

Präparation und Charakterisierung von Graphen basierend auf selbst-organisierten Monolagen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Fakultät für Physik

der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Dipl.-Ing.

Nils-Eike Weber

aus Sömmerda

Bielefeld, 30. Januar 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Selbstorganisierte Monolagen (engl.: self assembled monolayer, SAMs)	3
2.2	Vernetzung durch Elektronenbestrahlung und thermische Umwandlung	5
2.3	Graphen	9
3	Methoden	12
3.1	Charakterisierungsmethoden	12
3.1.1	Röntgen Photoelektronen-Spektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	13
3.1.2	Augerelektronenspektroskopie (engl.: Auger electron spectroscopy, AES)	17
3.1.3	Raman-Spektroskopie	19
3.1.4	Vierpunktmessung (engl.: four-point probe)	22
3.1.5	Transmissionselektronenmikroskop (engl.: transmission electron microscope, TEM)	26
3.1.6	Feinbereichsbeugung (engl.: selected area electron diffraction, SAED)	28
3.1.7	Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy EELS)	28
3.1.8	Beugung von niederenergetischen Elektronen (engl.: low energy electron diffraction, LEED)	29
3.1.9	Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: scanning electron microscope SEM)	31
3.1.10	Helium-Ionen-Mikroskopie (engl.: helium ion microscopy, HIM)	32
3.1.11	Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope, STM)	34
3.1.12	Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM)	35
3.1.13	Optische Transmissionsmessung	36
3.2	SAM-Präparation	38
3.2.1	SAM-Präparation auf Gold	38
3.2.2	SAM-Präparation auf Kupfer	38
3.3	Vernetzung durch Elektronenbeschuss	39
3.3.1	Hochvakuum-Floodgun	39
3.3.2	Ultrahochvakuum-Floodgun	39
3.4	Hochtemperaturheizen	40
3.4.1	Tempern im Ultrahochvakuum	40
3.4.2	Tempern unter Schutzgasatmosphäre	40
3.5	Transferprozess	41
3.5.1	Transfer von CNM/Gold bzw. Graphen/Gold	41
3.5.2	Transfer von CNM/Kupfer bzw. Graphen/Kupfer	42

4	Variation der Präkursor-Moleküle	44
5	Tempern unter Schutzgasatmosphäre	54
5.1	Tempern auf Gold unter Schutzgasatmosphäre	54
5.2	Tempern auf nichtmetallischen Substraten unter Schutzgasatmosphäre	62
6	Umwandlung auf Kupfer.....	72
6.1	Umwandlung auf Kupfer-Einkristall	73
6.2	Umwandlung auf polykristallinen Kupferfolien	79
6.2.1	Elektrischer Transport in Graphen aus BPT SAMs.....	91
7	Thermische Desorptionslithographie auf Kupfer.....	94
7.1	Elektronenbestrahlung mit Lochmaske	96
7.2	Elektronenstrahlithographie.....	102
8	Dotierung von Graphen durch die Verwendung von stickstoffhaltigen Präkursormolekülen	111
9	Zusammenfassung	129
10	Anhang	131
10.1	Präparation von selbstorganisierten Monolagen	131
10.2	HIM-Aufnahmen von freistehenden Membranen verschiedener Molekülpräkursoren	133
10.3	Relative Schichtdicke mittels EELS.....	134
10.4	XPS Auswertung von nanokristallinem Graphen mit Doniach-Sunjic Linienform.....	135
10.5	Entstehung von Inhomogenitäten durch Tempern auf Gold	136
10.6	Ramanmessung von CNMs nach der thermischen Umwandlung auf nichtmetallischen Substraten unter Schutzgas.....	137
10.7	AFM an getemperten Multilagen auf SiO ₂	138
10.8	Einheitszellen des BPT SAMs und des Graphens auf Cu (111)	139
10.9	LEED Aufnahmen bei nicht-senkrechttem Elektroneneinfall.....	140
10.10	Analyse der Größenverteilung von Inseln	141
10.11	Vorbehandlung von Kupferfolien	142
10.12	Steigerung der Umwandlungstemperatur auf Kupfer.....	144
10.13	Moiré Muster von Graphen Doppellagen im AC HRTEM.....	145
10.14	HIM an freistehenden Graphen-Membranen	146
10.15	Quanten-Hall-Effekt von einer Lage Graphen aus einem BPT SAM.....	147
10.16	3D-Ramanmapping einer strukturierten Graphenprobe.....	148
10.17	AFM von strukturiertem Graphen auf Kupfer.....	149
10.18	Dosisreihe auf Cu-Einkristall untersucht mit REM	149
10.19	Verunreinigungsarme, transferierte Struktur.....	151

10.20	Dosisabhängigkeit (50-125mC/cm ²) auf Cu-Folie.....	152
10.21	XPS: Stickstoffhintergrund von gereinigten Kupferfolien	153
10.22	Schematische Darstellungen der Stickstoffspezies	154
10.23	XP Spektren der Umwandlung von TPP SAMs auf Kupferfolien in Graphen.....	155
10.24	Schwefelspektren von TPP, PPT und NBPT auf Cu-sc.....	156
10.25	Ramanspektren von TPP auf Cu-Einkristall nach Vernetzung und Tempern	158
10.26	Raman Messung von Stickstoffdotierten Graphen (Histogramme)	159
11	Abbildungsverzeichnis	160
12	Tabellenverzeichnis	174
13	Abkürzungsverzeichnis	175
14	Literaturverzeichnis.....	177
15	Danksagung.....	188

1 Einleitung

Der experimentelle Nachweis und die Charakterisierung von Graphen, einer einzelnen Lage von Graphit, im Jahr 2004 von Novoselov und Geim [1] hat die intensive Erforschung von zweidimensionalen, kristallinen Materialien ausgelöst und wurde 2010 durch den Physik-Nobelpreis ausgezeichnet. Die faszinierenden Eigenschaften von Graphen, wie die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit [2], [3] bei gleichzeitiger Transparenz [4] und hoher mechanischer Stabilität und Elastizität [5], machen den Einsatz des Materials in vielfältigen Anwendungen möglich [6]. Beispielsweise könnte Graphen als leitfähige, transparente Elektroden verwendet werden, die vor allem in Flachbildschirmen, Touchscreens, organischen Leuchtdioden und Dünnschicht-Solarzellen benötigt werden. Bisher ist Indiumzinnoxid (ITO) das am weitesten verbreitete Material in diesem Sektor. Die Preisunbeständigkeit des Metalls Indium und die Versorgungsabhängigkeit von einer geringen Anzahl an Produktionsländern hat die Entwicklung von ITO-Ersatzmaterialien angestoßen [7]. Sollte es gelingen Graphen kostengünstig mit den notwendigen Eigenschaften (spezifischer Flächenwiderstand $< 100 \text{ Ohm}$ und Transmission im sichtbaren Bereich $> 90\%$ [8]) herzustellen, wäre es als Ersatz für ITO geeignet. Zusätzlich würde durch die hohe Elastizität die Möglichkeit für mechanisch flexible Elektronikkomponenten bestehen. Aufgrund der speziellen Bandstruktur von Graphen kann die Leitfähigkeit der Schicht stark durch elektrische (Anlegen eines elektrischen Feldes) oder chemische Dotierung (z.B.: Adsorption von Molekülen) verändert werden. Da Graphen nur eine Atomlage dick ist, kann dieses Verhalten für besonders empfindliche Gassensoren ausgenutzt werden, mit denen sogar einzelne Adsorptionsereignisse nachgewiesen werden können [9].

Die genannten Anwendungen benötigen allerdings Graphen in hoher struktureller Qualität, das durch kostengünstige, industrielle Herstellungsverfahren produziert werden muss, um gegenüber anderen Materialien wettbewerbsfähig zu sein. Somit kommt die klassische mechanische Exfoliation nicht in Frage. In den wenigen Jahren seit der Herstellung und Charakterisierung durch Geim und Novoselov [1] wurde eine Vielzahl von Graphen-Präparationsverfahren vorgestellt, die bisher allerdings mit methodenspezifischen Nachteilen verknüpft sind. So kann Graphen mit sehr hoher elektronischer Qualität durch die thermische Zersetzung von Siliziumkarbidwafern (SiC) hergestellt werden [10], [11]. Allerdings stehen der hohen Qualität die hohen Kosten der SiC-Wafer und die hohen verwendeten Temperaturen gegenüber, die den breiten Einsatz in Anwendungen unwahrscheinlich werden lassen [6]. Das andere Extrem stellen Graphenoxidschichten (GO) dar, die in der Herstellung kostengünstig und skalierbar sind, aber eine um einige Größenordnungen geringere Leitfähigkeit aufweisen als defektfreies Graphen [12].

Ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Graphen basiert auf der Selbstorganisation von organischen Molekülen auf Oberflächen zu Schichten mit einer Dicke von nur einer Moleküllage. Diese selbstorganisierten Monolagen (SAMs) weisen nur eine geringe thermische Beständigkeit auf [13]. Werden aromatische Präkursormoleküle verwendet, kann durch Elektronenbestrahlung eine Quervernetzung zwischen den Molekülen hergestellt werden, wodurch die mechanische und thermische Stabilität der Schicht deutlich erhöht wird [14]. Die entstandene Schicht wird Kohlenstoff-Nanomembran (CNM) genannt. Durch Tempern im Ultrahochvakuum (UHV) wird die nicht-leitfähige CNM in eine leitfähige Schicht, bestehend aus Graphenkristalliten und amorphen Bereichen, umgewandelt [15], [16].

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Einflüsse der Präkursormoleküle (Abschnitt 4) und der Tempersubstrate (Abschnitt 5.2 und Abschnitt 6) auf die Struktur und die Eigenschaften des synthetisierten Graphens diskutiert. Ferner wird der Einfluss des Umgebungsdrucks während des Temperns untersucht (Abschnitt 5), wofür das Heizen im UHV und unter Schutzgasatmosphäre verglichen wird.

Der Einsatz von Kupfer als Substrat für die Selbstorganisation von Molekülen und die anschließende Umwandlung führt zu Graphen mit hoher Qualität. Durch die Verwendung von Präkursormolekülen können die Eigenschaften und die Form des Graphens auf einzigartige Weise manipuliert werden. So kann eine lackfreie Strukturierung von Graphen durch lokale Elektronenvernetzung und anschließendem Heizen erfolgen (Abschnitt 7). Des Weiteren können stickstoffhaltige Moleküle verwendet werden, um eine stabile chemische Dotierung von Graphen (Abschnitt 8) zu erreichen.

2 Grundlagen

2.1 Selbstorganisierte Monolagen (engl.: self assembled monolayer, SAMs)

Nachdem die Präparation von selbstorganisierten Monolagen (SAMs) durch Verwendung von organischen Disulfiden auf Gold von Nuzzo und Allara [17] demonstriert wurde, hat eine intensive Untersuchung dieses Systems eingesetzt. Es ist heute bekannt, dass die Eigenschaften von Oberflächen gezielt durch den Einsatz von SAMs modifiziert werden können [13]. So können SAMs als Korrosionsschutz für Metalle oder als Beschichtung für Implantate in der Medizin dienen [18]. Durch ihren chemischen Aufbau ist nur eine einzige Lage der Moleküle an die jeweilige Oberfläche kovalent gebunden. Somit können Beschichtungen mit wenigen Nanometern Dicke und einer großen Flächenbedeckung hergestellt werden.

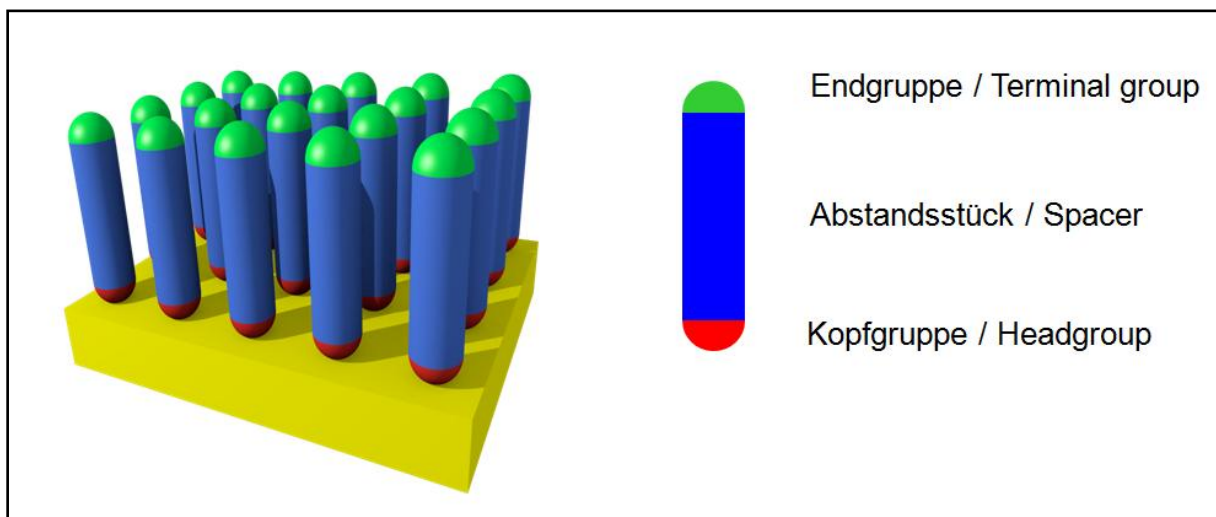


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer selbstorganisierten Monolage (SAM), bestehend aus einer Kopfgruppe, einem Spacer und einer Endgruppe.

Das Präkursormolekül eines SAMs lässt sich, wie in Abbildung 1 dargestellt, in drei Gruppen einteilen: Endgruppe, Spacer und Kopfgruppe. Zwischen der Kopfgruppe und dem Substrat stattfindende Wechselwirkungen sorgen für die Bindung der Moleküle. Sehr intensiv wurden Moleküle mit Thiol-Kopfgruppe auf Goldsubstraten untersucht [17], [19], [20], [13], [18]. Beim Binden an die Oberfläche wird das Wasserstoffatom der Thiolbindung frei ($R-S-H$) und es werden Goldthiolate gebildet ($R-S-Au$) [20]. Die Selbstorganisation von Thiolmolekülen kann aber auch an anderen Metallen, wie zum Beispiel an Kupfer und Silber [21], beobachtet werden. Durch die Verwendung von anderen Kopfgruppen kann die Bildung von SAMs auch auf nichtmetallischen Substraten hervorgerufen werden; so sind hydroxylierte Oberflächen (Glas, SiO_2/Si , Al_2O_3/Al , etc.) mit Silankopfgruppen zugänglich [18].

Durch die Endgruppe wird die Wechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung bestimmt und folglich die Eigenschaften der Oberfläche festgelegt. So kann die SAM Oberfläche durch die Verwendung einer Amino-Endgruppe ($R-NH_2$) funktionalisiert werden. Es besteht die Möglichkeit, an eine solche funktionelle Gruppe Metallionen oder Proteine anzukoppeln [18]. Gegenüber Wasser verhält sich die Amino-Endgruppe hydrophil. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche unter Verwendung einer Methyl-Endgruppe ($R-CH_3$) hydrophob. Durch die

Abwesenheit eines freien Bindungsplatzes ist die Haftung für Metallionen stark vermindert [22]. Als Endgruppe kann auch eine Thiolgruppe verwendet werden, um die Anbindung von Metallen zu ermöglichen.

Die Packungsdichte und der Grad der Ordnung werden durch die Wechselwirkungen zwischen Molekül/Substrat und Molekül/Molekül bestimmt. Die intermolekulare Wechselwirkung basiert auf Van-der-Waals Kräften und elektrostatischen Kräften zwischen benachbarten Spacerelementen (Phenylringe oder Alkanketten) [23]. Die Dicke der Monolage wird durch die Länge des Spacers beeinflusst. Zusätzliche Kettenglieder führen zu einer höheren effektiven Schichtdicke [24]. Die Moleküle in einer Monolage können entlang der Molekülachse gedreht und in Bezug zur Substratnormalen geneigt sein [20]. Diese Winkel sind abhängig von dem Molekül-Bedeckungsgrad der Oberfläche. Es findet ein Phasenübergang von flachliegender Anordnung zu einer aufgerichteten Anordnung statt [13], [18].

Es kann zwischen aromatischen und aliphatischen Zwischengruppen unterschieden werden. Aromatische Ketten sind im Vergleich zu aliphatischen Ketten steifer, was zu unterschiedlichen Packungsdichten der SAMs führt [25], [26]. Kondensierte aromatische Moleküle wie Anthracenthiole sind wiederum steifer als das Biphenylthiol Molekül, bei dem eine Drehung entlang der Molekülachse zwischen dem ersten und zweiten Ring für einen gewissen Grad an Flexibilität sorgt [24], [27]. Es gibt auch Mischformen, die sowohl Phenylringe als auch Alkanketten enthalten (wie zum Beispiel 3-(Biphenyl-4-yl)-Propan-1-Thiol, BP3), deren Packungsdichte anhand der Anzahl von CH_2 -Einheiten manipuliert werden kann [28], [29].

2.2 Vernetzung durch Elektronenbestrahlung und thermische Umwandlung

Die Bestrahlung von selbstorganisierten Monolagen mit Elektronen führt zur Umwandlung der Struktur, einhergehend mit Veränderungen der Ordnung der Moleküle, und der Eigenschaften der Schicht. Die Reaktion auf Elektronenbeschuss ist dabei abhängig von der Art des Spacers, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Bei aliphatischen SAMs (Abbildung 2 (a)) werden C-H und S-Au Bindungen gespalten. Das führt zur Desorption von Molekülbruchstücken, Entstehung von neuen Schwefelspezies und zur Bildung von C=C Doppelbindungen in den verbleibenden Resten [30], [31].

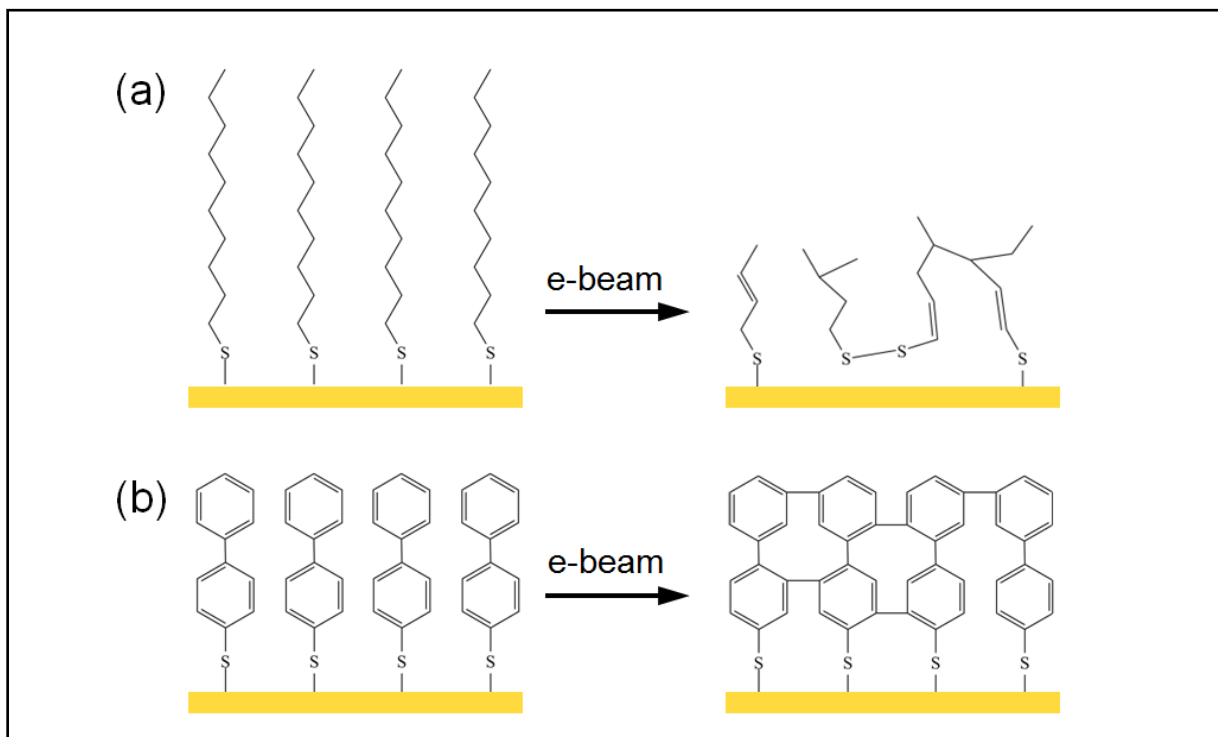


Abbildung 2: Schema der Veränderungen eines aliphatischen (a) und aromatischen (b) SAMs durch Elektronenbeschuss. Quelle: Eigene Darstellung nach [32].

Die C-H-Spaltung in aromatischen SAMs führt zu einer Vernetzung von benachbarten Phenylringen (Abbildung 2 (b)), was zur Erhöhung der Stabilität der Schicht führt [33]. Durch die Freisetzung von Wasserstoff kann es an der Endgruppe zu chemischen Veränderungen kommen. So wurde beobachtet, dass bei dem Elektronenbeschuss von aromatischen SAMs mit Nitrogruppe (R-NO₂) eine Reduktion hin zur Umwandlung in eine Aminogruppe (R-NH₂) stattfindet [34]. Das kann zur chemischen Nanostrukturierung unter der Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahl genutzt werden [35].

Die Veränderungen eines 1,1'-Biphenyl-4-Thiol (BPT) SAMs durch Elektronenbestrahlung wurde durch Turchanin et al. detailliert untersucht [36]. Die XPS Messungen des BPT SAMs (Abbildung 3a) haben ergeben, dass das Kohlenstoffsignal C1s aus einem Anteil aromatisch gebundener Atome (~284,2 eV) besteht. Zusätzlich gibt es eine Schulter (~285,1 eV), die der C-S-Bindung zugeschrieben werden kann. Das Schwefelsignal S2p besteht nur aus dem Dublett der Thiolspezies ($E_{S2p3/2} \approx 162,0 \text{ eV}$). Nach der Vernetzung (b) tritt im

Schwefelspektrum ein weiteres Dublett auf, das eine typische Bindungsenergie von Organosulfiden (R-S-S-R, R-S-R) aufweist.

Problematisch bei der Verwendung von selbstorganisierten Monolagen ist deren geringe thermische Stabilität, unbehandelte SAMs desorbieren bei einer Temperatur von ungefähr 100 °C von der Oberfläche [36], [18]. Durch elektroneninduzierte Vernetzung wird die thermische Stabilität signifikant verbessert, wie in Abbildung 3 (c) dargestellt ist. Dabei hat die Elektronendosis einen entscheidenden Einfluss auf die Menge an desorbierten Molekülen. Bei geringen Dosen scheint ein Bruchteil der vorhandenen Moleküle vernetzt zu sein, wobei das Verlustverhältnis antiproportional zur Elektronendosis ist. Ab einer Dosis von 50 mC/cm² (für BPT) ist ein maximaler Vernetzungsgrad erreicht, für den das Verlustverhältnis minimal ist. Eine Erhöhung der Dosis darüber hinaus scheint keinen Einfluss zu haben.

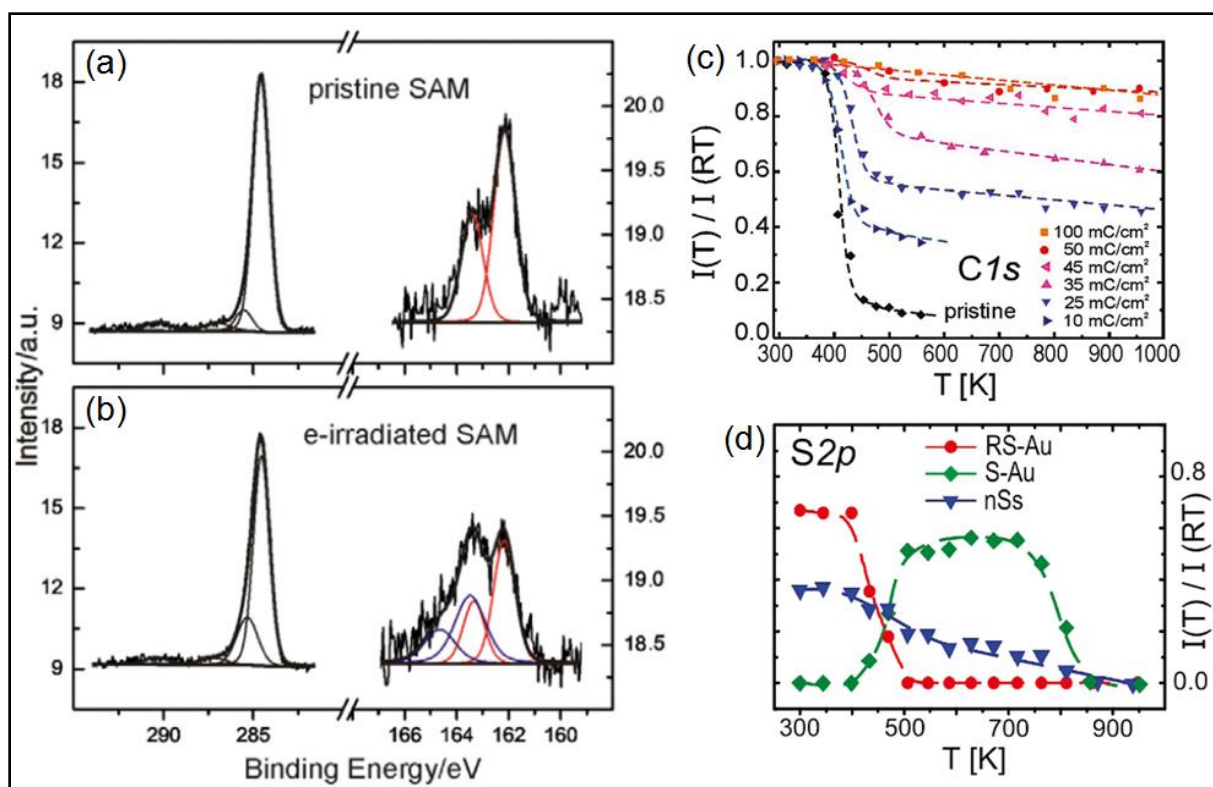


Abbildung 3: XPS Messungen von einem BPT SAM vor (a) und nach (b) Elektronenbestrahlung bei 50 eV und 45 mC/cm². (c) Temperaturabhängige Veränderung der Kohlenstoffintensität. Die verschiedenen Farben repräsentieren Elektronendosen von 10 mC/cm² (blau) bis 100 mC/cm² (orange). (d) Anteil der verschiedenen Schwefelspezies in Abhängigkeit von der Temperatur. Quellen für (a) & (b): [14], für (c) & (d): [36].

Die Temperaturbehandlung beeinflusst auch die vorhandenen Schwefelbindungen. Ab einer Temperatur von ungefähr 400 K ist im Schwefel XP-Spektrum das Signal von Goldsulfid zu erkennen (siehe Abbildung 3 (d)). Das lässt auf die Spaltung von C-S Bindungen schließen. Entsprechend nimmt die Menge an Thiolpezies ab. Übersteigt die Temperatur 900 K, ist mittels XPS kein Schwefel auf der Oberfläche nachweisbar. Unter Verwendung der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) wurde die Desorption von Schwefelatomen von der Goldoberfläche nachgewiesen [36].

Die Vernetzung von aromatischen SAMs ist dabei nicht auf Elektronen als Primärteilchen beschränkt, auch Ionen und hochenergetische Photonen [37] können durch die Erzeugung

von Sekundär- und Photoelektronen in der oberflächennahen Schicht des Substrats diese Veränderungen hervorrufen.

Durch lokale Elektronenbestrahlung (bzw. EUV-Bestrahlung) kann ein Unterschied in der Temperaturbeständigkeit erzeugt werden. Wird die Temperatur über die Desorptionstemperatur des SAMs (für BPT $T_{des} \approx 130 \text{ }^\circ\text{C}$, [36]) erhöht, desorbieren die nicht vernetzten Bereiche. Dadurch kann man Übergänge zwischen Gold und vernetztem SAM auf Gold erzeugen und die Dicke der Schicht mit einem AFM messen. Das Ergebnis von $\sim 1 \text{ nm}$ steht in Übereinstimmung zu der mittels XPS berechneten effektiven Schichtdicke von $\sim 1 \text{ nm}$ [38]. Diese Methode, Thermische Desorptionslithographie (TDL) genannt, kann genutzt werden, um Nanostrukturen ohne die Verwendung von Lacken, Entwicklern und Ätzzvorgängen zu erstellen [38], [39].

Die erhöhte Stabilität durch Elektronenbestrahlung ermöglicht es, die vernetzte Monolage von dem Substrat zu trennen und dadurch eine freistehende Membran zu erzeugen [40]. Diese Membran wird Kohlenstoffnanomembran (engl.: carbon nanomembrane, CNM) genannt und kann auf nahezu beliebige Zielsubstrate übertragen werden. Auf den neuen Substraten kann die Membran dann mit Methoden charakterisiert werden, die auf Gold nicht einzusetzen sind. Dadurch ist es möglich, die mechanischen und elektrischen Eigenschaften [15], [41] zu untersuchen.

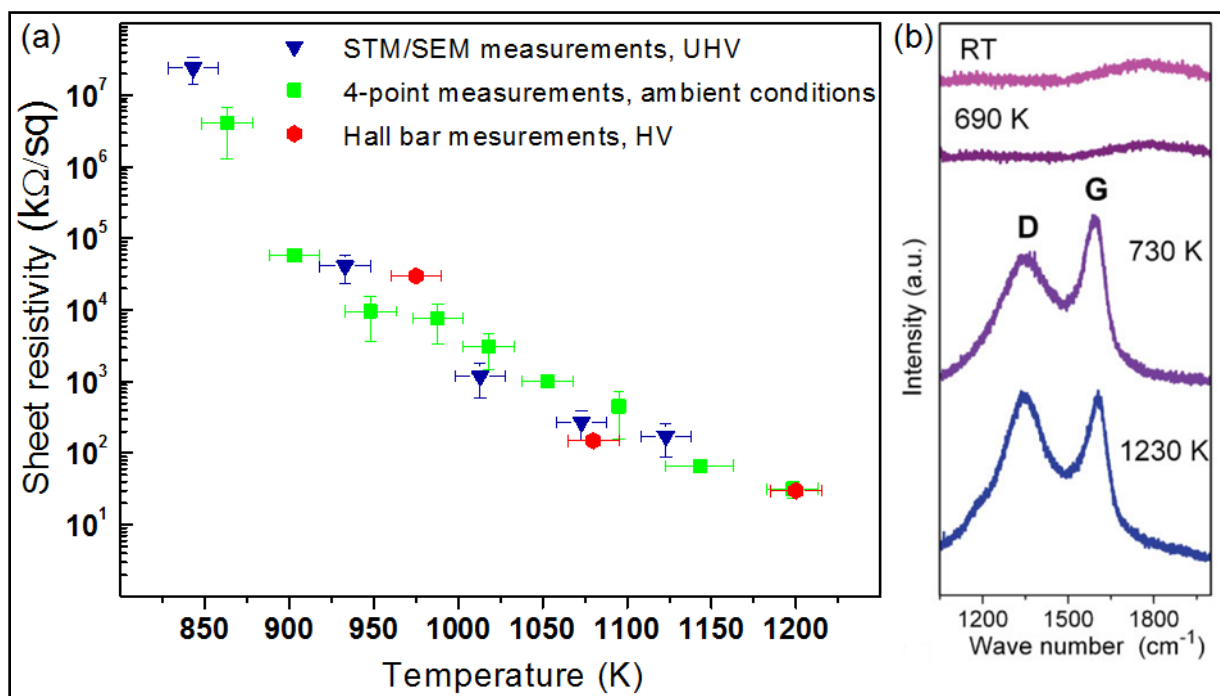


Abbildung 4: (a) Schichtwiderstand von geheizten CNMs in Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur. (b) Ramanspektren für eine ungeheizte CNM und eine Auswahl von geheizten CNMs auf Siliziumoxid mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. Quelle für (a): eigene Darstellung nach [14], für (b): [15].

Das Heizen von CNMs führt zur Umwandlung in Graphen (60 % Monolage Graphen umgeben von amorphen Bereichen, [16]). In Folge dessen sinkt der Schichtwiderstand des Materials auf bis zu $\sim 20 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ für die höchste Temperatur von 1200 K (siehe Abbildung 4) [15], [14]. Der Mechanismus des elektrischen Transports unterliegt während der starken Leitfähigkeitsänderung einer Wandlung von "variable range hopping" (VRH) zu halbmetallischem Transport [16]. Eine Analyse der Struktur mittels HRTEM zeigt, dass die

entstandene Schicht aus kristallinen Graphenbereichen mit einer Kristallitgröße von wenigen Nanometern besteht, die von amorphen Kohlenstoffflächen umgeben sind. Daher wird die CNM nach dem Heizen nanokristallines Graphen genannt. Die strukturellen Änderungen lassen sich auch in den Ramanspektren der Abbildung 4 (b) erkennen. Nach dem Tempern ($T > 700 \text{ K}$) besteht das Spektrum aus einem breiten D und einem breiten G Peak. Das Verhältnis $I(D)/I(G)$ der Intensitäten variiert in Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur und zeigt die Umwandlung zu nanokristallinem Graphen (vergleiche dazu Abschnitt 3.1.3).

Durch den Transferprozess ist es auch möglich mehrere CNMs auf dem Zielsubstrat zu stapeln. Auf diese Weise können die elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials durch die Anzahl der Lagen und die verwendete Umwandlungstemperatur eingestellt werden [42]. Es können auf diese Weise aber auch Heterostrukturen, zum Beispiel aus CNMs und nanokristallinem Graphen oder aus funktionalisierten CNMs und Graphen, hergestellt werden.

2.3 Graphen

Das Material Graphen verbindet viele außergewöhnliche Eigenschaften, wie zum Beispiel eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit [2], [3], eine optische Absorption von sichtbarem Licht von 2,3 % [4] und eine hohe mechanische Stabilität [5]. Nicht nur die einzelnen Eigenschaften, sondern ihre Kombination sind für neuartige Anwendungen besonders interessant. So können aus Graphen flexible, leitfähige, transparente Schichten hergestellt werden, die als transparente Elektroden, für optoelektronische Geräte, wie Solarzellen, Flachbildschirme und Leuchtdioden, benötigt werden [43]. Außerdem verhalten sich die Ladungsträger in Graphen ähnlich wie relativistische Teilchen ohne Ruhemasse (Dirac-Fermionen), was zu dem Auftreten von ungewöhnlichen Effekten wie dem halbzahligen Quanten-Hall-Effekt, Klein-Tunneln und der Berry-Phase führt [44]. Somit ist das Material Graphen nicht nur für potentielle Hochtechnologie-Anwendungen, sondern auch für die Grundlagenforschung interessant. Die besonderen Eigenschaften von Graphen werden durch dessen zweidimensionale Kristallstruktur hervorgerufen.

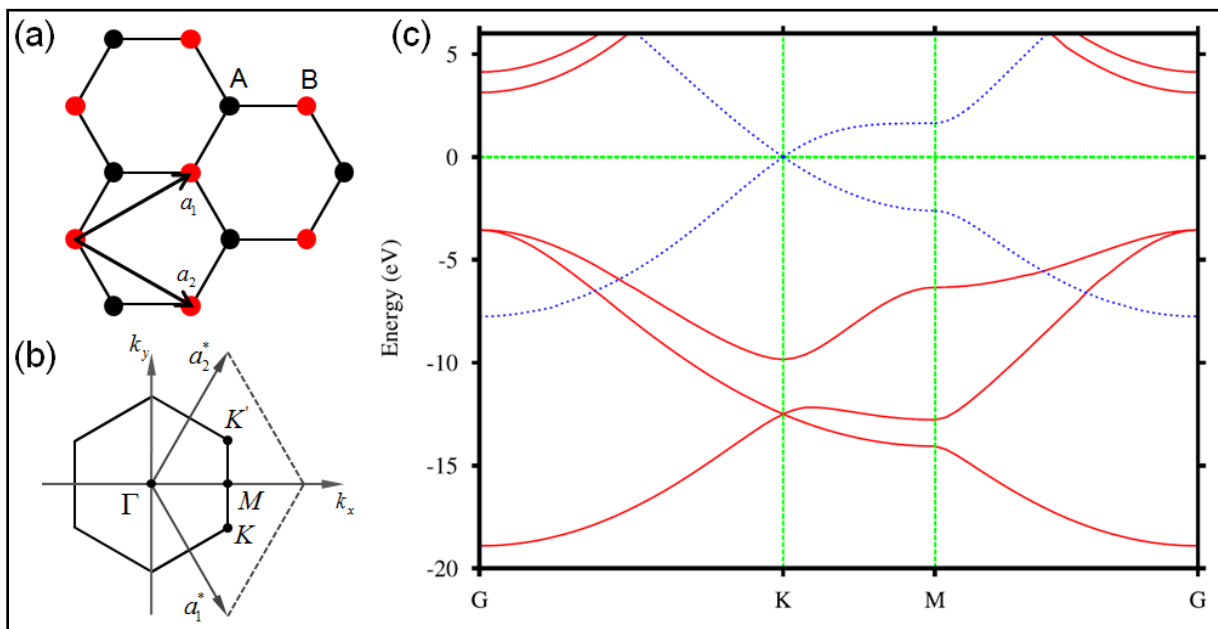


Abbildung 5: (a) Hexagonales Gitter von Graphen mit zweiatomiger Basis. (b) Erste Brillouinzone von Graphen im reziproken Raum mit entsprechenden reziproken Gittervektoren und markanten Symmetriepunkten. (c) Bandstruktur von Graphen. Die roten Linien zeigen die σ -Bänder und die blauen Linien zeigen die π -Bänder. Quellen für (a) & (b): eigene Darstellung nach [44]; für (c):[45].

Das Kristallgitter von Graphen besteht aus zwei Untergittern A und B (siehe Abbildung 5), mit dem kleinsten Abstand benachbarter Kohlenstoffatome von $d_{C-C} \approx 1,42 \text{ \AA}$ [44]. Die Kohlenstoffatome in Graphen und Graphit sind sp^2 -hybridisiert, das bedeutet, dass die s -, p_x - und p_y - Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome überlappen und σ - Bindungen bilden. Die p_z - Orbitale überlappen senkrecht zu den Kernverbindungsachsen und bilden ein π - System. In Abbildung 5 (c) ist die Bandstruktur sowohl der σ - (rot) als auch der π - Bänder (blau) dargestellt. Zwischen den σ - Bändern befindet sich eine Energielücke von mindestens $\Delta E_\sigma \approx 6 \text{ eV}$ [45]. Die besonderen Eigenschaften von Graphen werden durch den Verlauf des antibindenden und bindenden π - Bands hervorgerufen. Diese berühren sich am Punkt K, dieser Punkt wird Dirac-Punkt genannt. Im Bändermodell spricht man dabei von einem Halbleiter ohne Bandlücke, da Valenzband und Leitungsband

ohne Überlapp und ohne Lücke aneinander grenzen (man kann auch von einem Halbmetall sprechen). Insgesamt gibt es in der ersten Brillouinzone sechs Dirac-Punkte (3 in K und 3 in K'). Nahe dieser Punkte ($E \approx 0 \text{ eV}$) sind die Bänder, im Gegensatz zu konventionellen Halbleitern, die eine parabolische Dispersionsrelation aufweisen, linear [46]:

$$E = \hbar v_F \mathbf{k} \quad (2.1)$$

Die niederenergetischen Zustände in Graphen lassen sich durch die Dirac Gleichung beschreiben, wenn man annimmt, dass sich die Ladungsträger wie relativistische Teilchen mit einer effektiven Fermi-Geschwindigkeit von $v_F \approx 10^6 \text{ m/s}$ ($\sim 1/300 \cdot c$) und ohne Ruhemasse verhalten [47]. Die Rolle des Spins in der Dirac-Gleichung nehmen für Graphen die zwei Untergitter A und B ein, man spricht daher von dem Pseudospin.

Der elektrische Widerstand ist am Dirac-Punkt maximal (aber nicht unendlich groß), da die Ladungsträgerdichte dort minimal ist. Bei einer positiven Steuerspannung (Gate Spannung) werden Elektronen induziert, die Fermienergie verschoben und dadurch der Widerstand der Schicht gesenkt. Diese Dotierung kann auch chemisch, zum Beispiel durch die Adsorption von Wasser, hervorgerufen werden [1]. Es werden extrem hohe Ladungsträgermobilitäten von $\mu > 150000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht, weswegen man von ballistischem Transport (Streuung durch Phononen oder Defekte spielt bei den typischen Probendimensionen keine Rolle) spricht [2].

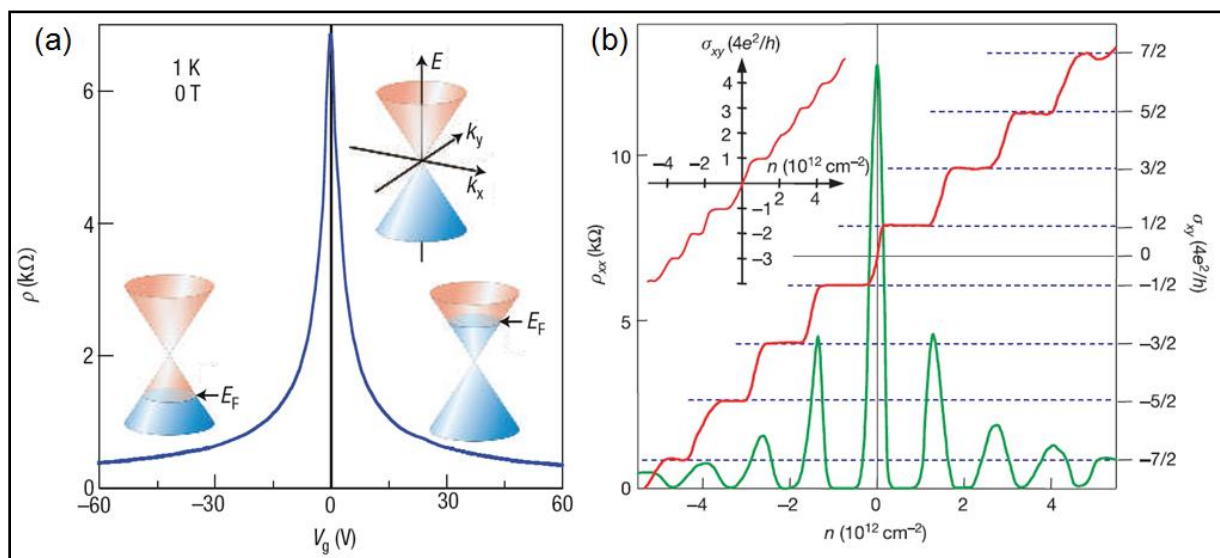


Abbildung 6: (a) Messung des Widerstands in Abhängigkeit der Gate-Spannung zeigt den ambipolaren Feldeffekt von einer Monolage Graphen. In die Messkurve sind Darstellungen der niederenergetischen Energiedispersion integriert worden, um die Änderung der Fermienergie mit der Gate-Spannung zu verdeutlichen. (b) Quanten-Hall-Effekt (QHE) einer Monolage und einer Doppellage Graphen (Einschub oben links) bei $B = 14 \text{ T}$ und $T = 4 \text{ K}$. Die grüne Kurve zeigt das Verhalten des Widerstands in Längsrichtung (ρ_{xx}) und die rote Kurve zeigt die Hall-Leitfähigkeit (σ_{xy}). Quellen für (a): [46]; (b): [47].

Die besonderen elektronischen Eigenschaften von Graphen werden auch durch das Auftreten des Quanten-Hall-Effekts (QHE) bei Raumtemperatur deutlich [48]. Um die speziellen Effekte in Graphen zu erkennen, soll zuerst das Auftreten von Widerstandsplateaus im klassischen Fall betrachtet werden.

In einem quasi zweidimensionalen Quantentopf ist das Elektronengas in einer Bewegungsrichtung beschränkt. Die Dimensionalität wird durch das Anlegen eines äußeren

Magnetfelds senkrecht zur Ebene der freien Beweglichkeit weiter eingeschränkt [49]. Die möglichen Energieeigenwerte der Ladungsträger sind dann in Landau-Niveaus quantisiert [49]. Die Lage der Fermi-Energie bezüglich der Landau-Niveaus lässt sich entweder über die elektrische Dotierung (Verschiebung der Fermi-Energie) oder die Veränderung der Magnetfeldstärke (Verschiebung der Landau-Niveaus) beeinflussen. Kreuzt die Fermi-Energie ein Landau-Niveau treten Maxima im Magnetowiderstand (ρ_{xx}) auf. Diese Schwankungen des longitudinalen Widerstands werden Shubnikov-de Haas Oszillationen (SdHO) genannt. Bei diesen Peaks treten im Hallwiderstand (R_H) Sprünge zwischen zwei Widerstandsplateaus auf. Diese sprunghafte Veränderung ist das Kennzeichen des Quanten-Hall-Effekts. Die Energie der Landau-Niveaus für relativistische Teilchen folgt der Beziehung [46]:

$$E_N = \pm v_F \sqrt{2e\hbar BN} \quad (2.2)$$

Dabei ist N eine ganze Zahl und kennzeichnet die Landau-Niveaus (elektronenartig für $N > 0$). Für das Niveau $N = 0$ ist die Energie $E_N = 0$. Dieses Niveau wird von Elektronen und Löchern besetzt. Dadurch treten die ersten Plateaus im Hall-Widerstand bei den Landau-Füllfaktoren $\nu = +1/2$ (für Elektronen) und $\nu = -1/2$ (für Löcher) auf [47]. Das führt zum anormalen Quanten-Hall-Effekt (auch halbzahliger QHE genannt), bei dem die Plateaus bei halben Zahlen auftreten und ganzzahlige Abstände haben. Dieser halbzahlige QHE tritt nur bei einer Monolage Graphen auf und wandelt sich für eine (gekoppelte) Doppellage Graphen zu dem bekannten ganzzahligen QHE [47], wie in Abbildung 6 (b) zu erkennen ist. Man kann diese Verschiebung um eine halbe Stufe auch als Phasenverschiebung um π deuten (Berry-Phase) und damit verstehen, dass bei ganzzahligen Füllfaktoren Maxima statt Minima im Magnetowiderstand auftreten [47], [50].

Um den QHE und die SdHO an Graphen untersuchen zu können, muss das Material mit hoher elektronischer Qualität vorliegen. Zuerst gelang dies durch die mechanische Exfoliation von hochgeordnetem Graphit [1]. Weitere Herstellungsmethoden verwenden die thermische Zersetzung von Siliziumkarbidwafern [51], [11], die Gasphasenabscheidung von Kohlenwasserstoffen auf metallischen Substraten [52], [53] oder die Reduktion von Graphenoxid [54], [12]. Dabei haben alle Methoden ihre Vor- und Nachteile. So können zwar große Mengen an Material durch die Reduktion von Graphenoxid produziert werden, es sind aber relativ viele Verunreinigungen (z.B.: Sauerstoffgruppen) und Strukturdefekte vorhanden, was die elektronische Qualität stark beeinträchtigt. In der vorliegenden Arbeit wird ein alternatives Verfahren zur Herstellung von Graphen aus aromatischen selbstorganisierten Monolagen beschrieben, welches einige dieser Nachteile vermeidet und besondere Möglichkeiten für die Dotierung und Strukturierung bietet.

3 Methoden

3.1 Charakterisierungsmethoden

Niederenergetische Elektronen sind besonders gut geeignet, um Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche einer Probe zu gewinnen, da Elektronen zwischen 1 und 1000 eV sehr stark mit Festkörpern wechselwirken (siehe Abbildung 7). Als Kennzahl dafür gibt die inelastische freie Weglänge an, wie weit sich ein Elektron im Mittel ohne inelastische Wechselwirkung durch einen Festkörper bewegt. Dieser Wert nimmt im Bereich zwischen 10-100 eV ein Minimum an, was bedeutet, dass Elektronen mit dieser kinetischen Energie besonders oberflächensensitiv sind. Dieses Verhalten ist für viele Elemente gleich, weswegen die Abbildung 7 auch oft als Universalkurve bezeichnet wird [55], [56].

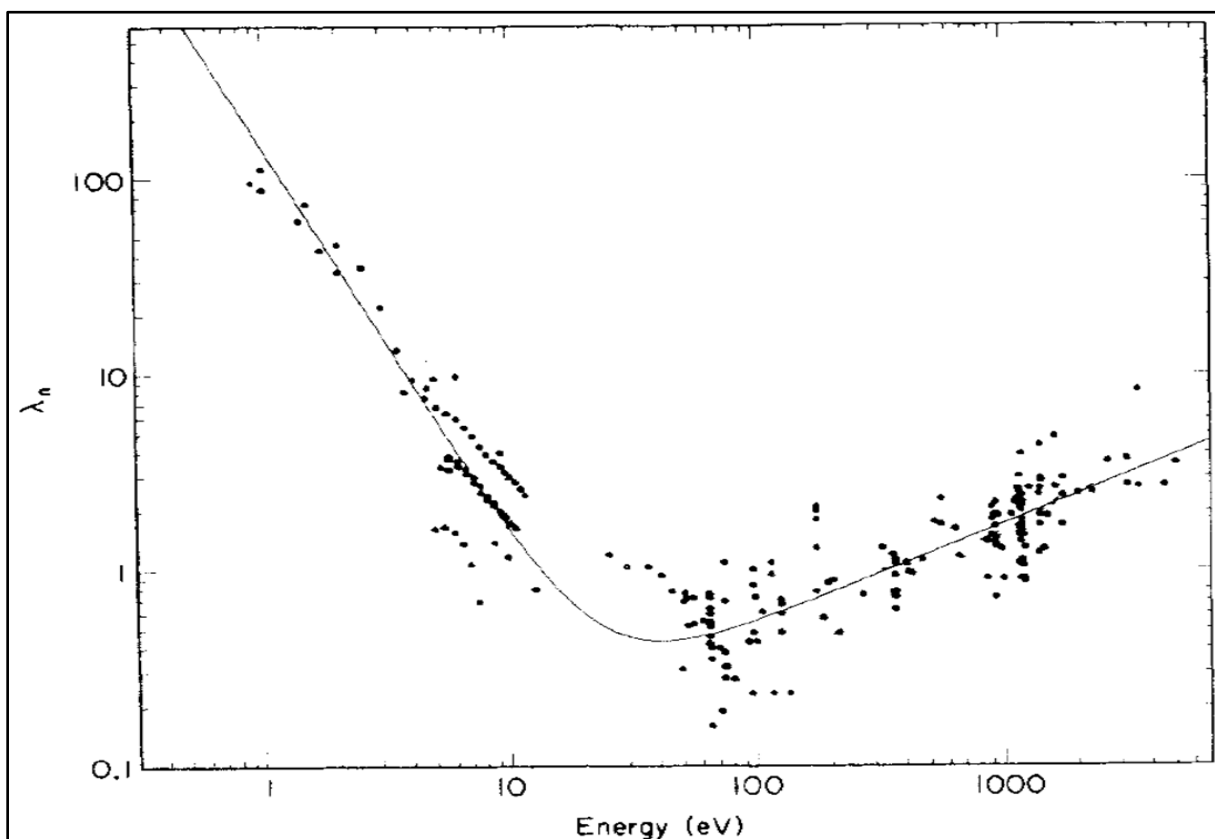


Abbildung 7: Inelastische freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Quelle: [55].

Die Oberflächensensitivität von niederenergetischen Elektronen wird bei vielen Charakterisierungsmethoden, sowohl in der Spektroskopie (AES, XPS), als auch bei Beugungsmethoden (LEED) ausgenutzt.

3.1.1 Röntgen Photoelektronen-Spektroskopie (engl.: x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

Das Phänomen der Photoemission wurde erstmals 1887 von H. Hertz entdeckt [57]. Diese Entdeckung wurde früh genutzt, um sowohl die Austrittsarbeit ϕ eines Metalls zu bestimmen, als auch das Verhältnis des Planckschen Wirkungsquantums zur Elektronenladung h/e zu ermitteln. Dafür wurde das Metall mit monochromatisiertem Licht bestrahlt und die Bremsspannung U ermittelt, die notwendig war, um den Strom durch die Vakuumröhre zu verhindern. Das passiert genau dann, wenn:

$$eU = E_{kin,max} = \hbar\omega - \phi \quad (3.1)$$

Dabei stehen $E_{kin,max}$ für die maximale Energie der Elektronen, \hbar für das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch 2π und ω für die Kreisfrequenz des Lichts. Trägt man die Spannung über die Frequenz des Lichts auf, ergibt sich eine Gerade (Abbildung 8 (b)). Für verschiedene Metalle ist dann der Anstieg der Geraden gleich, aber die Schnittpunkte mit den Achsen sind verschieden.

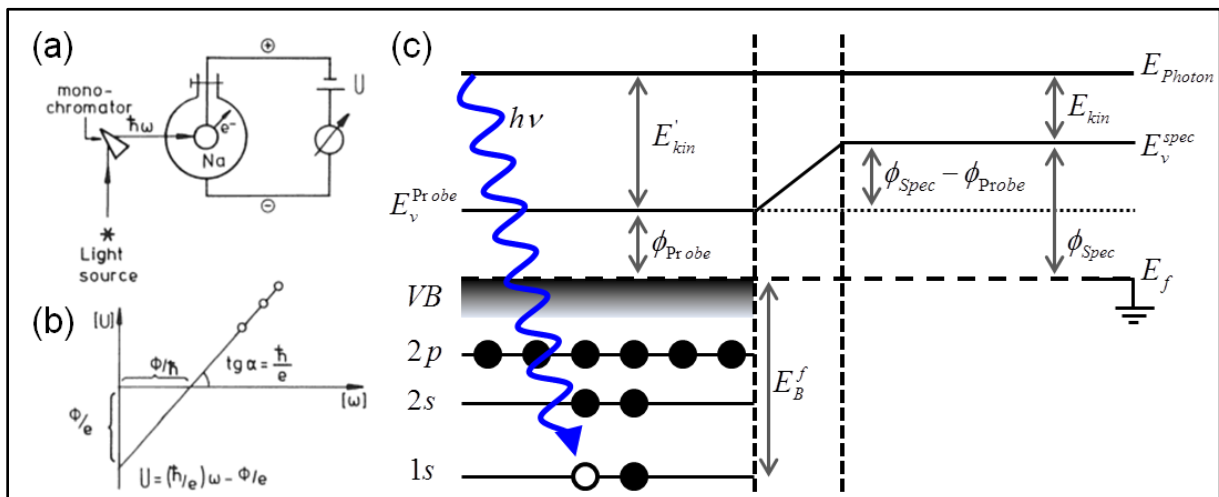


Abbildung 8: (a) Schematische Darstellung eines frühen Experiments bei dem Photoelektronen durch Lichteinfall erzeugt werden. Durch das Anlegen einer Bremsspannung konnte die Energie der Elektronen bestimmt werden. (b) Aus der Darstellung der Ergebnisse kann die Austrittsarbeit des Metalls und das Plancksche Wirkungsquantum abgelesen werden. (c) Energieniveaudiagramm für die Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau durch Röntgenstrahlung. Quelle: (a) und (b) aus [57].

Die Formel (3.1) hat in der modernen Photoelektronenspektroskopie immer noch Bestand, wie die Abkürzung XPS schon verrät, wird aber Röntgenstrahlung verwendet. Im Energieniveaudiagramm der Abbildung 8 (c) erkennt man, dass die Bindungsenergie des Elektrons bezüglich der Fermienergie der Probe bestimmt ist durch:

$$E_B^f = h\nu - E'_{kin} - \phi_{Probe} \quad (3.2)$$

Damit ist aber die Bindungsenergieskala abhängig von den Eigenschaften der Proben [58]. Um dieses Problem zu umgehen, verbindet man die (leitfähige) Probe elektrisch mit dem Spektrometer. Dann fließen solange Ladungen, bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben. Dadurch hat sich ein Kontaktpotential $\phi_{Spec} - \phi_{Probe}$ aufgebaut, durch das die

Elektronen, wenn sie den Detektor erreichen, beschleunigt oder gebremst werden. Die gemessene kinetische Energie der Photoelektronen ist dann:

$$E_{kin} = h\nu - E_B^f - \phi_{probe} - \phi_{spec} + \phi_{probe} = h\nu - E_B^f - \phi_{spec} \quad (3.3)$$

Damit ist die kinetische Energie unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe. Man kann somit die absolute Bindungsenergie der Elektronen bestimmen, wenn man die Austrittsarbeit des Spektrometers kennt.

Bei Proben, die elektrisch nicht oder nur schlecht leitfähig sind, existiert kein gemeinsames Fermiveneau zwischen Probe und Spektrometer. Die Bindungsenergie ist dann abhängig von der Austrittsarbeit und von der elektrischen Aufladung der Probe. Das zeigt sich in einer Verschiebung des Spektrums um einen unbekanntem Betrag. Eine Möglichkeit diese Verschiebung zu korrigieren, ist die Verwendung eines internen Standards (siehe [58], S. 199ff). Dafür wird die Bindungsenergie einer in der Probe vorkommenden Spezies auf die in der Literatur beschriebene Energie festgelegt. Als interne Referenz eignen sich aber nur Spezies, die in einem bekannten Zustand vorliegen.

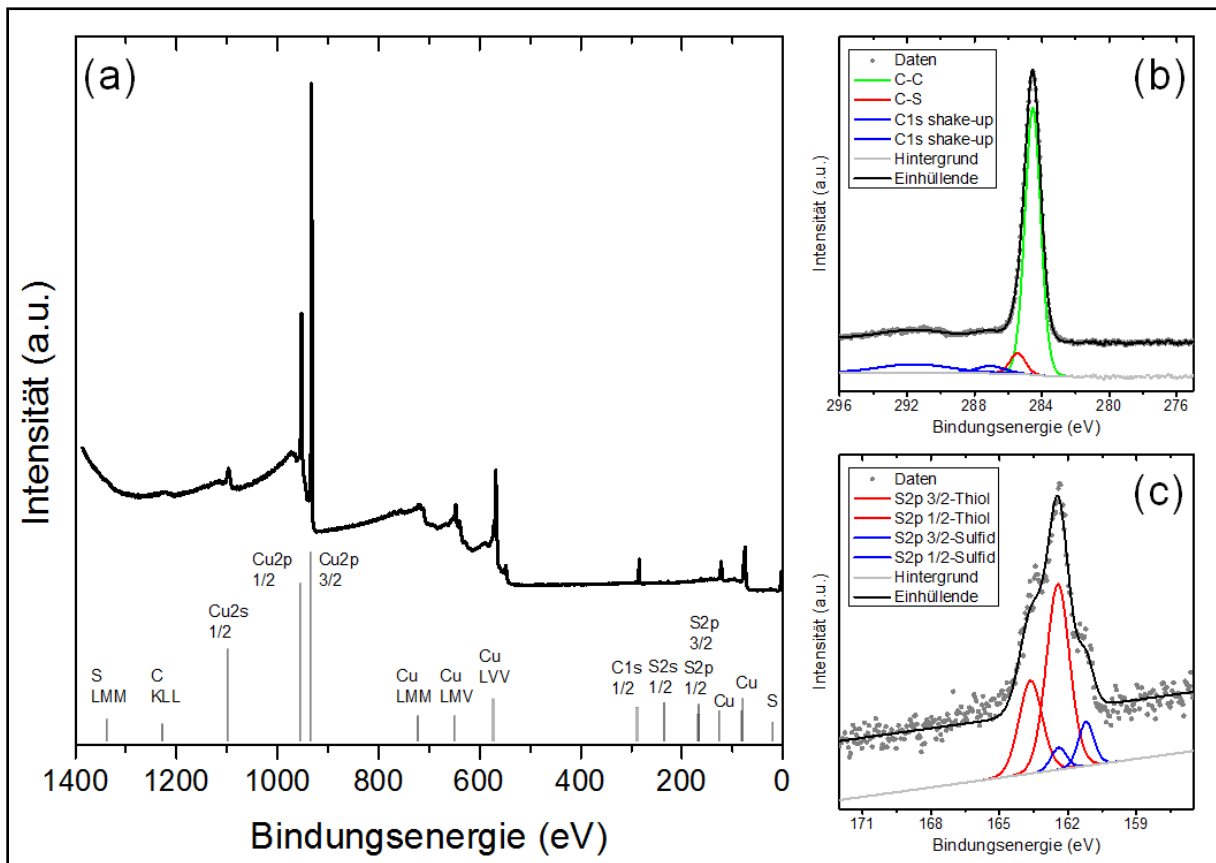


Abbildung 9: (a) XP-Übersichtsspektrum eines BPT SAMs auf einer Kupferfolie. (b) Kohlenstoffsignal und (c) Schwefelsignal der gleichen Probe. Die gemessenen Datenpunkte und die Einhüllende der angepassten Peaks in (b) und (c) wurden für eine bessere Sichtbarkeit auf der Y-Achse verschoben.

Ein typisches XP-Spektrum ist in Abbildung 9 (a) dargestellt. Man erkennt verschiedene Signale, sowohl von Augerübergängen als auch von Photoelektronen. Ein Element wird identifiziert, indem überprüft wird, ob alle charakteristischen Linien mit den passenden Intensitätsverhältnissen vorliegen. Im vorliegenden Beispiel erkennt man deutlich die Elemente Kupfer und Kohlenstoff. Mit geringer Intensität ist Schwefel vorhanden. Um den

chemischen Zustand der identifizierten Elemente zu bestimmen, nimmt man höheraufgelöste Spektren bei den entsprechenden Bindungsenergien auf.

Das Spektrum des Kohlenstoffs C1s in (b) kann durch vier Spezies gefittet werden. Der Hauptpeak wird den aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen (sp^2 hybridisiert) zugeschrieben und eine Schulter mit einer Verschiebung von 0,9 eV zum Hauptpeak zeigt eine Kohlenstoff-Schwefelbindung [59] oder das Vorhandensein von sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff [60] an. Die zwei anderen Peaks beschreiben shake-up Satelliten. Diese Satelliten entstehen durch die Reorganisation der verbleibenden Elektronen aufgrund der Änderung der effektiven Kernabschirmung. Entsteht dadurch ein elektronisch angeregter Endzustand (z.B. Übergang eines Valenzelektrons in ein höheres Niveau), verringert sich die kinetische Energie des Photoelektrons um die Anregungsenergie. Dies führt zu einer Verschiebung des Signals zu höheren Bindungsenergien. Beim Fitten des S2p Schwefelsignal in (c) muss beachtet werden, dass in Orbitalen mit Nebenquantenzahl $l > 0$ Dubletts aufgrund der Kopplung von Bahn- und Spindrehimpuls von ungepaarten Elektronen auftreten. Das führt pro Spezies zum Auftreten von zwei Signalen, die eine feste Energieaufspaltung (z.B.: bei S2p $E_B = 1,2$ eV) und ein festes Intensitätsverhältnis (z.B.: 1 : 2 für S2p_{1/2} : S2p_{3/2}) haben.

Aus den XP Spektren können auch wichtige Parameter, wie die effektive Schichtdicke und Elementzusammensetzung der Schichten bestimmt werden. Für eine homogene Lage auf der Oberfläche kann die Dicke der Schicht mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt werden [58]:

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{\lambda_i \cos \theta}} \quad (3.4)$$

Dabei sind $I(z)$ die Intensität des Substratsignals in der Emissionstiefe z , I_0 die Intensität des Substratsignals ohne abschwächende Schicht, λ_i die inelastische freie Weglänge der Photoelektronen durch die Schicht, θ der Emissionswinkel bezüglich der Oberflächennormalen. Um also die Dicke eines BPT SAMs auf Gold zu messen, muss man auf der Probe das Goldsignal messen und mit dem Goldsignal einer frisch gesputterten Goldprobe vergleichen. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, dass zwei Proben zu vermessen sind. Dadurch können Abweichungen in der Probenposition und dem Winkel zum Analysator entstehen, die bei geringen Schichtdicken zu großen Fehlerwerten führen.

Ein alternatives Verfahren basiert auf einer erweiterten Variante der Hillgleichung [61]:

$$\ln \left(\frac{I_o/s_o}{I_s/s_s} \right) - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_s} - \frac{1}{2} \right) \frac{t}{\lambda_o \cos \theta} - \ln 2 = \ln \sinh \left(\frac{t}{2\lambda_o \cos \theta} \right) \quad (3.5)$$

Dabei sind I_o und I_s die Intensität der Schicht (overlayer) bzw. des Substrats, s_o und s_s die jeweiligen Sensitivitätsfaktoren, λ_o und λ_s die inelastischen freien Weglängen und t die Dicke der Schicht. Die Sensitivitätsfaktoren geben die maximale Intensität des jeweiligen Elements der Schicht bzw. des Substrats mit der verwendeten Apparatur an. Das Verhältnis der kinetischen Energien der Schicht bzw. des Substrats aus der folgenden Gleichung kann genutzt werden, um das Verhältnis der freien Weglängen zu bestimmen [58]:

$$\frac{\lambda_o}{\lambda_s} = \left(\frac{E_o}{E_s} \right)^{0.75} \quad (3.6)$$

Die Formel (3.5) kann nicht analytisch gelöst werden, daher wird die Dicke der Schicht numerisch berechnet. Das Verhältnis der Sensitivitätsfaktoren konnte nicht experimentell für die verwendete Anlage und die verwendeten Kohlenstoffschichten ermittelt werden. Deswegen wurde ein BPT SAM als Referenz verwendet, indem die Schichtdicke mit der Formel (3.4) berechnet und daraus der Faktor für Kohlenstoff ($S_{s,Cu}/S_{o,C} \approx 8,5$) bestimmt wurde [58].

Das Mengenverhältnis von zwei Elementen A und B kann aus den Flächen der jeweiligen Signale I_A bzw. I_B mit der folgenden, vereinfachten Formel ermittelt werden [58]:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{\sigma_A \lambda_A} \cdot \frac{\sigma_B \lambda_B}{I_B} \cdot \frac{E_A}{E_B} \quad (3.7)$$

Dabei beschreiben σ die Wechselwirkungsquerschnitte der betrachteten Übergänge, λ die inelastischen freien Weglängen bei den jeweiligen Energien und E die kinetische Energie der Übergänge. Es wurden die von Scofield [62] berechneten Wechselwirkungsquerschnitte verwendet.

Durchführung XPS

Die XPS Messung wurden in einer UHV Kammer der Firma Omicron (Multiprobe) durchgeführt. Es wurde mit monochromatisierter Al K α Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV gearbeitet. Der verwendete Analysator (Sphera) hat eine nominelle Energieauflösung von 0,1 eV, bei der verwendeten Passenergie von 25 eV hat das System eine Energieauflösung von $\sim 0,9$ eV. Die Bindungsenergieskalen für Messungen auf Gold wurden auf $E_{Au4f7/2} = 83,96$ eV und die auf Kupfer wurden auf $E_{Cu2p3/2} = 932,62$ eV korrigiert [63]. Für die Analyse der Signale wurden in den Bereichen C1s, Cu2p3/2, Au4f7/2 ein Shirley Hintergrund abgezogen und in den Bereichen N1s, O1s, S2p3/2 ein linearer Hintergrund abgezogen. Die Signale der SAMs und CNMs wurden mit Voigt Funktionen angepasst. Es wurde von Briggs et al. [58] berichtet, dass bei leitfähigen Proben (Metalle und Graphit) asymmetrische Peakformen auftreten, wobei die Stärke der Asymmetrie von der Zustandsdichte am Fermi-niveau abhängt. Daher wurden die sp² hybridisierten Kohlenstoffsignale von Graphenproben mit einer Doniach-Sunjic (DS) Linienform gefittet [64]. Diese DS-Linienform hat aber den Nachteil, dass die damit bestimmten Intensität stark von den Beschränkungsbedingungen abhängen und dadurch nicht direkt mit anderen Linienformen oder DS-Formen mit veränderten Asymmetriefaktor verglichen werden können [58]. Für nanokristalline Graphenschichten, die teilweise nur eine geringe Leitfähigkeit aufweisen, wurden die Kohlenstoffsignale sowohl mit Doniach-Sunjic Linienformen als mit Voigt Funktionen gefittet und die Ergebnisse separat diskutiert. Die Schichtdicken der SAMs wurden unter der Verwendung der Formeln (3.4) und (3.5) mit den Abschwächungslängen $\lambda_{Au} = 36$ Å und $\lambda_{Cu} = 18$ Å berechnet (basierend auf [37]).

Die Messungen und Auswertungen für den Abschnitt 4 hat Dr. Polina Angelova durchgeführt, die Spektren von Proben der Abschnitte 6.1 und 8 haben Dr. Dan Matei beziehungsweise

Oliver Reimer aufgenommen. Die restlichen XPS Messungen und Auswertungen wurden von mir selbst ausgeführt.

3.1.2 Augerelektronenspektroskopie (engl.: Auger electron spectroscopy, AES)

Eine weitere Methode um die Elementzusammensetzung einer Oberfläche zu bestimmen, ist die Augerelektronenspektroskopie. Hierbei wird nach der Ionisierung eines kernnahen Orbitals ein Elektron der äußeren Schale emittiert und dessen kinetische Energie analysiert. Besonders nützlich ist die Kombination von AES mit der Rasterelektronenmikroskopie. So kann die chemische Zusammensetzung an einem ausgewählten Punkt, entlang einer Linie oder über eine gewählte Fläche (siehe Abbildung 11 (a)) bestimmt werden.

Bei der Erzeugung von Auger-Elektronen wird zuerst durch ein Primär-Elektron oder durch Röntgenanregung eine kernnahe Schale (im Beispiel K) ionisiert. Beide Elektronen verlassen das Atom. Die entstandene Leerstelle (K bzw. $1s$) wird durch ein Elektron eines höheren Niveaus (L_1 bzw. $2s$) besetzt. Dabei kann die Überschussenergie auf zwei Arten abgegeben werden: Entweder durch die Emission eines Auger-Elektrons (siehe Abbildung 10 (a), $L_{2,3}$) oder durch die Abstrahlung eines Röntgenphotons (b). Für leichte Elemente ($Z < 40$) ist der Anteil an Röntgenfluoreszenz zu vernachlässigen.

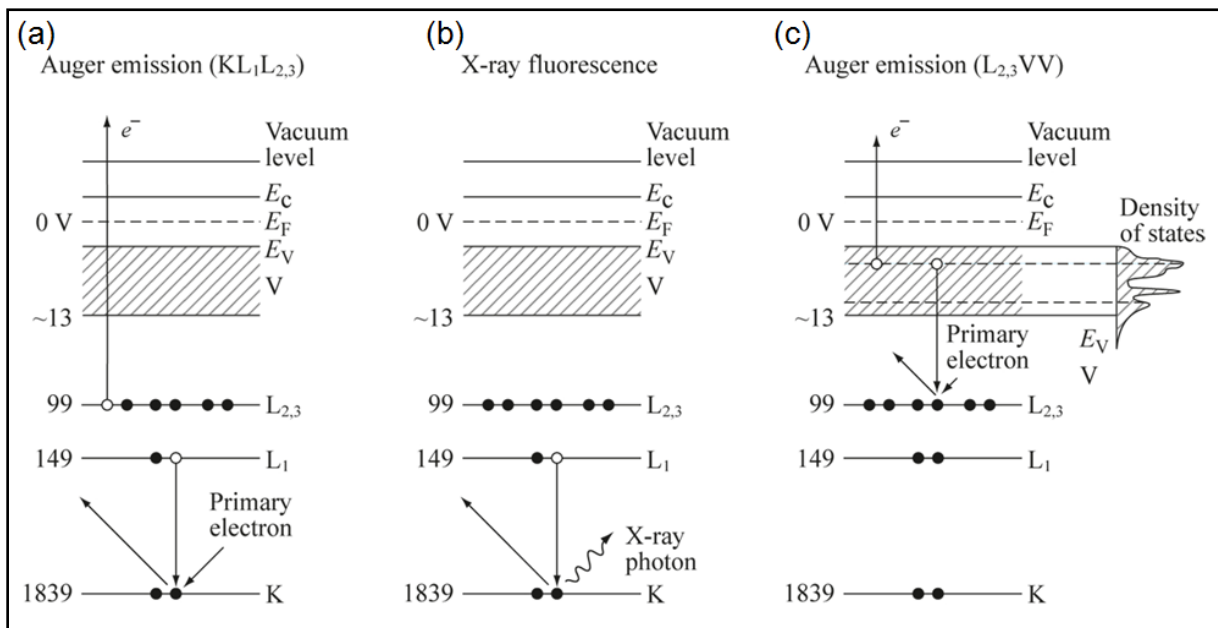


Abbildung 10: (a) Schema des Augerprozesses am Beispiel von Silizium KLL. (b) Röntgenfluoreszenz als Konkurrenzprozess der Energielaxation. (c) Schema eines Augerübergangs bei dem Elektronen des Valenzbands beteiligt sind. Quellen für (a) & (b): [65], (c): [66].

Die Benennung der Augerübergänge beinhaltet die beteiligten Schalen, dabei steht V für das Valenzband. Ein Augerübergang mit Elektronen aus dem Valenzband ist in Abbildung 10 (c) dargestellt. Die Energien der Niveaus L_2 und L_3 sind sehr ähnlich und deswegen werden sie unter $L_{2,3}$ zusammengefasst. Befindet sich ein Elektron des Augerrelaxationsprozesses in der gleichen Hauptschale (gleiche Hauptquantenzahl) wie die Leerstelle wird der Prozess Coster-Kronig-Übergang genannt. Das ist der Fall für L_1L_2M . Falls alle drei beteiligten Elektronen aus der gleichen Hauptschale stammen, liegt ein Super-Coster-Kronig-Übergang

vor. Peaks aus Coster-Kronig-Übergängen haben eine hohe Halbwertsbreite. Zur Abschätzung für die kinetische Energie des Auger-Elektrons werden die Bindungsenergien der beteiligten Niveaus verwendet:

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} - \phi \quad (3.8)$$

Dabei wird die Austrittsarbeit des Materials $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ benötigt. Man kann erkennen, dass die Energie des Auger-Elektrons nicht von der Energie des Primärelektrons abhängt.

Ein typisches Augerspektrum ist in Abbildung 11 (b) zu sehen. Es wurde mit konstantem Verzögerungsverhältnis $\Delta E/E$ (constant retarding ratio, CRR) aufgenommen. Dieser Modus führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Energieauflösung und zu einer Verstärkung des Signals $N(E)$ durch die kinetischen Energie E . Durch Ableitung des Spektrums nach der Energie wird der Sekundärelektronen-Hintergrund unterdrückt. Dadurch können auch schwächere Peaks erkannt werden. Die Positionsbestimmung erfolgt bei dem direkten Spektrum beim Maximum des Peaks und bei dem abgeleiteten Spektrum beim Minimum. Beide Werte können sich leicht unterscheiden. [58].

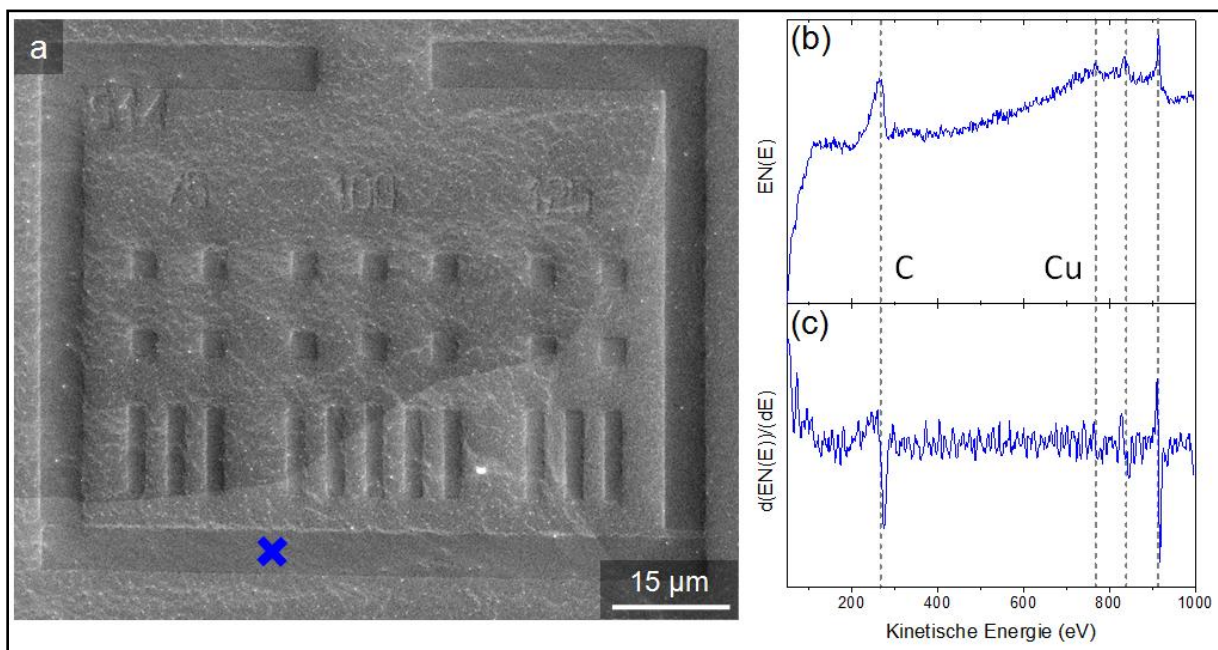


Abbildung 11: (a) Aufnahme einer Struktur auf Kupfer im Rasterelektronenmikroskop. (b) Direkt gemessenes Spektrum (CRR Modus) an der blau markierten Stelle in (a). (c) Abgeleitetes Spektrum erster Ordnung von (b).

Durchführung AES

Die AES Messungen wurden in einem kombinierten System AES/REM/STM (Omicron Multiscan VT mit EAC 2000 NanoSAM) durchgeführt. Der Analysator wurde im CRR Modus betrieben. Die AES Messungen habe ich selbst durchgeführt.

3.1.3 Raman-Spektroskopie

Mit der Raman Spektroskopie liegt eine Charakterisierungsmethode vor, mit der die Qualität von hergestellten Graphenschichten relativ schnell beurteilt werden kann. Das liegt daran, dass einige Schwingungen defekt aktiviert sind. Daher unterscheiden sich die Spektren von einer intakten Graphenmonolage stark von defektem Graphen, wie in Abbildung 12 (b) zu sehen ist.

Bei der Raman Spektroskopie wird eine monochromatische Lichtwelle auf die zu untersuchende Probe gelenkt. Die elektromagnetische Welle stört bzw. polarisiert die Elektronenwolke um die Atomkerne, dieser Zustand (in Abbildung 12 "virtual state" genannt) ist sehr kurzlebig. Er zerfällt unter Abgabe eines Photons. Wurde keine Bewegung der Atomkerne durch den Prozess hervorgerufen, spricht man von elastischer Streuung (Rayleigh Streuung).

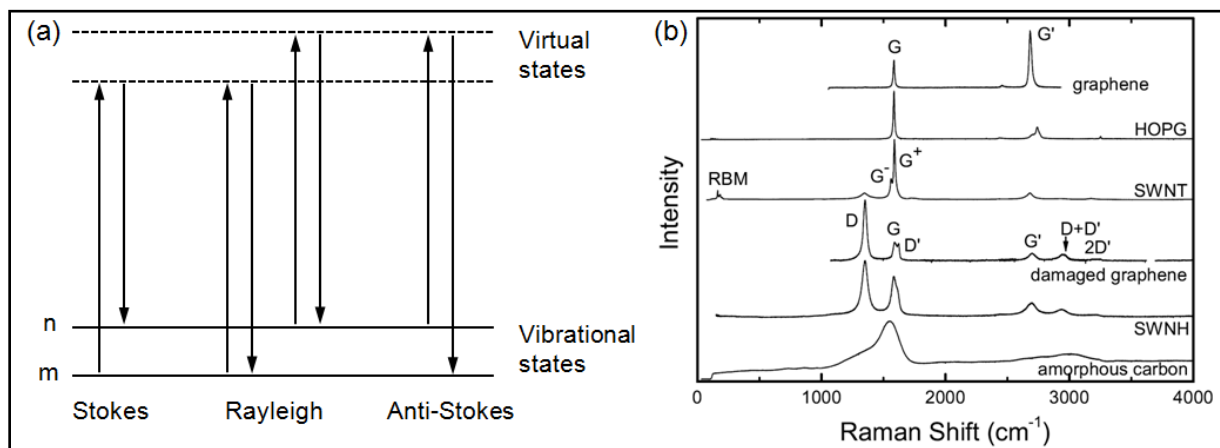


Abbildung 12: (a) Darstellung der elastischen (Rayleigh) und inelastischen (Stokes und Anti-Stokes) Streuprozesse. (b) Ramanspektren einiger Kohlenstoffderivate. Quellen für (a): eigene Darstellung nach [67], (b) aus [68].

Ein kleiner Prozentsatz des Lichts (1 Photon aus $10^6 - 10^8$ einfallenden Photonen [67]) wird aber inelastisch gestreut. Dabei wird die Energie der Photonen geändert. Bei Anti-Stokes Streuung ist die Energie der gestreuten Strahlung höher, während sie für Stokes Streuung niedriger als die Energie des einfallenden Strahls ist. Die Intensität des Ramansignals ist von der vierten Potenz der Anregungsfrequenz ω^4 abhängig. Für das Auftreten von Anti-Stokes Streuung müssen angeregte Schwingungszustände vorliegen. Das Verhältnis von Stokes zu Anti-Stokes ist abhängig von der Temperatur und folgt der Boltzmann-Verteilung ($\propto \exp(\Delta E/kT)$) [69], [67].

Das Ramanspektrum einer Graphen Monolage besteht aus der G Bande bei $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ und der 2D Bande (auch G' genannt) bei $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. Die G Bande wird durch die zweifach entarteten Moden, transversal optisch (TO) und longitudinal optisch (LO), am Γ -Punkt hervorgerufen (siehe Abbildung 13 (a)). Diese Bande entsteht durch einen Ramanstreuprozess erster Ordnung, wie in Abbildung 13 (b) zu sehen. Bei defekthaltigem Graphen treten zusätzlich die D Bande bei $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ und die D' Bande bei $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ auf. Beide Banden entstehen durch einen Ramanstreuprozess zweiter Ordnung.

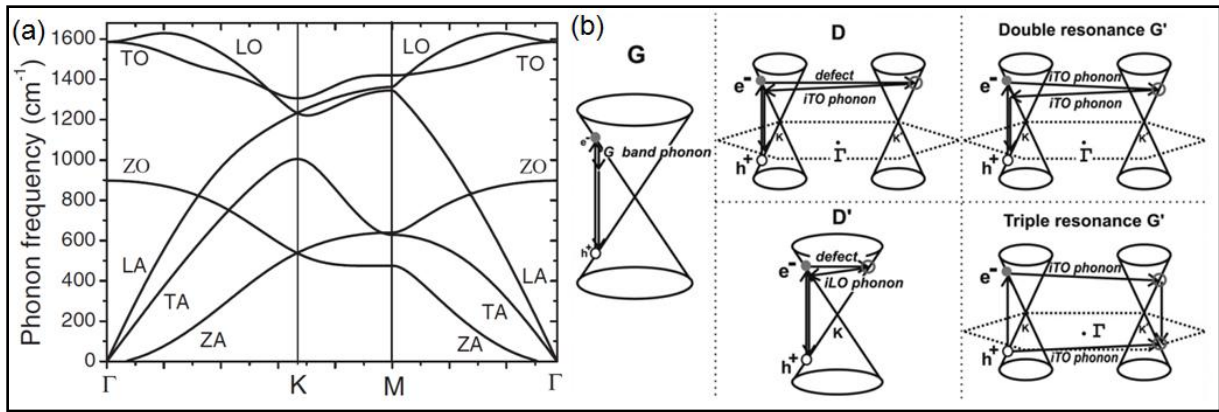


Abbildung 13: (a) Phononendispersion von einer Monolage Graphen. (b) Schema der Ramanstreuung für die typischen Moden einer Graphenmonolage. Quellen für (a): [70], (b): [71].

Die D-Bande wird durch die TO-Mode nahe dem K-Punkt und die D'-Bande durch LO-Phononen und Defekte nahe dem Γ -Punkt hervorgerufen. Verantwortlich ist in beiden Fällen ein doppelresonanter Streuprozess. Nach der Anregung durch Licht wird das Elektron mit Wellenzahl \mathbf{k} entweder durch einen Defekt elastisch (D-Bande) gestreut oder durch ein Phonon inelastisch (2D-Bande) um \mathbf{q} gestreut. Danach wird es durch ein Phonon zurück zu \mathbf{k} gestreut, unter Rekombination mit einem Loch wird ein Photon erzeugt. Bei der 2D-Bande sind zwei TO-Phononen involviert, während bei der D-Bande ein TO-Phonon und ein Defekt beteiligt sind. Deswegen ist die Frequenz der 2D-Bande ungefähr doppelt so groß wie die Frequenz der D-Bande. Die Frequenzen beider Moden sind abhängig von der Anregungswellenlänge, da eine erhöhte Anregungsenergie in einer erhöhten Wellenzahl des Phonons \mathbf{q}' resultiert (das führt zur Erhöhung der Phononfrequenz, siehe Abbildung 13(a)) [72], [73], [71], [68], [70].

Das Ramanspektrum für eine Graphendoppellage mit AB-Stapelfolge unterscheidet sich deutlich von dem Spektrum einer Monolage. Die 2D-Mode einer Doppellage besteht aus vier Einzelbanden, während sie für eine Monolage mit einer einzigen Lorentzfunktion angepasst werden kann. Das Verhältnis $I(2D)/I(G)$ der 2D-Mode zur G-Mode sinkt mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen. Für eine Lage beträgt der Wert ungefähr 5 und sinkt für zwei Lagen auf 2,5 ab [74], [75]. Für Graphenlagen, deren verschiedene Lagen beliebig orientiert sind, sind diese charakteristischen Änderungen kaum ausgeprägt, da in diesem Fall keine oder nur eine geringe Wechselwirkung der Graphenlagen untereinander existiert [43]. Für turbostratisches Graphen (beliebiger Winkel zwischen den Graphenlagen) kann die 2D-Mode mit einer Lorentzkurve angepasst werden, deren Halbwertsbreite ($\Delta\omega_{2D} \sim 45 - 60 \text{ cm}^{-1}$) aber deutlich größer ist als für eine Monolage Graphen ($\Delta\omega_{2D} \sim 24 \text{ cm}^{-1}$) [71].

Ferrari und Robertson [77] haben ein dreistufiges Modell entwickelt, mit dessen Hilfe Ramanspektren von Kohlenstoffderivaten verschiedenen Ordnungsstufen zugeordnet werden können. Die erste Stufe beinhaltet die Umwandlung von Graphit in nanokristallines Graphit (nc-Graphit). Verfolgt man den Pfad auf dem Weg zu nc-Graphit, erkennt man eine Blauverschiebung des G-Peaks, zu ungefähr 1600 cm^{-1} (siehe Abbildung 14(a)), das Einsetzen der defektinduzierten D-Mode und damit das Ansteigen des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses (siehe Abbildung 14(b)). Das Verhältnis ist abhängig von der Anregungswellenlänge, da die Intensität des D-Peaks von der Wellenlänge abhängt. Die Intensität ist für IR-Anregung am größten und für UV-Anregung am geringsten. Es gibt in dieser Stufe keine Dispersion der G-Mode.

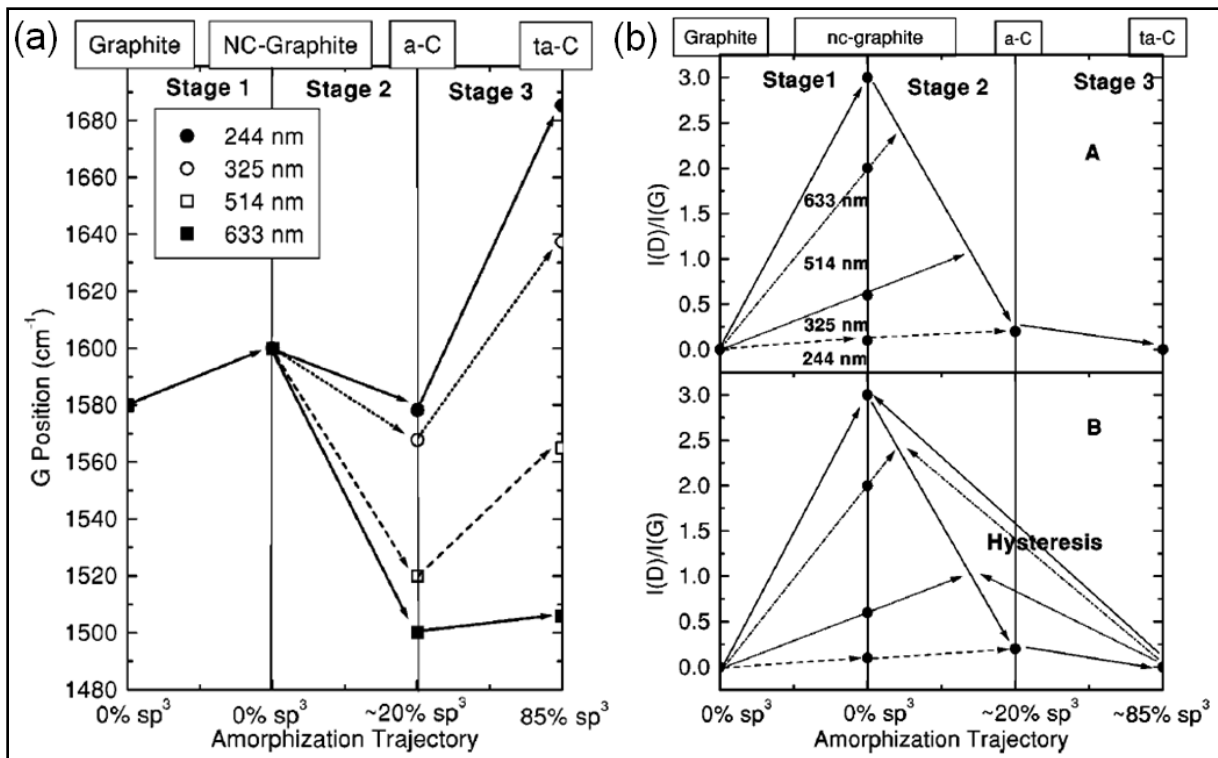


Abbildung 14: Veränderungen der G Peakposition (a) und des I(D)/I(G) Verhältnisses (b) als Funktion des sp^3 Anteils und damit der strukturellen Umwandlung von Graphit zu tetraedrisch amorphem Kohlenstoff (ta-C). Die Ramanmessungen wurden mit verschiedenen Anregungswellenlängen durchgeführt. Quelle: [76].

In der zweiten Stufe, von nanokristallinem Graphit zu amorphem Kohlenstoff, setzt eine Rotverschiebung des G Peaks ein und das I(D)/I(G)-Verhältnis sinkt. Die Frequenz der G Mode von ungeordneten Kohlenstoffderivaten wird abhängig von der Anregungsenergie und verhält sich proportional zum Grad der Unordnung. Die Ursache hierfür liegt in dem Auftreten von lokalen Bandlücken mit unterschiedlicher Energieseparation und verschiedenen Phononenmoden. Bisher wurde die Entwicklung der Ramanspektren mit zunehmender Unordnung betrachtet. Erhöht man allerdings die Ordnung (statt sie zu verringern), gibt es aufgrund der Umwandlungsmechanismen keinen eindeutigen Pfad von hohem sp^3 - zu geringem sp^3 -Gehalt, was eine Quantifizierung unmöglich macht. Die dritte Stufe mit Kohlenstoffderivaten deren sp^3 -Anteil zwischen 20 % und 85 % liegt, ist für die vorliegende Arbeit nicht von Interesse und soll daher nicht weiter diskutiert werden [77], [76].

Die Menge an Unordnung in Graphen kann durch den Abstand zwischen nulldimensionalen Defekten L_D quantifiziert werden. In Abbildung 15 (a) ist das I(D)/I(G)-Verhältnis in Abhängigkeit von L_D dargestellt, wobei die Defektdichte mittels STM bestimmt wurde [79]. Die 4. Potenz der Anregungsenergie wurde zu dem Verhältnis multipliziert, um alle Datenpunkte auf einer Verlaufslinie darstellen zu können [80]. Es gibt für alle Anregungsenergien ein Maximum des I(D)/I(G)-Verhältnisses. Daher kann die Menge an Defekten nicht allein anhand des Verhältnisses bestimmt werden. Durch die zusätzliche Betrachtung der Halbwertsbreite des G-Peaks, die für defektfreies Graphen minimal wird (siehe Abbildung 15 (b)), kann die Qualität des Graphens anhand des Ramanspektrums beurteilt werden [78].

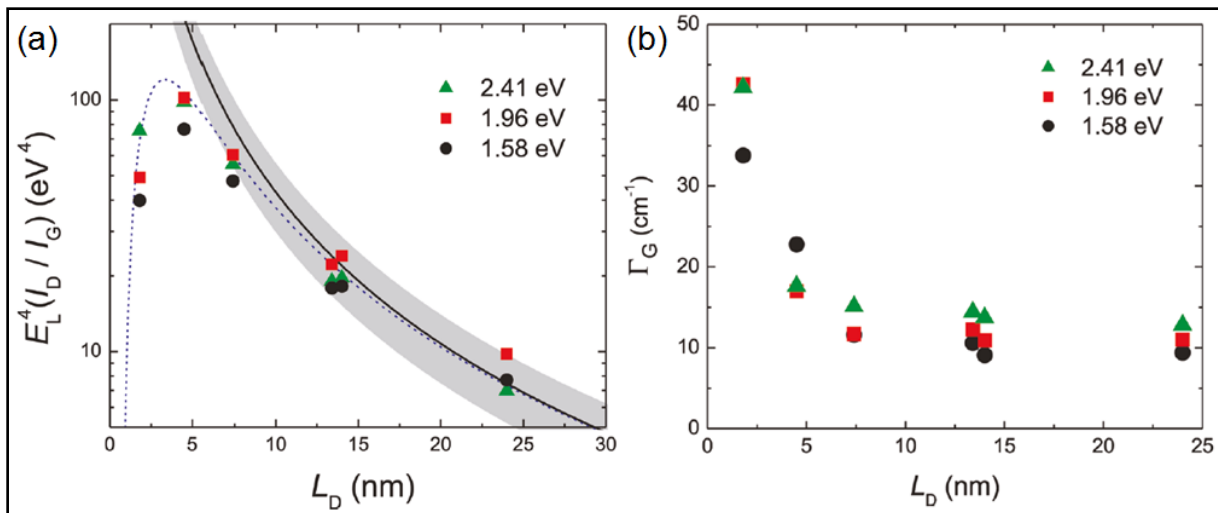


Abbildung 15: (a) Intensitätsverhältnis von D- zu G-Peak multipliziert mit der 4. Potenz der Anregungsenergie als Funktion des Defektabstands. (b) Halbwertsbreite des G-Peaks in Abhängigkeit des Defektabstands. Quelle: [78].

Durchführung Raman-Spektroskopie

Der Großteil der Ramanspektren wurde bei der PTB in Braunschweig in der Gruppe "Metrologie in der Chemie" mit einem μ -Ramanspektrometer (LabRam ARAMIS) im Rückstreumodus von Dr. Rainer Stosch und Stefan Wundrack aufgenommen. Die Messungen bei einer Wellenlänge von 532 nm wurden mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser und bei 633 nm mit einem Helium-Neon-Laser, einem 100x Objektiv und einem thermoelektrisch gekühltem CCD Detektor (mit einer spektralen Auflösung von 2 - 3 cm^{-1}) durchgeführt. Das Instrument wurde anhand des Siliziumpeaks bei 520,5 cm^{-1} kalibriert.

