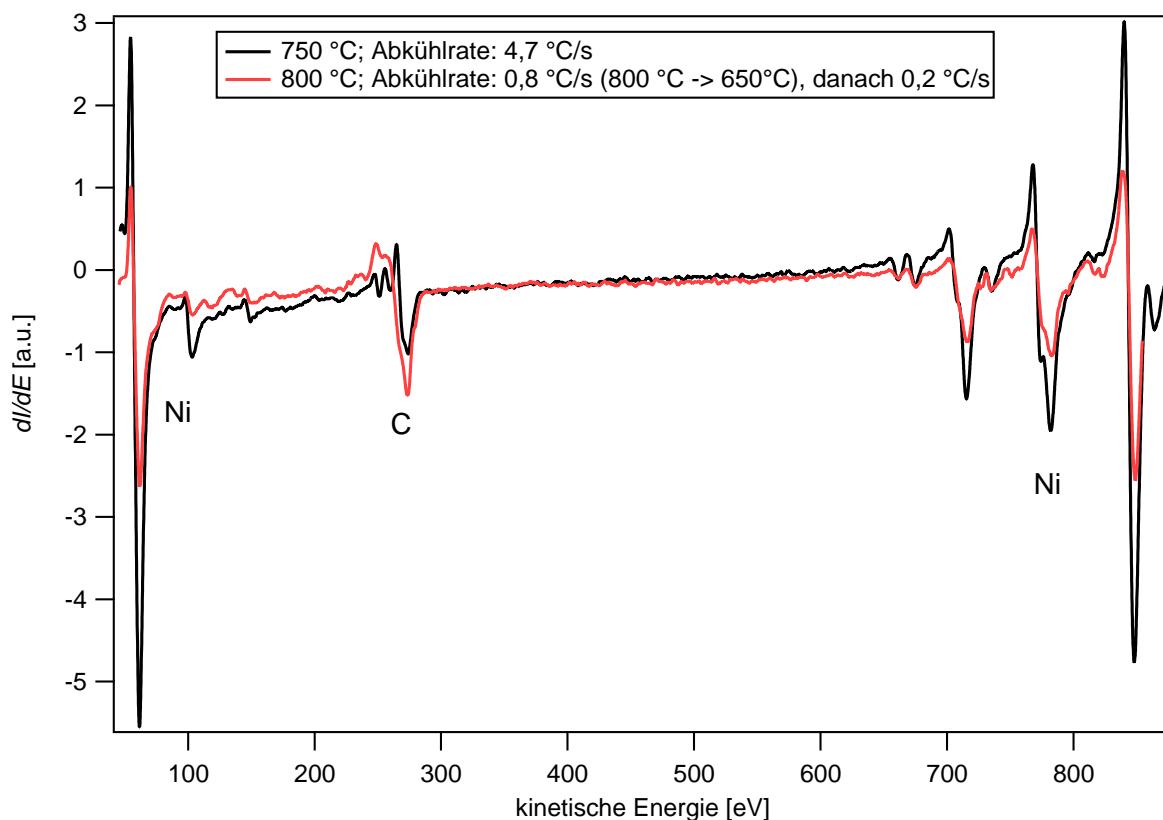
Zur weiteren Untersuchung der Wachstumsbedingungen und der Konsistenz der Ergebnisse wurde weiteres Ethylen auf dieselbe Probe dosiert. Dazu wurde der Film gereinigt, indem das Carbid durch 5 min *Sputtern* entfernt und die Oberfläche durch Heizen für 2 min auf 700 °C ausgeheilt wurde. Anschließend wurde die Probe auf 500 °C abgekühlt. Diese Reinigungsschritte entfernten das Carbid (das AES zeigte keine Kohlenstoffpeaks), während die Menge an gelöstem Kohlenstoff im Nickel unverändert blieb. Die erneute Dosierung von Ethylen wurde wieder mit *in situ*-AES verfolgt. Die dabei gemessene Intensität des Kohlenstoffsignals ist in Abb. 5.22 gezeigt. Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zum vorangegangenen Experiment. Bereits ab ca. 40 min (entspricht einer dosierten Menge von ca. 14,5 L) wurde Kohlenstoff auf dem Nickel-Film nachgewiesen, während bei der ersten Dosierung nach 25 L kein Kohlenstoff nachweisbar war. Danach stieg die Intensität des Kohlenstoffsignals kontinuierlich an. Auch nach Beendigung der Dosierung bei 92 min (ca. 33 L) war eine weitere Zunahme der Kohlenstoffmenge zu beobachten. Diese wurde wahrscheinlich durch das relativ langsame Abpumpen des Ethylens verursacht. Die Signalform des Auger-Übergangs von Kohlenstoff am Ende der Messserie war charakteristisch für Graphen.



**Abbildung 5.22:** *In situ*-AES während der Dosierung von Ethylen. Die Dosierung ( $p = 6,0 \times 10^{-9}$  Torr; 503 - 510 °C) erfolgte direkt im Anschluss an die Messung aus Abb. 5.21, wobei die Probe dazwischen durch 5 min *Sputtern* und 2 min Heizen auf 700 °C gereinigt wurde. Aufgetragen ist die Intensität  $I_{PP}$  des C KLL-Übergangs. Die blaue Kurve gibt die dosierte Menge an Ethylen an. Das Gas wurde nach 95 min abgedreht, die Probe aber bei konstanter Temperatur gehalten. Zusätzlich ist die Signalform des C KLL-Auger-Übergangs am Ende des Datensatzes gezeigt.

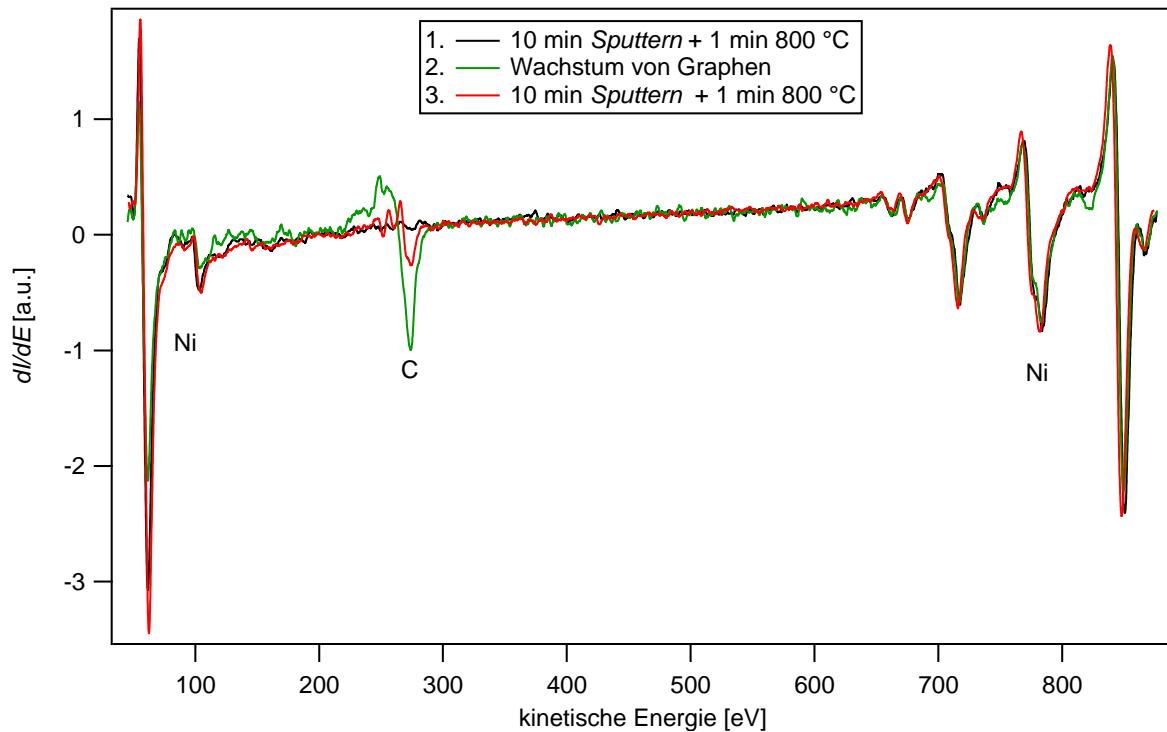
Diese beiden Dosierungsexperimente erklären, warum die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Wachstumsbedingungen scheinbar zu nicht konsistenten Ergebnissen führten. Der erste Schritt während der Dosierung von Ethylen war eine Befüllung des Volumens des Nickel-Films mit Kohlenstoff. Dies führte dazu, dass zu Beginn der Dosierung kein Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisbar war. Das Wachstum von Graphen erfolgte erst, sobald die Sättigung des Volumens des Nickel-Films erreicht war. Wurde die Dosierung abgebrochen, bevor das Volumen vollständig gefüllt war, kam es beim Abkühlen des Films zu einer Segregation von Kohlenstoff. Je nachdem, bei welcher Temperatur die Dosierung erfolgte und wie viel Kohlenstoff zu Beginn der Dosierung bereits gelöst war, war die Sättigung zu unterschiedlichen Zeitpunkten erreicht. Dies erklärt den Unterschied zwischen den in den Abbildungen 5.21 und 5.22 gezeigten Experimenten. Bei der ersten Dosierung (Abb. 5.21) lag zu Beginn eine niedrige Menge an gelöstem Kohlenstoff vor und damit wurde durch die durchgeföhrte Dosierung keine Sättigung des Volumens erreicht, weshalb das Wachstum von Graphen nicht einsetzen konnte. Bei der nachfolgenden Dosierung (Abb. 5.22) war durch die vorangegangene Ethylendosierung die Ausgangsmenge an gelöstem Kohlenstoff größer. Dadurch wurde während der Dosierung die Sättigung erreicht und es kam zum Wachstum von Graphen.

In Abhängigkeit davon, bei welcher Temperatur die Löslichkeit während des Abkühlens überschritten wurde, kam es entweder zur Bildung von Graphen oder von Carbid. Da die Segregation in endlicher Zeit erfolgte, lag zudem eine Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit vor. Dies zeigen die Auger-Spektren in Abb. 5.23. In diesem Experiment wurde die Dosierung bei einer Temperatur von 750 °C frühzeitig abgebrochen, sodass das Volumen nicht vollständig gefüllt war, und die Probenheizung ausgeschaltet. Der Film kühlte dann mit einer Rate von ca. 4,7 °C/s ab. Aufgrund dieser hohen Abkühlrate wurde die Temperatur, bei der die Sättigung erreicht war, schnell überschritten, und anschließend war die Temperatur für das Wachstum von Graphen zu niedrig. Es bildete sich Ni<sub>2</sub>C. Der Film wurde anschließend erneut geheizt (diesmal auf 800 °C), was dazu führte, dass sich das Carbid wieder im Volumen löste. Langsames Abkühlen mit einer Rate von ca. 0,8 °C/s im Bereich von 800 - 650 °C und ca. 0,2 °C/s im Bereich von ≤ 650 °C führte dazu, dass sich Graphen bildete, obwohl die vorhandene Kohlenstoffmenge die gleiche war. Offensichtlich blieb die Temperatur nach Überschreiten der Sättigungsgrenze lange genug in dem Bereich, in dem die Nukleation und das Wachstum von Graphen erfolgten.



**Abbildung 5.23:** Abhängigkeit der erhaltenen Kohlenstoffphase von der Abkühlrate nach einer unvollständigen Sättigung des Volumens mit Kohlenstoff. Schwarz: Nach einer Dosierung bei 750 °C und  $5,0 \times 10^{-9}$  Torr C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> für 90 min, wobei mit einer Rate von ca. 4,7 °C/s abgekühlt wurde. Rot: Heizen derselben Probe auf 800 °C, gefolgt von langsamen Abkühlen mit einer Rate von ca. 0,8 °C/s auf 650 °C und 0,2 °C/s unterhalb von 650 °C.

Allerdings konnte die gelöste Menge an Kohlenstoff in den Filmen nicht direkt bestimmt werden. Indirekt konnte jedoch in einem weiteren Experiment gezeigt werden, dass das Wachstum von Graphen und damit die Dosierung von Ethylen zu einer Veränderung der gelösten Kohlenstoffmenge führte. Bei einem gereinigten Film, der keine oder nur geringe Mengen an gelöstem Kohlenstoff enthielt, führte ein Heiz-Schritt und die darauf folgende Abkühlung zu keiner messbaren Segregation von Kohlenstoff (schwarze Kurve in Abb. 5.24). Nachdem auf diesem Film anschließend Graphen gewachsen waren (grüne Kurve), kam es dagegen zu einer Befüllung des Volumens mit Kohlenstoff. Nach dem Wachstum wurde das Graphen durch Ar<sup>+</sup>-Sputtern vollständig entfernt. Ein anschließender Heizzyklus führte zur Segregation von Kohlenstoff und damit zur Bildung des Carbids (rote Kurve). Daraus folgt, dass die Konzentration an gelöstem Kohlenstoff durch die Dosierung von Ethylen deutlich angestiegen war.



**Abbildung 5.24:** Serie von AES-Spektren, die eine Volumenbeteiligung der Ni(111)-Filme zeigen. 1.: Ein Nickel-Film, der nur geringe Mengen an gelöstem Kohlenstoff enthielt, zeigte nach der Reinigung durch 10 min *Sputtern* und 1 min 800 °C keine zusätzlichen Signale im Auger-Spektrum (schwarz). 2.: Nach dem Wachstum einer Monolage Graphen bei  $2,0 \times 10^{-8}$  Torr und 750 °C für 20 min (grün), wurde dieses durch 10 min *Sputtern* wieder entfernt. 3.: Ein abschließendes Heizen für 1 min auf 800 °C führte zu einer Segregation von im Volumen gelöstem Kohlenstoff und zur Bildung von  $\text{Ni}_2\text{C}$  (rot).

Ein entscheidender Faktor, der die Reproduzierbarkeit des Graphenwachstums beeinflusst, ist damit die Menge an gelöstem Kohlenstoff in den Nickel-Filmen zu Beginn einer Dosierung. Diese bestimmt maßgeblich die nötige Dosis an Ethylen, die für ein erfolgreiches Wachstum von Graphen benötigt wird. Da die bereits vorhandene Menge an Kohlenstoff im Film von dessen Vorgeschichte abhängig ist, muss letztere bekannt sein, um die Daten aus Tabelle 5.1 vollständig erklären zu können. Im Einklang mit dem gezeigten Volumeneinfluss wurde das Nickelcarbid nach Tab. 5.1 oft erhalten, wenn es sich um die erste durchgeführte Ethylendosierung bei dem jeweiligen Film handelte und so ein fast leeres Volumen vorlag.

Für ein kontrolliertes Wachstum von Graphen ist damit die Dosierung einer ausreichend hohen Menge an Ethylen nötig, um sicherzustellen, dass zunächst das Volumen des Nickel-Films gesättigt wird und anschließend das Graphenwachstum erfolgen kann. In der Praxis waren dazu Dosen von 72 - 216 L (bei 700 - 750 °C) ausreichend. Der unerwünschte Erhalt der carbidischen Phase konnte ohne eine zwischenzeitliche Probenreinigung korrigiert werden, indem direkt eine weitere Dosierung von Ethylen durchgeführt wurde. Letzteres basiert darauf, dass sich das Nickelcarbid bei erhöhten Temperaturen wieder auflöst.

### 5.3.3 In situ LEEM- und PEEM-Untersuchungen

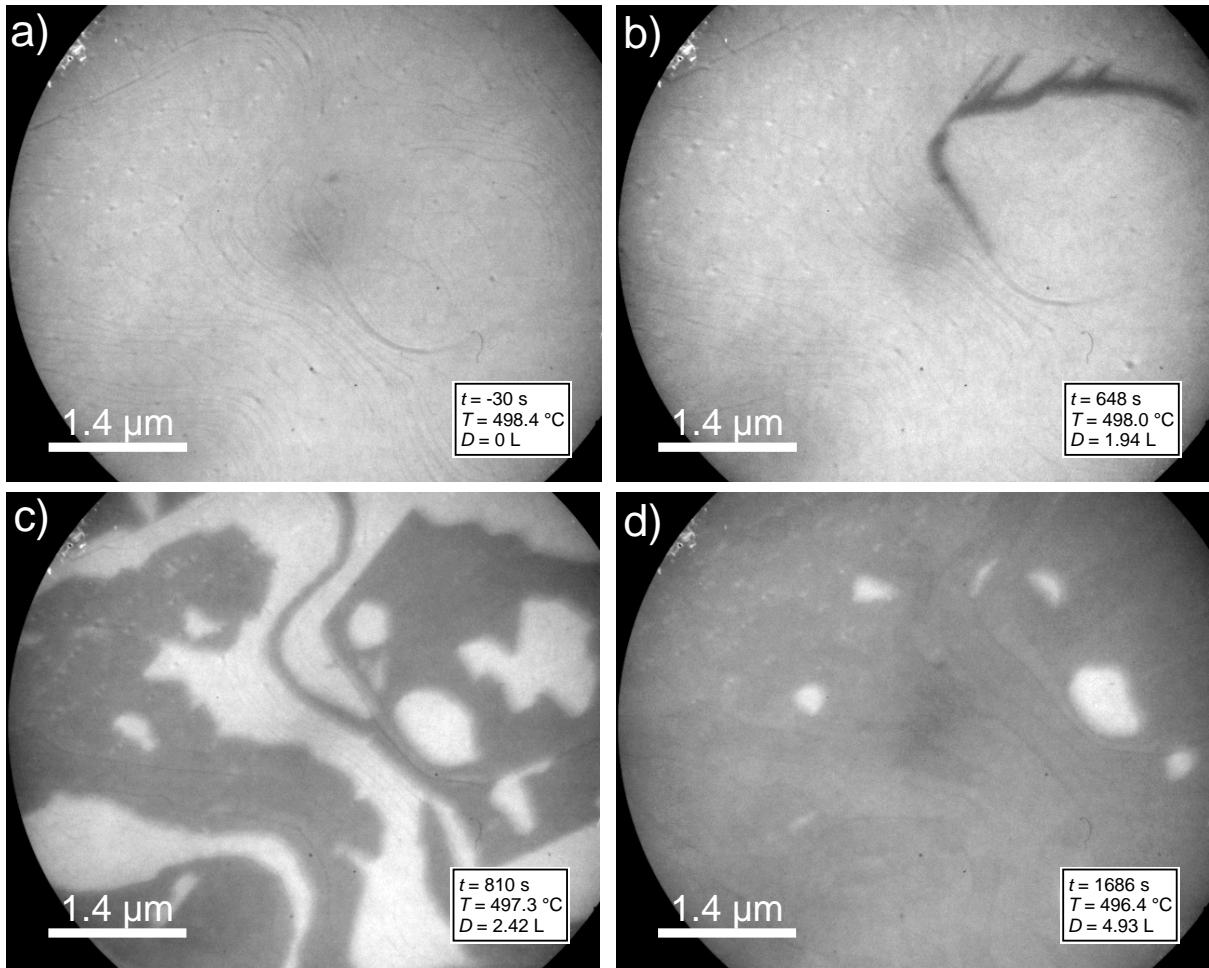
Bisher wurde gezeigt, dass im Nickel-Film gelöster Kohlenstoff einen Einfluss auf das Wachstum von Graphen besaß und damit vor allem der Erhalt des Nickelcarbids erklärt werden konnte. Allerdings wies das Graphen unter normalen Wachstumsbedingungen eine hohe Zahl an Rotationsdomänen auf und lag damit polykristallin vor. Die Gründe für das rotierte Graphen sind dabei unklar. In der Literatur wurde berichtet, dass die Anwesenheit von Nickelcarbid<sup>[228]</sup> oder von geringen Mengen Sauerstoff<sup>[66]</sup> zu rotiertem Graphen führen. Im Gegensatz dazu wurde von anderen Autoren beobachtet, dass die Umwandlung von Ni<sub>2</sub>C in Graphen zur ausgerichteten R0°-Phase führt.<sup>[235]</sup> Weiterhin wurde in der Literatur beschrieben, dass eine Temperatur von > 650 °C die Ursache für die Bildung von rotiertem Graphen ist.<sup>[113]</sup> Als Grund wurde dabei die hohe Wachstumsgeschwindigkeit von rotiertem Graphen angegeben, welche oberhalb der angegebenen Temperatur ausreichend groß war, um eine stabile Keimgröße zu erreichen. Die Temperaturabhängigkeit des Graphenwachstums wurde in der Literatur ebenfalls untersucht. So wurde bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 500 °C) das Graphenwachstum über die intermediäre Bildung eines Nickelcarbids beschrieben, während sich bei höheren Temperaturen das Graphen direkt auf der Ni(111)-Fläche bildete.<sup>[235,236]</sup> Das Graphenwachstum war weiterhin über eine Segregation möglich, wobei bei hohen Temperaturen das Volumen mit Kohlenstoff beladen wurde und sich beim Abkühlen an der Oberfläche das Graphen bildete.<sup>[237,238]</sup> Die Bildung einer zweiten Graphenlage wurde nach dem Erreichen einer Vollbedeckung mit einer Monolage Graphen beobachtet<sup>[238]</sup> und erfolgte selektiv unter rotiertem Graphen.<sup>[113]</sup>

In der hier vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe von *in situ*-Messungen mit LEEM und PEEM die Temperaturabhängigkeit des Wachstums von Graphen untersucht, mit dem Ziel, Bedingungen zu finden, die eine selektive Synthese des am Ni(111)-Gitter ausgerichteten R0°-Graphens ermöglichen.

#### 5.3.3.1 500 °C: Wachstum von Carbid

Zunächst wurde die Dosierung von Ethylen bei einer relativ niedrigen Temperatur von ca. 500 °C untersucht. In Abb. 5.25 sind ausgewählte LEEM-Bilder des erhaltenen Datensatzes gezeigt. Zu Beginn der Dosierung lag eine unbedeckte Oberfläche vor [Abb. 5.25a)].

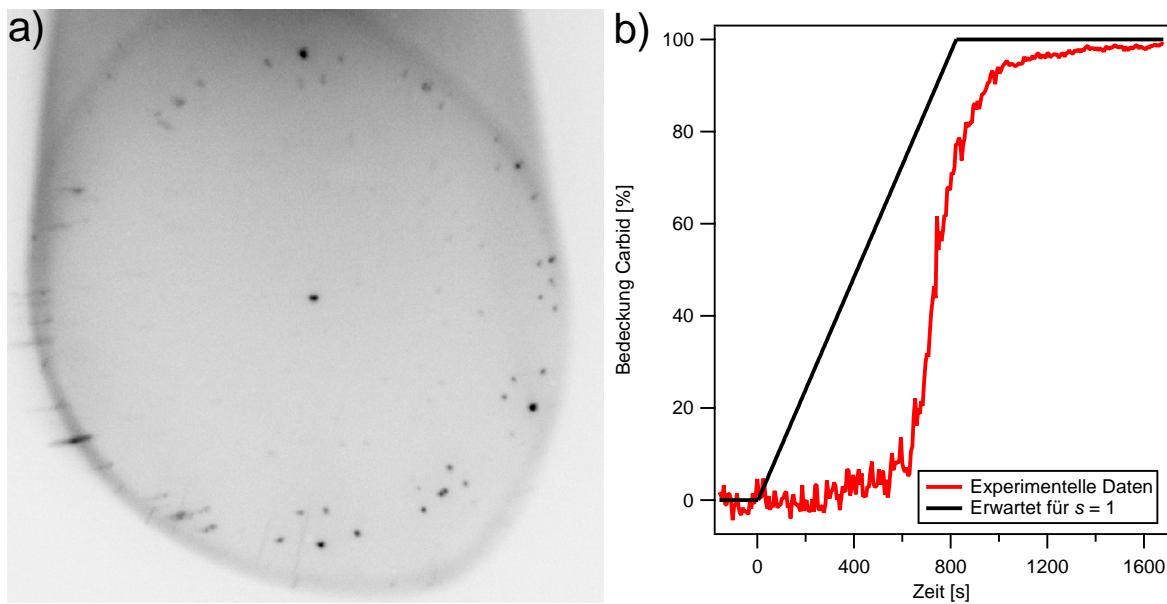
Während der Dosierung mit Ethylen bei einem Druck von  $4,0 \times 10^{-9}$  mbar war zunächst keine Veränderung der Probe zu erkennen. Nach ca. 630 Sekunden wurde die Entstehung einer neuen Phase (dunkel auf dem hell abgebildeten Nickel) beobachtet. Diese wuchs terrassenweise [Abb. 5.25b) und c)], welches in der Bildmitte anhand dünner Bänder zu erkennen ist, die dem Verlauf der Stufenkanten folgen. Das Wachstum über eine Stufenkante wurde nicht beobachtet. Auf größeren Terrassen war zudem ersichtlich, dass ein gerichtetes Wachstum vorlag. So bildeten sich entweder dünne Streifen [Abb. 5.25b)] oder ausgerichtete Grenzen dieser Phase [Abb. 5.25c)]. Eine vollständige Bedeckung der Probenoberfläche



**Abbildung 5.25:** LEEM-Bilder während der Dosierung von  $4,0 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  Ethylen bei ca.  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $E = 3,6 \text{ eV}$ ). Die Zeitangabe bezieht sich auf den Beginn der Dosierung, wobei diese nach 1644 s wieder gestoppt wurde. Während in a) zu Beginn die unbedeckte Nickelfläche zu sehen ist, setzte nach 630 s das Wachstum von Nickelcarbid ein, was in b) - d) dunkel abgebildet wird.

mit dieser Phase konnte auch nach längerer Dosierung nicht erreicht werden. Das letzte gezeigte Bild dieser Serie [Abb. 5.25d)] wurde nach einer Reaktionsdauer von 1686 Sekunden aufgenommen und zeigt noch kleine, unbedeckte Flächen.

Ein anschließend aufgenommenes Beugungsbild [Abb. 5.26a)] von der in Abb. 5.25 gezeigten Probe zeigte deutlich das charakteristische Muster des Nickelcarbids  $\text{Ni}_2\text{C}$ .<sup>[225–227]</sup> Die Orientierung der ausgerichteten Strukturen in den LEEM-Bildern von Abb. 5.25b) und c) passt mit einer Ausrichtung von  $(15,9 \pm 2,5)^{\circ}$  ebenfalls zu dieser Struktur. Die Richtung deckt sich mit den Streifen, die in STM-Bildern von Nickelcarbid gefunden wurden und dort um  $16,1^{\circ}$  gegenüber dem Grundgitter verdreht sind (vgl. Abb. 5.16 und Ref.<sup>[228]</sup>). Dies legt nahe, dass das Wachstum des Nickelcarbids auch auf atomarer Skala in der Richtung dieser Streifen erfolgte. Die Tatsache, dass in der Literatur die Stabilitätsgrenze von  $\text{Ni}_2\text{C}$  mit  $460 \text{ }^{\circ}\text{C}$  beziffert wird, während es hier bei ca.  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  noch beobachtbar war, lässt sich durch Ungenauigkeiten in der Temperaturmessung erklären.



**Abbildung 5.26:** a) LEED-Bild nach der in Abb. 5.25 gezeigten Dosierung, aufgenommen mit 70 eV und bei 495,9 °C. Es ist das charakteristische Beugungsbild von Nickelcarbid  $\text{Ni}_2\text{C}$  zu sehen.<sup>[225–227]</sup> b) Die Bedeckung mit Nickelcarbid während der in Abb. 5.25 gezeigten Dosierung ist in rot dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt die schnellst mögliche Versorgung an Kohlenstoff aus der Gasphase nach Gl. 5.1 und für  $s = s_0 = 1$ . Vor der Dosierung und nach Erreichen der Vollbedeckung wird die Kurve konstant gehalten.

Die aus den LEEM-Bildern bestimmte Bedeckung mit Nickelcarbid während der in Abb. 5.25 gezeigten Messung ist in Abb. 5.26b) aufgetragen. Wie bereits beschrieben, wurde nach dem Beginn der Ethylen-Dosierung ( $t = 0$  s) zunächst keine Bildung des  $\text{Ni}_2\text{C}$  beobachtet. Dies deckt sich mit den entsprechenden Auger-Messungen (Kapitel 5.3.2) und lässt sich durch eine Befüllung des Volumens mit Kohlenstoff erklären. Erst nach einer Dosierungsduer von 630 Sekunden begann das Wachstum des Carbids. Dieses Wachstum erfolgte anschließend sehr schnell bis fast eine vollständige Bedeckung erreicht war. Danach fiel die Wachstumsgeschwindigkeit sehr stark ab und das Wachstum kam weitestgehend zum Erliegen. Die Bedeckung an Carbid wurde mit der Menge der durch das Ethylen zur Verfügung gestellten Kohlenstoffatome verglichen. Die daraus folgende Bedeckung wurde wie folgt berechnet:

$$\theta = 100\% \cdot \frac{2 \cdot s \cdot A \cdot Z \cdot t}{\theta_0} \quad (5.1)$$

Hierbei ist  $A$  die Fläche eines Adsorptionsplatzes ( $5,37 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ )<sup>¶</sup>,  $\theta_0$  die Bedeckung an Kohlenstoffatomen bei einer Vollbedeckung mit Carbid ( $\theta_0 = 0,44$ )<sup>\*\*</sup> und  $t$  die Dosierungsdauer. Der Faktor 2 ergibt sich durch die zwei Kohlenstoffatome pro Ethylen-Molekül. Der Anfangs-Haftkoeffizient  $s_0$  von  $\text{C}_2\text{H}_4$  auf einer sauberen  $\text{Ni}(111)$ -Fläche wurde mit  $s_0 = 0,1$ <sup>[239]</sup> und  $s_0 = 1,3$ <sup>[240]</sup> angegeben, wobei letzterer physikalisch keinen Sinn macht und in diesem Fall als  $s_0 = 1$  angenommen wurde. Da weitere Daten fehlen, wurde der Haftkoeffizient  $s$  gleich dem Anfangs-Haftkoeffizienten  $s_0$  gesetzt.  $Z$  ist die Auftreffrate, die sich wie folgt aus der kinetischen Gastheorie berechnen lässt:

$$Z = \frac{\frac{p}{S_{\text{IM}}}}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot m \cdot k \cdot T}} \quad (5.2)$$

$p$  ist der unkorrigierte, mit dem Ionisationsmanometer gemessene Druck ( $p = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$ ),  $k$  ist die Boltzmann-Konstante,  $m$  die Masse eines Ethylen-Moleküls ( $m = 4,65 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ ),  $S_{\text{IM}}$  die Sensitivität des Ionisationsmanometers für Ethylen ( $S_{\text{IM}} = 2,3^{\dagger\dagger}$ ) und  $T$  die Temperatur des Gases ( $T = 300 \text{ K}$ ). Die nach Gl. 5.1 und 5.2 berechnete Bedeckung an Carbid auf der Probe ist unter der Annahme von  $s = s_0 = 1$  in Abb. 5.26b) gezeigt. Für die Zeit vor der Dosierung und nach Erreichen der Vollbedeckung wurde die Kurve auf einem konstanten Wert gehalten.

Damit lässt sich die Geschwindigkeit des Carbid-Wachstums vergleichen, indem die Steigungen der beiden Kurven in Abb. 5.26 betrachtet werden. Bei den Messdaten ist dabei nur der Bereich von Interesse, in dem das Wachstum stattfindet. Dabei zeigt sich, dass das Wachstum dieser Phase schneller war, als der erwartete Nachschub an Kohlenstoffatomen aus der Gasphase<sup>‡‡</sup>. Daher ist anzunehmen, dass für das Wachstum eine weitere Kohlenstoffquelle vorhanden sein muss. In Frage kommt dafür nur der im Volumen gelöste Kohlenstoff, welcher wieder an die Oberfläche segregieren kann. Erklären lässt sich dies durch eine Übersättigung des Volumens. Diese könnte aufgetreten sein, weil es beim Erreichen der Löslichkeitsgrenze zunächst nicht zur Keimbildung des Carbids kam, sondern das Volumen weiter mit Kohlenstoff befüllt wurde. Erst nach einer Übersättigung kam es zur Nukleation des Nickelcarbids.

Ein weiterer Hinweis auf eine Beteiligung von Volumen-gelöstem Kohlenstoff zeigte sich beim Abkühlen des Films auf Raumtemperatur. In Abb. 5.27a) ist ein PEEM-Bild gezeigt, welches direkt vor dem Abkühlen aufgenommen wurde. Wie im LEEM wurde das Nickelcarbid im PEEM dunkler abgebildet als das unbedeckte Metall. Der Kontrast

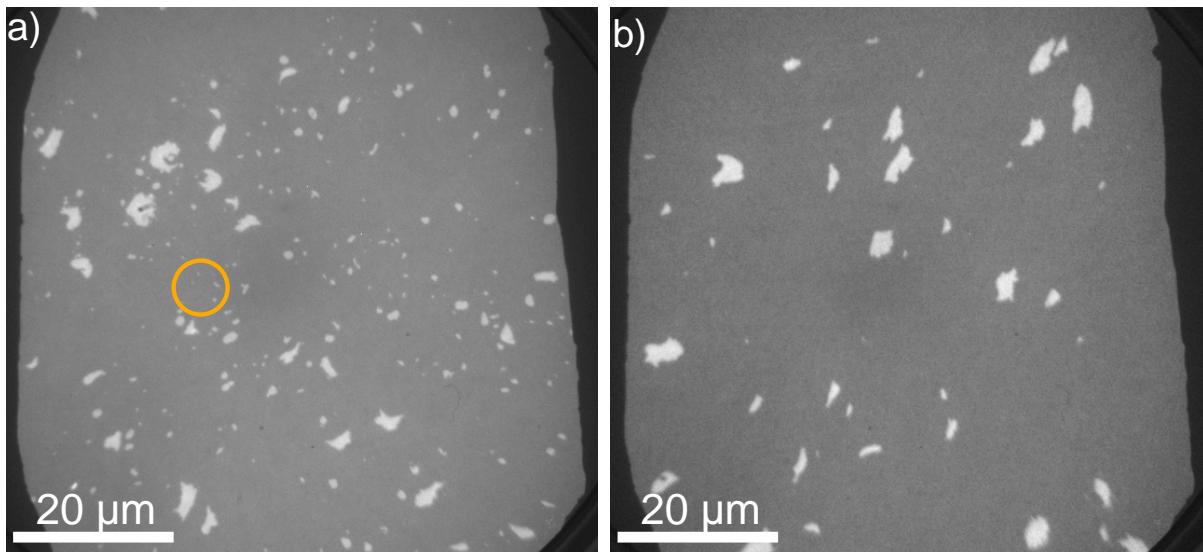
<sup>¶</sup>  $a \times \frac{\sqrt{3}}{2}a$  mit  $a = 2,49 \text{ \AA}$ .

<sup>\*\*</sup> Beim bekannten Oberflächencarbid auf  $\text{Ni}(111)$  liegt eine Rekonstruktion vor, bei der die Stöchiometrie der obersten Lage  $\text{Ni}_2\text{C}$  beträgt; der Kohlenstoffbedeckungsgrad bezüglich einer unrekonstruierten (111)-Ebene beträgt 0,44.<sup>[235]</sup>

<sup>††</sup> Nach Herstellerangaben von AML beträgt diese bei Bayard-Alpert-Röhren für  $\text{C}_2\text{H}_4$  2,3.

<sup>‡‡</sup> Wird ein niedrigerer Haftkoeffizient als  $s = 1$  angenommen, wäre die berechnete Kurve flacher und die Abweichung von der gemessenen Kurve noch größer.

im PEEM lässt sich durch die höhere Austrittsarbeit des Nickelcarbids im Vergleich zum unbedeckten Nickel erklären,<sup>§§</sup> was zu einer dunkleren Abbildung führt. Die Position der in Abb. 5.25 gezeigten LEEM-Messung ist mit einem orangen Kreis markiert und zeigt, dass sich die Probe durch weiteres Halten für 21 min<sup>¶¶</sup> bei ca. 500 °C nicht verändert hatte. Daher kann das Restgas während des Abkühlens als Kohlenstoffquelle ausgeschlossen werden.



**Abbildung 5.27:** PEEM-Bilder a) bei 494,9 °C und b) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Die carbidische Phase wird im PEEM dunkler dargestellt als das unbedeckte Metall. Aufgrund von thermischem Drift konnte nicht mehr an derselben Position gemessen werden. Die Bilder zeigen die Zunahme der Bedeckung durch eine Segregation von Kohlenstoff während des Abkühlens. Der orange Kreis markiert den Messbereich aus Abb. 5.25.

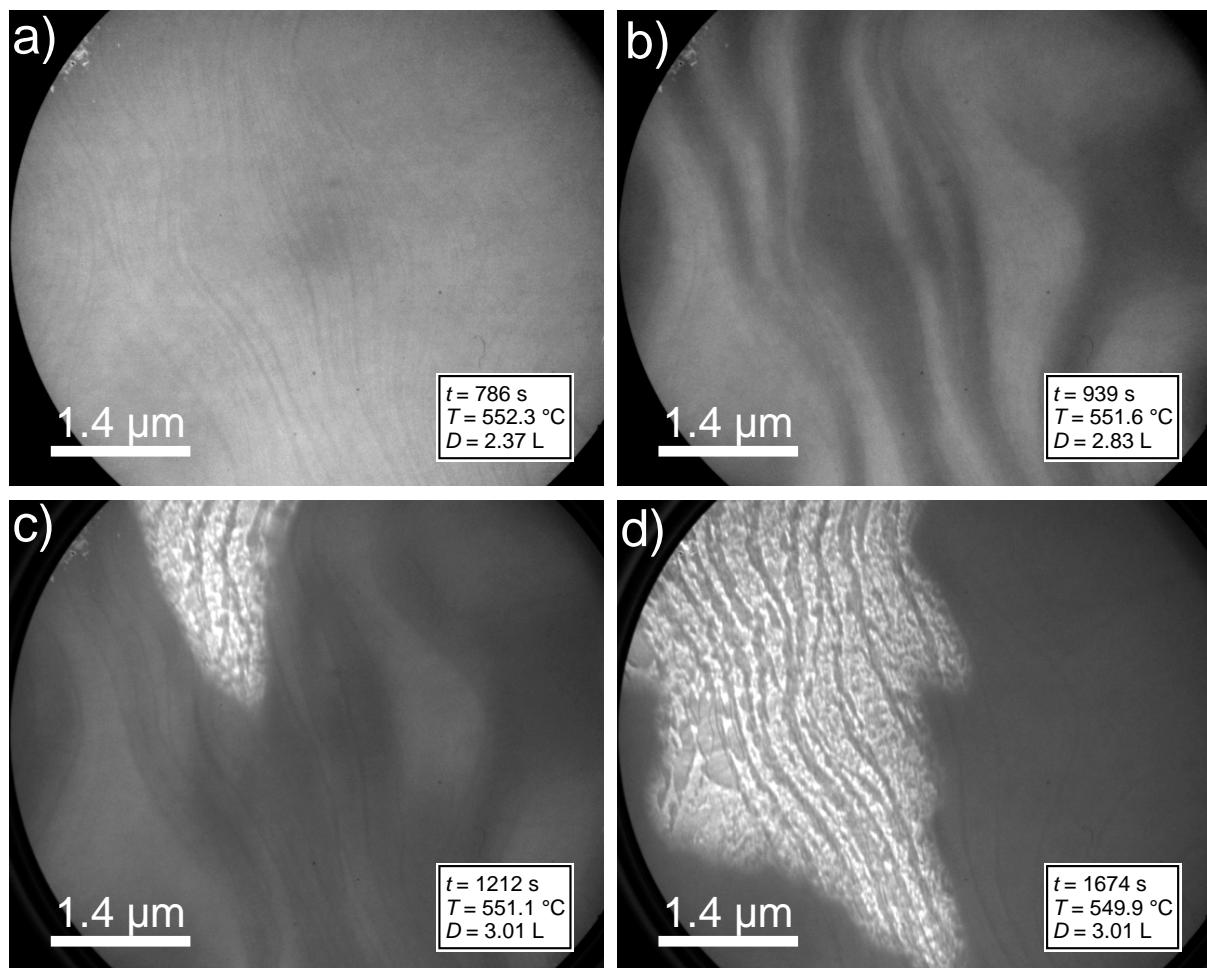
Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur war eine deutliche Reduzierung der freien Nickelfläche zu beobachten [Abb. 5.27b)]. Dies lässt sich durch eine Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur erklären, was zur Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche führte und damit zu einem weiteren Wachstum des Nickelcarbids.

<sup>§§</sup> Während für das Oberflächencarbid keine Daten bekannt sind, wurde für das Volumencarbid NiC eine Austrittsarbeit von  $\varphi = 6,06$  eV berechnet,<sup>[241]</sup> welche größer ist, als die einer unbedeckten Ni(111)-Fläche mit  $\varphi = 5,3$  eV.<sup>[242]</sup>

<sup>¶¶</sup> Dies ist die zeitliche Differenz zwischen den Bildern in den Abbildungen 5.25d) und 5.27a)

### 5.3.3.2 550 °C: Umwandlung von Carbid in Graphen

Da bei 500 °C nur das Wachstum von Nickelcarbid beobachtet wurde, muss die Dosierung von Ethylen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden, um Graphen zu synthetisieren. In Abb. 5.28 sind LEEM-Bilder einer entsprechenden Messreihe bei 550 °C gezeigt. Zu Beginn der Dosierung verhielt sich der Film sehr ähnlich zur Messung bei 500 °C. So war nach einer längeren Dosierung von 786 s immer noch eine saubere Nickel-Oberfläche zu erkennen [Abb. 5.28a)]. In dieser Zeit wurde das Volumen des Films gefüllt. Anschließend setzte ein schnelles Wachstum der carbidischen Phase ein [Abb. 5.28b)]. Die Bedeckung in dem gezeigten Bildausschnitt beträgt knapp 50%.



**Abbildung 5.28:** Serie von LEEM-Bildern aus der Ethylen-Dosierung auf einem Ni(111)-Film bei ca. 550 °C und einem Druck von  $4,0 \times 10^{-9}$  mbar ( $E = 3,62$  eV). Die Zeitangabe bezieht sich auf den Beginn der Dosierung. Diese wurde nach 1000 s wieder gestoppt. Das Carbid wird dunkler abgebildet als das Metall, während das Graphen heller erscheint.

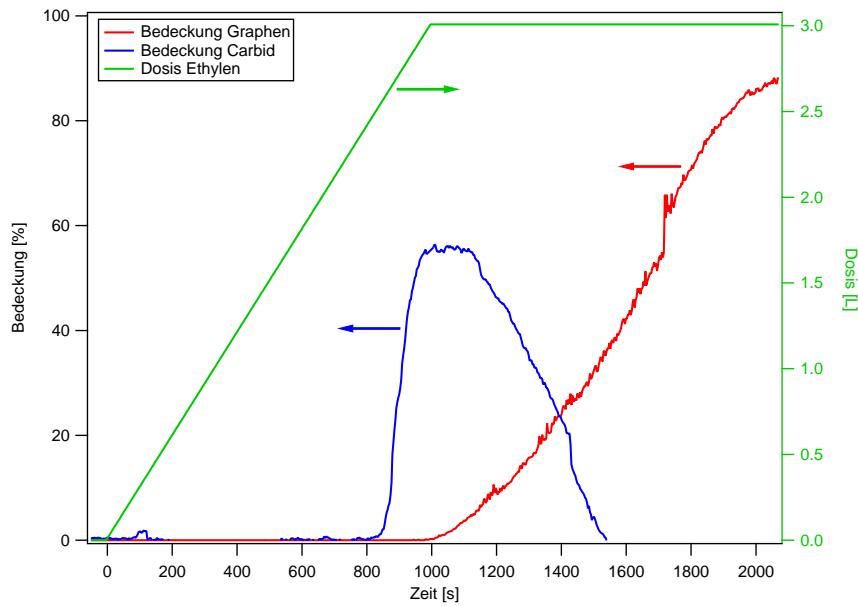
Der Unterschied zu dem bei 500 °C durchgeführten Experiment zeigte sich jedoch im weiteren Verhalten der Probe. Nach dem Wachstum des Carbids wurde die Dosierung nach insgesamt 1000 s (entspricht einer Ethylendosis von 3,0 L) beendet, der Film aber weiterhin

bei konstanter Temperatur gehalten. Dabei waren weitere Veränderungen auf der Oberfläche zu beobachten. Ausgehend vom oberen Rand des sichtbaren Bereiches wuchs eine weitere Phase (hell abgebildet) in Richtung der Bildmitte [Abb. 5.28c)]. Über den Kontrast und mittels Elektronenbeugung konnte diese Phase als Graphen identifiziert werden. Gleichzeitig mit dem Wachstum des Graphens nahm die Bedeckung an Nickelcarbid auch außerhalb des Graphen-bedeckten Bereiches lokal wieder ab. Dies ist gut links neben der Graphen-Insel zu erkennen. Im weiteren Verlauf setzte sich das Graphenwachstum kontinuierlich fort, während sich das Carbid auflöste [Abb. 5.28d)]. Am Ende des Experiments (nicht gezeigt) war die Oberfläche ausschließlich mit Graphen bedeckt. Das Graphen entstand folglich durch die Umwandlung eines intermediär gebildeten Carbids, wie es auch in der Literatur beschrieben wurde.<sup>[222,235]</sup> Da sich auch Carbid auflöste, welches keinen direkten Kontakt zu einer Graphen-Insel besaß, muss der Transport von Kohlenstoff auch über größere Strecken erfolgen können. Messungen mit LEED zeigten, dass das erhaltene Graphen ein Gemisch aus ausgerichteten und rotierten Domänen war, was auch den sichtbaren Kontrast innerhalb der Graphen-Insel erklärt.

In der Literatur wurde mit *in situ*-Messungen gezeigt, dass bei einer Temperatur von 520 °C intermediär Nickelcarbid auftreten kann, solange eine saubere Nickeloberfläche vorlag.<sup>[235]</sup> Bei kleinen, oberflächennahen Rückständen aus Kohlenstoff bildete sich bei dieser Temperatur dagegen direkt Graphen.<sup>[235]</sup> Die Tatsache, dass in dem gezeigten Experiment bei 550 °C das intermediäre Carbid beobachtet wurde, lässt folglich auf einen sauberer Nickel-Film schließen.

Die aus den LEEM-Bildern bestimmten Bedeckungen der einzelnen Phasen während dieser Dosierung sind in Abb. 5.29 gezeigt. Der Verlauf der Bedeckung an Ni<sub>2</sub>C (blaue Kurve) zeigte zu Beginn dieselben Merkmale wie bei der Dosierung bei 500 °C [vgl. Abb. 5.26b)]. Während über einen längeren Zeitraum keine Veränderungen zu beobachten waren, setzte anschließend ein sehr schnelles Wachstum ein. Eine kurze Zeit nach Beginn der Carbid-Bildung wurde die Graphen-Insel nachgewiesen, die in den sichtbaren Bereich gewachsen war (rote Kurve)<sup>\*\*\*</sup>. Das Wachstum des Graphens war dabei deutlich langsamer als das der carbidischen Phase. Die Bedeckung an Ni<sub>2</sub>C blieb einen kurzen Zeitraum konstant bei ca. 56%. Währenddessen traten weitere Veränderungen auf, deren Effekte sich bezüglich der Bedeckung kompensierten. An manchen Stellen wuchs das Carbid weiter, wie beispielsweise in der rechten Bildhälfte von Abb. 5.28c). Gleichzeitig wurde an anderen Stellen das Carbid durch die Umwandlung in Graphen verbraucht. Nach dem Ende der Dosierung nahm die Bedeckung des Carbids durch die Umwandlung in Graphen kontinuierlich ab. Ab einer Bedeckung von ca. 80% innerhalb des untersuchten Probenausschnitts flachte das Graphenwachstum merklich ab.

\*\*\* Der Keim der Grapheninsel lag außerhalb des sichtbaren Bereichs. Daher konnte der Zeitpunkt, wann das Graphen angefangen hat zu wachsen, nicht bestimmt werden.



**Abbildung 5.29:** Quantifizierung der Bedeckungen der in Abb. 5.28 auftretenden Phasen, wobei die carbidische Phase in blau und das Graphen in rot aufgetragen ist. Der Sprung in der Graphen-Bedeckung bei ca. 1700 s war durch eine kleine Verschiebung des Messbereichs entstanden, während die Sprünge in der Carbid-Bedeckung im Bereich von ca. 0 - 800 s auf eine Änderung der Helligkeit des *channelplate* zurückzuführen sind. Die grüne Kurve gibt die Dosis an Ethylen an.

Die Konzentrationen an Kohlenstoff in Graphen und Carbid sind deutlich unterschiedlich. Diese beträgt pro Ni(111)-Einheitszelle 0,44 Kohlenstoffatome für das Carbid<sup>[235]</sup> und 2,0 Kohlenstoffatome für das Graphen,<sup>[63]</sup> was bedeutet, dass die Umwandlung von 1 ML Carbid zu 0,22 ML Graphen führt. Aus dem Maximalwert der Carbid-Bedeckung von ca. 56% wäre demnach eine Graphen-Bedeckung von ca. 12% zu erwarten.<sup>†††</sup> Die Bedeckung am Ende des Experiments war mit ca. 80% allerdings deutlich größer. Dafür gibt es mehrere mögliche Gründe. Zum Einen war der Messbereich deutlich kleiner als die Graphen-Inseln, weswegen je nach Position deutlich unterschiedliche Werte für die Bedeckung ermittelt wurden. Auf makroskopischer Skala wurde die Bedeckung an Graphen mittels PEEM auf ca. 50% bestimmt, was immer noch größer als der erwartete Wert war. Weiterhin fand das Wachstum vom Carbid und dessen Umwandlung in Graphen parallel statt, weshalb die maximal gemessene Carbid-Bedeckung kleiner als die insgesamt gebildete Menge war. Eine zusätzliche Quelle für Kohlenstoff stellte zudem das Volumen des Nickel-Films dar. Die Löslichkeit von Kohlenstoff ist dabei abhängig von der Stabilität der kondensierten Phase (vgl. Kapitel 5.3.3.4). Da Graphen stabiler als Carbid ist, sollte bei einer Bedeckung mit Carbid eine höhere Löslichkeit vorliegen und diese in Gegenwart von Graphen absinken. Dies führt zur Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche und so zu einem weiteren Wachstum von Graphen.

Bei den durchgeföhrten *in situ*-Experimenten war 550 °C die niedrigste Temperatur,

<sup>†††</sup>  $\frac{0,22\text{ML}}{1\text{ML}} \times 56\% = 12\%$

bei der das Wachstum von Graphen beobachtet werden konnte. Das Wachstum erfolgte bei dieser Temperatur über ein intermediär gebildetes Carbid und dessen Umwandlung in Graphen. Allerdings konnte auf diese Weise die Bildung von ausschließlich ausgerichtetem Graphen nicht erreicht werden.

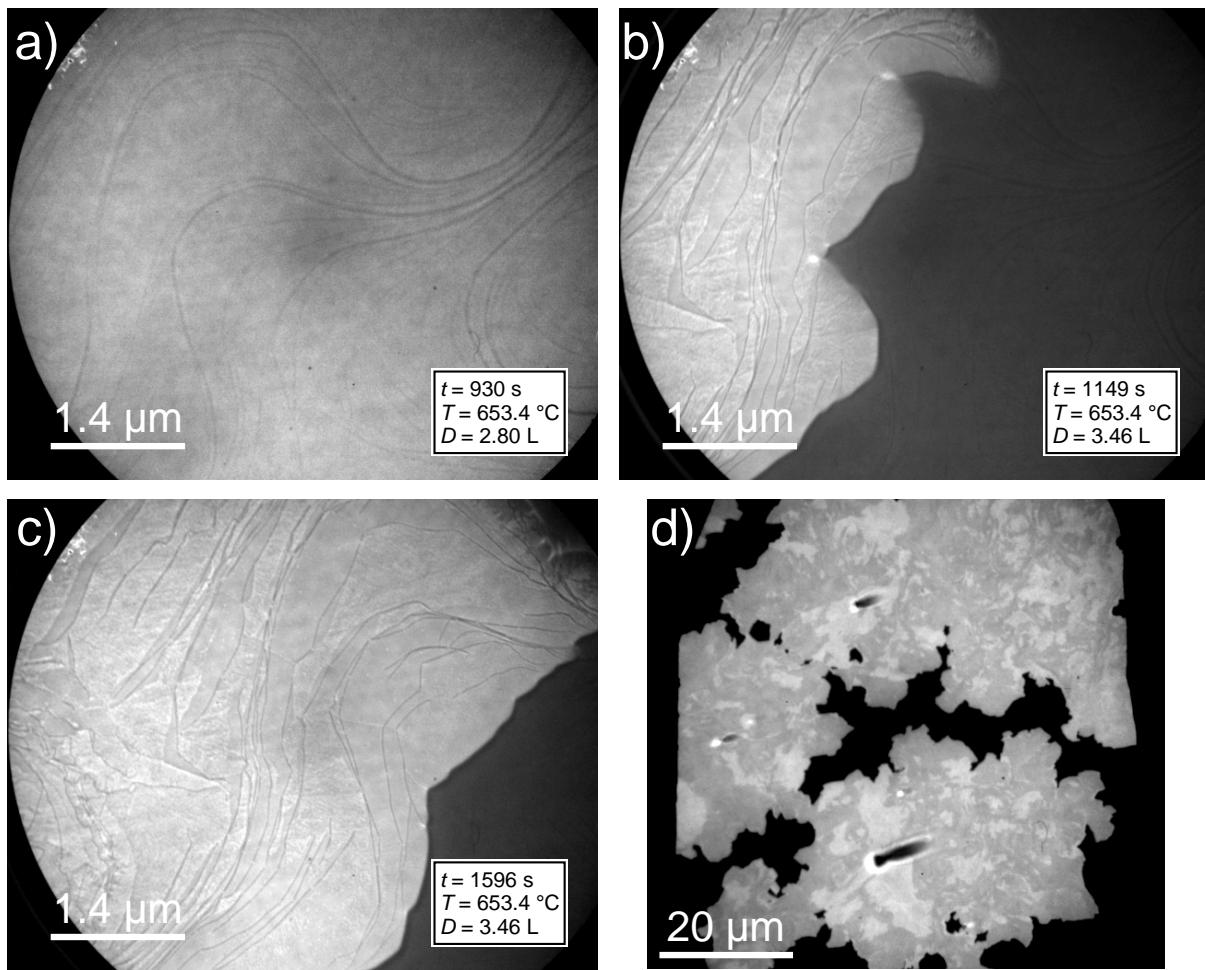
### 5.3.3.3 Ab 600 °C: Wachstum von Graphen

Während bei 500 °C und 550 °C die Bildung bzw. die Beteiligung einer carbidischen Phase beobachtet wurde, war bei Temperaturen ab 600 °C kein intermediäres Carbid mehr nachweisbar. Eine entsprechende LEEM-Messung bei 650 °C ist in Abb. 5.30 gezeigt. Während des ersten Teils der Dosierung lag auch hier eine unbedeckte Oberfläche vor, wie das Bild in Abb. 5.30a) zeigt. Anschließend wuchs, ausgehend von der linken Bildseite, das Graphen in den Messbereich [Abb. 5.30b)]. Außer dem Graphen, welches hell abgebildet wurde, ließ sich hierbei keine weitere Phase auf den Nickel(111)-Filmen nachweisen. Der sichtbare Kontrast innerhalb des Graphens weist darauf hin, dass sich mehrere Rotationsdomänen gebildet haben. Im Wesentlichen ließen sich zwei Phasen unterscheiden, die entweder „glatt“ oder „rau“ abgebildet wurden. LEED-Messungen bestätigten, dass ein Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen des Graphens vorlag. Wegen der vielen einzelnen Domänen existierten viele Korngrenzen, was die Qualität des Graphens minderte. Im Vergleich zum Wachstum bei 550 °C (vgl. Abb. 5.28) waren die Domänen innerhalb des Graphens jedoch größer, und die Kanten der Wachstumsfront wurden scharf abgebildet. Dies bedeutet, dass bei höherer Temperatur das Graphen in größeren Domänen wächst und gleichzeitig eine definierte Wachstumsfront ausbildet.

Zudem gab es einen Einfluss des Ethylen-Drucks auf den Wachstumsprozess. Unmittelbar nach der Aufnahme von Abb. 5.30b) wurde die Dosierung des Ethylens beendet. Das Wachstum erfolgte anschließend durch das noch vorhandene Ethylen im Restgas und war deutlich langsamer [Abb. 5.30c)]. Danach bildeten sich keine neuen Korngrenzen und das Graphen wuchs auch über Stufenkanten des Metalls einkristallin weiter. Die Wachstumsfront zeigte weiterhin ausgerichtete Kanten mit definierten Winkel von 120° bzw. 240°, was zu einem einkristallinen Wachstum passt.<sup>[237]</sup> Neben einer höheren Temperatur führte damit auch das langsamere Graphenwachstum zu einer höheren Qualität des Graphens. Dies deckt sich qualitativ mit den Abhängigkeiten der Graphenqualität von den Prozessparametern, die auf den Ir(111)-Filmen bestimmt wurden (vgl. Abb. 5.8).

Eine Überprüfung des erhaltenen Graphens auf größerer Skala erfolgte mittels PEEM [Abb. 5.30d)]. Das Bild zeigt große, teilweise zusammengewachsene Graphen-Inseln. Die schwarz abgebildeten Flächen waren dabei die unbedeckte Metalloberfläche. Innerhalb des Graphens war ein deutlicher Kontrast messbar, welcher die Gegenwart von verschiedenen Rotationsdomänen anzeigt. Dies deckt sich mit den LEEM- und LEED-Daten.

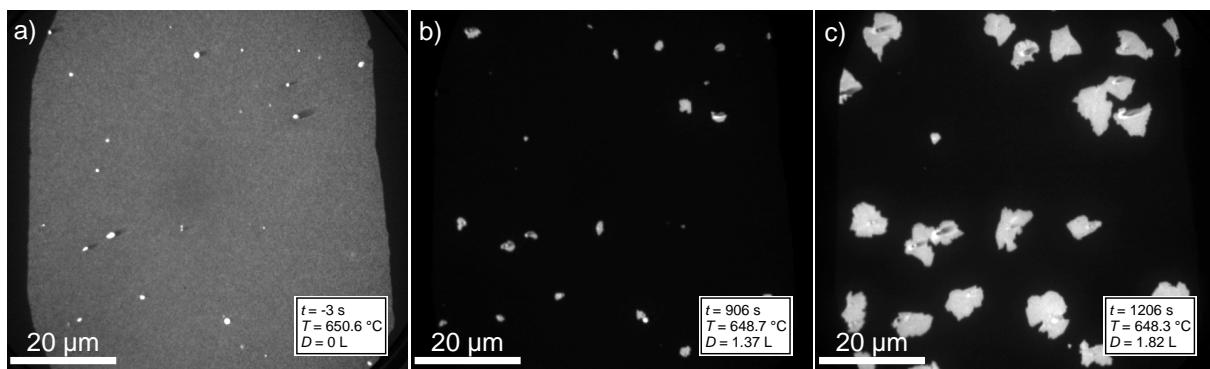
Ein weiterer wichtiger Punkt, der die Qualität des Graphens beeinflusst, ist die Keim-



**Abbildung 5.30:** a) - c) LEEM-Bilder, die das Wachstum von Graphen bei ca. 650 °C zeigen. Die Dosierung von Ethylen erfolgte bei einem Druck von  $4,0 \times 10^{-9}$  mbar. Die Zeitangabe bezieht sich auf den Beginn der Dosierung. Nach 1149 s wurde das Ethylen aus der Kammer gepumpt, wobei es durch den langsam abfallenden Druck zu einem weiteren Wachstum kam. Die verwendete Elektronenenergie betrug 3,61 eV. d) PEEM-Bild des gewachsenen Graphens, aufgenommen bei 652,5 °C.

dichte. Auf vielen Metallen bestimmt sie die maximale Größe von einkristallinen Graphendomänen. Ausgerichtetes Graphen bildet auf Ni(111) eine  $(1 \times 1)$ -Überstruktur aus. Wegen der kleinen Einheitszelle und der Bevorzugung von festen lateralen Positionen,<sup>[63]</sup> sollten zwei Keime defektfrei zusammenwachsen können. Allerdings wurden in der Literatur verschiedene Translationen beobachtet, die zum Teil durch Korngrenzen voneinander getrennt sind.<sup>[229]</sup> Daher ist es auch beim Graphenwachstum auf Nickel von Vorteil, die Keimdichte so weit als möglich zu reduzieren.

Um die Keimdichte zu bestimmen, wurde die Dosierung von Ethylen mittels PEEM auf einer größeren Skala beobachtet. Trotz der Probenreinigung durch *Sputtern* und Heizen waren auf der Probe noch vereinzelte helle Punkte zu erkennen [Abb. 5.31a)]. Diese Punkte lassen sich als dreidimensionale Partikel beschreiben, da eine Schattenbildung rechts oberhalb der Partikel zu beobachten war. Diese entstand, weil die für die PEEM-Messungen verwendete Quecksilber-Dampf-Lampe in einem sehr flachen Winkel auf die Probe schien. Bei dem durchgeführten Graphenwachstum [Abb. 5.31b) und c)] zeigte sich deutlich, dass diese Partikel als Ausgangspunkt für die Keimbildung dienten. Das Graphenwachstum begann ausschließlich an den Partikeln, allerdings führte nicht jedes zur Keimbildung. Bei dieser Messung betrug die Keimdichte  $4,8 \times 10^{-3} \mu\text{m}^{-2}$ . Damit wurde die Nukleationsdichte von der Dichte dieser Partikel limitiert und konnte damit nicht über die Wachstumsparameter kontrolliert werden. Eine vollständige Entfernung dieser Partikel durch *Sputtern* oder Heizen war nicht möglich.



**Abbildung 5.31:** PEEM-Bilder während des Wachstums von Graphen bei ca.  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Ethylen-Dosierung mit einem Druck von  $2,0 \times 10^{-9}\text{ mbar}$  wurde bei  $t = 0\text{ s}$  gestartet. Die Verunreinigungen [a)], die vor der Dosierung sichtbar waren, dienten als Keime für das Graphenwachstum [b) und c)].

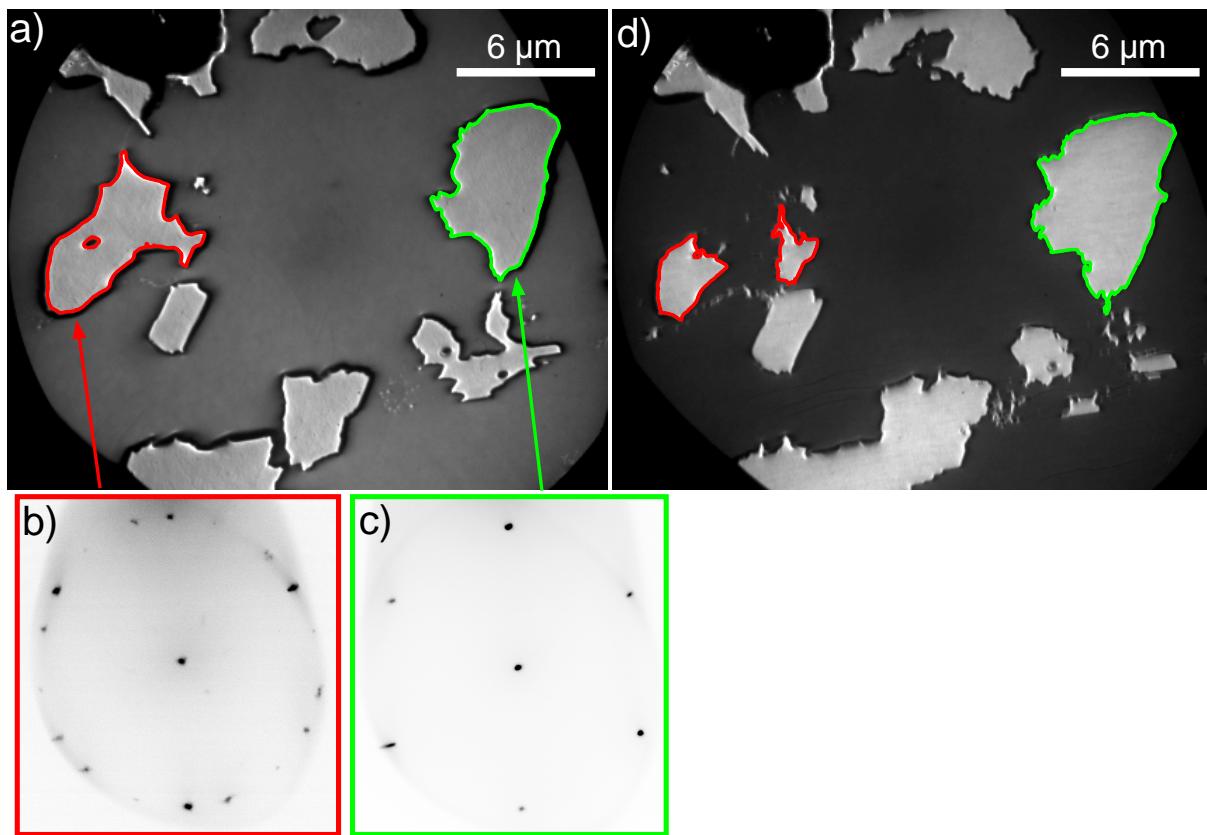
Insgesamt zeigte sich, dass ab ca.  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ein direktes Wachstum von Graphen auf den Ni(111)-Filmen möglich war, ohne dass intermediär Nickelcarbid gebildet wurde. Dies ist konsistent mit den Literaturangaben.<sup>[222,235]</sup> Allerdings trat im gesamten Temperaturbereich ein Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen auf. Das erhaltene Graphen war somit nicht einkristallin. Dies deckt sich nicht mit der Literaturangabe, dass rotiertes Graphen erst ab hohen Temperaturen ( $> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) auftritt.<sup>[113]</sup> Daher scheidet dieser Grund als Ursache für das Auftreten von rotierten Phasen aus. Weiterhin zeigte sich, dass eine höhere Temperatur und ein niedrigerer Ethylen-Druck einen positiven Einfluss auf die Korngröße des Graphens besitzen.

### 5.3.3.4 Ab 700 °C: Ausheilen von Graphen

Wurde die Temperatur weiter erhöht, erhielt das System Graphen/Ni(111) eine bisher unbekannte Dynamik, die einen starken Einfluss auf das gewachsene Graphen besaß.<sup>[107]</sup> In Abb. 5.32 ist dieser Effekt gut ersichtlich. Das Graphenwachstum wurde hier bei einer Temperatur von 700 °C durchgeführt. Zudem wurde die Dosierung von Ethylen kurz nach der Nukleation der ersten Graphen-Keime abgebrochen, die Temperatur aber weiterhin konstant gehalten. Da diese Keime anfangs durch den abklingenden Ethylenpartialdruck im Restgas oder noch vorhandene adsorbierte und gelöste Kohlenstoffatome weiterwuchsen, wurden auf diese Weise kleine Graphen-Inseln erhalten. Ein LEEM-Bild dieser Inseln ist in Abb. 5.32a) gezeigt. Mittels lokalem LEED wurde die Orientierung der einzelnen Inseln bestimmt. Die rot markierte Insel zeigte die charakteristischen Reflexe von rotiertem Graphen [Abb. 5.32b)]. Die Hauptphase war hierbei um ca. 16° gegen den Uhrzeigersinn verdreht. Zusätzlich waren sehr schwache Reflexe einer um 19° im Uhrzeigersinn verdrehten Graphen-Domäne zu erkennen. Im Unterschied dazu wies die grün markierte Insel keine zusätzlichen Reflexe auf [Abb. 5.32c)]. Diese Insel bestand damit nur aus ausgerichtetem Graphen und war zudem einkristallin.

Wurde die Probentemperatur für längere Zeit konstant auf der Wachstumstemperatur gehalten, waren Veränderungen an den Graphen-Inseln zu beobachten. Das LEEM-Bild in Abb. 5.32d) wurde nach 30 min aufgenommen. Am deutlichsten waren die Unterschiede bei der rot markierten Insel zu erkennen. Diese war merklich kleiner geworden und hatte sich zudem in zwei Inseln aufgespalten. Die grün markierte Insel hingegen war signifikant größer geworden. Auch an den weiteren abgebildeten Inseln waren ähnliche Veränderungen zu beobachten. Es fand somit ein Transport von Kohlenstoff zwischen den einzelnen Graphen-Inseln statt. Inseln aus ausgerichtetem Graphen (grün) wuchsen, während sich Inseln aus rotiertem Graphen (rot) auflösten. Dieser Effekt kann als repräsentativ angesehen werden, da er auch auf größerer Skala im PEEM beobachtet wurde. Ein längeres Heizen führte dabei sogar zu einer vollständigen Auflösung des rotierten Graphens. Warum dieser Prozess erst bei höheren Temperaturen beobachtet werden konnte, lässt sich dadurch erklären, dass dafür eine Auflösung von Graphen-Inseln nötig war. In einer XPS-Studie wurde die Stabilitätsgrenze von Graphen auf Nickel mit einer Temperatur von 669 °C bestimmt.<sup>[120]</sup> Erst ab dieser Temperatur war das Auflösen von Graphen wieder möglich. Diese Temperatur passt sehr gut zu den vorliegenden Messungen, bei denen sich die Auflösung von Graphen ab ca. 700 °C beobachten ließ, während das Graphen bei ca. 650 °C noch stabil war.

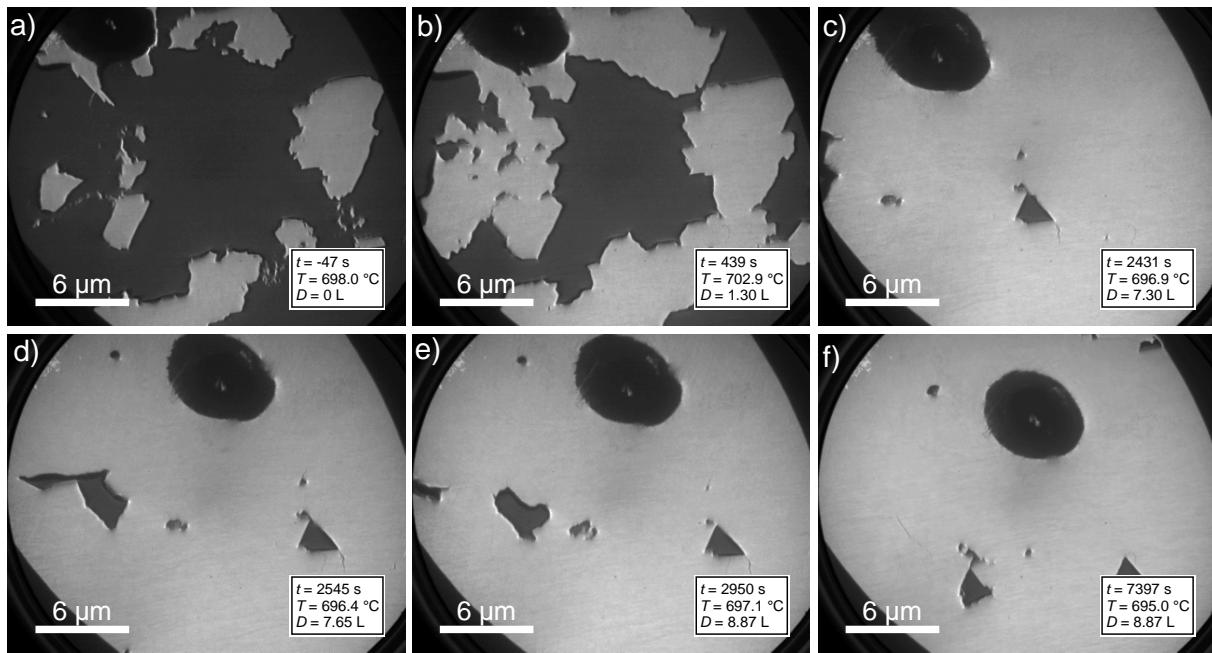
Effektiv führte dies zu einer Umorientierung des Graphens und damit zu einer Umlagerung auf makroskopischer Skala. Die Triebkraft für diese Umwandlung war dabei offenbar die höhere thermodynamische Stabilität des ausgerichteten R0°-Graphens gegenüber den rotierten Phasen. Das Ausheilen des Graphens war dabei sehr ähnlich einer Ostwald-Reifung, bei der sich kleinere und damit weniger stabile Keime zugunsten von größeren und damit stabileren Keimen auflösen.<sup>[243]</sup> Damit war eine nachträgliche Korrektur und



**Abbildung 5.32:** a) LEEM-Bild einzelner Graphen-Inseln, die nach einer Ethylen-Dosierung von  $1,38\text{ L}$  bei einem Druck von  $4,0 \times 10^{-9}\text{ mbar}$  und einer Temperatur von ca.  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten wurden. Das Bild wurde mit einer Energie von  $2,4\text{ eV}$  und bei einer Temperatur von  $705,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommen. b) LEED-Bild der rot markierten Insel, aufgenommen mit  $50\text{ eV}$ . c) LEED-Bild der grün markierten Insel, aufgenommen bei  $70\text{ eV}$ . d) LEEM-Bild derselben Stelle wie a) nach  $30\text{ min}$  bei ca.  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aufgenommen mit  $4,0\text{ eV}$  und bei einer Temperatur von  $702,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die zu den LEED-Bildern gehörenden Graphen-Inseln sind farblich markiert.<sup>[107]</sup>

Verbesserung der Ausrichtung bereits gewachsener Graphenlagen möglich, was im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal erreicht werden konnte. Inzwischen wurde die hier beobachtete Umorientierung einzelner Inseln durch Messungen an Ir(111) bestätigt.<sup>[244]</sup> Dass eine Graphen-Phase durch Heizen für mehrere Tage zum Verschwinden gebracht werden konnte (allerdings ohne dass sich dabei eine andere Phase bildete) wurde mittels LEED und XPS auch auf Pt(111) beobachtet.<sup>[66]</sup> Als Gründe wurden eine Auflösung von Kohlenstoff im Volumen oder eine Reaktion mit dem Restgas genannt. Da es beim Abkühlen nicht zu einer Resegregation gekommen war, erscheint letzteres wahrscheinlicher.

Für eine praktische Anwendung des beobachteten Phänomens ist es wichtig, dass diese Umwandlung nicht nur für einzelne Inseln funktioniert, sondern auch für eine vollständig mit Graphen bedeckte Ni(111)-Fläche. Um zu untersuchen, wie sich dieser Mechanismus bei Erreichen einer Vollbedeckung verhält, wurde, ausgehend von dem in Abb. 5.32d) gezeigten Probenzustand, das Graphenwachstum durch eine Dosierung von Ethylen fortgesetzt. Eine Auswahl der dabei aufgenommenen LEEM-Bilder ist in Abb. 5.33 gezeigt.



**Abbildung 5.33:** Serie von LEEM-Bildern, aufgenommen während einer Dosierung von  $4,0 \times 10^{-9} \text{ mbar}$  Ethylen bei ca.  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $E = 3,7 \text{ eV}$ ). Der Ausgangspunkt der Messung war der Probenzustand von Abb. 5.32d). Die Zeitangabe bezieht sich auf den Beginn der Dosierung, welche nach 2950 s wieder gestoppt wurde. Das große Loch in der oberen Bildhälfte war wahrscheinlich ein Defekt im Ni(111)-Film.

Zu Beginn der weiteren Dosierung erfolgte ein Wachstum aller vorhandener Inseln [Abb. 5.33a) - c)], bis eine fast vollständig bedeckte Fläche erreicht war. Ähnlich wie beim Wachstum vom Nickelcarbid in Abb. 5.25 wurde jedoch keine Vollbedeckung erreicht und das Graphenwachstum wurde deutlich verlangsamt bzw. gestoppt. Während die Bedeckung an Graphen weitgehend konstant blieb, trat der Effekt der Umwandlung des Graphens wieder in den Vordergrund, wie in den Abb. 5.33d) und e) zu erkennen ist. Der auf der linken Seite von Abb. 5.33d) sichtbare dunkle Bereich repräsentierte unbedecktes Ni(111). Dieses Loch im Graphen unterlag deutlichen Veränderungen. Es teilte sich auf und bewegte sich durch das bereits vorhandene Graphen [5.33e) und f)]. Die Wanderung eines Lochs bedeutet, dass sich auf der einen Seite des Lochs Graphen auflöste und auf der anderen Seite Graphen gebildet wurde. Das dreieckige Loch in der rechten Bildhälfte dagegen zeigte keine Veränderungen. Es scheint demnach zwei Arten von Löchern zu geben.

