

Laserbasierte Synthese und Funktionalisierung von graphitischen Grenzflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Martin Schade

geboren in Essen

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Februar 2015

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von September 2010 bis Februar 2015 in der Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von PD Dr. Nils Hartmann in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink angefertigt.

Tag der Disputation: 18.05.2015

Gutachter: PD Dr. Nils Hartmann
Prof. Dr. Eckart Hasselbrink
Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- PD. Dr. Nils Hartmann danke ich für die interessante Themenstellung, zahlreichen Anregungen sowie für die stetige Unterstützung während der Arbeit.
- Prof. Dr. Eckart Hasselbrink gilt mein Dank für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis, die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Hilfe bei großen und kleinen Computerproblemen.
- Dr. Steffen Franzka danke ich für die Erstellung der AFM-Aufnahmen, seine kompetente Hilfe bei allen Problemen rund um das Thema Mikroskopie und Probenpräparation sowie für die Diskussionen zu einer Vielzahl von Themen.
- Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Hasselbrink danke ich für die gute Zusammenarbeit und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre. Die Grillfeste, Weihnachtsfeiern und Cocktailabende werden mir in lebhafter Erinnerung bleiben.
- Dem Zentrum für BrennstoffzellenTechnik, insbesondere Franco Cappuccio und Volker Peinecke danke ich für die Bereitstellung der Probenmaterialien und die durchgeführten Messungen.
- Martyna Gajda und Melike Bayram danke ich für die erfolgreiche Mitarbeit an diesem Projekt im Rahmen ihrer Bachelor-Arbeiten.
- Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem NanoEnergieTechnikZentrum (NETZ), dem Ziel 2 Programm, dem Ministerium für Innovation, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie der Europäischen Union.
- Der letzte Dank gilt meiner Frau Lina für Ihre unerschütterliche Unterstützung in jeder Lebenslage sowie meiner Mutter Elisabeth für viel zu viele Dinge.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	<i>Graphitische Materialien</i>	5
2.1.1	Graphit	5
2.1.2	Graphen.....	9
2.1.3	Graphit/Polymer-Komposite	13
2.1.4	Anwendungen von graphitischen Materialien	14
2.2	<i>Oberflächenfunktionalisierung durch organische Schichten</i>	18
2.2.1	Silanisierung	18
2.2.2	Alkylsiloxan-SAMs	20
2.2.3	Funktionalisierung von Alkylsiloxan-SAMs	21
2.3	<i>Laserstrukturierung</i>	24
2.3.1	Laser	24
2.3.2	Lasertypen	25
2.3.3	Laserfokussierung	27
2.3.4	Strukturierung mit gepulsten Lasern.....	30
2.3.5	Strukturierung von SAMs mit cw-Lasern	32
3	Experimentelles	37
3.1	<i>Verwendete Materialien und Chemikalien</i>	37
3.1.1	Substrate	37
3.1.2	Chemikalien	39
3.2	<i>Vorbehandlung der Substrate</i>	40
3.2.1	Siliciumcarbid-Substrate.....	40
3.2.2	HOPG-Substrate	40
3.2.3	Graphit/Polymer-Substrate	41
3.3	<i>Beschichtung und Funktionalisierung</i>	42
3.3.1	HOPG-Substrate	42
3.3.2	Graphit/Polymer-Substrate	42
3.4	<i>Laserinduzierte Bromierung</i>	45
3.4.1	Aufbau des cw-Vis-Lasersystems	45
3.4.2	Durchführung der laserinduzierten Bromierung.....	49

3.5	<i>Laserbearbeitung von Siliciumcarbid</i>	54
3.5.1	Aufbau des cw-UV-Lasersystems.....	54
3.5.2	Durchführung der Laserbearbeitung.....	56
3.6	<i>Strukturierung von Graphit/Polymer-Substraten</i>	57
3.6.1	Aufbau des KurzpulsLasersystems.....	57
3.6.2	Durchführung der Strukturierung.....	58
3.7	<i>Charakterisierungsmethoden</i>	60
3.7.1	Kontaktwinkelmessungen.....	60
3.7.2	Lichtmikroskopie.....	62
3.7.3	Rasterkraftmikroskopie.....	63
3.7.4	Rasterelektronenmikroskopie.....	64
3.7.5	Raster-Auger-Elektronenmikroskopie.....	65
3.7.6	Sonstige Verfahren.....	66
4	Ergebnisse und Diskussion	69
4.1	<i>Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC</i>	69
4.1.1	SiC-Charakterisierung und Präparation.....	69
4.1.2	Oberflächenmodifikation und Strukturierung.....	71
4.1.3	Einfluss der Laserparameter.....	85
4.2	<i>Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG</i>	95
4.2.1	ODS-Beschichtung und laserinduzierte Funktionalisierung.....	95
4.2.2	Einfluss der Laserparameter auf die Bromierung.....	101
4.3	<i>Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen</i>	110
4.3.1	Sauerstoffplasma-Behandlung.....	111
4.3.2	Modifikation der Benetzbarkeit durch Beschichtung.....	116
4.3.3	Laserinduzierte Funktionalisierung.....	127
4.3.4	Laserablation.....	132
5	Zusammenfassung	139
6	Anhang	145
6.1	<i>Publikationsliste</i>	145
6.2	<i>Vorträge und Poster</i>	146
6.3	<i>Verwendete Abkürzungen und Symbole</i>	147
6.4	<i>Angaben zu den AES-Messungen</i>	151
6.5	<i>Berechnung der Temperaturprofile</i>	152

6.6	<i>Dynamisches Benetzungsverhalten auf Bipolarplatten</i>	154
6.7	<i>Verwendete Muster zur Laserstrukturierung</i>	155
7	Literaturverzeichnis	165
8	Erklärung	182
9	Curriculum Vitae	183

1 Einleitung

Graphitische Materialien befinden sich im Fokus der aktuellen wissenschaftlichen Forschung und gewinnen zunehmend an Bedeutung in zahlreichen vielversprechenden Anwendungen. Ein prominentes Beispiel ist Graphen, eine einzelne 2D-Schicht des Graphits [1]. Dem Material wird, aufgrund seiner außergewöhnlichen mechanischen und elektrischen Eigenschaften, ein großes Potential für mikro- und nanoelektrische Anwendungen zugesprochen [2-4]. So konnte bereits gezeigt werden, dass mit Transistoren auf Graphenbasis durch die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit deutlich höhere Schaltfrequenzen als mit entsprechenden Transistoren auf Siliciumbasis erreicht werden können [5]. Eine neue Generation von Displays, Prozessoren oder Solarzellen wäre auf Grundlage dieses Materials möglich. Da die klassische Darstellungsmethode für Graphen, die mechanische Exfoliation von hochgeordnetem Graphit mittels Klebestreifen, nicht die Darstellung einer ausreichenden Menge von Graphen für industrielle Zwecke erlaubt, ist die Synthese von defektfreiem Graphen im *Wafer*-Maßstab eine der Herausforderungen der aktuellen Graphenforschung [6]. Ein weiterer Nachteil für diverse Anwendungen ist, dass Graphen keine Bandlücke aufweist. Diese kann jedoch beispielsweise durch eine chemische Modifikation eingeführt werden [7-12].

Neben Anwendungen auf der Mikro- und Nanometerskala sind graphitische Materialien vielversprechende Füllstoffe in Polymer-Kompositmaterialien. So lassen sich mit Graphit oder Graphen als Füllstoff Materialien mit exzellenten mechanischen und elektrischen Eigenschaften herstellen, die mit entsprechenden Verfahren vielseitig verarbeitet werden können [13, 14]. Hierdurch ergeben sich Werkstoffe mit Einsatzmöglichkeiten z. B. in der Automobil-Industrie [15] oder in Energieanwendungen [16]. Die gezielte Modifikation der

Einleitung

makroskopischen und mikroskopischen Oberflächeneigenschaften dieser Materialien spielt für viele Anwendungen eine entscheidende Rolle.

Ziel dieser Arbeit ist es die Synthese und die gezielte Oberflächenmodifikation von graphitischen Grenzflächen mit laserbasierten Verfahren vorzustellen. So wird die Möglichkeit untersucht, durch einen ultravioletten Dauerstrich-Laser (*Continuous-Wave*, cw) das Wachstum einer graphitischen Schicht auf Siliciumcarbid zu induzieren. Das Erhitzen von Siliciumcarbid im Ultrahochvakuum hat sich in den letzten Jahren zu einer verlässlichen Methode entwickelt, um epitaktisches Graphen zu synthetisieren [17]. Durch das lokale Bearbeiten mit dem Laser könnten lokale Graphenstrukturen aufgebaut werden, was insbesondere im Hinblick auf elektronische Schaltungen auf Graphenbasis von Interesse ist [5, 18]. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 4.1 dargestellt.

Weiterhin wird demonstriert, dass sich mithilfe von funktionellen, organischen Schichten in Kombination mit der Laserstrukturierung die Oberflächeneigenschaften von graphitischen Materialien gezielt modifizieren lassen. Zunächst wird ein Modellsystem bestehend aus hochgeordnetem, synthetischem Graphit (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) mit einer Organosiloxanschicht versehen. Hierbei wird das Prinzip der spontanen Selbstorganisation ausgenutzt, wodurch ein gut definierter *Self Assembled Monolayer* (SAM) mit einer Dicke von wenigen Nanometern entsteht. Anschließend wird durch die laserinduzierte Funktionalisierung die Oberfläche lokal modifiziert [19]. Die funktionalisierten Bereiche können als Ausgangspunkt für weitere chemische Funktionalisierungen der graphitisch/organischen Grenzfläche verwendet werden. Ein möglicher Funktionalisierungsweg zu aminoterminierten Bereichen wird dargestellt und der Einfluss der Laserparameter auf diesen Prozess wird diskutiert. Auf diese Weise ist es möglich, graphitische Grenzflächen im Mikro- und Nanometerbereich gezielt zu funktionalisieren (Kapitel 4.2).

Die große Flexibilität sowie die Möglichkeit des einfachen *Upscaling* von laserbasierten Verfahren zeigt der letzte Teil dieser Arbeit. Hier wird ein Verfahren vorgestellt, mit dem es möglich ist, das Benetzungsverhalten von Graphit/Polymer-Kompositmaterialien anzupassen (Kapitel 4.3). Zunächst werden verschiedene Organosiloxanschichten mittels Silani-

sierung auf diesem Substrat präpariert. Die Wahl der chemischen Struktur des Precursor-Moleküls lässt hierbei eine Variation des Benetzungsverhaltens zu. Eine anschließende Laserbearbeitung erlaubt die weitere lokale Modifikation des Benetzungsverhaltens. Ein konkretes Ziel ist die Anpassung der Benetzbarkeit einer kompletten Bipolarplatte. Hierbei handelt es sich um die Kathode bzw. Anode einer PEM-Brennstoffzelle, bestehend aus einem Graphit/Polymer-Komposit. Durch Bipolarplatten mit einem lokal variierenden Benetzungsverhalten soll das Wassermanagement dieser Zellen verbessert werden.

Mit dieser Arbeit soll demonstriert werden, dass laserbasierte Verfahren aufgrund des geringen experimentellen Aufwands sowie ihrer Flexibilität eine einfache Möglichkeit zur Synthese und Modifikation von graphitischen Materialien bieten. Diese Verfahren können somit neue Wege zur Herstellung, Modifizierung und Funktionalisierung graphitischer Grenzflächen für Anwendungen in der Energietechnik und Elektronik eröffnen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu den experimentellen Arbeiten zur laserbasierten Synthese und Modifikation von graphitischen Grenzflächen erläutert. Zunächst wird auf die hier verwendeten, bzw. zu synthetisierenden graphitischen Materialien und deren Eigenschaften eingegangen. Außerdem werden ausgewählte Anwendungsbeispiele für diese Materialien erläutert. Anschließend wird die Oberflächenfunktionalisierung durch Silanisierung vorgestellt. Organosiloxanschichten bilden einen entscheidenden Bestandteil für den späteren Aufbau unterschiedlicher Oberflächenstrukturen. Die zweite entscheidende Komponente zum Strukturaufbau ist die Laserstrukturierung. Diese erlaubt eine lokale und präzise Modifikation eines Materials bzw. dessen Oberfläche. Die verwendeten Laser und deren für die Strukturierung notwendige Fokussierung werden beschrieben. Es folgt die Erläuterung der Laserstrukturierung mit gepulsten Lasern und die Strukturierung von SAMs mittels cw-Lasern. Den Abschluss bildet die Darstellung der laserinduzierten chemischen Funktionalisierung.

2.1 Graphitische Materialien

2.1.1 Graphit

Bei Graphit handelt es sich um einen grauen, kristallinen Festkörper, der aus übereinandergelagerten, ebenen Kohlenstoffschichten besteht. Diese Schichten bestehen ihrerseits aus miteinander kondensierten C_6 -Ringen (Kantenlänge 1.42 \AA). Im idealen Graphit sind die Ebenen so angeordnet, dass über und unter der Mitte eines jeden C_6 -Ringes ein Kohlenstoffatom der oberen und unteren Ebene liegt (siehe Abbildung 2.1).

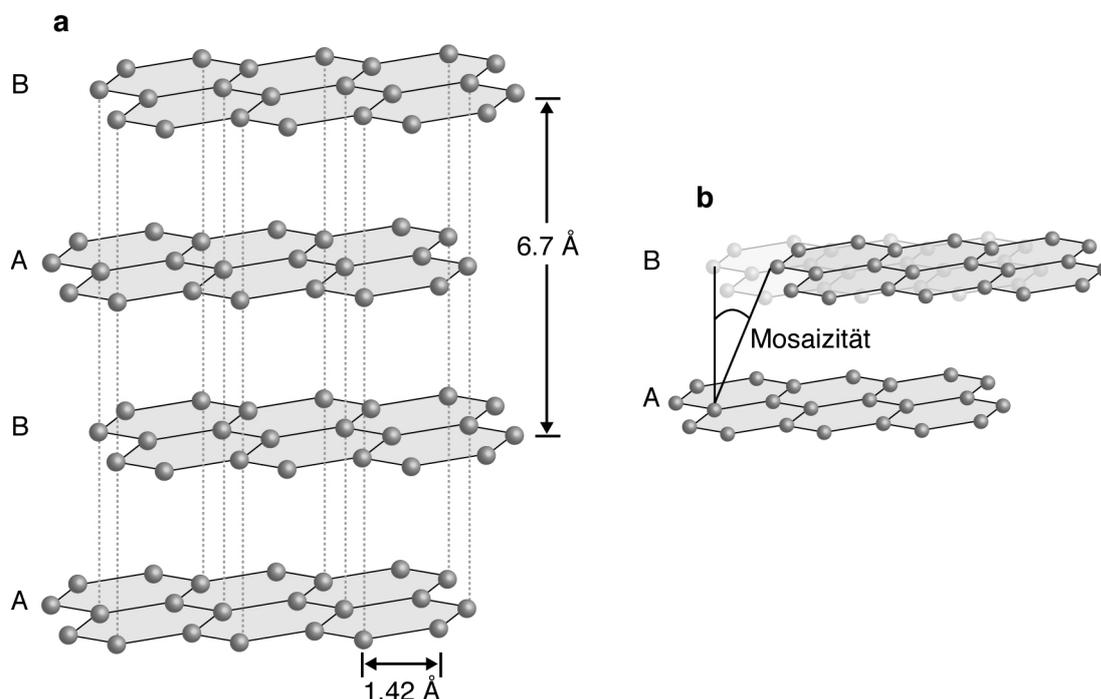


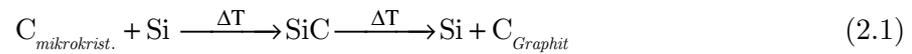
Abbildung 2.1: Der Aufbau von α -Graphit (a) sowie die Darstellung der Mosaizität (b) nach [20].

Durch diesen Aufbau entsteht eine Schichtstruktur mit einem Schichtabstand von 3.35 \AA [21]. Jedes Kohlenstoffatom im Graphit ist sp^2 -hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte σ -Bindungen zu seinen drei Nachbarn aus. Das vierte Außenelektron befindet sich in den delokalisierten π -Molekülorbitalen. Diese bestehen aus den nicht an der sp^2 -Hybridisierung beteiligten p_z -Atomorbitalen und stehen senkrecht zu den sp^2 -Hybridorbitalen. Zwei Modifikationen von Graphit sind bekannt: in α -Graphit entspricht jede dritte Schicht in ihrer Lage der ersten (Schichtfolge A, B; A, B). Dies stellt die stabilste Graphitform dar. Synthetisch hergestellter Graphit liegt meist in dieser Form vor. Je nach Qualität weicht jedoch die Orientierung der einzelnen Graphitlagen von der idealen Schichtfolge ab. Als Maß für die Parallelverschiebung der Lagen gegeneinander dient die Mosaizität, angegeben in Grad (Abbildung 2.1b). Natürlicher Graphit besteht bis zu 30% aus β -Graphit. Hier entspricht erst jede vierte Schicht in ihrer Lage der ersten (Schichtfolge A, B, C; A, B, C). Solche Bereiche können, neben statistischen Stapelfehlern,

durch mechanische (z. B. geologische) Deformation von α -Graphit entstehen und verschwinden wieder durch Wärmebehandlung [21]. Die delokalisierten π -Elektronen bedingen eine metallische Leitfähigkeit des Graphits parallel zu den Kohlenstoffschichten. Der spezifische Widerstand für synthetischen, hochgeordneten Graphit (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, HOPG) beträgt $3.5\text{-}4.5 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ parallel zu den Schichten (\parallel). Senkrecht zu den Schichten (\perp) ist er deutlich größer ($0.15\text{-}0.25 \Omega \text{cm}$) [22]. Graphit besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit (HOPG; $\kappa(\parallel) = 19.5 \text{ W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ und $\kappa(\perp) = 0.057 \text{ W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$ bei 300 K [23]). Der Schmelzpunkt von Graphit ist außergewöhnlich hoch, er beträgt 3750°C bei einem Druck von 127 bar. Unter Normaldruck sublimiert Graphit bei 3370°C . Zum Vergleich: Der Schmelzpunkt von Wolfram, dem Metall mit der höchsten Schmelztemperatur, liegt bei 3410°C unter Normaldruck [21].

Diese Eigenschaften machen Graphit für eine Vielzahl von unterschiedlichen technischen Anwendungen interessant. Durch seinen Schichtaufbau und der dadurch resultierenden geringen Reibung zwischen den Schichten wird er als Hochtemperatur-Schmiermittel eingesetzt [24, 25]. Aufgrund seiner hohen Hitzebeständigkeit wird er für die Herstellung von verschiedenen feuerfesten Produkten (z. B. Tiegeln zum Schmelzen von Metall) verwendet. In Kernreaktoren findet er als Moderator und Reflektor Anwendung [26]. Wegen seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit wird er z. B. in Kompositmaterialien benutzt, um deren elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen (siehe Kapitel 2.1.3).

Synthetischer Graphit wird hauptsächlich durch die Pyrolyse von Kohlenstoffverbindungen bei extrem hohen Temperaturen hergestellt. Großtechnisch wird meist Petrolkoks graphitisiert. Hierfür wird der Petrolkoks zunächst zur Entfernung von Verunreinigungen bei ca. 1400°C vorgebrannt und anschließend in einem Elektroofen bei $2600\text{-}3000^\circ\text{C}$ graphitisiert. Dabei wird die Koksschüttung mit Sand abgedeckt. Dies hat, neben thermischen Gründen, auch katalytische Relevanz. Während des Prozesses bildet sich Siliciumcarbid (SiC) als Intermediat, welches bei den herrschenden Temperaturen einen hohen Siliciumdampfdruck aufweist. Der bei der SiC-Zersetzung gebildete Kohlenstoff fällt aufgrund des geringen chemischen Potentials als Graphit aus [27]:



Der so gebildete Graphit besitzt meist eine turbostratische Anordnung der Graphenlagen, d. h. die Schichten sind zwar parallel, zeigen aber nur eine geringe Vorzugsorientierung zueinander auf und der Graphit hat somit einen geringen kristallinen Charakter.

Neben der großtechnischen Herstellung wird in kleineren Maßstäben bei mildereren Bedingungen sogenannter pyrolytischer Graphit synthetisiert. Hierbei werden durch die Thermolyse von Kohlenwasserstoffen bei ca. 700 °C und einem Druck von 10 mbar Graphitlagen abgeschieden, die sich durch eine hohe Ordnung der einzelnen Lagen auszeichnen. Nach der Thermolyse wird das Material bei 2000-3000 °C nachgraphitisiert. Wird es dabei einer zusätzlichen Scherkraft ausgesetzt, entsteht nahezu perfekt geordneter, künstlicher Graphit (HOPG). Die Mosaizität beträgt hier unter 1° [27].

2.1.2 Graphen

Graphen ist eine einzelne zweidimensionale Schicht des Graphits. Es besteht also aus einer atomaren Lage von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, wobei innerhalb der Lage jedes Atom kovalent an drei benachbarte Atome gebunden ist (siehe Abbildung 2.1 a). Die Atome bilden ein zweidimensionales, hexagonales Gitter mit einem atomaren Bindungswinkel von 120° . Die p_z -Orbitale der Kohlenstoffatome stehen orthogonal zum Atomgitter und bilden ein π -Elektronensystem aus.

Theoretisch war Graphen schon früh bekannt (z. B. [28]), allerdings galt die 2D-Schicht nicht als thermodynamisch stabil. Novoselov und Geim gelang dennoch die experimentelle Darstellung [29, 30]. Seitdem ist das Forschungsinteresse an diesem Material enorm gestiegen [1]. Graphen weist ungewöhnliche Eigenschaften, wie z. B. eine außergewöhnliche mechanische Stabilität (spezifische Reißfestigkeit von 42 N m^{-1} [31]), eine hohe thermische Leitfähigkeit (ca. $5000 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [32]) und eine sehr hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ($230000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [33]) auf. Diese Eigenschaften übertreffen viele der klassischen Werkstoffe wie Stahl, Kupfer oder Silicium deutlich [34]. Deshalb wird Graphen als Material mit enormem Potenzial für verschiedene Anwendungen angesehen [4, 35].

Die klassische Präparationsmethode für Graphen ist die mechanische Exfoliation von HOPG mittels Klebestreifen und der anschließenden Übertragung auf eine SiO_2 -Oberfläche [36]. Die Produktion von defektfreiem Graphen im *Wafer*-Maßstab ist eine der Herausforderungen der aktuellen Graphenforschung und machte zuletzt deutliche Fortschritte [6]. Eine weitere Methode Graphen zu synthetisieren ist das Erhitzen einer SiC-Einkristalloberfläche im Ultrahochyakuum (UHV). Es ist schon länger bekannt, dass SiC-Oberflächen, die im UHV auf Temperaturen von $1000\text{-}1500^\circ\text{C}$ erhitzt werden, eine graphitische Oberfläche bilden [37, 38]. Diese Technik hat sich in den letzten Jahren zu einer verlässlichen Methode entwickelt, epitaktisches Graphen zu synthetisieren [17]. Hierbei formt sich eine Graphenlage, die in ihrer Morphologie der darunterliegenden vicinalen SiC-Stufenoberfläche folgt [39, 40]. SiC bietet als Substrat den Vorteil, dass es ein bereits etabliertes Material in der Hochfrequenzelektronik und Leuchtdiodentechnik ist [41]. SiC existiert in

Grundlagen

verschiedenen Polytypen. Das heißt, dass sich bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Aufbau der einzelnen Strukturen nur entlang einer kristallographischen Achse unterscheidet. Ausgehend von einer einzelnen SiC-Doppellage (C-Si-C, Abbildung 2.2a), sind die einfachsten Grundtypen das rein hexagonale 2H-SiC (AB-Stapelung, *Hexagonal*) und das rein kubische 3C-SiC (ABC-Stapelung, *Cubic*) [42]. Für die Synthese von Graphen werden meist die Polytypen 4H-SiC (ABCB-Stapelung) und 6H-SiC (ABCACB-Stapelung) verwendet. In dieser Arbeit wird das 4H-SiC verwendet (Abbildung 2.2). Wird der SiC-Wafer entlang einer Kristallebene geschnitten, kommt es durch leichte Abweichungen von der Schnittebene oder durch Fehlorientierungen im Kristall zur Ausbildung der vicinalen SiC-Stufenoberfläche (Abbildung 2.2b) [43, 44].

Für das Graphenwachstum auf der SiC-Oberfläche kann grundsätzlich folgender Mechanismus angenommen werden [45]: Wird das SiC-Substrat im UHV erhitzt ($> 1000^\circ\text{C}$), sublimieren die Silicium-Atome aus der SiC-Matrix. Zunächst formt sich eine komplexe, graphenähnliche 2D-Kohlenstoffschicht, die noch mit dem SiC-Substrat über Si-C-Bindungen verbunden ist und aufgrund dessen nicht die charakteristischen Eigenschaften von Graphen aufweist. Diese Schicht wird als *Buffer Layer* bezeichnet [46-50].

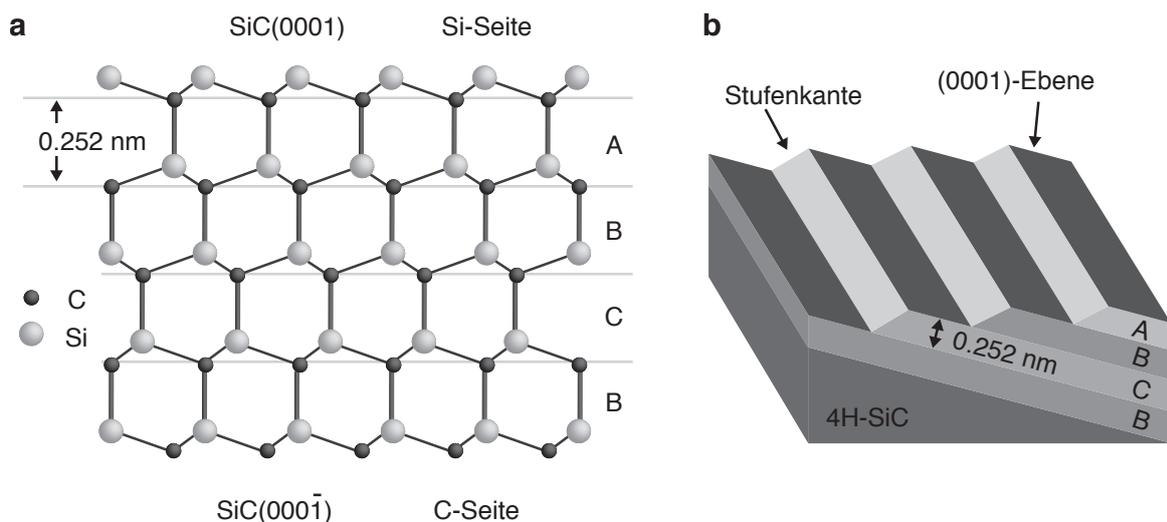


Abbildung 2.2: a) Schematische Ansicht eines 4H-SiC-Einkristalls;
b) Stufenoberfläche eines 4H-SiC-Wafers nach [49, 51].

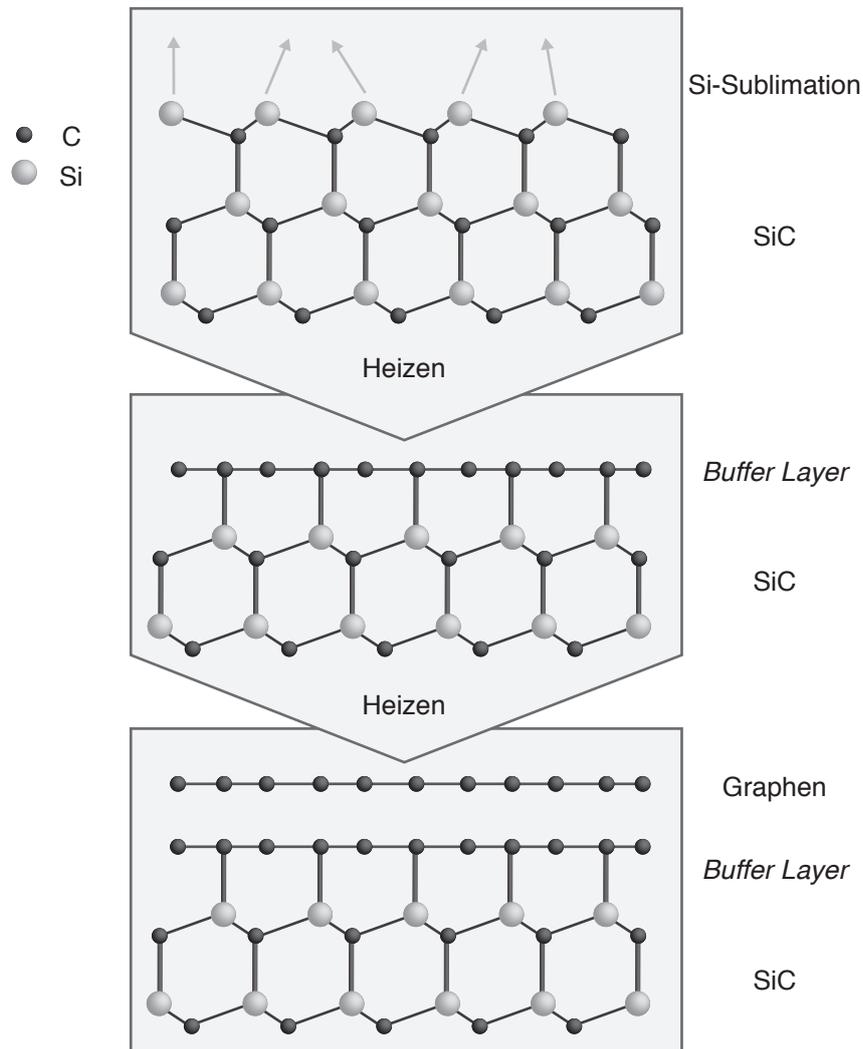


Abbildung 2.3: Mechanismus der Graphenbildung auf SiC nach [45].

Wenn mehr C-Atome durch weitere Siliciumsublimation hinzu kommen, formen diese unterhalb des bereits existierenden *Buffer Layer* einen Weiteren. Dadurch verliert der erste *Buffer Layer* seine Bindung zum Substrat und bildet eine Lage Graphen aus. Alternativ kann der *Buffer Layer* auch durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer Graphenlage umgewandelt werden [52]. Dabei wird die Si-C-Bindung zwischen *Buffer Layer* und SiC-Substrat gebrochen, und es bildet sich eine Si-H-terminierte Substratoberfläche aus.

Grundlagen

Je nachdem, welche Oberfläche des 4H-SiC-Kristalls verwendet wird ((0001), Si-Seite; (000 $\bar{1}$), C-Seite, Abbildung 2.2), können die Heiztemperatur und die Heizzeiten bei der Graphensynthese so angepasst werden, dass entweder eine Monolage oder Multilagen entstehen. Grundsätzlich sind für die Synthese von Graphen auf der C-Seite geringere Temperaturen nötig als auf der Si-Seite (z. B. C-Seite: 1150°C vs. Si-Seite: 1300°C [39]), allerdings ist die Tendenz zur Multilagenbildung auf der C-Seite deutlich höher. Auf der Si-Seite bilden sich hingegen auch bei deutlich höheren Temperaturen und Heizzeiten nur wenige (2-3) Lagen. Dies deutet darauf hin, dass sich der Mechanismus der Graphenbildung auf beiden Seiten signifikant voneinander unterscheidet. Der genaue Bildungsmechanismus auf den verschiedenen SiC-Seiten ist noch nicht abschließend geklärt [53, 54]. Auch eine Synthese in Argon-Atmosphäre ist möglich, allerdings werden dann höhere Temperaturen als im Vakuum benötigt [39]. Neben dem Erhitzen im UHV ist auch die Synthese von Graphen auf SiC durch Laserbearbeitung möglich (siehe Kapitel 2.3.4).

2.1.3 Graphit/Polymer-Komposite

Hochgefüllte Kompositmaterialien bestehen aus einem anorganischen Füllstoff (Füller) und einem matrixbildenden Polymer. Als hochgefüllt werden in der Regel Komposite mit Füllgehalten von $w_{\text{Füller}} = > 50\%$ verstanden. Beide Komponenten können vielfältig variiert werden. Als Füller können z. B. Keramiken, Salze oder Kohlenstoff verwendet werden. Grundvoraussetzung für einen Füller ist, dass er mit dem entsprechenden Polymer wechselwirkt und sich dadurch gut in die Polymermatrix integriert. Die Größenordnung der jeweiligen Füllerpartikel liegt meist im Nano- bis Mikrometerbereich. Da in hochgefüllten Kompositmaterialien die einzelnen Partikel meist dicht beieinander liegen, prägen sie deshalb die Eigenschaften des Materials. Als Matrixpolymere werden sowohl Thermoplaste als auch Harze eingesetzt. Durch den Füller ist das Eigenschaftsspektrum des Komposites nahezu beliebig erweiterbar, so können z. B. die thermischen, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften angepasst werden. Außerdem profitieren diese Materialien von den Eigenschaften der verwendeten Polymere. Diese reduzieren beispielsweise das Gewicht des Materials und sorgen dafür, dass es mit entsprechenden Verfahren der Kunststoffverarbeitung vielseitig verarbeitet werden kann [55].