Vereinzelte Proben wurden mit einem Thermo Scientific DXR Raman Mikroskop bei einer Wellenlänge von 532 nm von Alex Rzhevskii (Thermo Fisher Scientific) charakterisiert (Spektren in Abschnitt 5.1).

3.1.4 Vierpunktmessung (engl.: four-point probe)

Die Vierpunktmessung wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, um den spezifischen Flächenwiderstand (auch spezifischer Schichtwiderstand) von dünnen, leitfähigen Schichten zu bestimmen. Das Ersatzschaltbild dieser Messmethode ist in Abbildung 16 dargestellt. Es werden vier getrennte Sonden verwendet, da die Zweipunktmessung von den Widerständen der Zuleitungen und Spitzen R_W , den Kontaktwiderständen zwischen den Spitzen und der Schicht R_C beeinflusst wird. Der Widerstand der Schicht R_{DUT} (engl.: device under test, DUT) könnte durch die folgenden Formel berechnet werden, wenn die Einzelbeiträge bekannt wären:

$$R_M = \frac{V}{I} = R_W + R_C + R_{DUT} \quad (3.9)$$

Das ist aber im Allgemeinen nicht der Fall. Eine Möglichkeit den Widerstand der Schicht zu bestimmen, besteht darin, die Spannungsmessung von dem Strompfad zu trennen. Dadurch ergibt sich folgender Ausdruck für den gemessenen Widerstand (R_M):

$$R_M = \frac{V}{I} = R_{W2} + R_{W3} + R_{C2} + R_{C3} + R_{DUT} \quad (3.10)$$

Wird die Spannungsmessung hochohmig durchgeführt, fließt nur ein sehr geringer Strom durch diese Zuleitungen und Kontaktstellen, deren Widerstände R_{W2} , R_{W3} und R_{C2} , R_{C3} in diesem Fall vernachlässigt werden können. Die gemessene Spannung wird dann nur durch den Spannungsabfall an der Schicht verursacht.

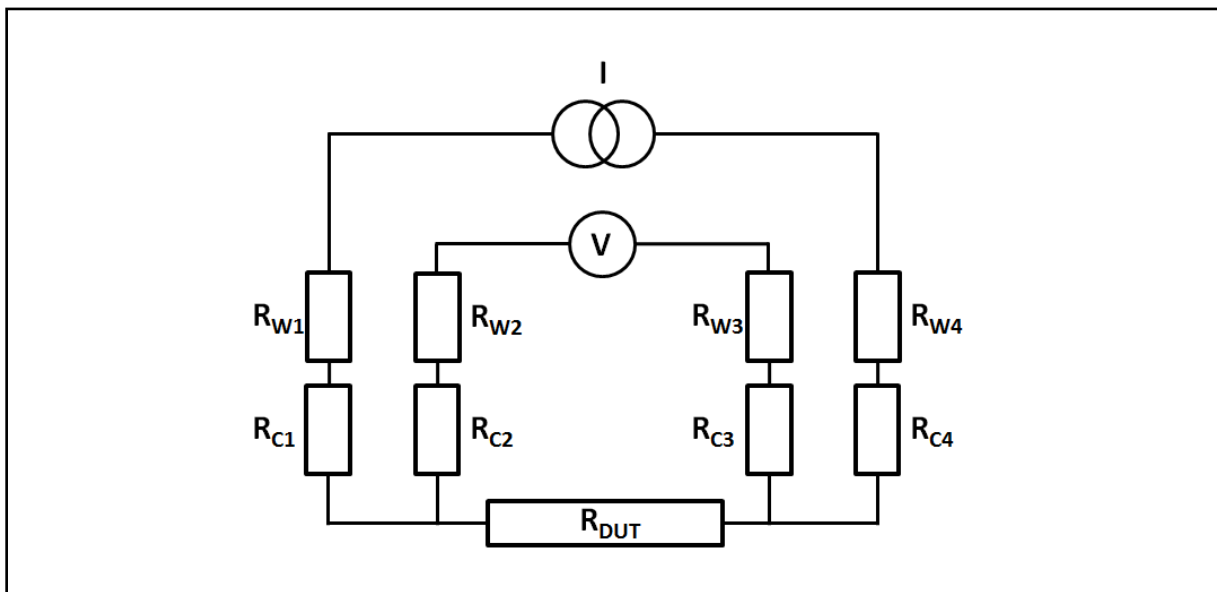


Abbildung 16: Ersatzschaltbild der Vierpunktmessung mit den Widerständen der Kabel (R_W), der Kontaktstellen (R_C) und des Messobjekts (R_{DUT}).

Man kann herleiten, dass der spezifische Widerstand bei gleichem Sondenabstand s gegeben ist durch [81]:

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (3.11)$$

Dabei ist F eine Zusammenfassung verschiedener Korrekturfaktoren für eine endlich große, beliebig geformte Schicht. Darunter fallen Korrekturen für die Nähe zu Rändern, die Schichtdicke der Probe t und die Sondenplatzierung. Für linear angeordnete Spitzen kann man F mit drei Komponenten beschreiben:

$$F = F_1 F_2 F_3 \quad (3.12)$$

Dabei korrigiert F_1 die Effekte der endlichen Schichtdicke der Probe, F_2 der lateralen Abmessung der Probe und F_3 die Platzierung der Spitzen bezüglich der Probenkanten. Sind

die Abmessungen der Probe deutlich größer als der Sondenabstand (der Durchmesser runder Proben $D \geq 40s$), wird F_2 gleich eins. Ist der Abstand zum Rand der Probe größer als 3 Sondenabstände ($d/s > 3$), ist der Faktor F_3 ebenfalls gleich eins. Für sehr dünne Proben (für F_1 gilt Dicke der Schicht $t \leq s/2$) mit F_2 und F_3 gleich eins vereinfacht sich Formel (3.11) zu:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \frac{V}{I} \quad (3.13)$$

Man kann aus dem spezifischen Widerstand den spezifischen Schichtwiderstand R_{sh} berechnen (R_{sh} wird oft mit der Einheit Ω/square angegeben, wobei "square" nur als Kennzeichnung zu verstehen ist, um Verwechslungen mit dem Widerstand R der Probe vorzubeugen):

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{V}{I} \quad (3.14)$$

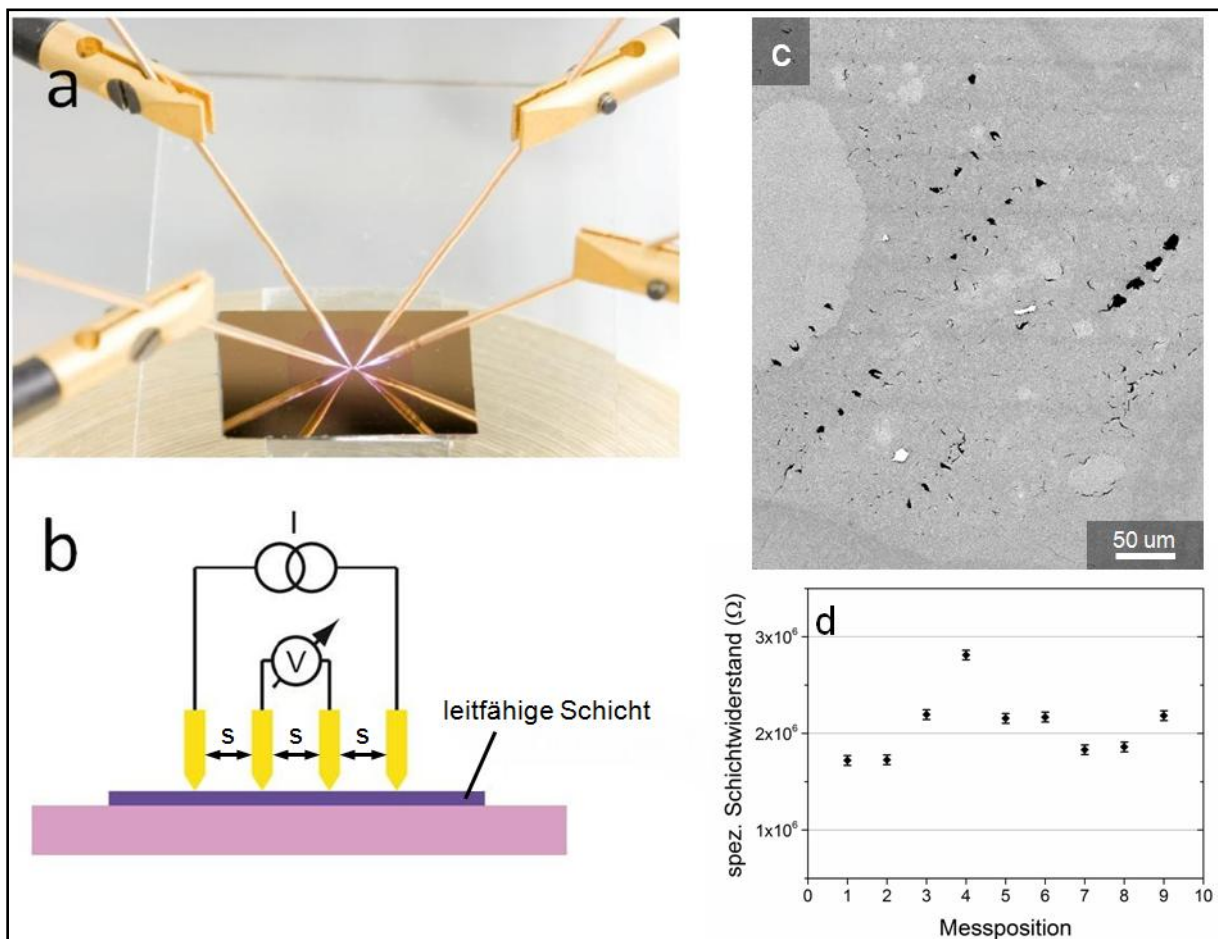


Abbildung 17: (a) Messaufbau der Vierpunktmessung. (b) Schematische Darstellung der Messanordnung. (c) HIM Aufnahme einer geheizten CNM auf SiO_2 nach der Vierpunktmessung. Es sind deutlich die Kontaktstellen der Spitzen in nahezu äquidistantem Abstand zu erkennen. (d) Variation des spez. Schichtwiderstands über die Messpositionen. Quelle von (a) & (b) mit eigenen Ergänzungen : [15].

Die Näherung der dünnen Probe ist bei der Messung von Graphen und von Kohlenstoffnanomembranen erfüllt. Aus den Annahmen für die Korrekturfaktoren kann man ableiten, dass eine Messung mit minimalem Sondenabstand erstrebenswert ist, um Fehler

bei der Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstands von Proben mit geringen lateralen Abmessungen zu vermeiden. Der reelle und der schematische Aufbau der Vierpunktmessung sind in Abbildung 17 (a) und (b) zu sehen [81].

Diskussion Vierpunktmessung

Abbildung 17 (c) zeigt eine Heliumionenmikroskopie-Aufnahme einer leitfähigen Schicht auf einer Siliziumoxidoberfläche nach der Vierpunktmessung. Die Kontaktstellen der Messsonden sind deutlich zu erkennen. Der Sondenabstand beträgt ungefähr $s \approx 20 \mu\text{m}$. In Abbildung 17 (d) ist die Variation des spezifischen Schichtwiderstands über verschiedene Positionen einer Probe dargestellt. Dabei werden nur Messwerte mit ohmschen Verhalten (lineare Spannungs-Stromkurve) berücksichtigt. Die leitfähige Schicht wurde durch Heizen einer BPT-CNM unter Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ direkt auf Quarzglas hergestellt. Als Fehlerbalken dient die Wiederholbarkeit der Messung an der gleichen Stelle. Dafür wurden die Messsonden nicht gelöst und erneut kontaktiert, sondern in Kontakt belassen, da die exakte Reproduktion der Kontaktgeometrie nicht möglich ist. Die Größe der Fehlerbalken ist, verglichen mit den Schwankungen über die Probe, sehr gering. Mögliche Einflüsse die zu einer eingeschränkten Wiederholbarkeit der Messung an einer Stelle führen können, sind eine lokale Erwärmung des Materials, sowie Veränderungen der Kontaktgeometrie durch Vibrationen und Stöße.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der spez. Schichtwiderstand über die Probe variiert. Daraus ergibt sich eine Unsicherheit, wenn für eine Probe ein einziger Wert für den spez. Schichtwiderstand angegeben werden soll. Der größte Teil der Unsicherheit entsteht durch die Variation über verschiedene Messpositionen. Dabei spielt auch die Variation der Sondenabstände eine Rolle, da diese nicht fix sind, sondern durch den Experimentator mit möglichst gleichem Abstand platziert werden müssen. Genau genommen ist dann die Näherung der Formel (3.11) nicht mehr anwendbar. An den verschiedenen Positionen auf einer Probe kann der spezifische Schichtwiderstand aufgrund von Unterschieden in der Struktur auf der atomaren Ebene variieren. Daher wird als charakteristischer Wert für eine Probe der Mittelwert über alle Positionen gebildet und als Unsicherheit die Standardabweichung der spezifischen Schichtwiderstände aller Positionen angenommen. Die hergestellten leitfähigen Schichten können makroskopische Defekte im Bereich der Messsonden aufweisen, die bei der Positionierung aufgrund ihrer Größe nicht sichtbar sind. Dabei muss zwischen den verschiedenen Größenskalen der Defekte unterschieden werden, makroskopische Defekte wie Risse oder Löcher auf der einen Seite und Unordnung der Kristallstruktur. Letztere wird als Materialeigenschaft der Probe verstanden. In Abbildung 17 (c) sind Risse mit typischen Längen von wenigen Mikrometern und Breiten von unter einem Mikrometer zu erkennen. Diese makroskopischen Defekte stören den Stromfluss und führen lokal zu einem erhöhten spezifischen Schichtwiderstand. Die Erhöhung des spezifischen Schichtwiderstands ist von der Größe und Dichte der makroskopischen Defekte abhängig. Um einen Wert für den spezischen Schichtwiderstand angeben zu können, der von der makroskopischen Defektdichte unabhängig ist, wird der niedrigste gemessene Wert der Probe bei Ohmschen Verhalten im verwendeten Stromstärke- bzw. Spannungs-Bereich, genannt Bestwert, verwendet. Dabei nimmt man an, dass bei dem niedrigsten Wert, minimal wenige makroskopische Defekte im Bereich der Messsonden vorhanden sind und die Messung minimal gestört wurde. Die Stellen an denen die Sonden Kontakt zur nanokristallinen Graphenschicht hatten sind in Abbildung 17 (c) durch Löcher in der Schicht gekennzeichnet. Wahrscheinlich entstehen diese bei dem Entfernen der Sonden nach der

Messung, da die Strom-Spannungs-Kennlinien bei gleichbleibender Kontaktierung nahezu übereinstimmten, was bei der Erzeugung von makroskopischen Defekten durch die Messung nicht zu erwarten wäre.

Durchführung Vierpunktmessung

Die Bestimmung der Schichtwiderstände wurde an einem Aufbau mit Mikroproben (Suess MicroTec PH100) und Cu/Be Spitzen (Cascade Microtech Modell #K00-41364) und einer Keithley Source-Measure-Einheit 237 bei Raumtemperatur und unter Atmosphäre durchgeführt. Alle Messungen die mit diesem Aufbau gemacht wurden, habe ich selbst vorgenommen.

Die Charakterisierung des elektrischen Transports wurde mit einem Oxford Instruments Helium 3 refrigerator HelioxTL an der PTB Braunschweig von Dr. Mirosław Woszczyzna ausgeführt. Vor dem Kühlen auf eine Temperatur von 300 mK wurden die Proben im Vakuum bei 10^{-6} mbar für 18 Stunden ausgegast und anschließend elektrisch charakterisiert. Ein Keithley 2400 SourceMeter wurde verwendet um einen Gleichstrom von 1 μ A und eine back-gate Spannung anzulegen. Die Spannungen wurden mit einem Keithley 2182A Nanovoltmeter gemessen.

3.1.5 Transmissionselektronenmikroskop (engl.: transmission electron microscope, TEM)

Um die Struktur von dünnen Proben auf atomarer Skala zu untersuchen, eignet sich das Transmissionselektronenmikroskop. Der Hellfeld Strahlengang eines typischen TEM ist in Abbildung 18 (a) dargestellt. Der einfallende Elektronenstrahl wird durch ein Kondensorlinsensystem parallel gerichtet, so dass auf der Probe eine ebene Welle ankommt. An der Probe werden die einfallenden Elektronen gestreut. Hinter der Probe befinden sich Objektivlinsen- und Projektionslinsensysteme, durch die eine vergrößerte Aufnahme auf dem Detektor (Leuchtschirm oder CCD) erzeugt wird. In der hinteren Brennebene der Objektivlinse gibt es die Objektivblende. Damit kann die Anzahl der Beugungsordnungen, die zur Bilderstellung beitragen, eingestellt werden. Dadurch werden auch der Bildkontrast und die Auflösung bestimmt.

In TEM Aufnahmen gibt es drei grundlegende Kontrastmechanismen. Während der Transmission durch eine dünne TEM-Probe erfahren die Elektronen eine Reihe von Streuprozessen, die ihre Energie- und Winkelverteilung verändert. So tragen Elektronen, die um einen gewissen Winkel abgelenkt werden, aufgrund der Dimension der TEM-Säule nicht zum Bild bei. Probenbereiche die dicker sind oder eine höhere Dichte haben, streuen die Elektronen stärker. Dadurch weisen mehr Elektronen einen Streuwinkel auf, der nicht zur Bildinformation beitragen kann. Diese Bereiche erscheinen in der Aufnahme dunkler. Dieser Kontrast kann erhöht werden, wenn die Objektivblende den akzeptierten Winkel weiter einschränkt. Ist diese Blende in der optischen Achse zentriert, spricht man von Hellfeld-Aufnahmen (siehe Abbildung 18 (a)).

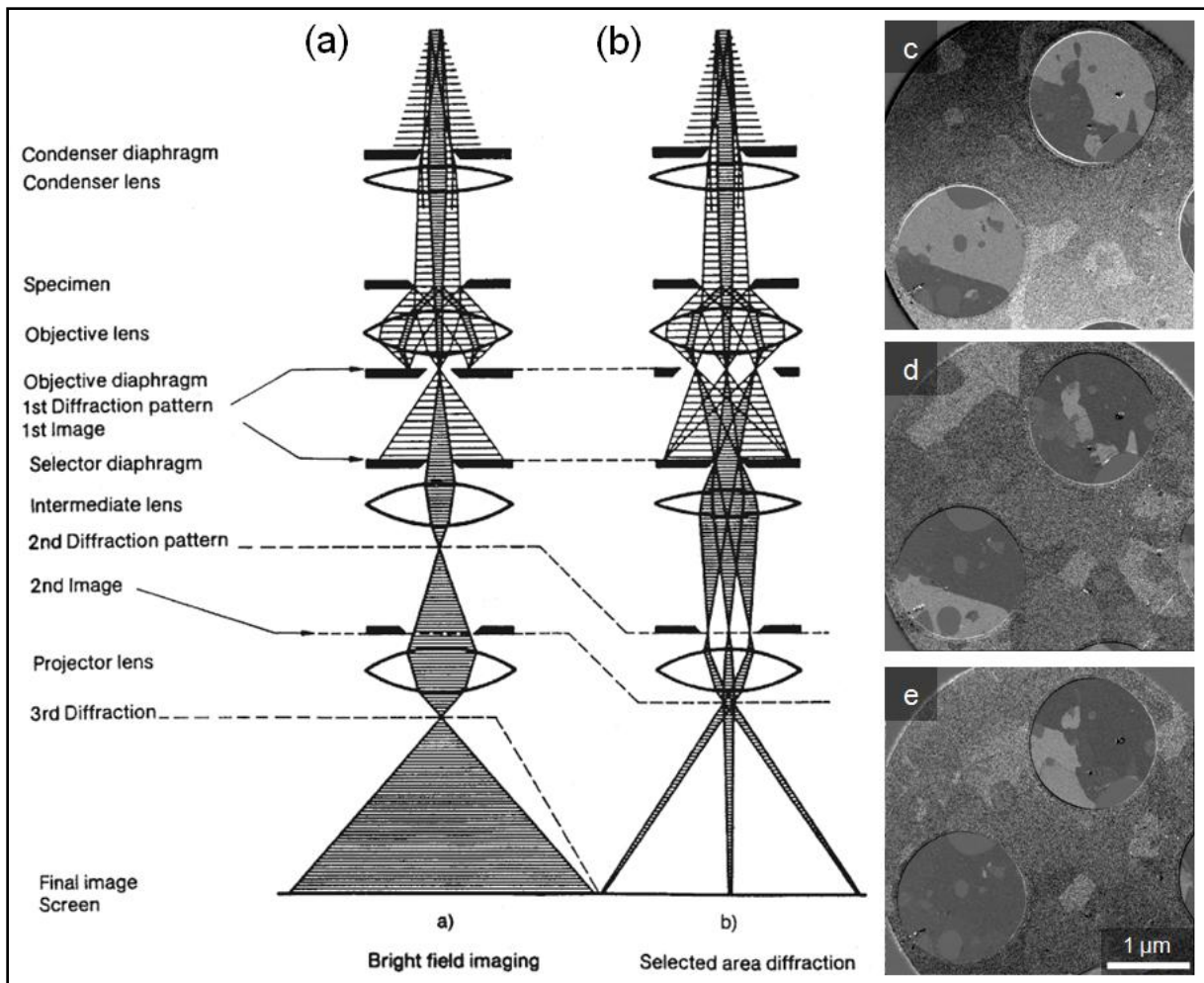


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem TEM. (a) Hellfeldbedingung. (b) Feinbereichsbeugung (SAED). (c - e) Dunkelfeld Aufnahmen von Graphen auf Quantifoil TEM Netzchen. Der gleiche Ausschnitt wurde bei unterschiedlichen Winkeln des Primärstrahls aufgenommen und zeigt Graphenkristallite mit verschiedenen Orientierungen. Quelle für (a) & (b): [82].

Bei kristallinen Proben ist der Beugungskontrast dominierend. Im Hellfeldmodus erscheinen auch Bereiche dunkel, deren Ebenen die Braggbedingung erfüllen, also nahezu parallel zum einfallenden Strahl ausgerichtet sind. Die Objektivblende kann auch auf einen gestreuten Strahl zentriert werden, um das Dunkelfeldbild zu erstellen. Je nach gewähltem Beugungspunkt variiert der Kontrast im Bild, da geänderte Beugungsbedingungen vorliegen. Diese Methode kann benutzt werden, um kristalline Bereiche mit unterschiedlicher Orientierung sichtbar zu machen (siehe Abbildung 18 (c - e)) [83].

Als dritten Kontrast gibt es den Phasenkontrast, der erzeugt wird, wenn Elektronenwellen mit unterschiedlicher Phase interferieren. Er wird für die Erzeugung von atomar aufgelösten HRTEM Aufnahmen verwendet. Unter idealen Abbildungs- und Probenbedingungen ist ein HRTEM Bild ein Interferenzmuster der ungestreuten Elektronen und der, durch die Probe, gestreuten Elektronen. Durch die Abbildungsfehler (hauptsächlich sphärische Aberration der Objektivlinse) des Linsensystems treten Phasenmodulationen auf. Diese werden mit der Phasenkontrasttransferfunktion (engl.: contrast transfer function, CTF) beschrieben. Die Elektronenwelle in der Bildebene ist eine Überlagerung dieser CTF und der Informationen der Probe. Man kann die CTF beeinflussen, indem der Defokus verändert wird. In aberrationskorrigierten HRTEM kann zusätzlich der Koeffizient der sphärischen Aberration (C_s) verändert werden. So erscheinen Kohlenstoffatome in der Aufnahme dunkel, wenn der

C_s ungefähr $2\mu\text{m}$ beträgt und der Defokus die Scherzerbedingung erfüllt (für 80 kV ist $\Delta f_{\text{Scherzer}} \approx -3,5\text{ nm}$). Unter anderen Bedingungen können die Kohlenstoffatome hell erscheinen (z.B: $\Delta f \approx 6\text{ nm}$ bei gleicher C_s [84]), [85], [86], [87], [88].

3.1.6 Feinbereichsbeugung (engl.: selected area electron diffraction, SAED)

Um die Gitterabstände und die Orientierung von Strukturen zu bestimmen, kann mit einem TEM auch die Elektronenbeugung an ausgewählten Bereichen vermessen werden. Zur Erzeugung des Beugungsbilds wird ein paralleles Elektronen-Strahlenbündel benutzt und durch eine Blende wird ein Bereich gewählt. In kristallinen Strukturen sind die Atome periodisch angeordnet, somit liegt auch eine periodische Verteilung der Elektronen vor. Werden Wellen von solch periodischen Zentren kohärent gestreut, findet konstruktive Interferenz statt, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$m\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.15)$$

Die Gleichung gibt für die einfallende Strahlung mit der Wellenlänge λ an, unter welchem Winkel θ Elektronen gebeugt werden, wenn der Abstand zwischen parallelen Gitterebenen d beträgt. Weil die Wellenlänge deutlich kleiner als die Gitterabstände ist (für 80 keV Elektronen $\lambda = 0,0042\text{ nm}$, Gitterabstände in der Größenordnung von wenigen Angström), sind die Braggwinkel auch klein. Deswegen tritt Beugung nur dann auf, wenn die Atomebenen fast parallel zum einfallenden Strahl sind.

Ist die Probe polykristallin, wird durch Elektronenbeugung ein Muster von konzentrischen Ringen, mit Radien r_i erzeugt, welche die möglichen Gitterabstände d_i repräsentieren. Die Radien sind proportional zu $1/d$. Jede Beschränkung der Morphologie oder Dimension der Probe führt zur Verschmierung der Beugungspunkte. In Proben mit sehr kleinen Kristallen wird eine Verbreiterung der polykristallinen Ringe beobachtet. Amorphe Materialien zeigen diffuse Beugungsringe, die in Verbindung zu den mittleren Abständen und zur Winkelverteilungsfunktion (engl.: angular distribution function) stehen [85], [87], [86].

3.1.7 Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (engl.: electron energy loss spectroscopy EELS)

Der einfallende Elektronenstrahl eines TEM wird an einer Probe auch inelastisch gestreut. Dabei kommt es zu charakteristischen Energieverlusten. Die Verluste können in verschiedene Kategorien eingeteilt werden:

- Anregung von kernnahen Elektronen (core shell electrons)
- Interband- und Intrabandübergänge
- Anregung von Plasmonen
- Anregung von Schwingungen (Phononen)

Steht die Messung der Anregung von kernnahen Elektronen im Fokus der Messung, spricht man von core level EELS (CLEELS). Oberhalb der jeweiligen Verlustkante wird eine Feinstruktur beobachtet. Bis ungefähr 50 eV ab der Kante spricht man von der kantennahen Feinstruktur (electron-loss near edge fine structure, ELNES). Diese bildet die Zustandsdichte des Leitungsbandes ab. Bei höheren Energien liegt die kantenferne Feinstruktur (extended energy-loss fine structure, EXELFS), die Aussagen über die Bindungsabstände ermöglicht. Bei geringen Verlustenergien von 1 - 30 eV kommt es sowohl zu Plasmonenanregungen als auch zu Einzelelektronenübergängen von Valenzelektronen [65], [85], [56].

Man kann die Elektronen, die zur Bilderzeugung genutzt werden, nach ihrer Energie filtern. Es ist üblich ein Bild bei der Energie der Ionisationskante mit einem Bild des Elektronen-Hintergrunds vor der Kante zu kombinieren. Dadurch entsteht eine Aufnahme, bei der Stellen mit inhomogener Elementverteilung heller oder dunkler als die Umgebung erscheinen. Dieses Verfahren wird Energie gefiltertes TEM (EFTEM) genannt [86].

Durchführung TEM, HRTEM, SAED, EELS

Ein Teil der TEM Messungen (Abschnitte 4, 6 und 8) wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Ute Kaiser in Ulm durchgeführt. Dafür wurde ein aberrationskorrigiertes FEI Titan 80 - 300 Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV und reduzierter Extraktionsspannung für eine verbesserte Energieauflösung verwendet. Die hochauflösenden TEM Bilder wurden mit einer CCD (Gatan Ultrascan 1000 XP slow scan CCD) unter der Scherzer Bedingung mit $C_s \sim 2 \mu\text{m}$ und Unterfokus von -10 nm aufgenommen. Die Dunkelfeldsequenzen wurden aufgenommen, indem die Kondensorblende in der optischen Achse platziert und der Eingangsstrahl um $\sim 1^\circ$ verkippt wurde. Der Strahl wurde dann unter konstanter Neigung von 0° bis 60° in 5° Schritten gedreht.

Der andere Teil (Abschnitt 5.1) wurde in Frankfurt am MPI für Biophysik an einem PACEM (phase contrast aberration corrected electron microscope) von Dr. Daniel Rhinow gemessen. Für EELS Analysen mit diesem Gerät wurde eine Halbwertsbreite von 0,5 eV des elastisch gestreuten Strahls eingestellt. Der Sammel-Halbwinkel betrug 10 mrad. Für SAED wurde ein Philips CM120 Mikroskop verwendet.

3.1.8 Beugung von niederenergetischen Elektronen (engl.: low energy electron diffraction, LEED)

Mit der Beugung von niederenergetischen Elektronen kann die Struktur der Oberfläche aufgeklärt werden. Bedingung dafür ist das Vorhandensein von Fernordnung auf der Oberfläche. Aufgrund der niedrigen Elektronenenergie tragen nur die obersten Lagen der Oberfläche zum Signal bei (siehe Abbildung 7).

Das Beugungsmuster kann genutzt werden, um auf das reziproke Gitter der Oberfläche zu schließen. Um Punkte bei der Beugung an einer Oberfläche beobachten zu können, muss die Bedingung bezüglich des Vektors des reziproken Gitters G_{hk} erfüllt sein:

$$\mathbf{k}^{\parallel} - \mathbf{k}_0^{\parallel} = \mathbf{G}_{hk} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* \quad (3.16)$$

Die Impulserhaltung ist in dem Fall nur für die Wellenvektoren der einfallenden Welle (\mathbf{k}_0) und der gestreuten Welle (\mathbf{k}) parallel zur Oberfläche gegeben. Außerdem gilt für die elastische Streuung Energieerhaltung:

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| \quad (3.17)$$

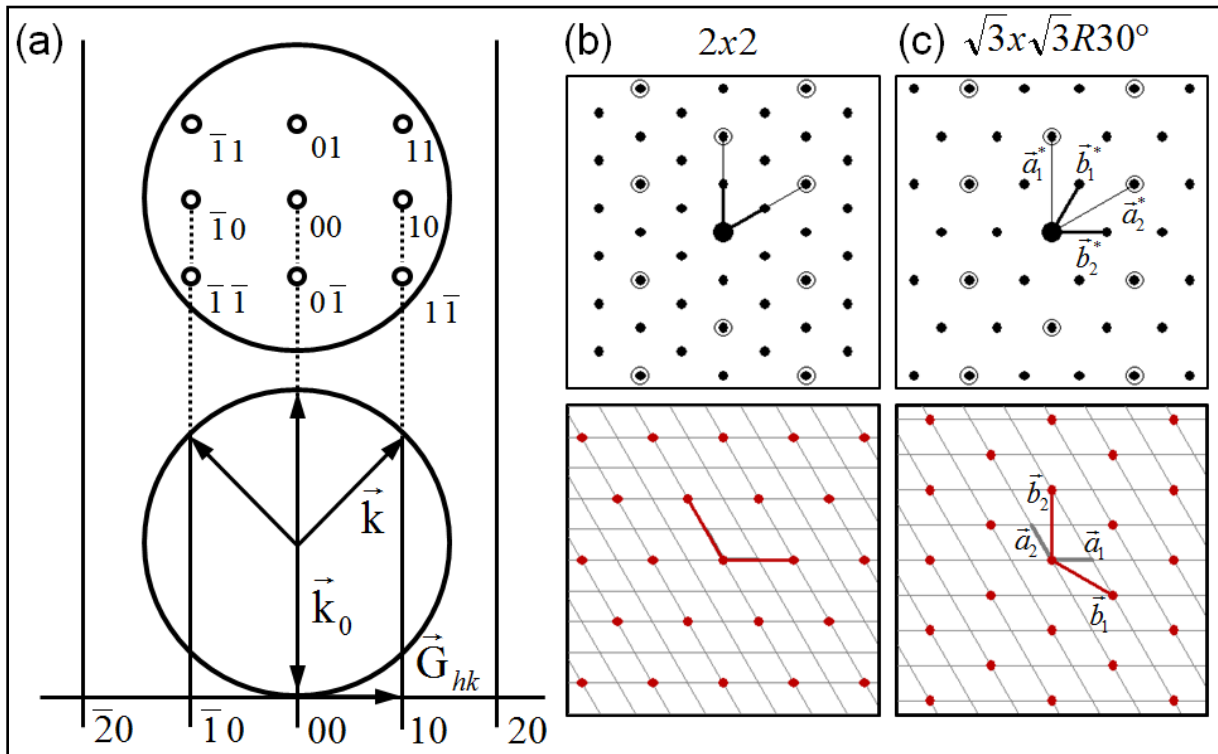


Abbildung 19: (a) Entstehung und Beschriftung von LEED Punkten bei senkrechtem Einfall der Primärelektronen. Simulationen von LEED Mustern von einer (2×2) Überstruktur (b) und einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ Überstrukturen auf einem hexagonalen Gitter mit der Software "LEEDpat v3.0". Oben sind die Strukturen im reziproken Raum und unten im Realraum dargestellt. Quelle für (a): eigene Darstellung nach [65].

Durch eine Ewald Konstruktion können beide Bedingungen graphisch dargestellt werden und das Auftreten von LEED-Punkten nachvollzogen werden. Für steigende Elektronenenergie sinkt die De-Broglie Wellenlänge und damit wird der Radius der Ewaldkugel ($r = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) größer. Somit werden mehr Stäbe des reziproken Gitters der Oberfläche gekreuzt und es entstehen mehr Punkte im beobachteten LEED Muster [65], [56].

Für dicht gepackte SAMs auf Au (111) werden unter anderem die Einheitszellen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ und (2×2) beobachtet [18], [89]. Beide Strukturen sind in Abbildung 19 (b) beziehungsweise (c) in sowohl im reziproken Raum (oben) als auch im Realraum (unten) dargestellt. Die Einheitszelle der Oberfläche wird durch die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und die Überstruktur durch \vec{b}_1 und \vec{b}_2 beschrieben. Durch die LEED Messung können die Gittervektoren im reziproken Raum gemessen werden und damit die Geometrie der Einheitszelle bestimmt werden. Die Basis der Einheitszelle kann aber nur durch die Analyse der Intensitätsverteilungen der Beugungsmaxima ermittelt werden [56].

Durchführung LEED

Die LEED Messungen wurden in einer Omicron UHV Anlage mit einem BDL600IR-MCP System (OCI Vacuum Microanalysis) mit Mikrokanalplatten Detektor durchgeführt. Um die Einheitszellen der experimentell beobachteten Muster zu bestimmen, wurden Simulationen mit der Software LEEDpat v3.0 ausgeführt. Die LEED Messungen in den Abschnitten 4 und 6.1 wurden von Dr. Dan Matei durchgeführt. Die Muster in Abschnitt 8 wurden von mir selbst aufgenommen.

3.1.9 Rasterelektronenmikroskop (REM, engl.: scanning electron microscope SEM)

Eine Methode um die Oberflächentopologie und chemische Beschaffenheit von Proben, unabhängig von deren Dicke, zu untersuchen, stellt das Rasterelektronenmikroskop dar. Der schematische Aufbau eines REM ist in Abbildung 20 gezeigt.

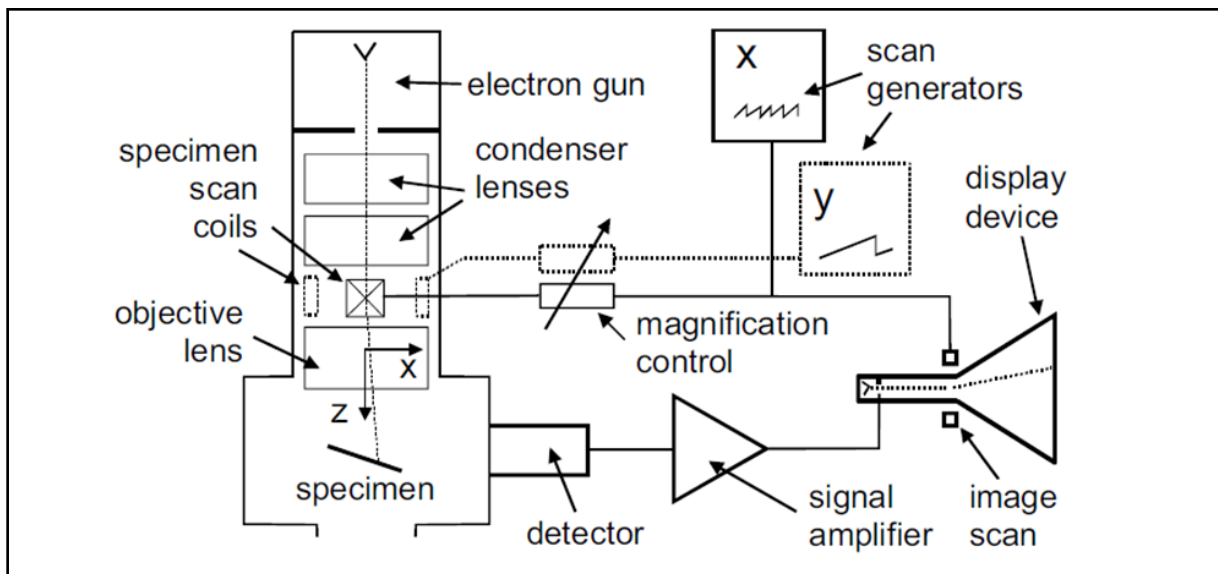


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops. Quelle: [90].

Die Primärelektronen der Elektronenkanone werden auf einen möglichst kleinen Fleck fokussiert, dieser Strahl wird dann über die Probe gerastert. Das Abrastern übernimmt ein Ablenkgenerator, der sowohl einen Elektronenstrahl zeilenweise über die Probe führt, als auch zur synchronen Übertragung des Signals auf einem Monitor bzw. einem CCD verwendet wird. Das Verhältnis zwischen Displayfläche und Fläche der Probe ist die Vergrößerung. Die maximal erreichbare Auflösung wird durch Aberrationen und die Größe der Anregungsbirne beschränkt.

Durch den Primärstrahl werden Sekundärelektronen (SE) in der oberflächennahen Schicht der Probe erzeugt. Diese SE können durch ein Szintillator-Photomultiplier System, einen sogenannten Everhart-Thornley Detektor an einer Seite der Kammer detektiert werden. Vor dem Szintillator ist ein positiv geladenes Gitter angebracht, welches die niederenergetischen Elektronen anzieht. Probenbereiche die in direkter Linie zum Detektor liegen, liefern eine höhere Signalintensität als die "abgeschatteten" Bereiche und erscheinen im Bild heller. Diese Elektronen zeigen die Oberflächentopographie. Es gibt einen Neigungseffekt, da die

SE-Ausbeute von dem Einfallswinkel des einfallenden Strahls mit $1/\cos\theta_{inc}$ abhängt. Das führt dazu, dass die Kanten von runden Partikeln heller als die zentralen Bereiche erscheinen.

Die Streuung der Elektronen ist von der Ordnungszahl des Materials abhängig, so dass die höher energetischen, rückgestreuten Elektronen (backscattered electrons, BSE) eine chemische Information beinhalten. Ein Bereich mit Elementen höherer Ordnungszahl als in der Umgebung führt zu größerer Rückstreuung und erscheint in der Aufnahme heller. Die BSE werden typischerweise mit einem großflächigen Detektor unter der Objektivlinse detektiert. Dabei handelt es sich um einen rückwärts betriebenen p-n Übergang. Die BSE erzeugen Elektron-Loch-Paare, die getrennt werden, einen Strom erzeugen, welcher zur Detektion verstärkt wird. Die BSE Ausbeute hängt auch von der Orientierung des Kristalls in Bezug auf den einfallenden Strahl ab, ist der Strahl parallel zu atomaren Ebenen werden die Elektronen in die Struktur kanalisiert. Dadurch haben sie eine erhöhte Eindringtiefe und eine geringere BSE Ausbeute.

Bei dem verwendeten REM war zusätzlich ein sogenannter Inlens Detektor vorhanden. Dieser befindet sich oberhalb der Objektivlinse. Am unteren Ende der Objektivlinse wird ein elektrostatisches Feld aufgebaut, das die niederenergetischen Sekundärelektronen anzieht und zum Detektor beschleunigt. Der Nachweis der Elektronen funktioniert ebenfalls mit einem Szintillator-Photomultiplier System. Dieser Detektor hat eine hohe Detektionseffizienz und weist hauptsächlich "echte" SE nach. Es kommt kaum zur Signalüberlagerung mit rückgestreuten Elektronen und mit Sekundärelektronen, die durch BSE fern der Probe erzeugt wurden. Er ist also besonders geeignet um die Struktur der Oberfläche zu untersuchen. Aufgrund der Ausrichtung ist der topographische Kontrast gering [90], [65], [85].

Durchführung REM

Das verwendete REM besteht aus einer Zeiss Gemini Säule an einer Omicron Multiscan Anlage und wird im Ultrahochvakuum betrieben. Es wurde das Modell Supra 55VP, mit einer thermischen Feldemissionskathode (Schottky- Emitter aus ZrO_W) als Elektronenquelle verwendet und mit dem Inlens Detektor gearbeitet.

Die Elektronenstrahlolithographie wurde an dem oben genannten REM mit einem Raith ELPHY Quantum v4.0 System ausgeführt. Sämtliche REM Aufnahmen, sowie die Lithographieschritte für den Abschnitt 7.2, wurden von mir selbst gemacht.

3.1.10 Helium-Ionen-Mikroskopie (engl.: helium ion microscopy, HIM)

Das Heliumionenmikroskop ähnelt im Aufbau einem Rasterelektronenmikroskop, der markanteste Unterschied liegt in der Verwendung eines Heliumionenstrahls an Stelle eines Elektronenstrahls. Durch die hohe Brillanz und die enge Energieverteilung des He⁺-Strahls wird eine minimale Spotgröße von 0,25 nm erwartet [91], [92]. Die Heliumionenquelle arbeitet im Prinzip wie ein Feldionenmikroskop. An eine gekühlte, feine Spitze wird im Ultrahochvakuum eine hohe Spannung angelegt und in die Kammer wird Heliumgas

eingelassen. Für den stabilen Betrieb des HIM ist angestrebt, dass nur drei Atome an der Spitze vorliegen (ein sogenannter Trimer). Die elektrische Feldstärke an der Spitze sollte so eingestellt werden, dass nur am Trimer Heliumatome ionisiert werden. Mithilfe einer Blende wird dann der Strahl eines Atoms ausgewählt. Der weitere Strahlverlauf durch verschiedene Linsen und Blenden ist in Abbildung 21 (a) gezeigt.

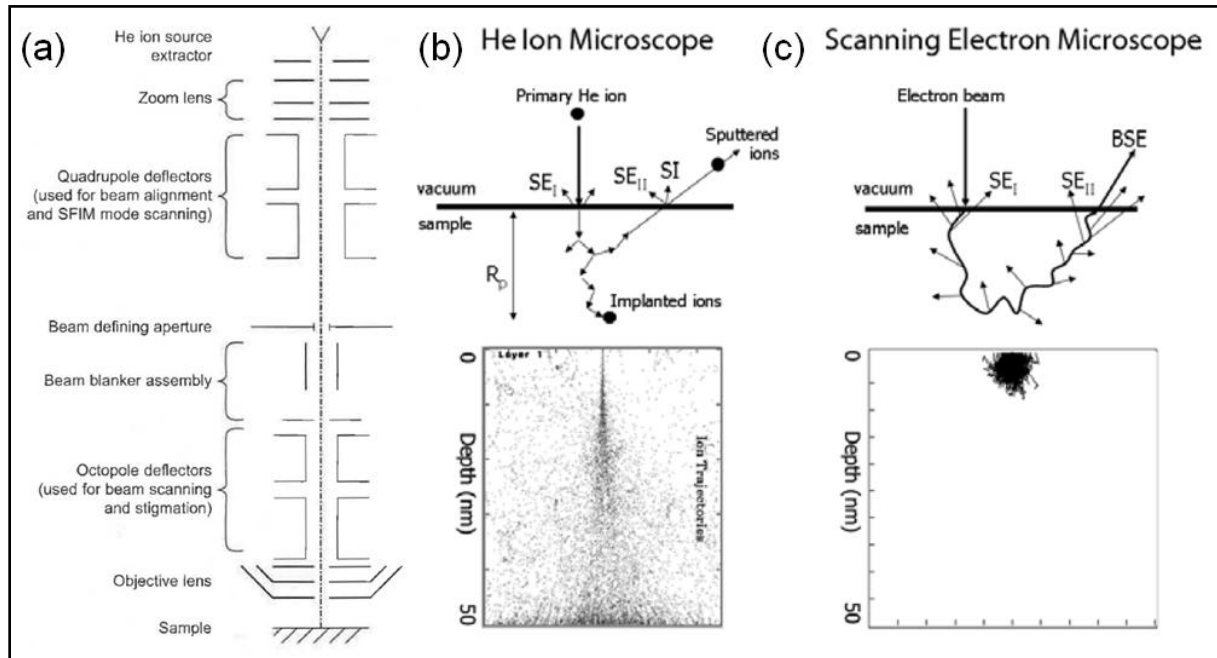


Abbildung 21: (a) Schematischer Aufbau eines Heliumionenmikroskops (HIM). Quelle: [93]. (b) Schematische Wechselwirkung des Heliumstrahls mit der Probe und Simulation der Wechselwirkung bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV. (c) Zum Vergleich für einen Elektronenstrahl mit 0,5 kV. Quelle für (b) & (c): [92].

Ein wichtiger Unterschied im Vergleich zum REM ist die deutlich kleinere Rückstreurrate, wie in Abbildung 21(b) und (c) klar wird. Nahe der Oberfläche werden hauptsächlich Sekundärelektronen in der direkten Umgebung des einfallenden Strahls erzeugt. Somit stören weniger Elektronen von anderen Orten, wie die SE_{II} in (c), die Aufnahme. Solche Elektronen würden zu einer Verbreiterung der Signalposition führen. Die Sekundärelektronen werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor nachgewiesen. Nicht leitfähige Proben laden sich durch den Beschuss mit Heliumionen ausschließlich positiv auf. Dieses Verhalten ermöglicht die Ladungskompensation durch niederenergetische Elektronen aus einer sogenannten Floodgun. Für die Abbildung von nichtleitfähigen Proben mit dem REM müsste eine leitfähige Schicht aufbracht oder mit einem Niederspannungs-REM (LV-SEM) gearbeitet werden. Ähnlich wie bei der Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops ist die Helligkeit in der HIM-Aufnahme proportional zur Menge an detektierten Sekundärelektronen. Die Sekundärelektronenausbeute hängt von vielen Parametern, wie dem Einfallwinkel des Primärstrahls, der Topologie der Probe und den Eigenschaften des abzubildenden Materials, besonders von dessen elektrischer Leitfähigkeit, ab.

Im RBI Modus werden rückgestreute Heliumionen mit einem MCP-Detektor gesammelt und zur Bilderzeugung verwendet. Das Signal wird nur wenig von der Oberflächenbeschaffenheit verändert und zeigt bei Proben, die nur aus einem Element bestehen, hauptsächlich die Kristallorientierung unterschiedlicher Körner. Ein Korn welches eine Kristallachse parallel zum Strahl hat, wird im Bild durch den Channeling Effekt dunkler erscheinen, als ein beliebig orientiertes Korn [92], [93], [94].

Durchführung HIM

Die HIM Messungen wurden an einem Carl Zeiss Orion Plus Mikroskop ausgeführt. Der Heliumionenstrahl wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 33-37 kV bei Strömen von 0,2 - 0,4 pA betrieben. Es wurde eine 10 µm Lochblende bei Spot Control 5 verwendet. Die Sekundärelektronen wurden durch einen Everhart-Thornley Detektor bei einer grid-Spannung von 500 V gesammelt. Der Arbeitsabstand betrug 8 - 22 mm. Die Bilder bei geringer Auflösung wurden im Rahmen-Integrationsmodus (frame) aufgenommen, während bei hoher Auflösung mit dem Linien-Modus gearbeitet wurde. Alternativ wurden manche Bilder ohne Integration mit einer Verweildauer pro Pixel bis zu 50 µs aufgenommen. Die HIM-Messungen wurden von Henning Vieker durchgeführt.

3.1.11 Rastertunnelmikroskop (engl.: scanning tunneling microscope, STM)

Mit einem Rastertunnelmikroskop kann die Oberflächentopographie von leitfähigen Proben im Realraum mit atomarer Auflösung untersucht werden. Dazu wird eine scharfe leitfähige Spitze so nah an die zu untersuchende Oberfläche gebracht, dass die Wellenfunktionen der Oberflächenatome mit der Wellenfunktion des ersten Spitzenatoms überlappen. Wird eine Spannung zwischen der Spitze und Probe angelegt, fließt dann ein Tunnelstrom. Die Tunnelstromdichte durch eine ebene Barriere mit der Breite s und der Höhe φ ist gegeben durch [95], [96], [97]:

$$J_T \propto (V_T/s) \cdot \exp(-A\varphi^{1/2}s) \quad (3.18)$$

Wobei A eine Konstante und V_T die angelegte Spannung sind. Anhand der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Breite der Barriere s in der Formel (3.18) kann man erkennen, dass das STM eine sehr hohe vertikale Auflösung aufweist. Eine Änderung des Abstands um 1 Angström verändert den Tunnelstrom um eine Größenordnung. Um solch kleine Änderungen im Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche detektieren zu können, ist eine gute Schwingungsdämpfung notwendig. Die laterale Auflösung hängt von der Qualität der Spitze und von der Oberfläche ab. Nur mit einer sehr scharfen Spitze (geringer Spitzenradius) ist es möglich, eine hohe Auflösung zu erreichen.

Mit dem STM wird die lokale Zustandsdichte der Elektronen gemessen und nicht die Position von Atomen. Eine negative Spannung der Spitze in Bezug auf die Probe bildet die leeren Zustände ab (pos. Spannung bildet gefüllte elektronische Zustände ab). Es gibt mehrere Messmodi, bei Messung bei konstantem Tunnelstrom wird die Höhenänderung zwischen Spitze und Probe gemessen. Bei konstanter Höhe wird der Tunnelstrom gemessen. Es kann auch an einem Punkt der Probe die Spannung bei festem Abstand z variiert werden und dabei der Tunnelstrom gemessen werden. Dadurch wird die lokale Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie relativ zur Fermienergie abgebildet. Dann spricht man von scanning tunneling spectroscopy [98], [85], [65].

Durchführung STM

Die Rastertunnelmikroskop-Messungen wurden an einem Omicron Multiscan VT durchgeführt. Die Spitze wurde mittels elektrochemischem Ätzen aus einem Wolframdraht hergestellt und es wurde bei einem Tunnelstrom von 30-80 pA und einer Bias-Spannung von 300 mV gearbeitet. Die STM-Messungen wurden von Dr. Dan Matei durchgeführt.

3.1.12 Rasterkraftmikroskop (engl.: atomic force microscope, AFM)

Mit dem Rasterkraftmikroskop können im Gegensatz zum STM alle Arten von Oberflächen untersucht werden, sowohl leitfähige als auch nichtleitfähige Oberflächen. Dazu wird eine scharfe Spitze an dem losen Ende eines Hebels, Kantilever genannt, befestigt und in die Nähe der zu untersuchenden Oberfläche gebracht. Bei geringem Abstand der Spitze zur Probenoberfläche führen die zwischenatomaren Kräfte zur Auslenkung der Kantilevers. Dabei wirken hauptsächlich zwischen Spitze und Oberfläche die anziehende Van-der-Waals-Kraft (langreichweitig) und eine abstoßende Kraft (kurzreichweitig), aufgrund der Überlappung der Elektronenwolken von Spitzen und Oberflächenatomen. Bei Messung bei Umgebungsbedingungen liegt zusätzlich ein dünner Wasserfilm vor, so dass Kapillarkräfte wirken. Die Überlagerung der Kräfte kann mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden.

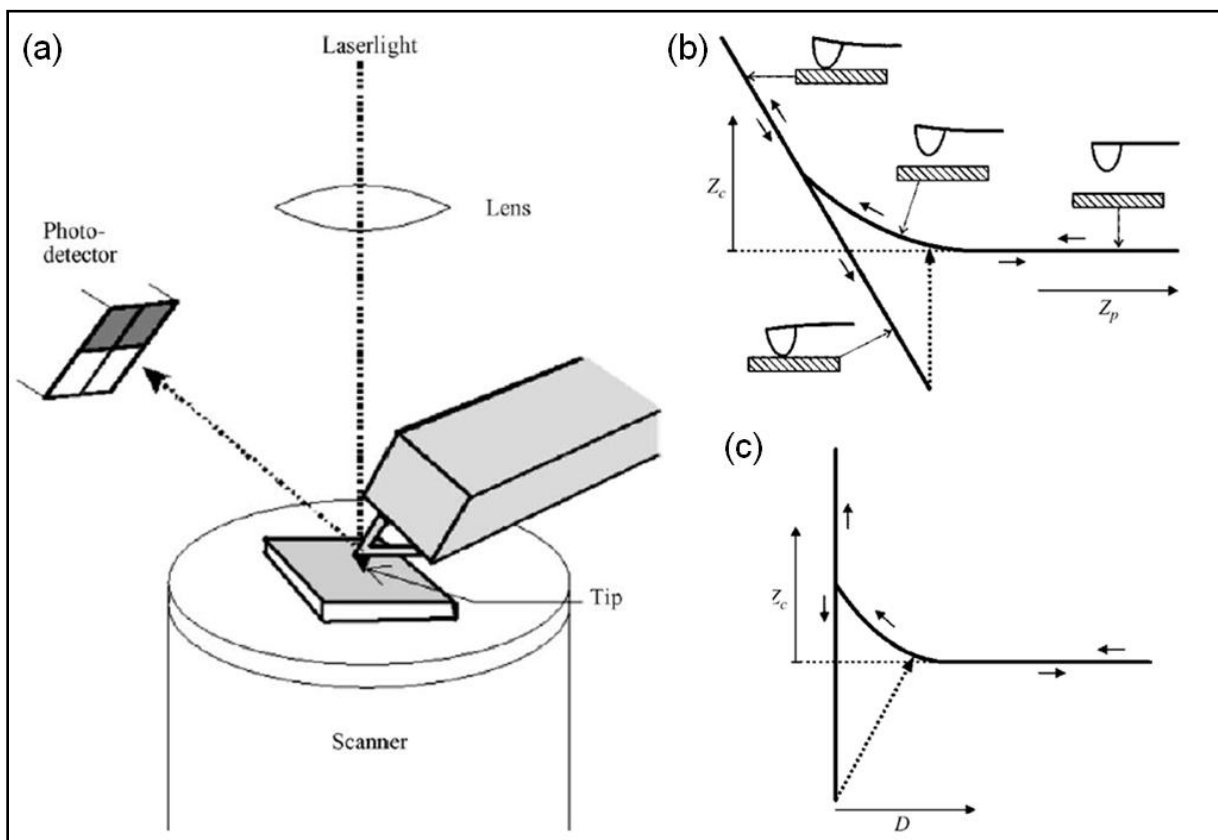


Abbildung 22: (a) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. (b) Schematische Darstellung der Kantilever Auslenkung Z_c gegen die Höhe des Piezos Z_p . (c) Kantilever Auslenkung gegen den Abstand $D = Z_p + Z_c$. Aus Z_c ergibt sich mit der Federkonstanten des Kantilevers k_c die Kraft F . Quelle: [99].

Die Auslenkung des Kantilevers kann durch die Messung der Änderung der Reflektion eines fokussierten Laserstrahls mittels Sektorphotodiode gemessen werden (siehe Abbildung 22(a)). Bei dem Modus der konstanten Kraft wird die Auslenkung des Kantilevers konstant gehalten und der Abstand zwischen Probe und Spitze geregelt und gemessen [99], [85], [65].

Durchführung AFM

Für die Rasterkraftmessungen wurde mit einem Ntegra System (NT-MDT Ntegra PNL) in Kontaktmodus mit Kantilevern von NT-MDT (Platin-beschichtet, Federkonstante von 0,1 N/m) und von Veeco (Modell MSCT, Siliziumnitrid, $k = 0,05 \text{ N/m} - 0,5 \text{ N/m}$) gearbeitet. Die Schichtdickenbestimmung im Abschnitt 10.7 wurde von Martin Dorn von der HU Berlin verwirklicht, während die restlichen AFM Messungen von mir selbst durchgeführt wurden.

3.1.13 Optische Transmissionsmessung

Die Transmission als Verhältnis der Intensität der Strahlung hinter dem Objekt zur Intensität der einfallenden Strahlung ist gegeben durch:

$$T = \frac{I_t}{I_e} \quad (3.19)$$

Der ermittelte Wert wird häufig in Prozent angegeben [100].

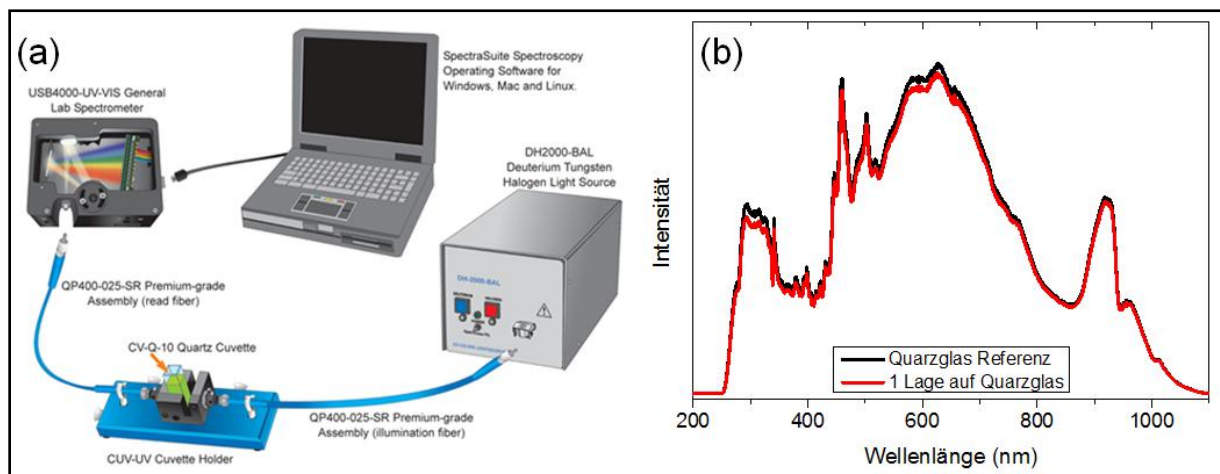


Abbildung 23: (a) Schematischer Messaufbau der UV-NIR Transmissionsmessung. (b) Transmission durch einen sauberen Quarzglasträger (schwarz) und einen Quarzglasträger mit einer Lage nanokristallinem Graphen (rot). Quelle für (a): [101].

Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 23 (a) gezeigt. die Messung beruht auf dem Vergleich der Intensitäten des transmittierten Lichts ohne und mit Messobjekt. Da an jeder Grenzfläche Reflektion (Luft-Küvette, Luft-Messobjekt) und in jeder Substanz (Luft, Küvette) Absorption auftreten und die Lichtintensität verringern, ist es zweckmäßig, eine Basismessung durchzuführen. Die Basismessung in diesem Fall besteht aus einem

sauberen Quarzglassträger in der Küvette. Für die eigentliche Messung wird dann die zu untersuchende Schicht auf einen Quarzglassträger der gleichen Art transferiert.

Eigentlich ist dieser Messaufbau für die Transmissionsmessung von Flüssigkeiten konzipiert, er kann aber auch für die Vermessung von transparenten Festkörpern verwendet werden. Die Befestigung der zu untersuchenden Probe exakt orthogonal zum Strahl ist bei der Verwendung einer Küvette nicht möglich. Das führt zu größeren Abweichungen in den Transmissionswerten, was sich in großen Fehlerbalken widerspiegelt. Mit einem verbesserten Messaufbau wird eine genauere Messung der Transmission möglich.

Durchführung Optische Transmissionsmessung und Lichtmikroskopie

Die Transmission im UV-VIS-NIR Bereich wurde mit einem Ocean Optics HR 2000+ Spektrometer und einer DH-2000 BAL Lichtquelle untersucht. Es wurde der Küvettenhalter CUV-ALL-UV-4way mit Küvetten für den Wellenlängenbereich von 220-900 nm verwendet.

Optische Aufnahmen der Proben wurde mit einem Olympus BX 51 Mikroskop mit angeschlossener Olympus C5060 Digitalkamera gemacht. Sowohl die Lichtmikroskopie-Aufnahmen, als auch die Transmissionsmessung wurden von mir selbst durchgeführt.

3.2 SAM-Präparation

3.2.1 SAM-Präparation auf Gold

Als Substrate für die Präparation von aromatischen SAMs wurden Glimmerwafer (mica) mit einer 300 nm dicken Goldschicht (Georg Albert PVD-Beschichtungen) verwendet. Zur Reinigung wurden diese Substrate für fünf Minuten in einem UV/Ozon Reiniger (FHR UVOH 150 LAB) unter Sauerstofffluss von einem Liter pro Minute behandelt, in Ethanol für mindestens 10 Minuten eingelegt und vor der Verwendung mit Stickstoff getrocknet. Die verwendeten Bechergläser und Schlenkkolben wurden vor der Verwendung mit Peroxomonoschwefelsäure (H_2O_2 (30%) : H_2SO_4 (95%)) im Verhältnis 3:1) gereinigt, anschließend mit Millipore Wasser (MerckMillipore) gespült und in einem Ofen getrocknet.

Für die Herstellung von Monolagen aus 1,1'-Biphenyl-4-thiol (BPT) wurden die gereinigten Goldsubstrate in eine 10 mmol/l BPT-Lösung aus getrocknetem, entgastem DMF (Dimethylformamid) eingelegt und nach 72 Stunden mit purem DMF und Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Die SAMs aus anderen Präkursormolekülen wurden nach dem gleichen Vorgehen hergestellt: Die Moleküle wurden in dem passenden Lösungsmittel gelöst, das Substrat für eine gewisse Zeit eingelegt und danach wurden mit dem gleichen Lösungsmittel die physisorbierten Moleküle entfernt. Die Details sind im Anhang zu finden (Abschnitt 10.1). Die SAMs und CNMs aus vielen Präkursormolekülen (außer BPT, NBPT und ANTH) wurden von Dr. Polina Angelova bereitgestellt. Die SAMs und CNMs für das Präkursormolekül ANTH wurden von Oliver Reimer hergestellt.

3.2.2 SAM-Präparation auf Kupfer

Die Präparation auf Kupfer wurde im UHV durchgeführt, um die Bildung einer nativen Oxidschicht auf der Oberfläche zu vermeiden, da diese die Ausbildung einer gut geordneten Monolage behindert. Es wurden entweder ein Kupfereinkristall (MaTeck, Cu (111)) oder polykristalline Kupferfolien (Alfa Aesar, Reinheit Cu 99,999%, Dicke 25 μ m) verwendet, wenn die Schichten anschließend transferiert werden sollten. Um die Folien bestmöglich vorzubereiten, wurden zuerst die organischen Verunreinigungen in Aceton und Isopropanol Lösungen entfernt. Anschließend wurden die Folien in einem Rohrofen unter Wasserstoffatmosphäre und 1 mbar Druck bei 1015 °C für zwei Stunden geheizt. Der Druck von 1 mbar stellt sich ein, wenn das Rohrsystem von einer Drehschieberpumpe evakuiert wird und zusätzlich ein Wasserstofffluss von 50 sccm H_2 eingestellt wird. Dieser Schritt vergrößert die Kristallkorngröße, entfernt das Kupferoxid und verringert die Rauigkeit. Ein Vergleich zwischen einer unbehandelten und einer gereinigten Kupferfolie ist im Anhang (10.11) zu finden.

Nach der Vorbehandlung im Rohrofen wurden die Folien und ebenso der Einkristall im UHV-System (in Molybdän-Probenhaltern) durch wiederholtes Sputtern (Ar^+ , 1kV, 10min) und Heizen ($U=18V$, $T\sim 350^\circ C$, $t > 30min$) gereinigt. Das Reinigen wurde beendet, wenn auf den Kupferoberflächen mittels XPS weder Kohlenstoff noch Sauerstoff nachgewiesen werden konnte.

Anschließend wurden die Kupfersubstrate mit dem entsprechenden Präkursormolekül aus einer Knudsen-Zelle (Kentax Evaporator TCE-BSC) bedampft. Für BPT wurden dabei Tiegeltemperaturen von 30 °C bis 60 °C verwendet, wobei sich $T = 40 \text{ °C}$ für die regelmäßige Anwendung bewährt hat. Die Dauer der Bedampfung wurde zwischen 30 Minuten und einigen Stunden variiert. Nach 30 Minuten war die maximale effektive Schichtdicke des SAMs (XPS) erreicht. Der Druck in der Kammer betrug ungefähr $2 - 6 * 10^{-7} \text{ mbar}$.

Für die Experimente zur Dotierung von Graphen (siehe Abschnitt 8) wurden stickstoffhaltige Präkursormoleküle verwendet. Dies sind 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol (NBPT), 4-(Pyrimidin-2-yl)phenylthiol (PPT) und 4-(4-Thiophenyl)pyridin (TPP). Die Moleküle PPT und TPP wurden von Prof. Dr. Andreas Terfort zur Verfügung gestellt. Als SAM-Aufdampfparameter wurden für NBPT eine Temperatur von $T = 100 \text{ °C}$ und eine Bedampfungsdauer von mindestens 30 Minuten gewählt, während des Aufdampfens ist der Druck in der Vakuumkammer auf ungefähr $4 * 10^{-8} \text{ mbar}$ gestiegen. Für das Molekül PPT wurde mit einer Temperatur von 30 °C gearbeitet, was zu einem Druck in der Kammer von circa $1 * 10^{-7} \text{ mbar}$ geführt hat. Eine Aufdampfzeit von 45 Minuten war ausreichend, um die maximale Schichtdicke zu erreichen. Das Molekül TPP wurde bei einer Temperatur von 75 °C für 60 Minuten aufgedampft, wodurch der Druck in der Kammer etwa $1 * 10^{-6} \text{ mbar}$ betrug. Bei der Herstellung von SAMs auf Kupfer wurde ich von Oliver Reimer unterstützt.

3.3 Vernetzung durch Elektronenbeschuss

3.3.1 Hochvakuum-Floodgun

Zur Bestrahlung größerer Flächen wurde ein gerasterter Elektronenstrahl mit einer Energie von 100 eV in einer HV-Kammer ($p < 6 * 10^{-7} \text{ mbar}$, Specs) verwendet. Die Elektronendosis für BPT betrug $50\text{-}60 \text{ mC/cm}^2$. Für die Vernetzung auf elektrisch isolierenden Oberflächen (wie SiO_2/Si) wurde das Silizium lokal freigelegt, mit einer Indium-Gallium-Legierung, sowie Silberleitpaste beschichtet und kontaktiert, um die Aufladung der Probe zu vermeiden.

3.3.2 Ultrahochvakuum-Floodgun

Für die Elektronenbestrahlung im UHV wurde eine Floodgun (Omicron, SL1000) bei einer Energie von 50 eV verwendet. Die Homogenität der Flächendosis über $\sim 1 \text{ cm}^2$ beträgt ungefähr 5 mC/cm^2 . Es wurden abhängig vom Molekül die gleichen Elektronendosen wie bei dem HV-Aufbau verwendet.

3.4 Hochtemperaturheizen

3.4.1 Tempern im Ultrahochvakuum

Für das Heizen im UHV stehen zwei Arten von Methoden zur Verfügung. Einerseits kann mit einem Widerstandsheizer auf Bornitrid Basis (Omicron) gearbeitet werden. Um eine stärkere Abkühlrampe (kürzere Zeit um Raumtemperatur zu erreichen) zu erzielen, kann zusätzlich mit einer Stickstoffkühlung gearbeitet werden. Andererseits stehen Elektronenstrahlheizer (Kentax) zur Verfügung, die höhere Aufheiz- und Abkühlrampen ermöglichen.

Um reproduzierbare Aufheiz- und Abkühlrampen zu erhalten, wurde mit einem Leistungssteuerungsmodul (PID-Regler, Eurotherm 2408) gearbeitet, das mit der Temperaturmessung über ein Zweifarben-Pyrometer (Sensortherm Metis MQ22) gekoppelt war. Dabei wurde die Temperatur sowohl auf den Molybdänprobenhaltern ($\varepsilon = 23\%$), als auch direkt auf Kupfer ($\varepsilon = 5\%$) gemessen. Die direkte Messung auf Gold ist nicht möglich, da bei hohen Temperaturen eine Entnetzung des Goldfilms einsetzt und dadurch teilweise der glühende Molybdänhalter gemessen wird. Da die Emissivitätswerte nicht nur vom Material, sondern auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängen, ergibt sich für die Bestimmung der absoluten Temperatur eine weitere Fehlerquelle aus der ungenauen Kenntnis der Emissivitätswerte. Durch die indirekte Temperaturmessung auf den Molybdänhaltern ergibt sich eine Messungengenauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur von ungefähr $\Delta T \approx \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$. Ein weiteres Problem bei der Temperaturmessung tritt durch die Abscheidung von Kupfer auf den Fensterflanschen während des Hochtemperaturheizens auf, dadurch wird eine zu geringe Temperatur mit dem Pyrometer gemessen, wobei der Einfluss mit jedem durchgeführten Heizprozess ansteigt. Außerdem kann der thermische Kontakt zwischen Molybdänprobenhalter und der Kupferfolie durch Verformungen der Folie lokal variieren. Insgesamt ist bei der Messung der Temperatur auf Kupfer von einer Genauigkeit der Temperaturbestimmung von circa $\Delta T \approx \pm 30\text{ }^\circ\text{C}$ auszugehen.

3.4.2 Tempern unter Schutzgasatmosphäre

Um den hohen apparativen Aufwand zu vermeiden, den das Arbeiten im UHV mit sich bringt, können die Proben auch unter einer reduzierenden Atmosphäre aus Argon (Linde, Reinheit 4.8) und Wasserstoff (Linde, Reinheit > 5.0 , Ar/H₂ 9:1) geheizt werden. Dazu wurden Glasflüsse für Argon von 0,5 bis 1,3 LPM (Liter pro Minute) und für Wasserstoff von 0,04 bis 0,11 LPM benutzt. Für die Leckrate nach dem Ausheizen des Rohrs wurde ein Wert von $Q \approx 5 \cdot 10^{-5}\text{ mbar} \cdot \text{l/s}$ bestimmt, was als ausreichend für den Prozess erachtet wurde. Zusätzlich wurde mit einem leichten Überdruck gegenüber der Umgebung ($\Delta p \approx +22\text{ mbar}$) gearbeitet, um das Eindringen von Sauerstoff aus der Luft in das Rohr zu verhindern.

Es wurde ein Gero Hochtemperaturofen (F40-200) mit Quarzrohr (ermöglicht hohe Aufheiz- und Abkühlrampen) oder Keramikrohr (ermöglicht Temperaturen bis $1300\text{ }^\circ\text{C}$) verwendet. Die Proben wurden entweder auf einem Quarzglaträger oder in ein Keramikboot in das Rohr eingebracht. Die Erwärmung erfolgt durch eine Heizwendel, die konzentrisch um das Rohr angebracht ist. An den Enden des Ofens sind Keramikelemente mit geringer Wärmeleitfähigkeit angebracht, um im Inneren des Rohres ein homogenes Temperaturprofil

zu erzeugen. Durch ein PtRh/Pt Thermoelement (Typ S) wird die Temperatur außerhalb des Rohrs gemessen.

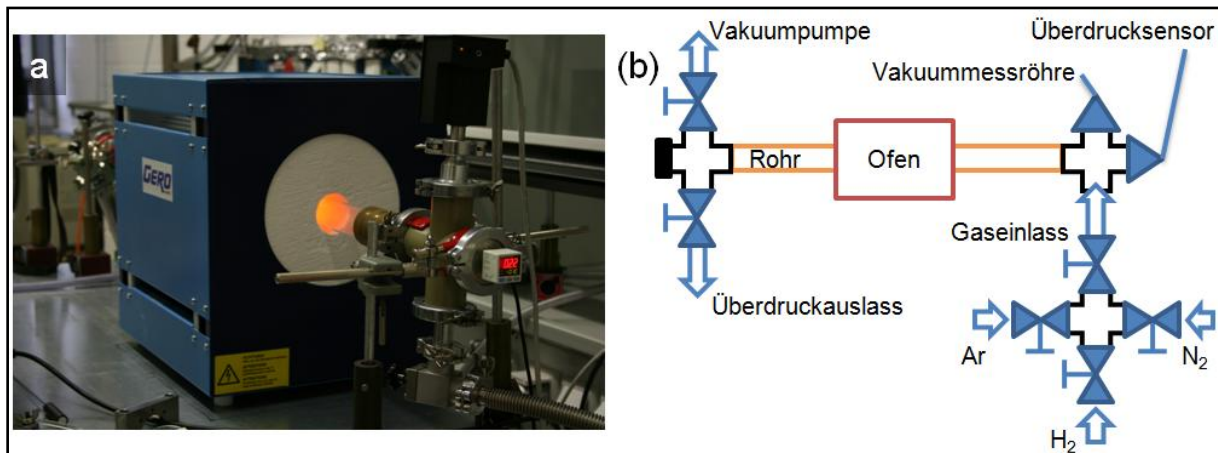


Abbildung 24: (a) Photographie des Rohrofens im Betrieb mit Quarzglasrohr unter leichtem Überdruck (Atmosphäre + 22 mbar). (b) Konzept des Rohrofenaufbaus und der Gasversorgung.

Bei der Verwendung eines Rohrofens im thermischen Gleichgewicht stimmt die Temperatur im Rohr mit der Temperatur außerhalb des Rohres nahezu überein ($\Delta T \approx 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Gasflüsse wurden mittels Schwebekörper-Durchflussmesser (Honsberg Instruments GmbH UK-020) kontrolliert.

3.5 Transferprozess

3.5.1 Transfer von CNM/Gold bzw. Graphen/Gold

Der Übertrag von Kohlenstoffnanomembranen oder von Graphen von der Goldoberfläche zu einem Zielsubstrat wurde durch einen Transferprozess ermöglicht, die ausführliche Beschreibung dazu ist in der Dissertation von Christoph Nottbohm zu finden [102]. Der in dieser Arbeit verwendete Prozess ist in Abbildung 25 skizziert und wird im Folgenden beschrieben.

Zuerst wird auf die zu übertragende Schicht (Abbildung 25(a)) das Transfermedium, in diesem Fall eine Doppellage Polymethylmethacrylat (PMMA), durch Rotationsbeschichtung (spin coater) aufgetragen und bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einer Heizplatte gehärtet (b). Die Doppellage besteht aus einer Schicht kurzkettigem PMMA (50K, Allresist, AR-P 631.04) und darüber einer Schicht langkettigem PMMA (950K, Allresist, AR-P 671.04). Vorherige Experimente haben ergeben, dass durch die Verwendung eines kurzkettigen PMMA weniger Reste auf der Oberfläche verbleiben. Ist das Transfermedium aufgebracht, wird der Stapel PMMA/CNM/Gold von dem Glimmerstück durch Anätzen in 48 %iger Fluorwasserstoffsäure (Flusssäure) für mindestens 10 Minuten getrennt. Anschließend wird das Gold in einer $\text{I}_2/\text{KI}/\text{H}_2\text{O}$ - Lösung (1:4:10) für mindestens 15 Minuten aufgelöst (c). Der dann vorhandene Stapel PMMA/CNM wird mehrfach in Wasser gereinigt, bevor er auf das Zielsubstrat übertragen wird (d). Das eingeschlossene Wasser zwischen der Schicht und dem Substrat wird mit einem leichten Stickstofffluss hervor gedrückt und danach wird die Probe auf der Heizplatte bei $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Abschließend wird die Probe für mindestens 60 Minuten in Aceton eingelegt, wodurch das PMMA aufgelöst wird. Um das Aceton zu

ersetzen, wird die Probe für mindestens 5 Minuten in Isopropanol getaucht und abschließend mit Stickstoff getrocknet. Für mechanisch fragilere Proben, wie für TEM-Netzchen mit freistehenden CNM-Bereichen, hat sich die Verwendung eines Kritisch-Punkt-Trockners (Tousimis, Autosamdri-815) bewährt, um die Belastung der freistehenden Bereiche zu verringern. Hier wird der kritische Punkt von Kohlenstoffdioxid ausgenutzt, um das Aceton (zum Lösen des PMMAs) und die Probe ohne Phasenübergang von flüssig zu gasförmig zu trennen. Somit werden die wirkenden Oberflächenspannungen und Kapillarkräfte minimiert.

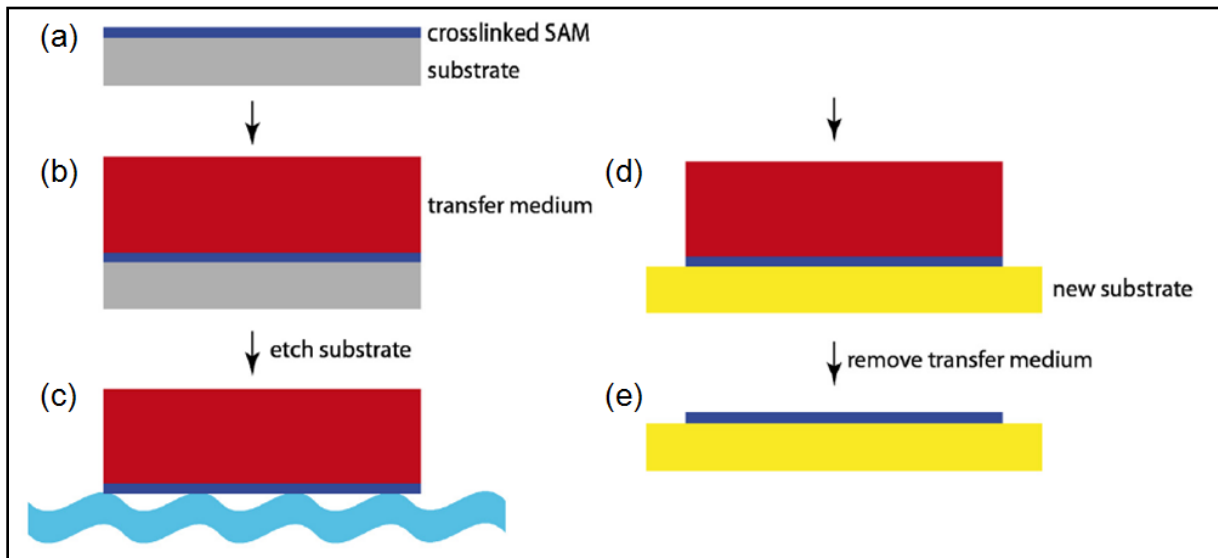


Abbildung 25: Schema des Transferprozesses. (a) Kohlenstoffnanomembran auf dem ursprünglichen Substrat (Gold). (b) zur mechanischen Stabilisierung wird ein Transfermedium aufgebracht. (c) Trennung vom ursprünglichen Substrat. (d) Übertrag auf das Zielsubstrat. (e) Entfernung des Transfermediums. Quelle: [102].

Für das Heizen bei hohen Temperaturen ($T > 700 \text{ °C}$) ist ein zusätzlicher Transfer der CNM/Gold/Glimmer-Probe auf thermisch stabiles Quarzglas (Crystec, Spectrosil, beidseitig poliert) notwendig, da das verwendete Glimmersubstrat darüber hinaus nicht mehr stabil ist. Dafür kann der Glimmer in 48%iger Fluorwasserstoffsäure angeätzt und durch Eintauchen in Wasser von dem Stapel PMMA/CNM/Au getrennt werden. Der Stapel wird dann auf das Quarzglas übertragen und das PMMA kann abschließend in Aceton aufgelöst werden.

Als Zielsubstrate wurden das genannte Quarzglas, Siliziumnitrid (Si-Wafer p/Bor $<100>$, 1-30 Ohm cm, einseitig poliert, 150 nm LPCVD Nitrid beidseitig), Saphir (Crystec, Al_2O_3 , (0001), einseitig poliert), Siliziumoxid (Si-Wafer p/Bor $<100>$, 1-30 Ohm cm, einseitig poliert, 300 nm thermisches Oxid) und diverse TEM-Netzchen mit Kohlelochfilm (lacey carbon) oder regelmäßigem Lochfilm (Quantifoil) verwendet.

3.5.2 Transfer von CNM/Kupfer bzw. Graphen/Kupfer

Der Transfer des Graphens von der Kupferfolie auf das Zielsubstrat ist in Abbildung 26 schematisch dargestellt. Es gibt im Wesentlichen zwei Eigenschaften, die das Zielsubstrat erfüllen muss, es muss resistent gegen Wasser und Aceton sein. Die häufig eingesetzten Substrate sind TEM-Netzchen für TEM Messungen und Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Oxidschicht für XPS, Raman-Spektroskopie und elektrische Messungen.

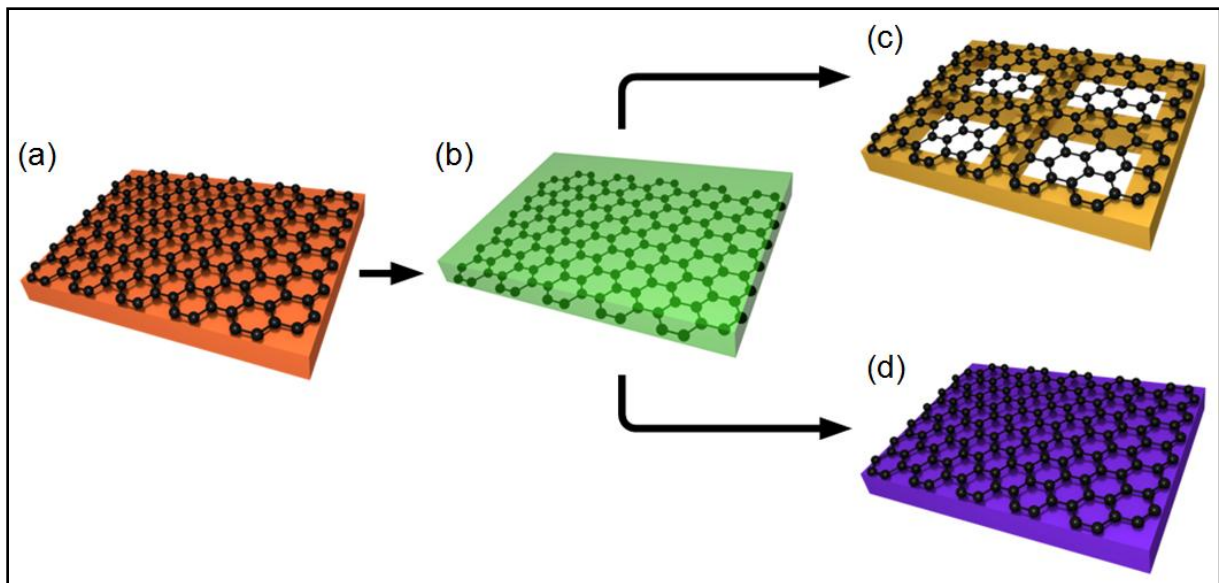


Abbildung 26: Transferschema für den Übertrag des Graphens von Kupfer (a) auf TEM-Netzchen (c) oder feste Substrate (d), wie oxidierte Siliziumwafer. Dazu wird ein Transferpolymer (PMMA) auf das Graphen (c) aufgebracht um es mechanisch zu stabilisieren.

Wieder wird zuerst auf die Oberfläche eine Schicht Polymethylmethacrylat (PMMA; AR-P 631.04) bei 4000 U/min für 30 Sekunden aufgebracht und bei 90 °C auf einer Heizplatte ausgehärtet. Anschließend wird eventuell auf der Rückseite gebildetes Graphen durch ein Sauerstoffplasma entfernt. Dann wird der Stapel aus PMMA/Graphen/Kupfer auf die Oberfläche einer 0,15-0,3 M Ammoniumpersulfat ($(NH_4)_2S_2O_8$, Reinheit > 98%, Sigma Aldrich) Ätzlösung gegeben, in der das Kupfer aufgelöst wird. Nach drei Stunden wird die deutlich verfärbte Lösung durch eine frische Ätzlösung ausgetauscht und weitere 15 Stunden geätzt, um die letzten Kupferreste zu entfernen. Um die PMMA/Graphen Probe (Abbildung 26 (b)) vom Ätzmittel zu reinigen, wird sie in mehreren Stufen in Wasser eingelegt. Im nächsten Schritt wird die Probe mit dem Zielsubstrat aufgenommen, das überschüssige Wasser entfernt und auf einer Heizplatte für mindestens fünf Minuten bei 90 °C ausgeheizt. Im letzten Schritt wird dann das PMMA mit Aceton aufgelöst, das Aceton durch Isopropanol ersetzt und dann mit Stickstoff getrocknet.

4 Variation der Präkursor-Moleküle

Die Erhöhung der mechanischen und thermischen Stabilität durch die Quervernetzung der Moleküle wurde unter anderem dazu verwendet, die Kohlenstoffnanomembran durch einen Hochtemperaturprozess in eine leitfähige Schicht (60 % Monolage Graphen umgeben von amorphen Bereichen, siehe Abschnitt 2.2) umzuwandeln. Wie schon in Abbildung 4 gezeigt, ist diese Umwandlung sehr stark von der verwendeten Temperatur abhängig. Die Temperatur stellt aber nur einen Parameter dar, der manipuliert werden kann, um die Eigenschaften der leitfähigen Schicht zu verändern. Weitere mögliche Parameter wären das Substrat, auf dem die thermische Umwandlung stattfindet, der Umgebungsdruck während des Hochtemperaturprozesses und die verwendeten Präkursormoleküle, aus denen die selbstorganisierte Monolage gebildet wird. Letztere sollen in diesem Abschnitt der Arbeit im Fokus stehen.

Um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede der erzeugten Kohlenstoffnanomembranen und Graphenschichten abhängig von den verwendeten Präkursormolekülen zu bestimmen, wurden zuerst selbstorganisierte Monolagen aus den jeweiligen Molekülen auf 300 nm dicken Goldschichten gebildet (Abbildung 27 (i)). Nach der Charakterisierung dieser SAMs wurden diese mittels Elektronenbestrahlung vernetzt ((Abbildung 27 (ii)) und die entstandenen Kohlenstoffnanomembranen untersucht. Anschließend wurden diese CNMs durch Tempern bei hohen Temperaturen ($T \approx 900 \text{ }^\circ\text{C}$) im UHV zu Graphen umgewandelt. Zur besseren Übersicht wird in der Folge ausschließlich mit den Akronymen der Präkursormoleküle gearbeitet, die vollständigen Bezeichnungen, sowie die Präparationsbedingungen der SAMs können im Anhang (Abschnitt 10.1) eingesehen werden.

Die verwendeten Moleküle lassen sich in drei Kategorien einteilen (siehe Abbildung 27): lineare aromatische Moleküle, polyzyklische aromatische Moleküle und große, scheibenartige Moleküle. Für die Moleküle der ersten Kategorie (BPT, NBPT, BP3, MBP3, BP4, TPT) erwartet man, dass sie flexibler bei der Anordnung auf der Oberfläche sind als starre polyzyklische Moleküle. Beispielsweise kann der zweite Ring des Biphenylthiols in Bezug auf den ersten Ring gedreht sein [36]. Diese Moleküle bilden gut geordnete SAMs, wobei die Packungsdichte von der Anzahl an Methylengruppen zwischen der Thiolgruppe und dem ersten Phenylring abhängt. So wurde von Cyganik et al. [29] für BP3 eine 25% höhere Packungsdichte als für BP4 berichtet, was als ungerade-gerade Effekt beschrieben wird. Die strukturelle Ordnung des erzeugten SAMs bleibt auch dann erhalten, wenn die Kohlenstoffmenge durch das Hinzufügen eines dritten Phenylrings (TPT) erhöht wird [103], [24].

Bei den Molekülen der zweiten Kategorie (NPTH, ANTH, 1MP, 2MP, MP1, MP3, MP5) ist die Flexibilität bei der Anordnung auf der Goldoberfläche weiter eingeschränkt, da die Benzolringe steif miteinander verbunden sind. Für das Moleküle ANTH wurde von Frey et al. eine geringere Packungsdichte als für Moleküle der Kategorie 1 (BPT und TPT) beobachtet [24]. Als Ursache dafür wurden sterische Beschränkungen bei der Anordnung der Moleküle auf der Goldoberfläche aufgrund der erhöhten Steifheit angeführt.

Die scheibenartigen Moleküle der dritten Kategorie (HPB, HBC-Br, HBC-CN, HBC-6C12) sind vergleichsweise groß und starr, da sie eine große Anzahl an verbundenen Benzolringen beinhalten. Entsprechend ist keine dichte Packung auf der Oberfläche zu erwarten. Das

Design der HBC-Moleküle, mit einem aromatischen Kern und daran angeschlossenen aliphatischen Ketten, ermöglicht es, durch die Änderung der Präparationsparameter die intermolekularen Wechselwirkungen zu beeinflussen [104]. Daher kann durch die Wahl der Temperatur während der Selbstorganisation, der verwendeten Lösungsmittel, der Konzentration und der Präparationsdauer gezielt die Dicke und Packungsdichte der Monolage verändert werden.

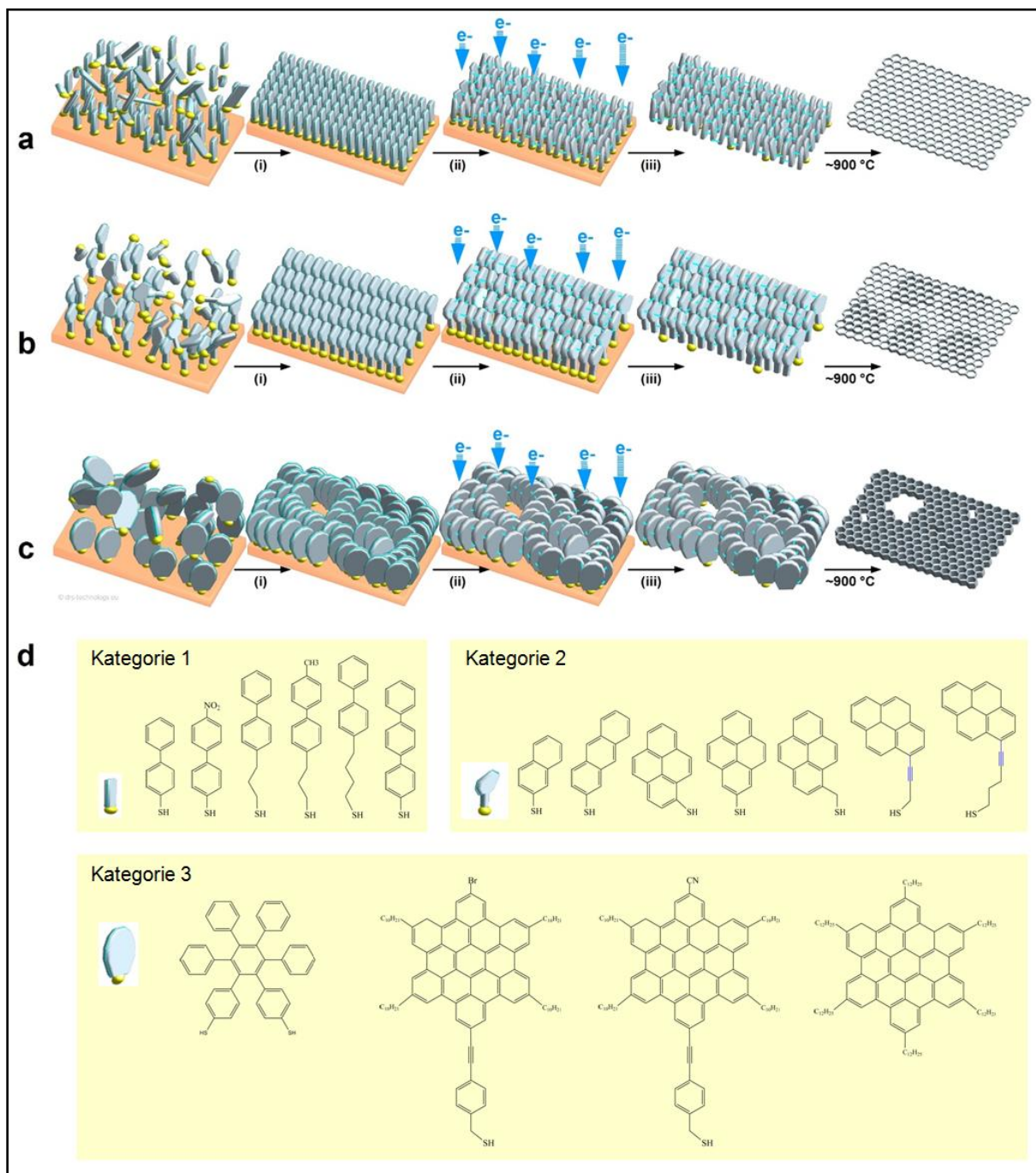


Abbildung 27: Schema der Umwandlung verschiedener Molekülpräkursoren zu Kohlenstoffnanomembranen (CNMs) und Graphen. Zuerst bildet sich durch Selbstorganisation eine Monolage (i), anschließend kann durch Elektronenbestrahlung eine laterale Vernetzung der Moleküle zu einer Kohlenstoffnanomembran (ii) hergestellt werden. Diese mechanisch stabile CNM kann von der Oberfläche gelöst werden (iii) und durch Hochtemperatur-Tempern ($T = 900^{\circ}\text{C}$) in Graphen umgewandelt werden. (d) Die Molekülakronyme der Kategorie 1 von links nach rechts: BPT, NBPT, BP3, MBP3, BP4, TPT; der Kategorie 2: NPTH, ANTH, 1MP, 2MP, MP1, MP3, MP5. Der Kategorie 3: HPB, HBC-Br, HBC-CN, HBC-6C12. Quellen: (a)-(c) aus [105], (d) eigene Darstellung in Anlehnung daran.