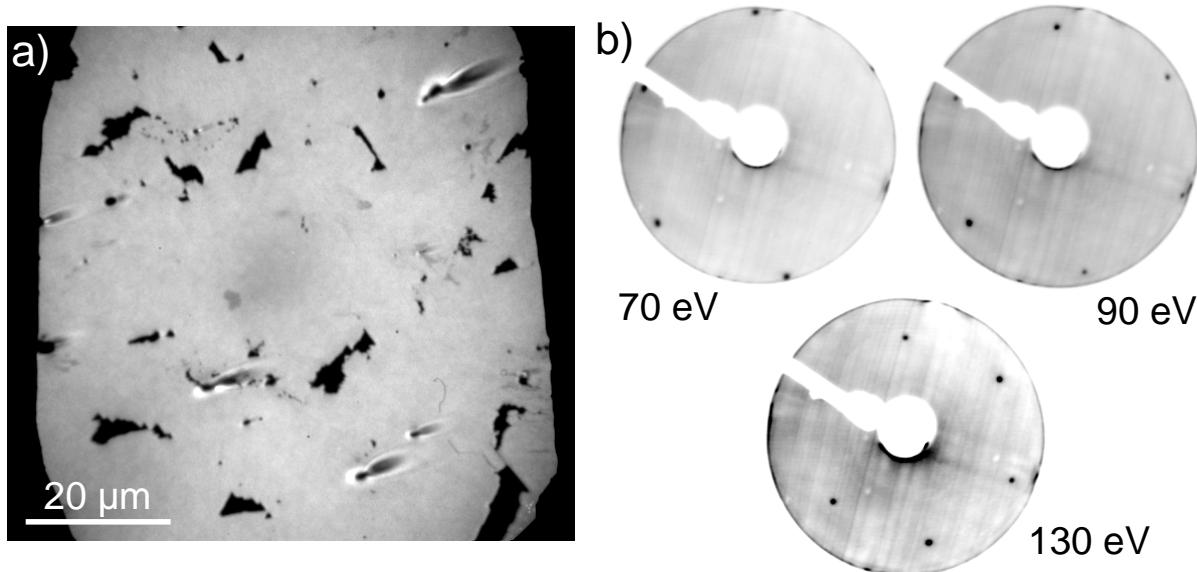
Diese Prozesse verliefen unabhängig von der Versorgung mit weiterem Kohlenstoff aus der Gasphase. Nach Abb. 5.33e) wurde die Ethylen-Dosierung abgestellt und die Probe weitere 65 min bei konstanter Temperatur gehalten. Die meisten Löcher hatten sich dabei weiter von ihrer ursprünglichen Position wegbewegt, verschwanden aber nicht. Auch eine weitere Dosierung von Ethylen führte nicht zu einem Schließen dieser Löcher. Auffällig war auch, dass sie oft ausgerichtete Kanten aufwiesen, die parallel zu den dichtest gepackten Richtungen der Ni(111)-Unterlage verliefen. Es ist unwahrscheinlich, dass die Löcher

Verunreinigungen enthielten und daher dort kein Wachstum von Graphen möglich war, weil LEED-Messungen dieser Bereiche nur die saubere Ni(111)-Fläche zeigten. Der Grund für den Verbleib dieser unbedeckten Bereiche ist somit unklar.

PEEM-Messungen zeigten die Qualität des so erhaltenen Graphens auf größerer Skala. In Abb. 5.34a) ist ein entsprechendes Bild nach dem Abkühlen des Films auf Raumtemperatur gezeigt. Die dunklen Stellen waren Löcher im Graphen. Sie resultierten aus einer nicht vollständig zugewachsenen Fläche und waren die Rückstände der durch das Graphen gewanderten Löcher. Ein Vergleich mit den PEEM-Bildern, die nach dem Wachstum bei niedrigeren Temperaturen erhalten wurden [Abb. 5.30d)] zeigte deutlich, dass der Kontrast innerhalb des Graphens verschwunden war, was eine einheitliche Ausrichtung des Graphens über den sichtbaren Bereich bedeutet. Passend dazu wurde mit LEED nur das ausgerichtete und kein rotiertes Graphen nachgewiesen. Lediglich die kleine, etwas dunklere Domäne in der Bildmitte war rotiertes Graphen. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, dass die Probe einen großen Anteil an rotiertem Graphen enthielt, weil zu Beginn der Dosierung in Abb. 5.33 Inseln aus rotiertem Graphen vorlagen und ausgehend von diesen sehr wahrscheinlich ein Weiterwachsen von rotiertem Graphen auftrat. Da kein rotiertes Graphen mehr nachweisbar war, führte offenbar die beobachtete Lochwanderung zu einem Ausheilen des Graphens. Durch dieses Ausheilen wurde rotiertes Graphen in ausgerichtetes Graphen umgewandelt. Diese Umwandlung war damit auch nachträglich bei bereits gewachsenem Graphen möglich. Dieser Befund bedeutet einen qualitativen Fortschritt für die Möglichkeiten und die Bedeutung der Graphen-Synthese durch CVD. Bisher wurde davon ausgegangen, dass „falsch“ orientiertes Graphen nicht mehr repariert werden kann und sich nur durch harsche Bedingungen wie eine Oxidation durch Sauerstoff<sup>[245]</sup> oder durch eine vollständige Probenreinigung entfernen lässt, wodurch die Synthese von Neuem begonnen werden muss. Weiterhin ist eine Optimierung der Wachstumsbedingungen für Graphen nicht mehr nötig, da es durch ein entsprechendes Heizen nachträglich ausgeheilt werden kann.

Der Erfolg des Ausheilens zeigte sich noch deutlicher durch eine Messung mit einem konventionellen LEED, da mit diesem ein deutlich größerer Bereich belichtet wird, als es mit einem LEEM bzw. PEEM möglich ist.<sup>†††</sup> Dazu wurde die Probe aus der LEEM-Kammer ausgeschleust und in eine weitere UHV-Kammer transferiert, welche unter anderem mit einem LEED und einem XPS ausgerüstet war. Vor den Messungen wurde die Probe für 30 min auf ca. 300 - 400 °C geheizt, um die durch den Luftkontakt entstandenen Adsorbate zu entfernen. In den aufgenommenen LEED-Bildern [Abb. 5.34b)] waren nur die sechs Reflexe der Ni(111)-Oberfläche bzw. der (1 × 1)-Überstruktur des Graphens vorhanden. Die annähernd gleiche Helligkeit der Reflexe bei einer Energie von 130 eV bestätigte zudem, dass es sich um R0°-Graphen und nicht um die saubere Ni(111)-Fläche handelte (vgl. Abb. 5.17). Es wurden keine rotierten Phasen vom Graphen nachgewiesen.

<sup>†††</sup>In einem konventionellen LEED beträgt der Strahldurchmesser typischerweise 1 mm, während die maximale Bildgröße im verwendeten PEEM einen Durchmesser von 100 µm besaß.

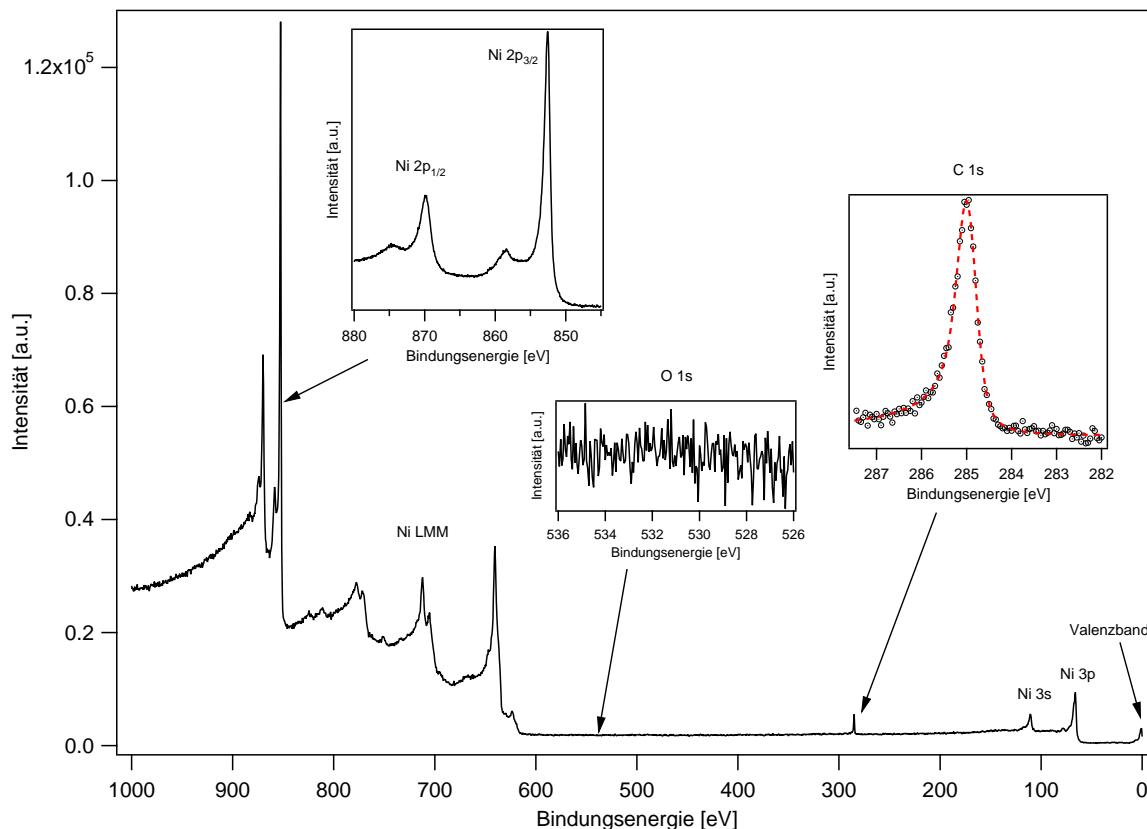


**Abbildung 5.34:** a) PEEM-Bild der Probe aus Abb. 5.33f) nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Neben den dunkel dargestellten Löchern zeigte sich im Graphen fast kein Kontrast, was eine homogene Graphenphase bedeutet. b) LEED-Bilder dieser Probe, aufgenommen bei verschiedenen Energien und bei der Verwendung einer konventionellen LEED-Optik. Nach dem Transfer in die LEED-Kammer wurde die Probe bei 300 - 400 °C für 30 min geheizt. In den gezeigten LEED-Bildern ist die Homogenität und Ausrichtung des Graphens auf makroskopischer Skala zu erkennen.

Ein von dieser Probe aufgenommenes XP-Spektrum ist in Abb. 5.35 gezeigt. Dabei waren nur die erwarteten Elemente Nickel und Kohlenstoff nachweisbar. Sauerstoff und die Elemente der Probenunterlage (Silizium und Zirkonium) waren nicht sichtbar. Letzteres wurde auch durch AES-Messungen bestätigt. Die Bindungsenergie des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals mit 852,5 eV sowie dessen Signalform passen zu elementarem Nickel (Lit.: E<sub>B</sub> = 852,6 eV).<sup>[246]</sup> Das Kohlenstoffsignal (C 1s) bestand aus einem sehr schmalen Signal ( $\Gamma_G = 0,34$  eV) und ließ sich mit einer einzigen Doniach-Šunjić-Funktion (Gl. 3.3) beschreiben (rote Kurve in Abb. 5.35), was sich mit den Literaturangaben für das C 1s-Signal von Graphen auf Ni(111) deckt.<sup>[120]</sup> Die Bindungsenergie war dabei mit 285,0 eV identisch mit dem Literaturwert für Graphen auf Ni(111).<sup>[109]</sup> Die Bedeckung an Graphen ließ sich mit  $\theta = 0,91$  ML abschätzen.<sup>§§§</sup> Dies passt gut zu der aus PEEM bestimmten Graphenbedeckung von 94%.

Um zu klären, warum die beobachtete Lochwanderung zu einem Ausheilen des Graphens führte und um diesen Effekt quantifizieren zu können, wurde das Ausheilen einer fast vollbedeckten Fläche im PEEM untersucht. Dies hatte den Vorteil, dass im PEEM die rotierten Phasen besser vom ausgerichteten Graphen unterschieden werden konnten. Zur

<sup>§§§</sup> Da die Transferfunktion des Spektrometers unbekannt war, wurde diese nicht berücksichtigt. Auch die Dämpfung der Nickel-Signale durch das Graphen wurde nicht berücksichtigt.



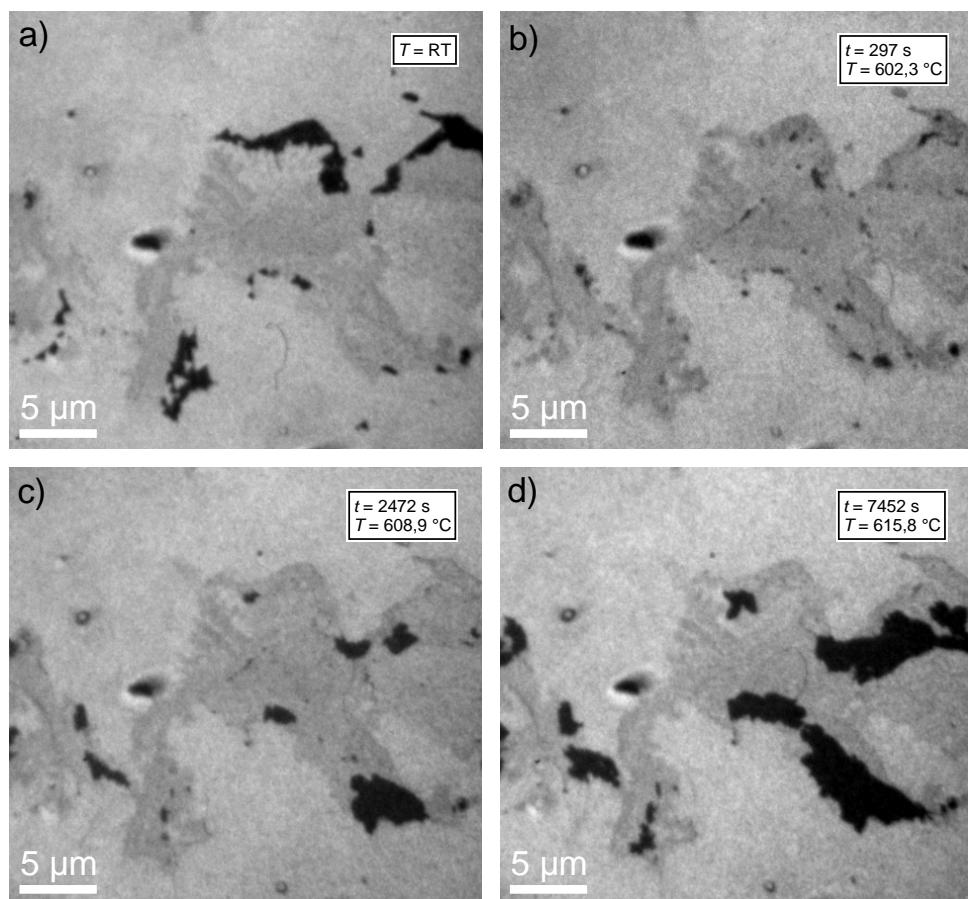
**Abbildung 5.35:** XP-Spektrum der ausgeheilten Probe von Abb. 5.34. Vor der Messung wurde die Probe für 30 min bei 300 - 400 °C ausgeheizt. Es waren nur die Signale Nickel und Graphen nachweisbar. Die Anpassungsfunktion an das C 1s-Signal ist in rot dargestellt. Das Spektrum wurde mit monochromatischer Al K $\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

Vorbereitung dieser Messung wurde Graphen bei 700 °C mit einer Ethylen-Dosis von 21 L gewachsen und die Probe anschließend durch Abkühlen auf Raumtemperatur „eingefroren“.

Das Erwärmen der so präparierten Probe von Raumtemperatur auf ca. 600 °C ist in Abb. 5.36 gezeigt. Zu Beginn lag ein Gemisch aus drei Phasen vor. Die hellste Graustufe war ausgerichtetes Graphen, die mittlere Graustufe entsprach rotiertem Graphen. Die dunklen Stellen waren Löcher im Graphen-Film und vermutlich mit Nickelcarbid bedeckt. Letzteres hatte sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur und der damit einhergehenden Segregation von Kohlenstoff in den Bereichen des freien Nickels gebildet.<sup>¶¶¶</sup> Die ersten Veränderungen der Probe waren erkennbar, sobald eine Probentemperatur von ca. 600 °C erreicht wurde [Abb. 5.36b)]. Die dunkle Phase, das Carbid, verschwand und wandelte sich in die Phase

<sup>¶¶¶</sup> Eine LEEM/LEED-Messung dieser Probe bei Raumtemperatur war nicht möglich, da es dabei zu Strahlenschäden kam. Diese traten vermutlich durch Ethylen aus dem Restgas auf, welches sich bei Raumtemperatur auf der Probe abschied. Durch den Elektronenstrahl im LEEM/LEED wurde das adsorbierte Ethylen zersetzt und es kam zu einer Kohlenstoffablagerung auf der Oberfläche. Daher konnte in den Löchern nicht zwischen Metall und Carbid unterschieden werden. Ab einer Temperatur von ca. 300 °C trat dieses Problem nicht mehr auf.

mit mittlerem Grauwert, rotiertes Graphen, um. Dieser Schritt verlief kontinuierlich und ohne das Auftreten einer Reaktionsfront. Der Temperaturunterschied zu der in Kapitel 5.3.3.2 beobachteten Umwandlungstemperatur von 550 °C ließ sich hier durch ein schnelles Aufheizen in Kombination mit einer vergleichsweise kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit des Carbids in Graphen erklären. Eine weitere mögliche Erklärung ist, dass sich beim Abkühlen das Nickelcarbid unterhalb von rotiertem Graphen gebildet hatte und es durch das Heizen wieder zu einem Auflösen des Carbids kam.<sup>[228]</sup> Allerdings konnte der Fall von Graphen auf Nickelcarbid im Rahmen dieser Arbeit nie beobachtet werden.



**Abbildung 5.36:** a) PEEM-Bild nach dem Wachstum von Graphen und dem Abkühlen auf Raumtemperatur. Das Graphen war zuvor bei 700 °C und einer Dosis von 21 L C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> gewachsen worden. Die drei Graustufen lassen sich wie folgt zuordnen: dunkel: freies Nickel oder Nickelcarbid; mittel: rotiertes Monolagen-Graphen; hell: ausgerichtetes Monolagen-Graphen. b)-d) PEEM-Bilder derselben Stelle nach dem Heizen auf ca. 600 - 615 °C. Die Zeitangaben beziehen sich auf das Erreichen von 600 °C. Die dunklen Flächen in den Bildern c) und d) lassen sich Bilagen-Graphen zuordnen. Der Kontrastunterschied zwischen den Löchern in a) und den Bilagenbereichen in c) und d) lässt sich in dieser Abbildung nicht erkennen.

Das Halten der Probe bei 600 °C führte zur Ausbildung einer neuen, dunkel abgebildeten Phase, die kontinuierlich wuchs [Abb. 5.36c) und d)]. LEEM-Experimente dieser Stellen zeigten, dass es sich hierbei weder um freies Nickel noch um Nickelcarbid handelte, sondern

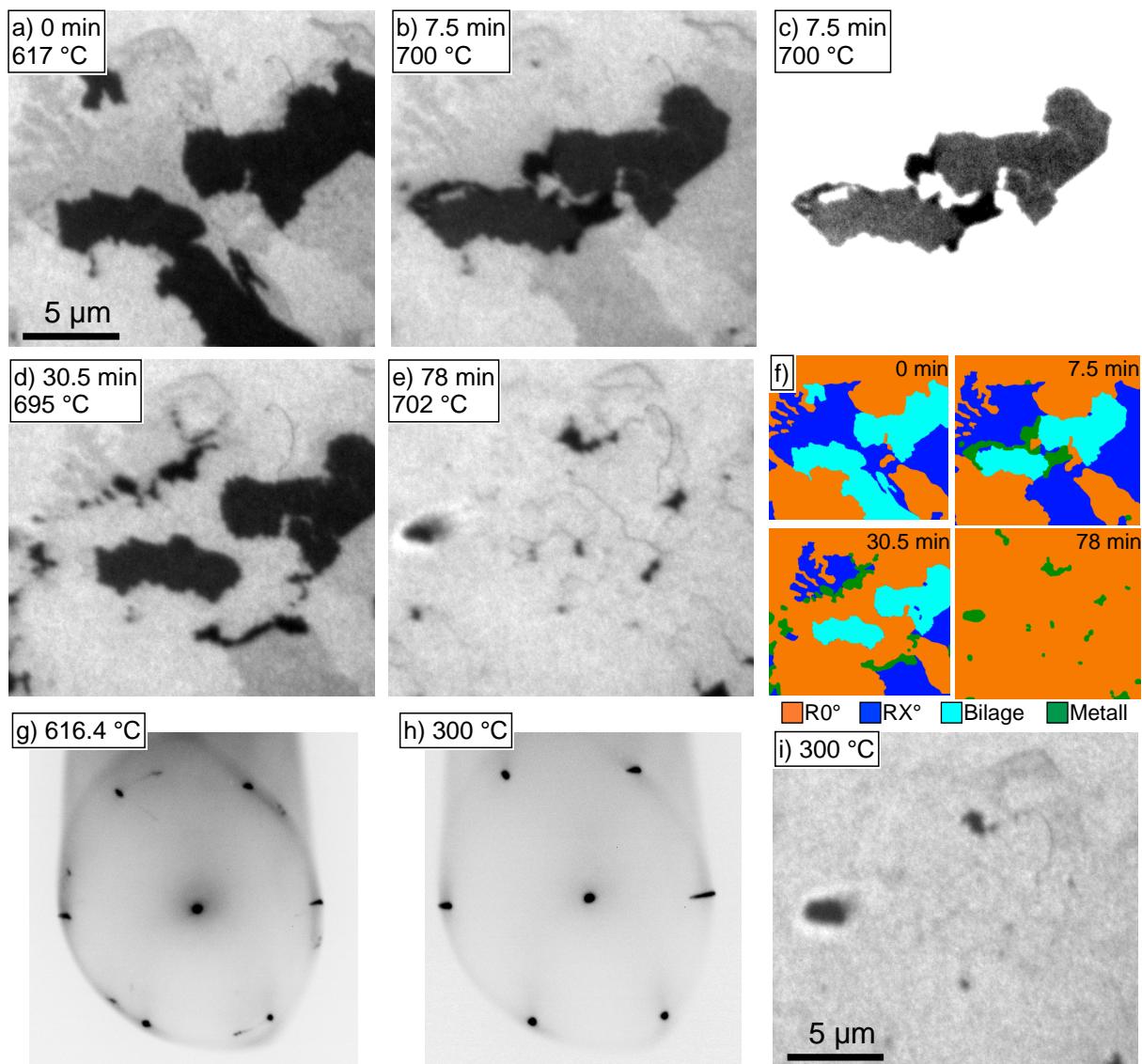
um die Ausbildung einer zweiten Lage Graphen. Der für die Bildung der Bilage benötigte Kohlenstoff wurde offenbar aus dem Volumen des Nickelfilms geliefert. Dies war möglich, weil das ursprüngliche CVD-Graphenwachstum bei 700 °C erfolgte und damit das Volumen für eine Temperatur von 700 °C mit Kohlenstoff gesättigt wurde. Entsprechend lag bei 600 °C eine Übersättigung mit Kohlenstoff vor, was zur Segregation führte.

Ein Vergleich der Bilder in Abb. 5.36 zeigt zudem, dass die zweite Lage nur in den Bereichen wuchs, in denen zuvor rotiertes Graphen vorlag. Dieser Effekt wurde bereits in früheren *in situ*-Untersuchungen beobachtet.<sup>[113]</sup> Dort wurde das selektive Bilagenwachstum mit unterschiedlich starken Bindungsenergien zwischen Nickel und rotiertem bzw. ausgerichtetem Graphen erklärt. Die schwächere Bindung zwischen Nickel und den Kohlenstoffatomen des rotierten Graphens im Vergleich zum ausgerichteten Graphen führte dazu, dass zwischen dem Nickel und der rotierten Phase ausgerichtetes Graphen nukleieren und wachsen konnte.

Die Helligkeiten der einzelnen Phasen im PEEM passten zu den erwarteten Werten, da der Kontrast im PEEM von den lokalen Austrittsarbeiten  $\varphi$  abhängig ist. Die Austrittsarbeit  $\varphi$  der sauberen Ni(111)-Fläche mit  $\varphi = 5,3$  eV wird durch die Bedeckung mit einer Monolage an ausgerichtetem Graphen deutlich auf  $\varphi = 3,9$  eV verringert.<sup>[242]</sup> Auf Ni(111) sind für rotiertes Graphen sowie für eine Bilage keine Messdaten bekannt. Für Graphen mit 3 - 4 Lagen auf polykristallinem Nickel wurde jedoch ein Wert von  $\varphi = 4,15 \pm 0,05$  eV berichtet.<sup>[247]</sup> Auch für das Oberflächencarbid von Nickel sind keine Messwerte für  $\varphi$  bekannt. Allerdings wurde die Austrittsarbeit für das Volumencarbid NiC mit  $\varphi = 6,06$  eV berechnet<sup>[241]</sup>, die damit deutlich höher als beim reinen Metall ist. Da eine niedrigere Austrittsarbeit in einer helleren Graustufe resultiert, ergibt sich für die Phasen folgende Reihenfolge (von dunkel abgebildet zu hell): Nickelcarbid, unbedecktes Metall, mehrlagiges Graphen, Monolage Graphen. Aus den PEEM-Bildern von Abb. 5.36 lässt sich anhand der Graustufen zudem ableiten, dass die Austrittsarbeit von rotiertem Graphen zwischen der von ausgerichtetem Graphen und Bilagen-Graphen liegen muss.

Das weitere Hochheizen dieser Probe von ca. 600 °C auf 700 °C und das Halten bei ca. 700 °C ist in Abb. 5.37 gezeigt. Zur besseren Unterscheidung der einzelnen Phasen wurden diese in Abb. 5.37f) zusätzlich farbig markiert.

Der in Abb. 5.37a) gezeigte Ausgangspunkt war sehr ähnlich zu dem in Abb. 5.36d) abgebildetem Zustand. Durch ein längeres Halten der Probe bei ca. 615 °C war das Wachstum der Bilage allerdings weiter fortgeschritten. Das dazugehörige LEED-Bild in Abb. 5.36g) zeigte das Vorliegen von rotiertem Graphen. Ein Erwärm auf 700 °C [Abb. 5.37b)] führte zu deutlichen Veränderungen der Probe. Ein signifikanter Teil der Bilage hatte sich wieder aufgelöst, was vor allem in der unteren Bildmitte gut zu erkennen ist. Die Bereiche, in denen die Bilage durch Diffusion ins Volumen verschwunden war, zeigten wieder die mittlere Graustufe, welche dem rotierten Graphen zugeordnet werden konnte.



**Abbildung 5.37:** a) - e) PEEM-Bilder, die das Ausheilen von Graphen zeigen. Die vier sichtbaren Graustufen lassen sich mit aufsteigender Helligkeit wie folgt zuordnen: freies Metall, Bilage Graphen, rotiertes Monolagen-Graphen  $RX^\circ$  und ausgerichtetes Monolagen-Graphen  $R0^\circ$ . Das Bild b) ist in c) mit anderem Kontrast dargestellt und zeigt den Unterschied zwischen Metall und Bilage anhand eines schwachen Kontrastunterschieds innerhalb des dunklen Bereichs. f) Farbliche Kennzeichnung der einzelnen Phasen aus den PEEM-Bildern a) - e). Die LEED-Bilder dieser Probe g) vor und h) nach dem Prozess zeigen den Erfolg des Ausheilens ( $E = 70$  eV). i) PEEM-Bild derselben Stelle nach dem Abkühlen auf ca.  $300$  °C. Neben einigen Löchern war hier ausschließlich ausgerichtet Monolagen-Graphen sichtbar.<sup>[107]</sup>

Dies deckt sich mit dem Wachstum der Bilage, bei dem die zweite Lage ausschließlich unterhalb von rotiertem Graphen entstand (vgl. Abb. 5.36). Die Möglichkeit einer selektiven Auflösung einer Bilage zu einer Monolage wurde hier zum ersten Mal für Nickel gezeigt. Auf Ru(0001) konnte bereits ein ähnlicher Effekt nachgewiesen werden.<sup>[248]</sup> Weiterhin hatte sich in der Bildmitte eine neue Phase gebildet. Diese wurde dunkler abgebildet als die

Bilage und ließ sich damit durch das Vorliegen von unbedecktem Metall erklären [vgl. Abb. 5.37c)]. Das an diesen Stellen vorhandene, rotierte Graphen hatte sich aufgelöst und ein Loch im Graphen zurückgelassen.

Während die Probe anschließend bei konstanter Temperatur gehalten wurde, setzte die Wanderung der entstandenen Löcher ein [Abb. 5.37d)], die bereits in den LEEM-Messungen von Abb. 5.33 beobachtet werden konnte. Die Löcher bewegten sich hier von der Bildmitte nach außen. Sie bewegten sich in die Domänen der rotierten Graphen-Phase hinein und lösten diese damit auf. Das neu gebildete Graphen an der Rückseite der Löcher war ausgerichtetes Graphen, wie die Grauwerte in Abb. 5.37 deutlich zeigen. Die Wanderung der Löcher führte folglich zu einer Umorientierung des Graphens und damit zum Ausheilen auf makroskopischer Skala. Triebkraft war hierbei die höhere thermodynamische Stabilität des ausgerichteten Graphens.

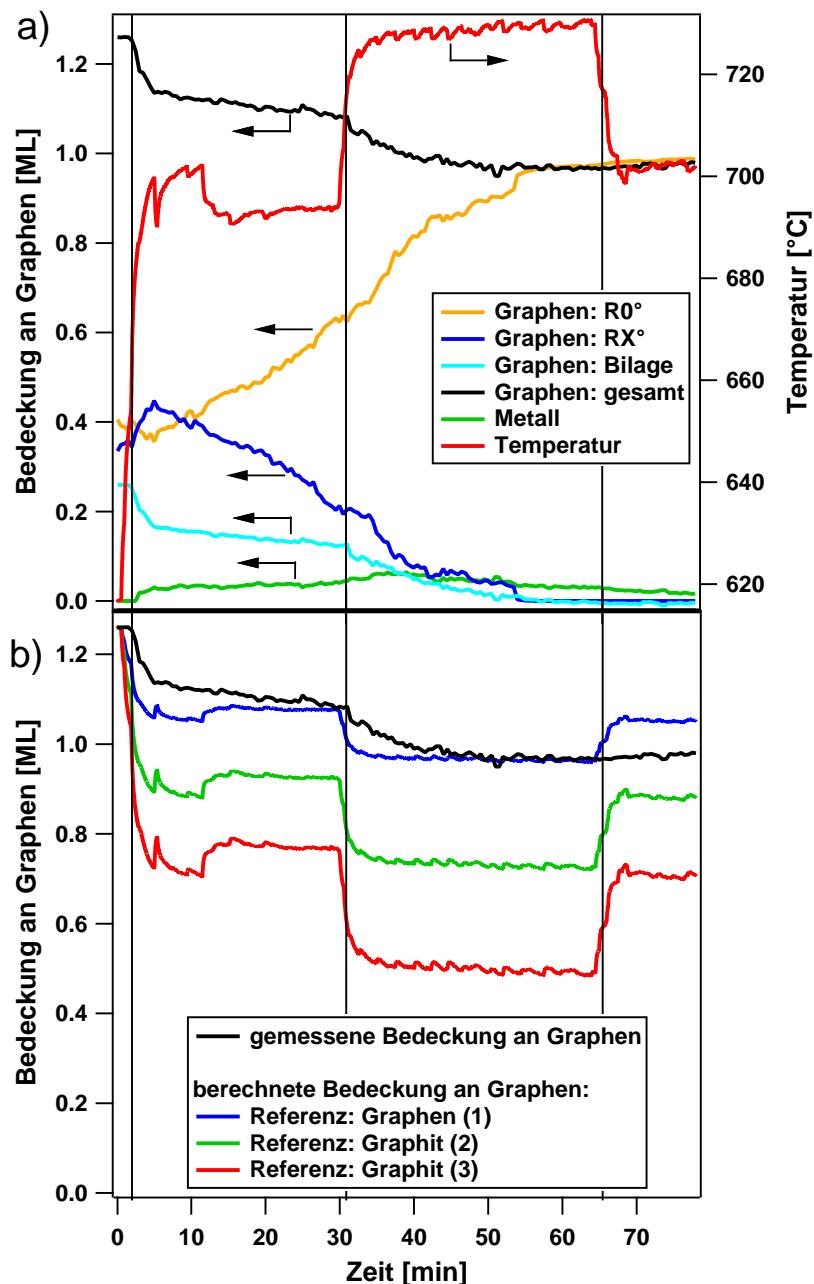
Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf ca. 730 °C, welche zwischen den Bildern 5.37d) und 5.37e) durchgeführt wurde,\*\*\*\* führte schließlich zu einer vollständigen Auflösung der Bilage. Der Mechanismus der Lochwanderung lief dabei weiterhin unverändert ab. Anschließend wurde der Film wieder von 730 °C auf ca. 700 °C abgekühlt. Das so erhaltene PEEM-Bild ist in Abb. 5.37e) gezeigt. Danach waren nur noch zwei Graustufen zu erkennen, die sich als ausgerichtetes Graphen mit vereinzelten Löchern in der Graphenlage identifizieren ließen. Diese Löcher waren Rückstände des Ausheil-Mechanismus. Sowohl die Bilage als auch das rotierte Graphen wurden vollständig ausgeheilt.

Ein anschließend erfolgtes Abkühlen der Probe auf ca. 300 °C führte zu keinen signifikanten Veränderungen des Graphens, wie ein PEEM-Bild derselben Stelle zeigt [Abb. 5.37i)]. Die Löcher im Graphen waren etwas kleiner geworden, aber nicht vollständig verschwunden. Wichtiger ist jedoch, dass keine erneute Bildung einer Bilage beobachtet wurde, obwohl das Volumen an Kohlenstoff übersättigt war und daher eine Segregation von Kohlenstoff zu erwarten gewesen wäre. Durch das ausgerichtete Graphen ist die Oberfläche des Nickels jedoch kinetisch und thermodynamisch für die Bildung einer zweiten Graphenlage blockiert, was den selektiven Erhalt einer Monolage Graphen auf Nickel ermöglicht. LEED-Messungen dieser Stelle bestätigten noch einmal, dass ausschließlich ausgerichtetes Graphen vorlag [Abb. 5.37h)].

Die Quantifizierung der einzelnen Phasen während des Ausheil-Prozesses ist in Abb. 5.38a) gegeben. Die rote Kurve ist hierbei die Probentemperatur während des Prozesses. Wie oben beschrieben, traten bei dem Prozess das ausgerichtete Graphen (orange), das rotierte Graphen (blau), die Bilage Graphen (türkis) und das unbedeckte Metall (grün) auf. Die Gesamtdeckung an Graphen ergab sich aus der Summe der einzelnen Graphen-Phasen, wobei die Bilage doppelt gezählt wurde.

---

\*\*\*\* Der genaue Temperaturverlauf ist in Abb. 5.38a) (rote Kurve) abgebildet.



**Abbildung 5.38:** a) Bedeckungen der einzelnen Phasen während des in Abb. 5.37 gezeigten Ausheil-Prozesses. b) Vergleich der gemessenen Bedeckung (schwarze Kurve) mit den erwarteten Werten aufgrund der Kohlenstofflöslichkeit nach Gl. 5.3 - 5.6. Als Temperatur zur Berechnung der gelösten Kohlenstoffmenge wurde die gemessene Temperatur aus a) eingesetzt. Die Löslichkeit ist abhängig von der Stabilität der kondensierten Phase, was zu drei verschiedenen Kurven führt: blaue Kurve (Referenz: Graphen)<sup>[233]</sup>, grüne Kurve (Referenz: Graphit)<sup>[232]</sup> und rote Kurve (Referenz: Graphit)<sup>[234]</sup>. Die entsprechenden Werte sind in Tab. 5.2 angegeben.<sup>[107]</sup>

Der Kurvenverlauf zeigt, dass mit der anfänglichen Temperaturerhöhung auf ca. 700 °C eine rasche Umwandlung der Bilage in rotiertes Graphen durch eine selektive Auflösung der zweiten Lage auftrat. Dies ist an einem Abfall der türkisen Kurve und dem Anstieg der blauen Kurve um den gleichen Betrag ersichtlich und führte zu einem Abfall der Gesamtbedeckung (schwarz) mit Graphen. Gleichzeitig kam es in einem weiteren Prozess zur Bildung der freien Metallflächen (grün) durch die Auflösung von rotiertem Graphen. Während des anschließenden Haltens der Temperatur trat die Lochwanderung auf, die in Abb. 5.38a) durch eine Umwandlung von rotiertem (blau) in ausgerichtetes Graphen (orange) erkenntlich ist. Dabei blieb die Größe der Löcher bzw. die Menge an freiem Metall weitgehend konstant. Auch bei der Bedeckung der Bilage und der Gesamtbedeckung an Graphen traten in dieser Phase keine wesentlichen Veränderungen auf. Erst mit einer weiteren Temperaturerhöhung setzte das Auflösen der Bilage erneut ein. Auch in der Haltephase bei 730 °C kam es durch die Lochwanderung zu einer Umwandlung des rotierten in das ausgerichtete Graphen. Nach ca. 60 Minuten war das Ausheilen des Graphens vollständig abgeschlossen und neben den geringen freien Metallflächen lag ausschließlich ausgerichtetes Graphen vor. Das Abkühlen von ca. 730 °C auf 700 °C hatte keinen weiteren Einfluss auf die Bedeckungen und führte vor allem nicht zur erneuten Bildung von mehrlagigem Graphen.

Die Änderung in der Graphenbedeckung (schwarze Kurve in Abb. 5.38) mit der Temperatur ließ sich durch das Lösen von Kohlenstoff im Volumen des Nickelfilms erklären. Dabei wurde angenommen, dass ein Gleichgewicht zwischen einer kondensierten Kohlenstoff-Phase, in diesem Fall das Graphen, und gelöstem Kohlenstoff eingestellt war. Um den Einfluss des Nickel-Volumens zu bestätigen, wurde über die Löslichkeit von Kohlenstoff die theoretisch zu erwartende Änderung der Bedeckung an Graphen mit der Temperatur berechnet. Die Menge an gelöstem Kohlenstoff im Nickelfilm  $N$  lässt sich dabei in Einheiten von Monolagen ausdrücken und gibt damit formal die Bedeckung an Kohlenstoff an, die bei einer vollständigen Segregation an die Oberfläche des Films entstehen würde.<sup>††††</sup> Diese wurde wie folgt berechnet:

$$N = \frac{h}{d} c \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $h$  die Dicke des Nickel-Films (150 nm) und  $d$  der Schichtabstand zwischen zwei Ni(111)-Lagen mit einem Wert von 0,20 nm. Die Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Zwischengitterplatz vom Nickel ist durch  $c$  gegeben, was wie folgt berechnet wurde:

$$c = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (5.4)$$

---

<sup>††††</sup> Im Gegensatz zu anderen Substrat-Typen wie Folien oder Einkristallen zählt hier als Oberfläche nur die Oberseite des Films, da die Ränder vernachlässigt werden können und die Unterseite durch das YSZ blockiert ist.

$\Delta G$  ist hierbei die freie Lösungsenthalpie und beschreibt den freien Enthalpieunterschied zwischen im Nickel gelöstem Kohlenstoff und Kohlenstoff, der in Form einer adsorbierten kondensierten Phase (Graphen oder Graphit) auf der Oberfläche vorliegt.  $\Delta G$  wurde durch die Lösungsenthalpie  $\Delta H$  und die Lösungsentropie  $\Delta S$  beschrieben:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.5)$$

Die Löslichkeit ist stark von der Stabilität der kondensierten Phase abhängig und damit auch davon, ob es sich um Graphen oder um Graphit handelt. Daher muss bei den Lösungsenthalpien bzw. -entropien angegeben werden, auf welche kondensierte Phase sich die Werte beziehen. Diese Werte sind in der Literatur bekannt und in Tabelle 5.2 zusammengestellt, wobei in der Literatur für Graphit als Referenz zwei verschiedene Wertepaare genannt wurden. Sie wurden als temperaturunabhängig angenommen.†††

**Tabelle 5.2:** Lösungsenthalpien  $\Delta H$  und -entropien  $\Delta S$  von Kohlenstoff in Nickel. Die Werte sind dabei abhängig von der Stabilität der kondensierten Phase (Referenz).  $\Delta S$  ist in Einheiten der Boltzmann-Konstante  $k$  angegeben.

Referenz	$\Delta S [k]$	$\Delta H [\text{eV}]$	Quelle
Graphen (1)	-0,17	0,55	[233]
Graphit (2)	-0,20	0,49	[232]
Graphit (3)	-0,54	0,42	[234]

Die Änderung der Menge an gelöstem Kohlenstoff im Nickel  $\Delta N$  bei einer Temperaturänderung lässt sich direkt in eine Änderung der Bedeckung  $\Delta\theta$  umschreiben. Bei der  $(1 \times 1)$ -Überstruktur von Graphen auf Ni(111) liegen zwei Kohlenstoffatome pro Nickel-Einheitszelle vor.

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta N}{2} \quad (5.6)$$

Die so erhaltenen Kurven sind in Abb. 5.38b) gezeigt, wobei die Bedeckungsänderung ausgehend von der gemessenen Bedeckung zu Beginn des Ausheil-Prozesses berechnet wurde. Für die Temperatur in (5.4) und (5.5) wurde der gemessene Temperaturverlauf eingesetzt. Die schwarze Kurve zeigt zum Vergleich noch einmal die gemessene Gesamtbedeckung an Graphen von Abb. 5.38a). Wird die Temperatur erhöht, steigt die Löslichkeit und damit auch  $N$ . Dies führt zu einem Transport von Kohlenstoff von der Oberfläche in das Volumen und damit zu einer Reduzierung der Bedeckung  $\theta$ . Zudem ist die Löslichkeit umso größer, je weniger stabil die kondensierte Phase ist. Wie die berechneten Kurven zeigen, führt eine weniger stabile Phase, absolut gesehen, zu einer größeren Änderung der Bedeckung bei einer Temperaturänderung. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den

††† Die Werte wurden in den Temperaturbereichen von (1) 580 - 1030 °C<sup>[233]</sup>, (2) 876 - 1285 °C<sup>[232]</sup> und (3) 700 - 1300 °C<sup>[234]</sup> bestimmt.

einzelnen Schichten im Graphit ist dieses energetisch ungünstiger als die einzelne Lage Graphen, da diese eine relativ starke Wechselwirkung mit der Nickeloberfläche eingeht.<sup>[233]</sup> Entsprechend ist die absolute Änderung der Bedeckung bei Graphen als kondensierter Phase kleiner als bei der Verwendung von Graphit als Referenz.

Die gemessene Bedeckung passt sehr gut zu der berechneten Kurve, die Graphen als Referenz verwendet und bestätigt somit das aufgestellte Modell. Die Tatsache, dass die Bedeckungsänderung etwas zeitverzögert zu den berechneten Werten folgt, lässt sich durch kinetische Effekte erklären. Beim Abkühlen am Ende des Experiments war die Oberfläche, wie oben bereits beschrieben, durch das R0°-Graphen blockiert, weswegen dort keine messbare Änderung der Bedeckung mehr auftrat.

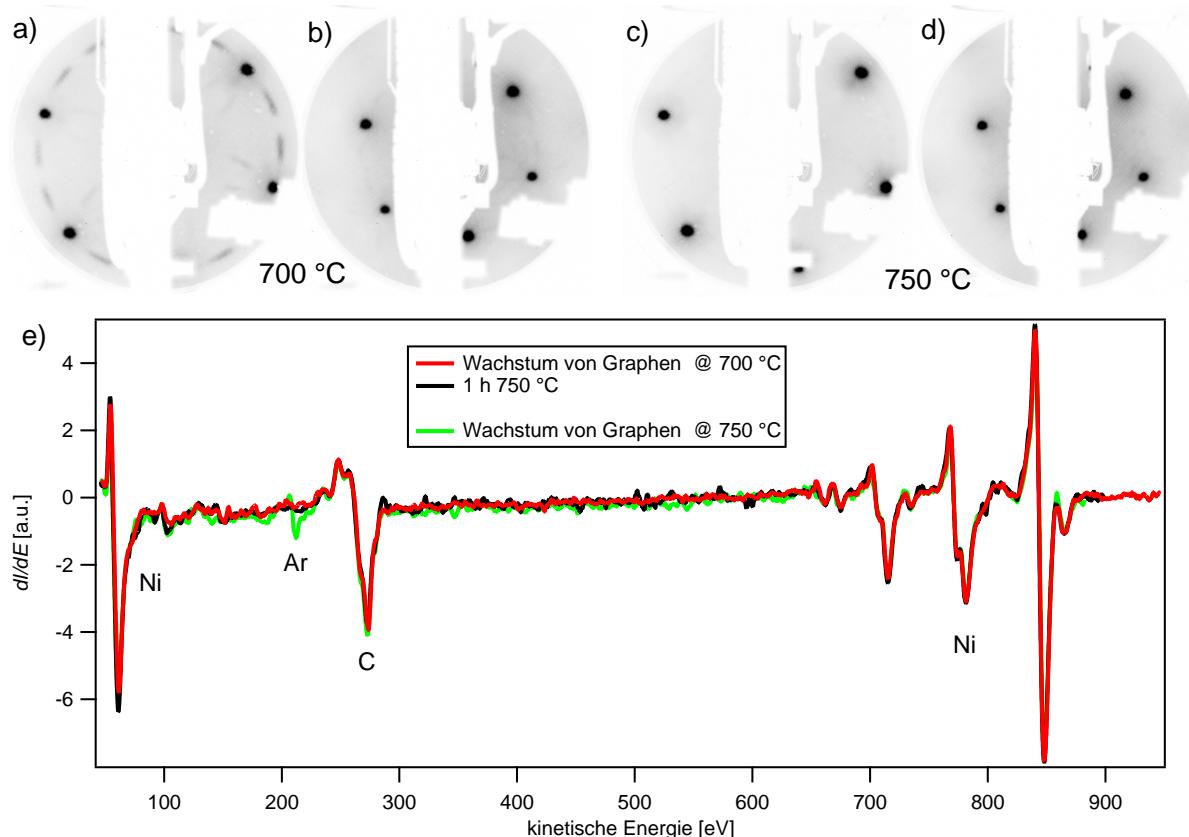
Insgesamt ließen sich alle Daten in konsistenter Weise so deuten, dass Graphen auf Nickel bei den CVD-Temperaturen in einem Gleichgewicht mit gelöstem Kohlenstoff vorlag. Dies erklärt den Volumeneinfluss, der in den gezeigten Experimenten vorlag und zeigt, dass dieser für ein Verständnis des Graphenwachstums berücksichtigt werden muss. Weiterhin konnte über das Ausnutzen dieser Löslichkeit die Anzahl an Graphenlagen eingestellt und kontrolliert werden, vor allem, um selektiv eine Monolage zu erhalten. Hier zeigt sich deutlich ein Vorteil der verwendeten Filme. Da die Filmdicke  $h$  linear in die Berechnungen eingeht (Gl. 5.3) ist eine genaue Kontrolle und Ausnutzung von Volumeneinflüssen nur bei dünnen Filmen möglich. Bei der Verwendung von Volumen-Einkristallen oder Folien würde bereits eine kleine Temperaturänderung zu deutlich größeren Schwankungen der gelösten Menge und damit der Bedeckung führen.<sup>§§§§</sup>

### 5.3.4 Anwendung des Ausheilprozesses

Mittels *in situ*-Messungen konnte der Ausheil-Prozess gezeigt und durchgeführt werden. Für eine reproduzierbare Anwendung dieses Prozesses muss eine Vorschrift entwickelt werden, die auch ohne eine direkte und ständige Kontrolle des Wachstumsprozesses das gewünschte Ergebnis liefert. Dazu wurde das Graphenwachstum ohne *in situ*-Kontrolle durch LEEM oder PEEM durchgeführt und das erhaltene Graphen mit einem konventionellen LEED und AES überprüft. Zunächst wurde das Graphenwachstum bei 700 °C durchgeführt, welches die Temperatur war, bei der in den LEEM/PEEM-Messungen ein erfolgreiches Ausheilen beobachtet wurde. Nach insgesamt zwei Stunden bei dieser Temperatur zeigte sich im LEED ein Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen des Graphens [Abb. 5.39a) und b)]. Es trat offensichtlich kein Ausheileffekt auf. Ein erfolgreiches Ausheilen dieser Probe war aber durch nachträgliches Heizen auf 750 °C möglich, wie die danach erhaltenen Beugungsbilder

<sup>§§§§</sup> Typische Dicken von Einkristallen liegen im Bereich von ein oder zwei Millimetern und damit ca. vier Größenordnungen über der Dicke der verwendeten Metallfilme.

in Abb. 5.39c) und d) zeigen. Die Temperaturunterschiede für ein erfolgreiches Ausheilen gegenüber den LEEM/PEEM-Messungen lassen sich durch leichte Unterschiede in der Temperaturmessung erklären.



**Abbildung 5.39:** a) - d) LEED-Beugungsbilder, die das Ausheilen von Graphen auf Ni(111) auf makroskopischer Skala zeigen [a) und c) 70 eV; b) und d) 130 eV]. a) Nach dem Wachstum bei 700 °C ( $1,0 \times 10^{-8}$  Torr für 95 min, gefolgt von 25 min im UHV) zeigte das Beugungsbild Ringsegmente, die teilweise rotiertes Graphen anzeigen [kaum sichtbar bei der höheren Energie in b)]. c) und d) Nach einem Heizen dieses Films für 1 h auf 750 °C lag ausschließlich eine (1 × 1)-Überstruktur und damit ausgerichtetes Graphen vor. e) Die Auger-Spektren direkt nach dem Graphenwachstum (rot) und nach dem Ausheilen (schwarz) zeigen die gleiche Bedeckung an Kohlenstoff. In manchen Fällen trat nach dem Ausheilen ein zusätzliches Signal auf, welches durch interkaliertes Argon erklärt werden konnte, welches aus dem Ionenbeschuss bei der Präparation des Nickel-Films stammte (grün; Präparation:  $1,0 \times 10^{-8}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  bei 750 °C für 125 min).

Die Auger-Spektren vor (rot) und nach (schwarz) dem Ausheilen sind in Abb. 5.39e) dargestellt. Die Spektren sind dabei fast identisch. Die bei dem Prozess folglich gleichbleibende Bedeckung mit Graphen deckt sich mit dem Ausheilen über eine Lochwanderung, welche in den LEEM-Messungen beobachtet wurde. Andere mögliche Erklärungen, wie beispielsweise ein reines Auflösen der rotierten Phase, können so ausgeschlossen werden.

Ausgehend von den beschriebenen Erkenntnissen wurde eine Wachstumsvorschrift abgeleitet, die reproduzierbar eine Monolage von ausgerichtetem Graphen auf den Ni(111)-Filmen lieferte. Die wesentlichen Punkte waren, dass eine ausreichend große Menge an Kohlenstoff zur Verfügung gestellt werden musste, um das Volumen zu sättigen und das Graphen zu wachsen, sowie das Durchführen des Ausheilprozesses, um eine einheitliche Orientierung über den ganzen Film zu erhalten. Die optimierten Bedingungen waren eine Dosierung von Ethylen bei  $700 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von  $1 - 5 \times 10^{-8}$  Torr für eine Dauer von zwei Stunden. Anschließend erfolgte ein Heizen im UHV für eine Stunde auf  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , was zu einem vollständigen Ausheilen der Probe führte. Es blieben lediglich kleinere Löcher im Graphen zurück.

In manchen Fällen wurde unter diesen Bedingungen ein zusätzliches Signal bei einer kinetischen Energie von ca. 212 eV in den Auger-Spektren gemessen, wie das grüne Spektrum in Abb. 5.39e) zeigt. Dieses Signal lässt sich Argon zuordnen.<sup>[150]</sup> Da sich im Restgas der UHV-Kammer kein Argon befindet, ist die einzige Möglichkeit für die Anwesenheit von Argon eine Segregation aus dem Volumen des Nickel-Films. Das Argon gelangt dabei während der Reinigung der Filme durch Ar<sup>+</sup>-*Sputtern* in das Volumen des Films, wie es bereits im Kapitel 4.1.1 beschrieben wurde. Da im Nickel implantiertes Argon in einem Temperaturbereich von ca.  $230 - 630\text{ }^{\circ}\text{C}$  desorbieren sollte,<sup>[249]</sup> war nach dem Heizen auf  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  eigentlich kein Argon auf der Oberfläche zu erwarten. Die Erklärung für die Messung ist, dass das Argon bei den hohen Temperaturen zwar das Volumen des Nickelfilms verlassen konnte, aber an der Oberfläche vom Graphen zurückgehalten wurde.<sup>[250]</sup> Es war zwischen Graphen und Nickel gefangen. Die Tatsache, dass das Argon nicht entweichen konnte, zeigt, dass das Graphen über große Bereiche zusammenhängend und gasdicht war, trotz der noch vorhandenen Löcher. Dies spricht für eine hohe Qualität des erhaltenen Graphens.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die kristalline Qualität der Nickel-Filme durch die Präparations- und Graphenwachstumsbedingungen weitgehend erhalten blieb, wie die XRD-Messungen im Anhang A.3 zeigen. Zusammen mit der im Kapitel 4.3 diskutierten chemischen und thermischen Stabilität zeigt dies, dass die dünnen Metallfilme ein geeignetes Substrat für das Graphenwachstum darstellen.

## 5.4 Fazit zum Graphenwachstum auf Ru(0001)-, Ir(111)- und Ni(111)-Filmen

Mit den einkristallinen Filmen aus Ru(0001), Ir(111) und Ni(111) wurden drei verschiedene Substrate auf ihre Eignung für das Wachstum von Graphen getestet. Die bei den Metallfilmen auftretenden Strukturen und das erhaltene Graphen wiesen die gleichen Merkmale auf wie bei der Verwendung der entsprechenden Volumeneinkristalle.

Aufgrund der vergleichsweise starken Wechselwirkung zwischen dem Graphen und der Ru(0001)-Unterlage konnte auf den Ru(0001)-Filmen vergleichsweise einfach Graphen gewachsen werden, welches über den kompletten Film eine einheitliche Orientierung besaß.

Im Unterschied dazu traten bei den Ir(111)-Filmen rotierte Graphendomänen auf. Während die Literaturangaben für ein einkristallines Graphenwachstum zu hoch für die thermische Stabilität der dünnen Ir(111)-Filme sind, konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass für die Qualität des erhaltenen Graphens eine starke Druckabhängigkeit vorlag. So reichte bei Ethylendrücken von  $\leq 1,0 \times 10^{-8}$  Torr für das selektive Wachstum von ausgerichtetem Graphen bereits eine Temperatur von 800 °C aus, welche innerhalb des erlaubten Temperaturbereiches der Metallfilme lag.

Auch auf den Ni(111)-Filmen wurde nach dem Graphenwachstum ein Gemisch aus unterschiedlich rotierten Graphendomänen erhalten. Über einen Ausheilschritt, der auf einer Lochwanderung basiert, war aber der selektive Erhalt von ausgerichtetem Graphen möglich. Zudem konnte über eine gezielte Auflösung einzelner Lagen die Schichtdicke des Graphens kontrolliert werden und so ausschließlich eine Monolage erhalten werden. Diese gezielte Kontrolle ist nur bei den dünnen Filmen möglich, da aufgrund des geringen Volumens die Kohlenstofflöslichkeit über die Temperatur sehr gut eingestellt werden kann.

Insgesamt stellen damit die einkristallinen Metallfilme ein geeignetes Substrat für das Wachstum von Graphen dar, welches zudem auf Wafer-Größe skaliert werden kann. Die einkristallinen Filme stellen daher einen wirtschaftlich günstigen Ersatz für die Volumeneinkristalle dar. Besonders die Ni(111)-Filme erscheinen aufgrund des Ausheilmechanismus als ein sehr aussichtsreicher Kandidat für eine skalierbare Synthese von hochqualitativem Graphen.

## 6 Versuche zum Ablösen von Graphen

Für die Verwendung von Graphen in elektronischen Bauteilen, wie beispielsweise in Transistoren, muss es auf einer isolierenden Unterlage liegen.<sup>[72]</sup> Daher ist es notwendig, das durch den CVD-Prozess gewachsene Graphen anschließend vom Metallsubstrat abzulösen. In der Regel erfolgt dies über ein nasschemisches Auflösen des Metalls.<sup>[72]</sup> Dabei muss das Graphen mechanisch durch eine Polymerschicht unterstützt werden. Anschließend kann es auf ein beliebiges Substrat übertragen werden. Zum Abschluss muss die unterstützende Polymerschicht wieder entfernt werden. Die dabei auftretenden Probleme sind Rückstände des Ätzreagenzes und des Polymers auf dem Graphen oder Einschlüsse von Wasser zwischen Substrat und Graphen.<sup>[73-78]</sup> Diese führen zu einer Beeinträchtigung der elektronischen Eigenschaften des Graphens.<sup>[74-76]</sup> Gegenüber den häufig verwendeten Metallfolien besitzen die in dieser Arbeit verwendeten Metallfilme den Vorteil, dass das Graphen nach dem Auflösen des Metalls aufgrund des besonderen Aufbaus der Unterlage direkt auf der isolierenden YSZ-Schicht des Filmaufbaus zurückbleibt (vgl. Abb. 1.2). Dadurch entfällt die Notwendigkeit eines Transferschritts auf ein anderes Substrat, was die damit einhergehenden Probleme, zum Beispiel bei Verwendung eines stabilisierenden Polymers, vermeidet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Bedingungen gesucht, um die einkristallinen Filme aus Ir(111), Ni(111) und Ru(0001) unterhalb einer Lage Graphen aufzulösen. Ein entscheidender Punkt war dabei, dass das Graphen während dieses Vorgangs nicht beschädigt wurde. Bei Ru(0001) und Ir(111) wurden dafür nass- bzw. elektrochemische Ätzverfahren getestet. Für die Entfernung von Nickel wurde ein neues Verfahren eingeführt, welches auf einer reinen Gasphasenreaktion basiert und somit zusätzlich die auftretenden Probleme durch die Ätzelösungen verhindert.

## 6.1 Nasschemisches Ätzen der Ru(0001)-Filme

Ruthenium zählt zu den Edelmetallen und ist entsprechend reaktionsträge.<sup>[141]</sup> Chemisch ist es gegenüber Mineralsäuren beständig und kann daher nur durch starke Oxidationsmittel angegriffen und aufgelöst werden.<sup>[141]</sup> Es ist bekannt, dass Ru(0001)-Filme durch eine Lösung aus Ce<sup>4+</sup>-Salzen aufgelöst werden können, was sich auch auf das Ablösen von Graphen anwenden lässt.<sup>[129]</sup>

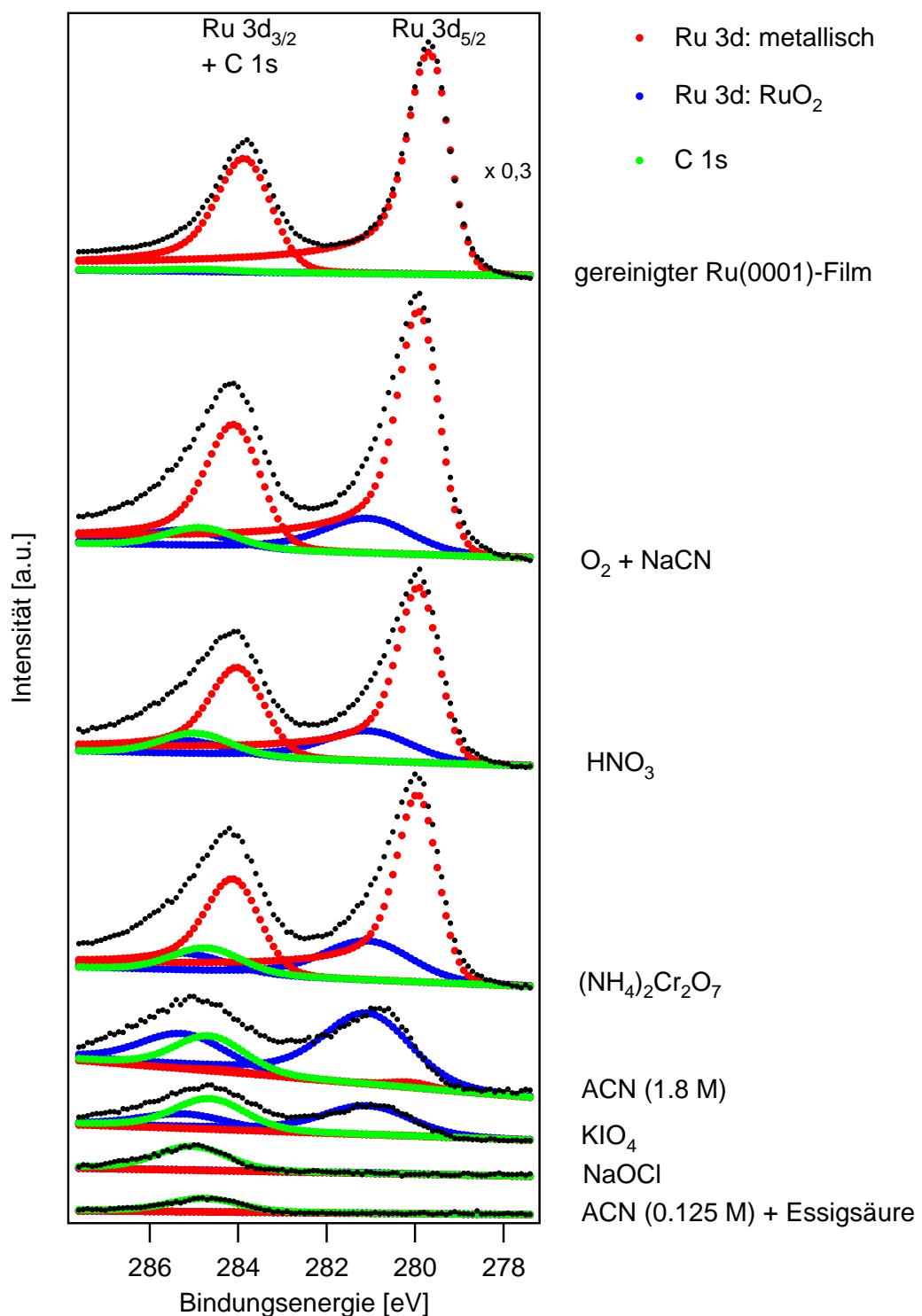
Für das Auflösen der einkristallinen Ru(0001)-Filme ist ein Reagenz nötig, das einerseits ausreichend stark ist, um das chemisch sehr beständige Ruthenium aufzulösen, andererseits muss es so mild wie möglich sein, um das Graphen nicht zu beschädigen. Dazu wurden zunächst geeignete Reagenzien gesucht, um die einkristallinen Filme aufzulösen. Anschließend wurden diese an graphenbedeckten Ruthenium-Filmen getestet.

Die getesteten Reagenzien sind zusammen mit einer Auswahl an typischen Reaktionsbedingungen in Tabelle 6.1 gelistet. Ammoniumdichromat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Salpetersäure HNO<sub>3</sub>, Kaliumperiodat KIO<sub>4</sub>, Natriumhypochlorit NaOCl und Ammoniumcer(IV)-nitrat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce<sup>IV</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (ACN) sind starke Oxidationsmittel.<sup>[141]</sup> Das Natriumcyanid NaCN wirkt analog der Cyanidlauge, welche zur Auflösung von Gold verwendet wird, und basiert auf der Bildung eines stabilen Cyanidkomplexes [Ru<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>.<sup>[141]</sup> Dadurch kann die Oxidation von Ruthenium durch den Luftsauerstoff erfolgen.

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die getesteten Reagenzien zur Auflösung von Ru(0001)-Filmen sowie über die typischen Reaktionsbedingungen. Zudem ist angegeben, ob optisch sichtbare Veränderungen an den Ru(0001)-Filmen beobachtet wurden.

Reagenz	Reaktionsbedingungen	Reaktion
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,5 mol L <sup>-1</sup> + HNO <sub>3</sub>	nein
HNO <sub>3</sub>	65%	nein
NaCN	1,0 mol L <sup>-1</sup> ; 50 °C	nein
KIO <sub>4</sub>	≈ 0,5 mol L <sup>-1</sup> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ja
NaOCl	1,1 mol L <sup>-1</sup>	ja
ACN	1,8 mol L <sup>-1</sup>	ja
ACN	0,1 - 0,4 mol L <sup>-1</sup> + 0,75 - 1,5 mol L <sup>-1</sup> Essigsäure	ja

Die Überprüfung des Reaktionserfolgs erfolgte mittels XPS. Die entsprechenden Spektren der Ru 3d-Übergänge sind in Abb. 6.1 (schwarz) gezeigt. Die Rutheniumsignale ließen sich dabei mit zwei Komponenten beschreiben, deren Bindungsenergien für den Ru 3d<sub>5/2</sub>-Übergang bei 279,8 eV bzw. 281,0 eV lagen. Diese lassen sich metallischem Ruthenium (Lit.: E<sub>B</sub> = 279,9 eV<sup>[251]</sup>) und Rutheniumoxid RuO<sub>2</sub> (Lit.: E<sub>B</sub> = 280,7 eV<sup>[252]</sup>) zuordnen. Die entsprechenden Anpassungsfunktionen sind in Abb. 6.1 in rot (Ru) und blau (RuO<sub>2</sub>) gezeigt. Das Ru 3d<sub>3/2</sub>-Signal überlagerte sich zudem mit dem Signal des Kohlenstoff 1s-Übergangs (grün).<sup>[147]</sup>



**Abbildung 6.1:** XP-Spektren vom Bereich der Ru 3d- und C 1s-Signale nach unterschiedlichen Behandlungen (vgl. Tab. 6.1), aufgenommen mit Al K $\alpha$ -Strahlung. Die Messdaten sind in schwarz dargestellt. Die Anpassungsfunktionen für metallisches Ruthenium (rot),  $RuO_2$  (blau) und Kohlenstoff (grün) sind farblich markiert. Der gereinigte Ru(0001)-Film wurde durch 20 min Ar $^+$ -Sputtern erhalten.

Das Vergleichsspektrum eines sauberen Ru(0001)-Films wurde nach Reinigung durch 20 min *Sputtern* aufgenommen und zeigte nur die Signale von metallischem Ruthenium.

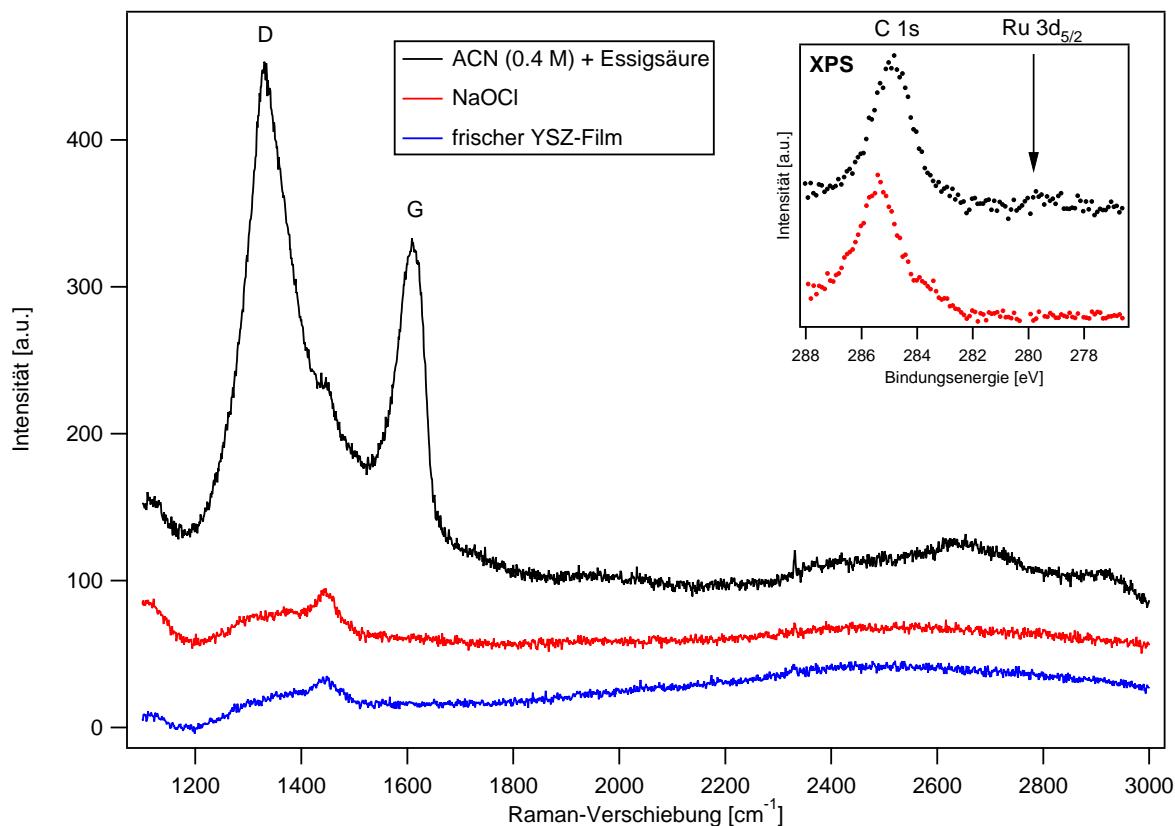
Je nach Reaktionsfortschritt ließen sich die Reagenzien in drei Gruppen einteilen. Bei der Verwendung von NaCN, HNO<sub>3</sub> und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> waren noch deutliche Signale von Ruthenium im XPS messbar. Dies deckt sich damit, dass optisch keine Veränderungen an den Filmen feststellbar waren und im XPS kein Zirkonium der darunterliegenden YSZ-Schicht nachweisbar war. Die Abnahme der Intensitäten der Ru 3d-Signale lässt sich durch die Ablagerung von Verunreinigungen auf dem Film und die damit einhergehende Abschwächung der Signale erklären. Als Verunreinigung war Kohlenstoff auf den Filmen nachweisbar. Zusätzlich hatte sich das Ruthenium-Signal verbreitert. Dies lässt sich durch einen kleinen Anteil an RuO<sub>2</sub> erklären. Dieses Oxid bildete wahrscheinlich eine passivierende Schicht und verhinderte so eine weitere Reaktion des Rutheniums.

Bei der Verwendung von 1,8 M ACN sowie von KIO<sub>4</sub> veränderte sich der Film optisch durch eine Braun- bzw. Blaufärbung. Auch im XPS konnten deutliche Veränderungen an den Rutheniumsignalen beobachtet werden. Deren Intensität war deutlich geringer. Es trat folglich eine Abtragung von Ruthenium auf. Zudem war die metallische Komponente des Rutheniums fast vollständig verschwunden und es lag RuO<sub>2</sub> vor. Entsprechend der Entfernung von Ruthenium ließ sich in beiden Fällen Zirkonium im XPS nachweisen. Damit war mit diesen Reagenzien eine Auflösung der Ru(0001)-Filme möglich. Allerdings verlief diese nicht vollständig und es blieben Reste von Rutheniumoxid zurück.

Im Unterschied dazu waren nach dem Ätzen mit NaOCl und einer Kombination aus verdünntem ACN (0,125 M) und Essigsäure keine Ruthenium-Signale im XPS nachweisbar. Im entsprechenden Bereich war nur noch das Signal von Kohlenstoff nachweisbar. Die erhaltenen Filme erschienen einheitlich blau. Diese Farbe resultiert aus einer Interferenz an der dünnen YSZ-Schicht und bedeutet eine Entfernung des Metallfilms, was sich mit den XPS-Messungen deckt. Diese beiden Reagenzien sind damit aussichtsreiche Kandidaten, um die Ru(0001)-Filme vollständig aufzulösen und werden im Folgenden an graphenbedeckten Filmen getestet.

Für die Auflösung von Ruthenium unterhalb des Graphens wurde der Film in einer Petrischale vorgelegt und diese anschließend vorsichtig mit dem Ätzreagenz gefüllt. Es wurden dabei Strömungen vermieden, damit das Graphen nicht vom Film gewaschen wurde. Nach einer Blaufärbung der Filme wurde die Lösung sukzessive gegen entionisiertes Wasser ausgetauscht und der Film anschließend an Luft getrocknet. Bei der Verwendung von NaOCl trat hinsichtlich der Auflösungsrate des Metalls kein Unterschied zwischen graphenbedeckten und sauberen Ruthenium-Filmen auf (jeweils ca. 4 min). Im Unterschied dazu verlängerte sich die Reaktionsdauer beim Ätzen mit ACN. Mit einer 0,4 molaren Lösung erfolgte das Auflösen eines sauberen Films in ca. 2,5 min, während es bei einem graphenbedeckten Ruthenium-Film ca. 6 min dauerte. Auch bei der Anwesenheit von Graphen war eine vollständige Entfernung des Metallfilms möglich. Mit XPS ließen sich

keine Signale von Ruthenium mehr nachweisen, wie das entsprechende Spektrum in Abb. 6.2 zeigt. Das Kohlenstoffsignal war eine Überlagerung von Graphen und Verunreinigungen durch den Luftkontakt und ließ sich daher nicht weiter auswerten.



**Abbildung 6.2:** Raman-Spektren nach der nasschemischen Entfernung der einkristallinen Ru(0001)-Filme unterhalb des Graphens. Als Ätzreagenzien wurden NaOCl (rot) und verdünntes ACN mit Essigsäure (schwarz) verwendet. Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum eines sauberen YSZ-Films gezeigt (blau). Zusätzlich sind XP-Spektren (aufgenommen mit Al K $\alpha$ -Strahlung) dieser Proben vom Bereich der Ru 3d- und C 1s-Signale gezeigt. Das Fehlen von Rutheniumsignalen bedeutet eine vollständige Entfernung des Ruthenium-Films.

Entscheidend für einen Erfolg des Prozesses ist die Qualität des Graphens, welche nach dem Ätzen mittels Raman-Spektroskopie überprüft wurde. Bei der Verwendung von NaOCl waren keine Signale von Graphen nachweisbar (rot in Abb. 6.2). Im Spektrum ist nur der Untergrund der YSZ-Schicht sichtbar, wie ein Vergleich mit dem Raman-Spektrum eines sauberen YSZ-Films zeigt (blau). Das Graphen wurde folglich von Natriumhypochlorit angegriffen und aufgelöst. Dies erklärt auch, warum kein Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit auftrat, obwohl die Graphenschicht die Oberfläche passivieren sollte.<sup>[253]</sup> Damit scheidet NaOCl als geeignetes Ätzreagenz aus.

Das Raman-Spektrum, welches nach dem Ätzen mit verdünntem ACN erhalten wurde (schwarz in Abb. 6.2), zeigt gegenüber dem Untergrund der YSZ-Schicht weitere Signale. Die gemessenen Signale können den D- und G-Banden von Graphen zugeordnet werden. Allerdings besaßen beide sehr große Halbwertsbreiten [FWHM(D)  $\sim$  105 cm $^{-1}$  und FWHM(G)  $\sim$  55 cm $^{-1}$ ]. Im Gegensatz zu den charakteristischen Raman-Spektren von Graphen fehlte hier zudem die 2D-Bande, welche bei ca. 2650 cm $^{-1}$  zu erwarten gewesen wäre.<sup>[169]</sup> Solche Spektren sind typisch für sehr defektreiches Graphen, welches zum Beispiel bei Graphenoxid<sup>[254]</sup> oder nach Ionen-Beschuss mit hohen Dosen<sup>[255–257]</sup> vorliegt. Demnach wurde das Graphen während des Ätzvorganges vom ACN in erheblichem Maße angegriffen. Dies steht im Widerspruch zu den Berichten in der Literatur, in welchen der Ruthenium-Film unterhalb des Graphens mit ACN entfernt wurde und danach im Raman-Spektrum nur eine schwache D-Bande erschien.<sup>[129]</sup> Die Gründe für diesen Unterschied sind unklar, zumal eine Bestimmung der Graphenqualität mittels Raman-Spektroskopie nicht möglich war, solange das Graphen mit dem Metall in Kontakt stand (vgl. Kapitel 3.8 und Ref.<sup>[129]</sup>). Anhand der Untersuchungen mit STM und LEED (vgl. Kapitel 5.1) war aber von einer hohen Qualität des gewachsenen Graphens vor dem Ätzprozess auszugehen. Folglich führte das Ätzreagenz ACN zu einer Beschädigung des Graphens.

