

# **Die mechanischen Eigenschaften von freitragenden Graphen-Membranen**

**Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlichen-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes**

**von**

**Bernd Wilhelm Uder**

**Saarbrücken**

**2018**

Tag des Kolloquiums: 4.6.2018

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Univ.-Prof. Dr. Frank Wilhelm-Mauch (Vorsitzender)

Univ.-Prof. Dr. Uwe Hartmann

Prof. Dr. Roland Bennewitz

Dr. Samuel Grandthyll

Im Gedenken an *Werner Uder* (1941 - 1989).



# Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zu Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den

(Bernd Uder)



# Kurzzusammenfassung

Zweidimensionale Materialien sind interessant für Innovationen in vielen Bereichen, wie beispielsweise in der Sensorik, in elektronischen Bauteilen bis hin zu Anwendungen bei Filtertechniken. Die experimentelle Untersuchung von atomar dünnen freitragenden Membranen ist allerdings schwierig und viele Informationen zu mechanischen Eigenschaften basieren nur auf Simulationsrechnungen. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals die mechanischen Eigenschaften von industriell produzierten freitragenden Graphen-Membranen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie untersucht. Dabei wird die Dominanz der attraktiven elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und der Oberfläche bei kleinen Tunnelströmen ausgenutzt. Die Wölbung der Graphen-Membran wird berührungslos durch das Anlegen einer Spannungsrampe im Tunnelkontakt kontrolliert. Durch die Aufnahme von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen konnten so die mechanischen Eigenschaften einer freitragenden Graphen-Membran direkt nachgewiesen werden. Ortsfeste zeitabhängige Messungen mit dem Tunnelmikroskop zeigen, dass sich die freitragende Membran nicht wie eine gespannte Pauke in Ruhe verhält, sondern eher der Oberfläche eines Sees mit verschiedenen aperiodischen Wellenbewegungen ähnelt. Die STM-Messungen wurden ergänzt durch Indentationsexperimente mit dem Rasterkraftmikroskop und liefern Ergebnisse zur Oberflächenspannung und der Hamakerkonstanten der freitragenden Graphen-Membran.





# Abstract

Two-dimensional materials have the potential for technical innovations in many fields reaching from sensor technology, new electronic components and to applications in filtration techniques. Atomically thin membranes are challenging in handling and many informations about mechanical properties originate from simulation techniques only. In the present work the mechanical properties of industrial produced graphene membranes have been investigated for the first time applying Scanning Tunneling Microscopy. The technique used the sensitive distance dependence of the tunneling current and the attractive electrostatic force dominating for low tunneling currents. This offers a non-contact mode to bulge the membrane at low forces by applying voltage ramps in the tunneling regime yielding information of the Young's modulus of strained graphene in good agreement with atomistic calculations. Local time resolved measurements indicate that the freestanding graphene membrane does not behave like a drum-head and more shows a behaviour similar to the aperiodic motion of waves on a lake. The STM experiments are complemented by indentation experiments with the Scanning Force Microscope yielding information of the surface energy and the Hamaker constant of the freestanding graphene membrane.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1	Graphen . . . . .	17
2.2	Membran-Mechanik . . . . .	23
2.3	Rastertunnelmikroskopie . . . . .	29
2.4	Kraftspektroskopie . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>37</b>
3.1	UHV-STM . . . . .	37
3.2	Tunnelspitzen . . . . .	39
3.3	AFM . . . . .	40
3.4	Proben . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
4.1	Abbilden von Graphen-Membranen . . . . .	43
4.2	Schnelles STM-Mapping . . . . .	46
4.3	Membran-Profile . . . . .	54
4.4	Elastizitätsmodul . . . . .	56
4.5	Biegefestigkeit . . . . .	65
4.6	Dissipation . . . . .	68
4.7	Repulsive STM-Wechselwirkung . . . . .	69
4.8	Hamaker-Konstante . . . . .	72
4.9	Oberflächenspannung . . . . .	79
4.10	Einfluss der Schwerkraft . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>85</b>



# Abkürzungsverzeichnis

2D	zweidimensionalen . . . . .	20
3D	dreidimensionalen . . . . .	20
AFM	Rasterkraftmikroskop . . . . .	21
C	Kohlenstoff . . . . .	17
CVD	Chemical Vapor Deposition . . . . .	41
$\gamma$	Oberflächenenergie . . . . .	33
$\gamma_t$	Oberflächenenergie der Spitze . . . . .	33
$\gamma_s$	Oberflächenenergie der Probe . . . . .	33
$\Delta\gamma$	Differenz der Oberflächenenergie . . . . .	33
$E_{2D}$	zweidimensionales Elastizitätsmodul . . . . .	21
$\epsilon_r$	Verformung in der Ebene . . . . .	28
$F_{ad}$	Adhäsionskraft . . . . .	33
$F_{el}$	elektrostatische Kraft . . . . .	34
$\Delta F_{el}$	Fehler der Kraftkalibrierung . . . . .	61
<i>flip-down</i>	plötzliche Abnahme der vertikalen Spitzenposition $z(V)$ . . . . .	58
<i>flip-up</i>	plötzliche Zunahme der vertikalen Spitzenposition $z(V)$ . . . . .	58
Gr	Graphen . . . . .	17
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite . . . . .	34
$I$	Tunnelstrom . . . . .	22
$I_0$	Tunnel-Sollstrom . . . . .	30
JTC	jump-to-contact . . . . .	72
$k$	Federkonstante des Gesamtsystems . . . . .	74
$k_{cl}$	Federkonstante des Cantilevers . . . . .	45
LCBOPII	Long-range Carbon Bond Order Potential . . . . .	21
NEMS	Nanoelektromechanische Systeme . . . . .	15
PMMA	Polymethylmethacrylat . . . . .	41

## *Inhaltsverzeichnis*

$r$	Spitzenradius.....	34
$\Delta r$	Fehler des Spitzenradius.....	61
R	Reflektivität.....	20
SEM	Scanning Electron Microscopy.....	39
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid.....	23
STM	Scanning Tunneling Microscopy.....	15
$\sigma_r$	Stress in der Ebene.....	27
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop.....	22
UHV	Ultrahochvakuum.....	15
vdW	van-der-Waals.....	18
$V$	Tunnelspannung.....	22
$V_0$	Tunnel-Startspannung.....	30
$z_0$	Tunnelabstand.....	30
$\Delta z_0$	Fehler des Tunnelabstandes.....	61

# 1 Einleitung

Graphen gilt als das Wundermaterial des 21. Jahrhunderts [1]. Als das zur Zeit im Sinne der Zugfestigkeit stärkste bekannte Material könnte mit Graphen die Realisierung eines Weltraumaufzugs möglich werden [2]. Nanoelektromechanische Systeme (NEMS) mit Graphen wurden als Labormuster realisiert [3]. Die erreichbaren Güten sind klein und die Ursachen der Energiedissipation sind noch nicht verstanden [4]. Interessant ist auch die Frage, ob und wie sich die Eigenschaften von technisch und in großen Mengen hergestelltem Graphen gegenüber denen im Labor mit hoher kristalliner Qualität hergestellten verändern. Mechanische Untersuchungen zur Bestimmung des Elastizitätsmodul in der Ebene zeigen Werte zwischen 20 und 700 N/m [5–8]. Dies trifft auch auf die Bestimmung der Biegefestigkeit mit Werten in einem Bereich von 1 -  $10^4$  eV zu [9–11]. Bei einer freitragenden und atomar dünnen Folie stellt sich prinzipiell die Frage, ob und in welchem Umfang die Meßmethode selbst das zu untersuchende System verändert. Dies ist Motivation für die vorliegende Arbeit die mechanischen Eigenschaften von freitragenden Graphen-Membranen mit möglichst kleinen Kräften zu untersuchen. Der Hauptteil dieser Arbeit beschreibt die Anwendung von Scanning Tunneling Microscopy (STM) im Ultrahochvakuum (UHV) auf freitragenden Graphen-Membranen. Vorgestellt wird ein schneller Abbildungsmodus, der auf der subtilen Wechselwirkung der Tunnelspitze mit der Membran bei hoher Regelgeschwindigkeit beruht. Damit lassen sich neben der Abbildung von Mikrometer-großen Membranen auch lokale Messungen mit dem STM auf der Membran durchführen. Dabei dominiert eine elektrostatische attraktive Wechselwirkung zwischen der Spitze und der freitragenden Membran mit Kräften kleiner als 1nN. Damit kann in einer nichtindentierenden Anordnung das Elastizitätsmodul bei kleinen Kräften gemessen werden. Zeitabhängige STM-Ergebnisse geben Einblicke in die Biegefestigkeit und das dynamische Verhalten einer freitragenden Graphen-Membran. Ergänzend zu den STM-Untersuchungen liefern AFM-Messungen mit sehr weichen Cantilevern ( $k_{cl} = 0.01\text{N/m}$ ) eine Abschätzung der Hamaker-Konstanten und der Oberflächenspannung von Graphen.





## 2 Grundlagen

### 2.1 Graphen

Die außergewöhnlichen Eigenschaften von zweidimensionalem Kohlenstoff (Graphen) wurden bereits Mitte des 20. Jahrhunderts in einer theoretischen Arbeit von P.R. Wallace vorhergesagt [12]. Für viele Jahrzehnte galt jedoch die technische Realisierung von Graphen (Gr) aufgrund einer thermodynamischen Instabilität (Mermin-Wagner Theorem) als unmöglich. Erst 2004 gelang die erfolgreiche Isolierung durch Spalten (Exfoliation) von Graphit [1]. Die so hergestellten atomar dünnen Schichten waren bei Umgebungsbedingungen stabil und zeigten eine hohe kristalline Qualität. Für diese Leistung wurde A.K. Geim und K.S. Novoselov 2010 der Nobelpreis für Physik verliehen.

#### Geometrische Struktur

Atomarer Kohlenstoff (C) hat vier Valenzelektronen. Diese sind in einem s - Orbital ( $2s$ ) und drei p - Orbitalen ( $2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) lokalisiert. Er erscheint als Festkörper in der Natur in unterschiedlicher Form. Am bekanntesten sind Diamant und Graphit (Abb. 2.1). Bei Dia-

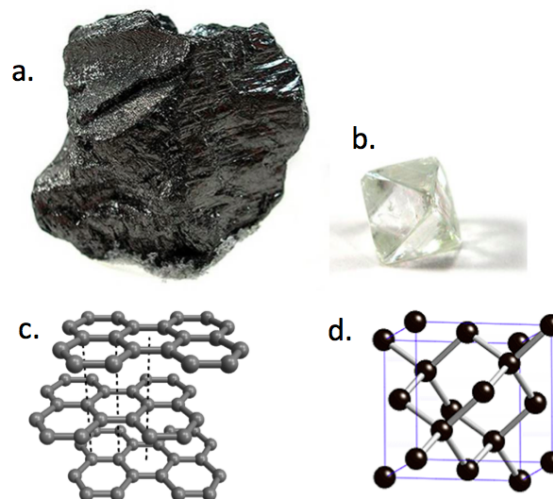


Abb. 2.1: (a) Graphit. (b) Diamant. (c) Graphitstruktur. (d) Diamantstruktur. Bildquellen: [13–15].

mant bilden vier Hybridorbitale ( $sp^3$ ) die kovalenten Bindungen zwischen den C-Atomen.

## 2 Grundlagen

Diese sogenannte Diamantstruktur (Abb. 2.1(d)) ist für dessen Härte verantwortlich. Im Unterschied dazu bilden bei Graphit nur drei Hybridorbitale ( $sp^2$ ) kovalente Bindungen ( $\sigma$ -Bindungen). Das verbleibende Elektron ( $2p_z$ ) ist delokalisiert und steht senkrecht zur Ebene der kovalenten  $sp^2$ -Bindungen. Diese bilden ein System von delokalisierten  $\pi$ -Elektronen und sind verantwortlich für die hohe elektrische Leitfähigkeit in der Ebene. Die kovalenten  $\sigma$ -Bindungen bewirken die hohe mechanische Festigkeit in der Ebene. Einzelne Atomlagen sind in Graphit übereinander versetzt gestapelt (Abb. 2.1(c)) und werden durch van-der-Waals (vdW)-Kräfte zusammen gehalten. Diese im Vergleich zur kovalenten Bindung schwächere Bindung bedingt die leichte Trennbarkeit der Schichten durch Exfoliation. Die  $sp^2$ -Hybridisierung erzeugt die bienenwabenförmige hexagonale Struktur (Abb. 2.2(a)). Graphen lässt sich durch zwei hexagonale Untergitter mathematisch beschreiben (Abb.

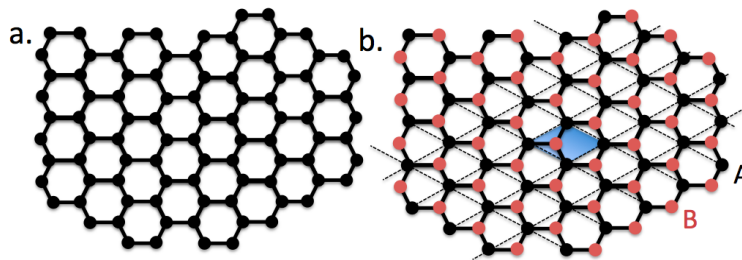


Abb. 2.2: (a) Graphen. (b) Graphen mit den hexagonalen Untergittern A(schwarz) und B(rot). Die Einheitszelle ist blau markiert.

2.2b). Der Abstand zwischen zwei Atomen beträgt im Gleichgewichtszustand 0.142 nm.

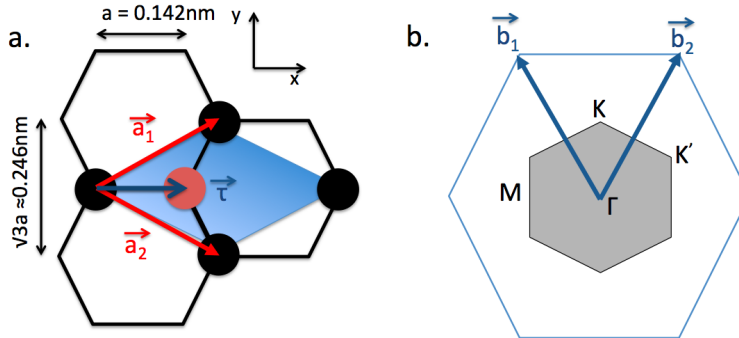


Abb. 2.3: (a) Einheitszelle (blau) mit Gittervektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ . Die Untergitter sind durch den Translationsvektor  $\vec{\tau}$  verbunden. (b) Reziproke Gittervektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  und die erste Brillouin Zone mit den Symmetriepunkten.

Der Bindungswinkel ist  $120^\circ$ . Die Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  (Abb. 2.3) definieren das Untergitter A. Das Untergitter B wird ausgehend von A mit dem Translationsvektor  $\vec{\tau}$  beschrieben.

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1)$$

$$\vec{\tau} = \frac{\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3} \quad (2.2)$$

Die Einheitszelle (Abb. 2.3) besteht aus einem Atom des Untergitters A und einem Atom des Untergitters B. Die reziproken Gittervektoren ergeben sich aus der Vorschrift  $\vec{b}_i \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ .

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.3)$$

Das reziproke Gitter und die erste Brillouin Zone mit den Symmetriepunkten (K,K') an den Ecken des Hexagons ist in Abbildung 2.3(b) dargestellt.

### Elektronische Eigenschaften

Die Berechnung der elektronischen Bandstruktur durch P.W. Wallace geht vom Tight-Binding-Modell aus [12]. Die Elektronen der  $sp^2$ -Hybridisierung ( $\sigma$ -Bindungen) sind lokalisiert und ein Ladungstransport erfolgt nur durch die delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, die mit Blochwellen beschrieben werden. Für jedes Untergitter wird ein eigener Satz von Blochwellen benötigt, um die Eigenzustände des Hamiltonian zu berechnen. Der Elektronentransport wird durch *hopping* zwischen benachbarten Atomen dominiert. Die elektronische Bandstruktur ist in Abbildung 2.4 gezeigt. Für kleine Energien läßt sich die

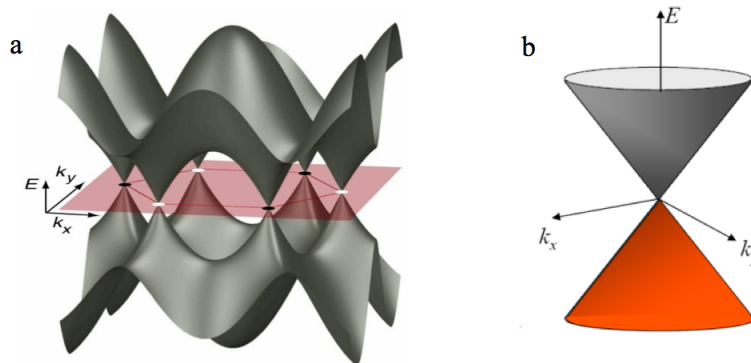


Abb. 2.4: (a) Dreidimensionale Bandstruktur von Graphen. (b) Die Vergrößerung des Bereiches am Dirac-Punkt zeigt die konische Struktur der Energiedispersion. Bildquelle: [16, 17].

Bandstruktur an den K-Punkten durch Kegel annähern. Die Besetzung des Leitungsbandes mit Elektronen und des Valenzbandes mit Löchern steigt mit der Temperatur aufgrund der verbreiterten Fermiverteilung. Besonders ist der lineare Verlauf der Energiedispersion und das Berühren von Valenz- und Leitungsband an den K-Punkten (Dirac-Punkte). Dies führt zu einer Entartung der Energiezustände an den Dirac-Punkten, aus der die außergewöhnlich hohe Mobilität der Ladungsträger resultiert. Durch den linearen Verlauf der Energiedispersion lassen sich die Ladungsträger formal mit der masselosen Dirac-Gleichung

## 2 Grundlagen

beschreiben. Elektronen und Löcher in Graphen werden deshalb auch als Dirac-Fermionen bezeichnet.

### Optische Eigenschaften

Die besonderen optischen Eigenschaften von Graphen ergeben sich aus der zweidimensionalen Struktur und den besonderen elektronischen Eigenschaften. Die hohe Transparenz von Graphen vom infraroten und über den sichtbaren Bereich des Lichts hinweg hängt nur von Naturkonstanten ab und ergibt eine Reflektivität ( $R$ ) von etwa 2.3% [18]. Für elektromagnetische Wellen bei senkrechtem Einfall an einer Grenzfläche zweier Medien mit dem Brechungsindex  $n_1$  und  $n_2$  findet man [19]:

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} . \quad (2.4)$$

Damit lässt sich der Brechungsindex für die Grenzfläche Graphen - Luft ( $n \approx 1$ ) berechnen. Mit  $R \approx 2.3\%$  ergibt sich ein theoretischer Brechungsindex von Graphen  $n_g \approx 1.36$  für den sichtbaren Bereich. Die Bandstruktur von Graphen zeigt Sattelpunkte bei den M-Punkten der Brioullinzone. Dies führt zu van-Hove-ähnlichen Singularitäten, die in einer Einzelelektronnäherung zu einer starken Absorptionslinie bei etwa 5.2 eV führen [20]. In Experimenten wurden Absorptionslinien bei etwa 4.6 eV gemessen [21, 22]. Erklärt wird diese Abweichung durch Excitonen und Vielteilcheneffekte, die in der berechneten Absorptionslinie nicht berücksichtigt sind.

### Gitterschwingungen

Bei akustischen Phononen schwingen die Atome der Untergitter A und B in gleicher Richtung mit Frequenzen im THz-Bereich. Bei optischen Phononen schwingen die Atome A und B gegeneinander mit Frequenzen im nahen Infrarotbereich. Schwingungen finden sich in der Ebene (L und T Moden) und aus der Ebene heraus (Z-Mode). Graphen hat 3 akustische und 3 optische Phononenzweige [23]. Eine Übersicht der unterschiedlichen Moden zeigt die Abbildung 2.5. Akustische Phononen können durch den Kristall propagieren und Energie transportieren. Die theoretische Beschreibung der Gitterdynamik basiert auf der Annahme kleiner Auslenkungen, die sehr viel kleiner sind als der inter-atomare Abstand der C-Atome und einer harmonischen Näherung des Schwingungspotentials. In dreidimensionalen (3D) Materialien gilt dies bis zum sogenannten Lindemann-Kriterium, bei dem die Oszillationsamplitude so groß wird, dass die schwingenden Atome beginnen Nachbarplätze zu besetzen und die Kristallschmelze einsetzt. Nach Überlegungen von Landau und Peierls setzt dieser Prozess bei zweidimensionalen (2D) Materialien bereits bei endlichen thermischen Fluktuationen ein und zerstört so die langreichweitige Ordnung [24, 25]. Die Existenz von Graphen basiert auf der Kopplung zwischen in-plane und out-of-plane Schwingungs-

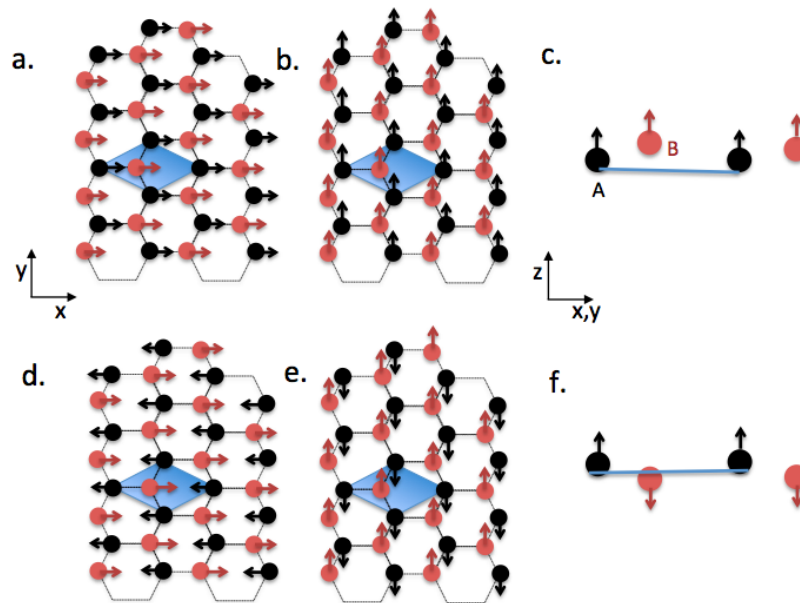


Abb. 2.5: Gitterschwingungen in Graphen. (a) Longitudinale in-plane akustische Mode. (b) Transversale in-plane akustische Mode. (c) Out-of-plane akustische Mode. (d) Longitudinale in-plane optische Mode. (e) Transversale in-plane optische Mode. (f) Out-of-plane optische Mode.

moden [26]. Dies lässt sich theoretisch mit dem sogenannten Long-range Carbon Bond Order Potential (LCBOPII) zur Berechnung der Schwingungsspektren berücksichtigen [27].

### Mechanische Eigenschaften

Graphen zeichnet sich durch besondere mechanische Eigenschaften aus [9]. Indentationsexperimente mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) ergaben ein zweidimensionales Elastizitätsmodul ( $E_{2D}$ ) von 340 N/m [5]. Experimente an Graphen mit geringer Defektrate zeigen Werte bis zu 550 N/m [6]. Eine Abhängigkeit des  $E_{2D}$  von einer Vorspannung wurde in atomistischen Simulationen gefunden [28]. Mit zunehmender Größe  $L_0$  des Systems folgt  $E_{2D}$  einer exponentiellen Abhängigkeit gemäss  $L_0^{-0.325}$ . Die Poisson Zahl steigt dabei mit der Systemgröße bis zu Werten von 0.275 an. Eine Vorspannung führt generell zu höheren Werten von  $E_{2D}$ . Indentationsexperimente an vorgespannten Graphen-Membranen belegen diesen Zusammenhang [7]. Die experimentell bestimmten Werte sind jedoch einen Faktor zwei größer als die im theoretischen Model berechneten Werte.

### Die Welligkeit von Graphen

Die thermodynamische Stabilität von Graphen basiert auf dynamischen Fluktuationen der C-Atome aus der Ebene heraus [26]. Diese werden in der Literatur häufig als Rippl (engl. ripples) bezeichnet. Davon unterschieden werde sollte eine statische Welligkeit

## 2 Grundlagen

(engl. wrinkle, crumpling) [29]. STM Messungen von Graphen auf  $\text{SiO}_2$ -Substraten zeigen eine Welligkeit die nicht nur auf die Rauigkeit des Substrates zurückgeführt werden kann [30]. Eine wellige Struktur kann die Eigenschaften eines Materials verändern. Dies wird anschaulich klar, wenn man die Zugfestigkeit von glattem Papier mit der von zerknittertem Papier vergleicht. Zieht man an einem zerknitterten Papier, läßt sich dieses einfacher dehnen als glattes Papier. Beim Ziehen in der Ebene werden zunächst die Verformungen aus der Ebene heraus beseitigt. Die dazu benötigten Kräfte sind kleiner im Vergleich zum Dehnen eines glatten Papiers. Die Welligkeit von freitragendem Graphen mit Amplituden von einem Nanometer wurde erstmals durch Beugungsexperimente mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) festgestellt [24] in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen[26]. Die direkte Abbildung einer welligen Struktur von frei-

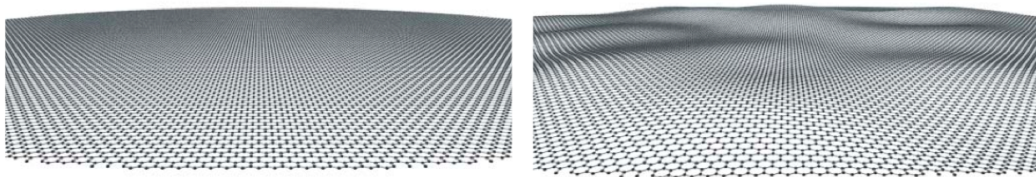


Abb. 2.6: Flaches Graphen (links). Welliges Graphen (rechts). Bildquelle:[24].

tragendem Graphen wurde erstmals 2012 mit STM -Messungen im UHV gezeigt [31]. Dabei wurde ein Bereich von  $10\text{nm} \times 10\text{nm}$  mit dem STM mehrmals abgebildet und zeigte eine über fünf Minuten zeitlich stabile und reproduzierbare Topographie mit einer vertikalen Korrugation von einem Nanometer. Aus der zeitlichen Stabilität wurde auf eine statisch verursachte Korrugation geschlossen. STM-Messungen an freitragendem Graphen zeigen oft eine überhöhte Korrugation [32]. Dies wird mit einer attraktiven Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und der Oberfläche erklärt, bei der C-Atome während der Abbildung auslenkt werden und so den Tunnelabstand verringern. Dieser Effekt wird auch bei der  $z(V)$ -Spektroskopie mit aktiver Abstandsregelung beobachtet, bei der vertikale Abstandsänderungen nicht mehr alleine durch elektronische Effekte erklärt werden können [33]. STM-Messungen bei 77 K an freitragendem Graphen zeigen in Abhängigkeit von Tunnelparametern glattes oder welliges Graphen [34, 35]. Bei kleiner Tunnelspannung ( $V$ ) und kleinem Tunnelstrom ( $I$ ) wird welliges Graphen beobachtet, bei kleinem  $I$  und hohem  $V$  oder bei kleinem  $V$  und hohem  $I$  verschwindet diese Welligkeit. Bei  $z(V)$ -Spektroskopie mit aktiver Regelung zeigt sich ein Umklappen von Rippeln. Ein weiterer Mechanismus beschreibt einen thermisch induzierten Vorgang bei hohen Tunnelströmen der zum Umklappen von Rippeln führen kann [36]. Beobachtet wird auch spontanes Umklappen von Ripplern, die mit thermischen Fluktuationen erklärt werden und Periodendauern von 50 bis 100 Sekunden zeigen [37]. Der Einfluss einer Welligkeit in Graphen auf die mechanischen Eigenschaften wurde durch elektrostatisches Auslenken einer freitragenden Membran untersucht [8]. Temperaturabhängige Studien (4 - 400 K) zeigen einen geringen Einfluss auf

die Messung von  $E_{2D}$ . Bei Raumtemperatur wurde ein  $E_{2D} = (20-100)\text{N/m}$  gemessen.

## Resonatoren

Die außergewöhnliche Festigkeit in der Ebene macht Graphen zu einem interessanten Material für NEMS. Berechnungen einer vorgespannten Graphen-Membran ergeben Resonanzfrequenzen im GHz-Bereich [38]. Erste Resonatoren aus Graphen wurden mit exfoliertem Graphen über einem Graben eines Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) Substrates realisiert [3]. Gemessen wurden Resonanzfrequenzen von ca. 70 MHz. Die gemessenen Güten waren jedoch gering und lagen bei Werten unter 100. Nichtlineare Dämpfungseffekte in Graphenresonatoren wurden bei tiefer Temperatur (90mK) und bei niedrigen Anregungsspannungen (8 $\mu\text{V}$ ) beobachtet [4]. Die gemessene Güte von 100.000 zeigt dabei einen großen Einfluss bzgl. der Anregungsamplitude. Daraus wird auf einen nicht-linearen Zusammenhang der Energiedissipation geschlossen.

## 2.2 Membran-Mechanik

Membranen sind in der Biologie und Chemie von zentraler Bedeutung für die Kommunikation zwischen Zellen und beim Transport von chemischen Substanzen. Die Strukturen biologischer Membranen sind komplex und ein mikroskopisches Verständnis von Vorgängen und Eigenschaften ist deshalb sehr schwierig. Einige Eigenschaften lassen sich durch die Annahme einer mikroskopischen Struktur mit theoretischen Modellen beschreiben [39]. Mit der erfolgreichen Isolation von Graphen sind auch künstlich hergestellte 2D Membranen Gegenstand aktueller Forschung geworden. Graphen ist in diesem Zusammenhang ein ideales Modellsystem [25]. Anwendungsbeispiele für Graphen-Membranen sind nanomechanische Oszillatoren [3], Gassensoren [40] oder ihre Fähigkeit, Kavitäten zu versiegeln [7].

### Das Hooke'sche Gesetz

Die mechanischen Eigenschaften von fester Materie sind Gegenstand der makroskopischen klassischen Elastizitätstheorie [41]. Kräfte können einen Körper verformen und die Anordnung von Molekülen und Atomen verändern. Bei elastischen Materialien wirken innere Kräfte, die versuchen, den verformten Körper wieder in seinen ursprünglichen Zustand zu bringen, bei dem sich die Anordnung von Atomen und Molekülen wieder im Gleichgewicht befindet. Bei dieser klassischen Beschreibung wird davon ausgegangen, dass Kräfte zwischen Molekülen und Atomen nur zwischen den nächsten Nachbarn wirken. Das Hooke'sche Gesetz wurde im 17. Jahrhundert von Robert Hooke formuliert (lat. *ut tensio, sic vis*), d.h. die Verformung eines Körpers ist proportional zur wirkenden Kraft. Das Hooke'sche Gesetz ist eine lineare Näherung und wird durch einen Tensor zweiter Ordnung

## 2 Grundlagen

beschrieben

$$F_i = \kappa_{ik} x_k \quad k = 1, 2, 3 \quad . \quad (2.5)$$

$\vec{F}$  ist die wirkende Kraft und  $\vec{x}$  die Auslenkung. In dreidimensionaler kontinuierlicher Materie wird die Auslenkung und die wirkende Kraft durch den Spannungstensor  $\sigma$  und den Verzerrungstensor  $\epsilon$  beschrieben. Die Beziehung zwischen diesen wird durch einen Elastizitätstensor 4. Ordnung hergestellt

$$\sigma_{ij} = - \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (2.6)$$

mit  $i, j = 1, 2, 3$ . Die 81 Komponenten des Tensors  $c_{ijkl}$  reduzieren sich aus Symmetriegründen auf 21. Für homogene und isotrope Körper reduzieren sich diese weiter auf nur zwei unabhängige Größen. Das verallgemeinerte Hooke'sche Gesetz unter Verwendung der Einstein Notierung lautet

$$\sigma_{ij} = \lambda \epsilon_{kk} \delta_{ij} + 2\mu \epsilon_{ij} \quad (2.7)$$

mit den unabhängigen Parametern  $\lambda$  und  $\mu$ , den sogenannten Lamé - Koeffizienten. Diese haben die Einheit einer Kraft pro Fläche ( $\text{N/m}^2$ ). Der zweite Lamé - Koeffizient  $\mu$  wird auch als Schubmodul  $G$  bezeichnet. Das Schubmodul  $G$  wird häufig auch als Scher- oder Torsionsmodul bezeichnet.

Aus praktischen Gründen wurden weitere Größen eingeführt, die als Funktion von  $\lambda$  und  $\mu$  beschrieben werden können. Das Kompressionsmodul  $K$  beschreibt den Zusammenhang zwischen einer Druckänderung  $dp$  und der daraus resultierenden Volumenänderung  $dV$ .

$$K = - \frac{dp}{dV/V} = \frac{3\lambda + 2\mu}{3} = \frac{EG}{3(3G - E)} = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \quad (2.8)$$

$E$  ist das Elastizitätsmodul (Young'scher Modulus) und  $\nu$  die Poisson'sche Zahl. Das Elastizitätsmodul  $E$  beschreibt die Antwort eines Materials auf uniaxialen Druck in Richtung der angelegten Kraft. Für einen eindimensionalen homogenen elastischen Stab mit linearem Zusammenhang zwischen der Spannung  $\sigma$  und der Verzerrung  $\epsilon$ , ist  $E$  gegeben durch

$$\sigma = E\epsilon \quad . \quad (2.9)$$

Für homogene isotrope Materialien gilt

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu} = 3K(1 - 2\nu) = 2G(1 + \nu) \quad . \quad (2.10)$$

Die dimensionslose Poisson'sche Zahl, benannt nach Siméon Poisson (1781-1840), beschreibt den Effekt, dass sich Materie senkrecht zur Richtung einer angelegten Spannung



verändert. Es ergibt sich ein einfacher Zusammenhang mit den Lamé - Koeffizienten

$$\nu = \frac{\lambda}{2\lambda + \mu} = \frac{3K - E}{6K} = \frac{E}{2G} - 1 \quad (2.11)$$

Die Biegefestigkeit (engl. flexural rigidity)  $\kappa$  einer Platte mit der Dicke  $t$  wird durch  $E$  und  $\nu$  bestimmt [41]:

$$\kappa = \frac{Et^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (2.12)$$

$\kappa$  hat die Einheit (Nm) und beschreibt ein Biegemoment eines Material beim Anlegen einer externen Kraft.