Speziell für Wärme- und Energieanwendungen sind Graphit/Polymer-Komposite ein interessanter Werkstoff [55]. Durch Graphit als Füller weist das Material eine exzellente elektrische Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit auf und kann z. B. im Spritzgußverfahren verarbeitet werden [16]. Unterschiedliche Graphit-Modifikationen ermöglichen eine große Variation der Materialeigenschaften. Neben typischen Füllern wie Ruß oder synthetischem Graphit können auch Kohlenstoffnanoröhrchen oder Graphen zugesetzt werden. Gerade letzteres erlaubt die gezielte Modifikation der Eigenschaften des Komposites bei sehr kleinen Fülleranteilen [13].

2.1.4 Anwendungen von graphitischen Materialien

Neben den klassischen Einsatzgebieten von Graphit, wie beispielsweise als Hochtemperaturschmiermittel, steigt in den letzten Jahren das Interesse an Nanostrukturen des Graphits für verschiedene Anwendungen. Insbesondere Graphen zeigt sich als ein vielversprechendes Material für eine Vielzahl von Anwendungen. Mikro- und nanoelektrische Anwendungen könnten von den elektronischen Eigenschaften der Graphitmonolage enorm profitieren. Dass der Einsatz in unterschiedlichen elektronischen Bauteilen grundsätzlich möglich ist, konnte bereits demonstriert werden [5, 18, 56]. So haben beispielweise Lin et al. gezeigt, dass mit Transistoren auf Graphenbasis deutlich höhere Schaltfrequenzen erreicht werden können, als mit entsprechenden Transistoren auf Siliciumbasis [5]. Ein entscheidender Nachteil für solche Anwendungen ist jedoch, dass Graphen keine Bandlücke aufweist. Diese kann allerdings durch kovalente Funktionalisierung von Graphen mit verschiedenen organischen Molekülen eingeführt werden [7]. Auch Graphenderivate wie Graphan [8, 9] oder perfluoriertes Graphen [10] werden als Komponenten für Transistoren untersucht. Modifiziertes Graphen konnte bereits als Biosensor [57] oder als Elektrodenmaterial in Lithiumbatterien [58] eingesetzt werden. Voraussetzung für diese Anwendungen ist ebenfalls eine gezielte Synthese bzw. Modifikation des Graphens [2].

Neben Graphen erfahren auch Kompositmaterialien aus verschiedenen Kohlenstoffnanostrukturen schon seit den 90er Jahren eine enorme Aufmerksamkeit [59]. Insbesondere Kohlenstoffnanoröhrchen haben sich als vielversprechender Füllstoff erwiesen, durch den Kompositmaterialien mit exzellenten mechanischen und elektrischen Eigenschaften hergestellt werden können [60]. Zusätzliche Eigenschaften wie Feuerfestigkeit oder ihre hohe Wärmeleitfähigkeit machen diese Materialien zu einem vielseitigen Werkstoff mit Einsatzmöglichkeiten z. B. in der Automobilindustrie [15] oder bei Energieanwendungen [16]. Die gezielte Oberflächenmodifikation von solchen Materialien kann daher für verschiedene Anwendungen von großem Wert sein.

Ein konkretes Beispiel hierfür ist die PEM-Brennstoffzelle (Polymer-Elektrolyt-Membran, Abbildung 2.4). Hierbei handelt es sich um einen Energiewandler, der aus Wasser-

2.1 Graphitische Materialien

stoff (Brennstoff) und (Luft-) Sauerstoff elektrische Energie, Wärme und Wasser erzeugt [61, 62]. Eine solche Brennstoffzelle besteht grundsätzlich aus drei Hauptkomponenten: der Anodenhalbzelle, der Kathodenhalbzelle und einer elektrisch isolierenden Elektrolyt-Membran, die beide Halbzellen voneinander trennt. Die Elektrode in jeder Halbzelle ist zusammengesetzt aus jeweils einer Bipolarplatte, gefertigt aus einem Graphit/Polymer-Komposit (Kapitel 2.1.3) und einem feinporigen Gasdiffusionsmedium (*Gas Diffusion Layer*, GDL), welches Katalysatorpartikel enthält. Die Bipolarplatte ist mit einer Kanalstruktur, dem sogenannten *Flowfield*, versehen. Sowohl die Bipolarplatten als auch die GDLs sind elektrisch leitfähig.

Während des Betriebs der Brennstoffzelle wird der Elektrolyt-Membran durch die GDLs kontinuierlich über das *Flowfield* der Bipolarplatte an der Anodenseite Wasserstoff zugeführt. Der Wasserstoff oxidiert an den Katalysatorpartikeln zu Protonen (H^+), die durch die Elektrolyt-Membran auf die Kathodenseite diffundieren. Die bei der Oxidation freierwerdenden Elektronen fließen, aufgrund der Potentialdifferenz zwischen den Halbzellen, durch die Bipolarplatte über einen äußeren Stromkreislauf inklusive Verbraucher zur Kathodenseite der Zelle.

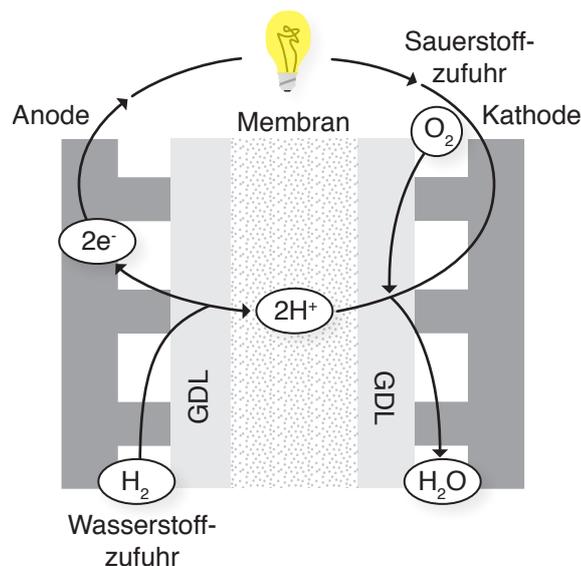


Abbildung 2.4: Funktionsprinzip einer PEM-Brennstoffzelle nach [63].

Grundlagen

Hier wird der ebenfalls kontinuierlich zugeführte (Luft-)Sauerstoff (O_2) durch die Elektronen reduziert und verbindet sich mit den durch die Elektrolyt-Membran diffundierten Protonen zu Wasser. Die grundlegenden Brennstoffzellenreaktionen sind also [64]:



E_a^0 und E_k^0 in Gleichung 2.2 und 2.3 sind das jeweilige thermodynamische Halbzellenpotential bei 298 K [65], ΔE^0 (Gleichung 2.4) ist die daraus resultierende elektromotorische Kraft einer solchen Zelle im thermodynamischen Gleichgewicht. Typischerweise liefert eine solche Brennstoffzelle während des Betriebs eine Spannung zwischen 0.5-1 V. Um höhere Spannungen zu erhalten, werden mehrere Zellen in einem sogenannten *Stack* in Reihe geschaltet [61]. Aufgrund der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie, unterliegt eine solche Brennstoffzelle nicht den thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten eines Carnot-Prozesses [66]. Unter realen Einsatzbedingungen wird aktuell eine Effizienz von 53%, bezogen auf die elektrochemische Energieumwandlung, bei einer Betriebstemperatur von 60-80°C erreicht [67]. Mit einer Wärmekraftanlage wäre bei gleichen Temperaturbedingungen ($T_n = 293 \text{ K}$; $T_h = 353 \text{ K}$) maximal ein Wirkungsgrad von ca. 17% möglich.

Ein Faktor, der sich erheblich auf die Leistung und die Langzeitstabilität einer PEM-Brennstoffzelle auswirkt, ist das Wassermanagement [68-70]. Während des Betriebs bildet sich kontinuierlich Wasser auf der Kathodenseite der Brennstoffzelle (Gleichung 2.3), das über das *Flowfield* abgeführt wird. Zusätzlich werden die zugeführten Prozessgase befeuchtet, da die Elektrolyt-Membran, meist bestehend aus einem sulfonierten Tetrafluorethylen-Polymer [66], für einen einwandfreien Protonentransport stets feucht gehalten werden muss. Das im Prozess entstehende Wasser und die Kondensation aus den befeuchteten Prozessgasen können den Gasfluss in den *Flowfields* der Bipolarplatte blockieren. Dies resultiert in einer inhomogenen und diskontinuierlichen Verteilung der Prozessgase über die

GDL bzw. den entsprechenden Katalysatorpartikeln und führt zu einem instabilen Betrieb der gesamten Zelle bzw. zu einer Variation der einzelnen Zelleistungen in einem *Stack*. Ebenfalls ist eine übermäßige Flutung der GDL möglich, was im Extremfall zum Ausfall der Zelle führen kann. Ein möglicher Ansatz zur Lösung dieses Problems, ist eine Modifikation der Benetzbarkeit der Graphit/Polymer-Komposit-Bipolarplatte bzw. des *Flow-fields*. Kanalstrukturen mit lokal unterschiedlichem Benetzungsverhalten könnten sich positiv auf das Wassermanagement einer PEM-Brennstoffzelle auswirken. So zeigen Neutronenradiographie-Aufnahmen der Wasserverteilung in laufenden PEM-Brennstoffzellen von Tang et al., dass eine superhydrophobe Kanalbeschichtung die Abfuhr von Wasser aus dem Kanal der Bipolarplatte erleichtert. Eine hydrophile Kanalbeschichtung ist jedoch eher dazu geeignet, das Wasser von der GDL in die Kanalstrukturen zu bringen [71]. Ein Kanal mit z. B. hydrophilen Kanalwänden und einem hydrophoben Kanalboden könnte sich also positiv auf das Wassermanagement auswirken. Ein Verfahren, das die Herstellung solcher Kanäle durch die Kombination von Silanisierung und Laserstrukturierung ermöglicht, wird in dieser Arbeit vorgestellt.

2.2 Oberflächenfunktionalisierung durch organische Schichten

2.2.1 Silanisierung

Durch Silanisierung lassen sich mit dünnen Organosiloxanschichten die Oberflächeneigenschaften vieler technologisch interessanter Materialien wie Silicium, Graphit, Glas oder Polymeren gezielt verändern [11, 72, 73]. Die Precursor-Moleküle werden im Wesentlichen in drei funktionelle Einheiten unterteilt [74, 75]: Kopfgruppe, Molekülgerüst und Endgruppe (Abbildung 2.6). Die Bindung der Moleküle untereinander bzw. die Bindung an das Substrat erfolgt über die Silan-Kopfgruppe. Diese kann in verschiedenen Formen vorliegen, z. B. als Trichlorsilan, Trimethoxysilan oder Triethoxysilan [76]. Das Molekülgerüst besteht im einfachsten Fall aus einer Alkylkette unterschiedlicher Länge (meist $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ mit $n=2-20$). Die Oberflächeneigenschaften dieser Schicht werden primär durch die Endgruppe (Terminierung) bestimmt. Schichten aus Organosiloxanen weisen eine außerordentlich hohe thermische, mechanische und chemische Stabilität auf und sind daher für den Einsatz in technischen Anwendungen gut geeignet.

Organosiloxanschichten können auf Oberflächen, die mit Hydroxylgruppen terminiert sind, z. B. aus einer Lösung des jeweiligen Precursor-Moleküls hergestellt werden [77]. Auch die Beschichtung in der Gasphase [74] oder mit dem reinen Reagenz ist möglich [78, 79]. Um eine möglichst große Hydroxylgruppendichte zu erreichen, können die zu beschichtenden Substrate mit stark oxidierenden Medien vorbehandelt werden. Nasschemisch kann dies z. B. mit Caroscher Säure, einer Mischung aus H_2O_2 und H_2SO_4 , geschehen [80]. Alternativ kann das Substrat im Sauerstoffplasma behandelt werden, was insbesondere bei mechanisch oder chemisch empfindlichen Substraten, wie z. B. graphitische Materialien, Vorteile bietet [81]. Für die eigentliche Beschichtung kann folgender Mechanismus angenommen werden [82]: Zunächst wird die Silan-Kopfgruppe des Precursor-Moleküls hydrolysiert und es bildet sich das korrespondierende Silanol (Abbildung 2.5). Die Hydrolyse kann sowohl durch den Restwassergehalt im organischen Lösungsmittel, als auch durch physisorbiertes Wasser an der Substratoberfläche erfolgen. Anschließend adsorbiert das

2.2 Oberflächenfunktionalisierung durch organische Schichten

Molekül an der Substratoberfläche und bildet über die Hydroxylgruppen an der Oberfläche Siloxanbindungen zum Substrat aus. Zusätzlich bilden die Silanolgruppen, sowohl an der Oberfläche als auch in Lösung, durch eine Polykondensationsreaktion Siloxanbindungen untereinander aus. Hierdurch entsteht ein Netzwerk aus Polysiloxan(an)bindungen. Der Beschichtungsprozess ist komplex und hängt stark von den experimentellen Parametern, wie z. B. der Temperatur ab. Aus diesem Grund können sich sowohl hochgeordnete Monolagen, sogenannte *Self Assembled Monolayer* (SAM), mit einer Dicke von 1-2 nm, als auch dickere, ungeordnete Schichten bilden [72, 73, 83]. Neben den experimentellen Parametern haben auch die chemische Struktur des Precursor-Moleküls (z. B. die Kettenlänge oder Seitenketten) und das Substratmaterial einen Einfluss auf die resultierende Schicht [73, 84]. So begünstigen kurzkettige Precursor-Moleküle und/oder raue Substratoberflächen das Wachstum ungeordneter Schichten.

Bei hochgeordneten Monolagen lassen sich durch die Wahl bestimmter Precursor-Moleküle mit unterschiedlichen Endgruppen, oder durch chemische Modifikation der Endgruppe, die Oberflächeneigenschaften, wie das Benetzungsverhalten [85], die Bioaffinität [86], die Haftreibung [87] oder das chemische Reaktionsverhalten [88, 89] des beschichteten Materials gezielt verändern. Im Falle von dickeren, ungeordneten Schichten befindet sich ein signifikanter Anteil der Endgruppen innerhalb der Schicht.

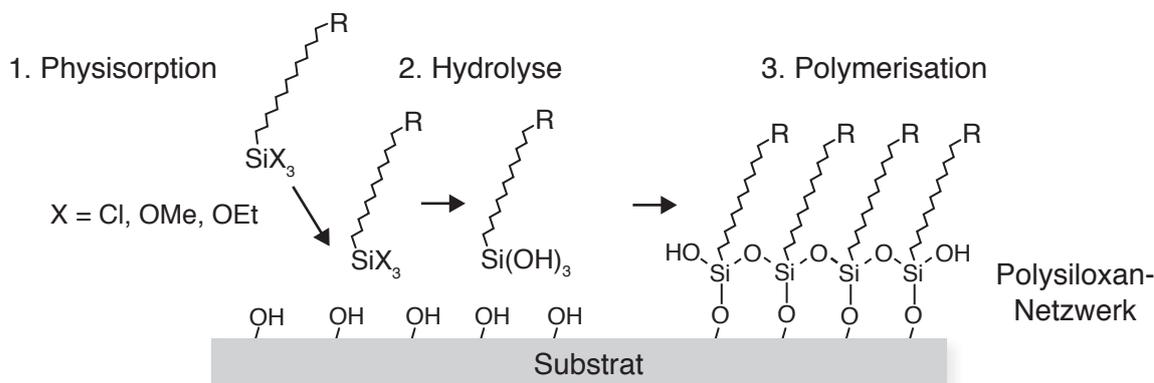


Abbildung 2.5: Vereinfachter Mechanismus der Bildung einer idealen Alkylsiloxanschicht auf einer hydroxylierten Oberfläche.

Die Oberflächeneigenschaften werden also nicht nur von den Endgruppen, sondern auch vom Molekülgerüst und der Kopfgruppe der Precursor-Moleküle bestimmt.

Silanbasierte Schichten werden im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um die Benetzbarkeit von Graphit/Polymer-Kompositen in PEM-Brennstoffzellen (Kapitel 2.1.4) in Kombination mit einem Laserverfahren zu modifizieren. Weiterhin werden Alkylsiloxan-SAMs als Modellsystem für die laserinduzierte Oberflächenmodifizierung von Graphit/Polymeroberflächen verwendet.

2.2.2 Alkylsiloxan-SAMs

Alkylsiloxan-SAMs sind ein Beispiel für ultradünne Organosiloxanschichten (Abbildung 2.6). Sie bilden sich bei der Silanisierung von glatten Substraten (z. B. Si) in einer millimolaren Lösung des Precursor-Moleküls durch einen selbstorganisierenden Prozess.

Je nach Temperatur und Restwassergehalt der Beschichtungslösung treten verschiedene Wachstumsmodi auf [90-94]. Bei niedrigen Temperaturen ($<10^{\circ}\text{C}$) zeigt sich sogenanntes Inselwachstum, d. h. es liegen schon bei einem geringen Bedeckungsgrad Bereiche mit dichtgepackten, aufrechtstehenden Molekülen vor [95]. Bei höheren Temperaturen (ab 40°C) dominiert ein homogenes Schichtwachstum. Es bilden sich ungeordnete Schichten mit geringen Packungsdichten aus. Im Temperaturbereich von 10 bis 40°C kann eine Mischung aus Inselwachstum und homogenem Schichtwachstum beobachtet werden [95]. Ein niedriger Restwassergehalt führt zur anfänglichen Adsorption einzelner Moleküle an der Substratoberfläche, die mit zunehmendem Bedeckungsgrad eine homogene, geordnete Schicht bilden [92, 96]. Bei hohem Restwassergehalt wird die Silanolbildung in der Lösung begünstigt und es kommt zur Bildung von größeren Agglomeraten des Precursor-Moleküls, die sich auf dem Substrat abscheiden können und das Inselwachstum begünstigen

Durch die kovalente Anbindung an das Substrat und die Quervernetzung über das Polysiloxannetzwerk weisen Alkylsiloxan-SAMs eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität auf [97]. So sind sie z. B. unempfindlich gegenüber einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln [98].

2.2 Oberflächenfunktionalisierung durch organische Schichten

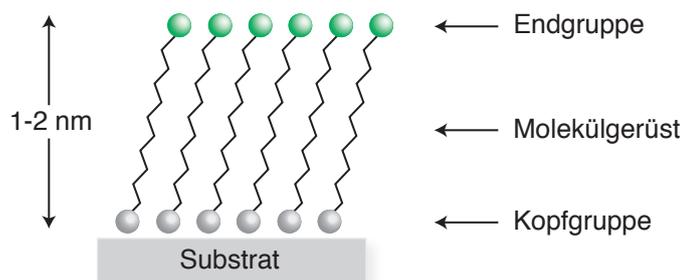


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines SAMs.

Zwischen den einzelnen Alkylketten innerhalb der Schicht wirken schwache, intermolekulare Wechselwirkungen (Van-der-Waals-Kräfte). Diese tragen mit zunehmender Kettenlänge zur Stabilität und Packungsdichte der Schicht bei [96, 99]. Die Zersetzung eines Octadecylsiloxan-SAMs findet beispielsweise erst bei Temperaturen über 200 °C statt [100]. Allerdings zeigen spektroskopische Untersuchungen, dass bereits bei Temperaturen ab 136 °C ein Teil der inneren Ordnung des Octadecylsiloxan-SAMs irreversibel verloren geht [101]. Unterhalb von 136 °C ist dieser Prozess jedoch vollständig reversibel.

Durch die Kombination mit Strukturierungsmethoden können Alkylsiloxan-SAMs als Grundlage für den Aufbau von komplexen Nanostrukturen dienen (Kapitel 2.3.5).

2.2.3 Funktionalisierung von Alkylsiloxan-SAMs

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben ist, hängen die Oberflächeneigenschaften eines SAMs im Wesentlichen von dessen Endgruppe ab. Zudem ist die Endgruppe eines SAMs der Ausgangspunkt für den Aufbau von komplexeren Oberflächenstrukturen, wie z. B. beschrieben in [102]. Um SAMs mit gewünschter Endgruppe herzustellen, gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Strategien: Die Schichten können direkt aus entsprechend funktionalisierten Precursor-Molekülen hergestellt werden, z. B. funktionalisierte Alkylsilanen, oder die Endgruppe wird nachträglich mit einem geeigneten Verfahren modifiziert. Beide Ansätze werden in dieser Arbeit verfolgt.

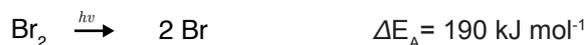
Ein Beispiel für Schichten aus funktionalisierten Precursor-Molekülen sind z. B. SAMs aus perfluorierten Alkyltrichlorsilanen auf Siliciumoxid [103]. Hierdurch entstehen extrem hydrophobe Oberflächen. Ein weiteres Beispiel sind Alkylsiloxan-SAMs, die eine Amino-Gruppe als Endgruppe aufweisen. Diese erzeugen eine Oberfläche mit hydrophilem Charakter und können z. B. aus (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) hergestellt werden [104]. Werden SAMs aus funktionalisierten Alkylsilanen hergestellt, wirken sich die funktionellen Gruppen auf den Beschichtungsprozess aus. Funktionelle Gruppen, die eine Affinität zum jeweiligen Substrat haben oder mit den Silanolgruppen reagieren, können dazu führen, dass die Schichtbildung unvollständig ist oder ganz ausbleibt [76]. Ist eine Schichtbildung mit der gewählten Substrat/Kopfgruppe/Endgruppe-Kombination möglich, können sich die Endgruppen ebenfalls auf die Ordnung und die Packungsdichte der SAMs auswirken und es bilden sich ungeordnete Schichten [105]. Gründe hierfür können die elektrostatischen und sterischen Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Endgruppen sein [106].

Eine Alternative zum Einsatz von funktionalisierten Precursor-Molekülen ist die Einführung von funktionellen Gruppen in eine bestehende, methylterminierte Monoschicht oder die chemische Umwandlung von bereits existierenden funktionellen Endgruppen. Hierfür steht eine große Anzahl von Oberflächenreaktionen zur Verfügung [107]. Allerdings ist nicht jede in Lösung denkbare Reaktion an einer SAM möglich, da sich durch die Unbeweglichkeit der Reaktanden sterische Hinderungen ergeben. Auch Solvatisierungs- und Ladungseffekte können die Reaktivität an der Oberfläche einschränken [108].

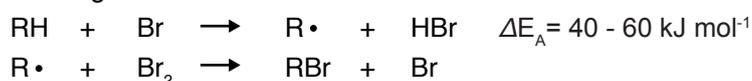
Ein einfacher Weg, in eine Alkylsiloxanschicht funktionelle Endgruppen einzuführen, ist die radikalische Bromierung [109]. Hierfür wird das beschichtete Substrat in eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff getaucht. Die Photobromierung wird anschließend durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht unter Verwendung einer Glühlampe initiiert (Mechanismus siehe Abbildung 2.7). So lassen sich beispielsweise innerhalb von 8h komplett bromierte Octadecylsiloxan-Monoschichten (ODS) auf SiO_2/Si -Substraten herstellen [110]. Der Funktionalisierungsgrad beträgt hierbei 1-2 Bromatome pro Alkylkette [111].

2.2 Oberflächenfunktionalisierung durch organische Schichten

Kettenstart:



Kettenfortpflanzung:



Kettenabbruch:

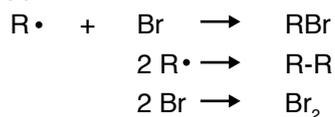


Abbildung 2.7: Mechanismus der radikalischen Bromierung [112].

Bromide sind gute Abgangsgruppen in Substitutionsreaktionen und stellen deshalb einen guten Ausgangspunkt für weitere chemische Reaktionen dar [73]. So lassen sie sich z. B. durch nasschemische Substitution in Dimethylformamid (DMF) leicht gegen Azidgruppen austauschen [113, 114]. Azidgruppen lassen sich wiederum durch Reduktion in Diethylether mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in Aminogruppen umwandeln. Beide Reaktionen verlaufen nahezu vollständig [114, 115]. Dieser Reaktionsweg wird in der vorliegenden Arbeit verwendet, um die lokal bromierten Bereiche quantitativ in aminoterminierte Bereiche umzuwandeln. Anschließend werden diese Bereiche durch selektive Anbindung von Goldnanopartikeln (Au-NP) markiert. Die Ligandenhülle, der nach der Citratmethode in Lösung hergestellten Au-NP (Durchmesser ca. 16 nm) [116], ist negativ geladen. Wenn die entsprechend aminoterminierten Substrate in die leicht saure Au-NP-Lösung (pH=6) getaucht werden, werden die Aminogruppen protoniert und sind somit positiv geladen. Daher binden die Au-NP selektiv an die aminoterminierten Bereiche an. Hierbei hängt die Belegungsdichte linear von der Aminogruppendichte ab [117]. Dies erlaubt eine einfache Charakterisierung dieser Bereiche hinsichtlich ihrer Struktur und Größe mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie.

2.3 Laserstrukturierung

2.3.1 Laser

Laser finden in unterschiedlichen Bereichen Anwendung. Die Einsatzgebiete erstrecken sich dabei von Schweißen oder Schneiden verschiedener Werkstoffe über die Verwendung in der Informationstechnologie und in der Forschung bis hin zu medizinischen Anwendungen [118, 119]. So vielfältig wie die potenziellen Anwendungsgebiete, sind auch die unterschiedlichen Lasertypen. Es existieren z. B. Festkörperlaser, Gaslaser, Farbstofflaser oder Diodenlaser^a. Hierbei finden gerade die Diodenlaser aufgrund ihrer Miniaturisierbarkeit und ihrer einfachen Handhabung in den letzten Jahren verstärkt Verwendung. Die verschiedenen Lasertypen erzeugen Strahlungen unterschiedlicher Wellenlänge, entweder im kontinuierlichen Betrieb (*Continuous-Wave-Laser*, cw-Laser) oder durch Pulse mit Pulslängen bis hinunter in den Femtosekundenbereich.

Die Vielfalt der möglichen Anwendungen resultiert aus den besonderen Eigenschaften des Laserlichts. Laserlicht hat eine hohe spektrale Leistungsdichte, ist monochromatisch und besitzt eine große zeitliche und räumliche Kohärenz [121]. So ist es mit Laserlicht möglich, perfekt kollimierte Lichtstrahlen zu erzeugen, die sich gut fokussieren lassen. Auf diesem Wege lassen sich punktuell sehr hohe Energie- und Leistungsdichten erreichen. Das erlaubt es, z. B. Laser als Werkzeuge in der Materialbearbeitung einzusetzen. Zu beachten ist hier allerdings, dass die Wellenlänge des monochromatischen Lichtes auch von dem jeweilig zu bearbeitenden Material absorbiert werden muss, damit eine Bearbeitung möglich wird.

Grundsätzlich beruht die Lichterzeugung in einem Laser auf dem Prozess der stimulierten Emission. Um diesen Prozess zur Erzeugung von Laserlicht zu nutzen, ist es notwendig, in einem geeigneten Lasermedium durch Energiezufuhr (dem sogenannten „Pumpen“) eine Besetzungsinversion eines atomaren oder molekularen Energieniveaus zu erreichen, da

a. Für eine detaillierte Übersicht siehe [120]

sonst die Absorption der Pumpenergie und die spontane Emission überwiegt. Für die Strahlverstärkung wird das erzeugte Laserlicht mittels zweier parallel angeordneter Spiegel (Resonator) in das Lasermedium rückgekoppelt (Abbildung 2.8). Dies sorgt dafür, dass nur Photonen einer bestimmten Frequenz, Ausbreitungsrichtung und Polarisation in großer Menge erzeugt werden [65]. Hierdurch entsteht im Resonator eine stehende, kohärente Lichtwelle mit hoher Intensität. Einer der Resonatorspiegel ist teildurchlässig und ermöglicht die Auskopplung eines Teils der Strahlung.

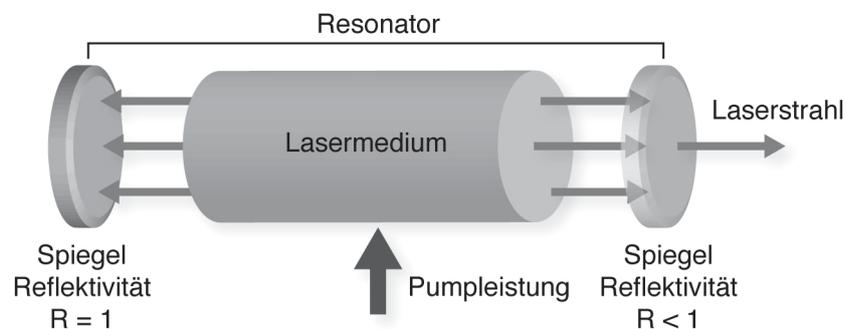


Abbildung 2.8: Funktionsprinzip eines Lasers.

2.3.2 Lasertypen

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl cw-Laser als auch gepulste Laser verwendet. Als cw-Laser wurde ein Argon-Ionen-Laser und ein DPSS-Laser (*Diode Pumped Solid State*) eingesetzt. Des Weiteren wurde ein gepulster DPSS-Laser verwendet. Im Folgenden werden diese Lasertypen kurz beschrieben.

Argon-Ionen-Laser

Der hier verwendete Argon-Ionen-Laser (Ar^+ -Laser) gehört zu der Klasse der Gaslaser. Es handelt sich um einen cw-Laser, der im sichtbaren Spektralbereich emittiert. In diesem Fall ist das Lasermedium Argon-Gas, gefüllt in eine ca. 0.5m lange Röhre. In dem Gas wird durch eine angelegte Spannung eine Plasmaentladung gezündet. Um das Plasma auf-

Grundlagen

recht zu erhalten, werden Gleichströme zwischen 5-50 A benötigt. Die Spannung beträgt dabei mehrere hundert Volt. Innerhalb des Argon-Plasmas werden Temperaturen von 1500-2000°C erreicht. Bei diesen Temperaturen emittiert es elektromagnetische Strahlung mit den intensivsten Linien bei 514.5 nm, 488 nm und 467.5 nm. Durch ein Prisma im Resonator wird selektiv nur eine Linie verstärkt und so eine Wellenlänge gewählt. Um den extremen Bedingungen während des Betriebs zu widerstehen, wird die Laserröhre aus Berylliumoxid oder anderen Hochleistungskeramiken gefertigt. Ein starkes Magnetfeld, welches durch Spulen, die um die Röhre verteilt sind, erzeugt wird, fixiert die Plasmaentladung auf der Strahlachse [120].

Ar⁺-Laser bieten eine gute Strahlqualität und Stabilität bei hohen Leistungen ($P_{\max} > 20 \text{ W}$) im cw-Betrieb und lassen sich ausgezeichnet fokussieren. Durch diese Eigenschaften sind sie eine geeignete Laserquelle für die Mikro- und Nanobearbeitung [121]. Nachteile dieser relativ alten Lasertechnik sind ihr geringer Wirkungsgrad und der damit verbundene apparative Aufwand. Über 99% der aufgewendeten elektrischen Leistung wird während des Betriebs in Wärme umgesetzt. Dadurch wird eine kontinuierliche Abfuhr der entstehenden Wärme, z. B. durch Wasserkühlung, benötigt.

DPSS-Laser

Diode Pumped Solid State Laser sind eine Variante der Festkörperlaser. Das aktive Lasermedium der hier verwendeten Laser ist ein Nd:YAG-Kristall. Dieser wird mittels einer GaAlAs-Laserdiode ($\lambda = 808 \text{ nm}$) optisch gepumpt. Hierdurch entsteht Laserlicht mit einer Wellenlänge von 1064 nm. Durch einen Frequenzverdoppler (z. B. einen KTiOPO₄-Kristall) entsteht daraus sichtbares grünes Laserlicht mit einer Wellenlänge von 532 nm. Eine Variante des DPSS-Lasers ist der OPS-Laser (*Optical Pumped Semiconductor*). Hier wird als Lasermedium anstatt eines Kristalls ein Halbleiter mit einer bestimmten Bandlücke eingesetzt. Dies erlaubt eine Wellenlängenvariation im Bereich von 355 bis 577 nm [122]. DPSS-Laser können sowohl als cw-Laser, als auch als gepulste Laser betrieben werden. DPSS-Laser haben einen deutlich höheren Wirkungsgrad (mehr als 50%) als Gaslaser. Sie lassen

sich gut miniaturisieren, brauchen keine oder nur wenig Kühlung und sind dadurch kostengünstig und flexibel einsetzbar.

2.3.3 Laserfokussierung

Um Laser als effiziente Werkzeuge zur Materialbearbeitung einsetzen zu können, ist eine Optik nötig, die das Laserlicht auf das zu bearbeitende Werkstück lenkt und es fokussiert. Hierdurch wird eine möglichst hohe Leistungsdichte auf kleiner Fläche erreicht.