Ein nasschemisches Auflösen der Ru(0001)-Filme hatte sich als möglich herausgestellt, wenn starke Oxidationsmittel eingesetzt wurden. Allerdings kam es bei den getesteten Reagenzien zu einer deutlichen Beschädigung des Graphens. Damit war die Syntheseroute von Graphen über ein CVD-Wachstum auf einkristallinen Ru(0001)-Filmen, gefolgt von einem nasschemischen Ätzen, mit den hier getesteten Verfahren nicht möglich. Allerdings gäbe es mit dem *bubbling transfer* (vgl. Kapitel A.4) eine Alternative zum nasschemischen Ätzen, mit dem das Graphen vom Ruthenium laut Literaturangaben abgelöst werden kann.<sup>[80]</sup> Dieser Weg wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur für die Ir(111)- und Ni(111)-Filme getestet, so dass noch keine Aussagen über die Anwendbarkeit bei den Ru(0001)-Filmen möglich war.

## 6.2 Ablösen des Graphens von Ir(111)-Filmen

Iridium zählt zu den Platinmetallen und ist daher in kompakter Form sehr widerstandsfähig gegen Säuren, weshalb ein Ätzen nur mit sehr stark oxidierenden Reagenzien oder auf elektrochemischem Weg möglich ist.<sup>[141]</sup>

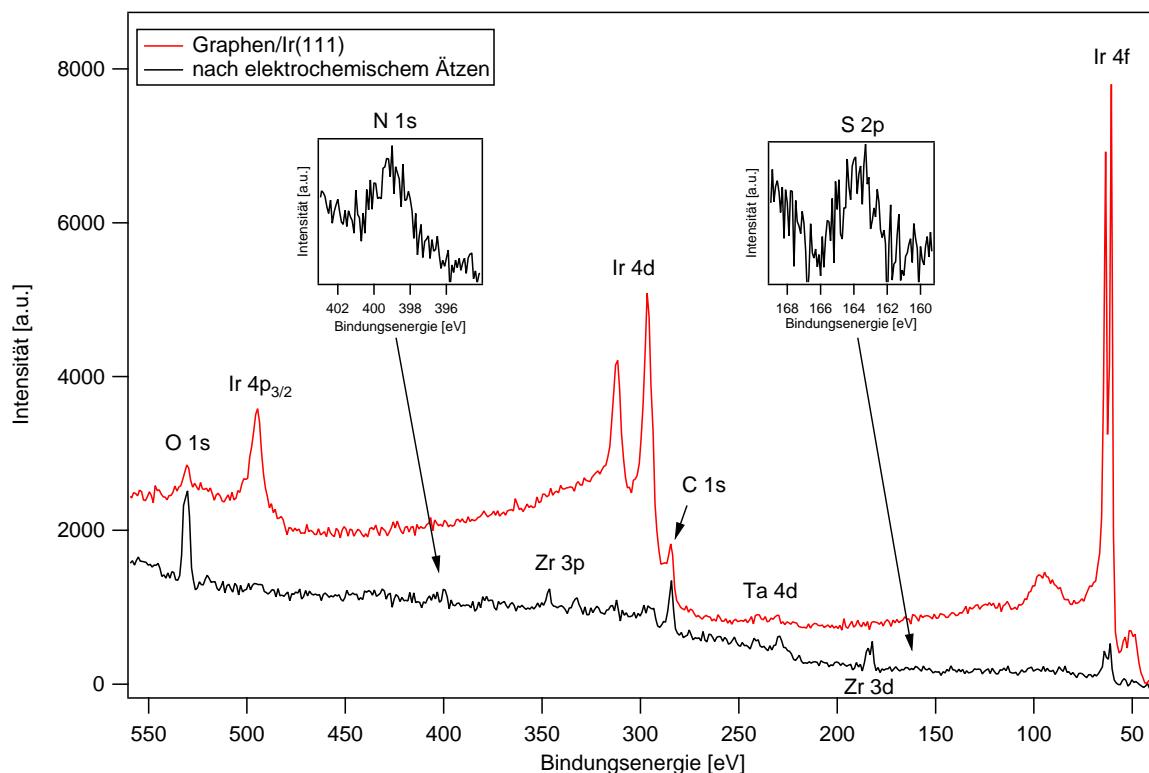
Es ist bekannt, dass Königswasser pulverförmiges Iridium auflösen kann.<sup>[141]</sup> Die hier versuchte Anwendung auf die einkristallinen Ir(111)-Filme zeigte jedoch, dass diese selbst gegenüber kochendem Königswasser stabil waren.\* Der Grund war, dass wegen der Einkristallinität der Filme und der hohen Perfektion der Oberfläche nur sehr wenige Angriffspunkte für die Auflösung des Iridiums vorlagen und der Film somit reaktionsträge war.

Da nasschemisches Ätzen nicht möglich war, wurde eine elektrochemische Entfernung des Iridium-Films versucht. Angelehnt an das bekannte elektrochemische Ätzen von STM-Spitzen aus einer 90 : 10 Pt : Ir-Legierung<sup>[258]</sup> wurde folgende Vorschrift für die einkristallinen Filme entwickelt: Das elektrochemische Ätzen erfolgte durch eine Rechteckspannung mit einer Frequenz von 200 Hz und einer Amplitude von 5,5 V<sub>pp</sub>. Als Elektrolyt diente eine Lösung aus 4 M KSCN und 2 M KOH in Wasser. Als Gegenelektrode wurde ein Iridium-Blech verwendet. Der Metallfilm wurde an einer Krokodilklemme befestigt und etwa zur Hälfte in die Lösung getaucht. Eine erfolgreiche Entfernung des Iridiums ließ sich leicht an einer Blaufärbung des Films erkennen, wie schon im vorherigen Kapitel 6.1 beschrieben wurde. Typische Reaktionszeiten lagen bei 35 - 110 min. Diese Bedingungen funktionierten sowohl für frische als auch für graphenbedeckte Ir(111)-Filme, wobei keine Unterschiede in den Reaktionszeiten festzustellen waren.

Das Auflösen der Ir(111)-Filme, auf denen eine Monolage Graphen gewachsen wurde, wurde mit XPS überprüft. In Abb. 6.3 ist rot das Spektrum eines mit Graphen bedeckten Ir(111)-Films vor der elektrochemischen Reaktion dargestellt. Neben dem C 1s-Signal des Graphens und den intensiven Signalen von Iridium waren als Elemente noch Sauerstoff und Tantal nachweisbar. Das Tantal-Signal stammte von der Halterung der Probe und erschien wegen der großen Detektionsfläche des Spektrometers in den Spektren. Die Anwesenheit von Sauerstoff kann durch den unvermeidbaren Luftkontakt beim Transfer des Ir(111)-Films in die XPS-Kammer erklärt werden.

Das Spektrum nach dem elektrochemischen Ätzen eines graphenbedeckten Ir(111)-Films ist in Abb. 6.3 (schwarz) gezeigt. Die Filmhälfte, die während des Ätzens nicht in die Lösung getaucht wurde, wurde während der XPS-Messung mit einem Tantal-Blech verdeckt, so dass nur der reagierte Teil der Probe spektroskopiert wurde. (Das intensivere Tantal-Signal in diesem Spektrum stammte von dieser Abdeckung) Die erfolgreiche Auflösung des Iridiums war anhand einer deutlichen Abnahme der entsprechenden Signalintensitäten erkennbar. Weiterhin war nach der Entfernung des Iridiums die YSZ-Unterlage messbar. Dies äußerte sich durch das Auftreten von Zirkonium- und Sauerstoff-Signalen. Wegen der hohen Oberflächensensitivität von XPS ist die Messung der Zirkoniumsignale im

\* Auch starke Oxidationsmittel wie NaOCl und ACN führten zu keiner Reaktion der Ir(111)-Filme.

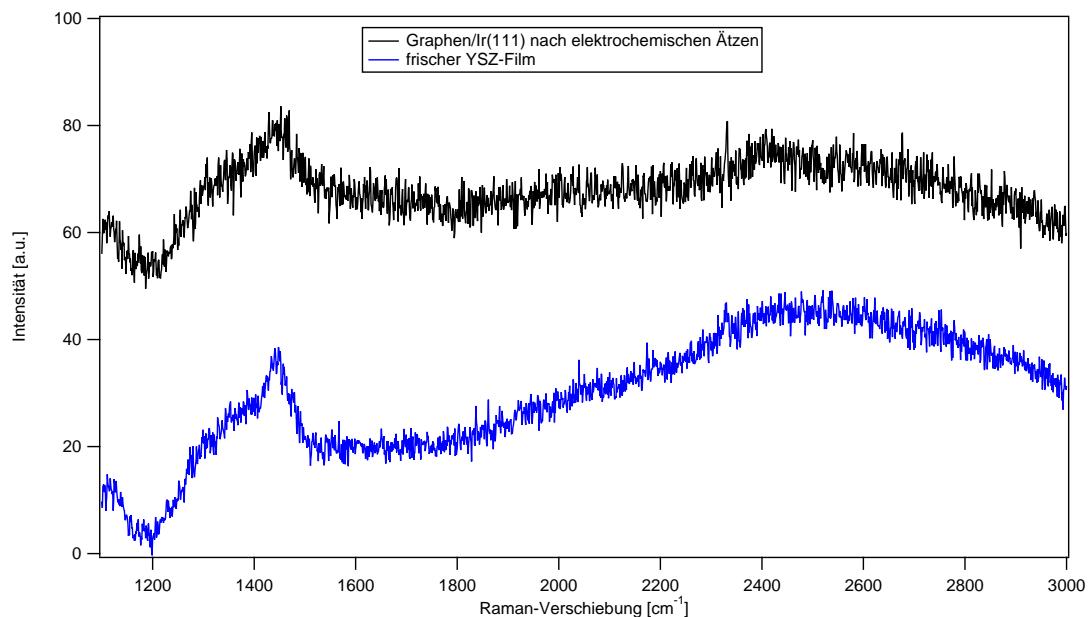


**Abbildung 6.3:** XP-Spektren, die das elektrochemische Auflösen eines graphenbedeckten Ir(111)-Films zeigen, aufgenommen mit Al K $\alpha$ -Strahlung. Vor der Reaktion waren intensive Signale von Iridium messbar (rot). Nach der elektrochemischen Behandlung waren diese deutlich schwächer und es waren die Zirkonium-Signale der YSZ-Unterlage zu erkennen. Die Tantal-Signale stammten vom Probenaufbau, die N 1s- und S 2p-Signale vom Elektrolytbestandteil KSCN.

Einklang mit der Entfernung des Iridium-Films. Am immer noch erkennbaren Ir 4f-Signal ist jedoch ersichtlich, dass eine vollständige Entfernung des Iridiums nicht möglich war. Weiterhin waren Rückstände der Elektrolytlösung nachweisbar. Durch das verwendete Thiocyanat erschienen zusätzliche Signale von Stickstoff und Schwefel. Da die Signale von Kalium mit den Ir 4d-Signalen zusammenfallen, können kleine Rückstände an Kalium nicht ausgeschlossen werden. Die Bindungsenergie des Zr 3d<sub>5/2</sub>-Signals betrug 183,6 eV und lag damit deutlich über dem Literaturwert für YSZ mit 182,2 eV.<sup>[157]</sup> Dies lässt sich mit einer Aufladung des Films während der Messung aufgrund der isolierenden YSZ-Schicht an der Oberfläche erklären, da der leitende Metallfilm entfernt wurde. Allerdings bedeutet dies auch, dass Graphen nicht als zusammenhängender Film vorlag, oder dass das C 1s-Signal in den Spektren nicht von Graphen kam.

Um festzustellen, ob die Probe noch mit Graphen bedeckt war, wurden Raman-Spektren aufgenommen. Ein typisches Spektrum dieser Probe nach dem elektrochemischen Ätzen ist in Abb. 6.4 (schwarz) gezeigt. Zum Vergleich ist das Raman-Spektrum eines frischen YSZ-Films dargestellt. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass gegenüber der YSZ-Unterlage keine weiteren Signale messbar waren und zudem die charakteristischen Signale

von Graphen fehlten (vgl. Kapitel 3.8). Offenbar war nach der Entfernung des Iridiums kein Graphen mehr auf dem Film vorhanden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich das Graphen durch das elektrochemische Ätzen ebenfalls auflöste.



**Abbildung 6.4:** Raman-Spektrum eines mit Graphen bedeckten Ir(111)-Films nach elektrochemischem Ätzen (schwarz). Das Spektrum ist fast identisch mit dem Referenzspektrum (blau) eines frischen YSZ-Films. Es traten keine Graphen-Signale auf.

Iridium ist eines der reaktionsträgsten Metalle, was durch die einkristalline Qualität der (111)-Filme noch verstärkt wird. Dadurch war ein nasschemisches Ätzen durch starke Oxidationsmittel und Säuren nicht möglich. Auf elektrochemischem Weg konnten die Ir(111)-Filme zwar aufgelöst werden, allerdings nur bei so harschen Bedingungen, dass das Graphen diesen Schritt nicht überlebte. Daher konnte die Syntheseroute von Graphen über ein Auflösen des Iridiums bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. In der Literatur beschriebene Alternativen dazu sind die Entkopplung des Graphens vom Ir(111)-Substrat durch Interkalation von  $\text{Br}_2$  und anschließende mechanische Exfolierung<sup>[259]</sup> oder der *bubbling transfer*.<sup>[79,260]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde der *bubbling transfer* von Michael Weinl getestet, was im Anhang A.4 vorgestellt wird. Dabei zeigte sich, dass durch CVD gewachsenes Graphen von den Ir(111)-Filmen abgelöst werden konnte. Die Charakterisierung des erhaltenen Graphens mittels Raman-Spektroskopie ergab, dass eine Monolage Graphen erhalten wurde, was sich mit den UHV-Untersuchungen deckt (vgl. 5.2). Allerdings enthielt das Graphen Defekte, wie die messbare D-Bande in den Raman-Spektren zeigte. (Abb. A.8)

Damit war der Transfer von CVD-Graphen von den einkristallinen Ir(111)-Filmen auf eine isolierende Unterlage möglich. Allerdings sind weitere Experimente notwendig, um die Qualität des Graphens zu verbessern.

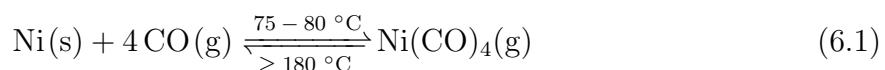
## 6.3 Das Mond-Verfahren zur Abtragung von Nickel

Im Vergleich zu Iridium und Ruthenium ist Nickel unedel und entsprechend reaktionsfreudiger.<sup>[141]</sup> Bereits verdünnte Salzsäure<sup>[261,262]</sup> oder verdünnte Salpetersäure<sup>[263]</sup> sind ausreichend starke Säuren, um Nickel aufzulösen. Graphenbedeckte Nickel-Proben wurden in früheren Arbeiten typischerweise mit Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  geätzt.<sup>[264]</sup>

In dieser Arbeit wurde ein komplett neues Verfahren zur Entfernung von Nickel eingeführt und getestet.<sup>[184]</sup> Es basiert auf einer reinen Gasphasenreaktion. Der Einsatz von Lösungsmitteln und unterstützenden Polymer-Schichten mit den damit einhergehenden Problemen<sup>[72]</sup> wurde somit vermieden. Ein weiterer Vorteil war, dass das Graphen nach der Entfernung des Nickel-Films direkt auf der isolierenden YSZ-Schicht lag. Zusammen mit dem Si(111)-Wafer ist dies bereits der prinzipiell richtige Aufbau für einen *bottom-gate*-Transistor. Ein zusätzlicher Transfer des Graphens würde daher nicht mehr benötigt werden.

Als Gasphasenreaktion zur Entfernung des Nickels wurde eine chemische Transportreaktion getestet. Prinzipiell reagiert bei einer chemischen Transportreaktion ein Feststoff mit einem gasförmigen Reaktionspartner zu einer flüchtigen Verbindung, die sich an einer anderen Stelle im Reaktionsraum unter Umkehrung der Bildungsreaktion wieder zersetzt.<sup>[265]</sup> In der Summe wird der Transport eines Feststoffs durch die Gasphase erreicht. Bereits 1890 beschrieb Ludwig Mond eine Transportreaktion von Nickel durch Kohlenstoffmonoxid.<sup>[138]</sup> Nach seinem Entdecker wird die Reaktion Mond-Prozess genannt. Heutzutage wird dieser Prozess im großtechnischen Maßstab angewendet, um Nickel aufzureinigen.<sup>[266]</sup>

Nickel reagiert dabei unter milden Bedingungen mit Kohlenmonoxid zu gasförmigem Nickeltetracarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ :



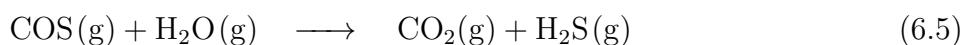
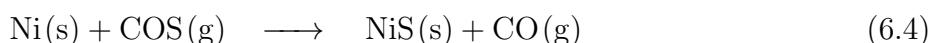
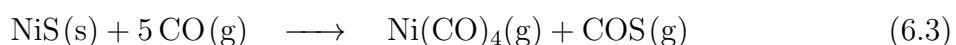
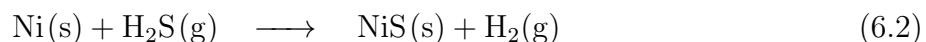
Diese Reaktion ist mit  $\Delta_R H^\ominus = -162 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  exotherm.<sup>[141]</sup> Aus diesem Grund erfolgt die Bildung des gasförmigen Nickeltetracarbonyl-Komplexes bei niedrigen Temperaturen (ca. 75 - 80 °C), während die Rückreaktion, also die Zersetzung des  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zu metallischem Nickel, bei höheren Temperaturen ( $\geq 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ) abläuft. Beim Anlegen eines Temperaturgradienten erfolgt damit ein Transport von Nickel vom Bereich der niedrigen Temperatur zum Bereich der höheren Temperatur.

Die Abhängigkeit der Kinetik der Carbonyl-Bildung von der Temperatur ist vergleichsweise kompliziert.<sup>[267]</sup> Bei niedrigen Temperaturen kann das Reaktionsverhalten mit dem Arrhenius-Gesetz beschrieben werden, aus dem eine Aktivierungsenergie von  $54 \pm 32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  abgeleitet wurde.<sup>[268-272]</sup> Bei höheren Temperaturen sinkt die Umsatzrate wieder, weil die Bedeckung an CO abnimmt.<sup>[272,273]</sup> Für typische Drücke von 1 - 4 bar liegt die Temperatur

für eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 75 - 80 °C.<sup>[141,267,273,274]</sup> Allerdings wurden in der Literatur auch höhere Temperaturen für optimale Bildungsbedingungen von Ni(CO)<sub>4</sub>(g) bei ca. 100 °C<sup>[275]</sup> oder ca. 120 °C<sup>[268,272,273]</sup> genannt.

Zusätzlich zeigt die Reaktion eine starke Druckabhängigkeit.<sup>[267]</sup> Die minimalen Drücke, bei denen noch Umsatz beobachtet worden war, liegen im Bereich von 0,01 - 10 mbar.<sup>[273,275,276]</sup> Mit steigendem Druck steigt die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich an, so dass die Reaktion bei Drücken von  $\geq 1$  bar gut abläuft.<sup>[267]</sup>

Während Sauerstoff die Reaktion inhibiert, wird sie durch die Anwesenheit von Schwefel katalysiert.<sup>[271,272]</sup> Weitere mögliche Katalysatoren für die Reaktion sind Ammoniak, Quecksilber, Selen und Tellur.<sup>[266]</sup> Die Zugabe von Schwefel erfolgt in der Regel in Form von Schwefelwasserstoff.<sup>[266,269,271,272,277,278]</sup> Aber auch die Verwendung von Carbonylsulfid,<sup>[266]</sup> Schwefeldioxid,<sup>[266]</sup> Natriumsulfid<sup>[279]</sup> oder Metallsulfiden<sup>[278]</sup> sind möglich. Für die katalytische Wirkung von Sulfiden werden drei Mechanismen diskutiert. Zum einen heben Sulfide die inhibierende Wirkung von Sauerstoff auf die Bildung von Ni(CO)<sub>4</sub> auf.<sup>[271]</sup> Zum anderen kann die Katalyse über die Bildung des Nickelsulfids NiS ablaufen:<sup>[277]</sup>



Hierbei reagiert Nickel mit Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S zu Nickelsulfid NiS (Gl. 6.2). Dieses kann von Kohlenstoffmonoxid CO unter Bildung von Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub> und Carbonylsulfid COS angegriffen werden (Gl. 6.3). COS kann anschließend direkt mit Nickel reagieren und erneut NiS bilden (Gl. 6.4) oder mit Feuchtigkeitsspuren H<sub>2</sub>S regenerieren (Gl. 6.5).<sup>[277]</sup> Die These eines intermediär gebildeten NiS aus Nickel und H<sub>2</sub>S, das leichter von CO angegriffen werden kann, wird dadurch bestätigt, dass Nickelsulfid in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur und 1 bar CO zum Ni(CO)<sub>4</sub>-Komplex reagieren kann:<sup>[280]</sup>



Eine andere in der Literatur diskutierte Erklärung für den Einfluss von Schwefel ist, dass adsorbierte Sulfide eine irreversible Chemisorption von CO sowie eine CO-Disproportionierung<sup>†</sup> verhindern, die ansonsten die Oberfläche blockieren würde.<sup>[272]</sup> Ohne Zugabe von Sulfiden wurde mittels XPS nach einer Behandlung mit CO Kohlenstoff und Sauerstoff auf dem Nickel nachgewiesen. Diese Signale wurden dabei einerseits adsorbiertem CO und andererseits carbidischem Kohlenstoff zugeordnet. Die Anreicherung von carbidischem Kohlenstoff entstand dabei durch die Disproportionierung von CO. Im Unterschied dazu

<sup>†</sup> Die Disproportionierung in C + CO<sub>2</sub> ist gleichbedeutend mit einer CO-Dissoziation, wobei das Sauerstoffatom anschließend mit einem weiteren CO zu CO<sub>2</sub> reagiert.

ließ sich bei Anwesenheit von Schwefel weder Kohlenstoff noch Sauerstoff auf der Oberfläche nachweisen. Für diesen Effekt war bereits eine Bedeckung von 0,15 ML<sup>‡</sup> an sulfidischem Schwefel ausreichend. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dabei durch das Sulfid um mehr als den Faktor 600 beschleunigt. Zusätzlich reduzierte sich die Aktivierungsenergie von 67  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  auf 8  $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ . Selbst bei einer Entfernung von ca. 200 Lagen Nickel konnte dabei keine Abnahme der Schwefelbedeckung im XPS beobachtet werden.<sup>§</sup>

Während die Transportreaktion in der Regel an polykristallinen Nickel-Proben untersucht wurde, wurde in einigen Arbeiten die Bildung von Ni(CO)<sub>4</sub>, ausgehend von Nickel-Einkristallen, betrachtet.<sup>[268,272,281]</sup> Dabei zeigte sich, dass die (111)-Fläche gegenüber CO reaktiver ist als die (100)- und (110)-Flächen.<sup>[281]</sup> Unter Reaktionsbedingungen konnte zudem eine Facettierung der (100)- und (110)-Flächen zu (111)-Flächen beobachtet werden, während ein (111)-Kristall im SEM keine Veränderungen zeigte.<sup>[268]</sup> Im STM konnte *in situ* die Abtragung von Nickel durch Kohlenstoffmonoxid beobachtet werden, die an Stufenkanten begann und terrassenweise erfolgte.

Die Verwendung dieses Verfahrens zur gezielten Abtragung von Nickel, insbesondere für einen Transfer von Graphen, wurde bisher nicht beschrieben. Entsprechend ist auch die Fragestellung nach einer vollständigen Entfernung des Nickels bisher nicht behandelt worden.

### 6.3.1 Gasphasenreaktion an unbedeckten Ni(111)-Filmen

Um das Mond-Verfahren auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten einkristallinen Nickel-Filme zu übertragen, wurden zunächst Experimente an unbedeckten Ni(111)-Filmen durchgeführt und dabei die Versuchsparameter optimiert. Die genaue Versuchsdurchführung ist in Kapitel 2.5 beschrieben.

Ohne die Anwesenheit eines sulfidischen Katalysators war ein Transport von Nickel aus den einkristallinen Filmen nicht möglich. So konnte selbst nach sehr langen Reaktionzeiten von bis zu ca. 200 Stunden keine sichtbare Reaktion beobachtet werden. Auch der Einsatz von elementarem Schwefel<sup>¶</sup> führte nicht zur Abtragung von Nickel.

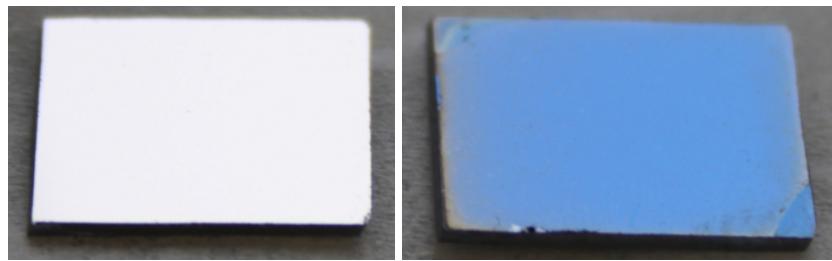
Unter Zugabe von sulfidischen Schwefelspezies waren dagegen bereits nach wenigen Stunden Veränderungen an den Filmen zu beobachten. Dabei verschwand der metallische Glanz der Filme (vgl. Abb. 6.5 links), und die Filme färbten sich blau (vgl. Abb. 6.5 rechts). Dies wurde durch eine Lichtinterferenz an der dünnen YSZ-Schicht verursacht und zeigte somit eine Entfernung der Nickel-Schicht an. Weiterhin wurde bei erfolgreichem

<sup>‡</sup> Eine Sättigung wurde bei einer Bedeckung von 0,5 ML erreicht.

<sup>§</sup> Der Schwefel wurde auf der Oberfläche durch eine einmalige Dosierung von H<sub>2</sub>S vor der Reaktion aufgebaut.

<sup>¶</sup> Es wurden dazu 19 mg Schwefel-Pulver eingewogen und statt dem Na<sub>2</sub>S am Ende der Ampulle platziert.

Transport des Nickels am Ende der Ampulle ein Metallspiegel beobachtet (vgl. Abb. 2.4), der durch die Abscheidung von Nickel entstand. Die Reaktion erfolgte dabei sowohl unter Verwendung von festem  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  als auch von gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$ . Allerdings ist es bei Verwendung von festem  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  wichtig, dass dieses nicht in direkten Kontakt mit dem Nickel-Film kommt, da sich sonst unreaktive Spezies bilden (siehe Anhang A.5).



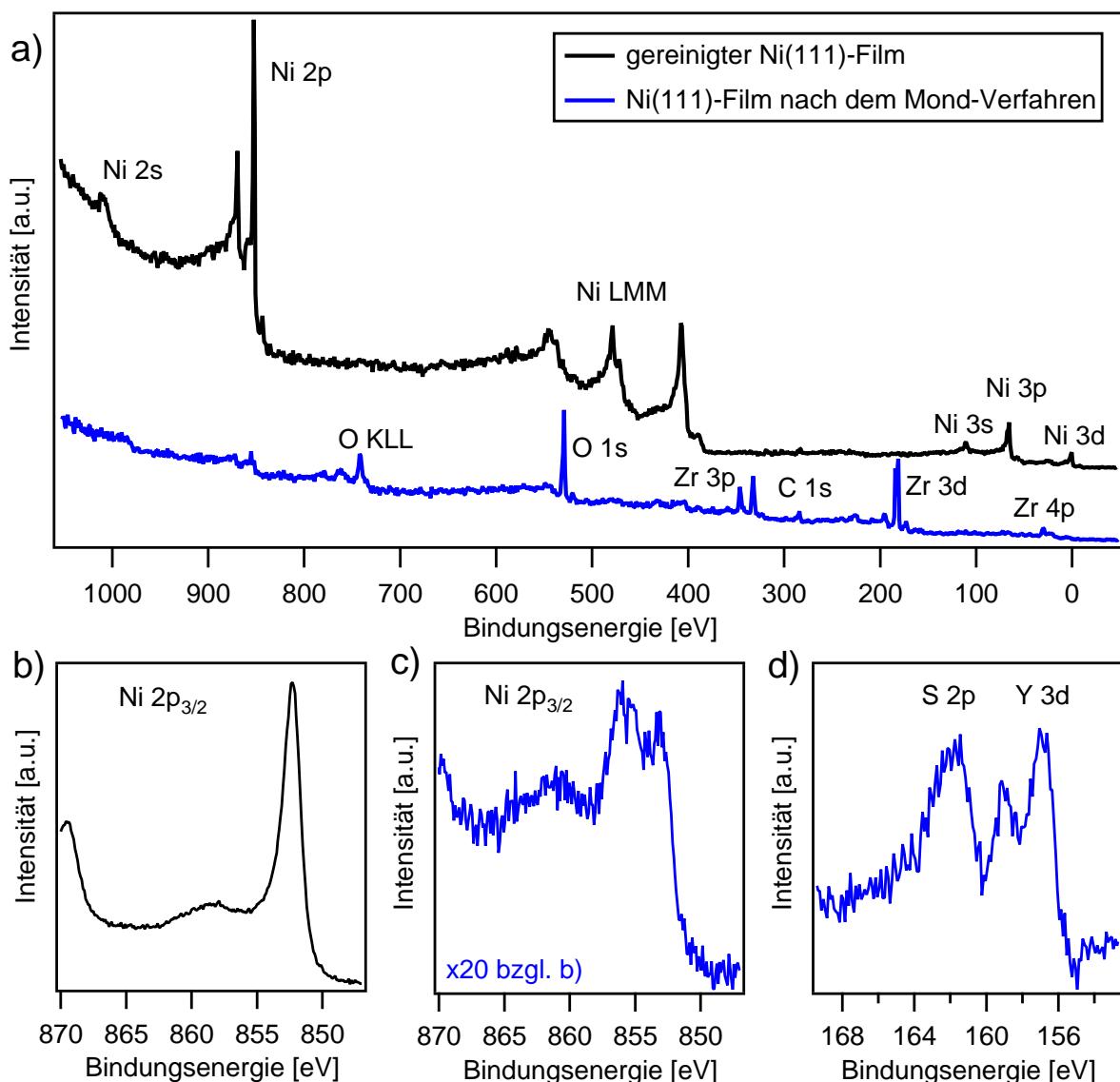
**Abbildung 6.5:** Fotografien eines frischen Ni(111)-Films und eines Films nach dem Mond-Prozess.<sup>[184]</sup>

### 6.3.1.1 Charakterisierung der abgetragenen Filme

Eine Untersuchung der Filme nach dem Mond-Prozess erfolgte mit XPS. Repräsentative Spektren sind in Abb. 6.6a) dargestellt. In schwarz ist das Spektrum eines durch  $\text{Ar}^+$ -*Sputtern* gereinigten Ni(111)-Films gezeigt. Das Detail-Spektrum des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals ist in Abb. 6.6b) gezeigt. Die Signalform sowie dessen Bindungsenergie von 852,2 eV zeigten das Vorliegen von elementarem Nickel an.<sup>[282]</sup>

Nach dem Mond-Prozess nahmen die Intensitäten der Nickel-Signale deutlich ab, wie das Übersichtsspektrum (blau) in Abb. 6.6a) zeigt. Zusätzlich waren deutliche Signale von Sauerstoff und Zirkonium messbar, welche den Hauptbestandteil der YSZ-Schicht bilden. Im entsprechenden Detailspektrum [Abb. 6.6d)] lassen sich außerdem noch kleine Mengen von Schwefel und Yttrium nachweisen. Yttrium ist ebenfalls Bestandteil der YSZ-Schicht. Der Schwefel stammt vom eingesetzten sulfidischen Katalysator. Im Detailspektrum des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals in Abb. 6.6c) zeigt sich jedoch, dass das Nickel nicht vollständig entfernt wurde.

Die deutliche Abnahme der Intensität der Nickel-Signale und das Auftreten der Signale der YSZ-Schicht bedeuten aufgrund der Oberflächensensitivität des XPS, dass ein Großteil des Nickel-Films entfernt wurde. Außerdem war die Bindungsenergie des Zr 3d<sub>5/2</sub>-Signals 183,55 eV um 1,35 eV gegenüber dem Literaturwert von YSZ (182,2 eV<sup>[157]</sup>) verschoben. Dies bedeutet, dass sich die isolierende YSZ-Schicht während der XPS-Messung auflud, was nur passieren kann, wenn darüber kein zusammenhängender Nickel-Film mehr vorliegt. Für die weitere Diskussion wurden die um die Aufladung von 1,35 eV korrigierten Bindungsenergien betrachtet. Die O 1s-Signale mit Bindungsenergien von 529,9 eV und 531,7 eV sowie das Y 3d<sub>5/2</sub>-Signal mit einer Bindungsenergie von 156,9 eV lassen sich ebenfalls dem



**Abbildung 6.6:** XP-Spektren, gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung, eines durch *Sputtern* gereinigten Nickel-Films (schwarz) und nach erfolgreicher Reaktion im Mond-Verfahren (blau).<sup>[184]</sup> a) Übersichtsspektren. b) Detailspektrum des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals eines gereinigten Films. c) Detailspektrum des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals nach dem Mond-Prozess. d) Detailspektren von S 2p und Y 3d nach der Reaktion. Die Reaktionsdauer betrug 18,5 Stunden unter Verwendung von 19 mg Na<sub>2</sub>S  $\times$  n H<sub>2</sub>O als Katalysator.

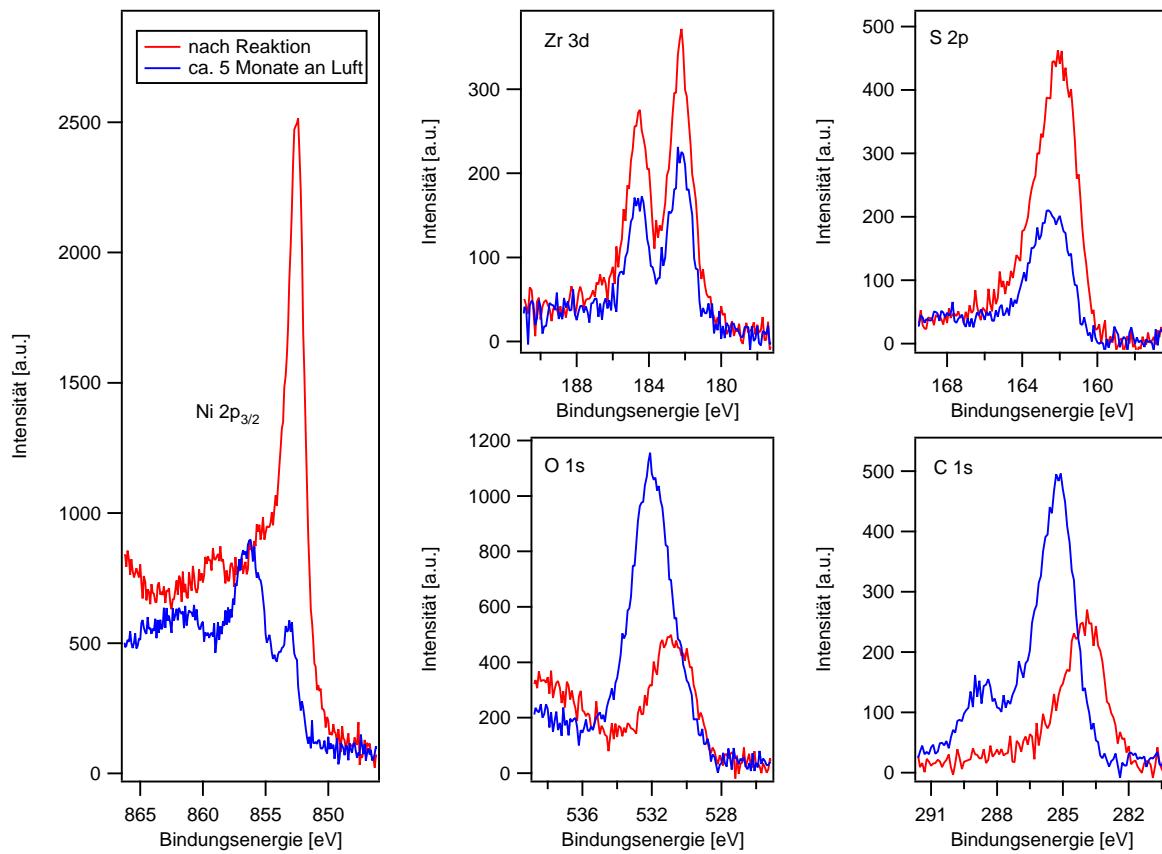
YSZ zuordnen.<sup>[157]</sup> Der Schwefel lag in sulfidischer Form vor, wie die Bindungsenergie des S 2p<sub>3/2</sub>-Signals mit einem Wert von 161,6 eV anzeigt.<sup>[283]</sup> Das nach der Reaktion verbliebene Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signal bestand aus drei Komponenten mit Bindungsenergien von 852,9 eV, 855,5 eV und 860,8 eV. Erstere lässt sich Nickelsulfid zuordnen,<sup>[283]</sup> während die 855,5 eV-Komponente zusammen mit dem *shake-up*-Signal bei ca. 861 eV NiO bzw. Ni(OH)<sub>2</sub> entspricht.<sup>[282]</sup>

Eine Quantifizierung der XPS-Messung lieferte unter Vernachlässigung der geringen Yttrium-Menge eine Zusammensetzung der Oxid-Schicht von  $\text{ZrO}_{2,31}$ . Der gegenüber dem Erwartungswert  $\text{ZrO}_2$  leicht zu hohe Sauerstoffanteil lässt sich durch zusätzlichen Oberflächen-Sauerstoff durch den Luftkontakt der Probe erklären. Das Verhältnis von Nickel zu Schwefel betrug 1 : 0,74, so dass ein (nicht stöchiometrisches) Nickelsulfid angenommen werden kann. Eine Tiefenprofilierung (siehe Anhang A.6) der nach dem Mond-Verfahren erhaltenen Filme zeigte, dass dieses in Form dreidimensionaler Nickelsulfid-Partikel vorlag und einen Teil der YSZ-Schicht bedeckte. Der Anteil der unbedeckten YSZ-Schicht wurde aus den XPS-Signalen mit Hilfe von Gl. 3.10 zu 86,0% bestimmt.

Um die XPS-Daten richtig interpretieren zu können, muss der Einfluss des unvermeidbaren Luftkontakte der Filme zwischen dem Ende der Reaktion und dem Transfer in die XPS-Kammer bekannt sein. Die Dauer des Luftkontakte betrug je nach Probe wenige Minuten bis zu wenigen Tagen. Um den Effekt des Luftkontakte zu bestimmen, wurde eine Probe nach erfolgreicher Reaktion im Mond-Prozess mit so kurzem Luftkontakt wie möglich mit XPS untersucht. Anschließend wurde die Probe ca. fünf Monate an Luft gelagert und nochmals die Oberflächenzusammensetzung mittels XPS bestimmt. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 6.7 gezeigt.

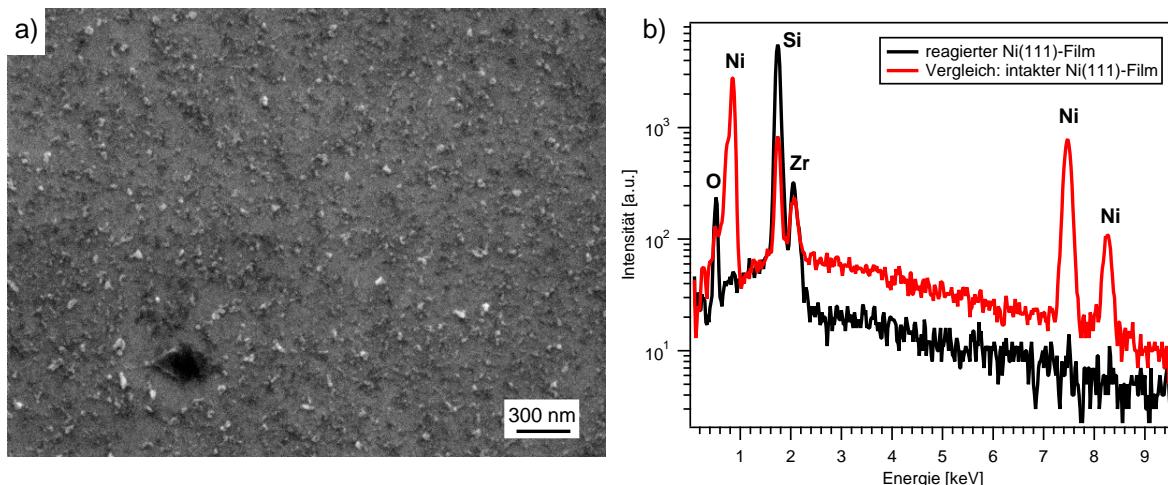
Bei einem Vergleich der gezeigten Spektren fällt auf, dass durch den langen Luftkontakt die Signalintensitäten der Probenbestandteile Nickel, Zirkonium und Schwefel deutlich abnahmen. Im Gegensatz dazu stiegen die Anteile an Kohlenstoff und Sauerstoff. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich durch den Luftkontakt die beiden letztgenannten Elemente auf der Probe abschieden und aufgrund der Oberflächensensitivität von XPS die übrigen Signale gedämpft gemessen wurden. Weiterhin war eine deutliche Veränderung der Form des  $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$ -Signals zu beobachten. Direkt nach der Reaktion bestand das Signal aus einem scharfen Peak bei 852,5 eV und konnte damit Nickelsulfid zugeordnet werden.<sup>[283]</sup> Nach dem Luftkontakt hatte die sulfidische Komponente nur noch einen untergeordneten Anteil am  $\text{Ni } 2\text{p}_{3/2}$ -Signal. Stattdessen erschien die Hauptkomponente bei 855,6 eV, was charakteristisch für  $\text{NiO}$  bzw.  $\text{Ni(OH)}_2$  ist.<sup>[282]</sup> Dieses entstand offensichtlich aus dem Nickelsulfid durch Reaktion mit Sauerstoff oder Wasser.

Insgesamt bedeutet diese Messung für die Auswertung der Nickelsignale, dass das Nickel direkt nach der Reaktion als Nickelsulfid vorlag und die oxidischen Phasen  $\text{NiO}$  bzw.  $\text{Ni(OH)}_2$  erst durch einen nachträglichen Luftkontakt gebildet wurden. Obwohl sich die absoluten Intensitäten veränderten, blieb das Verhältnis von Nickel zu Schwefel jedoch konstant. Auch die Bestimmung des Reaktionsfortschritts über den Anteil der freien Fläche an YSZ blieb unverändert. Eine Verfälschung der Quantifizierung durch einen Luftkontakt der Proben kann somit ausgeschlossen werden.



**Abbildung 6.7:** XP-Spektren gemessen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung derselben Probe, einmal direkt nach dem Mond-Prozess (rote Kurve) und nach anschließendem Luftkontakt von ca. 5 Monaten (blaue Kurve).

Die abreagierten Ni(111)-Filme wurden zusätzlich mittels SEM untersucht (Abb. 6.8). In Abb. 6.8a) lassen sich deutlich helle Punkte erkennen, was bedeutet, dass auf dem Film noch kleine Partikel vorhanden waren. Dies bestätigte die Ergebnisse der gezeigten *Sputter*-Serie (vgl. Anhang A.6). Eine Elementanalyse mittels EDX ist in Abb. 6.8b) (schwarze Kurve) gezeigt. Zum Vergleich ist ein EDX-Spektrum eines intakten Ni(111)-Films gezeigt (rot). Auf den reagierten Nickel-Filmen waren mit Silizium, Zirkonium und Sauerstoff nur die Signale der Unterlage zu sehen. Nickel und Schwefel waren nicht nachweisbar. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass das Nickel fast vollständig entfernt wurde. Die Nickelsulfid-Partikel waren hierbei zu klein, um im EDX nachgewiesen zu werden. Die Größe der Nickelsulfid-Partikel ließ sich im Mittel mit einem Durchmesser von ca. 36 nm angeben, was sich mit der Tiefenprofilierung mittels XPS deckt (vgl. Anhang A.6).



**Abbildung 6.8:** a) SEM-Bild eines Nickel-Films nach dem Mond-Verfahren, aufgenommen mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV. Auf der abreagierten Fläche waren noch Rückstände in Form heller Partikel zu erkennen. b) EDX-Spektrum dieser Stelle (schwarze Kurve), aufgenommen mit 15 keV. Es waren nur die Signale der YSZ/Si(111)-Unterlage nachweisbar. Zum Vergleich ist zusätzlich ein EDX-Spektrum eines frischen Nickel-Films gezeigt (rote Kurve). Die Probe wurde nach 18,5 h Reaktionsdauer und der Verwendung von 19 mg  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{H}_2\text{O}$  als Katalysator erhalten.

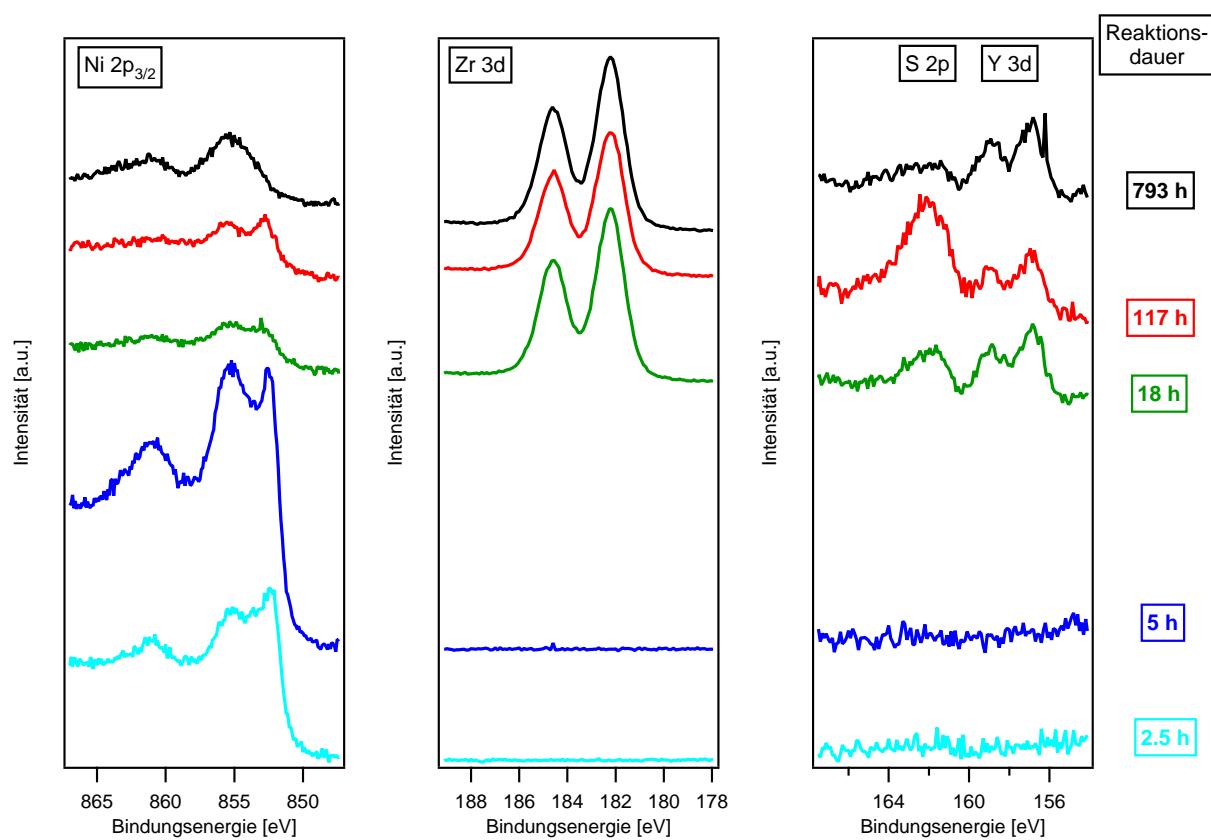
### 6.3.1.2 Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Für eine Untersuchung des Reaktionsverlaufs war es wichtig, den Zustand der Filme nach unterschiedlichen Reaktionszeiten zu kennen. Dazu wurden mehrere Ansätze unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt, nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen und mittels XPS untersucht. Die entsprechenden XP-Spektren der Ni 2p<sub>3/2</sub>-, Zr 3d-, S 2p- und Y 3d-Signale sind in Abb. 6.9 gezeigt. Eine Quantifizierung der XPS-Messungen ist in Tabelle 6.2 gegeben.

**Tabelle 6.2:** Quantifizierung der in Abb. 6.9 gezeigten XP-Spektren. Angegeben ist in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer das Verhältnis von Nickel zu Schwefel und der Anteil freier YSZ-Fläche. Zudem ist die Aufladung der Proben während der XPS-Messung aufgeführt.

Reaktionsdauer [h]	$\text{NiS}_x$	freie YSZ-Fläche [%]	Aufladung [eV]
793	0,30	83,1	1,28
117	1,05	81,9	1,45
18	0,43	86,0	1,35
5	-	0	-
2,5	-	0	-

Bei der Betrachtung der Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signale fiel auf, dass unabhängig von der Reaktionsdauer immer Nickel auf den Filmen nachweisbar war. Auch nach einer sehr langen Reaktionszeit von knapp 800 Stunden war die Reaktion nicht vollständig abgelaufen. Bei



**Abbildung 6.9:** XP-Spektren nach unterschiedlichen Reaktionszeiten im Mond-Verfahren: türkis: 2,5 h; blau: 5 h; grün: 18 h; rot: 117 h; schwarz: 793 h. Gezeigt sind die Bereiche der Ni 2p<sub>3/2</sub> (links), Zr 3d- (Mitte), S 2p- und Y 3d-Signale (rechts). Die Spektren wurden mit Mg K $\alpha$ -Strahlung aufgenommen. In allen Ansätzen wurden 19 - 20 mg Na<sub>2</sub>S  $\times$  n H<sub>2</sub>O als Katalysator eingesetzt.

kurzen Reaktionszeiten von 2,5 h und 5 h war durch das Fehlen der Zr 3d-Signale im XPS kein Reaktionsfortschritt zu beobachten. Nach 18 h wurden erstmals Zirkonium- und Yttrium-Signale beobachtet. Dies zeigte den erfolgreichen Transport von Nickel an, und der Reaktionsfortschritt wurde durch den Anteil freier YSZ-Flächen von ca. 80% bestimmt. Entsprechend luden sich die Filme während der XPS-Messung auf. Zwischen den Reaktionszeiten von 18 h und 793 h waren keine signifikanten Unterschiede in der Menge der freien YSZ-Fläche vorhanden. Dies bedeutet, dass es ab einem bestimmten Punkt zum Abbruch der Reaktion kam.

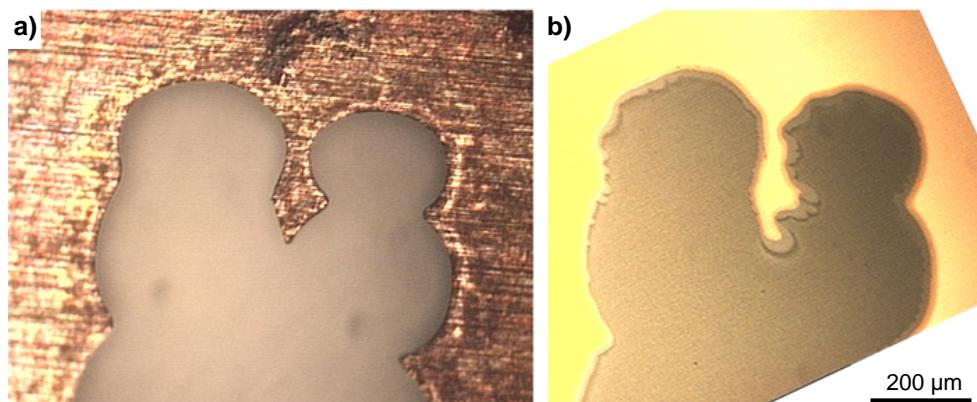
Bemerkenswert war vor allem das Verhalten des S 2p-Signals. Nach erfolgreicher Reaktion war eine deutliche Menge an Sulfid auf der Probe nachweisbar. Dagegen war bei den Versuchen mit kurzer Reaktionsdauer kein Schwefel auf den Filmen nachweisbar. Die anfängliche Abwesenheit von Schwefel war insofern erstaunlich, da Schwefelwasserstoff für seine korrosiven Eigenschaften bekannt ist und eigentlich sofort mit dem Nickel reagieren sollte.<sup>[284]</sup> Ein möglicher Grund dafür ist, dass die oxidischen Nickel-Phasen die Oberfläche blockieren und so die Adsorption von H<sub>2</sub>S unterbinden. Auch die Reaktion von H<sub>2</sub>S mit

dem Sauerstoff oxidischer Nickel-Phasen (z.B. zu  $\text{SO}_2$ ) erscheint möglich. Unterstützend dazu wurde in sehr wenigen Fällen Sulfat im XPS nachgewiesen. Die Entfernung der oxidischen Nickel-Phasen wäre eine mögliche Erklärung für die Wirkung von Sulfiden im Mond-Prozess.

Das Verhalten der Signale im XPS deckte sich zudem mit dem optischen Verlauf der Reaktion. So waren zunächst optisch keinerlei Veränderungen an den Proben zu erkennen. Dann reagierten sie schnell und homogen ab. Dabei ließ sich keine Reaktionsfront erkennen. Passend dazu wurde in der Literatur ebenfalls die gleichmäßige Reaktion der (111)-Fläche von Nickel beobachtet.<sup>[268]</sup>

### 6.3.1.3 Reinheit der Ni(111)-Oberfläche

Die Reinheit der Oberfläche der Nickel-Filme ist ein weiterer Faktor, der bei der Durchführung des Mond-Verfahrens beachtet werden musste. Um diesen Einfluss zu visualisieren, wurde mit einem photolithographischen Verfahren\*\* eine Kupfer-Maske hergestellt. Diese Maske wurde während der Reinigung eines Nickel-Films durch  $\text{Ar}^+$ -*Sputtern* über der Probe positioniert. Dadurch erfolgte die Probenreinigung nur in den Bereichen, die nicht durch die Kupfer-Maske verdeckt waren.



**Abbildung 6.10:** a) Lichtmikroskopische Aufnahme eines Ausschnitts der *Sputter*-Maske, die während der Reinigung durch  $\text{Ar}^+$ -*Sputtern* über dem Film montiert wurde. b) Lichtmikroskopische Aufnahme des gleichen Bereichs auf der Probe nach dem Mond-Verfahren (Katalysator: 19,5 mg  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$ , 41 h Reaktionszeit).

Der anschließend erfolgte Transport von Nickel über den Mond-Prozess wurde nach 41 Stunden abgebrochen. Nur die Bereiche, die während des *Sputter*-Prozesses nicht durch die Maske verdeckt waren, wiesen die für eine erfolgreiche Reaktion typische blaue

\*\* Dabei wurde auf eine Kupfer-Folie ein Positiv-Photolack aufgetragen. Über eine auf Klarsichtfolie gedruckte Maske wurde dieser beleuchtet. Die belichteten Bereiche des Fotolacks wurden durch eine Entwicklerlösung wieder aufgelöst. Anschließend wurde die Kupferfolie mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung geätzt, bis die Struktur der Maske als Löcher in der Kupferfolie sichtbar war. Der restliche Fotolack wurde anschließend mit Aceton entfernt. Die Herstellung der Kupfermaske erfolgte durch Jürgen Kraus.

Farbe auf. Die gute Übereinstimmung der reagierten Bereiche mit der Maske wurde durch Lichtmikroskopie-Bilder der Maske [Abb. 6.10a)] und der Probe [Abb. 6.10b)] bestätigt. Eine sichtbare Reaktion erfolgte offensichtlich nur in den Bereichen, in denen die Oberfläche durch *Sputtern* gereinigt wurde.

Erklären lässt sich dies durch eine oberflächliche Oxidation des Nickels durch Luftsauerstoff, sowie durch die Abscheidung von Kohlenstoff durch den Luftkontakt (vgl. Abb. 6.7). Dies führte zur Blockierung der Oberfläche und damit zu einer deutlichen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Mond-Prozess.<sup>[272]</sup> Die Reinigung der Probe durch *Sputtern* entfernte diese Verunreinigungen und hinterließ metallisches Nickel [vgl. Abb. 6.6a)]. An diesem erfolgte die Reaktion zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  deutlich schneller. Aus diesem Grund sollte der Luftkontakt zwischen der Reinigung der Filme und dem Befüllen der Ampulle so weit wie möglich minimiert bzw. komplett vermieden werden.

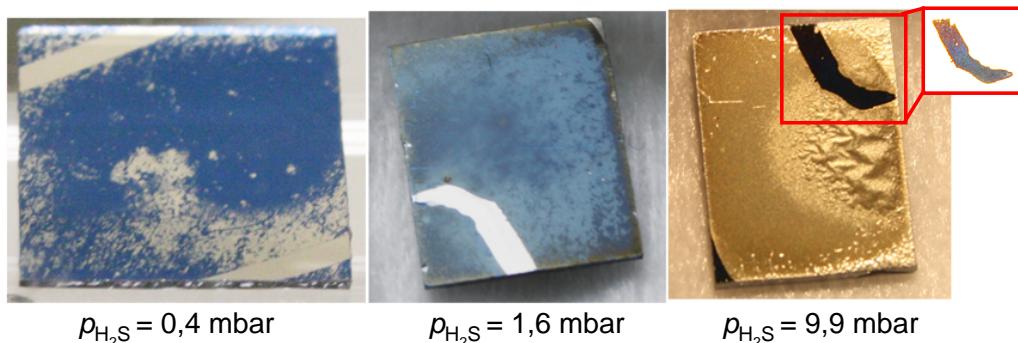
Ein weiterer Effekt der Reinigung durch  $\text{Ar}^+$ -*Sputtern* bestand in der leichten Aufrauung des Nickel-Films, was in einer höheren Zahl an aktiven Zentren und damit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit resultierte.<sup>[285]</sup>

Da die Filme während des Reinigungsschrittes durch *Sputtern* mit Hilfe von Tantal-Laschen am Probenhalter befestigt waren (vgl. Kapitel 2.3 und Abb. 2.3), waren die entsprechenden Bereiche verdeckt und wurden nicht gereinigt. Diese reagierten aufgrund der beschriebenen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit langsamer und blieben oft als metallische Bereiche zurück, während der Rest des Films homogen reagierte. Im Folgenden werden Artefakte, die auf diese Weise entstanden sind, als *Sputter*-Laschen bezeichnet.

#### 6.3.1.4 Einfluss der $\text{H}_2\text{S}$ -Menge

Beim Einsatz von gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  als Katalysator wurde erwartet, dass dessen Partialdruck eine entscheidende Größe für den Ablauf der Reaktion ist. Um diesen Einfluss zu bestimmen, wurde der Mond-Prozess mit unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdrücken durchgeführt. Die Fotos der Filme nach entsprechenden Ansätzen sind in Abb. 6.11 gezeigt.

Bei einem geringen  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdruck von ca. 0,4 mbar lief die Reaktion nicht vollständig ab. Neben den *Sputter*-Laschen oben links und unten rechts war die Fläche nicht homogen blau. Es waren immer noch sichtbare Rückstände von Nickel vorhanden. Bei einem Wert von  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1,6$  mbar war die Probe optisch vergleichbar mit den Ansätzen, bei denen festes  $\text{Na}_2\text{S}$  als Katalysator eingesetzt wurde. So war die ganze Fläche des Films blau, und es wurden, abgesehen von der *Sputter*-Lasche, optisch keine Rückstände an Nickel nachgewiesen. Im Gegensatz dazu sah der Film bei hohen Mengen an Schwefelwasserstoff (9,9 mbar) deutlich anders aus und zeigte eine Goldfärbung der Fläche. Zudem war die Oberfläche nicht mehr glatt, sondern wies eine Wellung auf. Überraschend war auch das Verhalten der *Sputter*-Laschen, die oben rechts und unten links zu sehen sind. Diese zeigten die typische blaue Farbe der YSZ-Unterlage, wie der angepasste Kontrast zeigt.



**Abbildung 6.11:** Fotografien von Nickel-Filmen nach dem Mond-Verfahren bei der Verwendung von unterschiedlichen Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  als Katalysator. Die Reaktionszeiten betrugen von links nach rechts 170 h, 24 h und 63,7 h. Die Reaktion bei  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 0,4 \text{ mbar}$  erfolgte im CO-Überdruck und mit Wasserzugabe, während die anderen Reaktionen im Unterdruck und ohne Wasserzugabe stattfanden.

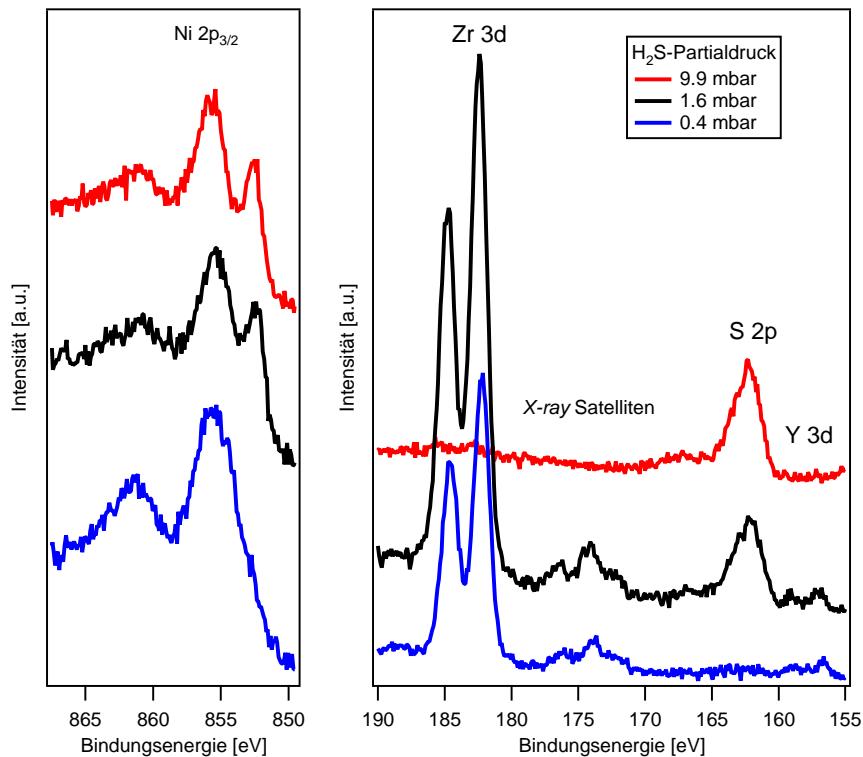
Um dieses Verhalten zu erklären, wurden die erhaltenen Filme mit XPS untersucht. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 6.12 gezeigt. Auf allen drei Proben war noch Nickel vorhanden.<sup>††</sup> Bei dem niedrigen  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdruck von 0,4 mbar war kein Schwefel nachweisbar. Entsprechend fehlte beim Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signal auch die sulfidische Komponente bei ca. 853 eV. Dies legt nahe, dass es eine Nebenreaktion im Reaktionsrohr gab, die den Schwefel verbrauchte, so dass dieser nicht mehr für die Reaktion mit dem Nickel-Film zur Verfügung stand. Eine Möglichkeit dafür ist die Reaktion des Sulfids mit Resten von Sauerstoff.

Bei der mittleren Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  von 1,6 mbar waren die Spektren vergleichbar zu den bereits gezeigten Spektren nach der Reaktion mit festem  $\text{Na}_2\text{S}$  (vgl. Abb. 6.6) und zeigten die Signale von Nickel, Zirkonium und Schwefel. Es blieben Nickelsulfid-Partikel zurück, die eine Zusammensetzung von  $\text{NiS}_{0,88}$  besaßen und ca. 37% der YSZ-Fläche bedeckten.

Die unter Zugabe von 9,9 mbar  $\text{H}_2\text{S}$  reagierte Probe zeigte im XPS keine Signale der YSZ-Unterlage. Daher kann keine signifikante Menge von Nickel abgetragen worden sein. Das Verhältnis von Nickel zu Schwefel von 1:1,32 bedeutet das Vorliegen eines Volumen-Nickelsulfids.

Die Goldfärbung der Filme lässt sich durch die Bildung eines Volumen-Nickelsulfids erklären, welches auftrat, sobald zu große Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  dazugegeben wurden. Dabei reagierte das  $\text{H}_2\text{S}$  zunächst mit der gereinigten und damit reaktiven Nickel-Fläche. Im Bereich der *Sputter*-Laschen erfolgte die Reaktion deutlich langsamer (vgl. Kapitel 6.3.1.3), weshalb es an diesen Stellen nicht zu der Bildung eines Volumen-Nickelsulfids kam, sondern ein erfolgreicher Transport von Nickel möglich war. Dies bedeutet, dass die Ausbildung eines

<sup>††</sup> Für die XPS-Messung wurden die gleichen Tantal-Laschen wie für die Reinigung der Filme eingesetzt. Dadurch waren die *Sputter*-Laschen während der XPS-Messung verdeckt, so dass die darunterliegenden Probenteile nicht in den Spektren erschienen.



**Abbildung 6.12:** XP-Spektren zu den in Abb. 6.11 gezeigten Proben, aufgenommen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Dargestellt sind die Bereiche des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals sowie der Zr 3d-, S 2p- und der Y 3d-Signale.

Volumen-Nickelsulfids die Transportreaktion unterbindet. Dies deckt sich auch mit dem Befund, dass am Ende des Mondprozesses Partikel eines Volumen-Nickelsulfids zurückblieben (vgl. Kapitel 6.3.1.1)

Die Bildung eines Volumen-Nickelsulfids erklärt auch die sichtbare Wellung des Films in Abb. 6.11. Wie Tabelle 6.3 zeigt, nimmt durch die Reaktion von Nickel zu Nickelsulfid das molare Volumen  $V_m$  deutlich zu. Findet gleichzeitig keine Abtragung von Nickel statt, führt dies zu einer Volumenvergrößerung des Films. Der dadurch entstandene mechanische Stress kann zur teilweisen Ablösung von der YSZ/Si(111)-Unterlage und zur beobachteten Wellung führen.

**Tabelle 6.3:** Berechnung der molaren Volumina  $V_m$  von Nickel und Nickelsulfid.

Verbindung	$M \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$	$\rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$	$V_m = \frac{M}{\rho} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$
Ni	58,7	8,908 <sup>[141]</sup>	6,59
NiS	90,8	5,38 <sup>[286]</sup>	16,88

### 6.3.1.5 Reproduzierbarkeit und Wassereinfluss

Eine Auffälligkeit dieser Reaktion war, dass bei bestimmten Reaktionsbedingungen die Reproduzierbarkeit gut war, unter anderen Bedingungen jedoch nur selten eine erfolgreicher Transportreaktion beobachtet werden konnte (Tabelle 6.4). Bei der Verwendung von  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  als Katalysator konnte in 94% aller Ansätze eine erfolgreiche Reaktion beobachtet werden, die sich in einer Blaufärbung der Probe und dem Nachweis von Zirkonium im XPS äußerte. Wurde dagegen eine frisch ausgeheizte und somit wasserfreie Ampulle sowie  $\text{H}_2\text{S}$  als Katalysator verwendet, trat ein Transport nur noch in 37% der Fälle auf. Der wahrscheinliche Grund dafür war, dass die Abtragung von Nickel von der Anwesenheit von Spuren von Wasser in der Ampulle abhängt, so dass die genauen Bedingungen beim Beladen der Ampulle eingingen. Wurde zusätzlich zum  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ -Gemisch ein Tropfen entionisiertes Wasser in die Ampulle gegeben, lief die Reaktion wieder deutlich reproduzierbarer ab, und in 82% der Ansätze erfolgte ein Transport von Nickel.

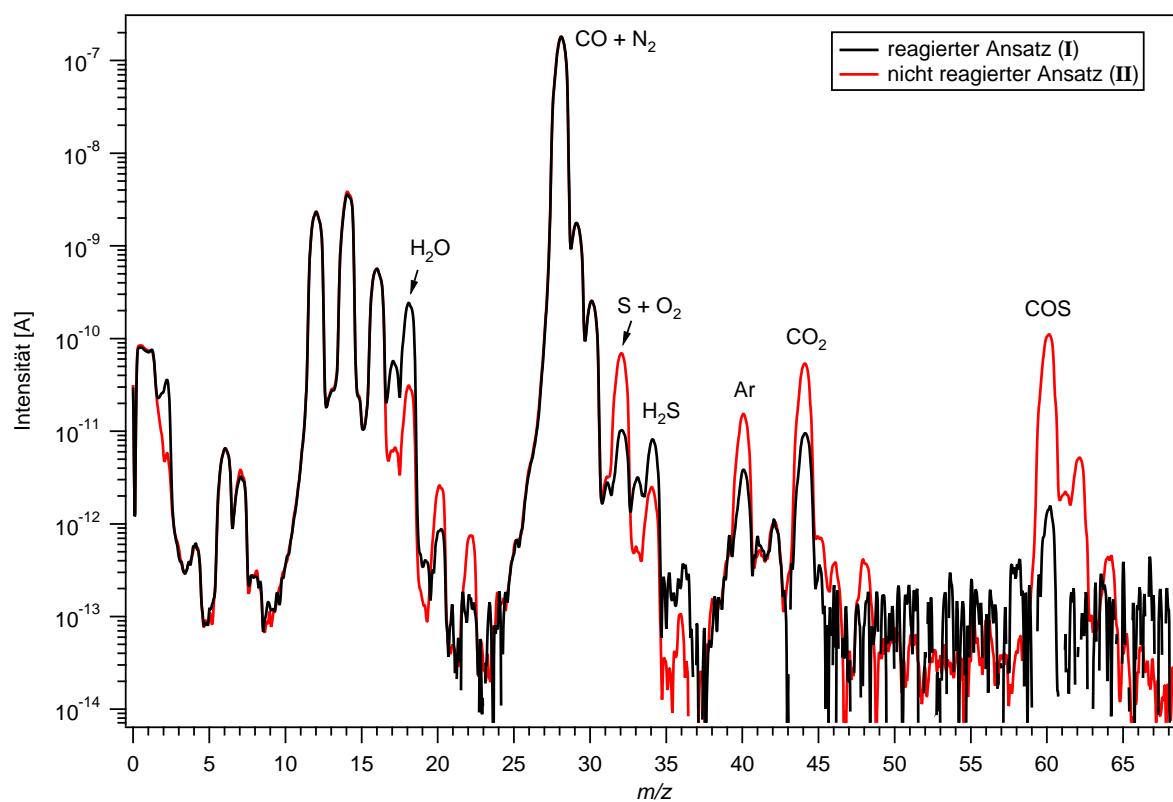
**Tabelle 6.4:** Reproduzierbarkeit des Mond-Prozesses. Angegeben ist, zu welchem Anteil der Ansätze unter den gegebenen Bedingungen ein Transport von Nickel erfolgt war. Ansätze, die deutlich von den typischen Bedingungen (Kapitel 2.5) abwichen, wurden nicht gezählt.

Bedingungen	Reaktionsquote
$\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$	94%
$\text{H}_2\text{S}$ ohne Wasser	37%
$\text{H}_2\text{S}$ mit Wasser	82%

Bestätigt wurde der Wassereinfluss durch eine Untersuchung des Natriumsulfids vor und nach der Reaktion. Dessen Zusammensetzung wurde mittels ICP/CHNS<sup>‡‡</sup> bestimmt. Dabei zeigte sich, dass das eingesetzte Natriumsulfid vor der Reaktion als Tri-Hydrat vorlag. Nach der Reaktion war der Gehalt an Kristallwasser deutlich gesunken und entsprach einem Mono-Hydrat. Damit stellte das  $\text{Na}_2\text{S} \times 3 \text{ H}_2\text{O}$  das Wasser zur Verfügung, welches für eine erfolgreiche Reaktion benötigt wurde. Wurde das Natriumsulfid vor der Reaktion geheizt und so dessen Kristallwasser entfernt, ließ sich keine Transportreaktion mehr beobachten.

Um den Einfluss des Wassers aufzuklären, wurde die Zusammensetzung der Reaktionsgasphase gemessen. Die entsprechenden Spektren eines Ansatzes, bei dem ein erfolgreicher Transport von Nickel stattgefunden hatte (**I**), und eines Ansatzes, bei dem keine Reaktion aufgetreten war (**II**), sind in Abb. 6.13 dargestellt. Die Quantifizierung dieser Spektren ist in Tabelle 6.5 gegeben.

<sup>‡‡</sup> Bei der ICP (*inductively coupled plasma*) wird die Probe in ein Plasma überführt. Die dabei von den angeregten Atomen emittierte Strahlung wird gemessen und liefert Informationen über die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Probe. Die CHNS ist nach den Elementen benannt, die damit nachgewiesen werden können. Hierbei wird eine bekannte Menge der Probe in einem Sauerstoffstrom verbrannt. Die entstandenen Verbrennungsprodukte werden aufgetrennt und quantifiziert.



**Abbildung 6.13:** Massenspektren der Gasphase nach dem Mond-Verfahren von einem reagierten (schwarz, I) und einem nicht reagierten (rot, II) Ansatz. Beim Ansatz I wurden 1,0 mbar  $\text{H}_2\text{S}$  eingesetzt und ein Wassertropfen hinzugegeben. Die Reaktionsdauer betrug 16 h. Im Ansatz II, der ohne Zugabe von Wasser durchgeführt wurde, betrug der  $\text{H}_2\text{S}$ -Druck 1,1 mbar und der Ansatz wurde nach 96 h abgebrochen. In beiden Ansätzen wurde die Ampulle mittels  $\text{N}_2$  mit Überdruck aufgefüllt.

Beide Ansätze wurden mit gasförmigem  $\text{H}_2\text{S}$  als Katalysator durchgeführt. Nach der Befüllung mit dem  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}$ -Gemisch wurden die Ampullen mittels  $\text{N}_2$  auf einen leichten Überdruck aufgefüllt (vgl. Kapitel 2.5). Beim Ansatz I wurde zudem ein Tropfen entionisiertes Wassers in die Ampulle gegeben. Neben diesen eingesetzten Stoffen ließen sich mit  $\text{O}_2$  und  $\text{Ar}$  noch geringe Mengen an Luftbestandteilen nachweisen. Das vorhandene  $\text{CO}_2$  lässt sich durch Verunreinigungen im  $\text{CO}$  oder durch  $\text{CO}$ -Oxidation bzw. -Disproportionierung erklären. Weiterhin ließ sich ein Signal bei  $m/z = 60$  nachweisen. Dieses ließ sich Carbonylsulfid COS zuordnen, was durch das Isotopenmuster<sup>§§</sup> bestätigt wurde. Die Bildung von COS während des Mond-Prozesses wurde in der Literatur bereits gaschromatographisch nachgewiesen.<sup>[277]</sup>

Zwischen den gezeigten Massenspektren der beiden Ansätze sind deutliche Unterschiede vorhanden. Die Zugabe von Wasser zeigte sich erwartungsgemäß anhand eines signifikant größeren Signals bei  $m/z = 18$ . Weiterhin unterschieden sich die Verteilung der Schwefel-

<sup>§§</sup> Die wichtigsten Isotope sind  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$  ( $m/z = 60$ ),  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$  ( $m/z = 61$ ) und  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{34}\text{S}$  ( $m/z = 62$ ).<sup>[141]</sup>

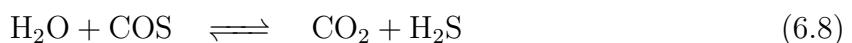
**Tabelle 6.5:** Quantifizierung der Massenspektren aus Abb. 6.13. Alle Angaben beziehen sich auf das Signal bei  $m/z = 28$ .

	reagierter Ansatz <b>I</b>	nicht reagierter Ansatz <b>II</b>
H <sub>2</sub> S	45 ppm	$\leq 1$ ppm
COS	8 ppm	623 ppm
O <sub>2</sub>	30 ppm	86 ppm
H <sub>2</sub> O	1341 ppm	171 ppm
Ar	21 ppm	85 ppm
CO <sub>2</sub>	52 ppm	296 ppm

Spezies. Während bei Ansatz **I** eine größere Menge an H<sub>2</sub>S gegenüber dem COS vorlag, drehte sich dieses Verhältnis bei Ansatz **II** um. Diese Korrelation wurde bei fast allen massenspektrometrisch untersuchten Ansätzen beobachtet. Die Unterschiede in der Gesamtmenge an nachweisbaren Schwefel-Spezies in der Gasphase ließen sich dadurch erklären, dass sich bei erfolgreicher Reaktion Nickelsulfid-Partikel auf der Probe bildeten, während beim nicht reagierten Ansatz kein Schwefel auf dem Nickel-Film mit XPS nachgewiesen werden konnte.