### Die Verbiegung einer runden Platte

Mit der klassischen Elastizitätstheorie läßt sich die Verbiegung  $\zeta(r)$  einer kreisförmigen Platte bei einer auf die Mitte wirkenden punktförmigen Kraft berechnen (Abb. 2.7). Für

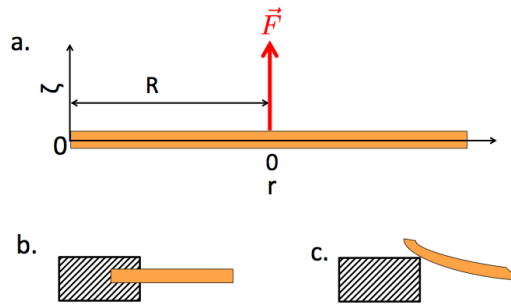


Abb. 2.7: (a) Skizze einer runden Platte mit Kräfteinwirkung im Zentrum. (b) Am Rand geklemmt. (c) Am Rand unterstützt.

die vertikale Auslenkung  $\zeta(r)$  einer runden Platte mit Radius  $R$ , der Dicke  $t$ , dem Elastizitätsmodul  $E$ , der Poisson Zahl  $\nu$  und der Kraft  $F$  ergibt sich [41]:

$$\zeta(r) = \frac{3F(1 - \nu^2)}{2\pi Et^3} \left[ \frac{1}{2}(R^2 - r^2) - r^2 \log \frac{R}{r} \right] \quad (2.13)$$

für eine geklemmte Platte (Abb. 2.7(b)) und

$$\zeta(r) = \frac{3F(1 - \nu^2)}{4\pi Et^3} \left[ \left( \frac{3 + \nu}{1 + \nu} \right) (R^2 - r^2) - 2r^2 \log \frac{R}{r} \right] \quad (2.14)$$

für eine nur am Rand unterstützte Platte (Abb. 2.7(c)).

Mit Einführung einer relativen Koordinate  $a = r/R$  folgt für die geklemmte Platte

$$\zeta(a) = \frac{3FR^2(1 - \nu^2)}{2\pi Et^3} \left[ \frac{1}{2} + a^2 \left( \log a - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (2.15)$$

## 2 Grundlagen

und für die unterstützte Platte

$$\zeta(a) = \frac{3FR^2(1-\nu^2)}{4\pi Et^3} \left[ \left( \frac{3+\nu}{1+\nu} \right) (1-a^2) + 2a^2 \log a \right]. \quad (2.16)$$

Wendet man diese klassische Lösung auf eine atomar dünne Graphen-Membran ( $R = 1 \mu\text{m}$ ,  $t = 0.335 \text{ nm}$  [42],  $E = 1 \text{ TPa}$  [5],  $\nu = 0.149$  [43]) an, ergibt sich für die Auslenkung der Membran das in Abbildung 2.8 gezeigte Verhalten.

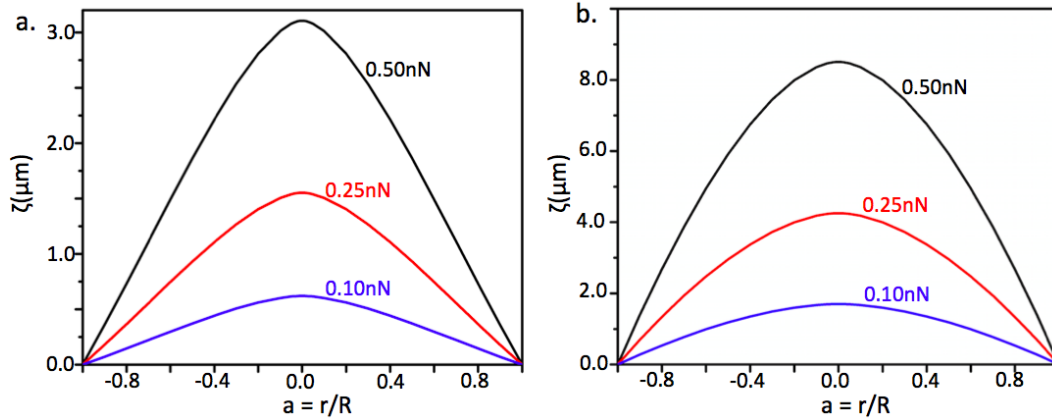


Abb. 2.8: Auslenkung  $\zeta(a)$  einer runden elastischen Platte mit  $R = 1 \mu\text{m}$ ,  $t = 0.335 \text{ nm}$ ,  $E = 1 \text{ TPa}$ ,  $\nu = 0.149$  für  $F = 0.5 \text{ nN}$  (schwarz),  $0.25 \text{ nN}$  (rot),  $0.1 \text{ nN}$  (blau),  $a = r/R$ . (a) Geklemmt. (b) Unterstützt.

## Untersuchungsmethoden

Mechanische Eigenschaften können durch die Messung von Spannungs - Dehnungs - Diagrammen experimentell bestimmt werden. Der technologische Fortschritt, immer dünnere Filme zu produzieren, erfordert auch die Entwicklung neuer Untersuchungsmethoden. Bereits Mitte des 20. Jahrhunderts wurden Verfahren entwickelt, bei denen nicht mehr entlang der Ebene gezogen wird, sondern Filme über eine Kavität zur Messung einer druckabhängigen Aufwölbung gespannt werden. Heute sind neben Nano-Indentern auch Rasterkraftmikroskope als alternative Methoden verfügbar. Ein Zusammenhang zwischen Druck und Deformation einer runden vorgespannten Membran wurde in den 1960er Jahren von Bathia und Nachbar behandelt [44]. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Alternativ dazu ist die Messung der Aufwölbung einer Membran (engl. *bulge test*). Ein Film wird über einer Öffnung positioniert und durch Erzeugung eines Druckunterschiedes gewölbt (Abb. 2.10). Für einen anfänglich flachen und nicht gespannten Film der Dicke  $t$ , mit dem Radius  $a$  und kleinen Auslenkungen  $h$ , ergibt sich der

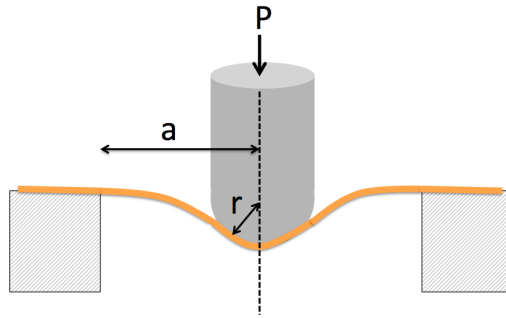


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau einer Indentation.

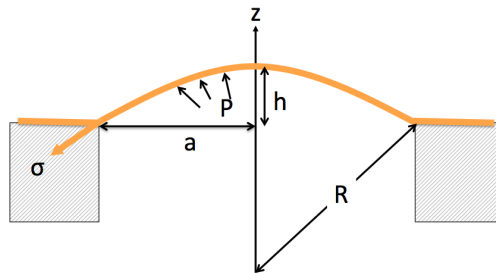


Abb. 2.10: Schematische Darstellung eines Bulge-Test.

Zusammenhang zwischen Stress  $\sigma$ , Verformung  $\epsilon$  und Druck  $P$  mit [45]

$$\sigma = \frac{Pa^2}{4ht} \quad \epsilon = \frac{2h^2}{3a^2} \quad (2.17)$$

als

$$P = \frac{8E_3Dt}{3a^4(1-\nu)} h^3 . \quad (2.18)$$

Dieser Zusammenhang gilt auch bei einem anfänglich losen Film (Abb. 2.11), der durch einen infinitesimalen Druck in einen leicht gespannten Zustand überführt werden kann. In diesen Fällen wird in der Gleichung 2.18  $h$  durch  $\Delta h$  ersetzt[45]. Dies lässt sich auf

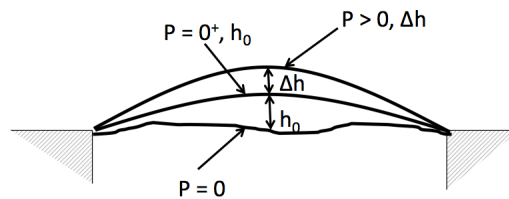


Abb. 2.11: Aufwölbung einer ungespannten Membran.  $P = 0^+$  ist ein infinitesimal kleiner Druckunterschied.

Experimente mit Graphen-Membranen übertragen, um den Stress in der Ebene ( $\sigma_r$ ) und

## 2 Grundlagen

die Verformung in der Ebene ( $\epsilon_r$ ) zu berechnen [8, 45].  $E_{2D}$  hat dann die Einheit N/m.

$$\sigma_r = \frac{Pa^2}{4h} \quad \epsilon_r = \frac{2h^2}{3a^2} . \quad (2.19)$$

$E_{2D}$  ist gegeben durch

$$E_{2D} = (1 - \nu) \frac{\sigma_r}{\epsilon_r} = (1 - \nu) \frac{3Pa^4}{8\Delta h^3} . \quad (2.20)$$

### Membran-Dynamik

Für das dynamische Verhalten einer Membran sind neben den Materialeigenschaften die Randbedingungen von Bedeutung. So klingt eine Trommel erst dann, wenn das Trommelfell gespannt ist. Der Klang wird durch Anschlagen einer Schwingungsmembran, dem sogenannten Fell, erzeugt. Dabei können mehrere Moden angeregt werden. Die Frequenz  $f_0$  der Grundschiwingung einer gespannten Nano-Membran läßt sich abgeschätzt [30]:

$$f_0 = \frac{t}{4a} \sqrt{\frac{\pi^3 E_{2D}}{3m_0(1 - \nu^2)}} . \quad (2.21)$$

Dabei ist  $a$  der Radius,  $t$  die Dicke und  $m_0$  die Masse der Membran. Die Masse  $m_0$  einer Graphen-Membran mit  $a = 1000$  nm beträgt etwa  $2.4 \times 10^{-18}$  kg. Setzt man für die Dicke  $t$  der Membran den Atomlagenabstand von Graphit  $h = 0.335$  nm,  $E_{2D} = 340$  N/m [5] und eine Poisson-Zahl  $\nu = 0.275$  [28] ein, ergibt sich  $f_0 \approx 3$  MHz.

Bei fehlender Spannung verändert sich das Verhalten einer Membran. Für das Fluktuationspektrum eines Ortes auf einer Membranoberfläche findet man (Gl. 9.33 in [39]):

$$\langle |h(\mathbf{r})| \rangle \approx \frac{1}{4} \sqrt{\frac{k_B T}{\pi^3 \kappa}} a . \quad (2.22)$$

Die Amplitude sinkt mit zunehmender Biegefestigkeit  $\kappa$  der Membran und steigt mit der Größe des Membranradius  $a$  an. Für die spektrale Leistungsdichte  $P(\omega)$  der Fluktuationen auf einer flachen Membran findet man [39, 46]

$$P(\omega) \propto \frac{k_B T}{\sqrt[3]{\kappa \omega^5}} . \quad (2.23)$$

Diese Abhängigkeit wurde für Membranfluktuationen von roten Blutzellen (Abb. 2.12) experimentell bestätigt [46]. Typische Frequenzen liegen dabei im Bereich unter 10 Hz.

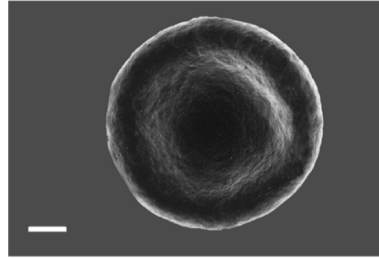


Abb. 2.12: SEM Aufnahme einer roten Blutzelle. Die Skala entspricht 1  $\mu\text{m}$ . Bildquelle: [47].

## 2.3 Rastertunnelmikroskopie

Seit der Erfindung des STM durch Binnig und Rohrer lassen sich atomare Strukturen direkt im Ortsraum abbilden und ortsaufgelöste Experimente durchführen [48]. STM und AFM sind heute Standardanalysemethoden [49–51]. Die Abbildung 2.13 skizziert den Tunnelkontakt einer metallischen Spitze im Abstand  $z$  von einer halbleitenden Probe. Bei positiver Tunnelspannung  $V$  können Elektronen von besetzten Zuständen der Spitze in freie Zustände der Probe tunneln.

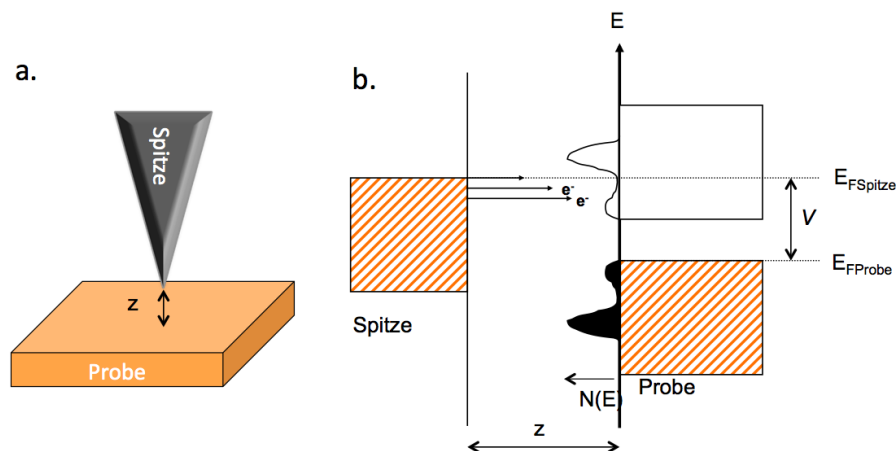


Abb. 2.13: Skizze eines Tunnelkontaktes. (a) Geometrische Anordnung. (b) Diagramm der Energieniveaus einer metallischen Spitze im Abstand  $z$  von einer halbleitenden Probe.  $N(E)$  skizziert die Zustandsdichte der Probe,  $E_{F\text{Spitze}}$  und  $E_{F\text{Probe}}$  sind Fermienergieebenen von Spitze und Probe.

Für den Tunnelstrom  $I$  findet sich eine exponentielle Abstandsabhängigkeit

$$I_t \propto e^{-z/z_0} \quad (2.24)$$

## 2 Grundlagen

und eine Abhängigkeit von der lokalen Zustandsdichte (LDOS)

$$I \propto \int N(E) dE . \quad (2.25)$$

Auf atomar flachen Proben (z.B. Metalloberflächen) ist das STM-Bild ein Abbild der LDOS [52]. Auf nicht atomar flachen Proben ist der STM-Kontrast bestimmt durch Anteile aus Topographie und elektronischer Struktur.

Für die Kleinsignalnäherung gilt ein ohmscher Zusammenhang zwischen der Spannung  $V$  und dem Tunnelstrom  $I$  [53]. In Verbindung mit der exponentiellen Abstandsabhängigkeit folgt

$$I \propto V e^{-z/z_0} . \quad (2.26)$$

Für konstantes  $I$  ergibt sich

$$z(V) = z_0 \left( 1 + \ln \frac{V}{V_0} \right) \quad (2.27)$$

mit dem Tunnelabstand ( $z_0$ ) bei einem Tunnel-Sollstrom ( $I_0$ ) und einer Tunnel-Startspannung ( $V_0$ ). Mit steigendem  $V$  wird die Abhängigkeit von  $I$  nichtlinear und geht in das Fowler-Nordheim-Tunneln über [19]:

$$I \propto V^2 e^{-z/z_0} . \quad (2.28)$$

Es folgt

$$z(V) = z_0 \left( 1 + \ln \frac{V^2}{V_0^2} \right) . \quad (2.29)$$

Die Zusammenhänge sind für beide Näherungen in Abbildung 2.14 graphisch dargestellt. Für die meisten STM-Anwendungen sind Kräfte zwischen der Spitze und der Probe nicht

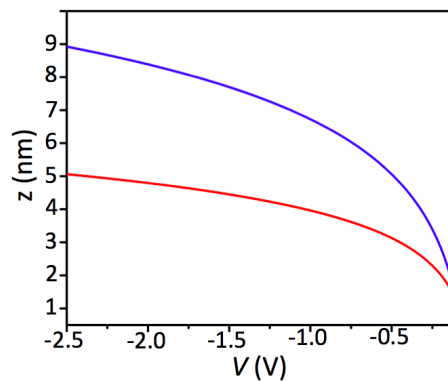


Abb. 2.14: Beispiel für die Abstandsabhängigkeit  $z(V)$ ,  $z_0 = 1.2 \text{ nm}$  bei  $V_0 = -0.1 \text{ V}$ . Fowler-Nordheim (rot Gl. 2.29). Kleinsignalnäherung (blau Gl. 2.27).

relevant. Für sehr hohe Tunnelströme konnten Veränderungen des interatomaren Abstandes zwischen einer Spitze und Graphit in Form einer überhöhten Korruptionen im STM nachgewiesen werden [54]. Ist die Probe eine atomar dünne Membran, können auch sehr

kleine Kräfte eine messbare Veränderung des Tunnelabstandes bewirken. Die hohe Sensitivität des Tunnelstroms auf Abstandsänderungen kann dann zur Messung von Kraftwechselwirkungen benutzt werden [55, 56].

## 2.4 Kraftspektroskopie

Im Unterschied zur exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms tragen Kräfte mit kurzer und langer Reichweite zur Wechselwirkung bei. Kräfte werden bezüglich ihrer Reichweite klassifiziert. Kräfte mit kurzer Reichweite sind chemische Kräfte, Pauli Abstoßung und vdW-Kräfte. Eine lange Reichweite haben elektrostatische und magnetische Kräfte. Bei der Kraftmikroskopie sind vdW-Kräfte immer präsent, werden jedoch oft durch andere Beiträge überdeckt. Messbar sind auch sogenannte Casimir-Kräfte zwischen zwei Körpern aufgrund der quantenmechanischen Fluktuation des elektrischen Feldes. Diese sind langreichweitig (50 - 100 nm) und sehr klein [57]. Die kurzreichweitige Kräfte lassen sich durch ein Morse- oder Lennard-Jones-Potential beschreiben. Das Morse-Potential beschreibt die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls unter Berücksichtigung eines anharmonischen Zusammenhangs realer Bindungen.

$$V(d)_{Morse} = D_e \left(1 - e^{a(z-z_e)}\right)^2 \quad (2.30)$$

$D_e$  ist die Potentialtiefe und  $z_e$  die Bindungslänge im Gleichgewicht. Der Faktor  $a$  kontrolliert die Potentialbreite. Das Lennard-Jones Potential ist gegeben durch

$$V(d)_{LJ} = \epsilon \left[ \left(\frac{z_m}{z}\right)^{12} - 2\left(\frac{z_m}{z}\right)^6 \right] \quad (2.31)$$

mit dem Abstand  $z_m$  für das Potentialminimum und der Potentialtiefe  $\epsilon$ . Die resultierende Kraft ist gegeben durch den Potentialgradienten

$$\vec{F}(z) = -\vec{\nabla}V(z) . \quad (2.32)$$

Das Lennard-Jones Potential beinhaltet einen abstoßenden Term proportional zu  $z^{-12}$  und einen attraktiven Term proportional zu  $z^{-6}$ .

### vdW-Kräfte

Neben der Coulombwechselwirkung und der Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen, ist die vdW-Wechselwirkung von zentraler Bedeutung und nur quantenmechanisch zu verstehen (Kapitel 4 in [19]). Sie resultiert aus der dielektrischen Polarisierbarkeit von Materie und ist auf die Wechselwirkung fluktuierender Dipolmomente von Atomen und

## 2 Grundlagen

Molekülen zurückzuführen. Für das vdW-Potential findet sich [19]:

$$U(z) \propto -\frac{1}{(\epsilon_0 \epsilon_r)^2 z^6} \quad (2.33)$$

Die Abstandsabhängigkeit von  $1/z^6$  ergibt sich nur für punktförmige Wechselwirkungspartner. Eine unterschiedliche räumliche Verteilung von Dipolmomenten und Polarisationen, beschrieben durch die dielektrische Leitfähigkeit (Permittivität)  $\epsilon_r$ , kann zu unterschiedlichen Reichweiten führen. Die theoretische Behandlung der vdW-Wechselwirkung zwischen ausgedehnten Objekten ist nicht trivial. Ziel der theoretischen Behandlung ist die Entkopplung dielektrischer und geometrischer Eigenschaften [58–60]. Für die Wechselwirkung einer Spitze mit einer ebenen Oberfläche bei kleinen Abständen  $z$  müssen Retardierungseffekte nicht berücksichtigt werden und es findet sich [60]:

$$F_n(z) = \frac{g_n H_n}{z^n} . \quad (2.34)$$

Der geometrische Faktor  $g_n$  und Index  $n$  hängen nur von der Probengeometrie ab. Alle dielektrischen Beiträge finden sich in der sogenannten nicht-retardierten Hamaker-Konstanten  $H_n$ . Der klassische Hamaker-Ansatz [61, 62] geht von einem nicht retardierten vdW-Potential aus und liefert Lösungen für verschiedene Geometrien. Dieser Ansatz eignet sich zur Beschreibung einer Spitze mit kugelförmigen Spitzenradius im Tunnelkontakt. Für die vdW-Kraft einer Kugel mit Radius  $r$  und dem Abstand  $z$  über einer ebenen Fläche und für  $r \gg z$  findet man [62, 63]:

$$F_{vdW}(z) = -A_H \frac{r}{6z^2} . \quad (2.35)$$

Die Geometrie beeinflusst die Abstandsabhängigkeit der vdW-Kraft. So liefert beispielsweise eine kegelförmige Spitze über einer ebenen Oberfläche eine zu  $z^{-1}$  proportionale Abhängigkeit der Kraft [64]

$$F_{vdW}(z) = -\frac{A_H \tan^2 \Theta}{6z} \quad (2.36)$$

mit dem halben Öffnungswinkel  $\Theta$  des Konus. Eine alternative Methode ist die Berechnung der Hamaker-Konstanten mit Hilfe der makroskopischen Lifshitz-Theory und der makroskopischen dielektrischen Eigenschaften von Materie [65].

### Adhäsion und Kapillarkräfte

Die Adhäsion ist eine der ursächlichen Kräfte, die Körper aus verschiedenen Materialien zusammenhalten. Das AFM bietet hier eine hervorragende Möglichkeit, die der Adhäsion zugrunde liegenden mikroskopischen Mechanismen experimentell zu untersuchen. So wurde bei AFM-Indentationsmessungen einer harten Nickelspitze auf einer weichen Goldoberfläche eine Benetzung der Spitze mit Goldatomen und die Bildung einer dünnen halsartigen



Verbindung beobachtet, die beim Entfernen der Spitze zu plastischen Verformungen der Oberfläche führen kann [66]. Messungen an mit Monolagen beschichteten Oberflächen zeigen eine zur Oberflächenenergie ( $\gamma$ ) proportional ansteigende Adhäsionskraft ( $F_{ad}$ ) [67]. Damit wurde gezeigt, dass Kraft-Abstandsmessungen mit dem AFM geeignet sind Änderungen von  $\gamma$  sehr empfindlich zu messen [67]. Die Differenz der Oberflächenenergie ( $\Delta\gamma$ ) ist gegeben durch:

$$\Delta\gamma = 2\sqrt{\gamma_t\gamma_s} \quad (2.37)$$

mit der Oberflächenenergie der Spitze ( $\gamma_t$ ) und Oberflächenenergie der Probe ( $\gamma_s$ ). Zur Interpretation und Analyse von Messergebnissen werden oft makroskopische Modelle der Kontaktmechanik angewandt. Die bekanntesten sind das Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)-Modell [68] und das Johnson-Kendal-Roberts (JKR)-Modell [69]. Maugis hat gezeigt, dass die DMT- und JKR-Näherungen Grenzfälle einer Theorie sind [70]. Die Situation der Indentation einer kugelförmigen Spitze in eine Probenoberfläche ist für die DMT- und JKR-Näherung in Abbildung 2.15 gezeigt.

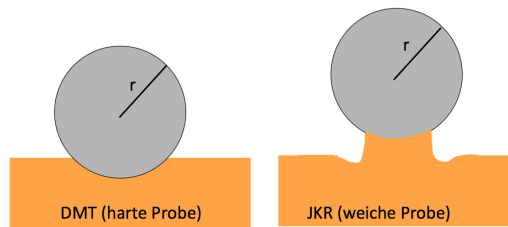


Abb. 2.15: DMT- und JKR-Modelle

$\Delta\gamma$  ist gegeben durch

$$F_{ad}^{DMT} = 2\pi r\Delta\gamma \quad \text{und} \quad F_{ad}^{JKR} = \frac{3\pi r\Delta\gamma}{2} \quad (2.38)$$

mit der maximalen Adhäsionskraft  $F_{ad}$  und dem Spitzenradius  $r$ . Die für das Abreißen des Kontaktes benötigte Energie bei nicht-dissipativen Systemen ist gegeben durch [64]

$$E_{ad} = \frac{F_{ad}^2}{2k_{cl}} \quad (2.39)$$

Kapillarkräfte sind bei feuchten Umgebungsbedingungen bzw. in Flüssigkeiten bei AFM-Experimenten von Bedeutung [71]. Eine typische Situation ist in Abbildung 2.16 gezeigt. Für die gezeigte Situation sind im thermodynamischen Gleichgewicht die Radien  $r_1$  und  $r_2$  durch die Kelvin-Gleichung (Gl. 12.108 in [71]) als Funktion des relativen Dampfdrucks ( $p/p_s$ ) bestimmt.

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{CT\rho}{2\gamma M} \ln\left(\frac{p}{p_s}\right) \quad (2.40)$$

mit der universellen Gaskonstanten  $C$ , der Dichte  $\rho$ , der molaren Masse  $M$ , der Temperatur

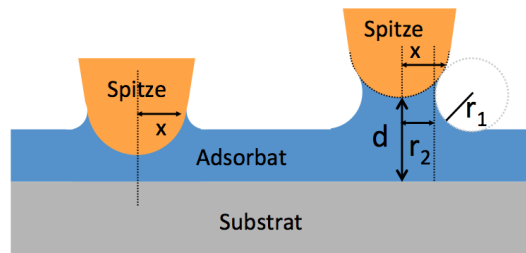


Abb. 2.16: Kapillarwechselwirkung zwischen einer Spitze und einer mit einer Flüssigkeit benetzten Probe. Beim Eintauchen der Probe in die Flüssigkeit (links) wird die Spitze benetzt und es bildet sich ein Meniskus. Beim Herausziehen der Probe (rechts) bildet sich ein länger werdender Hals.

$T$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$ . Der Kelvinradius  $r_k$  ist gegeben durch:

$$\frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2.41)$$

Die Kapillarkraft ist abhängig vom Radius  $x$  des Kontaktbereiches zwischen der Flüssigkeit und der Spitze, der eine Funktion des Abstandes  $d$  zwischen Probe und Spitze ist. Für die Gesamtkraft ergibt sich (Gl. 12.109b in [71]):

$$F(d) = \frac{\pi x^2(d)\gamma}{r_k} \quad (2.42)$$

### Elektrostatische Kräfte

Die elektrostatische Kraft ( $F_{el}$ ) muß aufgrund ihrer langen Reichweite bei vielen AFM-Anwendungen berücksichtigt werden. Ist der Abstand  $z$  zwischen Spitze und Oberfläche klein gegenüber dem Spitzenradius ( $r$ ), kann die vertikale Komponente von  $F_{el}$  angenähert werden durch [63]

$$F_{el} = -\pi\epsilon_0 V^2 \frac{r}{z} . \quad (2.43)$$

Damit lässt sich  $F_{el}$  einer kugelförmigen Spitze in Abhängigkeit von  $V$  bei bekanntem Spitzenradius  $r$  und Abstand  $z$  im Vakuum unter Verwendung der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ A}^2\text{s}^4\text{kg}^{-1}\text{m}^{-3}$  berechnen. Spitzenradien lassen sich durch SEM-Messungen bestimmen. Der Tunnelabstand ist normalerweise unbekannt. Er läßt sich durch  $I(z)$ -Messungen mit ausgeschalteter Regelung bestimmen, allerdings besteht dabei die Gefahr, bei kleinen Tunnelströmen den Tunnelkontakt zu verlieren.

Eine alternative Methode bestimmt die vertikale Spitzenposition bei aktiver Abstandsregelung und Variation des Tunnelstroms. Dies läßt sich durch eine Korrelationsmessung von  $z(t)$  und  $I(t)$  erreichen. Durch diese quasi-statische Methode lassen sich Einfüße durch thermische Drift und Piezo-Kriechen reduzieren und eine Kontrolle des Tunnelkontaktes ist jederzeit möglich. Die Auswertung einer Messung auf highly oriented pyrolytic graphi-

te (HOPG) ist in Abbildung 2.17 und der Tabelle 2.1 gezeigt.

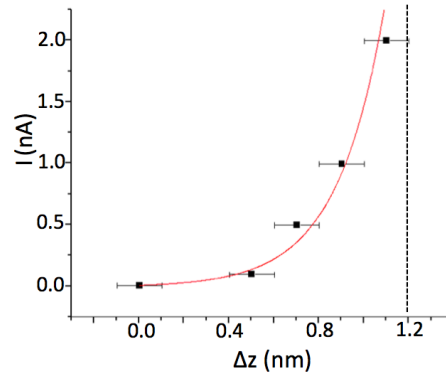


Abb. 2.17: Relative Abstandsänderung  $\Delta z = z(10 \text{ pA}) - z(I)$  mit aktiver Abstandsregelung bei einer Probenspannung  $V = -100 \text{ mV}$  auf HOPG.

$I$ (nA)	0.010	0.100	0.500	1.000	2.000
$\Delta z$ (nm)	0.0	0.5	0.7	0.9	1.2

Tabelle 2.1: Relative Änderung des Tunnelabstandes bei Erhöhung des Tunnelstroms  $I$ .  $\Delta z = z(10 \text{ pA}) - z(I)$ . Messwerte aus Abb. 2.17.

Die einzelnen Messpunkte zeigen die Abstandsänderung für gewählte Tunnelströme. Durch Interpolation lässt sich ein Abstand  $z_0 = (1.2 \pm 0.1) \text{ nm}$  für einen Tunnelstrom von  $10 \text{ pA}$  bei  $V = -100 \text{ mV}$  abschätzen.

Für die Kleinsignalnäherung (Gl. 2.27) ergibt sich

$$F_{el} = -\frac{\pi \epsilon_0 V^2 r}{z_0 (1 + \ln(V/V_0))} . \quad (2.44)$$

Die Abbildung 2.18 zeigt den Zusammenhang der Gleichung 2.44 im Vergleich zu einer Darstellung ohne Berücksichtigung der Abstandsänderung und zu einer Korrektur nach Gleichung 2.29.

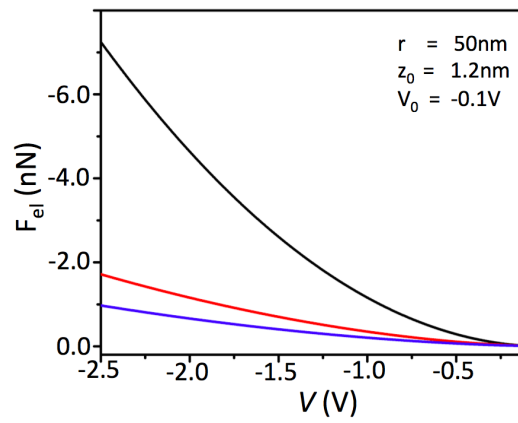


Abb. 2.18: Kraftkalibrierung: Ohne Abstandskorrektur (schwarz). Kleinsignalnäherung (rot, Gl. 2.44), Fowler-Nordheim (blau).

## 3 Versuchsaufbau

### 3.1 UHV-STM

Die STM-Messungen wurden in einem kommerziellen UHV-STM System durchgeführt [72]. Proben und Spitzen werden über eine Schleuse mit einer Transferstange in die Analysenkammer gebracht und von dort mit einem Greifer in das Mikroskop eingesetzt.

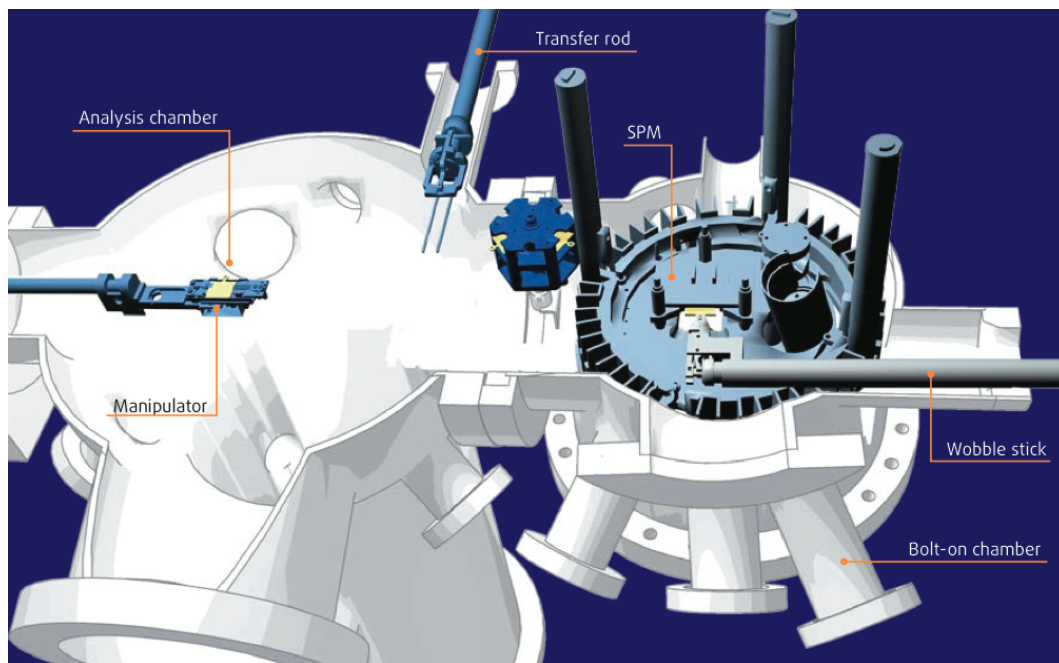


Abb. 3.1: Skizze der UHV-Anlage mit Probentransfer. Bildquelle: [72].

Das STM wird mit einer kommerziellen digitalen Steuereinheit betrieben [73, 74]. Der Signalpfad für den Tunnelstrom bietet zwei unabhängige Pfade für die Regelung und die Datenaufnahme. Der Regler ist streng monoton mit einer 20-Bit Auflösung bei einer Abtastrate von 62.5 kHz. Die Datenerfassung nutzt 16 Bit A/D Wandler mit einer Tastrate von 470 kHz.

Der STM-Scanner mit einem maximalen Scanbereich von  $23\ \mu\text{m} \times 23\ \mu\text{m}$  ( $x,y$ ) und  $2\ \mu\text{m}$  ( $z$ ) ist zur Grobpositionierung in einem dreidimensionalen Piezomotoraufbau integriert (Abb. 3.3). Die auf einem Trägheitsttrieb basierende Grobpositionierung hat einen Verfahrbereich von 10 mm in  $x, y, z$  mit justierbaren Schrittweiten zwischen 40 und 500 nm.