Wie gut sich ein Laserstrahl fokussieren lässt, hängt von seiner Strahlqualität ab. Diese wird im Wesentlichen von der transversalen Intensitätsverteilung (Transversal Electromagnetic Mode, TEM) im Resonator senkrecht zu Strahlachse bestimmt. Ist diese Verteilung rotationssymmetrisch bzw. gaußförmig, die sogenannte Grundmode eines Lasers (TEM₀₀, Abbildung 2.9), erhält man einen kohärenten Laserstrahl, der sich optimal fokussieren lässt. Je nach Lasertyp wird diese Grundmode mehr oder weniger gut erreicht. Es besteht die Möglichkeit, dass höhere Moden mitschwingen und daraus eine ungleichmäßige Intensitätsverteilung folgt (z. B. TEM₀₁, Abbildung 2.9b). Die Intensität eines unfokussierten Laserstrahls erreicht in der Strahlachse ($r=0$) ihr Maximum (I_{\max}). Die Intensität in Abhängigkeit vom Radius r wird durch Gleichung 2.5 beschrieben [121]:

$$I(r) = I_{\max} \cdot \exp\left(-\frac{8r^2}{d_0^2}\right) \quad (2.5)$$

Hierbei ist d_0 der Durchmesser an dem Punkt, an dem die Intensität des Strahls auf $1/e^2$ ($\approx 13.5\%$) von I_{\max} abgefallen ist. Zum Fokussieren des Laserstrahls werden optische Elemente wie Linsen oder Objektive verwendet. Zunächst wird der Strahl mittels eines Linsensystems aufgeweitet und dann mit einem Objektiv fokussiert (Abbildung 2.10). Die Aufweitung erfolgt idealerweise so, dass der Durchmesser der Objektivöffnung d_L und der aufgeweitete Strahldurchmesser d_0 gleich sind. Aufgrund der Wellennatur des Lichts können Laserstrahlen nicht beliebig stark fokussiert werden.

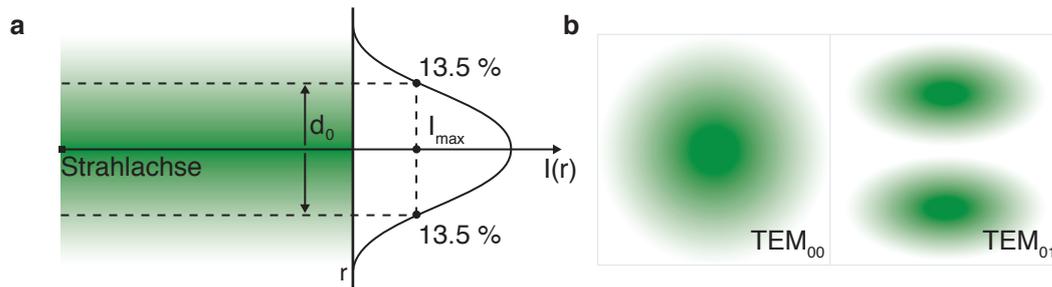


Abbildung 2.9: a) Intensitätsverteilung eines gaußförmigen Laserstrahls; b) Moden eines Lasers.

Es bildet sich eine Strahltaile mit einem durch die Wellenlänge des Lichtes limitierten Strahlendurchmesser d_{1/e^2} aus. Durch das Fokussieren weist der Strahl zunächst einen konvergenten Verlauf auf, bis in der Strahltaile ein Minimum des Strahldurchmessers erreicht wird, die sogenannte Fokusebene. Ab diesem Punkt verläuft der Strahl divergent. Der Spotdurchmesser d_{1/e^2} in der Fokusebene eines Objektivs lässt sich in diesem Fall beschreiben durch:

$$d_{1/e^2} = K_{1/e^2} \frac{\lambda}{2NA} \quad (2.6)$$

Hierbei ist NA die numerische Apertur des Objektivs, die sich ergibt aus:

$$NA = n \sin \alpha_{Lens} \approx \frac{d_L}{2f} \quad (2.7)$$

α_{Lens} ist der halbe objektseitige Öffnungswinkel der Linse bzw. des Objektivs. n ist der Brechungsindex des umgebenden Mediums (für Luft: $n=1$) und f die Brennweite der Linse. Je höher die numerische Apertur ist, desto besser ist die Fokussierung. K_{1/e^2} ist eine Konstante des optischen Aufbaus. Sie wird numerisch berechnet nach [123]:

$$K_{1/e^2} = 1.654 - \frac{0.105}{r_T} + \frac{0.28}{r_T^2} \quad (2.8)$$

2.3 Laserstrukturierung

Wie an Gleichung 2.8 zu sehen ist, wird K_{1/e^2} hauptsächlich von der für den optischen Aufbau spezifischen *Trunction Ratio* r_T bestimmt, die definiert ist als $r_T = d_0/d_L$. Wie oben erwähnt, wird der Laserstrahl in den meisten Fällen vor der Fokussierung aufgeweitet, so dass $r_T = 1$ ist und der Strahl sich optimal fokussieren lässt.

Die Fokustiefe, d. h. die Länge der Strahltaile, ist insbesondere für die Laserstrukturierung von Bedeutung. Sie gibt an, wie weit man von der Fokusebene abweichen darf, ohne dass sich der Spotdurchmesser signifikant ändert. Ein Maß hierfür ist die Rayleighlänge z_r . Sie gibt die Länge an, in der sich der Strahlradius im Vergleich zum Strahlradius in der Strahltaile ($1/2 d_{1/e^2}$) um den Faktor $\sqrt{2}$ vergrößert:

$$z_r = \frac{\pi K_{1/e^2}^2 \lambda}{16NA^2} \quad (2.9)$$

Gleichung 2.9 lässt den Nachteil höher fokussierender Optiken für die Laserstrukturierung erkennen: Hierdurch wird der Spotdurchmesser zwar kleiner, aber die Strahltaile wird deutlich kürzer. Das heißt, dass geringste Abweichungen von der Fokusebene zu einer starken Aufweitung des Spotdurchmessers führen. Gerade für das Strukturieren von z. B. rauen Substraten ergeben sich hierdurch Nachteile.

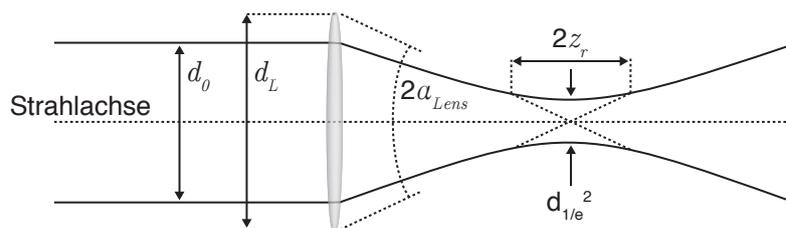


Abbildung 2.10: Fokussierung eines TEM_{00} Laserstrahls.

2.3.4 Strukturierung mit gepulsten Lasern

Die Strukturierung mit einem gepulsten Laser durch Laserablation ist eine häufig verwendete Methode bei der Mikro- und Nanostrukturierung von Materialien. Hierbei wird die zu bearbeitende Oberfläche mit einem fokussierten, gepulsten Nano- (ns) oder Femtosekunden- (fs) Laser bestrahlt. Die Energie des Lasers führt zur elektronischen Anregung im Material. Dies kann zu einem lokalen Aufheizen der Oberfläche während eines Pulses führen. Da sich die Energie des Pulses auf einen kleinen Oberflächenbereich konzentriert, werden sehr hohe Temperaturen erreicht. Es kommt zu einem schlagartigen Verdampfen oder Sublimieren des Materials. Dies findet allerdings erst ab einem bestimmten Schwellwert der Laser-Fluenz ϕ statt. Die Laser-Fluenz beschreibt die Pulsenergie pro Fläche in Jcm^{-2} . Dieser Schwellwert ist abhängig von den Laserparametern, d. h. der Wellenlänge des Lasers und der Pulslänge τ , sowie dem jeweiligen Material [124]. Neben dem thermischen Effekt treten bei der Strukturierung mit Nano- und Femtosekunden-Lasern auch nicht-thermische Effekte auf. So kann es bei ausreichender Energiedichte durch Multiphotonenprozesse auch zur Ionisation des Materials und zur Bildung eines Plasmas kommen. Da die Laserparameter über einen weiten Bereich angepasst werden können, ist diese Art der Laserbearbeitung vielseitig einsetzbar [121].

Die einfachste Anwendung dieser Strukturierungsmethode ist das kontrollierte Entfernen von Material aus der Oberfläche eines Substrats oder das Entfernen einer Beschichtung. So können z. B. SAMs selektiv strukturiert werden. Jedoch ist das Parameterfenster bei der Strukturierung von SAMs auf z. B. Silicium mit einem gepulsten fs-Laser sehr eng. Unterhalb dieses Fensters findet keine Ablation und keine Strukturierung der SAMs statt, oberhalb wird sowohl der SAM als auch das Substrat durch Laserablation abgetragen [125]. Für den Aufbau von chemischen Templaten ist die selektive Strukturierung des SAMs zu bevorzugen. Jedoch lässt sich durch die Ablation von SAMs und Substrat die Oberflächenrauheit modifizieren, wodurch z. B. gezielt Einfluss auf die Benetzbarkeit genommen werden kann. Auf diese Weise werden auch die beschichteten Graphit/Polymer-

Kompositmaterialien in dieser Arbeit strukturiert. Tabelle 2.1 zeigt Laser-Fluenz-Schwellwerte für einen Nanosekunden-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) und die hier verwendeten Materialien.

Neben der einfachen Strukturierung durch Entfernung von Material, ist auch eine konstruktive Strukturierung durch die Induzierung eines Oberflächenprozesses möglich. So stellen Lee et al. dar, dass sich auf SiC das Wachstum von epitaktischem Graphen mittels eines gepulsten UV-Lasers induzieren lässt ($\lambda = 248 \text{ nm}$; $\tau = 25 \text{ ns}$) [126]. Mit Laser-Flu-
enzen von $1.1\text{-}1.4 \text{ J cm}^{-2}$ und 500 Pulsen pro Struktur können so im Vakuum sowohl Mono-, Bi- und Multilag-
en von Graphen synthetisiert werden. Rastertunnelmikroskopie, Röntgenbeugung sowie Raman-Spektren bestätigen das Entstehen von Graphen in diesen
Strukturen. Vermutlich wird durch den Laser die SiC-Oberfläche lokal erwärmt und die Sublimation des Siliciums aus der SiC-Matrix ausgelöst (vergleiche Kapitel 2.1.2). Durch
Verwenden einer Maske im Strahlengang können so verschiedene Strukturen aus Graphen erzeugt werden.

Tabelle 2.1: Ablationsschwellwerte für die verwendeten Materialien bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ und $\tau = 3\text{-}12 \text{ ns}$.

<i>Material</i>	<i>Ablations- Schwellwert</i>
Polypropylen	0.7 J cm^{-2} [127]
Graphit	0.9 J cm^{-2} [128]
Polypropylen mit 0.1 wt % Ruß	0.175 J cm^{-2} [127]

2.3.5 Strukturierung von SAMs mit cw-Lasern

Strukturierung durch photothermische Zersetzung

Wie in Kapitel 2.2 bereits angedeutet wurde, lassen sich SAMs lateral strukturieren und können so als Template für den Aufbau von komplexen Oberflächenstrukturen dienen. Hierzu sind aus der Literatur eine Vielzahl von Verfahren und Strategien bekannt [73, 76, 129-136].

Ein Strukturierungsverfahren, das unter Umgebungsbedingungen eingesetzt werden kann, ist die Laserstrukturierung. Hierbei wird ein hochfokussierter Laserstrahl zur Strukturierung auf einer Oberfläche genutzt. Ein Beispiel hierfür ist ein von Hartmann et al. entwickeltes Verfahren [132, 137-139]. Bei diesem Verfahren wird der Strahl eines cw-Lasers durch ein Mikroskopobjektiv auf die Probenoberfläche fokussiert. Es können sowohl Ar^+ -Laser, als auch diodengepumpte Festkörperlaser zum Einsatz kommen. Mittels eines akusto-optischen Filters (AOTF) wird der Strahl in seiner Intensität reguliert und es lassen sich Pulse im Mikro- bis Millisekundenbereich erzeugen. Die zu strukturierende Probe wird in der fokalen Ebene des Mikroskopobjektivs mit Schrittmotoren bewegt. Durch An- und Ausschalten des Laserstrahls und durch die Bewegung der Probe können sowohl Punkt- als auch Linienmuster auf der Probe erzeugt werden (siehe Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12).

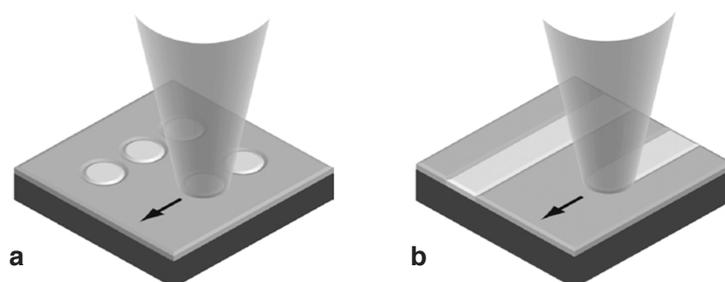


Abbildung 2.11: Schemazeichnung zur Laserstrukturierung eines SAMs. a) Punktmuster mittels einzelner Pulse; b) Linienmuster mittels kontinuierlicher Laserbestrahlung nach [139].

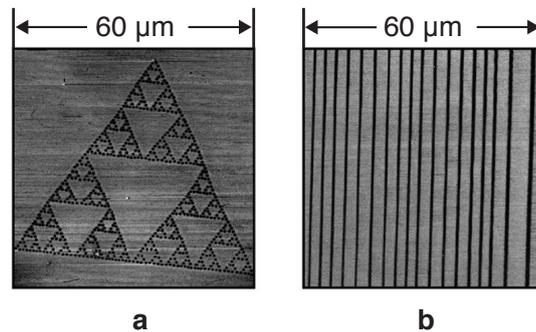


Abbildung 2.12: AFM-Aufnahmen (Reibungskontrast) von a) einem aus Einzelpulsen erzeugten Muster; b) einem Linienmuster, geschrieben im kontinuierlichen Laserbetrieb in einen SAM [139].

Dieses Verfahren erlaubt das Strukturieren von SAMs auf verschiedenen Substraten. So konnte sowohl die Strukturierung von ODS-SAMs auf SiO_2/Si [138], als auch von Hexadecan-thiol-SAMs auf Au/Si mit diesem Verfahren gezeigt werden [132]. Die Grundlage der Strukturierung von SAMs mittels eines Lasers bildet ein photothermischer Prozess. Voraussetzung hierfür ist, dass das jeweilige Substrat die Wellenlänge des verwendeten Lasers absorbiert. Ist dies der Fall, wird das Substrat durch den fokussierten Laserstrahl lokal erwärmt. Durch diese Erwärmung werden im beleuchteten Bereich Reaktionen, wie z. B. die Zersetzung des SAMs, induziert. Weitere Möglichkeiten sind, abhängig von der Temperaturerhöhung, die Zersetzung des Substrats oder eine Modifikation der chemischen Struktur der Oberflächenchemie. Die erreichbaren Strukturgrößen sind abhängig von der Geschwindigkeitskonstante des induzierten Prozesses. Da die Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion nichtlinear von der Temperatur abhängig ist, ist es z. B. im Falle der Strukturierung von SAMs möglich, Strukturgrößen zu erreichen, die deutlich kleiner als der fokussierte Laserspot sind. Es sind sogar Strukturgrößen möglich, die kleiner als die verwendete Wellenlänge des Laserlichts sind. So können bei der Strukturierung von ODS-SAMs auf SiO_2/Si mit grünem Laserlicht ($\lambda = 514 \text{ nm}$) und einem $2.5 \mu\text{m}$ großem $1/e^2$ Laserspot Strukturen mit einer Linienbreite von ca. 200 nm erzeugt werden [137].

Wesentliche Vorteile dieses Verfahrens sind der moderate experimentelle Aufwand und die hohe Flexibilität. So kann die Strukturierung von SAMs unter Umgebungsbedingungen erfolgen. Durch die Verwendung einer Reaktionszelle ist die Strukturierung im Vakuum oder anderen Medien ebenfalls möglich. Auch ermöglicht der Einsatz eines Lasers mit einer anderen Wellenlänge, z. B. eines cw-UV-Lasers ($\lambda = 355 \text{ nm}$), Materialien zu strukturieren, die nicht im sichtbaren Bereich absorbieren [140]. Durch die präzise Steuerung der Probenbewegung und der Intensität des Laserstrahls sind höchst komplexe Muster möglich. Eine hohe Schreibgeschwindigkeit erlaubt eine schnelle Strukturierung von größeren Bereichen.

Laserinduzierte Funktionalisierung

Klingebl et al. haben ein Verfahren vorgestellt, bei dem eine organische Monoschicht auf einem SiO_2/Si -Substrat in einer Bromgasatmosphäre mit einem fokussierten Laserstrahl lokal bestrahlt und dadurch lokal bromiert wird [141, 142]. Durch den Laserstrahl, mit einer Wellenlänge von $\lambda = 514 \text{ nm}$, werden, ähnlich der radikalischen Bromierung in Lösung, reaktive Bromatome in der Gasphase erzeugt (siehe Abbildung 2.13). Diese diffundieren über einen weiten Bereich, treffen auf die Oberfläche und können dort mit der Monoschicht reagieren. Da die Bromierung einer Alkylkette (siehe Abbildung 2.7) eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_A \approx 40\text{-}60 \text{ kJ mol}^{-1}$ [143] benötigt, findet die Reaktion bevorzugt im Bereich der Oberfläche, die durch den Laserstrahl lokal erwärmt wurde, statt. Es handelt sich also um einen photothermischen Prozess. Dieser ist nichtlinear von der Laserintensität abhängig und erlaubt es, sehr kleine Oberflächenbereiche gezielt zu bromieren. Diese können dann als Ausgangspunkt für den Aufbau komplexerer Oberflächenstrukturen durch anschließende chemische Funktionalisierung dienen. Zur Charakterisierung dieser Bereiche wurden diese hier mit Au-NP markiert (siehe Kapitel 2.2.3).

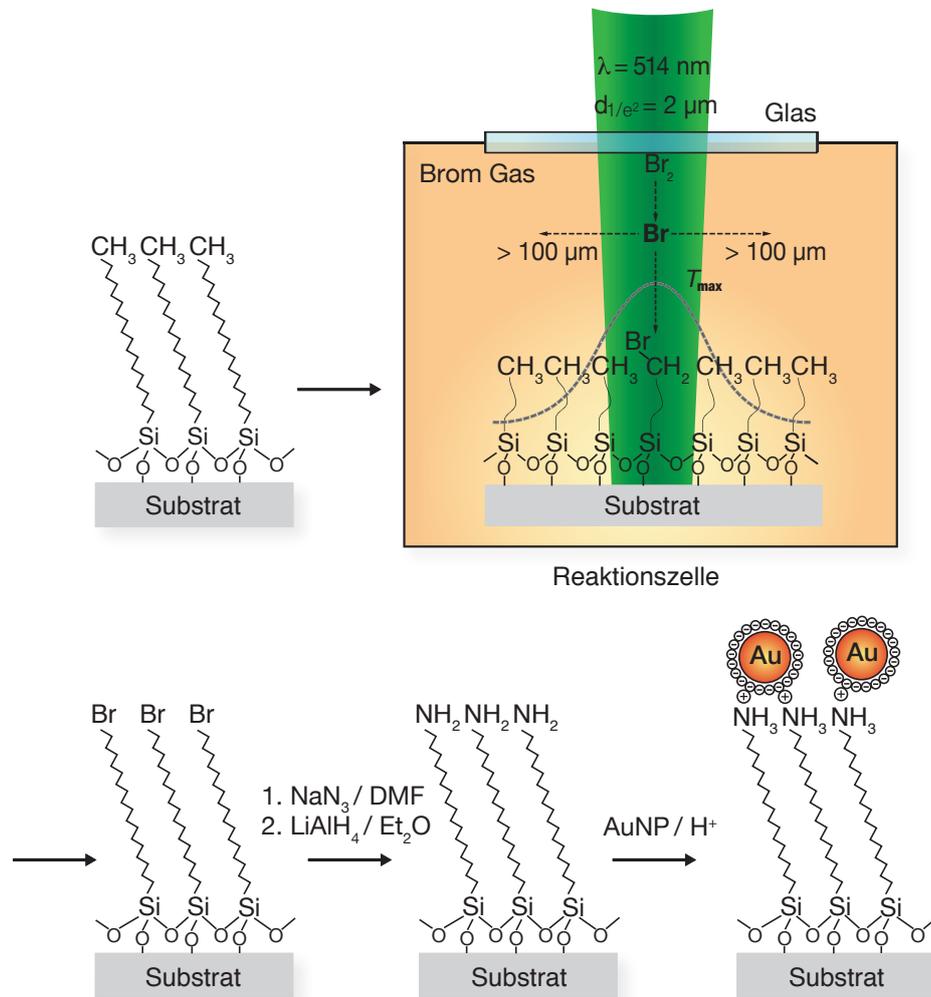


Abbildung 2.13: Reaktionsschema der lokalen Bromierung eines Alkylsiloxan-SAM und anschließender Funktionalisierung und Markierung durch AuNP.

3 Experimentelles

3.1 Verwendete Materialien und Chemikalien

3.1.1 Substrate

Siliciumcarbid-Substrate wurden aus einem 4H-SiC-*Wafer* der Firma Cree Inc. gebrochen [144]. Der *Wafer* wurde in der kristallographischen Achse geschnitten und war beidseitig poliert. Die Si-Seite war zusätzlich *Epi-ready* poliert. Der *Wafer* hatte einen Durchmesser von 76.2mm, eine Dicke von ca. 0.34mm und einen spezifischen Widerstand von (0.013-2.0 Ω cm). Es wurden jeweils ca. (8 \times 8)mm² große Probenstücke hergestellt.

Für die Experimente auf graphitischen Oberflächen wurden HOPG-Substrate der Firma MaTeck in ZYA-Qualität verwendet (Mosaizität $0.4^\circ \pm 0.1^\circ$; (10 \times 10)mm²). Aus den erworbenen Substraten wurden mit einem Skalpell parallel zu den Graphitebenen ca. 0.5mm dicke Probenstücke abgespalten. Um eine einheitliche Oberfläche zu erhalten, wurden anschließend die ersten Lagen Graphit mittels Klebefilm abgezogen.

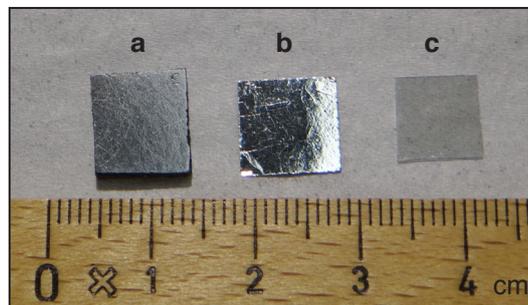


Abbildung 3.1: Verwendete Probensubstrate: a) Graphit/Polymer-Probenstücke; b) HOPG; c) Siliciumcarbid.

Experimentelles

Für die Experimente zum Benetzungsverhalten in PEM-Brennstoffzellen wurden Substrate aus einem Graphit/Polymer-Kompositmaterial verwendet. Dieses Material wurde vom Zentrum für Brennstoffzellen-Technik (ZBT) entwickelt [16, 145]. Es besteht aus Polypropylen ($w=20\%$) als Matrixpolymer und synthetischem Elektrographit ($w=80\%$). Zusätzlich enthält es einen Anteil von Ruß ($w=<1\%$), der als Brückenbilder zwischen den Graphitpartikeln fungiert, wodurch die elektrische Leitfähigkeit verbessert wird (max. elektrische Leitfähigkeit 100Sm^{-1}). Es weist eine Temperaturstabilität bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ auf [16]. Dieses Material wird für die Produktion von Bipolarplatten für PEM-Brennstoffzellen verwendet (Kapitel 2.1.4). Es standen sowohl ganze Bipolarplatten als auch Probenplättchen des Materials zur Verfügung (siehe Abbildung 3.2 a und b). Um die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche dieser Substrate zu erhöhen, wurden diese nach der Produktion abgefräst. Dadurch wurde die dünne Polypropylenschicht, die sich an der Oberfläche während des Spritzgussprozesses gebildet hat, entfernt.

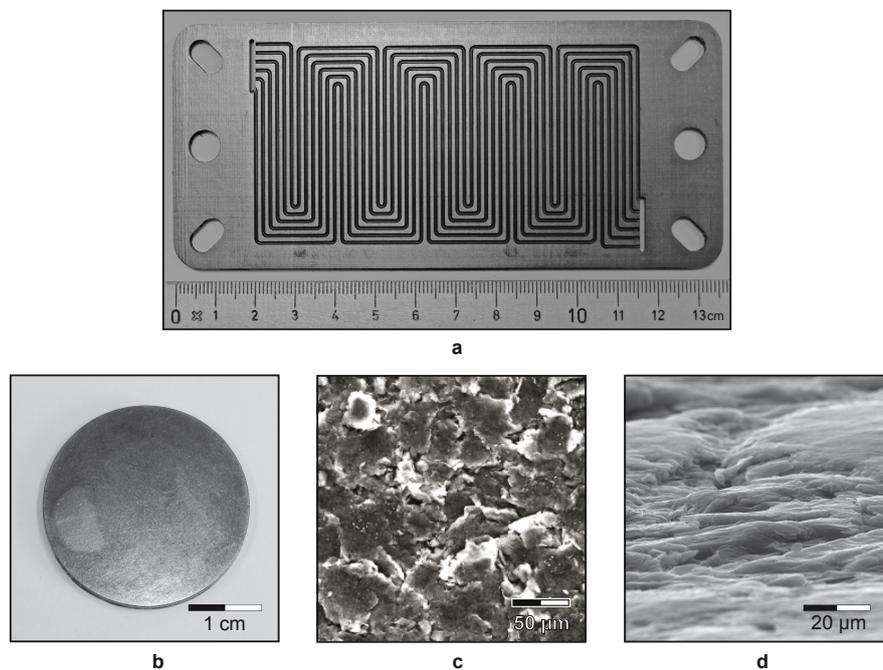


Abbildung 3.2: a) Graphit/Polypropylen-Bipolarplatte mit Kanalstrukturen; b) Probenplättchen aus dem gleichen Material; c) REM-Aufnahme und d) REM-Schrägsicht der abgefrästen Oberfläche [146].

3.1 Verwendete Materialien und Chemikalien

Die daraus resultierende Oberfläche ist in Abbildung 3.2c und d zu sehen. Diese Behandlung wurde an allen verwendeten Graphit/Polymer-Substraten vorgenommen. Experimente wurden mit ganzen Bipolarplatten oder zugeschnittenen Proben durchgeführt (ca. $(8 \times 8) \text{ mm}^2$). Proben, die beschichtet und für spektroskopische Untersuchungen verwendet wurden, wurden vorher mit einer Scheibe aus eloxiertem Aluminiumoxid poliert.

3.1.2 Chemikalien

Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte, je nach Substrat, mit entionisiertem Wasser (entnommen aus einem Reinstwassersystem, spezifischer Widerstand: $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}$, Modell Simplicity, Millipore), Ethanol (p.a., VWR Prolabo), Aceton (p.a., VWR Prolabo), Methanol (p.a., VWR Prolabo), Propan-2-ol (p.a., Fisher Scientific), konzentrierter Schwefelsäure (96 %, suprapur, Merck), Wasserstoffperoxidlösung (30 % in H_2O , AppliChem), Flusssäure (40 %, Fluka) und Argon (N50, Air Liquide).

Zur Herstellung der verschiedenen Beschichtungen wurden n-Octadecyltrichlorsilan (OTS, 95 %, ABCR Chemicals), 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APS, 96 %, ABCR Chemicals), 2-[Methoxy(polyethyleneoxy)propyl]trimethoxysilan (MPEG, 90 %, 6-9 EG-Einheiten, ABCR Chemicals) und 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane (PFDT, 97 %, stabilisiert mit Kupfer, ABCR-Chemicals) genutzt. Als Lösungsmittel wurde Toluol (p.a., Acros Organics) verwendet. Sowohl die Beschichtungsreagenzien als auch die Lösungsmittel wurden in einer *Glovebox* (GP concept, Jacomex) gelagert.

Für die lokale Funktionalisierung der ODS-Schichten wurden Brom (p.a., Janssen Chimica), Natriumazid ($>99.5\%$, Sigma Aldrich), Lithiumaluminiumhydrid ($>97\%$, Sigma Aldrich) und Salzsäure (p.a., $>37\%$, Riedel de Haen) verwendet. Die Lösungsmittel N,N-Dimethylformamid (DMF, $>99\%$, AppliChem) und Diethylether (p.a., Fisher Scientific) wurden über Molekularsieb (0.3 nm, Merck) getrocknet und unter Argon in Rundkolben gelagert.

3.2 Vorbehandlung der Substrate

3.2.1 Siliciumcarbid-Substrate

Die Siliciumcarbid-Substrate wurden mit einem Diamantstift mit Probenbezeichnungen und Markierungslinien zur Orientierung für die späteren Laserexperimente versehen. Anschließend wurden sie jeweils 5 min in Aceton p.a., Methanol p.a. und Isopropanol p.a. im Ultraschallbad gereinigt. Zur Entfernung von organischen Verunreinigungen wurden die Substrate einer Behandlung mit Caroscher Säure unterzogen. Hierzu wurden die Substrate in einem Becherglas mit einer Mischung aus Wasserstoffperoxidlösung (30 % in H₂O) und Schwefelsäure (96 % in H₂O) im Verhältnis 1:3 überschichtet. Die Lösung wurde dann für etwa 30 min bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Carosche Säure abdekantiert, die Substrate wurden mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet.

Zum Entfernen der Siliciumoxid-Schicht wurden die Substrate zeitnah vor der Laserbearbeitung 10 min in einer 10%igen Flußsäurelösung (HF) geätzt. Nach dem Ätzen wurden die Substrate 10 min in entionisiertes Wasser getaucht, anschließend vorsichtig mit entionisiertem Wasser gespült und im Argonstrom getrocknet.

3.2.2 HOPG-Substrate

Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der HOPG-Substrate wurde auf eine Reinigung im Ultraschallbad grundsätzlich verzichtet. HOPG-Substrate wurden zur Reinigung jeweils 5 min in entionisiertem Wasser und Ethanol vorsichtig geschwenkt und anschließend im Argonstrom getrocknet. Danach wurden die Substrate ca. 10 min im Vakuum (ca. 1 mbar) der Schleusenkammer der *Glovebox* weiter getrocknet. Vor der Beschichtung wurden die HOPG-Substrate analog zu den Graphit/Polymer-Proben (s. u.) im Sauerstoffplasma behandelt.

3.2.3 Graphit/Polymer-Substrate

In Vorbereitung auf die Beschichtung wurden die Substrate, sowohl zugeschnittene Proben als auch ganze Bipolarplatten, zunächst jeweils 5 min in entionisiertem Wasser und 5 min in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und im Argonstrom getrocknet. Anschließend wurden die Substrate ca. 10 min im Vakuum (ca. 1 mbar) der Schleusenkammer der *Glovebox* weiter getrocknet. Unmittelbar vor der Beschichtung wurden die Substrate im Sauerstoffplasma behandelt.

Zur Plasmabehandlung stand eine Niederdruck-Mikrowellen-Plasmaanlage (Femto QLS, Diener Electronics) zur Verfügung. Die Anlage verfügte über einen stufenlos (0-100 W) einstellbaren Mikrowellengenerator (40 kHz). Die Prozesszeit konnte über eine Schaltung eingestellt werden. Das Plasma wurde mithilfe von zwei Edelstahlelektroden innerhalb der eingebauten Vakuumkammer erzeugt. Die Vakuumkammer bestand aus Quarzglas und verfügte über ein Innenvolumen von 2 L. Für die Behandlung wurden die Substrate auf einem Probenträger aus Borosilikatglas innerhalb der Vakuumkammer platziert. Eine Drehschieberpumpe (DUO 2.5 C, Pfeiffer) diente zur Erzeugung des Vakuums. Die Pumpe wurde mit einem für oxidierende Gase inerten Mineralöl betrieben. Vor der Plasmabehandlung wurde die Vakuumkammer evakuiert. Anschließend wurde der Kammerdruck über die Speisung mit dem jeweiligen Prozessgas (O_2 , Kraiss & Fritz) über das Nadelventil auf 0.5 mbar eingestellt. Anschließend konnte der Plasmaprozess mit den voreingestellten Prozessparametern (Generatorleistung, Prozesszeit) gefahren werden. Für eine Kalibrationskurve des Mikrowellengenerators siehe [147].

Für die Graphit/Polymer-Substrate wurde eine Behandlungszeit zwischen 6 s (für zugeschnittene Proben) und 12 s (für ganze Bipolarplatten), ein Kammerdruck von 0.5 mbar und eine Generatorleistung von 6 W verwendet (für Details zu den Parametern siehe Kapitel 4.3.1).

3.3 Beschichtung und Funktionalisierung

3.3.1 HOPG-Substrate

Frisch plasmabehandelte HOPG-Substrate wurden in die *Glovebox* eingeschleust. In der *Glovebox* wurde eine 2.5mM Lösung von OTS (Abbildung 4.27c) in Toluol in einem 100mL-Iodzahlkolben frisch angesetzt. Mithilfe einer speziellen Glashalterung wurde das HOPG-Substrat in die Lösung eingetaucht. Anschließend wurde der Kolben verschlossen, ausgeschleust, mit Parafilm abgedichtet und im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Nach 24h wurden die beschichteten Substrate entnommen und jeweils 5min in Ethanol p.a. und Toluol p.a. geschwenkt, im Argonstrom getrocknet und weitere 24h zur Trocknung gelagert. Anschließend wurde anhand des Wasserkontaktwinkels die Qualität der Beschichtung überprüft. Die beschichteten HOPG-Substrate wurden laserinduziert lokal bromiert (siehe Kapitel 3.4.2) und unmittelbar danach nasschemisch funktionalisiert und mit citratstabilisierten Au-NP markiert (Kapitel 3.3.2).