In weiteren Experimenten zeigte sich zudem, dass das COS durch das Heizen eines H<sub>2</sub>S/CO-Gemisches gebildet werden konnte, auch wenn kein Nickel in der Ampulle vorhanden war. Insgesamt lassen sich daraus folgende Aussagen über die Schwefelspezies treffen: Ein hoher Anteil an H<sub>2</sub>S gegenüber dem COS ist dem Ablauf der Transportreaktion förderlich. Die Bildung von COS entspricht einer Entfernung von „aktivem“ Schwefel und ist nicht Teil des Katalysezyklus (Gl. 6.3 und 6.4, sowie Ref. [277]). Es könnte eine Hydrolyse von COS zurück zu H<sub>2</sub>S erfolgen, [287] wodurch hierbei ein möglicher Einfluss von Wasser zu finden ist.

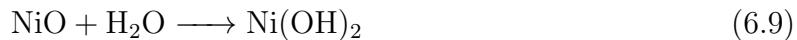
Um den Einfluss von Wasser auf das Verhältnis der beiden schwefelhaltigen Spezies H<sub>2</sub>S und COS zu testen, wurden Gleichgewichtsbetrachtungen der Gasphase durchgeführt. Dazu wurde folgendes gekoppeltes Gleichgewicht aufgestellt:



Die Analyse dieses Gleichgewichts ist im Anhang A.7.1 dargestellt. Dabei wurden unter Benutzung der in den Experimenten eingesetzten Mengen und von thermodynamischen Daten die Gleichgewichtskonzentrationen unter den Reaktionsbedingungen berechnet. Als Ergebnis wurde erhalten, dass das in Gl. 6.7 verbrauchte H<sub>2</sub>S in Gl. 6.8 mit Hilfe von Wasser wieder regeneriert wird. Eine höhere Ausgangsmenge an Wasser führt dabei zu einem höheren Anteil an H<sub>2</sub>S bzgl. COS im Gleichgewicht. Dies deckt sich mit der In-

terpretation, dass  $\text{H}_2\text{S}$  die katalytisch aktive Komponente ist, während  $\text{COS}$  nicht aktiv ist. Die Wasserzugabe verhindert demnach, dass die aktive Schwefelkomponente aus der Reaktion entfernt wird. Dies deckt sich auch mit der in Abb. 6.13 aufgezeigten Korrelation des  $\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$ -Verhältnisses mit einer erfolgten Transportreaktion.

Eine weitere Möglichkeit des Einflusses von Wasser auf das Mond-Verfahren liegt in der Aktivierung von  $\text{NiO}$ , was im Anhang A.7.2 detaillierter beschrieben wird. Es zeigte sich, dass Verunreinigungen durch Sauerstoff, welche beispielsweise bei im Unterdruck durchgeführten Ansätzen in die Ampulle kamen, zur Bildung von  $\text{NiO}$  führten, woraufhin kein Transport von Nickel erfolgen konnte. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sehr gut mit  $\text{H}_2\text{S}$  reagieren konnte, was zu einer erfolgreichen Transportreaktion führte. Das unreaktive  $\text{NiO}$  könnte daher durch das Wasser in das reaktive  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  umgewandelt werden:



Da sich das  $\text{NiO}$  durch die Reaktion mit Sauerstoffverunreinigungen bildete, wirkte das Wasser über den genannten Mechanismus der vergiftenden Wirkung von Sauerstoff entgegen.

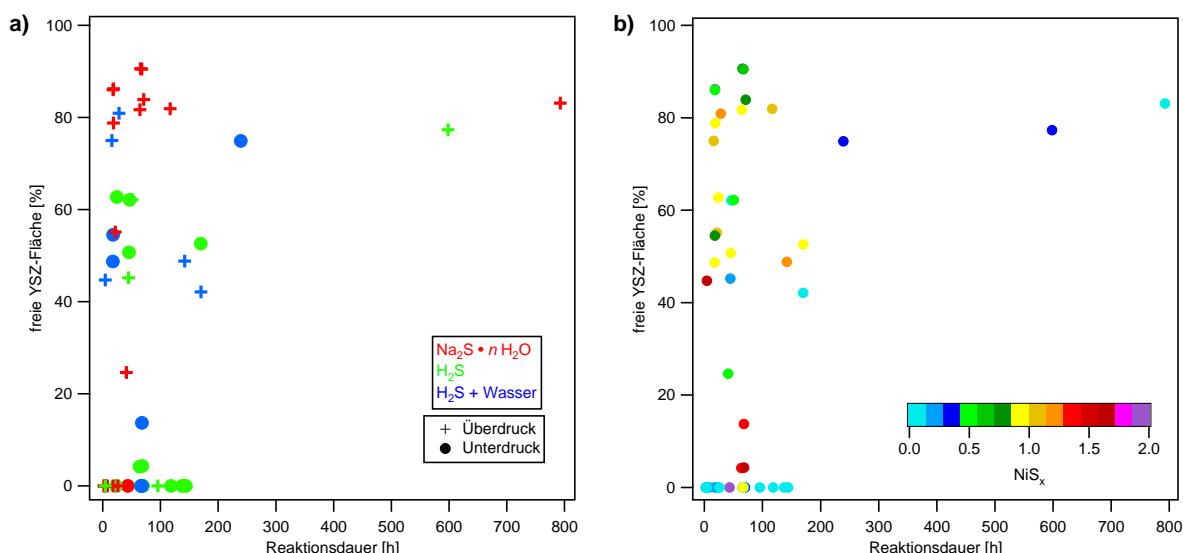
### 6.3.1.6 Übersicht

In Gegenwart von Sulfiden als Katalysator war ein Transport von Nickel ausgehend von den einkristallinen  $\text{Ni}(111)$ -Filmen möglich. Ein Grund dafür, dass ein Katalysator benötigt wurde, lag sehr wahrscheinlich in der hohen Qualität der einkristallinen Oberfläche. Diese war weitestgehend frei von Defekten, vor allem im Vergleich zu einem polykristallinen Ausgangsmaterial. Daher war der Angriff von Kohlenstoffmonoxid kinetisch gehemmt und die Reaktion konnte nicht ablaufen. Allerdings gibt es Studien zur Bildung des Carbonyls an Volumen-Einkristallen ohne die Anwesenheit eines Sulfid-Katalysators, wobei Reaktionsraten der  $\text{Ni}(111)$ -Fläche mit  $2,5 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{min}$  bei  $71^\circ\text{C}$ <sup>[268]</sup> und  $4,4 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2\text{min}$  bei  $130^\circ\text{C}$ <sup>[281]</sup> angegeben wurden. Angewendet auf die hier verwendeten Filme<sup>¶¶</sup> ergibt sich damit eine erwartete Reaktionsdauer von ca. 15,5 Stunden bei  $71^\circ\text{C}$ . Demnach wäre eine Reaktion der Filme auch ohne Katalysator zu erwarten. Ein möglicher Grund für die Unterschiede ist, dass bereits Spuren von Luft die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verringern oder die Reaktion komplett unterdrücken.<sup>[271]</sup> Die Reinigung des Nickels wurde in früheren Arbeiten dazu oft durch eine Reduktion mit Wasserstoff bei  $600^\circ\text{C}$  unmittelbar vor der Behandlung mit CO durchgeführt, um Oberflächenoxide bzw. -hydroxide zu beseitigen.<sup>[268]</sup> In dieser Arbeit erfolgte die Reinigung der  $\text{Ni}(111)$ -Filme durch *Sputtern* in einer UHV-Kammer. Dadurch konnte ein anschließender kurzer Luftkontakt während des Transfers von der UHV-Kammer in die Ampulle nicht vollständig verhindert werden.

<sup>¶¶</sup> Ein  $\text{Ni}(111)$ -Film mit der Abmessung  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 150 \text{ nm}$  entspricht  $2,32 \times 10^{-6} \text{ mol}$ .

Dieser könnte ausreichen, eine inhibierende Sauerstoffschicht auf den Filmen zu erzeugen. Für die Zugabe der Sulfide wurde berichtet, dass diese die hemmende Wirkung von Spuren von Luft aufheben.<sup>[271]</sup>

Die Abtragung des Ni(111)-Films verlief in keinem Fall vollständig, wie die Übersicht über die durchgeführten Ansätze\*\*\* in Abb. 6.14a) zeigt. Dort ist der Reaktionsfortschritt, gekennzeichnet durch den mit XPS bestimmten Anteil an freier YSZ-Fläche, gegen die Reaktionsdauer aufgetragen. Zudem ist über die Farbe der Datenpunkte die Art des eingesetzten Katalysators angegeben. Rote Punkte stehen für festes Natriumsulfid, grüne Punkte für Schwefelwasserstoff und blaue Punkte für Schwefelwasserstoff zusammen mit der Zugabe einiger Tropfen Wasser. Des Weiteren ist noch angegeben, ob die Ampulle mit Unterdruck (Kreise) oder Überdruck (Kreuze) gefüllt wurde.



**Abbildung 6.14:** Übersicht über die Ergebnisse des Mond-Verfahrens. a) Reaktionsfortschritt, gemessen anhand der im XPS bestimmten freien YSZ-Fläche, in Abhängigkeit der Reaktionsdauer. Kreuze stehen dabei für Ansätze, die im Überdruck stattgefunden haben und Kreise für Ansätze im Unterdruck. Die Farbe gibt zudem an, welcher Katalysator eingesetzt wurde: rot: festes Natriumsulfid am Ampullenende; grün:  $\text{H}_2\text{S}$ ; blau:  $\text{H}_2\text{S}$  und einige Tropfen Wasser. b) Durch XPS bestimmte Zusammensetzung der Nickelsulfid-Rückstände der einzelnen Ansätze.

Der Reaktionsfortschritt reichte dabei von einer vollständig ausgebliebenen Reaktion bis zu einer freien YSZ-Fläche von ca. 91%. Bei der Verwendung von Natriumsulfid als Katalysator trat eine hohe Reproduzierbarkeit auf (vgl. Kapitel 6.3.1.5). Für fast alle Ansätze wurde eine weit fortgeschrittene Abtragung des Nickels mit freien YSZ-Flächen im Bereich von ca. 80 - 90% erhalten. Ab einer Reaktionsdauer von etwa 18 Stunden war das

\*\*\* Die Ansätze mit graphenbedeckten Filmen und die Ansätze, bei denen festes Natriumsulfid auf den Film gelangt war, wurden hier nicht berücksichtigt.

Ende der Reaktion erreicht, und es ließ sich kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachten. Die wenigen Ausnahmen lassen sich durch eine deutliche Abweichung von den optimalen Reaktionsbedingungen erklären.

Wurde H<sub>2</sub>S als Katalysator eingesetzt, war eine deutlich größere Streuung der Ergebnisse zu beobachten. Bei vielen Ansätzen war die Reaktion nach dem Erreichen einer freien YSZ-Fläche im Bereich von 40% bis 65% beendet. Allerdings ließen sich auch Werte von ca. 80% erreichen. Die Zugabe von Wasser und das Arbeiten im Überdruck verbesserte die Reproduzierbarkeit des Mond-Prozesses mit H<sub>2</sub>S deutlich.

Nach Reaktionsende blieben Rückstände von Nickel in Form von kleinen Partikeln aus einem Volumen-Nickelsulfid auf den Filmen zurück. Anhand der farblichen Kodierung der Datenpunkte in Abb. 6.14b) ist ersichtlich, dass häufig ein Nickel:Schwefel-Verhältnis von ungefähr 1:1 vorlag. Die Tatsache, dass am Ende der Reaktion immer ein Volumen-Nickelsulfid gefunden wurde, bedeutet, dass dieses für die Reaktion zum Nickeltetracarbonyl nicht aktiv war und somit zu einem Abbruch der Reaktion führte. Sehr hohe Partialdrücke an H<sub>2</sub>S führten durch die schnelle Bildung eines Volumen-Nickelsulfids zu einem frühzeitigen Abbruch der Reaktion. Dadurch fand keine merkliche Abtragung des Nickels statt, und es kam zur beobachteten goldenen Färbung der Filme (vgl. Kapitel 6.3.1.4).

Die Bildung der Nickelsulfid-Rückstände kann wie folgt verstanden werden: Zu Beginn bildet sich eine aktive Oberflächenphase aus Schwefel. Die Reaktion verläuft dabei homogen über den kompletten Film und es lässt sich keine Reaktionsfront nachweisen. Dies wurde an Volumen-Ni(111)-Einkristallen gezeigt.<sup>[268]</sup> Weiterhin bleibt dabei die Menge an Schwefel auf der Oberfläche konstant.<sup>[272]</sup> Ist der Ni(111)-Film fast vollständig abgetragen, bilden sich kleine Inseln aus Nickel, die weiter schrumpfen. Dabei nimmt die Oberfläche des Nickels ab, was relativ gesehen zu einer Zunahme der Schwefelmenge führt. Diese resultiert in der Bildung eines Volumen-Nickelsulfids, das nicht mehr aktiv ist und in Form von dreidimensionalen Partikeln zurückbleibt. Der genaue Zeitpunkt des Abbruchs der Reaktion wird dabei durch die Menge an Sulfid im System bestimmt. Je höher der Partialdruck an H<sub>2</sub>S von Beginn an ist, desto früher findet der Abbruch der Reaktion statt. Dies äußerte sich deutlich bei der Verwendung sehr hoher Partialdrücke an H<sub>2</sub>S (6.3.1.4). Da die Dosierung kleiner Mengen an H<sub>2</sub>S über ein CO/H<sub>2</sub>S-Gemisch schwierig war, zeigte sich dort eine große Schwankung im Reaktionsfortschritt. Über die Zugabe von festem Na<sub>2</sub>S konnten dagegen reproduzierbar kleinere Mengen an H<sub>2</sub>S in den Reaktionsraum eingebracht werden. Dies äußerte sich in einer geringeren Streuung der Endpunkte der Abtragung und in einem leicht größeren Reaktionsfortschritt.

Der Abbruch der Reaktion durch die Bildung eines Volumen-Nickelsulfids steht im Widerspruch zu dem in der Literatur angegebenen Reaktionsmechanismus, bei dem ein Volumen-( $\gamma$ -NiS) die katalytisch aktive Phase ist (vgl. Gl. 6.3).<sup>[277]</sup> Die hierbei genannte  $\gamma$ -Phase bezeichnet ein Nickelsulfid mit einem Anteil von 45 - 46 At.-% Schwefel.<sup>[288]</sup>

Bei den Ansätzen, die nicht reagiert hatten, war kein Schwefel auf der Oberfläche nachweisbar [Abb. 6.14b)]. Dies bedeutet, dass ohne die Anwesenheit von Sulfiden ebenfalls keine Reaktion stattfinden kann. Daher ist vermutlich eine Oberflächenphase des Sulfids für die katalytische Wirkung verantwortlich. So ist beispielsweise bekannt, dass auf der Ni(111)-Fläche adsorbiertes Schwefel zu einer Reihe von Rekonstruktionen führt.<sup>[289]</sup> Aus diesen könnte das Nickel leichter herausgelöst werden. Weiterhin verhindert der adsorbierte Schwefel die Dissoziation von CO, die zu einer Blockierung der Oberfläche mit Kohlenstoff führt.<sup>[272]</sup> Eine weitere Möglichkeit für das Wirken von Sulfiden liegt darin, dass sie die inhibierende Wirkung von Sauerstoff aufheben.<sup>[271]</sup>

In der Reaktionsgasphase ließen sich mit H<sub>2</sub>S und COS zwei schwefelhaltige Komponenten nachweisen. Da eine erfolgreiche Abtragung von Nickel mit einem hohen Verhältnis von H<sub>2</sub>S gegenüber COS korrelierte, war wahrscheinlich das H<sub>2</sub>S die katalytisch aktive Spezies.

Zusammenfassend zeigte sich, dass die Entfernung der einkristallinen Nickel-Filme über eine reine Gasphasenreaktion möglich ist. Dabei wurde die Machbarkeit dieser Route demonstriert sowie anfängliche Schwierigkeiten überwunden, wie beispielsweise die fehlende Reproduzierbarkeit. Es konnte mit einer freien YSZ-Fläche von ca. 90% fast das komplette Nickel entfernt werden, wobei die Rückstände in Form kleiner Partikel und zudem nicht mehr in metallischer Form vorlagen. Durch weitere Optimierungen, wie beispielsweise eine Verminderung des H<sub>2</sub>S-Gehalts mit abnehmender Nickel-Bedeckung, könnte eine vollständige Abtragung erreicht werden. Zudem konnten durch die gezeigten Untersuchungen mechanistische Einblicke in das wenig untersuchte Mond-Verfahren gewonnen werden.

### 6.3.2 Gasphasenreaktion an graphenbedeckten Ni(111)-Filmen

In den vorherigen Kapiteln wurde gezeigt, dass die Entfernung des einkristallinen Nickel-Films über eine reine Gasphasenreaktion möglich war. In diesem Kapitel werden die Experimente vorgestellt, mit denen diese Reaktion auf ihre Eignung, Graphen von den Ni(111)-Filmen abzulösen, getestet wurde. Entscheidend ist dabei, dass sich das Nickel auch unterhalb des Graphens entfernen lässt und dass das Graphen bei diesem Prozess nicht beschädigt wird.

#### 6.3.2.1 Untersuchung des erhaltenen Graphen-Films

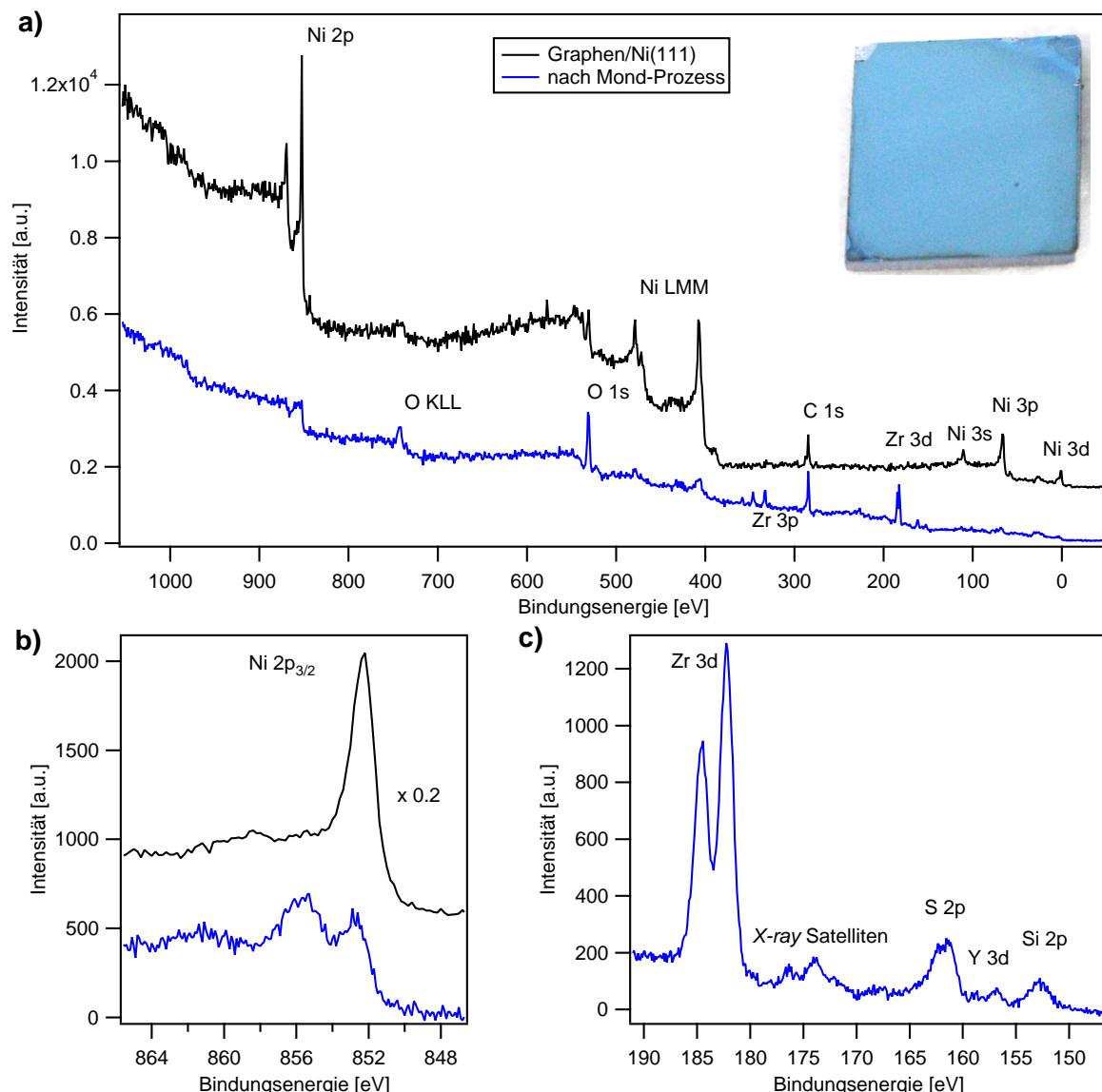
Es zeigte sich, dass auch bei den graphenbedeckten Filmen ein Sulfid als Katalysator benötigt wurde. Die Reaktion erfolgte dabei auf der gleichen Zeitskala wie bei den durch *Sputtern* gereinigten Filmen. Die Reaktion lief auch hier homogen ab, wie die Fotografie in Abb. 6.15a) zeigt. Nach dem Abtragen des Nickels lag auch hier eine gleichmäßige Blaufärbung des Films vor.

Die XP-Spektren einer graphenbedeckten Probe vor und nach dem Mond-Prozess sind in Abb. 6.15 gezeigt. Vor dem Mond-Verfahren [Abb. 6.15a) schwarz] waren nur die erwarteten Signale von Nickel und Kohlenstoff sowie, durch den unvermeidbaren Luftkontakt, Sauerstoff zu sehen. Da durch den Luftkontakt auch Kohlenstoff auf den Film gelangte, war eine detaillierte Analyse des C 1s-Signals nicht sinnvoll. Das Detailspektrum des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals ist in Abb. 6.15b) (oben) dargestellt. Die Signalform zusammen mit einer intensiven und schmalen Komponente bei 852,2 eV zeigte das Vorliegen von elementarem Nickel an.<sup>[282]</sup> Durch den Luftkontakt fand keine Oxidation des Nickels statt, wie es aufgrund der passivierenden Wirkung einer Graphenschicht zu erwarten war.<sup>[253]</sup> Der nachgewiesene Sauerstoff stammte vermutlich von Adsorbaten durch den Luftkontakt.

Nach dem Mond-Prozess [Abb. 6.15a) blau] waren die Nickel-Signale bis auf einen Rest verschwunden. Die Signale von Zirkonium und Sauerstoff der YSZ-Schicht waren deutlich zu sehen. Wie das Detailspektrum in Abb. 6.15c) zeigt, ließen sich noch sulfidischer Schwefel, Yttrium und Silizium<sup>†††</sup> nachweisen. Trotz des zu erwartenden passivierenden Effekts der Graphenschicht wurde die Nickelunterlage durch den Gasphasentransport zu einem großen Teil entfernt. Allerdings konnte das Nickel, wie schon bei den graphenfreien Nickel-Filmen, nicht vollständig entfernt werden. Die Form des verbliebenen Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals war identisch mit der eines graphenfreien Ansatzes (vgl. Abb. 6.6), und das Signal bei ca. 852,5 eV bestätigte die Bildung eines Nickelsulfids. Die Komponente bei 855,4 eV zusammen mit dem *shake-up* bei ca. 861 eV zeigte die zusätzliche Anwesenheit von NiO/Ni(OH)<sub>2</sub> an.<sup>[282]</sup> Eine Quantifizierung der XPS-Daten ergab ein Volumen-Nickelsulfid mit einer Zusammensetzung von NiS<sub>1,14</sub>. Auch dies deckt sich mit den vorangegangenen Messungen an unbedeckten

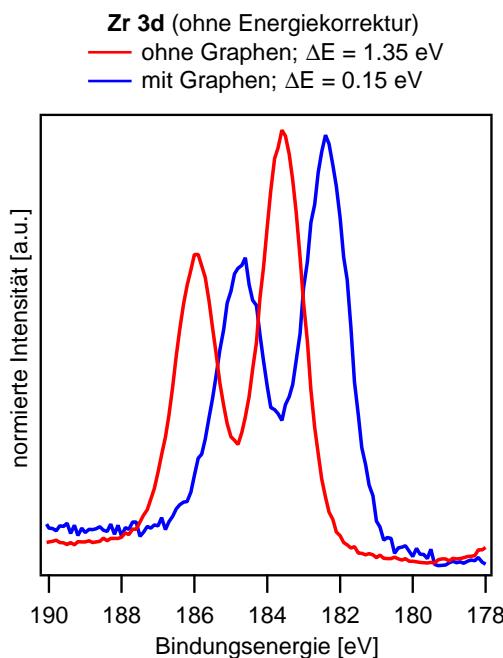
---

<sup>†††</sup> Das Silizium stammte von mechanischen Defekten am Rand der Filme, die durch das Schneiden der Wafer entstanden waren. Die Signale von Silizium traten nur vereinzelt auf und waren unabhängig von der Vorbehandlung der Filme.



**Abbildung 6.15:** a) XP-Spektren einer graphenbedeckten Probe vor (schwarz) und nach (blau) dem Mond-Verfahren. Zusätzlich ist eine Fotografie dieser Probe nach dem Mond-Verfahren dargestellt. b) Vergrößerung des Bereichs der Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signale vor (schwarz) und nach (blau) dem Mond-Verfahren. c) Detailspektrum des Bereichs der Zr 3d-, S 2p-, Y 3d- und Si 2p-Signale nach dem Mond-Prozess. Die Probe wurde nach 89 h Reaktionszeit unter Verwendung von 19 mg Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O erhalten. Alle Spektren wurden mit Mg K $\alpha$ -Strahlung aufgenommen.<sup>[184]</sup>

Nickel-Filmen. Der Anteil von 66% freier YSZ-Fläche bestätigt, dass ein Großteil des Nickels entfernt wurde. Ein deutlicher Unterschied war jedoch in der Aufladung der Proben während der XPS-Messung zu beobachten, die sich aus den Verschiebungen der Zr 3d-Signale ergab (Abb. 6.16).



**Abbildung 6.16:** XP-Spektren des Zr 3d-Signals nach dem Mond-Prozess, aufgenommen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung und ohne Korrektur der Aufladung.<sup>[184]</sup> Das rote Spektrum stammte von einer graphenfreien Probe, während das blaue Spektrum an einer mit Graphen bedeckten Probe aufgenommen wurde. Zudem ist die Abweichung  $\Delta E$  des Zr 3d<sub>5/2</sub>-Signals von dem Literaturwert (182,2 eV<sup>[157]</sup>) angegeben, was der Aufladung der Proben entspricht.

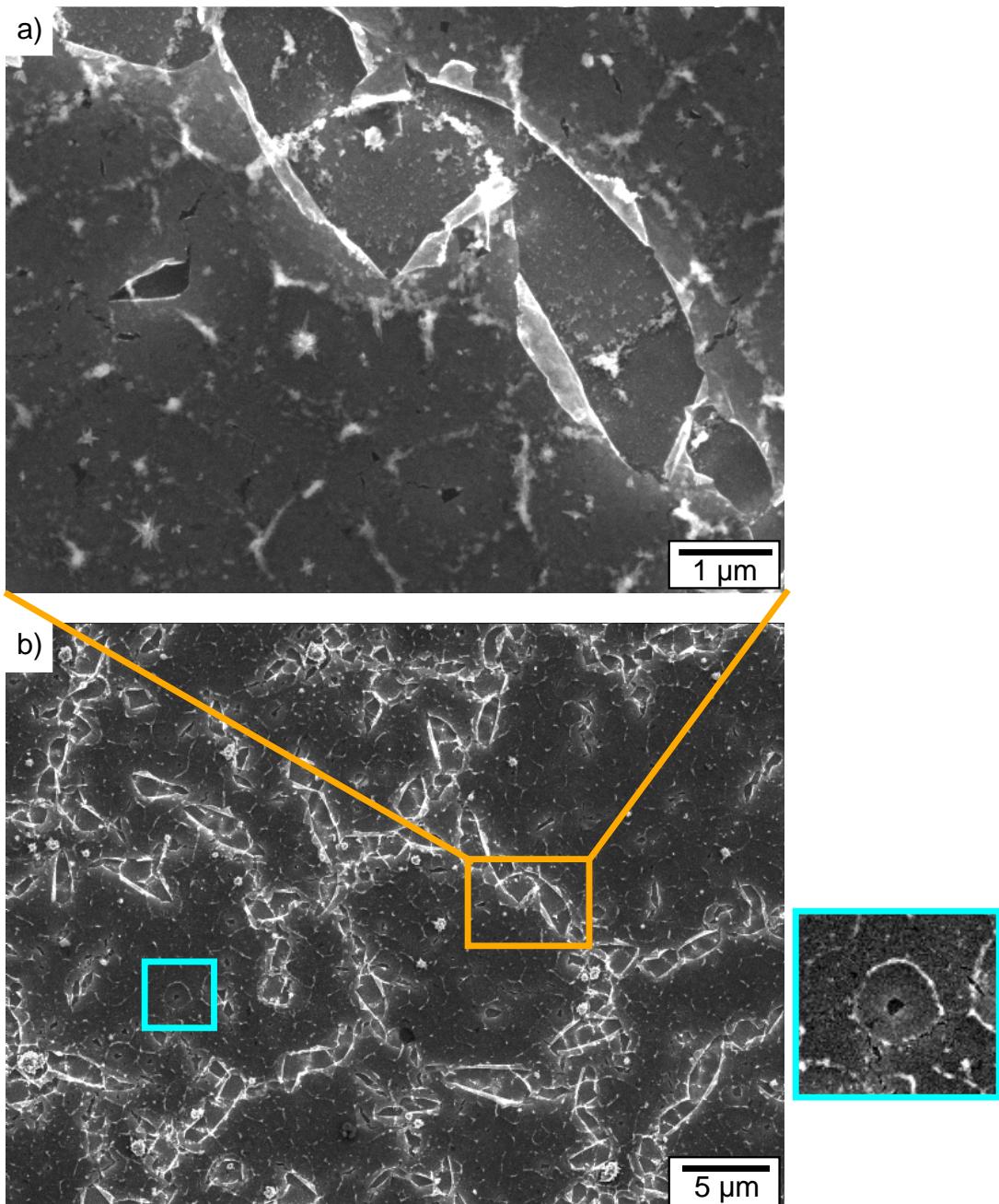
Der graphenfreie Film (Abb. 6.16, rot) lud sich nach der Entfernung der leitenden Nickelschicht um 1,35 eV auf, da die Oberfläche nun aus der isolierenden YSZ-Schicht bestand. Bei dem mit Graphen bedeckten Film (blaues Spektrum) betrug die Verschiebung der Signale nur 0,15 eV. In diesem Fall kann nicht mehr von einer Aufladung gesprochen werden, da dieser Wert im Bereich des typischen Messfehlers der Bindungsenergien liegt. Dies kann durch den zurückgebliebenen, leitfähigen Graphen-Film auf der Oberfläche erklärt werden, was bedeutet, dass das Graphen während des Mond-Prozesses keinen größeren Schaden nahm und als kohärenter Film auf der YSZ-Schicht zurückblieb.

Der Reaktionsfortschritt und die Beschaffenheit des Graphens nach der Abtragung des Nickels wurden durch elektronenmikroskopische Messungen untersucht. Die SEM-Bilder einer graphenbedeckten Probe nach dem Mond-Prozess sind in Abb. 6.17 gezeigt. Der Großteil der Fläche war dabei von einem Graphenfilm überspannt [Abb. 6.17a)]. Allerdings waren auch Löcher im Graphen vorhanden, an deren Rändern eine Faltung bzw. ein Aufrollen des Graphens sichtbar war. Auf größerer Skala [Abb. 6.17b)] war ersichtlich, dass

die größeren Löcher mit den aufgefalteten Rändern verbundene Strukturen bildeten. Diese schlossen Flächen mit Durchmessern von ungefähr 2 bis 10  $\mu\text{m}$  ein. Weiterhin waren im Graphenfilm noch kleinere Löcher vorhanden, an deren Rändern es zu keiner Faltung bzw. Aufrollung des Graphens gekommen war. Die in den Bildern sichtbaren hellen Partikel lassen sich als Rückstände des gebildeten Nickelsulfids interpretieren. Die Partikel wurden innerhalb der Löcher des Graphenfilms scharf abgebildet, während sie im Bereich des Graphenfilms verwaschen erschienen. Dies bedeutet, dass sich die Partikel zwischen dem Graphen und der YSZ-Schicht befanden, wie es für die Rückstände des Nickel-Films auch zu erwarten war. Es war häufig zu beobachten, dass die Rückstände an Nickelsulfid kreisförmig um die kleinen Löcher im Graphen zurückblieben, wie die Vergrößerung eines solchen deutlich Bereiches zeigt (türkis).

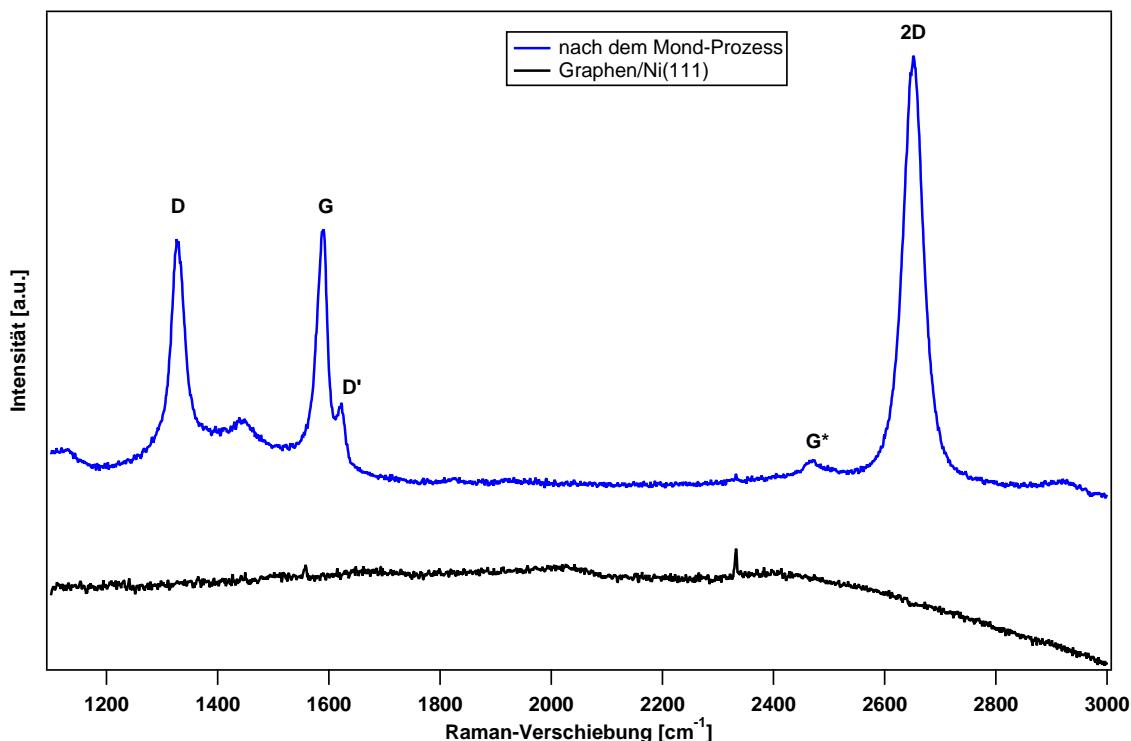
Ein Vergleich dieser SEM-Messungen mit den PEEM-Messungen des gewachsenen Graphens (siehe Kapitel 5.3.3.4) zeigt, dass die kleinen Löcher bereits vor der Gasphasenreaktion im Graphen vorhanden waren. Es handelte sich also wahrscheinlich um Rückstände des Ausheilmechanismus. Die größeren Löcher waren dagegen in den PEEM-Daten nicht sichtbar. Folglich mussten diese während des Mond-Prozesses entstanden sein. Daraus lässt sich folgender Reaktionsverlauf ableiten:

Über die bereits vorhandenen Löcher erfolgte sowohl der Angriff von CO an das Nickel als auch der Abtransport von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Die Reaktion breitete sich von diesen Löchern ausgehend kreisförmig aus. Trafen zwei dieser Reaktionsfronten aufeinander, wurde die Reaktion durch die Bildung von Nickelsulfid-Partikeln beendet. Dies führte zur kreisförmigen Anordnung dieser Partikel um die Löcher, wie es in den SEM-Bildern zu sehen war. Die großen Löcher entstanden durch ein Aufplatzen des Graphens in Folge von mechanischem Stress, der zu den aufgefalteten Bereichen an den Rändern der Löcher führte. Eine mögliche Erklärung für den mechanischen Stress ist die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  unterhalb des Graphens. Es ist bekannt, dass CO ab einem Druck von ca. 0,1 mbar zwischen Graphen und Nickel interkalieren kann.<sup>[290]</sup> Daher kann CO das Nickel auch dann erreichen, wenn nicht unmittelbar in der Nähe ein Loch im Graphen vorhanden ist. Möglich wäre daher, dass sich  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  auch an weit von Löchern entfernten Stellen bildete und aufgrund seiner Größe nicht mehr entweichen konnte. Das Nickeltetracarbonyl wäre zwischen dem Graphen und dem Nickel gefangen. Möglicherweise stieg dabei die Reaktionsgeschwindigkeit an, da für die Bildung von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  ein autokatalytischer Mechanismus postuliert wurde.<sup>[275]</sup> Das eingesperrte Nickeltetracarbonyl könnte zu einem Überdruck unter dem Graphen führen und damit zu einem Aufplatzen.



**Abbildung 6.17:** SEM-Bilder einer graphenbedeckten Probe nach dem Mond-Verfahren in zwei verschiedenen Vergrößerungsstufen.<sup>[184]</sup> Der türkis markierte Bereich ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Die SEM-Messungen wurden mit einer Elektronenenergie von 5 keV durchgeführt. Für die Reaktion wurden als Katalysator 19 mg festes Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 22 Stunden.

Die Qualität von Graphen wurde mittels Raman-Spektroskopie überprüft. Solange das Graphen jedoch noch auf dem Ni(111)-Film lag, wurden keine Signale gemessen, wie das schwarze Spektrum in Abb. 6.18 zeigt. Dies lässt sich durch die starke Wechselwirkung zwischen Graphen und Nickel erklären (vgl. Kapitel 3.8). Die Qualität des Graphens konnte daher mittels Raman-Spektroskopie vor dem Ablösen vom Metall nicht bestimmt werden. Die Abwesenheit der Raman-Signale bestätigt allerdings noch einmal das Vorliegen einer Monolage Graphen. Bereits bei einer Bilage wäre die zweite Graphenlage vom Nickel entkoppelt und würde das charakteristische Raman-Spektrum von Graphen zeigen.<sup>[173]</sup>



**Abbildung 6.18:** Raman-Spektren einer graphenbedeckten Probe vor (schwarz) und nach (blau) dem Mond-Verfahren.<sup>[184]</sup> Dieses wurde unter der Verwendung von 30 mg Na<sub>2</sub>S × n H<sub>2</sub>O und einer Reaktionszeit von 116 Stunden durchgeführt. Die beiden Signale bei 1558 cm<sup>-1</sup> und 2332 cm<sup>-1</sup> können den Luftbestandteilen Sauerstoff und Stickstoff zugeordnet werden.<sup>[291]</sup>

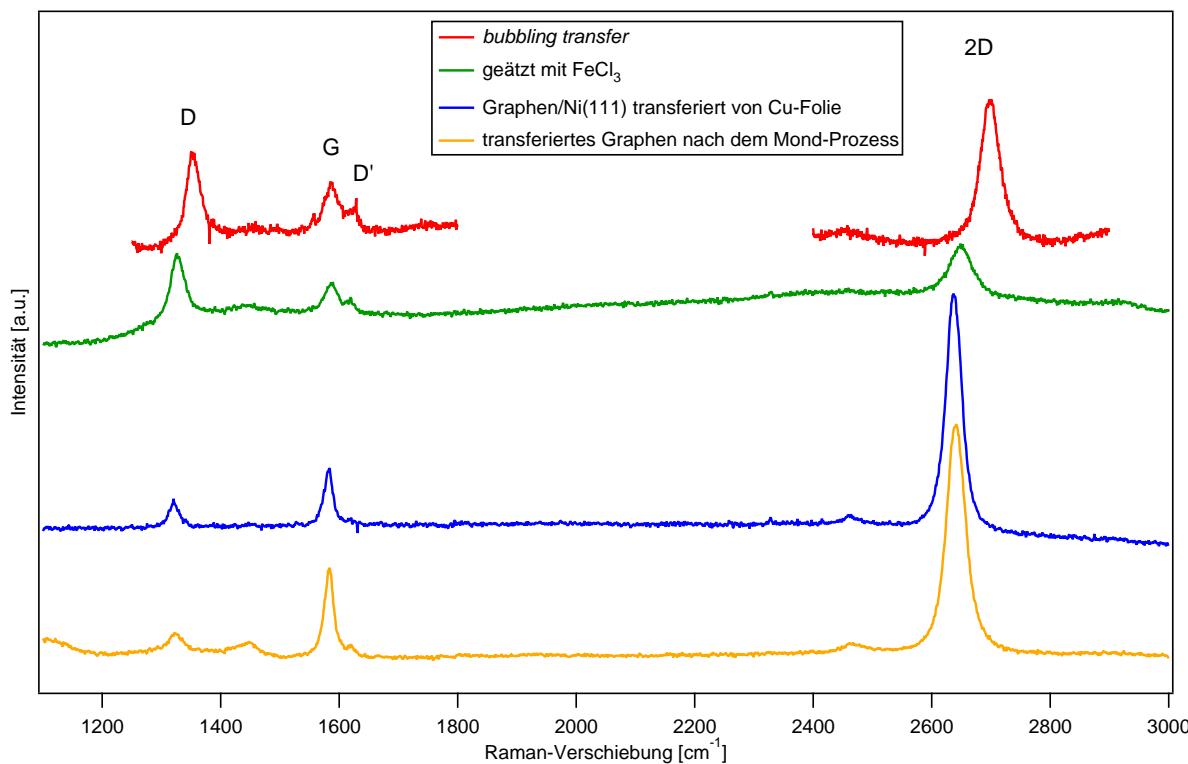
Nach dem Mond-Prozess wurde das charakteristische Spektrum einer Monolage Graphen erhalten (Abb. 6.18, blaue Kurve). Die sichtbaren Signale ließen sich den D- (1328 cm<sup>-1</sup>), G- (1588 cm<sup>-1</sup>), D'- (1623 cm<sup>-1</sup>) und 2D-Banden (2651 cm<sup>-1</sup>) von Graphen zuordnen (vgl. Kapitel 3.8 und Ref.<sup>[169]</sup>). Das zusätzliche Signal bei ca. 1445 cm<sup>-1</sup> stammte von der YSZ/Si(111)-Unterlage und war auch bei reinen YSZ-Filmen sichtbar (vgl. Abb. 6.4). Die Sichtbarkeit der Raman-Signale von Graphen ist ein direkter Beweis, dass das Graphen von der Ni(111)-Unterlage abgelöst wurde. Das Flächenverhältnis des G- zum 2D-Signal betrug 0,29, und das 2D-Signal konnte durch eine einzige Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von 41 cm<sup>-1</sup> beschrieben werden. Beides zeigt, dass eine Monolage

Graphen vorlag,<sup>[169]</sup> was konsistent mit der UHV-Analytik des Graphens ist (Kapitel 5.3). Die Verbreiterung der 2D-Bande gegenüber dem Literaturwert von  $24\text{ cm}^{-1}$ <sup>[169]</sup> kann durch das Vorhandensein von Defekten im Graphen erklärt werden. Diese führten ebenfalls zu einer relativ ausgeprägten D-Bande. Der in dieser Arbeit verwendete HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{\text{Laser}} = 633\text{ nm}$  ist dabei sehr sensitiv auf Defekte,<sup>[178]</sup> was bei einem Vergleich mit Literaturspektren beachtet werden muss.

Eine Quantifizierung der Raman-Daten ergab unter der Annahme, dass die Defekte durch Grenzen zwischen ansonsten defektfreien Domänen zustande kamen (Gleichung 3.16), einen mittleren Domänendurchmesser von  $L_a$  von  $16 \pm 7\text{ nm}$ . Eine weitere Möglichkeit der Quantifizierung der Defekte war die Annahme, dass die Graphen-Lage einen einheitlichen, domänengrenzenfreien Einkristall bildete, der aber Punktdefekte aufwies. Damit ergab sich nach den Gleichungen 3.17 und 3.18 ein mittlerer Abstand zwischen zwei Punktdefekten  $L_D$  von  $12 \pm 5\text{ nm}$  bzw. eine Dichte an Punktdefekten  $n_D$  von  $0,003 \pm 0,001\text{ nm}^{-2}$ . Diese Abstände sind deutlich kleiner als die Abstände zwischen den aufgeplatzten Strukturen und den Löchern in den SEM-Bildern (Abb. 6.17), was bedeutet, dass die aus den Ramandaten bestimmte Defektdichte höher ist. Die in den SEM-Daten sichtbaren Defekte können daher nicht allein für die gemessene D-Bande im Graphen verantwortlich sein.

Als Gründe für die Defekte gibt es mehrere Möglichkeiten. Das Graphen könnte nicht perfekt gewachsen sein und Punktdefekte enthalten haben, wie die STM-Bilder in den Abb. 5.18 und 5.20 tatsächlich zeigen. Auch die Gasphasenreaktion im Mond-Prozess könnte zur Beschädigung des Graphens geführt haben, wobei vor allem der Einfluss des korrosiven  $\text{H}_2\text{S}$  beachtet werden muss. Um zu klären, welches die Ursache für die Defekte war, wurden Experimente durchgeführt, bei denen zum Vergleich das Graphen mit etablierten Verfahren von den Ni(111)-Filmen abgelöst wurde.

Dazu wurde einerseits das Graphen durch einen *bubbling transfer* von einem Ni(111)-Film abgelöst und andererseits der Nickel-Film unterhalb des Graphens nasschemisch durch eine 1 M  $\text{FeCl}_3$ -Lösung aufgelöst. Der *bubbling transfer* wurde von Michael Weinl durchgeführt und erfolgte nach der Vorschrift, die im Anhang A.4 für die Ir(111)-Filme beschrieben wurde. Das Ätzen mit einer  $\text{FeCl}_3$ -Lösung wurde selbst durchgeführt und erfolgte analog dem nasschemischen Ätzen der graphenbedeckten Ru(0001)-Filme (Kapitel 6.1), wobei das Graphen auf dem YSZ-Film zurückblieb. Die Raman-Spektren nach diesen beiden Ablöseverfahren sind in Abb. 6.19 durch eine rote (*bubbling transfer*) und eine grüne ( $\text{FeCl}_3$ ) Linie gezeigt. Die Verschiebung der D- und der 2D-Bande nach dem *bubbling transfer* kann durch die Verwendung einer kürzeren Laser-Wellenlänge von 488 nm erklärt werden (vgl. Kapitel 3.8). Die Auswertung der Raman-Spektren nach den alternativen Ablöseverfahren lieferte mit einer Dichte an Punktdefekten von  $L_D = 10,8 \pm 0,2\text{ nm}$  für den *bubbling transfer* und von  $L_D = 10 \pm 1\text{ nm}$  für das Ätzen mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung sehr ähnliche Werte, wie sie nach dem Mond-Verfahren mit  $L_D = 12 \pm 5\text{ nm}$  erhalten wurden. Es kann daher geschlossen werden, dass das Mond-Verfahren und das beteiligte korrosive  $\text{H}_2\text{S}$  das Graphen nicht in stärkerem Maß beschädigt haben, als das die etablierten Ablöseverfahren getan haben.



**Abbildung 6.19:** Raman-Spektren, die nach dem Transfer mit alternativen Methoden erhalten wurden.<sup>[184]</sup> Rot: *bubbling transfer* ( $\lambda_{\text{Laser}} = 488 \text{ nm}$ ). Der Transfer und die Raman-Messung wurden von Michael Weinl durchgeführt. Grün: nasschemisch mit  $\text{FeCl}_3$  ( $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ). Weiterhin wurde CVD-Graphen auf einer Kupfer-Folie gewachsen, auf einen Nickel-Film transferiert (blau,  $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ) und anschließend das Nickel durch den Mond-Prozess entfernt (orange,  $\lambda_{\text{Laser}} = 633 \text{ nm}$ ). Dies wurde von Jürgen Kraus und Ann-Kathrin Henß durchgeführt.

Eine Schwierigkeit bei diesen Experimenten war, dass sich aus den genannten Gründen die Graphenqualität nicht mittels Raman-Spektroskopie vor einem der verschiedenen Ablöseverfahren bestimmen ließ, so dass sich nicht sagen ließ, inwieweit alle diese Ätzverfahren das Graphen schädigten. Für eine Gegenprobe wurde daher ein Experiment durchgeführt, bei dem sich die Raman-Spektroskopie bereits vor dem Ätzen einsetzen ließ und anschließend das Graphen den Bedingungen des Mond-Verfahrens ausgesetzt wurde. Dazu wurde Graphen mittels CVD auf einer Kupferfolie gewachsen und anschließend auf einen Ni(111)-Film übertragen.<sup>††‡</sup> Das Raman-Spektrum dieser Probe (Abb. 6.19 blau) zeigte das Vorliegen einer Graphenmonolage an. Der Grund dafür, dass hier im Gegensatz zu

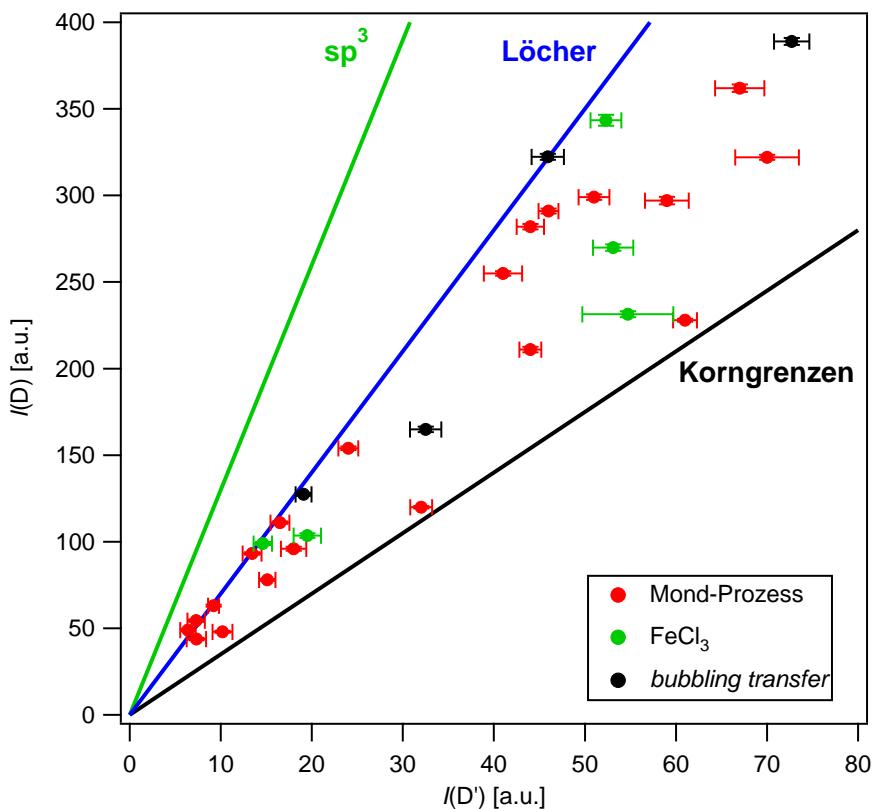
<sup>††‡</sup> Das Graphenwachstum wurde von Jürgen Kraus durchgeführt. Die Kupferfolie wurde in einem Fluss aus 1,5 sccm  $\text{H}_2$  bei einem Druck von 1 mbar für 30 min auf 1000 °C geheizt. Das Graphenwachstum erfolgte durch Zugabe von Methan für 30 min, wobei der Fluss sukzessive von 0,15 sccm auf 0,60 sccm erhöht wurde. Anschließend wurde die Folie bei einem Druck von 3 mbar und Flüssen von 2,5 sccm  $\text{CH}_4$  und 1 sccm  $\text{H}_2$  abgekühlt. Für den Transfer wurde ein PMMA-Film (4 Gew.% in Anisol) aufgetragen und das Kupfer durch 0,25 M  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  aufgelöst. Das PMMA-unterstützte Graphen wurde mit entionisiertem Wasser gewaschen, auf einen Ni(111)-Film übertragen und das PMMA mit Aceton entfernt.

den direkt auf den Ni(111)-Filmen gewachsenen Graphenfilmen ein Raman-Spektrum von Graphen sichtbar war, lag offenbar darin, dass die Graphenlage hier keinen direkten Kontakt mit der Metalloberfläche hatte. Das lässt sich damit erklären, dass der Transfer des Graphens auf den Nickel-Film an Luft erfolgte, so dass Adsorbate wie H<sub>2</sub>O oder die Bildung einer Ni(OH)<sub>2</sub>-Schicht einen direkten Kontakt verhinderten. Nach der Abtragung des Nickels durch den Mond-Prozess<sup>§§§</sup> unterhalb des transferierten Graphens zeigte sich keine signifikante Veränderung in der Menge an Defekten (Abb. 6.19 orange) bezüglich des Zustands vor dem Ätzen (Abb. 6.19 blau). Nach Gleichung 3.18 betrug der mittlere Abstand zwischen zwei Punktdefekten vor dem Mond-Prozess  $L_D = 28 \pm 2$  nm und danach  $L_D = 34 \pm 8$  nm. Dies bestätigt, dass eine Beschädigung des Graphens durch die eingesetzten Gase (u.a. H<sub>2</sub>S) ausgeschlossen werden kann.

Weitere Rückschlüsse über den Ursprung der Defekte konnten über eine Analyse der Art der Defekte gezogen werden. Dazu wurde die Höhe des D-Signals  $I(D)$  gegen die Höhe des D'-Signals  $I(D')$  aufgetragen (Abb. 6.20).<sup>[181]</sup> Verschiedene Arten von Defekten liefern dabei ein charakteristisches Verhältnis  $I(D)/I(D')$ . Für Korngrenzen wird ein Verhältnis von 3,5 erwartet (schwarze Linie), für Löcher 7 (blaue Linie) und für eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung von einzelnen Kohlenstoff-Atomen in der Graphenschicht, was eine chemische Modifizierung anzeigen würde, ein Wert von 13 (grüne Linie).<sup>[181]</sup> Die erhaltenen Datenpunkte (rote Punkte) lagen zwischen den Kennlinien für Löcher und Korngrenzen. In keinem Fall lag als Defekttyp eine sp<sup>3</sup>-Hybridisierung vor. Eine chemische Beschädigung des Graphens durch Reaktion von Kohlenstoff-Atomen innerhalb der Schicht mit CO, H<sub>2</sub>S oder H<sub>2</sub>O während des Mond-Prozesses würde zu sp<sup>3</sup>-Defekten führen und kann somit ausgeschlossen werden. In der Abbildung sind auch die Datenpunkte aus den Experimenten mit den etablierten Ablöseverfahren eingetragen, die ja, wie oben gezeigt, nicht zu geringeren Defektdichten führten. Abb. 6.20 zeigt, dass offenbar auch die Art der Defekte bei diesen anderen Methoden gleich war.

Wie zuvor beschrieben, wurde das Auftreten von Korngrenzen in den STM-Messungen nicht beobachtet. Auch über Stufenkanten wurde ein zusammenhängendes Wachstum des Graphens gemessen. Allerdings ließen sich in den STM-Bildern Punktdefekte nachweisen (vgl. Abb. 5.18 und 5.20). Die Dichte an Punktdefekten in den STM-Bildern war mit  $n_D = 0,10 \pm 0,04$  nm<sup>-2</sup> jedoch deutlich größer als der mittels Raman-Spektroskopie bestimmte Wert von  $n_D = 0,003 \pm 0,001$  nm<sup>-2</sup>. Dies bedeutet, dass die mit STM sichtbaren Defekte zum Großteil keine Defekte im Graphen sein können. Entsprechend wurden in den STM-Messungen auch verschiedene Defekttypen abgebildet, wie beispielsweise das STM-Bild in Abb. 5.18b) zeigt. Wahrscheinlich lag ein Teil der Defekte im Metallsubstrat vor, die durch das Graphen schienen, wie es bereits im System Graphen/Cu(111) beobachtet wurde,<sup>[231]</sup> während ein weiterer Teil der im STM gemessenen Defekte im

<sup>§§§</sup> durchgeführt von Ann-Kathrin Henß



**Abbildung 6.20:** Plot zur Bestimmung der Defektart im Graphen aus den Raman-Spektren, nach der in Ref.<sup>[181]</sup> beschriebenen Methode.<sup>[184]</sup> Die Erwartungswerte für bestimmte Defekt-Typen sind mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet. Die gemessenen Datenpunkte nach dem Mond-Verfahren sind in rot, nach dem Ätzen mit  $\text{FeCl}_3$ -Lösung in grün und nach dem *bubbling transfer* in schwarz markiert. Der *bubbling transfer* und die entsprechenden Raman-Messungen wurden von Michael Weinl durchgeführt.

Graphen vorlag. Zusammen mit der Tatsache, dass die Defektkonzentration unabhängig vom Ablöseverfahren war, bedeuten diese Ergebnisse, dass die mittels Raman-Spektroskopie nachweisbaren Defekte bereits während des Wachstums im Graphen vorhanden waren und nicht durch das Mond-Verfahren entstanden.

In der Literatur zeigte sich in vielen Arbeiten, dass das selektive Wachstum einer Monolage Graphen sehr schwierig ist. Oft wurde ein Gemisch aus vielen Lagen erhalten.<sup>[1,261,264]</sup> In den Fällen, in denen nachgewiesenermaßen eine Monolage Graphen synthetisiert wurde, wurde vereinzelt (fast) defektfreies Graphen erhalten,<sup>[81,84,126,292]</sup> während häufig Werte von  $L_D$  im Bereich von 12 - 31 nm<sup>¶¶¶</sup> auftraten.<sup>[52,108,109,201,293]</sup> Die hier erhaltenen Werte von  $L_D = 12 \pm 5$  nm lagen damit im Bereich der Literaturwerte.

¶¶¶ Diese Werte wurden aus den gezeigten Raman-Spektren bestimmt.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass das Mond-Verfahren im Prinzip eine gangbare Route darstellt, um das Nickel aus dem System Graphen/Ni(111)/YSZ/Si(111) zu entfernen. Dabei traten mit CO und Ni(CO)<sub>4</sub> ausschließlich gasförmige Reaktanden auf. Nach der Entfernung des Nickels lag das Graphen auf der isolierenden YSZ-Unterlage und war damit vom Metall entkoppelt. Dies zeigte sich vor allem darin, dass Raman-Spektren von Graphen erhalten wurden, was nicht der Fall war, solange das Graphen in Kontakt mit dem Metall stand. Allerdings waren im Graphen noch Defekte vorhanden. Über Vergleichsexperimente, in denen das Graphen auf alternativen Routen abgelöst wurde, wurde gezeigt, dass der Mond-Prozess nicht zu den Defekten führte. Stattdessen waren die Defekte bereits nach dem Graphenwachstum vorhanden.

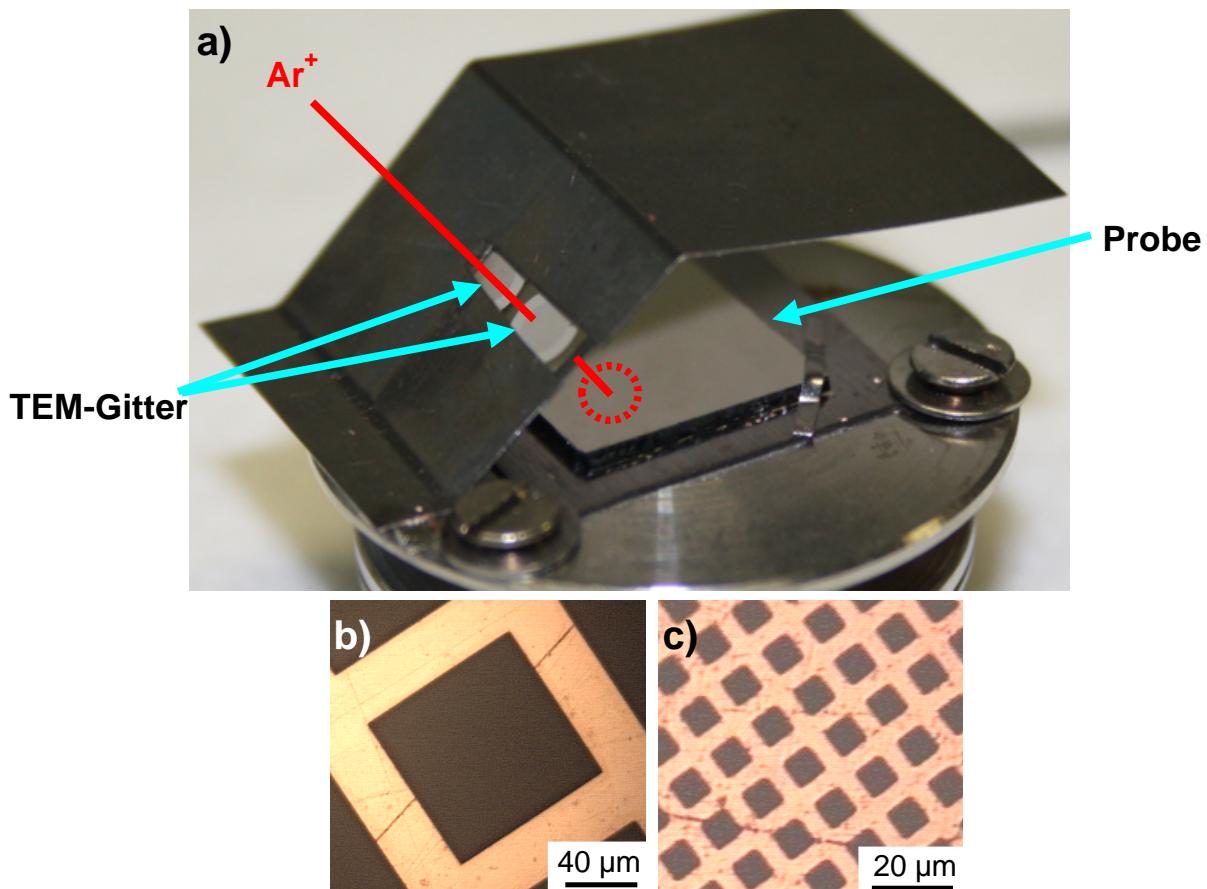
Das Mond-Verfahren ist damit eine ernstzunehmende, alternative Route, um CVD-Graphen von Nickel abzulösen. Das Verfahren ist wahrscheinlich bei jeder Art von Nickel-substraten anwendbar. Aufgrund der hier gewählten speziellen Filmarchitektur lag das Graphen anschließend direkt auf einer isolierenden Unterlage. Die Vorteile liegen neben einer einfachen Handhabung darin, dass keine Oberflächenspannungen durch eine wässrige Phase auftreten, die das Graphen schädigen könnten. Des Weiteren wird eine Kontamination des Graphens vermieden, da keine Polymerschicht zur Stabilisierung benötigt wird. Allerdings traten bisher mit Rückständen an Nickelsulfid und aufgeplatzten Bereichen im Graphen noch Probleme auf.

### 6.3.2.2 Strukturierung des Graphens vor dem Mond-Prozess

Eines der gezeigten Probleme war, dass es während des Mond-Prozesses zu einem Aufplatzen des Graphens kam. Der wahrscheinliche Grund dafür war mechanischer Stress, welcher möglicherweise durch Ni(CO)<sub>4</sub> verursacht wurde, welches zwischen Graphen und Nickel gefangen war. Eine Möglichkeit, diesen mechanischen Stress zu verhindern, liegt in einer Strukturierung des Graphens, so lange es noch auf dem Ni(111)-Film liegt. Dadurch entsteht eine größere Angriffsfläche für das CO und auch das gebildete Nickeltetracarbonyl kann über die Bereiche, an denen das Graphen entfernt wurde, entweichen.

Um die Strukturierung zu testen, wurde der in Abb. 6.21a) gezeigte Aufbau verwendet. Dieser diente dazu, das auf den Nickel-Filmen gewachsene Graphen durch lokalen Beschuss mit Ar<sup>+</sup>-Ionen auf einer  $\mu\text{m}$ -Skala zu strukturieren. Als Maske dienten dabei TEM-Gitter. Für die Strukturierungen wurden zwei verschiedene Größen an TEM-Gittern verwendet, die beide eine regelmäßige Anordnung von quadratischen Löchern aufwiesen. Das gröbere [Abb. 6.21b)] besaß Löcher mit einer Kantenlänge von 92  $\mu\text{m}$  und einer Steg-Breite von 33  $\mu\text{m}$ . Das feinere Gitter [Abb. 6.21c)] besaß eine Lochgröße von  $6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$  und eine Steg-Breite von 6  $\mu\text{m}$ . Die TEM-Gitter wurden an einem Tantal-Blech so befestigt, dass sie sich während des *Sputterns* oberhalb des graphenbedeckten Ni(111)-Films befanden. Dabei war ein Großteil des Films durch das Tantal-Blech verdeckt und konnte so als Referenz verwendet werden. Aufgrund der Dicke der TEM-Gitter von  $35 \pm 5 \mu\text{m}$  musste im Fall des

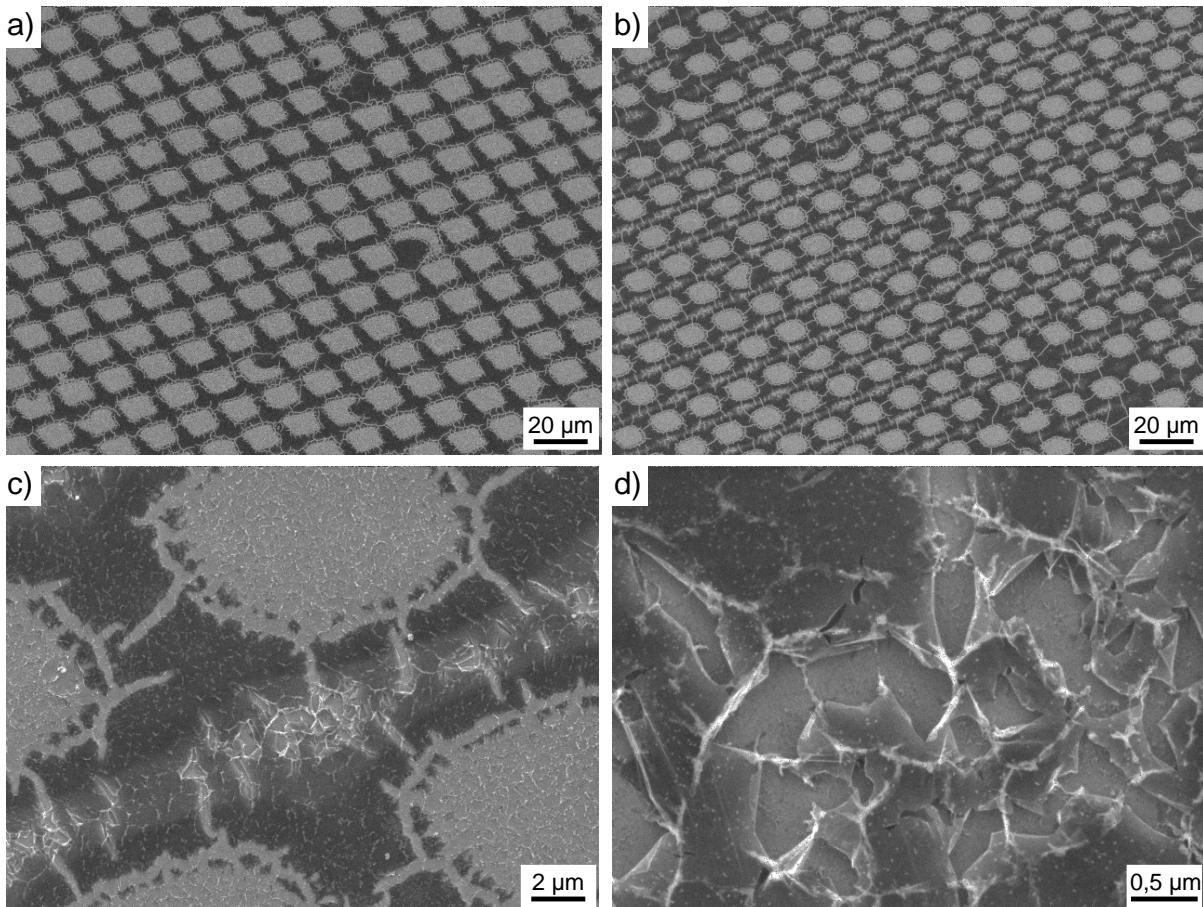
feineren Gitters ein senkrechter Einfall der Argon-Ionen sichergestellt werden, damit diese das Gitter passieren konnten. Deswegen wurden die TEM-Gitter entsprechend dem Aufbau der UHV-Kammer in einem  $45^\circ$ -Winkel zur Probe angebracht.



**Abbildung 6.21:** a) Fotografie des Probenaufbaus für die Strukturierung des Graphens durch  $\text{Ar}^+$ -*Sputtern* sowie lichtmikroskopische Aufnahmen des b) größeren und des c) feineren TEM-Gitters.

Nach der anschließenden Entfernung des Nickels durch das Mond-Verfahren war das strukturierte Graphen deutlich in den SEM-Bildern (Abb. 6.22) zu sehen. Die Bilder a) und b) stammen dabei von zwei unterschiedlichen Stellen eines Films, der durch Verwendung des feineren Gitters strukturiert wurde. Die dunkel abgebildeten Bereiche entsprechen dem noch vorhandenen Graphen. Die hell abgebildeten, quadratischen Strukturen sind die Bereiche, in denen das Graphen durch *Sputtern* entfernt wurde. Das Muster der TEM-Gitter wurde hierbei sehr gut abgebildet und nur an wenigen Stellen waren Abweichungen in Form fehlender Quadrate zu erkennen. Zusätzlich traten noch helle Linien auf, die vermutlich Löcher im Graphen darstellten. Da diese Linien um die quadratischen Strukturen auftraten, waren diese wahrscheinlich während des *Sputter*-Prozesses entstanden. An einer anderen Stelle der Probe [Abb. 6.22b)] traten zusätzliche Strukturen auf den verbliebenen

Graphenstegen auf, die heller als das Graphen abgebildet wurden und in Form von Linien von unten links nach oben rechts verliefen. Vergrößerungen dieser Bereiche sind in Abb. 6.22c) und d) gezeigt. Hierbei ist klar zu erkennen, dass es sich um die aufgeplatzten Stellen handelt, die schon im SEM-Bild einer nicht-strukturierten Probe (Abb. 6.17) beobachtet wurden.



**Abbildung 6.22:** SEM-Bilder einer strukturierten Probe nach dem Mond-Prozess. Die Bilder a) und b) stammen von zwei verschiedenen Stellen auf derselben Probe, während c) und d) Vergrößerungen von b) sind. Die Elektronenenergie für die Aufnahme betrug 5 keV.

Damit traten die aufgeplatzten Bereiche nur noch in einem Teil des Graphens auf, während ein großer Teil des strukturierten Graphens intakt blieb. Aus den SEM-Bildern wurde die Breite der erhaltenen Stege des Graphens bestimmt. Sie sind in Tabelle 6.6 gelistet. Diese variierten im Bereich von ca.  $5,2 \mu\text{m}$  bis  $6,9 \mu\text{m}$ , was gut zur Stegbreite des TEM-Gitters mit  $6 \mu\text{m}$  passt. Die kleinen Unterschiede entstanden vermutlich durch die Montage der TEM-Gitter im  $45^\circ$ -Winkel und durch die leichten Wellungen der TEM-Gitter bei deren Montage. Die aufgeplatzten Bereiche traten dabei nur bei der größten Stegbreite von  $6,9 \mu\text{m}$  auf. Dies bedeutet, dass die Strukturierung den mechanischen Stress reduzieren

und somit das Aufplatzen des Graphens verhindern konnte. Dafür musste die Größe der Strukturen des Graphens unter einem Grenzwert liegen, der hier ca.  $6,4 - 6,9 \mu\text{m}$  betrug. Diese Größenordnung deckt sich zudem mit dem in Abb. 6.17 sichtbaren Abstand zwischen den aufgeplatzten Stellen.

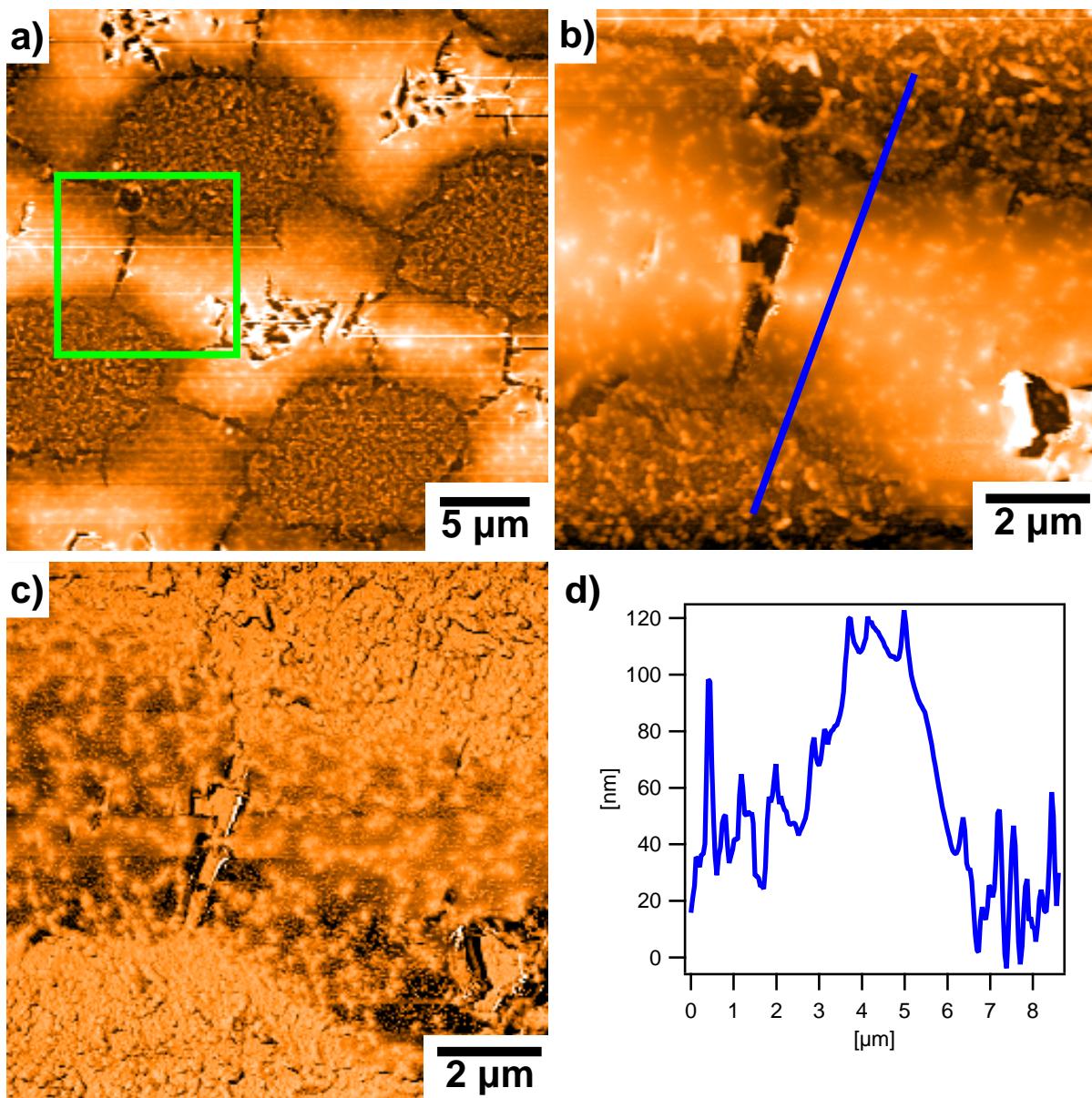
**Tabelle 6.6:** Übersicht über die aus Abb. 6.22 bestimmten Steg-Breiten im Graphen. Gemessen wurde jeweils in der Richtung oben links nach unten rechts ( $\searrow$ ) und senkrecht dazu ( $\swarrow$ ).