### 3 Versuchsaufbau

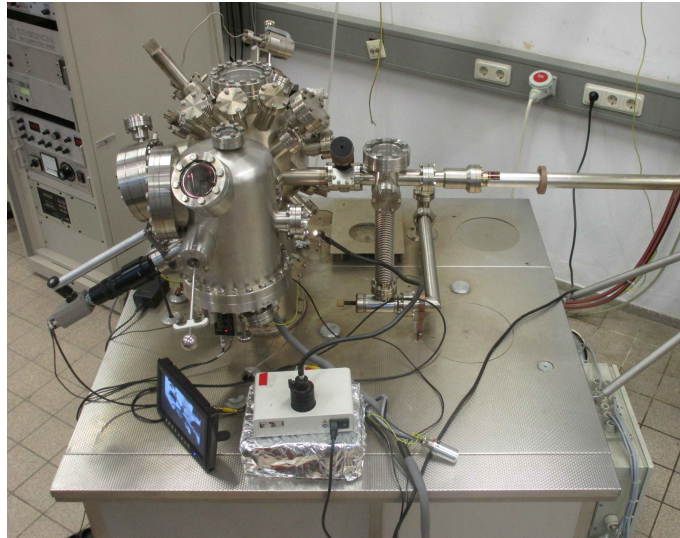


Abb. 3.2: Photo des UHV Systems mit STM.

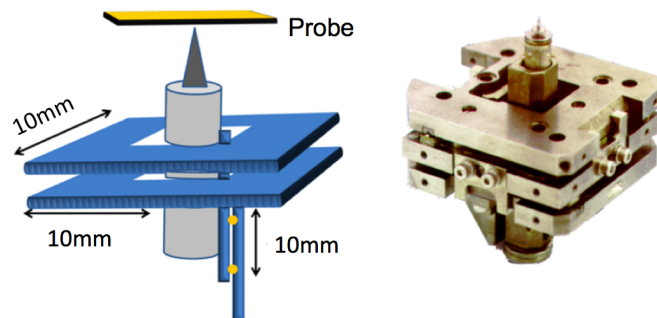


Abb. 3.3: Skizze und Photo des STM-Scanners in der Grobpositioniereinheit.

Der Strom/Spannungswandler des STM wurde durch einen FEMTO DLPCA 200 [75] (Abb. 3.4) ersetzt. Die Verdrahtung für  $V$  wurde vom Spitzenkontakt zum Probenkontakt geändert. Dies reduziert das kapazitive Übersprechen von  $V$  auf  $I$ . Damit wurden regelbare Ströme kleiner als  $2\text{ pA}$  realisiert. STM-Messungen wurden bei low-noise gain-Einstellungen ( $V/A = 10^9$ ) bei einer Bandbreite ( $-3\text{ dB}$ ) von  $1.1\text{ kHz}$  durchgeführt. Der Probenhalter wurde zur Montage von TEM-Gittern modifiziert (Abb.3.5). Diese werden mechanisch zwischen zwei geformte Tantalbleche geklemmt. Die Trägerplatte, Gewindestangen und Muttern sind aus Molybdän.

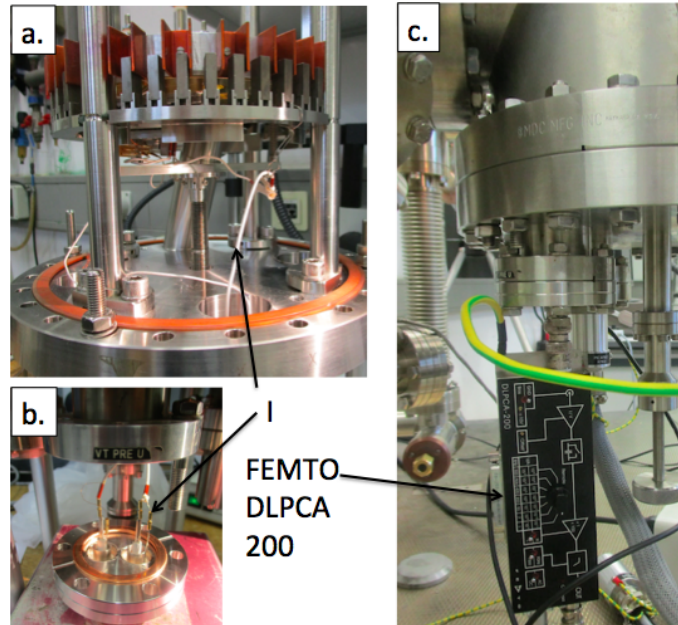


Abb. 3.4: (a + b) Umverdrahtung für neuen I/V Wandler mit geschirmten Kabeln. (c) STM mit FEMTO Vorverstärker.

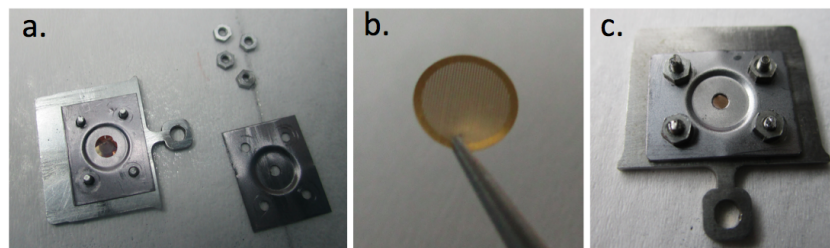


Abb. 3.5: (a) Probenmontage mit Einzelteilen. (b) Photo eines TEM-Gitters. (c) Montiertes TEM-Gitter.

## 3.2 Tunnelspitzen

Tunnelspitzen wurden aus polykristallinem Wolframdraht mit 0.1 mm Durchmesser durch Gleichstromätzen in einer Lamelle mit NaOH-Lösung hergestellt, die sich in einem aus Gold gebogenen Ring befindet. (Abb. 3.6(a)). Der Ätzvorgang wird automatisch durch das Abreißen des Drahtes gestoppt. Die nach unten fallende Spitze wird aufgefangen und mit destilliertem Wasser gespült. Nach einer Scanning Electron Microscopy (SEM)-Untersuchung werden geeignete Spitzen in das UHV-System geschleust.

### 3 Versuchsaufbau

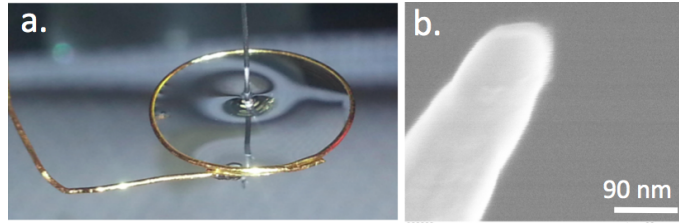


Abb. 3.6: (a) Spitzenherstellung in der Lamelle.(b) SEM-Bild einer Spitze.

### 3.3 AFM

AFM-Messungen wurden mit einem DI-Multimode an Luft durchgeführt (Abb. 3.7). Die Messdaten wurden mit der Software SPIP [76] ausgewertet. Für die statistische Auswertung wurden die in SPIP kalibrierten Daten nach Origin [77] exportiert.



Abb. 3.7: Messplatz mit DI-Multimode AFM.



### 3.4 Proben

Es wurden zwei kommerziell erhältliche Graphensubstrate verwendet. Beim Probensystem in Abbildung 3.8 wurde Graphen durch Chemical Vapor Deposition (CVD) auf einem Nickelsubstrat gewachsen und in einem nass-chemischen Prozess vom Substrat abgelöst und auf ein TEM-Gitter (mesh 2000) übertragen. Die Dicke der Graphenschicht wird vom Hersteller mit 1 - 6 Lagen spezifiziert [78].

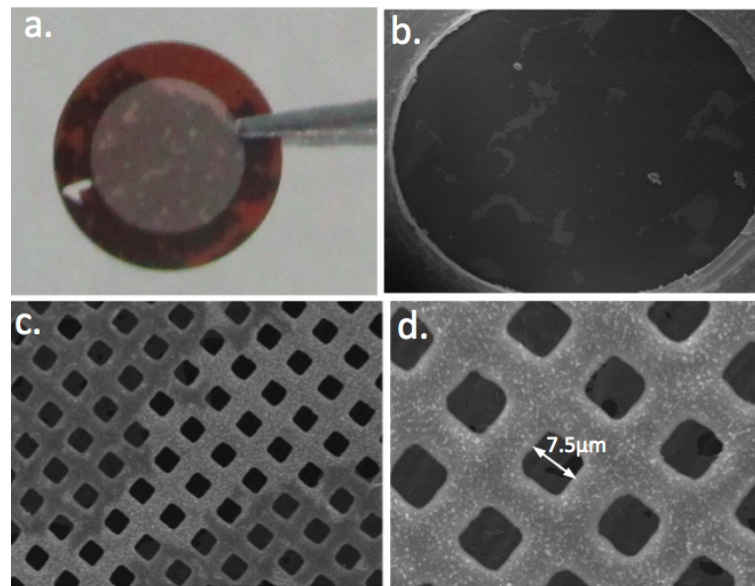


Abb. 3.8: Graphen auf TEM-Gitter (mesh 2000) [78]. (a) Photo des TEM-Gitters. (b - d) SEM-Bilder.

Beim Probensystem in Abbildung 3.9 wurde Graphen in einem CVD-Prozess auf einer Kupferfolie gewachsen und in einem nass-chemischen Prozess auf eine perforierte mit Kohlenstoff beschichtete Formvar<sup>TM</sup>-Folie mit etwa  $2.4\ \mu\text{m}$  großen Löchern übertragen (Quantifoil-Probe). Die perforierte Folie selbst wird durch ein TEM-Gitter (mesh 300) gehalten [79, 80]. Zur Übertragung wurde der Graphenfilm mit Polymethylmethacrylat (PMMA) beschichtet und von der Kupferfolie abgelöst. Der mit PMMA beschichtete Graphenfilm wurde auf das Quantifoil-Substrat übertragen, die PMMA-Beschichtung anschließend mit Aceton entfernt [81]. Die Qualität einer Charge wurde durch Raman-Spektroskopie und optische Inspektion von auf Si/SiO<sub>2</sub> übertragenen Stichproben überprüft [82].

Proben werden ex-situ montiert und anschließend ohne weitere Präparation in das UHV-System zur STM-Abbildung eingeschleust. Es hat sich gezeigt, dass ein Heizen im UHV nicht erforderlich ist. Eingeschleuste Proben werden erst nach mindestens 12 h im UHV-System untersucht. Dies ist ausreichend um Feuchtigkeit von der Probenoberfläche desorbieren zu lassen. Messungen auf geheizten Proben ( $150^\circ$ ) zeigen bei den Untersuchungen

### 3 Versuchsaufbau

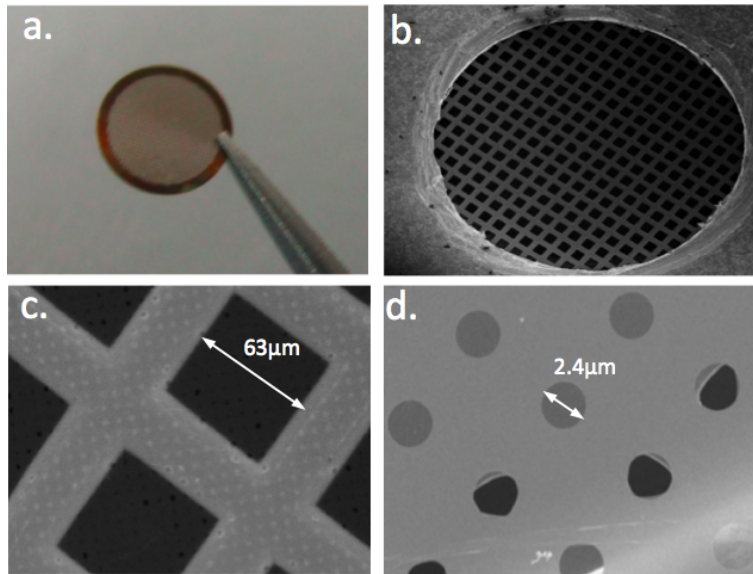


Abb. 3.9: Graphen auf Quantifoil [79, 80]. (a) Photo des TEM-Gitters. (b - d) SEM-Bilder.

keine Unterschiede bezüglich ihres Verhaltens im STM.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Abbilden von Graphen-Membranen

Die Abbildung von freitragenden Graphen-Membranen stellt eine besondere Herausforderung für STM-Messungen dar. Bei hochauflösendem STM ist man bestrebt, externe mechanische Störungen zu vermeiden bzw. bestmöglich zu entkoppeln. Dies ist jedoch schwierig, wenn die Probe selbst ein instabiles Verhalten zeigt. Arbeiten auf diesem Gebiet empfehlen deshalb für STM-Messungen kleine Scangeschwindigkeiten (100 nm/s), um eine mechanische Anregung der Probe selbst zu vermeiden [83]. Damit ist man jedoch in der Praxis auf die Abbildung kleiner wenige Nanometer umfassende Bereiche beschränkt. Die Abbildung eines Bereichs von  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  mit einer lateralen Auflösung von 10 nm bei einer Scangeschwindigkeit von 100 nm/s würde etwa 14 Stunden benötigen. Lange Messzeiten können durch thermische Drift zu erheblichen Verzerrungen der Aufnahmen führen und sind deshalb meist nur bei tiefen Temperaturen realisierbar. Zur praktikablen STM-Abbildung von Graphen-Membranen mit mehreren Mikrometern Durchmesser sind deshalb bei Raumtemperatur höhere Scangeschwindigkeiten von Vorteil. In der vorliegenden Arbeit wurden Scangeschwindigkeiten bis zu mehreren  $\mu\text{m/s}$  für die Abbildung realisiert. Dabei zeigt sich, dass dies in Kombination mit sehr schnellen Reglereinstellungen zu einem deutlichen Kontrastunterschied zwischen freitragenden und unterstützten Bereichen führt [84]. Ergänzend dazu wurden die Proben auch mit SEM, TEM, AFM und Lasermikroskopie untersucht.

#### SEM und TEM

Hochauflösende SEM-Messungen der Quantifoil-Probe wurden mit einem FEI Quanta 250 SEM durchgeführt. Der Lochrand (Abb. 4.1(a)) ähnelt einem Grat, wie er beim Stanzen entstehen kann. Der unterschiedliche Kontrast durch Sekundärelektronen zwischen Rand und der freitragenden Graphen-Membran ist verursacht durch die unterschiedliche Elektronenausbeute, bedingt durch die Eindringtiefe des primären Elektronenstrahls [85]. Eine statistische Auswertung ergibt einen Lochradius  $a = (1.21 \pm 0.02)\ \mu\text{m}$ . Auf der Mitte der Membran wurden TEM Messungen (JEOL ARM200F) bei 60kV Strahlenergie durchgeführt. In Abbildung 4.2 erkennt man im Phasenkontrast des Bildes helle und dunkle Bereiche. Die dunklen Bereiche lassen sich Kontaminationen bzw. Adsorbaten zuordnen. Das Beugungsbild (Abb. 4.2(b)) zeigt die hexagonale Struktur von Graphen mit

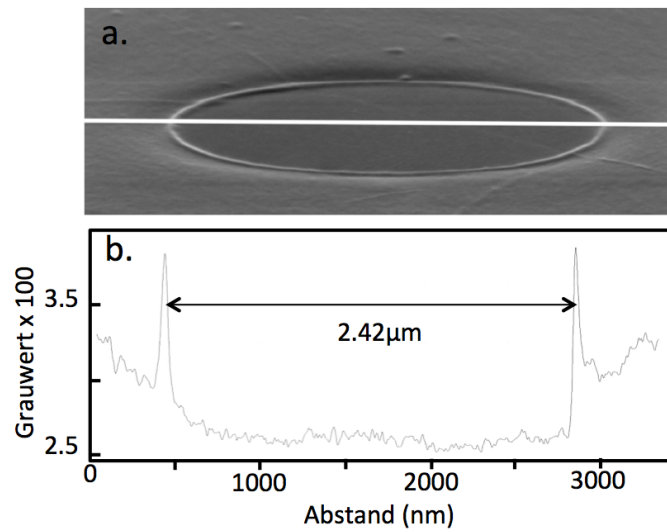


Abb. 4.1: (a) SEM-Bild einer Membran. Vergrößerung 120000, HV = 5kV, Abbildungswinkel 75°. (b) Linienprofil.

verschiedenen Orientierungen. Dies weist auf Korngrenzen im Graphenfilm[86] oder auf Mehrfachlagen hin.

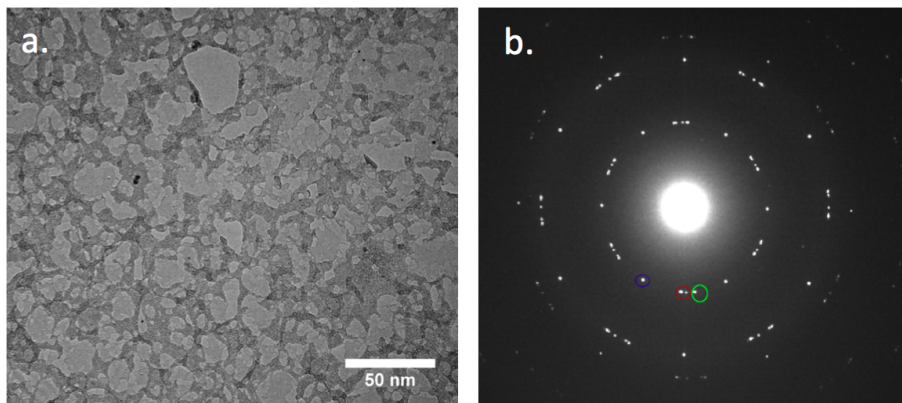


Abb. 4.2: (a) TEM-Messung bei 60kV. (b) Beugungsbild.

## AFM

Tapping AFM-Abbildungen zeigen die bedeckten Löcher der Quantifoil-Probe. (Abb. 4.3(a)). Die Vermessung der Struktur ergibt einen Lochdurchmesser von  $(2.8 \pm 0.2) \mu\text{m}$ , abweichend von den in SEM-Messungen gefundenen  $2.42 \mu\text{m}$ . Dies ist auf die Faltung des Spitzenprofils mit dem Kantenprofil zurückzuführen. In den AFM-Messungen zeigt sich ein steiler Anstieg an der Kante von etwa 30 nm (Abb. 4.3(b)). Im weiteren Verlauf ist das Linienprofil eher flach mit einer Durchbiegung von etwa 5 nm.

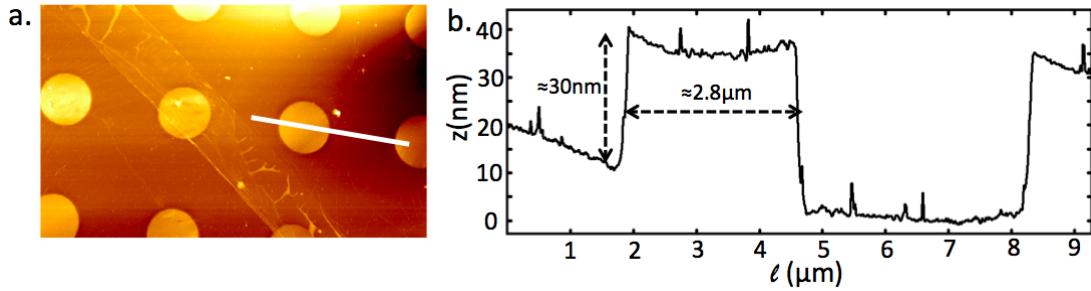


Abb. 4.3: (a) Tapping Mode AFM der Quantifoil-Probe. (b) Linienprofil.

Die Quantifoil-Probe wurde zusätzlich im contact-AFM Modus mit einem sehr weichen Cantilever (qp-SCONT) [87] abgebildet (Abb. 4.5(a)). Die Federkonstante des Cantilevers ( $k_{cl}$ ) beträgt  $0.01 \text{ N/m}$ . Der Spitzenradius ist kleiner als  $10 \text{ nm}$  (Abb. 4.4). Auffällig ist

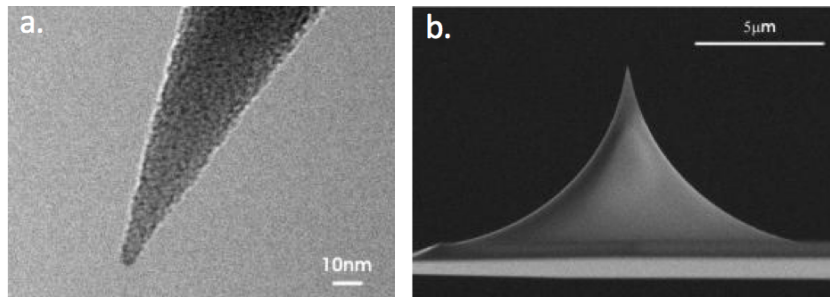


Abb. 4.4: (a) TEM-Aufnahme der AFM Spitze. (b) SEM-Bild der Spitzengeometrie. Bildquelle [87].

ein heller Rand der Membran und ein in der Mitte der Membran dunkel erscheinender Bereich. Das Linienprofil (Abb. 4.5(b)) zeigt einen steilen Anstieg an der Membrankante von etwa  $30 \text{ nm}$  und ein zur Mitte hin abfallendes Profil mit einer Tiefe von etwa  $45 \text{ nm}$ . Der Abstand der steilen Kanten beträgt etwa  $2.4 \mu\text{m}$ , was auf eine sehr scharfe Spitze hinweist im Vergleich zu den Messungen im Tapping-Modus (Abb. 4.3). Desweiteren bewirkt der direkte Kontakt der Spitze mit der Membran ein Durchbiegen als Folge der repulsiven Wechselwirkung.

### Lasermikroskopie

Die Abbildung 4.6 zeigt eine Aufnahme der Quantifoil-Probe mit einem Lasermikroskop. Die mit dem Graphen-Film bedeckte Seite des Substrates bestätigt die bereits in SEM-Messungen gefundene Struktur. In der farbkodierten Aufnahme (Abb. 4.6(a)) ist auch hier ein scharfer, nach oben gewölbter Grat am Lochrand erkennbar. Die Rückseite des Substrates (Abb. 4.6(b)) zeigt im Gegensatz dazu eine glatte Struktur zur Lochkante hin. Der Lochdurchmesser stimmt mit den in SEM-Messungen bestimmten Werten überein.

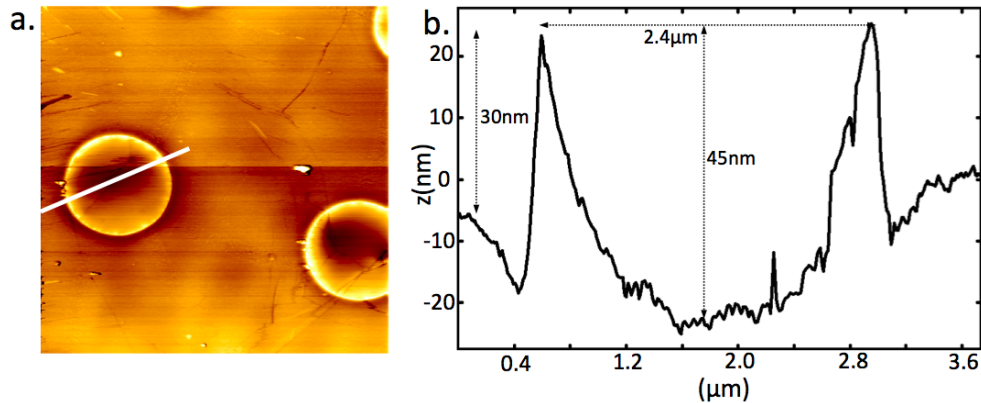


Abb. 4.5: (A) Contact-AFM der Quantifoil-Probe. (b) Linienprofil einer Membrane im Contact-AFM Modus.

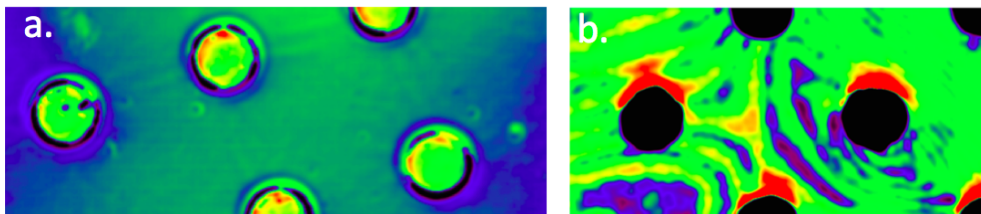


Abb. 4.6: (a) Mit Graphen bedeckte Oberfläche. (b) Rückseite des Substrates.

## 4.2 Schnelles STM-Mapping

Eine Messung mehrerer mit Graphen bedeckter Löcher ist in Abbildung 4.7(b) gezeigt. Die bedeckten Löcher sind durch einen deutlichen Kontrastunterschied erkennbar. Wie in den AFM-Messungen zeigt sich hier ein Membrandurchmesser von  $2.8\ \mu\text{m}$  statt der im SEM gemessenen  $2.42\ \mu\text{m}$  als Folge der Faltung des Spitzenprofils mit der Struktur. Das Linienprofil für die Topographie ( $z$ ) und den Tunnelstrom ( $I_t$ ) ist exemplarisch für eine Membran in Abbildung 4.7(d) gezeigt. Erkennbar ist ein periodisches Signal für  $z$  und  $I$  mit unterschiedlichen Frequenzen auf dem Substrat und auf der Membran. Die Amplitude von  $z$  entspricht nicht der echten Korrugation der Probe, sondern zeigt die vertikale Spitzenbewegung des Scanners als Folge der auf den Fehlerstrom  $I$  reagierenden Abstandsregelung. Deutlich erkennbar ist eine Korrelation zwischen Signal- und Probenstruktur mit einem scharf ausgeprägten Kontrastunterschied beim Übergang vom Substrat zur Membran. Periodische Signale in STM Bildern werden oft mit Spitzeninstabilitäten, mechanischen Scannerresonanzen oder Reglerschwingungen erklärt. Und in der Tat sind ähnliche Ergebnisse aus STM-Untersuchungen an ultra-dünnen Einzel- und Doppellagen von Graphen als Artefakte der Abbildung interpretiert worden [88].

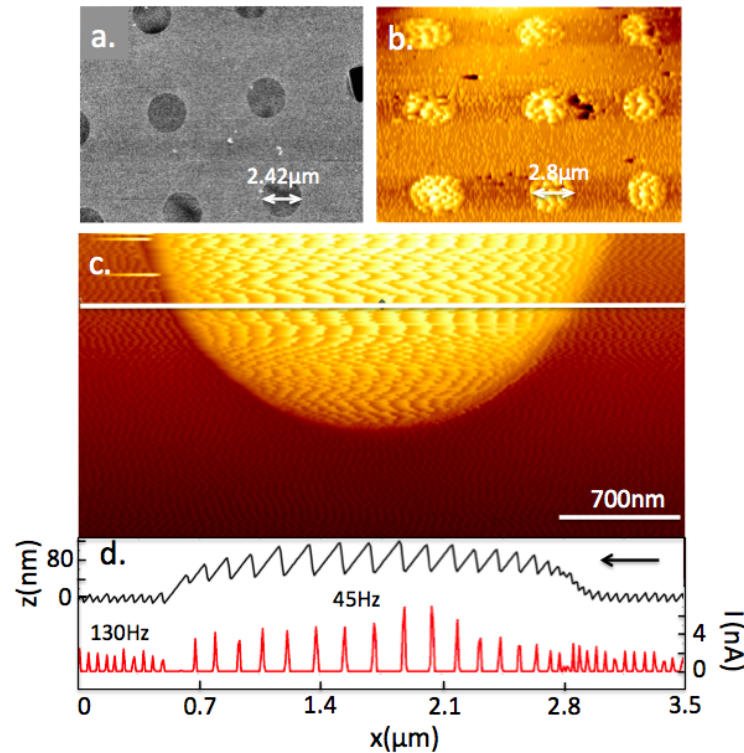


Abb. 4.7: (a) SEM (b) STM:  $V = 100$  mV,  $I = 100$  pA, Linienfrequenz 1 Hz, Scangeschwindigkeit  $20 \mu\text{m/s}$ , loop-gain 28 %. (c) STM einer einzelnen Membran.  $V = -1.2$  V,  $I = 40$  pA, Linienfrequenz 2 Hz, Scangeschwindigkeit  $5 \mu\text{m/s}$ , loop-gain 30 %. (d) Linienprofile (Markierung in c.) von  $z$  (schwarz) und  $I$  (rot). Der Pfeil deutet die Scanrichtung an. Die Frequenzen zeigen die unterschiedliche Periodizität der Signale.

### Diskussion möglicher Artefakte

Artefakte durch Proben- bzw. Spitzeneffekte können durch Reproduzieren von Messungen auf verschiedenen Proben und mit unterschiedlichen Spitzen ausgeschlossen werden. Spitzen werden im SEM selektiert und im UHV-STM auf HOPG hinsichtlich der Fähigkeit, atomare Auflösung zu erzielen getestet (Abb. 4.8(e)). Unterschiedliche Membranen wurden mit unterschiedlichem  $V$  und bei niedrigem  $I$  mit verschiedenen Spitzen gemessen. Die Abbildung 4.8(a) und (b) zeigt die Ergebnisse für zwei unterschiedliche Membranen, die mit verschiedenen Spitzen gemessen wurden. Die Ergebnisse zeigen ein qualitativ gleiches Verhalten des Kontrastunterschiedes. Die Signalperiodizität von  $z$  und  $I$  variiert zwischen 43 und 246 Hz und ist auf der Membran stets kleiner als auf dem Substrat. Ausgeschlossen werden können mechanische Scannerresonanzen als Ursache dieser Signalperiodizität. Scannerresonanzen befinden sich beim verwendeten STM oberhalb von 1 kHz [89]. Die maximale Bandbreite des digitalen Reglers ist 30 kHz [73]. Bei der Messung wurde stets die maximale Reglerbandbreite und Linienfrequenzen von wenigen Hz verwendet. Artefakte

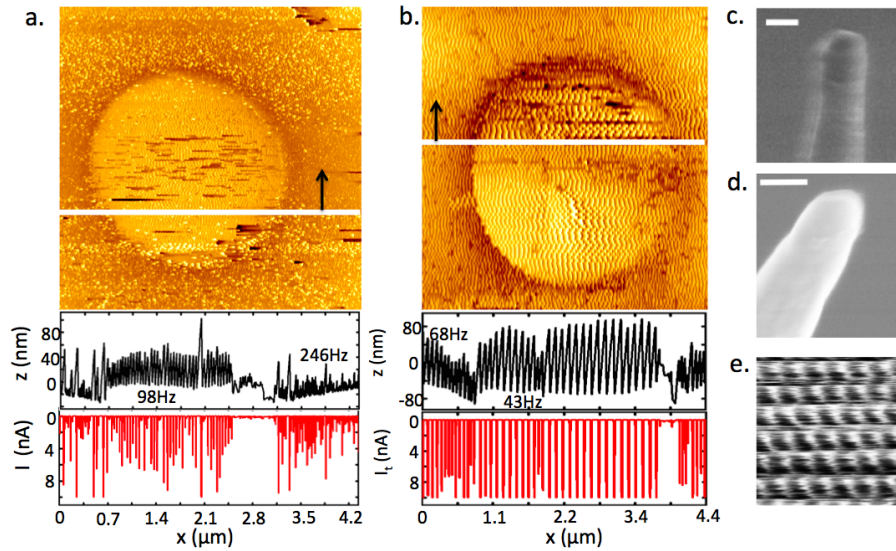


Abb. 4.8: (a) und (b) STM auf zwei unterschiedlichen Membranen mit unterschiedlichen Spitzen. (a) Spitze c.  $V = 0.4 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ , Linienfrequenz  $1 \text{ Hz}$ , Scangeschwindigkeit  $4.2 \mu\text{m/s}$ , loop-gain  $60 \%$ . (b) Spitze d.  $V = 0.1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ , Linienfrequenz  $1 \text{ Hz}$ , Scangeschwindigkeit  $4.4 \mu\text{m/s}$ , loop-gain  $60 \%$ . (c)+(d) SEM der Spitzen. Die Längenskala beträgt  $100 \text{ nm}$ . (e) HOPG mit Spitze d.  $V = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ nA}$ , Linienfrequenz  $3 \text{ Hz}$ , Scangeschwindigkeit  $65 \text{ nm/s}$ , loop-gain  $2 \%$ .

durch eine unzureichende Regelbandbreite können deshalb ebenfalls ausgeschlossen werden. Ein Einfluss von Spitzenänderungen ist durchaus erkennbar. Eine Spitzenänderung zeigt sich ab der in Abbildung 4.8(b) markierten Linie, die jedoch nur eine quantitative Änderung des Kontrastes bewirkt. Qualitativ bleibt der Effekt des Kontrastunterschieds zwischen Substrat und Membran weiterhin deutlich. Kontinuierliches Abbilden über mehrere Stunden (Abb. 4.9) belegt die Reproduzierbarkeit und Stabilität des Verfahrens. Am Anfang der Bilderserie stabilisiert sich die Spitze, danach ist die Abbildung über einen Zeitraum von mehr als 8 Stunden stabil.