3.3.2 Graphit/Polymer-Substrate

Zur Beschichtung wurden frisch plasmabehandelte Graphit/Polymer-Substrate in die *Glovebox* überführt, in der die Beschichtungsreagenzien in einer Argon-Atmosphäre aufbewahrt wurden. Vom jeweiligen Beschichtungsreagenz wurde eine frische 2.5mM Lösung in Toluol in einem Beschichtungsgefäß angesetzt. Die Proben bzw. Bipolarplatten wurden vollständig in diese Lösung eingetaucht. Das verschlossene Beschichtungsgefäß wurde aus der *Glovebox* ausgeschleust, mit Parafilm abgedichtet und anschließend 24h im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Nach 24h wurden die beschichteten Substrate entnommen und jeweils 5min in Ethanol p.a. und Toluol p.a. im Ultraschallbad gereinigt, im Argonstrom getrocknet und weitere 24h zur Trocknung gelagert. Anschließend wurde der statische Wasserkontaktwinkel der Proben bestimmt.

Bromierung

Das unbeschichtete Graphit/Polymer-Substrat wurde in einen Teflonhalter eingespannt. Dann wurde der Halter in einen 200 mL-Kolben gehängt, der mit 50 μ L Brom gefüllt war. Der Kolben wurde verschlossen. Die zu bromierende Seite des Substrats wurde mit einer 200 W Glühlampe im Abstand von 4 cm bestrahlt (Leistungsdichte in der Probenposition ca. 0.2 W cm⁻²). In den 4 Stunden war der Kolben kontinuierlich mit Bromgas gefüllt.

Azidierung bromierter Proben

Durch die nukleophile Substitution wurden die bromierten Bereiche der Substrate/Schichten in azidierte Bereiche umgewandelt. Hierzu wurde eine Lösung aus 200 mg NaN₃ (3 mmol) in 50 mL trockenem DMF in einem 100 mL-Zweihalskolben mit aufgesetztem Trockenrohr angesetzt. Die Probe wurde unter Argonatmosphäre und ständigem Rühren mit einem speziellen Probenhalter 20 h in diese Lösung getaucht. Anschließend wurde die Probe 5 min in Ethanol geschwenkt und im Argonstrom getrocknet.

Aminierung azidierter Proben

Die Aminierung der Azidgruppen erfolgte durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH₄). Es wurde eine Suspension aus 50 mL trockenem Diethylether und 250 mg LiAlH₄ in einem 100 mL-Zweihalskolben mit aufgesetztem Trockenrohr angesetzt. Die Probe wurde unter Argonatmosphäre und leichtem Rühren 20 h in diese Suspension mittels eines speziellen Probenhalters getaucht. Anschließend wurde die Probe jeweils 5 min in Diethylether und 10%iger HCl geschwenkt und im Argonstrom getrocknet.

Markierung mit Au-NP

Zur Markierung wurde eine Goldkolloidlösung benutzt, die nach der Citratmethode [148] hergestellt wurde. Die Goldkonzentration betrug 10 mg L⁻¹. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug 16 nm. Die aminofunktionalisierten Proben wurden, direkt im Anschluss an die Funktionalisierung, unter ständigem Rühren 30 min in einem speziellen Gefäß in die

Experimentelles

Goldkolloidlösung getaucht. Nach 30 min wurde die Goldkolloidlösung mit entionisiertem Wasser aus dem Gefäß gespült. Die Probe wurde entnommen und vorsichtig im Argonstrom getrocknet.

3.4 Laserinduzierte Bromierung

3.4.1 Aufbau des cw-Vis-Lasersystems

Bei dem im Aufbau verwendeten Laser handelte es sich um einen Ar^+ -Laser der Firma Coherent (Innova 90). Dieser emittierte mit einer maximalen Austrittsleistung von $P_0 = 1.3 \text{ W}$ im *Single-Line* cw-Modus. Für alle Experimente an diesem Aufbau wurde die intensivste Emission bei $\lambda = 514 \text{ nm}$ im TEM_{00} -Mode genutzt. Mithilfe eines temperaturstabilisierten akusto-optischen Filters (AOTF, Modell AOTF.nc, AA Opto-Electronic) ließ sich die Intensität des Laserstrahls modulieren und über eine rechnergesteuerte Spannungsquelle (0-10 V) stufenlos variieren.

Der AOTF besteht aus einem TeO_2 -Kristall, der im spannungslosen Zustand den Laserstrahl seitlich in eine Strahlfalle ablenkt. Mittels eines Piezoskristalls wird im AOTF eine stehende Ultraschallwelle (50-150 MHz) erzeugt, wodurch es zu periodischen Dichteveränderungen im Kristallgitter kommt. Dies führt zur Beugung eines Teils des Laserlichtes in den Strahlengang. Über die angelegte Spannung lässt sich die Amplitude der Schallwelle und somit die Intensität des gebeugten Laserstrahls von 0 bis ca. 95% regeln. Nachdem der parallel polarisierte Strahl den AOTF passiert hatte, wurde er über einen Spiegel umgelenkt und auf eine optische Diode geleitet ($\lambda/4$ -Isolator). Diese bestand aus einem Strahlteilerwürfel (PBSK, CVI) und einem $\lambda/4$ -Plättchen. Der $\lambda/4$ -Isolator hatte zwei Funktionen: Zunächst wurde das parallel polarisierte Laserlicht auf dem Weg zur Probe durch das $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert. Außerdem polarisierte er das von der Probenoberfläche reflektierte, zirkular polarisierte Laserlicht durch das $\lambda/4$ -Plättchen senkrecht und lenkte es mit dem Strahlteilerwürfel aus dem Strahlengang heraus. Hierdurch konnte das reflektierte Licht nicht in den Laserresonator zurück gelangen und dort zu ungewollten Störungen führen. Außerdem wurde das ausgekoppelte Licht als optische Einstellhilfe zur Fokussierung des Strahls auf die Probenoberfläche verwendet. Anschließend wurde der Laserstrahl über einen zweiten Spiegel umgelenkt und mittels eines *Beam-Expanders* auf das Vierfache aufgeweitet.

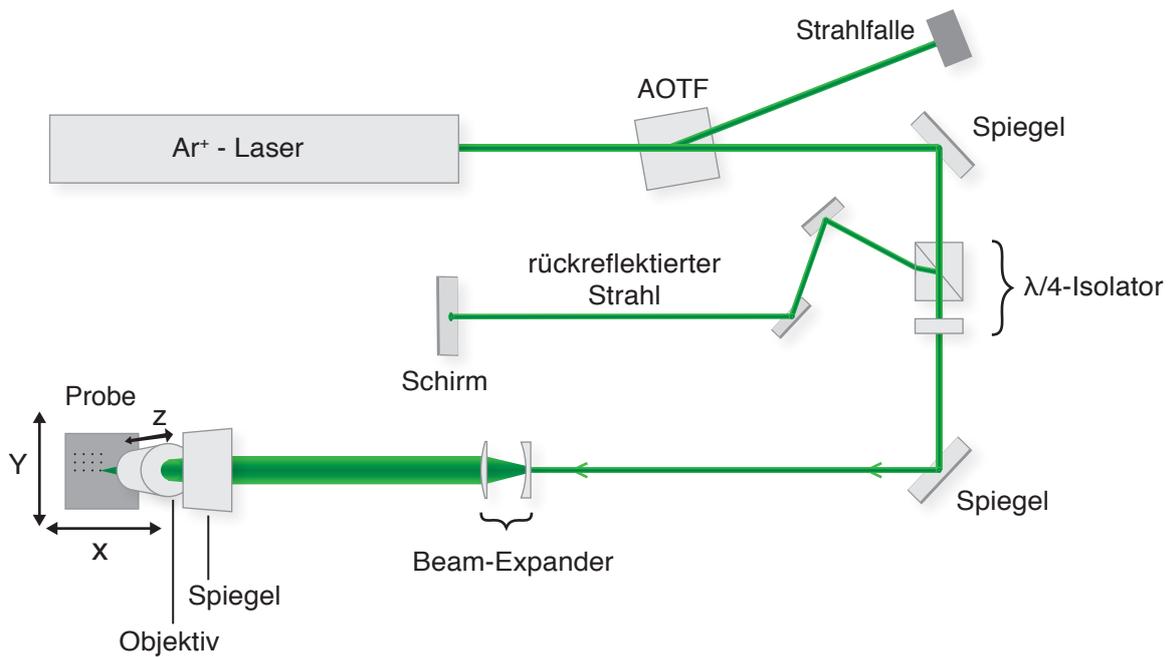


Abbildung 3.3: Skizze des cw-Vis-Lasersystems (Draufsicht).

Bei dem *Beam-Expander* handelt es sich um einen galileischen Strahlaufweiter, bestehend aus einer plankonkaven Zerstreuungslinse ($f = -20\text{ mm}$) und einer plankonvexen Sammellinse ($f = 80\text{ mm}$), beide versehen mit einer Antireflexbeschichtung. Der Abstand dieser beiden Linsen zueinander konnte mithilfe einer Mikrometerschraube justiert werden. Bei korrektem Abstand der Linsen entstand ein kollimierter Strahl. Der korrekte Abstand der Linsen konnte mit einer *Shear Plate* (Melles-Griot) anhand eines Interferenzmusters überprüft werden. Letztlich wurde der aufgeweitete Strahl mithilfe eines Spiegels nach unten auf ein konventionelles Mikroskopobjektiv (Zeiss Achromat, 10x, $NA = 0.25$, $\infty/0$, 5.3 mm Arbeitsabstand) gelenkt. Das Mikroskopobjektiv war an einem mit einem Schrittmotor betriebenen Linear-Verschiebetisch (MT-65, Micos) befestigt und konnte dadurch präzise in z-Richtung bewegt werden. Dies erlaubt es, die Probenoberfläche genau in den Fokus zu bringen.

Damit die Probe in x- und y-Richtung lateral zum Laserstrahl bewegt werden konnte, wurde ein Probenstisch verwendet. Dieser Probenstisch war auf zwei Linear-Verschiebeti-

schen (MT-65, Micos) montiert, die um 90° versetzt übereinander verschraubt waren. Zusätzlich konnte der Probenstisch mittels zweier Stellschrauben in beiden Achsen gekippt werden und erlaubte somit das exakte Ausrichten der Probenoberfläche parallel zur Fokusebene. Die Schrittmotoren der Linear-Verschiebetische besaßen einen maximalen Verfahrweg von 25 mm, eine Maximalgeschwindigkeit von 25 mm s^{-1} und konnten maximal mit 320 mm s^{-2} beschleunigt werden. Die minimale Schrittweite der Schrittmotoren (SMC-Compact, Micos) betrug 50 nm im sogenannten *Closed-Loop*-Betrieb, bei dem der Verfahrweg mit einem Distanzmesser an den Verschiebetischen kontrolliert wurde. Die Steuerung der Schrittmotoren erfolgte mit einer Steuerungseinheit (SMC-Compact, Micos) in Kombination mit einem PC-System und einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Steuerungssoftware (*Laserpatterning 2*, LabVIEW, ausführlich beschrieben in [142]). Die Software erlaubte es auch, einen Funktionsgenerator (33210 A, Agilent) anzusprechen. Der Funktionsgenerator diente zur Steuerung des AOTFs und ermöglichte eine programmgesteuerte Erzeugung von definierten Pulslängen durch „Öffnen“ und „Schließen“ des AOTFs. Die kleinste Schaltzeit des AOTFs betrug $10 \mu\text{s}$. Dies entspricht damit dem kürzest möglichen Laserpuls. Die Steuerungssoftware war in der Lage, komplexe Sequenzen von relativen und absoluten Bewegungen der Schrittmotoren in Kombination mit unterschiedlichen Pulslängen anhand eines vorbereiteten Makros zu durchlaufen. So war es mit diesem Laseraufbau möglich, komplexe Muster auf der Probenoberfläche zu erzeugen, die Laserparameter zu variieren und deren Einfluss zu untersuchen.

Um die absolute Laserleistung auf der Probe zu bestimmen, wurde ein thermischer Sensor mit einem Leistungsmessgerät (LM-10, Fieldmaster GS, beides Coherent) verwendet. Der Sensor wurde anstelle der Probe in den Strahlengang eingebaut. Die Leistungsmessung erfolgte durch ein antireflexbeschichtetes Glasfenster im Strahlengang, wie es auch in der Reaktionszelle verbaut war. Die absolute Genauigkeit des Sensors betrug $\pm 3\%$. Die Bestimmung des d_{1/e^2} Laserspotdurchmessers wurde mit einem speziellen CCD-Kamera-Messsystem (SP6204 Spiricon, Software Beam Gage, Coherent) durchgeführt.

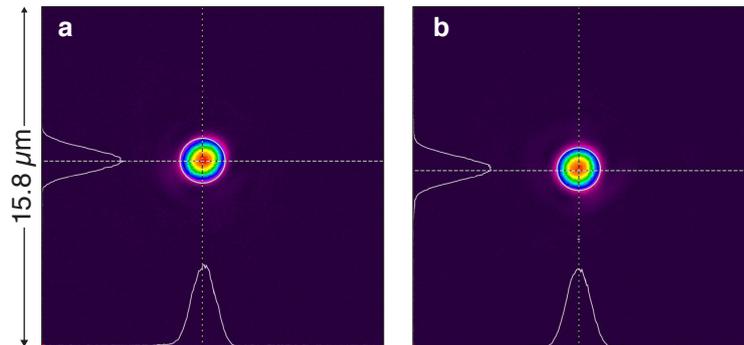


Abbildung 3.4: a) Fokussierter Laserspot des Ar^+ -Lasers. b) Fokussiert durch eine Glasfenster. Der Kreis markiert eine Intensität von 13.5%.

Die mit einem Mikroskopobjektiv (Pl 160x, 0.95 NA, $\infty/0$, Leitz) versehene CCD-Kamera wurde anstelle der Probe in den Strahlengang gebracht und so ausgerichtet, dass sie den Laserspot abbilden konnte. Das Messsystem wurde mit Hilfe eines Objektmikrometers (20/100, 5 μm , LOMO) kalibriert. Die Kameraauflösung mit dem verwendeten Objektiv betrug ca. 20.8 $\text{Pixel}\mu\text{m}^{-1}$. Um den Laser mit einer stabilen Minimalleistung betreiben zu können, die Kamera aber nicht zu überlasten, wurde zusätzlich ein Neutraldichtefilter in den Strahlengang gebracht. In der Fokusebene wurde mithilfe der Software ein Kreis bei 13.5% (siehe Abbildung 2.9) der maximalen Intensität in Echtzeit (Abtastrate 27Hz) an den Spot angefitet. Die z-Position des Objektivs wurde solange angepasst, bis der gemessene Spotdurchmesser in x- und y-Richtung identisch war. So wurde ein Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} = 2\mu\text{m}$ für das verwendete Objektiv gemessen (Abbildung 3.4 a). Die Messung wurde mit einem antireflexbeschichteten Glasfenster im Strahlengang wiederholt. Hier wurde ebenfalls ein Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} = 2\mu\text{m}$ ermittelt (Abbildung 3.4 b).

3.4.2 Durchführung der laserinduzierten Bromierung

Vorbereitung

Für die laserinduzierte Bromierung eines beschichteten HOPG-Substrats unter Bromgasatmosphäre wurde eine speziell entwickelte Reaktionszelle verwendet (Abbildung 3.5) [142].

Die Reaktionszelle war aus Hastelloy C-2000 (Speziallegierung, beständig gegen korrosive Chemikalien, 58% Nickel, 22% Chrom, 15% Molybdän) gefertigt und mit Dichtungen aus Viton versehen. Sie besaß ein Volumen von 2.45 cm^3 . In der Mitte der Zelle befand sich ein auf dem Boden eingeschraubter Stempel, auf dem die Probe aufgeklebt werden konnte. Die Oberseite der Zelle wurde durch ein beidseitig antireflexbeschichtetes Glasfenster (BK7 Glas) verschlossen ($\lambda = 514 \text{ nm}$; Dicke 1 mm). An die Zelle waren Stahlrohre angebracht, an die Metall-Hähne angeschlossen wurden (gefertigt aus Monel, Swagelok). An einer Seite war nach dem Metall-Hahn ein Metall-Flansch montiert. An der anderen Seite war ein Glasrohr angeschlossen, das in einen Teflon-Hahn (Swagelok) mündete. Dies diente als Vorkammer und hatte ein Volumen von 0.495 cm^3 . Von diesem Teflon-Hahn führte ein Teflonrohr in eine T-Stückverzweigung und von hier in einen weiteren Teflon-Hahn. An der T-Stückverzweigung (Teflon T-Stück, Swagelok) war eine Messzelle angebracht. Diese bestand aus einer 10 mm großen zylinderförmigen Glasküvette, einer Leuchtdiode mit einer Wellenlänge von $410\text{-}430 \text{ nm}$ und einem Photowiderstand.

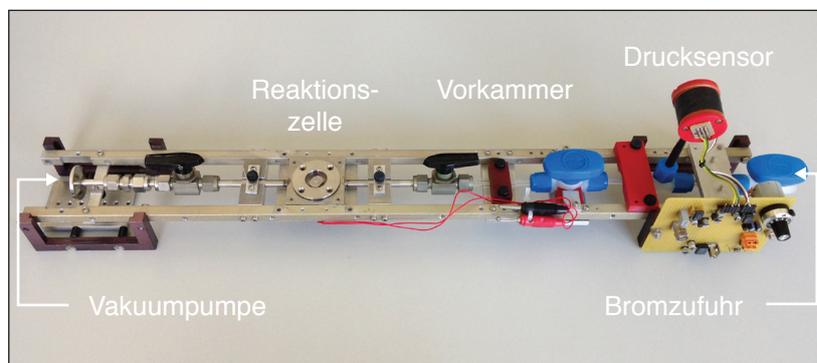


Abbildung 3.5: Reaktionszelle für die laserinduzierten Bromierungsexperimente.

Experimentelles

Damit konnte der relative Druck des Bromgases über die Lichtabsorption in der Messzelle gemessen werden. Die Lichtintensität nimmt bei steigender Konzentration des Bromgases in der Glasküvette ab. Eine dahinter geschaltete Elektronik erlaubte es, die Änderung des Photowiderstandes mittels Multimeter zu verfolgen. Über eine Kalibrierung dieses Drucksensors mit einem Membran-Vakuumsensor^a (VSK 3000, Fa. Vacuubrand) konnte so der Bromdruck in der Zelle bestimmt werden (siehe Abbildung 3.6). Um die Reaktionszelle mit Bromgas zu befüllen, wurde sie in den in Abbildung 3.7 schematisch dargestellten Pumpstand eingebaut. Über den Metall-Flansch wurde die Reaktionszelle mit einer Vakuumpumpe (Ölpumpe, D16b, Trivac) verbunden. Zwischen Vakuumpumpe und Zelle war ein Druckmesser angebracht, mit dem der Druck in der Reaktionszelle während des Evakuierens überwacht werden konnte (VAP 5, Vacuubrand). Am Teflon-Hahn der Reaktionszelle (6) wurde ein Teflonrohr mittels Swagelok-Verschraubung angeschlossen, welches die Reaktionszelle mit einem Nadelventil (7) (Teflonnadelventil, Swagelok) verband. Nachdem die vorbereitete Probe in die Reaktionszelle eingebaut worden war, wurde die Reaktionszelle zunächst über Nacht auf einen Druck von $<1 \times 10^{-3}$ bar evakuiert. Hierzu waren die Hähne (1-6) geöffnet und das Nadelventil (7) geschlossen.

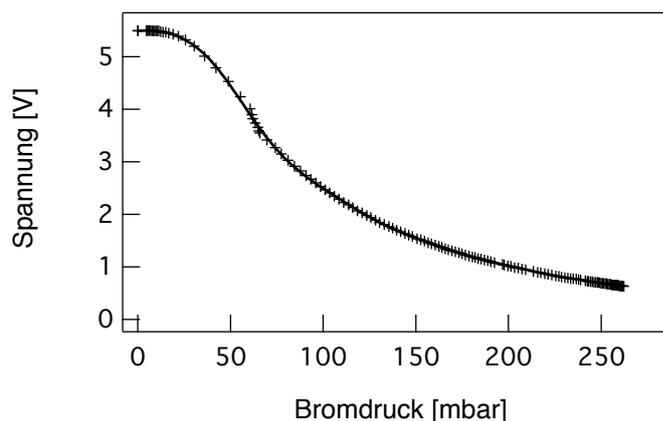


Abbildung 3.6: Kalibrierung des Bromdrucksensors bei $T_{gas} = 25^\circ C$.

a. Dieser Sensor war nicht dauerhaft gegen korrosive Gase beständig.

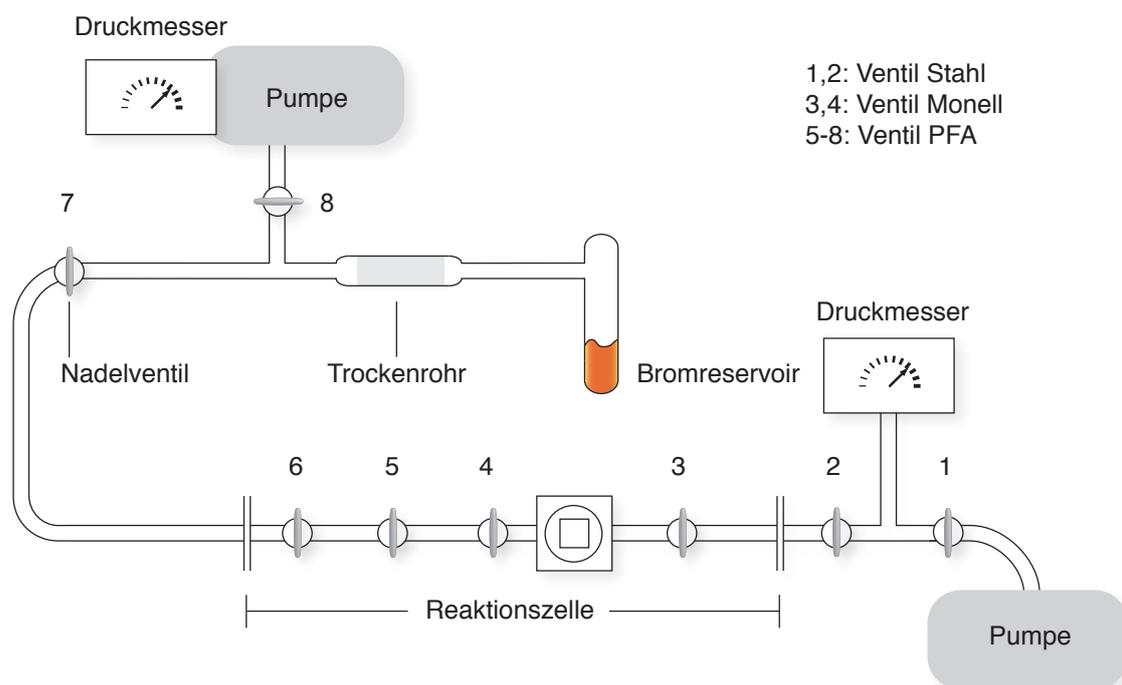


Abbildung 3.7: Pumpstand zum Evakuieren und Füllen der Reaktionszelle mit Bromgas.

Nachdem der Druck erreicht wurde, wurde das Reservoirgefäß mit ca. 5 mL Brom gefüllt und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Als das Brom vollständig gefroren war, wurde das Reservoirgefäß über den Teflon-Hahn (8) für 10 min evakuiert. Anschließend wurde der Teflon-Hahn (8) geschlossen und der flüssige Stickstoff wurde entfernt, so dass sich das Reservoirgefäß und das Trockenrohr langsam mit Bromgas füllen konnten. Nach ca. 10 min wurde das Brom erneut eingefroren und der Vorgang wiederholt.

Nachdem das Brom sich wieder vollständig verflüssigt hatte, wurde die Vorkammer der Reaktionszelle mit Bromgas gefüllt. Hierzu wurde der Metall-Hahn (4) an der Reaktionszelle geschlossen und das Teflonnadelventil (7) geöffnet. Über das an den Photowiderstand angeschlossene Multimeter wurde der Anstieg der Bromkonzentration in der Vorkammer gemessen. Nach 5 min wurde der Teflon-Hahn (6) an der Reaktionszelle geschlossen und das in der Apparatur verbliebene Bromgas wurde wieder eingefroren. Die Metall-Hähne (2) und (3) wurden geschlossen und die Reaktionszelle wurde aus der Apparatur ausge-

Experimentelles

baut und auf den Probentisch des Laseraufbaus montiert. Während des gesamten Füllvorgangs wurde die Umgebungstemperatur gemessen und notiert.

Ausrichtung der Probenoberfläche

Für die laserinduzierte Bromierung war es essentiell, dass sich die Probenoberfläche in der Fokusebene des Mikroskopobjektivs befand. Für die Ausrichtung der Probenoberfläche wurde der von der Probenoberfläche reflektierte und durch den $\lambda/4$ -Isolator aus dem Strahlengang ausgekoppelte Laserstrahl benutzt. Dieser wurde auf einen Schirm projiziert. Die Größe des auf dem Schirm abgebildeten Spots durchlief ein Minimum, wenn die Probenoberfläche durch die Fokusebene bewegt wurde. Um die Probenoberfläche auszurichten, wurde zunächst das Objektiv der Probe angenähert, bis die Größe des Spots auf dem Schirm minimal war. Zu beachten war hierbei, dass beim Annähern an die Probe drei Minima zu erkennen waren: Minima eins und zwei entstanden durch die Reflexion des Laserstrahls an der Ober- und Unterseite des Glasfensters der Reaktionszelle, Minima drei (deutlich heller als eins und zwei) durch die Reflexion an der Probenoberfläche.

Um die korrekte Neigung der Probenoberfläche zu ermitteln, wurden jeweils die gegenüberliegenden Probenränder angefahren und die dabei auftretende Größenänderung des Spots beobachtet. Veränderte sich die Größe des Spots, so lag die Probenoberfläche nicht parallel zur Fokusebene. Die Neigung der Probenoberfläche wurde mit den Stellschrauben des Probentisches entsprechend justiert, so dass keine Veränderung der Spotgröße beim Verfahren der Probe mehr auftrat.

Durchführung der laserinduzierten Bromierung

Zunächst wurden auf dem Substrat mit dem Laser Markierungslinien erzeugt, die das Auffinden der bearbeiteten Bereiche bei der späteren Charakterisierung vereinfachen sollte. Ihre Größe wurde so gewählt, dass sie gut im Lichtmikroskop zu erkennen waren. Bei einigen Proben wurden dann unter Abwesenheit von Brom mit definierten Pulslängen und Laserleistungen Strukturen auf der Probenoberfläche erzeugt, um Vergleichsstrukturen zu er-

3.4 Laserinduzierte Bromierung

halten. Für die laserinduzierte Bromierung wurde der Teflon-Hahn (5) an der Reaktionszelle geschlossen und der Metall-Hahn (4) für 10s geöffnet, um die Reaktionszelle mit dem Bromgas der Vorkammer zu füllen. Der Bromgaspartialdruck wurde vor und nach der Füllung der Zelle mittels des Drucksensors der Reaktionszelle bestimmt. Dann wurde die Probe, bei den gleichen Parametern wie für die Vergleichsstrukturen, in einer Bromgasatmosphäre strukturiert. Es wurden hauptsächlich Punktmuster unter Variationen der Laserparameter verwendet (Leistung P , Pulslänge τ). Beispiele für die verwendeten Muster bzw. Makros finden sich in Kapitel 6.7.

3.5 Laserbearbeitung von Siliciumcarbid

3.5.1 Aufbau des cw-UV-Lasersystems

Die Funktionsweise des cw-UV-Lasersystems entsprach im Wesentlichen der des ausführlich beschriebenen cw-Vis-Lasersystems (Kapitel 3.4.1). Deshalb wird hier nur auf die abweichenden Komponenten und Besonderheiten eingegangen. Die Laserquelle dieses Aufbaus war ein optisch gepumpter cw-Festkörperlaser (OPSL, Genesis CX 355-250 STM, Coherent,) mit einer maximalen Austrittsleistung von $P_0=250\text{mW}$ und einer Wellenlänge von $\lambda=355\text{nm}$. Die Intensität des Laserstrahls wurde über einen akusto-optischen Modulator (AOM, Model A.A.MQ110-A3-UV, Opto Electronic), der über einen Funktionsgenerator (33522 A, Agilent) angesteuert werden konnte, geregelt. Der $\lambda/4$ -Isolator übernahm die gleichen Aufgaben wie im cw-Vis-Lasersystems. Der von der Probe reflektierte Laserstrahl wurde auf einen Papierschirm geleitet, wo er durch Fluoreszenz sichtbar wurde. Hier wurde er von einer CCD-Kamera aufgenommen und per Monitor betrachtet. Dies brachte Vorteile in der Sichtbarkeit der zur Probenjustage benutzten Reflexion.

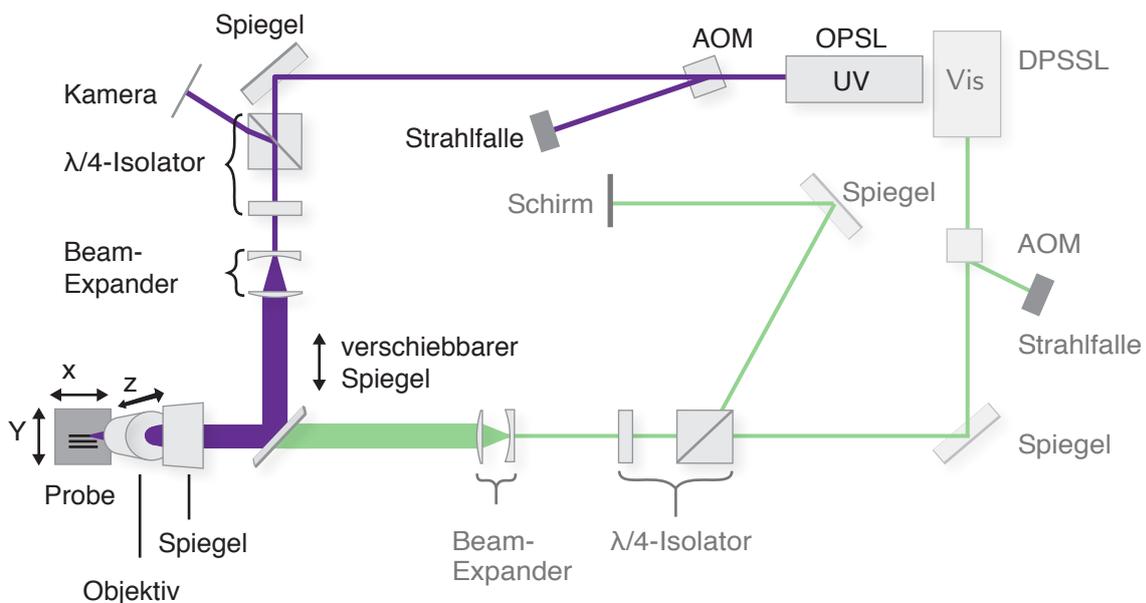


Abbildung 3.8: Skizze des cw-UV-Lasersystems (Draufsicht).

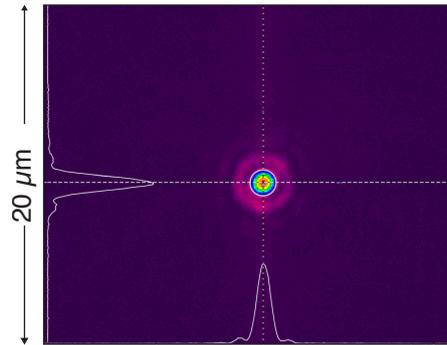


Abbildung 3.9: Laserspot des fokussierten OPSSL-Lasers. Der Kreis markiert die Intensität von 13.5%.

Der *Beam-Expander* bestand aus einer plankonkaven Streulinse ($f = -25 \text{ mm}$) und einer plankonvexen Sammellinse ($f = 125 \text{ mm}$) mit einer UV-Antireflexbeschichtung. Die Fokussierung auf die Probenoberfläche erfolgte mit einem in einem Objektivrevolver montierten Mikroskopobjektiv (Olympus LUC Plan FL N, 40x, $\text{NA} = 0.6$). Die Probe wurde auf einem durch Mikrometerschrauben in zwei Achsen kippbaren Tisch fixiert, der auf zwei senkrecht zueinander verschraubten Linear-Verschiebetischen (CMPLS-85, Micos) montiert war. Zur Motorsteuerung wurde der Controller SMC hydra (Micos) verwendet. So wurde eine Bewegung der Probe in der fokalen Ebene mit einer Geschwindigkeit von maximal 15 mm s^{-1} und einer Fläche von max. $(32 \times 32) \text{ mm}^2$ ermöglicht. Ein PC-System und eine Steuerungssoftware (*Laserpatterning 2*, geschrieben in LabVIEW, [142]) ermöglichten die Kontrolle über die Komponenten und erlaubten so die Erstellung von komplexen Mustern auf der Probenoberfläche. Die absolute Laserleistung wurde mit einem thermischen Sensor (LM-3 HTD, Coherent) und einem Leistungsmesser (Labmax To, Coherent, Genauigkeit $\pm 5\%$) bestimmt (siehe Kapitel 3.4.1). Für das angegebene Objektiv wurde ein Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} = 0.9 \mu\text{m}$ gemessen (Abbildung 3.9).