Bild	Richtung	Steg-Breite [ $\mu\text{m}$ ]
6.22a)	$\searrow$	$5,2 \pm 0,9$
	$\swarrow$	$5,8 \pm 0,5$
6.22b)	$\searrow$	$6,9 \pm 0,4$
	$\swarrow$	$6,4 \pm 0,7$

Neben SEM wurden die strukturierten Bereiche auch mittels AFM\*\*\*\* untersucht. Die Strukturierung durch das TEM-Gitter ist im AFM-Bild von Abb. 6.23a) ebenfalls deutlich zu erkennen. Auch die aufgeplatzten Bereiche sind in dem Bild sichtbar. Diese waren nur in den Bereichen zu finden, die am weitesten von den graphenfreien Stellen entfernt waren. Daher tauchten die aufgeplatzten Bereiche nur in der Mitte der Kreuze der Graphenstege auf. Dies deckt sich mit den Ergebnissen aus den SEM-Messungen, bei denen ebenfalls eine Entfernungsabhängigkeit für die aufgeplatzten Bereiche gefunden wurde. Weiterhin waren im AFM auch die Risse im Graphen zu erkennen, welche senkrecht zu den Graphen-Stegen verliefen.

Der in Abb. 6.23a) markierte Bereich ist in Abb. 6.23b) als Topographie-Bild und in Abb. 6.23c) als Phasenkontrast-Bild vergrößert dargestellt. Der Phasenkontrast ist abhängig von den mechanischen Eigenschaften der Probenoberfläche,<sup>[294]</sup> weswegen die gleichen Materialien den selben Intensitätswert liefern. Es ist deutlich ein Unterschied zwischen dem Graphen in der Bildmitte und dem YSZ (oben und unten) zu erkennen. Weiterhin ist ersichtlich, dass im Bereich der Löcher bzw. Risse im Graphen ebenfalls das YSZ gemessen wurde. Das Höhenprofil über diesen Graphen-Steg entlang des markierten Pfads [Abb. 6.23d)] zeigte ein Maximum in der Mitte des Stegs, während die Höhe zu den Rändern hin abnahm. Der gesamte Höhenunterschied betrug dabei ca. 80 - 100 nm. Das Graphen lag daher in der Mitte des Stegs um diesen Betrag über der freien YSZ-Fläche. Das lässt sich durch die Nickelsulfid-Rückstände erklären, die als dreidimensionale Partikel unterhalb des Graphens lagen (vgl. Kapitel 6.3.1.1 und Abb. 6.17). Passend dazu erschienen im Bereich

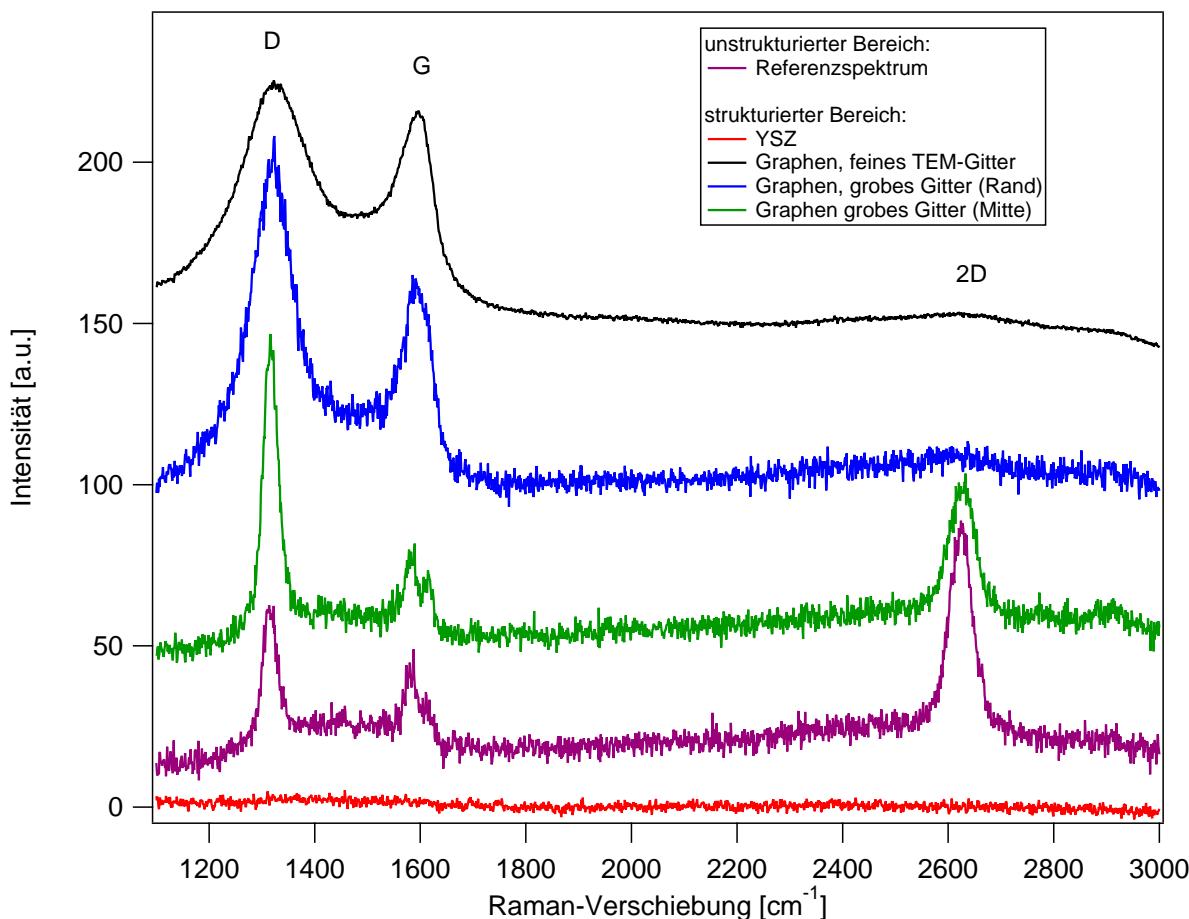
\*\*\*\* Bei der Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy*, AFM) wird die Probe mit Hilfe einer feinen Spitzne abgerastert und dabei die Kraft zwischen Probe und Spitzne gemessen. Die Kraft hängt vom Abstand der Spitzne zur Probe ab und kann daher als Regelgröße beim Rastern und damit zur Abbildung der Topographien von Proben verwendet werden. Im Gegensatz zum STM ist AFM auch für isolierende Unterlagen geeignet.



**Abbildung 6.23:** AFM-Bilder einer strukturierten Probe, die im *tapping*-Modus gemessen wurde.  
a) Topographie-Bild. Der grün markierte Bereich ist in b) als Topographie-Bild und in c) als Phasenkontrast-Bild gezeigt. d) Höhenprofil entlang der in b) markierten Linie.

des Graphens sowohl in der Topographie als auch im Phasenkontrastbild helle Punkte, die als dreidimensionale Partikel interpretiert werden können. Die graphenfreien YSZ-Flächen wiesen im Höhenprofil eine hohe Rauigkeit auf. Diese war deutlich größer als der gemessene Wert von ca. 0,5 nm für frische YSZ-Filme.<sup>[140]</sup> Auch dies bestätigt die Rückstände von dreidimensionalen Nickelsulfid-Partikeln.

Die Überprüfung des Erfolgs der Strukturierung und der Graphen-Qualität nach dem Mond-Verfahren erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. Das violette Spektrum in Abb. 6.24 zeigt ein Raman-Spektrum, das in einem Bereich aufgenommen wurde, der während der Strukturierung durch die Tantal-Maske verdeckt war und damit als Referenz für unstrukturiertes Graphen diente. Das gemessene Graphen wies eine vergleichbare Qualität wie bei den unstrukturierten Filmen auf.



**Abbildung 6.24:** Raman-Spektren von ausgewählten Positionen der strukturierten Proben. Das violette Spektrum wurde in einem vollständig verdeckten und damit unstrukturierten Bereich aufgenommen und diente als Referenzspektrum. Die weiteren Spektren stammten aus den strukturierten Bereichen: Rot: Loch; Schwarz: Steg, feines TEM-Gitter; Grün: Steg (mittig); grobes TEM-Gitter; Blau: Steg (Rand); grobes TEM-Gitter.

Im strukturierten Bereich konnte in den Löchern kein Graphen mehr nachgewiesen werden (rotes Spektrum). Dies spricht für eine vollständige Entfernung des Graphens in den *gesputterten* Bereichen. Das Raman-Spektrum von Graphen, welches über das feine TEM-Gitter strukturiert wurde, zeigte sehr breite Signale der D- und G-Banden (schwarzes Spektrum). Zusätzlich war die 2D-Bande nicht mehr sichtbar. Beides bedeutet eine sehr hohe Konzentration an Defekten.<sup>[255–257]</sup> Da das Referenzspektrum (violett) eine bessere

Qualität des Graphens zeigte, wurde das Graphen durch die Strukturierung beschädigt. Um dies näher zu untersuchen, erfolgte die Strukturierung mit dem größeren TEM-Gitter. Dabei waren die Strukturen des erhaltenen Graphens groß genug, dass an verschiedenen Stellen eines Graphen-Stegs Raman-Spektren aufgenommen werden konnten. Das grüne Spektrum wurde in der Mitte eines solchen Stegs aufgenommen und zeigte anhand einer intensiveren D-Bande bereits eine Beschädigung des Graphens. Deutlicher fiel der Effekt am Rand des Stegs auf. Das Graphen besaß dort eine sehr hohe Konzentration an Defekten (blaues Spektrum). Die Abnahme der Defektkonzentration mit zunehmendem Abstand von den *gesputterten* Bereichen bedeutet, dass die Beschädigung des Graphens während der Strukturierung durch den Ionenbeschuss erfolgte. So folgten die Argon-Ionen nicht perfekt der Bahn, die durch die Maske vorgegeben wurde, sondern trafen vereinzelt auch das eigentlich verdeckte Graphen. Dabei erzeugten sie, beispielsweise durch das Herausschlagen einzelner Kohlenstoffatome, Defekte.

Insgesamt zeigten die Messdaten, dass das Problem der aufgeplatzten Stellen im Graphen möglicherweise durch eine Strukturierung des Graphens vor dem Mond-Verfahren gelöst werden kann. Allerdings führte der Strukturierungsweg über das *Sputtern* mit  $\text{Ar}^+$  durch eine Maske zu einer Beschädigung des Graphens. Mit etablierten Verfahren wie photo- bzw. elektrolithographische Strukturierung stehen allerdings aussichtsreiche Alternativen zur Verfügung. Für eine Anwendung von Graphen in elektronischen Bauteilen muss das Graphen ebenfalls strukturiert werden. Während dies in der Regel nach dem Transfer des Graphens durchgeführt wird, könnte es stattdessen auch vor dem Transfer erfolgen.<sup>[295]</sup> Die Notwendigkeit einer Strukturierung des Graphens vor dem Mond-Prozess, um ein Aufplatzen des Graphens zu verhindern, stellt daher keinen Nachteil für das vorgestellte Ablöseverfahren dar.

# 7 Moiré-Strukturen

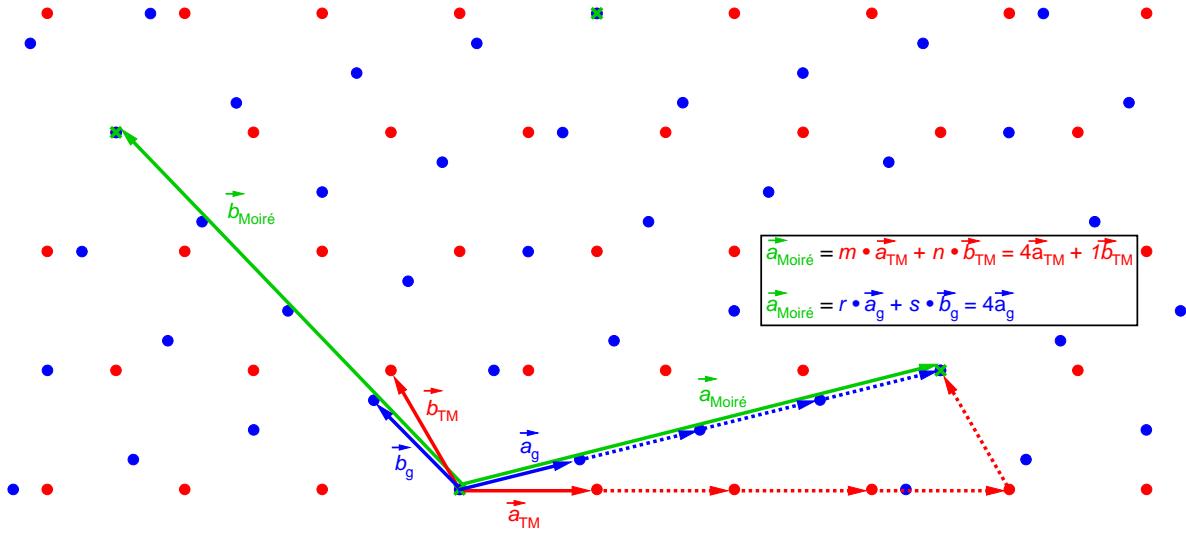
Eine allgemeine Eigenschaft von Graphen auf Metalloberflächen ist die Bildung von großen Überstrukturen, den sogenannten Moiré-Strukturen.<sup>[39,42]</sup> Die Ursache für diese Überstrukturen ist der Moiré-Effekt, der beim Überlapp zweier ähnlicher Gitter auftritt. Die beiden Gitter unterscheiden sich dabei entweder in ihren Gitterkonstanten, in ihrer Ausrichtung oder in einer Kombination aus beidem. Die Moiré-Strukturen wurden auch auf den in dieser Arbeit verwendeten Ir(111)- und Ru(0001)-Filmen nach dem Graphenwachstum beobachtet (vgl. Kapitel 5). Auf anderen Metallen, wie beispielsweise Pt(111),<sup>[58,60,296]</sup> Rh(111),<sup>[297]</sup> oder Cu(111)<sup>[298]</sup> bilden sich ähnliche Strukturen aus. Ausnahme davon ist das ausgerichtete Graphen auf Ni(111) und Co(0001), welches wegen der fast gleichen Gitterkonstanten von Metall und Graphen eine  $(1 \times 1)$ -Überstruktur bildet.<sup>[63,299]</sup> Das Auftreten von Moiré-Strukturen ist nicht nur auf das System Graphen/Metalloberfläche begrenzt. Sie treten überall auf, wo zweidimensionale Materialien mit ihrer kristallinen Unterlage in Wechselwirkung stehen. Beispiele dafür sind h-BN auf Pd(111),<sup>[300]</sup> MoS<sub>2</sub> auf HOPG(0001),<sup>[301]</sup> Graphen auf h-BN<sup>[302]</sup> und verdrehtes Bilagen-Graphen.<sup>[303,304]</sup> Auch abseits der 2D-Materialien ist der Moiré-Effekt in der Oberflächenanalytik häufig zu beobachten. Beispiele dafür sind Nickel-Inseln auf NiO,<sup>[305]</sup> heteroepitaktische, dünne Metallfilme,<sup>[306]</sup> Rekonstruktionen von Einkristall-Oberflächen<sup>[307,308]</sup> sowie adsorbierte Edelgasschichten auf Graphit- oder Metalloberflächen.<sup>[309–312]</sup>

Die Beschreibung von kammensurablen Einheitszellen von möglichen Graphen-Moiré-Strukturen kann jeweils durch eine Linearkombination der Grundgittervektoren des Übergangsmetalls (TM) bzw. des Graphens erfolgen. Dies ist in Abb. 7.1 anhand des Beispiels des R14°-Graphens auf Ir(111) gezeigt. Für eine vollständige Beschreibung der Moiré-Struktur müssen die vier Vielfache der Grundgittervektoren  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  bestimmt werden, welche beim Vorliegen einer kammensurablen Struktur ganzzahlig sein müssen.

Mathematisch wird dabei häufig der Ansatz gewählt, dass die Überstruktur bezüglich des Grundgitters und bezüglich des Graphen-Gitters die gleiche Größe besitzt. Daraus lässt sich folgende Formel\* ableiten:<sup>[214]</sup>

$$a_{\text{TM}}\sqrt{m^2 + n^2 - mn} = a_g\sqrt{r^2 + s^2 - rs} \quad (7.1)$$

\* Die Gleichung 7.1 gilt für hexagonale Gitter, bei denen die Gittervektoren so gewählt sind, dass sie in einem 120°-Winkel zueinander stehen. Wählt man die Gittervektoren so, dass sie in einem 60°-Winkel zueinander stehen, erhält man folgende Gleichung:  $a_{\text{TM}}\sqrt{m^2 + n^2 + mn} = a_g\sqrt{r^2 + s^2 + rs}$ .<sup>[313]</sup>



**Abbildung 7.1:** Konstruktion einer Moiré-Struktur durch die Überlagerung zweier Gitter im Realraum. Dargestellt ist das Beispiel des R14°-Graphens auf Ir(111), welches eine  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13,9^\circ$ -Überstruktur ausbildet. Das Gitter des Übergangsmetalls (TM) ist rot eingezeichnet, das Graphengitter in blau und die Moiré-Überstruktur in grün.

Dabei sind  $a_{\text{TM}}$  und  $a_g$  die Gitterkonstanten des Grundgitters und des Graphens. Auf der linken Seite von Gl. 7.1 steht der Betrag des Vektors, der durch die Linearkombination der Grundgittervektoren des Übergangsmetalls mit den Vielfachen  $m$  und  $n$  erhalten wird, und auf der rechten Seite der entsprechende Fall bzgl. des Graphens. Für vorgegebene Gitterkonstanten enthält diese Formel vier Unbekannte ( $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$ ). Daher gibt es bisher keinen direkten Weg, diese vier Parameter zu bestimmen. Bisherige Lösungs-Ansätze beruhten häufig auf dem „einfachen“ Durchspielen aller Möglichkeiten.<sup>[22]</sup> Auch eine numerische Lösung ist möglich. Dies ist zeitaufwendig, die Rechnung muss für jedes System neu durchgeführt werden, und es gibt keine Garantie, dass die kleinste mögliche Einheitszelle und damit die „richtige“ Lösung gefunden wird. Zudem ist für ein vorgegebenes Verhältnis von  $a_{\text{TM}}/a_g$  nicht zwingend eine Kombination von ganzen Zahlen möglich, die Gleichung 7.1 erfüllen. Eine weitere Möglichkeit zu bestimmen, welche Moiré-Strukturen durch Kombination des Grundgitters mit einem Substratgitter gebildet werden können, besteht darin, die beiden Gitter aufeinanderzulegen und dann das Graphengitter numerisch leicht zu verzerrn, bis sich kommensurable Moiré-Strukturen ergeben.<sup>[60]</sup> Es wird dann angenommen, dass die tatsächlich gebildete Moiré-Struktur diejenige ist, die die kleinstmögliche Verzerrung erfordert. Allerdings treten hier dieselben Probleme auf wie bei der zuvor beschriebenen Methode.

Diese Probleme können vermieden werden, wenn eine analytische Beschreibung der Gitterparameter der Moiré-Struktur verwendet wird, wodurch ein direkter Zugang zu den vier Parametern  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  möglich ist. Die Moiré-Überstruktur von ausgerichtetem Graphen ( $R0^\circ$ ) auf Ir(111) konnte erfolgreich als Differenz der Wellenvektoren<sup>†</sup>  $\vec{k}_g$  vom Graphen und  $\vec{k}_{\text{TM}}$  vom Übergangsmetall beschrieben werden:<sup>‡</sup> [44,211]

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = \vec{k}_g - \vec{k}_{\text{TM}} \quad (7.2)$$

Ein ähnlicher Ansatz wurde bereits in früheren Arbeiten verwendet.<sup>[305,314]</sup> Weiterhin wurden ausgehend von Gl. 7.2 die Eigenschaften der Moiré-Zelle in Abhängigkeit des Winkels zwischen Graphen und Substrat sowie des Streckungsfaktors des Graphens berechnet.<sup>[139]</sup> Allerdings gibt es bisher kein Kriterium, um zu testen, ob die so erhaltenen Moiré-Zellen kammensurabel und damit echte Einheitszellen sind. Weiterhin gibt es viele Fälle, wie beispielsweise das um  $19^\circ$  und das um  $30^\circ$  gedrehte Graphen auf Ir(111), sowie das um  $23,4^\circ$  gedrehte Graphen auf Pt(111), deren Moiré-Strukturen sich über Gl. 7.2 nicht beschreiben lassen, da dabei eine zu kleine und inkommensurabile Moiré-Zelle erhalten wird.<sup>[59–61,66,296]</sup>

In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Sebastian Günther von der Technischen Universität München wurde ein geometrisches Modell entwickelt, welches analytische Lösungen für die Beschreibung der Gitterparameter von Moiré-Strukturen lieferte.<sup>[214]</sup> Weiterhin wurde ein Kriterium eingeführt, um die möglichen kammensurablen Strukturen zu identifizieren und direkt die benötigten Parameter  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  zu bestimmen. Damit konnten alle experimentell gefundenen Moiré-Strukturen erklärt werden.

## 7.1 Optisches Analogon des eindimensionalen Moiré-Effekts

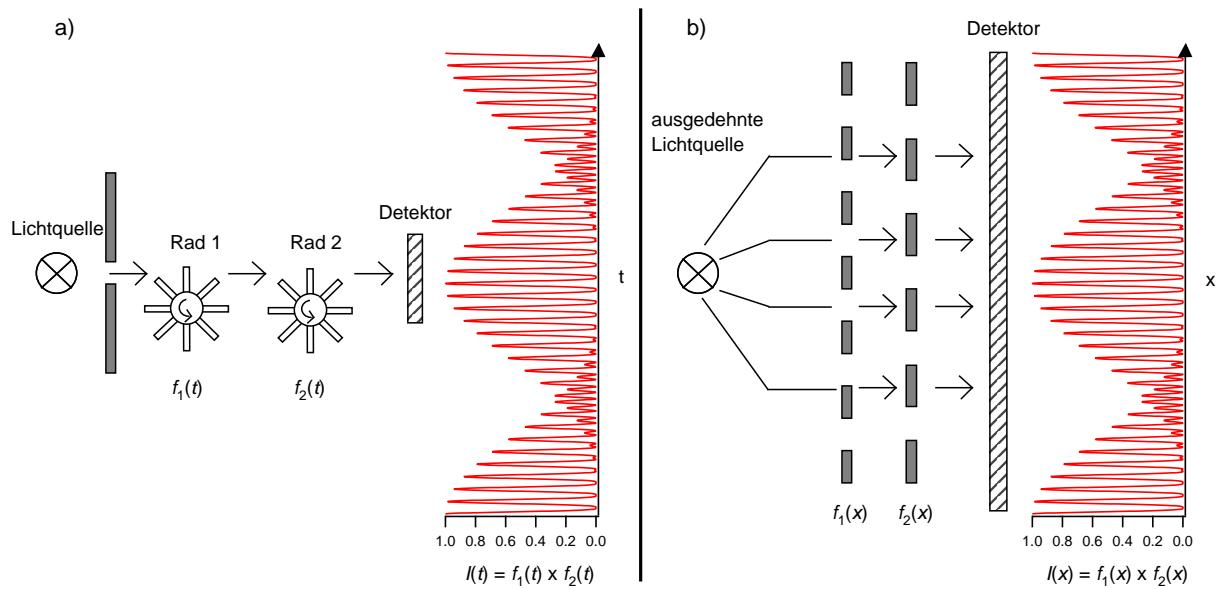
Um den Moiré-Effekt zu beschreiben, wird in diesem Kapitel zunächst ein optisches Analogon behandelt, welches den eindimensionalen Moiré-Effekt zeigt. Abbildung 7.2a) zeigt das zugrundeliegende Modell. Dabei wird Licht von einer Lampe emittiert und muss zwei Intensitäts-Modulatoren passieren, bevor es auf einen Detektor trifft. Die Lichtintensität am Detektor wird hierbei als Funktion der Zeit aufgenommen. Als Intensitätsmodulatoren dienen beispielsweise rotierende Räder mit Speichen oder die Rotorblätter eines Ventilators.

Die Modulatoren können jeweils durch periodische Funktionen  $f_1(t)$  und  $f_2(t)$  beschrieben werden. Dazu wird eine Kosinusfunktion mit der Kreisfrequenz  $\omega$  gewählt, die so definiert ist, dass sie zwischen 0 und 1 verläuft:

$$f_i(t) = 0,5 \times [1 + \cos(\omega_i t)] \quad (7.3)$$

<sup>†</sup> Dabei ist  $|\vec{k}_g| = \frac{2\pi}{a_g}$  und  $|\vec{k}_{\text{TM}}| = \frac{2\pi}{a_{\text{TM}}}$

<sup>‡</sup> Eine ähnliche Konstruktion ist in Abb. 7.9 graphisch dargestellt.



**Abbildung 7.2:** Optisches Analogon für eine eindimensionale Moiré-Struktur. a) Zwischen einer Lichtquelle und dem Photodetektor sind zwei rotierende Räder mit Speichen platziert, welche die Lichtintensität modulieren. Die Modulationsfunktionen der beiden Räder sind  $f_1(t)$  sowie  $f_2(t)$ , und das Intensitätssignal am Detektor  $I(t)$  ist durch  $f_1(t) \times f_2(t)$  gegeben. b) Übertrag auf eine räumlich ausgedehnte Moiré-Struktur: Hier befinden sich zwischen einer räumlich ausgedehnten Lichtquelle und dem Detektor zwei Gitter. Das Modulationssignal am Detektor  $f_1(x) \times f_2(x)$  ist das gleiche wie in a.).<sup>[214]</sup>

Wird nur ein Modulator verwendet, lässt sich am Detektor folglich der Intensitätsverlauf einer Kosinusfunktion messen. Bei zwei dazwischengeschalteten Modulatoren kommt es zu einer Überlagerung der beiden periodischen Funktionen, und die gemessene Intensität ist deutlich komplexer (Abb. 7.2). Die Intensität am Detektor  $I(t)$  lässt sich dabei durch Multiplikation der einzelnen Modulationsfunktionen  $f_1(t) \times f_2(t)$  beschreiben.<sup>[315]</sup>

Die beiden Modulatoren können alternativ durch zwei Gitter ersetzt werden. Durch diese scheint Licht, ausgehend von einer räumlich ausgedehnten Lichtquelle, auf einen ebenfalls räumlich ausgedehnten Detektor [Abb. 7.2b)]. Dadurch lässt sich das oben beschriebene Modell direkt in den Fall eines Überlapps zweier Gitter und den daraus resultierenden Intensitätsverlauf umwandeln. Die Lösungen für die beiden Fälle sind dabei identisch, mit dem Unterschied, dass einmal die Zeit-Koordinate  $t$  und einmal die Raum-Koordinate  $x$  betrachtet wird. Aus der Kreisfrequenz  $\omega$  wird die Raumfrequenz  $k$ .<sup>§</sup> Entsprechend können die Modulationsfunktionen  $f_1(x)$  und  $f_2(x)$  analog Gl. 7.3 wie folgt angegeben werden:

$$f_i(x) = 0,5 \times [1 + \cos(k_i x)] \quad (7.4)$$

<sup>§</sup> Das Wort „Raumfrequenz“ betont, dass es sich um eine Variation in Abhängigkeit des Ortes  $x$  handelt. Sie hängt gemäß  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  der Schwingung zusammen.

Im Folgenden wird der Intensitätsverlauf für  $I(x)$  berechnet. Dieser ergibt sich aus dem Produkt von  $f_1(x)$  und  $f_2(x)$ :

$$\begin{aligned} I(x) &= f_1(x) \times f_2(x) = 0,25 \times [1 + \cos(k_1 x)] \times [1 + \cos(k_2 x)] \\ &= 0,25 \times \{1 + \cos(k_1 x) + \cos(k_2 x) + 0,5 \times [\cos((k_1 - k_2)x) + \cos((k_1 + k_2)x)]\} \end{aligned} \quad (7.5)$$

Diese Lösung ist in Abb. 7.2 graphisch dargestellt. Dabei lassen sich neben den ursprünglichen Frequenzen  $k_1$  und  $k_2$  zwei weitere Schwingungsfrequenzen identifizieren. Die langwellige Schwingung entsteht durch den Term  $k_1 - k_2$ . In den Bereichen, in denen sie ihre Minima besitzt, ist in Abb. 7.2 zusätzlich eine hohe Frequenz sichtbar, die durch den Term  $k_1 + k_2$  beschrieben wird. Entscheidend für das Folgende ist die langwellige Struktur, die im Wesentlichen einer Schwebung entspricht.<sup>[316]</sup> Diese Schwebung ist dabei identisch mit einer Moiré-Struktur. Der zugrundeliegende Differenzterm ( $k_1 - k_2$ ) ist auch die Basis für die Beschreibung einer Moiré-Struktur nach Gl. 7.2.

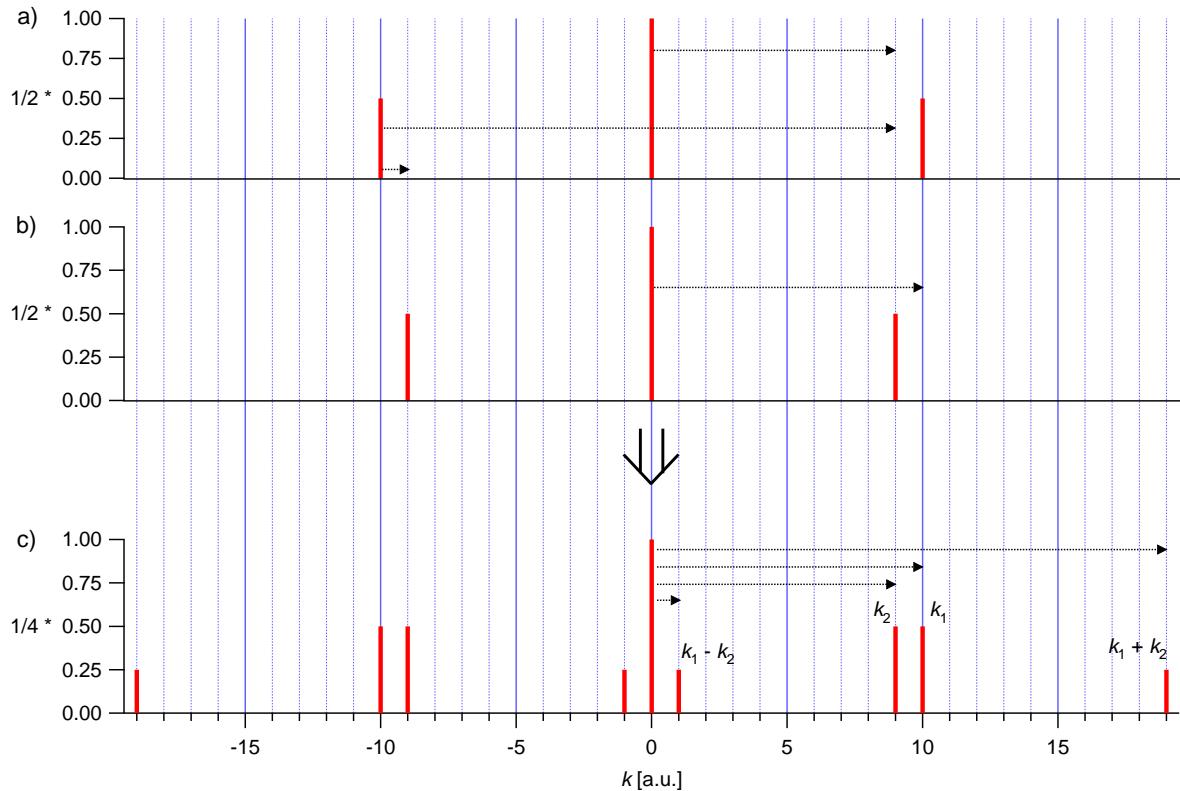
Um das gezeigte einfache Modell auf komplexere Systeme übertragen zu können, ist eine allgemeine Vorschrift nötig, wie die für den Moiré-Effekt wichtigen Differenzterme bestimmt werden können. Dafür erfolgt zunächst eine Analyse der im gezeigten Modell auftretenden Frequenzen. Gemäß  $\cos(k_i x) = 0,5 \times (e^{ik_i x} + e^{-ik_i x})$  enthalten die Funktionen jeweils  $\pm k_i$  als Frequenzen. Die in den einzelnen Modulationsfunktionen sowie in deren Produkt enthaltenen Raumfrequenzen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. Die dazugehörigen Fourier-Komponenten sind in Abb. 7.3 graphisch dargestellt. Die entsprechenden Frequenzen weisen diskrete Werte auf. Für  $f_i(x)$  tritt neben  $k = 0$  vom Betrag her nur eine Frequenz auf.

**Tabelle 7.1:** Frequenzen und Amplituden der Modulationsfunktionen  $f_i(x)$ , sowie des Signals am Detektor  $f_1(x) \times f_2(x)$ , bestimmt aus der exakten Lösung von Gl. 7.5.<sup>[214]</sup>

$f_1(x) = 0,5 \times (1 + \cos(k_1 x))$		$f_2(x) = 0,5 \times (1 + \cos(k_2 x))$		$f_1(x) \times f_2(x)$	
Frequenz $k_i$	Amplitude	Frequenz $k_i$	Amplitude	Frequenz $k_i$	Amplitude
0	$0,5 \times 1$	0	$0,5 \times 1$	0	$0,25 \times 1$
$\pm k_1$	$0,5 \times 1/2$	$\pm k_2$	$0,5 \times 1/2$	$\pm k_1$	$0,25 \times 1/2$
				$\pm k_2$	$0,25 \times 1/2$
				$\pm(k_1 - k_2)$	$0,25 \times 1/4$
				$\pm(k_1 + k_2)$	$0,25 \times 1/4$

Statt die Frequenzanalyse für das Produkt  $f_1(x) \times f_2(x)$  durchzuführen, kann das Frequenzspektrum des Detektorsignals auch über das Faltungstheorem der Fourier-Transformation erhalten werden:

$$F\{f_1 \times f_2\}(k) = F\{f_1\}(k) \otimes F\{f_2\}(k) = \int_{-\infty}^{\infty} F\{f_1\}(k - \tau) F\{f_2\}(\tau) d\tau \quad (7.6)$$



**Abbildung 7.3:** Darstellung der Fourier-Komponenten der Funktionen a)  $f_1(x)$ , b)  $f_2(x)$  und c)  $f_1(x) \times f_2(x)$ . Die Pfeile beschreiben die geometrische Konstruktion, um das Frequenzspektrum der Produktfunktion zu erhalten. Die Konstruktion basiert auf dem Faltungstheorem der Fourier-Transformation (Gl. 7.6).<sup>[214]</sup>

Hierzu wird zunächst jede Funktion  $f_i(x)$  einzeln fouriertransformiert und anschließend eine Faltung dieser Fourier-Transformierten gemäß Gl. 7.6 durchgeführt. Diese Rechnung kann mit Hilfe einer geometrischen Konstruktion deutlich vereinfacht werden, da die Modulationsfunktionen  $f_i(x)$  nur diskrete Frequenzen aufweisen. Folglich führt das Integral in Gl. 7.6 nur dann zu Werten ungleich Null, wenn die Verschiebung  $\tau$  zwischen  $F\{f_1\}(k - \tau)$  und  $F\{f_2\}(k)$  so gewählt wird, dass jeweils zwei der vorhandenen Raumfrequenzen zusammenfallen. Die dafür nötigen Translationsvektoren lassen sich leicht bestimmen, wie die Pfeile in Abb. 7.3 a) und b) zeigen. Ausgehend von diesen lässt sich das Frequenzspektrum der Produktfunktion einfach konstruieren [Abb. 7.3 c)]. Die zugehörigen Amplituden ergeben sich durch Multiplikation der Amplituden der überlappenden Signale. Die so erhaltenen Frequenzen und Amplituden sind in Übereinstimmung mit den in Tabelle 7.1 gelisteten Werten und den in Gl. 7.5 auftauchenden Frequenzen. Um die Frequenz  $k = 0$  in Abb. 7.3 c) tauchen zwei Satelliten auf, die im Realraum der langwelligen Modulation der Moiré-Struktur entsprechen.

Über die geometrische Konstruktion lassen sich alle Raumfrequenzen der Produktfunktionen bestimmen, wobei nur die Frequenzspektren der Modulationsfunktionen benötigt werden. Entscheidend für die Beschreibung von Moiré-Strukturen sind vor allem die kleinsten in der Produktfunktion enthaltenen Frequenzen, da sie die langwellige Schwebung und damit die Moiré-Struktur repräsentieren.

## 7.2 Anwendung auf 2D hexagonale Gitter

Nach der Beschreibung des eindimensionalen Moiré-Effekts ist ein Übertrag in den zweidimensionalen Fall nötig, um die bei Graphen auf Übergangsmetallen auftretenden Überstrukturen zu beschreiben. Während die Vorgehensweise prinzipiell für beliebige 2D-Gitter angewendet werden kann, wird in dieser Arbeit explizit nur auf den Fall zweier sich überlagernder hexagonaler Gitter eingegangen.

Analog dem eindimensionalen Fall wurde auch für das zweidimensionale Gitter zunächst eine systematische Analyse der auftretenden Raumfrequenzen durchgeführt. Als Modellfunktion wurde ein primitives hexagonales Gitter verwendet. Die Einheitsvektoren wurden dabei so definiert, dass sie im Realraum einen Winkel von  $120^\circ$  und im reziproken Raum entsprechend einen Winkel von  $60^\circ$  aufspannen. Obwohl die Einheitszelle des Graphens zwei Atome enthält [vgl. 1.1a)], ist für die Analyse der auftretenden Raumfrequenzen die Betrachtung eines primitiven Gitters ausreichend. Die Einheitszelle von Graphen kann als Summe zweier versetzter primitiver hexagonaler Gitter beschrieben werden und, weil die Fourier-Transformation linear ist, ändern sich bei der Berücksichtigung beider primitiver Teil-Gitter nur die Amplituden. Es erscheinen keine neuen Frequenzen.<sup>[139]</sup> Aus demselben Grund ist auch die Betrachtung der obersten Atomlage des Metalls ausreichend. Die tieferen Lagen müssen nicht berücksichtigt werden. Sie enthalten keine neuen Frequenzen.

Das Gitter mit der Gitterkonstanten  $a$  wurde über folgende Funktion beschrieben:

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{9} + \frac{8}{9} \cos\left(\frac{1}{2}\vec{k}_1 \cdot \vec{r}\right) \cos\left(\frac{1}{2}\vec{k}_2 \cdot \vec{r}\right) \cos\left(\frac{1}{2}\vec{k}_3 \cdot \vec{r}\right) \quad (7.7)$$

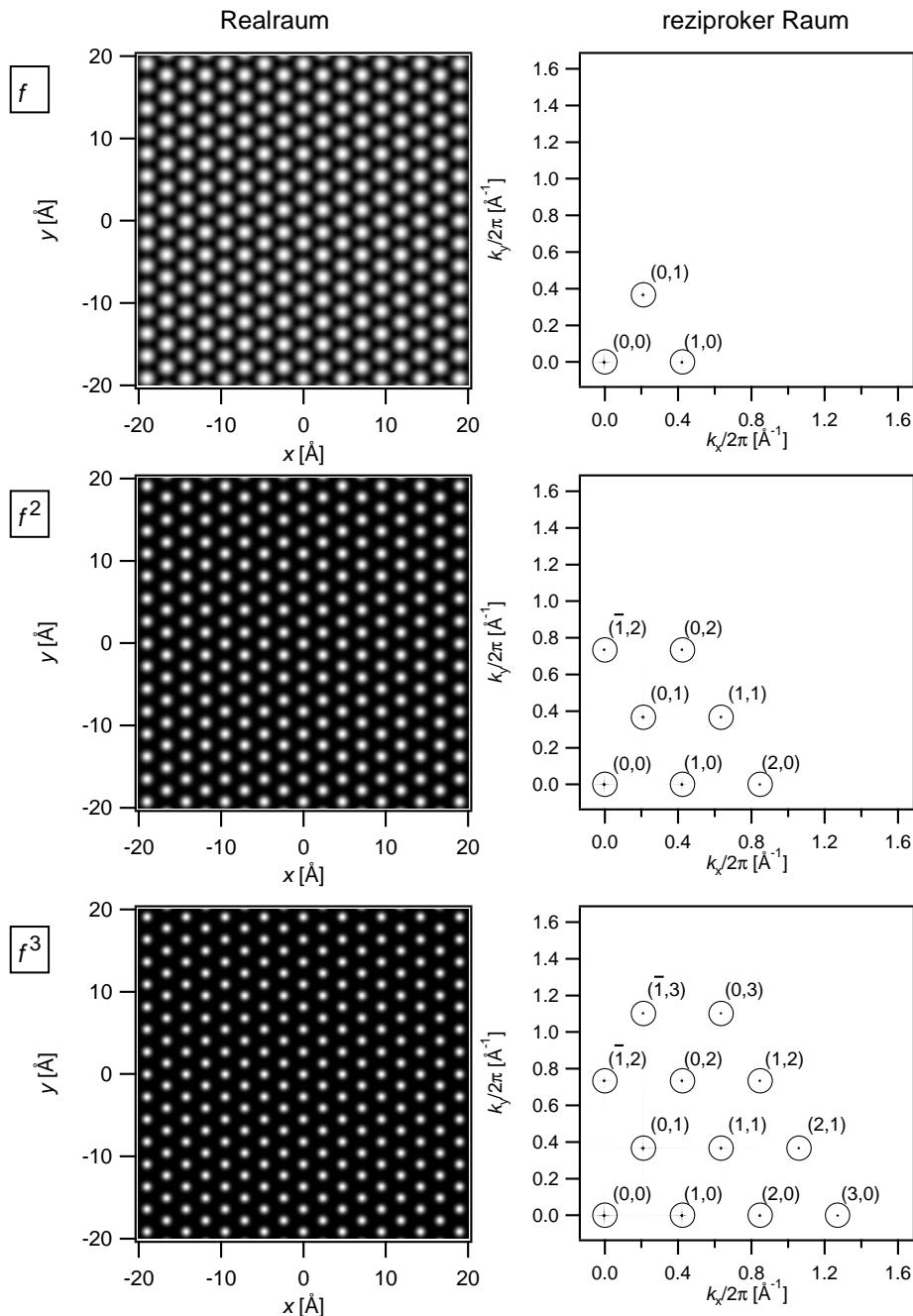
mit  $\vec{k}_1 = k(1,0)$ ;  $\vec{k}_2 = k(\bar{1},1)$ ;  $\vec{k}_3 = k(0,\bar{1})$  und  $k = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}/2}$

Die Skalierungsfaktoren  $1/9$  und  $8/9$  sind hierbei so gewählt, dass der Wertebereich dieser Funktion zwischen 0 und 1 liegt. Weiterhin enthält sie ausschließlich Frequenzen der nullten und ersten Ordnung. Eine weitere Eigenschaft dieser Funktion ist, dass über deren Potenz die Ordnungen der auftretenden Frequenzen eingestellt werden können. So enthält die  $n$ -te Potenz dieser Funktion die Frequenzen bis zur  $n$ -ten Ordnung. Die auftretenden Frequenzen in den Funktionen  $f^n$  und die Amplituden der Fourierkomponenten sind in Tab. 7.2 angegeben.

**Tabelle 7.2:** Frequenzen und Amplituden der Fourier-Komponenten, die in den Funktionen  $f^n(\vec{r})$  nach Gl. 7.7 bis zur dritten Ordnung ( $n = 1 - 3$ ) enthalten sind.<sup>[214]</sup>

		Frequenzen $k_i = (r, s)$		
		1. Ordnung	2. Ordnung	3. Ordnung
		(1,0), (0,1), ( $\bar{1}$ ,1), ( $\bar{1}$ ,0), (0,0)	(1,1), ( $\bar{1}$ ,2), ( $\bar{2}$ ,1), ( $\bar{1}$ , $\bar{1}$ ), (1, $\bar{2}$ ), (2, $\bar{1}$ )	(2,0), (0,2), ( $\bar{2}$ ,2), ( $\bar{2}$ ,0), (0, $\bar{2}$ ), (2, $\bar{2}$ ) (2,1), ... (3,0), ...
$f(\vec{r})$	Amplitude $\times 1/3^2$	3	1	
$f^2(\vec{r})$	Amplitude $\times 1/3^4$	15	8	2
$f^3(\vec{r})$	Amplitude $\times 1/3^6$	93	60	24
				15
				3
				1

Grauwertbilder der Funktionen  $f$ ,  $f^2$  und  $f^3$  im Realraum sind in Abb. 7.4 (links) gezeigt. Über eine zweidimensionale Fourier-Transformation wurde daraus der reziproke Raum berechnet, welcher auf der rechten Seite in Abb. 7.4 gezeigt ist. Zur besseren Übersicht ist nur ein Viertel des reziproken Raums dargestellt und die auftretenden Reflexe sind mit Kreisen markiert und indiziert. Es tauchen jeweils nur die in Tab. 7.2 genannten Raumfrequenzen auf. Im Realraum enthalten alle drei Funktionen die Translations-Symmetrie eines primitiven, zweidimensionalen und hexagonalen Gitters. Die Einführung von Frequenzen höherer Ordnungen führt zu neuen Reflexen im reziproken Raum. Im Realraum verändert sich dabei die Gitterkonstante nicht. Stattdessen wird durch die Einführung höherer Ordnungen das hell abgebildete Motiv lokalisierter dargestellt. Im Grenzfall einer Funktion der  $\infty$ -ten Ordnung wird die Funktion im Realraum durch Delta-Funktionen beschrieben.



**Abbildung 7.4:** Realraum (links) und reziproker Raum (rechts) der Funktionen  $f$ ,  $f^2$  und  $f^3$ , welche für die Frequenzanalyse der zweidimensionalen Moiré-Gitter verwendet wurden. Für die Berechnungen wurde die Gitterkonstante von Ir(111) mit  $a = 2,715 \text{ \AA}$  eingesetzt. Der reziproke Raum wurde durch eine 2D-Fourier-Transformation erhalten. Die Grauskala der Realraumbilder geht von 0 bis 1. Bei den Bildern des reziproken Raums wurde die Grauskala aufgrund großer Intensitätsunterschiede (vgl. Tab. 7.2) individuell angepasst. Die auftauchenden Reflexe sind durch Kreise markiert.<sup>[214]</sup>

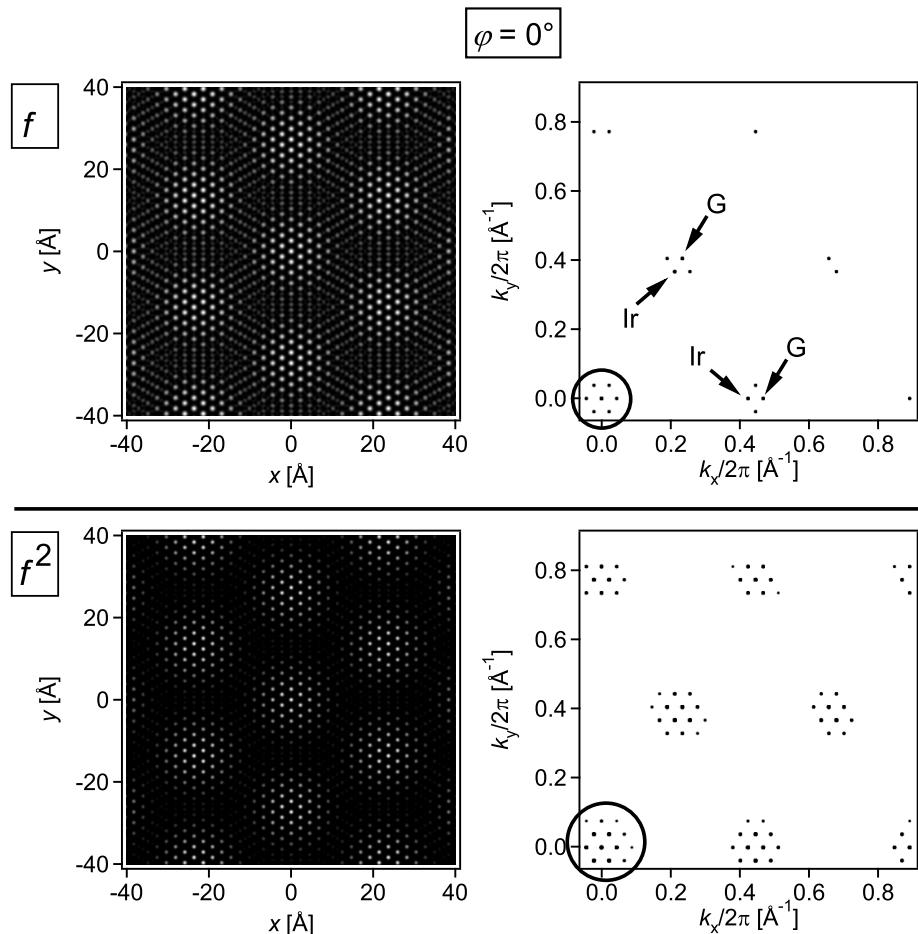
Ausgehend von diesen Funktionen kann nun das Produkt  $f_g \times f_{\text{TM}}$  der beiden Gitter mit den Gitterkonstanten  $a_g$  und  $a_{\text{TM}}$  berechnet werden. Das so erhaltene Gitter hat die Eigenschaften eines Moiré-Gitters.<sup>[44,139,211]</sup> Die Raumfrequenzen, die in der Modulationsfunktion enthalten sind, können mittels Fourier-Transformation erhalten werden.

Im Folgenden wird die Analyse der Modulationsfunktion  $f_g(\varphi) \times f_{\text{TM}}$  für den Fall Graphen/Ir(111) mit den Gitterkonstanten 2,715 Å [TM = Ir(111)] und 2,460 Å (Graphen) durchgeführt, wobei  $\varphi$  der Winkel zwischen den beiden Gittern ist.<sup>¶</sup> Dabei wird zunächst von einer gleichen Ausrichtung der beiden Gitter ausgegangen ( $\varphi = 0^\circ$ ). Dies entspricht dem R0°-Moiré, welches im System Graphen/Ir(111) bekannt ist.<sup>[44,59,61,211]</sup> Die Realraumbilder und die Bilder des reziproken Raums der Funktion  $f_g \times f_{\text{Ir}}$  sind für die erste ( $f$ ) und zweite ( $f^2$ ) Ordnung in Abb. 7.5 gezeigt. Die beiden Realraumbilder zeigen die langwellige Moiré-Struktur, deren Größe gut mit der in der Literatur beschriebenen (9,32 × 9,32)-Überstruktur<sup>[211]</sup> übereinstimmt. Ein Vergleich mit der Ausrichtung des Grundgitters in Abb. 7.4 zeigt, dass die Moiré-Überstruktur die gleiche Orientierung wie das Grundgitter besitzt. Die erhaltenen Realraumbilder entsprechen dem zweidimensionalen Analogon der optischen Überlagerung zweier eindimensionaler Gitter aus Abb. 7.2b). Die Fourier-Transformierte der Modulationsfunktion der ersten Ordnung enthält neben den Reflexen der einzelnen Gitter (markiert durch Pfeile) eine große Anzahl neuer Reflexe. Entscheidend ist dabei das Hexagon um den (0,0)-Reflex, welches in Abb. 7.5 mit einem Kreis markiert ist. Die kleinen  $\vec{k}$ -Vektoren dieses Hexagons beschreiben die langwellige Periodizität im Realraum und damit die Moiré-Zelle. Wie bereits bei der Diskussion des Realraums beschrieben, zeigt die Orientierung dieses Hexagons die Ausrichtung der Moiré-Zelle am Grundgitter.

Die Einführung der zweiten Ordnung äußert sich im Realraum in einer stärkeren Lokalisierung der Motive, ohne dass sich dabei die Größe der Einheitszelle ändert. Im reziproken Raum sind zusätzliche Satelliten-Reflexe sichtbar, das innerste Hexagon und damit die Moiré-Struktur bleibt unverändert. Eine Hinzunahme höherer Ordnungen liefert in diesem Fall keine neuen Informationen. Daher wird für die weitere Diskussion zunächst nur die erste Ordnung betrachtet.

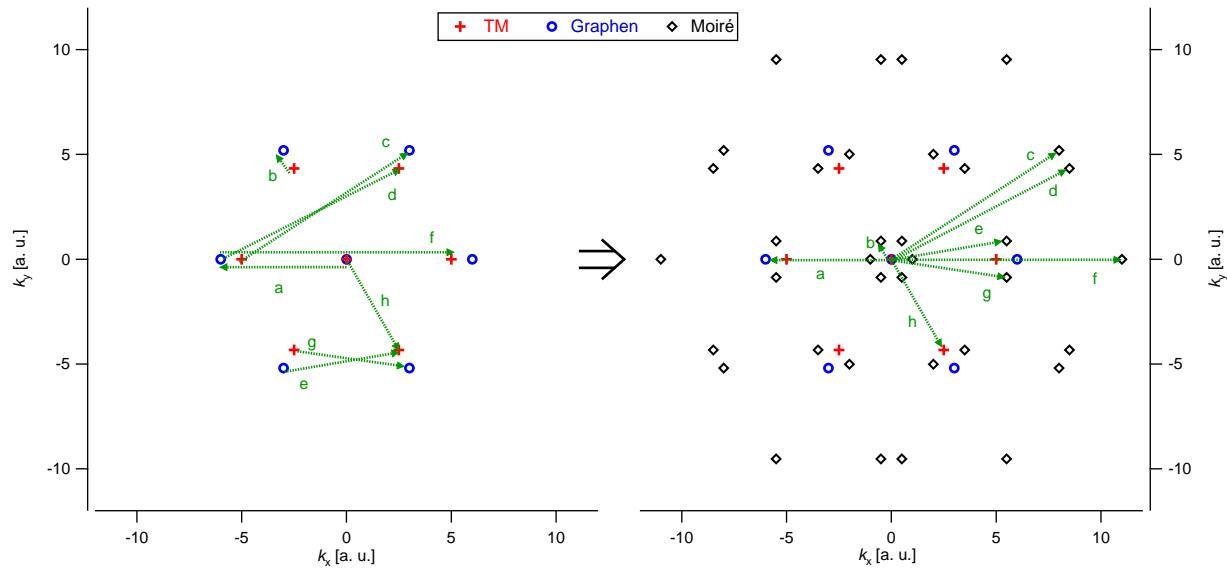
---

<sup>¶</sup>Für die Berücksichtigung von  $\varphi$  wird die Funktion  $f_i$  mittels einer Drehmatrix um  $\varphi$  gedreht.



**Abbildung 7.5:** Bilder des Realraums (links) und des reziproken Raums (rechts) der Funktion  $f_g \times f_{TM}$  für die erste ( $f$ , oben) und zweite Ordnung ( $f^2$ , unten). Die Gitter sind hierbei gleich orientiert ( $\varphi = 0^\circ$ ). Die Kreise markieren die Satelliten, die den  $(0,0)$ -Reflex umgeben und die der langwelligigen Schwebung der Moiré-Struktur entsprechen. Es wurden die Gitterkonstanten für das System Graphen/Ir(111) gewählt:  $a_{TM=Ir} = 2,715 \text{ \AA}$  und  $a_g = 2,460 \text{ \AA}$ .<sup>[214]</sup>

Analog dem Fall des eindimensionalen Moirés (vgl. Kapitel 7.1) können die auftretenden Raumfrequenzen für eine zweidimensionale Moiré-Struktur über das Faltungstheorem (Gl. 7.6) konstruiert werden. In Abb. 7.6 werden dazu zunächst die Raumfrequenzen der ersten Ordnung des hexagonalen Graphen- und des Metallgitters konstruiert (linke Seite), was den Komponenten in den Fourier-Transformierten  $F\{f_{TM}\}$  und  $F\{f_g\}$  entspricht. Da in beiden Funktionen diskrete Reflexe auftauchen, ergibt die Faltung nur dann einen Wert ungleich Null, wenn jeweils zwei enthaltene Raumfrequenzen aufeinanderfallen. Die dafür nötigen Verschiebungsvektoren liefern die Reflexpositionen der Funktion  $F\{f_g \times f_{TM}\}$ . Insgesamt treten 48 mögliche Verschiebungsvektoren auf. Wegen der hexagonalen Symmetrie sind viele dieser Vektoren äquivalent, wodurch effektiv nur noch acht berücksichtigt werden müssen. Diese sind in Abb. 7.6 als grüne Pfeile (a - h) eingezeichnet. Die Konstruktion aller 48\*\* so erhaltenen Reflexe ist in Abb. 7.6 (rechte Seite) durchgeführt. 36 (6 × 6; b - g) davon führen zu neuen Reflexen, die durch schwarze Quadrate gekennzeichnet sind. Die übrigen Reflexe gehören zu den Gittern  $f_g$  und  $f_{TM}$ . Ein Vergleich mit dem berechneten Frequenzspektrum des Produktes  $f_g \times f_{TM}$  für die erste Ordnung (Abb. 7.5 oben rechts) zeigt, dass mit dieser geometrischen Konstruktion alle auftretenden Raumfrequenzen bestimmt werden können.



**Abbildung 7.6:** Geometrische Konstruktion der in  $f_g \times f_{TM}$  enthaltenen Raumfrequenzen. Links: (0,0)-Reflex und Raumfrequenzen der ersten Ordnung des hexagonalen Graphen- (blaue Kreise) und des Metallgitters (rote Kreuze). Zur Veranschaulichung wurde ein Verhältnis von  $k_g : k_{TM} = 6 : 5$  gewählt. Grüne Pfeile kennzeichnen die acht verschiedenen Verschiebungsvektoren, die für die geometrische Konstruktion der Faltung benötigt werden. Die durch diese Vektoren konstruierten Raumfrequenzen und die jeweils symmetrisch äquivalenten Raumfrequenzen sind in der rechten Abbildung eingezeichnet. Neue Reflexe sind als schwarze Quadrate gekennzeichnet. Das so erhaltene Spektrum ist identisch mit der Fourier-Transformierten  $F\{f_g \times f_{TM}\}$ .<sup>[214]</sup>

\*\* neben dem (0,0)-Reflex

Wie bereits bei der Diskussion von Abb. 7.5 gezeigt, sind die kleinsten Frequenzen des Gitters  $f_g \times f_{TM}$  für die Beschreibung der Moiré-Struktur entscheidend. Aus Abb. 7.6 ist ersichtlich, dass für die Konstruktion des kleinsten Hexagons um den (0,0)-Reflex der Vektor  $b$  verantwortlich ist. Dieser Vektor, bzw. die symmetrisch äquivalenten Vektoren dazu, können über folgende Formel berechnet werden:

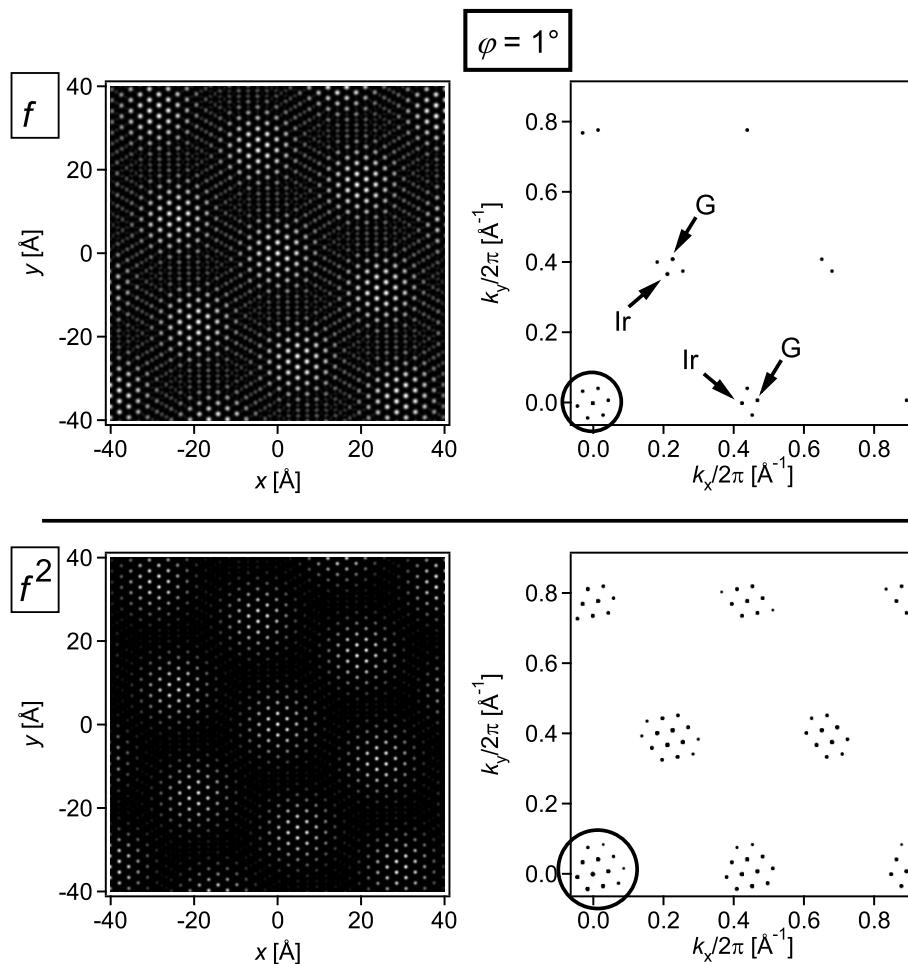
$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = (1,0)_g - (1,0)_{TM} \quad (7.8)$$

Die so hergeleitete Gleichung ist mit der in der Literatur für R0°-Graphen auf Ir(111) angegebenen Gl. 7.2<sup>[44,211]</sup> identisch und liefert eine klare Definition einer Moiré-Struktur als Schwebung.

Als nächstes wurde untersucht, wie sich die Moiré-Struktur verändert, wenn das Graphen gegenüber dem Grundgitter verdreht wird. Die erhaltenen Bilder des Real- und des reziproken Raums bei einer Verdrehung<sup>††</sup> des Graphens gegenüber dem Metall um  $\varphi = 1^\circ$  sind in Abb. 7.7 gezeigt. Im Vergleich zum nicht-verdrehten Graphen (vgl. Abb. 7.5) ändert sich in den Realraumbildern die Größe der Moiré-Zelle nur minimal. Dagegen ist bei der Orientierung der Moiré-Struktur zum Grundgitter ein deutlicher Verstärkungseffekt zu beobachten. Obwohl der Winkel zwischen dem Graphen und dem Metall nur  $1^\circ$  beträgt, ist die Moiré-Struktur deutlich weiter gedreht (ca.  $10^\circ$ ). Dies deckt sich mit der in der Literatur bereits beschriebenen Verstärkung.<sup>[44,211]</sup> Die beiden Effekte einer fast unveränderten Gitterkonstante und einer verstärkten Verdrehung der Moiré-Zelle sind auch in der Fourier-Transformierten zu erkennen. Das Hexagon um den (0,0)-Reflex besitzt fast die gleiche Größe wie in Abb. 7.5, ist aber deutlich verdreht. Analog dem Fall des nicht-verdrehten Graphens führt die Verwendung höherer Ordnungen nur zu einer stärkeren Lokalisierung im Realraum und zu zusätzlichen Reflexen in der Fourier-Transformierten. Das kleinste Hexagon um den (0,0)-Reflex und damit die Moiré-Zelle bleibt unverändert.

---

<sup>††</sup> Die Drehung erfolgt um den Punkt ( $x = 0, y = 0$ ) sowie gegen den Uhrzeigersinn.



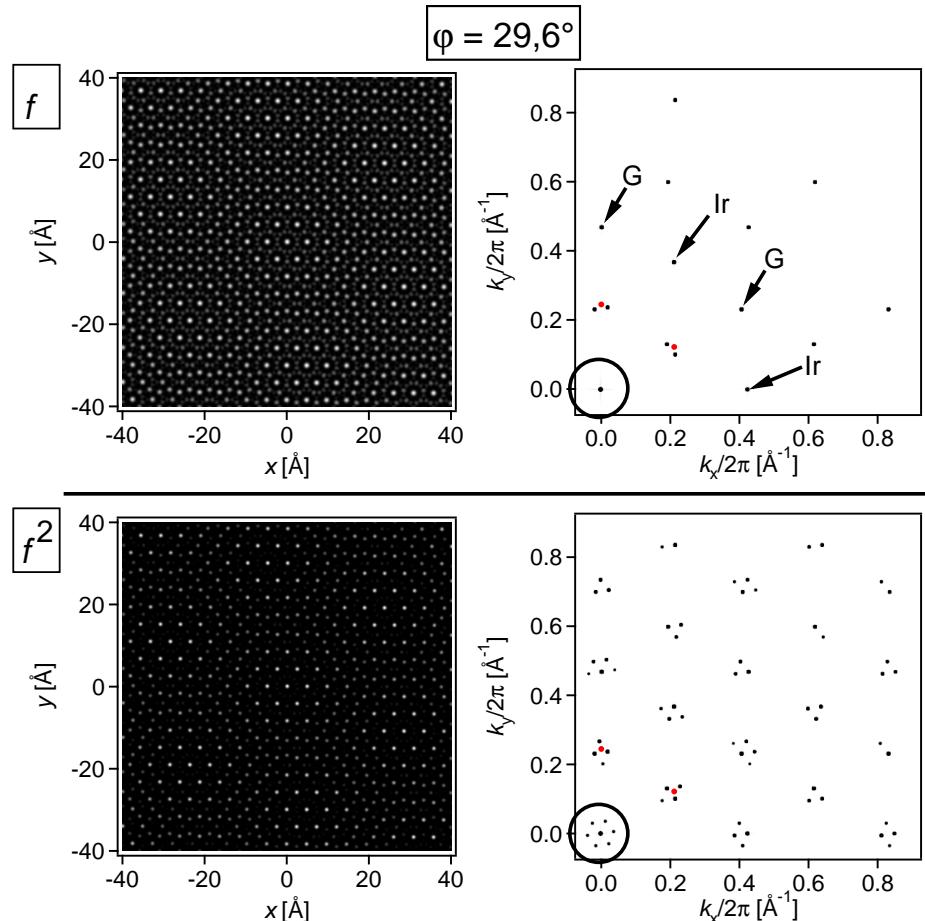
**Abbildung 7.7:** Bilder des Realraums und der Fourier-Transformierten der Produktfunktion  $f_g(\varphi = 1^\circ) \times f_{\text{TM}}$  für die erste ( $f$ ) und zweite ( $f^2$ ) Ordnung. Das Hexagon um den  $(0,0)$ -Reflex im reziproken Raum ist durch einen Kreis markiert. Für die Berechnung wurden folgende Gitterkonstanten verwendet:  $a_{\text{TM=Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$  und  $a_g = 2,460 \text{ \AA}$ .<sup>[214]</sup>

Interessanter wird die Situation bei größeren Winkeln zwischen dem Graphengitter und dem Metall. Als Beispiel dafür wurde eine Verdrehung von  $\varphi = 29,6^\circ$  gewählt, weil dieser Fall im System Graphen/Ir(111) experimentell beobachtet und ausführlich mit LEED und STM untersucht wurde.<sup>[59]</sup> Analog der Literatur wird dieser Fall im Folgenden als R30°-Graphen bezeichnet. Die entsprechenden Bilder des Realraums und des reziproken Raums sind in Abb. 7.8 gezeigt. Die Realraumbilder unterscheiden sich deutlich von denen bei kleinen Drehwinkeln (Abb. 7.5 und Abb. 7.7). Vor allem fällt ein unterschiedlicher „atomarer“ Kontrast auf. Die langwellige Moiré-Struktur ist immer noch vorhanden, aber deutlich schwerer zu erkennen. Die wesentlichen Unterschiede treten aber im reziproken Raum auf. In der Fourier-Transformierten erscheinen neue Punkte, die knapp neben den Positionen liegen, die eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Struktur bzgl. des Ir(111)-Grundgitters im reziproken Raum liefern würde (in Abb. 7.8 durch rote Punkte gekennzeichnet).<sup>‡‡</sup> Diese äußern sich im Realraum in einem Motiv, dass näherungsweise einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur entspricht und für den unterschiedlichen „atomaren“ Kontrast gegenüber Abb. 7.5 verantwortlich ist. Da dieses Motiv keine Translationssymmetrie besitzt, ist es keine Einheitszelle. Weiterhin taucht in der ersten Ordnung im reziproken Raum kein Hexagon um den (0,0)-Reflex auf, weshalb auch keine langwellige Moiré-Überstruktur vorhanden ist. Dieses Hexagon erscheint erst, wenn Funktionen zweiter Ordnung verwendet werden. Es passt von seiner Größe und Ausrichtung zu der sichtbaren Moiré-Struktur im Realraum. Daraus wird deutlich, dass für die Beschreibung der R30°-Struktur die Raumfrequenzen der zweiten Ordnung berücksichtigt werden müssen.

In der Literatur wurde das Motiv einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur sowohl durch LEED- als auch durch STM-Messungen bestätigt.<sup>[59]</sup> Um es von einer kammensurablen Struktur abzugrenzen, wurde es in der Literatur als lokales Koinzidenz-Gitter bezeichnet. Die kammensurable Moiré-Einheitszelle konnte nur im STM nachgewiesen werden und deckt sich mit der in Abb. 7.8 berechneten Moiré-Zelle unter Berücksichtigung der zweiten Ordnung. Die Amplituden der Raumfrequenzen nehmen mit zunehmender Ordnung stark ab (vgl. Tabelle 7.2). Entsprechend gilt dasselbe für die daraus konstruierten Raumfrequenzen der Moiré-Struktur. Die Intensität der entsprechenden Informationen nimmt daher mit steigender Ordnung stark ab. Die Messdaten zeigen demnach hauptsächlich die Eigenschaften der ersten Ordnung, was in diesem Fall das Motiv einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur ist.

---

<sup>‡‡</sup> Auch bei einem Winkel  $\varphi = 30,0^\circ$  entsteht keine kammensurable  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Überstruktur.



**Abbildung 7.8:** Realer und reziproker Raum der Funktion  $f_g(\varphi = 29,6^\circ) \times f_{\text{TM}}$  für die erste ( $f$ ) und zweite ( $f^2$ ) Ordnung. In beiden Ordnungen ist das Hauptmotiv im Realraum eine Überstruktur, die durch eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Struktur angenähert werden kann. In der Fourier-Transformierten der ersten Ordnung ist kein Hexagon um den  $(0,0)$ -Reflex zu sehen (markiert durch einen Kreis). Die Reflexe mit der kleinsten Raumfrequenz gehören zum  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Motiv. Die Reflexpositionen für eine kammensurable  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) \text{R}30^\circ$ -Überstruktur sind rot eingezeichnet. Durch die Einführung der zweiten Ordnung ist das für die Moiré-Überstruktur verantwortliche Hexagon um den  $(0,0)$ -Reflex zu erkennen. Im Realraum der zweiten Ordnung ist die langwellige Moiré-Zelle ebenfalls deutlich sichtbar. Für die Berechnung wurden die Gitterkonstanten  $a_{\text{TM=Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$  und  $a_g = 2,460 \text{ \AA}$  verwendet.<sup>[214]</sup>

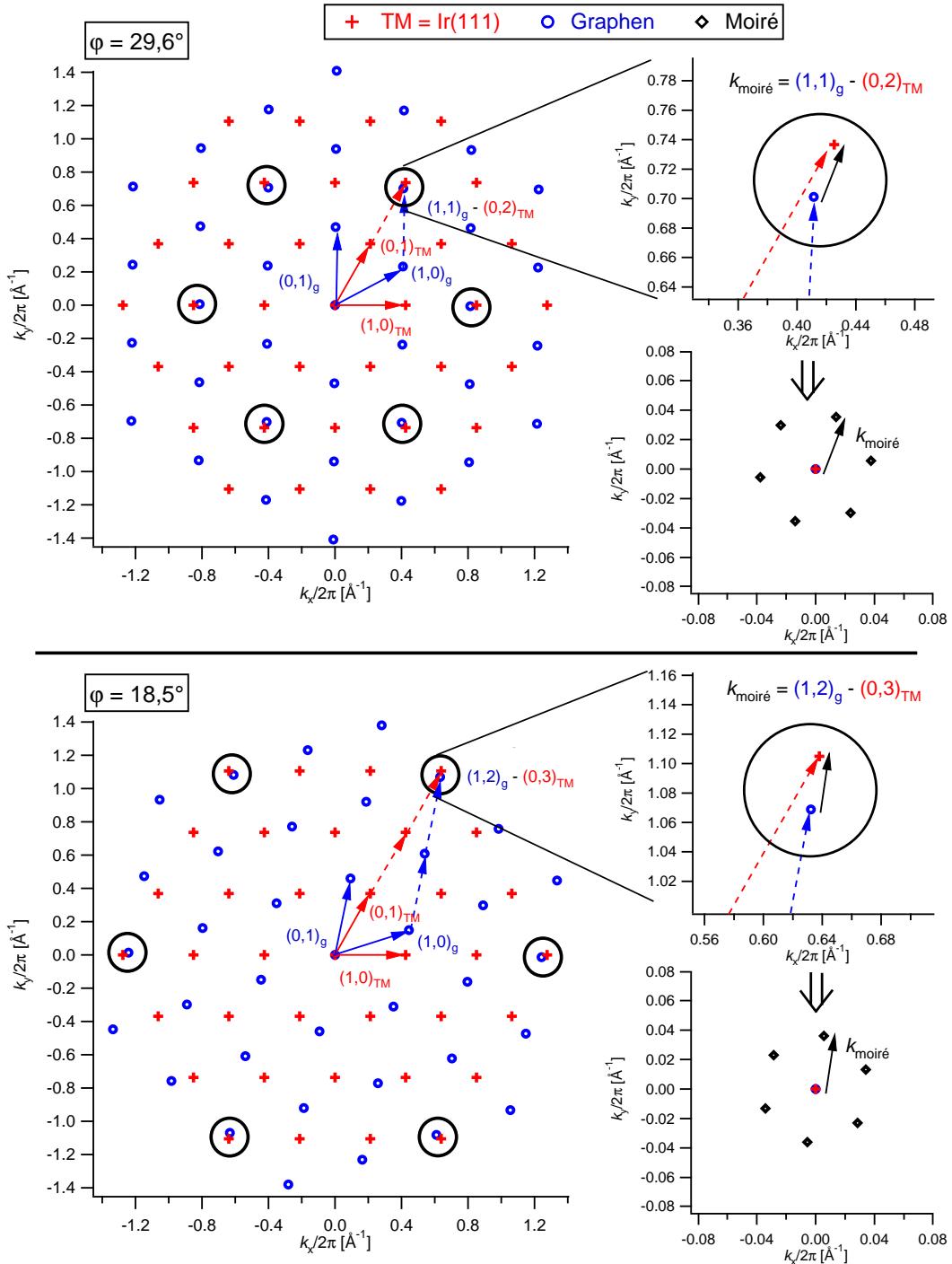
Um zu erklären, warum für die Beschreibung des R30°-Moirés die Verwendung der zweiten Ordnung nötig ist, muss die geometrische Konstruktion analog Abb. 7.6 explizit für höhere Ordnungen durchgeführt werden. In Abb. 7.9 (oben) ist der reziproke Raum für  $\varphi = 29,6^\circ$  gezeigt, wobei Raumfrequenzen bis zur dritten Ordnung mit einbezogen sind. Die Reflexe des hexagonalen Ir(111)-Gitters sind mit roten Kreuzen und die des Graphens durch blaue Kreise gekennzeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die (1,0)-Reflexe von Graphen und Iridium relativ weit voneinander entfernt sind. Eine Differenz der dazugehörigen Vektoren nach Gl. 7.8 würde in einem vergleichsweise großen  $\vec{k}$ -Vektor und somit in einer sehr kleinen Gitterkonstanten der Moiré-Struktur resultieren. Da diese die in Abb. 7.8 sichtbare Moiré-Struktur nicht beschreibt, kann die Gleichung 7.8 folglich nicht für stark verdrehtes Graphen angewandt werden. Bei der Betrachtung der Reflexe zweiter Ordnung finden sich dagegen zwei nahe beieinander liegende Reflexe, die durch einen Kreis markiert sind. Konkret sind es die (1,1)<sub>g</sub>- und (0,2)<sub>Ir</sub>-Reflexe. Entsprechend der geometrischen Konstruktion nach Gl. 7.6 taucht der Differenzvektor zwischen diesen beiden Reflexen als Reflex der Moiré-Struktur auf. Mit diesem Vektor lässt sich das kleine Hexagon um den (0,0)-Reflex konstruieren. Da dies die kleinsten auftretenden  $\vec{k}$ -Vektoren sind, beschreiben diese die Moiré-Zelle. Ausgehend von dieser Konstruktion lässt sich folgende Beschreibung herleiten:

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = (1,1)_g - (0,2)_{\text{TM}} \quad (7.9)$$

Da hier Raumfrequenzen der zweiten Ordnung auftauchen, wird es als Moiré zweiter Ordnung bezeichnet.