### Eklärung des STM-Kontrastes

Bei STM auf atomar dünnen Proben sind die Kräfte zwischen der Spitze und der Probe nicht mehr vernachlässigbar. Bei STM-Messungen müssen im Vakuum elektrostatische und vdW-Kräfte berücksichtigt werden. Benetzungsexperimente auf Graphen deuten auf eine kleine vdW-Wechselwirkung hin [90]. Für größere Tunnelabstände, d.h. kleinen Tunnelströmen  $I$ , überwiegt dann die langreichweitige  $F_{el}$  eine vdW-Wechselwirkung, wie auch in  $z(V)$ - Experimenten festgestellt wurde (Abb. 4.22). Die Situation eines mit Graphen bedeckten perforierten Substrates ist in Abbildung 4.10 schematisch gezeigt. Für einen konstanten Tunnelabstand  $z$  ist die elektrostatische Kraft  $F_{el}$  zwischen Spitze und Graphenfilm konstant und attraktiv. Die dazu entgegengesetzt wirkenden Kräfte sind auf



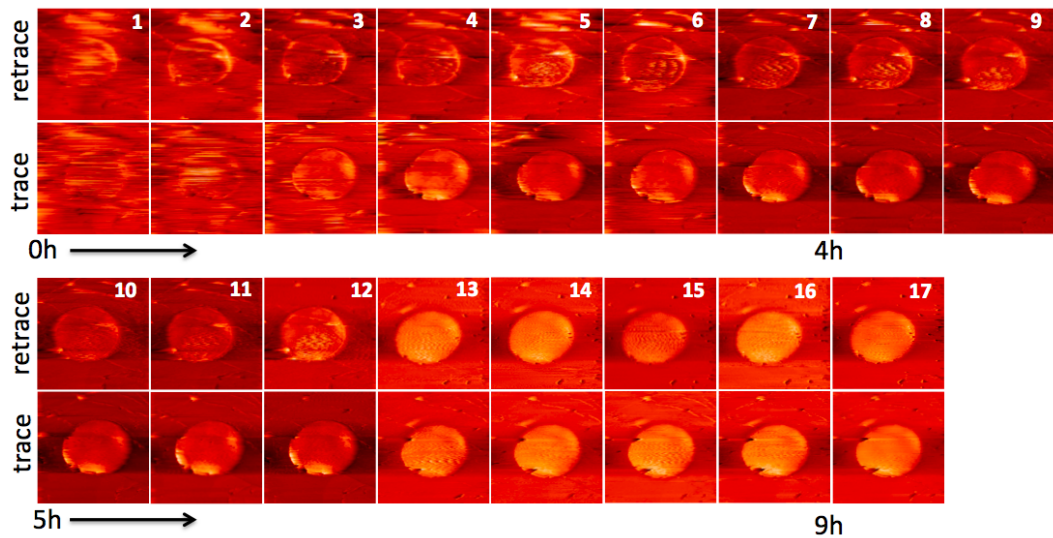


Abb. 4.9: Rohdaten einer Langzeitmessung. Trace (Scan von links nach rechts). Retrace (Scan von rechts nach links). Scanbereich  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ,  $V = 1.1\ \text{V}$ ,  $I = 40\ \text{pA}$ , Linienfrequenz  $1\ \text{Hz}$ , Scangeschwindigkeit  $5\ \mu\text{m}/\text{s}$ , loop-gain  $14\ \%$ , Aufnahmezeit  $35\ \text{min}/\text{Bild}$ .

freitragenden und unterstützten Bereichen unterschiedlich. Auf unterstützten Bereichen wirken zusätzlich attraktive Wechselwirkungen ( $F_{sub}$ ) zwischen Graphenfilm und Substrat und intrinsische Rückstellkräfte ( $F_{rest}$ ) des Films einer Aufwölbung entgegen. Daraus folgt, wie in Abbildung 4.10 illustriert, dass sich die Membran bei gleichem  $F_{el}$  auf freitragenden Bereichen stärker zur Spitze wölbt. Daraus resultieren unterschiedliche Fehlersignale im Tunnelstrom und damit eine unterschiedliche Steuerung der vertikalen Spitzenposition  $z$ . Der Abstandsregler nutzt einen festen Proportionalanteil und einen einstellbaren integralen Anteil. Für diesen können in der Steuersoftware Werte zwischen  $0$  und  $1000\ \%$  gewählt werden. Die Absolutwerte sind willkürlich gewählt und werden vom Hersteller nicht näher spezifiziert. Höhere Werte entsprechen einer schnelleren Regelung als niedrige Werte. Typische Werte zum Abbilden atomarer Strukturen, wie z.B. HOPG (Abb. 4.11d), liegen bei etwa  $2\ \%$ . Sehr hohe Werte (z.B.  $100\ \%$ ) werden in der Regel nur zu Testzwecken und zur Anregung und Messung mechanischer Scannerresonanzen zur Prüfung des Aufbaus verwendet [91]. Bei Experimenten mit typischen loop-gain-Einstellungen (z.B.  $2\ \%$ ) ist bei der schnellen Abbildung der Membranen kein Kontrast erkennbar. Werden jedoch ungewöhnlich hohe loop-gain-Einstellungen (z.B.  $60\ \%$ ) gewählt, ergeben sich reproduzierbare Kontrastunterschiede. Dies erklärt sich mit der Wirkungsweise der Abstandsregelung. Die Reaktion des integralen Reglers ist definiert durch die Integrationszeit. Für eine feste Integrationszeit (konstantes loop-gain) ist die zeitliche Reaktion des Reglers für die

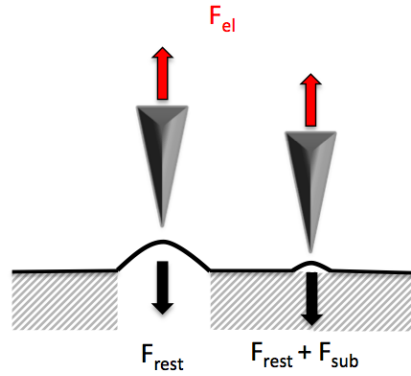


Abb. 4.10: Skizze der Kraftwechselwirkungen auf freitragenden und unterstützten Bereichen.

vertikalen Spitzenposition  $z(t)$  abhängig vom Integral

$$\Delta z(t) \propto \int_0^t \Delta I(\tau) d\tau . \quad (4.1)$$

Die Messungen in den Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen auf der Membran eine größere Tunnelstromabweichung im Vergleich zu unterstützten Bereichen. Als Folge wird die Spitze über der Membran weiter zurückgezogen. Für die erneute Annäherung bis zum Tunnelkontakt ist der Tunnelstrom immer kleiner als der Sollwert und die Annäherungsgeschwindigkeit der Spitze ist konstant. Da der Scan in  $x$  - Richtung mit fester Geschwindigkeit fortfährt, benötigt die Spitze über der Membran länger, um erneut in Tunnelkontakt zu gelangen. Dieses Zusammenspiel zwischen Zurückziehen der Spitze und erneuter Annäherung ergibt den in den Linienprofilen und Bildern sichtbaren Kontrastunterschied und die unterschiedliche Periodizität der Signale der vertikalen Spitzenbewegung (Abb. 4.11). Im Zusammenhang mit der Erklärung des Kontrastes beim schnellen Scannen auf einer Membran, lohnt sich eine Betrachtung der Membran-Bewegung relativ zur Spitze. Die Ergebnisse von AFM-Messungen (Kap. 4.1), Linienprofilen (Kap. 4.3) und Bulge-Tests (Kap. 4.4) ergeben das in Abbildung 4.12 gezeigte Modell der Wechselwirkung. Der Vergleich von Linienprofilen in AFM und STM-Messungen zeigt, dass die attraktive Kraft zwischen der Spitze und der Membran ausreicht um die ganze Membran anzuheben. Im entspannten Zustand ist die Membran wellig, nicht vorgespannt und daher leicht verformbar. Bei maximalem Fehlerstrom  $I \gg I_0$  wird die Membran durch die attraktiven Kräfte zwischen Spitze und Membran ausgelenkt (Abb. 4.12(a)). Diese können größer sein als die bei sehr kleinen Tunnelströmen (10pA) dominierenden elektrostatischen Käfte und durch vdW-Kräfte verstärkt werden. Die maximale Wölbung der Membran ist jedoch begrenzt durch die elastischen Eigenschaften der glatten Membran bei der zur weiteren Verformung größere Kräfte erforderlich sind [5]. Gemessene  $z$ -Werte (Abb. 4.8(a) und (b)) liegen im

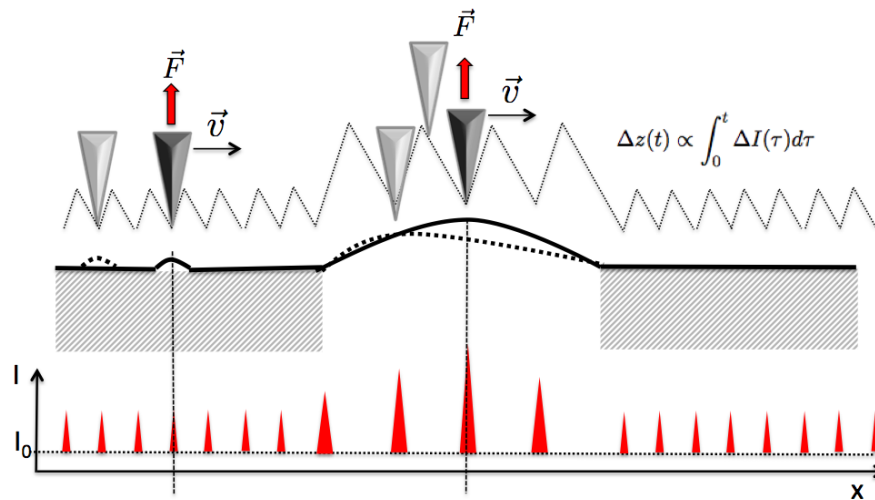


Abb. 4.11: Schematische Darstellung des Zusammenspiels der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe, Fehlersignalen und integrealem Abstandsregler bei konstanter Scangeschwindigkeit  $\vec{v}$ .

Bereich von 40 - 80 nm. Dies ist konsistent mit den bei der lokalen quasistatischen STM-Kraftspektroskopie (Kapitel 4.4) erreichbaren Membranwölbungen. Der Abstandsregler reagiert auf die Überschreitung des Sollwertes  $I_0$  und zieht die Spitze zurück (Abb. 4.12). Die Spitze geht aus dem Tunnelkontakt heraus ( $I < I_0$ ). Auf die gewölbte Membran wirkt nur keine attraktive Kraft der Spitze mehr und die Membran relaxiert in den ursprünglichen Zustand. Nach Annäherung der Spitze wird die Membran erneut ausgelenkt und Vorgang wiederholt sich. Aus der Messung in Abbildung 4.8(a) lässt sich eine maximale Zeit des Relaxationvorgangs abschätzen. Die in den Linienprofilen sichtbare Periodizität des  $z$ -Signals ergibt Werte von etwa 100 Hz. Die maximale Relaxationszeit der Membran muß deshalb kleiner als 10 ms sein.

## Mapping-Anwendungen

Die vorgestellte Methode mit dem STM freitragendes Graphen abzubilden bietet Möglichkeiten, weitere Experimente an Membranen durchzuführen, insbesondere wenn keine hochauflösende optische oder elektronenmikroskopische Spitzennavigation verfügbar ist. Auf die Abbildung sich anschließende Untersuchungsmethoden sind Messungen von Membranprofilen, lokale Tunnelspektroskopie oder die Untersuchungen der Membrandynamik. Aber auch die Abbildungsmethode selbst bietet bereits die Möglichkeiten einer Qualitätskontrolle von Proben.

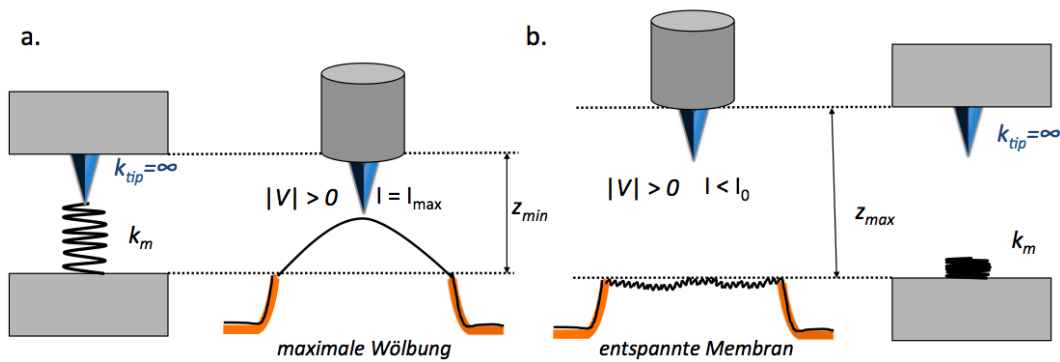


Abb. 4.12: Schematische Darstellung der Interaktion einer festen Spitze mit einer flexiblen Membran mit Ersatzschaltbild mit der Federkonstanten  $k_m$ . (a) Spitze tunnelt bei maximalem  $I$ . (b) Kein Tunnelkontakt ( $I < I_0$ ).

### Graphen auf Quantifoil<sup>®</sup>-Substraten

Die Abbildung 4.13 zeigt STM-Bilder der Quantifoil-Probe von drei verschiedenen Membranen. Die Membranen erscheinen im STM-Bild gleichmäßig und bedecken komplett die

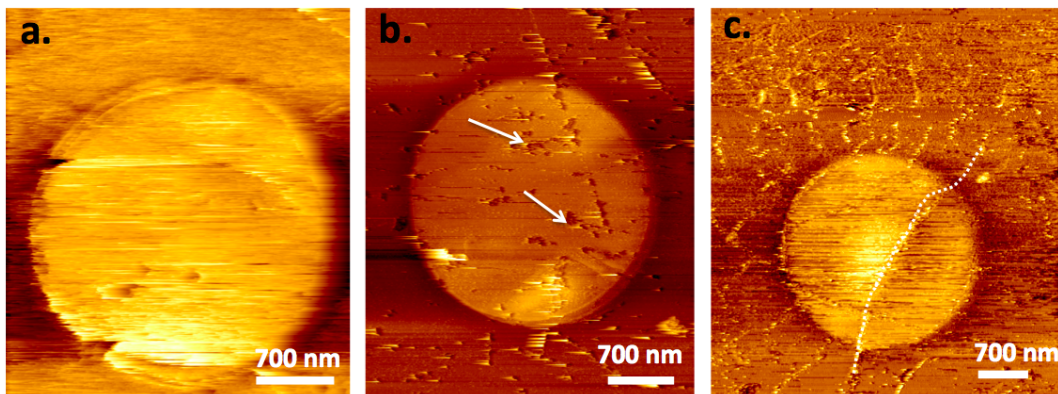


Abb. 4.13: STM-Mapping von verschiedener Graphen-Membranen. (a)  $V = 1.1$  V,  $I = 40$  pA. (b)  $V = -1.3$  V,  $I = 40$  pA. (c)  $V = 1.5$  V,  $I = 100$  pA.

Löcher. Es sind kleine Unterschiede zwischen den Membranen erkennbar. Die Membran in Abbildung 4.13(b) zeigt Adsorbate (weiße Pfeile), die durch den chemischen Transferprozess auf der Probe verblieben sein können. Die Membran in Abb. 4.13(c) zeigt vermutlich eine Korngrenze [86], die durch die gestrichelte weiße Linie angedeutet wird.

### Graphen auf TEM-Gittern

Bei dieser Probe (Abb. 3.8) wurde in einem CVD-Prozess Graphen auf einem Nickelsubstrat gewachsen und in einem nass-chemischen Prozess auf das TEM-Gitter (mesh 2000) übertragen [78]. Der Hersteller spezifiziert eine Anzahl von 1 - 6 Graphenlagen, die das

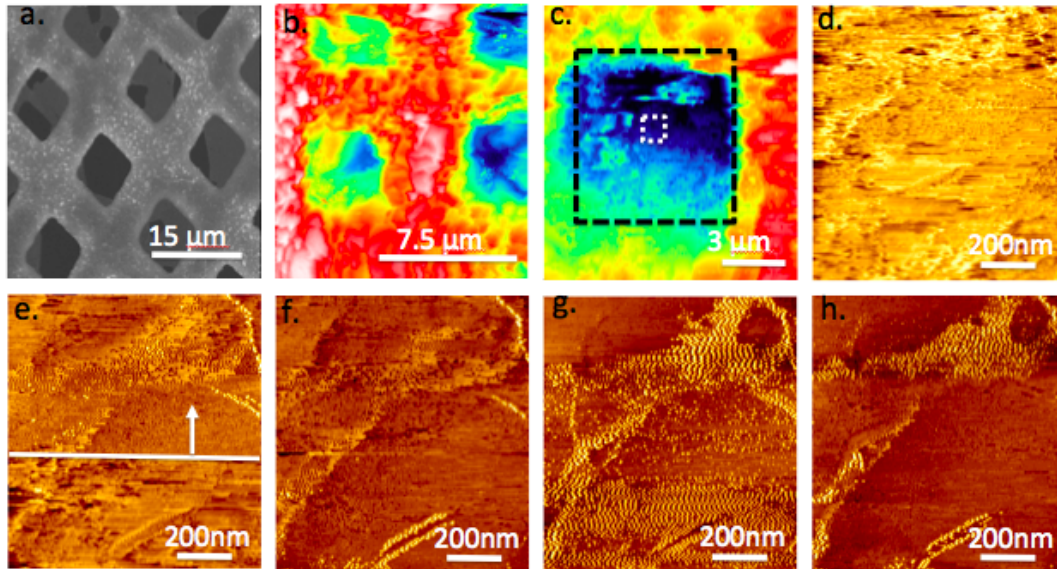


Abb. 4.14: (a) SEM (b-h) STM: (b)  $V = 0.1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ . (c)  $V = -0.1 \text{ V}$ ,  $I = 100 \text{ pA}$ . (d-h) Zoom in das Membran-Zentrum (gestricheltes Quadrat in (c)).  $I = 100 \text{ pA}$ , (d)  $V = -0.1 \text{ V}$ . (e)  $V = 1 \text{ V}$  ab der weißen Linie. (f)  $V = 1 \text{ V}$ . (g)  $V = 2 \text{ V}$ . (h)  $V = 1 \text{ V}$ .

TEM-Gitter bedecken. Diese Probensysteme waren bereits Gegenstand intensiver STM Untersuchungen [32, 33, 36, 37, 83]. Dabei wurden jedoch nur nanometer-große Bereiche mit dem STM untersucht. Dies läßt Fragen hinsichtlich der Einheitlichkeit und der Qualität der freitragenden Bereiche offen. Die Abbildungen 4.14 zeigen STM-Bilder des TEM-Gitters. Messungen in der Mitte der Membran (d) ergeben ein eher verschwommenes Bild der Struktur. Durch Erhöhen von  $V$  verbessert sich der Kontrast (weiße Linie in Abbildung (e)). Der Kontrast ist auch im nachfolgenden Bild (f) reproduzierbar. Erhöht man  $V$  weiter, ergeben sich noch stärkere Kontrastunterschiede (g). Reduziert man  $V$  erhält man erneut ein Verhalten wie bei (f), allerdings erscheint die obere Hälfte in (h) mit stärkerem Kontrast wie in (g). Bei Messungen an verschiedenen Membranen wurden ähnliche Ergebnisse erzielt, die oft Mehrfachlagen und ungeordnete Bereiche zeigen (Abb. 4.15). Spektroskopiemessungen an diesem Probensystem ergeben bei  $z(V)$  stark variierende Ergebnisse bzgl. der Membranwölbung. In einigen Fällen wurden auch Streifen mit einer Vorzugsrichtung gemessen (Abb. 4.16).

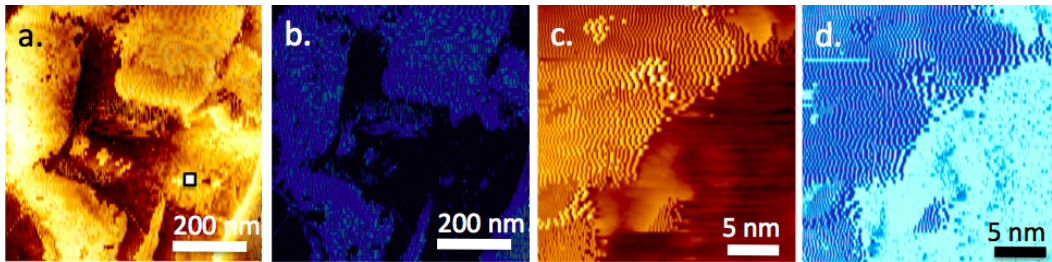


Abb. 4.15: (a,b) STM:  $V = -0.1 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ , (a) Topographie  $z$  (b) Tunnelstrom. (c,d) Zoom (Rechteck in (a)). (c) Topographie  $z$ . (d) Tunnelstrom  $I$ .

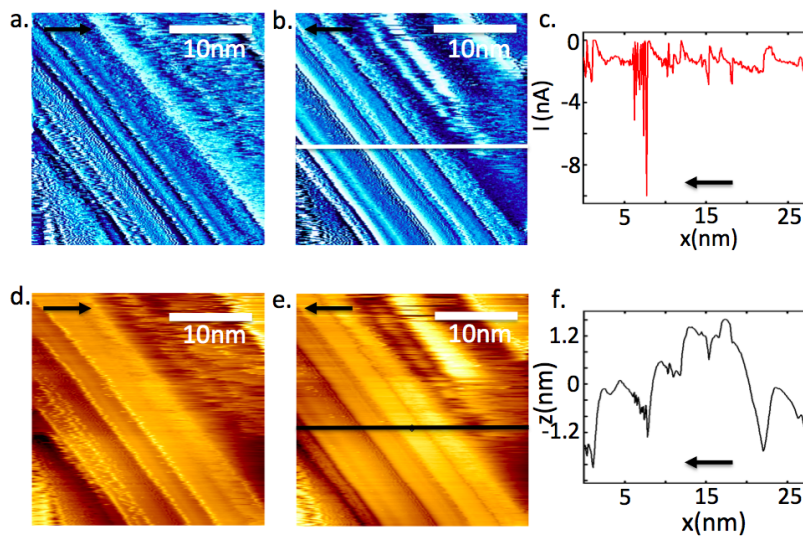


Abb. 4.16: STM:  $V = 0.9 \text{ V}$ ,  $I = 1.58 \text{ nA}$ , Pfeile zeigen die Scanrichtung an. (a,b)  $I$ -Signal (d,e)  $z$ -Signal (c,f) Linienprofile von (b) und (e) (weiße und schwarze Linie).

### 4.3 Membran-Profil

Die schnelle STM-Abbildung von Graphen-Membranen lässt sich mit der langsamen Messung von Membran-Profilen kombinieren. Profile werden dabei mit variierendem  $V$  gemessen. Typische Messzeiten sind 40 s pro Scanrichtung. Nach jedem Linienzyklus (trace und retrace) wird  $V$  erhöht. Simultan zur Topographie  $z$  wird der Tunnelstrom  $I$  gemessen. Eine Messreihe wurde für die in Abbildung 4.17 gezeigte Membran für  $V$  von 0.1 V bis 2.6 V gemessen (siehe Anhang). Die Abbildung 4.18 zeigt die Profile für ausgewählte Spannungen.

Bei allen Profilen ist der steile Anstieg des  $z$ -Signals von etwa 25 nm am Lochrand erkennbar. Sichtbar sind Fluktuationen in  $z$  auf der Membran, die mit Spitzen im  $I$  korrelieren. Diese werden mit steigendem  $V$  (1V) intensiver, erreichen aber nicht die Sättigung des Strom/Spannungs-Wandlers bei 10 nA. Bei hohem  $V$  (2.3V) nimmt die Intensität der Fluktuationen ab, und verschwindet bei 2.5 V völlig.  $I$  ist dann deutlich stabiler und bleibt

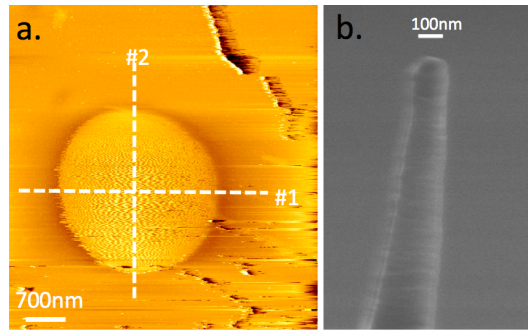


Abb. 4.17: (a) STM Abbildung einer Graphen-Membran.  $V = -1.3\text{ V}$ ,  $I = 40\text{ pA}$ . Profil horizontal (#1), Profil vertikal (#2). (b) SEM-Bild der Spitze.

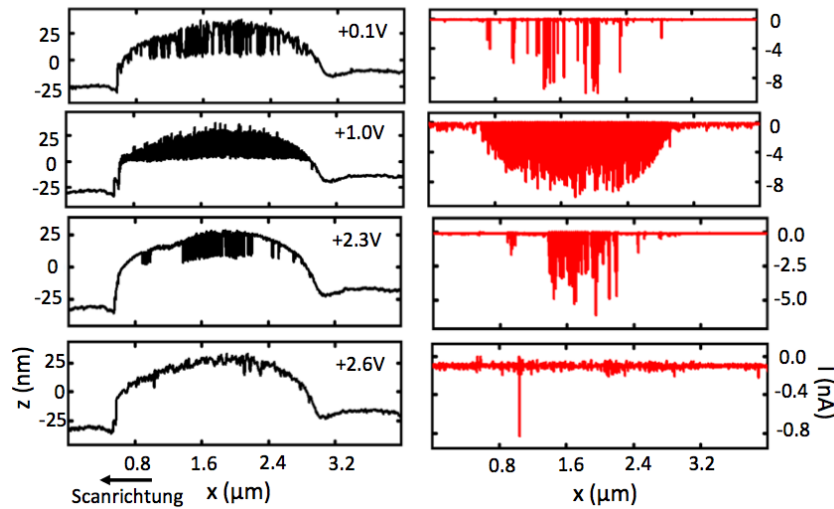


Abb. 4.18:  $I = 100\text{ pA}$ , loop gain 2 %.

unter Werten von 1 nA. Der zuvor deutlich sichtbare Unterschied von  $I$  zwischen Membran und Substrat ist nicht mehr erkennbar. Das  $z$ -Signal zeigt nun einen bogenförmigen Verlauf von der Membrankante zur Mitte hin. Eine Auswertung ist in Abbildung 4.19 für niedriges und hohes  $V$  gezeigt. In gleicher Weise wurden Profile vertikal zur Membran aufgenommen. Die mit unterschiedlicher Polarität gemessenen Profile (Abb. 4.20) stimmen mit den horizontal gemessenen Profilen gut überein.

Interessant ist der Vergleich der Form der spannungsabhängigen Linienprofile im STM mit den Aufnahmen im AFM-tapping Modus (Abb. 4.3). Bei den AFM-Messungen sind die Probe und die AFM-Spitze auf gleichem Potential und die Wechselwirkung wird durch vdW-Kräfte dominiert. Der Vergleich der beiden Modi, und insbesondere der bogenförmige Verlauf des Linienprofils im STM-Linienprofil, zeigt, dass die elektrostatische Wechselwirkung der STM-Spitze ausreicht, die Membran insgesamt anzuheben und nicht nur lokal unterhalb der STM-Spitze anzuheben. Dieses Ergebnis entspricht nicht Abbildungen an Graphen-Membranen mit dem STM bei tiefen Temperaturen [92], bei der eine Dominanz

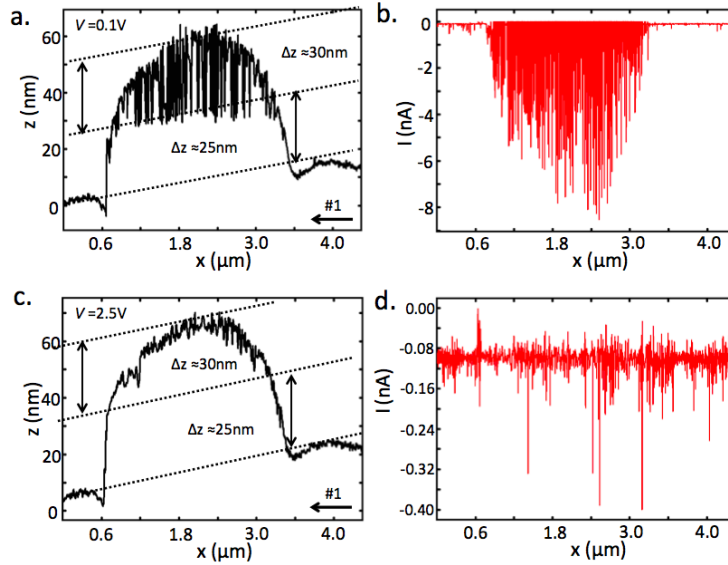


Abb. 4.19: Horizontal gemessene Linienprofile (Linie # 1 in Abb. 4.17).  $I = 100 \text{ pA}$ .

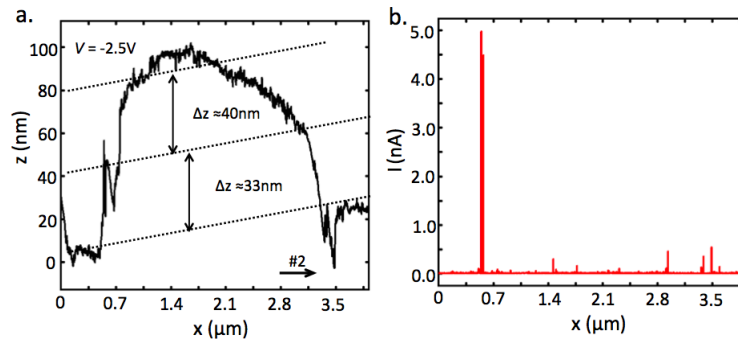


Abb. 4.20: Vertikal aufgenommenes Linienprofil (Linie # 2 in Abb. 4.17).

von vdW-Kräften bei der Wechselwirkung einer STM-Spitze mit einer Graphen-Membran festgestellt wurde. In dieser Arbeit wird jedoch der Wert von  $I$  bei der Abbildung nicht spezifiziert. Eine Ursache in der Diskrepanz der Ergebnisse könnte deshalb in der Wahl unterschiedlicher großer Tunnelströme begründet sein.

## 4.4 Elastizitätsmodul

Die Ergebnisse von AFM-Indentationsexperimente auf freitragendem Graphen zeigen Ergebnisse im Bereich von  $E_{2D} = (340 - 700)\text{N/m}$  [5–7]. Die dabei auf die Membran ausgeübten Kräfte sind groß (10 - 300 nN) und es zeigt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen der ausgeübten Kraft und der resultierenden Verformung. Nicht diskutiert wird ein möglicher Einfluss einer welligen Graphenstruktur. Hier zeigen Experimente mit interferometrischer Detektion an welligem Graphen ein  $E_{2D} = (20-100)\text{N/m}$  [8].



Alternativ zur AFM-Indentation wird hier eine Methode der berührungslosen Kraftspektroskopie vorgestellt [93]. Durch eine STM-Spitze im Tunnelkontakt bei kleinen Tunnelströmen (10pA) wölbt eine attraktive elektrostatische Kraft, die über die Tunnelspannung  $V$  einstellbar ist, eine freitragende Graphen-Membran (Abb. 4.27). Damit kann ein Bulge-Test Szenario mit Kräften kleiner als 1nN realisiert werden. Der Druck auf die Membran

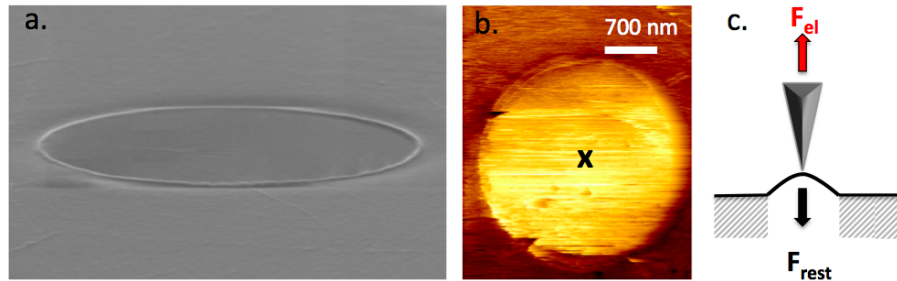


Abb. 4.21: (a) SEM-Bild. (b) STM-Bild:  $V = 1.1$  V,  $I = 40$  pA. (c) Schematische Darstellung der Bulge-Test Anordnung.

lässt sich aus der Tunnelspannung und der Tunnelgeometrie berechnen [63]. Im Unterschied zu Indentationsexperimenten [5] erfolgt die STM-Messung berührungslos.

Auf der Mitte der in Abbildung 4.21(b) gezeigten Membran wurde eine  $z(V)$  - Spektroskopie durchgeführt. Dabei wird die vertikale Spitzenbewegung  $z$  bei aktiver Abstandsregelung ( $I=\text{const.}$ ) als Funktion von  $V$  gemessen. Als Startwert ist es vorteilhaft, den betragsmäßig maximalen Wert der Spannungsrampe einzustellen. Dadurch wölbt sich die Membran in eine stabile Anfangsposition (Kap. 4.3). Eine quasi-statische Messung wird durch eine langsame Änderung von  $V$  realisiert. Dazu werden pro Spannungsrichtung 500 Meßwerte von jeweils 100 ms Dauer bei einer Datenrate von 440 kHz gemessen. Die Stabilität des Tunnelkontaktes wird durch die gleichzeitige Aufnahme von  $I$  und zusätzlicher Kontrolle mit einem Oszilloskop überprüft.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Abbildung 4.22 zeigt zehn unmittelbar nacheinander durchgeführte Messungen. Deutlich erkennbar und reproduzierbar ist ein charakteristischer Verlauf. Für die *Release*-Richtung (blau) fällt  $z$  langsam bis zu einem sprunghaften Abfall und stabilisiert sich auf einem Plateau. Für die *Pull*-Richtung (rot) folgt einem langsamen Anstieg ein sprunghafter kaskadenartiger Verlauf, bevor sich  $z$  wieder dem Startwert nähert. Deutlich erkennbar ist eine Hysterese. Man erkennt jedoch auch Abweichungen der Positionen der *flip*-Prozesse,

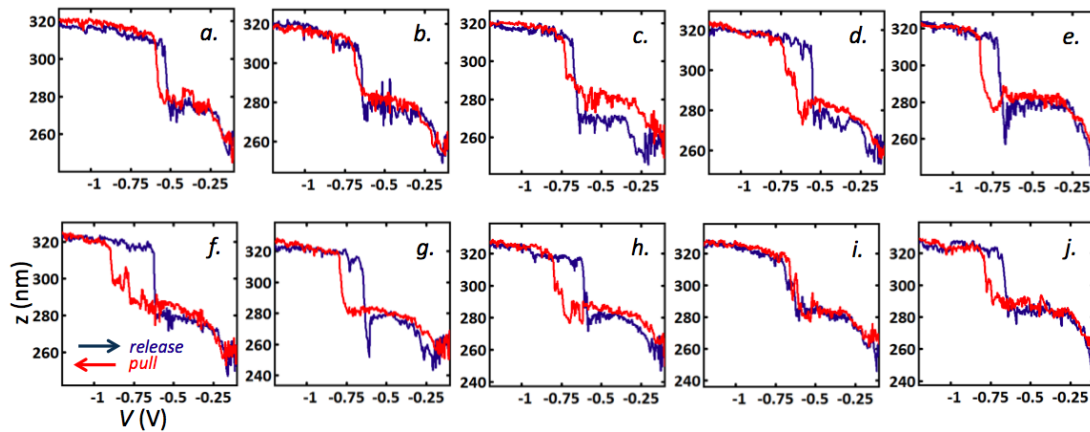


Abb. 4.22: Serie von  $z(V)$ -Messungen. Startwert:  $V = -1.2\text{ V}$ , slew rate:  $22\text{ mV/s}$ , Endwert:  $-0.1\text{ V}$ , (blaue Kurve = *release*).  $V$  von  $-0.1\text{ V}$  bis  $-1.2\text{ V}$  (rote Kurve = *pull*).  $I = 10\text{ pA}$ . Zeit pro  $z(V)$ -Messung:  $100\text{ s}$ . Gesamtdauer des Experiments (a-j):  $17\text{ min}$ .

die sich auch in einem Verschwinden der Hysterese bemerkbar machen, wie in den Messungen (b) und (i) der Abbildung 4.22 zu erkennen ist. Diese statistischen Abweichungen werden verursacht durch aperiodische Fluktuationen der Membran mit Amplituden im Bereich von einem Nanometer (siehe Kapitel 4.5) die den Verlust der Tunnelkontakte bei *flip-down* bzw. den Start von *flip-up*- Prozessen triggern können. Die Abbildung 4.23 zeigt exemplarisch eine Messung mit  $z(V)$  und  $I(V)$ -Daten. Die maximale Änderung in  $z$  beträgt etwa  $60\text{ nm}$ . Nach Beenden der Rampe bei  $-1.2\text{ V}$  wird die ursprüngliche  $z$ -Position wieder erreicht. Die maximale Änderung von  $z$  korreliert mit den Werten der Aufwölbung beim bogenförmigen Verlauf der Profilmessung (Kapitel 4.3). Bei betragsmäßiger Reduzierung der Spannung (*release*) ist eine plötzliche Abnahme der vertikalen Spitzenposition  $z(V)$  (*flip-down*) bei etwa  $-0.6\text{ V}$  erkennbar. Es folgt ein sich dem Minimalwert bei  $-0.1\text{ V}$  annähernder flacher Bereich. Bei Erhöhung der Spannung (*pull*) erfolgt eine plötzliche Zunahme der vertikalen Spitzenposition  $z(V)$  (*flip-up*) mit kaskadenartigen Verlauf.  $I$  ist im Bereich der Sprünge konstant. Bei kleinen Spannungen nahe  $-0.1\text{ V}$  oszilliert  $I$  mit Maximalwerten kleiner als  $120\text{ pA}$ . Die Details der *flip-up* und *flip-down* Bereiche sind in der Abbildung 4.24 gezeigt. Am Beginn der *Release*-Kurve bleibt  $z$  zwischen  $-0.70\text{ V}$  und  $-0.63\text{ V}$  auf konstantem Niveau und fällt bei  $-0.63\text{ V}$  fällt um etwa  $30\text{ nm}$  ab. Dies korreliert mit dem Verlust des Tunnelkontaktes. Darauf reagiert der Abstandsregler und

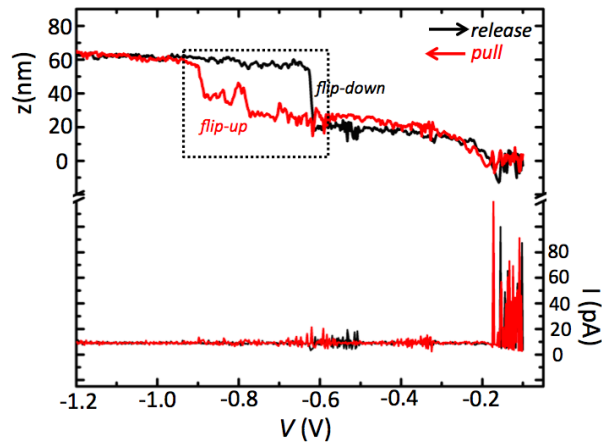
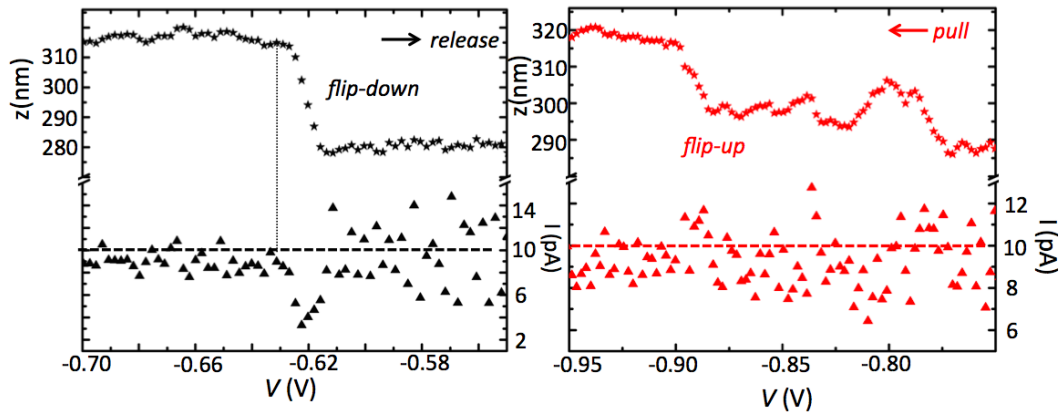


Abb. 4.23: Messung (f) aus Abb. 4.22.