Die Struktur der selbstorganisierten Monolagen lässt sich mittels STM und LEED untersuchen. In Abbildung 28 sind Aufnahmen von drei Präkursoren gezeigt, ANTH aus Kategorie 2 mit 14 Kohlenstoffatomen pro Molekül, sowie BP3 und TPT aus Kategorie 1 mit je 15 beziehungsweise 18 Kohlenstoffatomen. Diese drei Moleküle sowie NPTH, ANTH, 1MP und MP3 bilden geordnete SAMs mit einer Einheitszelle der Adsorptionsstellen von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ und mit einer $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Überstruktur der molekularen Ketten. Das entspricht einer Fläche pro Molekül von $21,6 \text{ \AA}^2$. Von Cyganik et al. [29] wurde die Ausbildung dieser Einheitszelle für Biphenylderivate mit einer ungeraden Anzahl an Methylkettengliedern beobachtet, wodurch das Ergebnis für BP3 direkt bestätigt wird. Weil die Fläche pro Molekül für diese Präkursoren gleich ist, ergibt sich die Möglichkeit, die Dichte an Kohlenstoffatomen pro Fläche von $0,46 \text{ \AA}^{-2}$ für NPTH bis $0,83 \text{ \AA}^{-2}$ für TPP zu variieren. Ein anderes Verhalten zeigt BPT, dabei kommt es zur Ausbildung einer (2×2) Einheitszelle, was zu einer größeren Fläche pro Molekül von $28,7 \text{ \AA}^2$ führt [89]. Damit hat BPT die geringste Flächendichte an Kohlenstoffatomen ($0,42 \text{ \AA}^{-2}$) der untersuchten Präkursoren. Für die Moleküle der dritten Kategorie konnte weder ein LEED Muster aufgenommen, noch gut geordnete SAMs im STM beobachtet werden. Das weist darauf hin, dass keine Fernordnung in den gebildeten Monolagen dieser Präkursoren vorhanden ist. Die Aufnahmen der LEED Muster wurden dabei mit kleinstmöglicher Primärstromdichte durchgeführt, da durch die verwendeten niederenergetischen Elektronen ebenfalls eine Quervernetzung der Moleküle ausgelöst wird und das Muster mit der Zeit verblasst, bis es vollständig verschwunden ist. Folglich konnte nach der flächigen Elektronenbestrahlung für keinen der verwendeten Molekülpräkursoren eine Fernordnung mit LEED nachgewiesen werden.

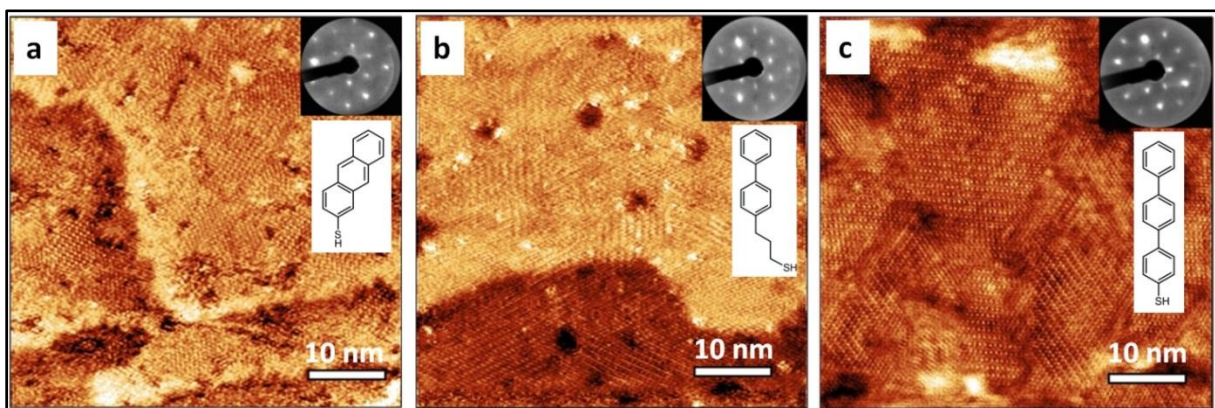


Abbildung 28: Struktur der gebildeten SAMs auf Gold. STM Aufnahmen und rechts oben die experimentell beobachteten LEED Muster der Moleküle: (a) ANTH (LEED bei 116 eV), (b) BP3 (LEED bei 127 eV) und (c) TPT (LEED bei 127eV). Quelle: [105].

Um die chemische Zusammensetzung der SAMs und die anschließende Veränderung durch Elektronenbeschuss zu charakterisieren, wurde die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. In Abbildung 29 sind die Spektren einiger ausgewählter Moleküle nach der Selbstorganisation auf Gold (gelber Hintergrund) und als Kohlenstoffnanomembran auf Gold (blauer Hintergrund) abgebildet. Im Kohlenstoffsignal wurden die Anteile der aromatisch gebundenen Kohlenstoffatome rot, der mit Schwefel verbundenen Kohlenstoffatome, sowie die aliphatischen Spezies blau und die Satelliten grün eingezeichnet. Das Schwefelspektrum der SAM-Spektren lässt sich gut durch ein Dublett mit einer Aufspaltung von 1,2 eV und einem Flächenverhältnis von $S2p_{3/2}:S2p_{1/2} = 2:1$ [31] anpassen. Das Hauptsignal ($S2p_{3/2}$) in diesem Bereich liegt bei einer Bindungsenergie um 162 eV, die typisch für die kovalente

Gold-Schwefel Bindung ist [59]. Für die Moleküle BP3, TPT, ANTH, 1MP und HPB besteht das Schwefelspektrum einzig aus dem Gold-Thiolat Signal (Au-S-R).

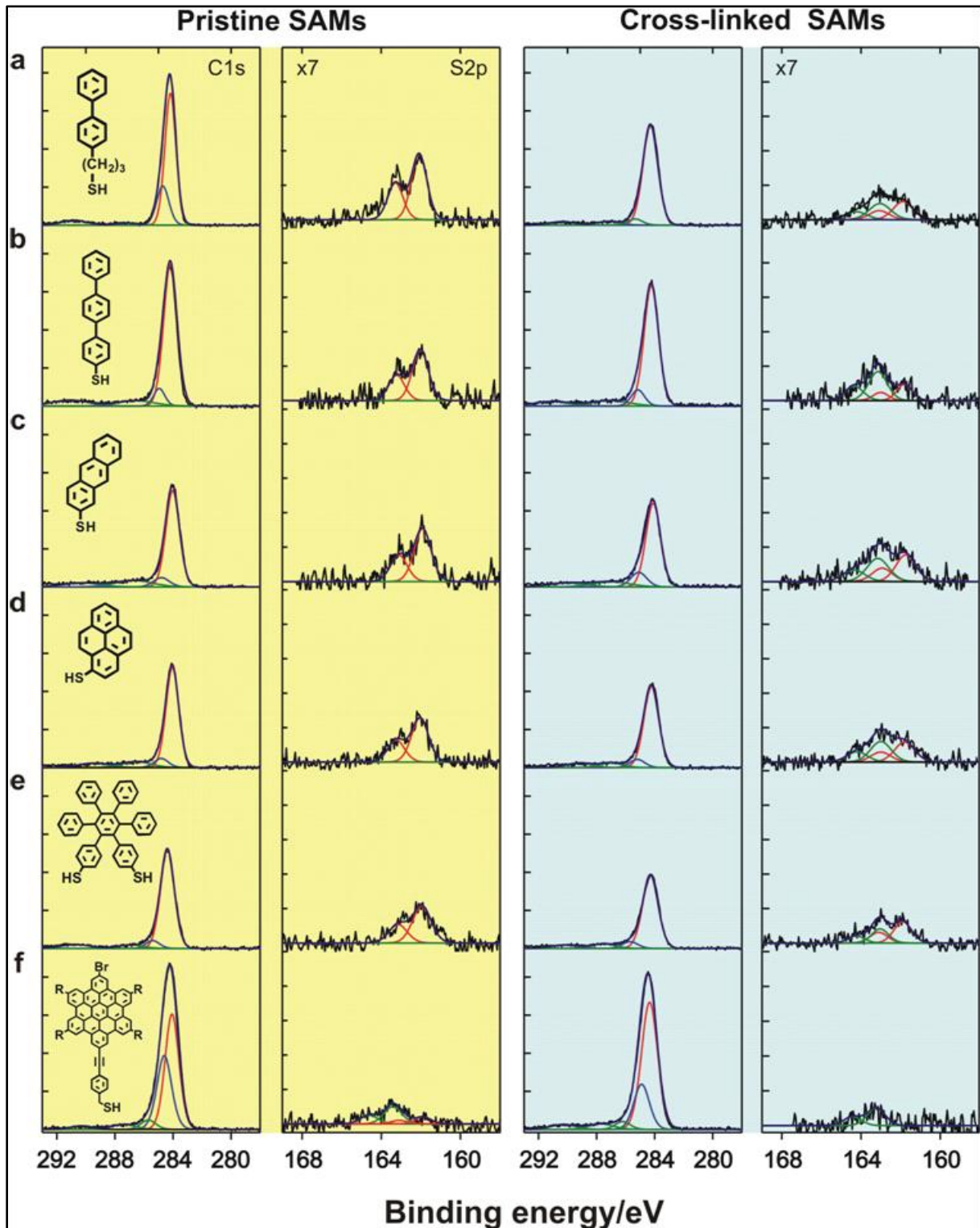


Abbildung 29: XPS Spektren der gebildeten SAMs auf Gold (gelber Hintergrund) und nach der Vernetzung als CNMs (blauer Hintergrund) für (a) BP3, (b) TPT, (c) ANTH, (d) 1MP, (e) HPB und (f) HBC-Br. Quelle: [105].

Das Schwefelspektrum für HBC-Br vor dem Elektronenbeschuss der Abbildung 29 (f) kann nur mit einem zusätzlichen Dublett bei einer höheren Bindungsenergie, $S2p_{3/2} = 163,6 \text{ eV}$, beschrieben werden. Diese zweite Spezies weist auf Disulfide oder physisorbierte HBC

Moleküle hin [106], [31]. Durch $\pi - \pi$ Wechselwirkung zwischen den aromatischen Kernen der HBC-Moleküle entsteht eine starke Selbstassoziation im Fall von HBC-C12 Molekülen ohne Thiolgruppe [104], [107]. Der größere Überlapp der ausgedehnten aromatischen Kerne führt zu einer erhöhten Physisorption von zusätzlichen Molekülen im Vergleich zu den Präkursoren der Kategorie 1 und 2. Die HBC-Präkursoren bilden also eine Schicht auf dem Goldsubstrat, die aber nicht nur aus chemisorbierten Molekülen besteht. Zusammen mit den fehlenden LEED Mustern vor der Bestrahlung kann man davon ausgehen, dass die HBC Lagen eine geringere Ordnung und weniger dichte Packung als die SAMs der anderen Kategorien aufweisen.

Aus den gemessenen Kohlenstoffspektren lässt sich deutlich die Übereinstimmung mit der erwarteten Zusammensetzung der Präkursormoleküle erkennen. Beispielsweise liegt der Anteil der aliphatischen Kohlenstoffspezies von BP3 in Abbildung 29 (a) bei rund 22%, was in Übereinstimmung mit den erwarteten 20% aus der Molekülstruktur (12 der 15 Kohlenstoffatome sind aromatisch gebunden) steht. Durch das Verhältnis der Intensität des Kohlenstoffsignals zum Goldsignal kann die Schichtdicke der SAMs bestimmt werden (mit Formel (3.4)).

Präkursor	effektive Schichtdicke SAM (Å)	effektive Schichtdicke CNM (Å)	Kohlenstoffverlust (%)
BPT	10	9	5
BP3	12	10	16
TPT	13	12	4
NPTH	6	6	9
ANTH	9	9	2
1MP	9	8	10
MP1	9	8	4
MP3	11	10	8
MP5	10	8	11
HPB	8	8	13
HBC-Br	10	10	4
HBC-Br	12	11	5
HBC-Br	19	17	2
HBC-CN	12	10	6
HBC-CN	14	12	5
HBC-CN	24	22	3

Tabelle 1: Übersicht der effektiven Schichtdicken nach der SAM-Präparation und Elektronenvernetzung. Die unterschiedlichen Schichtdicken für die HBC-Moleküle ergeben sich aus verschiedenen Präparationsbedingungen der SAMs (siehe Anhang Abschnitt 10.1).

Die Werte der effektiven Schichtdicken von SAMs und CNMs, sowie die Abnahme des Kohlenstoffsignals durch die Elektronenbestrahlung sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die berechnete Schichtdicke korreliert mit der Länge der Moleküle, was ein Hinweis darauf ist, dass die Moleküle nahezu aufrecht angeordnet sind. Für die HBC-Moleküle hat sich eine starke Abhängigkeit der effektiven Schichtdicke von den verwendeten Präparationsbedingungen (siehe Anhang 10.1) gezeigt. Durch die Wahl der Präkursoren und der Präparationsbedingungen ist es also möglich, die Schichtdicke der SAMs einzustellen. Die Werte reichen von ungefähr 6 Å für NPTH bis zu circa 24 Å für HBC-CN.

Durch die Elektronenbestrahlung entsteht bei allen untersuchten Präkursoren ein zweites Dublett im Schwefelspektrum bei 163,6 eV. Diese Bindungsenergie ist charakteristisch für Thioether (R-S-R) und Disulfide (R-S-S-R) [59], [36]. Das Auftreten dieses Signals weist auf die Spaltung von Schwefel-Gold-Bindungen während der Vernetzung und der davon hervorgerufenen Umstrukturierung hin. Außerdem kann ein Verlust von Kohlenstoffatomen beobachtet werden, der für die verschiedenen Präkursormoleküle unterschiedlich groß ist. Bei aromatischen SAMs liegt der Verlust in der Größenordnung von 5 % - 10 %, während er beim Vorhandensein von aliphatischen Ketten auf bis zu 20 % (BP3) steigt. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da bekannt ist, dass die Bestrahlung mit niederenergetischen Elektronen bei aliphatischen SAMs zur Spaltung der C-C Bindungen führt [31].

Aus den XPS Ergebnissen der Kohlenstoffnanomembranen auf Gold lässt sich erkennen, dass die effektive Schichtdicke der CNMs abhängig vom verwendeten Präkursormolekül variiert. Um den Einfluss der Packungsdichte der SAMs auf die hergestellten Kohlenstoffnanomembranen zu ermitteln, wurden die CNMs von der Goldoberfläche gelöst, auf TEM-Netzchen übertragen und anschließend mit dem Heliumionenmikroskop untersucht. Die resultierenden HIM Aufnahmen sind im Anhang (Abschnitt 10.2) abgebildet. Dabei wurde beobachtet, dass ein dicht gepackter SAM der Kategorie 1 eine homogene CNM bildet, während ein Molekül der Kategorie 3 einen weniger gut geordneten SAM bildet und in Folge dessen Poren in der Membran entstehen. Die Entstehung von solchen Poren ist in dem Schema der Abbildung 27 angedeutet.

Da gezeigt werden konnte, dass die Variation der Präkursormoleküle zu Kohlenstoffnanomembranen mit unterschiedlicher Schichtdicke und Porenverteilung führt, ist anzunehmen, dass auch nach dem Heizen Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen. Für das Heizen wurden die CNMs auf Gold vom Trägermaterial Glimmer (mica) abgelöst und auf Quarzglas übertragen. Quarzglas hat eine deutlich höhere Temperaturbeständigkeit als Glimmer. Somit sind höhere Prozesstemperaturen möglich, was eine Verbesserung der Leitfähigkeit der entstehenden Kohlenstoffschicht hervorrufen sollte (siehe Abschnitt 2.2). Das Heizen wurde mit einem Elektronenstoßheizer in einer separaten Ultrahochvakuumkammer durchgeführt. Die Proben wurden dafür in spezielle Molybdänprobenhalter eingebaut und die Temperatur wurde über ein Pyrometer auf dem Probenhalter kontrolliert (siehe Abschnitt 3.4). Es wurde für alle untersuchten Proben eine Maximaltemperatur von 900 °C, Aufheiz- und Abkühlrampen von 250 K/h, sowie eine Verweildauer von 30 Minuten verwendet. Nach dem Heizen wurden die Proben auf TEM-Netzchen und auf Silizium mit einer Oxidschicht von 300 nm transferiert. Dies ermöglicht die Charakterisierung der geheizten Schichten mittels elektrischer Messung, Raman-Spektroskopie und HRTEM.

Zur Bestimmung des spezifischen Flächenwiderstands wurde der in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Aufbau mit manueller Kontaktierung durch vier Spitzen benutzt. Die Ergebnisse für Proben mit gleichen Heizparametern sind in der folgenden Abbildung 30 dargestellt. In (a) ist der spez. Schichtwiderstand in Abhängigkeit der Präkursormoleküle sortiert nach Kategorien aufgetragen. Die Mittelwerte der gemessenen spez. Schichtwiderstände liegen im Bereich von 50 k Ω bis 1500 k Ω . Die Fehlerbalken geben die Variation des Schichtwiderstands auf der Probe an. Um die potentiellen Fehler der Messmethode zu berücksichtigen, wurde der "Bestwert" (siehe Abschnitt 3.1.4) definiert. Er gibt den niedrigsten gemessenen Wert der Probe bei Ohmschen Verhalten im verwendeten Stromstärke- bzw. Spannungs-Bereich an. Dieser Wert zeigt eine engere Verteilung über alle

Moleküle und liegt im Bereich von 50 kΩ bis 500 kΩ. Es ist anhand dieser Ergebnisse kein systematischer Unterschied zwischen den Gruppen der Präkursoren zu erkennen.

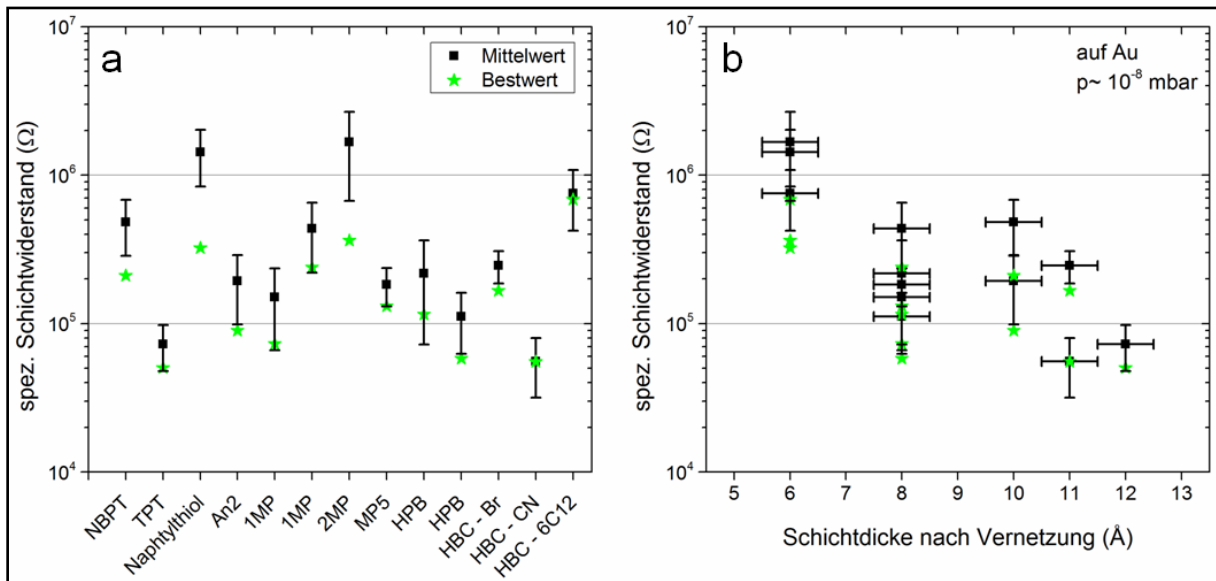


Abbildung 30: Spezifischer Schichtwiderstand von nanokristallinen Graphenschichten nach dem Heizen im UHV bei 900°C für 30 Minuten, (a) sortiert nach Präkursor und (b) sortiert nach der Schichtdicke der Kohlenstoffnanomembran, die mittels XPS bestimmt wurde. Man beachte die logarithmische Auftragung.

Trägt man nun die gemessenen Schichtwiderstandswerte in Abhängigkeit von den Schichtdicken der Kohlenstoffnanomembran vor dem Heizen (proportional zur Menge an Kohlenstoff) auf, ergibt sich ein deutlicher Trend. Dünnere CNMs werden zu nanokristallinem Graphen mit vergleichsweise hohem Schichtwiderstand umgewandelt. Steht durch eine dickere CNM mehr Kohlenstoff zur Verfügung steigt die Schichtleitfähigkeit des entstandenen nc-Graphens. Die Vermutung liegt nahe, dass bei der Umwandlung von CNMs mit hohen Schichtdicken nc-Graphen mit einem höheren Anteil von Graphen-Mehrfachlagen gebildet werden, wodurch der Flächenwiderstand sinkt. Durch die Wahl des Präkursormoleküls lässt sich also die elektrische Leitfähigkeit des Materials nach der thermischen Umwandlung beeinflussen.

Die Ramanspektren in Abbildung 31 (a) zeigen für jedes Molekül eine breite D Bande bei ungefähr 1340 cm^{-1} , eine breite G Bande bei circa 1600 cm^{-1} und eine sehr breite 2D Bande im Bereich von 2500 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} mit sehr geringer Intensität. Diese Form des Spektrums ist charakteristisch für nanokristallines Graphen (nc-Graphen) und wurde für das Präkursormolekül BPT nach der thermisch aktivierten Umwandlung sowohl auf Gold als auch auf Siliziumoxid beobachtet [15], [16], [42]. Die Ramanspektren der verschiedenen Präkursoren ähneln einander sehr. Aus den Spektren kann das Verhältnis der Intensitäten der D Bande zur G Bande berechnet werden. Dieser Wert wurde für mehrere Spektren pro Molekül bestimmt, gemittelt und im Diagramm der Abbildung 31 (b) dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen dabei der Bestimmungsgenauigkeit des Intensitätswerts gegenüber dem Rauschen. Man kann erkennen, dass die Werte für verschiedene Moleküle eng beieinander liegen. Der Wert für MP3 hebt sich mit $I(D)/I(G) = 1,31$ von den anderen untersuchten Molekülen ab. Eine Erhöhung des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses bei den gemessenen hohen Halbwertsbreiten des G-Peaks lässt auf eine geringe Erhöhung der Kristallitgröße schließen (vergleiche Abschnitt 3.1.3). Wahrscheinlich liegt die Ursache in einer leicht erhöhten Temperatur während des Heizvorgangs im Vergleich zu den anderen untersuchten Proben. Die Prozesstemperatur kann nur in den Grenzen der Messungengenauigkeit von ± 20

°C bestimmt werden, eine solche Abweichung beeinflusst den Grad der Umwandlung zu Graphen. Wie schon in Abbildung 4 (b) gezeigt, führt eine Erhöhung der Temperatur (für das System CNM/Au in UHV bei ähnlichen Temperaturen) zu einer Erhöhung des I(D)/I(G)-Verhältnisses. Insgesamt wurde keine signifikante Veränderung der Graphen-Kristallitgröße durch die Variation der Präkursormoleküle anhand der aufgenommenen Ramanspektren beobachtet.

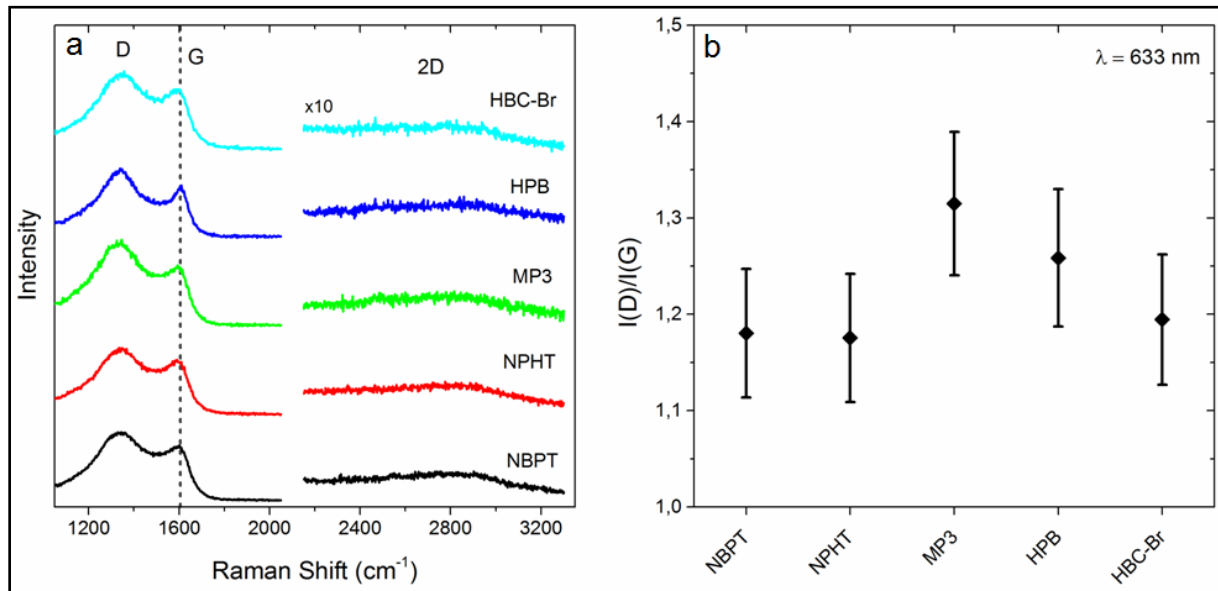


Abbildung 31: (a) Ramanspektren, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm auf Siliziumoxid, von verschiedenen Präkursormolekülen bei 900°C geheizt auf Gold/Quarzglas im UHV. (b) Verhältnis der Intensität der D und G Banden derselben Proben.

Um die atomare Struktur der entstandenen Schichten zu untersuchen, wurden die nanokristallinen Graphenproben auf TEM-Netzchen transferiert und HRTEM-Untersuchungen in Ulm bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Die Kohlenstoffatome in den Aufnahmen in Abbildung 32 erscheinen bei den gewählten Bedingungen dunkel. In (a) ist die Struktur einer Lage basierend auf dem HPB-Präkursor dargestellt. Der größte Anteil in der HRTEM-Aufnahme besteht aus Graphenbereichen mit einer Kristallitgröße von wenigen Nanometern und einer Dicke von einer Lage (blau). Diese Kristallite sind untereinander durch Pentagon-Heptagon-Korngrenzen, typisch für Graphen [83], verbunden. Eine vergrößerte Aufnahme einer solchen Korngrenze ist in der Abbildung 32 (a) am rechten Rand eingebettet. Es kommen außerdem Doppellagen von Graphen (grün) auf der untersuchten Probe vor, was an dem spezifischen Moiré Muster zu erkennen ist [108]. Im Anhang (Abschnitt 10.13) wird gezeigt, dass das Moiré Muster durch zwei zueinander rotierte Graphenlagen gebildet wird. Die grauen Bereiche zeigen amorphen Kohlenstoff, der auch in Multilagen vorliegt. Die rot eingefärbten Bereiche stellen Löcher in der Schicht dar. Diese entstehen entweder aufgrund des Transferprozesses, der mit einer mechanischen Belastung der Membran einhergeht oder durch das verwendete Präkursormolekül. Wie schon weiter oben gezeigt, führt die Verwendung von Molekülen der Kategorie 3 zu Kohlenstoffnanomembranen mit Poren, diese Poren verbleiben auch nach dem Heizen in der Schicht.

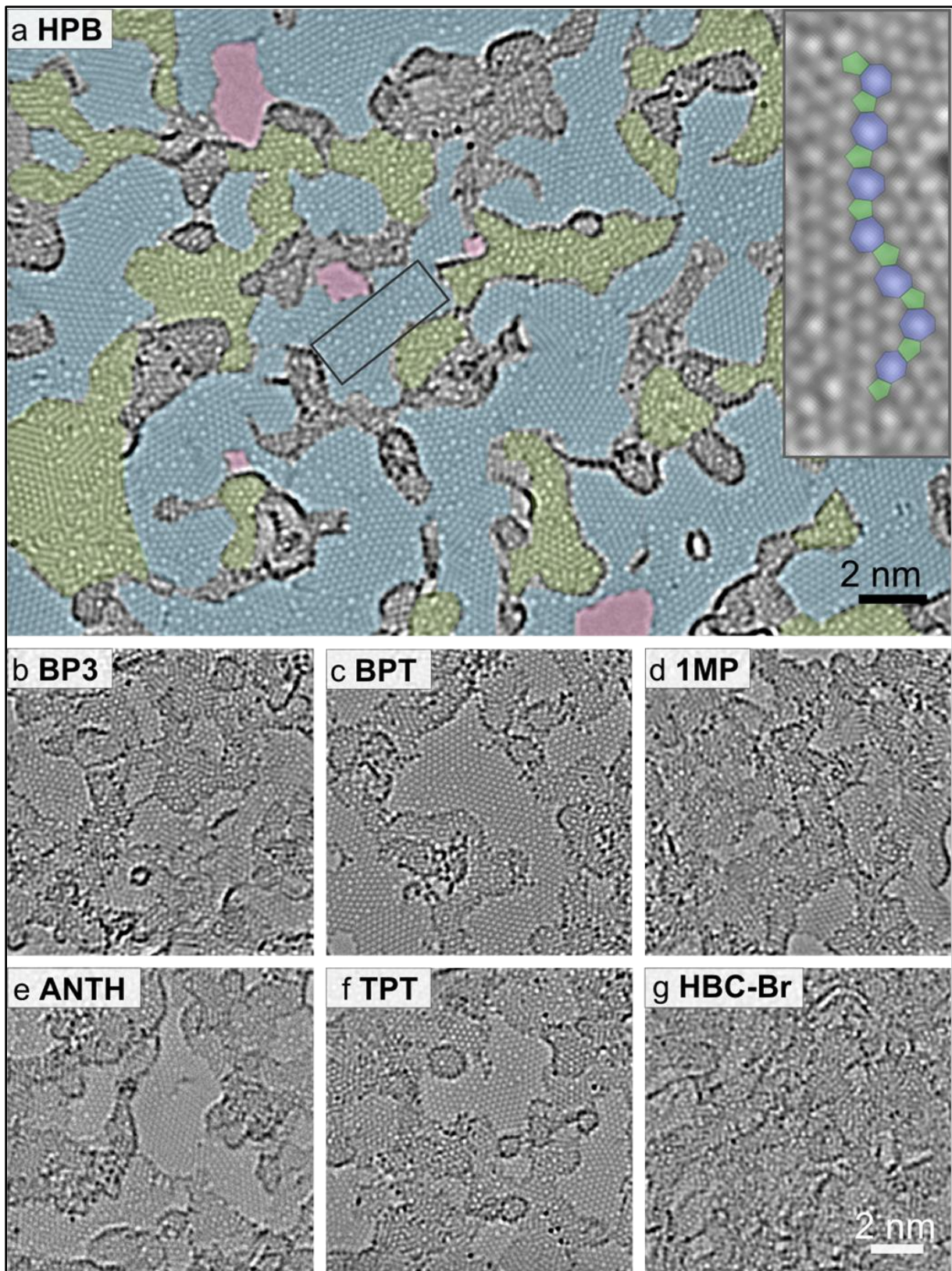


Abbildung 32: AC-HRTEM Aufnahmen bei 80kV von nc-Graphen Proben aus verschiedenen Präkursormolekülen. In (a) wurden die Bereiche unterschiedlicher Schichtdicke farbkodiert. Blaue Bereiche sind Einzellagen, grüne Bereiche sind Doppellagen, graue Bereiche sind ungeordnet und rote Bereiche zeigen Löcher. In der eingebetteten Abbildung ist eine Korngrenze aus der Mitte von (a) vergrößert dargestellt. Diese besteht aus Pentagonen und Heptagonen. Quelle: [105].

Die Struktur dieser Probe mit allen beobachteten Merkmalen steht in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen des Präkursormoleküls BPT, bei rund 930 °C auf Gold im UHV geheizt

[16]. Vergleicht man die Aufnahmen (a) - (g) hinsichtlich der Größe der Graphenkristallite, stellt man fest, dass die Variation der Moleküle keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Kristallite hat. Dagegen ist der Anteil an Poren und Multilagenn von der Wahl des Präkursormoleküls abhängig. Das wird besonders klar, wenn man die Abbildung 32 (c) mit (g) vergleicht. Während die hexagonale Struktur der Graphenkörner in (c) klar zu erkennen ist, ist diese in (g) durch die Überlagerung mehrerer Schichten nicht mehr zu sehen. Die umgewandelte Membran auf HBC-Br Basis besitzt einen deutlich höheren Anteil an Multilagenn. Dieser Eindruck wird unterstützt von Schichtdickenmessungen mittels quantitativer Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) an der Kohlenstoff K-Kante (siehe Anhang 10.3), hierbei hat das nc-Graphen aus HBC-Br die dreifache Dicke in Bezug auf BPT.

Es wurde gezeigt, dass durch die Variation der Präkursormoleküle die Kohlenstoffmenge und die Packungsdichte der selbstorganisierten Monolagen auf Gold manipuliert werden kann. Diese Unterschiede bleiben auch nach der Elektronenbestrahlung erhalten und beeinflussen die Schichtdicke der erzeugten Kohlenstoffnanomembranen und das Auftreten von Poren. Während dicht gepackte SAMs (aus Molekülen der Kategorie 1 und 2) homogene CNMs bilden, entstehen bei der Verwendung von SAMs mit geringerer struktureller Ordnung, wie HBC, Poren in der Membran. Durch Hochtemperaturheizen werden die CNMs in Graphen mit wenigen Nanometer großen Kristalliten umgewandelt. Die HRTEM-Aufnahmen zeigen, dass dieses Material aus Einzel- und Doppellagen von nanokristallinem Graphen, sowie amorphen Kohlenstoffbereichen besteht. Bei der Ramanmessung wird über einen vergleichsweise großen Bereich (in Bezug auf die nanometergroßen Graphenkristallite) gemittelt, so dass die Ramanspektren eine Überlagerung aus amorphem Kohlenstoff und nanokristallinem Graphen darstellen. Es wurde keine signifikante Veränderung dieser Struktur, hervorgerufen durch die Variation der Präkursormoleküle, beobachtet. Allerdings zeigen die Messungen des Schichtwiderstands eine deutliche Abhängigkeit von der Menge an Kohlenstoff nach dem Vernetzen. Die Verwendung von Molekülen, die Kohlenstoffnanomembranen mit hohen Schichtdicken liefern, ist damit eine Alternative zur mechanischen Stapelung mehrerer Schichten, um die Schichtleitfähigkeit zu erhöhen. Außerdem lassen sich Präkursormoleküle der dritten Kategorie (HPB und HBC) zur gezielten Erzeugung von nanoporösen Membranen verwenden, die für Filtrationsanwendungen geeignet sein könnten [109].

5 Tempern unter Schutzgasatmosphäre

Die bisher betrachteten Heizprozesse wurden im Ultrahochvakuum durchgeführt, um einen kontrollierten Prozess in einer definierten, nahezu fremdatomfreien Umgebung durchführen zu können. Die im UHV angewendeten Heizverfahren haben aber den Nachteil, dass nur eine kleine Probenfläche prozessiert werden kann und die Bestimmung der absoluten Temperatur relativ ungenau ist. Da bei einem Rohrofen ein großer Bereich um die zu heizende Probe gleichmäßig erwärmt wird, stimmt im thermischen Gleichgewicht die Temperatur der Probe im Rohr nahezu mit der gemessenen Temperatur außerhalb des Rohrs überein. Durch Kontrollmessungen wurde eine Abweichung der Temperaturen innerhalb und außerhalb des Rohres von nur $\Delta T \approx 2 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt, was im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten Methoden zum Tempern im UHV ein klarer Vorteil ist. Mit einigen apparativen Aufwand könnte die Homogenität der Temperatur, zum Beispiel durch den Einsatz von Blechen zur Abschirmung, im Vakuum zwar verbessert werden, allerdings erlaubt die Verwendung eines Rohrofens die Prozessierung mehrerer Proben gleichzeitig mit absolut gleichen Bedingungen (z.B.: Partialdrücke der eingeleiteten Gase und deren Zusammensetzung), solange die Ofenenden ausreichend thermisch isoliert sind. Dadurch können mehrere Proben gleichzeitig mit absolut gleichen Bedingungen (z.B.: Partialdrücke der eingeleiteten Gase und deren Zusammensetzung) getempert werden. Das verbessert die Vergleichbarkeit zwischen Proben bei denen andere Parameter, wie beispielsweise die Präkursormoleküle oder die Bestrahlungsdosis, variiert wurden. Der Rohrofen kann aufgrund der Leckrate ($Q \approx 5 * 10^{-5} \text{ mbar} * \text{l/s}$) bei Hochvakuum oder unter Schutzgas bei leichtem Überdruck gegenüber der Atmosphäre betrieben werden. Der maschinelle Aufwand ist bei der Verwendung von Schutzgas geringer, da keine Vakuumpumpen benötigt werden. Bei der industriellen Wärmebehandlung von Metallen ist die Anwendung von Schutzgasen, wie dem Formiergas, etabliert, um die Materialien vor der Reaktion mit Sauerstoff zu schützen [110]. In dieser Arbeit wurde ein Gemisch von Argon und Wasserstoff verwendet. Von dem Einsatz von Stickstoff wurde abgesehen, um bei den verwendeten hohen Prozesstemperaturen keine Stickstoffatome in das Graphengitter einzubauen. Das Heizen im Rohrofen ist einfach skalierbar, da für große Proben nur ein Rohrofen mit einem entsprechend großen Rohrdurchmesser angeschafft werden muss. Die Vergrößerung der Probenfläche in einer UHV Apparatur zieht hingegen zusätzliche Kosten nach sich, da die Pumpenleistung entsprechend mit skaliert werden muss. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint das Tempern im Rohrofen für industrielle Anwendungen vorteilhaft.

5.1 Tempern auf Gold unter Schutzgasatmosphäre

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, dass die Verwendung eines Rohrofens mit Schutzgasatmosphäre für den Hochtemperatur-Prozessschritt keine negativen Auswirkungen auf die Eigenschaften der hergestellten Schichten hat. Zu diesem Zweck werden die Ergebnisse des spezifischen Schichtwiderstands mit den Ergebnissen des UHV Heizens verglichen. Zusätzlich werden die Schichten mit verschiedenen oberflächensensitiven Messmethoden charakterisiert.

Um die strukturellen Veränderungen durch das Tempern unter Schutzgas zu untersuchen, wurden Kohlenstoffnanomembranen auf Gold, die auf Quarzglas transferiert wurden, vor

sowie nach dem Heizen mit XPS vermessen. Im Schwefelspektrum der CNM (Abbildung 33 oben) ist ein Dublett bei einer Energie von $S2p_{3/2} = 163,8 \text{ eV}$ zu erkennen, was auf Organosulfide oder -disulfide hindeutet [36]. Es ist im Gegensatz zu den Messungen der Präkursorvariation aus Abbildung 29 kein Thiol signal zu erkennen, was durch den vorausgehenden Temperschritt bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV verursacht wird. Dieser Temperschritt war notwendig, um die Reste des Transferpolymers PMMA vor der XPS-Messung zu entfernen. Nach der thermischen Umwandlung bei 1000°C für 30 Minuten ist kein Schwefel nachweisbar, was bereits für das Heizen im UHV von Turchanin et al. [36] beobachtet wurde (siehe auch Abschnitt 2.2). Die Schichten bestehen nach dem Heizen nur aus Kohlenstoff. Das Kohlenstoffsignal des nanokristallinen Graphens in Abbildung 33 (b) wurde mit Voigt Funktionen für sp^2 (grün, $284,4 \text{ eV}$) und sp^3 (rot, $285,3 \text{ eV}$) hybridisierte Kohlenstoffatome gefittet. Die XPS Messungen stehen in Übereinstimmung mit dem bisher entwickelten Modell von Graphen kristalliten (sp^2 gebundener Kohlenstoff) die von amorphen Bereichen umgeben sind. Die amorphen Bereiche weisen eine Mischung von sp^2 und sp^3 Bindungen auf [111], [112]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommt man, wenn die Spektren mit Doniac-Sunjic-Linienform angepasst werden (siehe Anhang Abschnitt 10.4). Die Gesamtmenge an Kohlenstoff wird infolge des Heizens bei der sehr hohen Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ auf rund 40% verringert. Eine mögliche Erklärung liefert dabei die Instabilität der Goldoberfläche. Bei den verwendeten hohen Temperaturen setzt die Entnetzung der Goldschicht von dem Quarzglas substrat ein, wodurch der Graphenfilm beschädigt wird (siehe Anhang Abschnitt 10.5 und Abbildung 42 (a)).

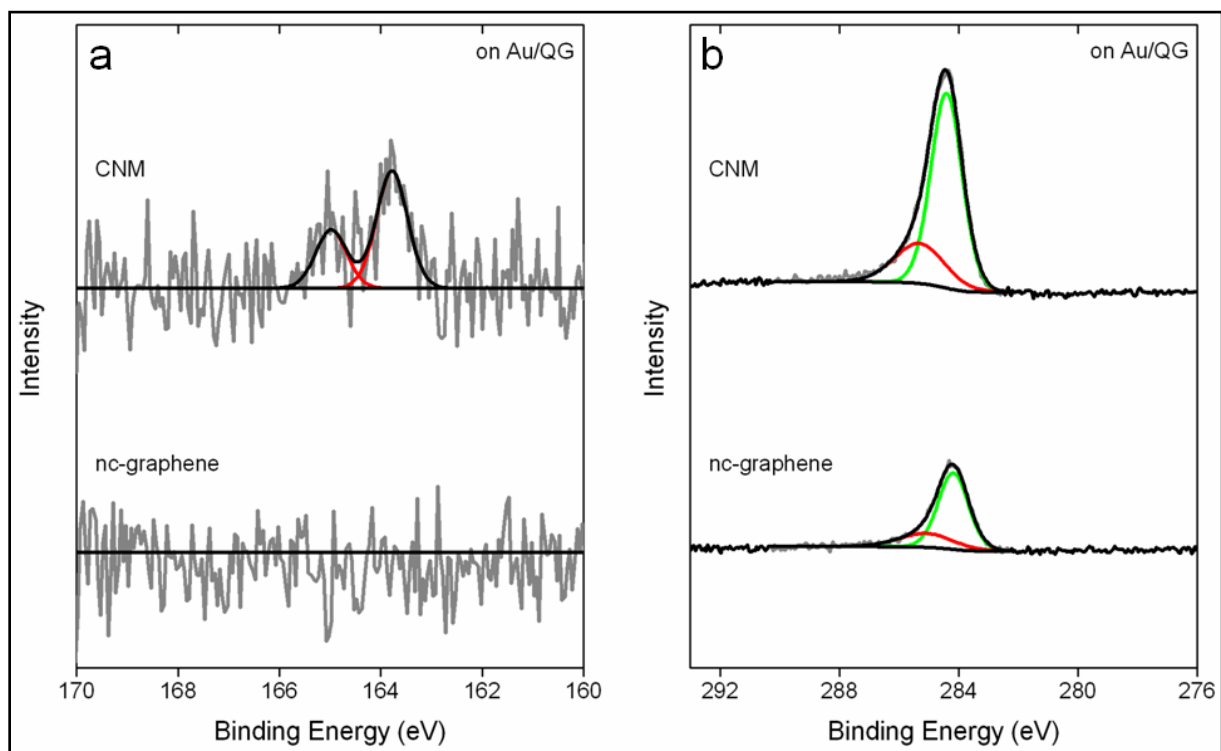


Abbildung 33: XP Spektren von Schwefel (a) und Kohlenstoff (b) von BPT CNMs vor und nach der thermischen Umwandlung unter Schutzgasatmosphäre auf Gold bei 1000°C . Vor den XPS Messungen wurden die Proben bei 400°C für mindestens 30 Minuten im UHV ausgeheizt, um Reste des Transferpolymers und Kontamination, durch den Kontakt mit Luft, zu entfernen.

Veränderungen der Struktur der Kohlenstoffnanomembranen in Folge des Heizens können durch die Aufnahme der Elektronenbeugungsmuster in ausgewählten Bereichen (SAED) bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden CNMs vor und nach dem Heizen bei

verschiedenen Temperaturen auf TEM-Netzchen transferiert. Die amorphe Struktur der CNM in Abbildung 34 (a) zeigt sich durch das Fehlen von scharfen Merkmalen in der Aufnahme. Durch das Heizen der Proben finden sich konzentrische Ringe in den SAED Aufnahmen. Bei steigender Temperatur werden die Ringe schärfer. Dieses Verhalten ist auch in den gemittelten Darstellungen der Beugungsintensität in Abbildung 34 (e) und (f) zu erkennen. Die Peaks werden mit steigender Temperatur schmaler. Es gibt Signale die auf Periodizitäten im realen Raum bei 2,1 Å und 1,2 Å hindeuten. Diese stimmen mit den 1-210 und 0-110 Reflexen von Graphenlagen, in der Ebene orientiert, überein (vergleiche [15]). Das Vorhandensein von Ringen wurde bis zu den kleinsten verwendeten Aperturgrößen von 800 nm beobachtet. Das spricht dafür, dass zufällig orientierte Graphenkristallite mit deutlich kleineren Kristallitgrößen ($d \ll 800$ nm) vorhanden sind. Was wiederum mit den Ergebnissen der HRTEM-Messungen in Abbildung 32 übereinstimmt, wo nanometergroße Graphenkristallite in zufälliger Orientierung beobachtet werden konnten.

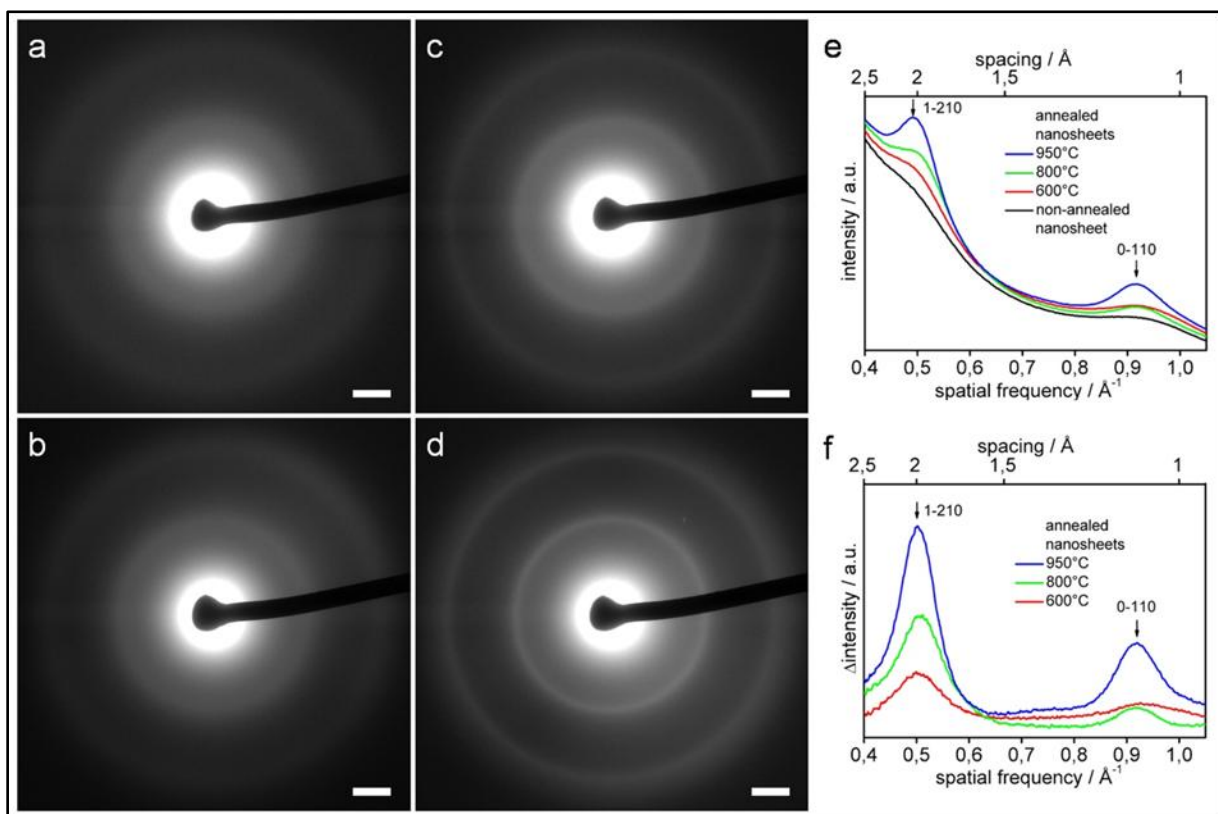


Abbildung 34: Beugungsaufnahmen (SAED) von nanokristallinem Graphen, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. (a) nicht geheiztes CNM, (b) CNM geheizt bei 600°C, (c) bei 850°C, (d) bei 950°C. Die Länge der Skalenbalken beträgt 0,2 Å⁻¹. (e) Rotationsymmetrische Mittelwerte der Aufnahmen (a)-(d). (f) Mittelwerte abzüglich des CNM Verlaufs. Quelle: [113].

Als ergänzende Methode wurde die Ramanspektroskopie eingesetzt, um den Einfluss der Umwandlungstemperatur auf die nanokristallinen Graphenschichten zu bestimmen. Die gemessenen Spektren zeigen, ähnlich wie in Abbildung 31 (a), breite D-, G- und 2D-Banden. Wobei die 2D-Bande sehr breit ist und eine geringe Intensität aufweist. Dabei ist die 2D-Bande intensiver als in der vergleichbaren Abbildung 31 von nanokristallinen Graphenfilmen geheizt im UHV. Es ist aber zu beachten, dass die Anregungswellenlängen nicht identisch sind. Das spielt besonders bei dem Vergleich der Intensitäten von Ramansignalen eine Rolle, da diese von der vierten Potenz der Anregungswellenlänge abhängen. Die bessere Erkennbarkeit von schwachen Signalen ist also eher auf die höhere Anregungsfrequenz zurückzuführen als auf strukturelle Unterschiede.

Die Position der G-Bande liegt bei der niedrigsten Temperatur bei 1598 cm^{-1} und ist für die Temperaturen 600 °C - 800 °C leicht blauverschoben. Mit steigender Temperatur ist eine kontinuierliche Erhöhung des $I(D)/I(G)$ -Verhältnissen (b) ersichtlich. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen von Turchanin et al. [15] für im UHV geheizte Proben überein, die ebenfalls eine Blauverschiebung der G-Bande und eine Zunahme des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses für steigende Umwandlungstemperaturen berichtet haben.

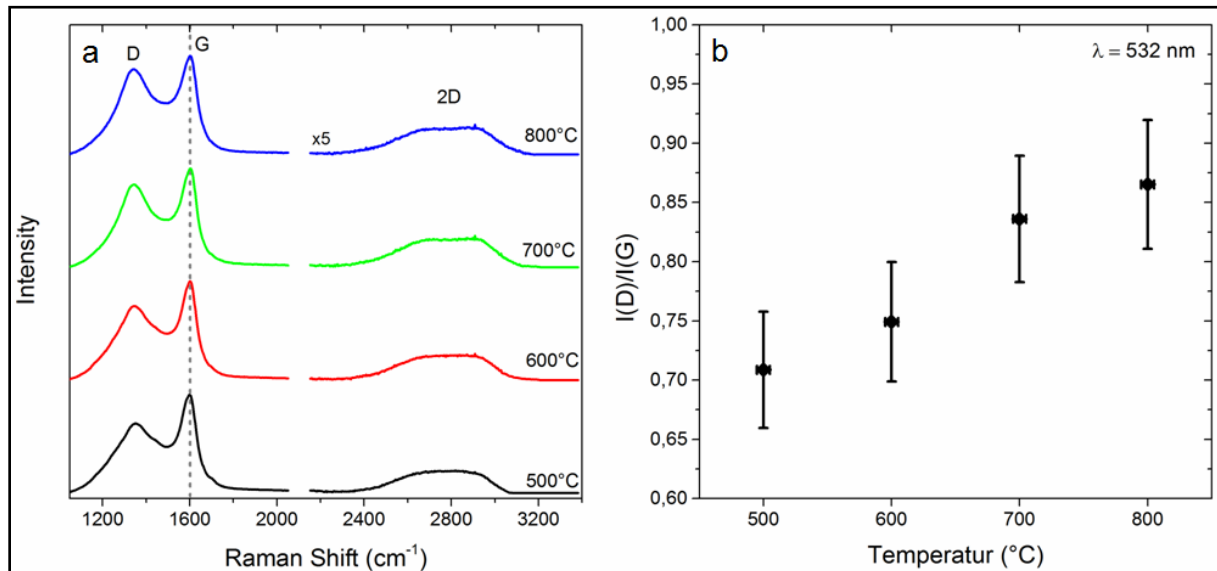


Abbildung 35: a) Ramanspektren, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm , von BPT CNMs bei 500 °C bis 800 °C geheizt auf Gold/Quarzglas in einem Rohrfen mit Argon/Wasserstoffatmosphäre. (b) Verhältnis der Intensität der D und G Bande derselben Proben.

Man kann das untersuchte nanokristalline Material in das 3-Stufen-Modells von Ferrari und Robertson (siehe Abschnitt 3.1.3) einordnen. Darin wird der höchste Wert für die Position des G-Peaks an der Grenze zwischen Gruppe 1 (Graphit) und Gruppe 2 (nanokristallines Graphit) bei ungefähr 1600 cm^{-1} erreicht. Das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis erreicht an dieser Grenze ebenfalls ein Maximum. Durch die hohen Halbwertsbreiten von D und G Bande, den Peakpositionen und dem Verlauf der Intensitätsverhältnisse kann man schlussfolgern, dass während der temperaturinduzierten Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen die amorphe Struktur nanokristallin wird. Durch den Vergleich der $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse in Abbildung 35 (b) mit Abbildung 15 (a), kann angenommen werden, dass die Graphen-Kristallitgröße mit steigender Temperatur zunimmt. Für deutlich höhere Temperaturen würde man eine Reduktion des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses, eine Verringerung der Halbwertsbreite von D und G Bande und eine Rotverschiebung der Position der G-Bande erwarten. Durch die Entnetzung der 300 nm dicken Goldfilme auf Quarzglas bei $T > 900\text{ °C}$ ist die Verwendung von höheren Umwandlungstemperaturen nicht möglich.

Die $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse aus Abbildung 35 (b) sind nicht direkt mit den Verhältnissen aus Abbildung 31 (b) zu vergleichen. Durch die niedrigere Anregungswellenlänge sinkt die Intensität der D-Bande relativ zur G-Bande und somit das Verhältnis [76]. In Abschnitt 6.2 sind wellenlängenabhängige Ramanmessungen an einem ähnlichen nanokristallinem Graphenmaterial gezeigt. Dabei beträgt das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis, der Probe die bei 700 °C geheizt wurde, bei einer Wellenlänge von 633 nm rund $1,39$ und bei 532 nm rund $1,0$. Geht man also davon aus, dass der durch die geänderte Anregungswellenlänge hervorgerufene Unterschied des $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses ungefähr $0,4$ beträgt, stimmen die Werte der UHV-

Proben und der Proben, die unter Schutzgasatmosphäre geheizt wurden, im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

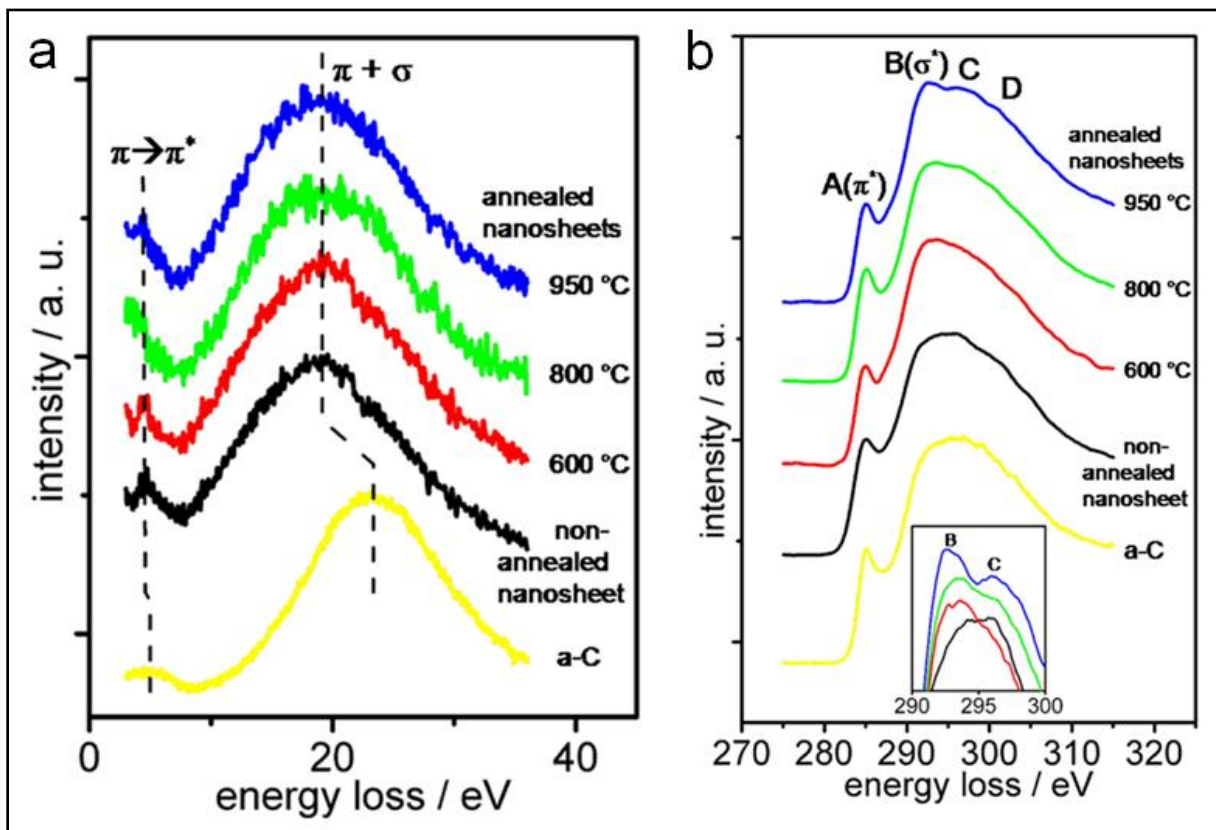


Abbildung 36: EELS von nanokristallinem Graphen bei unterschiedlichen Temperaturen und nicht geheizter CNM zum Vergleich. (a) Spektren bei geringer Verlustenergie, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. (b) Core level EEL Spektren, aufgenommen bei 200 kV. Das eingebettete Diagramm zeigt die Vergrößerung der Feinstruktur der Kohlenstoff K-Kante. Quelle: [113].

Um die Änderungen in der elektronischen Struktur durch das Heizen unter Schutzgasatmosphäre bei leichtem Überdruck zu untersuchen, wurde eine Reihe von Proben mit der Elektronenenergie Verlustspektroskopie (EELS) vermessen. In Abbildung 36 (a) sind die Spektren von amorphem Kohlenstoff, einer Kohlenstoffnanomembran und nanokristallinem Graphen mit verschiedenen Umwandlungstemperaturen bei niedriger Verlustenergie abgebildet. Für die a-C Messung wurde der Kohlelochfilm (lacey carbon) eines TEM-Netzchens vermessen. Der niederenergetische Teil des Energiespektrums zeigt die dielektrische Antwort der Materialien auf eine elektromagnetische Anregung [114]. Für Graphit bestehen die Plasmonenanregungen aus den π und $\pi + \sigma$ Plasmonen, mit Energien von 7 eV beziehungsweise 26 eV [115]. Das Spektrum der CNM zeigt zwei Peaks, bei 4,8 eV und 19 eV. Es wurde von Eberlein et al. [115] beobachtet, dass die Verlustenergie der Plasmonenmoden abhängig von der Anzahl der Lagen Graphen ist. Für wenige Lagen ist die Position der Signale rotverschoben, bis zu einer Energie von 4,7 eV der π Mode und 14,6 eV der $\pi + \sigma$ Mode für eine einzelne Lage Graphen [115]. Damit sind die Spektren der Abbildung 36 (a) besser zu verstehen: Die amorphe Kohlenstoffschicht ist im Gegensatz zu den CNMs und den nanokristallinen Graphenschichten, die eine Dicke von ungefähr einem Nanometer aufweisen, mehrere Nanometer dick, weswegen die a-C Signale blauverschoben sind. Durch die steigende Umwandlungstemperatur wird keine gravierende Änderung der Schichtdicke hervorgerufen, weswegen sich die Spektren bei niedriger Verlustenergie nicht signifikant ändern. Man kann allerdings für hohe Temperaturen eine Verbreiterung des $\pi + \sigma$

Signals erkennen. Diese Verbreiterung wird wahrscheinlich von einer erhöhten Plasmonendämpfung, aufgrund von Plasmonenstreuung an Korngrenzen, hervorgerufen [116], [117].

Die partielle Zustandsdichte oberhalb des Fermi-niveaus wird in der Feinstruktur der Kohlenstoff K-Kante abgebildet [114]. Nur für Proben mit hohen Umwandlungstemperaturen kann in Abbildung 36 (b) eine ausgeprägte Feinstruktur festgestellt werden und das σ^* Signal bei einer Energie von 292,5 eV von Signalen bei ungefähr 297 eV und 301 eV getrennt werden. Bei jeder Temperatur und auch der nicht geheizten CNM kann der $1s \rightarrow \pi^*$ Übergang beobachtet werden. Dessen Vorhandensein beweist die große Menge an sp^2 gebundenen Kohlenstoff in CNMs und in nanokristallinem Graphen. Während das Spektrum der nicht geheizten CNM dem Spektrum von amorphem Kohlenstoff ähnelt, sind die Spektren von nanokristallinem Graphen bei einer Umwandlungstemperatur von 950 °C und reduziertem Graphenoxid (zum Beispiel aus [118]) vergleichbar. Reduziertes Graphenoxid (RGO) hat einige Gemeinsamkeiten mit den nanokristallinen Graphenschichten basierend auf der Elektronenvernetzung von SAMs. Obwohl viele chemische Verunreinigungen, wie Sauerstoff und Schwefel, in den RGO Filmen zu finden ist, zeigen die Ramanspektren beider Materialien ähnliche Merkmale [119].

Die Veränderung des Umgebungsdrucks während des Temperprozesses um elf Größenordnungen soll auch anhand der Messung des spezifischen Schichtwiderstands der erzeugten nanokristallinen Graphenfilme bestimmt werden. Um die elektrische Leitfähigkeit untersuchen zu können, wurden die Filme von dem Goldsubstrat gelöst und auf oxidierte Siliziumwafer übertragen. In Abbildung 37 ist der spezifische Widerstand in Abhängigkeit von der Heiztemperatur dargestellt.

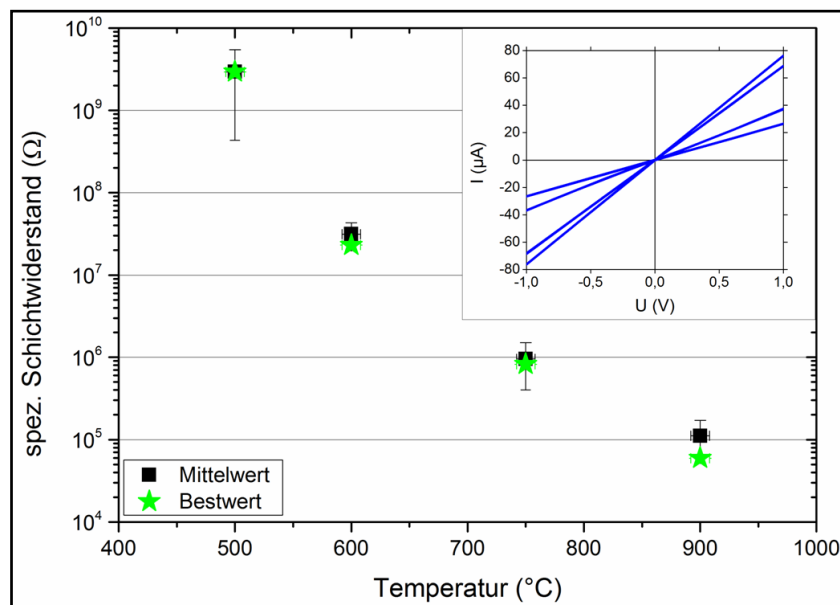


Abbildung 37: Spezifischer Widerstand von nanokristallinem-Graphen geheizt in einem Rohrfen mit Argon/Wasserstoff-Atmosphäre. Die Messung des Widerstands der Proben wurde mittels Vierpunktmessung unter Normalbedingungen an Luft durchgeführt. Oben rechts sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe, die bei 900°C geheizt wurde, eingebettet.

Das Verhalten ähnelt sehr stark der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von im Ultrahochvakuum thermisch umgewandelten Kohlenstoffnanomembranen auf Gold in Abbildung 4. Der spezifische Schichtwiderstand sinkt mit steigender Temperatur, also mit fortschreitender Vergrößerung der Graphenkristallite. Die bestimmten Mittelwerte unter

Schutzgas entsprechen innerhalb der Fehlerbalken den Werten der Proben, die im UHV bei der gleichen Temperatur geheizt wurden. Nur für 500 °C ist die Abweichung größer. Mögliche Ursache dafür kann die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Temperatur im UHV sein, was in diesem Bereich einen sehr starken Einfluss auf den Widerstand hätte. Die zur Berechnung des Widerstands verwendeten Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben verlaufen über einen weiten Strom bzw. Spannungsbereich linear. Beispielhaft wurden dafür einzelne Kennlinien der Probe, die bei 900 °C geheizt wurde, in der oberen rechten Ecke der Abbildung 37 eingebettet.

Desweiteren wurden CNMs aus verschiedenen Molekülpräkursoren auf Gold, ähnlich zu Abschnitt 4, unter Schutzgas getempert. Die Proben auf Gold wurden unter Schutzgasatmosphäre bei einer Temperatur von 900 °C für 30 Minuten geheizt. Die Proben wurden allerdings nicht zeitgleich prozessiert, wodurch nicht die exakt gleichen Versuchsbedingungen, besonders in Hinblick auf die Gasdrücke und -flüsse hergestellt werden konnten. Deswegen erscheint es notwendig die Reproduzierbarkeit des Experiments zu überprüfen. In Abbildung 38 (a) sind zwei Widerstandswerte für das Molekül BP3 dargestellt, wobei die Proben an verschiedenen Tagen prozessiert wurden. Die ermittelten Bestwerte unterscheiden sich um 90 kΩ, was noch in den Fehlerbalken liegt. Die Fehlerbalken sind allerdings deutlich größer als in Abbildung 30. Da der Haupteinfluss der Abweichung in der Variation des Schichtwiderstands über die Position auf der Probe besteht, kann vermutet werden, dass durch das Tempern im Rohr unter Schutzgas die Homogenität der Graphenschicht verringert wird. Eine mögliche Ursache besteht in der Verwendung eines konstanten Gasflusses im Rohr, dadurch gibt es Unterschiede in der Gaszusammensetzung, als auch in der Temperatur zwischen der Seite der Probe, die dem Gaseinlass am nächsten ist und der Seite, die dem Auslass näher ist. Durch eine Markierung der jeweiligen Seiten könnte dieser Einfluss möglicherweise auch nach dem Transfer auf das Zielsubstrat nachverfolgt werden.

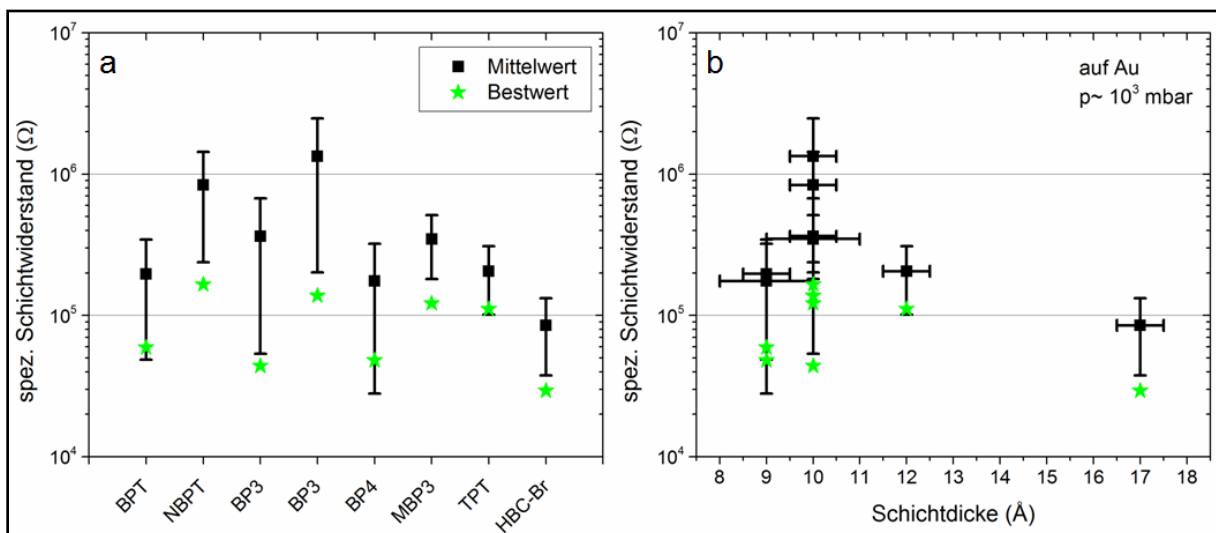


Abbildung 38: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen, geheizt bei $T=900^\circ\text{C}$ auf Gold (a). Es wurden verschiedene Molekülpräkursoren verwendet. In (b) ist der Widerstand als Funktion der effektiven Schichtdicke (XPS) der nicht-geheizten CNM aufgetragen.

Die Abhängigkeit des Schichtwiderstands von dem verwendeten Präkursormolekül für das Heizen auf Gold (Abbildung 38 (b)) folgt nicht dem deutlichen Trend, der in Abbildung 30 (b) zu sehen ist. Die höchste Leitfähigkeit wurde zwar für das Molekül mit der höchsten Schichtdicke nach Vernetzung gemessen, aber durch die relativ hohen Schwankungen,

hervorgerufen durch den Herstellungsprozess der nanokristallinen Graphenschichten, kann keine eindeutige Aussage getroffen werden. Außerdem muss für HBC-Br mit einer CNM-Schichtdicke von 1,7 nm bedacht werden, dass die effektive Schichtdicke der CNM direkt nach der Umwandlung auf Gold/Glimmer gemessen wurde. Bei freistehenden HBC-Membranen existieren Löcher mit Porengrößen von wenigen Nanometern im Durchmesser, wie im Anhang (Abschnitt 10.2) zu sehen ist. Durch die Größe und Steifheit der HBC-Präkursoren entstehen Bereiche, die nicht mit der Umgebung vernetzt sind. Nicht-vernetzte Moleküle desorbieren schon bei Temperaturen weit unterhalb der verwendeten Umwandlungstemperaturen (siehe Abschnitt 2.2). Dadurch ist die Menge an Kohlenstoffatomen geringer als durch die effektive Schichtdicke der CNM suggeriert wird. Mit dieser Überlegung ist der geringe Unterschied zwischen den ermittelten Schichtwiderständen nachvollziehbar.

Es wurde gezeigt, dass Kohlenstoffnanomembranen in nanokristallines Graphen durch Tempern in einem Rohrofen bei geringem Überdruck gegenüber der Atmosphäre und in einem reduzierenden Gasgemisch aus Wasserstoff und Argon (1 : 9) umgewandelt werden können. Die entstehenden Graphenschichten sind nahezu identisch mit den Schichten die unter UHV-Bedingungen hergestellt wurden, was angesichts des großen Druckunterschieds beider Prozesse von elf Größenordnungen bemerkenswert ist. Durch SAED und Ramanmessungen, sowie indirekt durch den sinkenden Schichtwiderstand der Filme, konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallitgröße der Graphenbereiche mit steigender Prozesstemperatur zunimmt. Dieses Verhalten wurde schon von Turchanin et al. [16] für den Temperprozess im UHV beschrieben. Der Versuch, die Korngröße der Graphen kristallite durch die Erhöhung der Temperatur zu steigern, ist unter anderem limitiert durch den Kohlenstoffverlust während des Heizens. Da als Kohlenstoffquelle eine Kohlenstoffnanomembran benutzt wird, ist die Menge an Kohlenstoffatomen endlich. Mit XPS wurde der Kohlenstoffverlust bei der Umwandlung bei einer Temperatur von 1000 °C und für 30 Minuten berechnet. Nach dem Heizen bei dieser hohen Temperatur ist nur noch rund 40 % der Menge an Kohlenstoffatomen der CNM vorhanden. Die Ursache für die hohe Verlustquote liegt in der Instabilität der Goldschicht. Es wurde beobachtet (siehe Anhang Abschnitt 10.5), dass die 300 nm dicke Goldschicht nach dem Heizen bei Temperaturen oberhalb von 750 °C Defekte aufweist. Diese können durch einen Entnetzungsprozess des Golds von dem Quarzglassubstrat und durch Wasserreste zwischen Goldschicht und Substrat hervorgerufen werden. Die Deformation der Goldschicht führt zur Schädigung der Kohlenstoffschicht und zu lokalen Temperaturunterschieden auf der Probe. Auf dickeren Goldschichten, durch die die Rate der Entnetzung verringert werden sollten, ist eine weitere Erhöhung der Umwandlungstemperatur durch die Schmelztemperatur von Gold bei 1064 °C beschränkt [120].

5.2 Tempern auf nichtmetallischen Substraten unter Schutzgasatmosphäre

Für viele elektronische Anwendung, wie die Verwendung als transparente Elektrode auf Glas oder Kunststofffolien, ist es notwendig, dass Graphen auf isolierenden Substraten vorliegt [53]. In dieser Arbeit wurden die Graphenfilme bisher auf Gold gewachsen und anschließend auf das gewünschte Zielsubstrat übertragen. Sowohl für die Materialqualität als auch für die Skalierbarkeit im Rahmen der industriellen Anwendung wäre es vorteilhaft, wenn das Graphen direkt auf einem isolierenden Substrat hergestellt werden kann und somit der Transferprozess entfällt. Zu diesem Zweck müssen zur Bildung von SAMs auf hydroxylierten Oberflächen die Thiolkopfgruppen der Präkursormoleküle durch Silan- oder Phosphatkopfgruppen ersetzt werden [121], [122], [18].

Um in einem ersten Schritt das Potential dieser Methode zu beurteilen, wurde auf die Herstellung einer selbstorganisierten Monolage direkt auf den isolierenden Oberflächen verzichtet und stattdessen eine Kohlenstoffnanomembran, die auf Gold hergestellt wurde, auf die jeweilige Oberfläche transferiert. Als alternative Substrate dienen nichtmetallische Materialien, wie Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Quarzglas oder Aluminiumoxid. Ein weiterer Vorteil dieser Substrate liegt in der höheren anwendbaren Umwandlungstemperatur im Vergleich zu Gold. So hat das verwendete Aluminiumoxid (Saphir) eine Schmelztemperatur von 2053 °C [123] oder das verwendete Quarzglas eine Erweichungstemperatur von 1600 °C [124].

Die chemische Zusammensetzung der Kohlenstoffnanomembran auf einem Siliziumwafer mit einer thermisch gewachsenen 300 nm dicken Oxidschicht wurde sowohl nach dem Transfer als auch nach dem anschließenden Heizen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Um Reste des Transferpolymers und Kontamination aus der Umgebungsluft zu entfernen, wurde die Probe vor den XPS-Messungen im Ultrahochvakuum bei circa 350 °C ausgeheizt. Außerdem wurde bei den Schwefelspektren in Abbildung 39 (a) der Hintergrund entfernt, da im angrenzenden Energiebereich der intensive Peak von Silizium Si2s bei ungefähr 150 eV liegt und den Schwefel S2p Signalen überlagert ist. Da die Siliziumoxidoberfläche elektrisch nichtleitend ist, kommt es während der XPS-Messung zur Aufladung, daher ist es notwendig die Bindungsenergieskala der gemessenen Spektren auf eine interne Referenz zu kalibrieren. Zu diesem Zweck wurde jeweils der sp^3 -Anteil des Kohlenstoffsignals auf 285 eV geschoben und alle anderen Einzelspektren um die entsprechende Differenz korrigiert.

Nach dem Transfer liegen die vorhandenen Schwefelatome als Organosulfide (~163,5 eV) und mit geringem Anteil als Schwefeloxide (~168,5 eV) ([125]) vor. Das Vorhandensein von oxidiertem Schwefel deutet auf die Reaktion mit Sauerstoff aus der Luft oder dem Wasser während des Transferprozesses hin. Nach der thermischen Umwandlung bei 1000 °C unter Schutzgas ist kein Schwefelsignal nachweisbar. Wie schon bei der Umwandlung auf Gold (Abbildung 39 (a)) desorbieren die Schwefelatome während der strukturellen Umorientierung der Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffsignale des nanokristallinen Graphens in Abbildung 39 (b) und (d) bestehen aus sp^2 (grün, 284,2 eV) und sp^3 (rot, 285,1 eV) gebundenen Kohlenstoffatomen. Auffällig ist hierbei, dass kein Peak bei höherer Bindungsenergie (~286,4 eV) auftritt, der auf eine kovalente Bindung zwischen dem Siliziumoxid-Substrat und dem Kohlenstoff des nanokristallinen Graphenfilms hindeuten würde [126]. Das

Vorhandensein eines nanokristallinen Netzwerks wurde durch Ramanmessungen bestätigt (siehe Anhang Abschnitt 10.6).

Im Vergleich zum Heizen auf Gold ist deutlich mehr Kohlenstoff nach der Umwandlung zu nanokristallinem Graphen vorhanden. Die Menge an Kohlenstoffatomen wird durch das Heizen bei 1000 °C auf 65 % (zum Vergleich: auf Gold betrug die Menge nach dem Heizen nur 40 %) reduziert. Das ist ein Indiz dafür, dass die Siliziumoxidoberfläche bei 1000 °C stabiler ist als die 300 nm dicke Goldschicht auf Quarzglas. Man kann nun auch die Verhältnisse von sp^2 zu sp^3 hybridisierten Kohlenstoffatomen zwischen auf Gold und auf SiO_2 geheizt, vergleichen. Für Siliziumoxid beträgt das Verhältnis $I_{sp^2}:I_{sp^3} \approx 2,3:1$ und ist damit kleiner als für Gold $I_{sp^2}:I_{sp^3} \approx 3:1$. Die Schichten, die auf Siliziumoxid geheizt wurden, weisen also einen höheren Anteil an amorphem Kohlenstoff auf. Das bedeutet, dass die Umwandlung bei der gleichen Temperatur noch nicht soweit fortgeschritten ist. Entsprechend wäre nun ein höherer Schichtwiderstand im Vergleich zu auf Gold geheizten Proben zu erwarten.

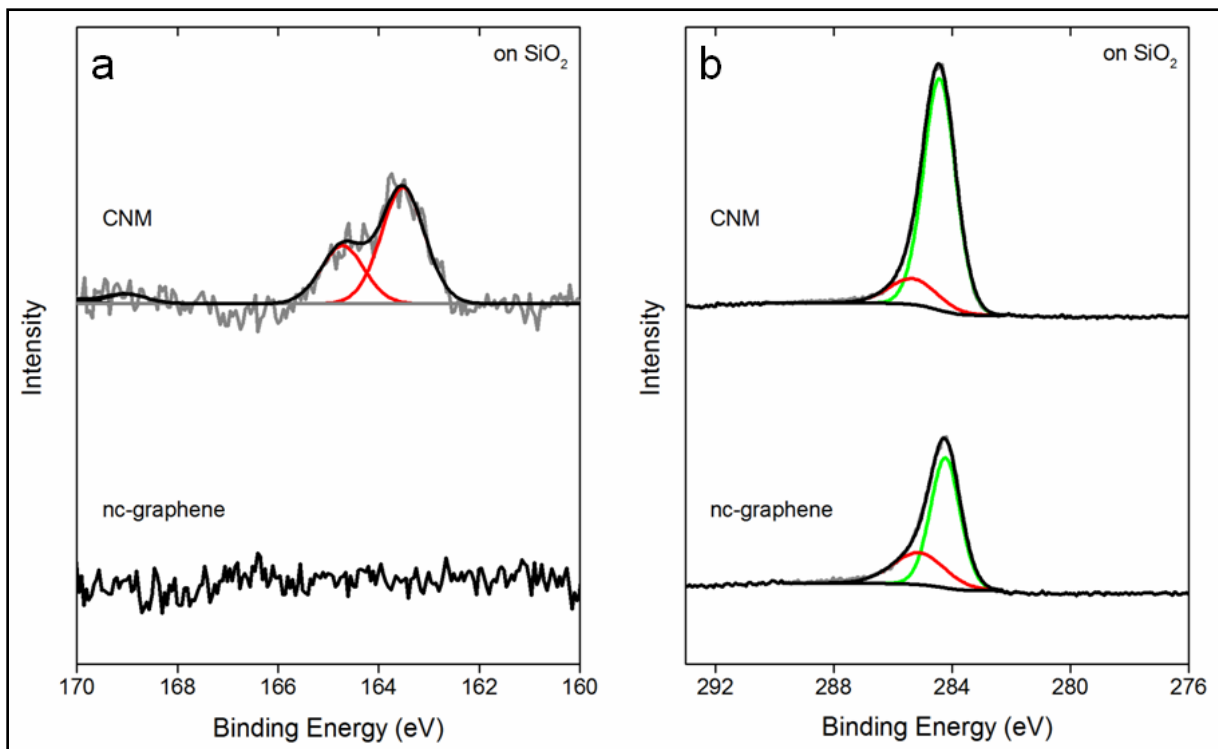


Abbildung 39: XP Spektren der Umwandlung von einer BPT CNM durch Tempern unter Schutzgasatmosphäre auf Siliziumoxid bei 1000°C. Vor den XPS Messungen wurde die Probe bei 350°C für mindestens 30 Minuten im UHV ausgeheizt, um Reste des Transferpolymers und Kontamination, durch den Kontakt mit Luft, zu entfernen. Um die Schwefelspezies besser zu erkennen, wurde in (a) der Hintergrund entfernt.

Von Nottbohm et al. [42] wurde die Umwandlung von bis zu fünf Lagen BPT Kohlenstoffnanomembran auf Siliziumoxid im UHV untersucht. Sie haben beobachtet, dass nach dem Tempern von nur einer Lage BPT CNM auf SiO_2 im UHV bei rund 830 °C nur eine relativ geringe Menge an Kohlenstoff von 40 % verbleibt. Von dieser einlagigen Probe konnte außerdem keine Schichtleitfähigkeit bestimmt werden. Im Gegensatz dazu ist es bei dem Tempern unter Schutzgasatmosphäre gelungen höhere Temperaturen (~ 1100 °C) zu erreichen und einen spezifischen Flächenwiderstand für eine Lage BPT auf SiO_2 zu ermitteln. In Abbildung 40 sind die Schichtwiderstände für eine Variation von Präkursormolekülen dargestellt. Die Proben auf Siliziumoxid wurden bei 1100 °C für 30

Minuten unter Schutzgas getempert. Vergleicht man die Werte für das Molekül BPT mit den Werten in Abbildung 38, wird deutlich, dass der Mittelwert des Schichtwiderstands sowie der beste gemessene Wert für die Probe, die auf Gold geheizt wurde, um zwei Größenordnungen niedriger ist, als der Wert für die Probe, die auf Siliziumoxid vorbereitet wurde. Um auch für das Heizen auf SiO₂ die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu bestimmen, wurden zwei Werte für BPT angegeben. Diese Proben wurden unter den gleichen Bedingungen mit einem zeitlichen Abstand von ungefähr einem Monat hergestellt. Die Schichtwiderstandswerte weichen geringfügig voneinander ab, liegen aber innerhalb der Messunsicherheit. Mögliche Ursachen für die Abweichungen liegen in der ungenauen Einstellmöglichkeit der partiellen Gasflüsse mit den verwendeten Schwebekörperdurchflussmessern und in der erzeugten Inhomogenität den konstanten Gasfluss über die Probe.

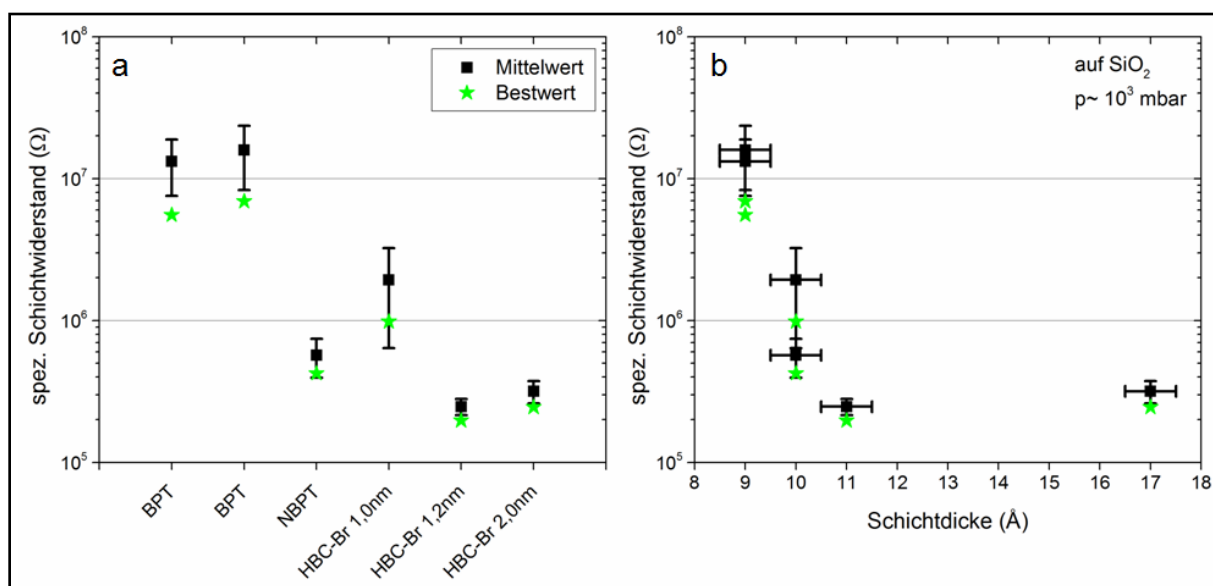


Abbildung 40: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen, geheizt bei T=1100 °C auf Siliziumoxid. Es wurden verschiedene Molekülpräkursoren untersucht. In (b) ist der Widerstand als Funktion der effektiven Schichtdicke (XPS) der nicht-geheizten CNM aufgetragen.

Die Abhängigkeit des Schichtwiderstands von dem verwendeten Präkursormolekül für das Heizen auf SiO₂ in Abbildung 40 (b) zeigt, dass der Schichtwiderstand für Moleküle mit höheren Schichtdicken nach der Vernetzung niedriger ist, als für Moleküle mit einer geringen Schichtdicke. Von diesem Verhalten weicht der Wert für HBC-Br mit einer CNM-Schichtdicke von 1,7 nm ab. Wie schon in Abschnitt 5.1 diskutiert, ist gerade bei den porösen Membranen aus Präkursormolekülen der Kategorie 3 die berechnete effektive CNM-Schichtdicke aus XPS Daten keine zuverlässige Abschätzung für die Menge an Kohlenstoffatomen, die für die thermische Umwandlung zur Verfügung stehen. Nicht-vernetzte HBC-Moleküle können sowohl während des Transferprozesses (Auflösen der Goldschicht) als auch während des Heizens (Desorption von physisorbierten Molekülen bei niedrigen Temperaturen) von der Kohlenstoffnanomembran getrennt werden. Die effektive Schichtdicke, als Maß der Kohlenstoffmenge, wäre dann also geringer, womit ein höherer spezifischer Flächenwiderstand zu erwarten wäre. Mit dieser Überlegung bestätigen die Ergebnisse der Variation von Präkursormolekülen auf SiO₂ unter Schutzgas die Ergebnissen auf Gold im UHV aus Abschnitt 4.

Eine genauere Bestimmung der Abhängigkeit der Schichtleitfähigkeit von den verwendeten Präkursormolekülen würde eine zuverlässige Bestimmung der Schichtdicke erfordern. Die

Bestimmung der Schichtdicke nach dem Heizen gestaltet sich schwierig, da beobachtet wurde, dass während des Heizens Defekte erzeugt werden. Bei einer XPS Messung wird über eine große Fläche gemittelt, so dass die berechnete effektive Schichtdicke abhängig von der Defektdichte ist. Die Entstehung von Defekten wird aber durch die vorangegangenen Präparationsschritte beeinflusst und ist für jede Probe verschieden. Die Dickenbestimmung mittels AFM liefert nur dann zuverlässige Ergebnisse, wenn an der untersuchten Kante keine Änderung der chemischen Umgebung vorliegt [127]. Es ist also nicht sinnvoll den Übergang der Kohlenstoffschicht zu dem Siliziumoxidsubstrat direkt zu vermessen. Stattdessen müsste man zwei CNMs stapeln und auf der Kante zwischen einer Lage zu zwei Lagen die AFM Messung durchführen. Das Ziel, die Unterschiede der Schichtdicke verschiedener Präkursoren im Größenbereich von wenigen Angström aufzulösen, ist damit aber von der defektinduzierenden Präparation zweier nanokristalliner Schichten abhängig und erfordert die Messung mehrerer Proben des gleichen Präkursormoleküls, um die Bestimmung der Schichtdicke unabhängig von individuellen Präparationsdefekten zu machen. Die Schichtdickenbestimmung für alle verwendeten Präkursormoleküle ist demzufolge sehr aufwendig und war nicht Ziel der vorliegenden Arbeit.

Für das "Standardmolekül" BPT wurde die Schichtdicke dennoch auf diese Weise bestimmt. Dafür wurden zwei BPT CNMs versetzt zueinander auf Siliziumoxid gestapelt (siehe Abbildung 41 (a)). Anschließend wurde diese Probe bei einer Temperatur von 1100 °C unter Schutzgas geheizt. Während der relativ langen Aufheizzeit (Rampe: 300 K/h) wurden die Reste des Transferpolymers entfernt, so dass diese die Schichtdickenbestimmung nicht beeinflussen sollten. An dieser Probe wurden AFM-Messungen sowohl in Bielefeld, als auch in Berlin (Martin Dorn, Gruppe Prof. Dr. Rabe, HU Berlin) durchgeführt.

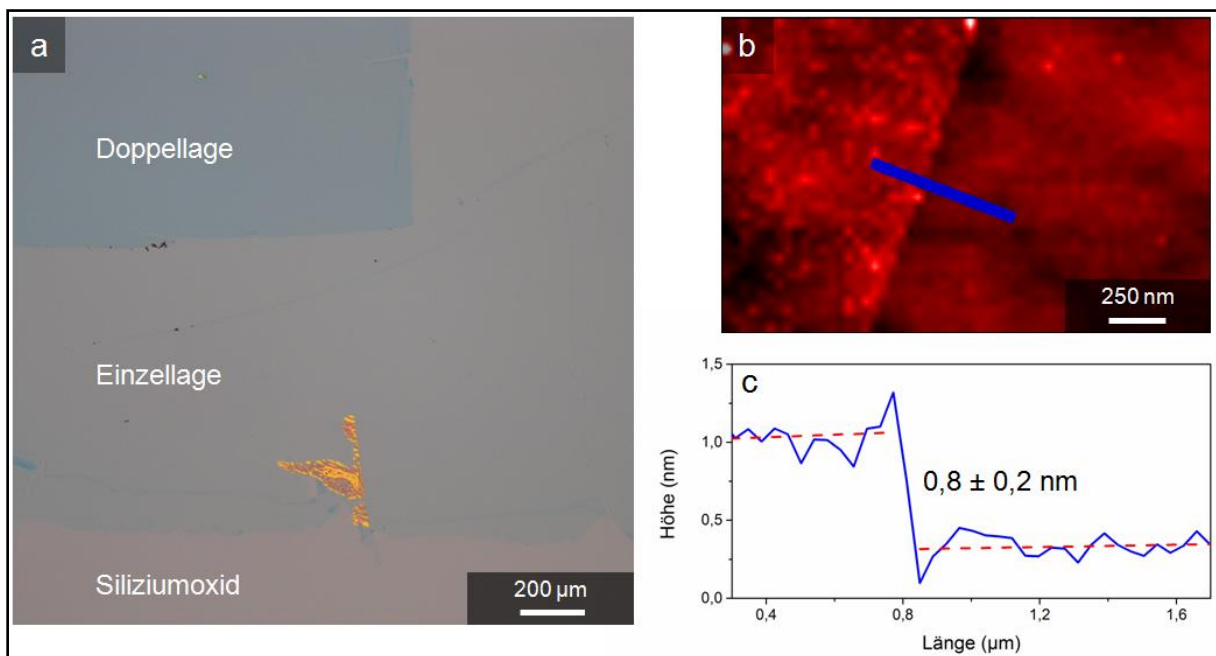


Abbildung 41: (a) Optische Mikroskopieaufnahme einer doppellagigen, getemperten BPT-Probe (1100 °C unter Schutzgas) auf SiO₂. (b) AFM-Aufnahme an dem Übergang einer Lage zum Siliziumoxidsubstrat. (c) Höhenprofil aus einem 10fach gemittelten Linescan.

In Abbildung 41 (b) ist die AFM-Aufnahme an einer Kante von einer Lage nanokristallinem Graphen (links) zu dem Siliziumoxid-Substrat und in (c) das dazugehörige Höhenprofil der blauen Linie abgebildet. Dieses besteht aus den Mittelwerten von zehn benachbarten Höhenprofilen. An dieser Kante beträgt der Höhenunterschied ($0,8 \pm 0,2$) nm. An derselben

Probe wurden weitere AFM-Messungen an Multilagen-Übergängen von Martin Dorn durchgeführt (siehe Anhang Abschnitt 10.7). Seine Messungen ergaben eine Schichtdicke von einer getemperten Lage von $(0,8 \pm 0,1)$ nm. Dieser Wert stimmt gut mit den bereits veröffentlichten Werten von Turchanin et al. für eine bei 730 °C geheizte CNM auf Gold ($\sim 0,7$ nm, [15]) und von Nottbohm et al. für eine bei 330 °C geheizte CNM auf SiO_2 ($\sim 0,8$ nm, [42]) überein. Die berechnete Schichtdicke von Nottbohm et al. für 830 °C SiO_2 im UHV ist allerdings deutlich geringer. Zusammen mit der Tatsache, dass für eine CNM-Lage nach dem Tempern keine Schichtleitfähigkeit gemessen wurde, lässt sich vermuten, dass das Heizen im UHV auf SiO_2 schon bei Temperaturen um 800 °C zu Schäden an der nanokristallinen Graphenschicht führt. Eine solche Beschädigung kann auf der Desorption von Siliziumoxid und der Reaktion von Kohlenstoff mit Sauerstoff aus der SiO_2 Schicht bei hohen Temperaturen beruhen.