Für eine vollständige Beschreibung der auftretenden Moiré-Strukturen müssen alle Fälle untersucht werden, in denen zwei Reflexe nahe beieinander liegen und so kleine Differenzvektoren auftreten. Bei der Verwendung von Frequenzen bis zur dritten Ordnung tritt dies, neben R0° und R30°, noch bei Winkeln um  $\varphi = 19,1^\circ$  auf. Für das konkrete Beispiel von  $\varphi = 18,5^\circ$  ist die Konstruktion in Abb. 7.9 (unten) gezeigt. Hierbei sind die (1,2)<sub>g</sub>- und (0,3)<sub>Ir</sub>-Reflexe beteiligt. Beide treten erst bei Verwendung der dritten Ordnung auf. Die daraus resultierende Moiré-Struktur wird daher Moiré dritter Ordnung genannt. Über den entsprechenden Differenzvektor lässt sich eine dritte Formel zur Beschreibung von Moiré-Strukturen herleiten:

$$\vec{k}_{\text{Moiré}} = (1,2)_g - (0,3)_{\text{TM}} \quad (7.10)$$



**Abbildung 7.9:** Oben: Geometrische Konstruktion der Moiré-Struktur des R30°-Graphens. Die  $(1,1)_g$ - und  $(0,2)_{\text{Ir}}$ -Reflexe liegen nahe beieinander. Deren Differenzvektor (rechts) ist verantwortlich für das Hexagon um den  $(0,0)$ -Reflex und damit für die Moiré-Zelle. Unten: Geometrische Konstruktion für einen Drehwinkel von  $\varphi = 18,5^\circ$ , entsprechend dem R18,5°-Graphen. In diesem Fall ergibt sich der Moiré-Differenzvektor aus den  $(1,2)_g$ - und  $(0,3)_{\text{Ir}}$ -Reflexen, welche nahe beieinander liegen. Für die Konstruktion wurde das System G/Ir(111) verwendet:  $a_{\text{TM}= \text{Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$  und  $a_g = 2,460 \text{ \AA}$ .<sup>[214]</sup>

Generell erscheinen die kleinen Raumfrequenzen und damit mögliche Moiré-Strukturen<sup>§§</sup>, wenn zwei Reflexe der jeweiligen Gitter nahe beieinander liegen. Der Grund dafür ist das Faltungstheorem. Für eine Beschreibung von Moiré-Strukturen müssen dazu die Reflexpositionen der jeweiligen Gitter konstruiert werden. Anschließend werden die Reflexe gesucht, die den kürzesten Abstand voneinander besitzen, und es wird deren Differenzvektor bestimmt. Über diesen lassen sich alle Eigenschaften der Moiré-Struktur bestimmen, und deren Verhalten bei einer Änderung der Gitterparameter kann vorhergesagt werden. Eine vollständige Analyse aller durch das Produkt  $f_g \times f_{TM}$  auftretenden Reflexe ist nicht nötig. Diese Strategie kann ohne Abstriche auf höhere Ordnungen oder beliebige Gitter übertragen werden. Für die hier behandelten hexagonalen Gitter ist es ausreichend, sich auf die Fälle  $n = 1, 2$  und  $3$  zu beschränken. Wie bereits in Tabelle 7.2 aufgelistet, nehmen die Amplituden bei höheren Ordnungen deutlich ab. Dadurch sind die Raumfrequenzen von Moiré-Strukturen der Ordnungen  $n > 3$  sowohl im reziproken als auch im Realraum fast nicht mehr sichtbar. In der Tat zeigt ein Vergleich mit experimentell bekannten Moiré-Strukturen, wie beispielsweise in den Systemen Graphen/Ir(111) und Graphen/Pt(111), dass eine Beschreibung durch die erste, zweite und dritte Ordnung ausreicht (siehe Kapitel 7.4).

## 7.3 Größe und Orientierung von Moiré-Strukturen

Nach der Konstruktion der relevanten Reflexe bzw. Differenzvektoren erfolgt wieder der Übertrag in den Realraum. Die so erhaltenen Parameter der Moiré-Struktur sind die Länge der Moiré-Zelle  $L$  in Ångström bzw.  $l$  in Einheiten von  $a_{TM}$  und dessen Winkel  $\Phi$  bezogen auf die Ausrichtung des Grundgitters. Der Vorteil der hier gezeigten Vorgehensweise ist, dass sich die Gleichungen 7.8 - 7.10 analytisch lösen lassen. Zudem lassen sich die Formeln für  $l$  und  $\Phi$  unabhängig vom konkreten System formulieren, da nur das Verhältnis der Gitterkonstanten  $x = \frac{a_{TM}}{a_G}$  eingeht. Im Folgenden werden die analytischen Lösungen der Moiré-Strukturen bis zur dritten Ordnung genannt und deren Eigenschaften besprochen.

### Erste Ordnung nach Gl. 7.8

- Länge der Moiré-Zelle im reziproken Raum:

$$\left| \vec{k}_{\text{Moiré}} \right| = \frac{2\pi}{a_{TM} \frac{\sqrt{3}}{2}} \sqrt{1 + x^2 - 2x \cos(\varphi)} \quad (7.11)$$

---

<sup>§§</sup> Die Wahrscheinlichkeit für eine kommensurable Moiré-Struktur ist nur dann hoch, wenn die Gitterkonstante der Moiré-Zelle deutlich größer als die Gitterkonstante des Substrates ist (vgl. Kapitel 7.4).

- Länge der Moiré-Zelle im Realraum:

$$L(\varphi) = a_{\text{TM}} l(\varphi) = a_{\text{TM}} \frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x \cos(\varphi)}} \quad (7.12)$$

- Verdrehung der Moiré-Zelle:

$$\Phi(\varphi) = \arccos \left( \frac{x \cos(\varphi) - 1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x \cos(\varphi)}} \right) \quad (7.13)$$

### Zweite Ordnung nach Gl. 7.9

- Länge der Moiré-Zelle im reziproken Raum:

$$\left| \vec{k}_{\text{Moiré}} \right| = \frac{2\pi}{a_{\text{TM}} \frac{\sqrt{3}}{2}} \sqrt{\left( \frac{3}{2}x \cos(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \sin(\varphi) - 1 \right)^2 + \left( \frac{3}{2}x \sin(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \cos(\varphi) - \sqrt{3} \right)^2} \quad (7.14)$$

- Länge der Moiré-Zelle im Realraum:

$$L(\varphi) = a_{\text{TM}} l(\varphi) = a_{\text{TM}} \frac{1}{\sqrt{\left( \frac{3}{2}x \cos(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \sin(\varphi) - 1 \right)^2 + \left( \frac{3}{2}x \sin(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \cos(\varphi) - \sqrt{3} \right)^2}} \quad (7.15)$$

- Verdrehung der Moiré-Zelle:

$$\Phi(\varphi) = 60^\circ - \arccos \left( \frac{\frac{3}{2}x \cos(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \sin(\varphi) - 1}{\sqrt{\left( \frac{3}{2}x \cos(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \sin(\varphi) - 1 \right)^2 + \left( \frac{3}{2}x \sin(\varphi) - \frac{\sqrt{3}}{2}x \cos(\varphi) - \sqrt{3} \right)^2}} \right) \quad (7.16)$$

### Dritte Ordnung nach Gl. 7.10

- Länge der Moiré-Zelle im reziproken Raum:

$$\left| \vec{k}_{\text{Moiré}} \right| = \frac{2\pi}{a_{\text{TM}} \frac{\sqrt{3}}{2}} \sqrt{\left( 2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2} \right)^2 + \left( 2x \sin(\varphi) - \sqrt{3}x \cos(\varphi) - \frac{3}{2}\sqrt{3} \right)^2} \quad (7.17)$$

- Länge der Moiré-Zelle im Realraum:

$$L(\varphi) = a_{\text{TM}} l(\varphi) = \frac{1}{a_{\text{TM}} \sqrt{\left(2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2}\right)^2 + \left(2x \sin(\varphi) - \sqrt{3}x \cos(\varphi) - \frac{3}{2}\sqrt{3}\right)^2}} \quad (7.18)$$

- Bei der Verdrehung der Moiré-Zelle  $\Phi(\varphi)$  müssen hier zwei Fälle unterschieden werden, weil die auftretenden Werte für  $\Phi$  die Grenzen der arccos-Funktion überschreiten. Dies tritt immer dann auf, wenn das Argument +1 bzw. -1 erreicht. Die Trennung zwischen diesen beiden Fällen kann durch die Kurve  $x_0(\varphi)$  in der  $(x, \varphi)$ -Ebene beschrieben werden:

$$x_0(\varphi) = \frac{\frac{3}{2}\sqrt{3}}{2 \sin(\varphi) + \sqrt{3} \cos(\varphi)} \quad (7.19)$$

- für  $x \leq x_0$ :

$$\Phi(\varphi) = 120^\circ - \arccos \left( \frac{2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2}}{\sqrt{\left(2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2}\right)^2 + \left(2x \sin(\varphi) - \sqrt{3}x \cos(\varphi) - \frac{3}{2}\sqrt{3}\right)^2}} \right) \quad (7.20)$$

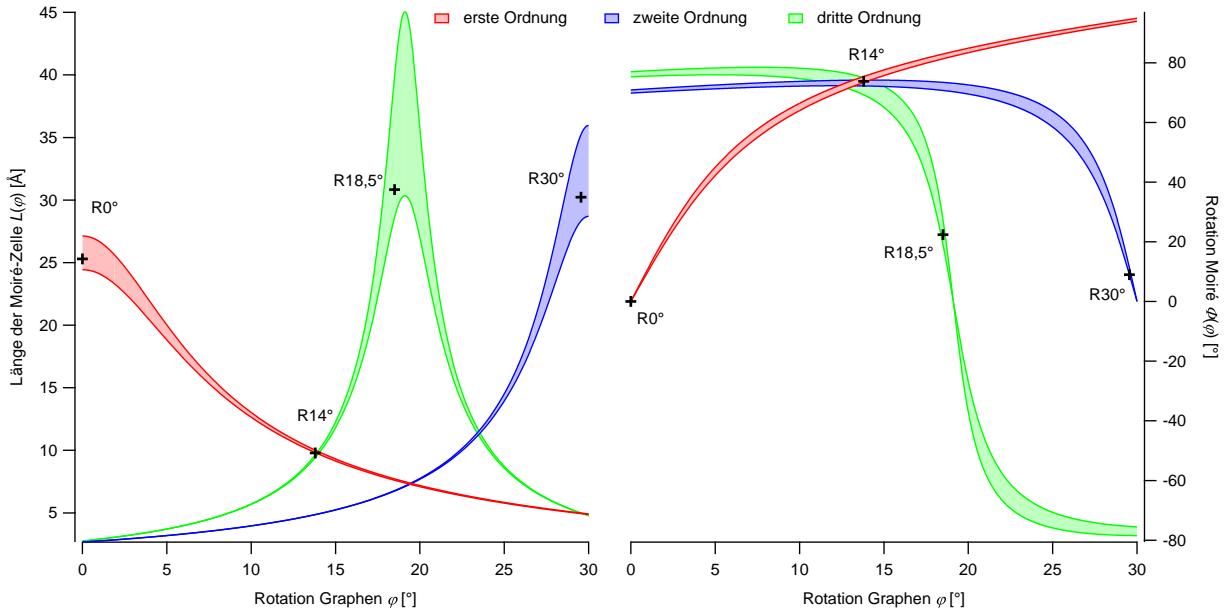
- für  $x > x_0$ :

$$\Phi(\varphi) = -240^\circ + \arccos \left( \frac{2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2}}{\sqrt{\left(2x \cos(\varphi) - \sqrt{3}x \sin(\varphi) - \frac{3}{2}\right)^2 + \left(2x \sin(\varphi) - \sqrt{3}x \cos(\varphi) - \frac{3}{2}\sqrt{3}\right)^2}} \right) \quad (7.21)$$

Ausgehend von den Gleichungen 7.11 - 7.21 kann die Größe und Orientierung der Moiré-Zelle in Abhängigkeit von  $\varphi$  und  $x$  berechnet werden. Für den konkreten Fall von Graphen auf Ir(111) sind die Kurven für  $L(\varphi)$  und  $\Phi(\varphi)$  in Abb. 7.10 gezeigt. Um den Einfluss einer leichten Variation der Gitterkonstanten des Graphens (der Wert für freistehendes Graphen ist  $a_g = 2,46 \text{ \AA}$ ) zu visualisieren, wurden auch die entsprechenden Kurven für  $a_{g1} = 2,444 \text{ \AA}$  und  $a_{g2} = 2,468 \text{ \AA}$  berechnet. Der Wertebereich zwischen den beiden Kurven ist farbig hinterlegt. Die Parameter der in der Literatur bekannten Moiré-Strukturen sind als schwarze Kreuze eingezeichnet. Zusätzlich sind die entsprechenden Strukturen in Tab. 7.3 gelistet.

**Tabelle 7.3:** Übersicht über die experimentell beobachteten Moiré-Strukturen im System Graphen/Ir(111) ( $a_{\text{Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$ ). Für das R $0^\circ$ -Moiré sind die beiden Grenzfälle mit kommensurablen Strukturen genannt, während es experimentell als inkommensurable (9,32  $\times$  9,32)-Überstruktur [211] beschrieben wird. [214]

Moiré	Einheitszelle $(m,n)_{\text{Ir}}$ Wood-Notation	Einheitszelle $(r,s)_g$ Wood-Notation	$\varphi [^\circ]$	$\Phi [^\circ]$	$a_g [\text{\AA}]$	$x = \frac{a_{\text{Ir}}}{a_g}$	Quellen
R $0^\circ$	(9,0) $(9 \times 9)\text{R}0^\circ$	(10,0) $(10 \times 10)\text{R}0^\circ$	0	0	2,444	$\frac{10}{9}$	[211,317]
	(10,0) $(10 \times 10)\text{R}0^\circ$	(11,0) $(11 \times 11)\text{R}0^\circ$	0	0	2,468	$\frac{11}{10}$	
	$(\sqrt{13} \times \sqrt{13})\text{R}13,9^\circ$		(4,0) $(4 \times 4)\text{R}0^\circ$	13,9	13,9	2,447	$\frac{4}{\sqrt{13}}$ [59,61]
R $18,5^\circ$	(13,5) $(\sqrt{129} \times \sqrt{129})\text{R}22,4^\circ$	(13,1) $(\sqrt{157} \times \sqrt{157})\text{R}3,96^\circ$	18,4	22,4	2,461	$\frac{\sqrt{157}}{\sqrt{129}}$ [59]	
	$(\sqrt{124} \times \sqrt{124})\text{R}8,9^\circ$		(12,2) $(\sqrt{151} \times \sqrt{151})\text{R}39,37^\circ$	29,6	8,9	2,460	$\frac{\sqrt{151}}{\sqrt{124}}$ [59]



**Abbildung 7.10:** Größe  $L(\varphi)$  und Ausrichtung  $\Phi(\varphi)$  möglicher Moiré-Überstrukturen im System Graphen/Ir(111) in Abhängigkeit von der Verdrehung des Graphen-Gitters  $\varphi$ . Dargestellt sind die Lösungen der Gleichungen 7.8 (rot, erste Ordnung), 7.9 (blau, zweite Ordnung) und 7.10 (grün, dritte Ordnung). Es wurden die Gitterkonstanten  $a_{\text{Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$ ,  $a_{g_1} = 2,444 \text{ \AA}$  und  $a_{g_2} = 2,468 \text{ \AA}$  verwendet. Die in Tabelle 7.3 gelisteten, experimentell gefundenen Moiré-Strukturen sind als Kreuze eingezeichnet, wobei für das  $R0^\circ$ -Graphen die inkommensurabile  $(9,32 \times 9,32)$ -Zelle<sup>[211]</sup> verwendet wurde. Wegen der hexagonalen Symmetrie wiederholen sich die  $\Phi(\varphi)$ -Kurven alle  $60^\circ$  bezüglich  $\Phi$ . Zur besseren Übersicht wird nur jeweils eine gezeigt.<sup>[214]</sup>

Zunächst wird das Moiré erster Ordnung (rote Kurve) betrachtet. Diese zeigt bei einem Winkel von  $\varphi = 0^\circ$  eine große Gitterkonstante und ist am Grundgitter ausgerichtet ( $\Phi = 0^\circ$ ). Beide Werte stimmen mit der experimentell gefundenen  $(9,32 \times 9,32)$ -Überstruktur für das  $R0^\circ$ -Graphen überein,<sup>[211]</sup> wie die entsprechenden Markierungen zeigen. Bei einer Verdrehung des Graphens gegenüber dem Substrat wird die Periodizität der Moiré-Struktur kontinuierlich kleiner. Gleichzeitig ist eine starke Verdrehung der Moiré-Zelle zu beobachten, wobei bei  $\varphi = 0^\circ$  die Steigung der  $\Phi(\varphi)$ -Kurve  $\sim 10$  beträgt. Dies bedeutet, dass sich die Moiré-Zelle ungefähr zehnmal stärker als das Graphen dreht. Dieser Verstärkungsfaktor wurde bereits früher beschrieben und im Fall von Graphen/Ir(111) mit 10,6 angegeben.<sup>[211]</sup> Die verstärkte Drehung der Moiré-Struktur ist ebenfalls in Abb. 7.7 deutlich zu erkennen. Auch das  $R14^\circ$ -Graphen kann durch eine Moiré-Struktur erster Ordnung beschrieben werden.

Bei kleinem  $\varphi$  zeigt das Moiré zweiter Ordnung (blaue Kurve) eine sehr kleine Gitterkonstante  $L$ . Der Grund dafür ist, dass die verantwortlichen Reflexe nach Gl. 7.9 weit auseinander liegen. Mit zunehmendem Winkel  $\varphi$  steigt die Größe der Moiré-Zelle kontinuierlich an und erreicht bei  $\varphi = 30^\circ$  ein Maximum. Bei Winkeln nahe  $\varphi = 30^\circ$  zeigt das Moiré zweiter Ordnung eine deutliche Verstärkung bei der Drehung. Die Steigung ist mit ca.

–19 vom Betrag größer als bei der ersten Ordnung, im Unterschied dazu aber negativ. Dies bedeutet, dass sich die Moiré-Struktur entgegengesetzt zum Graphen dreht. Der Vergleich mit der experimentell gefundenen und in Abb. 7.10 eingezeichneten Moiré-Struktur des R30°-Graphens zeigt, dass dieses erfolgreich mit der zweiten Ordnung beschrieben werden kann.<sup>[59]</sup> Gleichzeitig gilt auch die Beschreibung der Moiré-Struktur der ersten Ordnung, da die dort erhaltenen Frequenzen in dem System vorhanden sind. Für das oben genannte R30°-Graphen liefert eine Beschreibung nach der ersten Ordnung eine Gitterkonstante von 4,99 Å und einem Winkel von 93,5° ≈ 33,5°. Dies ist identisch mit dem in Abb. 7.8 bereits beschriebenen Motiv einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R30°-Struktur. Hierbei handelt es sich nicht um eine Einheitszelle.<sup>¶¶</sup> Die vollständige Beschreibung der Moiré-Einheitszelle erfolgt erst in der zweiten Ordnung, während die erste Ordnung alleine nicht ausreichend ist.

Das Moiré der dritten Ordnung (grüne Kurve) besitzt eine maximale Größe bei  $\varphi = 19,1^\circ$ . Auch hier tritt eine Verstärkung der Drehung des Moirés auf. Sie besitzt den Faktor  $\sim 35$  und verläuft entgegengesetzt zur Drehrichtung des Graphens. Mit der dritten Ordnung kann die durch das R18,5°-Graphen verursachte Moiré-Struktur beschrieben werden. Analog der Betrachtung der zweiten Ordnung kann aus der Kurve der ersten Ordnung das enthaltene, inkommensurabile Motiv ausgelesen werden. Dieses liegt nahe bei einer  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$  R19,1°-Struktur. Dieses Motiv ist in dem entsprechenden STM-Bild [Abb. 5.12b)] zu erkennen.

Die in Abb. 7.10 gezeigte Kurve für das Moiré erster Ordnung wurde in der Literatur bereits beschrieben.<sup>[44,139,211]</sup> Ein Vergleich mit den bekannten Moiré-Überstrukturen im System Graphen/Ir(111) (vgl. Tab. 7.3) zeigt jedoch, dass die zweite und die dritte Ordnung berücksichtigt werden müssen. Nur dann ist eine vollständige Beschreibung aller auftauchenden Moiré-Strukturen möglich. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal durchgeführt.

---

<sup>¶¶</sup> Für eine Einheitszelle wäre eine Gitterkonstante von  $a_{Ir} \times \sqrt{3} = 4,70$  Å und ein Winkel von 30° nötig.

## 7.4 Kommensurable Moiré-Einheitszellen

Mit den bisher hergeleiteten Formeln 7.8 bis 7.10 konnte die Größe und die Orientierung der Moiré-Strukturen berechnet werden. Dabei wurde aber noch nicht geprüft, ob die jeweilige Struktur eine Translationssymmetrie besitzt und damit eine Einheitszelle des betrachteten Systems ist. Besonders in Hinblick auf eine Vorhersage möglicher Moiré-Strukturen ist es wichtig zu wissen, ob die für ein bestimmtes Wertepaar  $x$  und  $\varphi$  gefundene Zelle eine echte Einheitszelle in dem gewählten System ist. Dafür ist ein weiteres Kriterium notwendig. Im Folgenden wird eine Strategie vorgestellt, mit der die möglichen Moiré-Einheitszellen gefunden werden können.

Damit eine Kommensurabilität erfüllt ist, muss der Einheitsvektor der Moiré-Zelle gleichzeitig ein erlaubter Vektor des Substrat- und des Graphen-Gitters sein. Damit diese Bedingung gilt, muss die sogenannte Diophantische Gleichung erfüllt sein:

$$a_{\text{TM}}^2 (m^2 + n^2 - mn) = a_g^2 (r^2 + s^2 - rs) \quad (7.22)$$

Die Zahlen  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  sind dabei ganze Zahlen, mit denen die Einheitsvektoren  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  des Substrat- und des Graphen-Gitters multipliziert werden, welche im Realraum ein  $120^\circ$ -Gitter aufspannen. Daraus kann der Moiré-Einheitsvektor  $\vec{v}$  wie folgt durch die Einheitsvektoren des Substrats angegeben werden (vgl. Abb. 7.1):

$$\vec{v} = m\vec{a}_{\text{TM}} + n\vec{b}_{\text{TM}} = ma_{\text{TM}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + na_{\text{TM}} \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} = la_{\text{TM}} \begin{pmatrix} \cos(\Phi) \\ \sin(\Phi) \end{pmatrix} \quad (7.23)$$

Entsprechend kann  $\vec{v}$  bezogen auf das Graphen-Gitter formuliert werden:

$$\vec{v} = r\vec{a}_g + s\vec{b}_g = r\frac{1}{x}a_{\text{TM}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + s\frac{1}{x}a_{\text{TM}} \begin{pmatrix} -1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} = la_{\text{TM}} \begin{pmatrix} \cos(\Phi - \varphi) \\ \sin(\Phi - \varphi) \end{pmatrix} \quad (7.24)$$

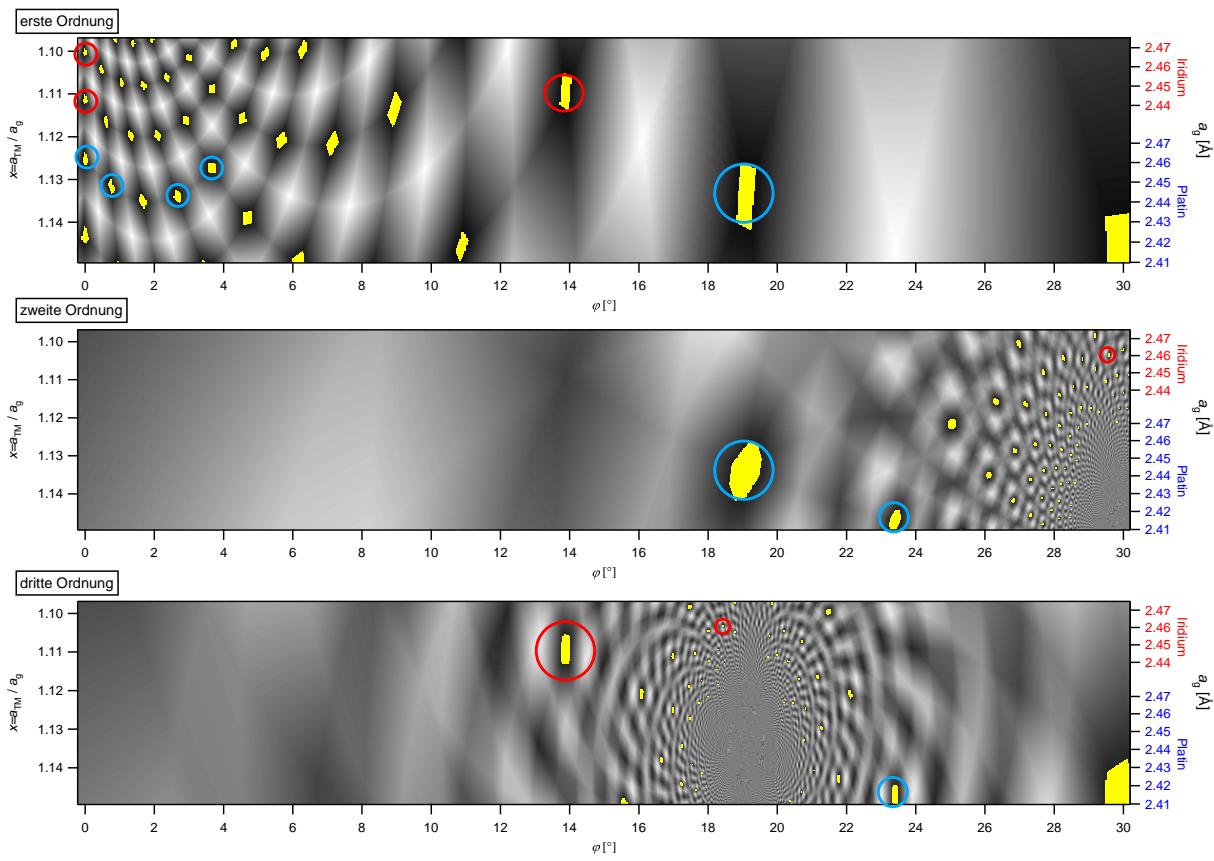
Eine Kommensurabilität ist nur gegeben, wenn alle vier Werte  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  ganzzahlig sind. Dies kann als Kriterium genommen werden, um die erlaubten Einheitszellen zu finden. Durch Lösen der Gleichungen 7.23 und 7.24 können  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  in Abhängigkeit der Moiré-Parameter  $l(x, \varphi)$  und  $\Phi(x, \varphi)$  angegeben werden:

$$\begin{aligned} m &= \frac{1}{\sqrt{3}}l(x, \varphi) \sin[\Phi(x, \varphi)] + l(x, \varphi) \cos[\Phi(x, \varphi)]; \\ n &= \frac{2}{\sqrt{3}}l(x, \varphi) \sin[\Phi(x, \varphi)]; \\ r &= \frac{1}{\sqrt{3}}l(x, \varphi)x \sin[\Phi(x, \varphi) - \varphi] + l(x, \varphi)x \cos[\Phi(x, \varphi) - \varphi]; \\ s &= \frac{2}{\sqrt{3}}l(x, \varphi)x \sin[\Phi(x, \varphi) - \varphi] \end{aligned} \quad (7.25)$$

Damit hängen die Werte für  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  nur von den Parametern der einzelnen Gitter  $x$  und  $\varphi$  ab. Durch Einsetzen der Formeln 7.11 - 7.21 können die Wert aus Gl. 7.25 analytisch berechnet werden. Um die Fälle zu finden, in denen alle vier Werte ganzzahlig sind, wurde ein eleganter graphischer Lösungsweg verwendet. Dazu wurden zunächst die Funktionen  $m(x, \varphi)$ ,  $n(x, \varphi)$ ,  $r(x, \varphi)$  und  $s(x, \varphi)$  berechnet und anschließend an jedem Punkt die Abweichung von  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  zur jeweils nächsten ganzen Zahl bestimmt. Letzter Schritt war das Aufsummieren der Beträge dieser Abweichungen an dem jeweiligen Punkt  $(x, \varphi)$ . Das so erhaltene Ergebnis ist in Abb. 7.11 für die erste bis dritte Ordnung graphisch dargestellt. Die erhaltenen Werte liegen dabei zwischen Null (schwarz) und Zwei (weiß). Ist der Wert dabei genau Null, sind für alle vier Werte die Abweichungen zur nächsten ganzen Zahl ebenfalls Null. Damit sind alle Werte ganze Zahlen, und es liegt eine kommensurable Struktur vor. Ist dagegen mindestens einer der Werte keine ganze Zahl, ist die Summe der Beträge der Abweichungen ebenfalls ungleich Null und es liegt eine inkommensurable Struktur vor. Die Nullstellen in Abb. 7.11 zeigen folglich die möglichen kammensurablen Moiré-Strukturen an. Zur besseren Sichtbarkeit wurden diese Bereiche gelb markiert.

Der Wertebereich für  $x$  in Abb. 7.11 ist so gewählt, dass die Systeme Graphen/Ir(111) und Graphen/Pt(111) gleichzeitig dargestellt werden können. In den Bruch  $x = a_{\text{TM}}/a_g$  können die beiden Gitterkonstanten ( $a_{\text{Ir}} = 2,715 \text{ \AA}$  und  $a_{\text{Pt}} = 2,77 \text{ \AA}$ ) eingesetzt werden, wodurch es zwei verschiedene Zuordnungen für  $a_g$  gibt. Entsprechend sind an den rechten Achsen in Abb. 7.11 die Substrate Ir(111) mit Rot und Pt(111) mit Blau gekennzeichnet.

Je größer die Periodizität der Moiré-Struktur ist, desto mehr Möglichkeiten gibt es, eine kammensurable Struktur auszubilden. Dies zeigt auch ein Vergleich der Abbildungen 7.10 und 7.11. Bei den Winkeln  $\varphi$ , bei denen ein großer Wert für  $L$  vorliegt, zeigt Abb. 7.11 eine hohe Anzahl an erlaubten Moiré-Einheitszellen. Aus diesem Grund sind die kammensurablen Strukturen in der ersten Ordnung bei  $\varphi$  nahe  $0^\circ$  zu finden, während sie bei der zweiten Ordnung in der Umgebung von  $\varphi = 30^\circ$  und bei der dritten Ordnung von  $\varphi = 19^\circ$  auftauchen. Im Extremfall treffen sich die Reflexe von Substrat- und Graphengitter im  $k$ -Raum (z.B. bei  $x = 1,134$  und  $\varphi = 19,11^\circ$  in der dritten Ordnung), was zu einem Differenzvektor mit der Länge Null und damit einer unendlich großen Länge der Moiré-Zelle im Realraum führt.



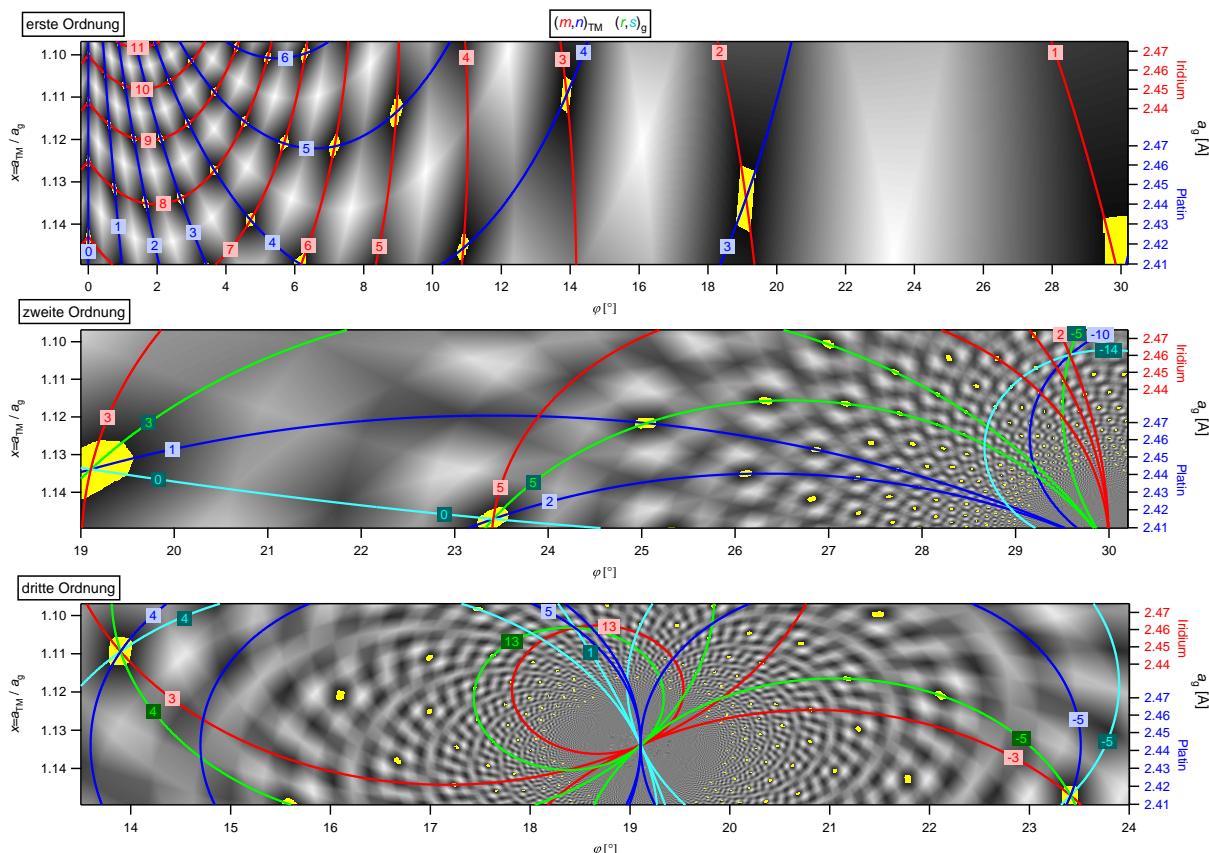
**Abbildung 7.11:** Kommensurabilität der Moiré-Strukturen der ersten, zweiten und dritten Ordnung. Dargestellt ist die Abweichung von einer Kommensurabilität (siehe Text). Die möglichen kammensurablen Überstrukturen sind durch gelbe Flächen gekennzeichnet. Die experimentell gefundenen Moiré-Strukturen für Graphen auf Ir(111) (rot) und Pt(111) (blau) sind durch Kreise markiert (vgl. Tabellen 7.3 und 7.4).<sup>[214]</sup>

Die möglichen kammensurablen Moiré-Strukturen auf Ir(111) können nun mit den experimentell gefundenen Strukturen verglichen werden, welche in Tab. 7.3 aufgelistet sind. Alle bekannten Strukturen können in Abb. 7.11 gefunden werden und sind mit roten Kreisen markiert. Dieselbe Analyse kann am System Graphen/Pt(111) durchgeführt werden. Tabelle 7.4 liefert eine Übersicht über die in diesem System experimentell gefundenen Strukturen. Auch hier sind alle Strukturen in Abb. 7.11 enthalten und durch blaue Kreise gekennzeichnet. Wie schon beim Ir(111) ist es für Graphen auf Pt(111) ebenfalls nicht ausreichend, nur die erste Ordnung zu betrachten. Auffallend ist, dass oft Moiré-Strukturen durch mehrere Ordnungen beschrieben werden können. Konkret sind das die R14°-Struktur bei Ir(111) und die R19,1°- und R23,4°-Strukturen bei Pt(111). In diesen Fällen fallen die Moiré-Ortsfrequenzen verschiedener Ordnungen im reziproken Raum zusammen.

**Tabelle 7.4:** Übersicht über die experimentell gefundenen Moiré-Überstrukturen im System Graphen/Pt(111) ( $a_{\text{Pt}} = 2,77 \text{ \AA}$ ). Von den Strukturen R0,8° und R3,7° sind in der Literatur nur die Einheitszellen bezogen auf das Graphen-Gitter bekannt.<sup>[296]</sup> Die hier angegebenen, auf Pt(111) bezogenen, Einheitszellen sind aus Abb. 7.12 bestimmt worden.<sup>[214]</sup>

Moiré	Einheitszelle (m,n) <sub>Pt</sub> Wood-Notation	Einheitszelle (r,s) <sub>g</sub> Wood-Notation	$\varphi$ [°]	$\Phi$ [°]	$a_g$ [\text{\AA}]	$x = \frac{a_{\text{Pt}}}{a_g}$	Quellen
R0°	(8,0) (8 × 8)R0°	(9,0) (9 × 9)R0°	0	0	2,462	$\frac{9}{8}$	[66]
R0,8°	$(\sqrt{57} \times \sqrt{57})R6,6^\circ$ $(8,1)$	$(\sqrt{73} \times \sqrt{73})R5,8^\circ$ $(9,1)$	0,8	6,6	2,448	$\frac{\sqrt{73}}{\sqrt{57}}$	[296]
R2,7°	$(7 \times 7)R21,8^\circ$ $(8,3)$	$(\sqrt{63} \times \sqrt{63})R19,1^\circ$ $(9,3)$	2,7	21,8	2,443	$\frac{\sqrt{63}}{7}$	[296]
R3,7°	$(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})R30^\circ$ $(8,4)$	$(\sqrt{61} \times \sqrt{61})R26,3^\circ$ $(9,4)$	3,7	30	2,457	$\frac{\sqrt{61}}{4\sqrt{3}}$	[296]
R19,1°	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ $(2,3)$	$(3 \times 3)R0^\circ$ $(3,0)$	19,1	19,1	2,443	$\frac{3}{\sqrt{7}}$	[60,296]
R23,4°	$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ $(5,2)$	$(5 \times 5)R0^\circ$ $(5,0)$	23,4	23,4	2,415	$\frac{5}{\sqrt{19}}$	[66,296]

Die Überstrukturen können mit der Nomenklatur  $(m, n)_{\text{TM}}$  und  $(r, s)_g$  beschrieben werden. Die einzelnen Werte können mit der gezeigten Strategie ebenfalls systematisch erhalten werden. Aus den berechneten Funktionen  $m = m(x, \varphi)$ ,  $n = n(x, \varphi)$ ,  $r = r(x, \varphi)$  und  $s = s(x, \varphi)$  wurden die Isolinien für ganzzahlige Werte bestimmt\*\*\* und anschließend graphisch darstellt. In Abb. 7.12 sind die interessanten Bereiche aus Abb. 7.11 vergrößert dargestellt und eine Auswahl der Isolinien gezeigt. Für die erste Ordnung ist es ausreichend, nur die Isolinien von  $m$  und  $n$  zu betrachten, weil diese mit den  $(r = m + 1)$ - und  $(s = n)$ -Linien zusammenfallen. Wie oben bereits diskutiert, müssen für eine Kommensurabilität alle Werte  $m$ ,  $n$ ,  $r$  und  $s$  ganzzahlig sein. Dies ist der Fall wenn sich alle vier Isolinien an einem Punkt in der  $(x, \varphi)$ -Ebene schneiden. Abb. 7.12 zeigt zudem, dass die entsprechenden Schnittpunkte genau mit den gelb markierten Minima zusammenfallen. Über die Werte der sich schneidenden Isolinien kann die Moiré-Einheitszelle†† direkt angegeben werden.



**Abbildung 7.12:** Kommensurabilität von möglichen Moiré-Strukturen auf Ir(111) und Pt(111). Die Graphen für die zweite und dritte Ordnung sind Vergrößerungen der interessanten Bereiche aus Abb. 7.11. Zusätzlich zu den Informationen aus Abb. 7.11 sind ausgewählte Isolinien eingezeichnet. In der ersten Ordnung fallen die Isolinien für  $r$  und  $s$  mit denen von  $m$  und  $n$  zusammen und die Indizes lassen sich über  $(r = m + 1, s = n)$  bestimmen.<sup>[214]</sup>

\*\*\* Die entsprechenden Isolinien für die erste Ordnung lassen sich analytisch bestimmen. Für die höheren Ordnungen müssen allerdings Gleichungen vierten Grades gelöst werden.

†† Die Einheitszellen in Wood-Notation sind in den Tabellen 7.3 und 7.4 gelistet.

Bei einer gleichen Ausrichtung des Graphen- und des Substrat-Gitters ( $\varphi = 0$ ) liegen in der ersten Ordnung im Bereich von Iridium die  $(9,0)_{\text{Ir}}$   $(10,0)_g$ - und die  $(10,0)_{\text{Ir}}$   $(11,0)_g$ -Struktur vor. Die experimentell gefundene und inkommensurabile  $(9,32 \times 9,32)$ -Überstruktur<sup>[211]</sup> erscheint naturgemäß nicht in diesem Plot. Bei Platin dagegen gibt es die  $(8,0)_{\text{Pt}}$   $(9,0)_g$ -Struktur, welche auch experimentell gefunden wurde.<sup>[66]</sup> Die nächste experimentell gefundene Moiré-Struktur auf Iridium stammt vom R14°-Graphen.<sup>[59,61]</sup> Gemäß Abb. 7.12 lässt sich diese in der ersten und in der dritten Ordnung als eine  $(3,4)_{\text{Ir}}$   $(4,4)_g$ -Struktur beschreiben. Bei Graphen auf Platin kann bei diesem Winkel dagegen keine kommensurable Moiré-Struktur gefunden werden. Die bei  $\varphi = 18,5^\circ$  auf Iridium beschriebene Moiré-Struktur<sup>[59]</sup> erscheint als kommensurable Einheitszelle nur in der dritten Ordnung und kann als  $(13,5)_{\text{Ir}}$   $(13,1)_g$ -Struktur beschrieben werden. Bei Platin ist bei  $\varphi = 19,1^\circ$  dagegen eine Moiré-Struktur zu finden,<sup>[60,296]</sup> welche sich durch die erste und die zweite Ordnung beschreiben lässt. Die entsprechenden Strukturen sind für die erste Ordnung die  $(2,3)_{\text{Pt}}$   $(3,3)_g$ - und für die zweite Ordnung die  $(3,1)_{\text{Pt}}$   $(3,0)_g$ -Struktur. Auf den ersten Blick sind diese beiden Strukturen unterschiedlich. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie kann das Gitter jedoch mit sechs verschiedenen, aber symmetrisch äquivalenten, Vektoren beschrieben werden. Die Drehung eines Vektors um  $60^\circ$  kann über folgende Formel erhalten werden:

$$(m, n) \xrightarrow{\text{Drehung um } 60^\circ} (m - n, n) \quad (7.26)$$

Angewandt auf die Moiré-Einheitszelle von R19,1°-Graphen auf Platin ergeben sich die in Tabelle 7.5 angegebenen Vektoren. Damit ist ersichtlich, dass beide Strukturen äquivalent sind. Bei  $\varphi = 23,4^\circ$  gibt es eine weitere Moiré-Struktur auf Platin,<sup>[66,296]</sup> welche nach Drehung gemäß Gl. 7.26 als eine  $(5,2)_{\text{Pt}}$   $(5,0)_g$ -Überstruktur beschrieben werden kann. Schlussendlich liefert das R30°-Graphen auf Iridium<sup>[59]</sup> in der zweiten Ordnung eine  $(12,2)_{\text{Ir}}$   $(14,9)_g$ -Moiré-Struktur.

**Tabelle 7.5:** Vektoren der Moiré-Struktur des R19,1°-Graphens auf Pt(111) und Auflistung der durch Anwendung von Gl. 7.26 erhaltenen äquivalenten Vektoren.

erste Ordnung	zweite Ordnung
$(2,3)_{\text{Pt}}$ $(3,3)_g$	$(3,1)_{\text{Pt}}$ $(3,0)_g$
$(-1,2)_{\text{Pt}}$ $(0,3)_g$	$(2,3)_{\text{Pt}}$ $(3,3)_g$
$(-3, -1)_{\text{Pt}}$ $(-3, 0)_g$	$(-1,2)_{\text{Pt}}$ $(0,3)_g$
$(-2, -3)_{\text{Pt}}$ $(-3, -3)_g$	$(-3, -1)_{\text{Pt}}$ $(-3, 0)_g$
$(1, -2)_{\text{Pt}}$ $(0, -3)_g$	$(-2, -3)_{\text{Pt}}$ $(-3, -3)_g$
$(3,1)_{\text{Pt}}$ $(3,0)_g$	$(1, -2)_{\text{Pt}}$ $(0, -3)_g$

Mit der gezeigten Strategie konnten alle experimentell gefundenen Moiré-Strukturen von Graphen auf Platin und auf Iridium richtig beschrieben werden, wie ein Vergleich mit den Tabellen 7.3 und 7.4 zeigt. Weiterhin ließ sich eine Vielzahl an weiteren möglichen Moiré-Einheitszellen in den beiden Systemen vorhersagen.

Die hergeleiteten Lösungen lassen sich ohne Abstriche auf andere Übergangsmetalle als Substrate für Graphen anwenden, indem analoge Graphiken zu Abb. 7.11 und 7.12 berechnet werden. In der y-Achse ist über  $x = a_{\text{TM}}/a_g$  bei fester Graphen-Gitterkonstante  $a_g$  das Metall kodiert. Eine Ausweitung auf andere hexagonale Systeme ist mit den gezeigten Lösungen ebenfalls möglich. Die geometrische Konstruktion lässt sich auch auf andere zweidimensionale Bravais-Gitter anwenden, wobei die beiden beteiligten Gitter nicht zwangsläufig die gleiche Symmetrie besitzen müssen. In diesen Fällen müssen die entsprechenden  $k$ -Vektoren der Moiré-Überstrukturen analog zu den Abbildungen 7.6 und 7.9 bestimmt werden. Damit ist die vorgestellte geometrische Konstruktion das erste vollständige und allgemein gültige Modell, mit dem die auftretenden Moiré-Strukturen beschrieben und vorhergesagt werden können.



## 8 Zusammenfassung

Eine aussichtsreiche Syntheseroute für Graphen stellt das CVD-Wachstum dar. Dabei werden bei erhöhten Temperaturen Kohlenwasserstoffe auf der Oberfläche von Übergangsmetallen zersetzt, und es bildet sich eine Monolage Graphen. Als Substrate wurden im Rahmen dieser Arbeit einkristalline Metallfilme eingesetzt. Diese vereinen die Vorteile der klassischerweise eingesetzten Volumen-Einkristalle und der polykristallinen Metallfolien. Sie weisen einerseits eine definierte Oberfläche auf und eignen sich andererseits aufgrund des geringen Preises für eine industriell skalierbare Graphensynthese.

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Eignung dieser Filme für die Synthese von Graphen, sowie die Optimierung der Prozessparameter. Wichtig war hierbei die Qualität und die Stabilität der Metallfilme, insbesondere von deren Oberfläche unter Wachstumsbedingungen. Weiterhin mussten Bedingungen gefunden werden, unter denen ein kontrollierbares Graphenwachstum auf den Filmen möglich war. Letzter Schritt war das Ablösen des Graphens vom Metallsubstrat, da es für eine Anwendung in elektronischen Bauteilen auf einer isolierenden Unterlage liegen muss.

Die Metallfilme bestanden aus 150 nm dicken Schichten aus Ni(111), Ir(111) oder Ru(0001). Die Unterlage war ein Siliziumwafer, wobei eine Oxidschicht aus YSZ die Metalle vom Silizium trennte.

Es wurde gefunden, dass die Kristallinität der Filme mit der von Volumen-Einkristallen vergleichbar war. Allerdings besaßen die Filme zunächst keine glatte Oberfläche, sondern wiesen Löcher auf. Ein Heizen der Filme im UHV für 1 - 2 Stunden auf ca. 900 °C führte zu einem Ausheilen, wodurch ein geschlossener Film mit atomar glatter Oberfläche erreicht wurde. Diese war für ein großflächiges Wachstum von Graphen geeignet.

Bei den Ni(111)- und Ir(111)-Filmen waren an der Oberfläche zwei Arten von Stufenkanten nachweisbar. Neben den von Volumeneinkristallen bekannten abgerundeten Stufenkanten traten gerade ausgerichtete Stufenkanten auf. *In situ*-Messungen im LEEM zeigten, dass letztere bei einer Temperaturänderung des Films entstanden. Der Grund dafür waren Verspannungen, die wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen der einzelnen Komponenten des Filmaufbaus auftraten. Diese Verspannungen wurden durch Gleitebenen wieder abgebaut, was in den zusätzlichen, gerade verlaufenden Stufenkanten an der Oberfläche resultierte. Oberhalb von ca. 400 °C war die Mobilität der Oberflächenatome hoch genug, dass die geraden Stufenkanten wieder ausheilten. Effektiv dehnten sich damit

die Metallfilme mit der thermischen Ausdehnung des Silizium-Wafers aus, welche der thermischen Ausdehnung von Graphen deutlich ähnlicher ist. Deswegen war der thermische Stress des Graphens während des Abkühlens der Filme nach dem CVD-Prozess deutlich geringer als bei Volumenmaterialien. Dadurch wurde die ansonsten häufig auftretende Faltenbildung des Graphens verhindert.

Im Vergleich zu Volumen-Einkristallen war die Stabilität der Metallfilme jedoch geringer. So kam es während des ersten Heizschrittes zur Segregation der Filmbestandteile Sauerstoff, Silizium und Zirkonium. Diese konnten jedoch durch  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Beschuss entfernt werden, und bei Verwendung der typischen Wachstumstemperaturen von Graphen im Bereich von 700 - 800 °C traten keine weiteren Verunreinigungen durch die Unterlage mehr auf. Eine saubere Präparation der Filme war damit möglich. Allerdings nahm die Stabilität nach einem einmaligen Heizen auf eine zu hohe Temperatur ( $> 900$  °C) oder nach einer hohen Zahl (ca. 9 - 16) an Wachstumszyklen von Graphen ab, und eine saubere Präparation der Filme war nicht mehr möglich. Die Verunreinigungen führten dabei zu einer Beeinträchtigung des Graphenwachstums. Ein Heizen zu sehr hohen Temperaturen ( $\geq 1100$  °C) führte zum Entnetzen der Metallfilme. Unter Vermeidung dieser sehr hohen Temperaturen von  $> 900$  °C waren die Filme jedoch stabil und damit ein geeignetes Substrat für das Graphenwachstum.

Um Graphen von hoher Qualität zu erhalten, muss es über den ganzen Film die gleiche Ausrichtung besitzen. Unterschiedliche Rotationsdomänen würden zu Korngrenzen und damit zu einer Verschlechterung der elektronischen Eigenschaften führen. Aufgrund der limitierten Temperaturstabilität der dünnen Metallfilme wurden die Wachstumsbedingungen für Graphen auf den Filmen zum Teil neu angepasst. So liegt beispielsweise die optimale Temperatur für das Graphenwachstum auf Ir(111)-Einkristallen im Bereich von 1047 - 1257 °C<sup>[44,212]</sup> und damit oberhalb des erlaubten Temperaturbereichs der Filme. Bei den Ir(111)-Filmen zeigte sich jedoch eine starke Abhängigkeit der Graphenqualität von den Wachstumsbedingungen, die sich zur Optimierung des Graphenwachstums ausnutzen ließ. So trat bei einem Ethylendruck von  $\leq 1 \times 10^{-8}$  Torr und einer Temperatur von ca. 800 °C ausschließlich das Wachstum von ausgerichtetem R0°-Graphen auf, während ein höherer Druck bzw. eine niedrigere Temperatur in einem Gemisch aus verschiedenen Rotationsdomänen des Graphens resultierte. Durch die Einstellung eines niedrigen Drucks konnte die Wachstumstemperatur soweit erniedrigt werden, dass bei gleicher Graphenqualität der Stabilitätsbereich der Filme eingehalten werden konnte.

Das Graphenwachstum auf den Ru(0001)-Filmen lieferte aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Graphen und Metall nur das gewünschte ausgerichtete Graphen. Das Wachstum konnte bei 675 - 850 °C und  $2 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-8}$  Torr  $\text{C}_2\text{H}_4$  durchgeführt werden. Auch die Ru(0001)-Filme eignen sich daher als Wachstumssubstrate für hochwertiges Graphen.

Bei den Ni(111)-Filmen beeinflusste die relativ hohe Löslichkeit von Kohlenstoff in Nickel das Graphenwachstum. Dabei konnte gezeigt werden, dass es zunächst zur Befüllung des Volumens mit Kohlenstoff kam, bevor das Wachstum von Graphen einsetzte. Ein Abbruch der Ethylendosierung, bevor das Volumen gefüllt war, führte zunächst zu einer Graphen-freien Oberfläche. Während des anschließenden Abkühlens sank die Kohlenstofflöslichkeit, und es kam zur Segregation von Kohlenstoff an die Oberfläche. Dabei war die Temperatur für das Graphenwachstum in der Regel bereits zu niedrig, und es bildete sich das Oberflächencarbid Ni<sub>2</sub>C. Die für ein erfolgreiches Graphenwachstum notwendige Dosis an C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> hing damit von der Menge an gelöstem Kohlenstoff vor der Dosierung ab. Die Menge an gelöstem Kohlenstoff ließ sich durch eine Dosierung bei einer bestimmten Temperatur kontrollieren, so dass sich trotz der komplexen Temperatureffekte erfolgreich Graphen wachsen ließ. Auch auf Ni(111) wurde das Auftreten von rotierten Graphenphasen beobachtet. Durch *in situ*-Messungen konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch zum ersten Mal gezeigt werden, dass durch Heizen auf 700 - 750 °C ein nachträgliches Ausheilen von rotiertem Graphen möglich ist. Beim Vorliegen einzelner Grapheninseln äußerte sich dies in einem Wachstum des energetisch bevorzugten, ausgerichteten Graphens auf Kosten des rotierten Graphens. Bei einer Vollbedeckung an Graphen kam es durch partielles Auflösen von rotiertem Graphen zur Bildung von kleinen Löchern in der Graphenschicht. Es wurde gefunden, dass die Löcher durch Transportprozesse von Kohlenstoffatomen wandern können, wodurch rotiertes Graphen aufgelöst und gleichzeitig ausgerichtetes Graphen gebildet wird. Weiterhin wurde durch ein geeignetes Heizen die Kohlenstofflöslichkeit des Nickelfilms ausgenutzt und die selektive Auflösung der Bilage zur Monolage erreicht. Dadurch war der exklusive Erhalt von ausgerichtetem Monolagen-Graphen auf den Ni(111)-Filmen möglich.

Der abschließende Schritt der durchgeführten Syntheseroute war das Ablösen des Graphens vom Metallsubstrat, was für eine Anwendung des Graphens in elektronischen Bauteilen notwendig ist. Bei den edlen Metallen Ruthenium und Iridium konnte ein Auflösen des Metalls nur unter sehr harschen Reaktionsbedingungen erreicht werden. Bei den Ru(0001)-Filmen war dies auf nasschemischem Weg mit Ammoniumcer(IV)-nitrat/Essigsäure oder mit Natriumhypochlorit möglich. Während das Graphen durch die Behandlung von NaOCl ebenfalls aufgelöst wurde, blieb es nach dem Ätzen mit ACN auf der isolierenden YSZ-Unterlage zurück. Allerdings wurde es dabei stark beschädigt, was einen Widerspruch zu den Literaturangaben darstellt.<sup>[129]</sup>

Die Ir(111)-Filme konnten nur auf elektrochemischem Weg aufgelöst werden. Dies führte jedoch ebenfalls zu einer Auflösung des Graphens. Eine Alternative hierzu ist der *bubbling transfer*<sup>[79]</sup>, der in dieser Arbeit ebenfalls getestet wurde. Dabei wurde das Graphen durch eine elektrochemische Wasserstoffentwicklung zwischen Graphen und Metall abgehoben und konnte auf eine isolierende Unterlage transferiert werden. Raman-Spektren zeigten, dass dabei erfolgreich eine Monolage Graphen erhalten wurde.

Für das Auflösen der Ni(111)-Filme unterhalb des Graphens wurde ein neues Verfahren eingeführt, welches auf einer reinen Gasphasenreaktion beruht. Dadurch konnten der Einsatz wässriger Lösungen sowie einer unterstützenden Polymerschicht und die damit einhergehenden Probleme vermieden werden. Auch ein zusätzlicher Transferschritt war aufgrund der verwendeten Filmarchitektur nicht notwendig. Die Reaktion basiert auf dem Mond-Verfahren und ist eine chemische Transportreaktion.<sup>[138]</sup> Dabei reagiert Nickel unter milden Bedingungen (75 °C und 1 bar) mit Kohlenstoffmonoxid zu gasförmigem Ni(CO)<sub>4</sub>. Bei höheren Temperaturen ( $\geq 180$  °C) dreht sich die Reaktion um, und das Nickel wird wieder abgeschieden. Durch das Anlegen eines Temperaturgradienten kann so ein Transport von Nickel über die Gasphase erfolgen. Damit ließ sich das Nickel unterhalb des gewachsenen Graphens herauslösen, während das Graphen auf der isolierenden YSZ-Schicht zurückblieb. Sulfidischer Schwefel fungierte dabei als Katalysator. Eingesetzt wurden dabei entweder H<sub>2</sub>S oder Na<sub>2</sub>S  $\times$  n H<sub>2</sub>O. Innerhalb weniger Stunden zeigte eine Blaufärbung des Films eine erfolgreiche Abtragung des Nickels an. Bei der Verwendung von H<sub>2</sub>S erhöhte die Zugabe von Wasser die Reproduzierbarkeit deutlich. Das so auf der isolierenden YSZ-Schicht erhaltene Graphen wies allerdings noch Defekte auf, wie Messungen mittels Raman-Spektroskopie zeigten. Ein Vergleich mit anderen Ablösemethoden, wie dem nasschemischen Auflösen des Nickelfilms oder dem *bubbling transfer*, zeigte jedoch, dass das Graphen durch den Mond-Prozess nicht beschädigt wurde. Bestätigt wurde dies dadurch, dass Graphen bekannter Qualität, welches den Bedingungen des Mond-Verfahrens ausgesetzt wurde, keine Veränderung der Qualität aufwies.

Während in dieser Arbeit die Machbarkeit dieser Syntheseroute demonstriert wurde, sind für eine mögliche Anwendung noch einige Probleme zu lösen. So enthielt das auf den Ir(111)- und Ni(111)-Filmen gewachsene Graphen noch Punktdefekte, die wahrscheinlich für die mittels Raman-Spektroskopie messbare D-Bande verantwortlich waren. Die Art der Punktdefekte und damit deren Ursprung sind noch unklar, weswegen weitere Untersuchungen durchgeführt werden müssen. Die Abtragung des Nickels durch den Mond-Prozess verlief bisher nicht vollständig. Dreidimensionale Partikel eines Volumen-Nickelsulfids blieben auf der Probe zurück. Diese lagen zwischen Graphen und der YSZ-Schicht und könnten so die elektronischen Eigenschaften des Graphens beeinflussen. Ein Möglichkeit, die Bildung dieser Partikel zu vermeiden, könnte darin bestehen, die Menge an Sulfid in dem System während der Reaktion kontinuierlich zu reduzieren. Dies könnte durch den sukzessiven Austausch der Gasphase gegen reines CO realisiert werden. Während der Abtragung des Nickels kam es zudem zu einem teilweisen Aufplatzen des Graphens durch mechanischen Stress. Eine Lösungsmöglichkeit liegt in der Entlastung des Graphens durch eine Strukturierung vor dem Mond-Prozess. In ersten Vorexperimenten konnte hierbei bereits gezeigt werden, dass dies prinzipiell möglich ist.

In der Summe sind die einkristallinen Metallfilme geeignete Substrate für das Graphenwachstum. Das selektive Wachstum von Graphen mit gleicher Ausrichtung über den ganzen Film ist möglich. Über den *bubbling transfer* und das Mond-Verfahren ist eine Ablösung des Graphens von den Metallfilmen möglich. Bei letzterem kann durch den besonderen Aufbau der Filme ein zusätzlicher Transferschritt vermieden werden, da das Graphen nach der Entfernung des Nickels direkt auf einer isolierenden Unterlage liegt. Damit stellen die einkristallinen Metallfilme eine skalierbare Alternative zu den Volumen-Einkristallen dar.

In einem zusätzlichen Teil der Arbeit wurden die Moiré-Strukturen theoretisch untersucht, die beim Wachstum von Graphen auf hexagonalen Metalloberflächen und auch auf den Metallfilmen auftreten. Die Moiré-Strukturen entstehen durch den Unterschied der Gitterkonstanten zwischen der Metalloberfläche und dem Graphen und durch eine Rotation der beiden Gitter gegeneinander. Bisher war kein vollständiges Modell vorhanden, um diese langwelligen Strukturen zu beschreiben. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, welches auf einem optischen Analogon zum Moiré-Effekt basiert. Eine Analyse der dabei auftretenden Frequenzen zeigte, dass sich Moiré-Strukturen durch die Differenz zweier Raumfrequenzen beschreiben lassen. Sind diese beiden Raumfrequenzen ähnlich, dann ist deren Differenzterm klein und es entsteht eine langwellige Überstruktur. Daraus ließ sich eine geometrische Konstruktion ableiten, die zudem analytisch gelöst werden konnte. Ein entscheidender Punkt war dabei die Berücksichtigung von Raumfrequenzen höherer Ordnungen. Dadurch konnten zum ersten Mal alle in der Literatur bekannten Moiré-Strukturen beschrieben werden. Weiterhin wurde ein Kriterium eingeführt, mit dem die kommensurablen Moiré-Überstrukturen identifiziert werden konnten. Dies erlaubte eine Vorhersage von weiteren möglichen Moiré-Strukturen. Während die Lösung konkret für den Überlapp zweier hexagonaler Gitter gezeigt wurde, gilt die gezeigte Strategie allgemein und lässt sich auf die Überlagerung zweier beliebiger Gitter übertragen.



# A Anhang

## A.1 XPS: Eindringtiefen

Die für die Quantifizierung der XPS-Messungen (Kapitel 3.1) benötigten mittleren freien Weglängen von Elektronen im Festkörper  $\lambda$  sind in der Regel nur für Elemente und ausgewählte Verbindungen bekannt. Allerdings lässt sich  $\lambda$  (in Å) wie folgt für beliebige Materialien abschätzen:<sup>[318]</sup>

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{E_{\text{kin}}}{E_p^2 \left[ \beta \ln(\gamma E_{\text{kin}}) - \frac{C}{E_{\text{kin}}} + \frac{D}{E_{\text{kin}}^2} \right]} \\ E_p &= 28,8 \sqrt{\frac{N_V \cdot \varrho}{M}} \\ \beta &= -0,10 + 0,944 \frac{1}{\sqrt{(E_p^2 + E_g^2)}} + 0,069 \varrho^{0,1} \\ \gamma &= 0,191 \frac{1}{\sqrt{\varrho}} \\ C &= 1,97 - 0,91 \cdot U \\ D &= 53,4 - 20,8 \cdot U \\ U &= \frac{N_V \cdot \varrho}{M} = \frac{E_p^2}{829,4}\end{aligned}\tag{A.1}$$

Hierbei ist  $E_p$  die Plasmonenenergie der Valenzelektronen in eV,  $E_g$  die Bandlücke in eV,  $\varrho$  die Dichte des Materials in g/cm<sup>3</sup>,  $M$  die molare Masse pro Formeleinheit in g/mol und  $N_V$  die Anzahl an Valenzelektronen. Für die nach dem Mond-Prozess nachweisbaren Verbindungen (Ni, NiS und YSZ) sind die nach Gl. A.1 berechneten Eindringtiefen in Tabelle A.1 gezeigt.

**Tabelle A.1:** Nach Gleichung A.1 berechnete Werte für die mittleren freien Weglängen von Elektronen  $\lambda$  in verschiedenen Festkörpern, wobei die Berechnungen für Mg K $\alpha$ -Strahlung gelten. Die Dichte von NiS bezieht sich auf das Mineral Millerit.<sup>[286]</sup> Für NiS-Filme wurde die Bandlücke in der Literatur mit 0,35 eV<sup>[319]</sup>, 0,45 eV<sup>[320]</sup> und 0,76 eV<sup>[321]</sup> bestimmt, was in einem Mittelwert von 0,52 eV resultiert. Die Werte  $\varrho$  und  $E_g$  für YSZ in Ref.<sup>[322]</sup> beziehen sich auf tetragonales ZrO<sub>2</sub> mit 4,5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $N_v$  und  $M$  beziehen sich auf ZrO<sub>2</sub>. Experimentell wurden für Ni Werte von  $\lambda = 7,5 - 9,5 \text{ \AA}$  ermittelt.<sup>[323]</sup>

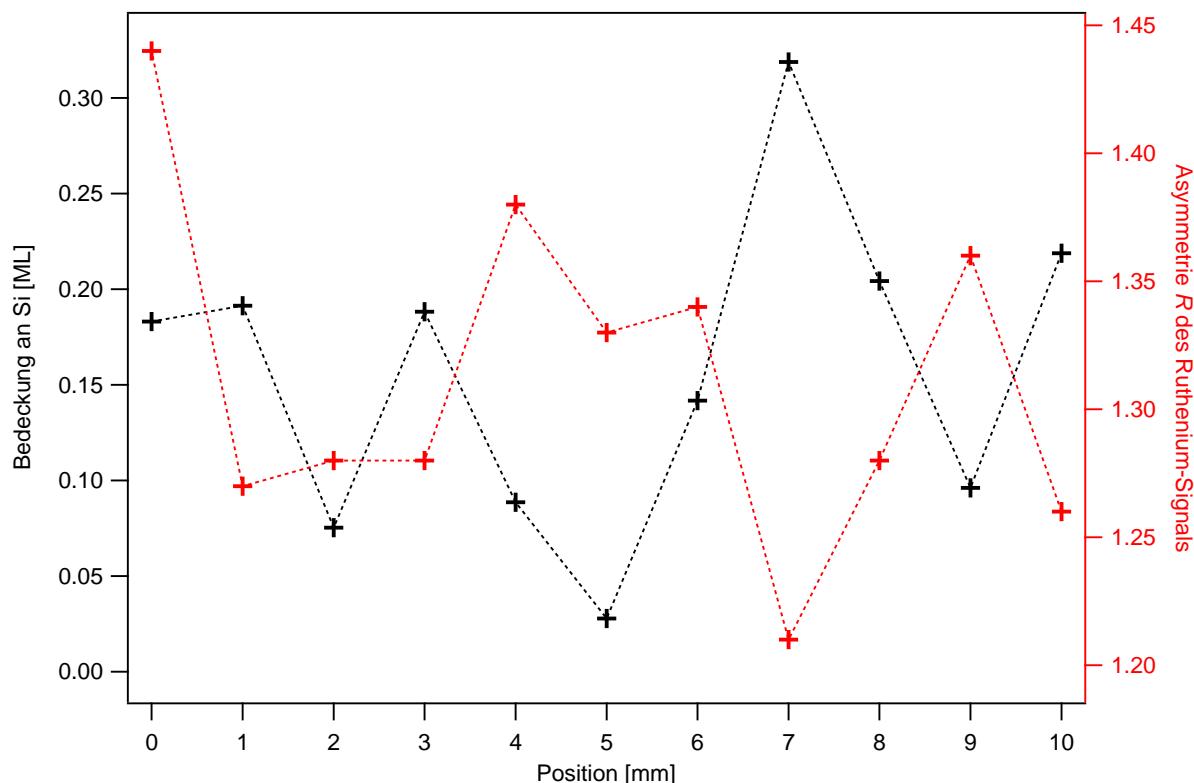
Element	Verbindung	$E_{\text{kin}}$ [eV]	$N_v$	$M$ [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]	$\varrho$ [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ]	$E_g$ [eV]	$\lambda$ [\text{\AA}]
Ni 2p <sub>3/2</sub>	Ni	401	10	58,69	8,908 <sup>[141]</sup>	0	8,14
Ni 2p <sub>3/2</sub>	NiS	401	16	90,76	5,38 <sup>[286]</sup>	0,52	10,01
S 2p	NiS	1092	16	90,76	5,38 <sup>[286]</sup>	0,52	20,47
Zr 3d	YSZ	1072	16	123,22	6,08 <sup>[322]</sup>	6,2 <sup>[322]</sup>	20,30
O 1s	YSZ	723	16	123,22	6,08 <sup>[322]</sup>	6,2 <sup>[322]</sup>	15,16
Y 3d	YSZ	1097	16	123,22	6,08 <sup>[322]</sup>	6,2 <sup>[322]</sup>	20,66

## A.2 Einfluss und Überstrukturen der Verunreinigungen

Wie im Kapitel 4.2 beschrieben, wurde bei der Erstpräparation der Ru(0001)-Filme die Segregation der Substratbestandteile beobachtet. In diesem Kapitel werden die entsprechenden Daten für die Ni(111)- und Ir(111)-Filme präsentiert. Zudem werden auf die Überstrukturen, die durch diese Verunreinigungen entstanden, sowie auf den Einfluss der Verunreinigungen auf das Graphenwachstum eingegangen.

Ein wichtiger Punkt ist der Einfluss der auftretenden Verunreinigungen auf das Wachstum von Graphen. Um diesen zu untersuchen, wurde bei einem Ru(0001)-Filme unter Graphen-Wachstumsbedingungen Ethylen dosiert, während sich der Film noch in einem Zustand befand, an dem es zur Segregation von Verunreinigungen kam. Auf der so erhaltenen Probe waren im Auger-Spektrum neben Ruthenium auch Kohlenstoff und Silizium nachweisbar. Interessant war hierbei vor allem die räumliche Verteilung der beiden Adsorbate. Diese wurde bestimmt, indem die Probe vor dem Auger-Spektrometer verfahren und somit ein Liniensprofil über den Film aufgenommen wurde. Dieses ist in Abb. A.1 gezeigt, wobei die schwarze Kurve die Bedeckung an Silizium zeigt, während die rote Kurve die Asymmetrie des Ruthenium-Signals und damit die Menge an Kohlenstoff angibt (vgl. Kapitel 3.2).

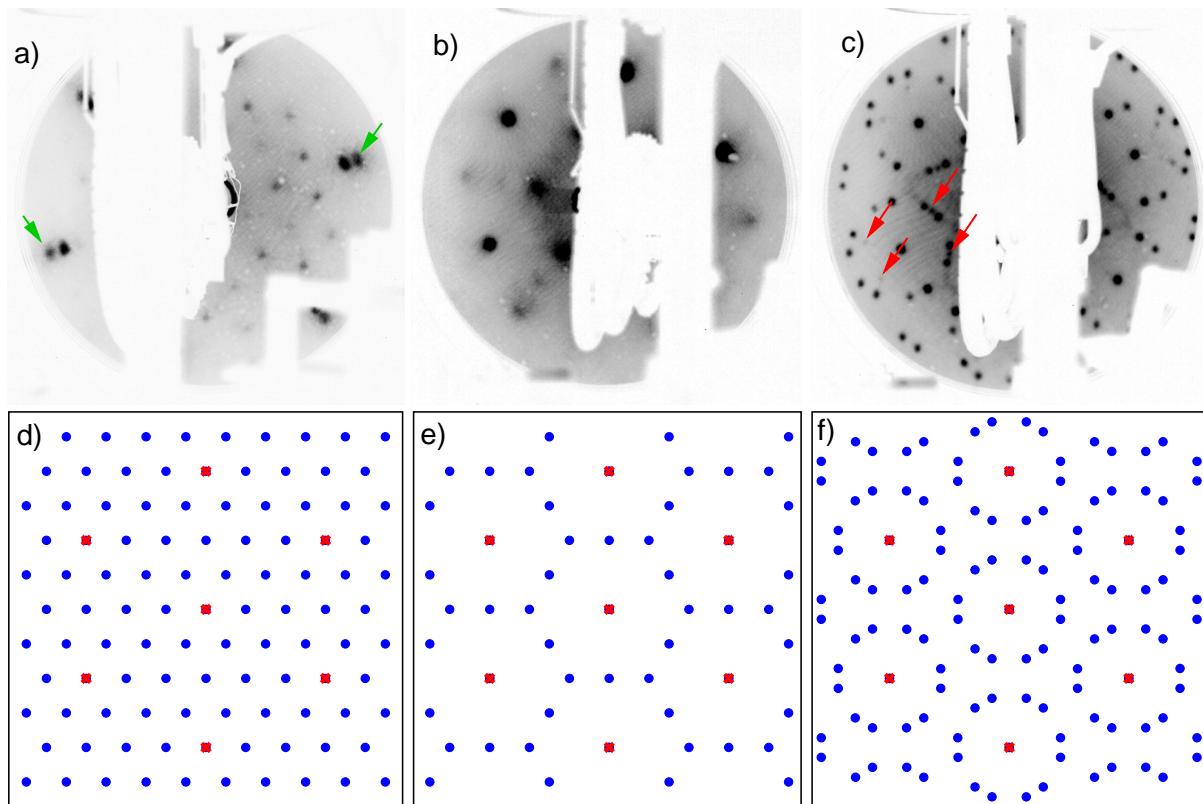
Dabei waren zwei Effekte deutlich zu erkennen. Zum Einen wiesen beide Elemente deutliche Unterschiede in ihrer Verteilung auf. Dies bedeutet, dass die Aufnahme eines einzelnen Auger-Spektrums nicht ausreichend ist, den Zustand der Probe vollständig zu charakterisieren. Zum Anderen war eine Gegenläufigkeit in den Häufigkeiten der beiden Elementen zu beobachten. Die Menge an Kohlenstoff an der Oberfläche wurde durch das Silizium deutlich reduziert. Damit war ein Wachstum von großflächigem Graphen in der Anwesenheit von Silizium auf der Oberfläche nicht möglich. In der Literatur ist für das



**Abbildung A.1:** Ortsaufgelöste Auger-Spektroskopie eines Ru(0001)-Films nach einer Ethylen-Dosierung. Die Dosierung erfolgte bei 750 °C und  $4,0 \times 10^{-10}$  Torr für 7 h. Die Messung erfolgte als Linienprofil über die Probe, wobei alle 1 mm ein Spektrum aufgenommen wurde. Aufgetragen sind die Bedeckung an Silizium (schwarz) und die Asymmetrie  $R$  des Ruthenium-Signals (rot), ein Maß für die Kohlenstoffbedeckung. Die Gegenläufigkeit von Silizium und Kohlenstoff zeigt deutlich, dass das Silizium das Wachstum von Graphen störte.

Zusammenspiel von Silizium und Graphen auf Ruthenium bisher nur bekannt, dass auf eine gewachsene Monolage aufgedampftes Silizium bei 500 °C nicht zu einer Zerstörung des Graphens, sondern zu einer Interkalation führte.<sup>[324]</sup> Diese Interkalation entkoppelte das Graphen vom darunterliegenden Ruthenium, wodurch die charakteristische elektronische Struktur von Graphen wiederhergestellt wurde. Dies zeigt, dass das bereits vorhandene Graphen durch die Interkalation des Siliziums nicht beschädigt wurde.<sup>[324]</sup> Im Unterschied dazu war das Silizium hier bereits vor bzw. während des Graphenwachstums gegenwärtig. Das Graphenwachstum könnte so unterdrückt werden.

Die Segregation von Silizium an die Oberfläche der Ru(0001)-Filme führte zur Ausbildung mehrerer Überstrukturen, wobei eine Abhängigkeit von der Bedeckung an Silizium vorhanden war. Die LEED-Bilder dieser Strukturen sind in Abb. A.2 zusammengestellt, während die identifizierten Überstrukturen und durch AES bestimmten Silizium-Bedeckungen in Tabelle A.2 gelistet sind.