Abb. 4.24: Details für *flip-down* und *flip-up* aus Abb. 4.23.

nähert die Spitze an die Probe an, bis erneut ein Tunnelstrom detektiert wird. Bei Werten ab  $-0.62$  V ist der Tunnelkontakt wieder hergestellt und  $z$  bleibt im Anschluss daran auf konstantem Niveau. Die Zeitdauer des *flip-down* Vorgangs lässt sich an der Anzahl der Datenpunkte ablesen und beträgt etwa 0.6 s. Der *flip-up* - Prozess zeigt im Gegensatz zum *flip-down* - Prozess ein kaskadenartiges Verhalten. Die Korrelation von  $z$  mit  $I$  zeigt hier ein übermäßiges Zurückziehen der Spitze beim Überschreiten des Sollwertes. Dabei werden in der Folge auch Annäherungen der Spitze beobachtet. Dieses unterschiedliche Verhalten der vertikalen Spitzenbewegung erklärt sich durch die Funktionsweise der integralen Regelung (siehe Kapitel 4.2). Unmittelbar nach Durchführung in Abbildung 4.23 gezeigten Messungen, wurde an gleicher Stelle die Polarität der Spannungsrampe geändert. Alle anderen Parameter blieben unverändert. Die Abbildung 4.25 zeigt fünf nacheinander gemessene Kurven für eine Rampe zwischen  $V$  1.2 V und 0.1 V. Die Ergebnisse zeigen ein gleiches Verhalten, auch bezüglich der Positionen von *flip-down* und *flip-up*-Prozessen. Die Messreihe wurde nach der 5. Messung (Abb. 4.25(e)) wegen auftretender Instabilitäten in

## 4 Ergebnisse und Diskussion

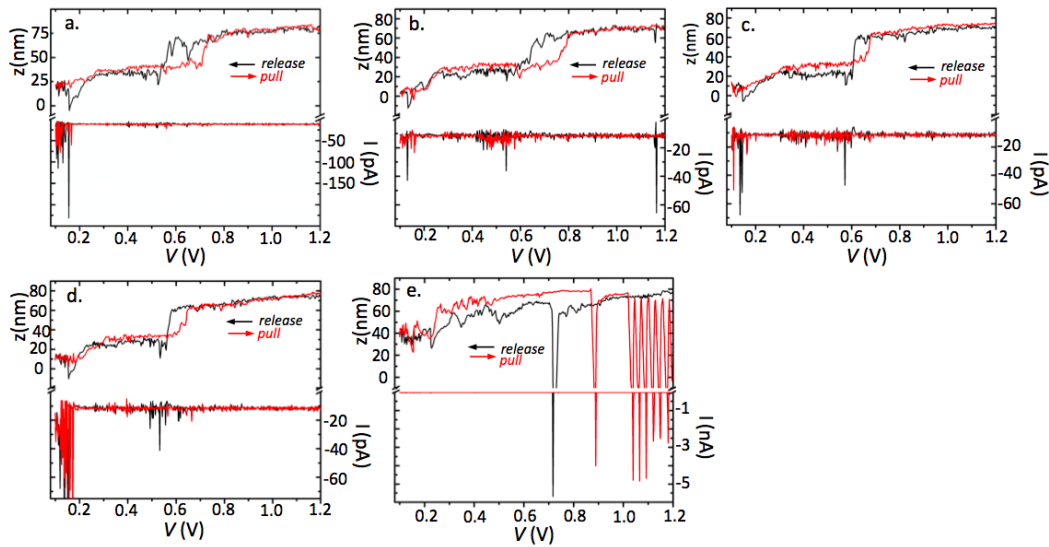


Abb. 4.25: (a - e): Serie von aufeinander folgende Messungen (a-e). Die Spannungsrampe startet bei 1.2 V und kehrt nach Erreichen von 0.1 V dorthin zurück. All anderen Parameter sind identisch zur Messung in Abbildung 4.23.

$I$  abgebrochen.

### Kraftkalibrierung

Die Abbildung 4.26(a) zeigt die *pull*-Richtung der Messung (j) aus Abbildung 4.22.  $F_{el}$

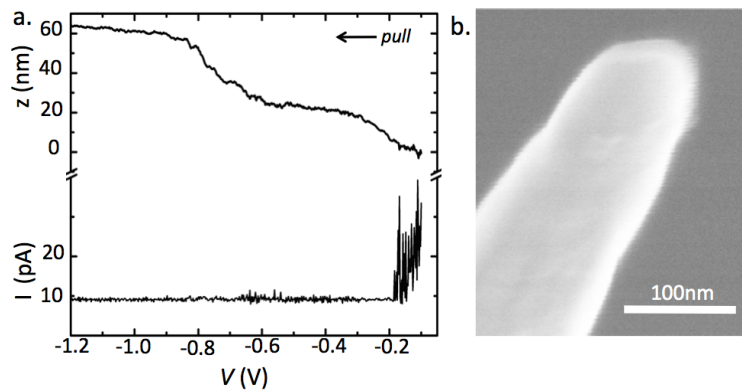
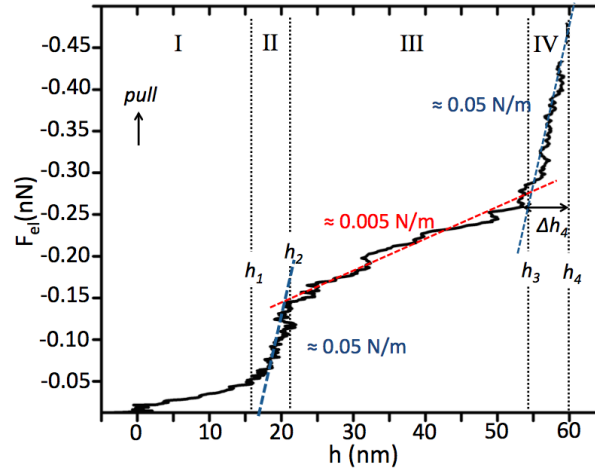


Abb. 4.26: (a) Messung (j) aus Abb. 4.22. (b) SEM-Bild der Spitze.

ergibt sich aus Gleichung 2.44 mit  $z_0 = (1.2 \pm 0.1)\text{nm}$  (Abb. 2.17) und  $r = (50 \pm 10)\text{nm}$  (Abb. 4.26). Die Höhe  $h$  der Membranwölbung folgt aus:

$$h = z(V) - z_0 \left( 1 + \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \right) . \quad (4.2)$$

Die Zusammenhang  $F_{el}(h)$  ist in Abbildung 4.27 gezeigt. Das Verhalten der Membran läßt

Abb. 4.27:  $F_{el}(h)$  der Messung in Abb. 4.26.

sich in vier Bereiche unterteilen. Bei kleinen Kräften (Bereich I) zeigt sich bereits eine Wölbung mit der Höhe  $h_1$ . Daran schließt der Bereich II an, bei dem sich die Membran bei steigender Kraft nur leicht wölbt. Eine lineare Näherung ergibt eine Federkonstante von 0.05 N/m. Beginnend mit dem Bereich III verhält sich die Membran weicher und zeigt kaskadenartige Sprünge bei ansteigender Kraft. Die lineare Näherung ergibt für diesen Bereich eine Federkonstante von 0.005 N/m. Dieser Bereich beschreibt den *flip-up*-Vorgang. Im Bereich IV verhält sich die Membran erneut steif. Die lineare Näherung ergibt eine Federkonstante von etwa 0.05 N/m. Der Fehler der Kraftkalibrierung ( $\Delta F_{el}$ ) ist durch den Fehler des Spitzenradius ( $\Delta r$ ) und den Fehler des Tunnelabstandes ( $\Delta z_0$ ) bestimmt.

$$\Delta F_{el} = \left| -\frac{\pi \epsilon_0 V^2}{z_0(1 + \ln(V/V_0))} \right| \Delta r + \left| \frac{\pi \epsilon_0 V^2 r}{z_0^2(1 + \ln(V/V_0))} \right| \Delta z_0 \quad (4.3)$$

$\Delta F_{el}$  steigt mit  $V$  an, jedoch nicht quadratisch, da sich mit steigender  $V$  auch der Tunnelabstand vergrößert. Eine beispielhafte Betrachtung für  $V = -1.2$  V ergibt:

$$\Delta F_{el}(-1.2V) = 10 \cdot 10^{-12} \frac{N}{m} \cdot \Delta r + 400 \cdot 10^{-12} \frac{N}{m} \cdot \Delta z_0 \quad (4.4)$$

Mit den Fehlern  $\Delta r = 10$  nm und  $\Delta z_0 = 0.1$  nm folgt:

$$\Delta F_{el}(-1.2V) \approx 100 pN + 40 pN = 140 pN \quad (4.5)$$

Eine Übersicht für verschiedene  $V$  zeigt die Tabelle 4.1. Der relative Fehler der Kraftkalibrierung beträgt etwa 30 % und wird wesentlich durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Spitzenradius bestimmt.

$V$ (V)	$F_{el}$ (nN)	$\Delta F_{el}$ (nN)	Fehler (%)
-0.6	-0.15	0.04	27
-0.8	-0.24	0.07	29
-1.2	-0.48	0.14	29

Tabelle 4.1: Fehler der Kraftkalibrierung für verschiedene  $V$ .

### Die wellige freitragende Graphen-Membran

Der Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Kraft  $F_{el}$  und der Membranwölbung  $h$  lässt sich mit dem Modell einer welligen Membran erklären, die in Folge der Krafteinwirkung verschiedene Stadien durchläuft (Abb. 4.28). Das Loch im Quantifoil-Substrat zeigt eine steile Kante von etwa 25 nm (Kapitel 4.1). Darüber liegt der Graphenfilm und bildet die Membran. Die ange deutete Periodizität repräsentiert eine statische Welligkeit der Membran (Abb. 4.28(e)). Der Verlauf der Kraft-Wölbungskurven in Abbildung 4.27

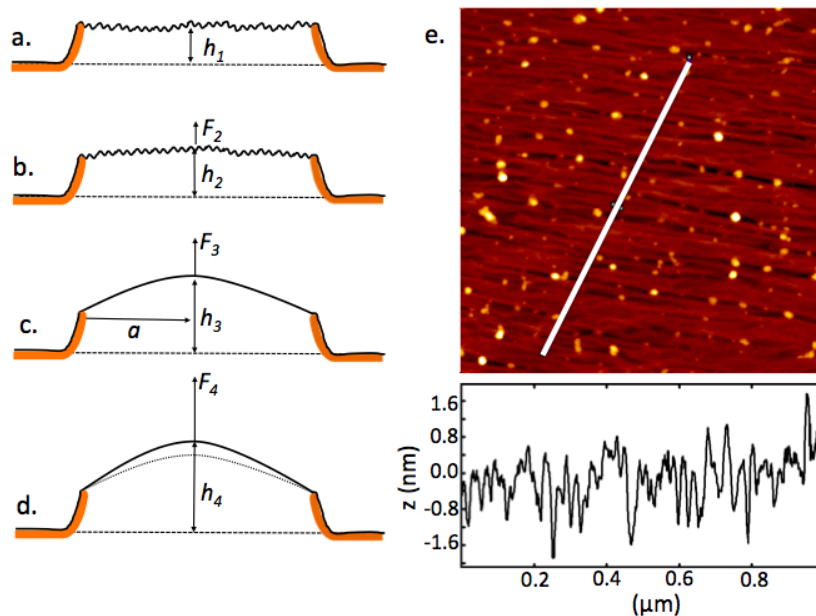


Abb. 4.28: (a) Wellige Membran ohne Vorspannung. (b) Wellige Membran mit Vorspannung. (c) Glatte Membran mit Vorspannung. (d) Elastische Verformung der glatten vorgespannten Membran. (e) AFM Tapping Modus: Welligkeit der Graphen-Membran.

lässt sich diesem Modell zuordnen.

#### (a) Die wellige Membran ohne Vorspannung:

Die Abbildung 4.28(a) zeigt den Ausgangszustand der Membran ohne Krafteinwirkung der Spitze. Dies beschreibt den Bereich I von  $F_{el}(h)$ , bei dem  $F_{el}$  noch sehr klein ist. Die wellige Membran überspannt lose das Loch.

**(b) Die wellige Membran mit Vorspannung:**

Mit steigender Kraft  $F_2$  wird die wellige Membran gespannt (Abb. 4.28(b)). Im Bereich *II* führt eine steigende Kraft nur zu einer kleinen Membranwölbung. Wird ein Schwellwert erreicht, beginnt der Glättungsprozess. Dies ist der Übergang von (b) nach (c) und entspricht den *flip-up* Vorgängen im Bereich *III*.

**(c) Die glatte Membran mit Vorspannung:**

Der Anfang des Bereichs *IV* beschreibt den Endzustand der Glättung (Abb.4.28(c)). Die Membran wird mit einer Kraft  $F_3$  gespannt. Die relative Änderung der Membranwölbung zwischen welliger und glatter Membran ergibt sich aus

$$\Delta h_3 = h_3 - h_1 \quad . \quad (4.6)$$

Daraus lässt sich die Vorspannung  $\epsilon_r$  der glatten Membran berechnen (Gl. 2.17).

**(d) Die elastische Verformung der glatten Membran:**

Im Bereich *IV* wird die glatte Membran elastisch verformt (Abb 4.28(d)). Eine Kraft  $F_4$  wölbt die Membran um  $h_4$ . Die relative Membranwölbung ergibt sich aus

$$\Delta h_4 = h_4 - h_3 \quad . \quad (4.7)$$

Daraus lässt sich  $E_{2D}$  der gespannten Membran berechnen. Für den Zusammenhang zwischen  $F_{el}$  und  $\Delta h_4$  ergibt sich [8, 45]

$$F_{el} = \frac{8\pi E_{2D}}{3a^2(1-\nu)} \Delta h_4^3 \quad . \quad (4.8)$$

**Die gespannte Graphen-Membran**

Der zweidimensionale Elastizitätsmodul folgt aus Gleichung 4.8. Für die Poisson Zahl wird  $\nu = 0.275$  verwendet [28]. Der Membranradius ist  $a = (1210 \pm 20)\text{nm}$ .  $\Delta h_4$  wurde aus den Daten (Abb. 4.29) bestimmt. Daraus folgt  $\Delta h_4 = (6.5 \pm 0.5)\text{nm}$  bei  $F_{el} = -(0.48 \pm 0.14)\text{nN}$  und  $\Delta h_3 = (48 \pm 5)\text{nm}$ . Damit ergibt die Messung  $E_{2D} = (220 \pm 120)\text{N/m}$  bei einer Spannung der Membran von  $\epsilon_r = (0.10 \pm 0.02)\%$ . Der Fehler  $\Delta E_{2D}$  ergibt sich aus

$$\Delta E_{2D} = (1 - \nu) \left( \left| \frac{6aF_{el}}{8\pi\Delta h_4^3} \right| \Delta a + \left| \frac{3a^2}{8\pi\Delta h_4^3} \right| \Delta F_{el} + \left| \frac{9a^2F_{el}}{8\pi\Delta h_4^4} \right| \Delta h_4^{error} \right)$$

$$\Delta E_{2D} = (1 - \nu)(10 + 89 + 70)\text{N/m} \approx 120\text{N/m} \quad .$$

Der Fehler wird zu gleichen Teilen durch die Ungenauigkeit bei der Kraftkalibrierung ( $\Delta F_{el}$ ) und die Bestimmung der maximalen Auslenkung ( $\Delta h_4$ ) bestimmt. Die Tabelle 4.2

## 4 Ergebnisse und Diskussion

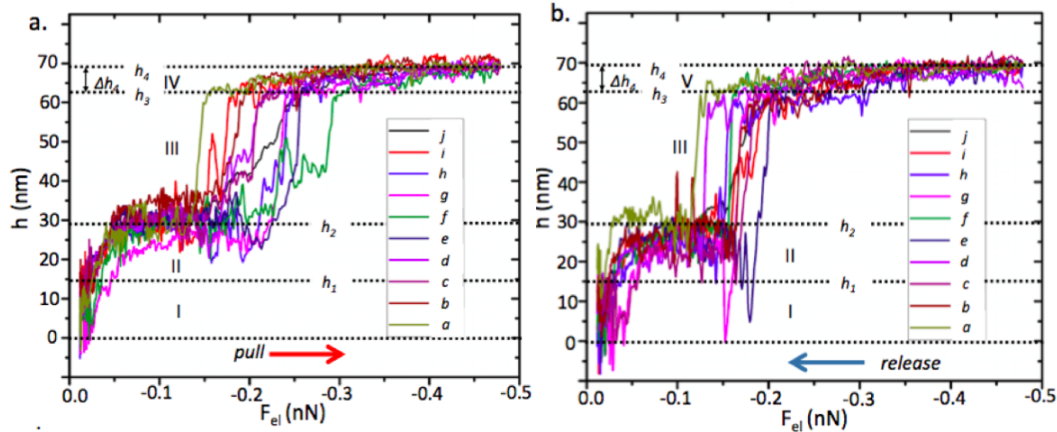


Abb. 4.29: Kraftkalibrierte Einzelmessungen aus Abb. 4.22. (a) *pull*. (b) *release*.

zeigt einen Vergleich der Ergebnisse mit Literaturwerten.

Tabelle 4.2: Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse für  $E_{2D}$ .

	$E_{2D}$ (N/m)	$\epsilon_r$ (%)	$\nu$	Methode
<i>Diese Arbeit:</i>	220	0.1	0.275	STM
<i>Experiment:</i>				
Lee (2008) [5]	340	-	0.165	AFM
López-Polín (2015) [6]	550	-		AFM <sup>1</sup>
Nicholl (2015) [8]	20 - 100	-	0.165	Bulge-Test
López-Polín (2015) [7]	700	0.50	-	AFM
<i>Theorie:</i>				
Al-Jishi (1982) [42]	343.4	-	0.165	
Kudin (2001) [43]	345	-	0.149	
Zhou (2008) [94]	268.17	-	0.3333	
Fasolino (2016) [28]	30	0.00	0.275	<sup>2</sup>
	210	0.12	0.275	
	300	0.50	0.275	

<sup>1</sup> Defektrate von 0.2%.

<sup>2</sup> Die Messwerte sind der Graphik in Fig. 5 aus [28] entnommen.

Aus der Amplitude der maximalen Membranwölbung zwischen glatter und welliger Struktur lässt sich die Größenordnung der Welligkeit abschätzen. Betrachtet man die Fläche der gespannten Membran als Mantelfläche eines Kugelsegmentes mit der Höhe  $h$  und dem Radius  $a$ , ergibt sich für das Verhältnis der Mantelfläche zur Grundfläche:

$$\frac{A_{Mantel}}{A_{Kreis}} = 1 + \left(\frac{h}{a}\right)^2. \quad (4.9)$$

Die Messungen ergeben eine maximale Höhe von  $h \approx 60\text{nm}$ , mit dem Radius der Mem-



bran von  $a \approx 1.2\mu\text{m}$  ergibt sich, dass die Membran im entspannten Zustand um etwa 0.25 % größer ist als die durch den Lochdurchmesser zur Verfügung stehende Fläche. Bei einem See mit einem Durchmesser von 2 km, entspräche dies einer maximalen Aufwölbung von immerhin 50 m! Betrachtet man das Linienprofil einer solchen Struktur mit einer periodisch angeordneten Welligkeit, ergibt sich aus einfachen geometrischen Überlegungen die Relation

$$\lambda \approx 50 \cdot h_m \quad (4.10)$$

mit der Periodizität der Welligkeit  $\lambda$  und der mittleren Wellenamplitude  $z_m$ . Für  $\lambda = 50\text{nm}$  ergibt sich damit eine Wellenamplitude von 1nm. Dies entspricht auch der Größenordnung von in lokalen Messungen (Kap. 4.5) festgestellten Amplituden der vertikalen Membranfluktuationen.

Zusammenfassend läßt sich folgern, dass die Graphen-Membran keine Vorspannung zeigt und lose das Loch bedeckt. Für die Anwendbarkeit der Bulge-Test Gleichungen wird die Membran durch die attraktive elektrostatische Wechselwirkung der STM-Spitze zunächst in einen gespannten Zustand überführt. In diesen Zustand läßt sich das Hooke'sche Gesetz anwenden und ergibt das Elastizitätsmodul von Graphen mit  $E_{2D} = 220\text{ N/m}$  bei einer Spannung von 0.1%. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit atomistischen Rechnungen überein [28] und belegt die Anwendbarkeit der in dieser Arbeit erstmals vorgestellten Methode zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls mit Hilfe einer STM-Messung. Die Ergebnisse zeigen aber auch die Grenzen der Anwendung klassischer Kontinuumsmodelle auf Graphen auf. Die in Abbildung 2.8 dargestellten Ergebnisse einer klassischen Modellrechnung einer atomar dünnen Graphen-Membran mit vergleichbarer Probengeometrie zeigen bei vergleichbaren Kräften bereits Membranauslenkungen von einigen Mikrometern und weichen damit sehr deutlich von den experimentellen Werten ab. Der Hauptanteil der Auslenkung in STM Messungen resultiert aus der Glättung der welligen Membran. Erst die an der glatten Membran durchgeführten Messungen zeigen den Einfluss der starken kovalenten C-C Bindungen in der Graphenebene.

## 4.5 Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit  $\kappa$  von Graphen ist ein wichtiger Parameter zur Beschreibung des mechanischen Verhaltens eines Materials für die Bewegungen aus der Ebene heraus. Die theoretisch und experimentell bestimmten Werte streuen stark in einem Bereich von  $(1 - 10^4)$  eV [9]. Der theoretisch berechnete Wert von 1.2 eV ist indirekt aus dem Phononenspektrum von Graphit abgeleitet [95]. Messungen an Bilayer-Graphen ergaben bei Raumtemperatur 35.5 eV [10], Lichtdruckmessungen an einer Graphen-Cantilever Geometrie Werte im Bereich von  $10^3 - 10^4$  eV [11].

In dieser Arbeit wurden lokal vertikale Fluktuationen einer Graphen-Membran mit dem STM gemessen. Dies bietet eine alternative Methode zu Bestimmung der Biegefestigkeit

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

(Kap. 2.2). Bei aktiver Abstandsregelung mit  $V = -10$  mV und  $I=9$  pA wurde die zeitlichen Fluktuation von  $z(t)$  und  $I(t)$  gemessen. Die Abbildung 4.30 zeigt eine Membran, auf der die Spitze in der Membranmitte positioniert wurde (Markierung in Abb. 4.30(a)). Das

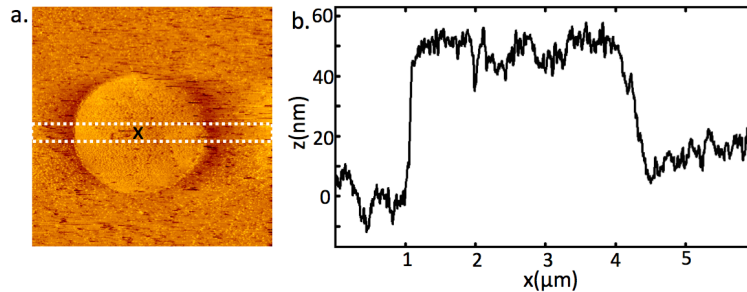


Abb. 4.30: (a)  $V = -0.1$  V,  $I = 40$  pA. (a) Linienprofil gemittelt.

gemittelte Linienprofil (Bereich in Abb. 4.30(a) markiert) zeigt die Geometrie des Substrates mit den steilen Kanten am Rand und die bei niedrigem  $V$  ungespannte Graphen-Membran. Die Zeitauflösung ist durch die Bandbreite des Tunnelstromverstärkers (1 kHz) begrenzt. Die Datenerfassung erfolgt mit einer Rasterzeit von 10 ms pro Datenpunkt mit einer Abtastfrequenz von 400 kHz. Das Ergebnis einer Messung über 100 s ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Im  $z(t)$  (schwarz) sind aperiodische Fluktuationen mit Amplituden im

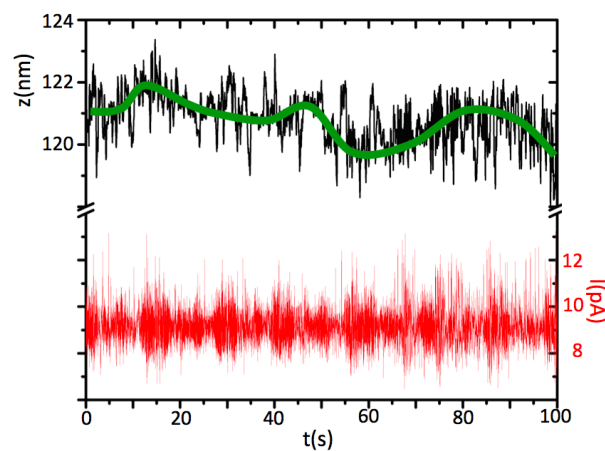


Abb. 4.31: Membranfluktuationen:  $z(t)$  (schwarz),  $I(t)$  (rot).  $V = -10$  mV,  $I = 9$  pA.

Bereich von etwa zwei Nanometer erkennbar und durch die grüne Linie angedeutet.  $I$  ist konstant bei 9 pA und zeigt Spitzen zwischen 8 und 10 pA. Diese Spitzen sind teilweise auch im  $z$ -Signal sichtbar. Erkennbar in  $I$  ist das Auftreten höherer Frequenzanteile, jedoch sind die Abweichungen vom Sollwert sehr klein und auch auf festen Proben beobachtbar. Eine Korrelation dieser hochfrequenten Signale mit Membranschwingungen ist anhand der experimentellen Daten nicht möglich. Vor allem externe hochfrequente elektronische Störquellen können das Signal  $I(t)$  stören, wirken sich aber aufgrund der Regelbandbreite

von 1kHz nicht auf das  $z$ -Signal aus. Während der Messung wurden  $z(t)$  und  $I(t)$  zusätzlich mit einem Oszilloskop in Echtzeit kontrolliert (Abb. 4.32). Eine Videoaufnahme des Oszillo-

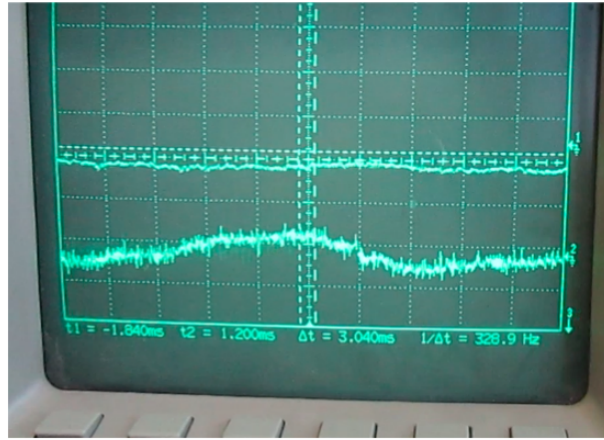


Abb. 4.32: Momentaufnahme der Oszilloskopmessung in Echtzeit. Obere Kurve  $I(t)$ , untere Kurve  $z(t)$  Trigger:10ms/Einheit.

skopsignals zeigt dabei ein aperiodisches Verhalten ähnlich dem von Oberflächenwellen in Flüssigkeiten. Bei Flüssigkeiten können die Schwerkraft und die Oberflächenspannung als rücktreibende Kraft Scherkräfte bewirken und transversale Oberflächenwellen auslösen. Bei einer ungestörten freitragenden Graphen-Membran hat die Schwerkraft keine Relevanz (siehe Kap. 4.10). Scherkräfte, die transversale Oberflächenwellen auslösen, können nur durch intrinsische Biegeschwingungen und die Kopplung von in-plane und out-of-plane Schwingungen ausgelöst werden. Dadurch besteht bei Raumtemperatur eine gewisse Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer asymmetrischen Verteilung von kurzen (Doppel) und langen (Einfach) C-C Bindungen, die Abweichungen von einer planaren Anordnung implizieren [26]. Das im Experiment beobachtete Verhalten einer freitragenden und nicht gespannten Graphen-Membran hat große Ähnlichkeit mit dem Verhalten einer Wasseroberfläche.

### Die Biegefestigkeit aus Membranfluktuationen

Überträgt man die Situation der Experimente auf der freitragenden Graphen-Membran auf die einer biologischen Membran, läßt sich die Biegefestigkeit  $\kappa$  der freitragenden Graphen-Membran berechnen (Gl. 2.22). Für die mittlere Fluktuationsamplitude  $\langle |h| \rangle$  an einem Ort ergibt die Messung (Abb. 4.31)  $h = (1.5 \pm 0.5)$  nm. Mit einem Membranradius  $a = (1.21 \pm 0.02)$   $\mu\text{m}$  und bei  $T=300$  K ergibt sich  $\kappa = (34 \pm 23)$  eV. Die so bestimmten Werte stimmen mit den experimentellen Ergebnissen von Bilayer-Graphen mit  $\kappa = 35$  eV gut überein [10]. Die Übereinstimmung läßt vermuten, dass bei der untersuchten Quantifoil-Probe die Membran auch aus mehreren Lagen bestehen könnte, worauf auch die TEM-Ergebnisse hinweisen. Allerdings ist die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $\kappa$  relativ groß. Eine

## 4 Ergebnisse und Diskussion

klare Zuordnung des Wertes zu Monolayer- bzw. Bilayer-Graphen ist deshalb schwierig. In der Kontinuumsmechanik ist  $\kappa$  mit dem dreidimensionalen Elastizitätsmodul  $E^{3D}$  verknüpft (Gl. 2.12).  $E^{3D}$  läßt sich aus  $E^{2D}$  ableiten, indem man durch den Abstand von Graphitlagen  $t=0.335$  nm dividiert [5]. Wendet man diese Relation auf das im Kapitel 4.4 bestimmte Elastizitätsmodul  $E^{2D}=220$  N/m an, ergibt sich mit einer Poissonzahl  $\nu=0.275$  [28] und für eine monolagiges Graphen:

$$\kappa = \frac{E^{2D}t^2}{12(1-\nu^2)} \approx 14eV . \quad (4.11)$$

Für Bilayer-Graphen ( $t=0.67$ nm) ergibt die Rechnung  $\kappa=55$  eV. Die so bestimmten Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Anwendung von Kontinuumsmechanik auf ein nanoskaliges System ist jedoch prinzipiell kritisch.

### 4.6 Dissipation

Mit Graphen realisierte NEMS zeigen niedrige Güten und einen noch nicht verstandenen Effekt der Energiedissipation [3]. Messungen bei tiefen Temperaturen und bei Anregungsenergien im  $\mu$ V-Bereich deuten auf nichtlineare Effekte der Energiedissipation hin [4]. Die STM-Messungen an welligen freitragenden Graphen-Membranen zeigen Glättungsprozesse bei Kräften im Bereich von 0.1 bis 0.3nN (Abb. 4.29). Der Glättung wirken Rückstellkräfte entgegen, die die Membran bei Reduzierung der attraktiven Kraft wieder in einen welligen Zustand überführen (*flip-down*-Prozesse). Die Rückstellkräfte werden durch zuvor gedehnte C-C Bindungen verursacht, die wieder einen energetisch stabilen Abstand zustreben [35]. Beim dynamischen *flip-down*-Prozess wird ein Teil der zuvor aufgewandten Energie an die Membran in Form einer Schwingungsanregung abgegeben. Dies läßt sich beobachten und ist in Abbildung Abb. 4.33 gezeigt.