3.5.2 Durchführung der Laserbearbeitung

Vorbereitung

Für die Laserbearbeitung von SiC in verschiedenen Medien wurde eine Reaktionszelle verwendet. Der Aufbau der Reaktionszelle entspricht im Wesentlichen der Reaktionszelle beschrieben in Kapitel 3.4.2, allerdings fehlten die Vorkammer und der Drucksensor, da sie für diese Experimente nicht benötigt wurden. Die vorbereitete Probe wurde zunächst in die Reaktionszelle eingebaut, die mit einem für $\lambda = 355 \text{ nm}$ beidseitig antireflexbeschichteten Glasfenster (BK7 Glas, Dicke 1 mm) verschlossen wurde. Anschließend wurde die Zelle über Nacht am Pumpstand (siehe Kapitel 3.4.2) auf einen Druck von $< 1 \times 10^{-3} \text{ bar}$ evakuiert. Abhängig vom jeweiligen Experiment konnte die Zelle nun verschlossen oder mit einem entsprechenden Medium (Argon) auf 1 bar befüllt werden.

Laserbearbeitung

Die Reaktionszelle wurde auf dem Linear-Verschiebetisch des cw-UV-Lasersystems montiert und, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, mithilfe des von der Probe rückreflektierten Laserstrahls ausgerichtet. Anschließend wurde eine vorher ausgewählte Position angefahren. Diese konnte mithilfe der Markierungslinien auf der Probenoberfläche über die Streuung des Laserstrahls an der Markierung ausfindig gemacht werden. So wurde sicher gestellt, dass die erzeugte Struktur auf der Oberfläche für die späteren Charakterisierungen ausfindig gemacht werden konnte. Von dieser Position aus wurde anschließend das Makro mit Laserleistungs- und Pulslängenvariation gestartet (für Beispiele siehe Kapitel 6.7). Es wurden sowohl Linien- als auch Punktmuster geschrieben. Für Experimente mit einer Probe in mehreren Medien wurde die Reaktionszelle anschließend ausgebaut und mit dem entsprechenden Medium neu gefüllt. Nach dem erneuten Einbau der Reaktionszelle erlaubten die Markierungslinien auf der Probe das Wiederfinden der Ausgangsposition.

3.6 Strukturierung von Graphit/Polymer-Substraten

3.6.1 Aufbau des Kurzpulslasersystems

Im Gegensatz zu den anderen hier verwendeten Lasersystemen handelte es sich bei der Laserquelle in diesem Aufbau um einen gepulsten Nanosekunden-Festkörperlaser (Explorer 532-2Y, Spectra Physics). Dieser besaß eine maximale Austrittsleistung von $P_0=2\text{W}$ bei einer Wellenlänge von $\lambda=532\text{nm}$. Die Pulsfrequenz ν ließ sich vom *Single-Shot*-Betrieb bis zu 60kHz bei einer Pulslänge von $<12\text{ns}$ mit einer maximal möglichen Pulsenergie von $200\mu\text{J}$ einstellen. Alle Parameter ließen sich mittels eines PC-Systems und einer Steuerungssoftware (L-Win, Spectra Physics) in den genannten Grenzen anpassen.

Um die Intensität des Laserstrahls bei gegebener Ausgangsleistung und Pulsrate regeln zu können, wurde ein elektro-optischer Modulator (EOM, Modell LM 0202 PSG, Linos) verwendet, der über ein externes Steuergerät (LIV 20-iso, Qioptiq) reguliert wurde.

Im Unterschied zu den beiden anderen Laseraufbauten wurde hier nicht die Probe unter dem Laser bewegt, sondern der Laserstrahl mittels eines *Galvano-Scanners* (x/y-Achse: hurrySCAN14, z-Achse: varioSCAN20, Scanlab) und eines F-Theta-Objektivs (F-Theta-Ronar, $f=255\text{mm}$, Linos) bewegt und fokussiert. Dies erlaubte eine schnelle (max. 1.5m s^{-1}), großflächige Bearbeitung (max. $(15 \times 15)\text{cm}^2$) der Proben.

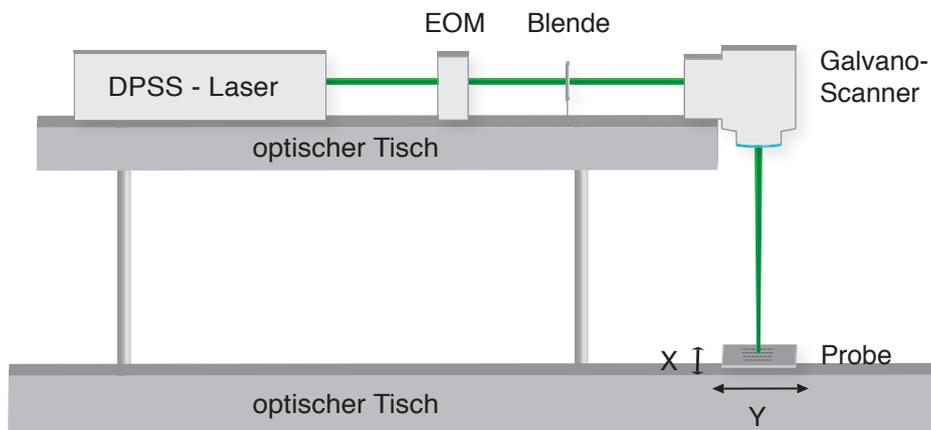


Abbildung 3.10: Skizze des Kurzpuls-Vis-Lasersystems (Seitenansicht).

Experimentelles

Der *Galvano-Scanner* wurde über ein PC-System mittels Software gesteuert (*Laser Cutting*, EdgeWave). Diese Software steuerte ebenfalls die Schaltung des EOMs, erlaubte die Ausführung von komplexen Befehlssequenzen als Makro und ermöglichte somit das Aufbringen von komplexen Mustern auf die Probenoberfläche. Allerdings ermöglichte die Software keine Variation der Laserparameter und der Strahlintensität. Diese mussten vor dem auszuführenden Makro festgelegt werden. Die Probe wurde auf einem xy-Verschiebetisch montiert, der eine grobe Justage der Probe in der xy-Ebene erlaubte.

Die absolute Laserleistung wurde mit einem thermischen Sensor (LM-10, Coherent, Genauigkeit $\pm 3\%$) und einem Leistungsmesser (Labmax To, Coherent) bestimmt. Hierfür wurde der Laserstrahl nach dem *Galvano-Scanner* mittels eines in den Strahlengang gebrachten Spiegels auf den thermischen Sensor gelenkt. Die Leistungsmessung erfolgte, auf Grund relativ starker Leistungsschwankungen ($\pm 5\text{mW}$) des Lasers, im Trend-Modus des Messgeräts über eine Zeitdauer von ca. 10s. Die Bestimmung des Spotdurchmessers erfolgte mit dem CCD-Kamera-Messsystem (SP6204 Spiricon, Software Beam Gage, Coherent). Es wurde ein Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} = 35\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt. Ein Vorteil dieses Aufbaus war es, dass die hohe Fokustiefe von $\pm 400\text{ }\mu\text{m}$ auch eine Bearbeitung von sehr rauen Proben erlaubte, ohne aus der fokalen Ebene zu geraten. Die Fokustiefe wurde durch Anmelzexperimente mit Siliciumsubstraten regelmäßig überprüft.

3.6.2 Durchführung der Strukturierung

Die Probenstücke wurden auf einen Probenhalter montiert, der mit dem xy-Verschiebetisch verschraubt wurde. Für die Strukturierung von ganzen Bipolarplatten wurde zusätzlich ein Mikroskopdrehtisch auf dem xy-Verschiebetisch montiert. Mittels des xy-Verschiebetisches wurde die Probe dann grob unter dem *Galvano-Scanner* positioniert. Die Positionierung und Fokussierung des Strahls wurde mit der Steuerungssoftware vorgenommen. Um die z-Höhe der Fokusebene auf der Probenoberfläche zu bestimmen, wurde der Abstand von der Probenoberfläche zur Oberfläche des xy-Verschiebetisches auf $100\text{ }\mu\text{m}$ genau bestimmt (Schieblehre). Die Oberfläche des xy-Verschiebetisches ist auf den Wert $z=0$

3.6 Strukturierung von Graphit/Polymer-Substraten

justiert, somit wird der gemessene Abstand als positive z-Höhe in die Software eingetragen. Die laterale Positionierung des Strahls erfolgte über die Steuerungssoftware (Einstellung x/y-Offset).

Bei der Strukturierung der Kanalstruktur einer Bipolarplatte wurde mithilfe des nicht durch den EOM geblockten „Restlichtes“ die Kanalstruktur der Bipolarplatte unter dem Laser positioniert. Hierzu wurde das zu strukturierende Muster mit dem Laser auf die Bipolarplatte projiziert (schnelle Laserbewegung, hohe Wiederholungszahl des Musters) und die Bipolarplatte während dessen mit den μm -Schrauben des xy-Verschiebetisches ausgerichtet und mit dem Mikroskopdrehtisch arretiert.

Nach der Ausrichtung erfolgte die Strukturierung mit den voreingestellten Laserparametern und einem entsprechenden Makro.

3.7 Charakterisierungsmethoden

3.7.1 Kontaktwinkelmessungen

Nach der Young'schen Gleichung (3.1) ist die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Wasser bzw. Substrat und Luft direkt mit dem statischen Kontaktwinkel Θ_{sw} verknüpft [149, 150]:

$$\cos \Theta_{sw} = \frac{\gamma_{OL} - \gamma_{OW}}{\gamma_{WL}} \quad (3.1)$$

Hierbei ist γ_{WL} die Oberflächenspannung von Wasser an Luft, γ_{OW} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Wasser und γ_{OL} die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Luft. Materialien mit $\Theta_{sw} < 90^\circ$ werden als hydrophil bezeichnet, Materialien mit $\Theta_{sw} > 90^\circ$ als hydrophob (Abbildung 3.11). Der statische Wasserkontaktwinkel kann also als Maß für den Grad einer Oberflächenfunktionalisierung, z. B. durch Beschichtung, verwendet werden.

Zusätzlich zu den statischen Kontaktwinkeln wurden die dynamischen Kontaktwinkel, also Vorrück- Θ_{AW} und Rückzugswinkel Θ_{RW} gemessen, sowie der Abrollwinkel Θ_{FW} bestimmt. Die Young'sche Gleichung besagt, dass für eine bestimmte Kombination der Grenzflächenenergien von γ_{WL} , γ_{OW} und γ_{OL} nur ein einziger, statischer Wasserkontaktwinkel Θ_{sw} existiert. Es existieren jedoch in den meisten Fällen viele Formen eines Tropfens auf der Oberfläche [151, 152]. So kann sich der Wasserkontaktwinkel verändern, wenn das Volumen des Tropfens zu oder abnimmt, z. B. durch Kondensation oder Verdunstung.

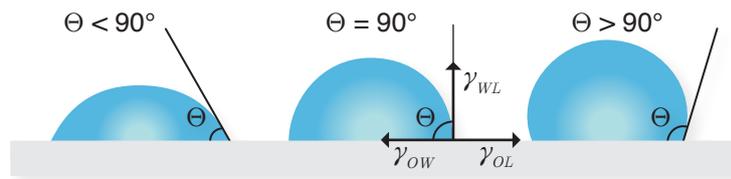


Abbildung 3.11: Wasserkontaktwinkel auf einer Oberfläche sowie die von der Young'schen-Gleichung betrachteten Grenzflächenenergien.

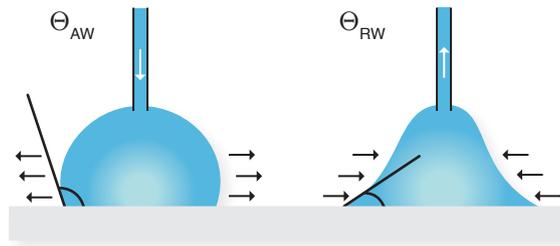


Abbildung 3.12: Vorrückwinkel bei zunehmendem Tropfenvolumen (links) und Rückzugswinkel bei abnehmendem Tropfenvolumen (rechts).

Die hierbei auftretenden Wasserkontaktwinkel erreichen konstante Minimal- bzw. Maximalwerte (Abbildung 3.12) [153]. Die Differenz zwischen diesen beiden Winkeln ist die Kontaktwinkelhysterese H . Weiterhin hat auch die Oberflächenrauheit einen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Dies beschreibt die Cassie-Baxter Gleichung [154, 155]:

$$\cos \Theta_{sw}^* = f_1 \cos \Theta_{sw} + f_1 - 1 \quad (3.2)$$

Hierbei ist f_1 der Anteil der Oberfläche, der tatsächlich benetzt wird und Θ_{sw} der statische Wasserkontaktwinkel. Für eine raue Oberfläche geht diese Gleichung von einer unvollständigen Benetzung der Oberfläche aus. Es bilden sich Luftreservoirs zwischen Wasser und Oberfläche (Abbildung 3.13). Durch die Erhöhung der Rauheit wird eine Oberfläche also hydrophober ($f_1 < 1$) [156].

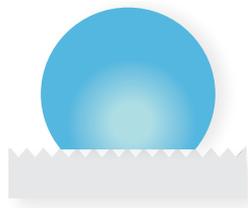


Abbildung 3.13: Benetzung der Oberfläche nach Cassie-Baxter.

Experimentelles

Die statischen und dynamischen Wasserkontaktwinkel (Θ_{SW} , Θ_{AW} , Θ_{RW}) wurden mithilfe eines Kontaktwinkelmessgeräts (SURFTENS Universal, OEG) bestimmt. Für den statischen Wasserkontaktwinkel wurden mindestens drei Messungen mit Wassertropfen, die ein Volumen von je $10\mu\text{L}$ hatten, an unterschiedlichen Positionen auf der Probe durchgeführt und gemittelt. Der Kontaktwinkel wurde mithilfe der Polynom-Fitmethode bestimmt. Zur Messung des dynamischen Kontaktwinkels wurde das Volumen von Tropfen, die auf der Oberfläche abgesetzt waren, mit der Spritze des Kontaktwinkelmessgeräts vergrößert bzw. verkleinert. Die Messungen wurden pro Tropfen mindestens dreimal durchgeführt und an drei unterschiedlichen Positionen auf der Oberfläche wiederholt und gemittelt. Der Kontaktwinkel wurde mithilfe der Polynom-Fitmethode bestimmt. Die Abrollwinkel Θ_{FW} wurden ebenfalls mit diesem Gerät bestimmt. Der Abrollwinkel ist der größtmögliche Winkel, um den eine Oberfläche gekippt werden kann, bis der gegebene Tropfen abrollt. Hierfür wurde die Oberfläche gradweise mittels einer Mechanik gekippt, bis der Tropfen abrollte. Alle Messungen fanden bei Raumtemperatur ($20 \pm 1^\circ\text{C}$) statt.

3.7.2 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen stand ein Auf- und Durchlicht- und Fluoreszenzmikroskop (BX41TS, Fa Olympus) zur Verfügung. Dies war mit einer Metallhalidlampe (X-Cite 120, ExFo) als Beleuchtungsquelle ausgestattet. Die Bildaufnahme wurde mit einer CCD-Kamera (ColorViewII, Olympus) mit einer digitalen Auflösung von 3.2 Megapixel realisiert. Die Steuerung der Bildaufnahme und Analyse der Bilder wurde mit der Software AnalySIS 5.0 (Olympus) durchgeführt. Für die Aufnahme standen folgende Objektive zur Verfügung: Olympus MPlanFL N 5x 0.15 ∞ /-; Olympus MPlanFL N 10x 0.30 ∞ /-; Olympus LMPlanFL N 20x 0.40 ∞ /0; Olympus LMPlanFL N 50x 0.50 ∞ /0; Olympus LMPlanFL N 100x 0.80 ∞ /0.

Die im Folgenden als „Photolumineszenz-Aufnahmen“ bezeichneten lichtmikroskopischen Aufnahmen wurde folgendermaßen aufgenommen: Zur Beleuchtung wurde grünes Licht verwendet ($\lambda = 530\text{-}550\text{ nm}$). Die Bilder wurden mit der CCD-Kamera durch einen dichroi-

dischen Spiegel ($\lambda = 570 \text{ nm}$) und Sperrfilter im roten Wellenlängenbereich ($\lambda > 590 \text{ nm}$) bei Belichtungszeiten von 1-2 min aufgenommen.

3.7.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*; AFM) ist ein mikroskopisches Verfahren, bei dem die Probenoberfläche mit einer Messspitze zeilenweise abgetastet wird. Dies ermöglicht eine topographische Abbildung der Substratoberfläche mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich. Je nach Messmodi wird mit der Messspitze die Probenoberfläche abgetastet (*Contact Mode*) oder es werden die langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Oberfläche berührungslos detektiert (*Non-contact Mode*). Darüber hinaus lassen sich zahlreiche andere Wechselwirkungen zwischen Messspitze und Probe zur Abbildung nutzen. Ein Beispiel wäre der Reibungskontrast (*Lateral Force Microscopy*, LFM), wodurch unterschiedliche chemische Terminierungen abgebildet werden können. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie können so auch nicht leitende Proben unter Umgebungsbedingungen untersucht werden. Grundlegende und detaillierte Beschreibungen der Technik und ihrer Möglichkeiten finden sich in [157, 158].

Die AFM-Aufnahmen dieser Arbeit wurden mit einem NanoScope Multimode mit IIIa Controller (Veeco) aufgenommen. Der maximale Scanbereich betrug $15 \mu\text{m}$. Das Gerät war mit einem Lichtmikroskop, das als Hilfsmittel bei Probenpositionierung fungierte, ausgestattet. Die Messungen wurden im *Tapping Mode* durchgeführt. Es wurden handelsübliche, rechteckige Cantilever (Modell OTESPA, 300 kHz, Bruker) aus Silicium mit einer Resonanzfrequenz um 300 kHz eingesetzt. Der Radius der Messspitze betrug nominal 8 nm. Aufgenommen wurde neben dem Topographiesignal auch das Phasenkontrastsignal. Die digitale Auflösung der Bilder betrug 512×512 Bildpunkte. Die nachträgliche Bildbearbeitung erfolgte mit der Software NanoScope 6.12r1 (Veeco) und NanoScope Analysis 1.30 (Bruker).

3.7.4 Rasterelektronenmikroskopie

In der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird ein Elektronenstrahl zur Bilderzeugung verwendet. Durch die geringere Wellenlänge der Elektronen sind deutlich höhere Auflösungen als bei der Lichtmikroskopie möglich. Nachteile sind zum einen, dass die zu untersuchenden Proben leitfähig sein müssen und die Messung, um ungewollte Beugungseffekte der Elektronen an Gasatomen zu vermeiden, im Vakuum stattfinden muss. Eine ausführliche Beschreibung der Technik findet sich z. B. in [159]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für diese Arbeit wurden sowohl mit dem in Kapitel 3.7.5 beschriebenen PHI 660 als auch mit einem ESEM Quanta 400 (FEI Company) angefertigt.

Für Aufnahmen mit dem PHI 660 wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 5-10kV und Probenströme von 2-5nA verwendet. Die Spotgröße betrug hierbei 100-200nm. Dieses Gerät bot nur eine relativ geringe Ortsauflösung. Es wurde in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet, um die mit Au-NP markierten Bereiche auf HOPG-Substraten abzubilden. Durch den hohen Materialkontrast zwischen Gold und der HOPG-Oberfläche und der Tatsache, dass sich die Größe der Bereiche zumeist im Mikrometerbereich bewegt, waren die Aufnahmen jedoch für eine quantitative Auswertung gut geeignet. Hochaufgelöste REM-Aufnahmen wurden mit dem Gerät ESEM Quanta 400 angefertigt.^a Bei den Aufnahmen wurde der *High Vacuum Mode* (Druck $< 6 \times 10^{-4}$ Pa) und eine Beschleunigungsspannung von 15-20kV verwendet. Der Probenstrom betrug hierbei ca. 100pA und die Spotgröße lag zwischen 1-2nm. Das Gerät verfügte über einen konventionellen Sekundärelektronendetektor (SED) zur Bilddarstellung. Für einen Vergleich der Abbildungsqualität zwischen PHI 660 und Quanta 400 siehe [160].

a. Durchgeführt von Frau U. Giebel im AK Prof. Epple, Universität Duisburg-Essen.

3.7.5 Raster-Auger-Elektronenmikroskopie

Bei der Bestrahlung einer Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl ist, neben dem Auftreten von Primär- und Sekundärelektronen, das Auftreten des Auger-Effektes bzw. von Auger-Elektronen möglich. Diesen Effekt macht sich die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) zunutze, um Informationen über das Probenmaterial zu gewinnen. Alle Untersuchungen werden in einer Ultrahochvakuum-Apparatur durchgeführt. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Auger-Elektronen ist die Raster-Auger-Elektronenmikroskopie eine oberflächensensitive spektroskopische Methode, die nur die ersten Atomlagen der Probe erfasst (1-10 nm). Für eine detaillierte Darstellung der Technik sei verwiesen auf [161].

Die Auger-Elektronen-Spektren (AE-Spektren) und ortsaufgelöste AES-Messungen (*Chemical Maps*) wurden mit dem Raster-Auger-Elektronenmikroskop PHI 660 (Physical Electronics) aufgenommen. Der Elektronenstrahl wurde mit einer LaB₆-Kathode erzeugt, die Beschleunigungsspannungen von 1-25 kV und Strahlströme von bis zu 10 μA erlaubte. Als Analysator kam ein CMA (*Cylindrical Mirror Analysator*, Energieauflösung 0.6%) zum Einsatz. Für zusätzliche REM-Aufnahmen stand ein SED zur Verfügung. Die Messungen erfolgten in einer UHV-Kammer bei einem Druck von 1×10^{-9} Torr.

Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Aufnahme der AE-Spektren bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und mit einem Probenstrom von 100 nA bei einer Spotgröße von ca. 300 nm. Die Spektren wurden mit einer Schrittweite von 0.7 eV aufgenommen und über 30 Aufnahmezyklen gemittelt. Die *Chemical Maps* wurden mit einer Auflösung von 128×128 oder 256×256 Bildpunkten mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und mit einem Probenstrom von 100 nA durchgeführt. Für die Messzeiten am Ort der Bildpunkte wurde der von der Messsoftware (PC-Access 7.0, PHI) vorgegebene Wert verdoppelt. Als Messverfahren wurde die *3-Point Acquisition* verwendet. Hierbei wird für den jeweiligen Bildpunkt sowohl die Signalintensität I_E bei der Energie des Auger-Peaks, als auch bei zwei Hintergrundenergien gemessen und nach

$$I_{\text{Map}} = I_{E_2} - \frac{(I_{E_1} + I_{E_3})}{2} \quad (3.3)$$

die Differenz I_{Map} gebildet. E_1 und E_3 entsprechen hierbei den beiden Hintergrundenergien links und rechts vom Peak, E_2 ist die Energie des Auger-Peaks. Diese Differenz wird grafisch als Grauwert in den orts aufgelösten Spektren dargestellt. Helle Bereiche sind also Bereiche hoher Konzentration des jeweiligen Elements. Die für jedes Element gewählten Peakenergien finden sich in Kapitel 6.4.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels Software (Multipak 9.3, PHI). Die Spektren wurden über den Savitzky-Golay-Algorithmus [162] geglättet. *Chemical Maps* wurden ebenfalls mit Multipak 9.3 ausgewertet und als bildhafte Darstellung gegebenenfalls kontrastkorrigiert und/oder durch verschiedene Filter rauschreduziert.

3.7.6 Sonstige Verfahren

IRRAS-Messungen (Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie) der Proben wurden mit einem Infrarotspektrometer (Vertex 70, Bruker), ausgestattet mit einem Modul zur Reflektionsmessung (A513 und A121) und einem LN-MCT-Detektor, durchgeführt. Die Spektren wurden unter einem Einfallswinkel von 85° bezogen auf die Oberflächennormale mit 1024 Scans mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} im Bereich von 500 bis 5000 cm^{-1} aufgenommen. Zur Aufnahme des Hintergrunds wurde ein geeignetes Substrat vom selben Typ oder ein Spiegel verwendet.

UV/Vis-Spektren wurden mittels eines UV/Vis-Spektrometers (Lambda 950, Perkin Elmer) im Wellenlängenbereich von 200 - 2500 nm aufgenommen. Die Auflösung der Spektren war dabei 1 nm .

Röntgen-Photoelektronen-Spektren (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) wurden mit einem VersaProbe II XPS (PHI) durchgeführt. XPS ist eine oberflächensensitive Technik, deren Informationstiefe durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper bestimmt wird. Im Gegensatz zu AES erlauben XPS-Messungen detaillierte

Aussagen über die Bindungszustände der untersuchten Elemente. So lassen sich z. B. unterschiedliche Oxidationszustände eines Elements bestimmen. Das Versa Probe II ermöglicht sowohl die Aufnahme von Spektren als auch eine orts aufgelöste Charakterisierung der Oberfläche. Die Spotgröße des Röntgenstrahls betrug dabei, je nach Messparametern, zwischen 10 und 100 μm . Die Messparameter sind bei den jeweiligen Messungen angegeben.

Raman-Spektren wurden mit dem InVia Raman Spektrometer (Renishaw) bei einer Wellenlänge von 532 nm aufgenommen. Die maximale Leistung des Laserstrahls betrug hierbei 4 mW bei einem Spotdurchmesser von $d_{1/e^2} < 1 \mu\text{m}$. Die Spektren wurden unter Verwendung eines Mikroskopobjektives mit einer numerischen Apertur von 0.85 (N-Plan EPi 100x, Leica) bei einer Belichtungszeit von 30 s mit einer Laserleistung von 0.04 mW aufgenommen. Die Zentrierung des Spektrums wurde auf eine Raman-Verschiebung von 2100 cm^{-1} bei einem Gitter von 1800 lmm^{-1} festgelegt.

Die Reflektivität der Substrate wurde mit einem ausgekoppelten Laserstrahl aus dem cw-Vis- oder cw-UV-System gemessen. Hierfür wurde der ausgekoppelte Strahl auf das jeweilige Substrat gelenkt und die Laserleistung mittels eines thermischen Sensors nach der Reflexion unter möglichst kleinem Winkel bestimmt. Der Quotient zwischen reflektierter und eingestrahelter Leistung ist die Reflektivität.

Rauheits- und Schichtdicken-Messungen wurden mit einem Profilometer (DektakXT, Bruker) mit einer Tastspitze mit einem Radius von $12.5 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Das dynamische Benetzungsverhalten wurde mit einer *High-Speed* (600 FPS) CCD-Kamera (EX-F1, Casio) aufgenommen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

Dieses Kapitel stellt die Ergebnisse zur laserbasierten Synthese von graphitischen Schichten auf SiC dar. Hierzu wurde das cw-UV-Lasersystem verwendet (siehe Kapitel 3.5.1). Das Ziel dieser Experimente war die Synthese einer Mono- oder Multilage von Graphen. Da das verwendete cw-UV-Lasersystem über einen sehr kleinen Laserspot verfügt, wäre so die Darstellung beliebiger Graphenstrukturen mit kleinsten lateralen Abmessungen möglich. Dies wäre insbesondere im Hinblick auf elektronische Schaltungen auf Graphenbasis von Interesse [5, 18, 41].

Zunächst wird die laserinduzierte Veränderung der Topographie und Oberflächenzusammensetzung untersucht. Anschließend werden die bei der Laserbearbeitung entstandenen Schichten charakterisiert. Neben dem Einfluss des umgebenden Mediums (Vakuum/Argon/Luft) wird auch die Abhängigkeit von den Laserparametern untersucht. Auf Grundlage dessen wird der zugrunde liegende Mechanismus diskutiert.

4.1.1 SiC-Charakterisierung und Präparation

Eine der entscheidenden Voraussetzungen für die photothermische Laserbearbeitung ist, dass Licht einer Wellenlänge verwendet wird, die vom zu bearbeitenden Substrat absorbiert wird. Das hier verwendete Siliciumcarbid ist ein im sichtbaren Bereich transparenter Einkristall [144]. Abbildung 4.1 zeigt das wellenlängenabhängige Transmissionspektrum eines SiC-Substrats. Die Wellenlänge des hier verwendeten cw-UV-Lasers ist in das Spektrum eingezeichnet.

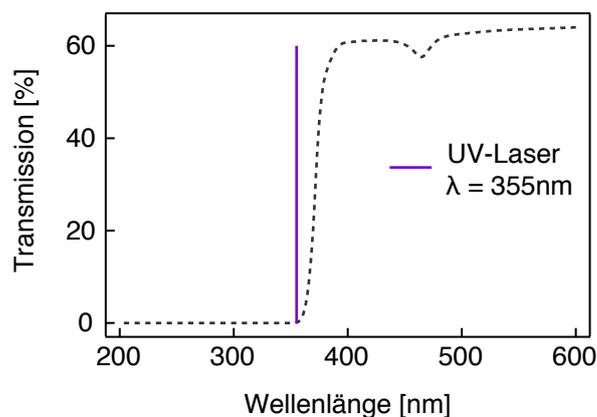


Abbildung 4.1: Transmissionsspektrum von 4H-SiC.

Wie zu erkennen ist, absorbiert Siliciumcarbid bei 355nm fast vollständig, d. h. eine photothermische Laserbearbeitung mit dem hier verwendeten System ist möglich. Eine Laserbearbeitung bei z. B. 514nm sollte auch durchführbar sein. Auf Grund der deutlich höheren Transmission von 60% müssten hier aber deutlich höhere Laserleistungen verwendet werden. Bei ~ 460 nm zeigt sich im Transmissionsspektrum ein lokales Minimum. Dies ist charakteristisch für 4H-SiC und ist auf Defekte oder elektronische Übergänge innerhalb des Leitungsbandes zurückzuführen [163].

Neben Reinigungsschritten in verschiedenen Lösungsmitteln und Caroscher Säure (siehe Kapitel 3.2.1) werden die SiC-Substrate mit 10%iger HF geätzt. Dies soll die, sich über die Zeit bildende SiO₂-Schicht auf der Substratoberfläche entfernen [164, 165]. Diese könnte die Graphenbildung behindern. Abbildung 4.2 a zeigt einen Vergleich von AE-Spektren einer nativen SiC-Oberfläche und einer mit HF behandelten SiC-Oberfläche, beide auf der Si-Seite des Kristalls. Es ist ersichtlich, dass sowohl das Sauerstoffsignal (516eV, KLL-Übergang), als auch das Siliciumsignal (1620eV, KLL-Übergang) nach der HF-Behandlung deutlich abnimmt, während das Kohlenstoffsignal (277eV, KLL-Übergang) minimal zunimmt. Es ist bekannt, dass die HF-Behandlung von SiC zwar die SiO₂-Schicht entfernt, aber eine hydroxylierte Oberfläche zurücklässt [166]. Dies erklärt das nicht vollständige Verschwinden des Sauerstoffsignals im AE-Spektrum. AFM-Aufnahmen (Abbildung 4.2 b

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

und c) zeigen die Stufenstruktur der 4H-SiC-Oberfläche (Kapitel 2.1.2). Abbildung 4.2 c zeigt, dass diese Struktur sich deutlich durch die HF-Behandlung verändert. Es sind Spuren eines Materialabtrags zu erkennen, was auf einen Ätzvorgang hinweist. Diese Daten zeigen, dass durch diese Behandlung SiO₂ auf der SiC-Oberfläche abgetragen wird. Die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden ausschließlich auf einer HF behandelten 4H-SiC(0001)-Oberfläche durchgeführt.

4.1.2 Oberflächenmodifikation und Strukturierung

Um den Effekt der Laserbearbeitung auf das SiC-Substrat untersuchen zu können, wurden zunächst Linienmuster geschrieben. Es wurden $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$ große Blöcke mit jeweils 16 Linien im Abstand von $2 \mu\text{m}$ geschrieben. Die Schreibgeschwindigkeit v betrug hier $5 \mu\text{ms}^{-1}$ und die Laserleistung wurde von Block zu Block variiert. Zusätzlich zu diesen Blöcken wurden einzelne Linien- und Kreuzmuster geschrieben. In Lichtmikroskop-Aufnahmen sind die Strukturen nicht zu erkennen (Abbildung 4.3 a).