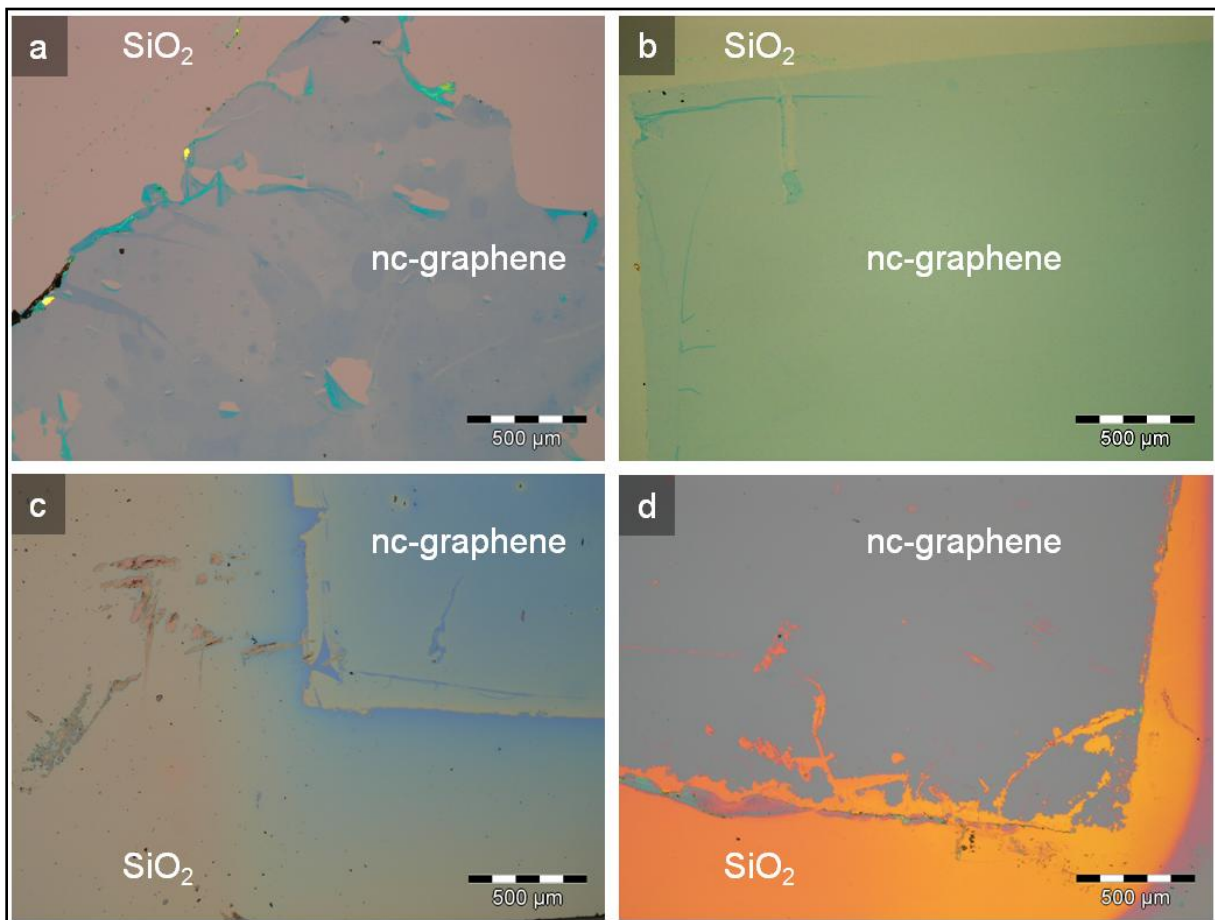


Abbildung 42: Optische Aufnahmen von nanokristallinem Graphen. Die Proben wurden geheizt unter Schutzgasatmosphäre auf (a) Gold bei 900 °C für 30 Minuten, (b) Siliziumoxid bei 1100 °C für 30 Minuten und (c) Siliziumoxid bei 1150 °C für 60 Minuten. (d) Eine Lage BP3 geheizt im UHV auf Siliziumoxid für 950 °C für 30 Minuten.

Die temperaturabhängige Veränderung des Siliziumoxidsubstrats lässt sich bei hohen Prozesstemperaturen bereits mit einem optischen Mikroskop beobachten. In Abbildung 42 (d) ist die Aufnahme einer BPT CNM abgebildet, die auf SiO_2 im UHV bei 950 °C für 30 Minuten geheizt wurde. In den Bereichen, die nicht von der Kohlenstoffnanomembran bedeckt waren, ist die Farbe von einem grau-blauen Farbton in einen orange-roten Ton übergegangen. Teile des Rands der Probe waren während des Temperns mit einem Molybdänteil ((d) rechts unten) abgedeckt. An diesen Stellen ist die ursprüngliche Farbe erhalten. Vom Rand aus in Richtung Zentrum der Probe geht der Farbton in ein Violett-Rot

über. Die Farbe des Siliziumoxids wird durch Dünnschichtinterferenz erzeugt und ist daher von der Schichtdicke des Oxids abhängig [128].

Die Farbe in Mikroskopaufnahmen ist von allen verwendeten Filtern im Strahlengang, den Beleuchtungsbedingungen und der nachträglichen Bearbeitung abhängig. Trotzdem kann mithilfe einer Farbtabelle der Trend der Schichtdickenveränderung bestimmt werden. Für 250 nm wird ein oranger Farbton angegeben [128]. Das würde einer Verringerung der Oxiddicke von 50 nm während des Heizens im UHV entsprechen. Besonders interessant ist das lokale Auftreten der Farbänderung. An den Stellen an denen keine CNM vorhanden war, ist die Dicke des Oxids gegenüber den Stellen reduziert, an denen eine intakte Kohlenstoffmembran vorlag. Die Kohlenstoffnanomembran scheint in diesem Fall als Desorptionsbarriere zu wirken. Die thermische Zersetzung von SiO_2 auf Si durch Heizen im Vakuum wurde bereits intensiv untersucht, wobei SiO als flüchtiges Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde [129], [130], [131], [132]. Von Sun et al. [131] wurde die Temperatur für die maximale SiO Desorptionsrate zu ~ 900 °C im UHV bestimmt. Wird die Desorption des SiO durch die Kohlenstoffnanomembran verhindert, bildet sich ein Gleichgewicht aus und die thermische Zersetzung der Oxidschicht stoppt.

Unter Schutzgasatmosphäre und einem Prozessdruck von ungefähr $p \approx 10^3 \text{ mbar}$ setzt die Zersetzung der Siliziumoxidschicht bei deutlich höheren Temperaturen ein, wie der Vergleich von Abbildung 42 (b) und (c) zeigt. Die Aufnahme in (b) zeigt eine homogene Schicht und eine Siliziumoxidoberfläche ohne Farbverläufe. Der Kontrast der Aufnahme wurde mit einer Software verstärkt, um die Sichtbarkeit des nanokristallinen Graphens zu gewährleisten. Im Originalbild erscheint das Siliziumoxid grau-blau. Die Erhöhung der Umwandlungstemperatur von 1100 °C auf 1150 °C und die Verdopplung der Verweildauer führt zur Veränderung des Siliziumoxidsubstrats. Die Verfärbung des Siliziumoxidsubstrats in Abbildung 42 (c), deutet darauf hin, dass die Dicke der Oxidschicht während des Heizens verringert wird [128]. Die Probe der Abbildung 42 (c) wurde vor und nach dem Heizen mit XPS vermessen. Die Menge an Kohlenstoff reduziert sich durch das Heizen auf nur noch 3% der Menge der Kohlenstoffnanomembran. Wahrscheinlich ist der Sauerstoff der Oxidschicht mit dem Kohlenstoff der Membran reagiert, wodurch die CNM förmlich verbrannt ist. Entsprechend ist auf der Fläche der CNM keine Schichtleitfähigkeit nachzuweisen. Es bleibt festzuhalten, dass für den Einsatz von Siliziumoxid eine Temperaturobergrenze existiert, die durch den Prozessdruck beeinflusst wird.

Um den Einfluss des nichtmetallischen Substrats zu untersuchen, wurden je zwei Lagen BPT CNM auf das Zielsubstrat transferiert und anschließend geheizt. Die Abbildung 43 (a) zeigt die Variation für mehrere Substrate (Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiO_2 und Quarzglas) und für verschiedene Umwandlungstemperaturen, um den Einfluss der beiden Parameter kenntlich zu machen. Die Temperatur hat dabei einen deutlich größeren Einfluss auf den Widerstand und damit auf den Grad der Umwandlung als die Wahl des nichtmetallischen Substrats. Daher kann man davon ausgehen, dass die erzielten Ergebnisse für das Heizen auf Siliziumoxid, auf Quarzglas und Siliziumnitrid übertragbar sind. Die Verwendung von Siliziumnitrid ermöglicht es die nanokristallinen Graphenschichten nach der Umwandlung auf ein beliebiges Zielsubstrat (wie zum Beispiel TEM-Netzchen zur Untersuchung der Struktur) zu transferieren. Die Erhöhung der Temperatur über 1100 °C führt bei allen verwendeten Substraten zur Verschlechterung des Schichtwiderstands. Die verantwortlichen Prozesse sind wahrscheinlich ähnlich derer auf Siliziumoxid. Die Siliziumnitridschicht wird bei hohen Temperaturen zersetzt und schädigt dabei vermutlich die Kohlenstoffschicht. Man kann dabei ebenfalls Farbverläufe auf der Oberfläche beobachten. Bei Quarzglas und

Aluminiumoxid reagiert anscheinend bei hohen Temperaturen der Sauerstoff des Substrats mit dem Kohlenstoff der Membran.

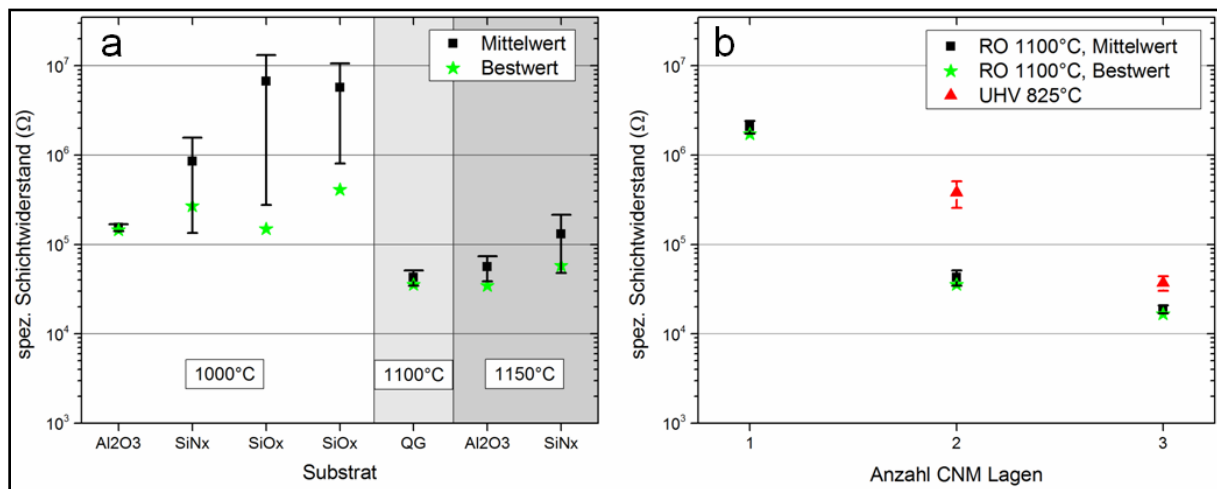


Abbildung 43: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen. In (a) ist die Abhängigkeit des Widerstands von verwendeten nichtmetallischen Substraten (Al₂O₃, Si₃N₄, SiO₂ und Quarzglas) dargestellt. Es wurden für diese Messung zwei BPT CNMs gestapelt. Es sind zusätzlich Daten bei abweichenden Temperaturen dargestellt. (b) Abhängigkeit des Widerstands von der Anzahl der CNM Lagen (getempert auf Quarzglas). Die Proben im Rohrofen wurden unter Schutzgasatmosphäre bei leichtem Überdruck bei 1100°C geheizt. Die UHV Werte zum Vergleich stammen aus [42].

Um die Leitfähigkeit dennoch zu erhöhen, können mehrere Kohlenstoffnanomembranen vor dem Heizen gestapelt werden [42]. In Abbildung 43 (b) werden die Schichtwiderstandswerte von Proben, die im UHV geheizt wurden, mit Proben verglichen, die unter Schutzgasatmosphäre bei geringem Überdruck geheizt wurden. Wie erwartet, sinkt der Schichtwiderstand mit zunehmender Anzahl Lagen. Die Widerstandswerte der Proben, die unter Schutzgas geheizt wurden, sind niedriger als die Werte der im UHV getemperten Proben. Die Ursache dafür liegt sehr wahrscheinlich in der höheren Umwandlungstemperatur, die Verbesserung der Leitfähigkeit der nanokristallinen Graphenschichten wurde schon auf Gold beobachtet (siehe Abschnitt 2.2 oder Abschnitt 3.2.1).

Nach dem Heizen im Ultrahochvakuum war es nicht möglich, die Leitfähigkeit von einer Lage nanokristallinem Graphen zu messen. Durch das Heizen auf Quarzglas bei geringem Überdruck hingegen kann für eine Lage BPT ein Schichtwiderstand von ungefähr 17 MΩ bestimmt werden. Das ist zwar ein vergleichsweise hoher Wert, aber in der HIM-Abbildung 44 (a) kann man sehr deutlich den Unterschied zwischen der leitfähigen Kohlenstoffschicht und dem nichtleitenden Quarzglassubstrat erkennen. Der große Helligkeitsunterschied ergibt sich aus der elektrischen Aufladung der Glasoberfläche. Durch den Beschuss mit Heliumionen werden Elektronen von der Oberfläche der Probe emittiert. Ist die Leitfähigkeit der untersuchten Stelle zu gering, bildet sich ein positives elektrisches Feld aus, welches den weiteren Austritt von Elektronen behindert. Eine solche Stelle ist in einer HIM-Aufnahme im Vergleich zu einer leitfähigen Stelle dunkel, da die Anzahl an emittierten Elektronen dort geringer ist. Somit wäre die Schicht für Anwendungen geeignet, die nur eine geringe Leitfähigkeit voraussetzen. Nach DIN EN 61340-5-1 wäre ein Einsatz als statisch ableitfähige Verpackungen (Schutzkategorie D) zum Schutz gegen elektrostatische Entladungen (ESD) denkbar [133].

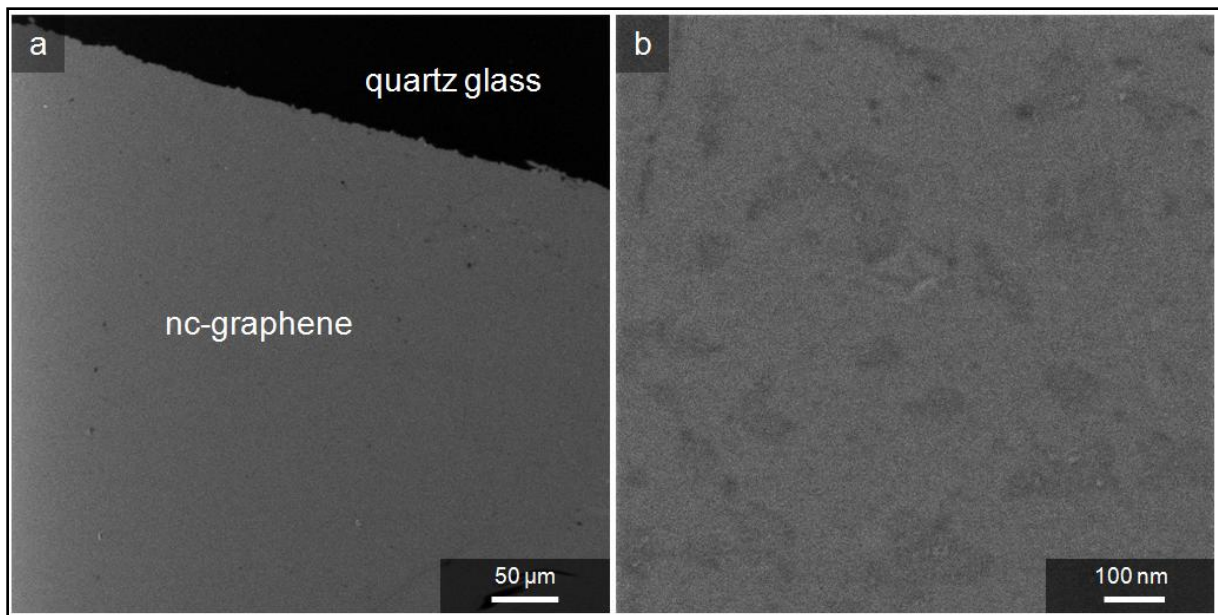


Abbildung 44: HIM-Aufnahme von nanokristallinem Graphen auf Quarzglas, hergestellt bei 1100 °C für 30 Minuten unter Schutzgasatmosphäre, bei unterschiedlicher Vergrößerung. Die Kohlenstoffschicht wurde direkt mit einer Kupferklammer kontaktiert.

Bei geringen Vergrößerungen wirkt die Schicht aus nanokristallinem Graphen sowohl in Aufnahmen mit einem optischen Mikroskop (Abbildung 42 (b)) als auch in HIM-Aufnahmen (Abbildung 44 (a)) homogen. Bei näherer Betrachtung kann man allerdings eine unregelmäßige Struktur in Abbildung 44 (b) erkennen. Hierbei kann es sich nicht um Reste des Transferpolymers handeln, da nach dem Heizen kein weiterer Transfer durchgeführt wurde. Während des Heizens wird das Polymer zersetzt und somit sollten vorhandene Reste desorbieren. Der Unterschied in der Elektronenemission der hellen und dunklen Flächen könnte durch unterschiedliche elektrische Eigenschaften der vorhandenen Materialien hervorgerufen werden. Um diese Inhomogenitäten weiter zu untersuchen, könnte in Zukunft nanokristallines Graphen auf Siliziumnitrid vorbereitet und anschließend auf TEM-Netzchen übertragen werden, um dann mit einem HRTEM die Struktur zu analysieren.

Durch den vorgestellten Prozess lassen sich im Prinzip beliebig große Substrate mit leitfähigen, transparenten Kohlenstofffilmen beschichten. In Abbildung 45 (a) ist ein Quarzglassubstrat, beschichtet mit nanokristallinem Graphen aus drei Lagen BPT CNM, zu sehen. Von dieser Probe wurde sowohl der elektrische Schichtwiderstand bestimmt (Abbildung 43 (b)), als auch die Transmission (Abbildung 45(b)) gemessen. Als bester Schichtwiderstand wurde auf der dreilagigen Probe ein Wert von 17 k Ω bestimmt. Die Transmissionsspektren verlaufen ohne starke Absorptionsbanden in dem Bereich von 500 nm bis 1000 nm. Die nahezu konstante Transmission im sichtbaren Bereich der elektromagnetischen Strahlung führt dazu, dass die nanokristalline Graphenschicht in keinem Bereich besonders stark absorbiert. Dadurch kommt es zu keiner Farbverfälschung; darunterliegende Schichten werden nur dunkler, wie in Abbildung 45 (a) demonstriert wird.

Bei Wellenlängen kleiner 500 nm nimmt die Absorption zu. Ein ähnliches Verhalten, wenn auch schwächer ausgeprägt, wurde von Nair et al. [4] bei der Messung von exfoliertem Graphen beobachtet. Diese Gruppe führt als Erklärung die Kontamination der Graphenoberfläche mit Kohlenwasserstoffen aus der Umgebungsluft an. Da die Transmissionmessungen der Abbildung 45 (b) über einen längeren Zeitraum an Luft durchgeführt wurden, ist die gelieferte Erklärung zumindest plausibel.

Bei einer Wellenlänge von 550 nm ergibt die Mittelung über mehrere Messungen der dreilagigen Probe eine Transmission von $T = 90,9\% \pm 2,4\%$ im Vergleich zur Quarzglasreferenz ($T = 100\%$). Die daraus berechnete Absorption von einer Lage nc-Graphen beträgt $A = 3,0\% \pm 0,8\%$. Ein ähnliches Ergebnis ergibt die direkte Messung von einer Lage $A = 3,4\% \pm 1,3\%$. Der Wert für eine einzelne Graphenlage beträgt 2,3% [4]. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmen die Werte von nanokristallinem Graphen mit dem Wert von exfoliertem Graphen überein. Die Bestimmung der Transmission könnte in Zukunft durch einen verbesserten Messaufbau deutlich präziser durchgeführt werden und somit aufgeklärt werden, ob charakteristische Unterschiede zwischen nanokristallinem Graphen und exfoliertem Graphen bestehen.

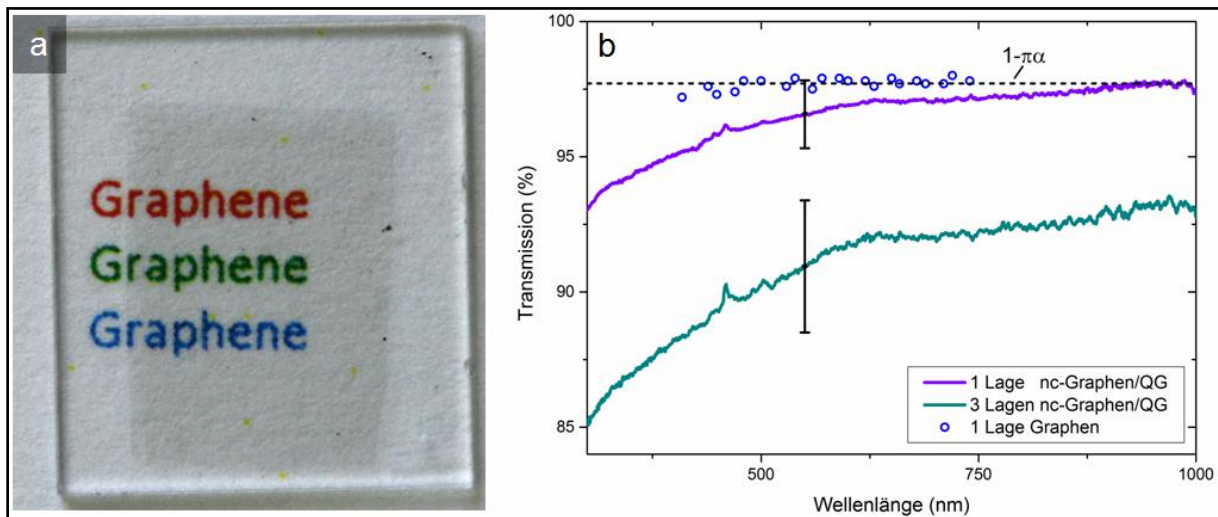


Abbildung 45: (a) Optische Aufnahme von drei Lagen nc-Graphen auf Quarzglas. Das Substrat ist 8x9 mm² groß und liegt auf einem bedruckten Papier. (b) Messung der Transmission von einer Lage (violett) und drei Lagen (cyan dunkel) nc-Graphen auf Quarzglas und den Werten von einer Lage Graphen aus [4].

Ein Vorteil im Vergleich zu den nanokristallinen Graphenschichten, die auf Gold geheizt wurden, besteht in der verbesserten makroskopischen Homogenität der Proben. In Abbildung 42 sind typische optische Aufnahmen von einer CNM geheizt auf Gold (a) und auf Siliziumoxid (b) dargestellt. Während die Probe, die auf SiO₂ geheizt wurde, makroskopisch über Quadratmillimeter große Flächen homogen erscheint, ist das für (a) nicht der Fall. Proben die auf Gold geheizt wurden, zeigen makroskopische und mikroskopische Löcher, Risse und Falten. Außerdem gibt es kontrastreichere und kontrastärmere Bereiche, die auf Schichtdickenunterschiede hindeuten [42]. Die Entstehung dieser Inhomogenitäten auf Gold werden im Anhang in Abschnitt 10.5 diskutiert.

Vergleicht man die besten erzielten Schichtwiderstandswerte einlagiger Proben von rund 200 kΩ für HBC-Br mit 1,2 nm SAM-Schichtdicke auf Siliziumoxid (1100 °C) geheizt und rund 30 kΩ für HBC-Br mit 1,9 nm SAM-Schichtdicke auf Gold (900 °C) geheizt, erkennt man, dass der Wert von der Probe, die direkt auf Siliziumoxid geheizt wurde, um nur eine Größenordnung höher ist. Bei dem Vergleich muss beachtet werden, dass die Kohlenstoffmenge der CNMs nicht gleich ist. Wie schon von Nottbohm et al. beobachtet, tritt die Umwandlung in nanokristallines Graphen zum Vergleich mit dem Heizen auf Gold erst bei höheren Temperaturen auf [42].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem Tempern auf nicht-metallischen Substraten makroskopisch homogene, leitfähige Schichten direkt auf Glas oder einem anderen Substrat hergestellt werden können. Gelingt es selbstorganisierte Monolagen direkt

auf den gewählten Substraten zu wachsen und zu vernetzen, steht dann ein einfaches Verfahren zur Verfügung, bei dem ohne Transferprozess transparente, leitfähige Elektroden produziert werden können. Der spezifische Flächenwiderstand der bisher erzeugten Schichten ist aber verglichen mit dem Industriestandard ITO, $R_{sh} \approx 10 \Omega$ bei einer Transparenz von 85 % [8], offensichtlich zu hoch. Eine deutliche Verbesserung der Schichtleitfähigkeit beim Tempern von Kohlenstoffnanomembranen auf nicht-metallischen Oberflächen ist durch die fehlende katalytische Aktivität der Substrate und die thermische Zersetzung der Substratoberfläche beziehungsweise der Wechselwirkung der CNM mit dem Substrat ab ungefähr 1150 °C beschränkt.

6 Umwandlung auf Kupfer

Als alternatives Substrat für die Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen zu Graphen wurde Kupfer ausgewählt, da Kupfer als Katalysator für die Ausbildung von graphitischen Kohlenstoff bekannt ist [53] und Graphen auf Kupfer nicht durch das Diffundieren von Kohlenstoff aus dem Metallvolumen gebildet wird [134]. Während bei Gold nur für Nanopartikel katalytische Aktivität bekannt ist [135], [136], basiert diese bei Kupfer auf schwachen Bindungen, die durch Ladungstransfer zwischen Kupfer und sp^2 hybridisierten Kohlenstoff gebildet werden [53]. Außerdem ist die Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer sehr gering [137], [138]. Weil Kupfer darüber hinaus mit vergleichsweise milden Chemikalien aufgelöst werden kann, ist es ausgezeichnet für die Umwandlung von CNMs in Graphen geeignet.

Um auf Kupfer eine selbstorganisierte Monolage zu wachsen, muss sichergestellt sein, dass die Oberfläche frei von Kupferoxid ist, damit die Kupfer-Thiol-Bindung hergestellt werden kann. Eine Möglichkeit das zu erreichen, bietet die Präparation im Ultrahochvakuum. Die verwendeten Kupferproben, entweder ein Kupfer-Einkristall oder polykristalline Kupferfolien, wurden im UHV durch mehrfaches Sputtern und Heizen gereinigt, bis weder Sauerstoff noch Kohlenstoff mittels XPS nachzuweisen war.

Das Herstellungsschema in Abbildung 46 (a) beginnt mit der Deposition der Moleküle auf der Oberfläche durch molekulare Gasphasenabscheidung (molecular vapor deposition, MVD), wo sie unter geeigneten Bedingungen eine selbstorganisierte Monolage (SAM) (b) ausbilden.

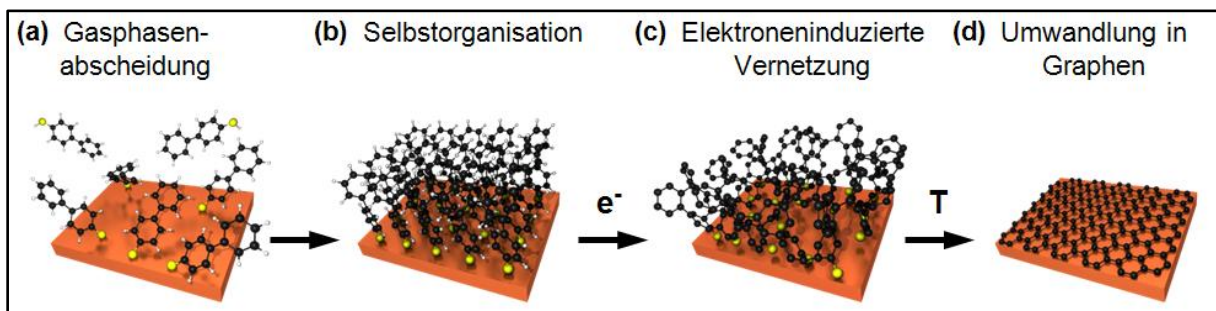


Abbildung 46: Schematische Darstellung der Umwandlung von aromatischen selbstorganisierten Monolagen in Graphen auf Kupfer. (a) Gasphasenabscheidung im Hochvakuum von aromatischen Molekülen auf Kupfer, hier 1,1'-Biphenyl-4-Thiol (BPT). (b) Ausbildung einer Monolage durch Selbstorganisation. (c) Quervernetzung der Moleküle zu einer mechanisch und thermisch stabilen Kohlenstoffnanomembran (CNM) durch Elektronenbeschuss. (d) Thermische Umwandlung der CNM in Graphen.

Die selbstorganisierte Monolage kann durch Elektronenbeschuss (c) in eine mechanisch und thermisch stabile Kohlenstoffnanomembran (CNM) umgewandelt werden [14]. Nach der Quervernetzung der Moleküle kann die Probe auf die Umwandlungstemperatur erhitzt werden, bei der Graphen gebildet wird (d).

6.1 Umwandlung auf Kupfer-Einkristall

Für die grundlegenden Untersuchungen des Umwandlungsprozesses von aromatischen SAMs hin zu Graphen wurde ein Cu (111) Einkristall verwendet, durch den eine glatte Oberfläche und eine definierte Orientierung des Gitters garantiert ist. Durch die zur Verfügung stehende Ultrahochvakuumanlage konnten alle notwendigen Prozessschritte, wie Reinigen, Aufdampfen, Elektronenbestrahlung und Tempern, sowie die Charakterisierung mit den oberflächensensitiven Methoden STM, LEED und XPS durchgeführt werden. Damit ist sichergestellt, dass keine Verunreinigungen durch den Kontakt mit Luft die gewonnenen Erkenntnisse beeinflussen.

Der gereinigte Kupfereinkristall wurde mit 1,1'-Biphenyl-4-Thiol Molekülen bei einer Temperatur der Knudsenzelle von 60 °C bedampft, wodurch der Druck auf $7 * 10^{-7}$ mbar bis $2 * 10^{-6}$ mbar anstieg. Anschließend wurde die Probe mithilfe der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. In Abbildung 47 sind die Schwefel- (a) und Kohlenstoffsignale (b) dargestellt. Die dazugehörigen Werte wurden in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Spektren der selbstorganisierten Monolage auf dem Cu (111)-Einkristall wurden direkt nach dem Aufdampfen vermessen. Das Schwefelsignal besteht aus einem intensiven Thiodublett bei ungefähr 162,7 eV [21] und einem schwächeren Dublett bei geringerer Bindungsenergie (blau in (a)). Von Götzhäuser et al. [139] wurde berichtet, dass nach dem Bruch von Schwefel-Phenyl-Bindungen auf Kupfer das Signal von Kupfersulfiden mit einer Bindungsenergie von 161,1 eV auftritt. Das weist darauf hin, dass während der Präparation des SAMs, Biphenylthiol-Moleküle gespalten werden und einzelne Bindungsplätze auf der Kupferoberfläche blockiert werden. Demzufolge wäre eine geringe Packungsdichte für die resultierende Monolage zu erwarten. Die Spaltung von C-S Bindungen auf Kupfer wurde schon von Lai et al. [140] berichtet. Die Gruppe hat nach dem Erwärmen von Alkanthiolen über 200 °C nur noch Kupfersulfide im XPS beobachtet. Wie weiter unten anhand von STM und LEED Aufnahmen gezeigt wird, liegen die aromatischen Moleküle in unserem Fall aber trotzdem dicht gepackt auf der Oberfläche vor. Es hat sich gezeigt, dass der Anteil von Sulfid-artigem Schwefel durch Verringerung der Aufdampf Temperatur und Verkürzung der Aufdampfzeit verringert werden kann (siehe Tabelle 3). Das Kohlenstoffsignal des BPT-SAMs besteht zu rund 95 % aus aromatischem Kohlenstoff (grün in Abbildung 47 (b)). Das Signal der restlichen Kohlenstoffatome ist durch die Bindung zu Schwefel zu höheren Bindungsenergien verschoben. Der Anteil ist geringer als aufgrund der atomaren Zusammensetzung des Moleküls zu erwarten wäre, was aber durch die abschirmende Wirkung der darüber liegenden Kohlenstoffatome erklärt werden kann. Die Schichtdicke des SAMs, mit der Hill-Gleichung berechnet, beträgt 10 ± 1 Å. Dieser Wert weist auf eine nahezu senkrechte Ausrichtung der Moleküle auf der Oberfläche hin.

Diese Probe wurde von Dr. Dan Matei mit einem Rastertunnelmikroskop untersucht, wobei eine gut geordnete Monolage auf der Cu (111) Oberfläche beobachtet wurde, wie in Abbildung 48 (a) zu sehen ist. Die Moleküllage besteht aus verschiedenen, zueinander gedrehten Domänen der gleichen dicht gepackten Struktur. Exemplarisch ist eine der Domänen in der unteren rechten Ecke der Abbildung 48 (a) dargestellt. Das Vorhandensein einer Fernordnung wird durch das Auftreten eines Musters im LEED bestätigt. Die Beobachtungen im STM und LEED können durch eine Einheitszelle mit Vektoren der Längen 5,00 Å und 5,35 Å sowie dem dazwischenliegenden Winkel von 122,5 ° beschrieben werden. Diese inkommensurable Einheitszelle ist um 16,5 ° zur Cu (111) Oberfläche gedreht und

zeigt zwölf rotierte Domänen. Im Anhang Abschnitt 10.8 sind die berechneten Einheitszellen relativ zum Kupfergitter dargestellt.

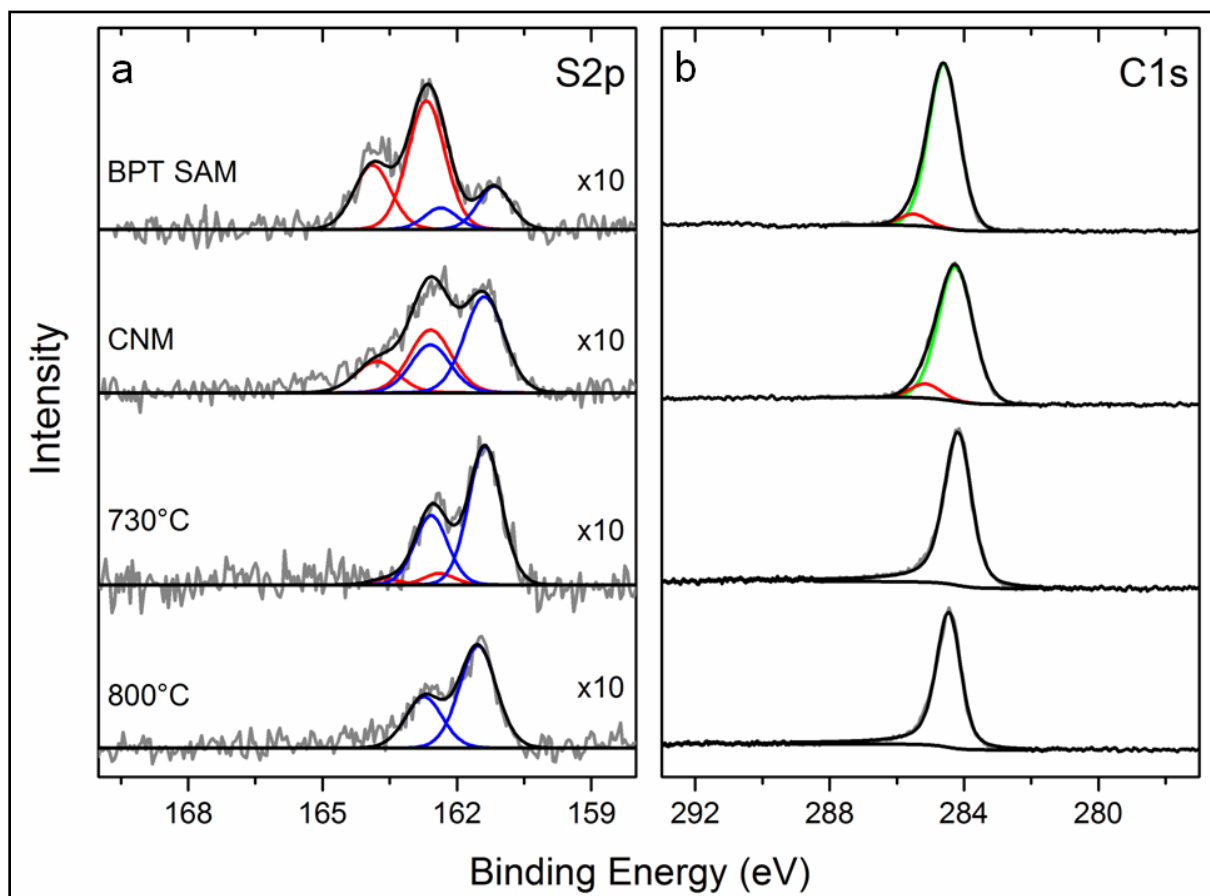


Abbildung 47: XP Spektren von Schwefel S2p (a) und Kohlenstoff C1s (b) der einzelnen Umwandlungsschritte ausgehend von einem BPT SAM auf einem Kupfer-Einkristall hin zu Graphen. Die Spektren direkt nach der Aufdampfung des SAMs auf Cu (111) sind ganz oben zu sehen. Die Thiolatspezies in (a) sind rot und die Kupfersulfide blau dargestellt. Bei den Kohlenstoffspezies in (b) sind die sp^2 hybridisierten Kohlenstoffatome in grün und die sp^3 hybridisierten bzw. die mit Schwefel verbundenen Atome in rot eingetragen. Die Bildung der Kohlenstoffnanomembran (CNM) wurde durch Elektronenbestrahlung derselben Probe bei einer Energie von 50 eV und einer Dosis von 50 mC/cm² erreicht. Durch 15-minütiges Heizen bei 730 °C wurde die CNM teilweise in Graphen umgewandelt. Nach anschließendem Tempern bei 800 °C ist die Umwandlung abgeschlossen, wie durch STM und LEED Messungen bestätigt wird.

Als nächsten Schritt im Prozess werden die Moleküle durch Elektronenbeschuss mit einer Dosis von 50 mC/cm² und einer Primärelektronenenergie von 50 eV quervernetzt um die mechanische und thermische Stabilität zu erhöhen. Dadurch wird aus einem aromatischen SAM eine Kohlenstoffnanomembran (CNM). In Abbildung 48 ist eine deutliche Veränderung nach dem Elektronenbeschuss (b) zu beobachten. Mit dem STM ist keine Fernordnung mehr zu erkennen, was konsistent mit dem Verschwinden des LEED Musters ist. Nur an einigen Stellen zeigt sich eine Nahordnung, die eine Periodizität von 5,5 Å aufweist und daher ein Überrest der SAM Struktur sein kann. Außerdem steigt die Rauigkeit (quadratisches Mittel, RMS) der Oberfläche von 0,3 Å auf mehr als 1 Å an.

Nach der Quervernetzung der Moleküle durch Elektronenbestrahlung ist ferner eine starke Veränderung des Schwefelsignals (XPS, Abbildung 47 (b)) zu erkennen. Der Kupfersulfid-Anteil steigt infolge der Spaltung von C-S Bindungen auf 60%. Die Veränderung des Schwefelsignals während der Vernetzung eines BPT SAMs auf Kupfer ist vergleichbar mit der Vernetzung auf Gold. Die Thiolat-Bindungen werden in beiden Fällen gespalten, auf Gold

entstehen jedoch hauptsächlich Organosulfide, deren Bindungsenergien (~163,5 eV) im Vergleich zu Metallsulfiden zu höheren Energien verschoben sind [36]. Im Kohlenstoffsignal ist eine Erhöhung der Halbwertsbreite durch die Elektronenbestrahlung zu beobachten (um 0,1 eV), die auf eine größere Vielfalt von Kohlenstoffbindungen mit ähnlichen Bindungsenergien zurückgeführt werden kann. Während der Vernetzung wird die Kohlenstoffmenge um 5% reduziert.

	Bindungsenergie, eV	FWHM, eV	Flächenanteil, %	Reduktion, %
C1s				
SAM				0
C-C sp ²	284,6	1,1	94	
C-S, C-C sp ³	285,5	1,0	6	
CNM				5
C-C sp ²	284,3	1,2	92	
C-S, C-C sp ³	285,2	1,1	8	
730°C				10
C-C sp ²	284,2	1,0	100	
800°C				30
C-C sp ²	284,5	0,9	100	
S2p_{3/2}				
SAM				0
Cu-S-R	162,7	1,0	77	
Cu-S	161,2	0,9	23	
CNM				0
Cu-S-R	162,6	1,1	41	
Cu-S	161,4	1,0	59	
730°C				20
Cu-S-R	162,4	0,8	7	
Cu-S	161,4	0,9	93	
800°C				40
Cu-S	161,5	1,0	100	

Tabelle 2: XPS Daten der in Abbildung 47 gezeigten Spektren (Umwandlung auf Kupfereinkristall). Angegeben sind die Bindungsenergie, die Halbwertsbreite (FWHM), der Flächenanteil der jeweiligen Spezies am jeweiligen Elementsignal und der prozentuale Verlust an Elementsignal (Fläche) bezogen auf den SAM-Wert.

Durch den anschließenden Temperschritt bei 730 °C für 15 Minuten wird die Halbwertsbreite des C1s-Signals deutlich verringert. Das Signal lässt sich nun durch einen Doniach-Sunjic Fit mit einer Halbwertsbreite von 1,0 eV beschreiben (zum Vergleich, die Gesamtbreite des C1s der CNM beträgt 1,3 eV). Das ist ein Indiz für eine erhöhte Ordnung im Vergleich zu der Nanomembran. Im Schwefelspektrum dominiert das Kupfersulfidsignal mit ungefähr 90 % Flächenanteil. Die Anzahl an Thiolatspezies ist entsprechend stark verringert und ist nach weiterem Heizen zu 800 °C nicht mehr vorhanden. Der verbliebene Schwefel ist also nicht mehr an Kohlenstoff gebunden, sondern nur an Kupfer. Diese Kupfer-Schwefel-Bindung scheint sehr stabil zu sein, da während des Heizens nur 40 % des Schwefels von der Oberfläche entfernt wird. Ein weiterer Grund für den Verbleib von Schwefel könnte die Wirkung des Graphens als Diffusionsbarriere sein [141], [142]. Es ist hervorzuheben, dass nach der thermischen Umwandlung zu Graphen keine kovalente Bindung zwischen Schwefel und Kohlenstoff vorliegt. Dieser Eindruck wird durch die XPS-Ergebnisse nach dem Transfer

von Graphen auf Kupferfolien zu Siliziumoxidwafern bestätigt, bei denen kein Schwefel nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 50). Das C1s-Signal nach dem Tempern bei 800 °C erreicht die geringste Halbwertsbreite (0,9 eV) im gesamten Präparationsprozess. Die Menge an Kohlenstoff nach dem letzten Prozessschritt beträgt 70 % der Kohlenstoffmenge des SAMs. Das bedeutet, dass besonders während des Heizens Kohlenstoffatome von der Oberfläche desorbieren.

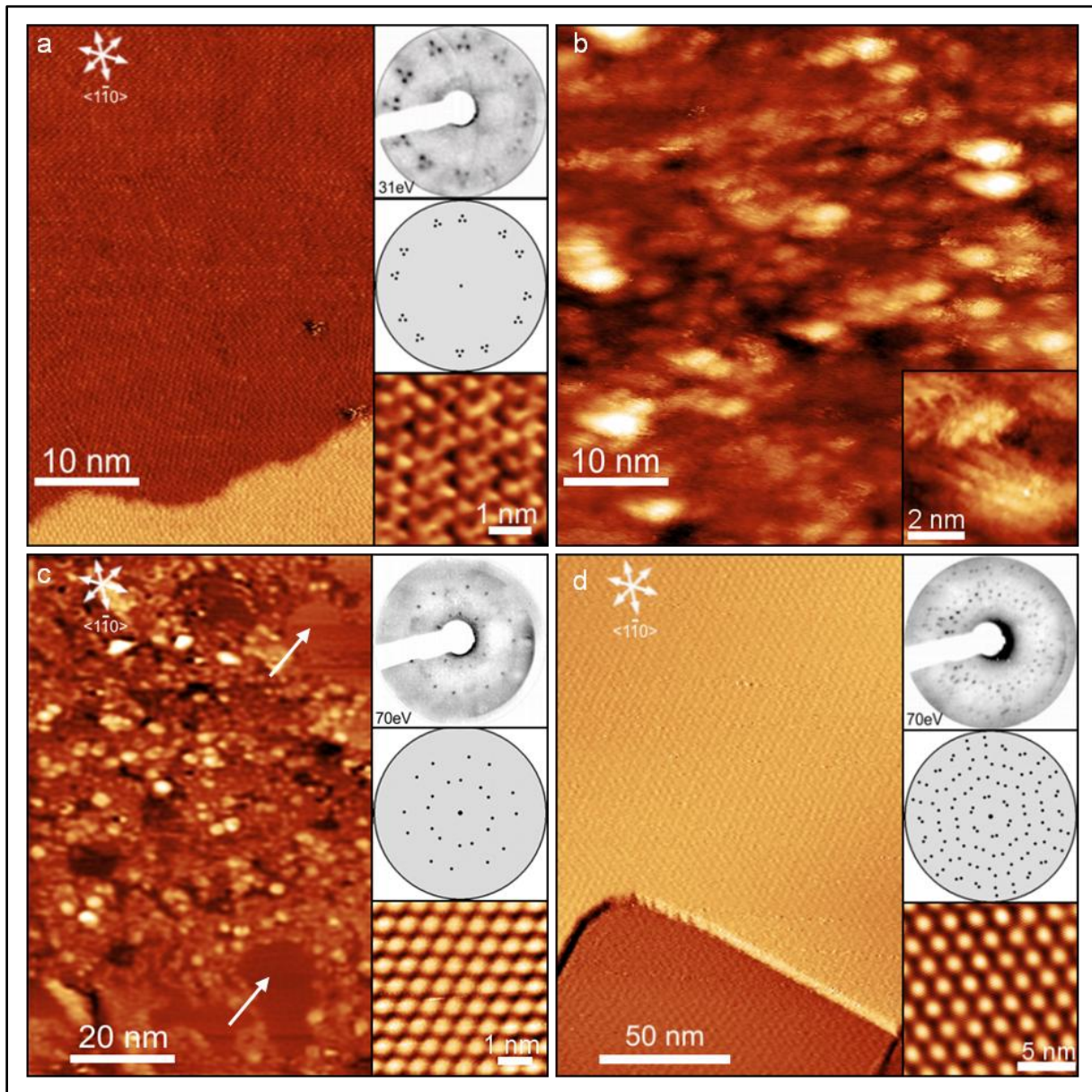


Abbildung 48: Untersuchung der Umwandlung eines BPT SAMs in Graphen mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Simulierte Beugungsbilder wurden unter den im Experiment beobachteten Bildern an der rechten Seite jedes Bildes eingefügt. Unter diesen befinden sich STM Aufnahmen mit hoher Vergrößerung. (a) Durch MVD hergestellter BPT SAM auf Cu (111). (b) CNM nach elektroneninduzierter Vernetzung. (c) Zwischenzustand nach Heizen bei $T=730$ °C. Es haben sich Grapheninseln in der Kohlenstoffnanomembran gebildet. (d) Vollständige Umwandlung in Graphen durch Heizen bei $T=800$ °C.

Auf weiten Bereichen der Probe kann auch nach der Temperaturbehandlung bei 730 °C für 15 Minuten in Abbildung 48 (c) dieselbe Rauigkeit im STM wie für CNMs beobachtet werden. Es gibt aber Stellen, die deutlicher flacher sind, der RMS Wert beträgt dort nur 0,4 Å. Hochaufgelöste STM-Aufnahmen an diesen Inseln zeigen eine geordnete, hexagonale

Struktur. Aus den STM und LEED Daten kann eine Einheitszelle mit Länge der Vektoren von $6,75 \text{ \AA}$ und einer Rotation gegen das Substrat von $19,1^\circ$ abgeschätzt werden. Die Ausbildung einer solchen Überstruktur wird häufig in Publikationen zum Wachstum von Graphen auf Metallsubstraten als Moiré-Muster des Graphengitters mit dem Metallsubstrat, in diesem Fall Cu (111), interpretiert [143], [144].

Die STM und LEED Daten in Abbildung 48 (d) für die komplette Umwandlung nach dem Heizen bei 800°C für zwei Stunden zeigen eine deutliche Änderung der Struktur der Probe. Es ist eine flache, defektarme Oberfläche zu erkennen, die eine hexagonale Struktur aufweist. Die Einheitszelle dieser Überstruktur hat eine Gitterkonstante von $2,2 \text{ nm}$ und eine Rotation gegen das Substrat von $23,4^\circ$. Das ergibt eine Graphenlage die mit einem Winkel von 38° gegen das Cu (111) Substrat gedreht ist. Erhöht man die Vergrößerung im STM, kann man die typische Honigwabenstruktur einer Graphenmonolage in Abbildung 49 (a) sehen. Die Überstruktur der höheren Umwandlungstemperatur ist deutlich größer als die bei 730°C . Es ist aber möglich, dass auch andere Überstrukturen auf der Probe vorhanden sind, da das simulierte LEED Muster in Abbildung 48 (d) nicht alle experimentell beobachteten Punkte zeigt. Während der STM-Messungen bei 730°C wurde vereinzelt die gleiche Überstruktur mit der größeren Einheitszelle beobachtet. Aufgrund des seltenen Vorkommens hat diese Einheitszelle aber nicht zum LEED Muster beigetragen. Aus dem Auftreten von unterschiedlichen Überstrukturen bei verschiedenen Temperaturen kann man schlussfolgern, dass es während der Keimbildung und dem Wachstum der Grapheninseln zu strukturellen Umordnungsprozessen kommt.

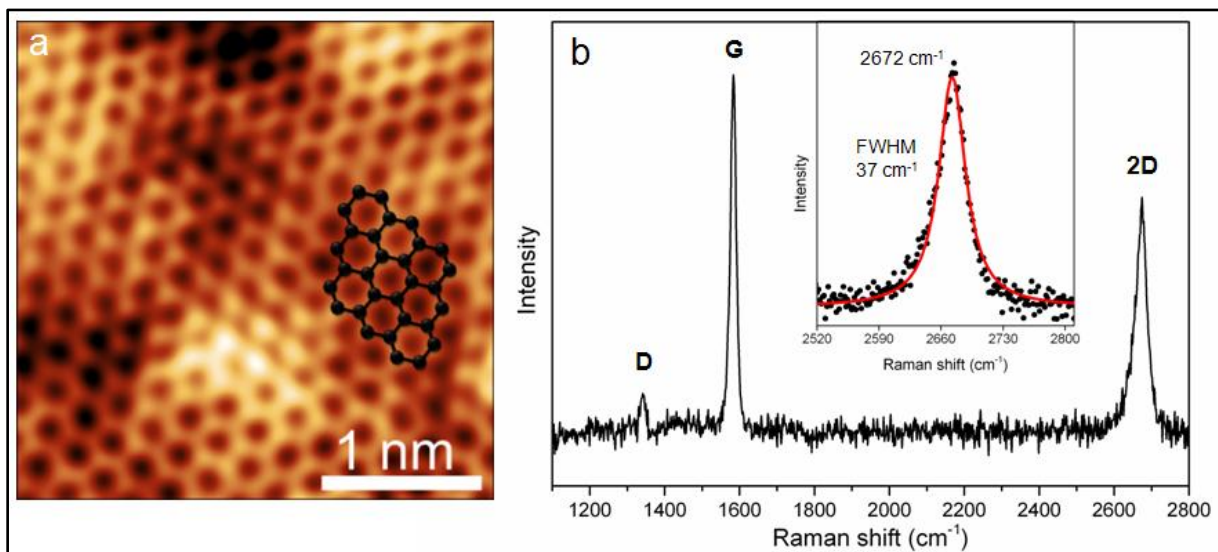


Abbildung 49: (a) Hochauflösende STM Aufnahme des Graphens nach der Umwandlung bei 800°C . Es wurde maßstabsgerecht das Graphengitter eingezeichnet. (b) Ramanspektrum auf Cu(111) bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm . Es treten die typischen Banden D, G und 2D auf. Im Einschub ist der Fit der 2D-Bande mit einer einzelnen Lorentzfunktion dargestellt.

In Abbildung 49 (b) ist das Ramanspektrum von Graphen auf dem Cu (111) Einkristall dargestellt. Man erkennt die D, G und 2D Bande. Da das 2D Signal bei 2672 cm^{-1} symmetrisch ist, mit einer einzigen Lorentzfunktion gefittet werden kann und eine geringe Halbwertsbreite hat, kann man annehmen, dass eine Monolage Graphen auf dem Kupfer vorhanden ist [75]. Des Weiteren zeigt die geringe Intensität des D Signals bei 1340 cm^{-1} die niedrige Anzahl von Defekten im Graphen an. Das niedrige $I(2D)/I(G)$ -Verhältnis kann möglicherweise durch die Dotierung der Graphenschicht mit zusätzlichen Ladungsträgern [145] verursacht werden oder kann ein Hinweis auf einen Anteil von Mehrfachlagen an der

gemessenen Stelle sein. Während der STM-Messung konnten allerdings keine Mehrfachlagen beobachtet werden, was ein Hinweis darauf ist, dass allenfalls stellenweise Multilagen vorliegen.

Aus den kalkulierten Werten für die Einheitszelle des BPT SAMs auf Kupfer und aus dem durch XPS bestimmten Verlust an Kohlenstoff während der Umwandlung zu Graphen, kann nun die Anzahl von Graphenlagen abgeschätzt werden, die durch die Menge an Kohlenstoff der BPT-Moleküle bereitgestellt wird.

Dazu berechnet man die Fläche der BPT-SAM Einheitsfläche auf Kupfer:

$$A_{BPT} = a_1 * a_2 * \sin(\alpha_2) = 5,35\text{\AA} * 5\text{\AA} * \frac{\sqrt{3}}{2} = 22,56 \text{\AA}^2$$

Die Fläche der Einheitszelle von Graphen:

$$A_{graphene} = a_{gr} * a_{gr} * \sin(\alpha_2) = 2,46\text{\AA} * 2,46\text{\AA} * \frac{\sqrt{3}}{2} = 5,24 \text{\AA}^2$$

Jetzt muss berücksichtigt werden, dass beim BPT SAM zwölf Kohlenstoffatome ($n_{BPT} = 12$) und bei Graphen zwei Kohlenstoffatome ($n_{graphene}$) in der Einheitszelle vorhanden sind. Daraus ergibt sich eine Anzahl an Graphenlagen von:

$$N = \frac{A_{graphene} * n_{BPT}}{A_{BPT} * n_{graphene}} = \frac{5,24 * 12}{22,56 * 2} \approx 1,4$$

Berücksichtigt man nun noch die Desorption von Kohlenstoff ($f_{XPS} = 0,3$) während der Umwandlung, erhält man:

$$N_{corrected} = N - (f_{XPS} * N) = 1.4 - (0.3 * 1.4) \approx 1$$

Eine selbstorganisierte Monolage aus Biphenylthiol hat also genug Kohlenstoff für ungefähr eine Lage Graphen. Einerseits kann der Verlust an Kohlenstoff dadurch verursacht werden, dass die Kupferoberfläche nach der Bildung von einer Graphenschicht bedeckt ist und somit an katalytischer Aktivität verliert und folglich kein weiteres Graphen gebildet wird. Werden dann bei hohen Temperaturen C-C-Bindungen gespalten, ohne dass die Kohlenstoffatome einen Bindungsplatz in der Nähe haben, desorbieren diese von der Oberfläche. Andererseits kann die Wahl des Moleküls BPT ein glücklicher Zufall gewesen sein, bei dem genau die notwendige Menge an Kohlenstoff für eine Monolage Graphen vorhanden ist. Dann kann eine Variation der Moleküle, ähnlich wie auf Gold, zu einer gezielten Änderung der Anzahl an Graphenlagen führen. Um diesen Punkt zu klären, sollte in Zukunft die Umwandlung zu Graphen auf Kupfer mit verschiedenen aromatischen Präkursormolekülen getestet werden, die SAMs mit gleicher Einheitszelle, aber unterschiedlicher Kohlenstoffdichte bilden.

6.2 Umwandlung auf polykristallinen Kupferfolien

In diesem Abschnitt soll die Umwandlung von BPT SAMs in Graphen auf Kupferfolien diskutiert werden. Polykristalline Kupferfolien stellen im Vergleich zu dem Einkristall technologisch vielversprechende Substrate dar, da diese mit hoher Reinheit und zu geringen Kosten hergestellt und vertrieben werden. Zusätzlich besteht bei der Verwendung von Folien die Möglichkeit, das Kupfer aufzulösen und das Graphen auf andere Substrate zu übertragen, wodurch weitere Charakterisierungsmethoden anwendbar werden. Ein Nachteil von kommerziell erhältlichen, gewalzten Kupferfolien (Alfa Aesar, Reinheit Cu 99,999%, Dicke 25 μm) ist die rauere Oberfläche verglichen zum Einkristall. Um die Folien bestmöglich vorzubereiten, wurden zuerst die organischen Verunreinigungen in Aceton und Isopropanol Lösungen entfernt. Anschließend wurden die Folien in einem Rohrofen unter Wasserstoffatmosphäre und 1 mbar Druck bei 1015 $^{\circ}\text{C}$ für mindestens zwei Stunden getempert. Dieser Schritt vergrößert die Kristallkorngröße, entfernt das Kupferoxid und verringert die Rauigkeit. Ein Vergleich zwischen einer unbehandelten und einer gereinigten Kupferfolie ist im Anhang (Abschnitt 10.11) zu finden.

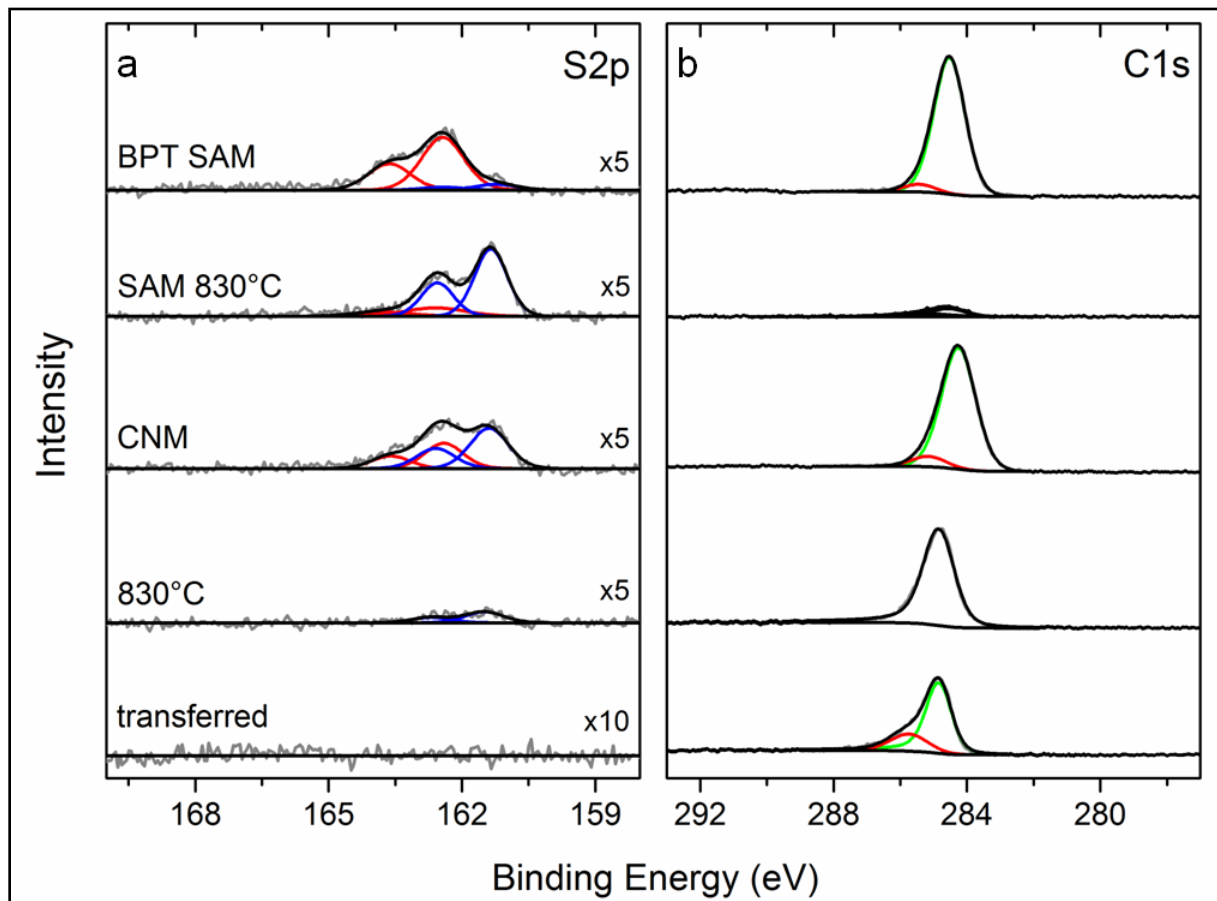


Abbildung 50: XP Spektren eines BPT SAMs nach dem Aufdampfen auf eine Kupferfolie und nach dem anschließenden Tempern bei 830 $^{\circ}\text{C}$ für eine Stunde (ohne Vernetzung!). Des Weiteren sind die Spektren nach der Vernetzung eines BPT SAMs nach der Vernetzung auf Cu-Folie zu einer CNM, nach der thermischen Umwandlung der CNM bei 830 $^{\circ}\text{C}$ im UHV und nach dem Transfer auf einen SiO_2/Si -Wafer dargestellt.

Nach dem Reinigen im Rohrofen werden die Folien auf Molybdän-Probenhaltern in das UHV-System eingeschleust, dort gesputtert und geheizt, bis kein Sauerstoff und Kohlenstoff im XPS nachzuweisen ist. Der Herstellungsprozess von Graphen auf Kupferfolien ist der

gleiche wie für den Cu (111) Einkristall und wie in Abbildung 46 beschrieben. Um eventuelle Unterschiede zwischen Einkristall und polykristalliner Folie zu ermitteln wurden die Proben nach jedem Teilschritt mit XPS charakterisiert.

Die XPS-Messungen während der Umwandlung eines BPT SAMs auf einer Kupferfolie zeigen im Wesentlichen das gleiche Verhalten wie die Messungen auf dem Kupfereinkristall (siehe Abbildung 47). Das Schwefelspektrum des SAMs setzt sich zum einem aus Thiolat-Spezies und zum anderen aus Kupfersulfid-Spezies zusammen. Nach der Vernetzung (CNM) ändern sich die Mengenverhältnisse der beiden Spezies und nach dem Heizen (830 °C) ist nur noch eine geringe Menge an Kupfersulfiden nachweisbar. Die Halbwertsbreite des Kohlenstoffsignals steigt nach der Elektronenbestrahlung und wird durch das Tempern bei 830 °C wieder verringert. Das hergestellte Graphen wurde anschließend auf Siliziumoxid übertragen. Nach dem Transfer ist kein Schwefel nachweisbar, was wiederum ein weiterer Hinweis dafür ist, dass die verbliebenen Schwefelatome nach dem Heizen nicht in das Graphen eingebaut vorliegen, sondern an das Kupfer gebunden sind. Das gemessene Kohlenstoffsignal des Graphens auf SiO₂/Si ist sehr breit, was vermutlich durch Reste des Transferpolymers und dessen Lösungsmittel verursacht wird.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Vernetzung ermittelt. Dafür wurde ein BPT SAM auf die Kupferfolie aufgedampft, die Qualität der Monolage mit XPS überprüft und anschließend ohne vorherige Elektronenbestrahlung bei einer Temperatur von 830 °C für 60 Minuten im UHV geheizt. Nach dem Heizen ist nur noch ein Bruchteil der Kohlenstoffatomen (< 10 %) auf der Kupferfolie vorhanden. Dieses Ergebnis auf Kupfer bestätigt die Beobachtungen auf Gold von Turchanin et al. [36], bei denen der Großteil der nicht-vernetzten BPT Moleküle auf Gold ab einer Temperatur von circa 130 °C desorbiert. Bei höheren Temperaturen stellt sich eine konstante Menge von ungefähr 10 % der Ausgangsmenge ein (vergleiche Abbildung 3).

	Bindungsenergie, eV	FWHM, eV	Flächenanteil, %	Reduktion, %
C1s				
SAM				0
C-C sp ²	284,5	1,1	95	
C-S, C-C sp ³	285,4	1,1	5	
SAM 830°C				90
C-C sp ²	284,6	1,1	57	
C-S, C-C sp ³	285,5	2,0	43	
CNM				2
C-C sp ²	284,3	1,2	92	
C-S, C-C sp ³	285,2	1,2	8	
830°C				30
C-C sp ²	284,8	1,1	100	
transferred				40
C-C sp ²	284,8	0,9	79	
C-S, C-C sp ³	285,7	1,3	21	
S2p_{3/2}				
SAM				0
Cu-S-R	162,4	1,1	90	
Cu-S	161,2	1,1	10	
SAM 830°C				0
Cu-S-R	162,6	1,6	19	
Cu-S	161,4	0,9	81	
CNM				0
Cu-S-R	162,4	1,0	39	
Cu-S	161,4	1,0	61	
830°C				85
Cu-S	161,5	1,0	100	
transferred				100

Tabelle 3: XPS Daten der in Abbildung 50 gezeigten Spektren (Umwandlung auf Kupferfolie). Angegeben sind die Bindungsenergie, die Halbwertsbreite (FWHM), der Flächenanteil der jeweiligen Spezies am jeweiligen Elementsignal und der prozentuale Verlust an Elementsignal (Fläche) bezogen auf den SAM-Wert.

Die Vernetzung des SAMs ist also für die großflächige Umwandlung in Graphen zwingend notwendig. Andererseits beweist dieses Experiment, dass die Kohlenstoffnanomembran die einzige Kohlenstoffquelle ist. Somit ist ausgeschlossen, dass während des Prozesses eine signifikante Menge an Kohlenstoffatomen aus dem Volumen der Folie an die Oberfläche diffundiert.

Um den Einfluss der Heiztemperatur auf die Umwandlung zu untersuchen, wurden mehrere BPT SAMs auf Cu-Folien unter gleichen Bedingungen hergestellt und vernetzt. Darauf folgend wurde die Heiztemperatur variiert. Nach der Umwandlung wurden die Proben auf Kupfer mit dem Helium-Ionen-Mikroskop untersucht. In der Abbildung 51 ist die Entwicklung abhängig von der Temperatur zu erkennen. In (a) ist ein typischer Ausschnitt für eine BPT CNM dargestellt, die bei 700 °C getempert wurde. Die Aufnahme zeigt drei Kupferkristallite die durch Korngrenzen getrennt werden. Am besten ist der Unterschied zwischen dem linken Kristall und dem Kristall rechts oben zu erkennen. Die Oberfläche ist mit flachen Inseln bedeckt. Betrachtet man den Bereich der Korngrenzen genauer, kann man beobachten,

dass sich die Inseln über die Korngrenze erstrecken (roter Pfeil) und nicht an dieser enden. Bei Betrachtung der Proben, die bei höheren Temperaturen präpariert wurden, fällt auf, dass die Größenverteilung der Inseln abhängig von der Umwandlungstemperatur ist. Die Aufnahme (c) zeigt deutlich weniger, dafür aber größere Inseln als (a). Eine genauere Analyse erfolgt anschließend für die Messungen auf TEM-Netzchen (siehe Abbildung 52), da die unterschiedlichen Helligkeiten der Kupferkristallite die automatische Auswertung erschweren.

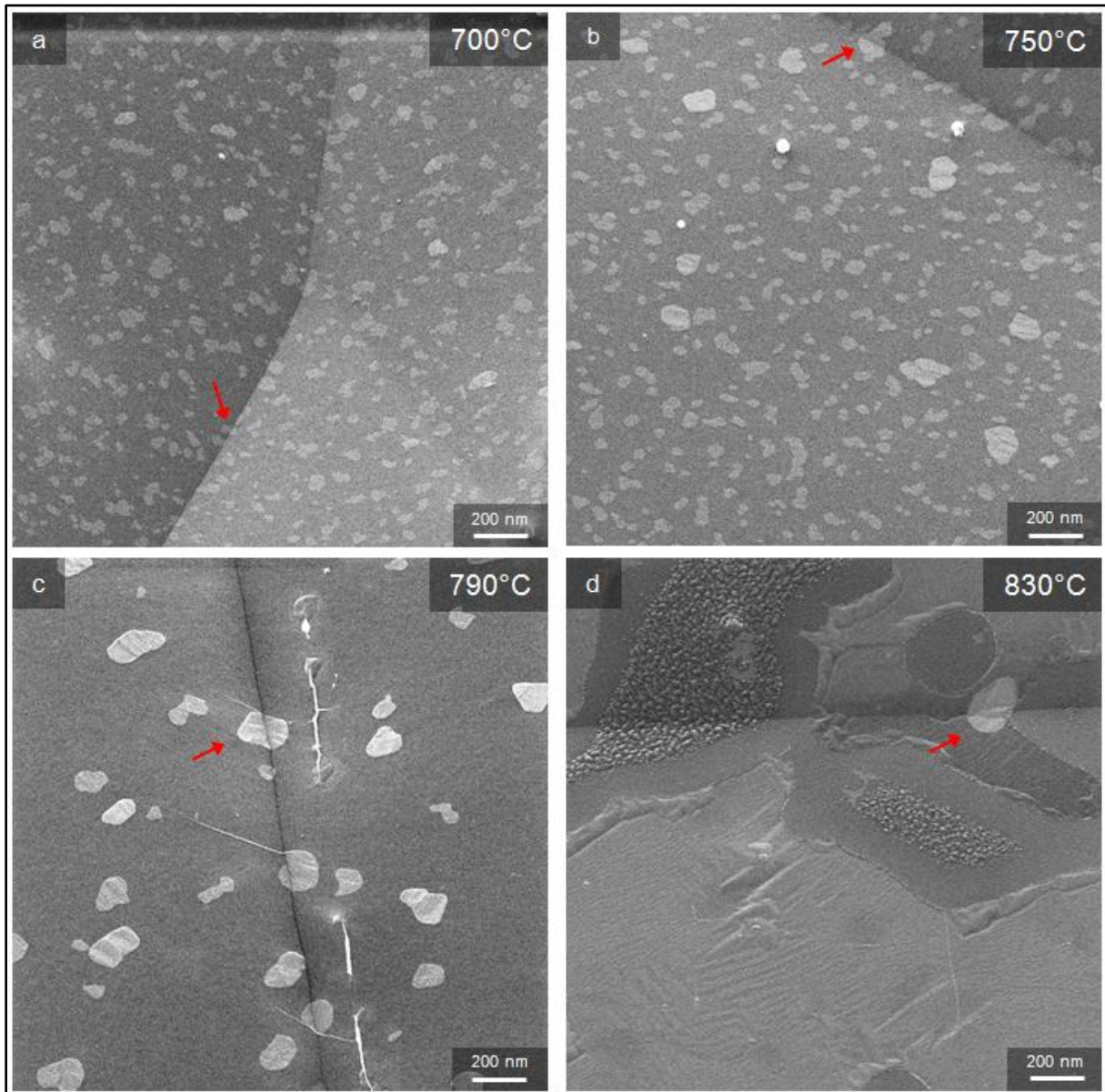


Abbildung 51: HIM Aufnahmen von geheizten, vernetzten BPT SAMs auf Kupferfolien in Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur.

Die Abbildung 51 (d) weicht von den übrigen Aufnahmen ab. Von 700 °C bis 790 °C war eine kontinuierliche Entwicklung zu beobachten. Die Struktur in (d) unterscheidet sich aber sehr stark von den restlichen Proben. Offensichtlich hat zwischen 790 °C und 830 °C eine strukturelle Umorientierung auf der Oberfläche stattgefunden. Die untere Bildhälfte von (d) zeigt Falten im Graphen und Kupferterrassen, welches typische Merkmale in Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von Graphen auf Kupfer sind [146], [53], [147]. Oberhalb davon ist die Struktur unterbrochen und Flächen mit geringerer

Sekundärelektronenausbeute werden sichtbar, in deren Zentren rauere Bereiche vorliegen. Es ist sehr schwierig nur anhand der HIM-Aufnahmen eine Erklärung für diese Bereiche zu geben. Daher sollte in Zukunft die chemische Zusammensetzung solcher Stellen orts aufgelöst (zum Beispiel mit Augerelektronenmikroskopie) untersucht werden. Es ist in der Aufnahme (d) außerdem noch eine einzelne Insel, in der Art der vorherigen Bilder zu erkennen.

Nach der ersten Untersuchung der Proben wurden diese zerteilt und je eine Hälfte auf TEM-Netzchen übertragen und mittels HIM und TEM analysiert. Die übrigen Hälften wurden auf Siliziumoxidwafer übertragen und mit Ramanspektroskopie charakterisiert.

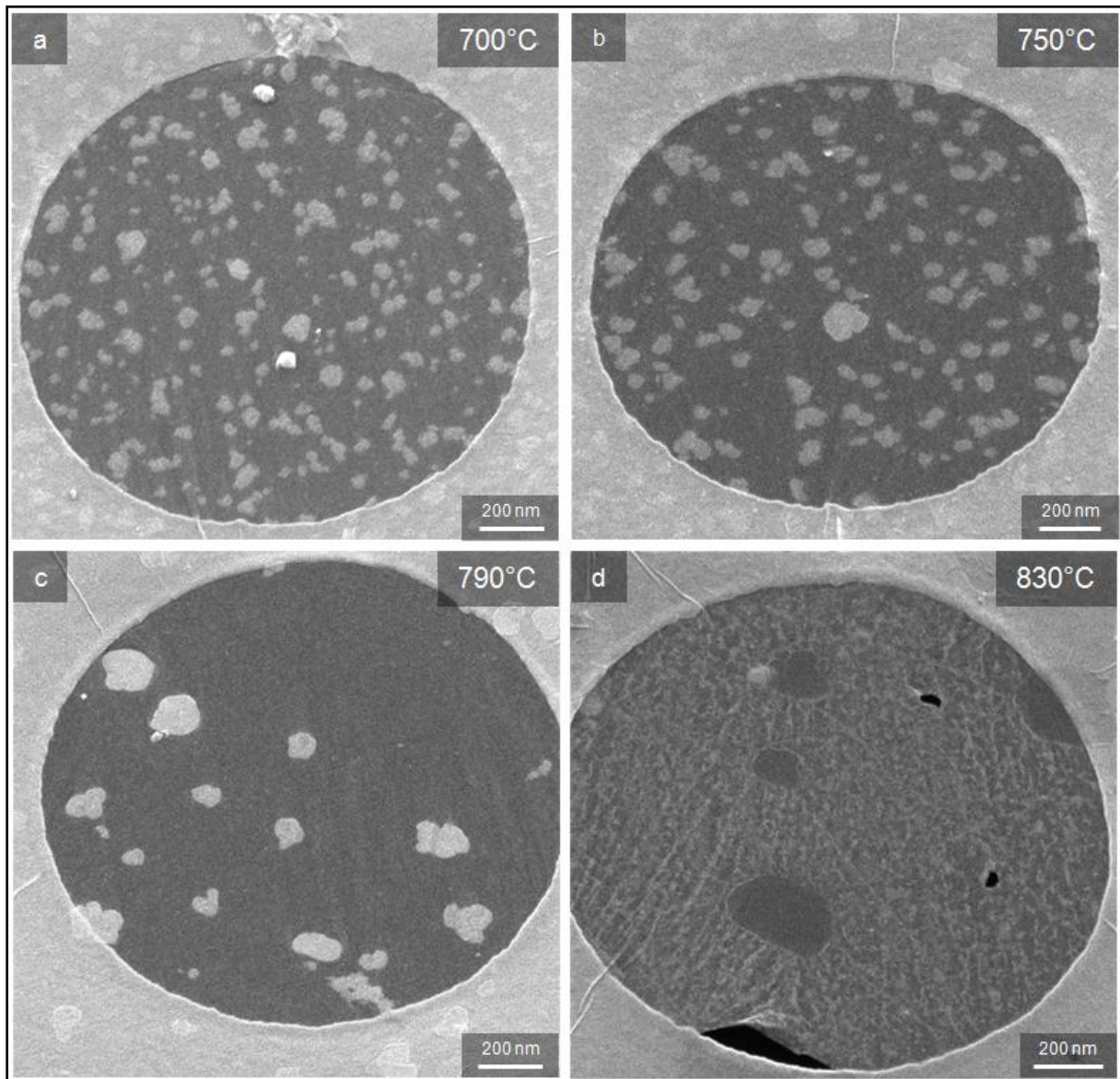


Abbildung 52: HIM Aufnahmen von geheizten, vernetzten BPT SAMs, übertragen auf Quantifoil R1.2/R1.3 TEM-Netzchen in Abhängigkeit von der Heiztemperatur.

Nach dem Transfer auf TEM-Netzchen (Abbildung 52) erkennt man, dass die Kohlenstoffschicht nach dem Temperschritt nicht nur aus den in Abbildung 51 beobachteten Inseln besteht. Stattdessen ist eine Membran vorhanden, die die Löcher der TEM-Netzchen überspannt. Auf (oder unter) dem Material befinden sich Inseln, deren Größenverteilung von der Temperatur abhängt. Die Verteilungen der Inseln sind in den Histogrammen der

Abbildung 53 dargestellt. In dem eingebetteten Diagramm ist die Abhängigkeit der Flächenbedeckung von der Heiztemperatur aufgetragen. Bei den Temperaturen 700 °C und 750 °C beträgt die Inselbedeckung ungefähr 20 % der Gesamtfläche. Betrachtet man die zugehörigen Histogramme, erkennt man, dass bei 750 °C weniger kleine Inseln, dafür aber mehr mittelgroße Inseln als bei 700 °C vorhanden sind. Diese Entwicklung setzt sich bei höheren Temperaturen fort, bei 790 °C gibt es nur noch wenige kleine, dafür einige mittelgroße und große Inseln. Die Flächenbedeckung der Inseln beträgt dabei nur noch rund 9 %. Für 830 °C wurde keine solche Bestimmung der Größenverteilung durchgeführt, da die Inseln bei dieser Temperatur sehr selten auftreten und dadurch in den typischen HIM-Bildausschnitten keine ausreichende Anzahl für eine statistisch belastbare Aussage vorhanden war.

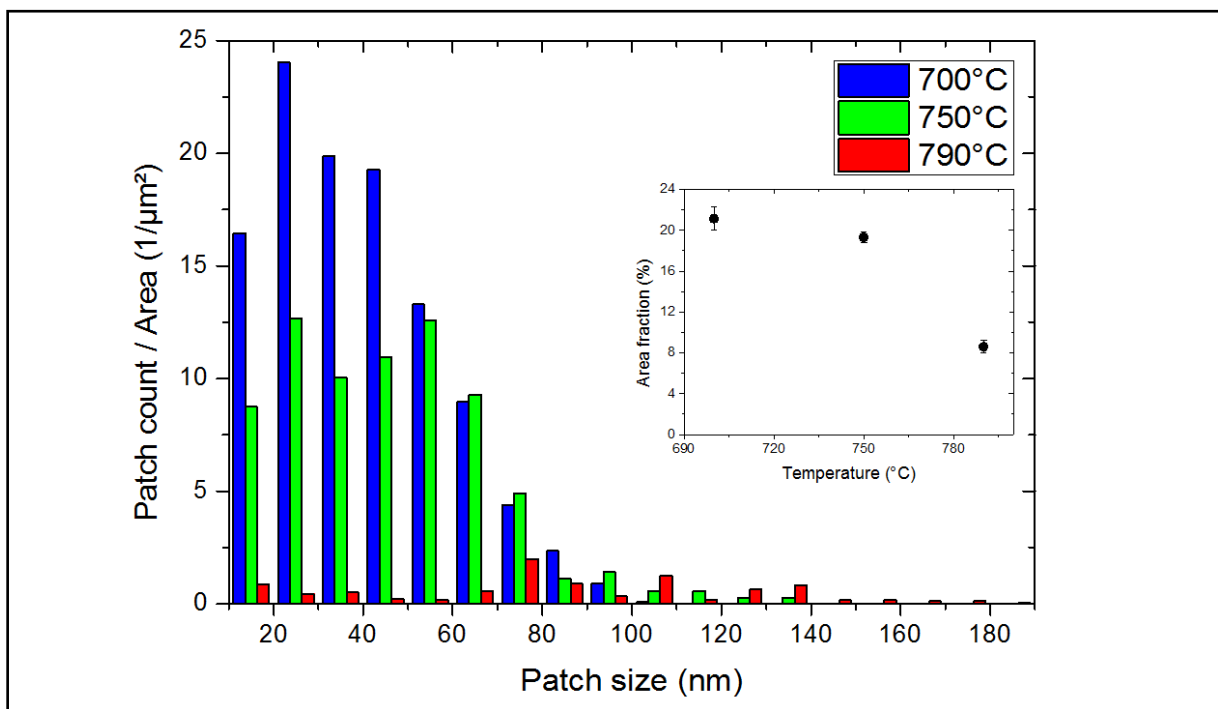


Abbildung 53: Histogramm der Größenverteilung der Inseln, die in Abbildung 53 zu sehen sind. Als Datengrundlage dienen mehrere HIM Bilder, weitere Details zur Histogrammerstellung finden sich im Anhang (Abschnitt 0). In dem eingebetteten Diagramm ist die Flächenbedeckung der Inseln in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Um weitere Informationen über die Struktur der Kohlenstoffschichten während der Umwandlung zu erhalten, wurden die Proben einem Transmissionselektronenmikroskop an der Universität Ulm untersucht. In der Abbildung 54 (a - c) sind Hellfeld-Aufnahmen der verschiedenen Temperaturstufen dargestellt. Nach der Umwandlung bei einer Temperatur von 700 °C besteht der Film aus kleinen Graphenkristalliten (< 10 nm²), die durch Korngrenzen oder amorphen Kohlenstoff mit Kristalliten anderer Orientierung verbunden sind. Zusätzlich sind Multilagenn vorhanden. Der größte Teil des Films der bei 790 °C geheizt wurde, besteht ebenfalls aus nanometergroßen Graphenkristalliten, wobei der Anteil an einzelnen Graphenlagen deutlich zugenommen hat.

Nach Heizen bei 830 °C ist über den ganzen Bildausschnitt eine hexagonale Struktur mit nur einer Orientierung zu sehen. Es handelt sich dabei um eine Monolage Graphen [148]. An der oberen Kante in Abbildung 54 (c) kann man einen Bereich erkennen, der mit einer zusätzlichen Graphenlage bedeckt ist. Die Überlagerung der beiden gegeneinander gedrehten Gitter gleicher Gitterkonstanten führt zu einem Moiré Muster an dieser Stelle (wie

im Anhang in Abschnitt 10.13 demonstriert wird). Sowohl an der oberen Kante, als auch am rechten Rand sind zusätzlich ungeordnete Mehrfachlagen zu erkennen. Diese könnten verbliebene Reste des Transferpolymers oder nicht umgewandelte Rückstände der Kohlenstoffnanomembran sein. Diese ungeordneten Mehrfachlagen sind vermutlich auch in Abbildung 52 (d) zu sehen, sie bilden ein nicht geschlossenes Netzwerk auf (oder unter) dem Graphen.

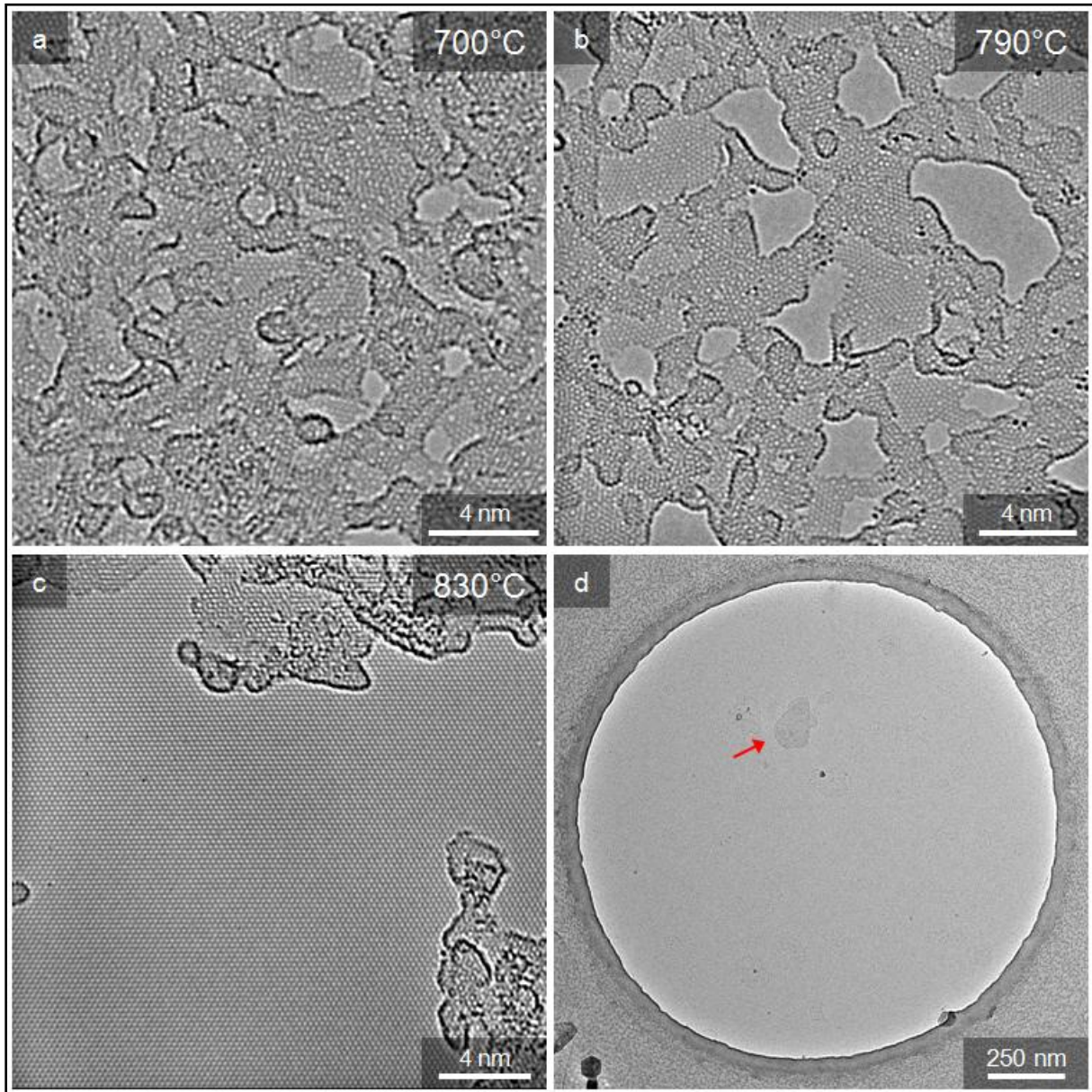


Abbildung 54: HRTEM Aufnahmen von den Proben der Abbildung 52, nach dem Heizen bei 730 °C (a), bei 790 °C (b) und bei 830°C(c). In (d) sieht man eine Dunkelfeld-Aufnahme von einem überspannten Netzen-Loch der Probe bei 790°C (b). Darauf ist ein dunkler Bereich in der Form der schon zuvor beobachteten Inseln zu erkennen.

Wie schon in den HIM Aufnahmen der Abbildung 52 deutlich wurde, sind die Proben der Heiztemperaturen 700 - 790 °C nicht homogen, sondern weisen neben einer freistehenden Membran auch Inseln auf. Eine dieser Inseln ist in der HRTEM Abbildung 54 (d) zu sehen. Der Übergangsbereich zwischen Membran und Insel wurde für die Umwandlungstemperatur 790 °C genauer untersucht. Man erkennt in Abbildung 55 die Insel auf der rechten Seite der Aufnahme. Um Informationen zur Struktur zu gewinnen, wurden beide Bereiche mit

Elektronenbeugung (selected area electron diffraction, SAED) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 (a) eingebettet. Das Beugungsbild der Insel besteht aus 18 Spots in der ersten Beugungsordnung. Aus Symmetriegründen kann man davon ausgehen, dass die Elektronenquelle 3 Spots verdeckt, die zu den 15 sichtbaren Spots dazu gezählt werden müssen. Dabei gibt es sechs Punkte die intensiver sind als die restlichen zwölf Punkte im Muster. Diese sechsfache Symmetrie lässt auf eine hexagonale Struktur schließen. Zusätzlich liegen zwei zueinander gedrehte Strukturen mit gleichem Gitterabstand im Messbereich vor. Die betrachtete Insel besteht also aus drei zueinander gedrehten Graphenlagen, deren Kristallitgröße groß gegenüber dem Wechselwirkungsbereich der SAED-Messung ist. Dieselbe Untersuchung auf der freistehenden Membran ergibt unscharfe Ringe, vergleichbar mit den Aufnahmen der auf Gold geheizten CNMs in der Abbildung 34. Diese Ringe entstehen, durch die Anwesenheit vieler verschieden orientierter, nanokristalliner Strukturen im Messbereich. Die Kristallitgröße von Graphen auf der Membran ist also deutlich kleiner als auf der Insel.

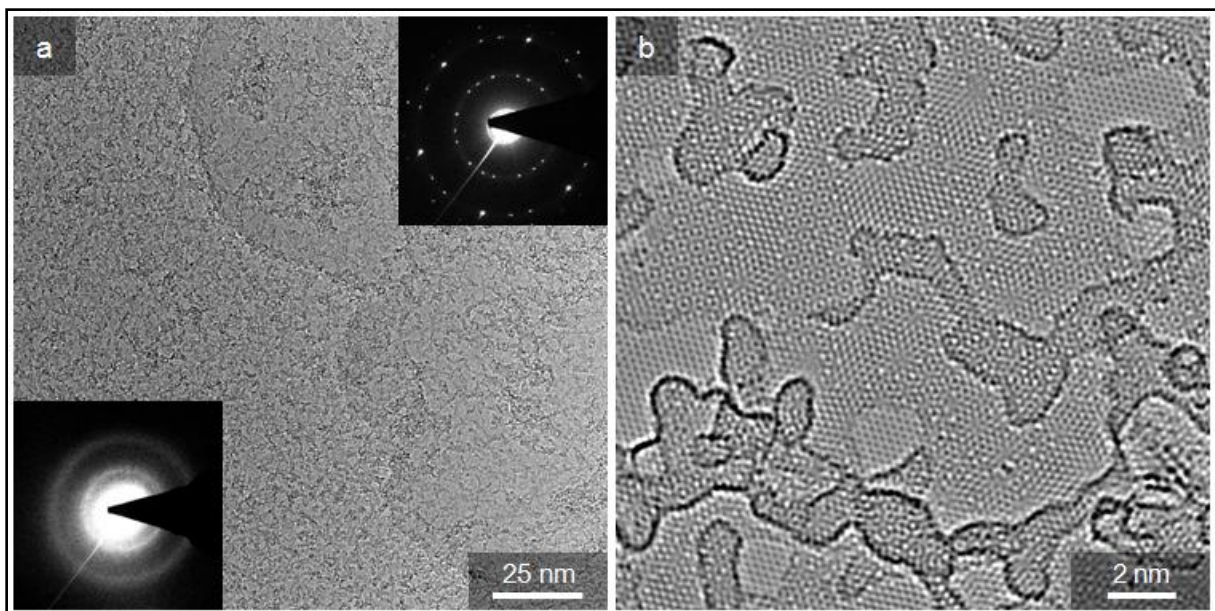


Abbildung 55: TEM und SAED Untersuchungen an einer Insel wie sie in Abbildung 54 (d) zu sehen ist ($T = 790 \text{ }^\circ\text{C}$). Man erkennt auf der linken Seite eine nanokristalline Struktur und auf der rechten Seite, auf der Insel eine kristalline Struktur mit mehreren Lagen von Graphen. In (b) ist eine Vergrößerung der Insel abgebildet. Es sind deutlich Moiré Muster zu sehen, die durch die Überlagerung mehrerer Graphenlagen entstehen.

In Abbildung 55 (b) ist die HRTEM-Aufnahme einer solchen Insel gezeigt. Auf dem Großteil des Bildausschnitts sind Moiré Muster zu erkennen. Diese entstehen durch die Überlagerung von Graphenlagen mit unterschiedlicher Orientierung. Sind Löcher in der oberen Graphenschicht vorhanden, kann die darunterliegende Schicht erkannt werden. Die Orientierung der einzelnen Graphenlage am linken Rand und in der oberen rechten Ecke ist dieselbe, was ein weiterer Hinweis auf die vergleichsweise hohe Kristallitgröße der Graphenlagen innerhalb der Inseln ist.

Die Größe der Graphenkristallite ist entscheidend für die Eigenschaften der makroskopischen Graphenschicht, da jede Korngrenze zwischen Kristalliten die Periodizität stört. Durch LEED Aufnahmen bei nicht-senkrechttem Elektroneneinfall wurde bereits beobachtet, dass die Schicht aus mehreren Graphenkristalliten mit zufälliger Orientierung besteht (siehe Anhang Abschnitt 10.9). Um die Größe der Kristallite zu quantifizieren, wurde

die Größenverteilung von der Probe, die bei 830 °C geheizt wurde, mithilfe von Dunkelfeld-TEM Aufnahmen bestimmt [149]. In Abbildung 56 (a) sieht man einen typischen Ausschnitt, der nachträglich in Abhängigkeit der Kristallorientierung eingefärbt wurde. In den freistehenden Bereichen des Graphens wurden SAED Messungen durchgeführt. Die resultierenden Beugungsbilder sind in (c) und (d) zu sehen. Aus der Intensitätsverteilung der Gitterreflexe der ersten und zweiten Ordnung kann man erkennen, dass es sich um eine Monolage von Graphen handelt [150]. Über den gesamten Messbereich der Feinbereichsbeugung ist das Material monokristallin. Der Graphenkristallit aus (d) ist relativ zu dem Kristallit aus (c) um einen gewissen Winkel gedreht. Aus mehreren solchen DF-TEM Aufnahmen wurde dann das Histogramm der Größenverteilung in Abbildung 56 (e) erstellt. Dabei wurde die Korngröße (grain size) als Quadratwurzel der Kornfläche berechnet. Die mittlere Korngröße beträgt ungefähr 300 nm, allerdings treten auch Körner mit einer Größe von bis zu 1,2 μm auf. Die typische Korngröße von kontinuierlichen Graphenschichten, hergestellt mit CVD Prozessen mit Methan/Wasserstoff Gasgemischen auf Kupferfolien, liegt in der gleichen Größenordnung [149], [83]. In letzter Zeit ist es allerdings gelungen einzelne millimetergroße Graphenkristalle auf Kupfer zu wachsen [151].