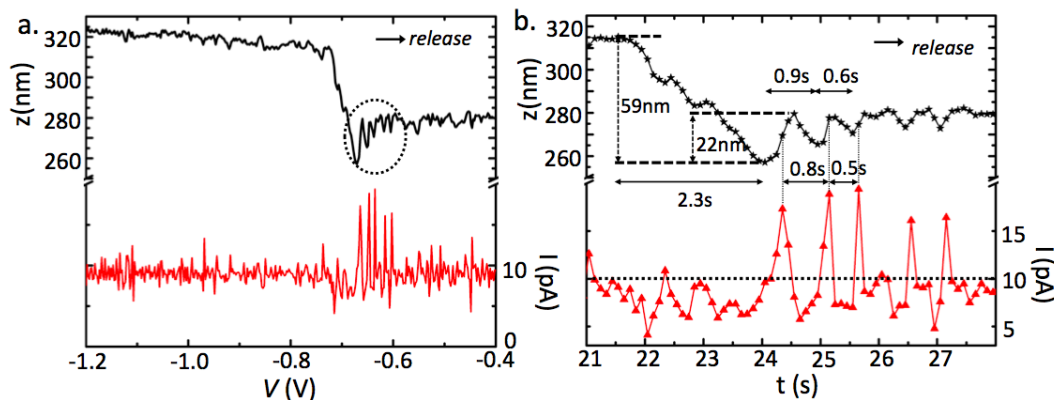


Abb. 4.33: (a) Messung (e) aus Abb. 4.22 der *Release*-Richtung. (b) Zoom in den *flip-down*-Bereich.

Nach dem Verlust des Tunnelkontaktes zeigt sich beim erneuten Kontakt (Markierung in Abb. 4.33(a)) ein oszillatorisches Verhalten mit einer Dämpfung in  $z$ . Die Spannungsachse läßt sich in eine Zeitachse umrechnen, da jeder Messpunkt einer Zeit von 100 ms entspricht. Die Vergrößerung (Abb. 4.33(b)) zeigt, dass die Stromspitzen den Umkehrpunkten von  $z$  hinterher hinken. Die Maxima in  $z$  erscheinen stets als Reaktion einer vorangegangenen  $I$ -Spitze, die ein Zurückziehen der Spitze triggert. Dabei geht der Tunnelkontakt erneut verloren und es folgt eine erneute Annäherung der Spitze an die Oberfläche. Im Verlauf der Messung nimmt dabei die Amplitude von  $z$  sowie die Periodendauer ähnlich einem gedämpften oszillatorischen Verhalten ab. Die messbaren Periodendauern liegen im Bereich von einer Sekunde. Es zeigt sich auch, dass bereits bei der Annäherung der Spitze Tunnelströme detektiert werden. Die aus der Abbildung 4.33(b) entnehmbaren Periodendauern liegen im Bereich von einer Sekunde. Die beobachteten Periodendauern sind von der Größenordnung vergleichbar mit den bei  $z(t)$ -Experimenten gemessenen Zeiten. Die beobachteten Effekte lassen daher vermuten, dass beim *flip-down* - Prozess Energie in Form der Anregung von Oberflächenwellen in der Graphen-Membran verloren geht. Eine Größenordnung der Energiedissipation läßt durch die in Abbildung 4.22 sichtbare Hysterese ableiten. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4.34 gezeigt. Daraus ergibt sich ein Wert von  $E_{diss} \approx 10^{-18}$  J bzw. 8 eV.

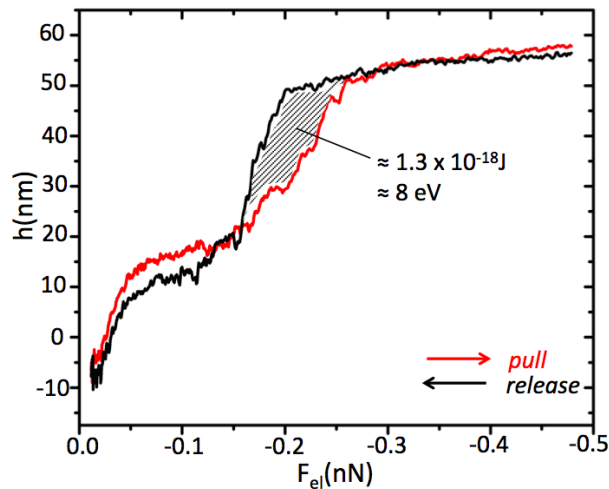


Abb. 4.34:  $F_{el}(h)$  der Messung (j) aus Abbildung 4.22.

## 4.7 Repulsive STM-Wechselwirkung

Bei non-contact AFM-Messungen ist ein kleiner Abstand zwischen der Spitze und der abzubildenden Struktur für hochaufgelöste Messungen unabdingbar, da langreichweitige attraktive Kräfte die laterale Auflösung erschweren. So wurde die chemische Struktur eines Moleküls erstmals mit sehr steifen AFM Sensoren und einer mit einem CO-Molekül funk-

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

tionalisierten Spitze erreicht [96]. Die für den Kontrast verantwortliche Wechselwirkung wird mit einer Pauli-Abstoßung von beteiligten Orbitalen erklärt. Der dadurch verursachte Kontrast übersteigt die langreichweitige Wechselwirkung und ermöglicht die hohe submolekulare Auflösung. Eine repulsive Kraftwechselwirkung auf freitragendem Graphen wurde mit dem STM bei 77K für hohe Tunnelströme und bei kleinen Tunnelspannungen beobachtet [34, 35]. Bei STM-Messungen an der freitragenden Membran (Abb. 4.36) wurde im Tunnelkontakt bei hohem  $I$  eine Indentation der Membran beobachtet. Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 4.35(c) gezeigt. Es wirken im STM-Betrieb offensichtlich repul-

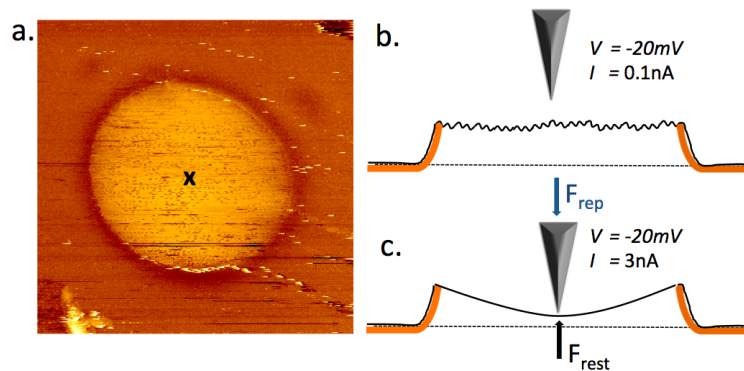


Abb. 4.35: (a). STM-Bild. Scanbereich:  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ,  $V = -1.5 \text{ V}$ ,  $I = 40 \text{ pA}$ . (b) Schematische Darstellung der Tunnelspitze über einer nicht gespannten Membran. (c) Verformung der Membran durch repulsive Kräfte bei hohem  $I$ .

sive Kräfte, die die Membran verformen ohne ständig im direkten Kontakt zu sein. Zur Messung wurde die Spitze in Tunnelkontakt über der Membranmitte bei kleinem  $V$  positioniert (Abb. 4.35(a)) und  $z(t)$  und  $I(t)$  mit einer Rasterzeit von 25 ms pro Datenpunkt aufgenommen. Bei Erhöhung von  $I$  wurde eine Indentation mit einer Amplitude von etwa 25 nm festgestellt. Die Messdaten für  $z(t)$  und  $I(t)$  sind in Abbildung 4.36 gezeigt. Bei

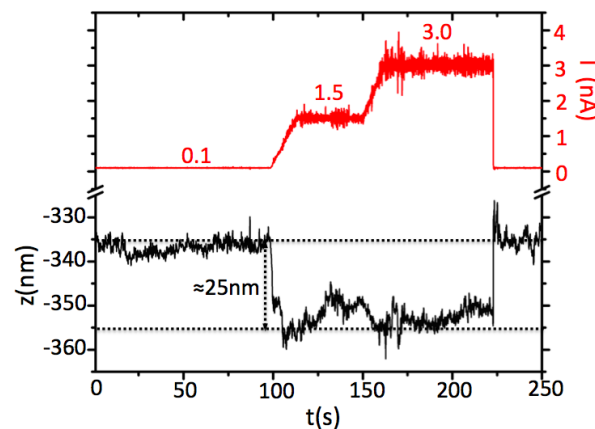


Abb. 4.36:  $z(t)$  und  $I(t)$  bei Tunnelstromvariationen.  $V = -20 \text{ mV}$ .

der schrittweisen Erhöhung von  $I$  von 0.1 nA auf 1.5 nA erkennt man bereits bei einem Wert von 0.5 nA eine Indentation mit einer Amplitude von etwa 25 nm. Betrachtet man den Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche als Kondensator, sollte eine Reduzierung der Tunnelabstandes die elektrostatische Kraft erhöhen und die Membran von der Spitze stärker angezogen werden. Dies gilt jedoch nur bei konstanter Ladung des Kondensator [97]. Da dies nicht zu beobachten ist, liegt die Vermutung nahe, dass sich die Ladung des als Kondensator angenommenen Modells der Spitze und Membran durch Kontakt der bzw. durch Tunnelstromspitzen verändert. So zeigt der Tunnelkontakt bei  $I = 1.5$  nA bereits ein deutlich instabileres Verhalten. Eine weitere Erhöhung von  $I$  auf 3 nA bewirkt keine weitere Indentation der Membran, jedoch eine Zunahme der Instabilität in  $I$ . Eine schnelle Reduzierung von  $I$  auf den Startwert von 0.1 nA zeigt eine unmittelbare Rückkehr von  $z$  auf das ursprüngliche Ausgangsniveau und ein deutlich stabileres Verhalten von  $I$ . Die bei hohem  $I$  beobachtete Instabilität zeigt in dieser Darstellung nicht die Sättigung von 10 nA.  $I(t)$  zeigt allerdings nur den Mittelwert im Rasterintervall von 25 ms. Spitzen mit einer Sättigung von  $I(t)$  und der kurzzeitige Kontakt der Spitze mit der Oberfläche können deshalb nicht ausgeschlossen werden. Das Verhalten der Spitze bei hohem  $I(t)$ -Werten läßt sich deshalb eher durch ein dynamisches Gleichgewicht des oszillierenden Systems aus Spitze und Membran bei aktiver Regelung beschreiben (siehe Kapitel 4.2). Die so im Mittel auf die Membran ausgeübte repulsive Wechselwirkung ist vergleichbar mit den Kräften, die bei den Glättungsprozessen und attraktiver Wechselwirkung auftreten. Allerdings birgt die starke Interaktion der Spitze mit der Membran auch die Gefahr, diese lokal zu beschädigen. Dies ist in Abbildung 4.37 gezeigt. Die beschädigte Membran konnte noch mehrmals über einen Zeitraum von 30 min bis zum Kollaps der Membran abgebildet werden. Die Abbildung 4.37(c) zeigt das STM-Bild im Bereich der zerstörten Membran.

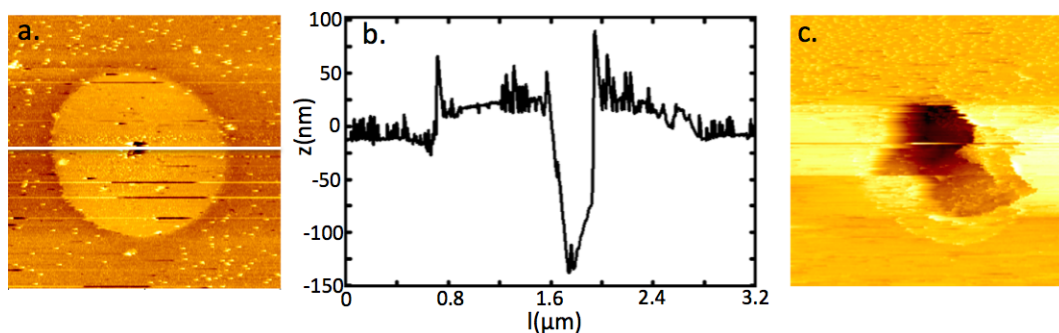


Abb. 4.37: STM-Messungen: (a) Loch in Mitte der Membran. (b) Linienprofil (Markierung in (a)). (c) STM-Bild der kollabierten Membran.

## 4.8 Hamaker-Konstante

Die Hamaker-Konstante  $A_H$  ist von großer Bedeutung für die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen makroskopischen Körpern, die aus vdW - Kräften resultieren. In der Hamaker-Näherung werden die mikroskopischen Beiträge der Wechselwirkung aufsummiert und ergeben eine von der Geometrie der makroskopischen Anordnung bestimmte Abstand-sabhängigkeit.  $A_H$  beschreibt dabei die materialspezifischen Eigenschaften der Anordnung [62]. Der Ansatz der Lifshitz-Theorie [65] betrachtet makroskopische Eigenschaften wie die dielektrische Konstante zur Berechnung der Wechselwirkung. Dies ermöglicht die Berechnung von  $A_H$  bei Kenntnis der dielektrischen Eigenschaften eines Materials. In den bisher diskutierten STM-Experimenten (Kap.4.4) dominierte eine elektrostatische attraktive Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Membran. Ergänzend zu den STM-Experimenten wurden AFM-Messungen mit weichen Cantilevern ( $k_{cl} = 0.01 \text{ N/m}$ ) auf der Membran (Quantifoil-Probe) an Luft durchgeführt, bei dem die Spitze und Probe sich auf gleichem Potential befinden. Die Abbildung 4.38 zeigt eine AFM-Messung der Membran im Kontakt-Modus und eine repräsentative  $F(z)$ -Messung auf der Membranmitte. Die Steigung der *approach*-Kurve (blau) im repulsiven Bereich und der *retract*-Kurve (rot)

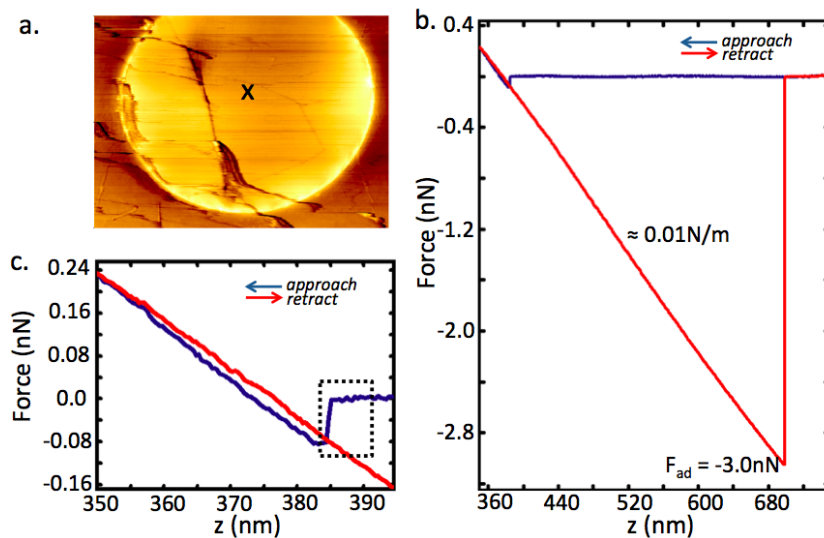


Abb. 4.38: (a) Kontakt-AFM Bild der Membran. (b)  $F(z)$ . (c) Zoom in den *jump-to-contact*( JTC)-Bereich.

entspricht der Federkonstanten des Cantilevers ( $k_{cl} = 0.01 \text{ N/m}$ ). Sind Kapillarkräfte vernachlässigbar, ist die attraktive Kraft bei Annäherung durch vdW-Kräfte bestimmt [67]. Vor dem sogenannten *jump-to-contact* (JTC) wird der Cantilever zur Probe hin verbogen bis sich ein Kräftegleichgewicht zwischen attraktiver vdW-Kraft und der Federkraft des Cantilevers einstellt. Der JTC erfolgt, wenn der Gradient der attraktiven Kraft größer als die Federkonstante des Cantilevers wird. Bei einer flexiblen Membranoberfläche muß



zusätzlich eine mögliche Aufwölbung der Membran berücksichtigt werden. Verschiedene Szenarien sind in der Abbildung 4.39 gezeigt.

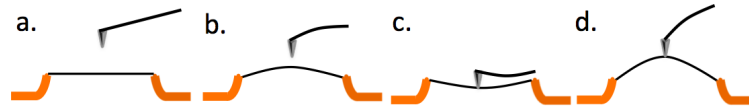


Abb. 4.39: (a) Keine Wechselwirkung. (b) Attraktive Kräfte. (c) Repulsive Kräfte. (d) Adhäsionskräfte.

Die Abbildung 4.40 zeigt zehn nacheinander auf der Membranmitte durchgeführte  $F(z)$ -Messungen im Bereich kurz vor dem Kontakt der Spitze mit der Membran (Markierung in Abb. 4.38). Die Daten zeigen die Kraft  $F(z)$  als Funktion der Piezobewegung  $z$  des Scan-

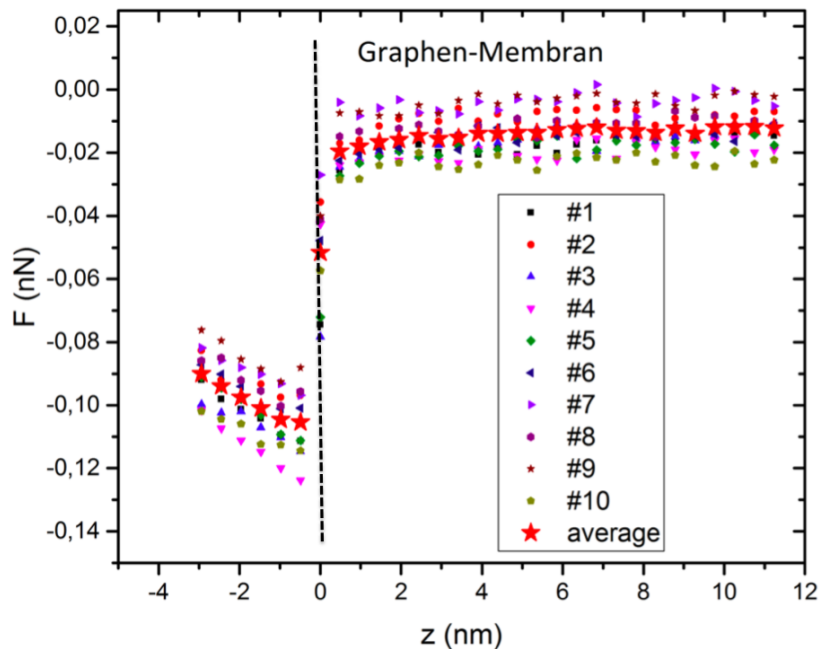


Abb. 4.40: Rohdaten einer  $F(z)$ - Messung.

ners. Der Wert  $z=0$  wurde für alle Kurven auf vergleichbare Werte gesetzt (gestrichelte Linie in Abb. 4.40). Dadurch wird eine thermische Drift des Abstandes zwischen der Probe und dem Cantilever während der Aufnahme der Messreihe korrigiert. Erkennbar ist ein Offset der Kraftwerte  $F(z)$ . Dieser resultiert aus einer thermischen Drift bezüglich der Justage des vom Cantilever reflektierten Laserstrahls auf dem AFM-Detektor. Gerätedatenblätter zur Driftspezifikation liegen für einen Vergleich nicht vor. Die Messungen wurden in einem nicht klimatisierten Raum durchgeführt. Die in den Daten sichtbare thermische Drift ist deshalb nicht ungewöhnlich. Für große Abstände ( $z > 20\text{nm}$ ) konvergieren die Werte von  $F(z)$  mit statistischen Schwankungen im Bereich von etwa  $\pm 1\text{pN}$ .

Gesucht wird die Relation der Kraft  $F(d)$  als Funktion des Abstandes  $d$  der Spitze von

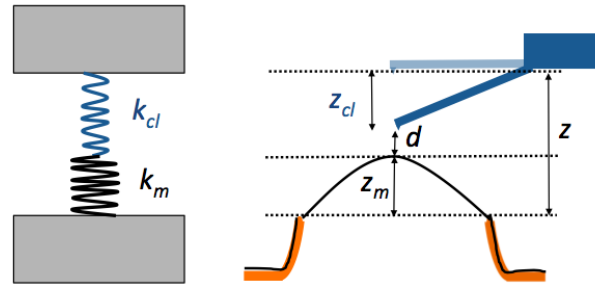


Abb. 4.41: Modell gekoppelter Federn.

der Membranoberfläche. Dabei ist neben der Verbiegung des Cantilevers  $z_{cl}$  auch eine kraftabhängige Aufwölbung der freitragenden Graphen-Membran zu berücksichtigen. Der Einfluss der Membranwölbung läßt sich durch das Modell von in Reihe geschalteten Federn beschreiben. Für die Federkonstante des Gesamtsystems ( $k$ ) gilt:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{cl}} + \frac{1}{k_m} . \quad (4.12)$$

Der Abstand  $d$  ergibt sich aus:

$$d = z - z_{cl} - z_m . \quad (4.13)$$

Für einen linearen Zusammenhang ist:

$$-z_{cl} - z_m = F \left( \frac{1}{k_{cl}} + \frac{1}{k_m} \right) = \frac{F}{k} \quad (4.14)$$

Daraus folgt

$$d = z + \frac{F}{k} . \quad (4.15)$$

Dieser Zusammenhang gilt nur bis zum Kontakt der Spitze mit der Oberfläche. Danach indentiert die Spitze die wellige und nicht gespannte Membran. Dieser Membranzustand folgt aus den STM-Untersuchungen bei vergleichbar großen Kräften (siehe Kap. 4.4). Die Indentation ist in Abbildung 4.42 schematisch gezeigt. Die Spitze ist dabei zur besseren Darstellung vergrößert dargestellt. Beim Kontakt der Spitze mit der Membran erfolgt eine

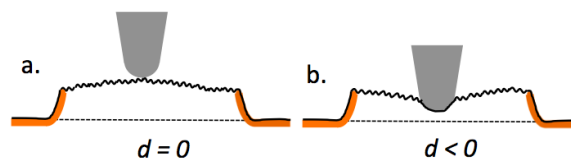


Abb. 4.42: (a) Kontakt der Spitze mit der Membran (b) Spitze indentiert die Membran.

Benetzung der Spitze mit der Membran. Die Spitze taucht dabei in die wellige Membran ein. Für eine Glättung der welligen Membran sind Kräfte größer als 0.1 nN erforderlich

(Abb. 4.29. Die beim Indentationsvorgang wirkenden Kräfte sind kleiner (80pN). Man kann deshalb davon ausgehen, dass bei der Indentation die Membran nur leicht gespannt wird, jedoch noch ihre wellige Struktur beibehält. In diesem für den *approach*-Bereich wirkenden Kräfte läßt sich eine Federkonstante der Membran mit  $k_m = 0.05 \text{ N/m}$  bestimmen (Abb. 4.27). Die Federkonstante des Cantilevers beträgt  $k_{cl} = 0.01 \text{ N/m}$ . Dies geht aus Vergleichsmessungen auf einer harten Oberfläche (HOPG) hervor. Nach dem Kontakt der Spitze ist für die Bestimmung von  $d$  ein Vorzeichenwechsel der Membranauslenkung zu beachten. Eine Übersicht der experimentellen Daten der Mittelwerte aus Abbildung 4.40 und der daraus berechneten Werte unter Anwendung der Gleichung 4.15 ist im Anhang in Tabelle A.1 gezeigt.

Die vdW-Kraft ist durch die Geometrie der AFM-Anordnung bestimmt [62]. Für eine Kugel mit Radius  $r$ , der groß ist gegenüber dem Abstand  $d$  über einer ebenen Fläche, ergibt sich:

$$F_{vdW}(d) = -\frac{A_H \cdot r}{6d^2} . \quad (4.16)$$

Es wird eine kugelförmige Spitze mit einem Radius von etwa 10nm angenommen (Abb. 4.4).

Die experimentellen Ergebnisse können mit einer Fitkurve

$$F^{fit} = -\frac{B}{d^2} \quad (4.17)$$

angenähert werden. Messungen mit identischem Cantilever auf HOPG (siehe Anhang) ermöglichen einen direkten Vergleich der Hamaker - Konstanten von HOPG und Graphen.

$$A_H^{Sp/Gr} = \frac{B}{C} \cdot A_H^{Sp/HOPG} . \quad (4.18)$$

Mit der Produktregel für Hamakerkonstanten  $A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}$  folgt

$$A_H^{Gr/Gr} = \left(\frac{B}{C}\right)^2 \cdot A_H^{HOPG/HOPG} . \quad (4.19)$$

Die Bedingung  $d \ll r$  ist nicht für alle Messpunkte erfüllt. Um den daraus resultierenden Fehler zu reduzieren, wurden für die Fitkurve nur kleine Werte von  $d$  berücksichtigt. Versuche die experimentellen Daten mit Gleichung 4.17 zu fitten zeigen eine schlechte Qualität. Ursache ist ein systematischer Fehler bei der Definition der Position  $z=0$  in Abbildung 4.40. Die dort angenommene Position für  $z=0$  liegt im Bereich des Heranschnappens der Spitze an die Probe. Dies entspricht jedoch nicht dem Nullpunkt der  $z$ -Position, bei dem die Kraft auf den Cantilever Null ist und sich die Graphen-Membran in ihrer Ruhelage befindet. Dies führt zu einem systematischen Fehler der Berechnung von  $d$  nach Gleichung 4.15. Dieser systematische Fehler wurde durch die Einführung eines weiteren Fitparame-

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

ters  $A$  berücksichtigt und die experimentellen Daten mit

$$F_{Gr}^{fit} = -\frac{B}{(d+A)^2} \quad (4.20)$$

gefittet.

Die experimentellen Daten der Mittelwerte  $F(d)$  und der Fit mit  $B = (258 \pm 40) \times 10^{-30} \text{Jm}$  und  $A = (5.7 \pm 0.5) \text{nm}$  sind in Abbildung 4.43 gezeigt. Der Abstand  $d$  ist mit einem Fehler behaftet. Den physikalisch relevanten Abstand  $d^*$  zwischen Probe und Spitze für die Abschätzung der langreichweitigen vdW-Kraft erhält man aus

$$d^* = d + A = d + 5.7 \text{nm} \quad . \quad (4.21)$$

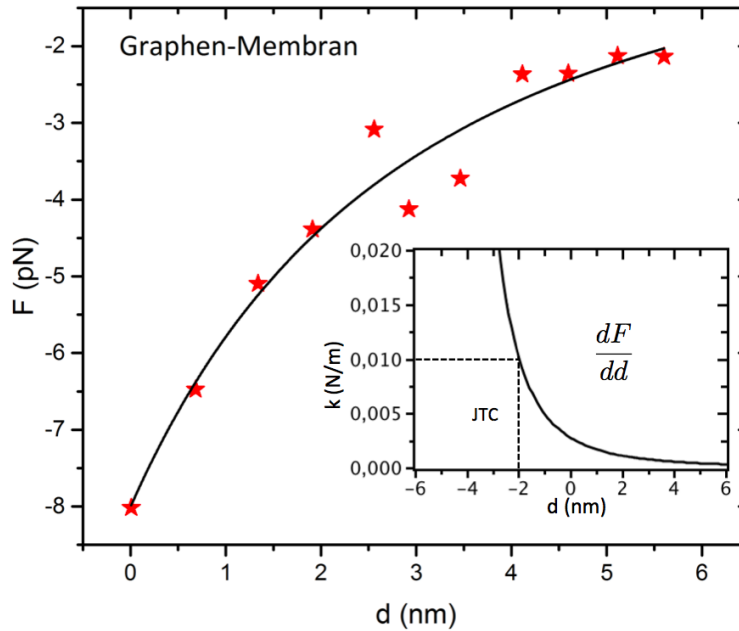


Abb. 4.43:  $F(d)$ -Daten und Fitkurve für die Graphen-Membran. Der Einsatz zeigt die Ableitung der Fitkurve.

Der Einsatz in Abbildung 4.43 zeigt die Ableitung der Fitkurve. Markiert ist der Bereich des JTC bei dem der Kraftgradient die Federkonstante des Cantilevers ( $k_{cl} = 0.01 \text{N/m}$ ) übersteigt und der Cantilever an die Probe schnappt. Im Fit sind alle Datenpunkte vor Erreichen der JTC-Position berücksichtigt. Für die JTC-Position findet man:

$$\frac{dF_{Gr}^{fit}}{dd} = k_{cl}, \quad d = \sqrt[3]{\frac{2B}{k_{cl}}} - A \quad (4.22)$$

mit

$$d = -2.0 \text{nm} \quad \text{bzw.} \quad d^* = 3.7 \text{nm} \quad (4.23)$$

Mit identischem Cantilever wurden Messungen auf HOPG durchgeführt (siehe Anhang). Dabei wurden die Daten in der gleichen Weise wie bei Graphen ausgewertet. Der Fit der Daten berücksichtigt auch hier den systematischen Fehler bei der Annahme von  $z = 0$ . Die  $F(d)$ -Daten auf HOPG und die Fitkurve

$$F_{HOPG}^{fit} = -\frac{C}{(d+D)^2} \quad (4.24)$$

mit den Fitparametern  $C = (402 \pm 88) \times 10^{-30} \text{Jm}$  und  $D = (7 \pm 1) \text{nm}$  sind in Abbildung A.7 gezeigt. Die JTC-Position auf HOPG ergibt sich aus

$$\frac{dF_{HOPG}^{fit}}{dd} = k_{cl}, \quad d = \sqrt[3]{\frac{2C}{k_{cl}}} - D \quad (4.25)$$

mit

$$d = -2.7 \text{nm} \quad \text{bzw.} \quad d^* = 4.3 \text{nm} \quad . \quad (4.26)$$

Der Vergleich der Fitparameter B und C nach Gleichung 4.19 ergibt für die Abschätzung der Hamaker-Konstante

$$A_H^{Gr/Gr} = \left(\frac{B}{C}\right)^2 \cdot A_H^{HOPG/HOPG} = (0.4 \pm 0.3) \cdot A_H^{HOPG/HOPG} \quad (4.27)$$

Aus  $\Delta B$  und  $\Delta C$  ergibt sich:

$$\Delta \left(\frac{B}{C}\right)^2 = \left| \frac{2B}{C^2} \right| \cdot \Delta B + \left| \frac{2B^2}{C^3} \right| \cdot \Delta C \approx 0.3 \quad (4.28)$$

Ausgehend von einer Hamaker-Konstanten für Graphit von  $22 \times 10^{-20} \text{J}$  [98] ergibt sich aus dem experimentellen Ergebnis eine Hamaker-Konstante für Graphen - Luft - Graphen von  $A_H^{Gr/Gr} = (9 \pm 7) \times 10^{-20} \text{J}$ .

### Die Hamaker-Konstante auf Basis der Lifshitz-Theorie

Die Situation einer Spitze über einer ebenen Fläche und in einem diese Anordnung umgebenden Medium ist in Abbildung 4.44 gezeigt. Für diese Situation ergibt sich [62]:

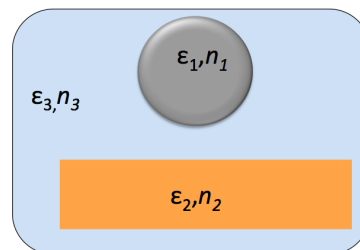


Abb. 4.44: Skizze zur Berechnung von  $A_H$  in einer typischen AFM-Anordnung.

$$A_H \cong \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \quad (4.29)$$

$$+ \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{n_1^2 + n_3^2} \sqrt{n_2^2 + n_3^2}} \frac{1}{\left[ \sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2} \right]}$$

mit den statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$ , den Brechungsindizes  $n$  und der mittleren Absorptionsfrequenz  $\nu_e$  im ultravioletten (UV) Bereich. Der erste Term in Gleichung 4.29 beschreibt statische Anteile und kann bei der Berechnung von Hamaker-Konstanten vernachlässigt werden. Die Gleichung geht davon aus, dass die mittlere Absorption im UV für alle drei Medien gleich ist,  $n$  beschreibt den Brechungsindex im sichtbaren Bereich. Die Näherung in der Lifshitz-Theorie und die Anwendbarkeit der Gleichung 4.29 ist auf dielektrische und nichtleitende Medien und für Abstände, die größer sind als molekulare Distanzen beschränkt [62]. Monolagiges Graphen zeigt eine starke Absorptionslinie (10%) bei einer Energie von etwa 4.6 eV [21]. Dies entspricht einer Absorption bei etwa 270 nm. Der Brechungsindex von Graphen im sichtbaren Bereich läßt sich aus dem Reflexionsvermögen von Graphen ( $\approx 2.3\%$ ) ableiten (Kap. 2.1) und ergibt einen Wert  $n_g \approx 1.36$ . Für das System Graphen-Luft-Graphen folgt dann aus Gleichung 4.29 die Hamaker-Konstante  $A_H^{Gr/Gr} = 1.46 \times 10^{-20} \text{ J}$ .

Die experimentell bestimmte Hamaker-Konstante  $A_H^{Gr/Gr}$  ist sehr viel größer als der theoretisch berechnete Wert. Wendet man den Vergleich der nach Gleichung 4.29 berechneten Werte auf Graphit an, findet sich ebenfalls ein Unterschied zwischen theoretisch berechnetem und experimentell bestimmten Wert (Tab. 4.3).

Tabelle 4.3: Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse für  $A_H$  ( $\times 10^{-20} \text{ J}$ ).

	Lifshitz	Experiment	$n$
$A_H^{Gr/Gr}$	1.5	(9 $\pm$ 7)	1.36 <sup>1</sup>
	15		2.6 <sup>2</sup>
$A_H^{HOPG/HOPG}$	7.9	22 <sup>3</sup>	2 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> siehe Kapitel 2.1

<sup>2</sup> Blake et al. [99]

<sup>3</sup> Li et al. [98]

<sup>4</sup> Djuricic et al. [100] im roten Bereich

Eine Abweichung des theoretisch berechneten Wertes von Graphen kann auch in einer nicht zutreffenden Annahme des Brechungsindex von Graphen liegen. So verwenden beispielsweise Ergebnisse zur Sichtbarmachung von Graphen [99] einen Brechungsindex von

$n = 2.6$  für Graphen. Der so berechnete Wert (Tab. 4.3) stimmt besser mit dem in dieser Arbeit experimentell bestimmten Wert überein.

Festzustellen ist, dass die Messergebnisse eine längere Reichweite der vdW-Kraft auf HOPG als über einer freitragenden Graphen-Membran zeigen. Dies zeigt sich auch an der unterschiedlichen JTC-Position. Berücksichtigt werden müssen Fehler bei der Bestimmung der Abstandsabhängigkeit und der Parameter  $B$  und  $C$ . Hier zeigt sich vermutlich der Einfluß der nicht idealen Annahme einer Kugelform für die Spitze und die vergleichbaren Dimensionen von Kugelradius und Abstand der Spitze von der Oberfläche bei der Anwendung der Gleichung 4.16.