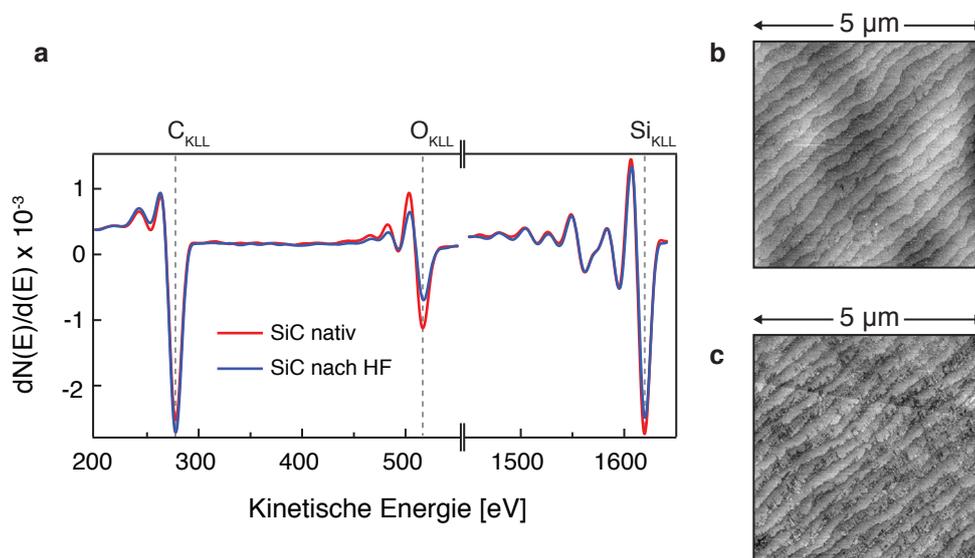


Abbildung 4.2: a) AE-Spektren von nativer und HF behandelter SiC-Oberfläche. AFM-Aufnahmen b) einer nativen und c) einer HF behandelten SiC-Oberfläche.

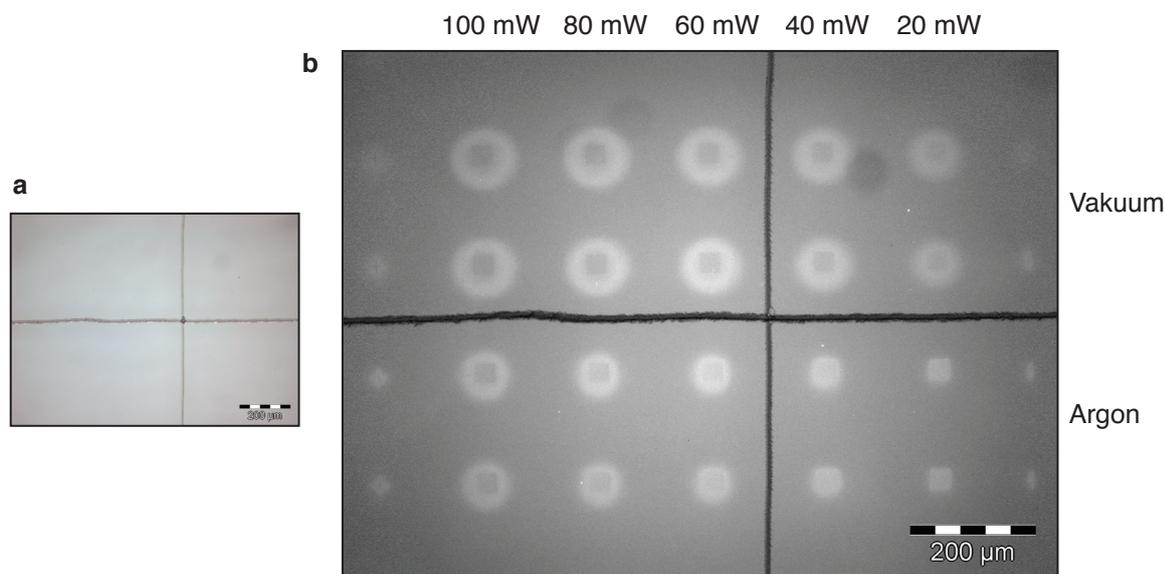


Abbildung 4.3: a) Lichtmikroskop- und b) Photolumineszenz-Aufnahme des per UV-Lasers auf die SiC-Oberfläche geschriebenen Musters.

Auf der Photolumineszenz-Aufnahme ist jedoch das Lasermuster erkennbar (Abbildung 4.3 b). Oberhalb der horizontalen Markierungslinie sind zwei identische Reihen der oben beschriebenen Blockstrukturen im Vakuum ($\approx 1 \times 10^{-3}$ mbar) geschrieben worden. Unterhalb der Markierung war das umgebende Medium Argon (1 bar). Zur Lumineszenzanregung wurde grünes Licht verwendet ($\lambda = 530\text{-}550$ nm) und die Aufnahme wurde durch einen dichroidischen Filter ($\lambda = 570$ nm) und Sperrfilter im roten Wellenlängenbereich ($\lambda > 590$ nm) aufgenommen. Offensichtlich zeigen die laserbearbeiteten Bereiche einen Photolumineszenzeffekt. Um die $(30 \times 30) \mu\text{m}^2$ großen Blockstrukturen ist ein heller Hof zu erkennen. Die Größe dieses Hofes ist von der verwendeten Laserleistung abhängig. Mit abnehmender Leistung wird der Hof um die eigentliche Blockstruktur kleiner. Auch das Reaktionsmedium hat einen Einfluss auf die Größe dieses Hofes. Beispielsweise weist die Struktur, die bei einer Laserleistung von 20 mW in Argon entstanden ist, keinen Hof auf. Die entsprechende Blockstruktur, die sich im Vakuum gebildet hat, jedoch schon. Werden identische Experimente an Luft durchgeführt, tritt kein Photolumineszenzeffekt auf. Eine mögliche Erklärung der auftretenden Photolumineszenz könnte das Entstehen einer gra-

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

phenähnlichen Spezies sein. Zwar zeigt Graphen aufgrund einer fehlenden Bandlücke keine Photolumineszenz, jedoch kann Graphen mit Defekten, die z. B. durch Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen induziert werden, Photolumineszenz aufweisen [167]. Auch Graphenoxid zeigt Photolumineszenz [168]. Unabhängig von der genauen Ursache dieses Effektes ergab sich so eine Möglichkeit, die laserstrukturierten Bereiche unkompliziert zu charakterisieren. Wurde anstelle von grünem Licht für die Lumineszenzanregung bei den Photolumineszenz-Aufnahmen blaues Licht ($\lambda = 435 \text{ nm}$) verwendet, war anschließend dauerhaft kein Photolumineszenzeffekt in den laserbearbeiteten Bereichen mehr erkennbar. Auch nicht bei einer erneuten Photolumineszenz-Aufnahmen mit grünem Licht. Offensichtlich findet durch die Beleuchtung mit blauem Licht eine Veränderung der laserbearbeiteten Bereiche statt.

Die Veränderung der Oberflächentopographie in den laserbearbeiteten Bereichen wurde mittels AFM untersucht. Abbildung 4.4a zeigt eine Photolumineszenz-Aufnahme einer untersuchten Blockstruktur. Diese wurde mit einer Laserleistung von 80 mW im Vakuum erzeugt. Es wurden sowohl AFM-Aufnahmen im Randbereich (Abbildung 4.4b und d), als auch im Zentrum der Struktur (Abbildung 4.4c) angefertigt. Es ist zu erkennen, dass sich die Stufenstruktur der SiC-Oberfläche durch die Laserbearbeitung verändert. Der blau eingefärbte Bereich zeigt die Stufenstruktur der unbearbeiteten SiC-Oberfläche. Hier weisen die Stufen einen Abstand von ca. 250 nm auf (Abbildung 4.4e, Linienprofil). Der grün eingefärbte Bereich in diesen Bildern zeigt den laserbearbeiteten Bereich. Auffällig ist hier, dass sich die Anzahl der Stufen pro Fläche im Vergleich zu der unbearbeiteten Oberfläche halbiert. Es bilden sich Stufen aus, die einen Abstand von ca. 500 nm haben (Abbildung 4.4f, Linienprofil). Der Übergang zwischen den beiden Bereichen ist fließend. Obwohl die Blockstrukturen aus einzelnen geschriebenen Linien bestanden, ließen sich per AFM keine separaten Linien ausmachen. Eine mögliche Erklärung für die Veränderung der Stufenstruktur ist die Reorganisation der SiC-Oberfläche (vgl. Kapitel 2.1.2). Triebkraft ist hierbei wahrscheinlich die Minimierung der Oberflächenenergie durch Ausheilen der beim Schneiden des *Wafers* entstandenen Stufenstruktur.

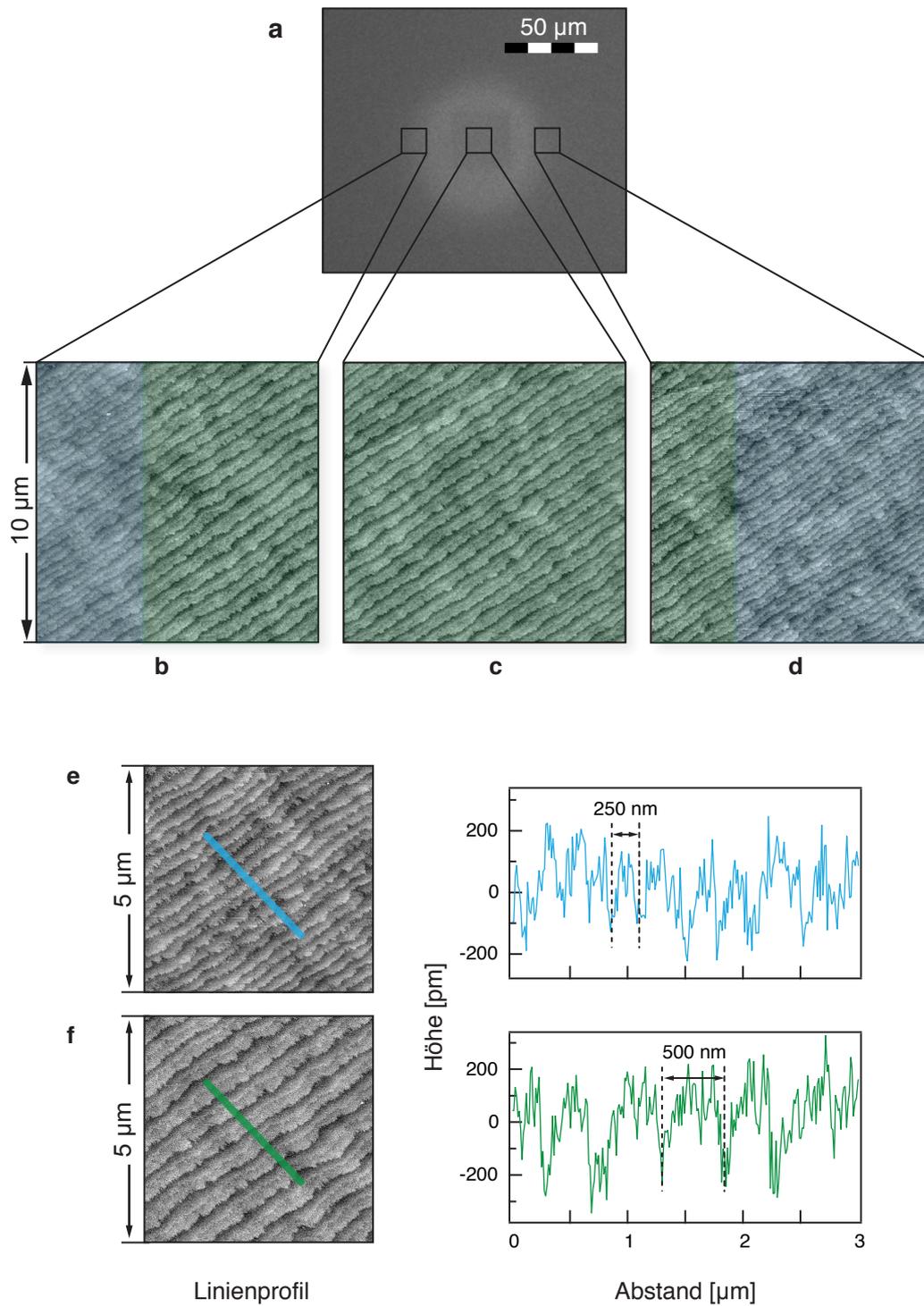


Abbildung 4.4: a) Photolumineszenz-Aufnahme einer Linien-Blockstruktur ($P=80\text{ mW}$, $v=5\mu\text{m s}^{-1}$; Vakuum); b-d) AFM-Aufnahmen (Topographie) an den verschiedenen Positionen mit unterschiedlichen Stufenstrukturen (eingefärbt); e-f) Abstand der Stufen in den unterschiedlichen Stufenstrukturen.

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

Vermutlich führen unterschiedliche Oberflächenenergien, verursacht durch die ABCB-Stapelung des 4H-SiC-Kristalls dazu, dass sich die Stufen unterschiedlich schnell angleichen und es kommt zum *Step Bunching*, wie es auch hier beobachtet wird [44, 169].

Da sich in der Blockstruktur per AFM keine einzelnen Linien ausmachen ließen, wurde zusätzlich eine einzelne, freistehende Linie untersucht, die im Vakuum mit $P=100\text{mW}$ und $v=5\mu\text{ms}^{-1}$ erzeugt wurde. Abbildung 4.5a zeigt einen Teil dieser Linie. Auch hier kommt es innerhalb der Linie zum *Step Bunching* und es bildet sich eine Schicht aus. Diese hat eine Höhe von ca. 0.2nm (Abbildung 4.5b). Zum Vergleich: Die Höhe einer Graphenlage beträgt 0.335nm . Jedoch ist es auf SiC, aufgrund der Stufenstruktur, schwer möglich eine exakte Höhe der entstehenden Graphenlage anzugeben und es finden sich hierfür variierende Werte in der Literatur [170].

Neben der strukturellen Veränderung der SiC-Oberfläche wurde auch ihre chemische Veränderung untersucht. Abbildung 4.6a zeigt REM-Aufnahmen von zwei Blockstrukturen, die mit 100 und 20mW im Vakuum erzeugt wurden. Es ist klar zu erkennen, dass die Struktur, die bei 100mW entstanden ist, einen deutlich höheren Kontrast zeigt als die, die bei 20mW entstanden ist. Die chemische Zusammensetzung der Strukturen wurde mittels AES untersucht. Hierzu wurden in den Blöcken AE-Spektren über eine Fläche von $(23 \times 18)\mu\text{m}^2$ bei einer Beschleunigungsspannung von 3kV und einem Probenstrom von 5nA aufgenommen.

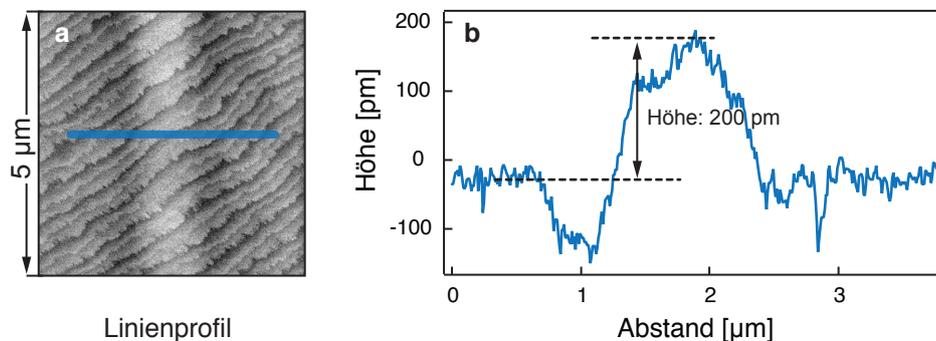


Abbildung 4.5: a) AFM-Aufnahmen einer freistehenden Linienstruktur ($P=80\text{mW}$, $v=5\mu\text{ms}^{-1}$; Vakuum); b) Höhenprofil entlang des Linienprofils aus a).

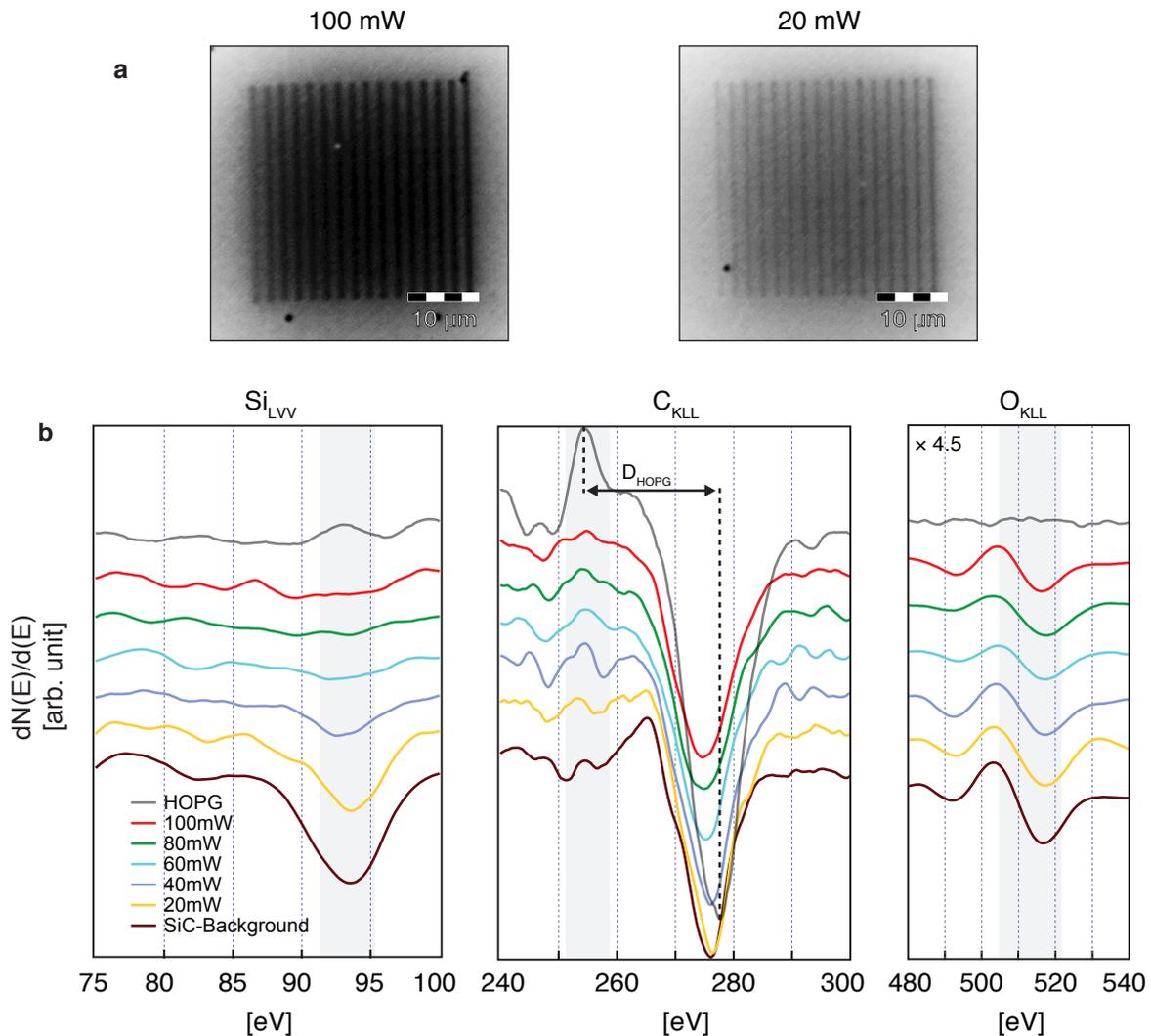


Abbildung 4.6: a) REM-Aufnahmen von Blockstrukturen bestehend aus Linien, die mit unterschiedlichen Laserleistungen im Vakuum geschrieben wurden. b) AE-Spektren des Si_{L_{VV}}-, C_{KLL}- und O_{KLL}-Peaks in Abhängigkeit von der Laserleistung mit HOPG-Referenzspektrum und eingezeichnetem D-Parameter.

In den resultierenden AE-Spektren sind die Peaks für Silicium, Sauerstoff und Kohlenstoff zu erkennen (vgl. Abbildung 4.2a). Es wurden insbesondere der Siliciumpeak (94eV; LVV-Übergang) und der Kohlenstoffpeak (276eV; KLL-Übergang) betrachtet (Abbildung 4.6b). Der Siliciumpeak zeigt eine konstante Abnahme in der Signalintensität mit steigender Laserleistung (grau markiert). Die Siliciumkonzentration an der Oberfläche nimmt also

ab. Der Kohlenstoffpeak zeigt einen leichten Anstieg in der Signalintensität, der jedoch nicht signifikant ist. Deutlicher ist die Veränderung der Peakform. Die Form des Augerpeaks des jeweiligen Elements wird durch seine Bindungsverhältnisse bestimmt [171]. So zeigt der Kohlenstoffpeak des KLL-Übergangs für verschiedene Kohlenstoffverbindungen deutlich unterschiedliche Peakformen (Abbildung 4.7). Für Graphit bildet sich im Gegensatz zu anderen Kohlenstoffkonfigurationen auf der linken Flanke des Peaks eine charakteristische Schulter aus. Diese Peakform zeigt sich auch in den auf den Blockstrukturen aufgenommenen Spektren mit zunehmender Laserleistung (60-100 mW, grau markiert). Die Schulter ist hier zwar weniger ausgeprägt, als in einem entsprechenden HOPG-Referenzspektrum, jedoch ist sie deutlich zu erkennen. Als Interpretationshilfe für diese Spektren kann der D-Parameter verwendet werden. Der D-Parameter ist nach Lascovich et al. als der Abstand zwischen dem Schultermaximum und dem Peakminimum definiert (Abbildung 4.6b). Der D-Parameter ist linear abhängig vom sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffanteil. Für reinen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff beträgt er 13 bis 14 eV (Diamant), für reinen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff 22 bis 23 eV (HOPG). Anhand dieses D-Parameters kann der Anteil an sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff durch Vergleich mit den Literaturwerten abgeschätzt werden [172].

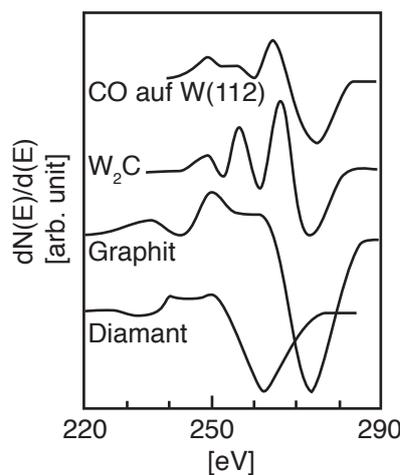


Abbildung 4.7: Augerpeakformen des C_{KLL} -Übergangs in unterschiedlichen Kohlenstoffverbindungen nach [171].

Ergebnisse und Diskussion

Für HOPG beträgt der hier gemessene D-Parameter 23 eV, was einem sp^2 -Kohlenstoffanteil von 100% entspricht. Für Laserleistungen von 100 bis 60 mW ergibt sich ein Wert von 20 eV für den D-Parameter. Dies entspricht einem Anteil von $\sim 75\%$ an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff. Dies passt gut zu den aus der Literatur bekannten Werten für einen *Buffer Layer*. In dieser Vorstufe der Graphenbildung sind ca. noch 1/4 der Kohlenstoffatome an das SiC-Substrat gebunden [173, 174]. Bei Laserleistungen unterhalb von 60 mW ist die charakteristische Schulter des Kohlenstoffpeaks nicht mehr eindeutig auszumachen. Daher wurde der D-Parameter nicht bestimmt. Diese AE-Spektren und REM-Aufnahmen zeigen, dass sich durch die Laserbearbeitung mit zunehmender Laserleistung eine Kohlenstoffschicht bildet, die einen graphitischen Charakter aufweist. Der Sauerstoffpeak (516 eV; KLL-Übergang) ist bei allen Laserleistungen im Vergleich zum SiC-Hintergrund kleiner, unterscheidet sich in seiner Form und Intensität innerhalb der bearbeiteten Bereiche aber nur minimal. Auf HOPG ist kein Sauerstoffpeak zu erkennen.

Um den Einfluss der Laserbearbeitung genauer zu untersuchen, wurde jeweils eine einzelne Linie geschrieben und diese mittels *Chemical Mapping* untersucht. Die Linien wurden mit 100 mW und einer Geschwindigkeit von $5 \mu\text{m s}^{-1}$ in verschiedenen Medien (Vakuum, Argon, Luft) erzeugt. Für die Analyse wurde der KLL-Übergang des Kohlenstoffs (276 eV), der KLL-Übergang des Sauerstoffs (516 eV), sowie der KLL-Übergang des Siliciums (1621 eV) verwendet. Die im Vakuum entstandene Struktur hat einen deutlich höheren Kohlenstoffanteil als die Umgebung. Die Linie ist klar zu erkennen. Außerdem weist ein heller Hof um die Linie auf einen leicht höheren Kohlenstoffanteil hin, als auf dem nativen Substrat. Die $O_{\text{KLL-Map}}$ zeigt, dass auf der Linienstruktur der Sauerstoffanteil abnimmt. Gleiches gilt für die $Si_{\text{KLL-Map}}$. Auch hier zeigt die Linienstruktur einen geringeren Siliciumanteil als die Umgebung. Wird die Strukturierung nicht im Vakuum sondern in Argon durchgeführt, ergibt sich ein anderes Bild. Im Gegensatz zu der im Vakuum entstandenen Struktur zeigt die $C_{\text{KLL-Map}}$ hier auf der Struktur ein geringeres Kohlenstoffsignal. Jedoch zeigt sich auch hier ein heller Hof um die Struktur, der auf einen höheren Kohlenstoffanteil in der Umgebung hinweist.

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

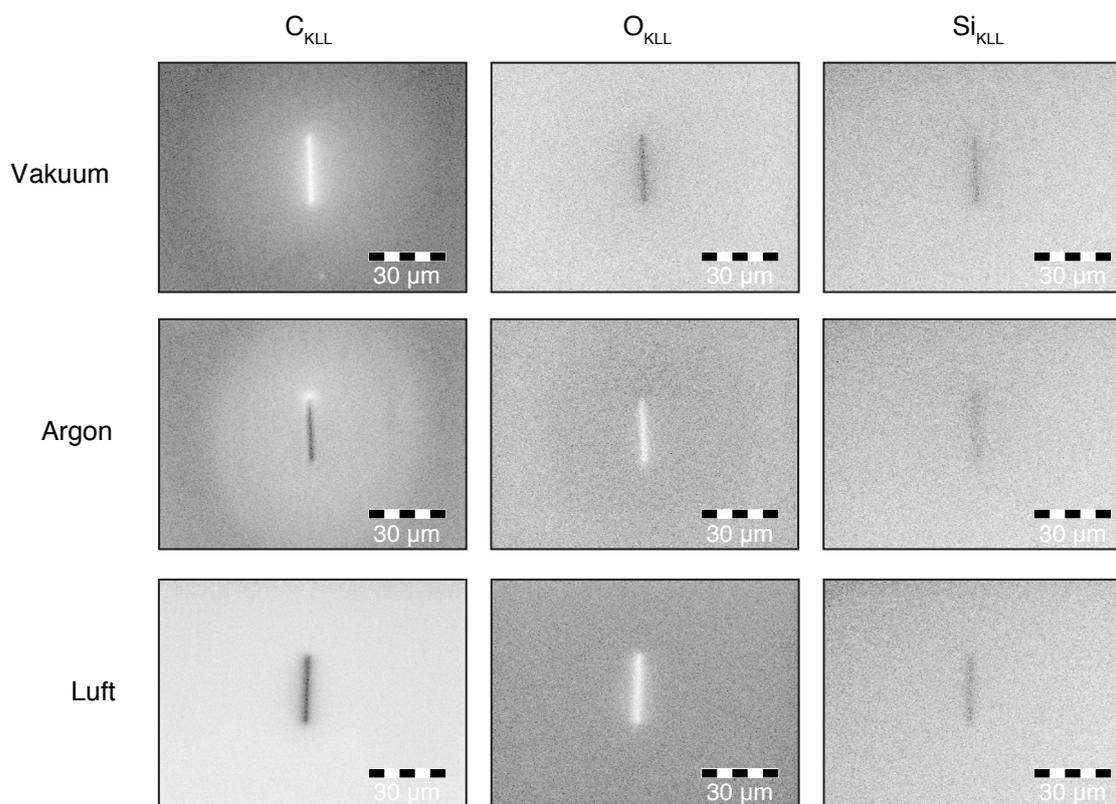


Abbildung 4.8: Chemical-Maps von Linienstrukturen auf SiC geschrieben in unterschiedlichen umgebenden Medien mit $P = 100 \text{ mW}$ und $v = 5 \mu\text{m s}^{-1}$.

Auch am Startpunkt der Linie (die Linien werden von oben nach unten geschrieben) ist ein deutlich höherer Kohlenstoffanteil zu erkennen, als im Rest der Struktur. Ein Grund hierfür könnte eine höhere Bestrahlungsdauer während der Laserbearbeitung in diesem Bereich sein, da durch die Beschleunigung des Probenstückes der Laserstrahl hier länger verweilt als im Rest der Struktur. Die O_{KLL} -Map verhält sich entgegengesetzt zur C_{KLL} -Map. Hier zeigt sich ein deutlich höherer Sauerstoffanteil auf der Linienstruktur und ein dunkler Hof um diese Struktur herum. Die Si_{KLL} -Map zeigt, wie auch die im Vakuum entstandene Struktur, einen geringen Siliciumanteil in der Linienstruktur. Für die Laserstrukturierung an Luft zeigt die C_{KLL} -Map deutlich, dass der Kohlenstoffanteil auf der Linienstruktur niedriger ist. Die O_{KLL} -Map ist komplementär zur C_{KLL} -Map. So ist der Sauerstoffanteil auf der Linienstruktur deutlich höher als in der Umgebung. Die Si_{KLL} -Map zeigt ein ähnliches

Ergebnisse und Diskussion

Bild, wie die im Vakuum und im Argon entstandenen Strukturen. Diese Daten zeigen, dass bei den gegebenen Laserparametern nur die Laserstrukturierung im Vakuum zu einer Schicht mit erhöhtem Kohlenstoffanteil führt. In Argon deutet sich an, dass hier neben der Bildung der Schicht auch die Oxidation der Oberfläche während des Strukturierungsprozesses eine Rolle spielt. Eine Möglichkeit hierfür ist der Restgehalt an Sauerstoff im verwendeten Argon N50 von ca. 2ppmv, sowie Sauerstoff der während des Füllvorgangs in die Reaktionszelle gelangt ist. Die Laserstrukturierung an Luft führt zu stark oxidierten Strukturen.

Detailliertere Informationen über die Bindungszustände der in den laserbearbeiteten Bereichen entstandenen Kohlenstoffschicht lassen sich mittels Mikrofokus-XPS erhalten. Für diese Analyse wurde ein Röntgenstrahl mit einer Leistung von 1.3W, der auf eine Spotgröße von 10µm fokussiert wurde, verwendet. Es wurde eine *Map* aufgenommen, die jeweils 5 Blockstrukturen im Vakuum und 5 im Argon erzeugte Strukturen enthielt (siehe Abbildung 4.3b Reihe 2 und 3).

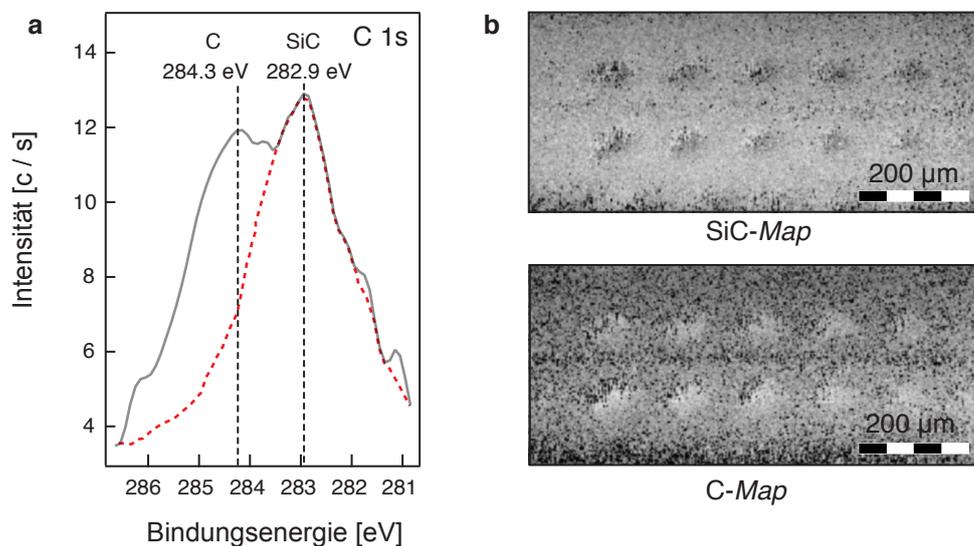


Abbildung 4.9: a) XPS-Spektrum der laserbearbeiteten Bereiche. Gezeigt ist der C1s-Peak mit den beiden Maxima für SiC (282.9 eV) und graphitischen C (284.3 eV) sowie ein Peak außerhalb des laserbearbeiteten Bereichs (rot); b) XPS-Maps für SiC und graphitischen C.