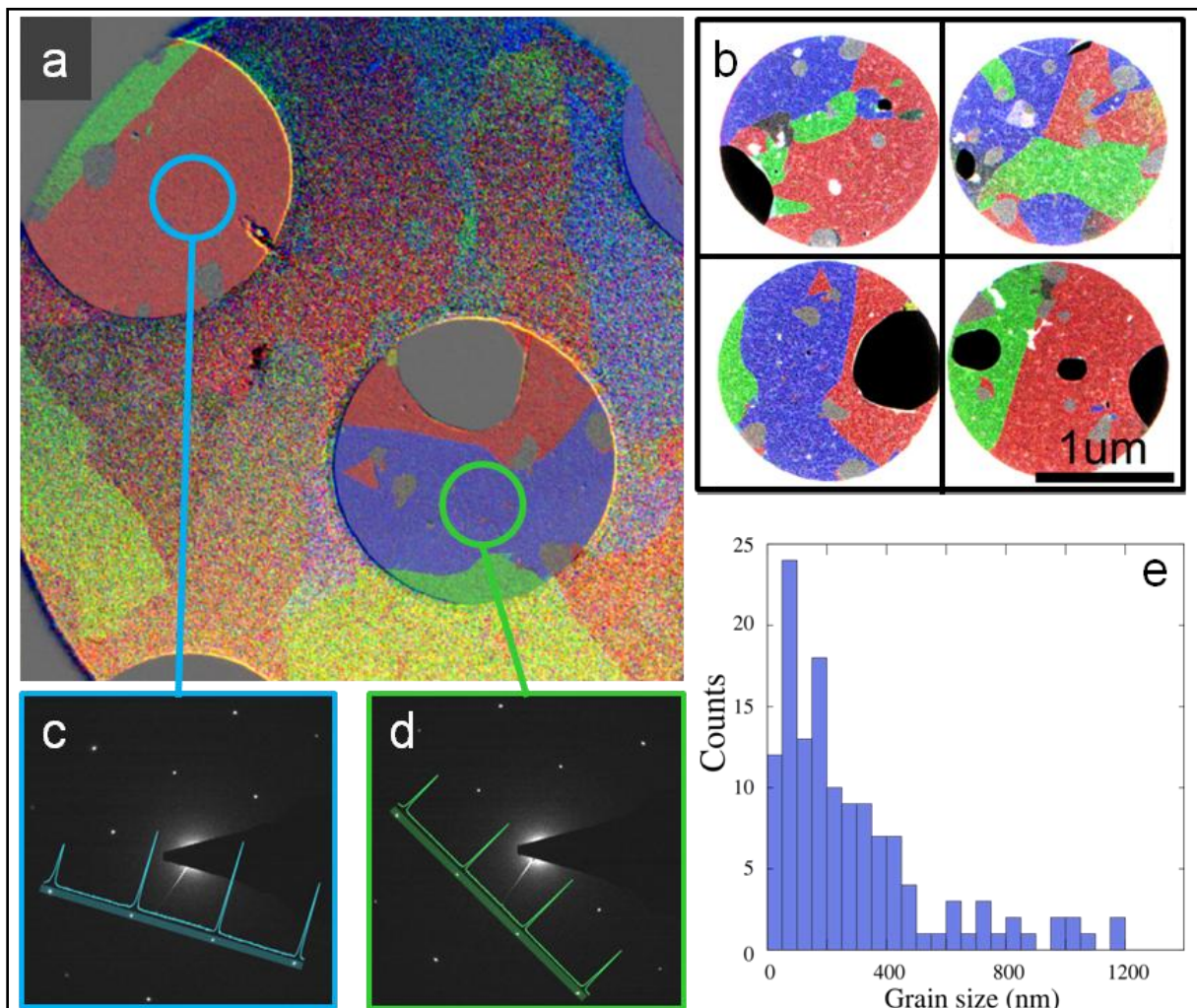


Abbildung 56: (a & b) Mit Falschfarben eingefärbte DF-TEM Aufnahmen von Graphen, hergestellt bei 830°C. Unterschiedliche Kristallorientierungen haben unterschiedliche Farben. In (c & d) wurden SAED Messungen an den einzelnen Kristallkörnern durchgeführt. Sie zeigen eine hexagonale Struktur mit charakteristischer Intensitätsverteilung, die um einen Winkel gedreht sind. In (e) ist ein Histogramm zur Verteilung der Korngröße dargestellt.

Die strukturellen Änderungen während der Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen zu Graphen kann komplementär mit Raman-Spektroskopie untersucht werden. In Abbildung 57 (a) sind die Ramanspektren von Proben mit Umwandlungstemperaturen zwischen 700 °C und 830 °C bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm abgebildet. Die Messungen wurden an der PTB Braunschweig durchgeführt. Das Spektrum der Probe die bei 700 °C auf Kupfer geheizt wurde, zeigt die gleichen Merkmale wie die Proben, die auf Gold geheizt wurden (siehe Abschnitt 4). Die sehr breiten D und G Signale überlappen, während im Bereich der Signale zweiter Ordnung (von 2600 - 3300 cm^{-1}) keine scharfen Peaks zu erkennen sind. Daher wurde auf die Angabe von Peakposition und Halbwertsbreite des 2D Signals für diese Probe verzichtet.

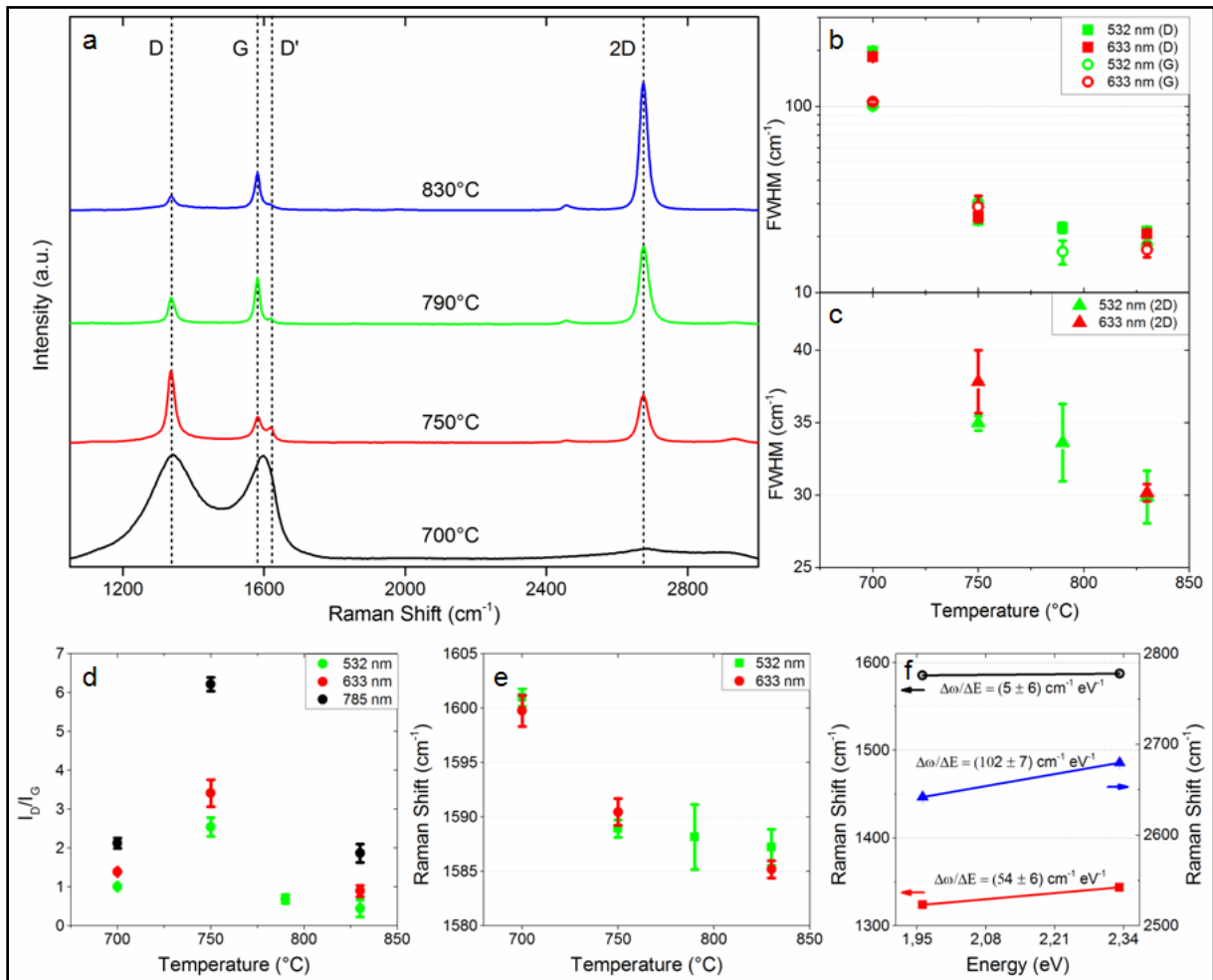


Abbildung 57: Ergebnisse der Ramanspektroskopie von Graphen auf Siliziumoxid. Zur Bestimmung der Kennwerte wurden die Spektren mit Lorentzfunktionen gefittet. (a) Ramanspektren bei variiertem Umwandlungstemperatur bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. (b) Halbwertsbreite von D und G Bande. (logarithmische Auftragung der Ordinate). (c) Die Halbwertsbreite der 2D Bande mit steigender Temperatur. (d) zeigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der Temperatur. Dabei wurde die Anregungswellenlänge variiert. In (e) ist die Verschiebung der G-Bande infolge der Umwandlung dargestellt. (f) zeigt die Dispersion von D, G und 2D Bande bei einer Temperatur von 830 °C.

Betrachtet man in Abbildung 57 (e) die Position der G-Bande in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge, stellt man fest, dass die G-Bande dispersiv ist. Die Verschiebung der Bandposition durch eine geänderte Anregungsenergie, tritt aber nur in ungeordneten Kohlenstoffmaterialien auf [77]. Die Stärke der Dispersion ist ein Indikator für die Menge an Unordnung. Aufgrund der Peakpositionen, dem Auftreten von Dispersion der G-Bande, dem Intensitätsverhältnis $I(D)/I(G)$ von ungefähr 1 und der hohen Werte für die Halbwertsbreite

(FWHM) von D und G Bande kann man das Material in Stufe 2 des 3-Stufen-Modells von Ferrari und Robertson [77], siehe Abschnitt 3.1.3) ein-kategorisieren. Die Kristallitgröße L_a liegt in anderen Kohlenstoffmaterialien der Stufe 2 in der Größenordnung um 2 nm und kleiner [77]. Sie ist ein Maß für das Verhältnis der Menge an Korngrenzen (eindimensionaler Defekt) zu der Gesamtmenge von kristallinen Flächen [78]. In Graphen überwiegen die nulldimensionalen Punktdefekte, da Korngrenzen selten sind (siehe dazu Kristallitgrößenbestimmung in Abbildung 56). Man kann dann den Abstand zwischen den Punktdefekten mit der Länge L_d beschreiben. Da die verwendeten Formeln für die Bestimmung von L_a und L_d unterschiedlich sind und der Übergang zwischen den dominierenden Defekttypen bei den verwendeten Proben nicht bekannt ist, wird auf die Berechnung von Kristallitgrößen bzw. Abständen zwischen Defekten in dieser Arbeit verzichtet.

Durch die Erhöhung der Temperatur auf 750 °C kann eine starke Veränderung des Ramanspektrums beobachtet werden. Die Halbwertsbreite der D Bande sinkt von fast 200 cm^{-1} auf 24 cm^{-1} . Die Halbwertsbreite der G Bande sinkt vergleichbar stark von 100 cm^{-1} auf 30 cm^{-1} . Die Position der G Bande sinkt und ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht dispersiv. Das Verhältnis $I(D)/I(G)$ steigt im Vergleich zu der Probe bei 700 °C. Außerdem ist ein weiteres Signal deutlich bei ungefähr 1620 cm^{-1} zu erkennen, dabei handelt es sich um den D'-Peak, der bei defektreichen Graphenproben auftritt [71]. Das veränderte Material kann nun in die Stufe 1 des 3-Stufen-Modells klassifiziert werden. Durch die weitere Erhöhung der Temperatur sinken das $I(D)/I(G)$ -Verhältnis, die Halbwertsbreiten der Peaks und die Intensität des D'-Peaks.

Betrachtet man die Dispersion der charakteristischen Banden des Graphens bei 830 °C in Abbildung 57 (f), erkennt man, dass die G Bande innerhalb der Messgenauigkeit nicht von der Anregungswellenlänge abhängt. Das ist ein Hinweis auf eine geringe Defektdichte beziehungsweise Unordnung in der Schicht. Die Verschiebung der D und 2D Banden verhält sich wie für Graphen erwartet. Bei steigender Anregungsenergie erfolgt eine Blauverschiebung der jeweiligen Bande. Der Anstieg $\Delta\omega/\Delta E = (54 \pm 6) \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ stimmt gut mit den Literaturwerten zwischen 40 und 50 $\text{cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ überein [72]. Auch der Anstieg der zweiten Ordnung entspricht den Erwartungen und ist ungefähr doppelt so groß wie der Anstieg der ersten Ordnung.

Obwohl Cancado et al. [78] ein anderes System (Punktdefekte mit Ionen in Graphen erzeugt) untersuchten, ähneln deren Ergebnisse den hier vorgestellten $I(D)/I(G)$ -Verhältnissen und der Abnahme der Halbwertsbreite. Man kann also davon ausgehen, dass durch die Erhöhung der Umwandlungstemperatur die Kristallitgröße der Graphenkörner steigt. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie unterstützen die Resultate der HRTEM Aufnahmen der freistehenden Membranen. Die Membranen, die bei 700 °C und 790 °C auf Kupfer geheizt wurden, ähneln den Proben die auf Gold geheizt wurden (siehe Abschnitt 4). Bei beiden treten Graphenkristallite im Nanometerbereich auf, die teilweise durch amorphen Kohlenstoff verbunden sind. Wir sprechen von nanokristallinem Graphen. Zusätzlich treten Bereiche mit sehr kristallinen Graphenmultilagen auf, die bisher als Inseln bezeichnet wurden. Der Flächenanteil dieser Multilagen sinkt bei steigender Temperatur, während ihre Größe ansteigt. Bei einer Umwandlungstemperatur von 830 °C kommt es zu einer drastischen Veränderung der Morphologie. Die Kristallitgröße der Graphenmonolagen wächst von einigen Nanometern auf einen Wert von 200 nm bis zu wenigen Mikrometern an. Eine weitere Erhöhung der Temperatur könnte zur Erhöhung der Größe der Graphenkristallite führen. Allerdings existiert eine maximale Umwandlungstemperatur ($T <$

900 °C) bei der Graphen vorhanden ist und über der keine geschlossene Kohlenstoffschicht auf dem Kupfer verbleibt (siehe Anhang Abschnitt 10.12).

Ein interessantes Phänomen kann bei Proben beobachtet werden, die nicht homogen über die ganze Fläche in Graphen umgewandelt wurden. In HIM-Aufnahmen (Abbildung 58 (b)) sind Bereiche zu sehen, die im Kontrast zu der Siliziumoxidunterlage heller oder dunkler sind. Vergleicht man die Aufnahmen des Helium-Ionen-Mikroskops mit Ramanmappings (c) & (d) derselben Stelle, erkennt man eine direkte Übereinstimmung. In den Bildern des Lichtmikroskops wird der Unterschied zwischen den zwei verschiedenen Materialien nur bei starker Nachbehandlung sichtbar.

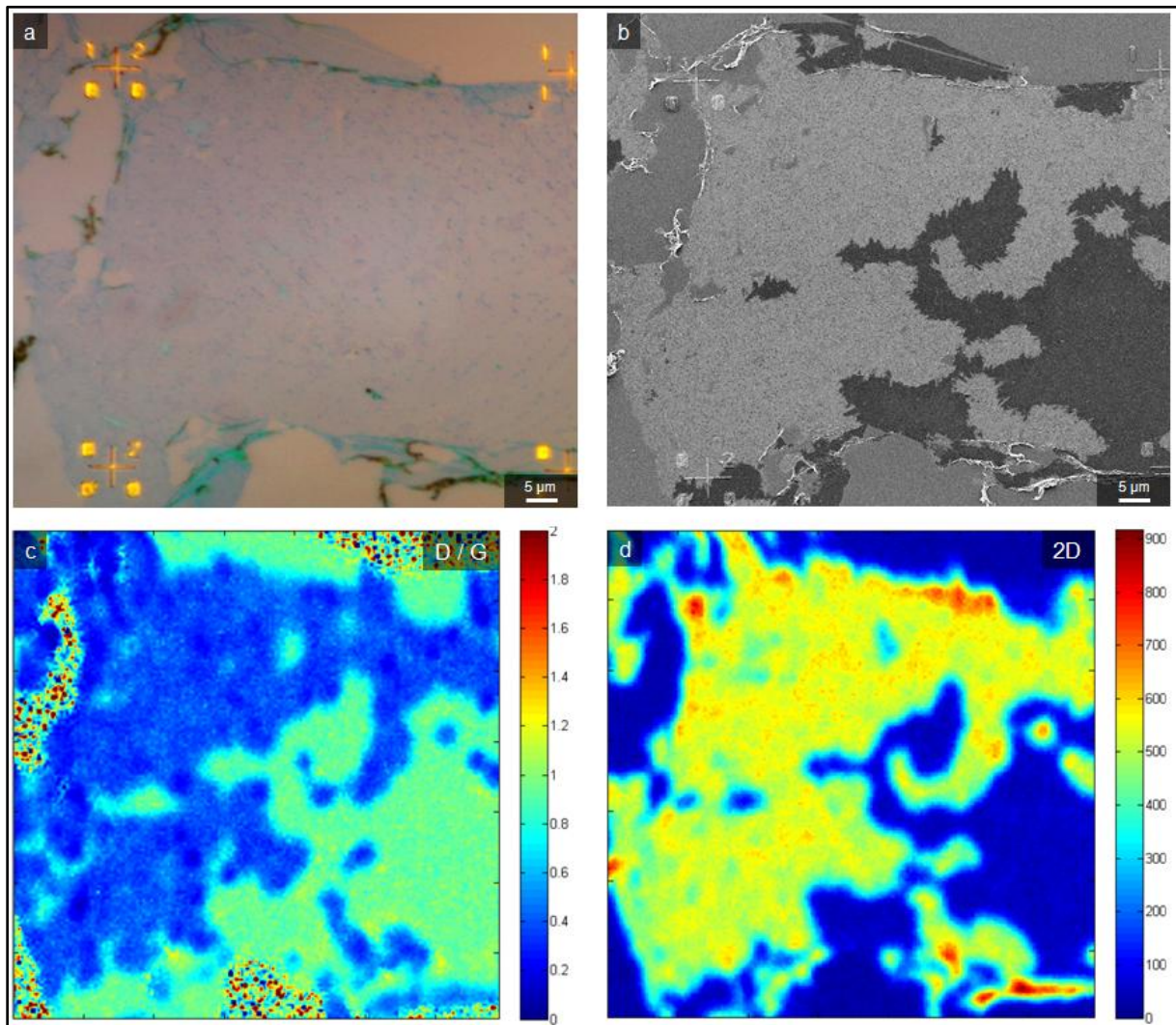


Abbildung 58: (a) Optische Aufnahme einer Graphenprobe auf Siliziumoxid, aus einem BPT SAM, vernetzt mit 50 mC/cm² und umgewandelt bei ungefähr 810 °C auf Kupfer. (b) Dieselbe Stelle abgebildet im HIM. (c) & (d) Ramanmappings von derselben Stelle, dargestellt sind das Verhältnis D/G und die Intensität der 2D Bande.

In den hellen Bereichen der Abbildung 58 (b) liegt Graphen mit recht hoher elektronischer Qualität vor. Dort ist eine intensive 2D Bande und ein niedriges I(D)/I(G)-Verhältnis vorhanden. In den dunklen Bereichen sind die D und G Bande ähnlich intensiv, während nur eine geringe Intensität der 2D Bande vorhanden ist. Diese Merkmale weisen auf das Vorhandensein von nanokristallinem Graphen oder amorphem Kohlenstoff hin (vergleiche Abschnitt 4). In den blanken Siliziumoxidbereichen sind in dem Mapping des I(D)/I(G) Verhältnisses Artefakte aus der Ramanmessung zu erkennen. Jene treten auf, weil die

Signalintensität von D und G Bande geringer ist als das Rauschen der Messung. Um einen Kontrastunterschied zwischen den beiden Materialien in der HIM-Aufnahme hervorzurufen, muss ein Materialunterschied die Ausbeute an Sekundärelektronen beeinflussen. Da ein Channeling Effekt anhand der Messungen von freistehenden Schichten ausgeschlossen werden kann (siehe Anhang Abschnitt 10.14), ist es naheliegend die unterschiedliche Schichtleitfähigkeit als Ursache anzuführen. Möglicherweise beruht der zugrunde liegende Kontrastmechanismus auf Aufladungseffekten der Kohlenstoffschichten, allerdings sollte dies zukünftig weiter untersucht werden. In jedem Fall ist die Charakterisierung der übertragenen Graphenschichten mittels Helium-Ionen-Mikroskopie lohnend, da eine HIM-Aufnahme, im Gegensatz zu einem hochauflösenden Ramanmapping (mehrere Stunden), in wenigen Augenblicken abgeschlossen werden kann und bei bekannten Probensystemen direkt Materialeigenschaften aus dem Bild abgeleitet werden können.

Bei dem Mechanismus der Umwandlung scheint es sich nicht um einen einfachen Kristallwachstumprozess mit Keimbildung und anschließender Keimwachstumphase zu handeln, weil die Multilageninseln ebenfalls als Keime angesehen werden können. Diese Inseln mit hoher Kristallinität scheinen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen gebildet zu werden, während in der restlichen Kohlenstoffschicht eine nanokristalline Graphenstruktur entsteht. Für eine gemischte Schicht aus nanokristallinen Graphen und kristallinen Multilageninseln würde man erwarten, dass hauptsächlich die kristallinen Bereiche zu dem LEED-Muster beitragen. Bei hohen Umwandlungstemperaturen wird dann die bestehende Struktur umgewandelt, wobei eine polykristalline Monolage Graphen entsteht und der Flächenanteil der Multilageninseln sinkt. Dadurch sollte das LEED-Muster starken Änderungen unterliegen, was auch in Abschnitt 6.1 beobachtet wurde. Um den Mechanismus der Umwandlung vollständig zu erklären, sind aber noch weitere Experimente notwendig, durch die sowohl die Bildung der Multilageninseln bei niedrigen Temperaturen, als auch die Erhöhung der Graphenkristallitgröße in kleineren Temperaturschritten oder abhängig von der Umwandlungsdauer untersucht wird.

6.2.1 Elektrischer Transport in Graphen aus BPT SAMs

Ein Großteil der Aufmerksamkeit erlangte das Material Graphen durch dessen besondere elektrische Eigenschaften. Da etliche denkbare Anwendungen die hohe Mobilität der Ladungsträger und den ambipolaren Feldeffekt nutzen, ist es von großem Interesse die elektrischen Eigenschaften des hergestellten Graphens aus aromatischen Monolagen zu vermessen. Zu diesem Zweck ist es üblich eine Hallbarstruktur durch Elektronenstrahlolithographie herzustellen und anschließend mittels Vierpunktmessung zu charakterisieren [1]. In Abbildung 59 (a) ist der Aufbau und das Messprinzip an einer Hallbarstruktur schematisch dargestellt. Für die in Abbildung 60 demonstrierten Messungen wurde das Graphen auf einen hochdotierten Siliziumwafer ($3 - 7 \text{ m}\Omega\text{cm}$) mit 300 nm dicker Oxidschicht transferiert. Durch Elektronenstrahlolithographie mit PMMA-Masken und Trockenätzen in einem Argon/Sauerstoff Plasma wurde die Struktur definiert und die Titan/Goldkontakte aufgebracht (Ti 10 nm , Au 100 nm). Die Länge (L) der Struktur beträgt $18 \mu\text{m}$, die Breite (W) $7 \mu\text{m}$ und die Abstände zwischen den Seitenkontakten $5 \mu\text{m}$. Der spezifische Widerstand der Graphenschicht ρ lässt sich ermitteln aus [81]:

$$\rho = R_G \frac{W}{L} \quad (6.1)$$

Der Widerstand des Graphens R_G wird durch eine Vierpunktmessung ermittelt. In Abbildung 59 (b) ist eine optische Aufnahme einer ähnlichen Hallbarstruktur gezeigt.

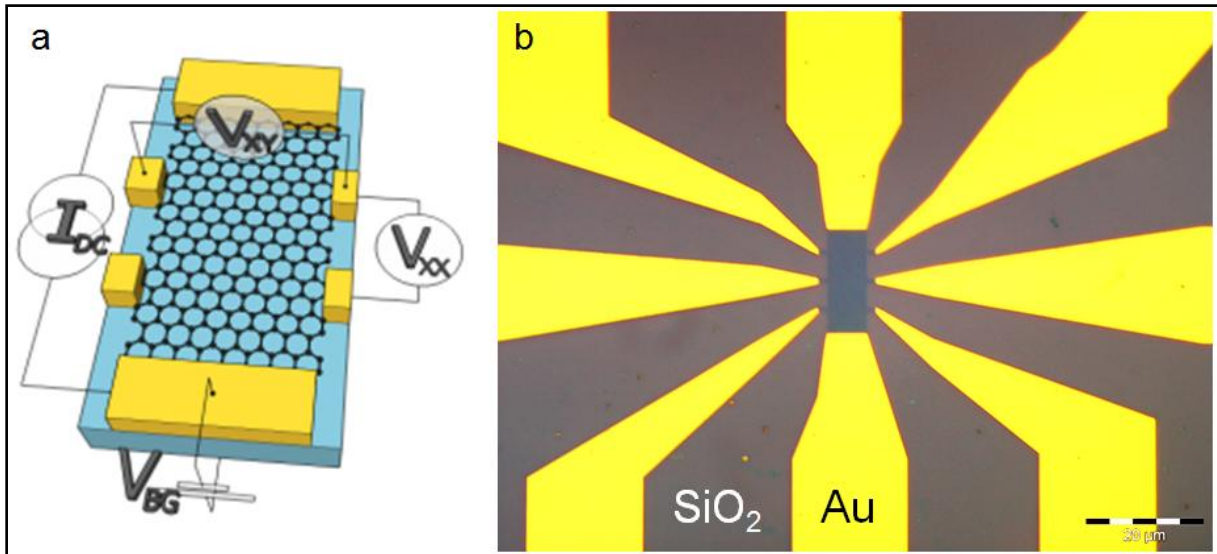


Abbildung 59: (a) Schematische Darstellung einer Hallbarstruktur für die Messung des longitudinalen Widerstands ρ_{xx} und des Hallwiderstands ρ_{xy} in Abhängigkeit der Steuerspannung (Gate-Spannung). (b) Lichtmikroskopieaufnahme einer mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellten Hallbarstruktur.

In der verwendeten Geometrie (back gate) wird eine Steuerspannung (V_{BG}) an das Silizium angelegt, wodurch ein elektrisches Feld erzeugt wird. Dadurch kann die Ladungsträgerkonzentration n in der Graphenschicht beeinflusst werden. Mit dem Modell des Plattenkondensators ergibt sich für eine Oxidschichtdicke t mit der angelegten Steuerspannung zu [1]:

$$n = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{te} V_{BG} \quad (6.2)$$

Für den vorliegenden Fall beträgt der Vorfaktor [1]:

$$\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{te} = 7,18 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \quad (6.3)$$

Die Ladungsträgermobilität μ kann über den Anstieg des Widerstands in Abhängigkeit der Steuerspannung berechnet werden. Fern des Diracpunktes kann μ abgeschätzt werden als [81], [49]:

$$\mu = \frac{1}{\rho n e} \quad (6.4)$$

Der spezifische Flächenwiderstand von Graphen aus einer thermisch umgewandelten BPT CNM (auf Kupferfolie getempert bei ungefähr 830 °C) ist in Abbildung 60 (a) in Abhängigkeit von der Steuerspannung dargestellt. Bei einer Löcherkonzentration von $n = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ergibt sich eine Mobilität bei Raumtemperatur von $\mu \approx 1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie Graphen, welches durch Methan CVD Prozesse auf Kupfer gewachsen wurde [152], [134], [153].

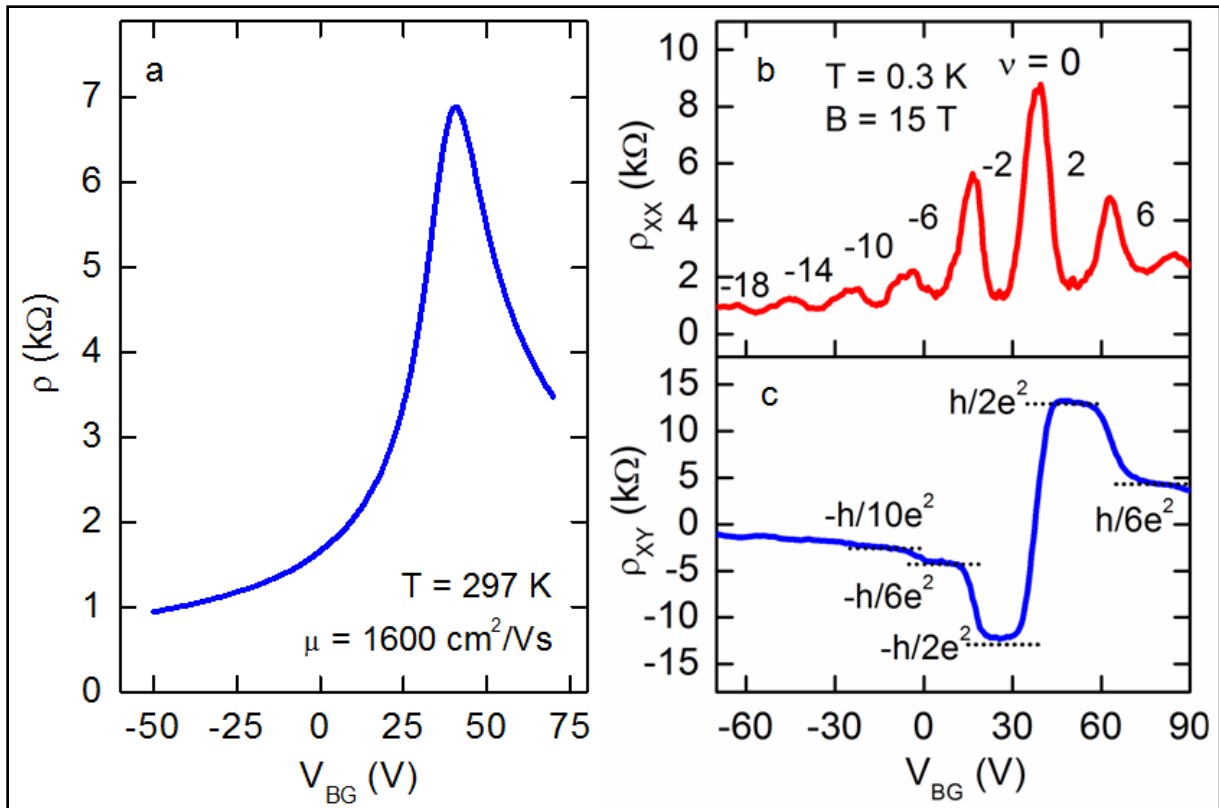


Abbildung 60: (a) Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur; gemessen im Vakuum, als Funktion Steuerspannung (backgate). Für die Messung wurde eine Hallbar Struktur verwendet (schematisch im Inset gezeigt). (b & c) Messungen bei 0,3 K und 15 T. (b) Shubnikov-de Haas-Oszillationen mit den zugehörigen Füllfaktoren. (c) Der Hall Widerstand gegen die Steuerspannung zeigt den Quanten-Hall-Effekt. Die gepunkteten Linien zeigen die theoretischen Werte für Monolagen Graphen bei $1/N \cdot h/e^2$ mit $N = \pm 2, \pm 6, \pm 10$.

Für eine Monolage Graphen wurden von Novoselov et al. [47] Plateaus der Halleitfähigkeit σ_{xy} bei halbzahligen Füllfaktoren beobachtet:

$$\sigma_{xy} = \frac{2e^2}{h} (N + 1) \quad (6.5)$$

Schon für eine gekoppelte Doppellage Graphen ändert sich dieses Verhalten, wobei die Plateaus dann bei ganzzahligen Füllfaktoren, wie beim klassischen Quanten-Hall-Effekt, auftreten [47]. Um diesen Effekt zu beobachten, wurden die Proben bei niedriger Temperatur ($T = 300$ mK) in einem starken Magnetfeld ($B = 15$ T) untersucht. Dabei können in Abbildung 60 bei der Spannungsmessung parallel zum Strompfad (b) Shubnikov-de Haas-Oszillationen und bei der Spannungsmessung orthogonal dazu (c) Widerstandsplateaus des Quanten-Halleffekts beobachtet werden. Durch eine angepasste Auftragung, siehe Anhang Abschnitt 10.15, kann man sich davon überzeugen, dass die Plateaus der vermessenen Hallbarstruktur bei halbzahligen Vielfachen von $4e^2/h$ auftreten. Dies ist ein eindeutiges Merkmal von einer Monolage Graphen, bei die Ladungsträger als masselose Dirac-Partikel beschrieben werden können [47]. Das Auftreten dieser quantenmechanischen Effekte beweist die hohe elektrische Qualität der gewachsenen Graphenlagen.

7 Thermische Desorptionslithographie auf Kupfer

Für die Herstellung von funktionierenden Bauteilen, wie Gassensoren, Transistoren und Photodetektoren, auf Graphenbasis ist es nicht ausreichend Graphen großflächig mit einer hohen strukturellen Qualität herzustellen, das Material muss zusätzlich strukturiert werden. Um eine hohe laterale Auflösung zu erreichen, wird in der Forschung oft mit Elektronenstrahlithographie gearbeitet. Für die klassische Elektronenstrahlithographie wird zuerst ein Resist auf die Oberfläche der zu strukturierenden Probe aufgetragen, dieser wird durch die Wechselwirkung mit Elektronen lokal modifiziert und durch eine Entwicklerlösung werden die veränderten Stellen (bei einem Positivlack) entfernt. Danach kann die Struktur mittels Trockenätzverfahren (z.B.: Sauerstoffplasma) in die Probe übertragen werden. Am Ende wird der verbleibende Resist entfernt. Ein Vorteil der Graphensynthese aus aromatischen SAMs besteht darin, dass Graphenstrukturen durch lokale Elektronenbestrahlung und anschließendes Tempern hergestellt werden können. Somit entfallen viele Prozessschritte, die zu Veränderungen des Graphens (wie die Kontamination mit Resistresten) führen können.

Die Eigenschaften von Graphen können durch die Strukturierung beeinflusst werden. So kann eine Bandlücke am Dirac-Punkt geöffnet werden, indem ein wenige Nanometer breiter Graphenstreifen (engl.: graphene nanoribbon, GNR) hergestellt wird. Die Größe der Bandlücke ist von der Breite des Streifens abhängig [154]. Ein wichtiger Punkt in Bezug auf die GNRs besteht in der Ausprägung der Kanten. Die zwei möglichen Arten, armchair- und zigzag-Kanten, haben einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur der GNR [155]. Desweiteren beeinträchtigen schon geringe Mengen von Kantendefekten den ballistischen Transport von Ladungsträgern in armchair GNRs [156] und beeinflussen das Betriebsverhalten von GNR-basierten Feldeffekttransistoren [157]. Die top-down Herstellungsweise mittels Elektronenstrahlithographie ist nicht in der Lage defektfreie Kanten mit kontrollierter Kristallorientierung zu erstellen. Es ist zwar möglich mittels Rastertunnelmikroskop solche Strukturen zu schneiden [158], aber für eine industrielle Anwendung ist das Verfahren aufgrund des geringen Durchsatzes nicht anwendbar. Unordnung und Defekte an den Kanten könnten durch bottom-up Techniken vermieden werden, weil das defektinduzierende Entfernen von Atomen entfällt. So formen Sprinkle et al. [159] Nanofacetten auf SiC, auf denen sich früher als auf der umgebenden Fläche Graphen bildet. Durch die Kontrolle der Prozessparameter können auf diese Weise GNRs hergestellt werden. Alternativ wurde von Cai et al. [160] ein Verfahren entwickelt, bei dem aus molekularen Präkursoren durch oberflächenunterstützte Kopplung und Cyclodehydrierung GNRs gebildet werden. Beide Verfahren haben aber Nachteile, wie die hohen Kosten von SiC oder das ungleichmäßige Auftreten von Kohlenstoffstreifen auf der Oberfläche. Deswegen ist ein bottom-up Ansatz basierend auf der lokalen Vernetzung von selbstorganisierten Monolagen vielversprechend, um defektarme GNRs herzustellen.

Der verwendete Prozess orientiert sich an der Thermischen Desorptionslithographie (TDL) auf Gold (siehe Abschnitt 2.2). Zuerst wird eine selbstorganisierte Monolage durch das Aufdampfen des Präkursormoleküls auf Kupfer hergestellt (Abbildung 61 (a)). Die lokale Elektronenbestrahlung (b) kann auf zwei Arten erfolgen, entweder wird eine Maske verwendet, so dass nur Bereiche, die nicht verdeckt sind, durch Elektronen vernetzt werden. Alternativ kann ein fokussierter Elektronenstrahl, wie bei der Elektronenstrahlithographie, verwendet werden.

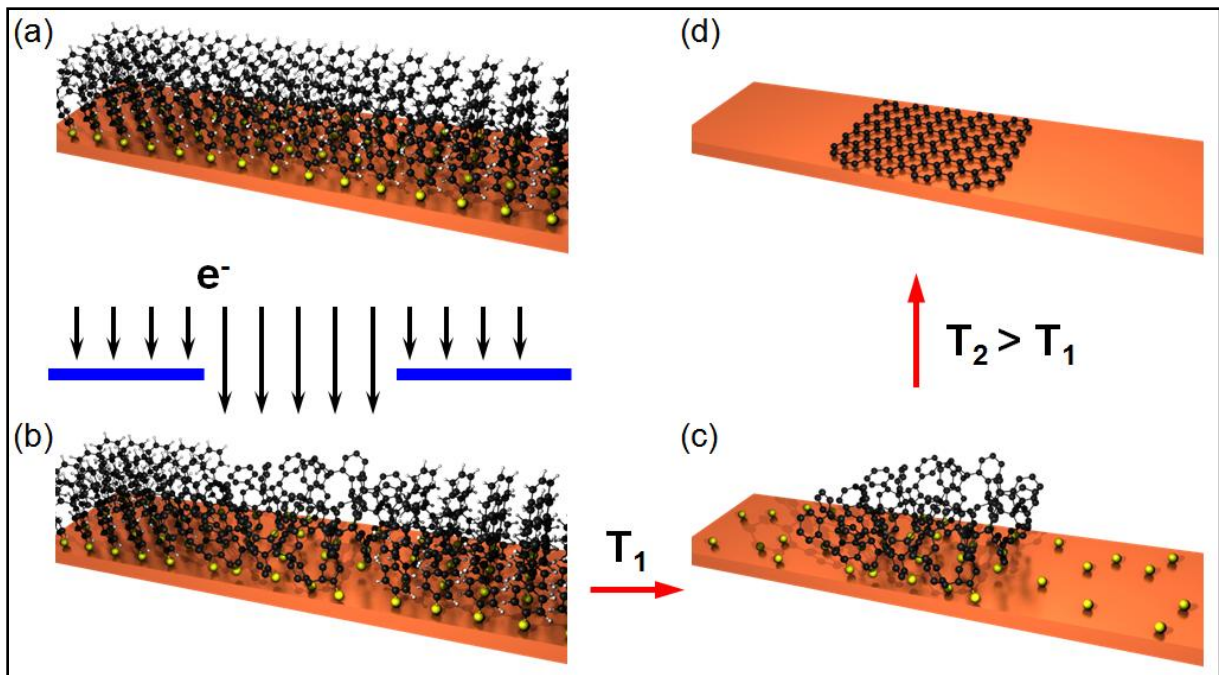


Abbildung 61: Prozessschema für die resistfreie Strukturierung von Graphen. (a) SAM auf Kupfer. (b) lokal begrenzte Elektronenbestrahlung führt zur lokalen Vernetzung. (c) Desorption der nicht vernetzten Moleküle. (d) Umwandlung der verbliebenen CNM-Bereiche in Graphen.

Nach der Vernetzung ausgewählter Bereiche wird die Probe über die Desorptionstemperatur (T_1) des Präkursormoleküls erhitzt, so dass nur Moleküle in den vernetzten Bereichen auf der Oberfläche verbleiben (c). Wird die Temperatur weiter erhöht, setzt die Umwandlung der Kohlenstoffnanomembran in Graphen ein (d). Ist das Ziel die Herstellung von strukturiertem Graphen, können beide Temperschritte in einem Prozess durchlaufen werden.

7.1 Elektronenbestrahlung mit Lochmaske

Als Maske für die lokale Bestrahlung des SAMs mit niederenergetischen Elektronen können TEM-Netzchen genutzt werden. Die Strukturgrößen können durch die Variation der TEM-Netzchen verändert werden. Für diesen Teil der Arbeit wurden Athene AEI-Netzchen (komplett aus Kupfer, mit Lochdurchmesser 35 μm , G215) und Quantifoil-Netzchen (Kupfergitter, mit amorphem Kohlenstofffilm bedeckt, dieser weist regelmäßige Löcher im Bereich weniger Mikrometer auf) verwendet. Um Aufladungseffekte bei der Verwendung von Quantifoil-Netzchen zu vermeiden, können diese mit Gold beschichtet werden.

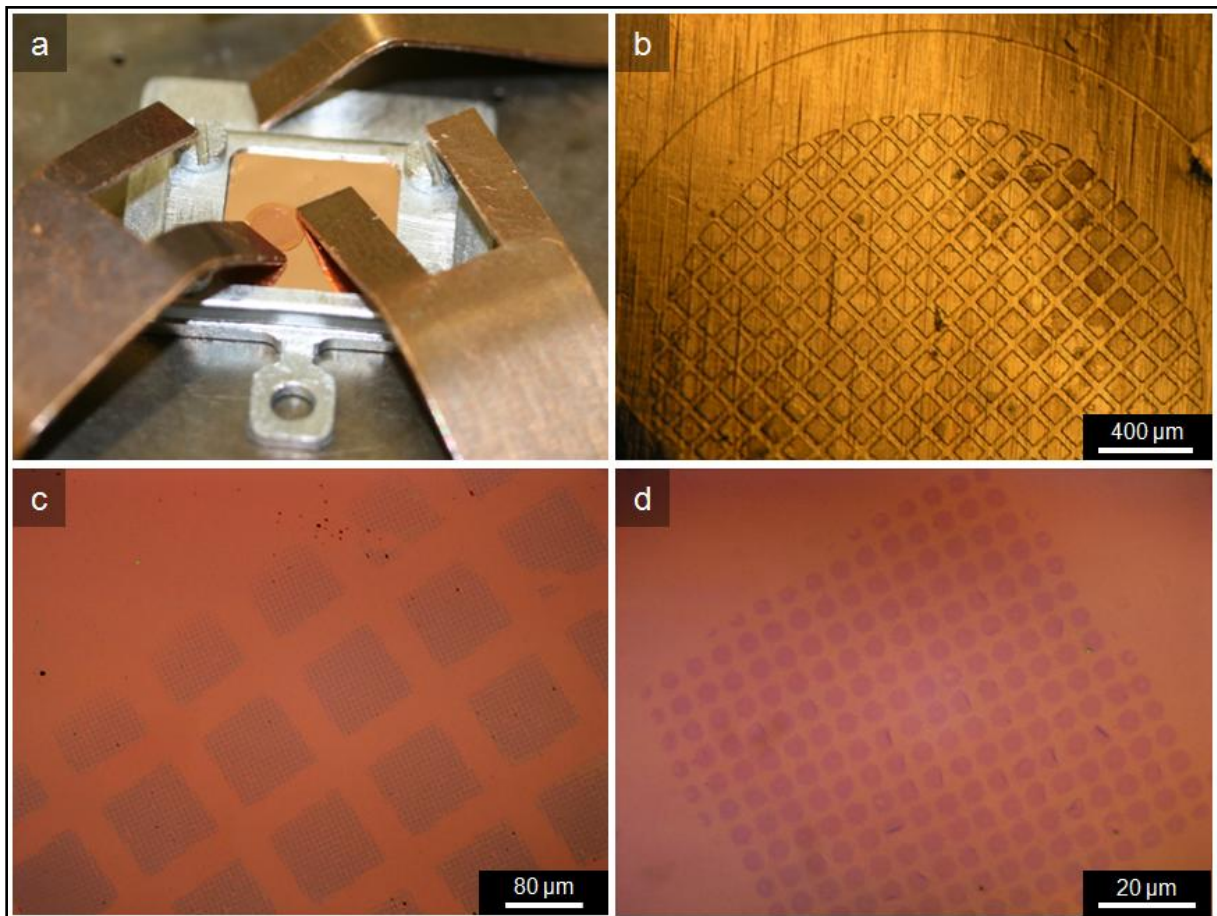


Abbildung 62: (a) Versuchsaufbau für die lokale Elektronenbestrahlung, dabei wurde ein TEM-Netzchen (QF R3/3) als Maske verwendet. Optische Mikroskop-Aufnahmen von dem bestrahlten Bereich (100 eV, 50 mC/cm²) auf der Kupferfolie nach dem Tempern bei 830°C für 1h (b) und nach dem Übertrag der Struktur auf Siliziumoxid (c) & (d).

In der Abbildung 62 (a) ist der verwendete Versuchsaufbau für die Bestrahlung mit Lochmaske gezeigt. Nachdem in einer UHV-Kammer ein BPT SAM bei 40 °C für 60 Minuten auf die gereinigte Kupferoberfläche aufgedampft wurde, kann die Probe in einer HV-Kammer lokal vernetzt werden. Zu diesem Zweck wurde ein TEM-Netzchen (QF R3/3) mit Hilfe von Kupferklammern auf der Oberfläche fixiert. Diese Klammern sorgen zugleich für die elektrische Kontaktierung. Nach der Elektronenbestrahlung mit einer Dosis von 50 mC/cm² wurde die Probe im UHV für 60 Minuten bei einer Temperatur von 830 °C (ohne TEM-Netzchen) getempert. Nach dem Heizschritt ist auf der Kupferoberfläche das Muster der Maske zu erkennen (siehe Abbildung 62 (b)). Der deutliche Kontrast wird durch einen

Höhenunterschied von 0,2 - 2 μm hervorgerufen, wie anhand von AFM-Messungen nachgewiesen werden konnte (vergleiche Abbildung 64 (c)).

Die Struktur wurde anschließend mit dem vorgestellten Transferverfahren (siehe Abschnitt 3.5.2) auf einen Siliziumwafer mit einer 300 nm dicken Siliziumoxidschicht übertragen. Man kann in Abbildung 62 (c) sehr gut die quadratischen Strukturen, die durch das Metallnetz vorgegeben werden, erkennen. Bei höherer Vergrößerung (d) wird auch das, durch die löchrige Kohlenstoffschicht (Quantifoil R3/3) hervorgerufene, Punktmuster sichtbar. Diese Probe wurde mittels Raman-Spektroskopie vermessen, um die Qualität des Graphens zu untersuchen. Ein typisches Spektrum des strukturierten Graphens (rot) ist in Abbildung 63 (a) dargestellt. Die D-, G- und 2D-Banden sind deutlich zu erkennen, an der hochenergetischen Schulter des G-Peaks ist der D'-Peak mit geringer Intensität zu erkennen. Ein Spektrum aus dem Bereich zwischen zwei kreisrunden Strukturen (schwarz) ist zum Vergleich ebenfalls in (a) abgebildet. Die Intensitätsverhältnisse lassen an dieser Stelle auf Graphen mit einer hohen Defektdichte schließen.

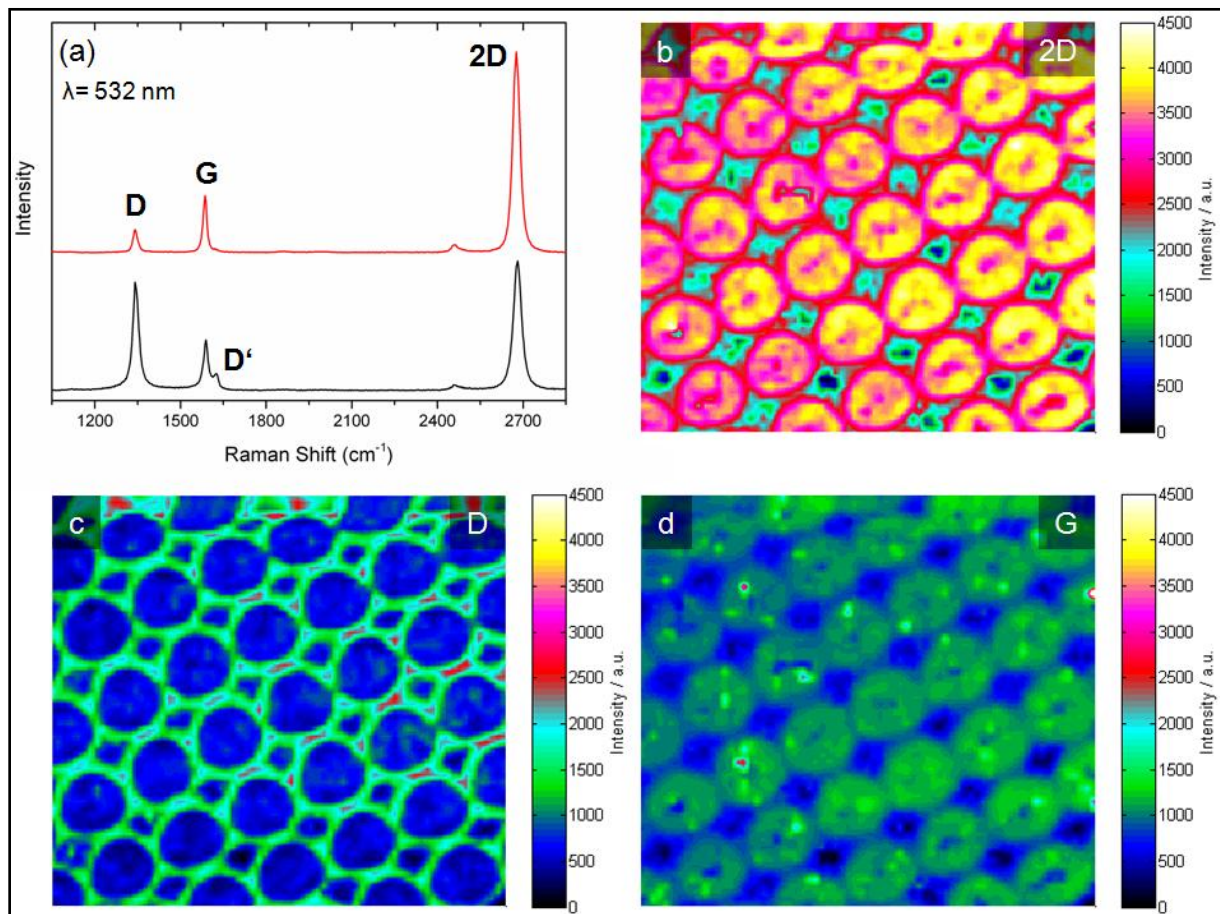


Abbildung 63: (a) Typisches Ramanspektrum eines strukturierten Graphenbereichs (Quantifoil R3/3, 100 eV, 50mC/cm², 830°C für 1h). Die runde Struktur des Graphens kann auch in den Ramanmappings (50 μm * 40 μm) von 2D-Bande (b), D-Bande (c) und G-Bande (d) erkannt werden.

Die Verhältnisse der Intensitäten des Beispielspektrums (rot) $I_D/I_G = 0,42$ und $I_{2D}/I_G = 3,1$ deuten auf die Bildung von einer defektbehafteten Graphenmonolage hin. Dieser Eindruck wird durch die geringen Halbwertsbreiten $\Delta\omega_G = 14,7 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega_{2D} = 28,3 \text{ cm}^{-1}$ bestätigt. Um die Homogenität der hergestellten Schicht beurteilen zu können, wurden Raman-Mappings von einer Stelle vergleichbar mit Abbildung 62 (d) aufgenommen. Es ist für jede Raman-Bande die runde Struktur zu erkennen (im Anhang, Abschnitt 10.16, sind diese

Ramanmappings als dreidimensionale Abbildungen dargestellt). In der Mitte der meisten Graphenstrukturen sind die Intensitäten der 2D- und G-Bande gegenüber der D-Bande reduziert. Das spricht für eine Erhöhung der Defektdichte in der Mitte der Strukturen. Desweiteren sind in der Umgebung der Graphenstrukturen Bereiche zu erkennen (rot in Abbildung 63 (c)), in denen das Verhältnis $I_D/I_G > 2$ ist. HIM-Aufnahmen ähnlicher Stellen auf der gleichen Probe (Abbildung 64 (e) & (f)) zeigen Flecken zwischen den Graphenstrukturen, die bis zu 500 Nanometer groß sind. Die Defektdichte dieser Flecken und der Randbereiche der Strukturen ist aufgrund der vielen Korngrenzen erhöht. Das führt zu den beobachteten Unterschieden der Ramanspektren. Bei der Interpretation der Ramanmappings muss auch bedacht werden, dass durch den Laser eine gewisse Fläche (ungefähr $1 \mu\text{m}^2$) angeregt wird und somit besonders in den Randbereichen über Graphenlagen mit unterschiedlicher Korngröße und Defektdichte gemittelt wird.

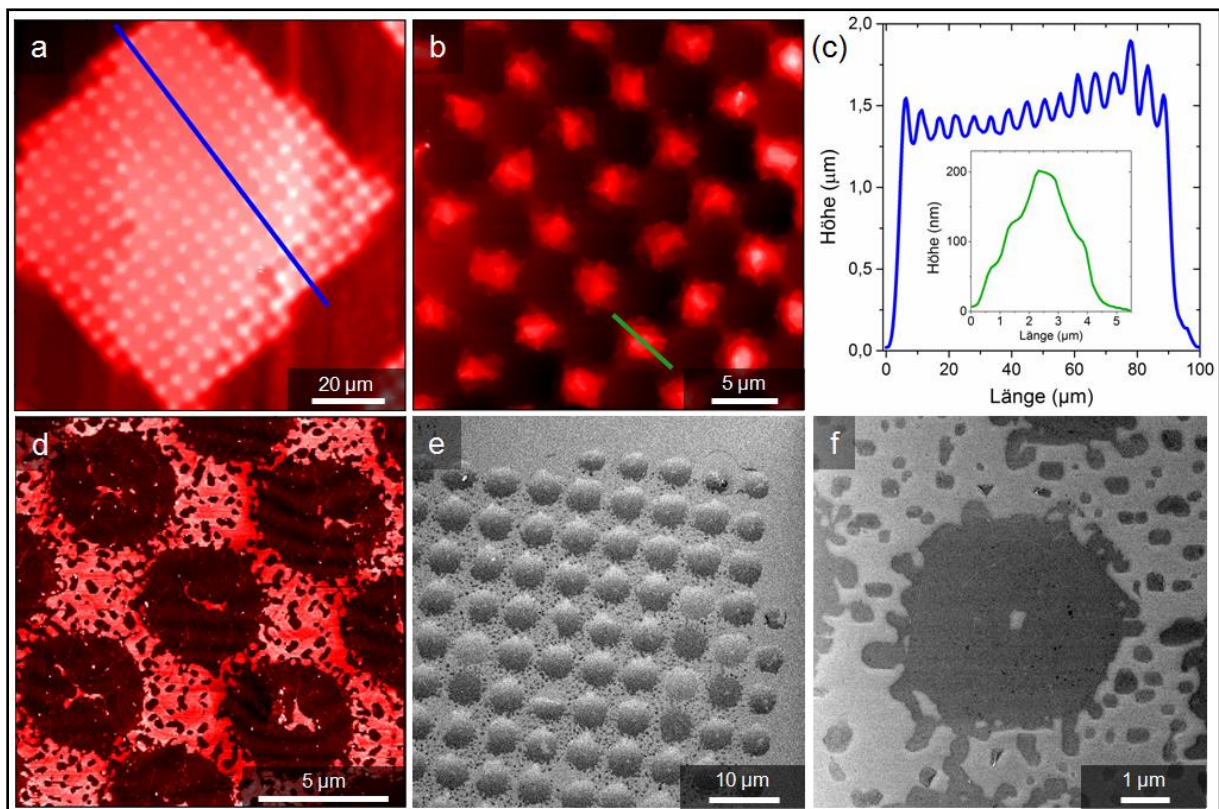


Abbildung 64: (a & b) AFM-Aufnahmen von strukturierten Bereichen auf Kupfer (Quantifoil R3/3, 100 eV, 50 mC/cm², 830°C für 1h). (c) Höhenprofil der blauen Linie in (a). Als Einschub ist das Profil der grünen Linie in (b) abgebildet. (d) Aufnahme der lateralen Kraft für einen Bereich der gleichen Probe. Zum Vergleich HIM-Aufnahmen dieser Probe auf Siliziumoxid (e & f).

Diese Annahme wird zusätzlich von der AFM-Aufnahme der lateralen Kraft einer strukturierten, getemperten Probe auf Kupfer in Abbildung 64 (d) gestützt. Dabei wurden die Unterschiede in dem Reibungsverhalten der Oberflächen verschiedener Materialien gemessen, in diesem Fall also von Graphen und Kupfer. Die Aufnahme zeigt runde Strukturen, die in der Mitte defekt und von kleineren Flecken umgeben sind. Bei der Auswertung der Höheninformationen der AFM-Messung hat sich gezeigt, dass der Höhenunterschied zwischen vernetzten und unernetzten Bereichen deutlich größer ist als für Graphen erwartet. Das Höhenprofil (c) aus dem AFM-Ausschnitt eines strukturierten Bereichs auf Kupfer (b) zeigt eine Höhendifferenz von ungefähr 200 nm. An der Stelle wo das Metallgitter des TEM-Netzchens liegt, ist im blauen Profil der Aufnahme (a) ein größerer Höhenunterschied zu erkennen, dieser beträgt vom Plateau bis zu dem ersten Peak circa 1,5

μm . Solch große Höhenunterschiede können auch bei der Verwendung von anderen TEM-Netzchen mit weiter entfernten Löchern beobachtet werden (siehe Anhang Abschnitt 10.17). Damit ist auch nachvollziehbar, warum die strukturierten Bereiche sogar mit bloßem Auge auf der geheizten Kupferfolie zu erkennen sind. Betrachtet man die Höhenprofile aus dem Anhang (Abbildung 99) stellt man fest, dass ein Plateau mit einer Höhe von ungefähr $2\ \mu\text{m}$ vorliegt. Am Anfang und am Ende der Struktur steigt die Höhe innerhalb von $5\ \mu\text{m}$ auf den Plateauwert an. Im Gegensatz dazu zeigt das Höhenprofil in Abbildung 64 (c) kein ausgeprägtes Plateau, stattdessen ist die Form kegelförmig. Dadurch kann der Unterschied in den maximal erreichten Höhen erklärt werden, da lateralen Abmessungen der Strukturen die mit QF R3/3 Masken erzeugt wurden zu klein sind, um die typische Höhe für den verwendeten Temperaturprozess zu erreichen.

Die HIM-Aufnahmen der Abbildung 64 der Struktur nach dem Transfer auf Siliziumoxid (e & f) zeigen die gleichen Merkmale wie schon die laterale AFM-Aufnahme und das Raman-Mapping. Die runden Graphenstrukturen weisen häufig in der Mitte einen Defekt auf und sind von Flecken umgeben. In den Randbereichen der äußeren Strukturen in (e) sind keine Flecken zu sehen. Dort wurde die Maske von Metallstäben und nicht von dem Kohlelochfilm gebildet. Es sind in den HIM-Aufnahmen der Graphenmikrostrukturen auf isolierendem Substrat (SiO_2) in Abbildung 64 (e) und Abbildung 65 (c) & (d) Aufladungseffekte zu beobachten, diese führen zu Strukturen mit variierender Helligkeit, obwohl diese Strukturen aus dem gleichen Material bestehen oder zu Streifen unterschiedlicher Helligkeit innerhalb einer Struktur.

Betrachtet man zum Vergleich die HIM-Aufnahmen einer strukturierten Graphenprobe auf Siliziumoxid (Abbildung 65 (c) & (d)), für die ein metallisiertes TEM-Netzchen (QF R3/3 100 nm Au beidseitig) als Maske verwendet wurde, fällt auf, dass die zuvor beobachteten Flecken zwischen den runden Graphenstrukturen nicht vorhanden sind. Die Kohlelochfilme der TEM-Netzchen haben laut Hersteller eine Dicke von circa 12 Nanometer [161]. Elektronen mit einer Energie von 100 eV haben in Graphit und Diamant eine inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) von ungefähr 0,5 nm [162]. Somit können Elektronen mit einer Energie von 100 eV die Schicht nicht durchdringen. Allerdings nimmt die freie Weglänge bei geringeren Energien wieder zu (siehe Abbildung 7), so könnten Elektronen mit geringer Energie nicht von dem Kohlelochfilm blockiert werden und eine Quervernetzung der Moleküle in einem nicht vorgesehenen Bereich hervorrufen. Durch die Beschichtung mit zwei zusätzlichen Schichten Gold mit einer Dicke von insgesamt 200 nm, werden die Elektronen effektiv absorbiert, das metallisierte TEM-Netzchen funktioniert dann als echte Maske.

Bei der Untersuchung der strukturierten Graphenproben auf Kupfer im Heliumionenmikroskop ist besonders aufgefallen, dass es Bereiche gibt, in denen Kupferterrassen und -stufen deutlich zu erkennen sind und andere Bereiche in denen diese Oberflächeninformation nicht zu erkennen ist. Bei dicken Filmen würde man erwarten, dass die Elektronen auf dem Weg durch den Film abgeschwächt werden und somit keine Information aus den darunterliegenden Schichten gewonnen werden kann. Gegen diese Erklärung für die HIM-Aufnahmen sprechen zwei Gründe: Erstens sollte Graphen durch die geringe Dicke nur sehr wenig mit den Sekundärelektronen der Kupferschicht wechselwirken. Zweitens sind die Kupferterrassen an den Stellen gut zu beobachten, an denen durch den Herstellungsprozess Graphen vorhanden sein sollte. Die Bildung von Kupferterrassen bei den typischen hohen Temperaturen der CVD-Graphensynthese wird häufig beobachtet [53].

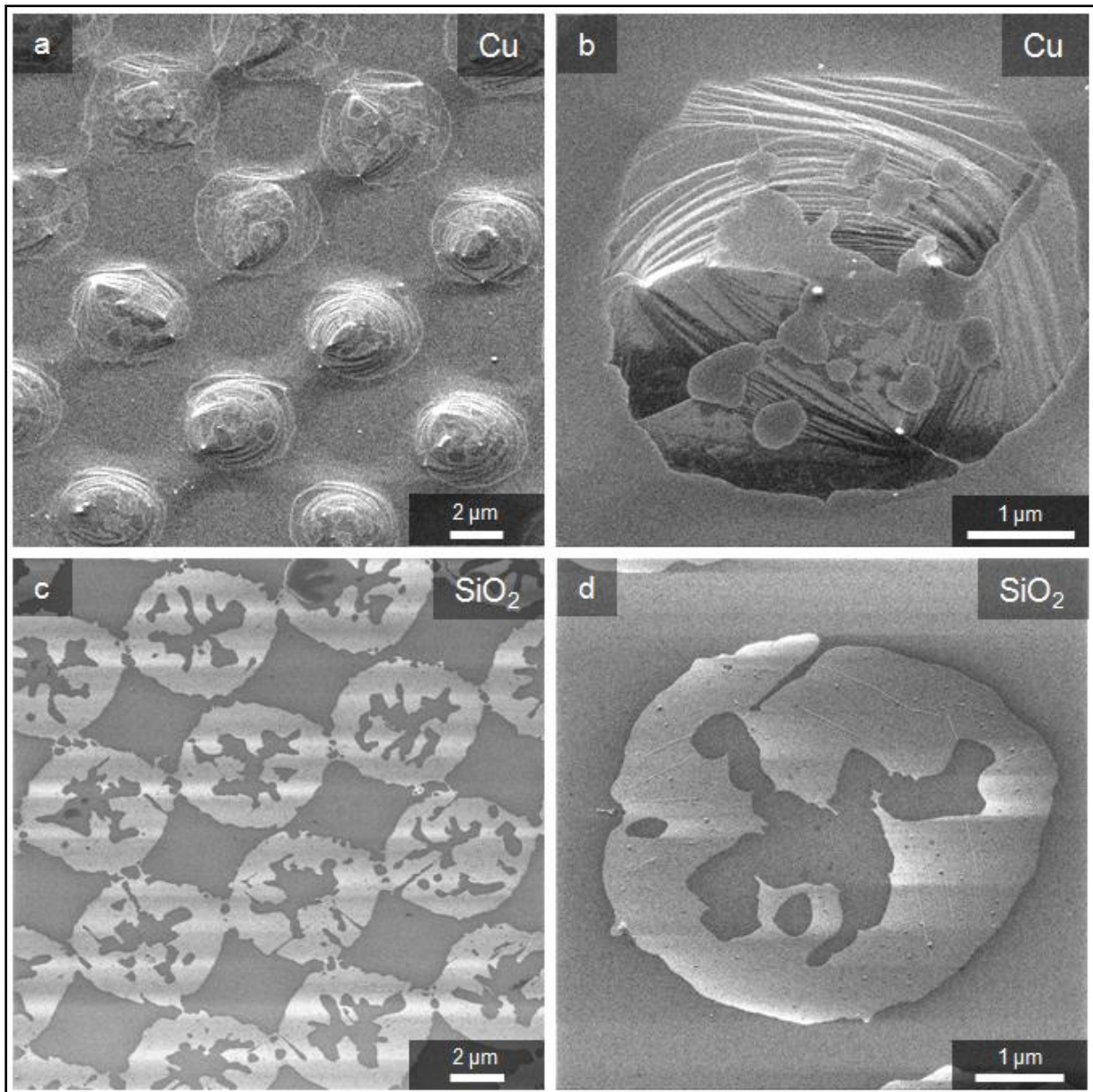


Abbildung 65: HIM-Aufnahmen einer strukturierten Graphenprobe auf Kupfer (a & b) und auf Siliziumoxid (c & d). Die Bilder wurden bei einer Verkippung zur Normalen um 30 ° aufgenommen. Auf der transferierten Graphenschicht (d) sind Falten entlang der Terrassenstufen in (b) zu erkennen.

Der Vergleich zwischen HIM-Aufnahmen auf Kupfer (Abbildung 65 (a & b)) und Siliziumoxid (c & d) bestätigt, dass Graphen in den vermuteten Bereichen vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung liefert die Oxidation der Kupferoberfläche in den Bereichen, die nicht von einer Kohlenstoffnanomembran oder von Graphen geschützt werden, da die Probe von der UHV-Kammer nicht unter Vakuumbedingungen in das Heliumionenmikroskop transferiert werden konnte. Ist die Oxidation wirklich die Ursache für die Kontrastunterschiede, wäre das ein eindrucksvolles Beispiel für die Barrierewirkung von Graphen gegenüber Gasen. Eine Bestätigung für die Bildung von Kupferoxid könnte durch ortsaufgelöste Raster-Augerelektronen-Mikroskopie an einer solchen Probe auf Kupfer erfolgen. Die Undurchlässigkeit von Graphen durch Standardgase ist bereits in der Literatur beschrieben [141], [142]. Das Material Graphen wird durch diese Eigenschaft interessant für Schutzbeschichtungen gegen Korrosion und durch seine besondere chemische Inertheit ebenfalls gegen Schadgase.

Die Höhenunterschiede im Bereich von wenigen Mikrometern zwischen nicht-bestrahlter und bestrahlter Fläche nach dem Tempern sind durch die Undurchlässigkeit von Graphen zu erklären. Die Kohlenstoffnanomembran und die daraus gebildete Graphenschicht verhindern die Sublimation von Kupferatomen in den bedeckten Bereichen, während bei den typischen Umwandlungstemperaturen um 800 °C im UHV der erhöhte Dampfdruck von Kupfer (ungefähr 10^{-7} mbar, [163]) zur Sublimation von Oberflächenatomen aus den ungeschützten Flächen führt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass es gelungen ist, die Struktur einer Maske in das hergestellte Graphen zu übertragen. Das liefert den zusätzlichen Beweis, dass die Synthese von Graphen auf der Basis von aromatischen selbstorganisierten Monolagen nur in den vernetzten Bereichen zu einer Monolage Graphen führt. Somit ist die Kohlenstoffnanomembran die einzige Kohlenstoffquelle für das Wachstum von Graphen bei diesem Prozess. Für die weitere Optimierung dieses Prozesses kann es von Vorteil sein, das Tempern in einer Schutzgas-Überdruck-Atmosphäre durchzuführen, damit die Sublimation von Kupferatomen von der Oberfläche eingeschränkt wird und dadurch weniger mechanische Spannungen während der Umwandlung von CNM zu Graphen auftreten.

7.2 Elektronenstrahlolithographie

Um kleinere, beliebig geformte Strukturen zu erzeugen, kann zur Vernetzung ein fokussierter Elektronenstrahl verwendet werden. Die Wirkungsweise ist dabei vergleichbar zur Elektronenstrahlolithographie mit einem Negativ-Resist. Die Bereiche die bestrahlt werden, verbleiben nach der Entwicklung (bei der Verwendung von SAMs ist es das Tempern) auf der Oberfläche.

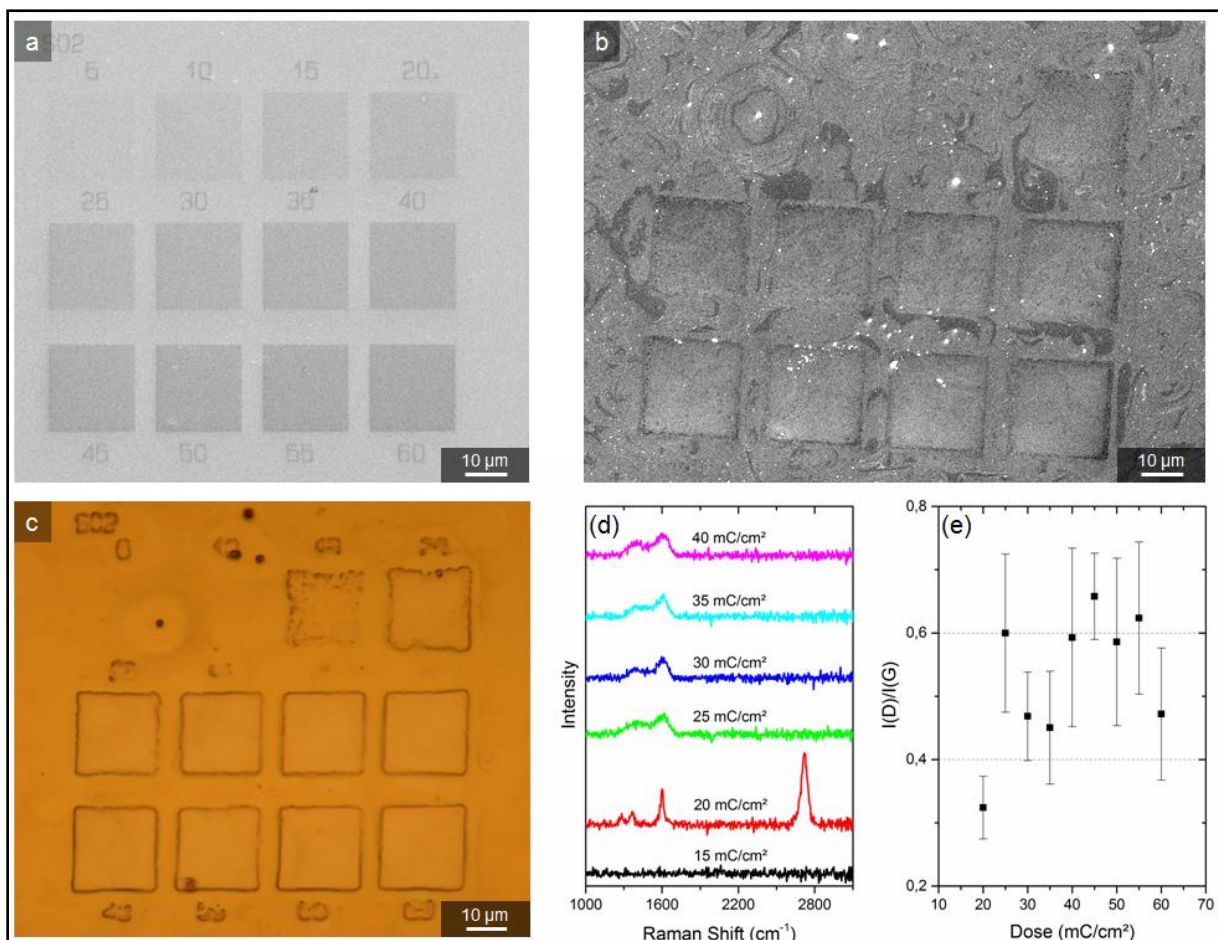


Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines BPT SAMs auf einem Kupfereinkristall nach lokaler Bestrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV und variierenden Elektronendosen (a) und nach dem Tempern bei rund 835 °C für 30 Minuten (b). Aufnahme der gleichen Probe im optischen Mikroskop. (d) Raman-Spektren (Kupferuntergrund abgezogen) aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 473 nm für eine Auswahl an Elektronendosen und die daraus berechneten Intensitätsverhältnisse $I(D)/I(G)$ in (e).

Nachdem ein BPT SAM auf einen Kupfereinkristall Cu (111) im UHV aufgedampft wurde, wurde dieser bei einer Primärelektronenenergie von 1,5 keV mit Quadraten (Kantenlänge 20 μm) verschiedener Flächendosen von 5 bis 60 mC/cm^2 beschrieben (siehe Abbildung 66 (a)). Die verwendeten effektiven Flächendosen sind nicht äquivalent mit den Dosen die in der HV-Floodgun (wie zum Beispiel in Abschnitt 7.1) erzielt werden, da sich die Primärenergien unterscheiden. Durch die Variation der Primärenergie wird die Ausbeute an Sekundärelektronen verändert. Dadurch steht zur Vernetzung trotz nominell gleicher Primärelektronendosis eine höhere Menge an Sekundärelektronen zur Verfügung (die Sekundärelektronenausbeute von Kupfer für 1,5 keV beträgt 1,15; für 100 eV beträgt sie

0,75 und für 3 keV 0,85 [164]). Entscheidend für den Grad der Vernetzung zwischen den Molekülen des SAMs ist die Anzahl an Sekundärelektronen [37].

Nach dem Tempern bei 835 °C für 30 Minuten sind die nicht vernetzten Moleküle desorbiert und die Umwandlung der Kohlenstoffnanomembran in Graphen setzt ein. In der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme der Abbildung 66 (b) sind die Quadrate mit den Dosen 5, 10 und 15 mC/cm² nur schlecht zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass die Vernetzung des SAMs nicht vollständig war und dadurch das meiste Material in diesen Bereichen desorbiert ist. Das Ramanspektrum des Rechtecks mit 15 mC/cm² zeigt nur Kupfersignale und besitzt im ausgewählten Bereich der Abbildung 66 (d) keine Merkmale. Somit scheinen Primärelektronendosen unter 15 mC/cm² zur Desorption des Materials zu führen. Im Ramanspektrum (Anregungswellenlänge 473 nm) von 20 mC/cm² treten die D-Bande bei 1364 cm⁻¹, die G-Bande bei ungefähr 1600 cm⁻¹ und die 2D-Bande bei 2720 cm⁻¹ auf. Anhand der Intensitätsverhältnisse von $I_D/I_G = 0,32$ und $I_{2D}/I_G = 2,0$ kann auf das Vorhandensein von Graphen mit erhöhter Defektdichte geschlossen werden. Dieser Eindruck wird durch die REM-Aufnahme der Abbildung 67 (a) bestätigt, hier zeigt sich eine Bedeckung der bestrahlten Fläche mit Flecken. Bei den Flecken handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einzelne Grapheninseln, die keinen geschlossenen Film bilden.

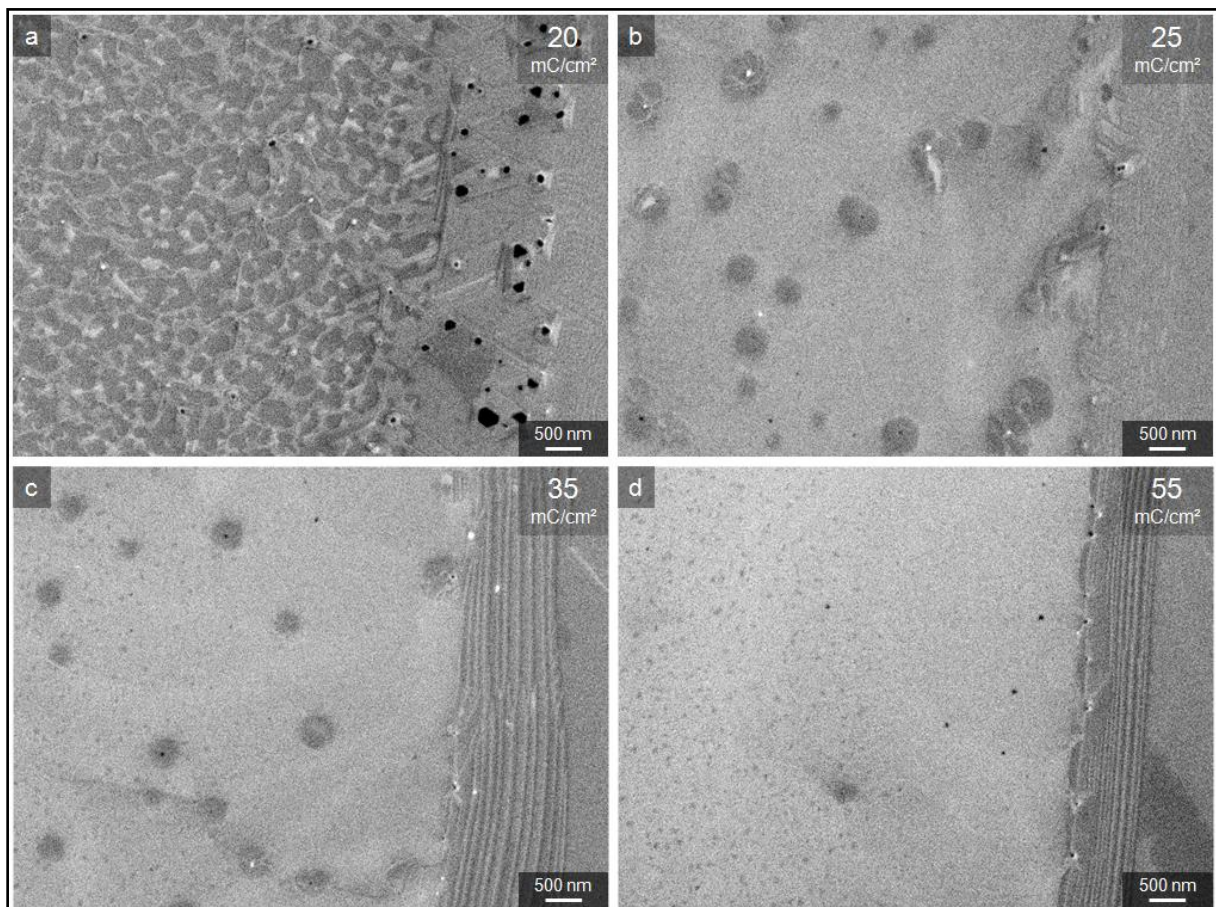


Abbildung 67: Vergrößerte Aufnahmen der Flächen mit Dosen von 20 mC/cm² (a), 25 mC/cm² (b), 35 mC/cm² (c) und 55 mC/cm² (d) aus Abbildung 66 (b) nach dem Tempern. Es wurden jeweils Stellen mit dem Übergang von unbestrahlten und bestrahlten Flächen ausgewählt. Dabei befinden sich die bestrahlten Bereiche in (a) & (b) auf der linken Seite und in (c) & (d) auf der rechten Seite.

Ab 25 mC/cm² sind die Ramanspektren im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu unterscheiden und zeigen die typischen Merkmale von nanokristallinen Graphenfilmen. In den REM-Aufnahmen der verschiedenen Elektronendosen lässt sich aber eine

kontinuierliche Veränderung beobachten. Eine Auswahl ist in Abbildung 67 (b - d) dargestellt (die vollständige Serie von 20 - 60 mC/cm² ist im Anhang Abschnitt 10.18).

In der REM-Aufnahme bei einer Dosis von 25 mC/cm² (Abbildung 67 (b)) sind mehrere Flecken mit einem Durchmesser von 200 nm bis 600 nm zu erkennen. Bei hohen Elektronendosen wie 55 mC/cm² (d) sind nur sehr wenige Flecken in diesem Größenbereich vorhanden. Stattdessen gibt es eine große Anzahl an kleineren Flecken mit Durchmessern von 40 nm bis 70 nm in den bestrahlten Bereichen. Wie erwartet, zeigt eine mittlere Dosis von 35 mC/cm² beide Typen von Flecken auf der Oberfläche. Solche Flecken bzw. Inseln wurden bereits in Abschnitt 6.2 für die flächige Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen beschrieben. Dabei waren viele, kleine Inseln ein Kennzeichen für nicht vollständig umgewandelte Graphenschichten. Die Entstehung und Umwandlung dieser Flecken in Abhängigkeit von der Elektronendosis und Temperatur können in der Zukunft untersucht werden, um wertvolle Informationen über den Bildungsmechanismus des Graphens auf Kupfer basierend auf SAMs zu gewinnen.

Sowohl die Stufen an dem Übergang von bestrahlter zu nicht-bestrahlter Fläche in den REM-Aufnahmen, als auch der hohe Kontrast in der optischen Aufnahme (Abbildung 66 (c)) deuten daraufhin, dass ein deutlicher Höhenunterschied zwischen diesen Bereichen vorliegt. Das wurde auch schon bei der Verwendung einer Bestrahlungsmaske in Abschnitt 7.1 beobachtet und ist auf die Desorption von Kupfer in den Bereich ohne CNM zurückzuführen.

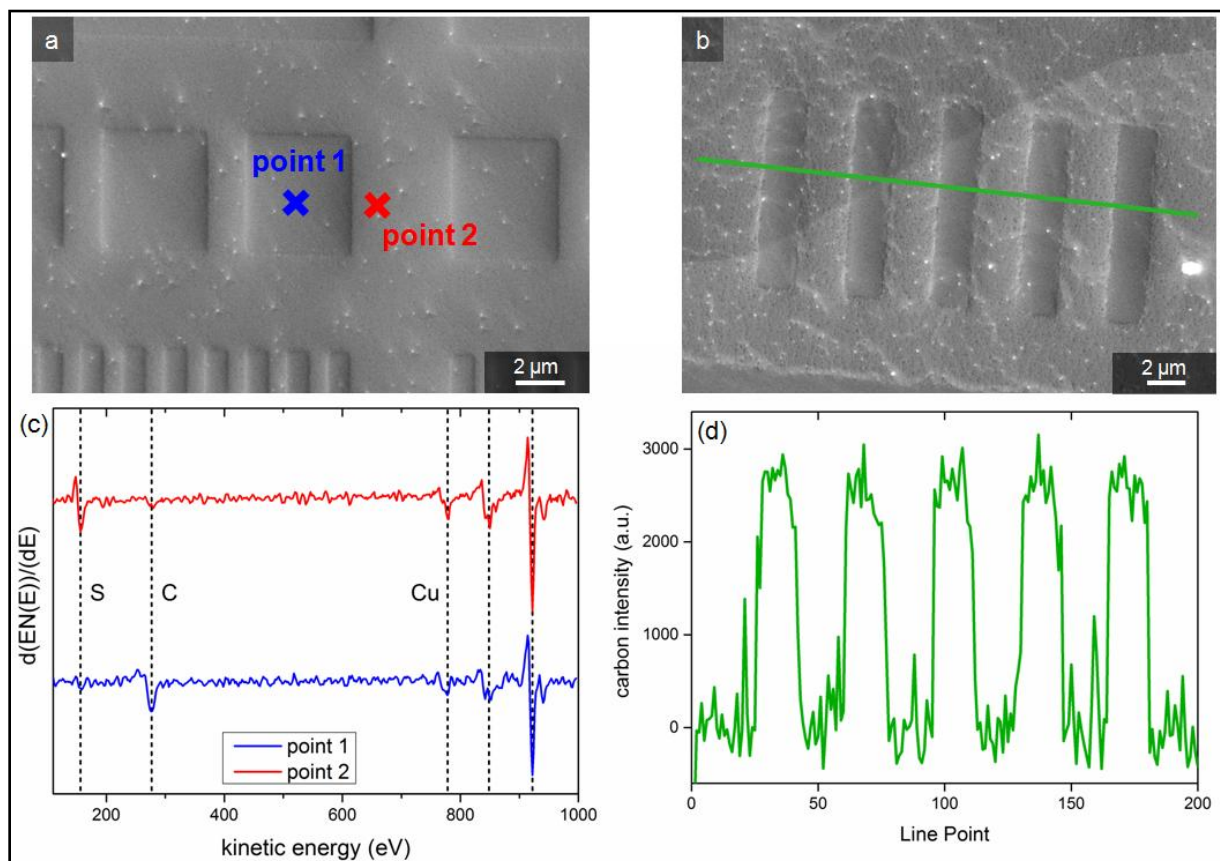


Abbildung 68: REM-Aufnahme (a) und die zugehörigen Auger-Spektren (Primärenergie 5 kV, CRR 10) der markierten Punkte (c) einer Struktur die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und anschließendem Tempern bei 720 °C für 60 Minuten auf einer Kupferfolie hergestellt wurde. (b) REM-Aufnahme von Streifen, die auf einer Kupferfolie bei 800°C für 60 Minuten unter einem erhöhten Druck (UHV Kammer mit Argon geflutet, $p \approx 10^{-5}$ mbar) getempert, und der dazu aufgenommene Auger-linescan (d, Primärenergie 5 kV, CRR 2).

Mittels Auger-Elektronenspektroskopie in Kombination mit einem REM kann die chemische Zusammensetzung der Oberfläche orts aufgelöst bestimmt werden. Die Messungen der Abbildung 68 wurden auf Kupferfolien durchgeführt, sie sind aber auch auf die Untersuchungen des Kupfereinkristalls übertragbar.

In Abbildung 68 (a) sind zwei Markierungen zu erkennen, der erste Punkt (blau) wurde auf einer bestrahlten Fläche gewählt, der zweite Punkt auf einer nicht-bestrahlten Fläche. Nach dem Heizschritt wurden die Augerspektren aufgenommen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die ersten Ableitungen der Spektren in (c) dargestellt. Bei beiden Punkten können die Kupfersignale bei Energien von 842 eV, 842 eV und 922 eV [58] erkannt werden. Die Punkte unterscheiden sich bei der Intensität an Kohlenstoff (KLL) und Schwefel (LMM). Auf der Struktur (Punkt 1) gibt es ein deutliches Kohlenstoffsignal bei 275 eV und nur ein geringes Schwefelsignal bei ungefähr 153 eV [58]. Das Kohlenstoffsignal neben der Struktur (Punkt 2) ist nur wenig größer als das Untergrundrauschen. Das Verbleiben von wenigen Kohlenstoffresten kann durch die Bestrahlung während der Abbildung (zur Kontrolle vor und nach der eigentlichen Strukturbestrahlung) hervorgerufen werden. Im Spektrum des zweiten Punkts tritt ein starker Schwefelpeak auf. Das weist darauf hin, dass während der Desorption der nicht-vernetzten Moleküle vor allem die Kohlenstoff-Schwefel-Bindung gespalten wird und der Schwefel auf der Kupferoberfläche verbleibt. Dieses Verhalten wurde auch von Lai et al. [140] beobachtet und unterscheidet sich von der Desorption schwefelhaltiger Präkursormoleküle (BPT) von Goldoberflächen, bei der kein Schwefel über einer Temperatur von circa 600 °C nachgewiesen werden kann [36]. Wie komplementäre XPS Messungen an großflächigen Kohlenstoffnanomembranen bzw. Graphen gezeigt haben, ist auch unter diesen Schichten Schwefel vorhanden. Der Grund für die geringe Intensität in den Augerspektren liegt daran, dass die kinetische Energie der Augerelektronen des Schwefel LMM-Übergangs $E_{S,LMM} = 153 \text{ eV}$ nahe am Minimum der inelastischen freien Weglänge von Elektronen (siehe Abschnitt 3.1) liegt. Die darüber liegende Kohlenstoffschicht schwächt also das Schwefelsignal deutlich ab. Es lässt sich feststellen, dass nach dem Heizschritt nur in den vorher vernetzten Bereichen eine signifikante Menge an Kohlenstoffatomen verbleibt.

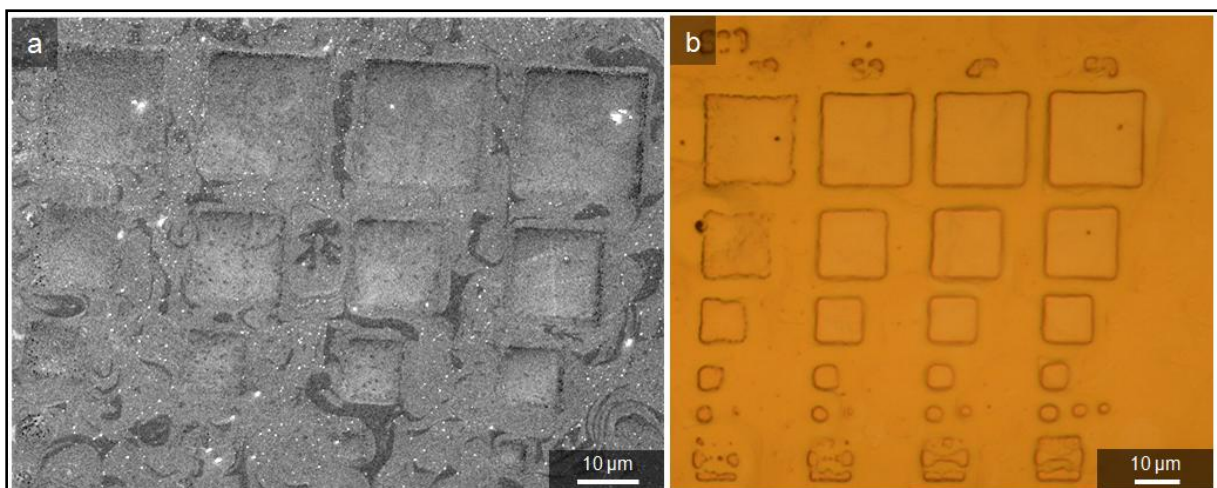


Abbildung 69: (a) REM-Aufnahme einer Struktur, bei der in horizontaler Richtung die Bestrahlungsdosis (20 bis 50 mC/cm²) und in senkrechter Richtung die Größe der Einzelemente (20 µm bis 1 µm) variiert wurden, auf einem Kupfer-Einkristall nach dem Tempern bei rund 835 °C für 30 Minuten. (b) Die Struktur nach dem Tempern im optischen Mikroskop.

Nachdem eine Primärelektronendosis von 20 mC/cm² als vorläufiges Optimum zur Graphenherstellung bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV gefunden wurde, soll

nun die minimale Strukturgröße in Abhängigkeit der Elektronendosis diskutiert werden. Dazu wurde eine Struktur mit Einzelelementgrößen bis zu $1\ \mu\text{m}$ auf einem Kupfereinkristall erstellt. Die größeren Strukturen von $20\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ sind sowohl im Rasterelektronenmikroskop als auch im optischen Mikroskop gut zu erkennen. Wobei anzumerken ist, dass die Form der Quadrate mit einer Dosis von $20\ \text{mC}/\text{cm}^2$ nach dem Tempern weniger gut definiert ist, als für höhere Dosen. Die Reihe mit den Rechtecken den nominellen Größen $3\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$ und $1\ \mu\text{m}$ ist nur für $50\ \text{mC}/\text{cm}^2$ zu erkennen. Dabei sind die tatsächlichen Strukturen bis zu $30\ \%$ größer als die ursprüngliche Bestrahlungsfläche. Je kleiner die Struktur desto größer wird der Unterschied zwischen nomineller und tatsächlicher Größe. Das führt zu der Verschmelzung einzelner Element der Hallbar-Struktur ($50\ \text{mC}/\text{cm}^2$, Abbildung 69 (b), rechts, ganz unten) zu einem Streifen. Bei einer Primärdosis von $20\ \text{mC}/\text{cm}^2$ sind die Elemente unter $3\ \mu\text{m}$ sehr schlecht aufgelöst.

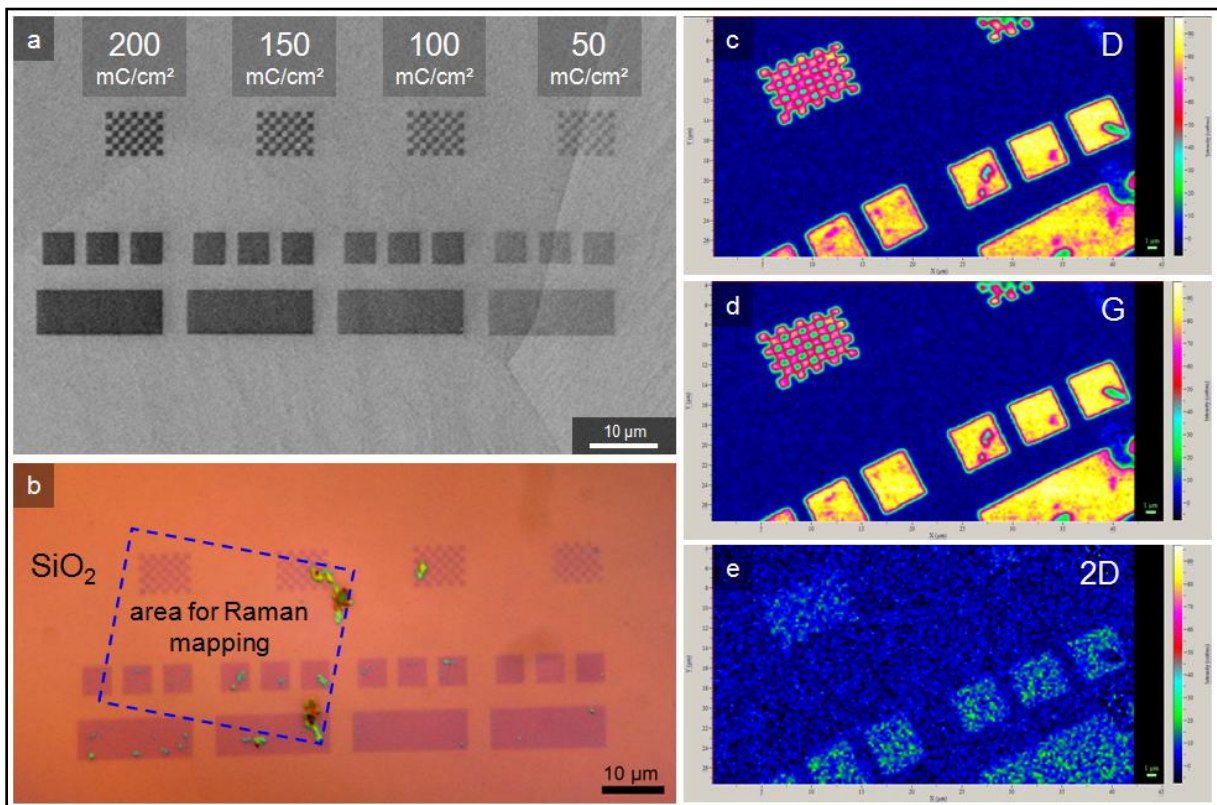


Abbildung 70: (a) REM Aufnahme einer Struktur, die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV erstellt wurde. (b) Aufnahme im optischen Mikroskop nach dem Tempern bei $720\ \text{°C}$ für 60 Minuten im UHV und dem anschließenden Übertrag auf Siliziumoxid. In dem ausgewählten Bereich in (b) wurden Ramanmappings (Anregungswellenlänge von 532 nm) der D-Bande (c), G-Bande (d) und der 2D-Bande (e) erstellt.