Eine kritische Betrachtung zeigt aber auch, dass die experimentell bestimmten Kräfte sehr klein sind und durch thermische Fluktuationen des Cantilevers beeinflusst werden können. Die im Experiment gemessenen vdW-Kräfte liegen im Bereich weniger Piconewton. Die aus den experimentellen Daten entnehmbare Fluktuation (Abb. 4.43) beträgt etwa  $\pm 1\text{pN}$ . Ein verbessertes Signal/Rausch-Verhältnis kann durch Spitzen mit größerem Radius bzw. metallischer Beschichtung erreicht werden. Bei den diskutierten Berechnungen ist jedoch generell zu beachten, dass die Lifshitz- und die Hamaker-Näherung von Kontinuumsmodellen ausgehen und die Situation einer atomar dünnen Membran unter Umständen nicht zutreffend beschreiben.

## 4.9 Oberflächenspannung

Die Adhäsion von 2D-Materialien auf Oberflächen ist für viele Anwendungen und die Herstellung von nanomechanischen Systemen [3] von Bedeutung. STM-Messungen ergaben, dass sich exfoliertes Graphen der Morphologie eines Substrates anpasst [101]. Ausgehend von der vdW-Wechselwirkung der Interlayerschichten in Graphit wurde die Oberflächenenergie von Graphen auf einem  $\text{SiO}_2$ -Substrat abgeschätzt und ergab einen Wert von  $0.096\text{ J/m}^2$ . Im Gegensatz dazu wurde mit Hilfe von Blister-Tests und der Messung der Delamination einer über eine Kavität gespannten Graphen-Membran  $0.45\text{ J/m}^2$  gemessen [102]. Neuere Untersuchungen mit gleicher Methode ergaben für Graphen auf  $\text{SiO}_2$   $0.24\text{ J/m}^2$  [103]. Eine diskutierte Möglichkeit der Ursache der unterschiedlichen Werte wird auf den Einfluß unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten bzw. unterschiedlicher chemischer Reaktivität des Substrates zurückgeführt. Delaminationsexperimente in einer Doppelcantilever-Geometrie ergaben für Graphen auf Kupfer  $0.72\text{ J/m}^2$  [104]. Diese im Vergleich zum  $\text{SiO}_2$  höhere Oberflächenenergie zwischen Graphen und der Metalloberfläche wird auf eine erhöhte Elektronendichte zurückgeführt, bei der der Charakter einer vdW-Wechselwirkung aber erhalten bleibt.

AFM-Messungen bieten eine alternative Möglichkeit, die Oberflächenspannung (Oberflächenenergie) zu messen [67]. Die Abbildung 4.45(a) zeigt die Ergebnisse einer  $F(z)$ -Messung mit einer Siliziumoxidspitze auf der freitragenden Graphen-Membran. Die Steigung

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

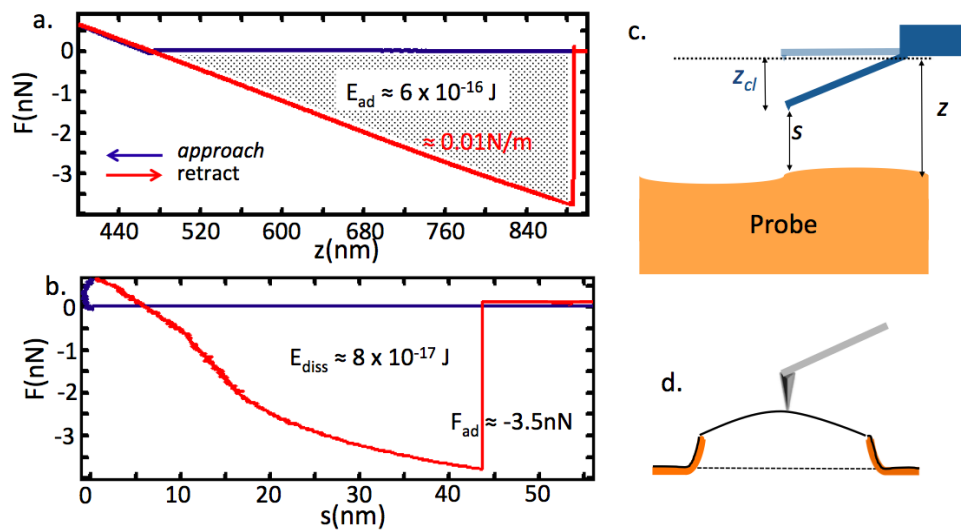


Abb. 4.45: Kraft-Abstandsmessung auf einer Graphen-Membran. (a)  $F(z)$ . (b)  $F(s)$ . (c) Zusammenhang von  $z$  und  $s$ . (d) Schematische Darstellung einer Membranauslenkung durch Adhäsionskräfte.

*retract*-Kurve (rot) entspricht der Federkonstanten des Cantilevers. Bei einer maximalen Kraft  $F_{ad}$  reißt der Kontakt zwischen der Spitze und der freitragenden Graphen-Membran ab. Der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen (siehe Anhang) ergibt  $F_{ad} = (3.5 \pm 0.1) \text{ nN}$ . Die schraffierte Fläche in (a) ergibt eine Adhäsionsenergie von etwa  $6 \cdot 10^{-16} \text{ J}$ . Dies stimmt gut mit dem berechneten Wert (Gl. 2.39) bei einer Federkonstante von  $k_{cl} = 0.01 \text{ N/m}$  überein.

Für die Bestimmung der Oberflächenspannung bzw. Oberflächenenergie ist die Annahme eines Modells erforderlich (Kap. 2.4). In diesem Zusammenhang stellt sich bei der Indentation einer welligen und nicht gespannten Membran (Abb. 4.42) die Frage, ob man dies als Verformung einer weichen Probe oder eher ähnlich dem Kontakt einer Spitze mit einer Flüssigkeitsoberfläche beschreiben kann. Wie in Kapitel 4.5 diskutiert, ähnelt das dynamische Verhalten einer welligen und nicht gespannten Membran dem einer Wasseroberfläche. Verschiedene Situationen der *Retract*-Kurve sind in der Abbildung 4.46 schematisch gezeigt. Die Abbildung 4.46(a) zeigt den Startpunkt der *Retract*-Kurve bei einer maximalen

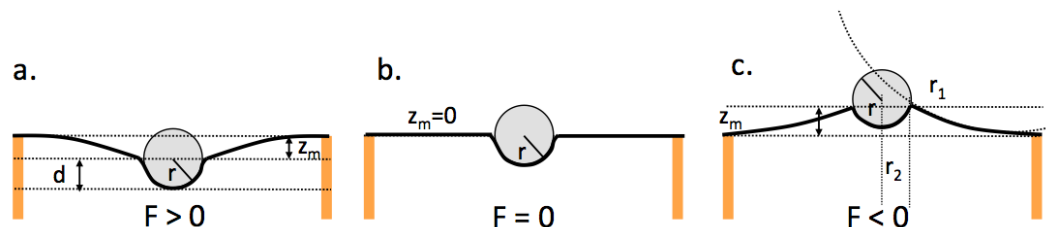


Abb. 4.46: Schematische Darstellung der Wechselwirkung einer scharfen Spitze mit der freitragenden Membran.



Membranwölbung  $z_m$ . Entfernt sich nun der Cantilever, entspannt sich die Membran. Bei  $F=0$  ist die Membranwölbung  $z_m=0$  (Abb. 4.46(b)). Bei weiterem Zurückziehen des Cantilevers bewirkt die Adhäsion zwischen Graphenfilm und der Spitze eine Wölbung der Membran (Abb. 4.46(c)). Je nach verwendetem Modell wird der Spitzenradius  $r$  bzw. die Kontaktfläche der Spitze mit der Membran benötigt. Die Indentationstiefe  $z_m$  lässt sich aus den Messergebnissen (Tab. A.1) entnehmen. Für kleine Spitzenradien (scharfe Spitzen), wie in der Abbildung 4.46 gezeigt, begrenzt der Spitzenradius die Kontaktfläche. Die maximale Indentationstiefe ist aber auch abhängig von der Festigkeit der Membran im Vergleich zur Federkraft des Cantilevers. Wird die Membran gespannt und ist die Federkraft der Membran ( $k_{cl}$ ) größer als die des Cantilevers, bewirkt eine weitere Annäherung keine weiteres Eintauchen der Spitze in die Membranoberfläche. Diese Situation ist am Beispiel einer stumpfen Spitze in Abbildung 4.47 gezeigt.

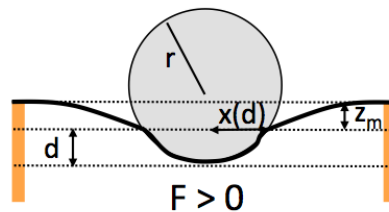


Abb. 4.47: Schematische Darstellung des Kontaktes einer stumpfen Spitze.

Ist der Spitzenradius nicht bekannt, kann die maximale Indentationstiefe  $d$  für eine Abschätzung der Kontaktfläche der Spitze mit der Membran verwendet werden. Für die hier verwendete Spitze und Anordnung ergibt sich aus den experimentellen Daten eine maximale Indentationstiefe von  $d=(8\pm 1)\text{nm}$ . Dies stimmt gut mit dem vom Hersteller spezifizierten Spitzenradius von  $10\text{nm}$  überein. Betrachtet man diesen Vorgang im Rahmen von wirkenden Kapillarkräften (s. Kap. 2.4), ist der Kelvinradius  $r_k$  gleich dem Abstand  $r_2$  für  $r_1 \gg r_2$  (4.46(c)). Für  $r_2 \approx x(d)$  ergibt sich für die Kapillarkraft (s. Gleichung 2.42) und für  $x \approx d$ :

$$F_{kap} \approx \pi d \gamma . \quad (4.30)$$

Mit  $F_{ad} = F_{kap} = (3.5 \pm 0.1)\text{nN}$  und  $d = (8 \pm 1)\text{nm}$  folgt daraus eine Oberflächenspannung  $\gamma = (0.14 \pm 0.02)\text{Jm}^{-2}$ .

Die Ergebnisse der  $F(z)$ -Messungen der *retract*-Kurve zeigen Abweichungen vom linearen Verlauf. Die Auswertesoftware [76] bietet hier die Möglichkeit unter Annahme eines linearen Zusammenhangs, die gemessenen  $F(z)$ -Daten in eine  $F(s)$ -Darstellung umzuwandeln. Die Bedeutung des Abstandes  $s$ , der sogenannten Separation, ist in Abbildung 4.45 schematisch gezeigt. Für den Bereich der *Retract*-Kurve (rot) ist die Spitze im Kontakt mit der Membran. Die Separation  $s$  entspricht in diesem Fall der Membranwölbung  $z_m$  (siehe auch Abb. 4.41). Der Verlauf der  $F(s)$ -Kurve zeigt möglicherweise eine Korrelation mit

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Glättungsprozessen der Membran. Vergleichende Messungen auf einer HOPG-Oberfläche (siehe Anlage) zeigen jedoch einen noch nicht verstandenen Zusammenhang zwischen dem so bestimmten Wert der Separation  $s$  und der Kraft. Auffällig bei der Darstellung des  $F(s)$ -Verlaufs in Abbildung 4.45(b) ist eine Übereinstimmung von  $s_{max}$  beim Abreißen des Kontaktes und den maximalen Werten der Membranwölbung in STM-Experimenten (Abb. 4.27). Die Fläche zwischen *approach*- und *retract*-Kurve entspricht der in das System dissipierten Energie und beträgt bei dieser Messreihe etwa  $E_{diss} = (7.7 \pm 0.4) \times 10^{-17} \text{J}$ . Dieser Wert ist jedoch um zwei Größenordnungen höher als der in STM-Experimenten (Kap. 4.6) bestimmte Wert.

### 4.10 Einfluss der Schwerkraft

Ergänzend zu den bisherigen Betrachtungen soll auch der Einfluss der Schwerkraft auf eine atomar dünne Graphen-Membran betrachtet werden. In den STM-Messungen (Kapitel 4.4) ist die Membran kopfüber im STM montiert und prinzipiell der Schwerkraft ausgesetzt. Aus der Größe der Einheitszelle und der Fläche einer  $2 \mu\text{m}$  großen Membran läßt sich die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Membran berechnen. Die ergibt eine Masse der Graphen-Membran von etwa  $2.4 \times 10^{-18} \text{kg}$ . Auf diese wirkt mit  $g = 9.81 \text{m/s}^2$  eine Schwerkraft von etwa  $10^{-17} \text{N}$ . Hebt man diese Membran um etwa  $10 \text{nm}$  an, so ergäbe dies eine potentielle Energie von  $E_{pot} = 10^{-25} \text{J}$  bzw.  $0.0006 \text{meV}$ , die weit unterhalb der thermischen Energie bei  $300 \text{K}$  liegt. Diese Abschätzung zeigt, dass bei allen experimentellen Betrachtungen Graviatationseinflüsse vernachlässigt werden können.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

STM-Abbildungen von großen freitragenden Graphen-Membranen sind durch die Kombination von hohen Scangeschwindigkeiten mit schnellen Reglereinstellungen und kleinen Tunnelströmen erreichbar. Der STM-Kontrast wird beherrscht durch die subtile Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Membran im Zusammenspiel mit dem integralen Abstandsregler und der über die Tunnelspannung einstellbaren elektrostatischen Kraft. Dies kann benutzt werden, eine nicht-indentierende Kraftspektroskopie auf einer atomar dünnen freitragenden Graphen-Membran im Form eines Bulge-Test Szenarios zur Messung des Elastizitätsmoduls zu realisieren. Die Fehler in den Ergebnissen resultieren zu einem großen Teil aus der Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Spitzenradius. Verbesserte Methoden der Spitzenherstellung und Charakterisierung können hier die Kraftkalibrierung verbessern. Die lokalen zeitabhängigen Messungen im Tunnelkontakt auf einer nicht gespannten freitragenden Graphen-Membran und bei minimaler Wechselwirkung zwischen der STM-Spitze und der Membran zeigen eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten einer Wasseroberfläche. Aus der Höhe der mittleren Fluktuationsamplitude läßt sich die Biegefestigkeit berechnen. Die in der STM-Spektroskopie sichtbare Hysterese und das zeitliche Verhalten bei Flip-down Prozessen weist auf eine Energiedissipation durch die Anregung von Fluktuationen in der Membran hin. Ergänzende AFM-Messungen mit weichen Cantilevern an der freitragenden Graphen-Membran ergeben eine Abschätzung der Hamaker-Konstanten von Graphen und der Oberflächenspannung. Hilfreich zur Interpretation der AFM-Daten sind die zuvor in STM-Experimenten gewonnenen Ergebnisse am gleichen Probensystem. AFM-Experimente mit hoher Kraftauflösung sind bei Raumtemperatur prinzipiell schwierig, da die gemessenen vdW-Kräfte nahe an der thermischen Auflösungsgrenze liegen. Desweiteren erschwert das prinzipielle Verhalten beim Kontakt-AFM und der von der Federkonstanten abhängigen Jump-to-Contact Position den Zugang zum Abstandsbereich unterhalb von zwei Nanometern. Die AFM-Messungen verdeutlichen die prinzipielle Herausforderung bei der Analyse eines gekoppelten Systems von Federn, bestehend aus der Membran und des Cantilevers. Hier bietet die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Untersuchung einer federnden Membran mit einer festen STM-Spitze eine interessante alternative und komplementäre Methode. Die Methode selbst kann durch Verändern der Spitzengeometrie erweitert werden. So bieten Tunnelspitzen mit größerem Radius die Einstellung größerer elektrostatischer Kräfte. Ausblickend läßt sich die vorgestellte Methode prinzipiell auf alle elektrisch leitenden zweidimensionalen Materialien

## *5 Zusammenfassung und Ausblick*

anwenden, dabei ist die Methode nicht auf Monolagen beschränkt und kann auch bei Mehrfachlagen angewandt werden. Interessant wäre die Untersuchung des Einflusses von Beschichtungen von Graphen-Membranen um mechanische Eigenschaften gezielt verändern zu können.

# 6 Anhang

## Membran-Profile

Profilmessungen einer Graphen-Membran (Abb. 4.17) mit  $V = 0.1\text{ V}$  bis  $2.6\text{ V}$

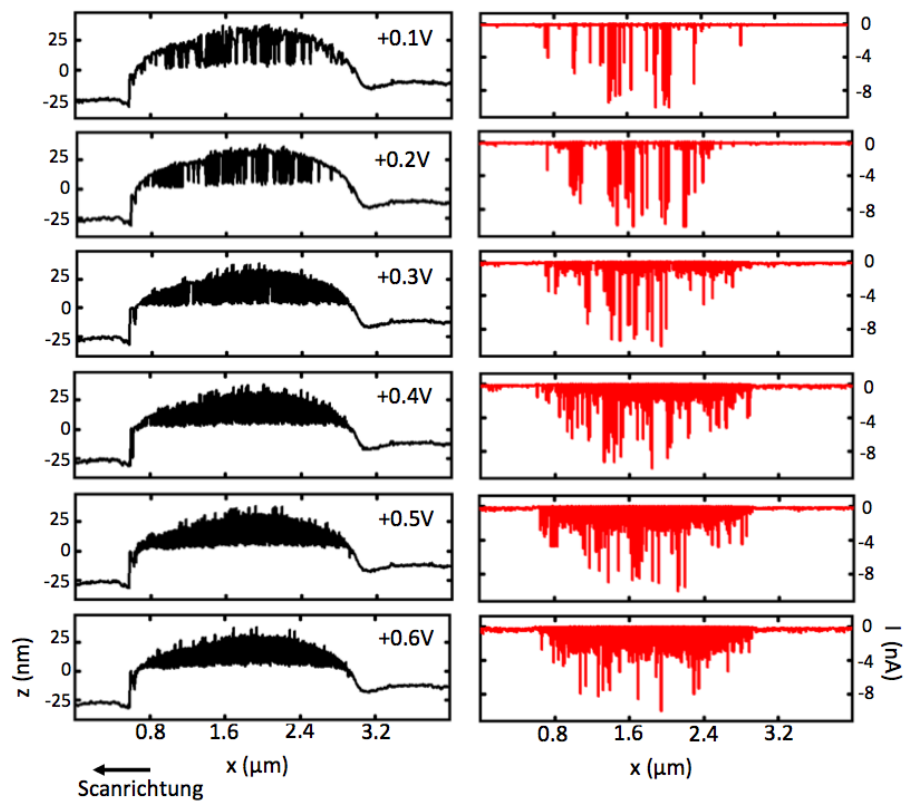


Abb. A.1:  $I = 100\text{ pA}$ , loop gain 2%, 40 s/Linie. 2000 Datenpunkte in  $x$ -Richtung mit einer Rasterzeit von 20 ms pro Datenpunkt. Der Pfeil zeigt die Scanrichtung an. Topographie  $z$  (linke Spalte), Tunnelstrom  $I$  (rechte Spalte).  $V$  von 0.1 V bis 0.6 V.

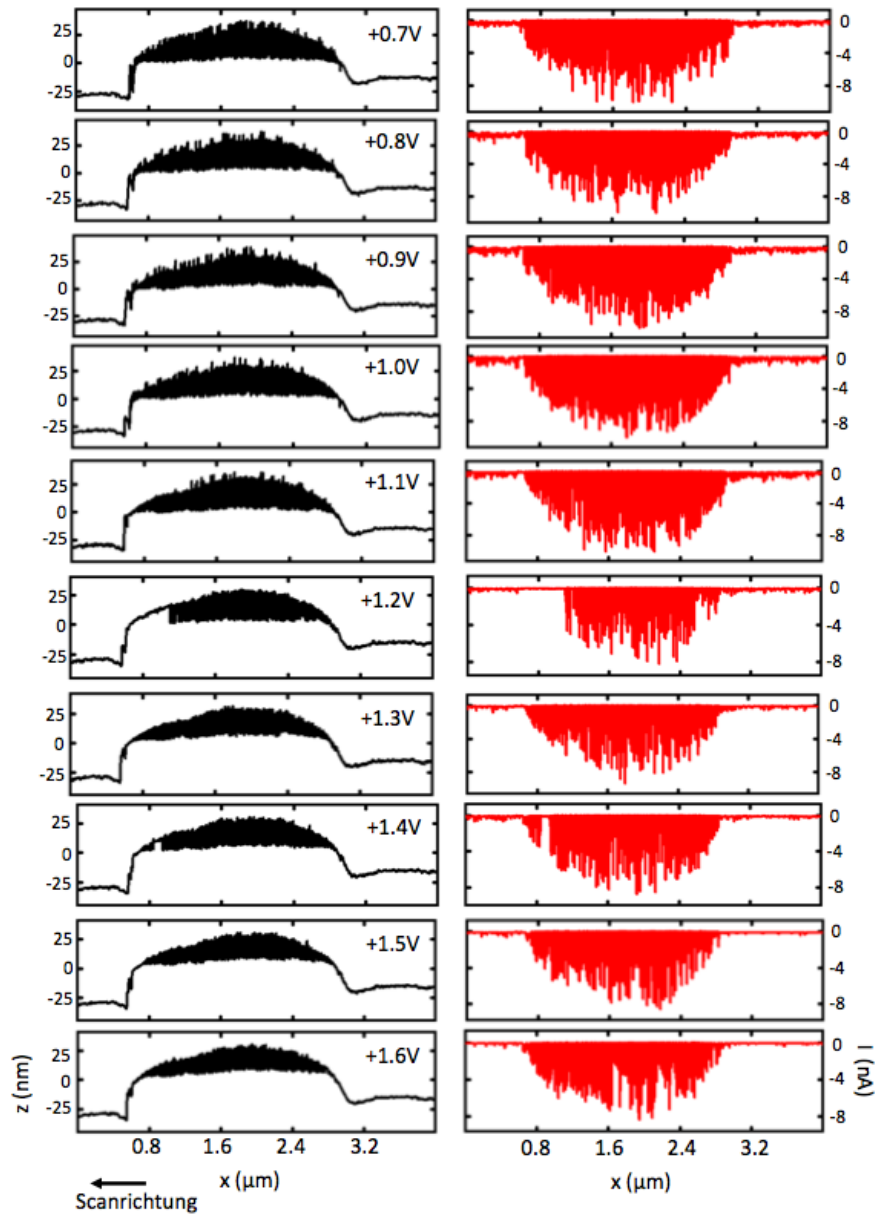


Abb. A.2:  $I = 100 \text{ pA}$ , loop gain 2%, 40 s/Linie. 2000 Datenpunkte in  $x$ -Richtung mit einer Rasterzeit von 20 ms/Datenpunkt. Der Pfeil zeigt die Scanrichtung an. Topographie  $z$  (linke Spalte), Tunnelstrom  $I$  (rechte Spalte).  $V$  von 0.7 V bis 1.6 V

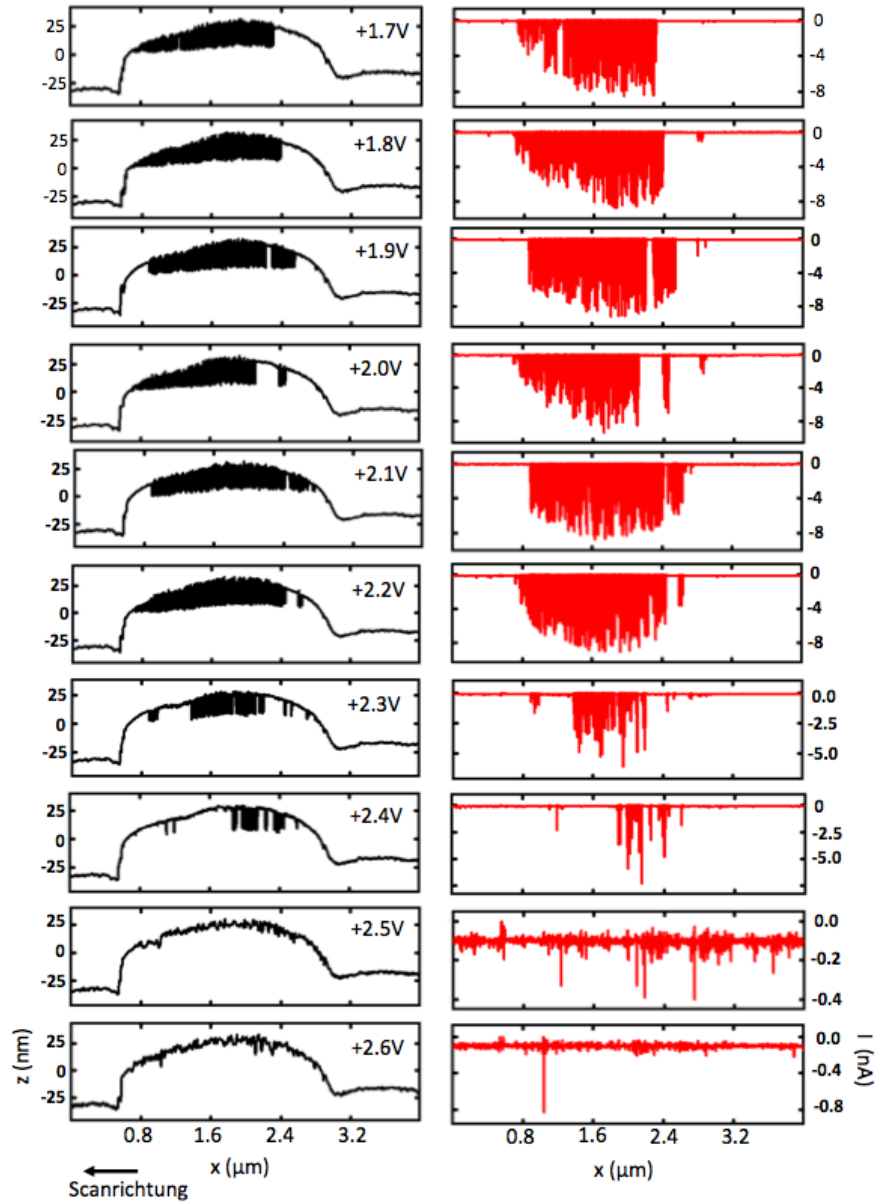


Abb. A.3:  $I = 100 \text{ pA}$ , loop gain 2%, 40 s/Linie. 2000 Datenpunkte in  $x$ -Richtung mit einer Rasterzeit von 20 ms/Datenpunkt. Der Pfeil zeigt die Scanrichtung an. Topographie  $z$  (linke Spalte), Tunnelstrom  $I$  (rechte Spalte).  $V$  von 1.7 V bis 2.6 V.

**Approach-Messung auf der Graphen-Membran**

F(pA)	z(nm)	$z_m$ (nm)	$z_{cl}$ (nm)	d(nm)
-78,45	-2,45	-1,57	7,84	-8,72
-82,37	-1,96	-1,65	8,24	-8,56
-85,97	-1,47	-1,72	8,60	-8,34
-89,41	-0,98	-1,79	8,94	-8,13
-93,05	-0,49	-1,86	9,30	-7,93
-93,86	0	-1,88	9,39	-7,50
-40,09	0,49	-0,80	4,00	-2,71
-8,02	0,97	0,16	0,80	-0,01
-6,48	1,46	0,13	0,65	0,68
-5,10	1,95	0,10	0,51	1,34
-4,39	2,44	0,09	0,44	1,91
-3,09	2,93	0,06	0,31	2,56
-4,13	3,42	0,08	0,41	2,92
-3,73	3,91	0,07	0,37	3,46
-2,37	4,40	0,05	0,24	4,11
-2,36	4,89	0,05	0,24	4,60
-2,13	5,37	0,04	0,21	5,11
-2,14	5,86	0,04	0,21	5,60
-1,17	6,35	0,02	0,12	6,21
-0,85	6,84	0,02	0,08	6,74
-0,44	7,33	0,01	0,04	7,28
-1,43	7,82	0,03	0,14	7,65
-1,54	8,31	0,03	0,15	8,12
-2,11	8,792	0,04	0,21	8,53
-0,76	9,28	0,02	0,08	9,28
-2,39	9,77	0,05	0,24	9,48
-0,35	10,26	0,01	0,04	10,21
-0,28	10,75	0,01	0,03	10,71
-0,27	11,24	0,01	0,03	11,20
-0,71	11,73	0,01	0,07	11,65

Tabelle A.1: Mittelwerte der experimentellen Daten aus Abbildung 4.40 und abgeleitete Werte für  $z_m$ ,  $z_{cl}$  und  $d$  mit  $k_m=0.05$  N/m und  $k_{cl}=0.01$  N/m.



## F(z)-Messungen auf der Graphen-Membran

Eine Serie von unmittelbar nacheinander durchgeführten  $F(z)$ -Messungen auf einer Graphen-Membran sind in der Abbildung A.4 gezeigt.

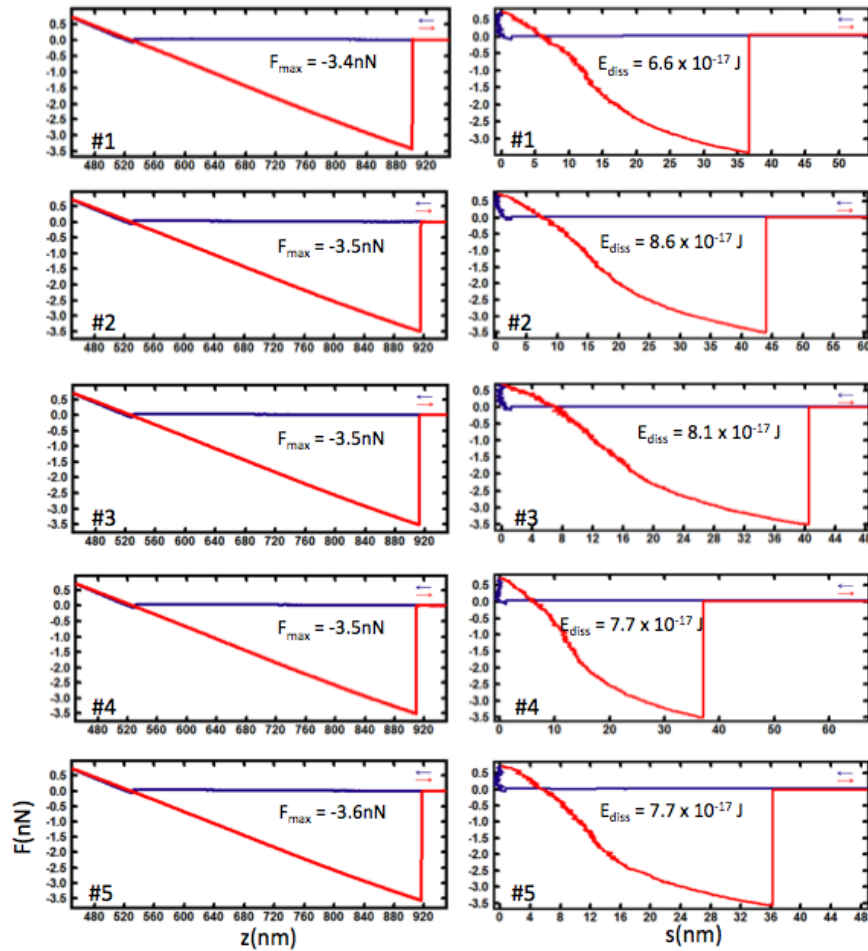


Abb. A.4: Fünf nacheinander durchgeführte  $F(z)$ -Messungen auf einer freitragenden Graphen-Membran. Die linke Spalte zeigt  $F(z)$ , die rechte Spalte zeigt  $F(s)$ .

Die linke Spalte zeigt die Kraft  $F(z)$  als Funktion der Scannerposition  $z$ . Die rechte Spalte zeigt eine Darstellung von  $F(s)$ , bei der die mit linearer Näherung angenommenen Cantileververbiegung ( $z_{cl}$ ) von  $z$  subtrahiert wurde. Dies zeigt dann die Abhängigkeit vom Abstand  $s = d + z_m$ , wobei im Kontaktbereich  $d = 0$  ist.

## Messungen auf HOPG

Die Abbildung A.5 zeigt eine AFM-Abbildung im Kontaktmodus und eine  $F(z)$ -Messung.

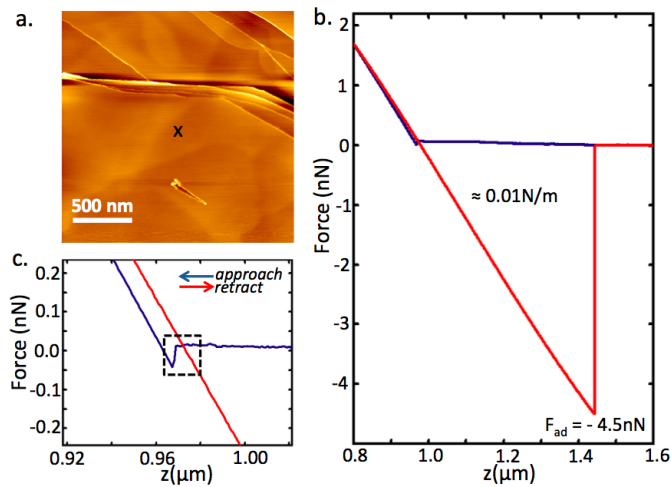


Abb. A.5: (a) AFM-Topographie. (b)  $F(z)$ . (c) Zoom in den JTC-Bereich.

Die Steigung der *approach* und *retract* Kurve entspricht  $k_{cl}$ . Der Mittelwert für 13 nacheinander durchgeführte Messungen ergibt für die maximale Adhäsionskraft  $F_{\text{ad}}^{\text{HOPG}} = (-4.5 \pm 0.3) \text{ nN}$ .

Die Abbildung A.6 zeigt den JTC-Bereich für fünf nacheinander durchgeführte Messungen.

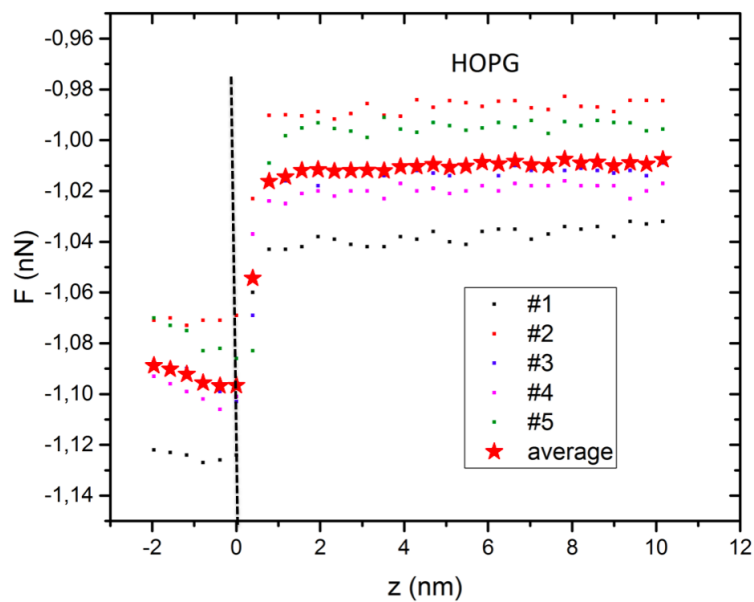


Abb. A.6: Rohdaten einer  $F(z)$  - Messung.