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

Abbildung 4.9a zeigt ein Kohlenstoff C 1s-Spektrum aus dieser *Map* bei $P = 100$ mW. Es sind zwei Peaks bei 284.3 und 282.9 eV zu erkennen. Der Peak bei 282.9 eV kann SiC zugeordnet werden [38, 175, 176]. Der Peak bei 284.3 eV wird in der Literatur als Peak einer graphitischen Spezies beschrieben [175]. Gupta et al. zeigen XPS-Spektren von SiC, das im UHV erhitzt wurde. Abhängig von der Heiztemperatur können drei Peaks beobachtet werden. Diese werden SiC (283 eV), Graphen (284.7 eV) und dem *Buffer Layer* (285.9 eV) zugeordnet [176]. Für die genaue Position des dem Graphen zugewordnen Peaks finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. So geben Biedermann et al. einen Wert von 284.5 eV an [177]. Die hier erhaltenen Daten weisen also eher auf Graphen hin. Abbildung 4.9b zeigt die lokale Verteilung (XPS-*Map*) von SiC und graphitischer Spezies im untersuchten Bereich. Zur Erstellung der *Maps* wurde die Fläche unter den Peaks mithilfe des Programms Multipak (PHI) über eine Gauss-Funktion mit einem Shirley-Untergrund gefittet. Die Abstand der Peaks wurde auf 1.55 eV, die FWHM (*Full Width at Half Maximum*) auf 1.4 und die Positionen der Peaks auf 284.3 und 282.9 eV festgesetzt. Die SiC-*Map* zeigt, dass die Konzentration dieser Spezies, im Gegensatz zum Hintergrund, in den laserbearbeiteten Blöcken sichtbar abnimmt. Analog hierzu nimmt die Konzentration der graphitischen Spezies innerhalb der Strukturen deutlich zu. Einzelne Spektren außerhalb der laserbearbeiteten Bereiche zeigen größtenteils die SiC-Spezies (Abbildung 4.9a). Insgesamt zeigt sich hier, wie es auch schon in den Auger-Spektren zu erkennen ist, dass sich innerhalb der laserbearbeiteten Bereiche graphitischer Kohlenstoff bildet.

Um festzustellen, ob es sich bei diesem graphitischen Kohlenstoff tatsächlich um Graphen handelt, wurden die Strukturen mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Graphen weist im Raman-Spektrum, aufgrund seiner Struktur, zwei charakteristische Banden auf: die G-Bande bei 1582 cm^{-1} und die 2D-Bande bei 2700 cm^{-1} [178] (Abbildung 4.10b). Diese treten auch bei Graphen, das epitaktisch auf Siliciumcarbid gewachsen ist, auf [179]. Abbildung 4.10a zeigt Raman-Spektren, die auf den verschiedenen Blockstrukturen (20-100 mW, Vakuum) aufgenommen wurden, sowie das Hintergrundspektrum des Siliciumcarbids.

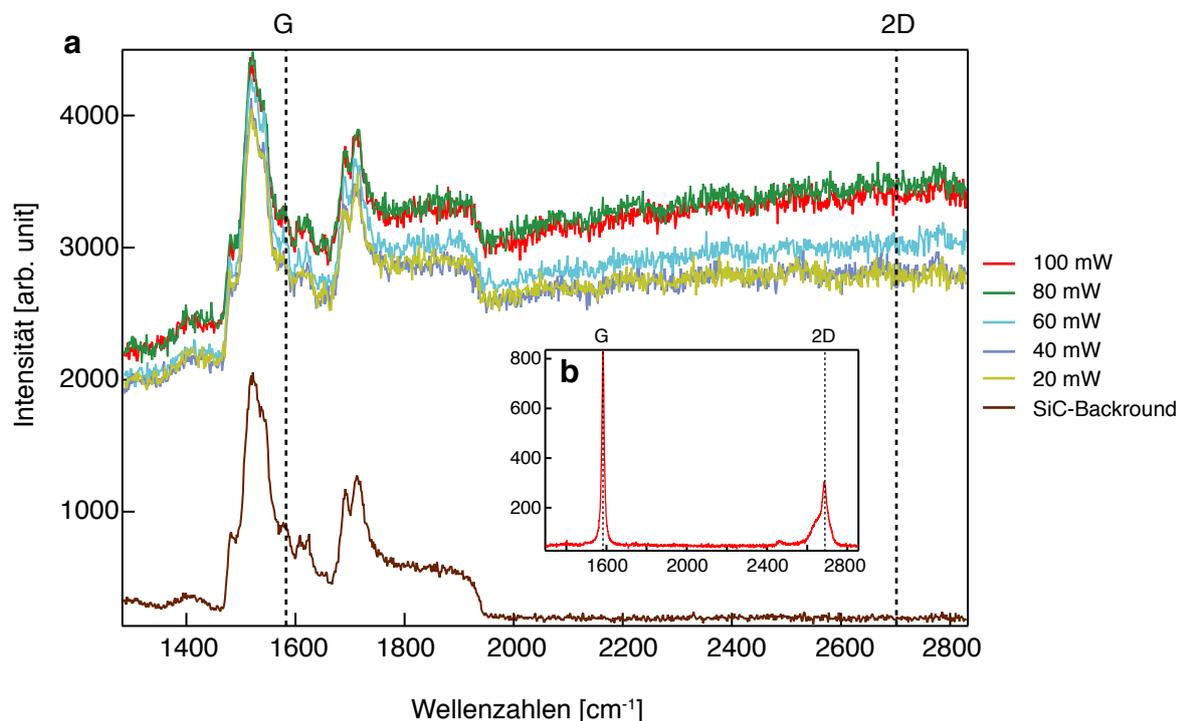


Abbildung 4.10: a) Raman-Spektren auf verschiedenen Blockstrukturen ($P = 20\text{-}100\text{ mW}$, $v = 5\ \mu\text{m s}^{-1}$, Vakuum); b) Raman-Spektrum von Graphen.

In keinem Spektrum zeigen sich die für Graphen charakteristischen Banden. Jedoch steigt die Gesamtintensität der Spektren mit der Laserleistung an. Aus der Literatur ist bekannt, dass dies auf Photolumineszenz-Überlagerungen während der Raman-Messungen zurückgeführt werden kann [167]. Wie oben gezeigt, weisen die laserbearbeiteten Bereiche Photolumineszenz auf. Eine Möglichkeit für das Ausbleiben der G- und 2D-Banden ist das Entstehen des *Buffer Layers*. Dieser zeigt keinen 2D-Peak. Im Bereich zwischen 1300 und 1700 cm^{-1} zeigt der *Buffer Layer* ebenfalls keinen definierten G-Peak, sondern ein wenig ausgeprägtes Ensemble von Zustandsdichten von verschiedenen Schwingungsmodi [180]. Es ist möglich, dass dies in den hier aufgenommenen Raman-Spektren aufgrund der Photolumineszenz-Überlagerung nicht erkennbar ist.

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch den Laser eine Veränderung der Oberflächen induziert wird. Die Stufenstruktur der SiC-Oberfläche ändert sich hierbei signifikant: Die Stufenbreite verdoppelt sich im Vergleich zur ursprünglichen Oberfläche. Eine mögliche Erklärung für diese Veränderung der Stufenstruktur ist die Reorganisation der SiC-Oberfläche. Dies ist ein aus der Literatur als *Step Bunching* bekannter Effekt, der beispielsweise beim Erhitzen der SiC-Oberfläche auftritt. Triebkraft ist hierbei die Minimierung der Oberflächenenergie durch Ausheilen der beim Schneiden des *Wafers* entstandenen Stufenstruktur [44, 169]. Wird per AFM eine einzelne, mit der maximal möglichen Laserleistung ($P = 100 \text{ mW}$, $v = 5 \mu\text{m s}^{-1}$, Vakuum) geschriebene Linie untersucht, zeigt sich, dass sich hier eine Schicht mit einer Höhe von ca. 0.2 nm gebildet hat.^a Dies entspricht in etwa der Größenordnung einer epitaktisch gewachsenen Graphenmonolage auf Siliciumcarbid [170]. Jedoch kann es sich hierbei nicht um Graphen handeln. Nach dem Mechanismus der Graphenbildung auf SiC (Kapitel 2.1.2) bildet sich zunächst der *Buffer Layer*. Durch die Bildung eines weiteren *Buffer Layers* verliert der erste *Buffer Layer* seine Bindung zum Substrat und bildet eine Lage Graphen aus. Es bilden sich also im Falle von Graphen zwei Schichten mit einer Schichthöhe von jeweils 0.335 nm [170]. Die hier erhaltene Schichthöhe deutet nur auf eine Schicht hin. Da es sich dabei um eine Kohlenstoffschicht mit graphitischem Charakter handelt, wird durch die Auger- und XPS-Untersuchungen bestätigt. Aus den Auger-Daten lässt sich mit Hilfe des D-Parameters ein Anteil von $\sim 75\%$ an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in einer bei 100 mW entstandenen Schicht abschätzen. Dies passt gut zu den aus der Literatur bekannten Werten für den *Buffer Layer* [173]. Weiterhin zeigen die Auger-Spektren, dass die Ausbildung dieser Schicht stark von der verwendeten Laserleistung abhängig ist. Auch das Reaktionsmedium spielt eine Rolle, denn nur im Vakuum zeigen die Auger-Ergebnisse einen erhöhten Kohlenstoffanteil im laserbearbeiteten Bereich. Jedoch zeigen die XPS-Daten, dass auch in Argon erzeugte Blockstrukturen einen erhöhten Anteil an graphitischem Kohlenstoff aufweisen. Die Peakposition der graphitischen

a. Werden enge Punktmuster und lange Pulslängen verwendet, können deutlich dickere Schichten entstehen, siehe hierzu Kapitel 4.1.3.

Ergebnisse und Diskussion

Spezies im XPS (284.3 eV) entspricht jedoch eher der von Graphen (284.5 bis 284.7 eV), als der des *Buffer Layer* (285.9 eV). Da der sp^2 -Anteil der Schicht relativ hoch ist, ist es möglich, dass dies die dominante Spezies in der Schicht ist und sich die Peakposition eher der von Graphen annähert. Die Analyse der entstehenden Kohlenstoffschicht mittels Raman-Spektroskopie zeigt, dass es sich nicht um Graphen handelt, da die typischen Banden fehlen. Zusätzlich weisen die laserbearbeiteten Bereiche Photolumineszenz auf, die bei Graphen aufgrund der fehlenden Bandlücke nicht auftreten kann. Eine denkbare Erklärung hierfür wäre die Entstehung einer Graphen-ähnlichen Spezies mit Defektstellen, z. B. durch noch vorhandene Bindungen zum 4H-SiC-Substrat [167]. Auch Graphenoxid zeigt einen Photolumineszenz-Effekt [168]. Wu et al. berichten ebenfalls von Photolumineszenz auf 6H-SiC nach der Bearbeitung mit einem gepulsten UV-Laser. Als Ursache benennen sie die Bildung der Graphen/Si-Oberfläche sowie das Entstehen von Si-Nanokristallen in den gelaserten Bereichen. Diese zeigen Photolumineszenz im Bereich von 520-600 nm [181].

Insgesamt legen diese Ergebnisse nahe, dass es sich bei der beobachteten Kohlenstoffschicht um den *Buffer Layer* handelt, eine komplexe noch an das Substrat gebundene Kohlenstoffspezies und eine Vorstufe bei der Bildung von Graphen (siehe Kapitel 2.1.2). *In situ* Studien des Graphenwachstums auf 4H bzw. 6H-SiC-Oberflächen im UHV zeigen, dass sich erst ab einer Temperatur von 1160 °C eine zweite Kohlenstoffschicht auf dem *Buffer Layer* bildet, die Graphen-Charakteristika aufweist [48]. Unterhalb dieser Temperatur kommt es nur zur Bildung des *Buffer Layers*. Dies lässt vermuten, dass die hier verwendeten Laserparameter, bzw. die maximale Laserleistung des cw-UV-Lasersystems, nicht ausreicht, diese Temperaturen auf der Oberfläche zu erreichen.

4.1.3 Einfluss der Laserparameter

Wie in Kapitel 4.1.2 dargestellt wurde, zeigt die Bildung der graphitischen Kohlenstoffschicht eine starke Abhängigkeit von den verwendeten Laserleistungen. Um den Einfluss der Laserparameter bei der Laserbearbeitung von SiC-Oberflächen besser zu verstehen und Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Mechanismus ziehen zu können, wurde deren Einfluss genauer untersucht. Zu diesem Zweck wurde ein Muster aus Punktstrukturen auf einer SiC-Oberfläche erzeugt, innerhalb dessen die Laserparameter variiert wurden (Muster in Kapitel 6.7). Es wurden jeweils Blöcke mit 3×3 Punkten mit einem Punkt zu Punkt Abstand von jeweils $30 \mu\text{m}$ bei einer bestimmten Kombination von Laserleistung und Pulslänge geschrieben. Für diese Experimente wurde der volle Leistungsbereich des cw-UV-Lasersystems von 10-100 mW ausgenutzt, sowie ein Pulslängenbereich von 5 ms bis 1 s. Es wurden sowohl Experimente im Vakuum, als auch in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

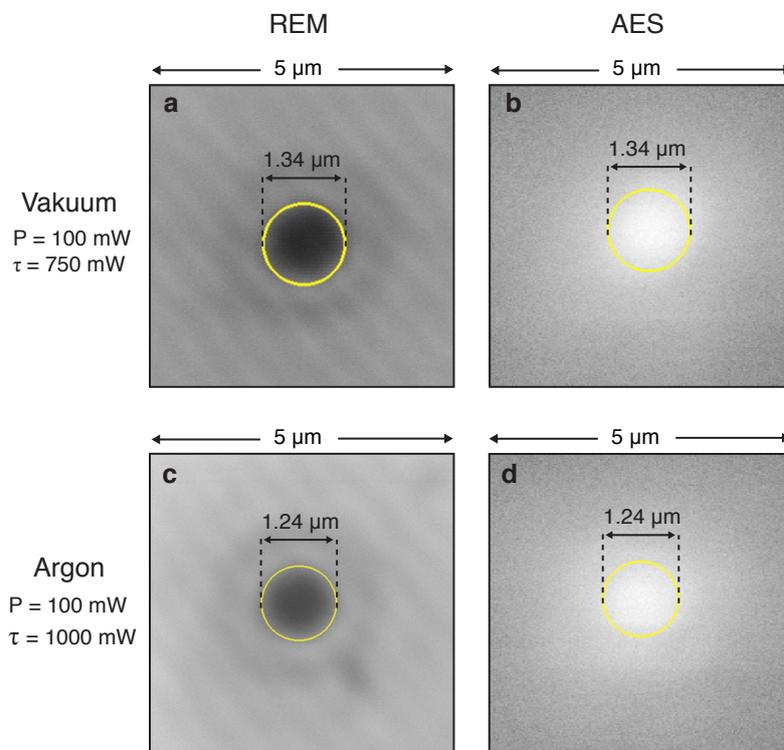


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen vs. Kohlenstoff C_{KLL} -Maps (276 eV) der gleichen Punktstruktur, die im Vakuum bzw. unter Argon erzeugt wurden.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4.11 a und c zeigen REM-Aufnahmen von so erzeugten Punktstrukturen. Die Strukturen zeigen einen starken Kontrast zum Hintergrund und sind deutlich zu erkennen. Um die Durchmesser dieser Strukturen zu bestimmen, wurde mithilfe einer Bildverarbeitungssoftware (IGOR pro 6, WaveMetrics) der Bereich des Bildes markiert, an dem die Helligkeit des REM-Bildes um 50% zunimmt. Hierfür wurde ein Skript verwendet, das den mittleren Grauwert zwischen zwei zuvor gewählten Bildbereichen bestimmt. Dies entspricht der Abnahme der Kohlenstoffbelegung um die Hälfte des Maximalwerts und ergibt scharfe kreisförmige Begrenzungen um die Punktstruktur, die als Rand definiert wurden. An die Markierung wurde ein Kreis angefügt. Abbildung 4.11 a und c zeigen exemplarisch das Ergebnis einer solchen Auswertung. Um sicher zu stellen, dass mithilfe der REM-Aufnahmen adäquat die Abnahme der Kohlenstoffbelegung dargestellt werden konnte, wurden ausgewählte Strukturen zusätzlich per AES (*Chemical Mapping*) untersucht. Zwei *Maps*, die am KLL-Übergang des Kohlenstoffs (276 eV) aufgenommen wurden, sind exemplarisch in Abbildung 4.11 b und d dargestellt. Diese *Maps* wurden ebenfalls mittels der Bildverarbeitungssoftware analysiert. Wie zu erkennen ist, ergibt diese Analyse die gleichen Durchmesser, wie die Analyse der entsprechenden REM-Aufnahmen. Dies zeigt, dass eine zeitsparende Untersuchung der Strukturgrößen der entstehenden graphitischen Punktstrukturen mittels REM möglich ist (zum Vergleich: REM-Aufnahmen: < 1 min; AES C_{KLL} -*Map*: ca. 8 h).

Ein Teil der so erhaltenen Daten sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Die Werte bewegen sich in einem engen Parameterfenster, so dass nur ausgewählte Laserleistungen dargestellt werden. Die Durchmesser der Punktstrukturen zeigen sowohl bei einer Strukturierung im Vakuum als auch in Argon eine nichtlineare Abhängigkeit von den Laserparametern. Höhere Laserleistungen und Pulslängen resultieren in größeren Strukturen. Auch das Medium hat einen Einfluss auf die Strukturgröße. So sind im Vakuum größere Durchmesser zu beobachten als in Argon. Auch ist der Anstieg der Strukturgrößen mit steigender Pulslänge im Vakuum größer als in Argon. Allerdings bewegen sich die Größenänderungen in einem schmalen Bereich.

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

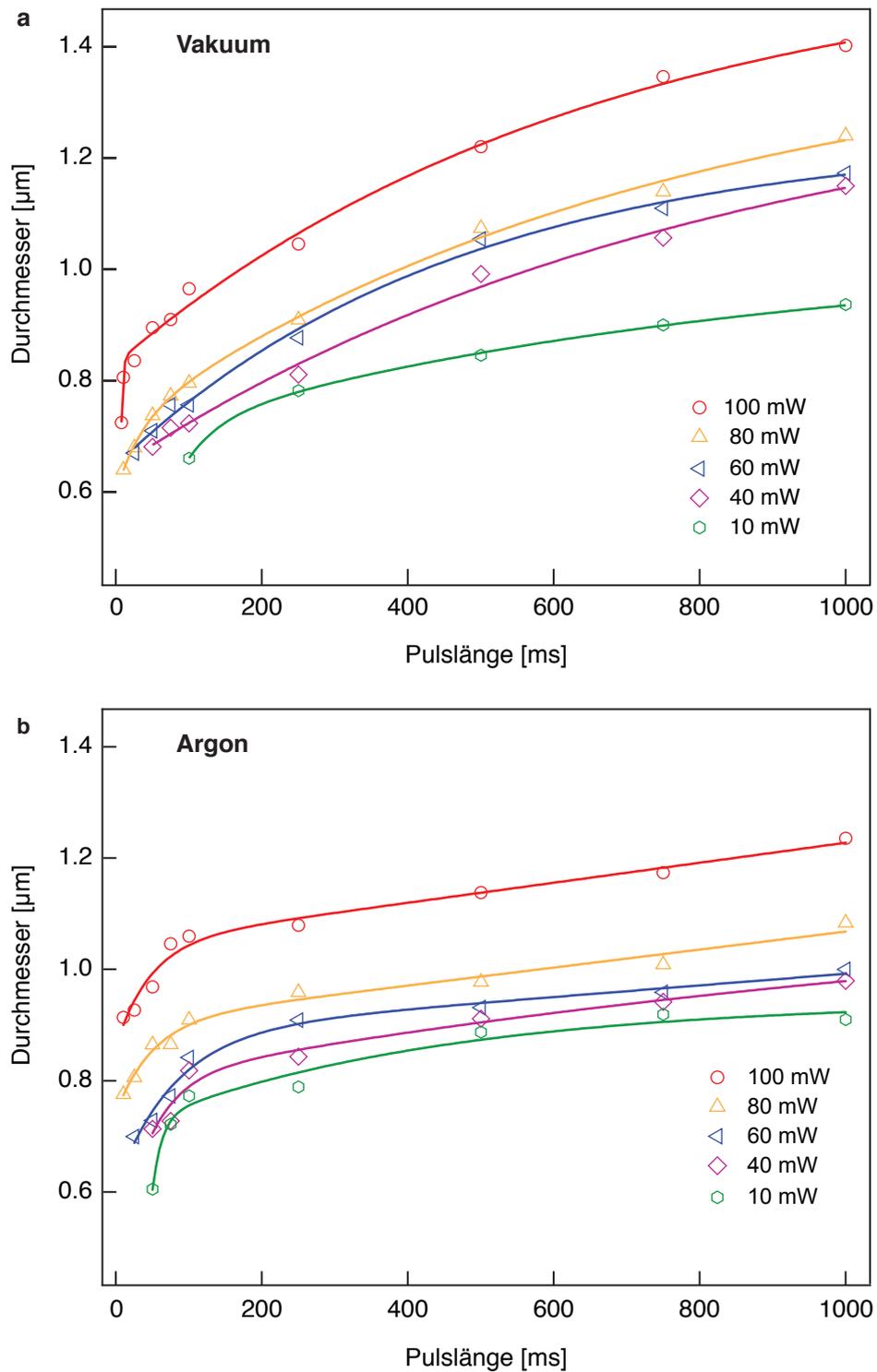


Abbildung 4.12: Durchmesser der durch die Laserbearbeitung entstandenen Strukturen. Es wurden Laserleistungen von 10 bis 100 mW verwendet. a) Im Vakuum (1×10^{-3} mbar); b) in Argon (1 bar). Die Linien dienen der Orientierung.

Ergebnisse und Diskussion

Im Vakuum variiert die Größe der Strukturen zwischen 0.6 und 1.4 μm , in Argon zwischen 0.6 und 1.2 μm . Das heißt die Strukturgrößen bleiben in der Größenordnung des Laserspots ($d_{1/e^2} = 0.9 \mu\text{m}$).

Für die weitergehende Diskussion der erhaltenen Daten ist es hilfreich, die durch den Laserstrahl induzierte Temperaturverteilung auf der Oberfläche zu kennen. Da eine hinreichend genaue Temperaturmessung im Mikrometerbereich in diesem Fall schwer zu realisieren ist, werden die Temperaturen hier mittels eines einfachen Modells auf Grundlage der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung näherungsweise berechnet [121, 132] (für Details siehe Kapitel 6.5). Wird eine Oberfläche mit einem Laser bestrahlt, wird das Licht von dem Substrat absorbiert, wodurch sich dieses erwärmt. Da die Wärmeleitung in einem Festkörper hoch ist, stellt sich nach kurzer Zeit ein stationäres Temperaturprofil ein ($< 100 \text{ ns}$). Dieses Temperaturprofil ist abhängig von der Wärmeleitung im Substrat, dessen Reflektivität sowie der Spotgröße und Eindringtiefe des Laserstrahls. Ist die Eindringtiefe im Vergleich zum Laserspot klein ($< 1 \mu\text{m}$), kann zur Vereinfachung ausschließlich eine Oberflächenabsorption des Laserlichts angenommen werden [121]. In Abbildung 4.13a ist das resultierende stationäre Temperaturprofil für SiC bei $P = 100 \text{ mW}$ in blau dargestellt. Die optische Eindringtiefe ist umgekehrt proportional zum Absorptionskoeffizienten α . Bei 300 K beträgt der Absorptionskoeffizient von 4H-SiC bei 355 nm ca. 210 cm^{-1} , was einer Eindringtiefe von 47.6 μm entspricht [182]. Für 4H-SiC muss daher die Absorption im Volumen berücksichtigt werden. Das entsprechende Temperaturprofil für SiC bei $P = 100 \text{ mW}$ ist in Abbildung 4.13 grün dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt α von 4H-SiC jedoch stark zu und die optische Eindringtiefe dementsprechend ab [182]. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten ergibt sich das rot dargestellte Temperaturprofil in Abbildung 4.13. Zur Berechnung dieses Profils wurde für die Berechnung des Absorptionskoeffizienten als Näherung die maximal mögliche Temperatur, die sich durch reine Oberflächenabsorption ergibt, verwendet. Wie zu erkennen ist, ergibt sich für den Fall der reinen Oberflächenabsorption eine maximale Temperatur von 624.3 K. Berücksichtigt man die Volumenabsorption ergeben sich Temperaturen von maxi-

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

mal 310.5 K. Bei einer angenommenen Substrattemperatur von 300 K ist der Temperaturanstieg an der Oberfläche unter Annahme der Volumenabsorption bei $P=100\text{ mW}$ demnach vernachlässigbar klein.

Offensichtlich wird trotzdem in den beleuchteten Bereichen das Wachstum des *Buffer Layers* induziert. Dies ist in sofern erstaunlich, da z. B. Hannon et al. in einer *in situ*-Studie des Graphenwachstums auf 4H-SiC durch Heizen des Substrats im UHV gezeigt haben, dass sich der *Buffer Layer* erst ab Temperaturen von 787 K bildet [48]. Offensichtlich wird die Bildung des *Buffer Layers* während der Laserbearbeitung nicht ausschließlich durch das Aufheizen des Substrats erreicht. Lee et al. kommen in ihren Experimenten zur Laserbearbeitung von Siliciumcarbid zu einem ähnlichen Ergebnis [126]. Sie verwenden zur Laserbearbeitung ein gepulstes UV-Lasersystem ($\lambda=248\text{ nm}$) mit einer Spotgröße von $3.25\text{ mm} \times 0.625\text{ mm}$. Sie führen die Laserbearbeitung großflächig mit Laser-Fluenzen von 1.1 bis 1.4 J cm^{-2} durch und können die Bildung von Graphen nachweisen.

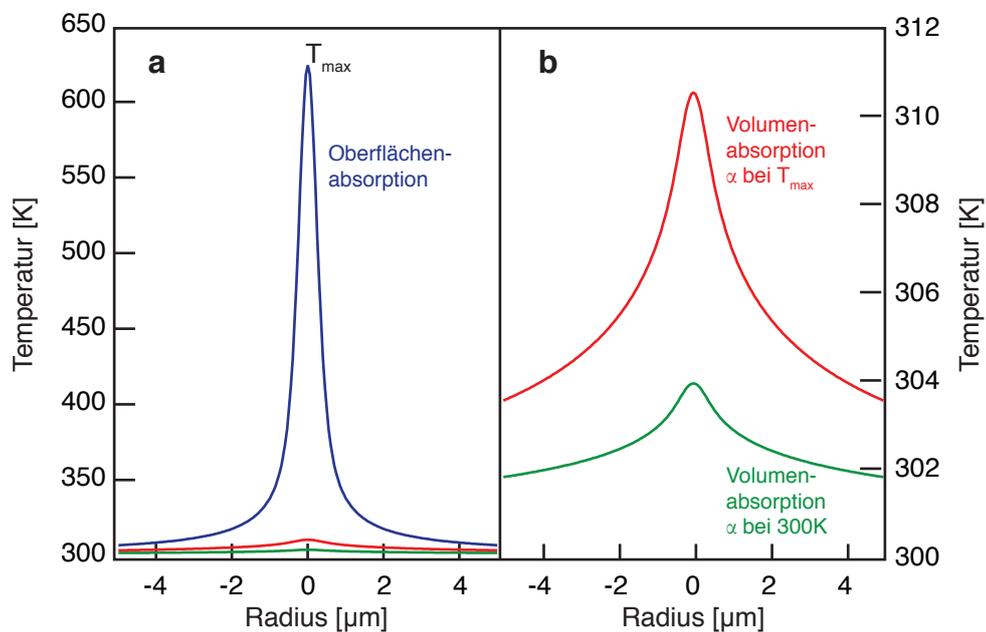


Abbildung 4.13: Temperaturprofil auf Siliciumcarbid für eine Laserleistung von 100 mW. a) Unter Annahme ausschließlicher Oberflächenabsorption. b) Unter der Annahme von Volumenabsorption bei 300 K und bei T_{Max} . Es wurden folgende Daten verwendet: $d_{1/e^2}=0.9\text{ }\mu\text{m}$, $R=0.215$, $\kappa=370\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$, $T_0=300\text{ K}$, $T_k=115\text{ K}$ und $\alpha(300\text{ K})=210\text{ cm}^{-1}$ sowie $\alpha(T_{Max})=718\text{ cm}^{-1}$.

Ergebnisse und Diskussion

Im Unterschied zu den hier durchgeführten Experimenten beobachten sie dabei jedoch nicht die Reorganisation der SiC-Oberfläche. Sie stellen dar, dass bei einer Laser-Fluenz von 1 J cm^{-2} (bei 25 ns Pulsen; 500 Pulse) maximal eine thermische Sublimation von 5×10^{-7} Si-Atomen/ \AA^2 stattfindet. Um eine Graphenmonolage zu bilden, ist jedoch eine Sublimation von 0.37 Si-Atomen/ \AA^2 nötig. Da sich Graphen gebildet hat, muss neben dem Aufheizen des Substrats ein weiterer Prozess stattfinden. Gleiches gilt für die hier beobachtete Bildung des *Buffer Layers*. Diese kann bei den hier erreichten maximalen Temperaturen nicht ausschließlich thermisch induziert sein. Eine Möglichkeit wäre ein photochemischer Prozess, der auf einer elektronischen Anregung beruht. Die Austrittsarbeit für SiC beträgt 4 eV (Abbildung 4.14) [183]. Es könnte also möglich sein, dass die hochenergetischen Photonen des UV-Lasers (3.5 eV) die Spaltung der Si-C-Bindungen begünstigt und so die Siliciumsublimation erleichtert wird. Die Kombination eines thermischen und photochemischen Mechanismus könnte die Bildung des *Buffer Layers* erklären.

Ähnliches beobachten auch Ochedowski et al. beim Auftreten von graphitischen Strukturen in SiC durch die Bestrahlung mit schweren Ionen [183]. Auch hier zeigt sich, dass die graphitischen Strukturen bzw. die Siliciumsublimation deutlich unter dem für diesen Prozess angenommenen Schwellwert der Ionen-Energie von 34 keV nm^{-1} stattfindet. Auch ihre Daten deuten darauf hin, dass die Siliciumsublimation nicht ausschließlich durch einen thermischen Prozess ausgelöst wird.

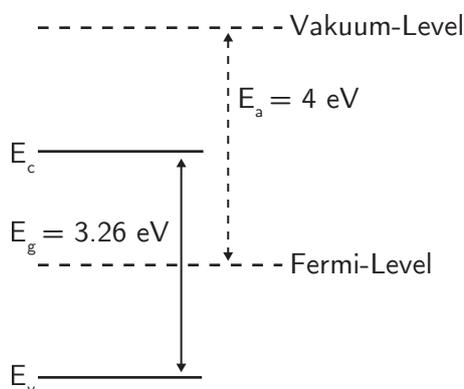


Abbildung 4.14: Bandstruktur von $4H\text{-SiC}$ mit Valenzband (E_v), Leitungsband (E_c), Bandlücke (E_g) und der Austrittsarbeit (E_a) [144, 183].

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

Unabhängig vom genauen Bildungsmechanismus bestätigen diese Betrachtungen die Vermutung, dass die Leistung des cw-UV-Lasersystems im möglichen Parameterbereich nicht ausreicht, um das Graphenwachstum zu induzieren. Die Oberflächentemperaturen sind viel zu niedrig für die Graphenbildung, aber bemerkenswerterweise kann die Bildung des initialen *Buffer Layers* beobachtet werden. Eine Möglichkeit dennoch Graphen auf diesem Weg zu synthetisieren wäre die Verwendung eines leistungsstärkeren Lasers. Mit einer Laserleistung von 1 W ließen sich z. B. Oberflächentemperaturen bis zu 880 K erreichen (berechnet nach Gleichung 6.3). In Kombination mit dem hier beobachteten photophysikalischen Effekt könnte dies die Graphenbildung induzieren. Ein andere Möglichkeit wäre die Verwendung eines Lasers mit einer kürzeren Wellenlänge. Der Absorptionskoeffizient von 4H-SiC nimmt mit der Wellenlänge stark ab und beträgt beispielsweise bei 248 nm $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [184]. Damit beträgt die Eindringtiefe 71.5 nm und die Lichtabsorption findet oberflächennah statt, so dass auch geringe Laserleistungen (100 mW) ausreichen könnten, um Temperaturen zu erreichen, die das Graphenwachstum induzieren. Neben der Verwendung anderer Laser könnte auch aus dem hier erzeugten *Buffer Layer* durch eine Nachbehandlung in einer Wasserstoffatmosphäre bei hohen Temperaturen Graphen synthetisiert werden [52].

Neben separierten Einzelpunkten wurden auch großflächige Muster erstellt, um den Einfluss der Laserparameter zu untersuchen. Hierfür wurden $(25 \times 25) \mu\text{m}^2$ große Blöcke aus Punkten mit einem Abstand von jeweils $1 \mu\text{m}$ und einer Pulslänge von 1 s pro Punkt erzeugt. Die Laserleistungen wurden pro Block variiert und betragen dabei 100, 90, 80 und 70 mW. Wie sich zeigt, hat die Veränderung der Punktabstände einen großen Einfluss auf die entstehenden Strukturen. Es bilden sich im bestrahlten Bereich ebenfalls Schichten aus, die schon im Lichtmikroskop zu erkennen sind, auch wenn der Kontrast nur sehr schwach ausgeprägt ist (Abbildung 4.15 a). Dies deutet darauf hin, dass die entstandenen Schichten relativ dick sind. Diese Schichten zeigen ebenfalls einen Photolumineszenzeffekt. AE-Spektren der bei 100 mW entstandenen Schicht bestätigen, dass es sich hierbei ebenfalls um eine Kohlenstoffschicht handelt (Abbildung 4.15 b).