Um die Auflösung der Strukturen zu erhöhen, wurde im Folgenden mit einer geänderten Beschleunigungsspannung (3 kV) und höheren Primärelektronendosen gearbeitet. Auf einer Kupferfolie wurde ein BPT SAM aufgedampft und dessen Qualität mit XPS kontrolliert. Anschließend wurden Strukturen, deren kleinste Elemente eine Kantenlänge von $1\ \mu\text{m}$ aufweisen, in den SAM geschrieben (Abbildung 70 (a)). Durch Tempern bei ungefähr $720\ \text{°C}$ für 60 Minuten im Ultrahochvakuum wurden die Moleküle in den nicht-vernetzten Bereichen entfernt und die Umwandlung der Kohlenstoffnanomembran in Graphen eingeleitet. Anschließend wurden die Strukturen auf einen Siliziumwafer mit Siliziumoxid-Oberfläche transferiert. In der Aufnahme des optischen Mikroskops (Abbildung 70 (b)) erkennt man den erfolgreichen Übertrag der intakten Struktur, trotz lokal verbleibender Kupferreste auf der

Oberfläche. Die Menge der Verunreinigungen ist abhängig vom Ort und so können auch nahezu verunreinigungsfreie Strukturen auf der Oberfläche gefunden werden (siehe Anhang Abschnitt 10.19).

In der markierten Fläche der Abbildung 70 (b) wurden Ramanmappings der D-, G- und 2D-Bande durchgeführt. Diese sind in (c) bis (d) zu sehen. Die Intensitäten der D- und G-Bande sind im Bereich der Einzelelemente nahezu gleich groß, während die Intensität der 2D-Bande nur knapp oberhalb des Hintergrunds liegt. Das sind die typischen Merkmale der Ramanspektren (bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm) von nanokristallinem Graphenfilmen (siehe Abschnitt 5.1). Zwischen den Bereichen mit einer Primärelektronendosis von 150 mC/cm² und 200 mC/cm² sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die Dosisabhängigkeit wurde mit einer weiteren Struktur untersucht (siehe Anhang Abschnitt 10.20). Allerdings ist im Bereich von 50 mC/cm² bis 125 mC/cm² bei einer Energie der Primärelektronen von 3 keV ebenfalls kein signifikanter Unterschied in den Ramanspektren zu erkennen.

Durch die Änderungen der Prozessbedingungen ist es gelungen, die Auflösung der Strukturen zu verbessern. Einzelne Elemente, wie Rechtecke mit einer Kantenlänge von 1 µm, werden abhängig von der eingesetzten Primärelektronendosis mit einer geschätzten Kantenschärfe von rund 70 nm (für 100 mC/cm²) und rund 250 nm (für 50 mC/cm²) erzeugt. Der Vergleich mit Abbildung 72 (d), einer Struktur die nur bis zu einer Temperatur von 300 °C erwärmt wurde, zeigt, dass die Kantenschärfe durch Bestrahlung und Desorption bei niedrigen Temperaturen bei unter 50 nm liegt. Es können im REM 50 nm breite Linien (mit 100 nm Abstand dazwischen) aufgelöst werden. Die Umwandlung der Kohlenstoffnanomembran sorgt dann für eine Verbreiterung der Strukturen.

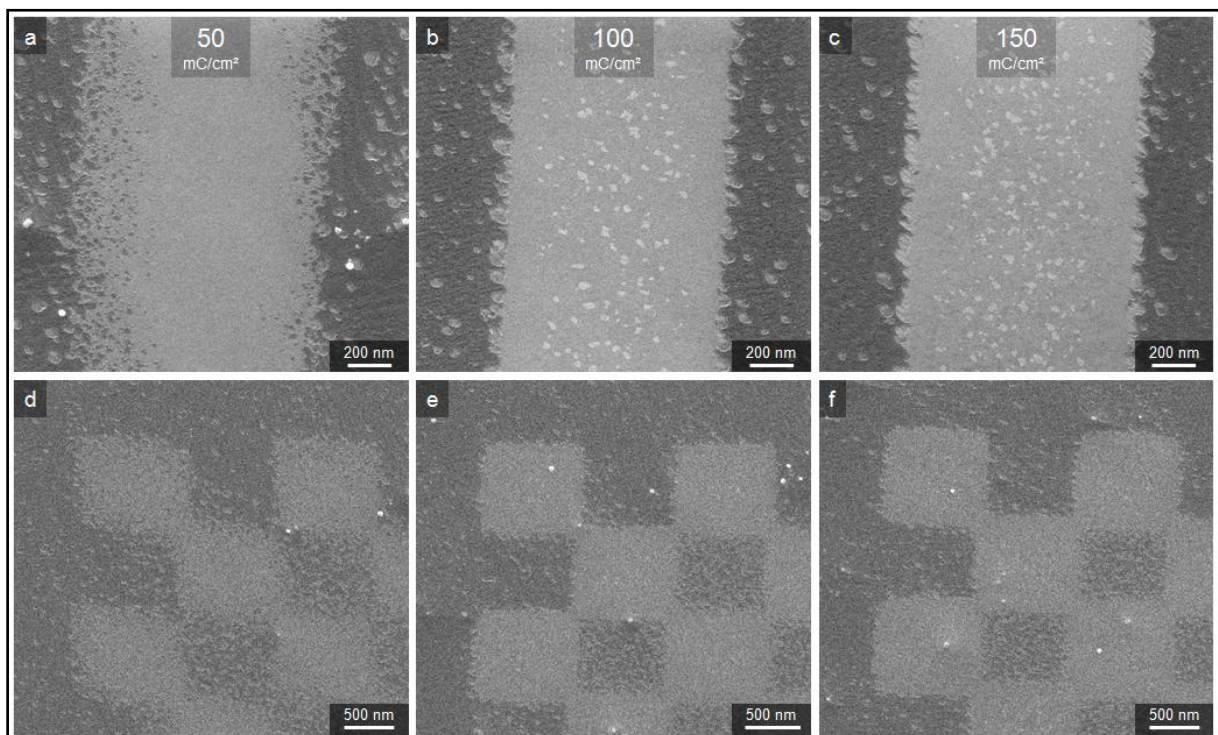


Abbildung 71: HIM-Aufnahmen mit hoher Vergrößerung von Einzelstrukturen nach dem Heizen bei 720 °C für 60 Minuten. Die Strukturen wurden mit einer Primärelektronenenergie von 3 keV und mit Elektronendosen von 50 mC/cm² (a & d), 100 mC/cm² (b & e) und 150 mC/cm² (c & f) geschrieben.

Abhängig von der Primärelektronendosis unterscheiden sich die 1 μm dicken Streifen in Abbildung 71 (a - c), sowie die schachbrettartigen Quadrate in (d - f). Auf diesen Streifen befinden sich bei 150 mC/cm^2 mehr helle Flecken (mit ähnlicher Größenverteilung wie in Abbildung 67 (d)), als bei 100 mC/cm^2 . Auf der Linie mit 50 mC/cm^2 wurden diese Flecken nicht beobachtet. Wie bei der Berechnung der Menge an Kohlenstoff in Abschnitt 6.1 festgestellt wurde, liefert die Verwendung eines BPT SAMs 30 % mehr Kohlenstoffatome als für eine Monolage Graphen benötigt. Eine mögliche Erklärung dieser Flecken besteht darin, dass eine zweite Lage Graphen gebildet wird. An den Kanten der Streifen befinden sich deutlich weniger Flecken. Dafür sind in der nicht-bestrahlten Umgebung der Struktur Flecken zu erkennen. Es ist möglich, dass durch den kantennahen Kohlenstoffüberschuss auf der Kupferoberfläche Grapheninseln gebildet wird. Ein weiterer Hinweis auf dieses Verhalten, ist die erhöhte Fleckendichte innerhalb von Flächen die komplett von bestrahlten Flächen umschlossen sind, im Kontrast zu den äußeren dunklen Flächen (z.B. in Abbildung 71 (e)). Hier können von vier Richtungen Überschuss-Kohlenstoffatome auf die Kupferoberfläche diffundieren, um dort Grapheninseln zu bilden. Um den Mechanismus zu bestimmen, müssen die Flecken aber noch weiter untersucht werden.

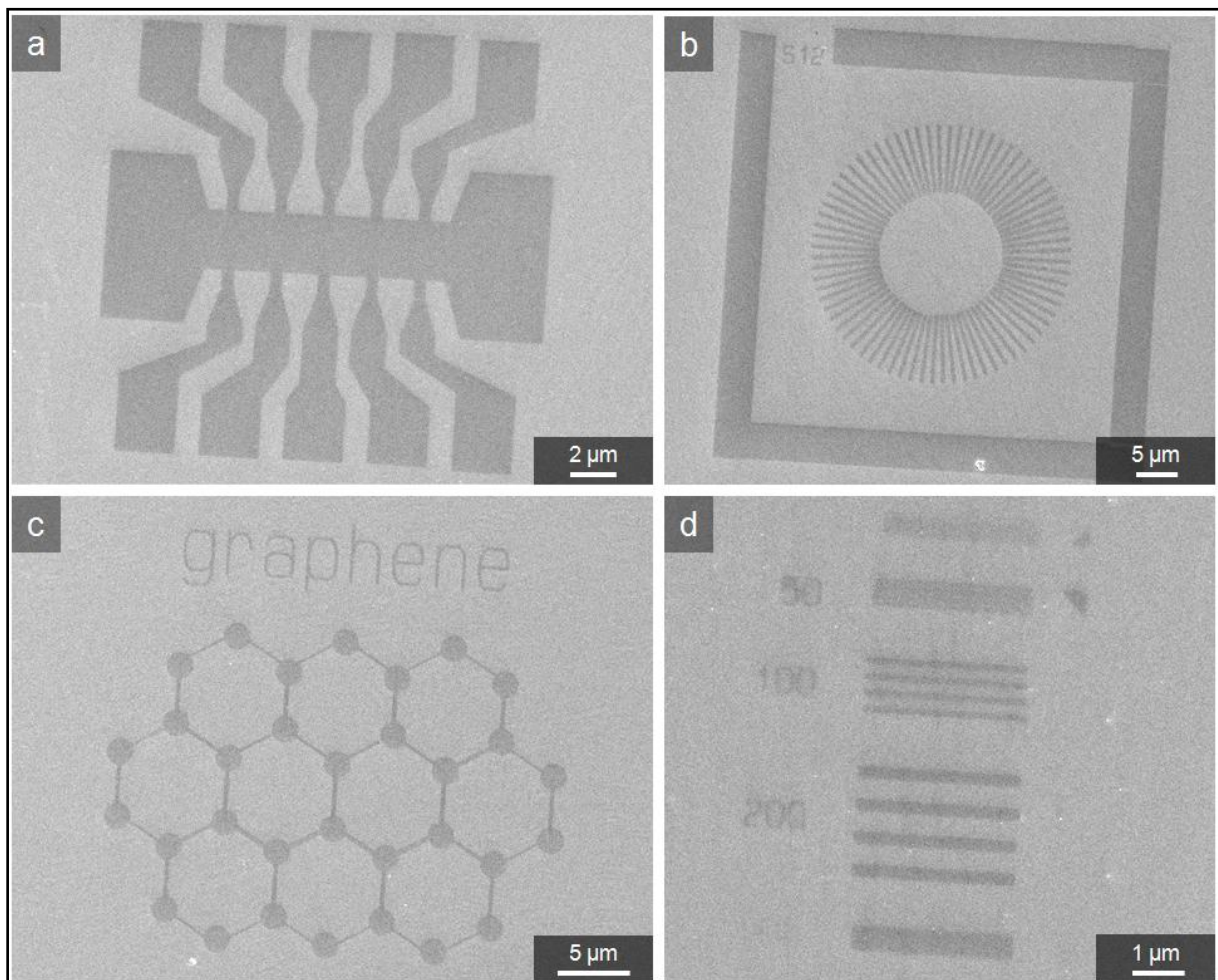


Abbildung 72: (a - c) REM-Aufnahmen von komplexen Strukturen nach dem Tempern bei rund 300 °C für 60 Minuten, die die Vielseitigkeit der resistfreien Lithographie demonstrieren. In (d) ist die erreichbare Auflösung der Strukturen mit doppeltem Einzelelementabstand bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV zu erkennen. Als Molekül für den SAM wurde PPT verwendet.

Das Verhältnis der Fläche von bestrahlten und nicht-bestrahlten Quadraten in Abbildung 71 (d - f) sollte im Idealfall exakt eins betragen. Bei der Struktur mit Primärdosis 150 mC/cm^2 tritt

offensichtlich eine Überbestrahlung auf. Die Bestrahlungsdosis für eine optimale vorlagengetreue Strukturierung bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV liegt zwischen 50 und 100 mC/cm².

Schließlich soll Abbildung 72 verdeutlichen welche komplexen Strukturen mit der thermischen Desorptionslithographie auf Kupfer möglich sind. Dafür wurde ein SAM aus Pyrimidine-Phenyl-Thiol (PPT) Molekülen verwendet, bei 3 kV bestrahlt und bei einer Temperatur von 300 °C geheizt, um die nicht vernetzten Moleküle zu entfernen, aber noch keine Umwandlung in Graphen hervorzurufen. In (a) ist eine Hallbarstruktur zu erkennen, die ohne den Einsatz eines Resists hergestellt wurde. Im Prinzip könnte diese Struktur nun in Graphen umgewandelt, auf Siliziumoxid übertragen und elektrisch vermessen werden. Die sternförmige Struktur (b) zeigt, dass keine erkennbare Abhängigkeit der Strukturauflösung von der Orientierung des Substrats vorhanden ist.

Die Strukturen bleiben auch nach der Hochtemperaturumwandlung zu Graphen intakt, wie Abbildung 73 am Beispiel von direkt in die BPT SAM geschriebenen Hallbarstrukturen zeigt. Durch den Transfer dieser Struktur auf einen Siliziumoxidwafer kommt es zu keiner Schädigung, so sind alle Kontakte an den mittleren Streifen vorhanden. Um eine vermessbare Hallbarstruktur herzustellen, müssten nun nur noch die Graphenkontakte mit Gold beschichtet werden.

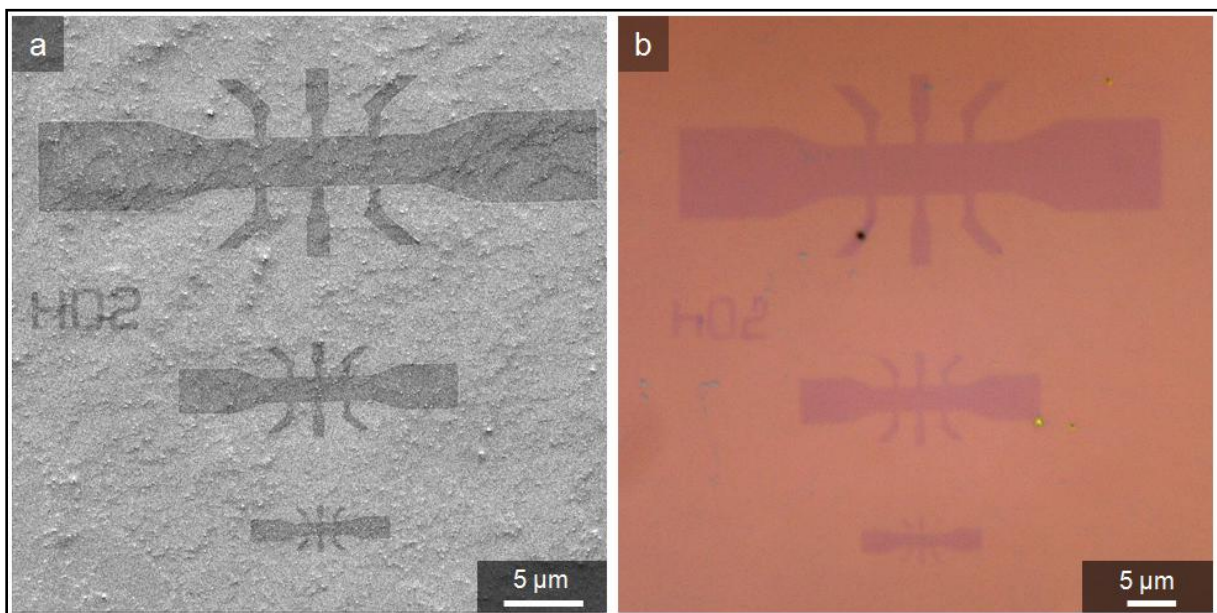


Abbildung 73: (a) HIM Aufnahme von drei Hallbarstrukturen, die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV in einen BPT SAM geschrieben und durch Tempern bei 720 °C für 60 Minuten im UHV zu nanokristallinem Graphen umgewandelt wurden. (b) Aufnahme im optischen Mikroskop dem Übertrag auf Siliziumoxid.

Es wurde gezeigt, dass mit der Thermischen Desorptionslithographie auf Kupfer strukturierte Graphenbereiche prinzipiell beliebiger Form erstellt werden können. In der Zukunft sollten die Prozessparameter optimiert werden, um auch bei der notwendigen höheren Primärelektronenenergie und geringen Dosis (~20 mC/cm²) hochaufgelöste Strukturen zu schreiben. Außerdem sollte es möglich sein, die Auflösung der Graphen-Strukturen nach der Umwandlung der CNM-Bereiche durch die Wahl eines anderen Präkursormoleküls, dessen Kohlenstoffmenge genau ausreichend ist, um eine Monolage Graphen zu bilden, zu verbessern. Nachdem es gelungen ist, die Strukturauflösung zu verbessern, kann man

mittels STM und/ oder HRTEM die Struktur der gebildeten Graphenkanten untersuchen. Die Vernetzung mittels fokussierten Elektronenstrahls ermöglicht dabei die Erstellung von Strukturen unterschiedlicher Elektronendosis auf einer einzigen Probe. Daher ist diese Methode für die weitere Untersuchung von verschiedenen Präkursormolekülen zu bevorzugen, da die Heizparameter in diesem Fall konstant für alle erstellten Strukturen (auf dieser einen Probe) sind und außerdem eine erhebliche Zeitersparnis im Gegensatz zur großflächigen Herstellung (für jede Dosis eine eigene Probe benötigt) zu erzielen ist.

8 Dotierung von Graphen durch die Verwendung von stickstoffhaltigen Präkursormolekülen

Ein mögliches Anwendungsgebiet von Graphenschichten kann die Verwendung als transparente, elektrisch leitfähige Elektrode in Flachbildschirmen, Solarzellen oder Leuchtdioden sein. Für Elektroden auf ITO Basis ist ein spezifischer Schichtwiderstand von 10 Ohm bei gleichzeitiger Transparenz im sichtbaren Bereich von 84 % Stand der Technik [165]. Solche Werte sind mit undotiertem Graphen nicht zu erreichen [8]. Durch elektrische oder chemische Dotierung kann die Fermienergie weg vom Dirac-Punkt (Minimum der Leitfähigkeit) verschoben werden, wodurch die Leitfähigkeit der Graphenschicht ansteigt. Elektrische Dotierung kann durch das Anlegen einer Steuerspannung (Gate-Spannung) an einen Graphen-Feldeffekttransistor erreicht werden. Eine permanente Verschiebung ist durch chemische Dotierung, also das Einbringen von Fremdatomen, möglich.

Auch in der Elektronikindustrie ist die Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften von Halbleitermaterialien, wie der Art der Majoritätsladungsträger (Elektronen oder Löcher) und deren Dichte, essentiell. Das wird bei dem gebräuchlichsten Halbleiter, Silizium, durch Dotierung mit Fremdatomen wie Phosphor oder Bor erreicht. Im Fall von Graphen unterscheidet man zwei verschiedene Arten, zum einen substitutionelle Dotierung und zum anderen Dotierung durch Ladungstransfer an der Oberfläche (surface transfer doping) [166], [167]. Bei Letzterem werden Ladungsträger zwischen dem Graphen und einem nicht-kovalent gebundenen Adsorbat ausgetauscht (abhängig von der energetischen Lage des HOMO bzw. LUMO des Adsorbats und des Fermi-niveaus der Graphenschicht). Schon von Novoselov et al. [1] wurde die Beeinflussung des Schichtwiderstands durch verschiedene Gase berichtet. Das ermöglicht zwar die Verwendung als Gassensor [9], da aber keine kovalente Bindung zu Graphen gebildet wird, ist keine konstante Dotierung über einen längeren Zeitraum gegeben. Durch den Ersatz einzelner Kohlenstoffatome durch Fremdatome mit abweichender Anzahl an Valenzelektronen (wie Stickstoff oder Bor) im Graphengitter, können die Dotierungsatome kovalent gebunden werden. Um Stickstoffdotierung zu erreichen, kann Ammoniak während des Graphen-Wachstums dem Gasgemisch beigemischt werden [168], [169] oder das Graphen nachträglich mit einem Ammoniakplasma behandelt werden [170], [171]. Durch die Fremdatome und Defekte, die während der Dotierung entstanden sind, wird die Mobilität der Ladungsträger verringert. Um Schichten mit hoher Leitfähigkeit herzustellen, ist es also notwendig die Defektdichte auf ein Minimum zu reduzieren und mit dem Fremdatomanteil ein Optimum zwischen der Anzahl an zusätzlichen Ladungsträgern und der Verringerung der Mobilität zu erreichen.

Mit der Verwendung von selbstorganisierten Monolagen als Kohlenstoffquelle bietet sich die Gelegenheit fremdatomhaltige Präkursormoleküle zu verwenden. Durch das Verhältnis der Anzahl von Stickstoff- zu Kohlenstoffatomen im Molekül sollte sich die Menge an Stickstoff im Graphen einstellen lassen. Um die Stickstoffdotierung von Graphen durch die thermische Umwandlung von CNMs zu untersuchen, wurden die Präkursormoleküle 4-(4-Thiophenyl)pyridin (TPP), 4-(Pyrimidin-2-yl)phenylthiol (PPT) und 4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT) benutzt. In Abbildung 74 sind die Strukturformeln jener Moleküle dargestellt.

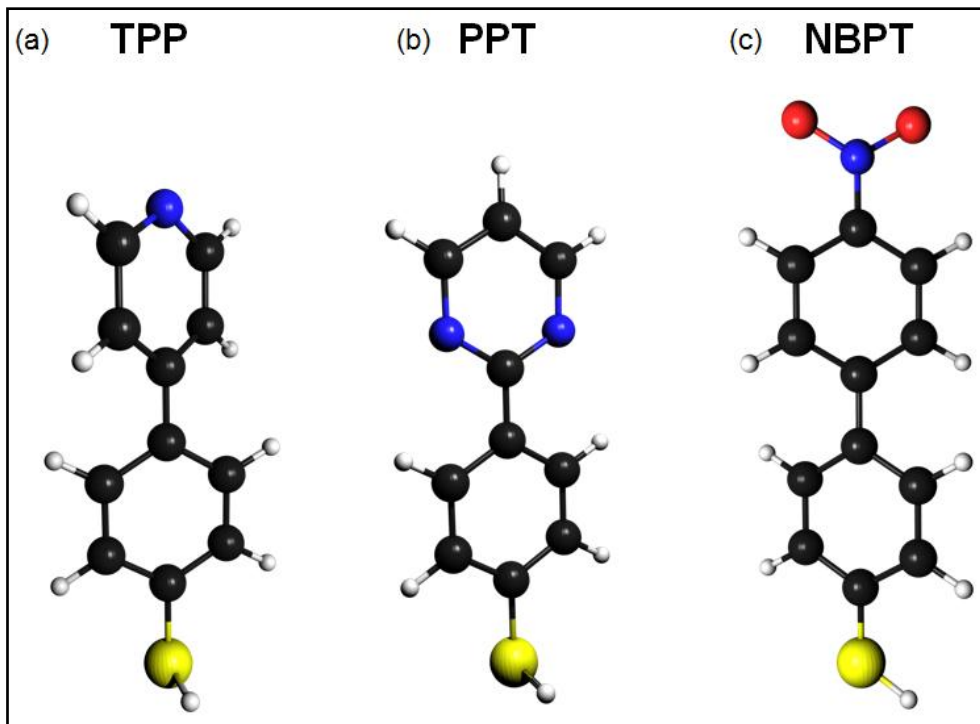


Abbildung 74: Übersicht der verwendeten Moleküle. (a) TPP. (b) PPT. (c) NBPT.

Zuerst soll nun die Umwandlung von TPP SAMs in Graphen diskutiert werden. Die Ausbildung eines SAMs durch das Aufdampfen des Präkursormoleküls wurde durch LEED und XPS Messungen bestätigt. In Abbildung 75 (a) und (b) sind Beugungsmuster bei verschiedenen Primärenergien zu erkennen. In (c) ist eine Simulation des LEED-Musters unter Verwendung der gleichen Einheitszelle, wie für den BPT SAM, dargestellt. Dieselbe inkommensurable Einheitszelle ($l_1 = 5 \text{ \AA}$, $l_2 = 5,35 \text{ \AA}$, $\alpha = 122,5^\circ$) scheint auch bei TPP SAMs den Großteil der Kupferoberfläche zu bedecken. Das Auftreten von LEED Mustern spricht für eine regelmäßige Anordnung der Moleküle mit dichter Packung.

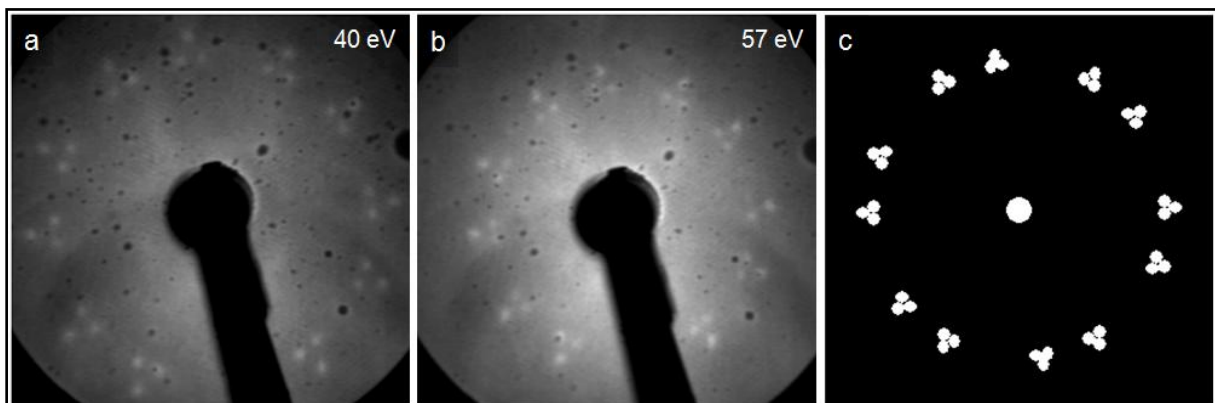


Abbildung 75: LEED Aufnahmen (a & b) und Simulation (c) eines TPP SAMs auf Cu (111).

Um die Umwandlung von selbstorganisierten Monolagen zu Graphen zu untersuchen, wurden nach jedem Prozessschritt XP Spektren aufgenommen. Zur Verdeutlichung sind im Anhang in Abschnitt 10.22 mögliche Stickstoffspezies und deren Bindungsenergien dargestellt. Das Stickstoffspektrum des TPP-SAMs in Abbildung 76 (a) zeigt ein starkes Signal bei einer Bindungsenergie von 398,8 eV (blau), die typisch für das Pyridinsignal ist [172], [173], [174]. Des Weiteren ist bei höherer Bindungsenergie (399,7 eV, N2 in Tabelle 4)

eine Schulter zu erkennen. Die Werte der Bindungsenergien, die Halbwertsbreite und der Flächenanteil der Spezies sind für das Molekül TPP in Tabelle 4 aufgelistet. In der Literatur werden Stickstoffsignale bei höheren Bindungsenergien entweder der Protonierung von Stickstoffatomen oder Stickstoffatomen mit Wasserstoff-Brückenbindungen [175], [176], [177], [126], [178] zugewiesen, von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen hervorgerufen [126] oder auf die Bindung mit sp^3 hybridisiertem Kohlenstoff [179] zurückgeführt.

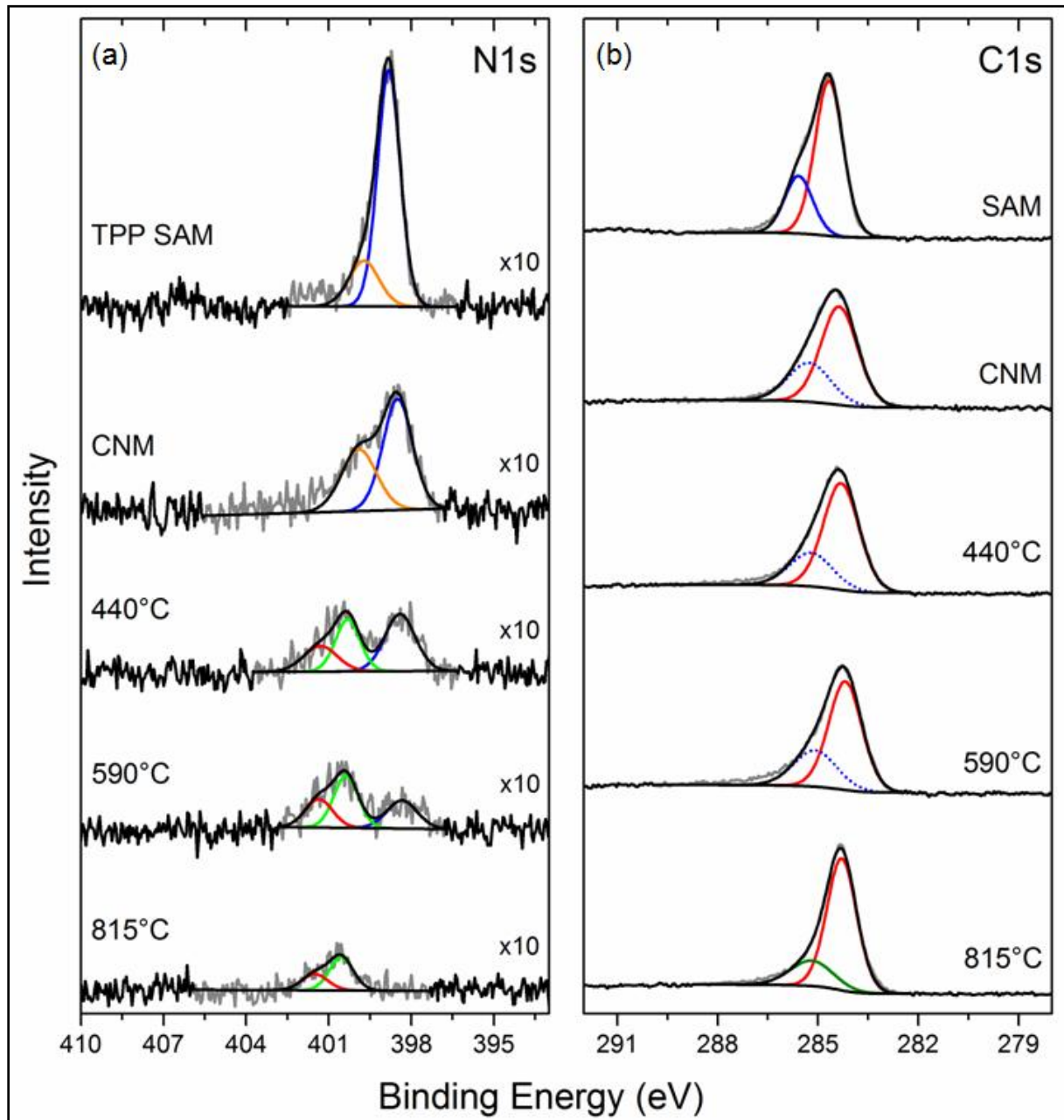


Abbildung 76: XP Stickstoff- (a) und Kohlenstoffspektren (b) eines TPP SAMs auf einem Cu (111) Einkristall. Weiterhin ist die Entwicklung der Spektren mit den einzelnen Prozessschritten, Elektronenbestrahlung mit 90 mC/cm^2 (CNM) und Tempern bei verschiedenen Temperaturen, dargestellt. Es handelt es um eine Probe, die im Wechsel prozessiert und mit XPS vermessen wurde. Von den in (a) dargestellten Stickstoffspektren wurde ein Hintergrund abgezogen, der an mehreren gereinigten Kupferproben gemessen wurde (siehe Anhang Abschnitt 10.21).

Da alle Kohlenstoffatome des TPP-Moleküls sp^2 hybridisiert vorliegen, kann die zuletzt genannte Interpretationsmöglichkeit ausgeschlossen werden. Die Protonierung ist bei Abwesenheit von Wasser und starken Säuren sehr unwahrscheinlich [180] und da im

Ultrahochvakuum gearbeitet wurde, kann auch diese Möglichkeit ausgeschlossen werden. Aus dem gleichen Grund scheiden auch Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen aus, weil mittels XPS kein Sauerstoff auf der Probe nachgewiesen werden konnte. Stattdessen könnte die in Abbildung 76 (a) auftretende Schulter ($E_B \approx 399,7 \text{ eV}$, orange) möglicherweise durch die Bindung von Wasserstoff an den Stickstoff einiger Pyridinringe erklärt werden. Schon für das Aufdampfen im Vakuum von NBPT auf Gold wurde von Kankate et al. [181] eine partielle Umwandlung der Nitro- in Aminogruppen beobachtet. Als Ursache wurde die Freisetzung von Wasserstoff durch die Dissoziation der S-H Bindungen während der Adsorption der Thiolgruppen an der Goldoberfläche angeführt. Da im TPP Molekül eine Thiolgruppe vorhanden ist, kann man davon ausgehen, dass während der Bindung zur Kupferoberfläche Wasserstoff freigesetzt wird. Von Liu et al. [182] wurde eine Verringerung der Bindungsenergie um ungefähr 0,9 eV durch die Abspaltung von Wasserstoff von dem Stickstoff des Pyrrolrings beobachtet. Diese Differenz stimmt mit dem Unterschied der zwei Peaks im N1s Spektrum der Abbildung 76 (a) überein, weswegen vermutet werden kann, dass der orange Peak durch die Interaktion des Stickstoffs mit Wasserstoff hervorgerufen wird. Allein anhand der XP Spektren ist aber keine eindeutige Zuweisung möglich, da sehr viele organische Stickstoffspezies Signale in dem Bereich der Bindungsenergie von 398 - 401 eV aufweisen. Durch Methoden der Schwingungsspektroskopie (IR oder Raman) könnten weitere Informationen über die vorhandenen Bindungen gesammelt werden.

Das Kohlenstoffsignal des TPP SAMs (b) kann durch zwei verschiedene Bestandteile beschrieben werden. Die Hauptanteile bestehen aus den Kohlenstoffatomen in den Phenylringen und den meta-Positionen der Pyridinringe (rot), sowie den para- und ortho-Positionen der Pyridinringe (blau). Diese Verschiebung entsteht durch die erhöhte effektive Ladung der Kohlenstoffatome in ortho und para Positionen bezüglich des eingebauten Stickstoffs und ist typisch für Moleküle mit eingeschlossenen Dipolen [172], [183], [184]. Aufgrund der Molekülstruktur ist ein Verhältnis von 8:3 für die zwei Kohlenstoff-Spezies zu erwarten. Das ermittelte Ergebnis von 2,69 entspricht sehr gut dem erwarteten Wert (2,67). Das C/N Verhältnis beträgt $(14 \pm 3)/1$, was ein wenig höher als der Wert (11/1) ist, der aus der Molekülstruktur abgeleitet werden kann. Die Schichtdicke der Monolage beträgt 0,9 nm. Das ist ein Hinweis darauf, dass die TPP-Moleküle während des Aufdampfens intakt bleiben und beinahe vertikal zur Kupferoberfläche angeordnet sind. Die Schwefelspektren ähneln sehr stark den Spektren für BPT auf Kupfer und werden sowohl für TPP auf Kupferfolie im Anhang (Abschnitt 10.23), als auch für die drei verwendeten Präkursormoleküle auf Cu (111) im Anhang (Abschnitt 10.24) diskutiert.

Da keine Erfahrungswerte für die optimale Vernetzungsdosis für die Präkursormoleküle TPP und PPT vorlagen, wurde die Elektronendosis schrittweise erhöht und die Veränderung des Schwefelsignals als Indikator genutzt (siehe Anhang Abschnitt 10.24). Daher ist der TPP SAM mit 90 mC/cm^2 relativ stark bestrahlt worden. Nach der Vernetzung ist kein LEED-Muster nachweisbar. Das ist ein Hinweis darauf, dass keine Fernordnung der Moleküle in der Kohlenstoffnanomembran vorhanden ist. Dasselbe Verhalten wurde für die Vernetzung eines BPT SAMs auf Kupfer im Abschnitt 6.1 beschrieben.

	Bindungsenergie, eV	FWHM, eV	Flächenanteil, %	Reduktion, %
C1s				
SAM				0
C-C sp ²	284,7	1,0	73	
C-S, C-C sp ³	285,6	1,0	27	
CNM				10
C-C sp ²	284,4	1,3	68	
C-S, C-C sp ³	285,3	1,5	32	
440 °C				10
C-C sp ²	284,3	1,2	72	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,2	1,5	28	
590 °C				10
C-C sp ²	284,2	1,2	70	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,1	1,5	30	
815 °C				15
C-C sp ²	284,3	1,0	78	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,2	1,5	22	
N1s				
SAM				0
Pyridin	398,8	1,0	80	
N2	399,7	1,3	20	
CNM				15
N1	398,5	1,3	60	
N2	399,9	1,5	40	
440 °C				45
N1	398,4	1,3	45	
N3	400,3	1,1	33	
graphit. N	401,3	1,4	22	
590 °C				60
N1	398,3	1,3	29	
N3	400,4	1,1	44	
graphit. N	401,4	1,2	27	
815 °C				80
N3	400,5	1,0	65	
graphit. N	401,5	1,1	35	

Tabelle 4: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 76 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines TPP SAMs nach Vernetzung und Heizen.

Nach der Elektronenbestrahlung mit 90 mC/cm² bei einer Primärenergie von 50 eV zeigen sich im Vergleich zu den XP Spektren des TPP SAMs starke Änderungen. Es zeigt sich ein Verlust an Intensität sowohl im Kohlenstoff-, als auch im Stickstoffspektrum von ungefähr 10 - 15 %. Entsprechend liegt die Veränderung des C/N Verhältnisses (nun (15 ± 3)/1) im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit. Das lässt darauf schließen, dass während der Vernetzung hauptsächlich ganze Moleküle desorbieren. Das Stickstoffspektrum (Abbildung 76 (a)) nach der Elektronenbestrahlung kann durch die gleichen zwei Peaks wie das SAM Spektrum beschrieben werden, wobei der Anteil des orangenen Peaks im Vergleich zum blauen Peak angestiegen ist. Bei einer Bindungsenergie von 398,5 eV (blau, N1) können Pyridin- oder Iminogruppen vorliegen [126], wobei das Signal (N1, CNM) sehr wahrscheinlich

von nicht-quervernetzten Pyridinringen hervorgerufen wird. Bei der Bindungsenergie des orangenen Peaks ($E_B \approx 399,9 \text{ eV}$, N₂) können Azo-, Pyrrol- und Aminogruppen vorliegen [185], [182], [126], [186], [171]. Besonders das Auftreten von sekundären Aminen ist wahrscheinlich, da durch die Elektronenbestrahlung C-H Bindungen aufgebrochen werden [36] und infolgedessen Wasserstoff frei wird. Dieser zusätzliche Wasserstoff könnte, wie im Fall des TPP SAMs, mit dem Stickstoff des Pyridinrings wechselwirken, was zur Verschiebung der Bindungsenergie führt. Um die Anpassung der Daten weiter zu verbessern, könnte ein weiterer Peak mit geringerer Intensität bei einer Bindungsenergie von etwa 401,3 eV hinzugefügt werden. Diese Bindungsenergie deutet auf graphitischen Stickstoff hin, wobei ein Stickstoffatom mit drei Kohlenstoffatomen verbunden ist [168], [173], [187]. Jene Spezies wird auch als substitutioneller Stickstoff beschrieben, wenn das Stickstoffatom auf einem Kohlenstoffplatz im Graphengitter vorliegt. Da allerdings das Signal-zu-Rausch Verhältnis so gering ist, kann das Vorkommen dieses Signals nicht sicher bestimmt werden.

Die Bindungssituation der Kohlenstoffatome wird durch die Elektronenbestrahlung ebenfalls stark verändert, was durch die gepunktete Darstellung des blauen Peaks in Abbildung 76 (b) zum Ausdruck gebracht werden soll. So wird der Einfluss der erhöhten Ladung durch das Stickstoffatom auf die Kohlenstoffatome des Pyridinrings geändert, wenn Quervernetzungen zu anderen Ringen hergestellt werden. Die Halbwertsbreite der Einhüllenden des Kohlenstoffsignals steigt von 1,3 eV (SAM) auf 1,6 eV (90 mC/cm²), was als Überlagerung von Spezies mit ähnlicher Bindungsenergie und Zunahme der Unordnung in der Kohlenstoffschicht zu deuten ist [59]. Eine solche Zunahme der Halbwertsbreite wurde auch für die Vernetzung von BPT SAMs in Abschnitt 6 beobachtet.

Durch das Heizen der TPP Kohlenstoffnanomembran auf Kupfer kommt es besonders im Stickstoffsignal zu Änderungen. Für stickstoffdotierte Graphenschichten wurden von anderen Gruppen das Auftreten von graphitischem Stickstoff (dreifach gebundener N im Austausch mit Kohlenstoff, 401,3 eV - 401,8 eV), pyrrol-artigem Stickstoff (N in Kohlenstoff-Pentagon, 400 eV - 400,2 eV) und pyridin-artigem Stickstoff (zweifach gebundener N in Kohlenstoff-Hexagon, 398 eV-398,7 eV) beobachtet [171], [168], [173], [187], [174]. Dementsprechend wird der Anteil des Signals mit höherer Bindungsenergie in Abbildung 76 (a) bei 440 °C durch pyrrol-artigen (grün, 400,3 eV, N₃) und graphitischen Stickstoff (rot, 401,3 eV) beschrieben. Da als Präkursor ein Molekül mit einem Pyridinring verwendet wurde, ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Signal mit einer Bindungsenergie von 398,4 eV um pyridin-artigen Stickstoff handelt. Bei steigender Temperatur (siehe Abbildung 76) verschwindet dieses Signal, was ein Hinweis darauf ist, dass es durch verbliebene Pyridinringe des Moleküls verursacht wird und keine (pyridin-) äquivalente Struktur durch die thermische Umwandlung gebildet wird. Im Rahmen der Bestimmungsgenauigkeit bleibt das Verhältnis von graphitischem zu pyrrol-artigem Anteil nahezu konstant, wie in Abbildung 77 zu sehen ist. Allerdings wird die Gesamtmenge an Stickstoff während des Heizens stark verringert (siehe eingebettetes Diagramm rechts oben in Abbildung 77). Nach dem Heizen bei einer Temperatur von 815 °C wurde die Menge an Stickstoff um zwei Drittel bezüglich der Menge bei 440 °C verringert. Verglichen mit der Stickstoffmenge des TPP SAMs sind nach dem Tempern bei 815 °C nur rund 20 % verblieben.

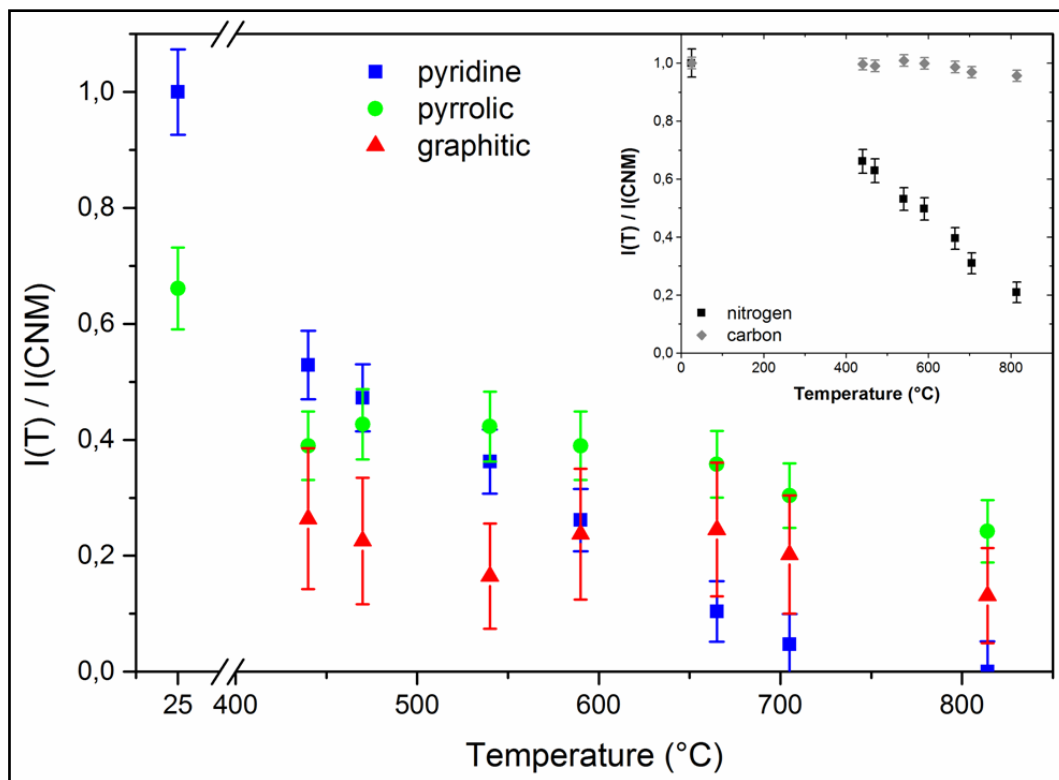


Abbildung 77: Veränderungen der Stickstoffspezies in Abhängigkeit der Temperatur, ausgehend von einer vernetzten TPP Monolage (90 mC/cm^2). Dafür wurde die Intensität der Spezies für die jeweilige Temperatur auf den Wert der CNM normiert. Die Fehlerbalken wurden aus der Bestimmungsgenauigkeit der Flächen berechnet. In der rechten oberen Ecke sind die Verläufe der Gesamtmenge von Stickstoff und Kohlenstoff dargestellt.

Auf Kupferfolien konnte bei höheren Temperaturen geheizt werden, wodurch die Stickstoffintensität unter die Nachweisgrenze des verwendeten XPS-Geräts gefallen ist (siehe Anhang Abschnitt 10.23). Ein Vergleich zwischen dem Verlauf der Stickstoffmenge (schwarz) und der Kohlenstoffmenge (grau) der BPT CNM auf dem Kupfereinkristall ist in dem eingebetteten Diagramm der Abbildung 77 dargestellt. Die Kohlenstoffmenge nach der Vernetzung ist innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur. Verglichen mit den Ergebnissen des Temperns der BPT CNM auf Kupfer (siehe Abschnitt 6.1) ist dieses Verhalten unerwartet. Allerdings wurde zur Vernetzung der TPP CNM auf Cu (111) eine deutlich höhere Dosis von 90 mC/cm^2 eingesetzt, wodurch die Kohlenstoffnanomembran stärker quervernetzt sein kann. Außerdem wurde diese Schicht nicht in Graphen umgewandelt, sondern nur in nanokristallines Graphen mit geringer Korngröße (siehe Anhang Abschnitt 10.25). Der Kohlenstoffverlust einer TPP CNM, die mit 50 mC/cm^2 auf einer Kupferfolie vernetzt wurde und anschließend bei 830 °C zu Graphen umgewandelt wurde, ist deutlich höher ($\sim 50\%$, siehe Anhang Abschnitt 10.23). Der Unterschied in dem Verlust an Stickstoff- und Kohlenstoffatomen ist ein starkes Indiz für eine Ringöffnung während des Temperns, die vermutlich in der Nähe der Stickstoffatome auftritt. Blieben die Ringe intakt, würde man gleich große prozentuale Verluste für Stickstoff und Kohlenstoff, wie auch ein konstantes C/N-Verhältnis erwarten.

Die Zusammensetzung des Kohlenstoffsignals nach dem Heizen wird auf das Vorhandensein von sp^2 hybridisierten Kohlenstoff ($284,3 \text{ eV}$, rot), sowie sp^3 hybridisierten Kohlenstoff und Stickstoffatome gebunden an sp^2 C-Atome ($285,2 \text{ eV}$, oliv) zurückgeführt. Die Halbwertsbreite der Einhüllenden des C1s Signals nach dem Tempern bei 815 °C beträgt nur noch $1,1 \text{ eV}$, was darauf hindeutet, dass ein Großteil der Fläche aus einer

Kohlenstoffspezies (sp^2 C-C in Graphen) besteht. Die FWHM des C-C sp^2 Peaks (rot) beträgt 1,0 eV und ist damit wenig höher als die Breite des C-C Peaks der getemperten BPT CNM auf Cu (111). Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Umwandlungsprozess in Graphen bei dieser Probe noch nicht abgeschlossen war. Weitere Indizien für die nicht vollständige Umwandlung zu Graphen werden durch die LEED Messungen der Abbildung 81 und durch Raman Spektren, direkt auf dem Kupfereinkristall gemessen (siehe Anhang Abschnitt 10.25), geliefert.

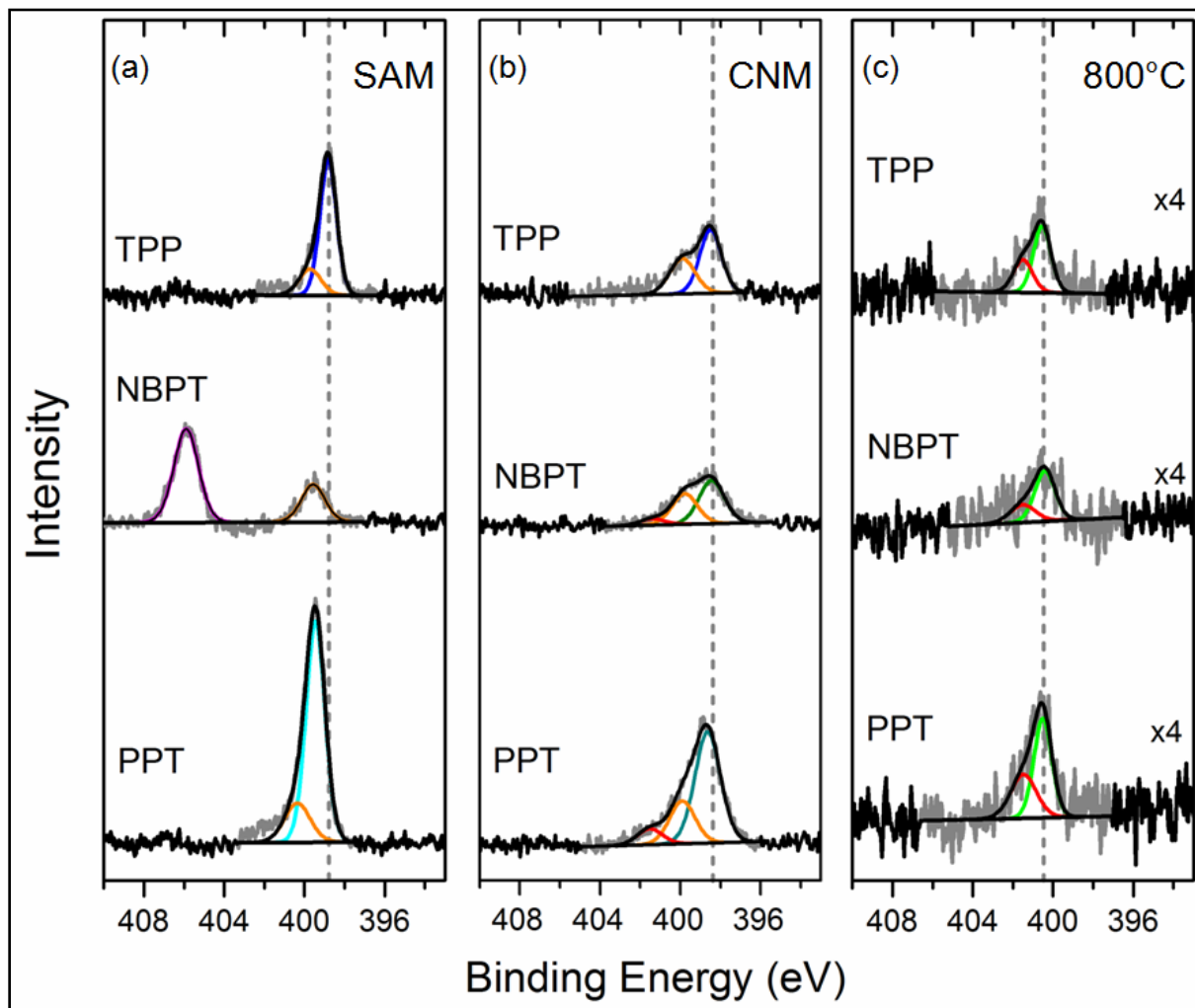


Abbildung 78: XP-Stickstoffspektren (N1s) der Präkursormoleküle nach der Selbstorganisation auf Cu (111) (SAM, links), der Elektronenvernetzung (CNM, Mitte) und dem Tempern bei 800 °C (rechts). Die grau gestrichelten Linien geben jeweils die Positionen des intensivsten Peaks des TPP Spektrums an und dienen zum Vergleich der verschiedenen Präkursormoleküle.

Nun sollen die verwendeten Präkursormoleküle direkt miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck wurde versucht, LEED Messungen an NBPT und PPT SAMs auf Cu (111) durchzuführen. Allerdings konnten für diese Moleküle in den ersten Experimenten keine LEED Muster beobachtet werden. Durch eine Optimierung der Aufdampfparameter sollte dies aber gelingen. Da keine SAM Muster erkannt werden konnten, wurde auf die LEED Messung nach der Elektronenbestrahlung verzichtet. Deswegen stützt sich die folgende Diskussion auf die XPS Messungen und den Vergleich der Spektren mit den jeweiligen Spektren für das Molekül TPP.

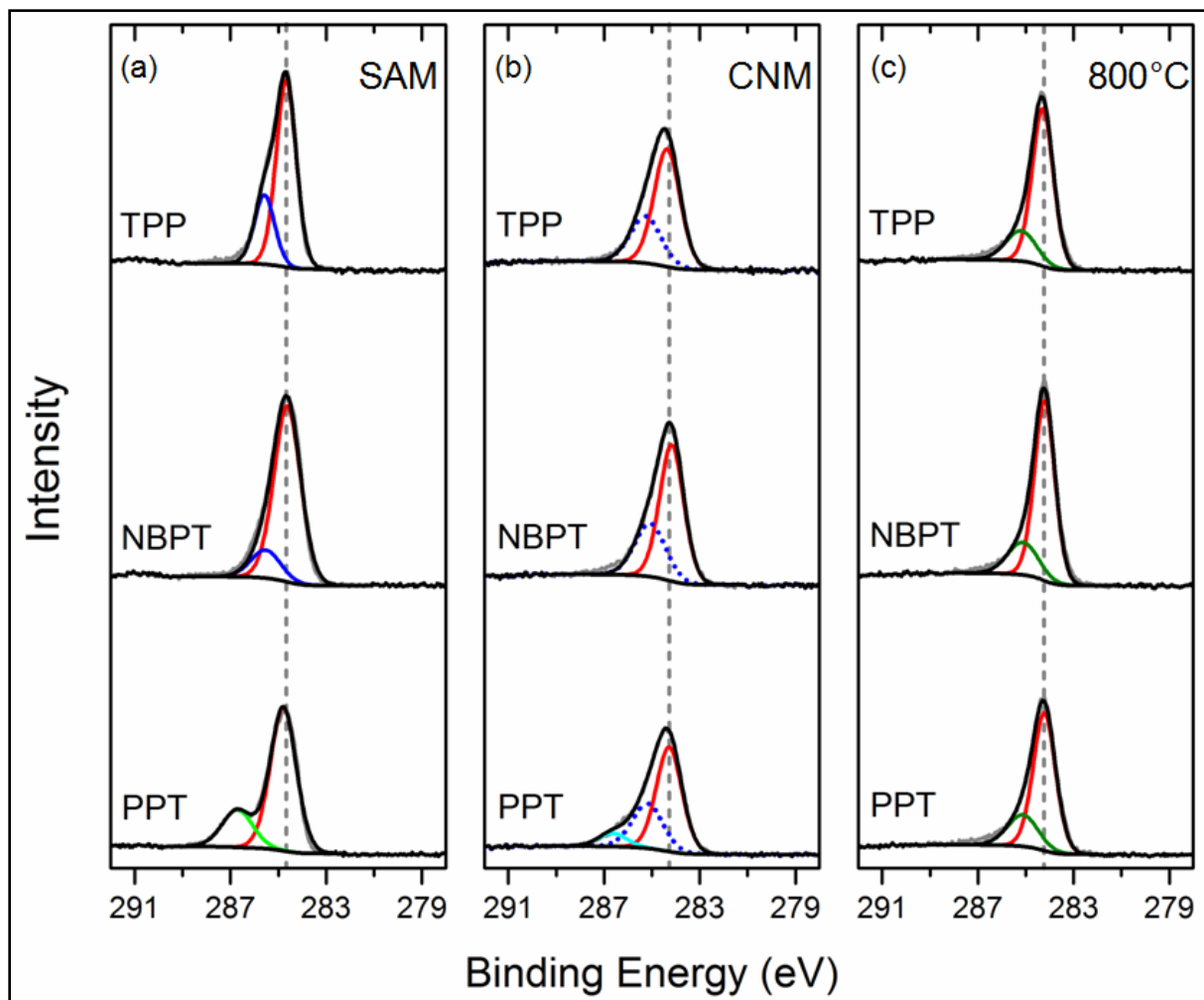


Abbildung 79: XP-Kohlenstoffspektren (C1s) der Präkursormoleküle nach der Selbstorganisation auf Cu (111) (SAM, links), der Elektronenvernetzung (CNM, Mitte) und dem Tempern bei 800 °C (rechts). Die grau gestrichelten Linien geben jeweils die Positionen des intensivsten Peaks des TPP Spektrums an und dienen zum Vergleich der verschiedenen Präkursormoleküle.

Das XP Spektrum vom Stickstoff N1s Übergang des NBPT SAMs in Abbildung 78 (a) besteht aus einem Nitro- (magenta, $E_B \approx 405,9 \text{ eV}$, siehe auch Tabelle 6) und Aminosignal (orange, $E_B \approx 399,6 \text{ eV}$), mit einem Intensitätsanteil von 70 % bzw. 30 %. Bereits Kankate et al. [181] haben nach dem Aufdampfen von NBPT Molekülen auf Gold im Vakuum einen Flächenanteil der Aminogruppen von 20 % beobachtet und dies auf die Spaltung von S-H Bindungen während der Anbindung der Moleküle an die Metalloberfläche zurückgeführt. Diese Erklärung erscheint auch für das System SAM auf Kupfer einleuchtend. Die Abschätzung des Sauerstoff-zu-Stickstoff Verhältnisses $O/N = (1,5 \pm 0,3)/1$ zeigt, dass weniger Sauerstoff vorliegt, als für einen NBPT SAM mit vollständig intakten Nitrogruppen ($O/N = 2/1$) zu erwarten wäre.

Das Stickstoffspektrum der selbstorganisierten Monolage aus PPT Molekülen der Abbildung 78 (a) zeigt ein intensives Signal bei rund 399,5 eV (cyan, vergleiche auch Tabelle 7). Aufgrund der hohen Intensität wird vermutet, dass es von den Stickstoffatomen der Pyrimidinringe hervorgerufen wird. Ein Vergleichswert aus der Literatur für das System Pyrimidinthiol gebunden an Kupfer konnte nicht ermittelt werden. Allerdings wurde von Huang et al. [188] berichtet, dass physisorbierte Pyrimidinmoleküle ein N1s Signal mit einer Bindungsenergie von 400 eV aufweisen. Physisorbierte Pyrimidinmoleküle erscheinen geeignet als Vergleich, da die Stickstoffatome in diesem Fall keine chemische Verbindung

mit dem Substrat eingehen. Zusätzlich tritt im Spektrum der Abbildung 78 (a) eine Schulter bei einer erhöhten Bindungsenergie um 0,9 eV auf. Diese wird, wie schon bei der Diskussion des TPP SAMs, auf die Wechselwirkung von Stickstoff mit freigesetztem Wasserstoff zurückgeführt. Dem Vergleich der normierten, absoluten Stickstoffsignalintensität (als Fläche unter dem Peak) in Abbildung 80 (d) zwischen den selbstorganisierten Monolagen aus TPP, NBPT und PPT Molekülen kann entnommen werden, dass ein PPT SAM fast doppelt so viele Stickstoffatome enthält wie ein NBPT oder TPP SAM. Dieser Unterschied ist direkt aus der Molekülstruktur erkennbar, zeigt aber, dass die Moleküle auf Kupfer eine ähnliche Packungsdichte aufweisen müssen und die Moleküle während des Aufdampfens weitgehend intakt bleiben.

Die absolute Kohlenstoffintensität in Abbildung 80 (c) spiegelt die Schichtdicke der SAMs wider. Aus den gemessenen Spektren können die Schichtdicken und die Elementverhältnisse C/N und C/S berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgelistet. Wie aus der Molekülstruktur zu erwarten war (bei nahezu vertikaler Ausrichtung und gleicher Packungsdichte der SAMs), ist der PPT SAM am dünnsten und der NBPT SAM am dicksten. Die berechneten Werte der C/N-Verhältnisse stimmen innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit mit den erwarteten Werten (TPP 11:1, NBPT 12:1, PPT 5:1) überein. Das gleiche gilt für die C/S-Werte (TPP 11:1, NBPT 12:1, PPT 10:1). Da die Struktur des SAMs sowohl durch die Elektronenbestrahlung, als auch durch die thermische Umwandlung verändert und infolgedessen die inelastische freie Weglänge der Schicht beeinflusst wird, wurde auf die Berechnung jener Werte für die CNM und das Graphen verzichtet.

	TPP	NBPT	PPT
Schichtdicke (Å)	9 ± 1	11 ± 1	8 ± 1
C/N	14 ± 3	11 ± 3	7 ± 3
C/S	9 ± 3	9 ± 3	9 ± 3

Tabelle 5: Berechnete Schichtdicken, Kohlenstoff zu Stickstoff- und Kohlenstoff zu Schwefel-Verhältnisse der selbstorganisierten Monolagen aus TPP, NBPT und PPT auf Cu (111).

Das Kohlenstoffspektrum des NBPT SAMs in Abbildung 79 (a) kann durch zwei Peaks beschrieben werden; das sind aromatische Kohlenstoffverbindungen (rot), sowie die Verbindungen C-N und C-S (blau). Bei dem SAM des Präkursormoleküls PPT hingegen gibt es eine deutliche Kohlenstoffschulter bei höherer Bindungsenergie (286,7 eV). Bei solchen Bindungsenergien werden typischerweise Kohlenstoff-Sauerstoff Spezies erwartet [125], [126]. Da aber kein Sauerstoff mit XPS nachgewiesen wurde, kann diese Erklärung ausgeschlossen werden. Die zwei Stickstoffatome in dem Pyrimidinring des PPT Moleküls erhöhen die effektive Ladung der Kohlenstoffatome auf den ortho- und para- Positionen verglichen mit dem Fall von nur einem Stickstoffatom (Pyridin). Das ist vermutlich der Grund, warum das XPS Signal dieser Spezies bei höheren Bindungsenergien auftritt.

Nach der Elektronenbestrahlung mit 50 mC/cm² bei 50 eV ähnelt das N1s Spektrum von NBPT (Abbildung 78 (b)) dem der TPP CNM (90 mC/cm²). Aufgrund der vorhandenen Bindungsenergien können folgende Gruppen vorliegen: Imine, Pyridine, Amine, Pyrrole, Azogruppen und graphitischer Stickstoff (siehe Anhang Abschnitt 10.22). Der Einbau von Stickstoffatomen des NBPT Moleküls in aromatische Strukturen wie Pyridin oder Pyrrol ist schwer vorstellbar, kann aber ohne weitere Charakterisierung der NBPT CNM nicht sicher ausgeschlossen werden. Am wahrscheinlichsten ist die Ausbildung von Aminogruppen

(orange) und Iminen (grün), die zwischen zwei benachbarten Molekülen entstehen können. Nach der Elektronenbestrahlung des PPT SAMs bei 75 mC/cm² tritt das stärkste Signal bei einer Energie von 398,6 eV (dunkelcyan in Abbildung 78 (b)) auf. Dieses lässt auf eine Verbindung eines Stickstoffatoms im Ring mit dem Kohlenstoffatom eines anderen Rings schließen, während das zweite Stickstoffatom pyridinartig vorliegt. Auch hier kann keine endgültige Zuweisung der Signale zu Stickstoffspezies ohne weitere komplementäre Methoden erfolgen. Die Menge an Stickstoffatomen in der CNM ist deutlich geringer als im SAM (vergleiche dazu Abbildung 80 (b)). Prozentual verliert der NBPT SAM durch die Elektronenbestrahlung am meisten Stickstoff. Ein solches Verhalten wurde zuvor erwartet, da die Stickstoffatome im Pyridin- oder Pyrimidinring durch zwei C-N Bindungen an der Desorption gehindert werden, während bei einer primären Aminogruppe nur eine C-N Bindung gespalten werden muss.

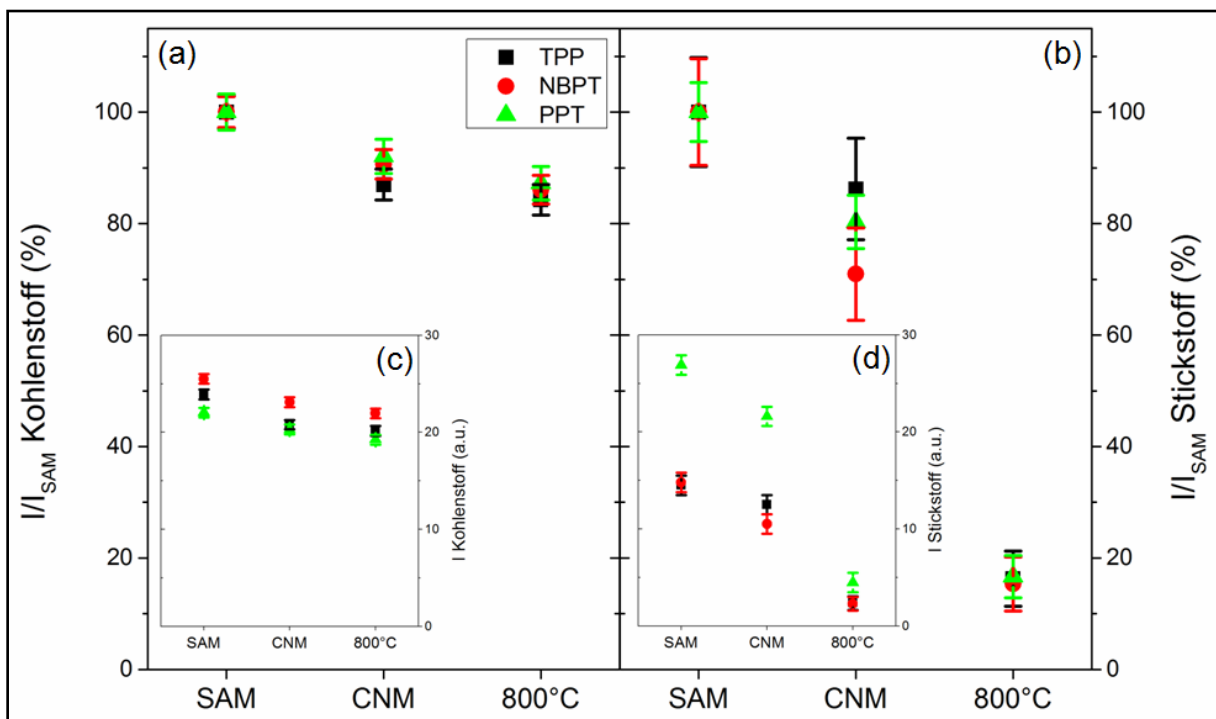


Abbildung 80: Prozentuale und absolute Veränderung der Intensität des C1s (a & c) und N1s (b & d) Signals durch Elektronenbestrahlung und Heizen im Vakuum bei rund 800 °C auf Cu (111). Die Intensitätswerte wurden aus der Fläche unter dem Signal ermittelt und normiert, um Schwankungen der Quellenintensität zu eliminieren.

Der Verlust an Kohlenstoff ist für alle drei Präkursormoleküle innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit gleich (siehe Abbildung 80 (a)), obwohl verschiedene Vernetzungs Dosen verwendet wurden. Die Kohlenstoffspektren von TPP und NBPT CNM unterscheiden sich nur wenig, wobei vermutlich nicht die gleichen Kohlenstoffbindungen vorliegen. Das Spektrum der PPT CNM weist im Vergleich zum PPT SAM eine starke Veränderung auf. Der im PPT SAM beobachtete Peak bei einer Bindungsenergie von 286,7 eV hat an Intensität verloren und stattdessen wird im Energiebereich dazwischen ein weiterer Peak benötigt, um das Signal gut zu beschreiben. Anhand des gemessenen Spektrums kann man davon ausgehen, dass nach der Quervernetzung nur wenige unvernetzte Pyrimidinringe erhalten sind.

	Bindungsenergie, eV	FWHM, eV	Flächenanteil, %	Reduktion, %
C1s				
SAM				0
C-C sp ²	284,6	1,3	85	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,5	1,5	15	
50 mC/cm²				10
C-C sp ²	284,2	1,2	67	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,1	1,5	33	
800 °C				15
C-C sp ²	284,2	1,0	79	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,1	1,5	21	
N1s				
SAM				0
amino	399,6	1,4	28	
nitro	405,9	1,4	72	
50 mC/cm²				30
N1	398,4	1,5	54	
N2	399,8	1,5	38	
graphit. N	401,4	1,5	8	
800 °C				85
N3	400,4	1,2	69	
graphit. N	401,5	1,5	31	

Tabelle 6: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 78 und Abbildung 79 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines NBPT SAMs nach Vernetzung und Heizen.

Nach dem Heizen bei circa 800 °C gleichen sich die Kohlenstoff C1s Spektren aller Präkursoren, wie in Abbildung 79 (c) nachzuvollziehen ist. Alle drei Spektren bestehen zu einem Anteil von rund 80 % aus einem Peak bei ungefähr 284,2 eV mit einer Halbwertsbreite von 1,1 eV. Der Rest wird durch einen Peak bei rund 285,1 eV mit einer FWHM von 1,5 eV beschrieben. Letzterer steht für die amorphen Kohlenstoffbereiche, in denen sp³ Hybridisierungen vorliegen und die vorhandenen C-N Verbindungen. Auch nach dem Heizen ist der Unterschied des Kohlenstoffverlusts (Abbildung 80 (a)) zwischen den Molekülen kleiner als die Bestimmungsgenauigkeit.

Nach dem Tempern kann das Stickstoffsignal aller drei Präkursormoleküle durch graphitische (~35 %) und pyrrolartige (65 %) Stickstoffspezies beschrieben werden. Vergleicht man für die verwendeten Präkursormoleküle die Gesamtmenge an Stickstoff in Abbildung 80 (d), die nach dem Tempern verbleibt, erkennt man, dass für PPT ungefähr die doppelte Menge (1 : 1,8) bezogen auf TPP verbleibt. Der Unterschied zwischen TPP und NBPT ist sehr gering (1 : 0,9). Dabei muss aber beachtet werden, dass die Temperatur nur mit $\Delta T \approx \pm 30^\circ\text{C}$ genau bestimmt werden konnte und der geringe Unterschied auch durch unterschiedliche Umwandlungsgrade (aufgrund nicht exakter Reproduktion der Umwandlungstemperatur) hervorgerufen werden kann.

	Bindungsenergie, eV	FWHM, eV	Flächenanteil, %	Reduktion, %
C1s				
SAM				0
C-C sp ²	284,8	1,3	76	
C3	286,7	1,5	24	
75 mC/cm²				8
C-C sp ²	284,3	1,3	61	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,2	1,5	31	
C3	286,7	1,4	9	
800 °C				12
C-C sp ²	284,2	1,1	76	
C-S, C-N, C-C sp ³	285,1	1,5	24	
N1s				
SAM				0
Pyrimidin	399,5	1,1	81	
N2	400,4	1,5	19	
75 mC/cm²				20
N1	398,6	1,5	65	
N2	399,9	1,5	25	
graphit. N	401,5	1,5	9	
800 °C				80
N3	400,5	1,1	61	
graphit. N	401,5	1,5	39	

Tabelle 7: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 78 und Abbildung 79 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines PPT SAMs nach Vernetzung und Heizen.

Die Struktur der stickstoffdotierten Schichten nach dem Tempern auf dem Kupfereinkristall wurde durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) untersucht. Es zeigt sich in Abbildung 81 das gleiche Muster wie in Abbildung 48 (c). Dies ist ein Hinweis darauf, dass nach dem Heizen bei 800 °C auf dem Cu-Einkristall ein Zwischenzustand der Umwandlung mit amorphen und nanokristallinen Bereichen (einkristalline Graphenbereiche mit Größen bis zu 20 nm), vergleichbar mit BPT nach 730°C, vorliegt. Diese Vermutung wird durch die Ramanspektren der Schichten, direkt auf dem Kupfereinkristall gemessen, bestätigt (siehe Anhang Abschnitt 10.25). Die LEED Muster lassen keinen Unterschied zwischen der Verwendung von TPP oder PPT als Präkursormolekül erkennen. Für NBPT konnte kein Muster erkannt werden. Möglicherweise wurde eine zu geringe Umwandlungstemperatur in diesem Fall verwendet.

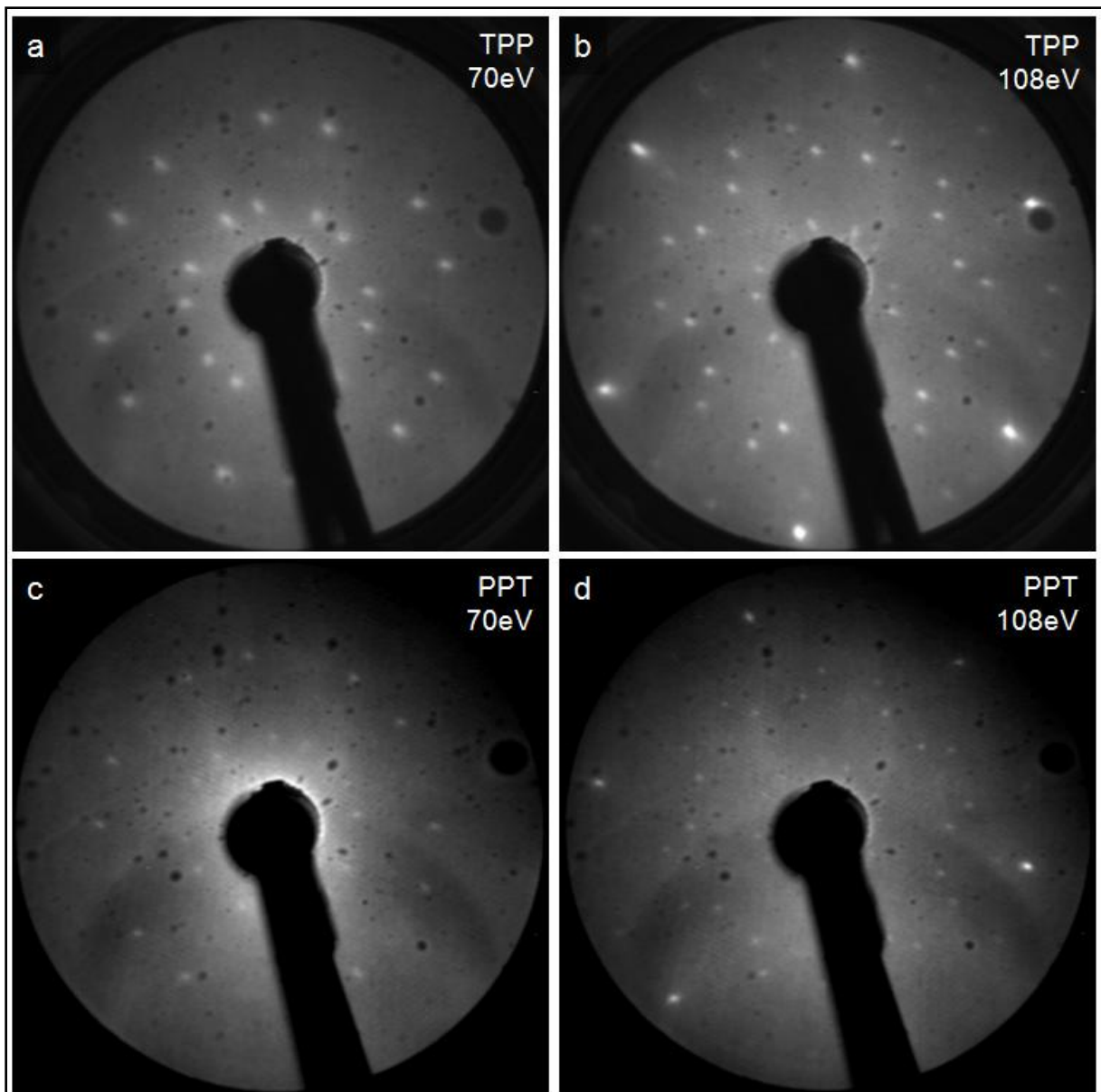


Abbildung 81: LEED-Aufnahmen bei verschiedenen Primärenergien von TPP (a & b) und PPT (c & d) auf einem Cu (111)-Einkristall nach Elektronenvernetzung und Tempern bei 800°C.

Für eine weitere Erhöhung der Temperatur wurden anstelle des Kupfereinkristalls Kupferfolien als Substrat verwendet, um die Struktur des Einkristalls nicht dauerhaft zu schädigen. Die einzelnen Prozessschritte wurden ebenfalls mit XPS kontrolliert (für TPP siehe Anhang Abschnitt 10.23), wobei die Ergebnisse äquivalent zu den Messungen auf dem Einkristall sind. Einzig das Stickstoffsignal verschwindet nach dem Heizen auf 830 °C unter die Nachweisgrenze. Nach dem Tempern konnten die Graphenschichten auf Siliziumoxidwafer und TEM-Netzchen übertragen werden. Helium-Ionen-Mikroskopie Aufnahmen dieser Graphenschichten aus dem TPP Präkursormolekül auf TEM-Netzchen sind im Anhang in Abschnitt 10.14 zu sehen.

Das Graphen auf Siliziumwafern mit 300 nm Siliziumoxid wurde an der PTB in Braunschweig mit der Raman-Spektroskopie untersucht. In verschiedenen Veröffentlichungen [145], [189] wird die Dotierung von Graphen anhand der Verschiebung der G-Bande und deren Halbwertsbreite bestimmt. Um diese Analyse verlässlich durchführen zu können, wurden Ramanmappings von Graphen aus NBPT, TPP und BPT aufgenommen und deren

Verteilungen ausgewertet (siehe Anhang Abschnitt 10.26). Für Graphenschichten aus dem Präkursormolekül PPT standen Messungen noch nicht zur Verfügung. In der Abbildung 82 sind die Mittelwerte der Raman-Verschiebung (b) und der Halbwertsbreite der G-Bande (c) in Abhängigkeit des Präkursormoleküls dargestellt. Zusätzlich wurden exemplarische Spektren für jedes Molekül ausgewählt (a), um die Änderungen der Spektren zu verdeutlichen.

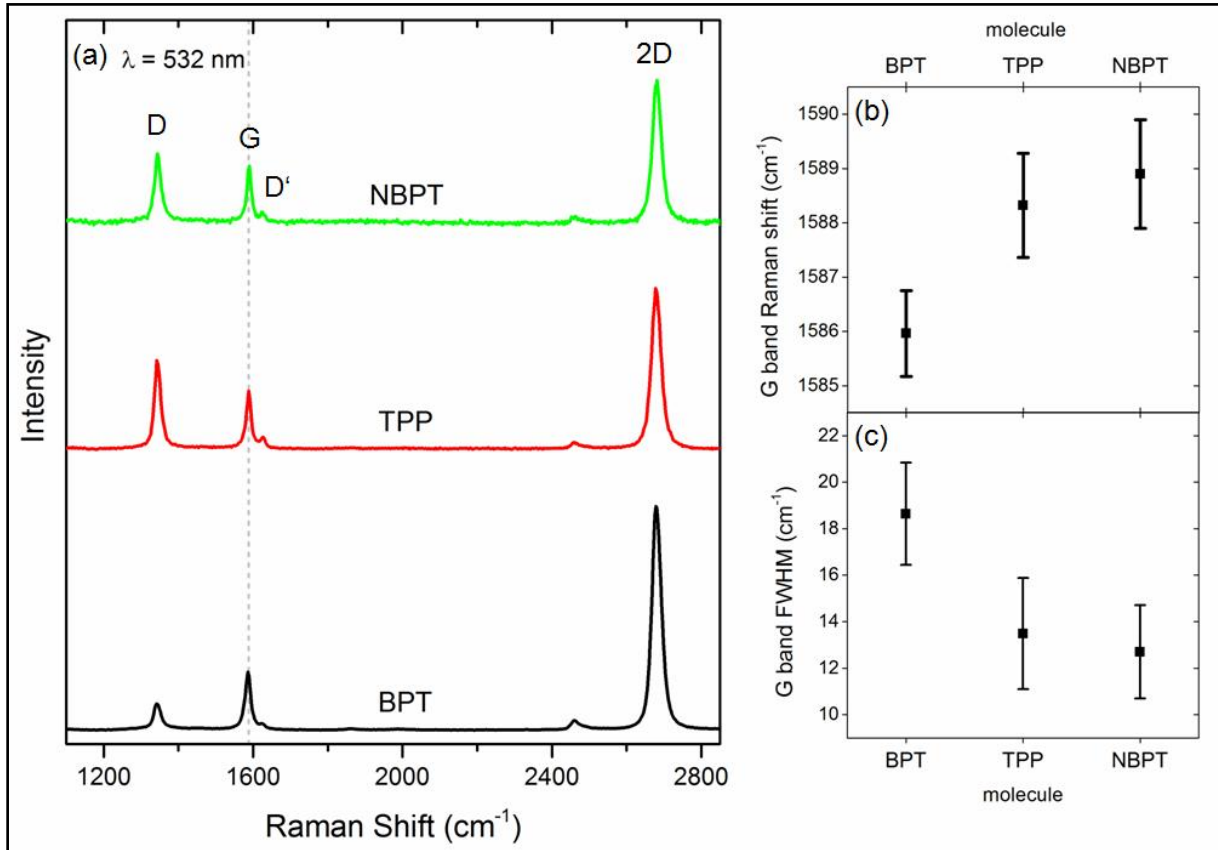


Abbildung 82: (a) Beispielspektren für Graphen aus verschiedenen Präkursormolekülen, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm. (b) Verschiebung der Raman G-Bande und (c) deren Halbwertsbreite von Graphen aus BPT, TPP und NBPT Molekülen.

Im Vergleich zu dem Ramanspektrum von Graphen aus BPT-Molekülen steigt das I_D/I_G -Verhältnis und sinkt das I_{2D}/I_G -Verhältnis bei Graphen aus NBPT- und TPP-Molekülen. Außerdem ist die D'-Bande bei diesen Filmen ausgeprägter. Diese Beobachtungen weisen auf eine erhöhte Defektdichte in der Graphenschicht hin [190], [78]. Für chemisch dotierte Schichten wurde die Zunahme von Defekten von anderen Gruppen [171], [191] bereits bestätigt und auf die Störung des Graphengitters zurückgeführt. Der Einfluss von elektrischer Dotierung auf die Ramanspektren von Graphen wurde von Das et al. [145] untersucht. Aus dem I_{2D}/I_G -Verhältnis kann die Änderung der Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden. Aus den Beispielspektren ergeben sich Werte für BPT von rund 4, für TPP von rund 2,9 und für NBPT rund 2,6. Das ergibt eine Reduktion des I_{2D}/I_G -Verhältnisses durch Dotierung um 1,1 bzw. 1,4. Das entspricht einer Veränderung der Ladungsträgerdichte um $\Delta n \approx 3 \pm 3 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ [145]. Aus den Halbwertsbreiten und der Verschiebung der G-Banden kann ebenfalls die Ladungsträgerdichte abgeschätzt werden [189], [145]. Für das Präkursormolekül TPP ergibt sich eine Verschiebung um $\Delta G \approx 2,4 \text{cm}^{-1}$ und eine FWHM von $\Delta FWHM_G \approx -5,2 \text{cm}^{-1}$ und für NBPT eine Verschiebung um $\Delta G \approx 3 \text{cm}^{-1}$, sowie eine FWHM von $\Delta FWHM_G \approx -5,9 \text{cm}^{-1}$. Aus den Abbildungen in [189] und [145] kann man dafür ungefähr $\Delta n \approx 3 \pm 2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ ablesen. Die Blauverschiebung der

G-Bande durch Stickstoffdotierung, sowie die Verringerung der Halbwertsbreite deuten darauf hin, dass die Fermienergie in Graphen aus BPT nahe dem Dirac-Punkt liegt und durch Dotierung von jenem entfernt wird. Anhand der Ramanmessungen kann allerdings nicht auf die Art der Dotierung geschlossen werden, wobei durch den lokalen Austausch von Kohlenstoffatomen durch Stickstoffatome eine n-Dotierung (Elektronen-Überschuss) erwartet wird. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Präkursormolekülen sind gering und deutlich kleiner als die Bestimmungsgenauigkeit der Ramanverschiebungen und der Halbwertsbreiten. Es bleibt anzumerken, dass die Ramanspektren lokal variieren, was auf eine inhomogene Verteilung der Stickstoffatome in den Graphenfilmen hindeutet. Verglichen mit den anderen Dotierungsmethoden, wie dem nachträglichen Behandeln in einem Ammoniakplasma ($n \approx 8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) [171], ist die Menge an zusätzlichen Ladungsträgern geringer.

Wie von Meyer et al. [192] berichtet, kann mit besonderen Aufnahmekriterien die lokale Umverteilung der Elektronendichte durch einzelne Fremdatome in Graphen mit einem HRTEM beobachtet werden. Für das benötigte hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis darf durch die hohe Elektronendosis keine Veränderung der Probe auftreten. Bei großflächigen, freistehenden Graphenkristalliten ist dies möglich; der Ausschnitt der untersuchten Probe in Abbildung 83 konnte mindestens 47 mal aufgenommen werden, ohne dass Veränderungen in den kristallinen Bereichen auftraten. Es handelt sich dabei um ein stickstoffdotiertes Graphen, welches auf der Basis des TPP-Präkursormoleküls auf einer Kupferfolie hergestellt wurde und anschließend freistehend auf ein TEM-Netzchen übertragen wurde. Für Graphenschichten aus PPT und NBPT standen die Ergebnisse zum Zeitpunkt der Abgabe der Arbeit noch aus. Die SAED Aufnahme im Einschub der Abbildung 83 (a) zeigt 36 Punkte pro Beugungsordnung. Das lässt auf sechs verschiedene Graphenorientierungen innerhalb des Messflecks (Größe von $0,8 \mu\text{m}^2$) schließen. Im Vergleich zu den SAED Messungen an Graphen aus BPT CNMs scheint die Kristallitgröße des Graphens aus TPP CNM nach dem Heizen bei circa $830 \text{ }^\circ\text{C}$ kleiner zu sein. Erst durch Filterung (Tiefpass) des mehrfach gemittelten Bildes werden die relevanten Stellen deutlich sichtbar. Zusätzlich treten kamerabedingte, kreisrunde Artefakte zutage, die für die Auswertung der Dotierung keine Rolle spielen. In dem Einschub in Abbildung 83 (b) ist die Umgebung um ein Stickstoffatom vergrößert dargestellt. Durch den Vergleich mit den beobachteten und berechneten Mustern in [192] kann darauf geschlossen werden, dass die Stickstoffatome auf substitutionellen Plätzen im Graphengitter vorliegen. Das steht in Übereinstimmung mit den XP Spektren des Stickstoffs nach dem Tempern. Die zweite darin vorliegende Spezies konnte in den HRTEM-Aufnahmen nicht beobachtet werden, allerdings sind pyrrolartige Strukturen nicht in der geschlossenen Graphenfläche zu erwarten, stattdessen werden sie in den Korngrenzen oder ungeordneten Kohlenstoffbereichen vermutet. Diese beiden Orte sind mit der verwendeten Methode nicht zugänglich, da die Korngrenze eine starke Störung des Graphengitters verursacht und somit den Effekt von vorliegenden Stickstoffatomen überdeckt. Aus den HRTEM-Aufnahmen lässt sich eine Flächendichte von Stickstoffatomen von ungefähr $0,005 \text{ nm}^{-2}$ abschätzen, was $n_N = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ entspricht. Mit der Kohlenstoffdichte für perfektes Graphen von $n_C = 3,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ kann das Verhältnis von Stickstoff- zu Kohlenstoffatomen $N/C = 0,013 \%$ berechnet werden. Anhand dieses Ergebnisses ist auch nachvollziehbar, warum mittels XPS kein Stickstoff nach dem Tempern der Kupferfolien bei $830 \text{ }^\circ\text{C}$ im UHV nachgewiesen werden konnte. Es gilt zu beachten, dass mittels HRTEM nur lokale Messungen möglich sind und die Fremdatomdichte über verschiedene Stellen auf der Probe schwankt.

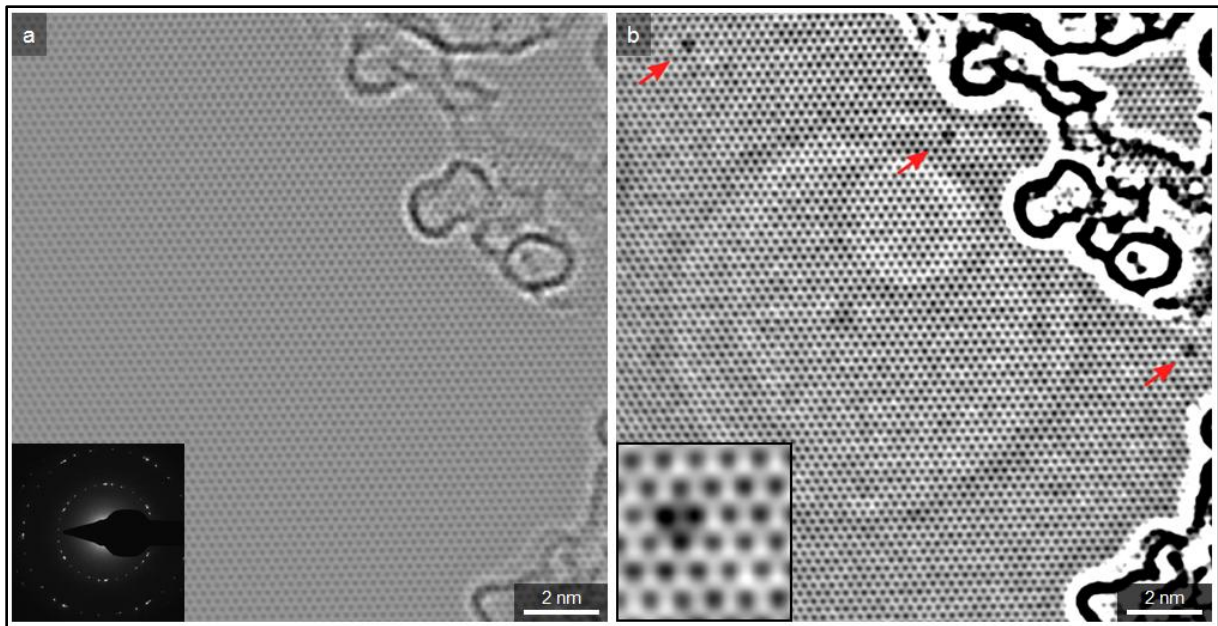


Abbildung 83: (a) Mehrfach gemittelte (47x) HRTEM-Aufnahme einer getemperten ($\sim 830\text{ }^{\circ}\text{C}$) TPP-Probe bei einem Defokuswert größer als der Scherzer Defokus. Unten links ist eine SAED Aufnahme von einer $0,8\text{ }\mu\text{m}^2$ großen Fläche abgebildet, in der 36 Punkte in der ersten Ordnung zu sehen sind. (b) Das gleiche Bild nach Tiefpassfilterung. Die Pfeile markieren substitutionell eingebundene Stickstoffatome im Graphengitter. Als Einschub in (b) ist eine Vergrößerung der Stelle oben links eingebunden.

Vergleicht man die aus den HRTEM-Messungen geschätzte Dichte an Stickstoffatomen ($n_N \approx 5 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$) mit der Dichte an zusätzlichen Ladungsträgern, die aus den Ramanmessungen ($n \approx 3 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$) bestimmt wurde, erkennt man, dass die Stickstoffatome in der Fläche von Graphenkristallen nur einen Teil der Dotierung ausmachen. Dabei ergibt die N1s XPS-Messung auf dem Einkristall nach Tempern bei $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Anteil von substituiert vorliegenden Stickstoffatomen von $\sim 33\%$ vom Gesamtsignal. Das stimmt nahezu mit dem Anteil der substituierten Stickstoffatome ($\sim 20\%$) an der gesamten zusätzlichen Ladungsträgermenge überein. Die Abweichung kann auf die ungenaue Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus den Ramanmessungen zurückgeführt werden. Die restlichen Stickstoffatome werden in den Korngrenzen und in weniger geordneten Bereichen (nc-graphene) auf der Probe vermutet.

Die Verifizierung der Stickstoffdotierung durch elektrische Messungen steht noch aus. Es wird aber erwartet, dass durch spannungsabhängige Messungen im Vakuum die Stärke und die Art der Dotierung nachgewiesen werden kann. Außerdem wird dann der Einfluss der Dotierung auf die Schichtleitfähigkeit deutlich werden. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit σ wird dann erwartet, wenn die Erhöhung der Ladungsträgerdichte n höher ist als die Reduktion der Ladungsträgermobilität μ durch die Erzeugung von Defekten (Streuzentren), wie aus der folgenden Formel [1] ersichtlich wird:

$$\sigma = ne\mu \quad (8.1)$$

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Graphen durch die Verwendung von stickstoffhaltigen Präkursormolekülen chemisch dotiert werden kann. Da die Dotierung zeitgleich mit der Umwandlung zu Graphen abläuft, ist die Anzahl an Defekten im Vergleich zur nachträglichen Dotierung mit einem Plasma geringer. Dadurch werden aber der Grad der Umwandlung und die Anzahl an Stickstoffmolekülen gekoppelt. Der Dotierungsgrad kann dementsprechend nicht frei über die Temperatur reguliert werden. Es wurden im HRTEM

keine pyrrolartig- oder pyridinartig-gebundene Stickstoffatome innerhalb der Graphenkristallite beobachtet, was darauf schließen lässt, dass die Umwandlung von stickstoffhaltigen Monolagen zu weniger Defekten führt als durch Nachbehandlung in einem Ammoniakplasma [171]. Demzufolge sollte die Ladungsträgermobilität nur wenig beeinträchtigt werden, was in den geplanten elektrischen Messungen untersucht werden soll.