Der aus den  $F(z)$ -Daten berechnete Zusammenhang  $F(d)$  ist in Abbildung A.7 gezeigt.

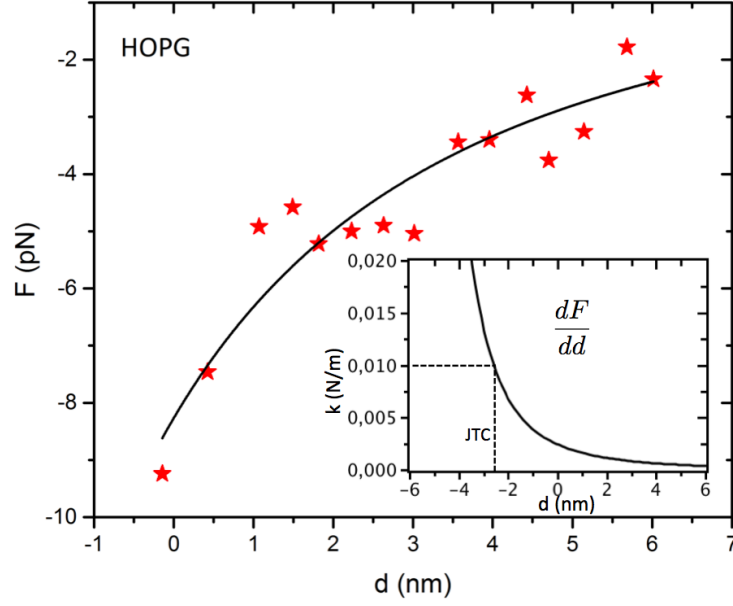


Abb. A.7:  $F(d)$ -Daten für HOPG und Fitkurve. Der Einsatz zeigt die Ableitung der Fitkurve.

Die Fitkurve berücksichtigt alle Datenpunkte vor Erreichen der JTC-Position. Die Fitkurve ist definiert durch

$$F_{HOPG}^{fit}(d) = -\frac{C}{(d+D)^2} \quad (6.1)$$

und ergibt die Fitparameter  $C = (402 \pm 88) \times 10^{-30} \text{ Jm}$  und  $D = (7 \pm 1) \text{ nm}$ . Den physikalisch relevanten Abstand zwischen Probe und Spitze  $d^*$  erhält man aus:

$$d^* = d + D = d + 7 \text{ nm} \quad . \quad (6.2)$$

Die JTC-Position auf HOPG ergibt sich aus

$$\frac{dF_{hopg}^{fit}}{dd} = k_{cl}, \quad d = \sqrt[3]{\frac{2C}{k_{cl}}} - D \quad (6.3)$$

mit

$$d = -2.7 \text{ nm} \quad \text{bzw.} \quad d^* = 4.3 \text{ nm} \quad . \quad (6.4)$$

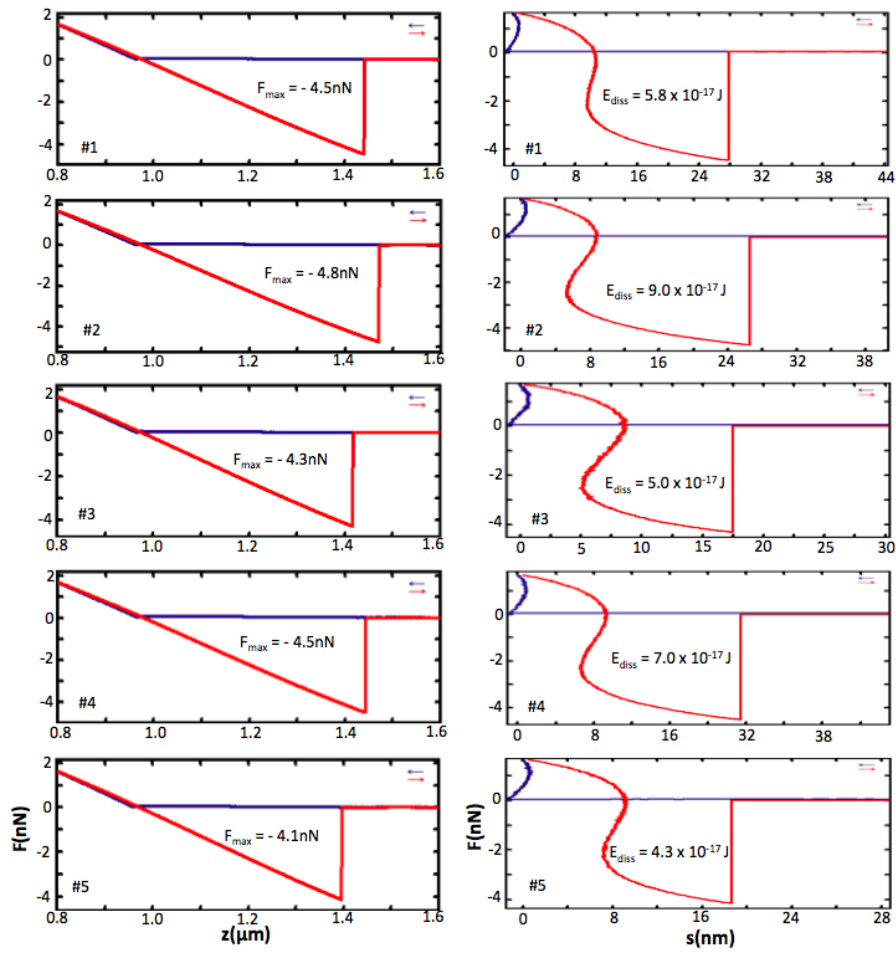


Abb. A.8: Fünf nacheinander durchgeführte  $F(z)$ -Messungen auf HOPG. Die rechte Spalte zeigt die daraus bestimmte  $F(s)$  Kurven.

## vdW-Kräfte zwischen Oberflächen

Die Kraftwechselwirkung einer Kugel über einer ebenen Fläche läßt sich berechnen [62]. Das Gesamtpotential ergibt sich aus der Summe der Wechselwirkungen der einzelnen Atome der Spitze mit den Atomen der Probe. Die Wechselwirkung zwischen einem Atom 1 der Spitze und allen Atomen der Probe läßt sich ausgehend von

$$U = -\frac{C}{z^6} \quad (6.5)$$

berechnen.  $z$  ist der Abstand der Atome und  $C$  die mikroskopische Hamakerkonstante. Die Abbildung A.9 zeigt eine Skizze zur Berechnung.

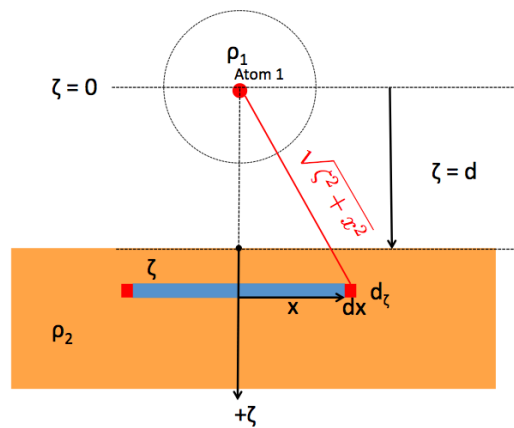


Abb. A.9: Integration des Halbraums.

Betrachtet wird ein infinitesimaler Ring in der Probe. Für die Anzahl der Atome im Ring findet man  $N = \rho_2 dV$ .  $\rho_2$  beschreibt Dichte (d.h. Anzahl) der Atome in der Probe. Das Anteil des Potentials  $dU_{ring}$  im Ring ergibt sich aus:

$$dU_{ring} = -N \frac{1}{(\sqrt{\zeta^2 + x^2})^6} = -2\pi\rho_2 C \frac{x}{(\zeta^2 + x^2)^3} dx d\zeta \quad (6.6)$$

mit dem Volumenelement  $dV = 2\pi x dx d\zeta$ .  $U(d)$  ergibt sich durch Integration über den Halbraum der Probe:

$$U(d) = -2\pi\rho_2 A \int_{\zeta=d}^{\zeta=\infty} d\zeta \int_{x=0}^{x=\infty} \frac{x dx}{(\zeta^2 + x^2)^3} = -\frac{1}{2}\pi\rho_2 A \int_{\zeta=d}^{\zeta=\infty} \frac{1}{\zeta^4} d\zeta \quad (6.7)$$

Dies ergibt:

$$U(d) = -\frac{\pi\rho_2 C}{6d^3} \quad (6.8)$$

## 6 Anhang

Die Kraft  $f(d)$  auf das Atom 1 der Spitze ergibt sich aus dem Gradienten des Potentials:

$$f(d) = -\frac{\pi}{2}\rho_2\frac{C}{d^4} . \quad (6.9)$$

Im nächsten Schritt wird die Kraft auf die gesamte Spitze berechnet. Betrachtet wird eine Scheibe der Spitze (Abb. A.10).

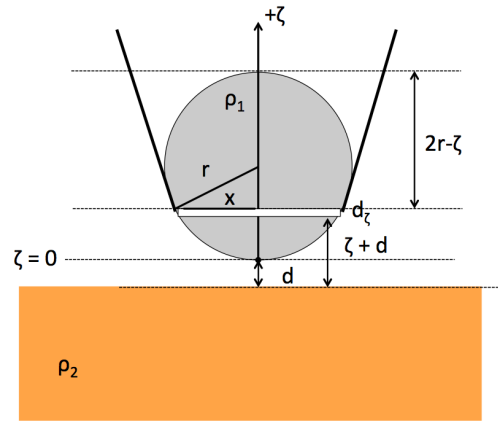


Abb. A.10: Integration der Spitze.

Alle Atome in dieser Scheibe haben von der Probe den gleichen Abstand  $d + \zeta$  und damit das gleiche Potential nach Gleichung 6.8. Das Volumenelement der Scheibe ist gegeben durch:

$$dV_{Scheibe} = \pi x^2 d\zeta = \pi (r^2 - (r - \zeta)^2) d\zeta = \pi(2r - \zeta)\zeta d\zeta . \quad (6.10)$$

Ist  $N_1$  die Anzahl der Atome in der Scheibe und  $\rho_1$  deren Dichte (Anzahl) im Volumenelement, ergibt sich mit  $N_1 = \rho_1 dV$  für das Potential der Atome in der Scheibe:

$$dU_{Scheibe} = -N_1 \frac{\pi \rho_2 C}{6(d + \zeta)^3} = -\pi \rho_1 \rho_2 C \frac{dV}{6(d + \zeta)^3} . \quad (6.11)$$

Das Gesamtpotential  $U(d)$  aller Atome der Spitze erhält man durch Integration des Spitzenvolumens:

$$U(d) = -\pi \rho_1 \rho_2 C \int \frac{dV}{6(d + \zeta)^3} . \quad (6.12)$$

Mit Gleichung 6.10 folgt:

$$U(d) = -\frac{1}{6}\pi^2 \rho_1 \rho_2 C \int_{\zeta=0}^{\zeta=2r} \frac{(2r - \zeta)\zeta d\zeta}{(d + \zeta)^3} . \quad (6.13)$$

Die Lösung des Integrals läßt sich vereinfachen mit der Annahme  $d \ll r$  und Integration

über den gesamten Halbraum. Es ist dann  $2r - \zeta \approx 2r$ .

$$U(d)_{d \ll r} = -\frac{1}{3}\pi^2\rho_1\rho_2Cr \int_{\zeta=0}^{\zeta=\infty} \frac{\zeta d\zeta}{(d+\zeta)^3} = -\frac{1}{3}\pi^2\rho_1\rho_2Cr \left[ -\frac{d+2\zeta}{2(d+\zeta)^2} \right]_0^\infty \quad (6.14)$$

Dies ergibt für das vdW-Potential einer Spitze mit Radius  $r$  im Abstand  $d$  über einer planen Ebene:

$$U_{vdW}(d) = -\frac{A_H r}{6d} \quad \text{mit} \quad A_H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad . \quad (6.15)$$

$A_H$  ist die makroskopische Hamakerkonstante. Für die vdW-Kraft zwischen der Spitze und der Probe folgt:

$$F_{vdW}(d) = -\frac{A_H r}{6d^2} \quad . \quad (6.16)$$

Diese Näherung läßt sich für einen dünnen Film mit der Dicke  $t$  modifizieren. Für die Berechnung des Potentials eines Atom 1 der Spitze ändern sich die Integrationsgrenzen. Aus Gleichung 6.7 folgt dann:

$$U(d) = -\frac{1}{2}\pi\rho_2C \int_{\zeta=d}^{\zeta=d+t} \frac{1}{\zeta^4} d\zeta \quad (6.17)$$

$$U(d) = -\frac{\pi\rho_2C}{6d^3} + \frac{\pi\rho_2C}{6(d+t)^3} \quad . \quad (6.18)$$

Die vdW-Kraft auf das Atom 1 ist dann:

$$f(d) = \underbrace{-\frac{\pi}{2}\rho_2\frac{C}{d^4}}_{\text{attraktiv}} + \underbrace{\frac{\pi}{2}\rho_2\frac{C}{(d+t)^4}}_{\text{abschwächend}} \quad . \quad (6.19)$$

Für ein Atom mit dem Abstand  $d = 1\text{nm}$ , d.h. einer typischen Tunneldistanz, über einem Graphen-Film mit der Dicke  $t = 0.335\text{nm}$ , ergibt sich gegenüber der Betrachtung einer dicken Probe ( $t = \infty$ ), eine Abschwächung von  $f(d)$  um etwa ein Drittel.

Analog folgt für die Integration des Spitzenvolumens:

$$\begin{aligned} U(d)_{d \ll r} &= -\frac{1}{3}\pi^2C\rho_1\rho_2r \left[ \int_{\zeta=0}^{\zeta=\infty} \frac{\zeta d\zeta}{(d+\zeta)^3} - \int_{\zeta=0}^{\zeta=\infty} \frac{\zeta d\zeta}{(d+t+\zeta)^3} \right] \\ &= -\frac{1}{3}\pi^2C\rho_1\rho_2r \left[ \frac{d+t+2\zeta}{2(d+t+\zeta)^2} - \frac{d+2\zeta}{2(d+\zeta)^2} \right]_0^\infty \\ U_{vdW}(d) &= -A_H r \left( \frac{1}{6d} - \frac{1}{6(d+t)} \right) \quad \text{mit} \quad H = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 \quad . \quad (6.20) \end{aligned}$$

Für die vdW-Kraft der Kugel über einem Film der Dicke  $t$  ergibt sich damit nach der

## 6 Anhang

Hamaker-Näherung:

$$F_{vdW}(d) = -\underbrace{\frac{A_H \cdot r}{6d^2}}_{\text{attraktiv}} + \underbrace{\frac{A_H \cdot r}{6(d+t)^2}}_{\text{abschwächend}} \quad (6.21)$$



# Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Uwe Hartmann für die Aufnahme am Institut, der Freiheit, mir dieses ungewöhnliche Thema zu wählen und für die vielen anregenden Diskussionen. Ein besonderer Dank gilt Anne Holtsch und Tobias Euwens für die Hilfe bei den Arbeiten an den UHV-Systemen. Dr. Haibin Gao danke ich für die AFM-Messungen an den Graphen-Membranen und Peter Kunas und Prof. Niels de Jonge vom Leibniz Institut für neue Materialien für die am Probensystem durchgeführten SEM und TEM-Messungen. Jürgen Pohla von der mechanischen Werkstatt danke ich für die Hilfen bei der Modifikation der Probenplatten und Moritz Schu für die Herstellung und Charakterisierung der STM-Spitzen. Dank gilt auch Prof. Dr. Uwe Kreibitz für die vielen interessanten Gespräche. Dr. Andreas Bettac von der Sigma Surface Science GmbH danke ich für das speziell angefertigte Kabel zur Tunnelstromabschirmung sowie für viele hilfreiche Hinweise, die im Leben eines Doktoranden zu beachten sind. In diesem Sinne danke ich ganz besonders Dr. Jörg Lenz, einem langjährigen Freund, der mir in vielen Situationen stets ein guter Ratgeber war. Danken möchte ich an dieser Stelle auch Frau Dr. Karin Kolbe und dem gesamten Team der Stammzelltransplantation der Universitätsklinik in Mainz, die entscheidend dazu beigetragen haben, noch am Leben zu sein und meiner Schwester Bärbel für das neue Blut! Ein Dank gilt auch dem Musikverein 1920 e.V. Nohn, bei dem es eine wahre Freude ist auf der Tuba spielen zu dürfen und die Freitag Abende zu verbringen. Mein letzter und wichtigster Dank gilt meinen beiden Töchtern Michelle und Larissa, die mir jeden Tag die notwendige Motivation geben weiter zu machen.



# Literatur

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, 666 (2004).
- [2] N.M. Pugno. *Towards the Artsutanov's dream of the space elevator: The ultimate design of a 35 GPa strong tether thanks to graphene*. Acta Astronautica **82**, 221 (2013).
- [3] J. S. Bunch, A.M. van der Zande, S.S. Verbridge, I.W. Frank, D.M. Tanenbaum, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen. *Electromechanical Resonators from Graphene Sheets*. Science **315**, 490 (2007).
- [4] A. Eichler, J. Moser, J. Chaste, M. Zdrojek, I. Wilson-Rae und A. Bachtold. *Nonlinear damping in mechanical resonators made from carbon nanotubes and graphene*. Nat. Nanotechnol. **6**, 339 (2011).
- [5] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science **321**, 385 (2008).
- [6] G. Lopez-Polin, C. Gomez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M.I. Katsnelson, F. Perez-Murano und J. Gomez-Herrero. *Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation*. Nat. Phys. **11**, 26 (2015).
- [7] G.Lopez-Polin, M. Jaafar, F. Guinea, R. Roldan, C. Gomez-Navarro, und J. Gomez-Herrero. *Strain dependent elastic modulus of graphene*. arXiv:1504.05521 [cond-mat.mtrl-sci] (2015).
- [8] R.J.T. Nicholl, H.J. Conley, N.V. Lavrik, I. Vlassiouk, Y.S. Puzyrev, V.P. Sreenivas, S.T. Pantelides und K.I. Bolotin. *The effect of intrinsic crumpling on the mechanics of free-standing graphene*. Nat. Comm. **6**, 9789 (2015).
- [9] D. Akinwande, C.J. Brennan, J.S. Bunch, P. Egberts, J.R. Felts, H. Gao, R. Huang, J.S Kim, T. Li, Y. Li, K.M. Liechti, N. Lu, H.S. Park, E.J. Reed, P.Wang, B.I. Yakobson , T. Zhang, Y.W Zhang, Y. Zhou, und Y. Zhu. *A review on mechanics and mechanical properties of 2D materials - Graphene and beyond*. Extreme Mech. Lett. **13**, 42 (2017).

- [10] N. Lindahl, D. Midtvedt, J.Svensson, O.A. Nerushev, N. Lindvall, A. Isacson, und Eleanor E. B. Campbell. *Determination of the Bending Rigidity of Graphene via Electrostatic Actuation of Buckled Membranes*. Nano Lett. **12**, 3526 (2012).
- [11] M.K. Blees, A.W. Barnard, P.A. Rose, S.P. Roberts, K.L. McGill, P.Y. Huang, A.R. Ruyack, J.W. Kevek, B. Kobrin, D.A. Muller, und P.L. McEuen. *Graphene kirigami*. Nature **524**, 204 (2015).
- [12] P.R.Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [13] <https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon>.
- [14] <https://de.wikipedia.org/wiki/Diamant>.
- [15] Maxim Trushin und John Schliemann. *Polarization-sensitive absorption of THz radiation by interacting electrons in chirally stacked multilayer graphene*. New J. Phys. **14**, 1367 (2012).
- [16] E.Y. Andrei, G. Li, und X. Du. *Electronic properties of graphene: a perspective from scanning tunneling microscopy and magneto-transport*. Rep. Prog. Phys. **75**, 056051 (2012).
- [17] C.W.J. Beenakker. *Andreev reflection and Klein tunneling in graphene*. Rev. Mod. Phys. **80**, 1337 (2008).
- [18] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim. *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science **320**, 1308 (2008).
- [19] Uwe Hartmann. *Nanostrukturforschung und Nanotechnologie: Band 1 Grundlagen*. De Gruyter Studium, 23. Mai 2012.
- [20] A.N. Grigorenko, M. Polini, und K.S. Novoselov. *Graphene plasmonics*. Nat. Photonics **6**, 749 (2012).
- [21] V.G. Kravets, A.N. Grigorenko, R.R. Nair, P. Blake, S. Anisimova, K.S. Novoselov, A. K. Geim. *Spectroscopic ellipsometry of graphene and an exciton- shifted van Hove peak in absorption*. Phys. Rev. B **81**, 155413 (2010).
- [22] L-Yang, J. Deslippe, C.H. Park, M.L. Cohen, und S.G. Louie. *Excitonic effects on the optical response of graphene and bilayer graphene*. Phys. Rev. Lett. **103**, 186802 (2009).
- [23] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene*. Phys. Rep. **473**, 51 (2009).
- [24] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth und S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, 60 (2007).
- [25] Mikahil I. Katsnelson und Annalisa Fasolino. *Graphene as a Prototype Crystalline Membrane*. Acc. Chem. Res **46**, 97 (2013).

- [26] A. Fasolino, J.H. Los, und M.I. Katsnelson. *Intrinsic ripples in graphene*. Nat. Mater. **6**, 858 (2007).
- [27] L.J. Karssemeijer, A. Fasolino. *Phonons of graphene and graphitic materials derived from the empirical potential LCBOPII*. Surf. Sci. **605**, 1611 (2011).
- [28] J.H. Los, A. Fasolino, und M.I. Katsnelson. *Scaling Behavior and Strain Dependence of In-Plane Elastic Properties of Graphene*. Phys. Rev. Lett. **116**, 015901 (2016).
- [29] Shikai Deng und Vikas Berry. *Wrinkles, rippled and crumpled graphene: an overview of formation mechanism, electroic properties, and applications*. Mater. Today. **19**, 4, 197 (2016).
- [30] T. Mashoff, M. Pratzner, V. Geringer, T.J. Echtermeyer, M.C. Lemme, M. Liebmann, und M. Morgenstern. *Bistability and Oscillatory Motion of Natural Nanomembranes Appearing within Monolayer Graphene on Silicon Dioxide*. Nano Lett. **110**, 461 (2010).
- [31] R. Zan, C. Muryn, U. Bangert, P. Mattocks, P. Wincott, D. Vaughan, X. Li, L. Colombo, R.S. Ruoff, B. Hamilton, und K.S. Novoselov. *Scanning tunnelling microscopy of suspended graphene*. Nanoscale **4**, 3065 (2012).
- [32] P. Xu, S.D. Barber, M.L. Ackerman, J.K. Schoelz, D. Qi, I.A. Kornev, L. Dong, L. Bellaiche, S. Barraza-Lopez, und P. M. Thibado. *Atomic control of strain in freestanding graphene*. Phys. Rev. B **85**, 121406 (2012).
- [33] P. Xu, S.D. Barber, M.L. Ackerman, J.K. Schoelz, und P.M. Thibado. *Role of bias voltage and tunneling current in perpendicular displacements of freestanding graphene via scanning tunneling microscopy*. J. Vac. Sci. Technol. B **31**, 04D103 (2013).
- [34] R. Breitwieser, Y.C.Hu, Y.C. Chao, R.J. Li, Y. R. Tzeng, L.J. Li, S.C Liou, K.C. Lin, C.W. Chen, W.W Pai. *Flipping nanoscale ripples of free-standing graphene using a scanning tunneling microscope tip*. Carbon **77**,236 (2014).
- [35] R. Breitwieser, Y.C.Hu, Y.C. Chao, Y. R. Tzeng, S.C Liou, K.C. Lin, C.W. Chen, and W.W Pai. *Investigating ultraflexible freestanding graphene by scanning tunneling microscopy and spectroscopy*. Phys. Rev. B **96**, 085433 (2017).
- [36] M. Neek-Amal, P. Xu, J.K. Schoelz, M.L. Ackerman, S.D. Barber, P.M. Thibado, A. Sadeghi, und F.M. Peeters. *Thermal mirror buckling in freestanding graphene locally controlled by scanning tunnelling microscopy*. Nat. Comm. **5**, 4962 (2014).
- [37] P. Xu, S.D. Barber, J.K. Schoelz, M.L. Ackerman, P.M. Thibado, A. Sadeghi, und F.M. Peeters. *Unusual ultra-low-frequency fluctuations in freestanding graphene*. Nat. Comm. **5**, 3720 (2014).

- [38] C. Chen. *Graphene NanoElectroMechanical Resonators and Oscillators*. Ph.D. Thesis. Columbia University (2013).
- [39] Uwe Hartmann. *Nanostrukturforschung und Nanotechnologie: Band 2 Materialien und Systeme*. De Gruyter Studium, 11. September 2015.
- [40] A.D. Smith, S. Vaziri, F. Niklaus, A.C. Fischer, M. Sterner, A. Delin, M. Oestling, M.C. Lemme. *Pressure sensors based on suspended graphene membranes*. Solid State Electron. **88**, 89 (2013).
- [41] L.D. Landau und E.M. Lifshitz. *Theory of Elasticity*. Pergamon Press (1970).
- [42] R. Al-Jishi, G. Dresselhaus. *Lattice-dynamical model for graphite*. Phys. Rev. B **26**, 4514 (1982).
- [43] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson. *C<sub>2</sub>F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations*. Phys. Rev. B **64**, 235406 (2001).
- [44] N. M. Bhatia und W. Nachbar. *Finite indentation of an elastic membrane by a spherical indenter*. Int. J. Nonlin. Mech. **3** (1968).
- [45] M.K. Small und W.D. Nix. *Analysis of the accuracy of the bulge test determining the mechanical properties of thin films*. J. Mater. Res. **7**, 1553 (1992).
- [46] T. Betz, M. Lenz, J.F. Joanny und C. Sykes. *ATP-dependent mechanics of red blood cells*. Proc. Nat. Acad. Sci. USA **106**, 15320 (2009).
- [47] A.V. Buys, M-J. van Rooy, P. Soma, D. van Papendorp, B. Lipinski, und E. Pretorius. *Changes in red blood cell membrane structure in type 2 diabetes: a scanning electron and atomic force microscopy study*. Cardiovasc. Diabetol **12**, 25 (2013).
- [48] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982).
- [49] Roland Wiesendanger und Hans-Joachim Guentherod. *Scanning Tunneling Microscopy I - III*. Springer 1994,1995,1996.
- [50] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy - Analytical Methods*. Springer 1998.
- [51] Adam Foster und Werner A. Hofer. *Scanning Probe Microscopy - Atomic Scale Engineering by Forces and Currents*. Springer 2006.
- [52] J. Tersoff und D. R. Hamann. *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [53] J.G. Simmons. *Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film*. J. Appl. Phys. **34**, 1798 (1963).
- [54] J.M. Soler, A.M. Baro, N. Garcia, H. Rohrer. *Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface*. Phys. Rev. Lett. **57**, 444 (1986).

- [55] U. Duerig, J.K. Gimzewski, und D.W. Pohl. *Experimental Observation of Forces Acting during scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **57**, 2403 (1986).
- [56] K.F. Braun und S-W. Hla. *Force measurement with a scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B **75**, 033406 (2007).
- [57] G. Torricelli, I. Pirozhenko, S. Thornaton, A. Lamprecht, und C. Binns. *Casimir force between a metal and a semimetal*. EPF **93**, 51001 (2011).
- [58] U.Hartmann. *van der Waals Interactions in Force Microscopy*. Adv. Mater. **2**, 594 (1990).
- [59] U. Hartmann. *Manifestation of zero-point quantum fluctuations in atomic force microscopy*. Phys. Rev. B **42**, 1541 (1990).
- [60] U. Hartmann. *van der Waals interactions between sharp probes and flat sample surfaces*. Phys. Rev. B **43**, 3, 2404 (1991).
- [61] H.C. Hamaker. *The London van der Waals attraction between spherical particles*. Physica **4**, 1058 (1937).
- [62] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces 2nd ed.* Academic Press, London (1991).
- [63] Franz J. Giessibl. *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
- [64] H.J. Butt, B. Cappella, M. Kappl. *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications*. Surf. Sci. Rep **59**, 1 -159 (2005).
- [65] E.M. Lifshitz. Zh. Eksp. Teor. Fiz. **29**, (1955) [Sov. Phys. JETP **2**, 73 (1956)].
- [66] U. Landmann, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton. *Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture*. Science **248**, 454 (1990).
- [67] N.A. Burnham, D.D. Dominguez, R.L. Mowery, und R.J. Colton. *Probing the Surface Forces of Monolayer Films with an Atomic-Force Microscope*. Phys. Rev. Lett. **64**, 16, 1931 (1990).
- [68] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, und Y P. Toporov. *Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles*. J. Colloid. Interface Sci. **53**, 314 (1975).
- [69] K.L. Johnson, K. Kendall, A.D. Roberts. *Surface energy and the contact of elastic solids*. Proc. Roy. Soc. London A **324**, 301 (1971).
- [70] Daniel Maugis. *Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model*. J. Colloid Interface Sci. **150**, 243 (1992).
- [71] R. Wiesendanger, H.J. Guentherodt. *Scanning Tunneling Microscopy III: Theory of STM and Related Scanning Probe Methods*. Springer Science and Business Media. (2013).

## Literatur

- [72] ScientaOmicron. ([www.scientaomicron.com](http://www.scientaomicron.com)).
- [73] Omicron NanoTechnology GmbH. *MATRIX Technical Reference Manual*. Version 2.1.1 18 April, 2012.
- [74] Omicron NanoTechnology GmbH. *MATRIX Control System Version V3.1*. MATRIX brochure Version 17 July, 2012.
- [75] FEMTO Messtechnik GmbH. [www.femto.de](http://www.femto.de).
- [76] Image Metrology. *SPIP - Analytical Software for Microscopy Version V6.0.14*.
- [77] Originlab cooperation. ([www.originlab.com](http://www.originlab.com)).
- [78] Graphene Supermarket. ([www.graphene-supermarket.com](http://www.graphene-supermarket.com)).
- [79] Graphenea. ([www.graphenea.com](http://www.graphenea.com)).
- [80] Quantifoil. ([www.quantifoil.com](http://www.quantifoil.com)).
- [81] A. Zurutuza, Graphenea, San Sebastian, Spain. *private communications*. (2017).
- [82] A. Zurutuza, Graphenea, San Sebastian, Spain. *private communications*. (2016).
- [83] P. Xu, J.K. Schoelz, S.D. Barber, M.L. Ackerman, und P.M. Thibado. *Broad frequency and amplitude control of vibration in freestanding graphene via scanning tunneling microscopy with calculated dynamic pseudo-magnetic fields*. J. Appl. Phys. **112**, 124317 (2012).
- [84] B. Uder und U. Hartmann. *A convenient method for large-scale STM mapping of freestanding atomically thin conductive membranes*. Rev. Sci. Instr. **88**, 063702 (2017).
- [85] J.C. Bouwer, T.J. Deerinck, E. Bushong, V. Astakhov, R. Ramachandra, S.T. Peltier, und M.H. Ellisman. *Deceleration of probe beam by stage bias potential improves resolution of serial block-face scanning electron microscopic images*. Adv. Struct. Chem. Imag. **2**, 11 (2016).
- [86] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, und D.A. Muller. *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*. Nature **469**, 389 (2011).
- [87] Nanosensors. ([www.nanosensors.com](http://www.nanosensors.com)).
- [88] E. Stolyarova, D. Stolyarov, L. Liu, K.T. Rim, Y. Zhang, M. Han, M. Hybersten, P. Kim, und George Flynn. *Scanning Tunneling Microscope Studies of Ultrathin Graphitic (Graphene) Films on an Insulating Substrate under Ambient Conditions*. J. Phys. Chem. C **112**, 6681 (2008).
- [89] B. Uder, Omicron NanoTechnology GmbH. *Private communications*. (1995).



- [90] J. Rafiee, X. Mi, H. Gullapalli, A.V. Thomas, F. Yavari, Y. Shi, P.M. Ajayan, und N.A. Koratkar. *Wetting transparency of graphene*. Nat. Mat. **11**, 217 (2012).
- [91] Omicron NanoTechnology GmbH. *STM test procedures*.
- [92] N. N. Klimov, S. Jung, S. Zhu, T. Li, C.A. Wright, S.D. Solares, D.B. Newell, N.B. Zhitenev, J.A. Stroschio. *Electromechanical Properties of Graphene Drumheads*. Science **335**, 1557 (2012).
- [93] B. Uder, H. Gao, P. Kunnas, N. de Jonge, U. Hartmann. *Low-force spectroscopy on graphene membranes by scanning tunneling microscopy*. Nanoscale **10**, 2148 (2018).
- [94] J. Zhou und R. Huang. *Internal lattice relaxation of single-layer graphene under in-plane deformation*. J. Mech. Phys. Solids **56**, 1609, (2008).
- [95] R. Nicklow, N. Wakabayashi, H.G. Smith. *Lattice dynamics of pyrolytic graphite*. Phys. Rev. B **5**, 4951 (1972).
- [96] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G.Meyer. *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy*. Science **325**, 1110 (2009).
- [97] F.K. Kneubuehl. *Repetitorium der Physik*. Teubner Stuttgart 1988.
- [98] J.L. Li, J. Chun, N.S. Wingreen, R. Car, I.A. Aksay, und D.A. Saville. *Use of dielectric functions in the theory of dispersion forces*. Phys. Rev. B **71**, 235412 (2005).
- [99] P. Blake, E.W. Hill, A-H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D.Jiang, R. Yan, T.J. Booth, und A.K. Geim. *Making graphene visible*. Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [100] A.B. Djurisic und E.H. Li. *Optical properties of graphite*. J. Appl. Phys. **85**, 7404 (1999).
- [101] M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer, und E.D. Williams. *Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>*. Nano Lett. **7**, 6, 1643 (2007).
- [102] S.P. Koenig, N.G. Boddeti, M.L. Dunn, und J.S. Bunch. *Ultrastrong adhesion of graphene membranes*. Nat. Nanotechnol. **6**, 543 (2011).
- [103] N.G. Boddeti, S.P. Koenig, R. Long, J.L. Xiao, J.S. Bunch, und M.L. Dunn. *Mechanics of Adhered, Pressurized Graphene Blisters*. J. Appl. Mech. **80**, 040909 (2013).
- [104] T. Yoon, W.C. Shin, T.Y. Kim, J.H. Mun, T.S. Kim, und B.J. Cho. *Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process*. Nano Lett. **12**, 1448 (2012).