**Abbildung A.2:** a) - c) LEED-Bilder von Ru(0001)-Filmen mit unterschiedlichen Bedeckungen an Silizium [a) 67 eV; b) und c) 90 eV]. Die Präparationsbedingungen waren a) 750 °C für 7 h, b) 1000 °C für 5 min und c) 1100 °C für 5 min. d) - f) Dazugehörige simulierte Reflexpositionen, wobei die roten Kreuze die Ru(0001)-Reflexe und die blauen Punkte die Reflexe der Überstrukturen repräsentieren. Die Silizium-Bedeckung und die auftretenden Überstrukturen sind in Tab. A.2 gelistet. In a) sind zusätzlich die Grundgitter-Reflexe von Graphen sichtbar (grüne Pfeile), allerdings ohne die Satelliten der Moiré-Struktur, was eine schlechte Ordnung des Graphens bedeutet. Die zusätzlichen Reflexe in c) (eine Auswahl ist mit roten Pfeilen markiert) konnten keiner Überstruktur zugeordnet werden.

**Tabelle A.2:** Silizium-Bedeckungen und auftretende Überstrukturen auf den Ru(0001)-Filmen. Die dazugehörigen LEED-Bilder sind in Abb. A.2 gezeigt.

Abb.	Bedeckung [ML]	Überstruktur
A.2a)	$0,12 \pm 0,08$	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$
A.2b)	$0,36 \pm 0,20$	$(2 \times 2) + (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$
A.2c)	$1,45 \pm 0,20$	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$

Bei niedrigen Bedeckungen lag eine  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur vor [Abb. A.2a) und d)]. Neben den Ruthenium-Grundgitterreflexen waren noch Graphen-Reflexe sichtbar. Das Fehlen der Moiré-Satelliten lässt sich durch zu kleine Graphendomänen erklären. Bei steigender Bedeckung änderte sich das Beugungsbild [Abb. A.2b)]. Die auftretenden Reflexe ließen sich durch ein Gemisch einer  $(2 \times 2)$ - und einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur

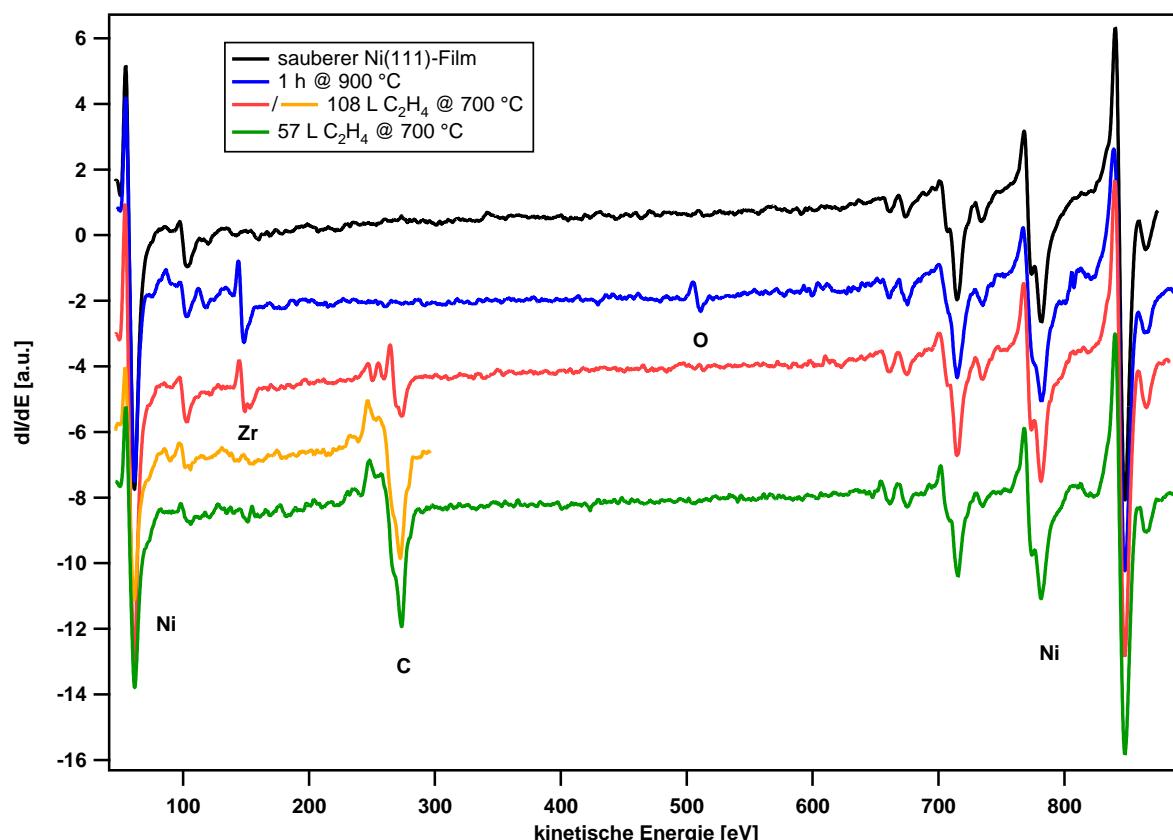
erklären [Abb. A.2e)]. Bei sehr hohen Bedeckungen bildete sich eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur aus [Abb. A.2c) und f)]. Ein Vergleich des Beugungsbildes mit den berechneten Reflexen der genannten Überstruktur zeigt, dass dadurch nicht alle auftretenden Reflexe erklärt werden konnten. Allerdings konnten die zusätzlichen Reflexe keiner Überstruktur zugeordnet werden.

Die meisten der gezeigten Überstrukturen sind in der Literatur bisher nicht bekannt. Für Silizium auf Ru(0001) wurde eine  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19,1^\circ$ -Überstruktur beschrieben,<sup>[325]</sup> passend zu der vorliegenden Messung für die hohe Bedeckung an Silizium. Die gemessene  $(2 \times 2)$ -Überstruktur könnte durch Siliziumdioxid erklärt werden.<sup>[326]</sup> Allerdings ließ sich mittels AES kein Sauerstoff auf dem Film nachweisen. Aus demselben Grund fallen auch die Erklärungsversuche über adsorbiertes CO, welches eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bildet,<sup>[327]</sup> und Sauerstoff, bei welchem, abhängig von der Bedeckung, eine  $(2 \times 2)$ - oder eine  $(2 \times 1)$ -Überstruktur\* auftritt,<sup>[328]</sup> aus.

Die Reinheit der Ni(111)-Filme wurde ebenfalls mittels AES überprüft. Das Auger-Spektrum eines frischen Nickel-Films, welcher für eine Stunde auf 900 °C geheizt wurde, ist in Abb. A.3 gezeigt (blau). Ein Vergleich mit dem Spektrum eines sauberen Ni(111)-Films (schwarz) macht deutlich, dass neben den Nickelsignalen zwei zusätzliche Signale auftraten. Diese konnten Zirkonium (148 eV) und Sauerstoff (511 eV) zugeordnet werden.<sup>[150]</sup> Die Segregation von Silizium konnte bei den Nickel-Filmen nicht beobachtet werden.

Wie schon bei den Ru(0001)-Filmen gezeigt, trat bei den Ni(111)-Filmen die Segregation der Substratbestandteile in der Regel nur bei der Erstpräparation der Filme auf. Dies ließ sich an einem Nickel-Film zeigen, der zweimal hintereinander einem ähnlichen Heizschritt ausgesetzt wurde. Nach dem Heizen eines Nickel-Films unter Graphen-Wachstumsbedingungen für 105 min auf 700 °C wurden an zwei verschiedenen Positionen auf dem Film Auger-Spektren aufgenommen (rot und orange in Abb. A.3). Das orangefarbene Spektrum zeigt neben den Signalen von Nickel nur ein zusätzliches Signal bei ca. 273 eV, welches Kohlenstoff zugeordnet werden kann. Dieser entstand durch die Zersetzung von Ethylen an der Nickeloberfläche. Allerdings war die Probe nicht homogen und an anderen Positionen konnte zusätzlich zum Kohlenstoff auch Zirkonium nachgewiesen werden (rotes Spektrum). Die Abwesenheit von Sauerstoff im Vergleich zum blauen Spektrum kann durch eine Reaktion mit Kohlenstoff erklärt werden. Die Unterschiede in der Peakform des Zirkonium-Signals zwischen der blauen und der roten Kurve wurden durch verschiedene Oxidationsstufen des Zirkoniums verursacht,<sup>[329]</sup> wie beispielsweise die Bildung eines Oxiids durch die Anwesenheit von Sauerstoff (blaues Spektrum). Auch die Unterschiede in der Signalform des Kohlenstoffs lassen sich durch unterschiedliche Oxidationsstufen erklären. Während im roten Spektrum die charakteristische Signalform einer carbidischen

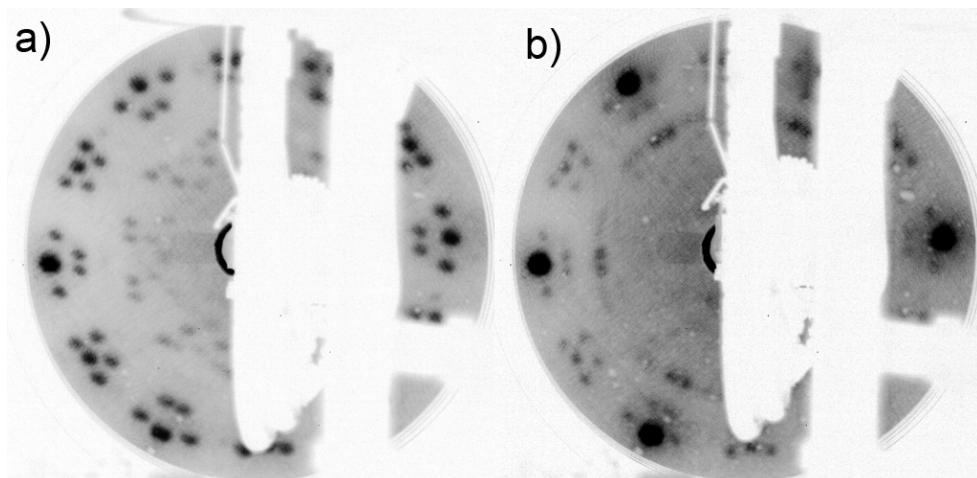
\* Aufgrund der drei möglichen Rotationsdomänen einer  $(2 \times 1)$ -Überstruktur zeigt diese im Beugungsbild die selben Reflexpositionen wie eine  $(2 \times 2)$ -Struktur.



**Abbildung A.3:** AES-Spektren bei verschiedenen Zuständen der Ni(111)-Filme. Schwarz: sauberer Film, präpariert durch 5 min *Sputtern* und Heizen für 2 min auf 700 °C. Blau: frischer Film nach Heizen für 1 h auf 900 °C. Es sind Signale von Zirkonium und Sauerstoff sichtbar. Rot und orange: Nach Ethylen-Dosierung bei 700 °C, wobei dessen Partialdruck während der Dosierung reduziert wurde (17 min  $5,0 \times 10^{-8}$  Torr; 15 min  $1,0 \times 10^{-8}$  Torr ; 48 min  $7,0 \times 10^{-9}$  Torr und 25 min im UHV). Die beiden Spektren stammen von unterschiedlichen Positionen derselben Probe. Grün: Nach Ethylen-Dosierung von  $1,0 \times 10^{-8}$  Torr für 95 min bei 700 °C, gefolgt von 25 min bei 700 °C im UHV.

Phase vorliegt, zeigt das orange Spektrum die Gegenwart von Graphen an (vgl. Kapitel 5.3.1).<sup>[223,224]</sup> In Gegenwart von Zirkonium war die Intensität des Kohlenstoffsignals zudem deutlich geringer. Wie schon bei den Ruthenium-Filmen, zeigte die räumliche Verteilung der Elemente deutlich, dass die Segregation der Substratbestandteile hinderlich für ein Wachstum von Graphen war. Nach einer Reinigung des Films durch fünfminütiges *Sputtern* wurde die Probe erneut unter Graphen-Wachstumsbedingungen auf 700 °C geheizt, diesmal für 120 min. Danach war neben Kohlenstoff kein anderes Element auf der Nickel-Oberfläche nachweisbar, und es waren keine räumlichen Unterschiede messbar. Die Signalform des Kohlenstoffpeaks zeigte das erfolgreiche Wachsen von Graphen an.

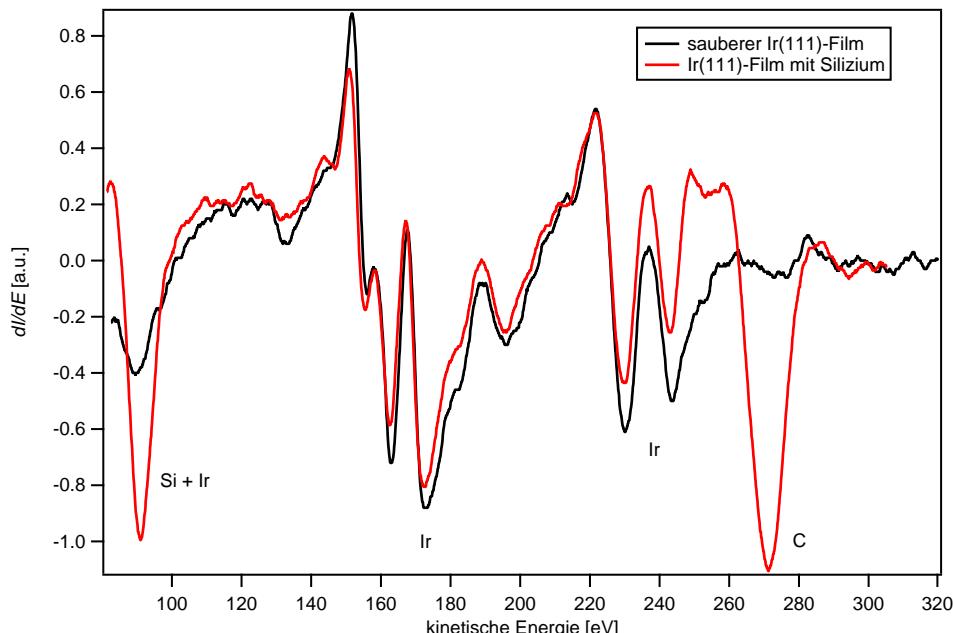
In Abb. A.4 sind zwei LEED-Beugungsbilder eines Ni(111)-Filmes gezeigt, die nach der Segregation von Verunreinigungen unter Graphen-Wachstumsbedingungen aufgenommen wurden (vgl. rotes Spektrum in Abb. A.3). Mit AES waren auf dem Nickel-Film die Elemente Zirkonium, Sauerstoff und Kohlenstoff nachweisbar. Die beiden Bilder wurden an unterschiedlichen Positionen auf der Probe aufgenommen. Das linke Bild zeigt das charakteristische Beugungsbild des Oberflächencarbids von Nickel,<sup>[225–227]</sup> welches im Kapitel 5.3 genauer besprochen wird. Im rechten Bild hat die Intensität der Carbid-Reflexe deutlich abgenommen und es sind zusätzliche Reflexe sichtbar. Die zusätzlichen Reflexe lassen sich der (111)-Fläche von kubischem Zirkoniumdioxid zuordnen. Die aus dem Beugungsbild ausgemessene Gitterkonstante von  $3,56 \text{ \AA}$  passt sehr gut zu dem Literaturwert  $3,62 \text{ \AA}^\dagger$ . Unterstützt wird dies auch durch die Orientierung der Gitter. Wegen der epitaktischen Beziehung sollten Ni(111) und  $\text{ZrO}_2(111)$  dieselbe Ausrichtung besitzen. Diese Ausrichtung stimmte auch mit den Reflexen in Abb. A.4 überein, wobei die Reflexe des  $\text{ZrO}_2$  allerdings aufgespalten waren und so ein Winkel von ca.  $\pm 3^\circ$  zwischen den beiden Gittern vorlag. Das Vorliegen der  $\text{ZrO}_2$ -Reflexe ließe sich zum einen durch Löcher im Nickel-Film erklären, so dass die YSZ-Unterlage gemessen wurde, oder durch die Ausbildung eines Zirkoniumdioxid-Films auf der Nickeloberfläche. Das Letztere erscheint wahrscheinlicher, da durch den anfänglichen Heizschritt die Löcher ausgeheilt wurden (vgl. Kapitel 4.1.1).



**Abbildung A.4:** LEED-Beugungsbilder eines Ni(111)-Films ( $E = 68 \text{ eV}$ ), die nach einer Dosierung von Ethylen bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1,1 \times 10^{-8} \text{ Torr}$  für 30 min aufgenommen wurden. Dabei kam es zur Segregation von Zirkonium und Sauerstoff. Die beiden Bilder stammen von unterschiedlichen Positionen derselben Probe. Neben den Reflexen des Nickelcarbids in a) sind in b) weitere Reflexe nachweisbar, die der (111)-Fläche von kubischem  $\text{ZrO}_2$  zugeordnet werden können.

<sup>†</sup> Die Kantenlänge der Einheitszelle beträgt  $a_{\text{ZrO}_2} = 5,117 \text{ \AA}$ ,<sup>[140]</sup> woraus sich über  $a_{(111)} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{ZrO}_2}$  die Gitterkonstante der (111)-Fläche berechnen lässt.

Auch bei den Ir(111)-Filmen war zu Beginn der Präparation die Segregation von Silizium zu beobachten. Exemplarisch dafür sind AES-Spektren in Abb. A.5 gezeigt. Das schwarze Spektrum enthält nur die Signale von Iridium und zeigt damit, dass die Präparation von sauberen Ir(111)-Filmen möglich war. Allerdings konnte auch beim Iridium das Auftreten von Silizium beobachtet werden. Das rote Spektrum wurde nach Heizen eines Ir(111)-Films für 278 min auf 843 °C bei einem Ethylen-Partialdruck von  $1,5 \times 10^{-9}$  Torr aufgenommen. Ein Vergleich mit dem Spektrum des sauberen Films zeigt, dass zwei neue Signale auftauchten. Das Signal bei ca. 272 eV lässt sich Kohlenstoff zuordnen, welcher aus der Zersetzung von Ethylen resultierte. Dagegen entstand das Signal bei ca. 91 eV durch Segregation von Silizium.<sup>‡</sup> Zirkonium ließ sich auf den Iridium-Filmen nicht beobachten. Wie schon bei Ruthenium und Nickel trat die Segregation von Substratbestandteilen nur bei der Erstpräparation der Filme auf.



**Abbildung A.5:** Auger-Spektren von Ir(111)-Filmen, die einen sauberen Film und die Verunreinigung mit Silizium zeigen. Der saubere Film wurde durch eine 40-minütige Oxidation bei 400 °C und einem Sauerstoff-Druck von  $2 \times 10^{-7}$  Torr, gefolgt von einem Heizen für 2 min auf 700 °C, erhalten. Die Siliziumverunreinigung trat nach einem Heizen für 278 min auf 843 °C bei einem Ethylen-Partialdruck von  $1,5 \times 10^{-9}$  Torr auf.

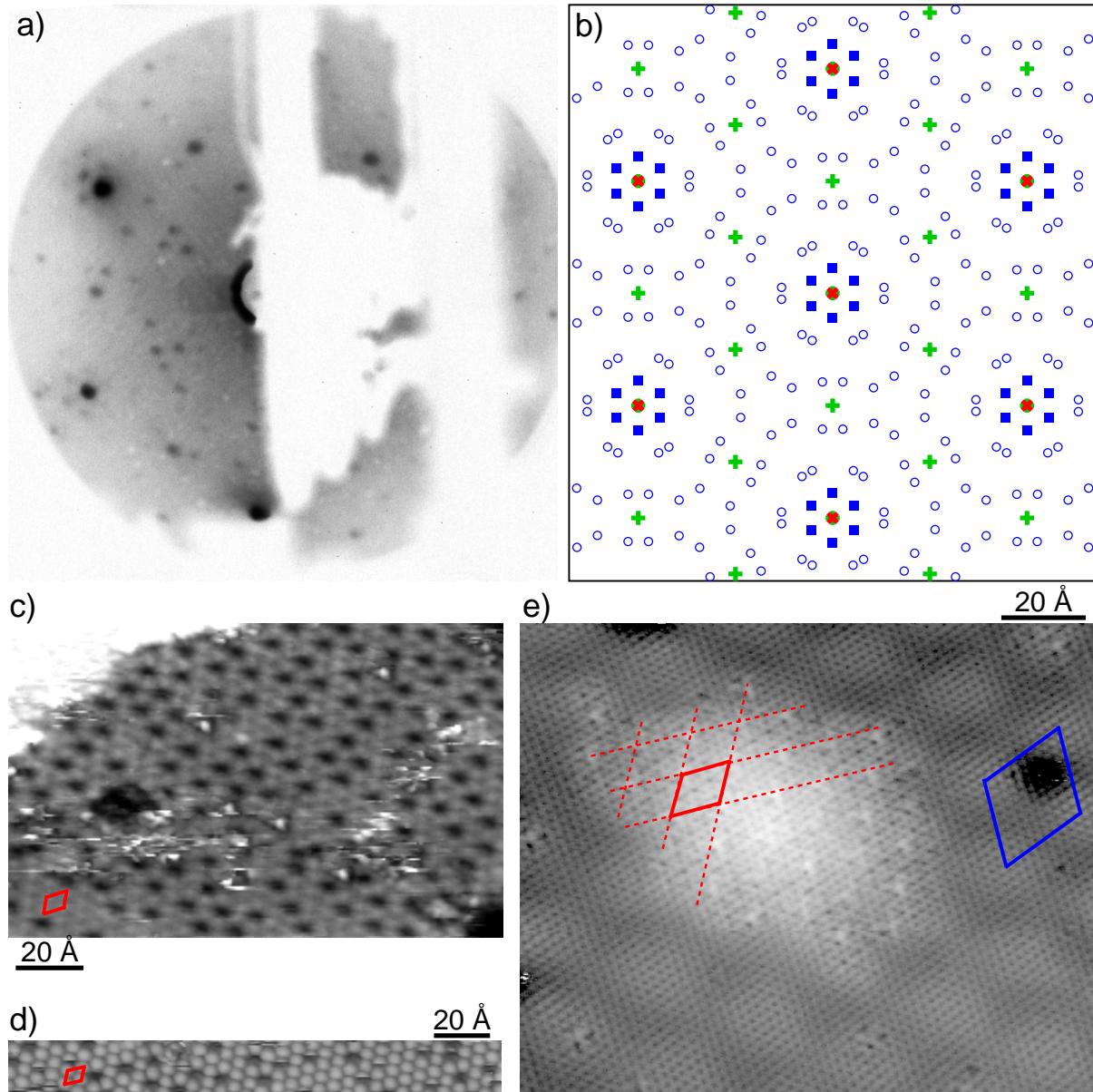
Die durch die Verunreinigungen auftretenden Strukturen auf den Ir(111)-Filmen wurden mit LEED und STM untersucht. In Abb. A.6a) ist ein LEED-Bild eines Iridium-Films gezeigt, bei dem es durch das erstmalige Heizen auf 800 °C zur Segregation von Silizium gekommen war. Dieses komplexe Beugungsbild ließ sich durch ein Gemisch aus drei verschiedenen Strukturen erklären, deren berechnete Reflexpositionen in Abb. A.6b)

<sup>‡</sup> Bei dieser Energie besitzt auch Iridium einen Übergang.<sup>[150]</sup>

dargestellt sind. Die roten Kreuze sind dabei die Reflexe des Ir(111)-Substrats und die blauen Quadrate die Satelliten der Moiré-Struktur von R0°-Graphen auf Ir(111) (vgl. Kapitel 5.2). Die weiteren Reflexe ließen sich einem Gemisch aus einer (2 × 2)- und einer ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23,4°-Struktur zuordnen. Die entsprechenden Reflexpositionen sind durch grüne Kreuze und blaue Kreise gekennzeichnet. Die im LEED gefundenen Strukturen waren auch im STM nachweisbar [Abb. A.6c) - e)]. Mittels Auger-Spektroskopie ließen sich als Adsorbate Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff nachweisen.

Die (2 × 2)-Überstruktur wurde sehr wahrscheinlich durch Sauerstoff gebildet. In früheren LEED-Studien wurde bei O/Ir(111) ein (2 × 2)-Beugungsbild gefunden, was sich allerdings auch durch die drei Rotationsdomänen einer (2 × 1)-Struktur erklären lässt.<sup>[330]</sup> Die Messung der Sauerstoff-Bedeckung bei Sättigung favorisierte die (2 × 1)-Variante.<sup>[331,332]</sup> Bei niedrigen Bedeckungen von 0,11-0,25 ML zeigten theoretische Berechnungen eine attraktive Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Sauerstoffatomen, was zu der Bildung von lokalen (2 × 2)-Strukturen führte.<sup>[333]</sup> Die STM-Bilder dieser Struktur in den Abb. A.6c) und d) zeigten Atome, die eine (2 × 2)-Überstruktur (rot) ausbildeten. Allerdings lag dabei eine hohe Fehlordnung mit vielen Fehlstellen vor. Zudem wurde diese Phase im STM nur sehr vereinzelt gefunden, und die daraus resultierende niedrige Bedeckung ist mit einer (2 × 2)-Struktur im Einklang. Der Grund für die Fehlordnung ist allerdings unklar. Eine weitere Erklärung für die (2 × 2)-Struktur könnte Sauerstoff sein, welcher interkaliert unter dem Graphen vorliegt.<sup>[334]</sup> Dieser bildet bei niedrigen Sauerstoffmengen eine (2 × 2)- und bei hohen Mengen eine (2 × 1)-Struktur aus. Anhand der gezeigten STM-Bilder kann dies jedoch ausgeschlossen werden.

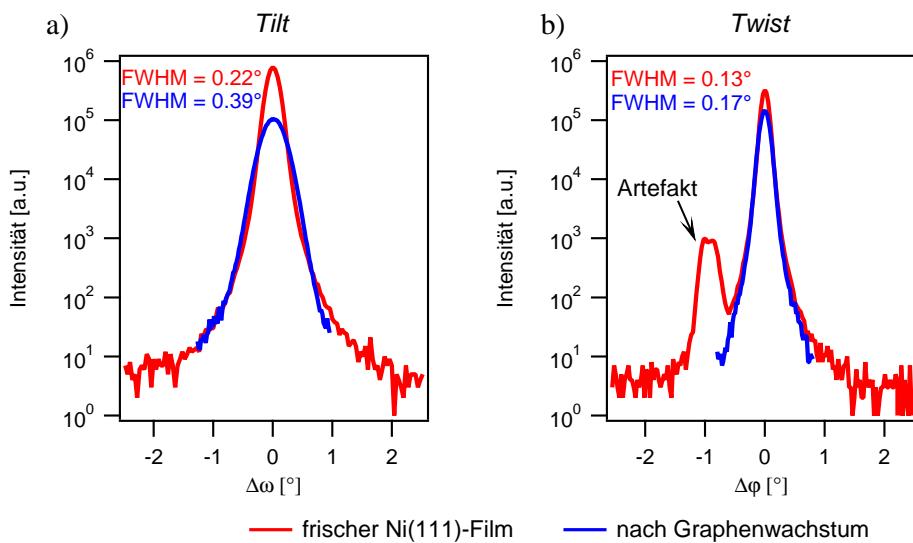
Die ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23,4°-Struktur lässt sich durch Silizium erklären. Hierbei ist bekannt, dass die Interkalation von Silizium im System Graphen/Ir(111) zu der genannten Struktur führt.<sup>[98]</sup> Dies wurde durch STM-Untersuchungen dieser Struktur bestätigt [Abb. A.6e)]. Ein Großteil des STM-Bildes zeigt die langwellige Moiré-Überstruktur (blau), welche charakteristisch für Graphen auf Ir(111) ist (vgl. Kapitel 5.2).<sup>[211]</sup> In der Bildmitte ist lokal die Ausbildung der ( $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ )R23,4°-Struktur (rot) zu beobachten. Dabei ist deutlich ersichtlich, dass das Graphengitter innerhalb dieser Struktur ungestört vorliegt, was für eine Interkalation von Silizium spricht. Im Unterschied zu den anderen Metallen war beim Iridium keine Beeinträchtigung des Graphen-Wachstums durch eine Verunreinigung durch die Unterlage zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass keine Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem segregierten Silizium stattfand, sondern nur die Interkalation, die das Graphenwachstum nicht störte. In der Literatur wurde nach der Silizium-Interkalation mittels Raman-Spektroskopie allerdings eine relativ hohe Dichte an Defekten gefunden, weshalb eine Beschädigung des Graphens durch das Silizium nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann.<sup>[98]</sup>



**Abbildung A.6:** Verunreinigungen der Ir(111)-Filme. a) LEED-Bild ( $E = 76$  eV) nach einem erstmaligen Heizen des Films für 225 min auf 800 °C. Nach AES waren auf der Oberfläche Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff vorhanden. Die Zuordnung der Reflexe ist in b) gezeigt. Die roten Kreuze sind die Ir(111)-Reflexe. Die blauen Quadrate stammen von R0°-Graphen, dessen Moiré-Struktur charakteristische Satelliten um die Ir(111)-Reflexe bildet. Die meisten Reflexe lassen sich einer  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -Struktur zuordnen (blaue Kreise). Die restlichen Reflexe passen zu einer (2 × 2)-Struktur (grüne Kreuze). c) und d) STM-Bilder der Probe von a), die eine fehlgeordnete (2 × 2)-Struktur zeigen (rot) ( $U_t = -0,7$  V,  $I_t = 10$  nA). e) STM-Bild nach einer Ethylen-Dosierung von  $2,0 \times 10^{-9}$  Torr bei 808 °C für 2,5 h ( $U_t = 0,1$  V,  $I_t = 3$  nA). Neben der Moiré-Struktur von Graphen (blau) ist in der Bildmitte zusätzlich eine  $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23,4^\circ$ -Struktur (rot) erkennbar, die sich durch interkaliertes Silizium erklären lässt.

## A.3 Kristalline Stabilität der Metallfilme

Ein wichtiger Punkt bei der Graphensynthese ist, dass der Metallfilm während des Prozesses stabil bleibt. Während die chemische und thermische Stabilität bereits diskutiert wurde (Kapitel 4.3), soll die Kristallinität der Filme während des Graphenwachstums ebenfalls erhalten bleiben. Um dies zu überprüfen, wurde ein Nickel-Film nach den in Kapitel 4.4 genannten Bedingungen präpariert und das Graphenwachstum unter den in Kapitel 5.3.4 angegebenen und optimierten Wachstumsbedingungen durchgeführt. Anschließend wurde der Nickel-Film mittels XRD untersucht. Die entsprechenden Signale (blau) für die Bestimmung des *Tilts* und des *Twists* sind in Abb. A.7 gezeigt. Ein Vergleich mit den Signalen eines frischen Films (rot), zeigt eine geringfügige Verbreiterung der Reflexe. Es lag aber immer noch eine sehr gute Ausrichtung der einzelnen Körner vor. Die Einkristallinität der Filme blieb damit auch nach dem Wachstum von Graphen erhalten.



**Abbildung A.7:** Vergleich der Mosaizität eines Ni(111)-Films vor der UHV-Präparation (rot) und nach dem Wachstum von Graphen (blau). Nach dem Graphenwachstum waren die Signale für *Tilt* und *Twist* leicht verbreitert. Es lag aber immer noch ein einkristalliner Film hoher Qualität vor. Die Messungen wurden von Michael Weinl durchgeführt.

## A.4 Ir(111): Bubbling Transfer

Das Prinzip des *bubbling transfers* ist das Abheben des Graphens vom Metallsubstrat über eine Gasentwicklung zwischen Graphen und Metall.<sup>[79]</sup> Dabei wird das Substrat nicht beschädigt und kann wiederverwendet werden. Somit ist der Einsatz dieser Methode auch bei Volumeneinkristallen möglich. Die Gasentwicklung erfolgt dabei durch eine elektrochemische Zersetzung von Wasser:

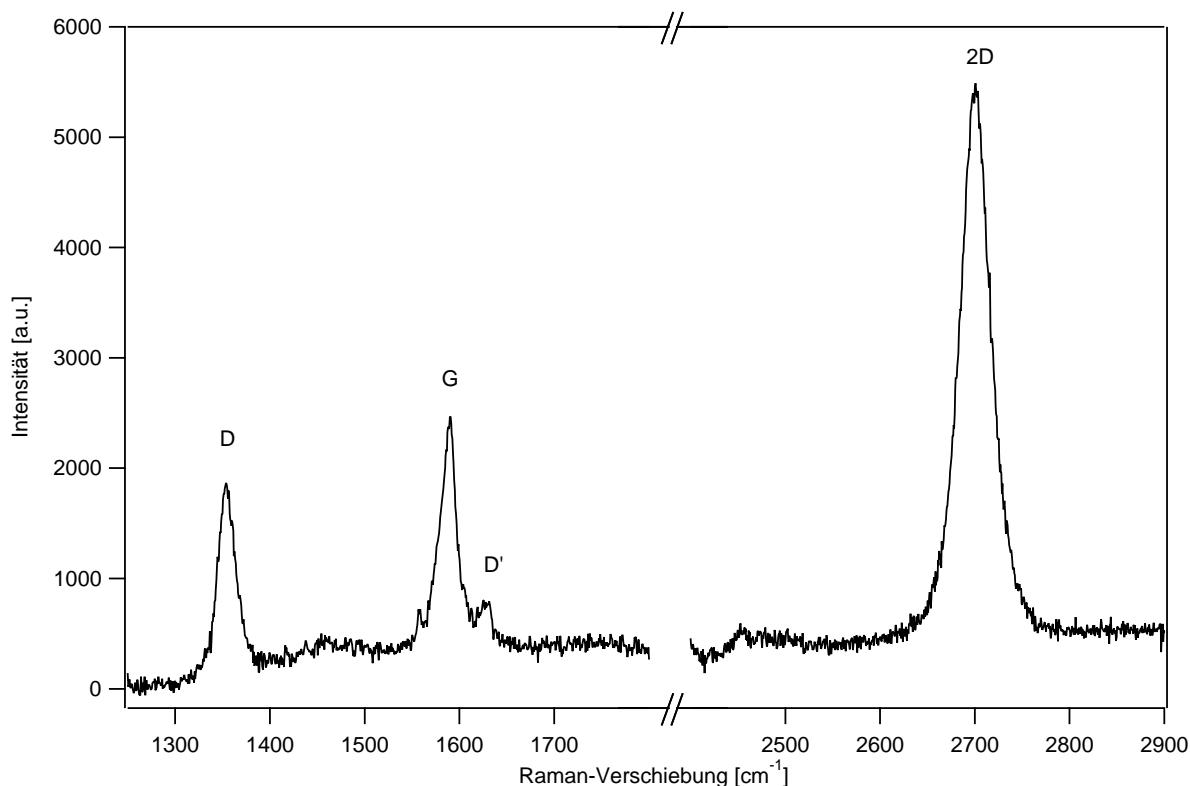


Da das Metall nicht aufgelöst werden muss, können zudem harsche Reaktionsbedingungen vermieden werden, die zu einer Beschädigung des Graphens führen könnten.

Diese Methode wurde getestet, um im Rahmen dieser Arbeit synthetisiertes Graphen von Ir(111)-Filmen abzulösen. Der Transferschritt wurde von Michael Weinl (Universität Augsburg) durchgeführt. Zunächst werden die an Ref.<sup>[79]</sup> angelehnten Schritte für den *bubbling transfer* beschrieben. Zur Unterstützung wurde eine PMMA-Schicht (acht Massenprozent in Anisol) mittels *spin-coating* auf das Graphen aufgetragen und bei 100 °C für 2 min ausgeheizt. Zur Wasserstoffentwicklung wurden als Elektrolytlösung 1M NaOH und ein Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Nach dem Anlegen einer Spannung von -3,5 V an den Film hob der entstandene Wasserstoff das durch das PMMA unterstützte Graphen vom Substrat ab. Das Graphen wurde anschließend mehrmals mit entionisiertem Wasser gewaschen und auf einen Silizium-Wafer mit einer 300 nm dicken Oxid-Schicht übertragen. Nach Trocknen im Trockenschrank bei 120 °C wurde das PMMA über Nacht durch Aceton aufgelöst.

Die Beurteilung des Erfolgs dieser Transferroute sowie der Qualität des Graphens erfolgte mittels Raman-Spektroskopie. Ein entsprechendes Raman-Spektrum ist in Abb. A.8 gezeigt. Im Unterschied zum elektrochemischen Ätzen (Kapitel 6.2) wurden hier die charakteristischen Raman-Signale von Graphen gefunden (vgl. Kapitel 3.8), was bedeutet dass über diese Route das Graphen von den Ir(111)-Filmen abgelöst werden konnte. Das 2D-Signal ließ sich mit einer einzigen Lorentz-Funktion mit einer Halbwertsbreite von  $36,9 \pm 0,4 \text{ cm}^{-1}$  anpassen, welches das Vorliegen einer Monolage Graphen anzeigt.<sup>[169]</sup> Bestätigt wurde dies durch das Intensitätsverhältnis zwischen dem 2D- und G-Signal.<sup>[175]</sup> Dies deckt sich auch mit der Untersuchung der Probe im UHV, bei der ausschließlich eine Monolage Graphen gefunden wurde (vgl. Kapitel 5.2). Die Anwesenheit einer D-Bande zeigte allerdings die Gegenwart von Defekten im Graphen an. Gemäß Gl. 3.18 wurde dabei ein mittlerer Abstand zweier Punktdefekte  $L_D$  von  $10,8 \pm 0,1 \text{ nm}$  erhalten.

In der Literatur berichten nur wenige Gruppen von einer erfolgreichen Ablösung des Graphens von der Ir(111)-Oberfläche. Nach einer Br<sub>2</sub>-Interkalation konnte das Graphen mechanisch vom Substrat abgezogen werden.<sup>[259]</sup> Eine Bestimmung der Qualität des Gra-

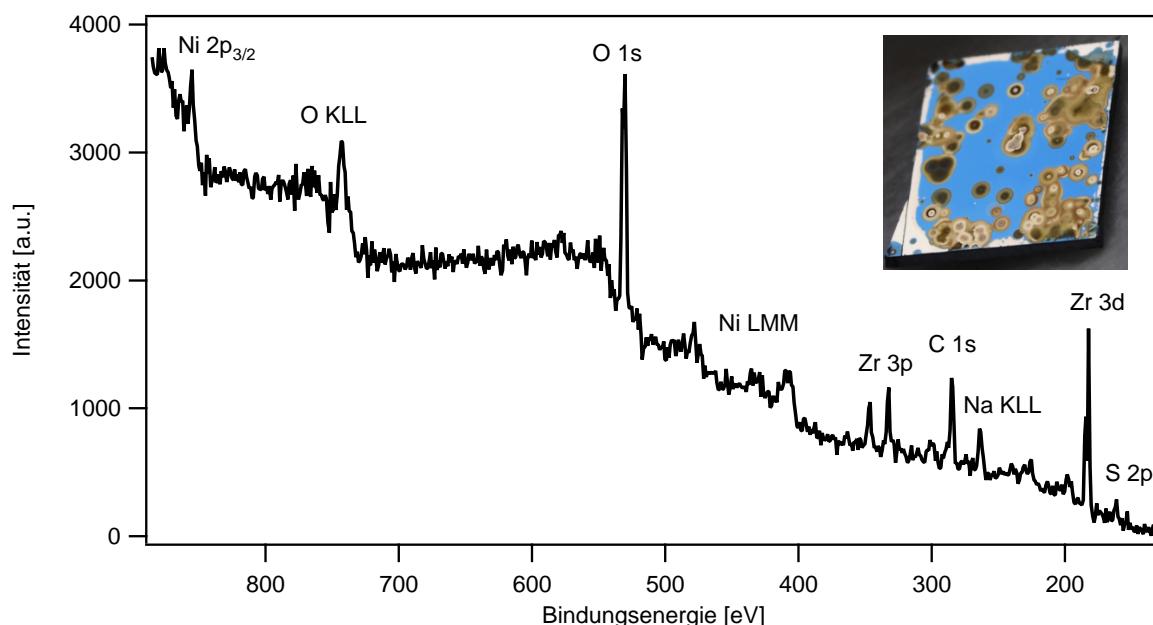


**Abbildung A.8:** Raman-Spektrum von Graphen auf 300 nm  $\text{SiO}_2$ , welches durch einen *bubbling transfer* von einem Ir(111)-Film abgelöst wurde. Die Messung wurde mit einer Laserwellenlänge von  $\lambda_{\text{Laser}} = 488 \text{ nm}$  durchgeführt (aufgenommen von Michael Weinl).

phens war dabei nicht möglich. Weiterhin konnte das Graphen durch einen *bubbling transfer* vom Iridium entfernt werden.<sup>[260]</sup> Auch dabei konnte eine intensive D-Bande gemessen werden, wobei die Qualität des Graphens mit  $L_D = 23,0 \text{ nm}$  etwas besser war als in dieser Arbeit erreicht wurde. In einigen Fällen war es möglich, die Qualität des Graphens mittels Raman-Spektroskopie zu messen, während es noch auf der Ir(111)-Oberfläche lag. Für das  $R0^\circ$ -Graphen konnte dabei keine D-Bande nachgewiesen werden,<sup>[99,100]</sup> während die Spektren von rotiertem  $R30^\circ$ -Graphen eine D-Bande aufwiesen.<sup>[57]</sup> Nach der Interkalation von Silizium konnte ein Raman-Spektrum erhalten werden, welches eine signifikante D-Bande aufwies.<sup>[98]</sup>

## A.5 Position von $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$ in der Ampulle

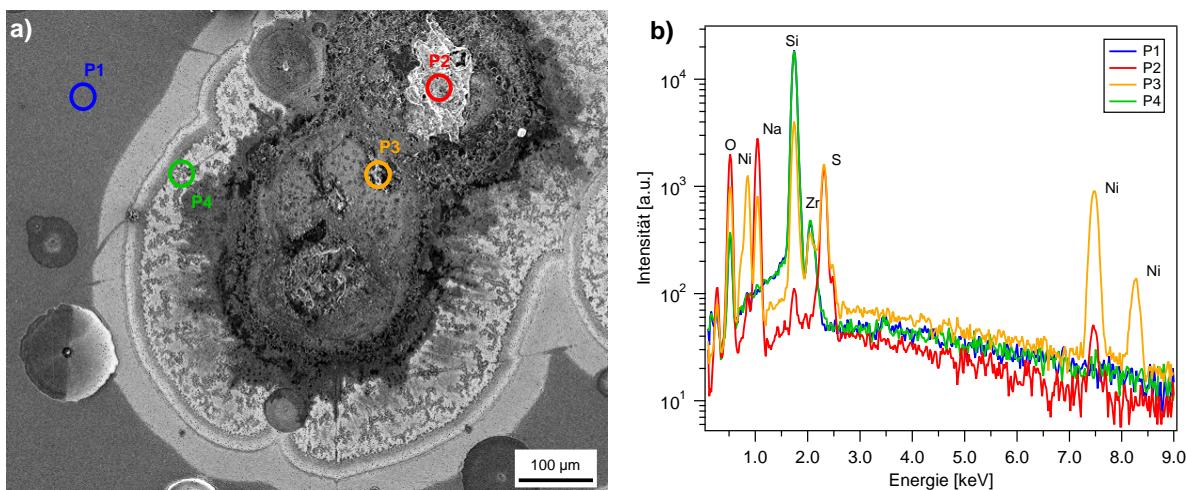
Ein kritischer Faktor bei der Verwendung von Natriumsulfid als Katalysator für das Mond-Verfahren war die Position des  $\text{Na}_2\text{S}$ -Pulvers in der Ampulle. Dies zeigte sich deutlich, wenn das Pulver nicht ausschließlich am Ende der Ampulle lag, sondern gleichmäßig über die Ampulle verteilt wurde. Ein Foto des Nickel-Films nach der Reaktion ist in Abb. A.9 dargestellt. Der Großteil der Fläche des Films wies eine blaue Farbe auf. Zusätzlich waren kreisförmige Flächen zu sehen, welche ringförmige Strukturen mit unterschiedlichen Brauntönen aufwiesen.



**Abbildung A.9:** XP-Spektrum eines Nickel-Films, der in Kontakt mit festem Natriumsulfid gekommen war (gemessen mit  $\text{Mg K}\alpha$ -Strahlung). Zusätzlich ist ein Foto der erhaltenen Probe gezeigt. Für den Mond-Prozess wurden als Katalysator 30 mg  $\text{Na}_2\text{S}$  gleichmäßig in der Ampulle verteilt. Die Reaktionsdauer betrug 18,5 Stunden.

Ein XP-Übersichtsspektrum dieser Probe ist ebenfalls in Abb. A.9 gezeigt. Analog zu den bisher gezeigten Ansätzen (Kapitel 6.3.1.1) ließen sich nach der Reaktion Nickel, Sauerstoff, Zirkonium, Kohlenstoff und Schwefel auf dem Film nachweisen. Neu war allerdings die Anwesenheit von Natrium, welches anhand des Na KLL-Augen-Übergangs bei ca. 265 eV nachweisbar war.<sup>[147]</sup> Offensichtlich waren Bestandteile des festen  $\text{Na}_2\text{S}$  auf die Probe gelangt. Diese könnten auch die sichtbaren braunen Stellen erklären.

Eine weitere Analyse dieser braunen Flächen wurde mittels SEM und EDX durchgeführt. Abb. A.10a) zeigt das SEM-Bild einer solchen braunen Stelle. In der Mitte sind Partikel zu erkennen, welche vermutlich  $\text{Na}_2\text{S}$ -Partikel sind. Während der Bereich um diese Partikel dunkel abgebildet wurde, traten ringförmig angeordnet mehrere hellere Graustufen auf.

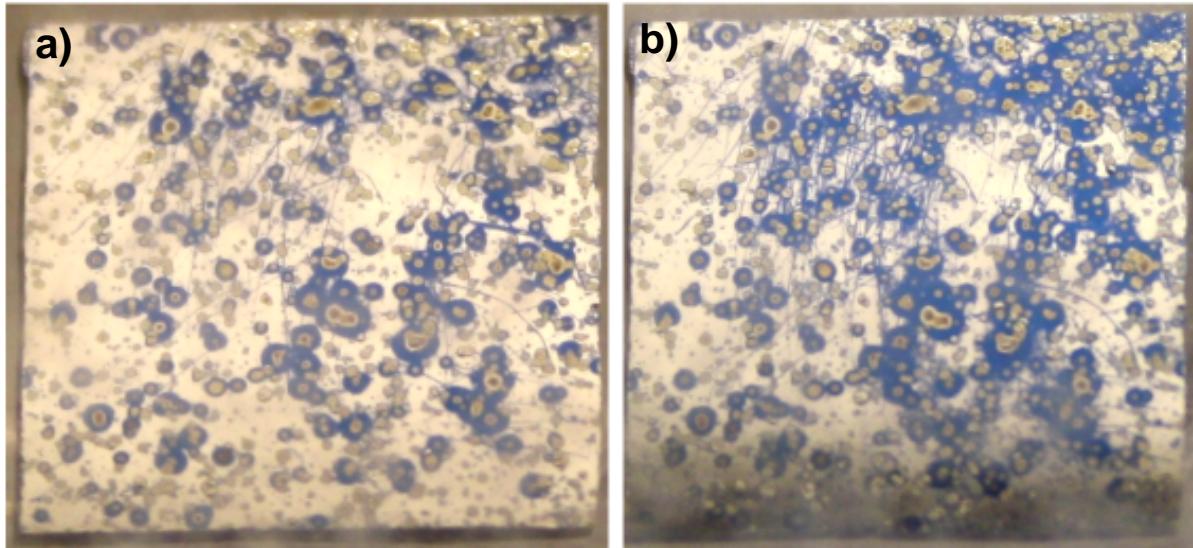


**Abbildung A.10:** a) SEM-Bild einer mit Natriumsulfid verunreinigten Probe nach dem Mond-Verfahren, aufgenommen mit 5 kV. b) EDX-Spektren von den Positionen P1 bis P4, aufgenommen bei 15 keV. Der verwendete Nickel-Film wurde vor der Reaktion nicht durch Sputtern gereinigt. Als Katalysator wurden 46,7 mg  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  (gleichmäßig in der Ampulle verteilt) eingesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 262 Stunden.

Die an den markierten Stellen aufgenommenen EDX-Spektren sind in Abb. A.10b) zu sehen. Die homogen wirkende dunkelgraue Fläche P1 entsprach den optisch sichtbaren blauen Flächen des Films. An diesen Stellen wurde das Nickel abgetragen. Entsprechend zeigte die EDX-Messung nur Zirkonium, Silizium und Sauerstoff, also die Signale der YSZ- und der Silizium-Unterlage. Es war kein Nickel nachweisbar. Das hell abgebildete Partikel innerhalb der Struktur (P2) zeigte dagegen intensive Signale von Natrium und Schwefel. Damit lässt sich dieses Partikel als  $\text{Na}_2\text{S}$  beschreiben. Die starke Dämpfung der Silizium-Signale bestätigte, dass ein dreidimensionales Partikel vorlag. Der erhöhte Sauerstoffanteil gegenüber dem sauberen YSZ-Film lässt sich durch das enthaltene Kristallwasser erklären. Weiterhin konnte an dieser Stelle Nickel nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass sich durch den direkten Kontakt des Nickels mit  $\text{Na}_2\text{S}$  eine für das Mond-Verfahren unreaktive Spezies gebildet hatte, die eine vollständige Entfernung des Nickels verhinderte. Auch an anderen Stellen (P3) innerhalb der sichtbaren Struktur ließ sich Nickel zusammen mit Natrium und Schwefel nachweisen. Im hell abgebildeten Grenzbereich der Struktur (P4) waren nur noch die Komponenten des YSZ/Si(111)-Substrats nachweisbar. Die Strukturen, die diesen Kontrast im SEM-Bild verursachten, mussten folglich sehr dünn sein, da sie im EDX nicht nachgewiesen werden konnten. Wahrscheinlich lag ein Nickelsulfid vor, eventuell mit Beteiligung von Natrium.

Neben den braunen Stellen war ein weiterer Effekt der Gegenwart von Natriumsulfid auf der Probe, dass sich der Reaktionsmechanismus geändert hatte. In Abb. A.11 ist dies durch zwei Fotografien desselben Films nach unterschiedlichen Reaktionszeiten gezeigt. Durch das Natriumsulfid bildeten sich zunächst die braunen kreisförmigen Stellen. Ausgehend von

diesen wurde das Nickel abgetragen, was an einem blauen Hof erkennbar war. Zusätzlich ließen sich blaue Linien erkennen, möglicherweise induziert durch Defekte oder Kratzer, an denen die Reaktion erfolgte. Kam der Film dagegen nicht mit festem  $\text{Na}_2\text{S}$  in Kontakt, erfolgte die Reaktion homogen und ohne sichtbare Reaktionsfront.



**Abbildung A.11:** Fotografien desselben Films, der mit festem  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  in Kontakt gekommen war. Die Bilder wurden nach einer Reaktionsdauer von a) 120 h und b) 138,5 h aufgenommen. Für diesen Ansatz wurde der Nickel-Film vor der Reaktion nicht durch *Sputtern* gereinigt. Als Katalysator wurden 46,7 mg  $\text{Na}_2\text{S} \times n \text{ H}_2\text{O}$  eingesetzt, die gleichmäßig in der gesamten Ampulle verteilt wurden.

Der Reaktionsfortschritt wurde durch den Anteil der blauen Flächen auf dem Film bestimmt, wie in Abb. A.12 gezeigt ist. Ab einer Reaktionszeit von ca. 100 h stieg die Reaktionsgeschwindigkeit an. Nach ca. 170 h war die Reaktion beendet und es wurde eine freie YSZ-Fläche von ca. 75% erreicht.

Als Modell für den Reaktionsfortschritt kann die kreisförmige Ausbreitung der Reaktion ausgehend von Natriumsulfid-Partikeln angenommen werden (Skizze in Abb. A.12). Dabei war die zeitliche Änderung des Radius der abreagierten Bereiche konstant:

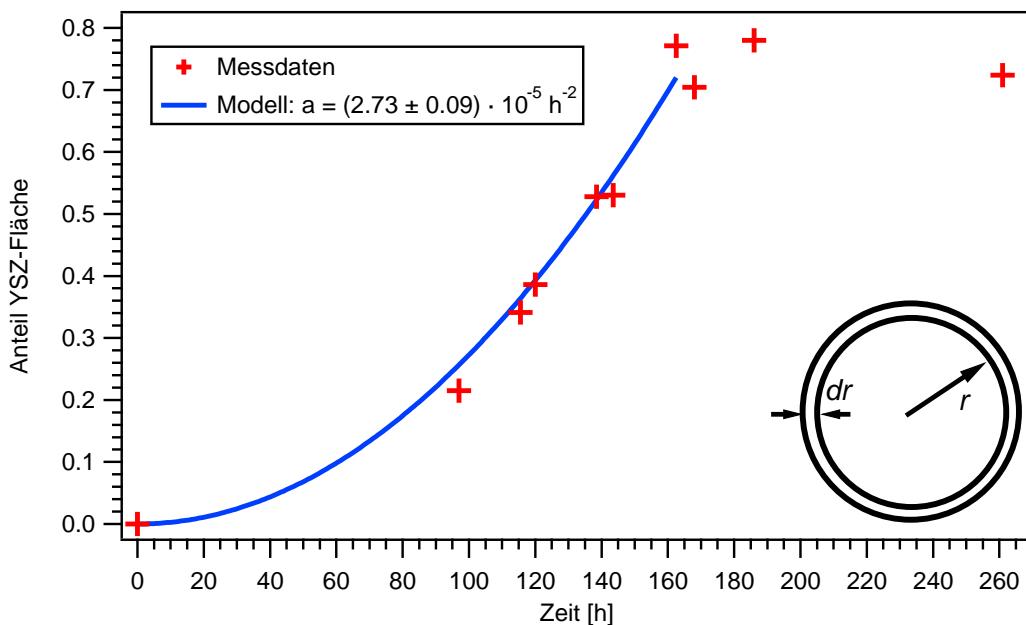
$$\frac{dr}{dt} = k = \text{konst.} \quad (\text{A.3})$$

Durch Integration und anschließende Quadrierung wird aus Gl. A.3:

$$r^2 = k^2 \cdot t^2 \quad (\text{A.4})$$

Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang für die abreagierte Fläche  $A$ , wobei  $A_0$  die Gesamtfläche des Nickel-Films ( $1 \text{ cm}^2$ ) ist:

$$\frac{A}{A_0} = \frac{4 \cdot \pi \cdot r^2}{A_0} = \frac{4 \cdot \pi \cdot k^2 \cdot t^2}{A_0} = a \cdot t^2 \quad (\text{A.5})$$



**Abbildung A.12:** Quantifizierung des in Abb. A.11 gezeigten Datensatzes. Die roten Kreuze entsprechen dem optisch bestimmten Anteil an freier YSZ-Fläche. Die blaue Linie beschreibt das Modell einer kreisförmigen Reaktionsfront mit einer konstanten Änderung des Radius  $dr$  nach Gl. A.5.

Die Anpassung dieser quadratischen Funktion an die Messdaten (blaue Kurve in Abb. A.12) zeigt die Übereinstimmung des Reaktionsverlaufs mit dem Modell. Die Annahme für dieses Modell ist nur gültig, solange die einzelnen Flächen voneinander getrennt sind. Sobald sich diese berühren, ist eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. Dies konnte experimentell ab einer Reaktionsdauer von ca. 160 h auch beobachtet werden. Über den durch die Anpassung erhaltenen Faktor  $a = (2,73 \pm 0,09) \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-2}$  ließ sich die Konstante  $k$  wie folgt berechnen:

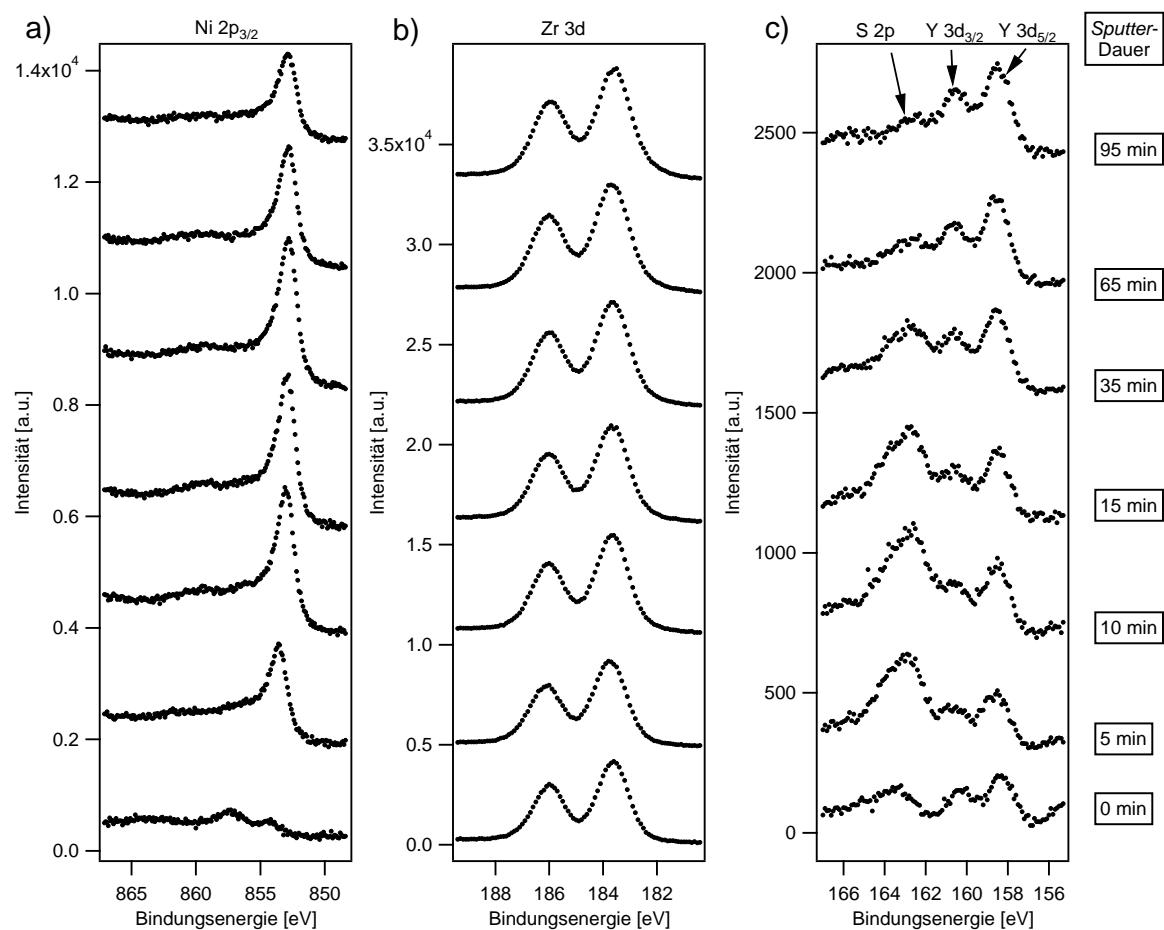
$$k = \sqrt{\frac{a \cdot A_0}{4 \cdot \pi}} = (4,09 \pm 0,07) \frac{\text{nm}}{\text{s}} \quad (\text{A.6})$$

Aus den gezeigten Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Braunfärbung der Filme durch  $\text{Na}_2\text{S}$ -Partikel verursacht wurde, die während der Befüllung der Ampulle auf die Oberfläche des Nickel-Films gelangten. Ausgehend von diesen Partikeln erfolgte die Reaktion von Nickel zu Nickeltetracarbonyl. Da im Bereich der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Partikel deutliche Mengen an Nickel zurückblieben, musste es dort zu der Bildung einer unreaktiven Nickelspezies gekommen sein. Daher ist es wichtig zu verhindern, dass während der Befüllung der Ampulle und während der Reaktion festes  $\text{Na}_2\text{S}$  auf die Filme gelangt.

## A.6 Tiefenprofilierung nach dem Mond-Prozess

Durch den Mond-Prozess war die Entfernung eines Großteils des Nickel-Films möglich. Allerdings konnte, wie die im XPS immer nachweisbaren kleinen Nickel-Signale zeigten (vgl. Abb. 6.6), in keinem Fall eine vollständige Abtragung erreicht werden. Um den Grund dafür zu bestimmen, ist es wichtig zu klären, in welcher Form das zurückgebliebene Nickelsulfid vorlag. Dafür gibt es zwei mögliche Modelle. Das Nickelsulfid kann in Form von dreidimensionalen Partikeln oder als sehr dünner Film vorliegen. Es wurde versucht, diese beiden Fälle mit einer Tiefenprofilierung zu unterscheiden. Dazu wurden von einer Probe nach dem Mond-Prozess die obersten Schichten durch Ar<sup>+</sup>-*Sputtern* schrittweise abgetragen und jeweils die Oberflächenzusammensetzung mittels XPS bestimmt. Die so erhaltenen Spektren für die Signale von Ni 2p<sub>3/2</sub>, Zr 3d, S 2p und Y 3d sind in Abb. A.13 gezeigt.

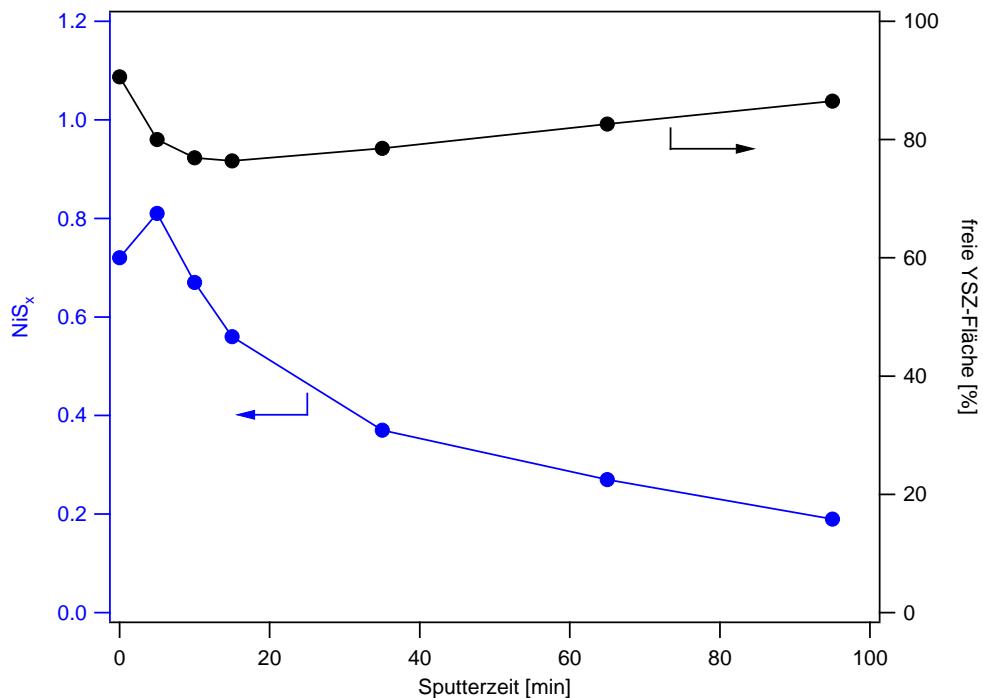
Während des ersten *Sputter*-Zyklus nahmen die Intensitäten von Nickel und Schwefel deutlich zu. Der Grund dafür war die Entfernung von Kohlenstoff, welcher sich durch Luftkontakt auf den Filmen abgeschieden hatte und so zu einer Dämpfung der restlichen Signale führte. Des Weiteren veränderte sich die Form des Nickel 2p<sub>3/2</sub>-Signals. Es bestand zu Beginn hauptsächlich aus einer oxidischen/hydroxidischen Komponente bei 855,9 eV und einer kleineren sulfidischen Komponente bei ca. 853,0 eV. Bereits nach einer kurzen *Sputter*-Dauer von 5 min wurde das Oxid/Hydroxid fast vollständig entfernt und die Signalform entsprach nun Nickelsulfid. Dies bedeutet, dass sich NiO bzw. Ni(OH)<sub>2</sub> nur oberflächlich bildeten, was mit einer nachträglichen Reaktion durch den Luftkontakt im Einklang steht. Im weiteren Verlauf der Tiefenprofilierung änderte sich die Form dieses Signals nicht mehr. Weiterhin ließ sich der Schwefel auch nach längerem *Sputtern* nicht entfernen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Nickelsulfid-Phase nicht nur eine Oberflächenspezies ist, sondern sich ein Volumen-Nickelsulfid gebildet hatte. In den Spektren der Zr 3d- und Y 3d-Signale waren keine signifikanten Veränderungen zu erkennen. Dies deckt sich mit der Erwartung, da die YSZ-Schicht dicker war als die hier abgetragene Menge. Eine Quantifizierung der XPS-Daten aus dieser *Sputter*-Serie ist in Abb. A.14 gezeigt.



**Abbildung A.13:** Tiefenprofilierung einer im Mond-Prozess reagierten Probe.<sup>[184]</sup> Dazu wurde die Probe sukzessive durch *Sputtern* abgetragen und anschließend mit XPS (Mg K $\alpha$ -Strahlung) gemessen. Gezeigt sind die Ni 2p<sub>3/2</sub>- (links), die Zr 3d- (Mitte) sowie die S 2p- und Y 3d-Signale (rechts). Die dazugehörige Quantifizierung ist in Abb. A.14 angegeben. Die Prozessbedingungen waren 19 mg Na<sub>2</sub>S  $\times$  n H<sub>2</sub>O und eine Reaktionsdauer von 65,5 h. Die Aufladung der Spektren wurde nicht korrigiert, da es im Zuge der *Sputter*-Serie zu unterschiedlichen Aufladungen des Nickelsulfids und der YSZ-Schicht gekommen war.

Die blaue Kurve in Abb. A.14 gibt die Zusammensetzung des Nickelsulfids in Abhängigkeit von der *Sputter*-Dauer an. Die Stöchiometrie lag am Anfang im Bereich von NiS<sub>0,72</sub> bis NiS<sub>0,81</sub> und fiel mit zunehmender Sputterdauer auf NiS<sub>0,19</sub> ab. Die Abnahme mit zunehmender Tiefe bedeutet, dass zwar ein Volumen-Nickelsulfid vorlag, dessen Zusammensetzung im Volumen aber nicht homogen war und der Schwefelgehalt zum Inneren hin langsam abnahm.

Die schwarze Kurve in Abb. A.14 zeigt den Anteil an unbedeckter YSZ-Fläche. Die Abnahme der freien YSZ-Fläche am Anfang lässt sich durch die oben beschriebene Dämpfung durch Kohlenstoff erklären, welche vor allem die Signale von Ni 2p betrifft. Der Kohlenstoff wurde dabei durch die ersten *Sputter*-Zyklen entfernt. Weil in die Berechnung der freien YSZ-Fläche nach Gl. 3.10 das Zr:Ni-Verhältnis eingeht, scheint zunächst die freie Fläche



**Abbildung A.14:** Quantifizierung der Tiefenprofilierung aus Abb. A.13.<sup>[184]</sup> Gezeigt ist der Schwefelgehalt im Nickel-Sulfid (blaue Kurve), sowie der Anteil an freier YSZ-Fläche (schwarze Kurve). Die Abtragungsrate lag im Bereich von ca. 0,1 bis 0,2 nm/min.

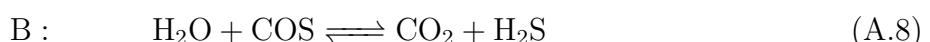
an YSZ zu sinken. Im weiteren Verlauf stieg der Anteil der freien YSZ-Fläche langsam an. Die Tatsache, dass sich das Nickel nicht durch *Sputtern* entfernen ließ, bedeutet, dass das Nickel in Form von dreidimensionalen Partikeln nach dem Mond-Prozess zurückblieb. Würde ein dünner Film vorliegen, müsste dieser bereits nach kurzer *Sputter*-Dauer entfernt worden sein. Dies deckt sich auch mit der beobachteten Aufladung der reagierten Proben während den XPS-Messungen. Die Aufladung kann nur auftreten, wenn sich keine zusammenhängende leitfähige Schicht auf der Probe befindet. Unter der Annahme einer Sputterraten von ca. 0,1 - 0,2 nm/min konnte eine Partikelgröße von mindestens 9,5 nm abgeschätzt werden.

## A.7 Einfluss von Wasser auf den Mond-Prozess

Im Kapitel 6.3.1.5 wurde gezeigt, dass die Zugabe von Wasser die Reproduzierbarkeit des Mond-Verfahrens deutlich erhöhte, vor allem bei der Verwendung von H<sub>2</sub>S als Katalysator. In diesem Kapitel werden zwei Möglichkeiten diskutiert, die den Einfluss von Wasser auf das Mond-Verfahren erklären könnten.

### A.7.1 Gleichgewichtsberechnung

Durch massenspektrometrische Untersuchen konnte gezeigt werden, dass ein hohes H<sub>2</sub>S/COS-Verhältnis mit einer erfolgreich ablaufenden Reaktion korreliert (Kapitel 6.3.1.5). Um zu testen, ob die Anwesenheit von Wasser einen Einfluss auf das H<sub>2</sub>S/COS-Verhältnis besitzt, wurde die Gleichgewichtslage dieser Gasphase berechnet. Hierbei wurden folgende Reaktionen betrachtet:



Bei diesen Reaktionen handelt es sich um ein gekoppeltes Gleichgewicht. In Gl. A.7 reagiert das H<sub>2</sub>S mit CO zu COS. Aus diesem wird gemäß Gl. A.8 durch Reaktion mit Wasser wieder das benötigte H<sub>2</sub>S gebildet. In der Summe werden bei einem Zyklus Wasser und CO in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgewandelt:



Für die zwei Gleichgewichtsreaktionen des gekoppelten Gleichgewichts lassen sich die jeweiligen Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  angeben:

$$K_p^A = \frac{p_{COS} p_{H_2}}{p_{H_2S} p_{CO}} \quad (A.10)$$

$$K_p^B = \frac{p_{CO_2} p_{H_2S}}{p_{H_2O} p_{COS}} \quad (A.11)$$

Hierbei ist  $p_j$  der Partialdruck der Substanz j. Da die Reaktion in einer geschlossenen Ampulle stattfand, muss die Rechnung für ein konstantes Volumen durchgeführt werden. Die Gleichgewichtskonstanten lassen sich daher aus den freien Energien  $\Delta_R F^\ominus$  der einzelnen Reaktionen berechnen:<sup>[335]</sup>

$$K_p = e^{-\frac{\Delta_R F^\ominus}{RT}} \quad (A.12)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante kann unter Verwendung der inneren Energie  $\Delta_R U$  über die integrierte Van't Hoffsche Gleichung berechnet werden:<sup>[335]</sup>

$$K_2 = K_1 e^{-\frac{\Delta_R U^\ominus_{T_1}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad (\text{A.13})$$

Da sich bei diesem Gleichgewicht die Stoffmenge nicht ändert ( $\Delta n = 0$ ) ergibt sich folgender Zusammenhang zur freien Enthalpie  $\Delta_R G^\ominus_{298\text{K}}$  und zur Enthalpie  $\Delta_R H^\ominus_{298\text{K}}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_R G^\ominus &= \Delta_R F^\ominus + \Delta(pV) = \Delta_R F^\ominus + RT\Delta n = \Delta_R F^\ominus \\ \Delta_R H^\ominus &= \Delta_R U^\ominus + \Delta(pV) = \Delta_R U^\ominus + RT\Delta n = \Delta_R U^\ominus \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

Die zur Berechnung von  $\Delta_R H^\ominus$  und  $\Delta_R G^\ominus$  benötigten Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B H^\ominus$  und freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B G^\ominus$  bei 298 K sind in Tabelle A.3 gelistet. Die Werte für  $\Delta_R H^\ominus_{298\text{K}}$  wurden als temperaturunabhängig angenommen.

**Tabelle A.3:** Liste der für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verwendeten Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B H^\ominus$  sowie der freien Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B G^\ominus$  bei 298 K. Die Werte für COS wurden aus Ref.<sup>[336]</sup> entnommen, während die übrigen Werte aus Ref.<sup>[335]</sup> stammen.

Substanz	$\Delta_B H^\ominus_{298\text{K}}$ [kJ/mol]	$\Delta_B G^\ominus_{298\text{K}}$ [kJ/mol]
CO	-110,53	-137,17
H <sub>2</sub> S	-20,63	-33,56
CO <sub>2</sub>	-393,51	-394,36
H <sub>2</sub>	0	0
COS	-138,41	-165,67
H <sub>2</sub> O	-241,82	-228,57

Die daraus erhaltenen Gleichgewichtskonstanten für die Temperaturen 298 K, 348 K und 453 K sind in Tabelle A.4 angegeben.

**Tabelle A.4:** Nach (A.12) und (A.13) berechnete Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen A (A.7) und B (A.8), jeweils für die Temperaturen 298 K, 348 K und 453 K.

Temperatur	$K_p^A$	$K_p^B$
298 K	0,1297	$8,01 \cdot 10^5$
348 K	0,0852	$1,12 \cdot 10^5$
453 K	0,0477	7412

Die Partialdrücke  $p_j$  der einzelnen Gase im gekoppelten Gleichgewicht lassen sich über die Reaktionslaufzahlen  $\xi_1$  (für Reaktion A.7) und  $\xi_2$  (für Reaktion A.8) bestimmen. Diese wurden entsprechend der Reaktionen A.7 und A.8 wie folgt definiert:

$$p_{\text{COS}} = p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 \quad (\text{A.15})$$

$$p_{\text{H}_2} = p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 \quad (\text{A.16})$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = p_{0,\text{H}_2\text{S}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 + p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 \quad (\text{A.17})$$

$$p_{\text{CO}} = p_{0,\text{CO}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 \quad (\text{A.18})$$

$$p_{\text{CO}_2} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 \quad (\text{A.19})$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 \quad (\text{A.20})$$

Hierbei sind  $p_{0,j}$  die Partialdrücke zu Beginn der Reaktion. Diese waren für COS, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> Null. Aus den Gleichungen A.15 bis A.20 sowie A.10 und A.11 ergeben sich folgende Zusammenhänge für die Gleichgewichtskonstanten  $K$  und die Reaktionslaufzahlen  $\xi$ :

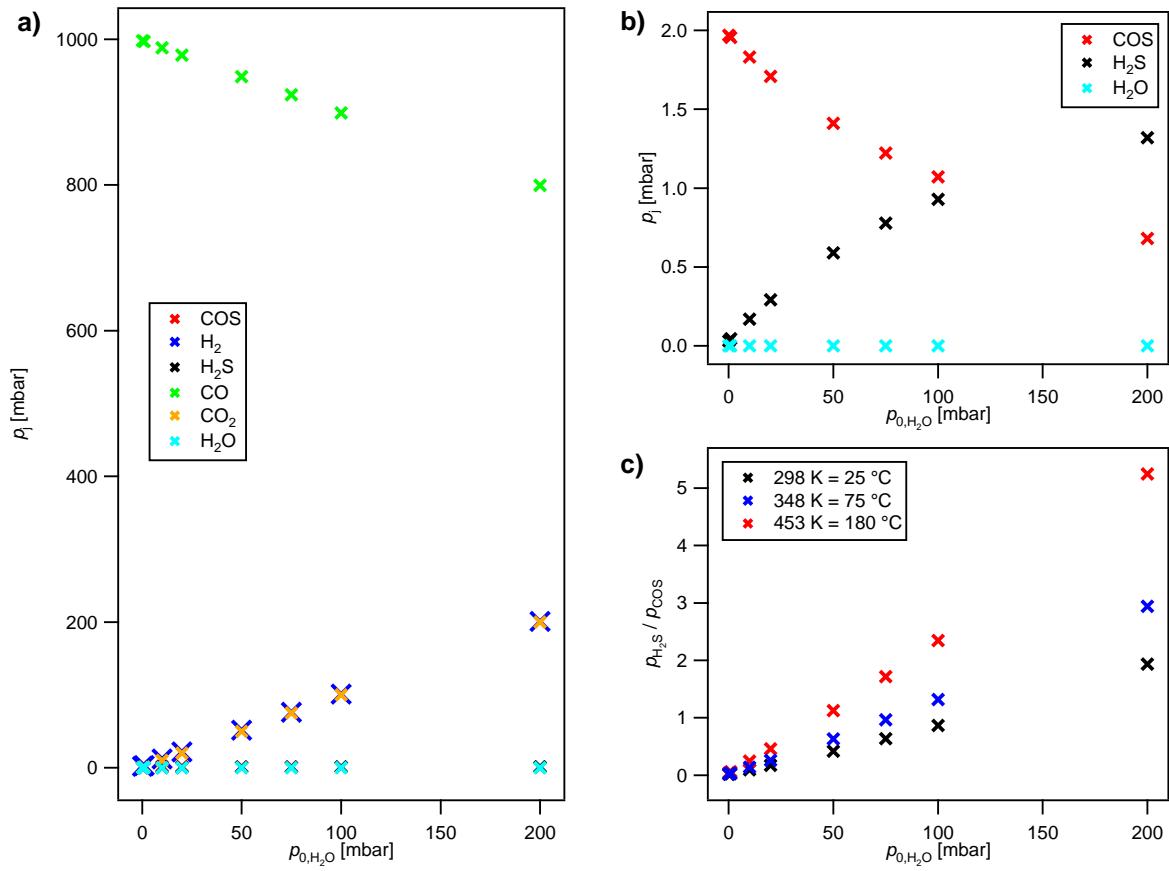
$$K_p^A = \frac{(p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2) p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1}{(p_{0,\text{H}_2\text{S}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 + p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2) (p_{0,\text{CO}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1)} \quad (\text{A.21})$$

$$K_p^B = \frac{p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 (p_{0,\text{H}_2\text{S}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 + p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2)}{(p_{0,\text{H}_2\text{O}} - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2) (p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2)} \quad (\text{A.22})$$

Die erhaltenen zwei Gleichungen für die zwei Unbekannten  $\xi_1$  und  $\xi_2$  wurden auf numerischem Weg gelöst.<sup>§</sup> Um die typischen Bedingungen in der Ampulle zu beschreiben, wurden als Ausgangsbedingungen 1000 mbar für  $p_{0,\text{CO}}$  und 2 mbar für  $p_{0,\text{H}_2\text{S}}$  angenommen. Die Ausgangsmenge an Wasser  $p_{0,\text{H}_2\text{O}}$  wurde zwischen 0,1 mbar und 200 mbar variiert, um die Abhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung von der Wassermenge zu bestimmen. Die für 298 K berechneten Gleichgewichts-Partialdrücke  $p_j$  in Abhängig von  $p_{0,\text{H}_2\text{O}}$  sind in Abb. A.15a) gezeigt.