9 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass durch die Variation der Präkursormoleküle die Packungsdichte und die Kohlenstoffmenge der selbstorganisierten Monolagen auf Gold beeinflusst werden kann. Die daraus entstehenden Unterschiede der SAMs bleiben auch nach der Quervernetzung der Moleküle erhalten und beeinflussen die Schichtdicke der erzeugten Kohlenstoffnanomembranen und das Auftreten von Poren. Durch Hochtemperaturheizen auf Gold können alle untersuchten CNMs in Graphen mit wenigen Nanometer großen Kristalliten umgewandelt werden. Dabei wurde keine signifikante Veränderung der atomaren Struktur durch die Variation der Präkursormoleküle beobachtet. Allerdings zeigen die Messungen des Schichtwiderstands eine deutliche Abhängigkeit von der Menge an Kohlenstoff nach dem Vernetzen. Die Verwendung von Molekülen, die Kohlenstoffnanomembranen mit hohen Schichtdicken liefern, ist damit eine technologisch attraktive Alternative zur mechanischen Stapelung mehrerer Schichten, um die Schichtleitfähigkeit zu erhöhen, weil dadurch zusätzliche Arbeitsschritte und Substratfläche eingespart werden.

Außerdem wurde dargestellt, dass die Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen in nanokristallines Graphen nicht nur unter Ultrahochvakuumbedingungen sondern auch durch Tempern in einem Rohrofen bei geringem Überdruck gegenüber der Atmosphäre und in einem reduzierenden Gasgemisch durchgeführt werden kann. Die entstehenden Graphenschichten sind nahezu identisch mit den Schichten die unter UHV-Bedingungen hergestellt wurden, was angesichts des großen Druckunterschieds beider Prozesse von elf Größenordnungen bemerkenswert ist. Durch SAED und Ramanmessungen, sowie indirekt durch den sinkenden Schichtwiderstand der Filme, konnte nachgewiesen werden, dass die Kristallitgröße der Graphenbereiche mit steigender Prozesstemperatur zunimmt. Eine weitere Vergrößerung der Graphenkristallite durch Erhöhung der Umwandlungstemperatur ist durch die thermische Instabilität der Goldschicht beschränkt.

Als alternative Temper-Substrate kamen nicht-metallische Schichten, wie Siliziumnitrid, Siliziumoxid und Aluminiumoxid, zum Einsatz. Auf diesen führte die thermische Umwandlung von Kohlenstoffnanomembranen ebenfalls zu leitfähigen Schichten. Im Vergleich zu den nanokristallinen Schichten, die durch Tempern auf Gold präpariert wurden, weisen jene einen leicht erhöhten Flächenwiderstand, aber auch eine verbesserte Homogenität auf. Die Variation von Präkursormolekülen führte zur Beeinflussung des Flächenwiderstands, der von der Kohlenstoffmenge der CNM abhängig ist. Durch die Verwendung von passenden Kopfgruppen könnten SAMs direkt auf diesen Substraten hergestellt werden. Wird die Verwendung des nanokristallinen Graphens direkt auf den nicht-metallischen Oberflächen angestrebt, zum Beispiel als leitfähige Beschichtung für Glas, könnte auf den defekterzeugenden Transfer verzichtet und die Prozessfolge vereinfacht werden.

Durch die Verwendung von Kupfer als Temper-Substrat wurden Kohlenstoffnanomembranen in Graphen mit hoher struktureller und elektronischer Qualität umgewandelt. Die selbstorganisierten Monolagen von BPT auf Kupfer, die CNM und das hergestellte Graphen wurden mit oberflächensensitiven Methoden charakterisiert. Mit einem für Kupfer optimierten Transferprozess ist es möglich gewesen, das hergestellte Graphen auf Siliziumoxid zu übertragen und anschließend dessen elektrischen Eigenschaften zu untersuchen. Durch die Verwendung von aromatischen, organischen Präkursormolekülen ist es gelungen Graphen

herzustellen, bei dem unter hohen Magnetfeldstärken und tiefen Temperaturen Shubnikov-de-Haas Oszillationen und der Quanten-Hall-Effekt nachzuweisen waren.

Es ist gelungen, mit der Thermischen Desorptionslithographie auf Kupfer strukturierte Graphenbereiche in beliebiger Form zu erstellen. Dabei ist die Masken-basierte Lithographie gut geeignet, um große strukturierte Flächen herzustellen. Die Parameter der Elektronenstrahlolithographie und des anschließenden Heizprozesses sollten in Zukunft optimiert werden, um die Auflösung der geschriebenen Objekte zu verbessern und dadurch nanoskalige Graphenstrukturen zu ermöglichen.

Durch die Verwendung von fremdatomhaltigen Präkursormolekülen konnte eine Dotierung von Graphen mit Fremdatomen, in dem dargestellten Beispiel Stickstoff, durchgeführt werden. Die elektrischen Eigenschaften dieser dotierten Schichten sollten in Zukunft vermessen werden, um den Einfluss der zusätzlichen Ladungsträger nachzuweisen.

Insgesamt steht mit der Umwandlung von selbstorganisierten Monolagen durch Elektronenvernetzung und anschließende thermische Umwandlung eine Methode zur Verfügung, mit der die Eigenschaften der hergestellten Graphenschichten durch die Wahl der Präkursormoleküle angepasst werden können. Ferner kann die Form des auf diese Weise hergestellten Graphens ohne den Einsatz von Lacken und Entwicklern definiert werden. Die vorgestellte Methode ist durchaus auf industrielle Maßstäbe skalierbar, wobei eine erhöhte Anzahl an Prozessschritten im Vergleich zur Methan-CVD durchlaufen werden muss. Steht die Anpassung der Eigenschaften der Graphenschicht für die Nutzer im Fokus, bietet die vorgestellte Methode bemerkenswerte Vorteile.

10 Anhang

10.1 Präparation von selbstorganisierten Monolagen

Für die Herstellung von Monolagen aus 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol (NBPT) wurden die gereinigten Goldsubstrate in eine 10 mmol BPT-Lösung aus getrocknetem, entgastem DMF (Dimethylformamid) eingelegt und nach 72 Stunden mit purem DMF und Ethanol gespült, mit Stickstoff getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Die Monolagen für 3-(Biphenyl-4-yl)Propan-1-Thiol (BP3) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thiollösung in getrocknetem und entgastem Ethanol bei einer Temperatur von 68 °C für 24 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit DMF und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für (4'-Methyl-Biphenyl-4-yl)Propan-1-Thiol (MBP3) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thiollösung in getrocknetem und entgastem DMF bei Raumtemperatur für 24 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit DMF und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für 3-(Biphenyl-4-yl)Butan-1-Thiol (BP4) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thiollösung in getrocknetem und entgastem Ethanol bei Raumtemperatur für 24 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für [1'',4',1',1]-Terphenyl-4-Thiol (TPT) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thiollösung in getrocknetem und entgastem DMF bei einer Temperatur von 70 °C für 24 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit DMF und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für Naphtalene-2-Thiol (NPTH) und Anthracen-2-Thiol (ANTH) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thiollösung in getrocknetem und entgastem Ethanol bei Raumtemperatur für 24 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit Ethanol und Dichlormethan (DCM) gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Thiolgruppen der Pyren-, HPB- und HBC- Derivate waren durch Ethanthioat-Gruppen geschützt, um die Oxidation des Schwefels an Luft zu verhindern. Um diesen Schutz aufzuheben, wurden 20 µl NH₄OH zu der jeweiligen Präkursorlösung hinzugegeben. Für S-(Pyren-1-yl)Ethanthioat (1MP), S-(Pyren-1-yl)-Methyl-Ethanthioat (MP1), S-(3-(Pyren-1-yl)-prop-2-ynyl)Ethanthioat (MP3) und S-(5-(Pyren-1-yl)-pent-4-ynyl)Ethanthioat (MP5) wurde jeweils eine 1 mmol Lösung in getrocknetem und entgastem Ethanol vorbereitet. Das Goldsubstrat wurde bei einer Temperatur von 68 °C für 24 Stunden eingelegt. Danach wurden die Substrate mit Ethanol und DCM gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für S-(Pyren-2-yl)Ethanthioat (2MP) wurden durch das Einlegen in eine 1 µmol Thioesterlösung in getrocknetem und entgastem DMF bei 65 °C für 17 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit DMF und Ethanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die Monolagen für S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1''-Terphenyl]-4,4''-diyl) Diethanthioat (HPB) wurden durch das Einlegen in eine 1 mmol Thioesterlösung in getrocknetem und

entgastem DMF (und der Zugabe von 20 μl NH_4OH) bei Raumtemperatur für 72 Stunden hergestellt. Danach wurden die Substrate mit DMF und DCM gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Die effektive Schichtdicke der SAMs aus Hexa-Peri-Benzocoronon (HBC) -Derivaten ist von den Präparationsbedingungen abhängig. So wurde für das folgende Herstellungsprotokoll eine Schichtdicke von ~ 1.0 nm gemessen. Die gereinigten Goldsubstrate werden in eine 1 μmol Lösung von HBC-Br in getrocknetem und entgastem Ethanol (mit 20 μl NH_4OH) bei einer Temperatur von 70 $^\circ\text{C}$ für 72 Stunden eingelegt. Danach wurden die Substrate mit Ethanol und DCM gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Eine Schichtdicke von ungefähr 1,2 nm wurde für das nachstehende Protokoll bestimmt. Eine Menge von 0,1 mg des Präkursormoleküls HBC-Br oder HBC-CN wurde in 0,2 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0,1 ml Ethanol (mit 20 μl NH_4OH) gelöst. Anschließend wurden 10 ml getrocknetes DCM hinzugefügt und die gereinigten Goldsubstrate für 24 Stunden bei Raumtemperatur eingelegt. Danach wurden die Substrate mit DCM gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Für eine Schichtdicke um 1,9 nm wurde nach einem anderen Protokoll gearbeitet: Eine Menge von 0,1 mg des Präkursormoleküls HBC-Br wurde in 0,2 ml Tetrahydrofuran (THF) und 0,1 ml Ethanol (mit 20 μl NH_4OH) gelöst. Anschließend wurden 5 ml getrocknetes DCM und 3 ml getrocknetes und entgastes Ethanol hinzugefügt und die gereinigten Goldsubstrate für 96 Stunden bei Raumtemperatur eingelegt. Danach wurden die Substrate mit DCM gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Das HBC-6C12 Molekül besitzt keine Thiolgruppe. Die Schicht wurde durch Einlegen in eine 1 μmol Lösung in Chloroform für 24 Stunden bei Raumtemperatur hergestellt.

10.2 HIM-Aufnahmen von freistehenden Membranen verschiedener Molekülpräkursoren

Wie schon in Abschnitt 4 beschrieben, kann der Einfluss der Präkursormoleküle auf die Schichtdicke und die Struktur der Kohlenstoffnanomembranen mit dem Heliumionenmikroskop untersucht werden, indem die CNMs auf TEM-Netzchen übertragen werden. In der folgenden Abbildung 84 wird deutlich, dass aus jedem verwendeten Präkursor eine freistehende Membran hergestellt werden konnte. Der Einfluss auf die Schichtdicke wird besonders im Vergleich der HBC-CN Membran (f) zur MP1 Membran (b) deutlich, die erste erscheint in der HIM-Aufnahme deutlich dicker.

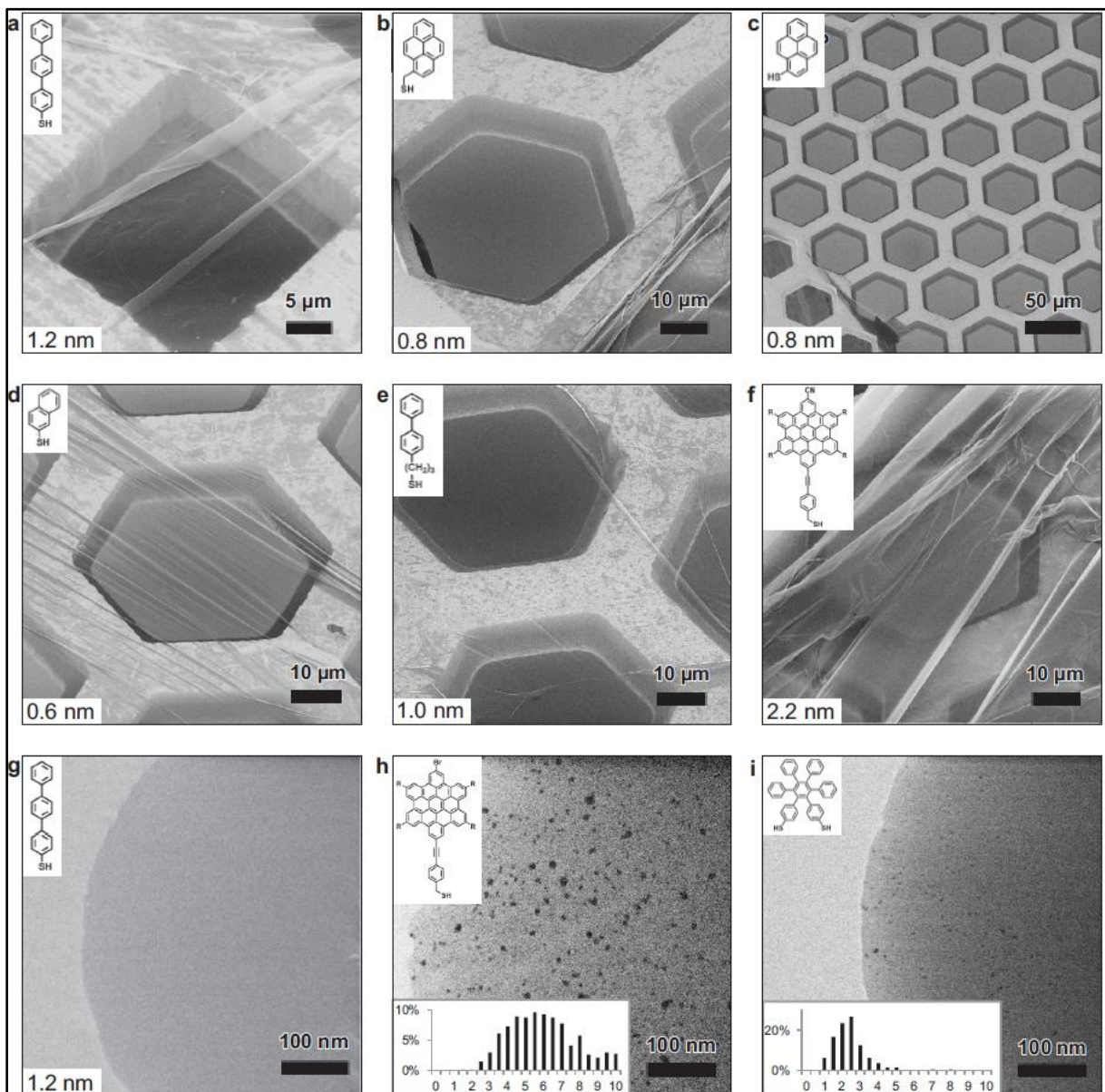


Abbildung 84: HIM Aufnahme von Kohlenstoffnanomembranen aus verschiedenen Präkursormolekülen. Die CNMs wurden auf TEM Netzchen transferiert, um sie freistehend abzubilden. Die Werte der effektiven Schichtdicke, ermittelt mittels XPS, sind in (a) bis (g) unten links eingeblendet. Die eingebetteten Histogramme in (h) und (i) zeigen die Verteilung der Porengröße. Quelle: [105].

Der Unterschied in der Struktur der CNMs wird besonders bei starker Vergrößerung (g-i) deutlich. Während das Molekül TPT aus Kategorie 1 eine defektfreie Membran zeigt, sind bei

den Membranen aus den Präkursoren der dritten Kategorie, HBC und HPB, Poren zu erkennen. Die Porengröße und -anzahl ist dabei von den Molekülen und den Präparationsbedingungen abhängig. Die Verwendung des propellerförmigen HPB Molekül führt zu einer engen Verteilung von Poren, wobei am häufigsten Lochgrößen von 2 bis 3 nm auftreten. Bei HBC-Br entstehen größere Poren, deren Größenverteilung breiter ist. Diese Beobachtungen korrelieren mit den XPS, STM und LEED Daten der SAMs. Die Moleküle der dritten Kategorie bilden schlechter geordnete und weniger dicht gepackte SAMs als die Präkursoren der ersten und zweiten Kategorie. Bei der Elektronenbestrahlung von HBC bzw. HPB findet an Stellen mit geringer Moleküldichte keine ausreichende Vernetzung statt; nach dem Transfer entstehen dort Poren.

10.3 Relative Schichtdicke mittels EELS

Um die Dicke der freistehenden, geheizten Membranen abzuschätzen, wurden mit einem TEM Elektronenenergieverlustspektren aufgenommen. Die Intensität der normierten Kohlenstoff K-Kante (275 - 335 eV) wurde zur Bestimmung der relativen Schichtdicken der Membranen genutzt. Die relative Dicke wird auf das Präkursormolekül HPB bezogen, ein Wert größer eins, bedeutet, dass die Schichtdicke der Membran eines Präkursors dicker ist als die HPB-Membran.

Präkursor	relative Dicke
BP3	0,89±0,10
HPB	1,00±0,06
BPT	1,08±0,06
1MP	1,20±0,12
ANTH	1,35±0,07
TPT	1,40±0,07
HBC-Br	3,01±0,08

Tabelle 8: Berechnete Dicke mittels EELS der umgewandelten CNMs auf Gold im UHV.

10.4 XPS Auswertung von nanokristallinem Graphen mit Doniach-Sunjic Linienform

Das Anpassen der XPS-Kohlenstoffsignale nach der thermischen Umwandlung zu nanokristallinem Graphen ist nicht eindeutig, da die nanokristallinen Graphenschichten sowohl aus Graphenbereichen (leitfähig) als auch aus amorphen Kohlenstoffbereichen (nicht leitfähig) bestehen und der Unterschied der Bindungsenergien (0,9 eV) der zwei Spezies (sp^2 und sp^3) so groß wie die erreichte Auflösung ist. Dadurch können die beiden Peaks mit dem verwendeten XPS-Instrument nicht getrennt aufgelöst werden. Für Graphit ist es Standard das Kohlenstoffspektrum mit der asymmetrischen Doniach-Sunjic-Linienform anzupassen [64], [193], [58]. Wie von Jackson et al. [194] berichtet, kann amorpher Kohlenstoff mit Voigt Funktionen gefittet werden. Im Abschnitt 5 wurden für die Fits der Kohlenstoffsignale nach dem Heizen Voigt-Funktionen verwendet. Dabei wird allerdings die Asymmetrie des Peaks vernachlässigt und das Signal als Überlagerung von sp^2 und sp^3 hybridisierten Spezies interpretiert. Falls eine Asymmetrie vorhanden ist, wäre der Anteil an sp^3 hybridisierten Kohlenstoffatomen geringer.

Alternativ können die Spektren auch mit einer Doniach-Sunjic Linienform gefittet werden. Um die Ergebnisse der beiden Fits miteinander vergleichen zu können, wurden der Asymmetriefaktor und die Faltungsbreite konstant gehalten. Für das nanokristalline Graphen das auf Gold geheizt wurde, ergibt sich eine Halbwertsbreite (FWHM) von 1,25 eV. Diese ist geringer als der FWHM-Wert der Probe die auf SiO_2 (1,31 eV) getempert wurde. Außerdem wird das Spektrum in (b) bei höheren Bindungsenergien nicht gut vom Fit beschrieben, unter Zuhilfenahme eines weiteren Peaks in diesem Bereich können die Abweichungen verringert werden. Das sind Hinweis darauf, dass die strukturelle Ordnung bei der Au/QG-Probe höher ist als bei der SiO_2 -Probe. Dieses Ergebnis stimmt mit der Anpassung der Spektren durch Voigt-Funktionen überein.

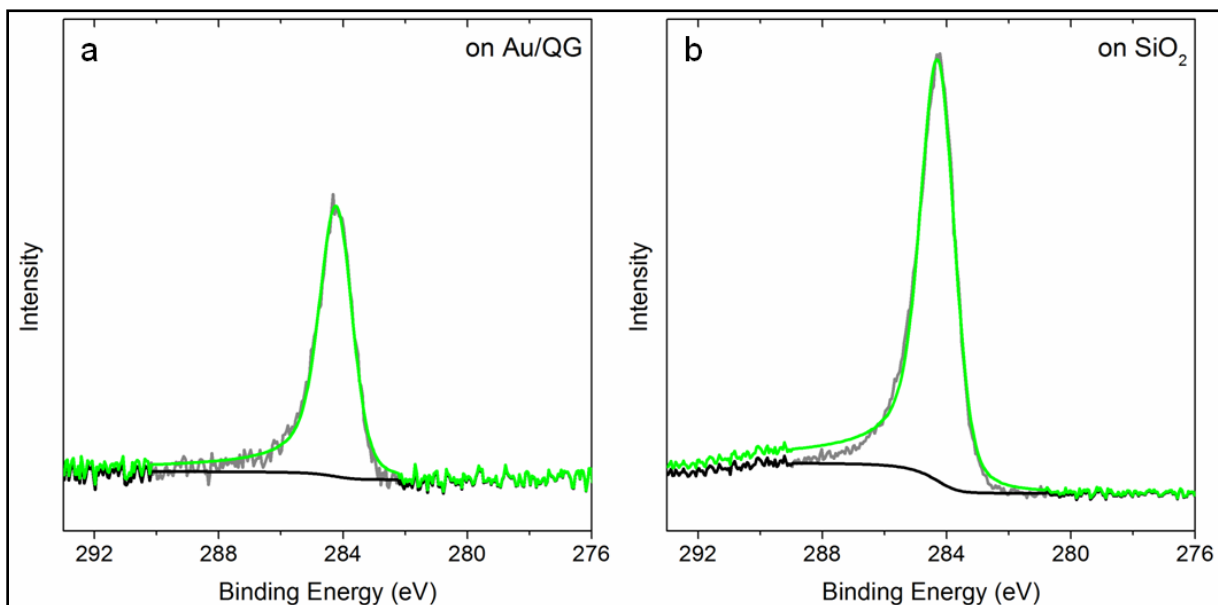


Abbildung 85: XPS Spektren von nanokristallinem Graphen geheizt unter Schutzgasatmosphäre auf Au/QG bei 1000 °C (a) und auf SiO_2 bei 1000 °C (b). Für die Anpassung der Signale wurde die Doniach-Sunjic-Linienform mit einem Asymmetriefaktor von 0,08 und einer Faltungsbreite von 450 verwendet.

10.5 Entstehung von Inhomogenitäten durch Tempern auf Gold

In Abbildung 86 sind ortstgetreue Aufnahmen eines optischen Mikroskops von einer CNM/Goldschicht, die auf Quarzglas transferiert wurde (a & d), nach dem Heizen bei 750 °C (b & e), sowie von der nanokristallinen Graphenschicht nach dem Transfer auf Siliziumoxid (c & f) dargestellt. Durch den Übertrag auf Quarzglas wurden einige Falten (dunkel) erzeugt. Nach dem Heizen treten zusätzlich runde Strukturen auf, deren Zentren höher als ihre Umgebung erscheinen. Es sind mindestens zwei Entstehungsprozesse denkbar; zum einen wird der erste Übertrag von Glimmer auf Quarzglas im Wasser durchgeführt, so dass zwischen Gold und Quarzglas eine Wasserschicht vorhanden ist. Ein Großteil des Wassers wird zwar durch die anschließenden Schritte (antrocknen mit Stickstofffluss und Heizen) entfernt, es können aber lokal Wasserreste zwischen der Goldschicht und dem Quarzglas eingeschlossen werden.

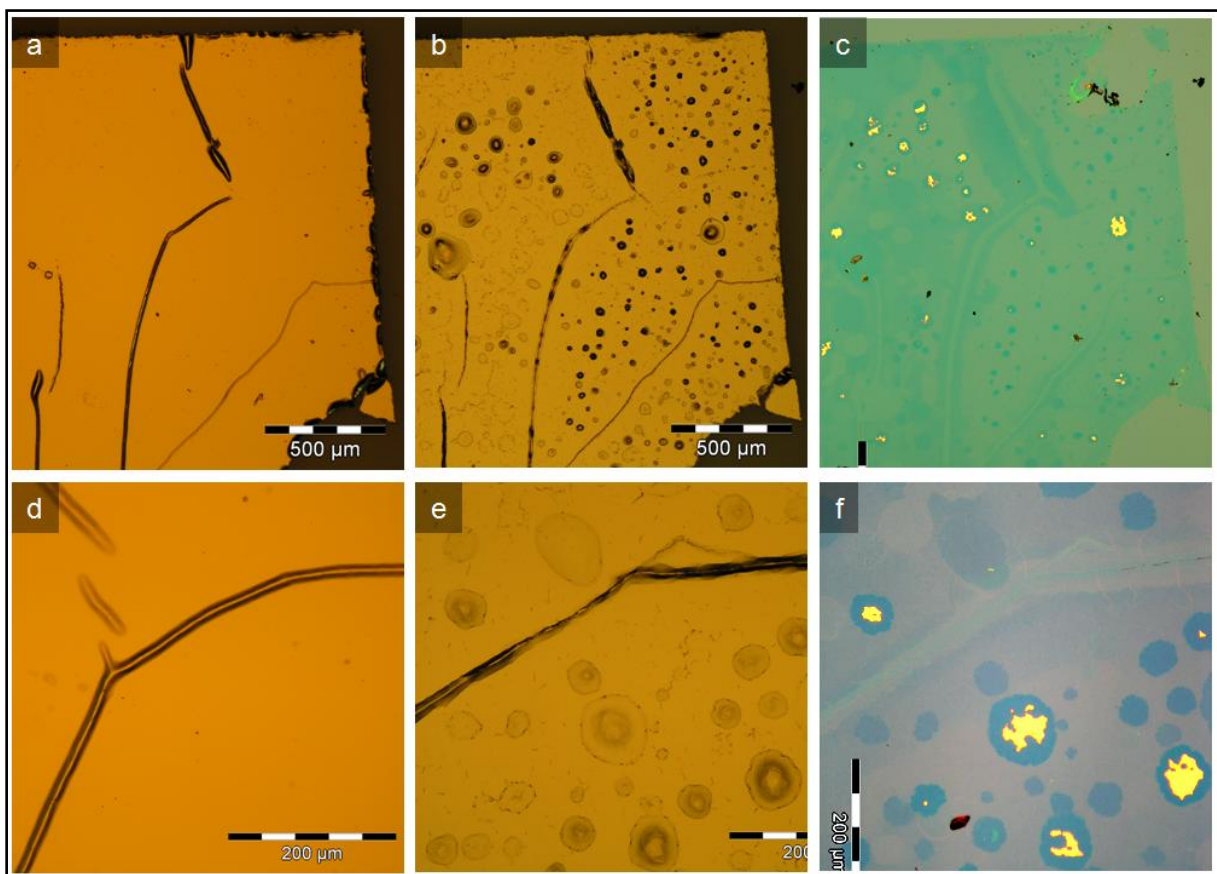


Abbildung 86: Optische Mikroskopie-Aufnahmen von einer Kohlenstoffnanomembran auf Gold nach dem Übertrag des CNM/Gold-Stapels auf Quarzglas (a & d), nach dem Heizen auf Gold/Quarzglas (b & e) und nach dem Transfer auf Siliziumoxid (c & f). Die Vergrößerung des Mikroskops ist für (a - c) gleich und ebenso für (d - f). Es wurde BPT als Präkursor verwendet und das Heizen bei einer Temperatur von 750 °C für 30 Minuten unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Durch das Heizen bei hohen Temperaturen wird das Wasser gasförmig, wodurch das Volumen des Einschlusses anwächst. An dieser Stelle ist der thermische Kontakt des Golds zum Quarzglas verringert und entsprechend ist die effektive Temperatur der Kohlenstoffnanomembran lokal geringer als in der Umgebung. Das führt zu einem abweichenden Grad der Umwandlung zu Graphen an diesen Stellen. Zusätzlich ist bekannt, dass dünne, metallische Filme bei hohen Temperaturen aufgrund der Minimierung der Gesamtenergie des Systems Metallfilm/Substrat und infolge der erhöhten Diffusionsrate

entnetzen [195], [196]. Dadurch bilden sich aus einer flachen Goldschicht nach hinreichender Verweildauer Goldinseln, auf denen ebenfalls geringere Temperaturen als auf dünnen Bereichen vorherrschen sollten. Während der Umordnung der Goldatome und Deformation der Goldschicht durch Gasblasen bei hohen Temperaturen ist anzunehmen, dass die Kohlenstoffnanomembran beschädigt wird.

Nach dem anschließenden Ätzen des Goldes und dem Übertrag auf Siliziumoxid bleiben die runden Strukturen erhalten und zeigen einen höheren Kontrast als umgebenden Bereiche. Auch in den Bereichen, in den zuvor die Falten durch den ersten Transfer waren, zeigen sich Abweichungen von der Umgebung, der Kontrast zur Unterlage an diesen Stellen ist geringer. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das Heizen auf Gold Inhomogenitäten in den erzeugten Kohlenstofffilmen verursacht.

10.6 Ramanmessung von CNMs nach der thermischen Umwandlung auf nichtmetallischen Substraten unter Schutzgas

Um den Einfluss des Austauschs der Goldoberfläche durch nichtmetallische Substrate auf die Struktur der erzeugten Kohlenstoffschichten zu untersuchen, wurden Ramanspektren von mehrlagigen CNMs nach der thermischen Umwandlung aufgenommen. Die Merkmale der Spektren sind die gleichen wie für die Proben die auf Gold getempert wurden (vergleiche Abschnitte 4 und 5.1). Desweiteren gibt es im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied in den $I(D)/I(G)$ -Verhältnissen zwischen SiO_2 ($I(D)/I(G) = 1,19 \pm 0,01$) und Al_2O_3 ($I(D)/I(G) = 1,12 \pm 0,07$) Oberfläche.

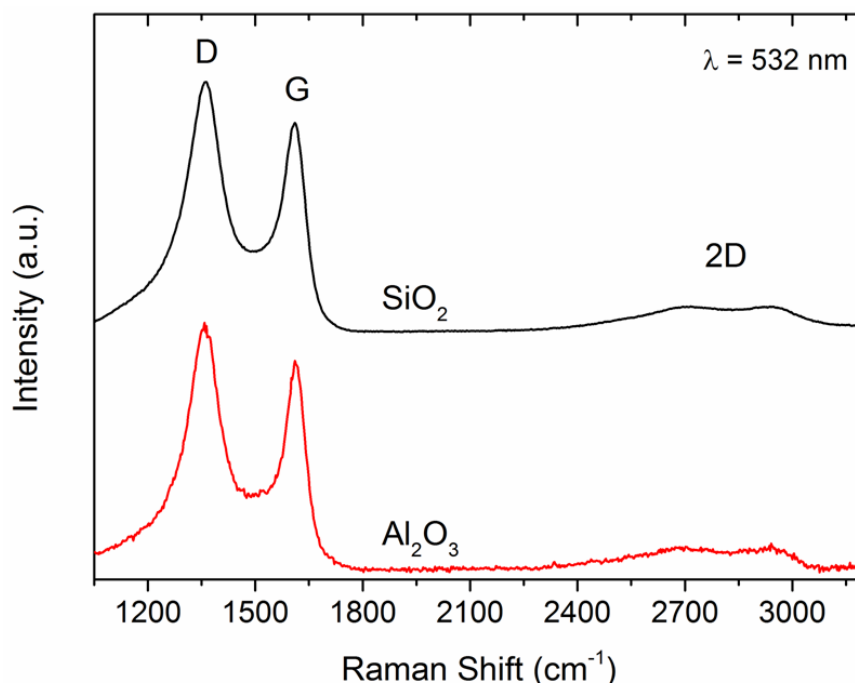


Abbildung 87: Ramanspektren von CNMs nach der thermischen Umwandlung auf SiO_2 (schwarz) und Al_2O_3 (rot) unter Schutzgas. Die zweilagige BPT CNM auf Al_2O_3 wurde schrittweise bis auf $1250\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die vierlagige BPT CNM auf SiO_2 wurde schrittweise bis auf $1300\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm .

10.7 AFM an getemperten Multilagen auf SiO₂

Um die Verfälschung der Höheninformationen von Rasterkraft-Messungen durch die Änderung der chemischen Umgebung an der gleichen Kante zu vermeiden, wurden zwei Lagen Kohlenstoffnanomembran versetzt auf Siliziumoxid gestapelt und bei 1100 °C im Rohrofen unter Schutzgas getempert. Durch diesen Heizprozess sollten die Reste des Transferpolymers desorbiert worden sein. Diese Probe wurde dann von Martin Dorn in der Gruppe von Prof. Dr. Rabe (HU Berlin) mit einem AFM vermessen [197].

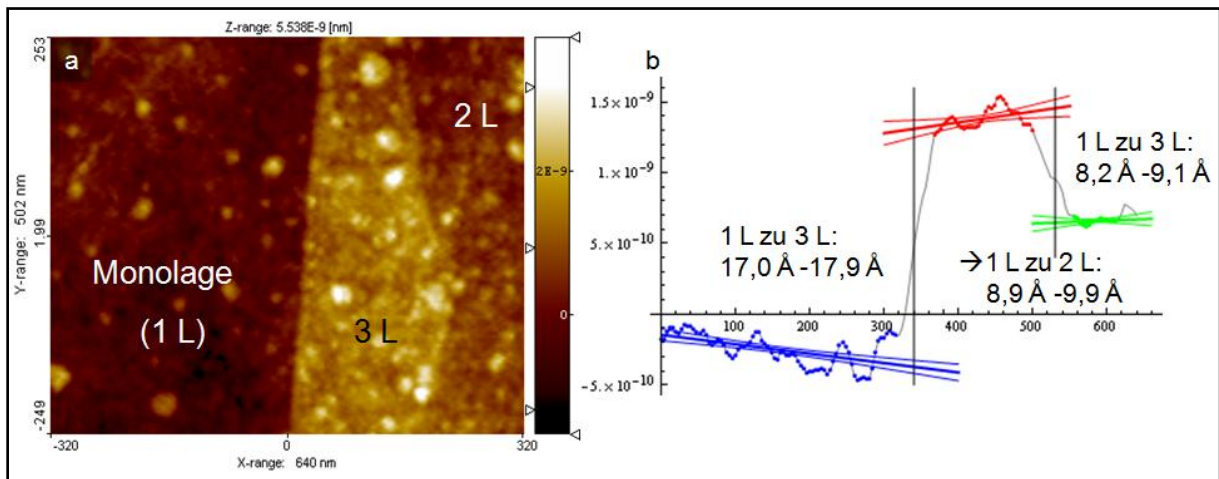


Abbildung 88: (a) AFM-Aufnahme einer mehrlagigen, getemperten CNM-Probe auf Siliziumoxid. (b) Höhenprofil. Quelle: [197].

In Abbildung 88 (a) ist eine Stelle zu sehen, an der eine Lage umgeklappt ist und eine dadurch eine Dreifachlage gebildet wurde. Die Dreifachlage grenzt nach links an eine Monolage und nach rechts an eine Doppellage. An den senkrechten Linien wurden die Abstände bestimmt und das Mitteln über alle Werte ergibt eine Dicke von einer Lage getempertter Kohlenstoffnanomembran von $(8 \pm 1) \text{ \AA}$.

10.8 Einheitszellen des BPT SAMs und des Graphens auf Cu (111)

Aus den LEED und STM Messungen des selbstorganisierten Monolage und des Graphens auf dem Kupfereinkristall können die Einheitszellen der (Über-)Strukturen bestimmt werden. In Abbildung 89 ist das Kupfergitter in grau und die Einheitszelle der jeweiligen Kohlenstoffschichten in rot dargestellt. Nur die Strukturen nach dem Tempern sind kommensurabel mit der Kupferoberfläche.

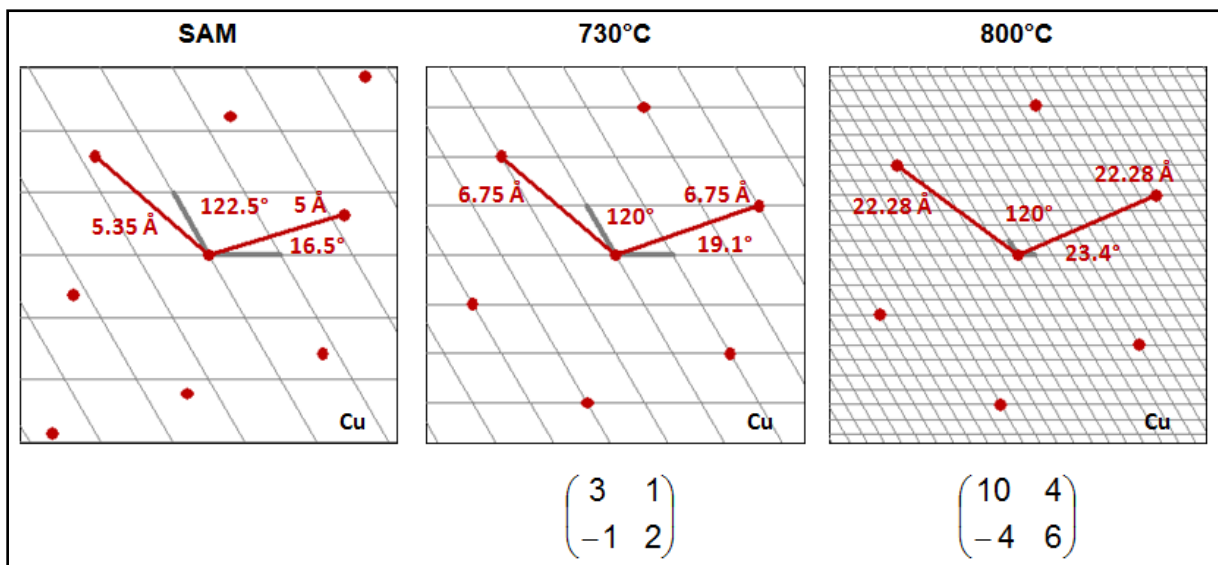


Abbildung 89: Schematische Darstellung der Einheitszellen von dem BPT SAM (SAM), partiell (730 °C) und vollständig umgewandeltem Graphen (800 °C) auf Cu (111), erstellt mit LEEDpat 3.0.

10.9 LEED Aufnahmen bei nicht-senkrechttem Elektroneneinfall

Einen Hinweis auf die Kristallinität des hergestellten Graphens kann aus den LEED Aufnahmen bei nicht-senkrechttem Primärelektroneneinfall zur Kupferoberfläche abgeleitet werden. Liegen im bestrahlten Bereich viele Kristallite mit zufälliger Orientierung vor, überlagern die Beugungspunkte jedes einzelnen Musters zu einem geschlossenen Ring. In Abbildung 90 (a) und (b) sind Beugungsringe mit geringer beziehungsweise hoher Intensität zu erkennen. Das bedeutet, dass die Graphenprobe, die bei 800 °C getempert wurde, aus vielen Graphenkristalliten mit verschiedenen Orientierungen besteht. Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der TEM-Untersuchung der freistehenden Graphenbereiche bestätigt.

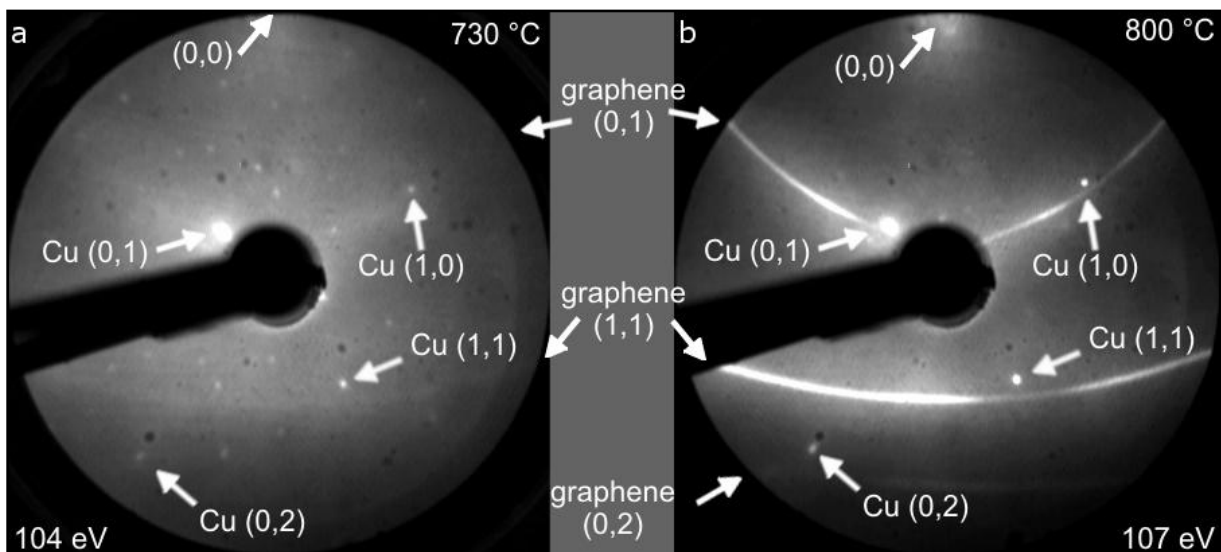


Abbildung 90: LEED Muster bei nicht-senkrechttem Elektroneneinfall von Graphen/Cu getempert bei 730 °C (a) und bei 800 °C (b). Quelle: [198].

10.10 Analyse der Größenverteilung von Inseln

Um die Anzahl und Größenverteilung der Inseln in HIM Bildern zu bestimmen, wurde ein Bereich homogener Helligkeit ausgewählt. Dann in dem Bildbearbeitungsprogramm Gimp 2.8 mit einem selektiven Gaußschen Weichzeichner belegt und in ImageJ 1.46 importiert. Dann wird ein Helligkeitsgrenzwert eingestellt, um nur die Flecken auszuwählen. Die nicht ausgewählten Bereiche werden gelöscht. Anschließend kann man die Inseln analysieren lassen, wodurch die Anzahl und Größe bestimmt werden. Um das Rauschen des Bilds nicht mit zu zählen, wurde vorher der Weichzeichner verwendet und kann nun noch eine Mindestgröße für erfasste Inseln angegeben werden.

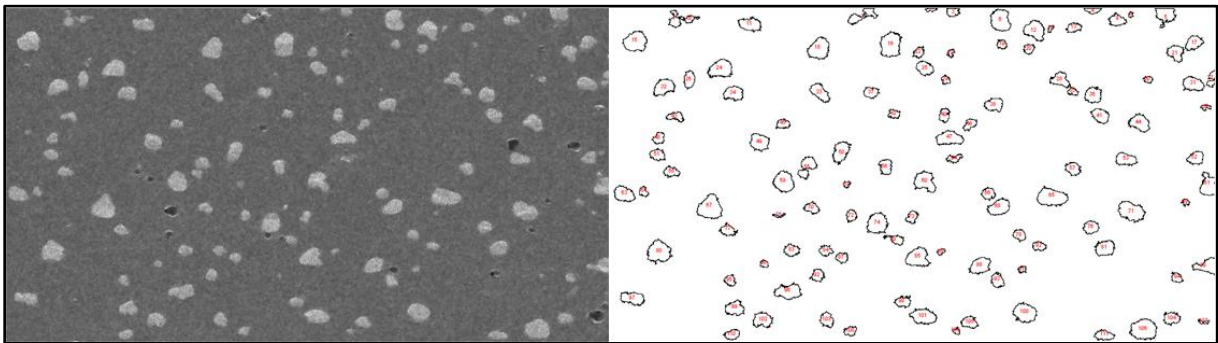


Abbildung 91 Links: ausgewählter Bereich eines HIM-Bilds nach dem selektiven Gaußschen Weichzeichner. Rechts: nach Grenzwertfestlegung und Fleckenanalyse durch ImageJ.

Diese Daten werden dann mithilfe des Skalenbalkens von Pixel in Nanometer umgerechnet. Die Prozedur wird für verschiedene Bilder der entsprechenden Proben durchgeführt. Um die verschiedenen Bereiche miteinander zu vergleichen, wird die Menge an Inseln auf den gemessenen Bereich bezogen und am Ende der Mittelwert gebildet. Daraus kann dann ein Histogramm erstellt werden und die mittlere Flächenbedeckung berechnet werden. Es wurde ein gewichteter Mittelwert verwendet, um die unterschiedliche Größe des sichtbaren Bereichs zu berücksichtigen. Der Fehler der Flächenbedeckung wurde als Standardabweichung der verschiedenen Bilder pro Probe berechnet.

10.11 Vorbehandlung von Kupferfolien

Die gelieferten Kupferfolien (Alfa Aesar, Reinheit Cu 99,999 %, Dicke 25 μm) zeigen deutliche Walzabdrücke auf der Oberfläche. Diese sind sowohl mit dem Helium Ionen Mikroskop Abbildung 92 (a) als auch mit dem Rasterkraftmikroskop Abbildung 93 (a) klar zu erkennen. Um die Rauigkeit der Folien zu senken und die Oxidschicht der Kupferoberfläche zu entfernen, werden die Folien zuerst für zwei Stunden bei 1015 $^{\circ}\text{C}$ im Rohrfen unter Wasserstoffatmosphäre und einem Druck von 1mbar geheizt.

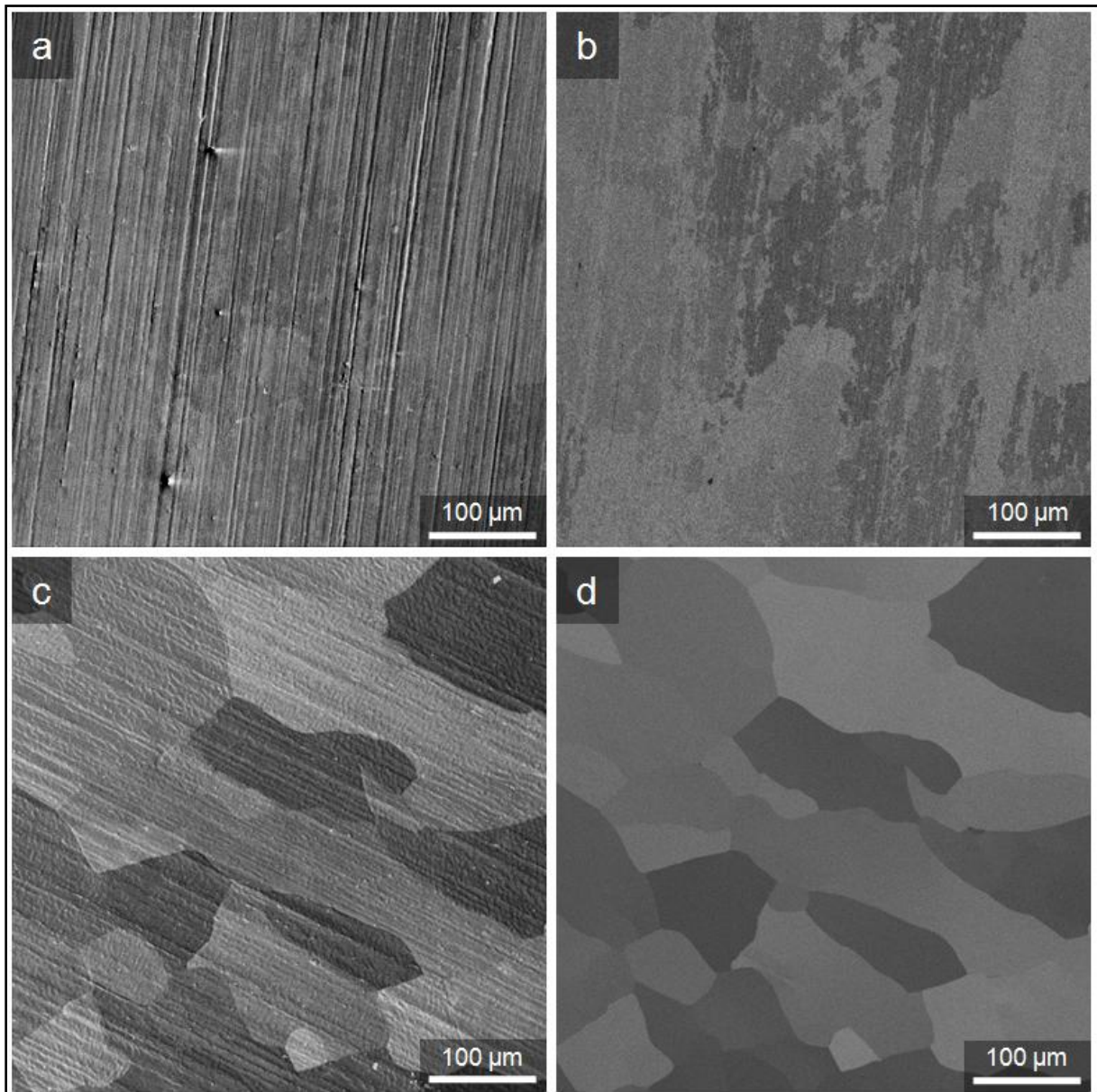


Abbildung 92: Helium-Ionen-Mikroskopie Aufnahmen von (a & b) einer unbehandelten Kupferfolie und (c & d) von einer behandelten Folie. Für die Bilder a & c wurde der Sekundärelektronendetektor verwendet. (b & d) wurden im Rutherford backscattering (RBI) Modus aufgenommen.

Das Aufheizen des Rohrs erfolgt bis 950 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Rampe von 500 K/h und wird anschließend auf 150 K/h verringert um ein Überschreiten der Zieltemperatur zu vermeiden. Nach dem Heizen bei 1015 $^{\circ}\text{C}$ wird der Ofen von den Proben weggeschoben, wodurch die Proben innerhalb von 15 Minuten auf Raumtemperatur abkühlen. Vor dem Aufdampfen des

Moleküls werden die Folien in der UHV-Kammer mehrfach gesputtert und bei 350 °C geheizt, um die Verunreinigungen auf der Oberfläche komplett zu entfernen. Nach diesen zusätzlichen Schritten wurde die gereinigte Kupferfolie mit dem HIM und AFM untersucht.

Die Veränderungen sowohl in der Oberflächenbeschaffenheit, als auch in der Kristallgeometrie sind in Abbildung 92 und Abbildung 93 zu sehen. Im RBI Modus erkennt man die Größe der verschiedenen orientierten Kupferkörner. Bei der unbehandelten Folie scheinen die Kupferkristallite relativ klein und unzusammenhängend zu sein. Nach der Temperaturbehandlung sind größere Kristallite zu erkennen. Die Rauigkeit der Oberfläche nimmt ebenfalls deutlich ab, es bleiben aber die typischen Walzabdrücke sichtbar. Um die Änderung zu quantifizieren, wurde die RMS-Rauigkeit mehrerer AFM-Messungen gemittelt.

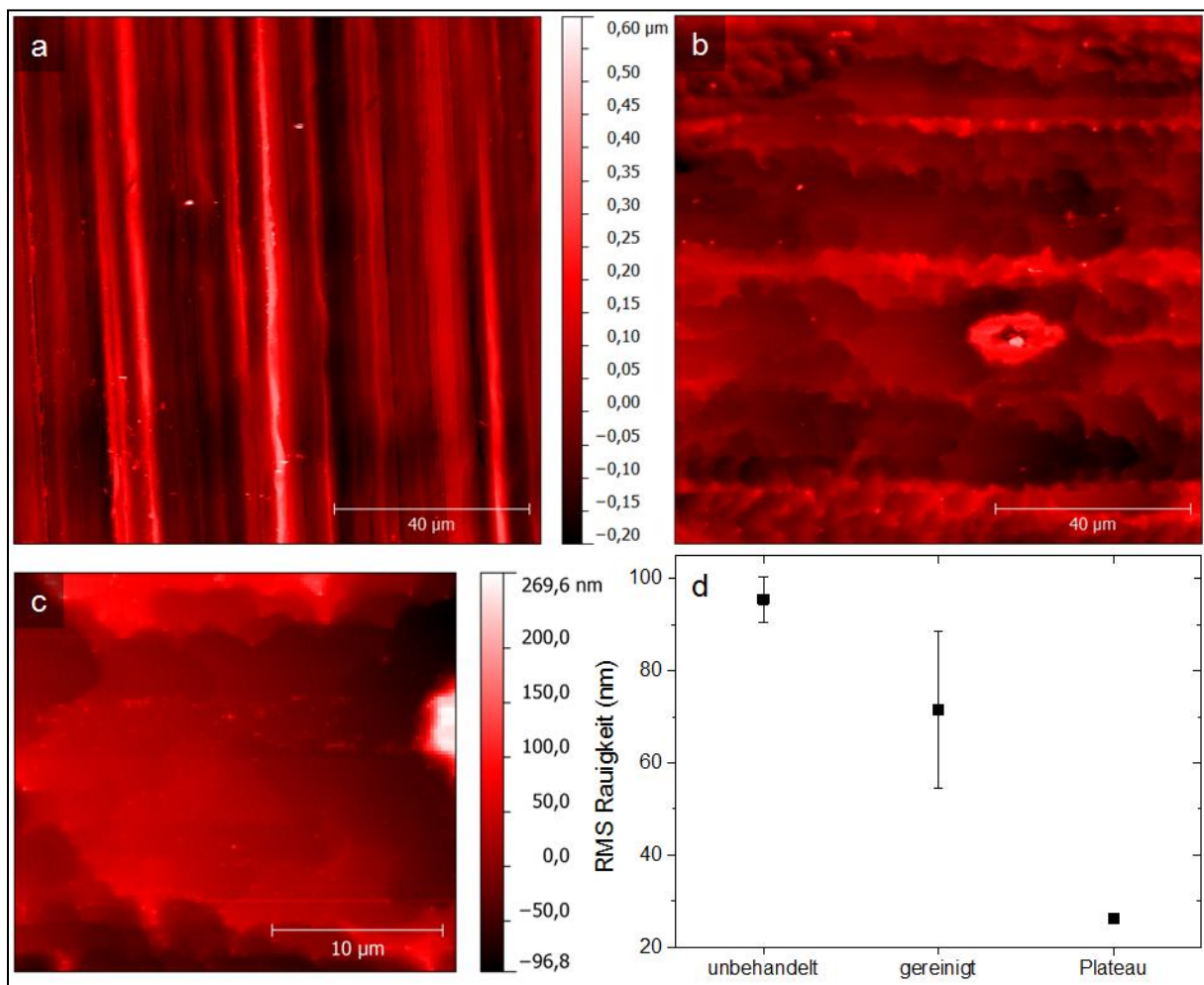


Abbildung 93: AFM-Aufnahmen von (a) einer unbehandelten Kupferfolie und (b) von einer behandelten Folie. In (c) ist ein Ausschnitt aus (b) dargestellt, der ein flaches Plateau zeigt. Die RMS Rauigkeit in (d) verdeutlicht die Veränderung durch die Behandlung.

Betrachtet man die komplette Fläche der Bildausschnitte sinkt die Rauigkeit von (96 ± 5) nm auf (71 ± 17) nm. Es fällt aber auf, dass nach der Temperaturbehandlung auch besonders flache Bereiche, wie in Abbildung 93 (c), vorhanden sind. Die Rauigkeit dieses Plateaus beträgt 26nm und man kann Stufen mit einer Höhe von wenigen Nanometern erkennen. Die Temperaturbehandlung führt also zu einer Reduktion der Oberflächenrauigkeit und zu einer Erhöhung der Korngröße der Kupferkristallite.

10.12 Steigerung der Umwandlungstemperatur auf Kupfer

Es wurde zuvor schon gezeigt, dass die Größe der Graphenkristallite mit steigender Umwandlungstemperatur anwächst. Davon ausgehend wurde die Temperatur für eine BPT CNM auf Kupfer bis zu ungefähr 900 °C für eine Stunde erhöht. Nach diesem Tempersschritt ist aber nur noch wenig Kohlenstoff mittels XPS nachweisbar (Abbildung 94 (a)). Das Ramanspektrum (b), auf Kupfer gemessen, zeigt ebenfalls nicht die typischen Merkmale von Graphen. Die Untersuchung mit dem Heliumionenmikroskop lieferte Aufnahmen, in denen hauptsächlich Merkmale der Kupferfolie auffielen. Nach dem versuchten Transfer dieser Probe auf Siliziumoxid sind im optischen Mikroskop (d) nur die Verunreinigungen am Rand, aber keine Graphenschicht zu erkennen.

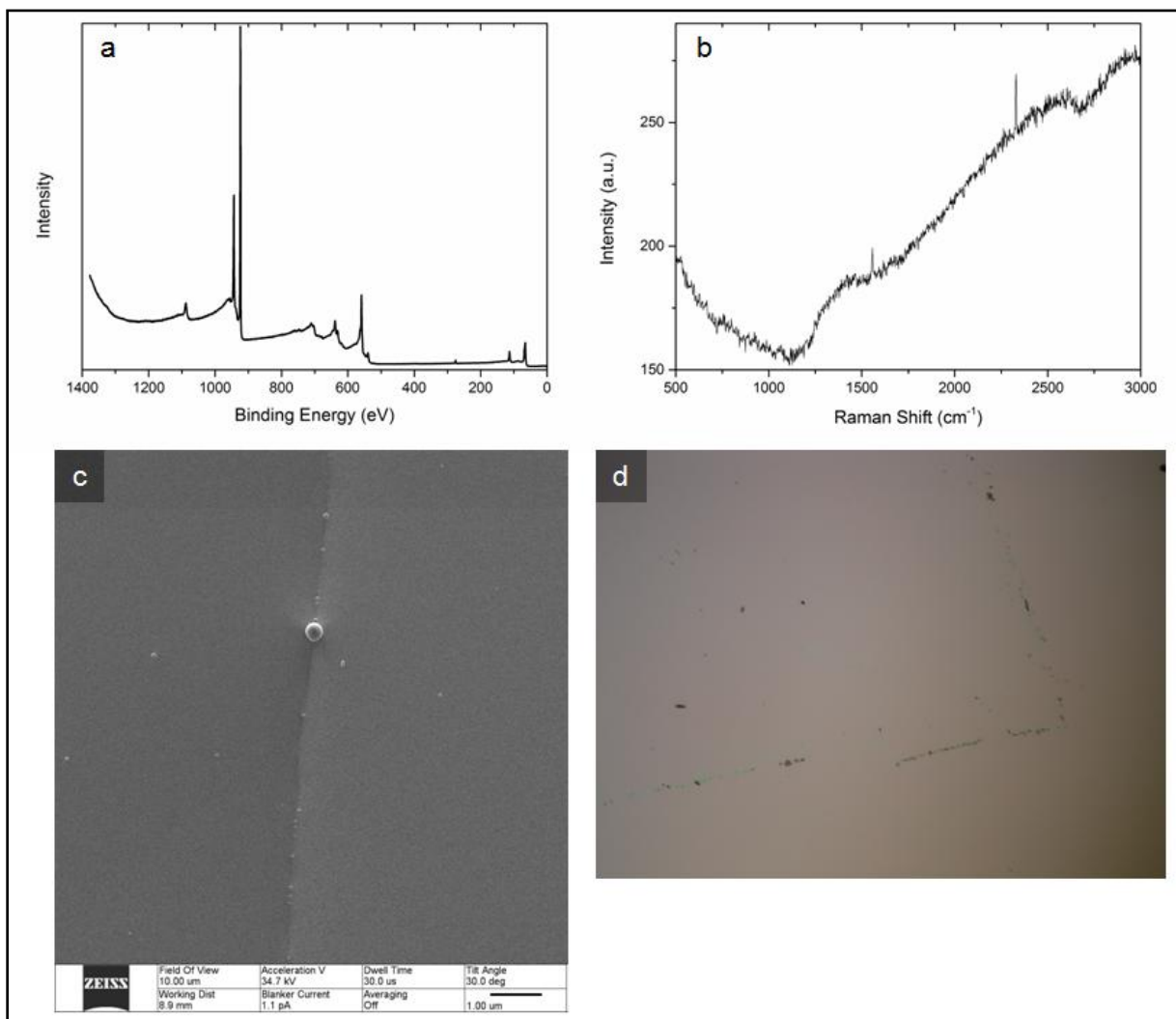


Abbildung 94: (a) XP Übersichtsspektrum von einer BPT CNM geheizt bei 900 °C auf Kupfer. (b) Ramanspektrum derselben Probe. (c) HIM-Aufnahme derselben Probe. (d) Optische Aufnahme nach dem versuchten Transfer auf Siliziumoxid.

Es existiert also ein Parameterraum, in welchem die Umwandlung von BPT CNMs zu qualitativ hochwertigen Graphen gelingt. Bei zu geringer Temperatur wird nanokristallines Graphen gebildet und bei zu hoher Temperatur ist keine geschlossene Kohlenstoffschicht auf der Kupferoberfläche vorhanden.

10.13 Moiré Muster von Graphen Doppellagen im AC HRTEM

Es wurde von Warner et al. [108] gezeigt, dass durch die Überlagerung von mehreren, zueinander gedrehten Graphenlagen Moiré-Muster bei der Untersuchung im HRTEM entstehen. Um nachzuweisen, dass es sich tatsächlich bei den beobachteten Moiré-Mustern der in dieser Arbeit untersuchten Proben um Doppellagen handelt, wurde das von Warner et al. angewandte Vorgehen, schnelle Fourier Transformation (FFT) des Bildausschnitts, Filterung und Rücktransformation, angewendet. Es wurde ein Bildausschnitt gewählt, der in der oberen Hälfte ein Moiré-Muster zeigt und im unteren Bereich das hexagonale Muster von einer Lage Graphen. Nach der FFT lassen sich im Frequenzraum 12 Punkte erkennen, die auf zwei hexagonale Strukturen mit ungefähr 30° Rotation zueinander schließen lassen. Wird so gefiltert, dass nur ein Satz von 6 Punkten zur Rekonstruktion verwendet wird, können die einzelnen Graphenlagen getrennt werden. Man erkennt dann, dass die Graphenmonolage, die im Originalbild im unteren Bildausschnitt zu sehen war, auch im oberen Teil des Bildes vorliegt. Hinzu kommt im oberen Bildausschnitt eine zweite Graphenlage, deren Orientierung zur ersten Lage gedreht ist.

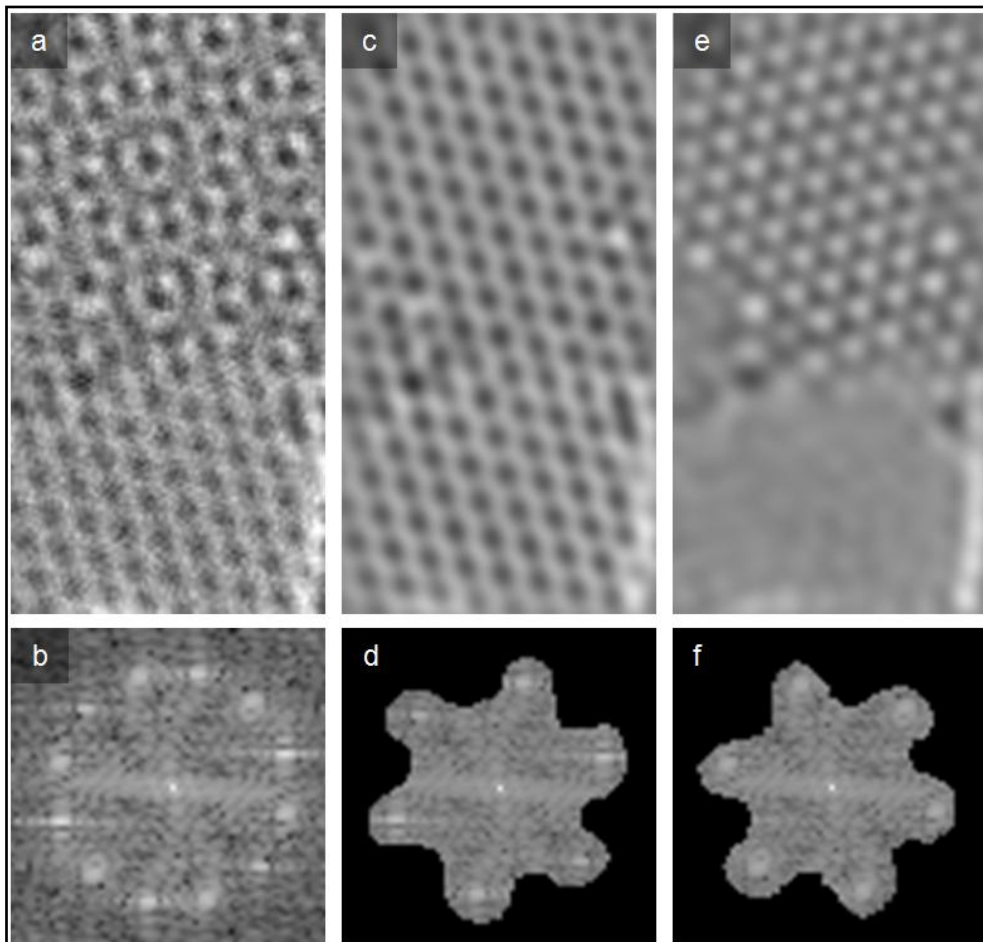


Abbildung 95: (a) Vergrößerung einer HRTEM Aufnahme von einer freistehenden Doppel- und einer Monolage Graphen. Das Graphen wurde durch die Umwandlung einer BPT CNM auf Kupfer bei 790°C für 60 Minuten im UHV hergestellt. (b) Schnelle Fourier Transformation (FFT) des Ausschnitts (a). Es sind darin 12 Punkte zu erkennen. (c) Rekonstruiertes Bild nach der Filterung mit der Maske (d). Die geschwärtzten Bereiche in (d) tragen nicht zum rekonstruierten Bild bei. Dadurch wird die unterliegende Graphen Monolage sichtbar. Das rekonstruierte Bild (e) nach der Filterung mit der Maske (f) zeigt die zweite Graphenlage.

10.14 HIM an freistehenden Graphen-Membranen

Die Kontrastunterschiede aus Abschnitt 6.2 von teilweise umgewandelten Graphenproben sind auch bei freistehenden Schichten sichtbar. Die gemessenen Sekundärelektronen in den freistehenden Bereichen gehen offensichtlich nicht von einem Volumenmaterial, sondern von der dünnen Kohlenstoffschicht aus. Das ist ein Hinweis darauf, dass der zugrunde liegende Mechanismus nicht auf Channeling beruht. Des Weiteren wurden an diesen Proben TEM Messungen durchgeführt. Die helleren Bereiche zeigen eine hohe Kristallinität, während in den dunkleren Bereichen nanokristallines Graphen vorhanden ist. Somit stehen die Resultate der freistehenden Schichten im Einklang mit den Ramanmessung des Graphens auf Siliziumoxid.

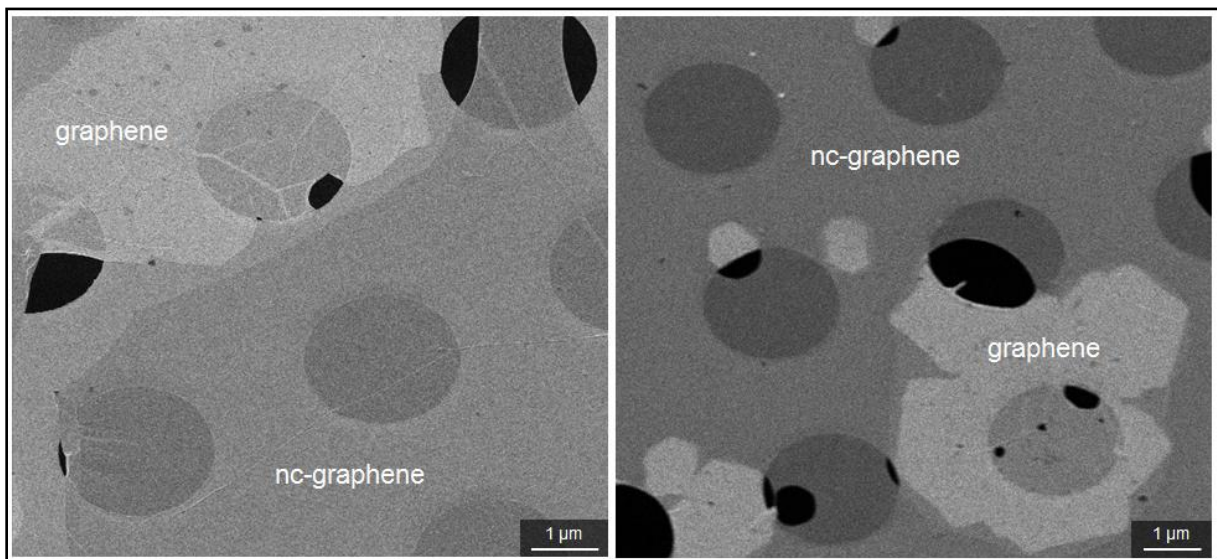


Abbildung 96: HIM-Aufnahme an freistehenden Graphenschichten aus dem Präkursormolekül TPP, übertragen auf TEM-Netzchen. Es sind deutlich zwei verschiedene Materialien in den Aufnahmen zu erkennen.

10.15 Quanten-Hall-Effekt von einer Lage Graphen aus einem BPT SAM

Berechnet man aus dem gemessenen Hallwiderstand ρ_{xy} und dem Magnetowiderstand ρ_{xx} der in Abbildung 60 beschriebenen Struktur die Halleitfähigkeit σ_{xy} nach der Formel:

$$\sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (10.1)$$

und trägt diese in Einheiten von $4e^2/h$ dar, ergibt sich die folgende Abbildung. Das Auftreten der Widerstandsplateaus ist charakteristisch für eine Monolage Graphen.

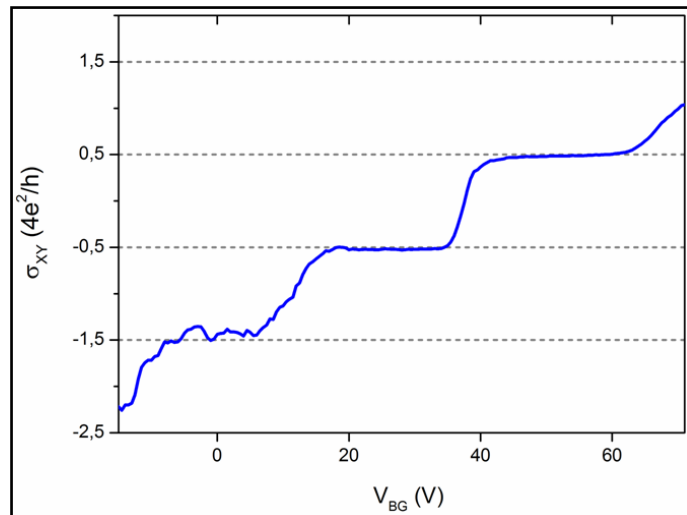


Abbildung 97: Hall-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Steuerspannung.

10.16 3D-Ramanmapping einer strukturierten Graphenprobe

Die dreidimensionalen Abbildungen Ramanbanden von einer strukturierten Probe in Abbildung 98 verdeutlichen die Intensitätsverhältnisse zwischen den drei Banden (gleiche Falschfarbenskala für alle drei Mappings). Die D-Bande zeigt außerhalb der der strukturierten Bereiche eine hohe Intensität. Durch die Kombination mehrere Charakterisierungsmethoden lässt sich auf das Vorkommen von defektem Graphen mit wenigen Nanometer großen Domänen und entsprechend vielen Korngrenzen schließen.

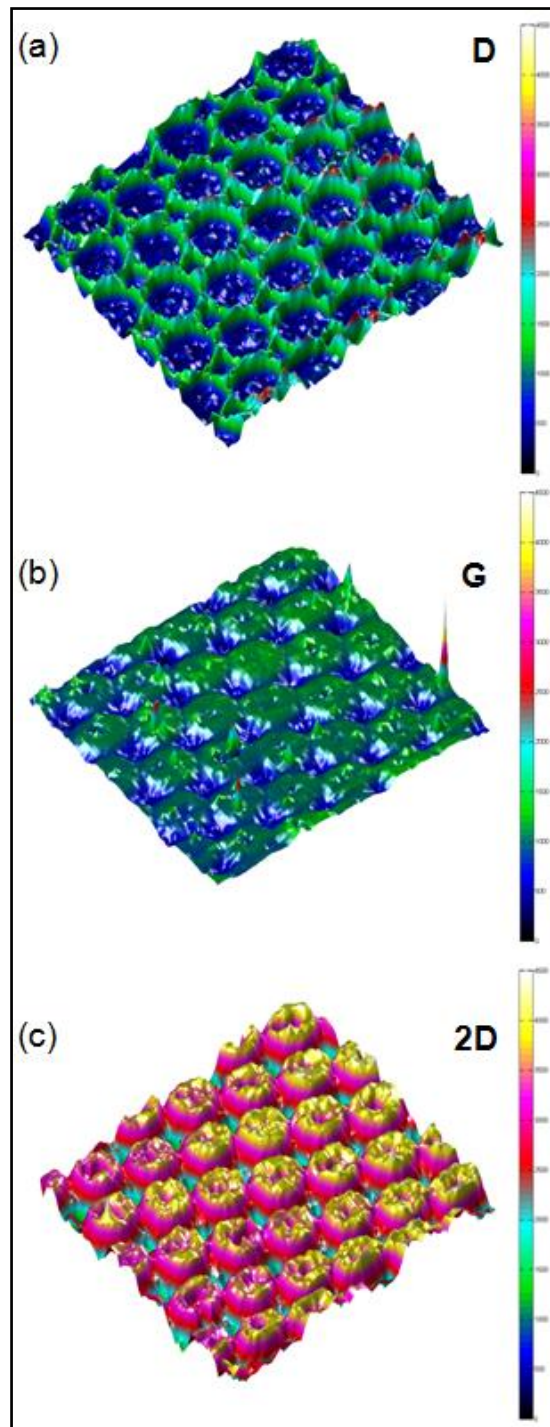


Abbildung 98: Ramanmapping der D- (a), G- (b) und 2D-Bande (c) bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm eines strukturierten Graphenbereichs (Quantifoil R3/3, 50mC/cm², 830°C für 1h).

10.17 AFM von strukturiertem Graphen auf Kupfer

Um den großen Höhenunterschied nach dem Heizen zu verifizieren, wurden von weiteren Strukturen AFM-Profile gemessen. Bei einer Struktur die mit einer Elektronendosis von 30 mC/cm^2 und einem AEI-Typ Netzchen als Maske bestrahlt wurde, beträgt der Höhenunterschied zwischen vorher bestrahltem Bereich und nicht-bestrahltem Bereich rund $2,0 \mu\text{m}$. Die Ramanspektren des Materials zeigen im Zentrum der Strukturen die typischen Merkmale von nanokristallinem Graphen, nur am Rand zeigt sich das Vorhandensein von defektreichem Graphen.

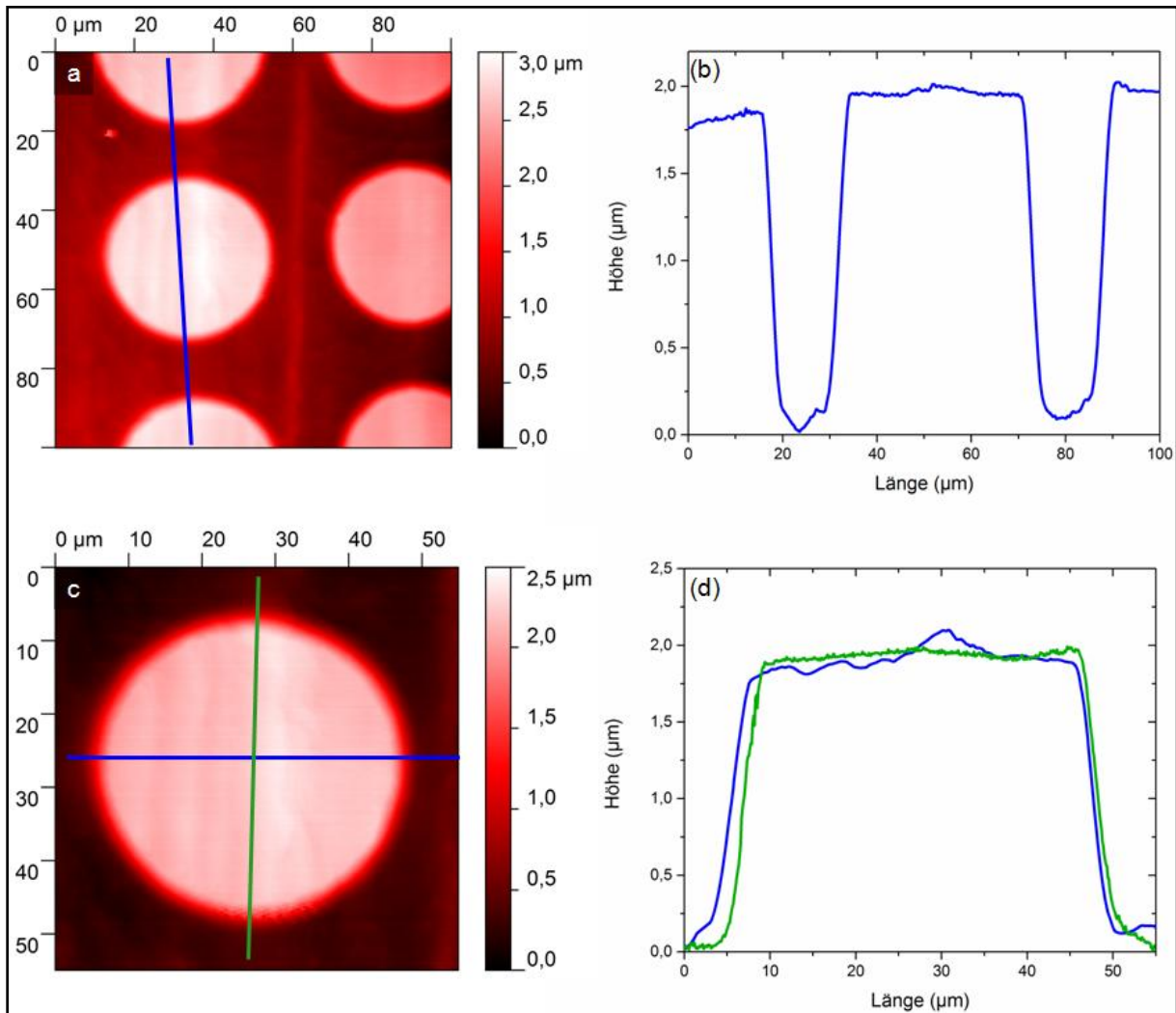


Abbildung 99: (a & c) AFM Messungen strukturierten Bereichen auf Kupfer (AEI-Typ, 100 eV , 30 mC/cm^2 , $800 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1h). (b - d) Höhenprofile der gekennzeichneten Linien.

10.18 Dosisreihe auf Cu-Einkristall untersucht mit REM

Abhängig von der Elektronendosis sind in den bestrahlten Bereichen zwei Arten von Flecken mit unterschiedlicher Größenverteilung zu erkennen. Bei geringen Dosen dominieren wenige große Flecken (Durchmesser $200 - 600 \mu\text{m}$), während bei hohen Dosen eine große Anzahl von kleinen Flecken (Durchmesser $40 - 70 \mu\text{m}$) vorhanden sind.

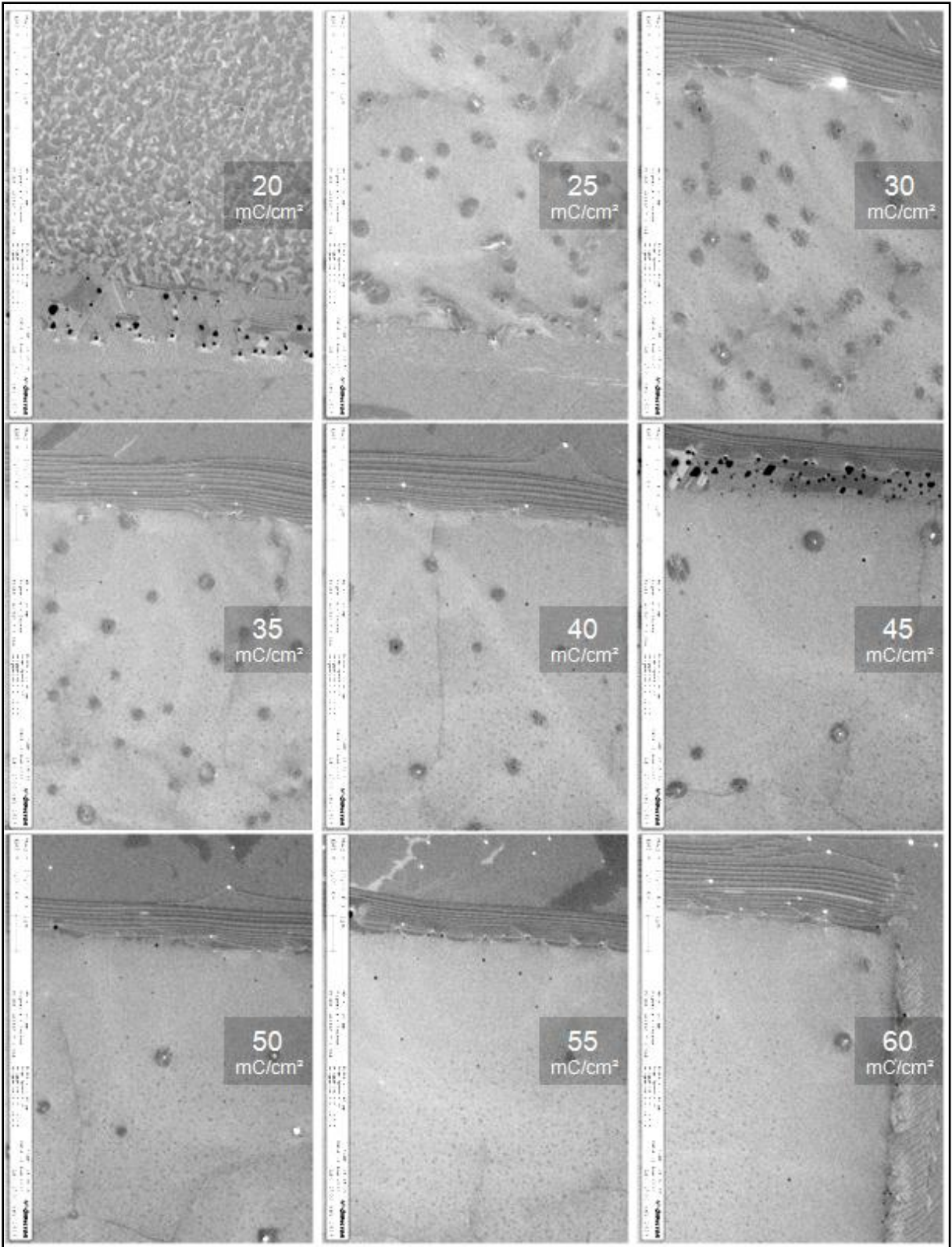


Abbildung 100: Vergrößerte REM-Aufnahmen der Flächen mit Dosen von 20 mC/cm² bis 60 mC/cm² (d) aus Abbildung 67 nach dem Tempern. Es wurden jeweils Stellen mit dem Übergang von unbestrahlten und bestrahlten Flächen ausgewählt.

10.20 Dosisabhängigkeit (50-125mC/cm²) auf Cu-Folie

Um die Dosisabhängigkeit im Bereich von 50-125 mC/cm² bei einer Primärelektronenenergie von 3 kV zu untersuchen, wurde die Struktur der Abbildung 102 (a) in einen BPT SAM auf einer Kupferfolie geschrieben. Das Tempern wurde bei einer Temperatur von 800 °C für 60 Minuten bei einem erhöhten Hintergrunddruck von 10⁻⁵mbar (UHV-Kammer wurde bis zu diesem Druck mit Argon geflutet) durchgeführt, um die Desorption von Kupfer aus den Bereichen ohne Kohlenstoffnanomembran einzuschränken. In der REM-Aufnahme nach dem Heizschritt (Abbildung 102 (b)) ist kein Unterschied zwischen den Flächen verschiedener Dosen zu erkennen. Nach dem Übertrag der Struktur auf Siliziumoxid (c) wurden Ramanmappings erstellt. Diese zeigen ebenfalls keine Unterschiede in Richtung der variierenden Elektronendosis. Es ist stattdessen ein Verlauf von oben nach unten zu beobachten, was wahrscheinlich auf lokale Verunreinigungen (hohe Konzentration nahe der unteren Kante) zurück zu führen ist.

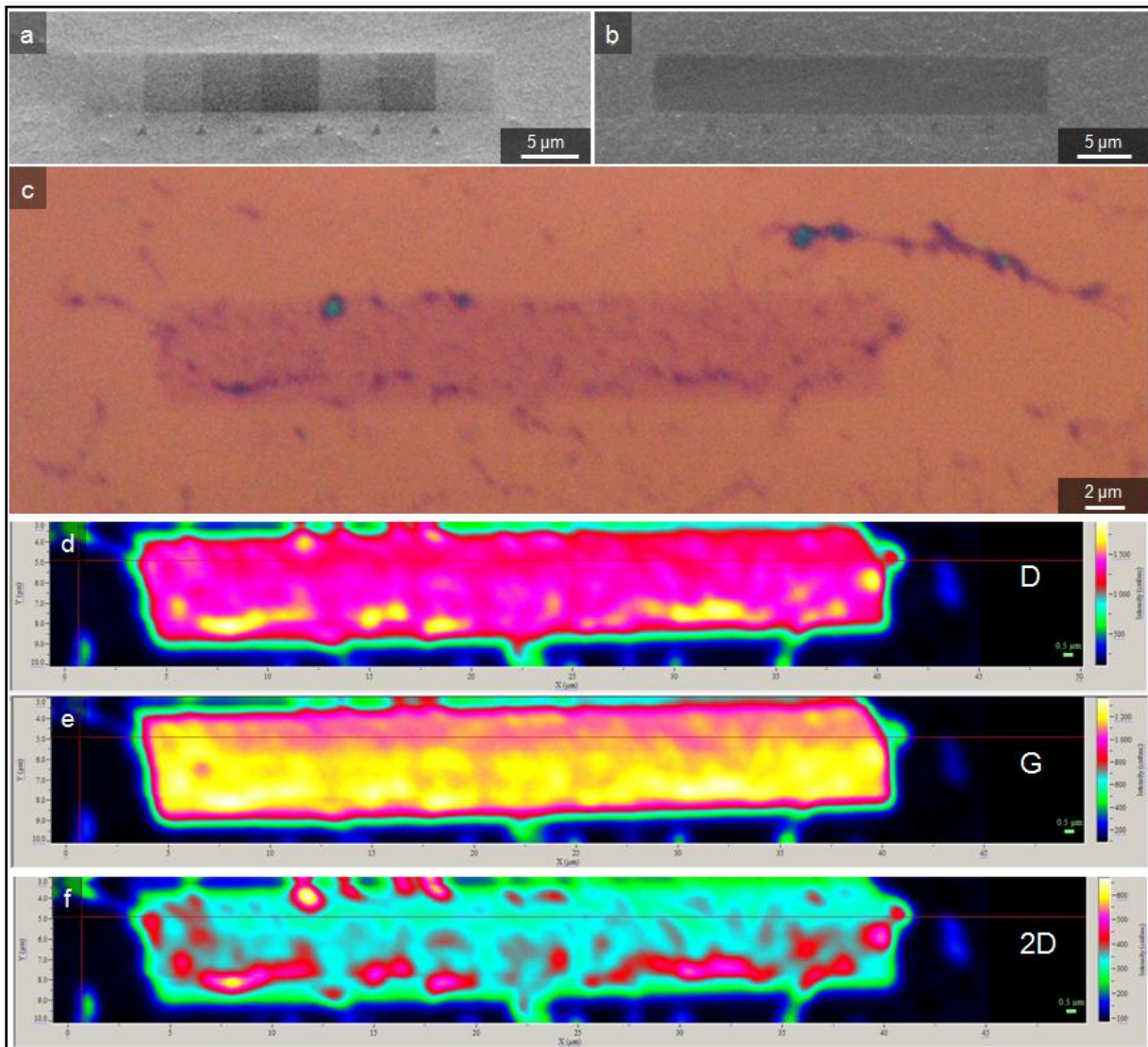


Abbildung 102: REM-Aufnahmen nach der Bestrahlung mit einer Dosis von links nach rechts von 50, 75, 100, 125, 75, 100, 50 mC/cm² und einer Primärelektronenenergie von 3,0 keV (a) und nach dem Heizen bei 800°C für 60 Minuten bei einem Druck von 10⁻⁵mbar einer Struktur mit variierender Dosis. (c) Aufnahme derselben Struktur nach dem Transfer auf Siliziumoxid. Von dieser Struktur wurden Ramanmappings D-Bande (d), G-Bande (e) und der 2D-Bande (f) aufgenommen.

10.21 XPS: Stickstoffhintergrund von gereinigten Kupferfolien

Bei der XPS-Messung von stickstoffdotiertem Graphen ist aufgefallen, dass schon bei gereinigten Kupferoberflächen ein schwaches Signal im Bereich um 404 eV auftritt. Dieses ist dem Stickstoffsignal überlagert und führt besonders bei niedrigen Stickstoffkonzentrationen zu falschen Rückschlüssen auf die chemische Zusammensetzung der Proben. Es könnte sich dabei um eine Kupferstickstoff-Verbindung oder um Spuren einer Verunreinigung handeln. Aufgrund der hohen Bindungsenergie und dem Fehlen von anderen unbekanntem Linien im Übersichtsspektrum der gereinigten Kupferfolien (0 - 1400 eV) können beide Möglichkeiten nicht sicher bestätigt oder ausgeschlossen werden. Es wird aber angenommen, dass es sich um einen Effekt des Kupfermaterials handelt und somit nicht direkt in Zusammenhang mit den Kohlenstoffschichten auf diesen steht. Daher wurden die Spektren von neun gereinigten Kupferfolien und zusätzlich dem gereinigten Kupfereinkristall auf eine einheitliche Intensität normiert und anschließend gemittelt. Die daraus resultierende Kurve wurde von allen Stickstoffspektren abgezogen.

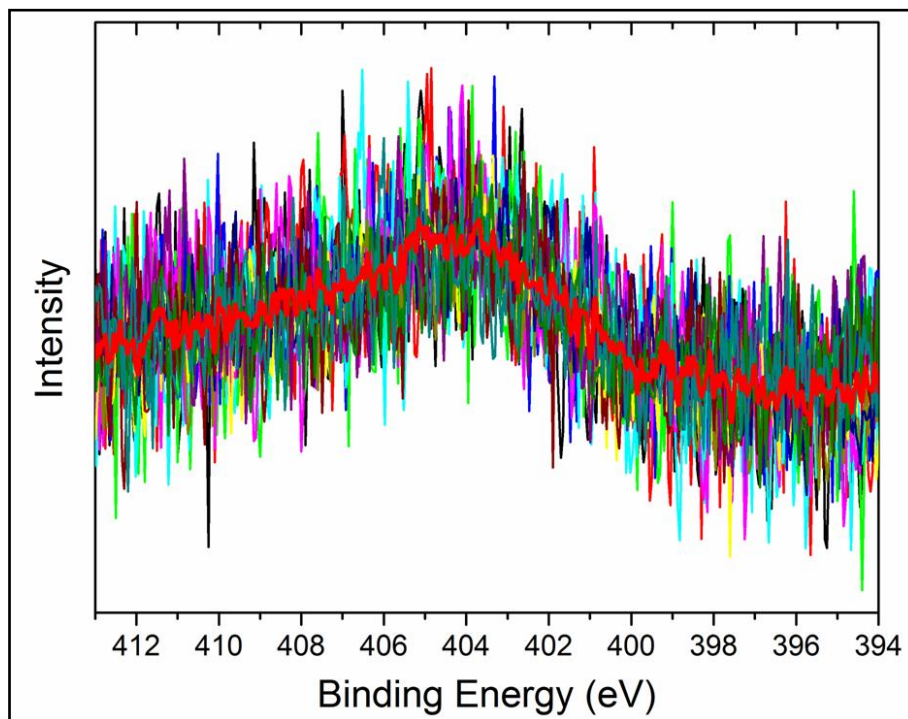


Abbildung 103: Stickstoff N1s-XP-Spektrum von mehreren gereinigten Kupferfolien und dem Kupfereinkristall. Die Proben wurden solange gesputtert und geheizt bis kein Kohlenstoff- und kein Sauerstoffsignal detektiert werden konnte. Die rote Linie zeigt den Mittelwert aller Linien.

10.22 Schematische Darstellungen der Stickstoffspezies

Um die Diskussion und Zuweisung der Kohlenstoff- und Stickstoffsignale im Abschnitt 8 besser nachvollziehen zu können, ist es hilfreich die möglichen Spezies zu betrachten.

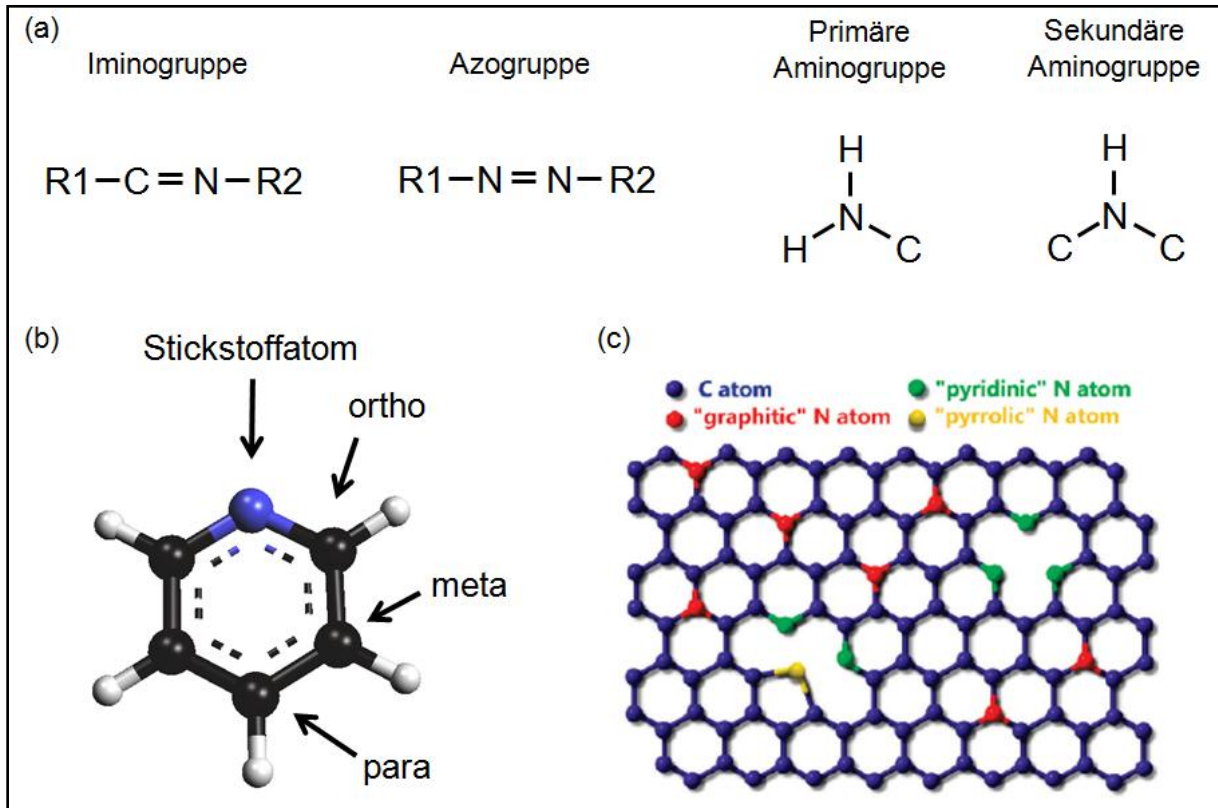


Abbildung 104: (a) und (c) Schematische Darstellung der Spezies die während der Elektronenbestrahlung und thermischen Umwandlung entstehen können. (b) Positionen der Kohlenstoffatome bezüglich des Stickstoffatoms im Pyridinring. Quelle für (c): [168].