Die Menge an CO (grün) im Gleichgewicht nimmt dabei mit steigender Anfangsmenge an Wasser ab, während ein umgekehrtes Verhalten für H<sub>2</sub> (blau) und CO<sub>2</sub> (orange) zu beobachten ist. Die Menge an Wasser (türkis) im Gleichgewicht ist in allen Fällen annähernd Null. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Reaktionsfolge A.7 und A.8 immer wieder abläuft, da das in Gl. A.7 verbrauchte H<sub>2</sub>S in Gl. A.8 wieder gebildet wird und damit in der Summe CO und Wasser zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> umgesetzt werden (A.9). Triebkraft ist dabei die hohe thermodynamische Stabilität von CO<sub>2</sub>. Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn das Wasser fast vollständig verbraucht ist. Dies ist eine Erklärung für das Auftreten von CO<sub>2</sub> in den Massenspektren.

<sup>§</sup> Beim Versuch einer analytischen Lösung wird eine Gleichung dritten Grades erhalten. Die numerische Lösung erfolgte mit dem Programm MAPLE 9.5.



**Abbildung A.15:** Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen für das gekoppelte Gleichgewicht (Gl. A.7 und A.8). a) Dargestellt sind die Partialdrücke  $p_j$  der beteiligten Gase bei 298 K und in Abhängigkeit des Anfangs-Partialdrucks von Wasser  $p_{0,H_2O}$ . b) Vergrößerung des Bereichs sehr kleiner Partialdrücke von a). c) Verhältnis der Partialdrücke von H<sub>2</sub>S zu COS in Abhängigkeit des Anfangs-Partialdrucks von Wasser. Aufgetragen wurden die Gleichgewichtslagen für die Temperaturen 25 °C, 75 °C und 180 °C.

Von Bedeutung ist das Verhalten der schwefelhaltigen Gase. In Abb. A.15b) ist eine Vergrößerung des Partialdruckbereichs zwischen 0 und 2 mbar gezeigt. Aus den Datenpunkten von H<sub>2</sub>S (schwarz) und COS (rot) ist eine deutliche Abhängigkeit von der Wassermenge zu erkennen. Bei sehr geringen Mengen an Wasser liegt in der Gasphase fast ausschließlich COS vor. Wird die Menge an Wasser erhöht, so steigt auch der Anteil an H<sub>2</sub>S. Bei hohem  $p_{0,H_2O}$  liegt H<sub>2</sub>S schließlich im Überschuss gegenüber COS vor. Das aus den Gleichgewichts-Partialdrücken berechnete Verhältnis von H<sub>2</sub>S zu COS ist in Abb. A.15c) gezeigt. Der Anstieg des H<sub>2</sub>S-Anteils mit der Wassermenge ist hier deutlich zu sehen. Eine Erhöhung der Temperatur führt zusätzlich zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des H<sub>2</sub>S.

In der obigen Behandlung wurde angenommen, dass das zugegebene Wasser vollständig verdampfte. In einigen Experimenten wurde jedoch an dem aus dem Ofen ragenden Teil der Ampulle niedergeschlagenes Wasser beobachtet. In diesem Fall steht flüssiges Wasser, das als unendlich großes Reservoir betrachtet werden kann, mit einem konstanten Dampfdruck im Gleichgewicht. Unter dieser Annahme lässt sich Gl. A.20 modifizieren:

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p_{0,\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.23})$$

Damit wird aus Gleichung A.22:

$$K_p^B = \frac{p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2 (p_{0,\text{H}_2\text{S}} - p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 + p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2)}{p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot (p_{0,\text{H}_2\text{S}} \cdot \xi_1 - p_{0,\text{H}_2\text{O}} \cdot \xi_2)} \quad (\text{A.24})$$

Als Dampfdruck wurde  $p_{0,\text{H}_2\text{O}} = 20$  mbar angenommen, weil dies näherungsweise dem Dampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur entspricht,<sup>[151]</sup> und diese die niedrigste Temperatur in der Ampulle war. Die aus den Gleichungen A.21 und A.24 berechneten Partialdrücke im Gleichgewicht sind in Tabelle A.5 gegeben.

**Tabelle A.5:** Partialdrücke des gekoppelten Gleichgewichts (Gl. A.7 und A.8) unter der Annahme, dass sich in der Ampulle ein Wassertropfen befindet, der zu einem konstanten Partialdruck von Wasser mit  $p_{0,\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  mbar führt.

Substanz	$p_j$ [mbar]
COS	$1,25 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub>	$1,00 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> S	2,00
CO	0,48
CO <sub>2</sub>	$1,00 \cdot 10^3$
H <sub>2</sub> O	20,0
H <sub>2</sub> S/COS	$1,61 \cdot 10^4$

Die Annahme einer unendlichen Wassermenge führt zu einem vollständigen Verbrauch von CO, wobei durch Reaktion mit Wasser CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> gebildet werden. Zusätzlich ist in der Gasphase praktisch kein COS mehr vorhanden, sondern nur H<sub>2</sub>S. Insgesamt führt der Wassertropfen dazu, dass nicht mehr das gekoppelte Gleichgewicht aus A.7 und A.8 entscheidend ist, sondern nur noch die Gesamtreaktion A.9. Diese ist großtechnisch als Wassergas-Shift-Reaktion bekannt.<sup>[337]</sup> Allerdings deckt sich dieser Extremfall nicht mit den durchgeführten massenspektrometrischen Untersuchungen. Diese zeigten immer CO als Hauptkomponente und nur geringe Mengen an CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

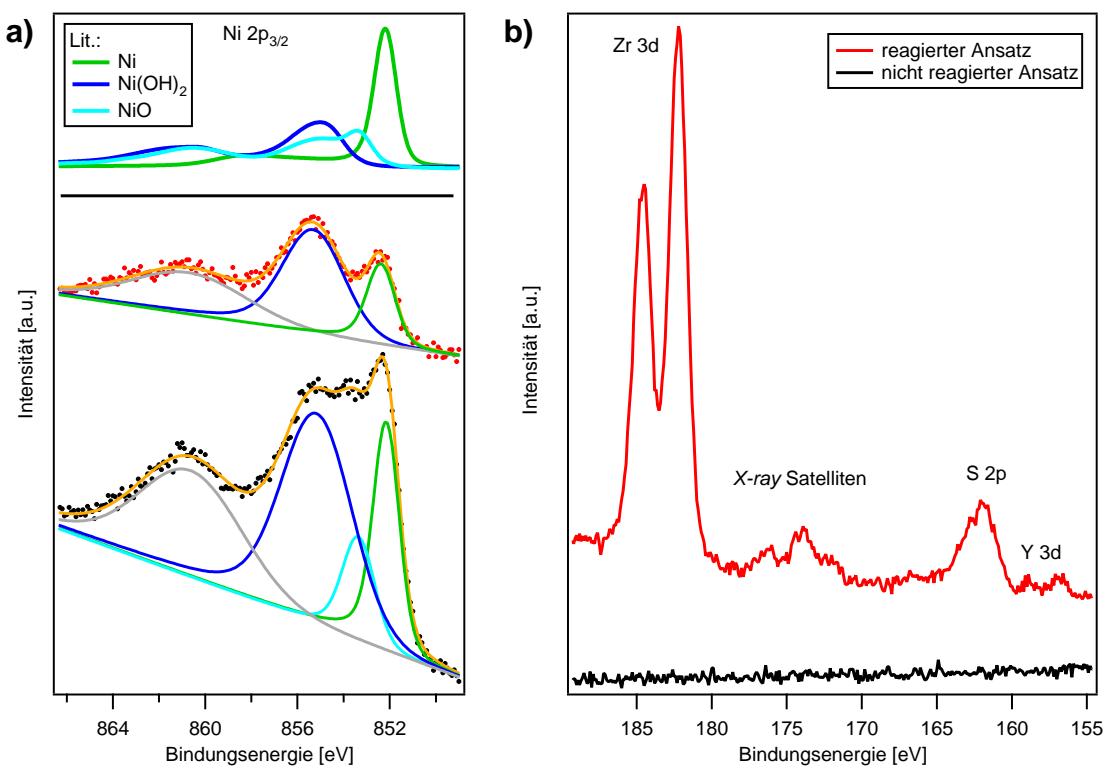
Die gezeigten Berechnungen bestätigen einen Einfluss von Wasser auf die Durchführbarkeit des Mond-Prozesses. Die Anwesenheit von Wasser unterdrückt die Umwandlung von H<sub>2</sub>S zu COS. Dies deckt sich auch mit der Vermutung, dass das H<sub>2</sub>S die katalytische aktive Komponente ist, während das COS wahrscheinlich nicht katalytisch wirkt. Dies deckt sich auch mit den Massenspektren in Abb. 6.13, in denen ein hohes Verhältnis von H<sub>2</sub>S zu COS mit einer erfolgreich ablaufenden Nickeltetracarbonyl-Bildung korrelierte.

### A.7.2 Aktivierung von NiO

Eine weitere mögliche Erklärung für den Einfluss von Wasser fand sich durch die Analyse der nicht reagierten Ansätze mittels XPS. Ein Großteil der nicht reagierten Filme zeigte dabei ein charakteristisches XP-Spektrum, welches in Abb. A.16 (schwarz) dargestellt ist und mit dem typischen Spektrum eines reagierten Films (rot) verglichen wird. Der nicht reagierte Ansatz zeigte im Bereich der Zirkonium und Schwefel-Übergänge keine Signale. Auch die Form des Ni 2p<sub>3/2</sub>-Signals unterschied sich deutlich von den reagierten Ansätzen. Es bestand nicht mehr aus klar getrennten Einzelkomponenten sondern aus einem breiten Plateau zwischen 852 eV und 857 eV. Diese Signalform ließ sich nur durch ein zusätzliches Signal bei ca. 853,4 eV (türkis) beschreiben, welches neben der metallischen Komponente bei 852,2 eV (grün) und einer breiten Komponente bei ca. 855 eV (blau) vorlag. Ein Vergleich mit den tabellierten Signalformen der einzelnen Nickel-Spezies<sup>[246]</sup> [Abb. A.16a) oben] zeigte, dass die Komponente bei ca. 853,4 eV durch das Vorliegen von NiO beschrieben werden konnte. Eine Quantifizierung anhand der in der Literatur bekannten Signalformen<sup>[246]</sup> ergab eine ungefähre Zusammensetzung von 18% elementarem Nickel, 65% NiO und 17% Ni(OH)<sub>2</sub>. Dagegen spielte der oxidische Anteil bei den Ansätzen, die reagiert hatten, nur eine untergeordnete Rolle. Das Nickeloxid bildete sich sehr wahrscheinlich durch Sauerstoffverunreinigungen, die bei den hier verwendeten und im Unterdruck durchgeföhrten Ansätzen in die Ampulle gelangten. Das Vorliegen von Nickeloxid erscheint daher hinderlich für die Bildung von Nickeltetracarbonyl.

Dafür sind zwei Erklärungen denkbar: Das Nickeloxid kann entweder direkt inhibierend für die Reaktion sein<sup>[271]</sup> oder es hebt die promotierende Wirkung der Sulfide auf<sup>[272]</sup>. Letzteres deckt sich damit, dass sich mittels XPS kein Schwefel auf den Filmen nachweisen ließ. Eine reine Oxidation der Sulfide durch Reste von Sauerstoff zu SO<sub>2</sub> konnte ausgeschlossen werden, da dieses in den Massenspektren der Gasphase nur vereinzelt und in sehr geringen Mengen auftrat.

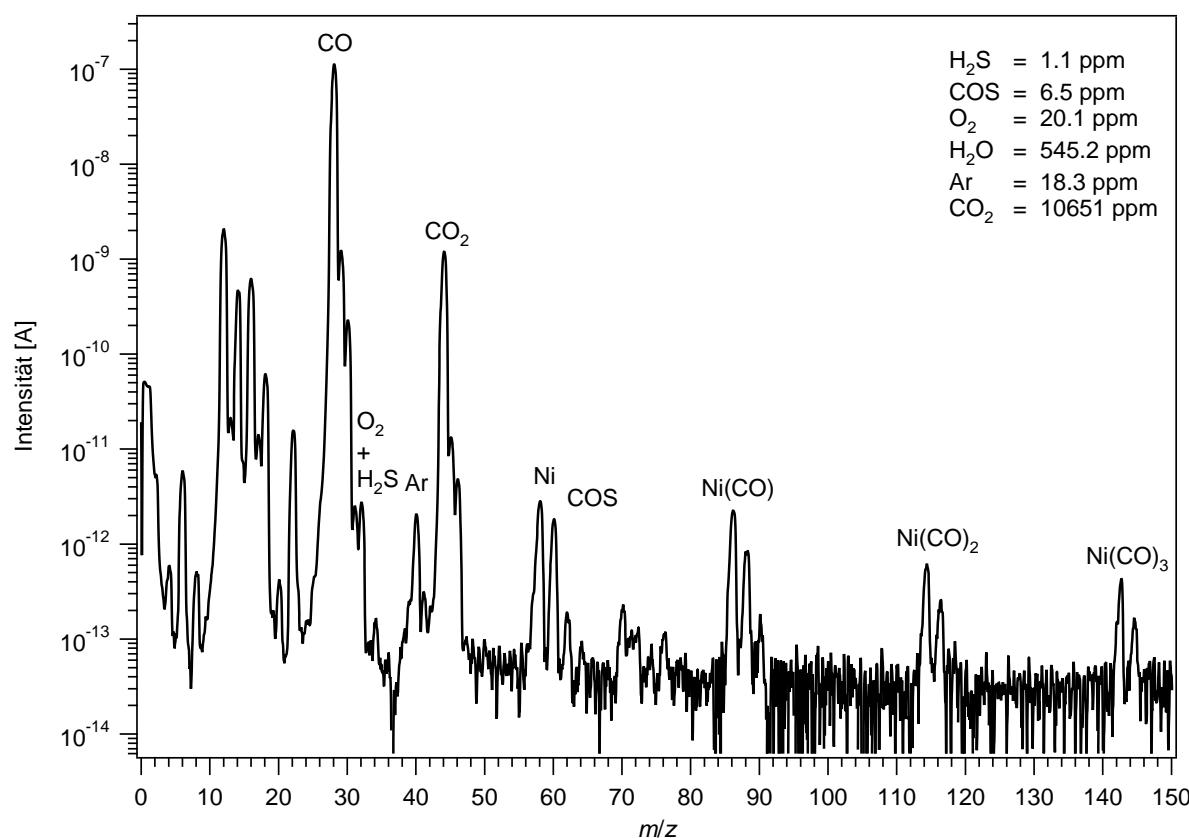
Im Unterschied zu NiO reagierte Ni(OH)<sub>2</sub> sehr gut mit H<sub>2</sub>S. Um dies zu zeigen, wurde statt eines Nickel-Films Ni(OH)<sub>2</sub>-Pulver als Ausgangsmaterial im Mond-Prozess eingesetzt. Die hohe Reaktivität des Nickelhydroxids zeigte sich bereits beim Befüllen der Ampulle mit einem CO/H<sub>2</sub>S-Gemisch. Noch während der Befüllung veränderte sich die Farbe des ursprünglich türkisen Ni(OH)<sub>2</sub> zu grau. Dies zeigte eine schnelle Reaktion des Nickelhy-



**Abbildung A.16:** XP-Spektren einer im Mond-Verfahren nicht reagierten Probe (schwarz), aufgenommen mit Mg K $\alpha$ -Strahlung. Gezeigt sind a) das Spektrum von Ni 2p<sub>3/2</sub> und b) der Bereich der Zr 3d-, S 2p- und Y 3d-Spektren. Zum Vergleich sind die Spektren eines reagierten Ansatzes gezeigt (rot). Im oberen Bereich von a) sind zusätzlich die Literaturangaben für die Signalformen von Ni (grün), Ni(OH)<sub>2</sub> (blau) und NiO (türkis) gezeigt.<sup>[246]</sup> Die Bedingungen für den nicht-reagierten Ansatz waren ein H<sub>2</sub>S-Partialdruck von 1,3 mbar bei einer Befüllung im Unterdruck. Der Ansatz war 21 Stunden im Zweizonenofen. Für den reagierten Ansatz wurde ein H<sub>2</sub>S-Partialdruck von 1,5 mbar verwendet und die Befüllung erfolgte im Unterdruck. Die Reaktionsdauer betrug 24 h.

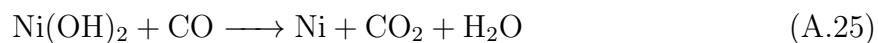
droxids mit dem H<sub>2</sub>S an. Nach knapp 20 Stunden Reaktionszeit war zudem ein deutlicher Metallspiegel am Ende der Ampulle sichtbar. Das Massenspektrum der Gasphase nach der Reaktion ist in Abb. A.17 gezeigt.

Im Gegensatz zu den bisherigen Experimenten waren in diesem Experiment die Mengen an gasförmigen Schwefelkomponenten mit 1,1 ppm H<sub>2</sub>S und 6,5 ppm COS nur sehr gering. Dies bedeutet, dass das H<sub>2</sub>S nahezu vollständig mit dem Nickelhydroxid reagiert hatte. Des Weiteren waren signifikante Signale der Zerfallsprodukte Ni, Ni(CO), Ni(CO)<sub>2</sub> und Ni(CO)<sub>3</sub> von Ni(CO)<sub>4</sub> in der Gasphase nachweisbar.<sup>[336]</sup> Das Isotopenmuster der nachgewiesenen Fragmente passte gut zu dem Literaturwert von 72,2% <sup>58</sup>Ni und 27,8% <sup>60</sup>Ni.<sup>[141]</sup> Die Abweichung des Isotopenmusters bei  $m/z = 60$  lag an einer Überlagerung mit dem Signal von COS. Weiterhin zeigte sich, dass in der Gasphase eine große Menge an CO<sub>2</sub> vorhanden war. Der Grund dafür ist, dass für die Transportreaktion elementares Nickel benötigt



**Abbildung A.17:** Massenspektrum der Gasphase nach dem Mond-Verfahren, wobei Nickelhydroxid (38 mg  $Ni(OH)_2$  und 1,3 mbar  $H_2S$  als Katalysator) als Ausgangsmaterial eingesetzt wurde. Die Reaktion wurde im  $CO$ -Überdruck durchgeführt und die Reaktionsdauer betrug 20 Stunden. Die angegebenen Anteile beziehen sich auf das Signal bei  $m/z = 28$ .

wird und daher  $Ni^{2+}$  zu  $Ni^0$  reduziert werden muss. Der genaue Mechanismus und eine wahrscheinliche Beteiligung von Sulfiden sind dabei unklar. Effektiv erfolgte die Reduktion jedoch durch  $CO$ :



Aus den gezeigten Daten folgt, dass das Nickelhydroxid gut mit  $H_2S$  reagieren konnte und somit eine Transportreaktion erfolgen konnte, während die Reaktion von  $NiO$  mit  $H_2S$  gehemmt war. Ein möglicher Einfluss des Wassers war daher eine Aktivierung des Nickeloxids:



Das gebildete  $Ni(OH)_2$  konnte anschließend mit  $H_2S$  zu der für den Mond-Prozess aktiven Spezies reagieren, wodurch der Transport von Nickel erfolgen konnte. Da das unreaktive  $NiO$  wahrscheinlich durch die Reaktion mit Sauerstoff gebildet wurde, hob das Wasser die vergiftende Wirkung von Sauerstoffverunreinigungen auf.

# Literaturverzeichnis

- [1] Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Fal'ko, V.; Novoselov, K. S.; Roche, S.; Boggild, P.; Borini, S.; Koppens, F. H. L.; Palermo, V.; Pugno, N.; Garrido, J. A.; Sordan, R.; Bianco, A.; Ballerini, L.; Prato, M.; Lidorikis, E.; Kivioja, J.; Marinelli, C.; Ryhanen, T.; Morpurgo, A.; Coleman, J. N.; Nicolosi, V.; Colombo, L.; Fert, A.; Garcia-Hernandez, M.; Bachtold, A.; Schneider, G. F.; Guinea, F.; Dekker, C.; Barbone, M.; Sun, Z.; Galiotis, C.; Grigorenko, A. N.; Konstantatos, G.; Kis, A.; Katsnelson, M.; Vandersypen, L.; Loiseau, A.; Morandi, V.; Neumaier, D.; Treossi, E.; Pellegrini, V.; Polini, M.; Tredicucci, A.; Williams, G. M.; Hee Hong, B.; Ahn, J.-H.; Min Kim, J.; Zirath, H.; van Wees, B. J.; van der Zant, H.; Occhipinti, L.; Di Matteo, A.; Kinloch, I. A.; Seyller, T.; Quesnel, E.; Feng, X.; Teo, K.; Rupesinghe, N.; Hakonen, P.; Neil, S. R. T.; Tannock, Q.; Lofwander, T.; Kinaret, J. *Nanoscale* **2015**, 7, 4598-4810.
- [2] Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fischer, G. O.; Hofmann, U. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1962**, 316, 119-127.
- [3] 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, 666-669.
- [4] Novoselov, K. S. *Angewandte Chemie* **2011**, 123, 7123-7141.
- [5] Pfalz, M. *Physik Journal* **2015**, 14, 7-8.
- [6] Geim, A. K.; MacDonald, A. H. *Physics Today* **2007**, 60, 35-41.
- [7] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Materials* **2007**, 6, 183-191.
- [8] Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, 321, 385-388.
- [9] Slonczewski, J. C.; Weiss, P. R. *Physical Review* **1958**, 109, 272-279.
- [10] Chen, J.-H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. *Nature Nanotechnology* **2008**, 3, 206-209.
- [11] 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.

- [12] 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.
- [13] Beenakker, C. W. J. *Reviews of Modern Physics* **2008**, *80*, 1337-1354.
- [14] Moser, J.; Barreiro, A.; Bachtold, A. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 163513.
- [15] Balandin, A. A. *Nature Materials* **2011**, *10*, 569-581.
- [16] Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308-1308.
- [17] Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; van der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2458-2462.
- [18] Novoselov, K. S.; Falko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192-200.
- [19] Dlubak, B.; Martin, M.-B.; Deranlot, C.; Servet, B.; Xavier, S.; Mattana, R.; Sprinkle, M.; Berger, C.; De Heer, W. A.; Petroff, F.; Anane, A.; Seneor, P.; Fert, A. *Nature Physics* **2012**, *8*, 557-561.
- [20] Hu, L.-H.; Wu, F.-Y.; Lin, C.-T.; Khlobystov, A. N.; Li, L.-J. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1687.
- [21] Yang, S.; Feng, X.; Ivanovici, S.; Müllen, K. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8408-8411.
- [22] Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.-s.; Kudo, T.; Honma, I. *Nano Letters* **2008**, *8*, 2277-2282.
- [23] Yu, G.; Hu, L.; Vosgueritchian, M.; Wang, H.; Xie, X.; McDonough, J. R.; Cui, X.; Cui, Y.; Bao, Z. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2905-2911.
- [24] Chee, W. K.; Lim, H. N.; Zainal, Z.; Huang, N. M.; Harrison, I.; Andou, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 4153–4172.
- [25] Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Gong, L.; Novoselov, K. S. *Composites Science and Technology* **2012**, *72*, 1459-1476.
- [26] Poirier, W.; Schopfer, F. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 171-172.
- [27] Blake, P.; Brimicombe, P. D.; Nair, R. R.; Booth, T. J.; Jiang, D.; Schedin, F.; Ponomarenko, L. A.; Morozov, S. V.; Gleeson, H. F.; Hill, E. W.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 1704-1708.

- [28] Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F. M.; Sun, Z.; De, S.; McGovern, I. T.; Holland, B.; Byrne, M.; Gun'Ko, Y. K.; Boland, J. J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V.; Ferrari, A. C.; Coleman, J. N. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 563-568.
- [29] Li, D.; Muller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 101-105.
- [30] 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.
- [31] Wang, X.; Zhi, L.; Müllen, K. *Nano Letters* **2008**, *8*, 323-327.
- [32] Hirata, M.; Gotou, T.; Ohba, M. *Carbon* **2005**, *43*, 503-510.
- [33] Bourlinos, A. B.; Gournis, D.; Petridis, D.; Szabó, T.; Szeri, A.; Dékány, I. *Langmuir* **2003**, *19*, 6050-6055.
- [34] Stankovich, S.; Piner, R. D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 155-158.
- [35] Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Röhrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A. K.; Waldmann, D.; Weber, H. B.; Seyller, T. *Nature Materials* **2009**, *8*, 203-207.
- [36] Emtsev, K. V.; Speck, F.; Seyller, T.; Ley, L.; Riley, J. D. *Physical Review B* **2008**, *77*, 155303.
- [37] 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.
- [38] Huang, H.; Chen, W.; Chen, S.; Wee, A. T. S. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2513-2518.
- [39] Batzill, M. *Surface Science Reports* **2012**, *67*, 83-115.
- [40] Dedkov, Y.; Voloshina, E. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2015**, *27*, 303002.
- [41] Tetlow, H.; Posthuma de Boer, J.; Ford, I. J.; Vvedensky, D. D.; Coraux, J.; Kantorovich, L. *Physics Reports* **2014**, *542*, 195-295.
- [42] Wintterlin, J.; Bocquet, M.-L. *Surface Science* **2009**, *603*, 1841-1852.
- [43] Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J.-S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y.-J.; Kim, K. S.; Özyilmaz, B.; Ahn, J.-H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 574-578.

- [44] Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. *Nano Letters* **2008**, *8*, 565-570.
- [45] Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Engler, M.; Busse, C.; Wall, D.; Buckanie, N.; Heringdorf, F. J. M. z.; Van Gastel, R.; Poelsema, B.; Michely, T. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 023006.
- [46] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312-1314.
- [47] Delamoreanu, A.; Rabot, C.; Vallee, C.; Zenasni, A. *Carbon* **2014**, *66*, 48-56.
- [48] Hirano, R.; Matsubara, K.; Kalita, G.; Hayashi, Y.; Tanemura, M. *Nanoscale* **2012**, *4*, 7791-7796.
- [49] Nguyen, B.-S.; Lin, J.-F.; Perng, D.-C. *Applied Physics Letters* **2015**, *106*, 221604.
- [50] Rodriguez-Manzo, J. A.; Pham-Huu, C.; Banhart, F. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1529-1534.
- [51] Sun, Z.; Yan, Z.; Yao, J.; Beitler, E.; Zhu, Y.; Tour, J. M. *Nature* **2010**, *468*, 549-552.
- [52] Weatherup, R. S.; Baehtz, C.; Dlubak, B.; Bayer, B. C.; Kidambi, P. R.; Blume, R.; Schloegl, R.; Hofmann, S. *Nano Letters* **2013**, *13*, 4624-4631.
- [53] Marchini, S.; Günther, S.; Wintterlin, J. *Physical Review B* **2007**, *76*, 075429.
- [54] Busse, C.; Lazić, P.; Djemour, R.; Coraux, J.; Gerber, T.; Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Brako, R.; N'Diaye, A. T.; Blügel, S.; Zegenhagen, J.; Michely, T. *Physical Review Letters* **2011**, *107*, 036101.
- [55] Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. *Physical Review Letters* **2008**, *101*, 026803.
- [56] Pletikosić, I.; Kralj, M.; Pervan, P.; Brako, R.; Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 056808.
- [57] Starodub, E.; Bostwick, A.; Moreschini, L.; Nie, S.; El Gabaly, F.; McCarty, K. F.; Rotenberg, E. *Physical Review B* **2011**, *83*, 125428.
- [58] Gao, M.; Pan, Y.; Huang, L.; Hu, H.; Zhang, L. Z.; Guo, H. M.; Du, S. X.; Gao, H.-J. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 033101.
- [59] Loginova, E.; Nie, S.; Thürmer, K.; Bartelt, N. C.; McCarty, K. F. *Physical Review B* **2009**, *80*, 085430.

- [60] Merino, P.; Švec, M.; Pinardi, A. L.; Otero, G.; Martín-Gago, J. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 5627-5634.
- [61] Zeller, P.; Dähnhardt, S.; Gsell, S.; Schreck, M.; Wintterlin, J. *Surface Science* **2012**, *606*, 1475-1480.
- [62] Moritz, W.; Wang, B.; Bocquet, M.-L.; Brugger, T.; Greber, T.; Wintterlin, J.; Günther, S. *Physical Review Letters* **2010**, *104*, 136102.
- [63] Gamo, Y.; Nagashima, A.; Wakabayashi, M.; Terai, M.; Oshima, C. *Surface Science* **1997**, *374*, 61-64.
- [64] Brugger, T.; Günther, S.; Wang, B.; Dil, J. H.; Bocquet, M.-L.; Osterwalder, J.; Wintterlin, J.; Greber, T. *Physical Review B* **2009**, *79*, 045407.
- [65] Varykhalov, A.; Marchenko, D.; Sánchez-Barriga, J.; Scholz, M. R.; Verberck, B.; Trauzettel, B.; Wehling, T. O.; Carbone, C.; Rader, O. *Physical Review X* **2012**, *2*, 041017.
- [66] Grandthyll, S.; Gsell, S.; Weinl, M.; Schreck, M.; Hüfner, S.; Müller, F. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 314204.
- [67] Hao, Y.; Bharathi, M. S.; Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Nie, S.; Wang, X.; Chou, H.; Tan, C.; Fallahazad, B.; Ramanarayanan, H.; Magnuson, C. W.; Tutuc, E.; Yakobson, B. I.; McCarty, K. F.; Zhang, Y.-W.; Kim, P.; Hone, J.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2013**, *342*, 720-723.
- [68] Lin, L.; Li, J.; Ren, H.; Koh, A. L.; Kang, N.; Peng, H.; Xu, H. Q.; Liu, Z. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2922-2929.
- [69] Mohsin, A.; Liu, L.; Liu, P.; Deng, W.; Ivanov, I. N.; Li, G.; Dyck, O. E.; Duscher, G.; Dunlap, J. R.; Xiao, K.; Gu, G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 8924-8931.
- [70] Chen, S.; Ji, H.; Chou, H.; Li, Q.; Li, H.; Suk, J. W.; Piner, R.; Liao, L.; Cai, W.; Ruoff, R. S. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 2062-2065.
- [71] Banszerus, L.; Schmitz, M.; Engels, S.; Goldsche, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Beschoten, B.; Stampfer, C. *Nano Letters* **2016**, *16*, 1387-1391.
- [72] Kang, J.; Shin, D.; Bae, S.; Hong, B. H. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5527-5537.
- [73] Ambrosi, A.; Pumera, M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 472-476.
- [74] Chan, J.; Venugopal, A.; Pirkle, A.; McDonnell, S.; Hinojos, D.; Magnuson, C. W.; Ruoff, R. S.; Colombo, L.; Wallace, R. M.; Vogel, E. M. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3224-3229.

- [75] Geringer, V.; Subramaniam, D.; Michel, A. K.; Szafranek, B.; Schall, D.; Georgi, A.; Mashoff, T.; Neumaier, D.; Liebmann, M.; Morgenstern, M. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 082114.
- [76] Lin, W.-H.; Chen, T.-H.; Chang, J.-K.; Taur, J.-I.; Lo, Y.-Y.; Lee, W.-L.; Chang, C.-S.; Su, W.-B.; Wu, C.-I. *ACS Nano* **2014**, *8*, 1784-1791.
- [77] Pirkle, A.; Chan, J.; Venugopal, A.; Hinojos, D.; Magnuson, C. W.; McDonnell, S.; Colombo, L.; Vogel, E. M.; Ruoff, R. S.; Wallace, R. M. *Applied Physics Letters* **2011**, *99*, 122108.
- [78] Regmi, M.; Chisholm, M. F.; Eres, G. *Carbon* **2012**, *50*, 134-141.
- [79] Gao, L.; Ren, W.; Xu, H.; Jin, L.; Wang, Z.; Ma, T.; Ma, L.-P.; Zhang, Z.; Fu, Q.; Peng, L.-M.; Bao, X.; Cheng, H.-M. *Nature Communications* **2012**, *3*, 699.
- [80] Koren, E.; Sutter, E.; Bliznakov, S.; Ivars-Barcelo, F.; Sutter, P. *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 121602.
- [81] Weatherup, R. S.; Dlubak, B.; Hofmann, S. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9996-10003.
- [82] Mafra, D. L.; Ming, T.; Kong, J. *Nanoscale* **2015**, *7*, 14807-14812.
- [83] Hemanji, G. K.; Vandenberghe, W. G.; Brennan, B.; Chabal, Y. J.; Walker, A. V.; Wallace, R. M.; Quevedo-Lopez, M.; Fischetti, M. V. *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 134102.
- [84] Kato, T.; Hatakeyama, R. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8508-8515.
- [85] Peng, Z.; Yan, Z.; Sun, Z.; Tour, J. M. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8241-8247.
- [86] Shin, H.-J.; Choi, W. M.; Yoon, S.-M.; Han, G. H.; Woo, Y. S.; Kim, E. S.; Chae, S. J.; Li, X.-S.; Benayad, A.; Loc, D. D.; Gunes, F.; Lee, Y. H.; Choi, J.-Y. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4392-4397.
- [87] Yan, K.; Peng, H.; Zhou, Y.; Li, H.; Liu, Z. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1106-1110.
- [88] Zhuo, Q.-Q.; Wang, Q.; Zhang, Y.-P.; Zhang, D.; Li, Q.-L.; Gao, C.-H.; Sun, Y.-Q.; Ding, L.; Sun, Q.-J.; Wang, S.-D.; Zhong, J.; Sun, X.-H.; Lee, S.-T. *ACS Nano* **2015**, *9*, 594-601.
- [89] Wang, B.; Huang, M.; Tao, L.; Lee, S. H.; Jang, A.-R.; Li, B.-W.; Shin, H. S.; Akinwande, D.; Ruoff, R. S. *ACS Nano* **2016**, *10*, 1404-1410.
- [90] Pan, Y.; Zhang, H.; Shi, D.; Sun, J.; Du, S.; Liu, F.; Gao, H.-j. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2777-2780.

- [91] Chen, Y. P.; Yu, Q. *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 559-560.
- [92] Hesjedal, T. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 133106.
- [93] Juang, Z.-Y.; Wu, C.-Y.; Lu, A.-Y.; Su, C.-Y.; Leou, K.-C.; Chen, F.-R.; Tsai, C.-H. *Carbon* **2010**, *48*, 3169-3174.
- [94] Polsen, E. S.; McNerny, D. Q.; Viswanath, B.; Pattinson, S. W.; John Hart, A. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 10257.
- [95] Kraus, J.; Böbel, M.; Günther, S. *Carbon* **2016**, *96*, 153-165.
- [96] Müller, F.; Grandthyll, S.; Gsell, S.; Weinl, M.; Schreck, M.; Jacobs, K. *Langmuir* **2014**, *30*, 6114-6119.
- [97] Müller, F.; Grandthyll, S.; Zeitz, C.; Jacobs, K.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Schreck, M. *Physical Review B* **2011**, *84*, 075472.
- [98] Que, Y.; Zhang, Y.; Wang, Y.; Huang, L.; Xu, W.; Tao, J.; Wu, L.; Zhu, Y.; Kim, K.; Weinl, M.; Schreck, M.; Shen, C.; Du, S.; Liu, Y.; Gao, H.-J. *Advanced Materials Interfaces* **2015**, *2*, 1400543.
- [99] Struzzi, C.; Verbitskiy, N. I.; Fedorov, A. V.; Nefedov, A.; Frank, O.; Kalbac, M.; Di Santo, G.; Panighel, M.; Goldoni, A.; Gärtner, J.; Weber, W.; Weinl, M.; Schreck, M.; Wöll, C.; Sachdev, H.; Grüneis, A.; Petaccia, L. *Carbon* **2015**, *81*, 167-173.
- [100] Vo-Van, C.; Kimouche, A.; Reserbat-Plantey, A.; Fruchart, O.; Bayle-Guillemaud, P.; Bendiab, N.; Coraux, J. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 181903.
- [101] Müller, F.; Hüfner, S.; Sachdev, H.; Gsell, S.; Schreck, M. *Physical Review B* **2010**, *82*, 075405.
- [102] Müller, F.; Sachdev, H.; Hüfner, S.; Pollard, A. J.; Perkins, E. W.; Russell, J. C.; Beton, P. H.; Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B. *Small* **2009**, *5*, 2291-2296.
- [103] Pollard, A.; Perkins, E.; Smith, N.; Saywell, A.; Goretzki, G.; Phillips, A.; Argent, S.; Sachdev, H.; Müller, F.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Osterwalder, J.; Greber, T.; Berner, S.; Champness, N.; Beton, P. *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, *49*, 1794-1799.
- [104] Ago, H.; Ito, Y.; Mizuta, N.; Yoshida, K.; Hu, B.; Orofeo, C. M.; Tsuji, M.; Ikeda, K.-i.; Mizuno, S. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7407-7414.

- [105] Sánchez-Barriga, J.; Varykhalov, A.; Scholz, M. R.; Rader, O.; Marchenko, D.; Rybkin, A.; Shikin, A. M.; Vescovo, E. *Diamond and Related Materials* **2010**, *19*, 734-741.
- [106] Vilkov, O.; Fedorov, A.; Usachov, D.; Yashina, L. V.; Generalov, A. V.; Borygina, K.; Verbitskiy, N. I.; Gruneis, A.; Vyalikh, D. V. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 2168.
- [107] Zeller, P.; Speck, F.; Weinl, M.; Ostler, M.; Schreck, M.; Seyller, T.; Wintterlin, J. *Applied Physics Letters* **2014**, *105*, 191612.
- [108] Ago, H.; Tanaka, I.; Ogawa, Y.; Yunus, R. M.; Tsuji, M.; Hibino, H. *ACS Nano* **2013**, *7*, 10825-10833.
- [109] Iwasaki, T.; Park, H. J.; Konuma, M.; Lee, D. S.; Smet, J. H.; Starke, U. *Nano Letters* **2011**, *11*, 79-84.
- [110] Wofford, J. M.; M. H. Oliveira, J.; Schumann, T.; Jenichen, B.; Ramsteiner, M.; Jahn, U.; Fölsch, S.; Lopes, J. M. J.; Riechert, H. *New Journal of Physics* **2014**, *16*, 093055.
- [111] Garlow, J. A.; Barrett, L. K.; Wu, L.; Kisslinger, K.; Zhu, Y.; Pulecio, J. F. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 19804.
- [112] Benayad, A.; Li, X.-S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 4727-4733.
- [113] Dahal, A.; Addou, R.; Sutter, P.; Batzill, M. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 241602.
- [114] Dahal, A.; Coy-Diaz, H.; Addou, R.; Lallo, J.; Sutter, E.; Batzill, M. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 194305.
- [115] Dedkov, Y. S.; Fonin, M. *New Journal of Physics* **2010**, *12*, 125004.
- [116] Dedkov, Y. S.; Fonin, M.; Laubschat, C. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 052506.
- [117] Dedkov, Y. S.; Fonin, M.; Rüdiger, U.; Laubschat, C. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 022509.
- [118] Dedkov, Y. S.; Fonin, M.; Rüdiger, U.; Laubschat, C. *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 107602.
- [119] Entani, S.; Kurahashi, M.; Sun, X.; Yamauchi, Y. *Carbon* **2013**, *61*, 134-139.
- [120] Grüneis, A.; Kummer, K.; Vyalikh, D. V. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 073050.

- [121] Usachov, D.; Vilkov, O.; Grüneis, A.; Haberer, D.; Fedorov, A.; Adamchuk, V. K.; Preobrajenski, A. B.; Dudin, P.; Barinov, A.; Oehzelt, M.; Laubschat, C.; Vyalikh, D. V. *Nano Letters* **2011**, *11*, 5401-5407.
- [122] Voloshina, E. N.; Generalov, A.; Weser, M.; Böttcher, S.; Horn, K.; Dedkov, Y. S. *New Journal of Physics* **2011**, *13*, 113028.
- [123] Weser, M.; Rehder, Y.; Horn, K.; Sicot, M.; Fonin, M.; Preobrajenski, A. B.; Voloshina, E. N.; Goering, E.; Dedkov, Y. S. *Applied Physics Letters* **2010**, *96*, 012504.
- [124] Li, M.; Hannon, J. B.; Tromp, R. M.; Sun, J.; Li, J.; Shenoy, V. B.; Chason, E. *Physical Review B* **2013**, *88*, 041402.
- [125] Matsumoto, Y.; Entani, S.; Koide, A.; Ohtomo, M.; Avramov, P. V.; Naramoto, H.; Amemiya, K.; Fujikawa, T.; Sakai, S. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 5533-5537.
- [126] Xu, M.; Fujita, D.; Sagisaka, K.; Watanabe, E.; Hanagata, N. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1522-1528.
- [127] Sutter, P.; Albrecht, P.; Tong, X.; Sutter, E. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 6320-6324.
- [128] Sutter, P.; Ciobanu, C. V.; Sutter, E. *Small* **2012**, *8*, 2250-2257.
- [129] Sutter, P. W.; Albrecht, P. M.; Sutter, E. A. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, 213101.
- [130] Yoshii, S.; Nozawa, K.; Toyoda, K.; Matsukawa, N.; Odagawa, A.; Tsujimura, A. *Nano Letters* **2011**, *11*, 2628-2633.
- [131] Ago, H.; Ohta, Y.; Hibino, H.; Yoshimura, D.; Takizawa, R.; Uchida, Y.; Tsuji, M.; Okajima, T.; Mitani, H.; Mizuno, S. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 5377-5385.
- [132] Ogawa, Y.; Hu, B.; Orofeo, C. M.; Tsuji, M.; Ikeda, K.-i.; Mizuno, S.; Hibino, H.; Ago, H. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 219-226.
- [133] Ogawa, Y.; Niu, T.; Wong, S. L.; Tsuji, M.; Wee, A. T. S.; Chen, W.; Ago, H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 21849-21855.
- [134] Ago, H.; Kawahara, K.; Ogawa, Y.; Tanoue, S.; Bissett, M. A.; Tsuji, M.; Sakaguchi, H.; Koch, R. J.; Fromm, F.; Seyller, T.; Komatsu, K.; Tsukagoshi, K. *Applied Physics Express* **2013**, *6*, 075101.

- [135] Hu, B.; Ago, H.; Ito, Y.; Kawahara, K.; Tsuji, M.; Magome, E.; Sumitani, K.; Mizuta, N.; Ikeda, K.-i.; Mizuno, S. *Carbon* **2012**, *50*, 57-65.
- [136] Reddy, K. M.; Gledhill, A. D.; Chen, C.-H.; Drexler, J. M.; Padture, N. P. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 113117.
- [137] Verguts, K.; Vermeulen, B.; Vrancken, N.; Schouteden, K.; Van Haesendonck, C.; Huyghebaert, C.; Heyns, M.; De Gendt, S.; Brems, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *120*, 297–304.
- [138] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1890**, *57*, 749-753.
- [139] Hermann, K. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 314210.
- [140] Gsell, S. *Wachstum von großflächigen einkristallinen Diamantschichten mittels Heteroepitaxie auf Silizium: Entwicklung von Pufferschichtsystemen und Untersuchung der Nukleationsmechanismen*, Thesis, Universität Augsburg, 2007.
- [141] Holleman, A. F.; Wiberg, N.; Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin, 102. Aufl.; 2007.
- [142] Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B. *Journal of Crystal Growth* **2009**, *311*, 3731-3736.
- [143] Gsell, S.; Fischer, M.; Bauer, T.; Schreck, M.; Stritzker, B. *Diamond and Related Materials* **2006**, *15*, 479-485.
- [144] Gsell, S.; Fischer, M.; Brescia, R.; Schreck, M.; Huber, P.; Bayer, F.; Stritzker, B.; Schlom, D. G. *Applied Physics Letters* **2007**, *91*, 061501.
- [145] Modrzejewski, A.; Paszkowicz, W.; Warchał, S. *Kristall und Technik* **1977**, *12*, 359-361.
- [146] Brune, H.; Wintterlin, J.; Trost, J.; Ertl, G.; Wiechers, J.; Behm, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 2128-2148.
- [147] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, 1992.
- [148] Ertl, G.; Küppers, J. *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*; VCH: Weinheim, 2. Aufl.; 1985.
- [149] Furstenau, R. P.; McDougall, G.; Langell, M. A. *Surface Science* **1985**, *150*, 55-79.

- [150] Davis, L. E.; MacDonald, N. C.; Palmberg, P. W.; Riach, G. E.; Weber, R. E. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*; Physical Electronics Industries, Inc.: Eden Prairie, 2. Aufl.; 1978.
- [151] Wexler, A. *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry* **1976**, 80A, 775-785.
- [152] Seah, M. P.; Dench, W. A. *Surface and Interface Analysis* **1979**, 1, 2-11.
- [153] Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis*; Wiley: Chichester, 1983.
- [154] Joyce, J. J.; Del Giudice, M.; Weaver, J. H. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1989**, 49, 31-45.
- [155] Doniach, S.; Šunjić, M. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1970**, 3, 285-291.
- [156] Yeh, J. J.; Lindau, I. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1985**, 32, 1-155.
- [157] Parmigiani, F.; Depero, L. E.; Sangaletti, L.; Samoggia, G. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1993**, 63, 1-10.
- [158] van Staden, M. J.; Roux, J. P. *Applied Surface Science* **1990**, 44, 259-262.
- [159] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Review Letters* **1982**, 49, 57-61.
- [160] Simmons, J. G. *Journal of Applied Physics* **1963**, 34, 1793-1803.
- [161] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review B* **1985**, 31, 805-813.
- [162] Tersoff, J.; Hamann, D. R. *Physical Review Letters* **1983**, 50, 1998-2001.
- [163] Christmann, K. *Introduction to Surface Physical Chemistry*; Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1. Aufl.; 1991.
- [164] Ostler, M. *Quasi-free-standing Graphene on Silicon Carbide*, Thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2014.
- [165] Bauer, E. *Surface Review and Letters* **1998**, 5, 1275-1286.
- [166] *Massenspektrometer*; Pfeiffer Vacuum: 2002.
- [167] Miller, P. E.; Denton, M. B. *Journal of Chemical Education* **1986**, 63, 617-622.
- [168] Ferrari, A. C.; Basko, D. M. *Nature Nanotechnology* **2013**, 8, 235-246.
- [169] Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physics Reports* **2009**, 473, 51-87.

- [170] Mafra, D. L.; Samsonidze, G.; Malard, L. M.; Elias, D. C.; Brant, J. C.; Plentz, F.; Alves, E. S.; Pimenta, M. A. *Physical Review B* **2007**, *76*, 233407.
- [171] Pócsik, I.; Hundhausen, M.; Koós, M.; Ley, L. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1998**, *227–230, Part 2*, 1083-1086.
- [172] Venezuela, P.; Lazzeri, M.; Mauri, F. *Physical Review B* **2011**, *84*, 035433.
- [173] Sutter, P. W.; Flege, J.-I.; Sutter, E. A. *Nature Materials* **2008**, *7*, 406-411.
- [174] Zhou, Q.; Coh, S.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Physical Review B* **2013**, *88*, 235431.
- [175] Das, A.; Chakraborty, B.; Sood, A. *Bulletin of Materials Science* **2008**, *31*, 579-584.
- [176] Hao, Y.; Wang, Y.; Wang, L.; Ni, Z.; Wang, Z.; Wang, R.; Koo, C. K.; Shen, Z.; Thong, J. T. L. *Small* **2010**, *6*, 195-200.
- [177] Malard, L. M.; Nilsson, J.; Elias, D. C.; Brant, J. C.; Plentz, F.; Alves, E. S.; Castro Neto, A. H.; Pimenta, M. A. *Physical Review B* **2007**, *76*, 201401.
- [178] Cançado, L. G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y. A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; Pimenta, M. A. *Applied Physics Letters* **2006**, *88*, 163106.
- [179] Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; Cançado, L. G.; Jorio, A.; Saito, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1276-1291.
- [180] Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira Martins, E. H.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. *Nano Letters* **2011**, *11*, 3190-3196.
- [181] Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K. S.; Casiraghi, C. *Nano Letters* **2012**, *12*, 3925-3930.
- [182] Gsell, M.; Jakob, P.; Menzel, D. *Science* **1998**, *280*, 717-720.
- [183] Borca, B.; Barja, S.; Garnica, M.; Minniti, M.; Politano, A.; Rodriguez-García, J. M.; Hinarejos, J. J.; Farías, D.; Parga, A. L. V. d.; Miranda, R. *New Journal of Physics* **2010**, *12*, 093018.
- [184] Zeller, P.; Henß, A.-K.; Weinl, M.; Diehl, L.; Keefer, D.; Lippmann, J.; Schulz, A.; Kraus, J.; Schreck, M.; Wintterlin, J. *Surface Science* **2016**, *653*, 143-152.

- [185] Xiong, W.; Zhou, Y.; Hou, W. J.; Guillemet, T.; silvain, j.-f.; Gao, Y.; Lahaye, M.; Lebraud, E.; Xu, S.; Wang, X.; Cullen, D. A.; More, K. L.; Jiang, L.; Lu, Y.-F. *RSC Advances* **2015**, *5*, 99037-99043.
- [186] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W. *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*; Friedr. Vieweg & Sohn: Braunschweig/Wiesbaden, 3. Aufl.; 1986.
- [187] Henzler, M.; Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers*; B. G. Teubner: Stuttgart, 1. Aufl.; 1991.
- [188] aufgenommen von Michael Weinl (Universität Augsburg).
- [189] Günther, S.; Dänhardt, S.; Wang, B.; Bocquet, M. L.; Schmitt, S.; Wintterlin, J. *Nano Letters* **2011**, *11*, 1895-1900.
- [190] Zhao, R.; Zhang, Y.; Gao, T.; Gao, Y.; Liu, N.; Fu, L.; Liu, Z. *Nano Research* **2011**, *4*, 712-721.
- [191] Gross, R.; Marx, A. *Festkörperphysik*; Oldenbourg Verlag: München, 1. Aufl.; 2012.
- [192] Hirth, J. P. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 700-706.
- [193] Kozawa, T.; Kachi, T.; Kano, H.; Nagase, H.; Koide, N.; Manabe, K. *Journal of Applied Physics* **1995**, *77*, 4389-4392.
- [194] Staroselsky, A.; Anand, L. *International Journal of Plasticity* **2003**, *19*, 1843-1864.
- [195] Hayashi, H.; Saitou, T.; Maruyama, N.; Inaba, H.; Kawamura, K.; Mori, M. *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 613-619.
- [196] Kollie, T. G. *Physical Review B* **1977**, *16*, 4872-4881.
- [197] Mounet, N.; Marzari, N. *Physical Review B* **2005**, *71*, 205214.
- [198] Okada, Y.; Tokumaru, Y. *Journal of Applied Physics* **1984**, *56*, 314-320.
- [199] Halvorson, J. J.; Wimber, R. T. *Journal of Applied Physics* **1972**, *43*, 2519-2522.
- [200] Hattab, H.; N'Diaye, A. T.; Wall, D.; Klein, C.; Jnawali, G.; Coraux, J.; Busse, C.; van Gastel, R.; Poelsema, B.; Michely, T.; Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Horn-von Hoegen, M. *Nano Letters* **2012**, *12*, 678-682.
- [201] Rümmeli, M. H.; Zeng, M.; Melkhanova, S.; Gorantla, S.; Bachmatiuk, A.; Fu, L.; Yan, C.; Oswald, S.; Mendes, R. G.; Makarov, D.; Schmidt, O.; Eckert, J. *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3880-3887.

- [202] Wang, G.; Li, J.; Chen, D.; Zheng, L.; Zheng, X.; Guo, Q.; Wei, X.; Ding, G.; Zhang, M.; Di, Z.; Liu, S. *Applied Physics Letters* **2014**, *104*, 213101.
- [203] Musket, R. G.; McLean, W.; Colmenares, C. A.; Makowiecki, D. M.; Siekhaus, W. J. *Applications of Surface Science* **1982**, *10*, 143-207.
- [204] Banno, K.; Mizuno, M.; Fujita, K.; Kubo, T.; Miyoshi, M.; Egawa, T.; Soga, T. *Applied Physics Letters* **2013**, *103*, 082112.
- [205] Ismach, A.; Druzgalski, C.; Penwell, S.; Schwartzberg, A.; Zheng, M.; Javey, A.; Bokor, J.; Zhang, Y. *Nano Letters* **2010**, *10*, 1542-1548.
- [206] Miyasaka, Y.; Matsuyama, A.; Nakamura, A.; Temmyo, J. *physica status solidi (c)* **2011**, *8*, 577-579.
- [207] Miyoshi, M.; Mizuno, M.; Arima, Y.; Kubo, T.; Egawa, T.; Soga, T. *Applied Physics Letters* **2015**, *107*, 073102.
- [208] Varykhalov, A.; Rader, O. *Physical Review B* **2009**, *80*, 035437.
- [209] Sarma, D. D.; Rao, C. N. R. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1980**, *20*, 25-45.
- [210] Bearden, J. A. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39*, 78-124.
- [211] N'Diaye, A. T.; Coraux, J.; Plasa, T. N.; Busse, C.; Michely, T. *New Journal of Physics* **2008**, *10*, 043033.
- [212] Hattab, H.; N'Diaye, A. T.; Wall, D.; Jnawali, G.; Coraux, J.; Busse, C.; van Gastel, R.; Poelsema, B.; Michely, T.; Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Horn-von Hoegen, M. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 141903.
- [213] 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.
- [214] Zeller, P.; Günther, S. *New Journal of Physics* **2014**, *16*, 083028.
- [215] Günther, S.; Dähnhardt, S.; Ehrensperger, M.; Zeller, P.; Schmitt, S.; Wintterlin, J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 154-164.
- [216] Donner, K.; Jakob, P. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 164701.
- [217] 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.

- [218] Man, K. L.; Altman, M. S. *Physical Review B* **2011**, *84*, 235415.
- [219] Atamny, F.; Spillecke, O.; Schlogl, R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 4113-4118.
- [220] Martínez-Galera, A. J.; Brihuega, I.; Gómez-Rodríguez, J. M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 3572-3578.
- [221] Meng, L.; Rongting, W.; Lizhi, Z.; Linfei, L.; Shixuan, D.; Yeliang, W.; Gao, H. J. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 314214.
- [222] Dahal, A.; Batzill, M. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2548-2562.
- [223] Lahiri, J.; Miller, T.; Adamska, L.; Oleynik, I. I.; Batzill, M. *Nano Letters* **2011**, *11*, 518-522.
- [224] Lahiri, J.; Miller, T. S.; Ross, A. J.; Adamska, L.; Oleynik, I. I.; Batzill, M. *New Journal of Physics* **2011**, *13*, 025001.
- [225] Klink, C.; Stensgaard, I.; Besenbacher, F.; Lægsgaard, E. *Surface Science* **1995**, *342*, 250-260.
- [226] McCarroll, J. J.; Edmonds, T.; Pitkethly, R. C. *Nature* **1969**, *223*, 1260-1262.
- [227] Nakamura, J.; Hirano, H.; Xie, M.; Matsuo, I.; Yamada, T.; Tanaka, K.-i. *Surface Science* **1989**, *222*, L809-L817.
- [228] Jacobson, P.; Stöger, B.; Garhofer, A.; Parkinson, G. S.; Schmid, M.; Caudillo, R.; Mittendorfer, F.; Redinger, J.; Diebold, U. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3564-3572.
- [229] Bianchini, F.; Patera, L. L.; Peressi, M.; Africh, C.; Comelli, G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 467-473.
- [230] Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Görling, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 7360-7366.
- [231] Hollen, S. M.; Tjung, S. J.; Mattioli, K. R.; Gambrel, G. A.; Santagata, N. M.; Johnston-Halperin, E.; Gupta, J. A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2016**, *28*, 034003.
- [232] Dunn, W. W.; McLellan, R. B.; Oates, W. A. *Transactions AIME* **1968**, *242*, 2129-2132.
- [233] Eizenberg, M.; Blakely, J. M. *Surface Science* **1979**, *82*, 228-236.
- [234] Lander, J. J.; Kern, H. E.; Beach, A. L. *Journal of Applied Physics* **1952**, *23*, 1305-1309.

- [235] Patera, L. L.; Africh, C.; Weatherup, R. S.; Blume, R.; Bhardwaj, S.; Castellarin-Cudia, C.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Comelli, G.; Hofmann, S.; Cepek, C. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7901-7912.
- [236] Addou, R.; Dahal, A.; Sutter, P.; Batzill, M. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 021601.
- [237] Odahara, G.; Otani, S.; Oshima, C.; Suzuki, M.; Yasue, T.; Koshikawa, T. *Surface and Interface Analysis* **2011**, *43*, 1491-1493.
- [238] Odahara, G.; Otani, S.; Oshima, C.; Suzuki, M.; Yasue, T.; Koshikawa, T. *Surface Science* **2011**, *605*, 1095-1098.
- [239] Hasse, W.; Günter, H. L.; Henzler, M. *Surface Science* **1983**, *126*, 479-486.
- [240] Klimesch, P.; Henzler, M. *Surface Science* **1979**, *90*, 57-64.
- [241] Hugosson, H. W.; Eriksson, O.; Jansson, U.; Ruban, A. V.; Souvatzis, P.; Abrikosov, I. A. *Surface Science* **2004**, *557*, 243-254.
- [242] Oshima, C.; Nagashima, A. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9*, 1-20.
- [243] Noorduin, W.; Vlieg, E.; Kellogg, R.; Kaptein, B. *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 9778-9784.
- [244] Rogge, P. C.; Thurmer, K.; Foster, M. E.; McCarty, K. F.; Dubon, O. D.; Bartelt, N. C. *Nature Communications* **2015**, *6*, 6880.
- [245] van Gastel, R.; N'Diaye, A. T.; Wall, D.; Coraux, J.; Busse, C.; Buckanie, N. M.; Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Horn von Hoegen, M.; Michely, T.; Poelsema, B. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*, 121901.
- [246] Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A.; Smart, R. S. C. *Surface and Interface Analysis* **2009**, *41*, 324-332.
- [247] Eren, B.; Gysin, U.; Marot, L.; Glatzel, T.; Steiner, R.; Meyer, E. *Applied Physics Letters* **2016**, *108*, 041602.
- [248] Cui, Y.; Fu, Q.; Bao, X. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 5053-5057.
- [249] Edwards, D. *Journal of Applied Physics* **1975**, *46*, 1437-1443.
- [250] Larciprete, R.; Colonna, S.; Ronci, F.; Flammini, R.; Lacovic, P.; Apostol, N.; Politano, A.; Feulner, P.; Menzel, D.; Lizzit, S. *Nano Letters* **2016**, *16*, 1808-1817.
- [251] Fuggle, J. C.; Madey, T. E.; Steinkilberg, M.; Menzel, D. *Surface Science* **1975**, *52*, 521-541.

- [252] Kim, K. S.; Winograd, N. *Journal of Catalysis* **1974**, *35*, 66-72.
- [253] Sutter, E.; Albrecht, P.; Camino, F. E.; Sutter, P. *Carbon* **2010**, *48*, 4414-4420.
- [254] Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice Jr, C. A.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2009**, *47*, 145-152.
- [255] Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B. *physica status solidi (b)* **2010**, *247*, 2980-2982.
- [256] Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. H. M.; Vilani, C.; Moutinho, M. V. O.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. *Carbon* **2010**, *48*, 1592-1597.
- [257] Martins Ferreira, E. H.; Moutinho, M. V. O.; Stavale, F.; Lucchese, M. M.; Capaz, R. B.; Achete, C. A.; Jorio, A. *Physical Review B* **2010**, *82*, 125429.
- [258] Friebel, D.; Schlaup, C.; Broekmann, P.; Wandelt, K. *Surface Science* **2006**, *600*, 2800-2809.
- [259] Herbig, C.; Kaiser, M.; Bendiab, N.; Schumacher, S.; Förster, D. F.; Coraux, J.; Meerholz, K.; Michely, T.; Busse, C. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 314208.
- [260] Koefoed, L.; Kongsfelt, M.; Ulstrup, S.; Čabo, A. G.; Cassidy, A.; Whelan, P. R.; Bianchi, M.; Dendzik, M.; Pizzocchero, F.; Jørgensen, B.; Bøggild, P.; Hornekær, L.; Hofmann, P.; Pedersen, S. U.; Daasbjerg, K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2015**, *48*, 115306.
- [261] Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Letters* **2009**, *9*, 30-35.
- [262] Reina, A.; Thiele, S.; Jia, X.; Bhaviripudi, S.; Dresselhaus, M.; Schaefer, J.; Kong, J. *Nano Research* **2009**, *2*, 509-516.
- [263] Ahmed, M.; Kishi, N.; Sugita, R.; Fukaya, A.; Khatri, I.; Liang, J.; Mominuzzaman, S.; Soga, T.; Jimbo, T. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2013**, *24*, 2151-2155.
- [264] Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706-710.
- [265] Binnewies, M. *Chemie in unserer Zeit* **1998**, *32*, 15-21.
- [266] Kerfoot, D. G. E. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2012**, *24*, 37-101.

- [267] Goldberger, W. M.; Othmer, D. F. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1963**, 2, 202-209.
- [268] De Groot, P.; Coulon, M.; Dransfeld, K. *Surface Science* **1980**, 94, 204-220.
- [269] Heinicke, G.; Harenz, H.; Sigrist, K. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1967**, 352, 168-183.
- [270] Mehta, R. S.; Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Zeiger, H. J. *Surface Science* **1978**, 78, L681-L688.
- [271] Mittasch, A. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **1902**, 40, 1-83.
- [272] Greiner, G.; Menzel, D. *Journal of Catalysis* **1982**, 77, 382-396.
- [273] Mihaylov, M.; Hadjiivanov, K.; Knözinger, H. *Catalysis Letters* **2001**, 76, 59-63.
- [274] Liang, D. B.; Abend, G.; Block, J. H.; Kruse, N. *Surface Science* **1983**, 126, 392-396.
- [275] Kauffeldt, E.; Kauffeldt, T. *Journal of Nanoparticle Research* **2006**, 8, 477-488.
- [276] Vestergaard, E. K.; Vang, R. T.; Knudsen, J.; Pedersen, T. M.; An, T.; Læsgaard, E.; Stensgaard, I.; Hammer, B.; Besenbacher, F. *Physical Review Letters* **2005**, 95, 126101.
- [277] Heinicke, G.; Bock, N.; Harenz, H. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1970**, 372, 162-170.
- [278] Heinicke, G.; Harenz, H. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1963**, 324, 185-196.
- [279] Dakli, I. METHOD OF PREPARING METALLIC NICKEL 1963.
- [280] Grobe, J. *Chemie in unserer Zeit* **1971**, 5, 50-56.
- [281] Lascelles, K.; Renny, L. V. *Surface Science Letters* **1983**, 125, L67-L72.
- [282] Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 2717-2730.
- [283] Shalvoy, R. B.; Reucroft, P. J. *Journal of Vacuum Science & Technology* **1979**, 16, 567-569.
- [284] Saleh, J. M.; Kemball, C.; Roberts, M. W. *Transactions of the Faraday Society* **1961**, 57, 1771-1780.

- [285] Medvedev, V. K.; Börner, R.; Kruse, N. *Surface Science* **1998**, *401*, L371-L374.
- [286] Sowa, H.; Ahsbahs, H.; Schmitz, W. *Physics and Chemistry of Minerals* **2004**, *31*, 321-327.
- [287] Fiedorow, R.; Léauté, R.; Lana, I. G. D. *Journal of Catalysis* **1984**, *85*, 339-348.
- [288] Meyer, R. J.; Pietsch, E. H. E. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Nickel* (57); 1966.
- [289] Mullins, D. R.; Huntley, D. R.; Overbury, S. H. *Surface Science* **1995**, *323*, L287-L292.
- [290] Wei, M.; Fu, Q.; Yang, Y.; Wei, W.; Crumlin, E.; Bluhm, H.; Bao, X. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 13590-13597.
- [291] Barrett, J. J.; Adams Iii, N. I. *Journal of the Optical Society of America* **1968**, *58*, 311-318.
- [292] Kim, Y.; Song, W.; Lee, S. Y.; Jeon, C.; Jung, W.; Kim, M.; Park, C.-Y. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, 263106.
- [293] Perdigão, L. M. A.; Sabki, S. N.; Garfitt, J. M.; Capiod, P.; Beton, P. H. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 7472-7476.
- [294] Tamayo, J.; García, R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4430-4435.
- [295] Weber, N.-E.; Wundrack, S.; Stosch, R.; Turchanin, A. *Small* **2016**, *12*, 1440-1445.
- [296] Enachescu, M.; Schleef, D.; Ogletree, D. F.; Salmeron, M. *Physical Review B* **1999**, *60*, 16913-16919.
- [297] Wang, B.; Caffio, M.; Bromley, C.; Früchtl, H.; Schaub, R. *ACS Nano* **2010**, *4*, 5773-5782.
- [298] Gao, L.; Guest, J. R.; Guisinger, N. P. *Nano Letters* **2010**, *10*, 3512-3516.
- [299] Weststrate, C. J.; Kızılıkaya, A. C.; Rossen, E. T. R.; Verhoeven, M. W. G. M.; Ciobăcă, I. M.; Saib, A. M.; Niemantsverdriet, J. W. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11575-11583.
- [300] Morscher, M.; Corso, M.; Greber, T.; Osterwalder, J. *Surface Science* **2006**, *600*, 3280-3284.
- [301] Kibsgaard, J.; Lauritsen, J. V.; Lægsgaard, E.; Clausen, B. S.; Topsøe, H.; Besenbacher, F. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 13950-13958.

- [302] Woods, C. R.; Britnell, L.; Eckmann, A.; Ma, R. S.; Lu, J. C.; Guo, H. M.; Lin, X.; Yu, G. L.; Cao, Y.; Gorbachev, R. V.; Kretinin, A. V.; Park, J.; Ponomarenko, L. A.; Katsnelson, M. I.; Gornostyrev, Y. N.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Casiraghi, C.; Gao, H. J.; Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nature Physics* **2014**, *10*, 451-456.
- [303] Chen, X.-D.; Xin, W.; Jiang, W.-S.; Liu, Z.-B.; Chen, Y.; Tian, J.-G. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 2563-2570.
- [304] Schmidt, H.; Rode, J. C.; Smirnov, D.; Haug, R. J. *Nature Communications* **2014**, *5*, 5742.
- [305] Ostyn, K. M.; Carter, C. B. *Surface Science* **1982**, *121*, 360-374.
- [306] Günther, C.; Vrijmoeth, J.; Hwang, R. Q.; Behm, R. J. *Physical Review Letters* **1995**, *74*, 754-757.
- [307] Abernathy, D. L.; Mochrie, S. G. J.; Zehner, D. M.; Grübel, G.; Gibbs, D. *Physical Review B* **1992**, *45*, 9272-9291.
- [308] Barth, J. V.; Brune, H.; Ertl, G.; Behm, R. J. *Physical Review B* **1990**, *42*, 9307-9318.
- [309] Bak, P. *Reports on Progress in Physics* **1982**, *45*, 587-629.
- [310] Chinn, M. D.; Fain, S. C. *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 146-149.
- [311] Kern, K.; David, R.; Palmer, R. L.; Comsa, G. *Physical Review Letters* **1986**, *56*, 620-623.
- [312] Moncton, D. E.; Stephens, P. W.; Birgeneau, R. J.; Horn, P. M.; Brown, G. S. *Physical Review Letters* **1981**, *46*, 1533-1536.
- [313] Tkatchenko, A. *Physical Review B* **2007**, *75*, 235411.
- [314] Wiederholt, T.; Brune, H.; Wintterlin, J.; Behm, R. J.; Ertl, G. *Surface Science* **1995**, *324*, 91-105.
- [315] Esch, F.; Christoph, S.; Gasteriger, H.; Günther, S.; Heiz, U. K. *Praktikum/Seminar Messtechnik, Auswertung und Simulation*; TU München: 2015.
- [316] Zabel, H. *Kurzlehrbuch Physik*; Thieme Verlagsgruppe: Stuttgart, New York, Delhi, Rio, 2011.
- [317] Jean, F.; Zhou, T.; Blanc, N.; Felici, R.; Coraux, J.; Renaud, G. *Physical Review B* **2013**, *88*, 165406.

- [318] Tanuma, S.; Powell, C. J.; Penn, D. R. *Surface and Interface Analysis* **1994**, *21*, 165-176.
- [319] Pramanik, P.; Biswas, S. *Journal of Solid State Chemistry* **1986**, *65*, 145-147.
- [320] Sartale, S. D.; Lokhande, C. D. *Materials Chemistry and Physics* **2001**, *72*, 101-104.
- [321] Uplane, M. M.; Mujawar, S. H.; Inamdar, A. I.; Shinde, P. S.; Sonavane, A. C.; Patil, P. S. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 9365-9371.
- [322] French, R. H.; Glass, S. J.; Ohuchi, F. S.; Xu, Y. N.; Ching, W. Y. *Physical Review B* **1994**, *49*, 5133-5142.
- [323] Beilschmidt, H.; Tiliuin, I. S.; Werner, W. S. M. *Surface and Interface Analysis* **1994**, *22*, 120-123.
- [324] Mao, J.; Huang, L.; Pan, Y.; Gao, M.; He, J.; Zhou, H.; Guo, H.; Tian, Y.; Zou, Q.; Zhang, L.; Zhang, H.; Wang, Y.; Du, S.; Zhou, X.; Castro Neto, A. H.; Gao, H.-J. *Applied Physics Letters* **2012**, *100*, 093101.
- [325] Lu, Z. H.; Sham, T. K.; Norton, P. R.; Tan, K. H. *Applied Physics Letters* **1991**, *58*, 161-163.
- [326] Löffler, D.; Uhlrich, J. J.; Baron, M.; Yang, B.; Yu, X.; Lichtenstein, L.; Heinke, L.; Büchner, C.; Heyde, M.; Shaikhutdinov, S.; Freund, H. J.; Włodarczyk, R.; Sierka, M.; Sauer, J. *Physical Review Letters* **2010**, *105*, 146104.
- [327] Michalk, G.; Moritz, W.; Pfür, H.; Menzel, D. *Surface Science* **1983**, *129*, 92-106.
- [328] Madey, T. E.; Albert Engelhardt, H.; Menzel, D. *Surface Science* **1975**, *48*, 304-328.
- [329] Hoflund, G. B.; Asbury, D. A.; Cox, D. F.; Gilbert, R. E. *Applications of Surface Science* **1985**, *22–23, Part 1*, 252-258.
- [330] Grant, J. T. *Surface Science* **1971**, *25*, 451-456.
- [331] Bianchi, M.; Cassese, D.; Cavallin, A.; Comin, R.; Orlando, F.; Postregna, L.; Golfetto, E.; Lizzit, S.; Baraldi, A. *New Journal of Physics* **2009**, *11*, 063002.
- [332] Hagen, D. I.; Nieuwenhuys, B. E.; Rovida, G.; Somorjai, G. A. *Surface Science* **1976**, *57*, 632-650.
- [333] Stampfl, C.; Soon, A.; Piccinin, S.; Shi, H.; Zhang, H. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 184021.
- [334] Gränäs, E.; Knudsen, J.; Schröder, U. A.; Gerber, T.; Busse, C.; Arman, M. A.; Schulte, K.; Andersen, J. N.; Michely, T. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9951-9963.

- [335] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; WILEY-VCH: Weinheim, 3. Aufl.; 2001.
- [336] Linstrom, P.; Mallard, W. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, 01.09.2015,.
- [337] Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2. Aufl.; 2006.

# Danksagung

- Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Joost Wintterlin** für die Möglichkeit, meine Dissertation auf einem interessanten und vielfältigen Gebiet durchführen zu können. Weiterhin möchte ich mich für die erstklassige Betreuung und Hilfestellung bei technischen Problemen bedanken.
- **Prof. Dr. Sebastian Günther** danke ich für die vielen lehrreichen Diskussionen, besonders zur Klärung vieler UHV-technischer Details, und die gemeinsame Arbeit an den Moiré-Strukturen, die gleichzeitig unglaublich interessant waren und „Kopfschmerzen verursachten“. Weiterhin danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Weiterhin danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises für die tolle Atmosphäre: **Dr. Sebastian Dänhardt** für die Einweisung in die UHV-Technik, **Dr. Sebastian Böcklein** für die Unterstützung bei allen fachlichen Fragen, **Dr. Martin Ehrensperger** für die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und die vielen guten wissenschaftlichen Ideen, **Regina Wyrwich** dafür, dass sie Leben und auch ein bisschen Chaos (Jakobs Besuche waren immer wieder super) in den Arbeitskreis gebracht hat, **Ann-Kathrin Henß** dafür, dass sie trotz meiner Betreuung in Bachelor- und Masterarbeit immer wieder in den Arbeitskreis zurückgekommen ist, **Bernhard Böller** für die Übernahme des Abspül- und Kaffee-Dienstes und die Versorgung des AKs mit allerhand Geräten, **Jürgen Kraus**, den Austauschdoktoranden von der TUM und Mitstreiter am Thema Graphen, für die Unterstützung bei allen elektronischen Problemen, **Michael Maaß** für die EDV-Unterstützung und **Rita Römling** für die große Unterstützung in administrativen Fragen.
- Ich danke den Praktikanten, Bacheloranden und Masteranden **Leo Diehl**, **Maximilian Heininger**, **Ann-Kathrin Henß**, **Daniel Keefer**, **Judith Lippmann** und **Anne Schulz** für die gute Zusammenarbeit, ohne die das Kapitel zum Ablösen des Graphens nicht zustande gekommen wäre.
- Ich danke **Dr. Matthias Schreck** und **Michael Weinl** für die gute Kooperation und die Versorgung mit neuen Proben, vor allem, weil viele Nickel-Filme während der Tests des Mond-Verfahrens direkt wieder „zerstört“ wurden und so ein hoher Durchsatz entstand.

- **Prof. Dr. Thomas Seyller, Dr. Florian Speck und Dr. Markus Ostler** danke ich für die Möglichkeit, gemeinsam die LEEM- und PEEM-Messungen durchführen zu können.
- Ich danke der **DFG**, die diese Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1459 „Graphen“ finanziert hat.
- **Dr. Steffen Schmidt** danke ich für die Durchführung der SEM- und EDX-Messungen.
- Ich danke den elektronischen und feinmechanischen **Werkstätten** für die technische Unterstützung.
- Ich danke dem **AK Bein** für die Möglichkeit, deren Raman-Spektrometer, Lichtmikroskop und AFM benutzen zu können.
- Für das Bereitstellen eines Zwei-Zonen-Ofens danke ich dem **AK Oeckler**.
- Nach der Sperrung der Abzüge im Haus E gewährte uns der **AK Sünkel** Asyl und einen Arbeitsplatz. Vielen Dank!
- Ich danke meinen Studienfreunden **Dr. Patricia Braun, Thilo Dörfler, Dr. Sandra Hartmann** und **Dr. Anna Heimerl** für den kulturellen Ausgleich zur wissenschaftlichen Arbeit.
- Zu guter Letzt danke ich **meiner Familie** für die langjährige („3 - 5 Jahre“) Unterstützung.