Stickstoffspezies	Bindungsenergie (eV)	Quelle
Imino	397,8 - 399	[126], [186]
Azo	399,8	[185]
Pyrrrol	399,2 - 400,2	[182], [171], [174], [168]
Pyridin	398,5 - 398,7	[172], [174], [173]
graphitischer Stickstoff	401,3 - 401,8	[168], [173], [187]
<i>Amino</i>		
primär (C-NH ₂)	399 - 399,3	[126], [34]
sekundär (R ₂ -NH)	400,1 - 400,9	[199]

Tabelle 9: Zusammenstellung typischer Bindungsenergien diverser Stickstoffspezies.

10.23 XP Spektren der Umwandlung von TPP SAMs auf Kupferfolien in Graphen

Die Umwandlung von TPP SAMs in Graphen wurde nicht nur auf einem Kupfereinkristall, sondern auch auf Kupferfolien untersucht. Die Proben auf Cu-Folie können nach der Herstellung auf Siliziumoxid oder TEM-Netzchen übertragen werden. Da nach dem Tempern des Einkristalls bei 800 °C keine vollständige Umwandlung zu Graphen beobachtet werden konnte, wurde für die Folien die Temperatur auf 830 °C erhöht. Die Spektren wurden wie in Abbildung 76 gefittet, wobei die Spektren von Kohlenstoff und Stickstoff das gleiche Verhalten wie auf dem Einkristall als SAM und auch nach der Umwandlung zeigen. Durch die erhöhte Umwandlungstemperatur ist allerdings nach dem Heizen kein Stickstoffsignal nachweisbar. Unter Betracht des abgeschätzten C/N-Verhältnisses ($C/N \sim 0,01\%$, siehe Abbildung 83) ist nicht zu erwarten, dass eine solch geringe Stickstoffkonzentration mittels XPS nachzuweisen ist, da für XPS eine Nachweisgrenze der meisten Elemente von 0,1 % - 1 % angenommen wird [58].

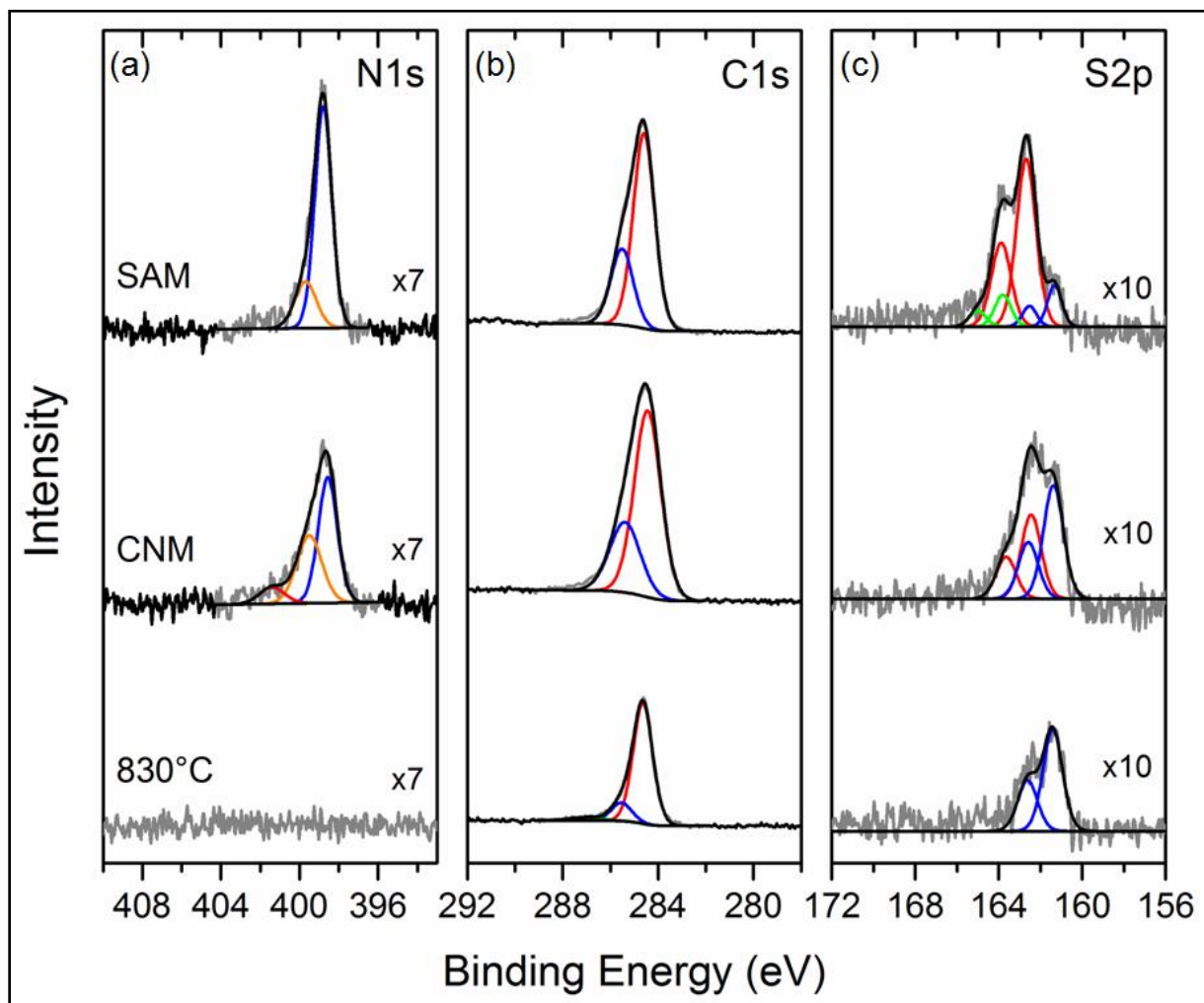


Abbildung 105: XP Stickstoff- (a) Kohlenstoff- (b) und Schwefelspektren (c) eines TPP SAMs auf einer Kupferfolie. Weiterhin ist die Entwicklung der Spektren mit den einzelnen Prozessschritten, Elektronenbestrahlung mit 50 mC/cm² (CNM) und Tempern bei 830°C im UHV dargestellt. Von den in (a) dargestellten Spektren wurde ein Hintergrund abgezogen.

Zusätzlich ist in Abbildung 105 die Veränderung der Schwefelspezies dargestellt. Das Schwefelsignal der selbstorganisierten Monolage besteht hauptsächlich aus dem Thioldoublett bei einer Bindungsenergie von 162,7 eV und einer, durch Kupfersulfide (161,3 eV) verursachte, niederenergetische Schulter. Zusätzlich ist eine dritte Spezies mit $E_{S2p_{3/2}} \approx 163,8 \text{ eV}$ notwendig um das Signal vollständig zu beschreiben. Dabei kann es sich um ungebundene Thiole oder Organosulfide [36] handeln. Eine geringe Menge von physisorbierten Molekülen zu Beginn der XPS-Messung ist möglich, da das Schwefelspektrum in direktem Anschluss an das Aufdampfen gemessen wurde ($t < 5 \text{ min}$). Die Desorption von physisorbierten Molekülen könnte während des Messens auftreten und dadurch bei den Spektren schon weit fortgeschritten sein, aus denen die Schichtdicke berechnet wird. Nach der Elektronenbestrahlung haben sich die Mengenverhältnisse der Schwefelspezies, ähnlich wie bei BPT auf Cu, verändert. Nach dem Heizen verbleibt nur Kupfersulfid auf der Oberfläche.

10.24 Schwefelspektren von TPP, PPT und NBPT auf Cu-sc

Die XP Schwefelspektren der drei Präkursormoleküle auf Cu (111) ähneln sehr stark den Spektren von BPT auf Kupfer. Die S2p Signale der SAMs nach dem Aufdampfen bestehen zum größten Teil aus Thioldoubletts ($E_{S2p_{3/2}} \approx 162,7 \text{ eV}$, rot). Geht man von den bisher verwendeten Beschränkungen aus, dass der $S2p_{1/2}$ Peak gegenüber dem $S2p_{3/2}$ Peak um 1,2 eV zu höherer Bindungsenergie verschoben ist und dass die Fläche des $S2p_{1/2}$ Peaks 50 % des $S2p_{3/2}$ Peaks ausmacht, können die Spektren nur unter Hinzunahme eines weiteren Doubletts bei höherer Bindungsenergie ($E_{S2p_{3/2}} \approx 163,9 \text{ eV}$, grün) gut gefittet werden. Diese Bindungsenergie ist typisch für ungebundene Thiolgruppen (R-S-H, [36]). Das Auftreten dieses Doubletts ist ein Hinweis auf eine geringe Anzahl an physisorbierten Molekülen kurz nach dem Aufdampfen. Die berechneten Schichtdicken sind aber für Multilagen zu gering. Wahrscheinlich desorbieren die nicht gebundenen Moleküle bereits während der XPS Messung. Bei TPP und PPT treten zusätzlich bei niedriger Bindungsenergie schwache Signale auf, diese sind charakteristisch für Kupfersulfide ($E_{S2p_{3/2}} \approx 161,3 \text{ eV}$, blau).

Die notwendigen Dosen der Elektronenbestrahlung für die Präkursormoleküle TPP und PPT wurden durch den Vergleich mit den S2p Spektren der BPT CNM auf Kupfer abgeschätzt. Wie schon für BPT gezeigt, steigt der Flächenanteil der Kupfersulfide durch die Vernetzung stark an. Ab einer gewissen Elektronendosis (für BPT ungefähr 50 mC/cm²) ist keine weitere Änderung des S2p Signals zu beobachten. Das Schwefelspektrum der TPP CNM bei 90 mC/cm² unterscheidet sich nur sehr wenig von 50 mC/cm². Dementsprechend sollte eine Dosis von 50 mC/cm² für TPP ausreichend für eine vollständige Quervernetzung der Moleküle sein. Für PPT kann gut die Zunahme des Kupfersulfidanteils von 25 mC/cm² über 50 mC/cm² bis 75 mC/cm² verfolgt werden. Erst bei 75 mC/cm² ähnelt das S2p Spektrum der PPT CNM dem Spektrum der TPP und BPT CNMs. Für NBPT wurde zusätzlich die vollständige Umwandlung der Nitrogruppen in Aminogruppen als Indikator für die Vernetzung herangezogen. Daher wurde keine höhere Dosis als 50 mC/cm² für NBPT verwendet.

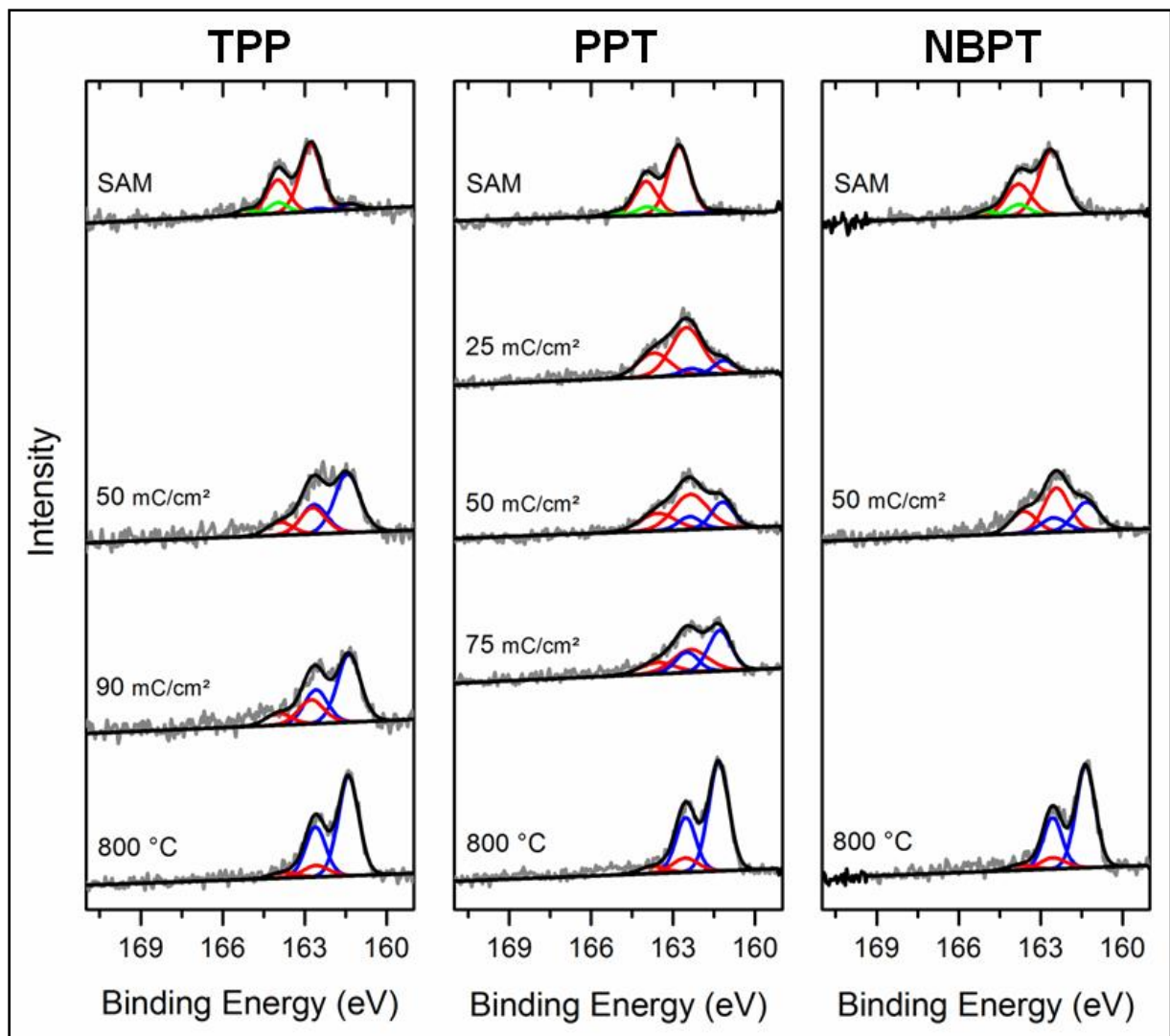


Abbildung 106: XP Spektren von Schwefel S_{2p} der Moleküle TPP, PPT und NBPT nach dem Aufdampfen der SAMs, der Elektronenbestrahlung und dem Tempern auf Cu (111). Rote Peaks stehen für Thiolbindungen, blaue Peaks für Kupfersulfide und grüne Peaks für nicht gebundene Thiolate (R-S-H).

Nach dem Tempern bei circa 800 °C für 60 Minuten bestehen die Spektren hauptsächlich aus dem Dublett für Kupfersulfid (blau). Wie bei dem Heizen von BPT bei 730 °C ist zusätzlich ein geringer Anteil von Thiolatspezies notwendig, um das Schwefelsignal vollständig zu beschreiben.

10.25 Ramanspektren von TPP auf Cu-Einkristall nach Vernetzung und Tempern

Nachdem das LEED-Muster nach dem Tempern der TPP CNM gemessen wurde, wurde der Einkristall nicht höher geheizt, um Schäden durch zu hohe Temperaturen an diesem zu vermeiden. Als weitere Charakterisierungsmethode wurde anschließend die Ramanspektroskopie gewählt, um die Qualität der Graphenschicht einordnen zu können. Das Ramanspektrum dieser Probe zeigt außer den typischen Merkmalen von nanokristallinem Graphen diverse nicht identifizierte Peaks, die wahrscheinlich von dem Kupfersubstrat oder durch das verwendete Gerät hervorgerufen wurden. Das breite Signal bei 1610 cm^{-1} ist wahrscheinlich eine Überlagerung von G und D' Bande bei amorphen bzw. nanokristallinem Graphen. Zudem ist bei ungefähr 1585 cm^{-1} ein schwaches, aber scharfes Signal sowohl bei einer Anregungswellenlänge von 473 nm , als auch bei 633 nm zu sehen. Dabei könnte es sich um die G Bande von Graphen mit einer hinreichend großen Korngröße handeln. Eine Überlagerung von solchen Spektren mit den Spektren von nanokristallinen und amorphen Bereichen würde den Erwartungen aus den LEED Messungen, einer partiellen Umwandlung, entsprechen. Für eine sichere Bestätigung ist aber das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu gering.

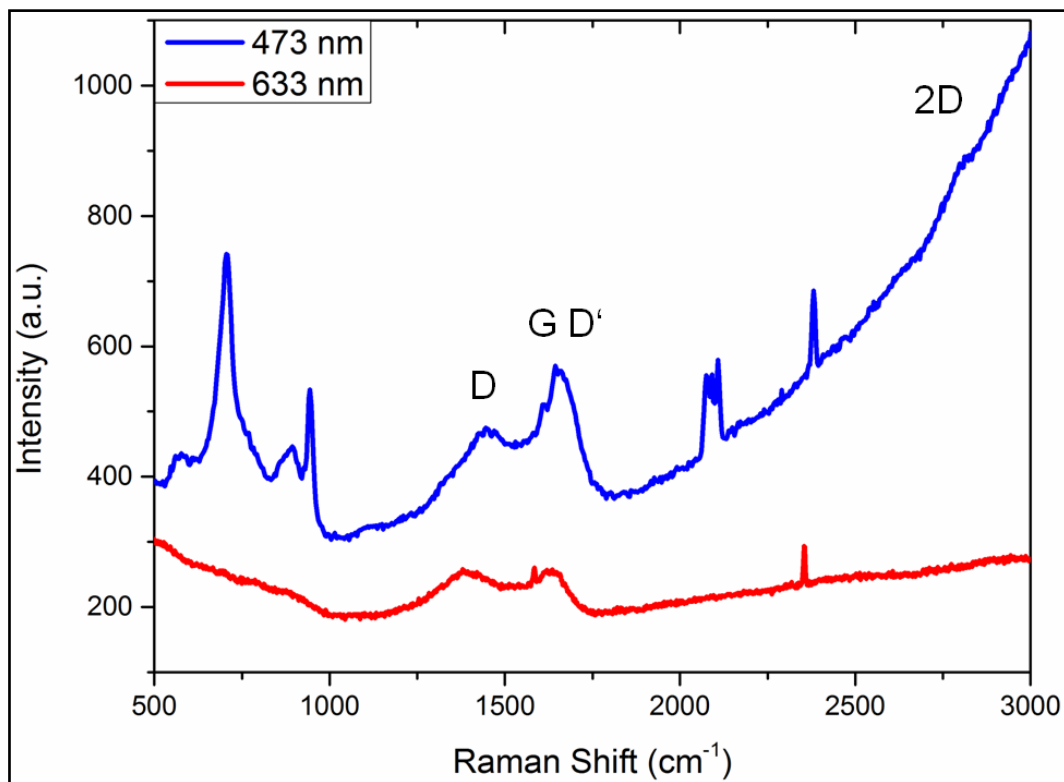


Abbildung 107: Ramanspektren einer typischen Stelle auf dem Kupfereinkristall nach dem der TPP SAM durch Elektronenbestrahlung und Tempern bei 800 °C teilweise zu Graphen umgewandelt wurde. Die Messung wurde direkt auf dem Kupfer durchgeführt und der Hintergrund nicht abgezogen.

10.26 Raman Messung von Stickstoffdotierten Graphen (Histogramme)

Da die Veränderungen der Ramanspektren infolge der Dotierung gering sind, ist es nicht ausreichend einzelne, zufällig ausgewählte Spektren zu vergleichen. Stattdessen wurden an Stickstoffdotierten Proben Ramanmappings erstellt und diese mit Histogrammen ausgewertet. Zur Beurteilung der Stärke der Dotierungen wurden die Raman-Verschiebung der G-Bande, sowie deren Halbwertsbreite (FWHM) betrachtet. Die Raman-Verschiebung muss zusätzlich auf einen Wert für den Siliziumpeak von $520,5 \text{ cm}^{-1}$ kalibriert werden. Davon unabhängig ist die Bestimmung der Halbwertsbreite, weshalb diese aussagekräftiger ist. Die korrigierten Mittelwerte aus den Histogrammen bilden die Grundlage für die Abbildung 82 (b) und (c).

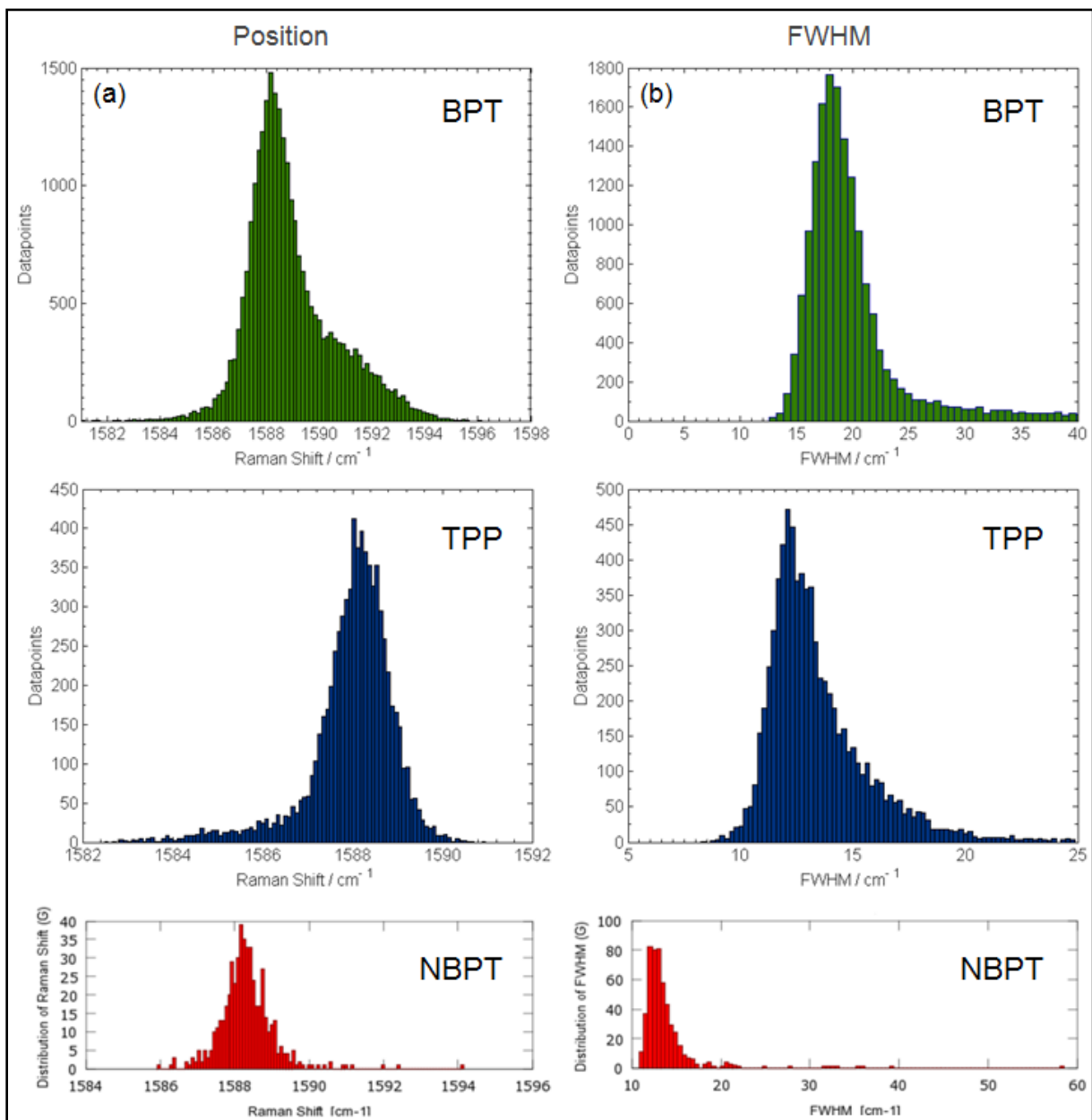


Abbildung 108: Histogramme der Raman-Verschiebung (a) und der Halbwertsbreite (b) der G-Banden von Graphen aus BPT, TPP und NBPT Monolagen.

11 Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer selbstorganisierten Monolage (SAM), bestehend aus einer Kopfgruppe, einem Spacer und einer Endgruppe.....3
- Abbildung 2: Schema der Veränderungen eines aliphatischen (a) und aromatischen (b) SAMs durch Elektronenbeschuss. Quelle: Eigene Darstellung nach [32].5
- Abbildung 3: XPS Messungen von einem BPT SAM vor (a) und nach (b) Elektronenbestrahlung bei 50 eV und 45 mC/cm². (c) Temperaturabhängige Veränderung der Kohlenstoffintensität. Die verschiedenen Farben repräsentieren Elektronendosen von 10 mC/cm² (blau) bis 100 mC/cm² (orange). (d) Anteil der verschiedenen Schwefelspezies in Abhängigkeit von der Temperatur. Quellen für (a) & (b): [14], für (c) & (d): [36].6
- Abbildung 4: (a) Schichtwiderstand von geheizten CNMs in Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur. (b) Ramanspektren für eine ungeheizte CNM und eine Auswahl von geheizten CNMs auf Siliziumoxid mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. Quelle für (a): eigene Darstellung nach [14], für (b): [15].7
- Abbildung 5: (a) Hexagonales Gitter von Graphen mit zweiatomiger Basis. (b) Erste Brillouinzone von Graphen im reziproken Raum mit entsprechenden reziproken Gittervektoren und markanten Symmetriepunkten. (c) Bandstruktur von Graphen. Die roten Linien zeigen die σ -Bänder und die blauen Linien zeigen die π -Bänder. Quellen für (a) & (b): eigene Darstellung nach [44]; für (c):[45].9
- Abbildung 6: (a) Messung des Widerstands in Abhängigkeit der Gate-Spannung zeigt den ambipolaren Feldeffekt von einer Monolage Graphen. In die Messkurve sind Darstellungen der niederenergetischen Energiedispersion integriert worden, um die Änderung der Fermienergie mit der Gate-Spannung zu verdeutlichen. (b) Quanten-Hall-Effekt (QHE) einer Monolage und einer Doppellage Graphen (Einschub oben links) bei $B = 14$ T und $T = 4$ K. Die grüne Kurve zeigt das Verhalten des Widerstands in Längsrichtung (ρ_{xx}) und die rote Kurve zeigt die Hall-Leitfähigkeit (σ_{xy}). Quellen für (a): [46]; (b): [47]. 10
- Abbildung 7: Inelastische freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie. Quelle: [55]. 12
- Abbildung 8: (a) Schematische Darstellung eines frühen Experiments bei dem Photoelektronen durch Lichteinfall erzeugt werden. Durch das Anlegen einer Bremsspannung konnte die Energie der Elektronen bestimmt werden. (b) Aus der Darstellung der Ergebnisse kann die Austrittsarbeit des Metalls und das Plancksche Wirkungsquantum abgelesen werden. (c) Energieniveaudiagramm für die Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau durch Röntgenstrahlung. Quelle: (a) und (b) aus [57]. 13

Abbildung 9: (a) XP-Übersichtsspektrum eines BPT SAMs auf einer Kupferfolie. (b) Kohlenstoffsignal und (c) Schwefelsignal der gleichen Probe. Die gemessenen Datenpunkte und die Einhüllende der angepassten Peaks in (b) und (c) wurden für eine bessere Sichtbarkeit auf der Y-Achse verschoben.	14
Abbildung 10: (a) Schema des Augerprozesses am Beispiel von Silizium KLL. (b) Röntgenfluoreszenz als Konkurrenzprozess der Energierelaxation. (c) Schema eines Augerübergangs bei dem Elektronen des Valenzbands beteiligt sind. Quellen für (a) & (b): [65], (c): [66].....	17
Abbildung 11: (a) Aufnahme einer Struktur auf Kupfer im Rasterelektronenmikroskop. (b) Direkt gemessenes Spektrum (CRR Modus) an der blau markierten Stelle in (a). (c) Abgeleitetes Spektrum erster Ordnung von (b).	18
Abbildung 12: (a) Darstellung der elastischen (Rayleigh) und inelastischen (Stokes und Anti-Stokes) Streuprozesse. (b) Ramanspektren einiger Kohlenstoffderivate. Quellen für (a): eigene Darstellung nach [67], (b) aus [68].	19
Abbildung 13: (a) Phononendispersion von einer Monolage Graphen. (b) Schema der Ramanstreuung für die typischen Moden einer Graphenmonolage. Quellen für (a): [70], (b): [71].....	20
Abbildung 14: Veränderungen der G Peakposition (a) und des I(D)/I(G) Verhältnisses (b) als Funktion des sp^3 Anteils und damit der strukturellen Umwandlung von Graphit zu tetraedrisch amorphem Kohlenstoff (ta-C). Die Ramanmessungen wurden mit verschiedenen Anregungswellenlängen durchgeführt. Quelle: [76].	21
Abbildung 15: (a) Intensitätsverhältnis von D- zu G-Peak multipliziert mit der 4. Potenz der Anregungsenergie als Funktion des Defektabstands. (b) Halbwertsbreite des G-Peaks in Abhängigkeit des Defektabstands. Quelle: [78].	22
Abbildung 16: Ersatzschaltbild der Vierpunktmessung mit den Widerständen der Kabel (R_W), der Kontaktstellen (R_C) und des Messobjekts (R_{DUT}).	23
Abbildung 17: (a) Messaufbau der Vierpunktmessung. (b) Schematische Darstellung der Messanordnung. (c) HIM Aufnahme einer geheizten CNM auf SiO_2 nach der Vierpunktmessung. Es sind deutlich die Kontaktstellen der Spitzen in nahezu äquidistantem Abstand zu erkennen. (d) Variation des spez. Schichtwiderstands über die Messpositionen. Quelle von (a) & (b) mit eigenen Ergänzungen : [15].	24
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem TEM. (a) Hellfeldbedingung. (b) Feinbereichsbeugung (SAED). (c - e) Dunkelfeld Aufnahmen von Graphen auf Quantifoil TEM Netzchen. Der gleiche Ausschnitt wurde bei unterschiedlichen Winkeln des Primärstrahls	

aufgenommen und zeigt Graphenkristallite mit verschiedenen Orientierungen. Quelle für (a) & (b): [82].	27
Abbildung 19: (a) Entstehung und Beschriftung von LEED Punkten bei senkrechtem Einfall der Primärelektronen. Simulationen von LEED Mustern von einer (2x2) Überstruktur (b) und einer 3x3 R30° (c) Überstrukturen auf einem hexagonalen Gitter mit der Software "LEEDpat v3.0". Oben sind die Strukturen im reziproken Raum und unten im Realraum dargestellt. Quelle für (a): eigene Darstellung nach [65].	30
Abbildung 20: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops. Quelle: [90].	31
Abbildung 21: (a) Schematischer Aufbau eines Heliumionenmikroskops (HIM). Quelle: [93]. (b) Schematische Wechselwirkung des Heliumstrahls mit der Probe und Simulation der Wechselwirkung bei einer Beschleunigungsspannung von 20kV. (c) Zum Vergleich für einen Elektronenstrahl mit 0,5 kV. Quelle für (b) & (c): [92].	33
Abbildung 22: (a) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. (b) Schematische Darstellung der Kantilever Auslenkung Z_c gegen die Höhe des Piezos Z_p . (c) Kantilever Auslenkung gegen den Abstand $D = Z_p + Z_c$. Aus Z_c ergibt sich mit der Federkonstanten des Kantilevers k_c die Kraft F . Quelle: [99].	35
Abbildung 23: (a) Schematischer Messaufbau der UV-NIR Transmissionsmessung. (b) Transmission durch einen sauberen Quarzglassträger (schwarz) und einen Quarzglassträger mit einer Lage nanokristallinem Graphen (rot). Quelle für (a): [101].	36
Abbildung 24: (a) Fotografie des Rohrofens im Betrieb mit Quarzglasrohr unter leichtem Überdruck (Atmosphäre + 22 mbar). (b) Konzept des Rohrofenaufbaus und der Gasversorgung.	41
Abbildung 25: Schema des Transferprozesses. (a) Kohlenstoffnanomembran auf dem ursprünglichen Substrat (Gold). (b) zur mechanischen Stabilisierung wird ein Transfermedium aufgebracht. (c) Trennung vom ursprünglichen Substrat. (d) Übertrag auf das Zielsubstrat. (e) Entfernung des Transfermediums. Quelle: [102].	42
Abbildung 26: Transferschema für den Übertrag des Graphens von Kupfer (a) auf TEM-Netzchen (c) oder feste Substrate (d), wie oxidierte Siliziumwafer. Dazu wird ein Transferpolymer (PMMA) auf das Graphen (c) aufgebracht um es mechanisch zu stabilisieren.	43
Abbildung 27: Schema der Umwandlung verschiedener Molekülpräkursoren zu Kohlenstoffnanomembranen (CNMs) und Graphen. Zuerst bildet sich durch Selbstorganisation eine Monolage (i), anschließend kann durch Elektronenbestrahlung eine laterale Vernetzung der Moleküle zu einer Kohlenstoffnanomembran (ii) hergestellt werden. Diese mechanisch stabile CNM kann von der Oberfläche gelöst werden (iii) und durch	

Hochtemperatur-Tempn ($T = 900^{\circ}\text{C}$) in Graphen umgewandelt werden.
 (d) Die Molekülakronyme der Kategorie 1 von links nach rechts: BPT, NBPT, BP3, MBP3, BP4, TPT; der Kategorie 2: NPTH, ANTH, 1MP, 2MP, MP1, MP3, MP5. Der Kategorie 3: HPB, HBC-Br, HBC-CN, HBC-6C12.
 Quellen: (a)-(c) aus [105], (d) eigene Darstellung in Anlehnung daran.....45

Abbildung 28: Struktur der gebildeten SAMs auf Gold. STM Aufnahmen und rechts oben die experimentell beobachteten LEED Muster der Moleküle: (a) ANTH (LEED bei 116 eV), (b) BP3 (LEED bei 127 eV) und (c) TPT (LEED bei 127eV). Quelle: [105].....46

Abbildung 29: XPS Spektren der gebildeten SAMs auf Gold (gelber Hintergrund) und nach der Vernetzung als CNMs (blauer Hintergrund) für (a) BP3, (b) TPT, (c) ANTH, (d) 1MP, (e) HPB und (f) HBC-Br. Quelle: [105].47

Abbildung 30: Spezifischer Schichtwiderstand von nanokristallinen Graphenschichten nach dem Heizen im UHV bei 900°C für 30 Minuten, (a) sortiert nach Präkursor und (b) sortiert nach der Schichtdicke der Kohlenstoffnanomembran, die mittels XPS bestimmt wurde. Man beachte die logarithmische Auftragung.50

Abbildung 31: (a) Ramanspektren, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm auf Siliziumoxid, von verschiedenen Präkursormolekülen bei 900°C geheizt auf Gold/Quarzglas im UHV. (b) Verhältnis der Intensität der D und G Banden derselben Proben.....51

Abbildung 32: AC-HRTEM Aufnahmen bei 80kV von nc-Graphen Proben aus verschiedenen Präkursormolekülen. In (a) wurden die Bereiche unterschiedlicher Schichtdicke farbkodiert. Blaue Bereiche sind Einzellagen, grüne Bereiche sind Doppellagen, graue Bereiche sind ungeordnet und rote Bereiche zeigen Löcher. In der eingebetteten Abbildung ist eine Korngrenze aus der Mitte von (a) vergrößert dargestellt. Diese besteht aus Pentagonen und Heptagonen. Quelle: [105].52

Abbildung 33: XP Spektren von Schwefel (a) und Kohlenstoff (b) von BPT CNMs vor und nach der thermischen Umwandlung unter Schutzgasatmosphäre auf Gold bei 1000°C . Vor den XPS Messungen wurden die Proben bei 400°C für mindestens 30 Minuten im UHV ausgeheizt, um Reste des Transferpolymers und Kontamination, durch den Kontakt mit Luft, zu entfernen.55

Abbildung 34: Beugungsaufnahmen (SAED) von nanokristallinem Graphen, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV. (a) nicht geheiztes CNM, (b) CNM geheizt bei 600°C , (c) bei 850°C , (d) bei 950°C . Die Länge der Skalenbalken beträgt $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. (e) Rotationssymmetrische Mittelwerte der Aufnahmen (a)-(d). (f) Mittelwerte abzüglich des CNM Verlaufs. Quelle: [113].56

Abbildung 35: a) Ramanspektren, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm, von BPT CNMs bei 500°C bis 800°C geheizt auf Gold/Quarzglas in

einem Rohrofen mit Argon/Wasserstoffatmosphäre. (b) Verhältnis der Intensität der D und G Bande derselben Proben.....	57
Abbildung 36: EELS von nanokristallinem Graphen bei unterschiedlichen Temperaturen und nicht geheizter CNM zum Vergleich. (a) Spektren bei geringer Verlustenergie, aufgenommen bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV. (b) Core level EEL Spektren, aufgenommen bei 200 kV. Das eingebettete Diagramm zeigt die Vergrößerung der Feinstruktur der Kohlenstoff K-Kante. Quelle: [113].....	58
Abbildung 37: Spezifischer Widerstand von nanokristallinem-Graphen geheizt in einem Rohrofen mit Argon/Wasserstoff-Atmosphäre. Die Messung des Widerstands der Proben wurde mittels Vierpunktmessung unter Normalbedingungen an Luft durchgeführt. Oben rechts sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Probe, die bei 900°C geheizt wurde, eingebettet.....	59
Abbildung 38: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen, geheizt bei T=900°C auf Gold (a). Es wurden verschiedene Molekülpräkursoren verwendet. In (b) ist der Widerstand als Funktion der effektiven Schichtdicke (XPS) der nicht-geheizten CNM aufgetragen.	60
Abbildung 39: XP Spektren der Umwandlung von einer BPT CNM durch Tempern unter Schutzgasatmosphäre auf Siliziumoxid bei 1000°C. Vor den XPS Messungen wurde die Probe bei 350°C für mindestens 30 Minuten im UHV ausgeheizt, um Reste des Transferpolymers und Kontamination, durch den Kontakt mit Luft, zu entfernen. Um die Schwefelspezies besser zu erkennen, wurde in (a) der Hintergrund entfernt.....	63
Abbildung 40: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen, geheizt bei T=1100 °C auf Siliziumoxid. Es wurden verschiedene Molekülpräkursoren untersucht. In (b) ist der Widerstand als Funktion der effektiven Schichtdicke (XPS) der nicht-geheizten CNM aufgetragen.	64
Abbildung 41: (a) Optische Mikroskopaufnahme einer doppellagigen, getemperten BPT- Probe (1100 °C unter Schutzgas) auf SiO ₂ . (b) AFM-Aufnahme an dem Übergang einer Lage zum Siliziumoxidsubstrat. (c) Höhenprofil aus einem 10fach gemittelten Linescan.	65
Abbildung 42: Optische Aufnahmen von nanokristallinem Graphen. Die Proben wurden geheizt unter Schutzgasatmosphäre auf (a) Gold bei 900 °C für 30 Minuten, (b) Siliziumoxid bei 1100 °C für 30 Minuten und (c) Siliziumoxid bei 1150 °C für 60 Minuten. (d) Eine Lage BP3 geheizt im UHV auf Siliziumoxid für 950 °C für 30 Minuten.	66
Abbildung 43: Spezifischer Schichtwiderstand von geheizten Kohlenstoffnanomembranen. In (a) ist die Abhängigkeit des Widerstands von verwendeten nichtmetallischen Substraten (Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiO ₂ und	

Quarzglas) dargestellt. Es wurden für diese Messung zwei BPT CNMs gestapelt. Es sind zusätzlich Daten bei abweichenden Temperaturen dargestellt. (b) Abhängigkeit des Widerstands von der Anzahl der CNM Lagen (getempert auf Quarzglas). Die Proben im Rohrofen wurden unter Schutzgasatmosphäre bei leichtem Überdruck bei 1100°C geheizt. Die UHV Werte zum Vergleich stammen aus [42].....68

Abbildung 44: HIM-Aufnahme von nanokristallinem Graphen auf Quarzglas, hergestellt bei 1100 °C für 30 Minuten unter Schutzgasatmosphäre, bei unterschiedlicher Vergrößerung. Die Kohlenstoffschicht wurde direkt mit einer Kupferklammer kontaktiert.69

Abbildung 45: (a) Optische Aufnahme von drei Lagen nc-Graphen auf Quarzglas. Das Substrat ist 8x9 mm² groß und liegt auf einem bedruckten Papier. (b) Messung der Transmission von einer Lage (violett) und drei Lagen (cyan dunkel) nc-Graphen auf Quarzglas und den Werten von einer Lage Graphen aus [4].70

Abbildung 46: Schematische Darstellung der Umwandlung von aromatischen selbstorganisierten Monolagen in Graphen auf Kupfer. (a) Gasphasenabscheidung im Hochvakuum von aromatischen Molekülen auf Kupfer, hier 1,1'-Biphenyl-4-Thiol (BPT). (b) Ausbildung einer Monolage durch Selbstorganisation. (c) Quervernetzung der Moleküle zu einer mechanisch und thermisch stabilen Kohlenstoffnanomembran (CNM) durch Elektronenbeschuss. (d) Thermische Umwandlung der CNM in Graphen.....72

Abbildung 47: XP Spektren von Schwefel S2p (a) und Kohlenstoff C1s (b) der einzelnen Umwandlungsschritte ausgehend von einem BPT SAM auf einem Kupfer-Einkristall hin zu Graphen. Die Spektren direkt nach der Aufdampfung des SAMs auf Cu (111) sind ganz oben zu sehen. Die Thiolatspezies in (a) sind rot und die Kupfersulfide blau dargestellt. Bei den Kohlenstoffspezies in (b) sind die sp² hybridisierten Kohlenstoffatome in grün und die sp³ hybridisierten bzw. die mit Schwefel verbundenen Atome in rot eingetragen. Die Bildung der Kohlenstoffnanomembran (CNM) wurde durch Elektronenbestrahlung derselben Probe bei einer Energie von 50 eV und einer Dosis von 50 mC/cm² erreicht. Durch 15-minütiges Heizen bei 730 °C wurde die CNM teilweise in Graphen umgewandelt. Nach anschließendem Tempern bei 800 °C ist die Umwandlung abgeschlossen, wie durch STM und LEED Messungen bestätigt wird.....74

Abbildung 48: Untersuchung der Umwandlung eines BPT SAMs in Graphen mithilfe von Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED). Simulierte Beugungsbilder wurden unter den im Experiment beobachteten Bildern an der rechten Seite jedes Bildes eingefügt. Unter diesen befinden sich STM Aufnahmen mit hoher Vergrößerung. (a) Durch MVD hergestellter BPT SAM auf Cu (111). (b) CNM nach elektroneninduzierter Vernetzung. (c) Zwischenzustand nach Heizen bei T=730 °C. Es haben sich Grapheninseln in der

Kohlenstoffnanomembran gebildet. (d) Vollständige Umwandlung in Graphen durch Heizen bei $T=800\text{ °C}$	76
Abbildung 49: (a) Hochauflösende STM Aufnahme des Graphens nach der Umwandlung bei 800 °C . Es wurde maßstabsgerecht das Graphengitter eingezeichnet. (b) Ramanspektrum auf Cu(111) bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm . Es treten die typischen Banden D, G und 2D auf. Im Einschub ist der Fit der 2D-Bande mit einer einzelnen Lorentzfunktion dargestellt.	
Abbildung 50: XP Spektren eines BPT SAMs nach dem Aufdampfen auf eine Kupferfolie und nach dem anschließenden Tempern bei 830 °C für eine Stunde (ohne Vernetzung!). Des Weiteren sind die Spektren nach der Vernetzung eines BPT SAMs nach der Vernetzung auf Cu-Folie zu einer CNM, nach der thermischen Umwandlung der CNM bei 830 °C im UHV und nach dem Transfer auf einen SiO_2/Si -Wafer dargestellt.	79
Abbildung 51: HIM Aufnahmen von geheizten, vernetzten BPT SAMs auf Kupferfolien in Abhängigkeit von der Umwandlungstemperatur.....	82
Abbildung 52: HIM Aufnahmen von geheizten, vernetzten BPT SAMs, übertragen auf Quantifoil R1.2/R1.3 TEM-Netzchen in Abhängigkeit von der Heiztemperatur.	83
Abbildung 53: Histogramm der Größenverteilung der Inseln, die in Abbildung 53 zu sehen sind. Als Datengrundlage dienen mehrere HIM Bilder, weitere Details zur Histogrammerstellung finden sich im Anhang (Abschnitt 10.10). In dem eingebetteten Diagramm ist die Flächenbedeckung der Inseln in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.	84
Abbildung 54: HRTEM Aufnahmen von den Proben der Abbildung 52, nach dem Heizen bei 730 °C (a), bei 790 °C (b) und bei 830 °C (c). In (d) sieht man eine Dunkelfeld-Aufnahme von einem überspannten Netzchen-Loch der Probe bei 790 °C (b). Darauf ist ein dunkler Bereich in der Form der schon zuvor beobachteten Inseln zu erkennen.	85
Abbildung 55: TEM und SAED Untersuchungen an einer Insel wie sie in Abbildung 54 (d) zu sehen ist ($T = 790\text{ °C}$). Man erkennt auf der linken Seite eine nanokristalline Struktur und auf der rechten Seite, auf der Insel eine kristalline Struktur mit mehreren Lagen von Graphen. In (b) ist eine Vergrößerung der Insel abgebildet. Es sind deutlich Moiré Muster zu sehen, die durch die Überlagerung mehrerer Graphenlagen entstehen.	86
Abbildung 56: (a & b) Mit Falschfarben eingefärbte DF-TEM Aufnahmen von Graphen, hergestellt bei 830 °C . Unterschiedliche Kristallorientierungen haben unterschiedliche Farben. In (c & d) wurden SAED Messungen an den einzelnen Kristallkörnern durchgeführt. Sie zeigen eine hexagonale Struktur mit charakteristischer Intensitätsverteilung, die um einen Winkel gedreht sind. In (e) ist ein Histogramm zur Verteilung der Korngröße dargestellt.	87

- Abbildung 57: Ergebnisse der Ramanspektroskopie von Graphen auf Siliziumoxid. Zur Bestimmung der Kennwerte wurden die Spektren mit Lorentzfunktionen gefittet. (a) Ramanspektren bei variiertem Umwandlungstemperatur bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. (b) Halbwertsbreite von D und G Bande. (logarithmische Auftragung der Ordinate). (c) Die Halbwertsbreite der 2D Bande mit steigender Temperatur. (d) zeigt das Intensitätsverhältnis I_D/I_G als Funktion der Temperatur. Dabei wurde die Anregungswellenlänge variiert. In (e) ist die Verschiebung der G-Bande infolge der Umwandlung dargestellt. (f) zeigt die Dispersion von D, G und 2D Bande bei einer Temperatur von 830 °C.88
- Abbildung 58: (a) Optische Aufnahme einer Graphenprobe auf Siliziumoxid, aus einem BPT SAM, vernetzt mit 50 mC/cm² und umgewandelt bei ungefähr 810 °C auf Kupfer. (b) Dieselbe Stelle abgebildet im HIM. (c) & (d) Ramanmappings von derselben Stelle, dargestellt sind das Verhältnis D/G und die Intensität der 2D Bande.....90
- Abbildung 59: (a) Schematische Darstellung einer Hallbarstruktur für die Messung des longitudinalen Widerstands ρ_{xx} und des Hallwiderstands ρ_{xy} in Abhängigkeit der Steuerspannung (Gate-Spannung). (b) Lichtmikroskopieaufnahme einer mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellten Hallbarstruktur.92
- Abbildung 60: (a) Spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur; gemessen im Vakuum, als Funktion Steuerspannung (backgate). Für die Messung wurde eine Hallbar Struktur verwendet (schematisch im Inset gezeigt). (b & c) Messungen bei 0,3 K und 15 T. (b) Shubnikov-de Haas-Oszillationen mit den zugehörigen Füllfaktoren. (c) Der Hall Widerstand gegen die Steuerspannung zeigt den Quanten-Hall-Effekt. Die gepunkteten Linien zeigen die theoretischen Werte für Monolagen Graphen bei $1N * \hbar^2$ mit $N = \pm 2, \pm 6, \pm 10$93
- Abbildung 61: Prozessschema für die resistfreie Strukturierung von Graphen. (a) SAM auf Kupfer. (b) lokal begrenzte Elektronenbestrahlung führt zur lokalen Vernetzung. (c) Desorption der nicht vernetzten Moleküle. (d) Umwandlung der verbliebenen CNM-Bereiche in Graphen.....95
- Abbildung 62: (a) Versuchsaufbau für die lokale Elektronenbestrahlung, dabei wurde ein TEM-Netzchen (QF R3/3) als Maske verwendet. Optische Mikroskop-Aufnahmen von dem bestrahlten Bereich (100 eV, 50 mC/cm²) auf der Kupferfolie nach dem Tempern bei 830°C für 1h (b) und nach dem Übertrag der Struktur auf Siliziumoxid (c) & (d).....96
- Abbildung 63: (a) Typisches Ramanspektrum eines strukturierten Graphenbereichs (Quantifoil R3/3, 100 eV, 50mC/cm², 830°C für 1h). Die runde Struktur des Graphens kann auch in den Ramanmappings (50 μ m * 40 μ m) von 2D-Bande (b), D-Bande (c) und G-Bande (d) erkannt werden.97
- Abbildung 64: (a & b) AFM-Aufnahmen von strukturierten Bereichen auf Kupfer (Quantifoil R3/3, 100 eV, 50 mC/cm², 830°C für 1h). (c) Höhenprofil der

blauen Linie in (a). Als Einschub ist das Profil der grünen Linie in (b) abgebildet. (d) Aufnahme der lateralen Kraft für einen Bereich der gleichen Probe. Zum Vergleich HIM-Aufnahmen dieser Probe auf Siliziumoxid (e & f).....	98
Abbildung 65: HIM-Aufnahmen einer strukturierten Graphenprobe auf Kupfer (a & b) und auf Siliziumoxid (c & d). Die Bilder wurden bei einer Verkippung zur Normalen um 30 ° aufgenommen. Auf der transferierten Graphenschicht (d) sind Falten entlang der Terrassenstufen in (b) zu erkennen.	100
Abbildung 66: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines BPT SAMs auf einem Kupfereinkristall nach lokaler Bestrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV und variierenden Elektronendosen (a) und nach dem Tempern bei rund 835 °C für 30 Minuten (b). Aufnahme der gleichen Probe im optischen Mikroskop. (d) Raman-Spektren (Kupferuntergrund abgezogen) aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 473 nm für eine Auswahl an Elektronendosen und die daraus berechneten Intensitätsverhältnisse I(D)/I(G) in (e).	102
Abbildung 67: Vergrößerte Aufnahmen der Flächen mit Dosen von 20 mC/cm ² (a), 25 mC/cm ² (b), 35 mC/cm ² (c) und 55 mC/cm ² (d) aus Abbildung 66 (b) nach dem Tempern. Es wurden jeweils Stellen mit dem Übergang von unbestrahlten und bestrahlten Flächen ausgewählt. Dabei befinden sich die bestrahlten Bereiche in (a) & (b) auf der linken Seite und in (c) & (d) auf der rechten Seite.	103
Abbildung 68: REM-Aufnahme (a) und die zugehörigen Auger-Spektren (Primärenergie 5 kV, CRR 10) der markierten Punkte (c) einer Struktur die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV und anschließendem Tempern bei 720 °C für 60 Minuten auf einer Kupferfolie hergestellt wurde. (b) REM-Aufnahme von Streifen, die auf einer Kupferfolie bei 800°C für 60 Minuten unter einem erhöhten Druck (UHV Kammer mit Argon geflutet, $p \approx 10 - 5\text{mbar}$) getempert, und der dazu aufgenommene Auger-linescan (d, Primärenergie 5 kV, CRR 2).	104
Abbildung 69: (a) REM-Aufnahme einer Struktur, bei der in horizontaler Richtung die Bestrahlungsdosis (20 bis 50 mC/cm ²) und in senkrechter Richtung die Größe der Einzelelemente (20 µm bis 1 µm) variiert wurden, auf einem Kupfer-Einkristall nach dem Tempern bei rund 835 °C für 30 Minuten. (b) Die Struktur nach dem Tempern im optischen Mikroskop.	105
Abbildung 70: (a) REM Aufnahme einer Struktur, die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV erstellt wurde. (b) Aufnahme im optischen Mikroskop nach dem Tempern bei 720 °C für 60 Minuten im UHV und dem anschließenden Übertrag auf Siliziumoxid. In dem ausgewählten Bereich in (b) wurden Ramanmappings (Anregungswellenlänge von 532 nm) der D-Bande (c), G-Bande (d) und der 2D-Bande (e) erstellt.....	106

- Abbildung 71: HIM-Aufnahmen mit hoher Vergrößerung von Einzelstrukturen nach dem Heizen bei 720 °C für 60 Minuten. Die Strukturen wurden mit einer Primärelektronenergie von 3 keV und mit Elektronendosen von 50 mC/cm² (a & d), 100 mC/cm² (b & e) und 150 mC/cm² (c & f) geschrieben. . 107
- Abbildung 72: (a - c) REM-Aufnahmen von komplexen Strukturen nach dem Tempern bei rund 300 °C für 60 Minuten, die die Vielseitigkeit der resistfreien Lithographie demonstrieren. In (d) ist die erreichbare Auflösung der Strukturen mit doppeltem Einzelelementabstand bei einer Beschleunigungsspannung von 3 kV zu erkennen. Als Molekül für den SAM wurde PPT verwendet. 108
- Abbildung 73: (a) HIM Aufnahme von drei Hallbarstrukturen, die mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV in einen BPT SAM geschrieben und durch Tempern bei 720 °C für 60 Minuten im UHV zu nanokristallinem Graphen umgewandelt wurden. (b) Aufnahme im optischen Mikroskop dem Übertrag auf Siliziumoxid. 109
- Abbildung 74: Übersicht der verwendeten Moleküle. (a) TPP. (b) PPT. (c) NBPT. 112
- Abbildung 75: LEED Aufnahmen (a & b) und Simulation (c) eines TPP SAMs auf Cu (111). 112
- Abbildung 76: XP Stickstoff- (a) und Kohlenstoffspektren (b) eines TPP SAMs auf einem Cu (111) Einkristall. Weiterhin ist die Entwicklung der Spektren mit den einzelnen Prozessschritten, Elektronenbestrahlung mit 90 mC/cm² (CNM) und Tempern bei verschiedenen Temperaturen, dargestellt. Es handelt es um eine Probe, die im Wechsel prozessiert und mit XPS vermessen wurde. Von den in (a) dargestellten Stickstoffspektren wurde ein Hintergrund abgezogen, der an mehreren gereinigten Kupferproben gemessen wurde (siehe Anhang Abschnitt 10.21). 113
- Abbildung 77: Veränderungen der Stickstoffspezies in Abhängigkeit der Temperatur, ausgehend von einer vernetzten TPP Monolage (90 mC/cm²). Dafür wurde die Intensität der Spezies für die jeweilige Temperatur auf den Wert der CNM normiert. Die Fehlerbalken wurden aus der Bestimmungsgenauigkeit der Flächen berechnet. In der rechten oberen Ecke sind die Verläufe der Gesamtmenge von Stickstoff und Kohlenstoff dargestellt. 117
- Abbildung 78: XP-Stickstoffspektren (N1s) der Präkursormoleküle nach der Selbstorganisation auf Cu (111) (SAM, links), der Elektronenvernetzung (CNM, Mitte) und dem Tempern bei 800 °C (rechts). Die grau gestrichelten Linien geben jeweils die Positionen des intensivsten Peaks des TPP Spektrums an und dienen zum Vergleich der verschiedenen Präkursormoleküle. 118
- Abbildung 79: XP-Kohlenstoffspektren (C1s) der Präkursormoleküle nach der Selbstorganisation auf Cu (111) (SAM, links), der Elektronenvernetzung (CNM, Mitte) und dem Tempern bei 800 °C (rechts). Die grau

gestrichelten Linien geben jeweils die Positionen des intensivsten Peaks des TPP Spektrums an und dienen zum Vergleich der verschiedenen Präkursormoleküle.....	119
Abbildung 80: Prozentuale und absolute Veränderung der Intensität des C1s (a & c) und N1s (b & d) Signals durch Elektronenbestrahlung und Heizen im Vakuum bei rund 800 °C auf Cu (111). Die Intensitätswerte wurden aus der Fläche unter dem Signal ermittelt und normiert, um Schwankungen der Quellenintensität zu eliminieren.	121
Abbildung 81: LEED-Aufnahmen bei verschiedenen Primärenergien von TPP (a & b) und PPT (c & d) auf einem Cu (111)-Einkristall nach Elektronenvernetzung und Tempern bei 800°C.....	124
Abbildung 82: (a) Beispielspektren für Graphen aus verschiedenen Präkursormolekülen, gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm. (b) Verschiebung der Raman G-Bande und (c) deren Halbwertsbreite von Graphen aus BPT, TPP und NBPT Molekülen.	125
Abbildung 83: (a) Mehrfach gemittelte (47x) HRTEM-Aufnahme einer getemperten (~830 °C) TPP-Probe bei einem Defokuswert größer als der Scherzer Defokus. Unten links ist eine SAED Aufnahme von einer 0,8 µm ² großen Fläche abgebildet, in der 36 Punkte in der ersten Ordnung zu sehen sind. (b) Das gleiche Bild nach Tiefpassfilterung. Die Pfeile markieren substitutionell eingebundene Stickstoffatome im Graphengitter. Als Einschub in (b) ist eine Vergrößerung der Stelle oben links eingebunden.....	127
Abbildung 84: HIM Aufnahme von Kohlenstoffnanomembranen aus verschiedenen Präkursormolekülen. Die CNMs wurden auf TEM Netzen transferiert, um sie freistehend abzubilden. Die Werte der effektiven Schichtdicke, ermittelt mittels XPS, sind in (a) bis (g) unten links eingeblendet. Die eingebetteten Histogramme in (h) und (i) zeigen die Verteilung der Porengröße. Quelle: [105].....	133
Abbildung 85: XPS Spektren von nanokristallinem Graphen geheizt unter Schutzgasatmosphäre auf Au/QG bei 1000 °C (a) und auf SiO ₂ bei 1000 °C (b). Für die Anpassung der Signale wurde die Doniach-Sunjic-Linienform mit einem Asymmetriefaktor von 0,08 und einer Faltungsbreite von 450 verwendet.	135
Abbildung 86: Optische Mikroskopie-Aufnahmen von einer Kohlenstoffnanomembran auf Gold nach dem Übertrag des CNM/Gold-Stapels auf Quarzglas (a & d), nach dem Heizen auf Gold/Quarzglas (b & e) und nach dem Transfer auf Siliziumoxid (c & f). Die Vergrößerung des Mikroskops ist für (a - c) gleich und ebenso für (d - f). Es wurde BPT als Präkursor verwendet und das Heizen bei einer Temperatur von 750 °C für 30 Minuten unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.	136
Abbildung 87: Ramanspektren von CNMs nach der thermischen Umwandlung auf SiO ₂ (schwarz) und Al ₂ O ₃ (rot) unter Schutzgas. Die zweilagige BPT CNM auf	

Al ₂ O ₃ wurde schrittweise bis auf 1250 °C erhitzt. Die vierlagige BPT CNM auf SiO ₂ wurde schrittweise bis auf 1300 °C erwärmt. Die Anregungswellenlänge betrug 532 nm.....	137
Abbildung 88: (a) AFM-Aufnahme einer mehrlagigen, getemperten CNM-Probe auf Siliziumoxid. (b) Höhenprofil. Quelle: [197].	138
Abbildung 89: Schematische Darstellung der Einheitszellen von dem BPT SAM (SAM), partiell (730 °C) und vollständig umgewandeltem Graphen (800 °C) auf Cu (111), erstellt mit LEEDpat 3.0.	139
Abbildung 90: LEED Muster bei nicht-senkrechtem Elektroneneinfall von Graphen/Cu getempert bei 730 °C (a) und bei 800 °C (b). Quelle: [198].	140
Abbildung 91 Links: ausgewählter Bereich eines HIM-Bilds nach dem selektiven Gaußschen Weichzeichner. Rechts: nach Grenzwertfestlegung und Fleckenanalyse durch ImageJ.	141
Abbildung 92: Helium-Ionen-Mikroskopie Aufnahmen von (a & b) einer unbehandelten Kupferfolie und (c & d) von einer behandelten Folie. Für die Bilder a & c wurde der Sekundärelektronendetektor verwendet. (b & d) wurden im Rutherford backscattering (RBI) Modus aufgenommen.	142
Abbildung 93: AFM-Aufnahmen von (a) einer unbehandelten Kupferfolie und (b) von einer behandelten Folie. In (c) ist ein Ausschnitt aus (b) dargestellt, der ein flaches Plateau zeigt. Die RMS Rauigkeit in (d) verdeutlicht die Veränderung durch die Behandlung.	143
Abbildung 94: (a) XP Übersichtsspektrum von einer BPT CNM geheizt bei 900 °C auf Kupfer. (b) Ramanspektrum derselben Probe. (c) HIM-Aufnahme derselben Probe. (d) Optische Aufnahme nach dem versuchten Transfer auf Siliziumoxid.....	144
Abbildung 95: (a) Vergrößerung einer HRTEM Aufnahme von einer freistehenden Doppel- und einer Monolage Graphen. Das Graphen wurde durch die Umwandlung einer BPT CNM auf Kupfer bei 790°C für 60 Minuten im UHV hergestellt. (b) Schnelle Fourier Transformation (FFT) des Ausschnitts (a). Es sind darin 12 Punkte zu erkennen. (c) Rekonstruiertes Bild nach der Filterung mit der Maske (d). Die geschwärzten Bereiche in (d) tragen nicht zum rekonstruierten Bild bei. Dadurch wird die unterliegende Graphen Monolage sichtbar. Das rekonstruierte Bild (e) nach der Filterung mit der Maske (f) zeigt die zweite Graphenlage.....	145
Abbildung 96: HIM-Aufnahme an freistehenden Graphenschichten aus dem Präkursormolekül TPP, übertragen auf TEM-Netzchen. Es sind deutlich zwei verschiedene Materialien in den Aufnahmen zu erkennen.....	146
Abbildung 97: Hall-Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Steuerspannung.	147

Abbildung 98: Ramanmapping der D- (a), G- (b) und 2D-Bande (c) bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm eines strukturierten Graphenbereichs (Quantifoil R3/3, 50mC/cm ² , 830°C für 1h).	148
Abbildung 99: (a & c) AFM Messungen strukturierten Bereichen auf Kupfer (AEI-Typ, 100 eV, 30 mC/cm ² , 800 °C für 1h). (b - d) Höhenprofile der gekennzeichneten Linien.	149
Abbildung 100: Vergrößerte REM-Aufnahmen der Flächen mit Dosen von 20 mC/cm ² bis 60 mC/cm ² (d) aus Abbildung 67 nach dem Tempern. Es wurden jeweils Stellen mit dem Übergang von unbestrahlten und bestrahlten Flächen ausgewählt.	150
Abbildung 101: (a) REM Aufnahme von einer Struktur, die bei einer Primärenergie von 3 keV und mit den Dosen 75 mC/cm ² , 100 mC/cm ² und 125 mC/cm ² geschrieben wurde. (b) HIM Aufnahme nach dem Tempern bei 720 °C für 60 Minuten im UHV. (c) Aufnahme der Struktur nach dem Übertrag auf Siliziumoxid im optischen Mikroskop.....	151
Abbildung 102: REM-Aufnahmen nach der Bestrahlung mit einer Dosis von links nach rechts von 50, 75, 100, 125, 75, 100, 50 mC/cm ² und einer Primärelektronenenergie von 3,0 keV (a) und nach dem Heizen bei 800°C für 60 Minuten bei einem Druck von 10 – 5mbar einer Struktur mit variierender Dosis. (c) Aufnahme derselben Struktur nach dem Transfer auf Siliziumoxid. Von dieser Struktur wurden Ramanmappings D-Bande (d), G-Bande (e) und der 2D-Bande (f) aufgenommen.....	152
Abbildung 103: Stickstoff N1s-XP-Spektrum von mehreren gereinigten Kupferfolien und dem Kupfereinkristall. Die Proben wurden solange gesputtert und geheizt bis kein Kohlenstoff- und kein Sauerstoffsignal detektiert werden konnte. Die rote Linie zeigt den Mittelwert aller Linien.	153
Abbildung 104: (a) und (c) Schematische Darstellung der Spezies die während der Elektronenbestrahlung und thermischen Umwandlung entstehen können. (b) Positionen der Kohlenstoffatome bezüglich des Stickstoffatoms im Pyridinring. Quelle für (c): [168].	154
Abbildung 105: XP Stickstoff- (a) Kohlenstoff- (b) und Schwefelspektren (c) eines TPP SAMs auf einer Kupferfolie. Weiterhin ist die Entwicklung der Spektren mit den einzelnen Prozessschritten, Elektronenbestrahlung mit 50 mC/cm ² (CNM) und Tempern bei 830°C im UHV dargestellt. Von den in (a) dargestellten Spektren wurde ein Hintergrund abgezogen.	155
Abbildung 106: XP Spektren von Schwefel S2p der Moleküle TPP, PPT und NBPT nach dem Aufdampfen der SAMs, der Elektronenbestrahlung und dem Tempern auf Cu (111). Rote Peaks stehen für Thiolbindungen, blaue Peaks für Kupfersulfide und grüne Peaks für nicht gebundene Thiolate (R-S-H).....	157

Abbildung 107: Ramanspektren einer typischen Stelle auf dem Kupfereinkristall nach dem der TPP SAM durch Elektronenbestrahlung und Tempern bei 800 °C teilweise zu Graphen umgewandelt wurde. Die Messung wurde direkt auf dem Kupfer durchgeführt und der Hintergrund nicht abgezogen..... 158

Abbildung 108: Histogramme der Raman-Verschiebung (a) und der Halbwertsbreite (b) der G-Banden von Graphen aus BPT, TPP und NBPT Monolagen. 159

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der effektiven Schichtdicken nach der SAM-Präparation und Elektronenvernetzung. Die unterschiedlichen Schichtdicken für die HBC-Moleküle ergeben sich aus verschiedenen Präparationsbedingungen der SAMs (siehe Anhang Abschnitt 10.1).	48
Tabelle 2: XPS Daten der in Abbildung 47 gezeigten Spektren (Umwandlung auf Kupfereinkristall). Angegeben sind die Bindungsenergie, die Halbwertsbreite (FWHM), der Flächenanteil der jeweiligen Spezies am jeweiligen Elementsignal und der prozentuale Verlust an Elementsignal (Fläche) bezogen auf den SAM-Wert.	75
Tabelle 3: XPS Daten der in Abbildung 50 gezeigten Spektren (Umwandlung auf Kupferfolie). Angegeben sind die Bindungsenergie, die Halbwertsbreite (FWHM), der Flächenanteil der jeweiligen Spezies am jeweiligen Elementsignal und der prozentuale Verlust an Elementsignal (Fläche) bezogen auf den SAM-Wert.	81
Tabelle 4: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 76 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines TPP SAMs nach Vernetzung und Heizen.	115
Tabelle 5: Berechnete Schichtdicken, Kohlenstoff zu Stickstoff- und Kohlenstoff zu Schwefel-Verhältnisse der selbstorganisierten Monolagen aus TPP, NBPT und PPT auf Cu (111).....	120
Tabelle 6: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 78 und Abbildung 79 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines NBPT SAMs nach Vernetzung und Heizen.....	122
Tabelle 7: XPS Daten der Spektren aus Abbildung 78 und Abbildung 79 (Bindungsenergie, Halbwertsbreite und Flächenanteil der jeweiligen Spezies und der prozentuale Verlust des Elementsignals bezogen auf den SAM-Wert) eines PPT SAMs nach Vernetzung und Heizen.	123
Tabelle 8: Berechnete Dicke mittels EELS der umgewandelten CNMs auf Gold im UHV.....	134
Tabelle 9: Zusammenstellung typischer Bindungsenergien diverser Stickstoffspezies.	154

13 Abkürzungsverzeichnis

1MP	S-(Pyren-1-yl)Ethanthioat
2MP	S-(Pyren-2-yl)Ethanthioat
AC-HRTEM	aberrationskorrigiertes HRTEM
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
ANTH	Anthracen-2-Thiol
BP3	3-(Biphenyl-4-yl)Propan-1-Thiol
BP4	3-(Biphenyl-4-yl)Butan-1-Thiol
BPT	1,1'-Biphenyl-4-Thiol
BSE	rückgestreute Elektronen (backscattered electrons)
CCD	charge doped device
CNM	Kohlenstoffnanomembran
CRR	konstantes Verzögerungsverhältnis (constant retarding ratio)
CTF	contrast transfer function
CVD	chemical vapor deposition
DCM	Dichlormethan
DF	Dunkelfeld (dark field)
DMF	Dimethylformamid
DS	Doniach-Sunjic
EELS	Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
EFTEM	energiegefiltertes TEM
ESD	elektrostatische Entladung (electrostatic discharge)
FFT	schnelle Fourier Formation (fast fourier transformation)
FWHM	Halbwertsbreite (full width half maximum)
GNR	Graphen Nanostreifen (graphene nanoribbon)
GO	Graphenoxid
HBC	Hexa-Peri-Benzocoronon
HIM	Helium-Ionen-Mikroskopie
HOMO	höchstes besetztes Orbital eines Moleküls (highest occupied molecular orbital)
HPB	S,S'-(3',4',5',6'-Tetraphenyl-[1,1':2,1"-Terphenyl]-4,4"-diyl) Diethanthioat
HRTEM	high resolution transmission electron microscopy
HV	Hochvakuum
IMFP	inelastische freie Weglänge (inelastic mean free path)
ITO	Indiumzinnoxid
LEED	Beugung von niederenergetischen Elektronen (low energy electron diffraction)
LO	longitudinal optisch
LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital eines Moleküls (lowest unoccupied molecular orbital)
MBP3	(4'-Methyl-Biphenyl-4-yl)Propan-1-Thiol
MCP	(multichannel plate)
MP1	S-(Pyren-1-yl)-Methyl-Ethanthioat
MP3	S-(3-(Pyren-1-yl)-prop-2ynyl)Ethanthioat
MP5	S-(5-(Pyren-1-yl)-pent-4-ynyl)Ethanthioat

MVD	molekulare Gasphasenabscheidung (molecular vapor deposition)
NBPT	4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol
NIR	Nahes Infrarot
NPHT	Naphtalene-2-Thiol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPT	4-(Pyrimidin-2-yl)phenylthiol
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
QF	Quantifoil
QG	Quarzglas
QHE	Quanten-Hall-Effekt
REM	Rasterelektronenmikroskop
RGO	reduziertes Graphenoxid
RMS	Rauigkeit, quadratisches Mittel
RT	Raumtemperatur
SAED	Feinbereichsbeugung (selected area electron diffraction)
SAM	selbstorganisierte Monolage
SdHO	Shubnikov-de Haas Oszillationen
SE	Sekundärelektronen
Si ₃ N ₄	Siliziumnitrid
SiC	Siliziumkarbid
SiO ₂	Siliziumoxid
STM	Rastertunnelmikroskop
TDL	Thermische Desorptionslithographie
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TO	transversal optisch
TPP	4-(4-Thiophenyl)pyridin
TPT	[1'',4',1',1]-Terphenyl-4-Thiol
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
VRH	variable range hopping
XPS	Röntgen Photoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)

14 Literaturverzeichnis

- [1] K.S. Novoselov, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [2] A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, *Nano Lett.* 11 (2011) 2396–2399.
- [3] A.A. Balandin, *Nat Mater* 10 (2011) 569–581.
- [4] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, *Science* 320 (2008) 1308.
- [5] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, *Science* 321 (2008) 385–388.
- [6] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, *Nature* 490 (2012) 192–200.
- [7] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 2013, Geological Survey, 2013.
- [8] S. De, J.N. Coleman, *ACS Nano* 4 (2010) 2713–2720.
- [9] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, *Nat Mater* 6 (2007) 652–655.
- [10] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, de Heer, Walt A., *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19912–19916.
- [11] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Nat Mater* 8 (2009) 203–207.
- [12] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 666.
- [13] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1103–1170.
- [14] A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Progress in Surface Science* 87 (2012) 108–162.
- [15] A. Turchanin, A. Beyer, C.T. Nottbohm, X. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1233–1237.
- [16] A. Turchanin, D. Weber, M. Büenfeld, C. Kisielowski, M.V. Fistul, K.B. Efetov, T. Weimann, R. Stosch, J. Mayer, A. Götzhäuser, *ACS Nano* 5 (2011) 3896–3904.
- [17] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4481–4483.

- [18] C. Vericat, M.E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R.C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1805.
- [19] E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, I. Rubinstein, *Langmuir* 9 (1993) 2974–2981.
- [20] L.H. Dubois, R.G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 43 (1992) 437–463.
- [21] P.E. Laibinis, G.M. Whitesides, D.L. Allara, Y.T. Tao, A.N. Parikh, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 7152–7167.
- [22] P.L. Schilardi, P. Dip, dos Santos Claro, Paula C., G.A. Benítez, M.H. Fonticelli, O. Azzaroni, R.C. Salvarezza, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 38–49.
- [23] J.H. Lii, N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 8576–8582.
- [24] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, *Langmuir* 17 (2001) 2408–2415.
- [25] F. Schreiber, *Progress in Surface Science* 65 (2000) 151–257.
- [26] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H.-T. Rong, M. Buck, C. Wöll, *Langmuir* 19 (2003) 4958–4968.
- [27] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 1723–1732.
- [28] P. Cyganik, M. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5960–5961.
- [29] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4989–4996.
- [30] C. Olsen, P.A. Rowntree, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 3750.
- [31] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Götzhäuser, S. Frey, M. Grunze, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3163–3171.
- [32] A. Götzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann, P. Hinze, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 3414.
- [33] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2401.
- [34] W. Eck, V. Stadler, W. Geyer, M. Zharnikov, A. Götzhäuser, M. Grunze, *Adv. Mater.* 12 (2000) 805–808.
- [35] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mater.* 13 (2001) 803–806.
- [36] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte, A. Götzhäuser, *Langmuir* 25 (2009) 7342–7352.

- [37] A. Turchanin, M. Schnietz, M. El-Desawy, H.H. Solak, C. David, A. Götzhäuser, *Small* 3 (2007) 2114–2119.
- [38] A. Turchanin, M. El-Desawy, A. Götzhäuser, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 53102.
- [39] C.T. Nottbohm, A. Turchanin, A. Beyer, A. Götzhäuser, *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (2009) 3059.
- [40] W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Völkel, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2583–2587.
- [41] X. Zhang, A. Beyer, A. Götzhäuser, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2 (2011) 826–833.
- [42] C.T. Nottbohm, A. Turchanin, A. Beyer, R. Stosch, A. Götzhäuser, *Small* 7 (2011) 874–883.
- [43] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y.I. Song, Y.-J. Kim, K.S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B.H. Hong, S. Iijima, *Nature Nanotech* 5 (2010) 574–578.
- [44] M.I. Katsnelson, *Graphene: Carbon in two dimensions*.
- [45] D. Boukhvalov, M. Katsnelson, A. Lichtenstein, *Phys. Rev. B* 77 (2008).
- [46] A.K. Geim, K.S. Novoselov, *Nat Mater* 6 (2007) 183–191.
- [47] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, *Nature* 438 (2005) 197–200.
- [48] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim, *Science* 315 (2007) 1379.
- [49] Ibach, Lüth, *Festkörperphysik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [50] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, *Nature* 438 (2005) 201–204.
- [51] C. Berger, *Science* 312 (2006) 1191–1196.
- [52] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.-S. Pei, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 113103.
- [53] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3324.
- [54] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, H. Zhang, *Small* 7 (2011) 1876–1902.
- [55] M.P. Seah, W.A. Dench, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2–11.
- [56] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, 2nd ed., VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, Deerfield Beach, FL, USA, 1985.

- [57] S. Hüfner, Photoelectron spectroscopy: Principles and applications, 3rd ed., Springer, Berlin, New York, 2003.
- [58] D. Briggs, J.T. Grant, Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy, IM Publications, Chichester, 2003.
- [59] M. Zharnikov, M. Grunze, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001) 11333–11365.
- [60] J. Díaz, G. Paolicelli, S. Ferrer, F. Comin, Phys. Rev. B 54 (1996) 8064–8069.
- [61] P.J. Cumpson, Surf. Interface Anal. 29 (2000) 403–406.
- [62] J.H. Scofield, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 8 (1976) 129–137.
- [63] M.P. Seah, I.S. Gilmore, G. Beamson, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 642–649.
- [64] S. Doniach, M. Sunjic, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970) 285–291.
- [65] K. Oura, Surface science: An introduction, Springer, Berlin, New York, 2003.
- [66] C.C. Chang, Surface Science 25 (1971) 53–79.
- [67] E. Smith, G. Dent, Modern Raman spectroscopy: A practical approach, J. Wiley, Hoboken, NJ, 2005.
- [68] A. Jorio, Raman spectroscopy in graphene related systems, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [69] P. Larkin, Infrared and Raman spectroscopy: Principles and spectral interpretation, Elsevier, Amsterdam [etc.], op. 2011.
- [70] J.-A. Yan, W. Ruan, M. Chou, Phys. Rev. B 77 (2008).
- [71] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Physics Reports 473 (2009) 51–87.
- [72] C. Thomsen, S. Reich, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 5214–5217.
- [73] S. Reich, C. Thomsen, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 362 (2004) 2271–2288.
- [74] A. Das, B. Chakraborty, A.K. Sood, Bull Mater Sci 31 (2008) 579–584.
- [75] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Phys. Rev. Lett. 97 (2006).
- [76] A. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 64 (2001).
- [77] A. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095–14107.

- [78] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196.
- [79] M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio, *Carbon* 48 (2010) 1592–1597.
- [80] L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhaes-Paniago, M.A. Pimenta, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 163106.
- [81] D.K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, 3rd ed., IEEE Press; Wiley, [Piscataway, NJ], Hoboken, N.J., 2006.
- [82] L. Reimer, *Transmission electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, New York, 1989.
- [83] K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M.F. Crommie, A. Zettl, *ACS Nano* 5 (2011) 2142–2146.
- [84] Z. Lee, J. Meyer, H. Rose, U. Kaiser, *Ultramicroscopy* 112 (2012) 39–46.
- [85] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan, *Nanoscale science and technology*, John Wiley & Sons, Chichester, England, op. 2005.
- [86] B. Fultz, J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3rd ed., Springer, Berlin, New York, 2008.
- [87] G. Schimmel, *Elektronenmikroskopische Methodik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1969.
- [88] M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, K. Urban, *Journal of Electron Microscopy* 47 (1998) 395–405.
- [89] D.G. Matei, H. Muzik, A. Götzhäuser, A. Turchanin, *Langmuir* 28 (2012) 13905–13911.
- [90] R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science+Business Media, New York, 2005.
- [91] B.W. Ward, J.A. Notte, N.P. Economou, *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (2006) 2871.
- [92] D.C. Bell, *MAM* 15 (2009) 147.
- [93] R. Hill, J.A. Notte, L. Scipioni, in: P.W. Hawkes (Ed.), *Advances in imaging and electron physics*, Elsevier, 2012, pp. 65–148.
- [94] W. Thompson, J. Notte, L. Scipioni, M. Ananth, L. Stern, S. Sijbrandij, C. Sanford, in: M. Laudon, B.F. Romanowicz (Eds.), *Nanotechnology 2010, advanced materials, CNTs, particles, films and composites: Technical proceedings of the 2010 NSTI nanotechnology conference and expo June 21-24, 2010, Anaheim, California, USA*, Nano Science and Technology Institute, Boston, Geneva, San Francisco, op. 2010, pp. 25–28.

- [95] R.H. Fowler, L. Nordheim, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 119 (1928) 173–181.
- [96] J. Frenkel, *Phys. Rev.* 36 (1930) 1604–1618.
- [97] D.A. Bonnell, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques, and applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, New York, 2001.
- [98] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61.
- [99] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports* 59 (2005) 1–152.
- [100] W. Demtröder, *Elektrizität und Optik*, 5th ed., Springer, Berlin, 2009.
- [101] Ocean Optics, 2013,
http://www.oceanoptics.com/applications/samplesetups_solutionsabsorbance.asp,
 accessed 3 August 2013.
- [102] Christoph Nottbohm, *Carbon nanosheets and their applications*, 2009.
- [103] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* 17 (2001) 3689–3695.
- [104] M. Kastler, W. Pisula, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4286–4296.
- [105] P. Angelova, H. Vieker, N.-E. Weber, D. Matei, O. Reimer, I. Meier, S. Kurasch, J. Biskupek, D. Lorbach, K. Wunderlich, L. Chen, A. Terfort, M. Klapper, K. Mullen, U. Kaiser, A. Götzhäuser, A. Turchanin, *ACS Nano* 7 (2013) 6489–6497.
- [106] F. Bensebaa, Z. Yu, Y. Deslandes, E. Kruus, T.H. Ellis, *Surface Science* 405 (1998) L472 - L476.
- [107] S. Sergeev, W. Pisula, Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 1902.
- [108] J.H. Warner, M.H. Rummeli, T. Gemming, B. Büchner, Briggs, G. Andrew D., *Nano Lett.* 9 (2009) 102–106.
- [109] C.C. Striemer, T.R. Gaboriski, J.L. McGrath, P.M. Fauchet, *Nature* 445 (2007) 749–753.
- [110] U. Dilthey, *Schweisstechnische Fertigungsverfahren*, 3rd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2006.
- [111] J.C. Lascovich, S. Scaglione, *Applied Surface Science* 78 (1994) 17–23.
- [112] P.K. Chu, L. Li, *Materials Chemistry and Physics* 96 (2006) 253–277.
- [113] D. Rhinow, N.-E. Weber, A. Turchanin, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12295–12303.
- [114] K.A. Mkhoyan, A.W. Contryman, J. Silcox, D.A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, *Nano Lett.* 9 (2009) 1058–1063.

- [115] T. Eberlein, U. Bangert, R. Nair, R. Jones, M. Gass, A. Bleloch, K. Novoselov, A. Geim, P. Briddon, *Phys. Rev. B* 77 (2008).
- [116] R.F. Egerton, *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 16502.
- [117] V. Krishan, R. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970) 1117–1119.
- [118] Z. Xu, Y. Bando, L. Liu, W. Wang, X. Bai, D. Golberg, *ACS Nano* 5 (2011) 4401–4406.
- [119] C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499–3503.
- [120] R. Erbrecht, *Das große Tafelwerk: [Sekundarstufen I und II] ; ein Tabellen- und Formelwerk für den mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterricht bis zum Abitur*, 1st ed., Volk-und-Wissen-Verl., Berlin, 1999.
- [121] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 92–98.
- [122] E.L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M.F. Danisman, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 16074–16080.
- [123] CrysTec GmbH, Datenblatt - Sapphire for Research and Development.
- [124] Heraeus, Quarzglas für die Optik: Daten und Eigenschaften.
- [125] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database: NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [126] N. Graf, E. Yegen, T. Gross, A. Lippitz, W. Weigel, S. Krakert, A. Terfort, W.E. Unger, *Surface Science* 603 (2009) 2849–2860.
- [127] D. Sarid, *Scanning force microscopy: With applications to electric, magnetic, and atomic forces*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [128] HTE Labs, SiO₂ Color Chart for thermally grown silicon dioxide, http://www.htelabs.com/appnotes/sio2_color_chart_thermal_silicon_dioxide.htm.; accessed 16 October 2013
- [129] J.J. Lander, J. Morrison, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 2089.
- [130] R. Tromp, G. Rubloff, P. Balk, F. LeGoues, E. van Loenen, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2332–2335.
- [131] Y.-K. Sun, D. Bonser, T. Engel, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 14309–14312.
- [132] Y. Enta, T. Nagai, T. Yoshida, N. Ujiie, H. Nakazawa, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 114104.
- [133] DIN EN 61340-5-1 Elektrostatik – Teil 5-1: Schutz von elektronischen Bauelementen gegen elektrostatische Phänomene – Allgemeine Anforderungen (IEC 61340-5-1).

- [134] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J.W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E.M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Nano Lett.* 10 (2010) 4328–4334.
- [135] G.C. Bond, D.T. Thompson, *Catalysis Reviews* 41 (1999) 319–388.
- [136] T. Oznuuer, E. Pince, E.O. Polat, O. Balci, O. Salihoglu, C. Kocabas, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 183101.
- [137] R.B. McLellan, *Scripta Metallurgica* 3 (1969) 389–391.
- [138] G. López, E. Mittemeijer, *Scripta Materialia* 51 (2004) 1–5.
- [139] A. Götzhäuser, S. Panov, M. Mast, A. Schertel, M. Grunze, C. Wöll, *Surface Science* 334 (1995) 235–247.
- [140] Y.-H. Lai, C.-T. Yeh, S.-H. Cheng, P. Liao, W.-H. Hung, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 5438–5446.
- [141] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, van der Zande, Arend M., J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, *Nano Lett.* 8 (2008) 2458–2462.
- [142] V. Berry, *Carbon* 62 (2013) 1–10.
- [143] L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger, *Nano Lett.* 10 (2010) 3512–3516.
- [144] K. Hermann, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 314210.
- [145] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S.K. Saha, U.V. Waghmare, K.S. Novoselov, H.R. Krishnamurthy, A.K. Geim, A.C. Ferrari, A.K. Sood, *Nature Nanotech* 3 (2008) 210–215.
- [146] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312–1314.
- [147] F. Yang, Y. Liu, W. Wu, W. Chen, L. Gao, J. Sun, *Nanotechnology* 23 (2012) 475705.
- [148] J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M.D. Rossell, M.F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* 8 (2008) 3582–3586.
- [149] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, van der Zande, Arend M., W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen, D.A. Muller, *Nature* 469 (2011) 389–392.
- [150] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, D. Obergfell, S. Roth, C. Girit, A. Zettl, *Solid State Communications* 143 (2007) 101–109.
- [151] T. Wu, G. Ding, H. Shen, H. Wang, L. Sun, D. Jiang, X. Xie, M. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 198–203.
- [152] S. Lee, K. Lee, Z. Zhong, *Nano Lett.* 10 (2010) 4702–4707.

- [153] Y. Wang, Y. Zheng, X. Xu, E. Dubuisson, Q. Bao, J. Lu, K.P. Loh, *ACS Nano* 5 (2011) 9927–9933.
- [154] M. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007).
- [155] K. Wakabayashi, S. Dutta, *Solid State Communications* 152 (2012) 1420–1430.
- [156] D.A. Areshkin, D. Gunlycke, C.T. White, *Nano Lett.* 7 (2007) 204–210.
- [157] Y. Yoon, J. Guo, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 73103.
- [158] L. Tapasztó, G. Dobrik, P. Lambin, L.P. Biró, *Nature Nanotech* 3 (2008) 397–401.
- [159] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, de Heer, W. A., *Nature Nanotech* 5 (2010) 727–731.
- [160] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A.P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* 466 (2010) 470–473.
- [161] [www.Quantifoil.com](http://www.quantifoil.com), QUANTIFOIL Holey Films, 2013, <http://www.quantifoil.com/>, accessed 27 October 2013.
- [162] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 689–713.
- [163] R.E. Honig, D.A. Kramer, *RCA Review* 30 (1969) 285–305.
- [164] I. Bojko, N. Hilleret, C. Scheuerlein, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (2000) 972.
- [165] sigma-aldrich, Indium tin oxide coated glass slide, square: surface resistivity 8-12 Ω/sq . 703192 Aldrich CAS Number 50926-11-9 MDL number MFCD00171662.
- [166] H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3335.
- [167] H.Y. Mao, Y.H. Lu, J.D. Lin, S. Zhong, A.T.S. Wee, W. Chen, *Progress in Surface Science* 88 (2013) 132–159.
- [168] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* 9 (2009) 1752–1758.
- [169] L. Zhao, R. He, K.T. Rim, T. Schiros, K.S. Kim, H. Zhou, C. Gutierrez, S.P. Chockalingam, C.J. Arguello, L. Palova, D. Nordlund, M.S. Hybertsen, D.R. Reichman, T.F. Heinz, P. Kim, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy, *Science* 333 (2011) 999–1003.
- [170] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P.K. Weber, H. Wang, J. Guo, H. Dai, *Science* 324 (2009) 768–771.
- [171] Y.-C. Lin, C.-Y. Lin, P.-W. Chiu, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 133110.
- [172] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, *Langmuir* 20 (2004) 11022–11029.

- [173] H.M. Jeong, J.W. Lee, W.H. Shin, Y.J. Choi, H.J. Shin, J.K. Kang, J.W. Choi, *Nano Lett.* 11 (2011) 2472–2477.
- [174] D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue, G. Sun, X. Bao, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1188–1193.
- [175] Kallury, Krishna M. R., M. Thompson, C.P. Tripp, M.L. Hair, *Langmuir* 8 (1992) 947–954.
- [176] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Woell, M. Grunze, G. Haehner, S. Heid, F. Effenberger, *Langmuir* 11 (1995) 512–518.
- [177] F. Zhang, M.P. Srinivasan, *Langmuir* 20 (2004) 2309–2314.
- [178] P.M. Dietrich, N. Graf, T. Gross, A. Lippitz, B. Schüpbach, A. Bashir, C. Wöll, A. Terfort, W.E.S. Unger, *Langmuir* 26 (2010) 3949–3954.
- [179] T. Thomé, J. Colaux, P. Louette, G. Terwagne, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 151 (2006) 19–23.
- [180] A. Terfort, persönliche Mitteilung, 2013.
- [181] L. Kankate, A. Turchanin, A. Götzhäuser, *Langmuir* 25 (2009) 10435–10438.
- [182] H. Liu, R.J. Hamers, *Surface Science* 416 (1998) 354–362.
- [183] O.M. Cabarcos, A. Shaporenko, T. Weidner, S. Uppili, L.S. Dake, M. Zharnikov, D.L. Allara, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10842–10854.
- [184] C. Shen, M. Haryono, A. Grohmann, M. Buck, T. Weidner, N. Ballav, M. Zharnikov, *Langmuir* 24 (2008) 12883–12891.
- [185] M. Onoue, M. Han, E. Ito, M. Hara, *Surface Science* 600 (2006) 3999–4003.
- [186] A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, G. van Lier, J.C. Charlier, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 74308.
- [187] S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 5339–5343.
- [188] H.G. Huang, J.Y. Huang, Z.H. Wang, Y.S. Ning, F. Tao, Y.P. Zhang, Y.H. Cai, H.H. Tang, G.Q. Xu, *Surface Science* 601 (2007) 1184–1192.
- [189] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007).
- [190] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Can?ado, A. Jorio, R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 1276.
- [191] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J.M. Tour, *Nature* 468 (2010) 549–552.
- [192] J.C. Meyer, S. Kurasch, H.J. Park, V. Skakalova, D. Künzel, A. Groß, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, S. Roth, T. Iwasaki, U. Starke, J.H. Smet, U. Kaiser, *Nat Mater* 10 (2011) 209–215.

- [193] F. Sette, G. Wertheim, Y. Ma, G. Meigs, S. Modesti, C. Chen, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 9766–9770.
- [194] S. Jackson, *Applied Surface Science* 90 (1995) 195–203.
- [195] E. Jiran, C.V. Thompson, *JEM* 19 (1990) 1153–1160.
- [196] D. Kim, A.L. Giermann, C.V. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 251903.
- [197] Dorn, Martin (HU Berlin), persönliche Mitteilung, 2011.
- [198] D.G. Matei, N.-E. Weber, S. Kurasch, S. Wundrack, M. Woszczyna, M. Grothe, T. Weimann, F. Ahlers, R. Stosch, U. Kaiser, A. Turchanin, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4146–4151.
- [199] T. Abe, A. Watanabe, *Soil Science* 169 (2004) 35–43.

15 Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Armin Gölzhäuser und PD Dr. Andrey Turchanin für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit als Teil der Bielefelder Arbeitsgruppe durchzuführen, sowie für die Gelegenheit, die erzielten Ergebnisse auf Konferenzen vorzustellen. Besonders möchte ich mich bei Andrey Turchanin für zahlreiche konstruktive Diskussionen und Anregungen bedanken.

Des Weiteren möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Gruppenmitgliedern für ergiebige Diskussionen, Grillnachmittage und gemeinsame Fußballabende danken. Davon sind insbesondere Matthias Büenefeld für die intensive Einarbeitung in das Thema, Henning Vieker für die geduldige Vermessung von sehr vielen Proben mit dem HIM, Oliver Reimer für die Unterstützung bei der Herstellung und Charakterisierung von stickstoffdotierten Graphenschichten und Andreas Winter für angeregte Diskussionen (nicht nur) während der Teepausen, zu nennen. Außerdem möchte ich Dr. Dan Matei für die STM und LEED Messungen von Graphen auf dem Kupfereinkristall und deren Auswertung, sowie für die Einweisung in die LEED Apparatur danken. Mein Dank gebührt zusätzlich Dr. Polina Angelova, die mit ihrem umfangreichen chemischen Wissen aus den meisten Präkursormolekülen selbstorganisierte Monolagen herstellen konnte.

Bei der Lösung von technischen Problemen und der Bereitstellung diverser Arbeitsmaterialien war Dr. Berthold Völkel stets ein kompetenter Helfer.

Auch bei Frau Lorentzen möchte ich mich bedanken, die nicht nur bei dem Ausfüllen von Formularen eine große Hilfe gewesen ist.

Außerdem möchte ich mich auch bei den vielen Kooperationspartnern bedanken, durch deren Mitwirkung die Arbeit in dieser Form erst möglich wurde:

Stefan Wundrack und Dr. Rainer Stosch der Gruppe "Metrologie in der Chemie" der PTB in Braunschweig für die Messung vieler Ramanspektren und -mappings, sowie dutzender, hilfreicher Diskussionen.

Miriam Grothe und Dr. Thomas Weimann (ebenfalls PTB) für die Präparation von Hallbarstrukturen und Dr. Mirosław Woszczyzna und Dr. Franz Ahlers (ebenfalls PTB) für die elektrische Charakterisierung dieser Proben bei tiefen Temperaturen.

Dr. Simon Kurasch, Dr. Johannes Biskupek, Dr. Ossi Lethinen und Prof. Dr. Ute Kaiser von der Universität Ulm für ihre Expertise rund um die TEM-Aufnahmen von Graphen und graphenähnlichen Materialien.

Dominik Lorbach, Katrin Wunderlich, Dr. Long Chen, Dr. Markus Klapper und Prof. Dr. Klaus Müllen vom MPI für Polymerforschung in Mainz für die Bereitstellung vieler aromatischer Präkursormoleküle.

Prof. Dr. Andreas Terfort für die Bereitstellung von Anthracenthiole-Molekülen und stickstoffhaltigen Präkursormolekülen.

Martin Dorn und Prof. Dr. Jürgen Rabe von der HU Berlin für interessante Diskussionen bezüglich der AFM-Messung von Graphen und tatkräftiger Unterstützung bei der präzisen Bestimmung der Schichtdicke von nanokristallinem Graphen auf BPT Basis.

Dr. Daniel Rhinow vom MPI für Biophysik in Frankfurt (Main) für die Charakterisierung von nanokristallinen Graphenschichten mittels SAED und EELS.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken. Insbesondere meine Freundin Lisa Hunder hat mich während der Promotionsphase immer unterstützt und aufgebaut.

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier nach DIN ISO 9706