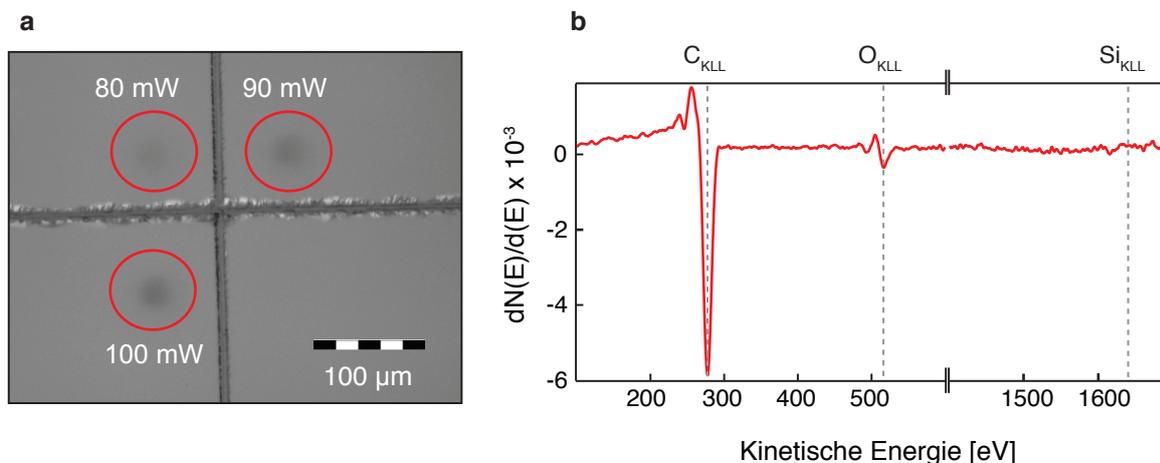


Abbildung 4.15: a) Lichtmikroskopaufnahme und b) AE-Spektrum der bei verschiedenen Laserleistungen entstandenen dickeren Schichten.

An dem AE-Spektrum fällt jedoch auf, dass der Siliciumpeak (1620 eV, KLL-Übergang) des SiC-Substrats vollständig verschwunden ist, was ebenfalls auf eine deutlich höhere Schichtdicke, als bisher beobachtet wurde, hinweist. Auch zeigt der Kohlenstoffpeak keine Graphit-Charakteristika, wie er bei den in Kapitel 4.1.2 diskutierten Schichten auftritt (277 eV, KLL-Übergang). Dies lässt vermuten, dass die entstandene Schicht eher amorphem Charakter besitzt. Sie wurde mittels AFM genauer untersucht. Um die Schichtdicke zu ermitteln, wurde versucht einen ca. $(4 \times 4) \mu\text{m}^2$ großen Bereich in der bei 100 mW entstandenen Schicht mithilfe einer AFM-Spitze zu entfernen. Hierfür wurde ein Bereich der Schicht gewählt, der zuvor teilweise per AE-Spektroskopie untersucht und dementsprechend mit Elektronen bestrahlt wurde. Nach dem Abtrag wurde dieser Bereich weiter per AFM untersucht. Eine Aufnahme dieses Bereichs ist in Abbildung 4.16 a dargestellt. Die linke Hälfte in der Aufnahme wurde mit AE-Spektroskopie untersucht, die rechte Hälfte nicht. Es ist klar zu erkennen, dass fast nur der Teil der Schicht, der nicht zuvor mittels AE-Spektroskopie untersucht wurde, entfernt werden konnte. Hier beträgt die Schichtdicke 29 nm (Abbildung 4.16 b). Die Schicht in dem mit AE-Spektroskopie untersuchten Bereich konnte nur teilweise entfernt werden. In dem Bereich, in dem die Schicht jedoch entfernt werden konnte, zeigt sich eine gezackte Bruchkante (orange markiert in Abbildung 4.16 a), was auf eine

4.1 Laserbasierte Synthese von Graphit auf SiC

außergewöhnliche Härte der Schicht und eine kristalline Struktur hinweist. Die Höhe dieses Bereichs beträgt 20 nm. Es hat durch die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl während der AES-Untersuchung also eine Kompaktierung um 9 nm unter Ausbildung einer härteren Schicht stattgefunden. Weiterhin zeigen die durch den Elektronenstrahl modifizierten Bereiche keinen Photolumineszenzeffekt mehr.

Diese deutlich dickeren Schichten konnten nur beobachtet werden, wenn dichte Punktmuster mit hohen Laserleistungen über 80 mW und langen Pulslängen ($\tau = 1$ s) verwendet wurden. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass durch den geringen Abstand der Punkte die effektive Beleuchtungsdauer in jedem Punkt deutlich höher war als $\tau = 1$ s. Außerdem könnte es sein, dass Bereiche beleuchtet wurden, auf denen sich bereits eine Kohlenstoffschicht gebildet hatte. Die Oberflächenabsorption des Laserlichts sollte sich in diesen Bereichen ab einer gewissen Schichtdicke deutlich gegenüber der des SiC-Substrats erhöhen, so dass höhere Oberflächentemperaturen erreicht werden können. Dies könnte sich auf das Schichtwachstum auswirken.

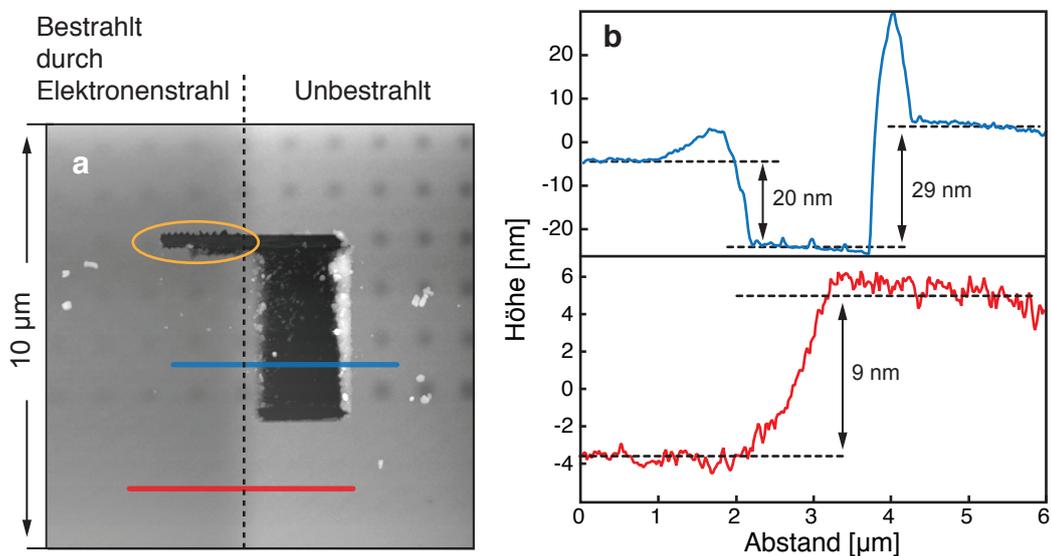


Abbildung 4.16: a) Durch die Laserbearbeitung entstandene Kohlenstoffschicht mit partiell entferntem Bereich, links mit Elektronen bestrahlt (AES-Spektroskopie), rechts unbestrahlt. b) Höhenprofil des abgetragenen Bereiches sowie Höhendifferenz zwischen dem durch Elektronenstrahl untersuchten und dem nicht durch den Elektronenstrahl bestrahlten Bereich.

Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt zeigt sich, dass die Laserparameter einen starken Einfluss auf die Ausbildung der beobachteten graphitischen Schicht haben. Werden separierte Punktstrukturen betrachtet, ist die Größe der entstandenen Punktstrukturen abhängig von der verwendeten Laserleistung und Pulslänge. Allerdings bleiben die Strukturgrößen in der Größenordnung des Laserspots ($d_{1/e^2} = 0.9 \mu\text{m}$). Mithilfe eines einfachen Modells auf Grundlage der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung können die bei der Laserbearbeitung auftretenden Oberflächentemperaturen abgeschätzt werden. Es zeigt sich, dass die maximale Temperaturerhöhung um 10.5°C vernachlässigbar klein ist. Da aber dennoch die Ausbildung einer graphitischen Schicht beobachtet wird, kann deren Bildung nicht rein thermisch induziert sein. Eine Möglichkeit wäre ein photochemischer Prozess, der die Spaltung der Si-C-Bindung begünstigt und somit die Siliciumsublimation erleichtert. Werden großflächige Strukturen aus Punkten mit geringen Abständen ($1 \mu\text{m}$) erzeugt, entstehen vergleichsweise dicke Kohlenstoffschichten (Schichtdicke ca. 30 nm), die eher amorphen Charakter aufweisen.

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

In diesem Kapitel wird die laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG vorgestellt. Zunächst wird versucht, HOPG direkt, ohne vorhergehende Beschichtung, laserinduziert zu funktionalisieren. Hierfür werden HOPG-Substrate in einer Bromgasatmosphäre mit dem cw-Vis-Lasersystem (Kapitel 3.4.1) bestrahlt und nasschemisch weiter behandelt (Kapitel 2.3.5). Die Charakterisierung der bearbeiteten Bereiche zeigte keine Hinweise auf eine lokale Funktionalisierung des Substrats. Jedoch ergaben Experimente mit ODS beschichteten HOPG-Substraten, dass hier eine laserinduzierte Funktionalisierung möglich ist. Im Folgenden wird die ODS-Beschichtung des HOPG-Substrats und die laserinduzierte Funktionalisierung solcher Substrate dargestellt. Es wird der Einfluss der Laserparameter auf die laserinduzierte Bromierung untersucht und diskutiert. Auch die anschließende nasschemische Funktionalisierung wird spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden mit der laserinduzierten Bromierung von ODS-Monoschichten auf $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Substraten verglichen.

Die laserinduzierte Bromierung des ODS/HOPG-Systems ist insbesondere als Modellsystem für die laserinduzierte Modifikation von graphitischen/organischen Oberflächen wie Graphit/Polymer-Kompositen interessant. Auch ergibt sich so ein möglicher Weg, Graphen gezielt zu funktionalisieren.

4.2.1 ODS-Beschichtung und laserinduzierte Funktionalisierung

In Vorbereitung auf die Beschichtung wurden die HOPG-Substrate im Sauerstoffplasma behandelt. Hierbei wurden die Prozessparameter, die in den Experimenten mit den Graphit/Polymer-Kompositen ermittelt wurden, verwendet (0.5 mbar Kammerdruck, 6 s Prozesszeit, 2 W Generatorleistung, siehe Kapitel 4.3.1). Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Parameter keine Defekte im Substrat verursachen. Dies konnte per AFM und Raman-Spektroskopie bestätigt werden [185]. Die Beschichtung wurde wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt. Die resultierende ODS-Monoschicht wurde mittels IRRAS-Messungen und statischen Kontaktwinkelmessungen weiter untersucht.

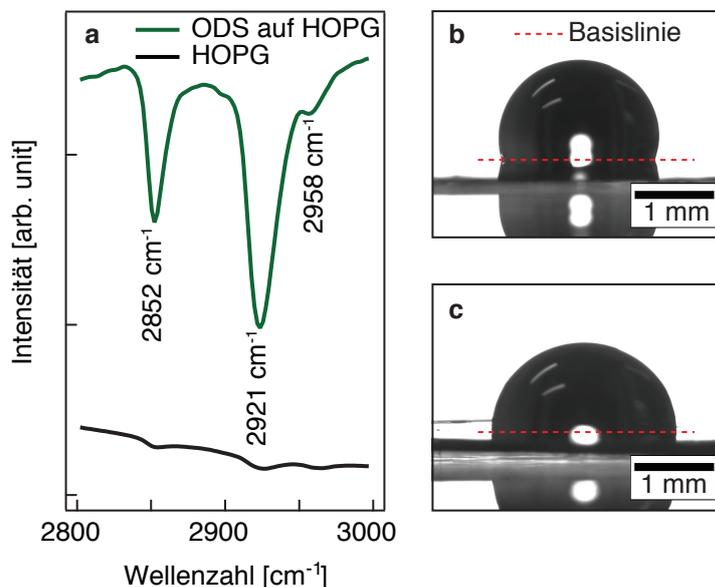


Abbildung 4.17: a) IRRAS-Messungen eines mit ODS beschichteten HOPG-Substrats; Kontaktwinkel des b) beschichteten und des c) unbeschichteten HOPG-Substrats.

Die beschichteten HOPG-Substrate zeigen einen statischen Wasserkontaktwinkel von 107° . Dieser Wert steht im Einklang mit den statischen Wasserkontaktwinkeln von ODS-Monoschichten auf SiO_2/Si -Substraten [186]. Zum Vergleich: Der statische Wasserkontaktwinkel eines frisch gereinigten HOPG-Substrats beträgt 80° (Abbildung 4.17 b und c).

Von den IRRAS-Messungen werden hier nur die signifikanten Positionen der Methyl-Streckschwingungen gezeigt. Auf den beschichteten HOPG-Oberflächen zeigen sich bei 2852 cm^{-1} die symmetrischen Streckschwingungen $\nu_s(\text{CH}_2)$ und bei 2921 cm^{-1} die antisymmetrischen Streckschwingungen $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ der Methylengruppen in der OTS-Molekülkette. Bei 2958 cm^{-1} ist ein kleinerer Peak erkennbar, der der antisymmetrischen Streckschwingung $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ der CH_3 -Endgruppe zugeordnet wird [187] (Abbildung 4.17 a). Auf dem unbeschichteten HOPG-Substrat sind diese Peaks vernachlässigbar klein. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Verschiebung der Methyl-Streckschwingungen zu kleineren Wellenzahlen auf eine höher geordnete Schicht mit einer *all-trans*-Konformation der Alkylketten hinweist, während höhere Wellenzahlen durch einen größeren Anteil von *gauche*-Defekten

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

erklärt werden können [188]. Für hochgeordnete 1-Hexadecin-Monoschichten finden sich in der Literatur Werte von $\nu_s(\text{CH}_2) = 2850 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) = 2919 \text{ cm}^{-1}$ [79]. Der Vergleich mit den auf HOPG präparierten Monoschichten zeigt, dass es sich um eine gut geordnete, aber nicht defektfreie dicht gepackte Schicht handelt.

Nach der ODS-Beschichtung wurden diese Proben für die laserinduzierte Bromierung am cw-Vis-Laseraufbau verwendet (siehe Kapitel 3.4.2). Der Bromdruck in der Reaktionszelle betrug dabei $\approx 30 \text{ mbar}$. Die bromierten Bereiche wurden zunächst nasschemisch in azidterminierte Bereiche und anschließend in aminotermiinierte Bereiche umgewandelt (Kapitel 3.3.2). Diese Bereiche wurden dann mit Au-NP markiert, um so die funktionalisierten Bereiche mittels REM bezüglich Struktur und Größe charakterisieren zu können. Die chemische Funktionalisierung wird im Folgenden diskutiert.

Um die nasschemische Funktionalisierung spektroskopisch mittels AES untersuchen zu können, wurde ein dichtes Punktmuster auf der Probe erzeugt. Alle Punkte dieses Musters wurden mit $P = 750 \text{ mW}$ und $\tau = 15 \text{ ms}$ in einem Abstand von $25 \mu\text{m}$ zueinander geschrieben (Muster in Kapitel 6.7). Nach jedem Funktionalisierungsschritt wurden in diesem Muster über eine Fläche von 4 Punktstrukturen ($(61 \times 46) \mu\text{m}^2$) AE-Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden nach jedem Schritt gleich große Flächen ca. $100 \mu\text{m}$ außerhalb des Punktmusters untersucht. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Das Spektrum des unbeschichteten HOPG-Substrats (nativ) zeigt nur einen Kohlenstoffpeak bei 276 eV (KLL-Übergang). Nach der Beschichtung mit einer ODS-Monoschicht zeigt das Spektrum zusätzlich zu dem Kohlenstoffpeak einen Sauerstoffpeak bei 516 eV (KLL-Übergang) und einen Siliciumpeak bei 88 eV (LVV-Übergang). Dies entspricht den Elementen in der chemischen Struktur der Monoschicht. Jedes Spektrum, das außerhalb des laserbearbeiteten Bereichs nach dem jeweiligen Funktionalisierungsschritt aufgenommen wurde, entsprach diesem Spektrum und wird deshalb nicht zusätzlich dargestellt. Dies bedeutet, dass die hier diskutierte chemische Modifikation der Schicht auf den lokal laserbearbeiteten Bereich begrenzt war. Nach der laserinduzierten Bromierung zeigt das Spektrum einen Brompeak bei 1394 eV (LMM-Übergang).

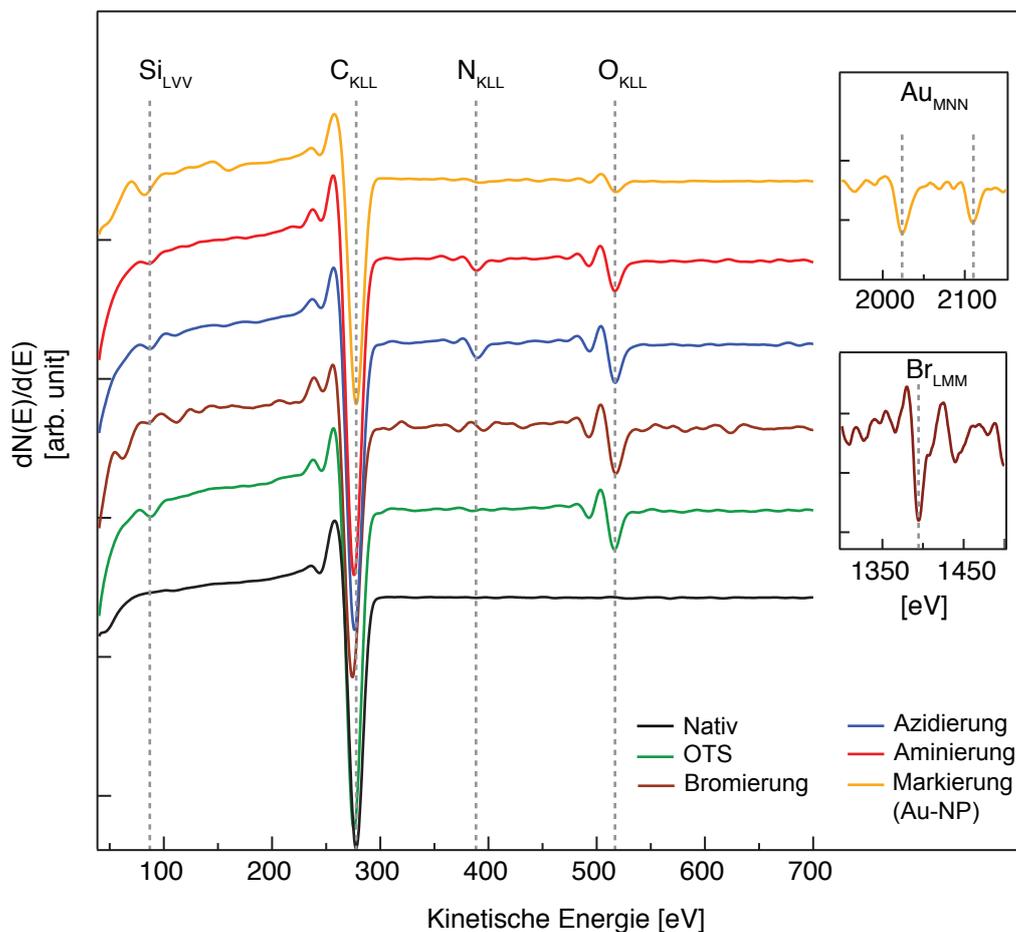


Abbildung 4.18: AE-Spektren des HOPG-Substrats nach der Beschichtung mit einer ODS-Schicht, der laserinduzierten Bromierung und jedem folgenden Funktionalisierungsschritt. Es wurde jeweils ein Bereich von $(61 \times 46) \mu\text{m}^2$ innerhalb des bearbeiteten Musters untersucht.

Neben dem LMM-Übergang ist bei 56 eV auch der MNN-Übergang des Broms zu erkennen. Bei diesem Spektrum ist zu beachten, dass das Signal-Rausch-Verhältnis höher ist als in den anderen Spektren. Die C-Br-Bindung kann leicht durch hohe Elektronenströme gespalten werden [189]. Bei den hier standardmäßig verwendeten Messparametern ist dies der Fall und sie erlauben keine Detektion des Broms (Beschleunigungsspannung 10 kV; Probenstrom 100 nA). Dementsprechend wurden die Messparameter angepasst (Beschleunigungsspannung 3 kV; Probenstrom 5 nA). Hierdurch verschlechterte sich die Qualität des Spektrums, aber Brom ist auf diesem Weg nachweisbar. Nach der nasschemischen Azidie-

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

Die Brompeaks verschwinden aus dem Spektrum. Stattdessen tritt bei 388 eV ein Peak für den KLL-Übergang von Stickstoff auf. Dies bestätigt die Substitution der Bromgruppen durch Azidgruppen an der Oberfläche. Durch die Reduktion mit LiAlH_4 wurden die Azidgruppen in Aminogruppen überführt. Das entsprechende AE-Spektrum ist prinzipiell ähnlich dem der Azidgruppen, da es sich um die gleichen Elemente handelt. Nur die Intensität des Stickstoffpeaks verringert sich leicht. Anschließend wurden diese Bereiche mit Au-NP markiert. Im AE-Spektrum äußert sich dies durch das Auftreten von Goldpeaks bei den MNN-Übergängen des Golds (2024 eV; 2110 eV). Bemerkenswert in diesem Spektrum ist, dass die Intensität der Peaks der anderen Elemente im Gesamten abnimmt. Dies ist vermutlich der Abschirmung der Oberfläche durch die Au-NP geschuldet und weist auf eine dichte Belegung der markierten Bereiche hin. Insgesamt liefern diese Ergebnisse den direkten spektroskopischen Nachweis, dass die laserinduzierte Bromierung der ODS-Schicht auf HOPG und deren anschließende chemische Funktionalisierung wie angenommen abläuft (siehe Kapitel 2.3.5). Außerdem zeigt sich, dass die Bromierung auf den mit dem Laser bearbeiteten Bereich lokal begrenzt ist.

Um den lokalen Einfluss der laserinduzierten Bromierung genauer zu untersuchen, wurden Punktstrukturen mit lateraler aufgelöster AE-Spektroskopie (*Chemical Maps*) untersucht. Hierfür wurde ein Punktmuster, wie oben beschrieben, laserinduziert bromiert. Jedoch wurden signifikant niedrigere Laserparameter verwendet, um sicherzustellen, dass sich die einzelnen Punktstrukturen nicht überlappen (jeder Punkt mit $P = 450 \text{ mW}$ und $\tau = 1 \text{ ms}$). Abbildung 4.19 zeigt einzelne Punkte aus diesem Muster nach jedem Schritt der Funktionalisierung, außer der laserinduzierten Bromierung selbst. Die Bromierung ließ sich nicht mittels *Chemical Mapping* abbilden. Wie bereits erwähnt, kann die C-Br-Bindung leicht durch Elektronenbeschuss gespalten werden. Während des *Chemical Mappings* wird die zu untersuchende Region jedoch über die gesamte Messzeit (10 h und mehr) hohen Elektronenströmen ausgesetzt. Es konnten keine Messparameter gefunden werden, mit denen sich die laserinduzierte lokale Bromierung direkt mittels *Chemical Mapping* nachweisen ließ.

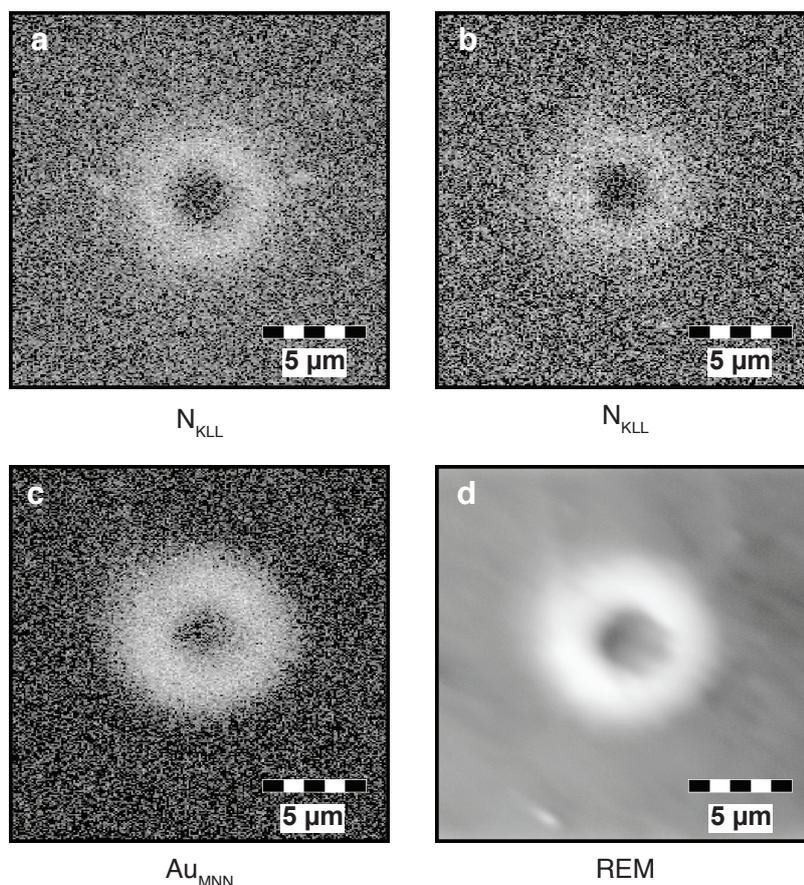


Abbildung 4.19: Chemical Maps von Punktstrukturen a) nach der Azidierung (N_{KLL} -Map bei 382 eV); b) nach der Aminierung (N_{KLL} -Map bei 382 eV); c) nach der Markierung mit Au-NP (Au_{MNN} -Map bei 2015 eV); d) REM-Aufnahme von c). Alle Punktstrukturen wurden durch eine laserinduzierte Bromierung mit $P=450\text{ mW}$; $\tau=1\text{ ms}$ bei 30 mbar Bromdruck erstellt.

Für die Analyse der azidierten Bereiche wurde der Stickstoff-KLL-Übergang bei 382 eV gewählt (Abbildung 4.19 a). Die *Chemical Map* des azidierten Bereichs zeigt eine Punktstruktur mit einer geringen Stickstoffkonzentration in der Mitte. Um diesen inneren Bereich ist eine hohe Konzentration, gekennzeichnet durch den hellen ringförmigen Bereich, zu erkennen. Diese azidierte Punktstruktur hat einen Durchmesser von ca. 8 µm. Für die Messung des Durchmessers wird der Rand der Struktur als der Punkt definiert, an dem die Stickstoffkonzentration um 50% abnimmt. Nach der Aminierung zeigt die *Chemical Map* ein ähnliches Bild, allerdings ist das Stickstoffsignal insgesamt schwächer, wie es auch

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

schon in den AE-Spektren zu beobachten ist (Abbildung 4.19b). Dies resultiert vermutlich aus dem geringeren Stickstoffanteil der entstandenen Aminogruppen im Vergleich zu den Azidgruppen (Verhältnis 1:3). Auch hier ist der Durchmesser ca. $8\mu\text{m}$. Um die Markierung mit Au-NP zu untersuchen, wurde der MNN-Übergang des Golds bei 2015eV für die Darstellung in der *Chemical Map* gewählt (Abbildung 4.19c). Hier zeigt sich eine ähnliche Punktstruktur, wie in den N_{KLL} -Maps nach Azidierung und Aminierung. Die Belegung mit Au-NP folgt demnach der lokalen Funktionalisierung. Auch diese Struktur hat einen Durchmesser von ca. $8\mu\text{m}$. Das REM-Bild dieser Punktstruktur zeigt, dass die Markierung mit Au-NP auf diesem Weg äquivalent zum *Chemical Mapping* ist (Abbildung 4.19d). REM-Aufnahmen sind also eine gute Möglichkeit, diese Bereiche zu charakterisieren.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die laserinduzierte Bromierung mit den verwendeten Laserparametern auf einen lokalen Oberflächenbereich begrenzt ist. Die chemische Funktionalisierung dieser Bereiche ist auf dem beschriebenen Weg quantitativ möglich. Außerdem können die aminoterminalisierten Bereiche selektiv mit Au-NP markiert werden. Diese Markierung folgt den so funktionalisierten Bereichen in Struktur und Größe, so dass der Einfluss der Laserparameter auf die Bromierung auf diesem Wege mittels REM auf einfache Weise untersucht werden kann.

4.2.2 Einfluss der Laserparameter auf die Bromierung

Wie Untersuchungen der laserinduzierten Bromierung von organischen Monoschichten auf SiO_2/Si gezeigt haben, ist die Größe und Struktur der bromierten Bereiche von den verwendeten Laserparametern (d. h. Laserleistung (P) und Pulslänge (τ)) abhängig [142, 160].

Um den Einfluss der Laserparameter auf die Bromierung von ODS/HOPG zu untersuchen, wurde mit dem Laser ein Punktmuster auf die Probenoberfläche geschrieben, funktionalisiert und mit Au-NP markiert. In diesen Mustern wurden die Laserleistung und die Pulslänge variiert. Ein Ausschnitt eines solchen Musters zeigt Abbildung 4.20, die Skizze des kompletten Musters findet sich in Kapitel 6.7. Es wurde jeweils eine 5×5 Punktmatrix mit einer Laserleistungs- und Pulslängenvariation geschrieben.

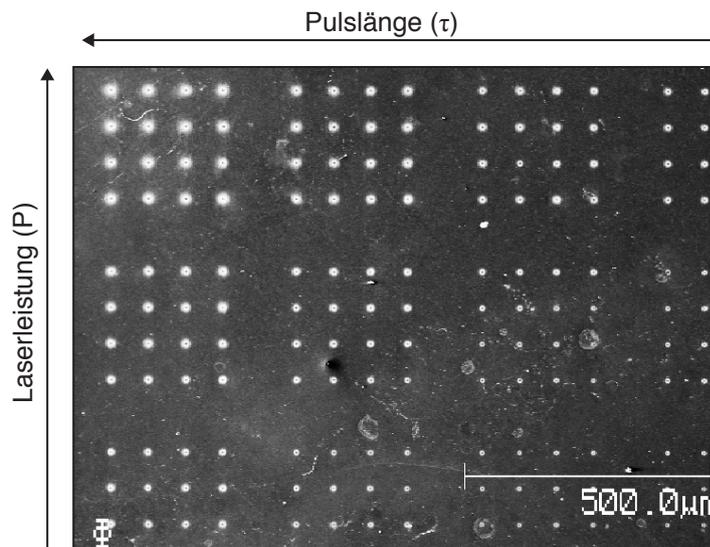


Abbildung 4.20: REM-Aufnahme eines mittels Laser bromierten Musters. Es wurde jeweils eine Matrix aus 5×5 Punkten mit einer Laserleistungs- und Pulslängenvariation geschrieben. Die Laserleistung steigt von unten nach oben, die Pulslänge von rechts nach links.

Es ist klar zu erkennen, dass sich scharf definierte Strukturen bilden. Außerdem zeigt der Vergleich der Strukturen innerhalb einer solchen Matrix, dass Größe und Form bei der jeweiligen Laserparameterkombination nur gering voneinander abweichen.

Abbildung 4.21 zeigt Punktstrukturen, die bei einer Laserleistung von 600mW entstanden sind. Die Pulslänge wurde hierbei variiert. Es ist klar zu erkennen, dass die Pulslänge einen starken Einfluss auf die Größe und die Form der entstandenen Punktstruktur hat. Grundsätzlich können zwei verschiedene Strukturtypen auftreten. Bei kurzen Pulslängen entstehen scharf abgegrenzte, vollständig mit Au-NP belegte, kreisförmige Strukturen (Abbildung 4.21 a). Der Durchmesser dieser Strukturen erhöht sich bei einer konstanten Laserleistung mit steigender Pulslänge und es bilden sich ringförmige Strukturen aus (Abbildung 4.21 b bis f). Diese Strukturen zeigen zwei unterschiedliche Bereiche. Der innere Bereich zeigt eine deutlich geringere Belegung mit Au-NP, während der äußere Bereich eine hohe Belegung mit Au-NP zeigt. Der Durchmesser des inneren Bereichs bleibt bei einer gegebenen Laserleistung und der Erhöhung der Pulslänge beinahe konstant. Die *Chemical*

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

Maps solcher Strukturen zeigen, dass in diesem Bereich keine chemische Funktionalisierung stattfindet (Abbildung 4.19a bis c). Dies lässt vermuten, dass hier die Energiedichte während der Laserbearbeitung zu hoch war und sich die ODS-Schicht bzw. das Substrat zersetzt hat. Der Durchmesser des äußeren, stark belegten Bereichs steigt mit der Pulslänge. Dies zeigt, dass größere Bereiche bromiert werden. Neben der Pulslänge hat auch die verwendete Laserleistung einen großen Einfluss auf die entstehenden Strukturen.

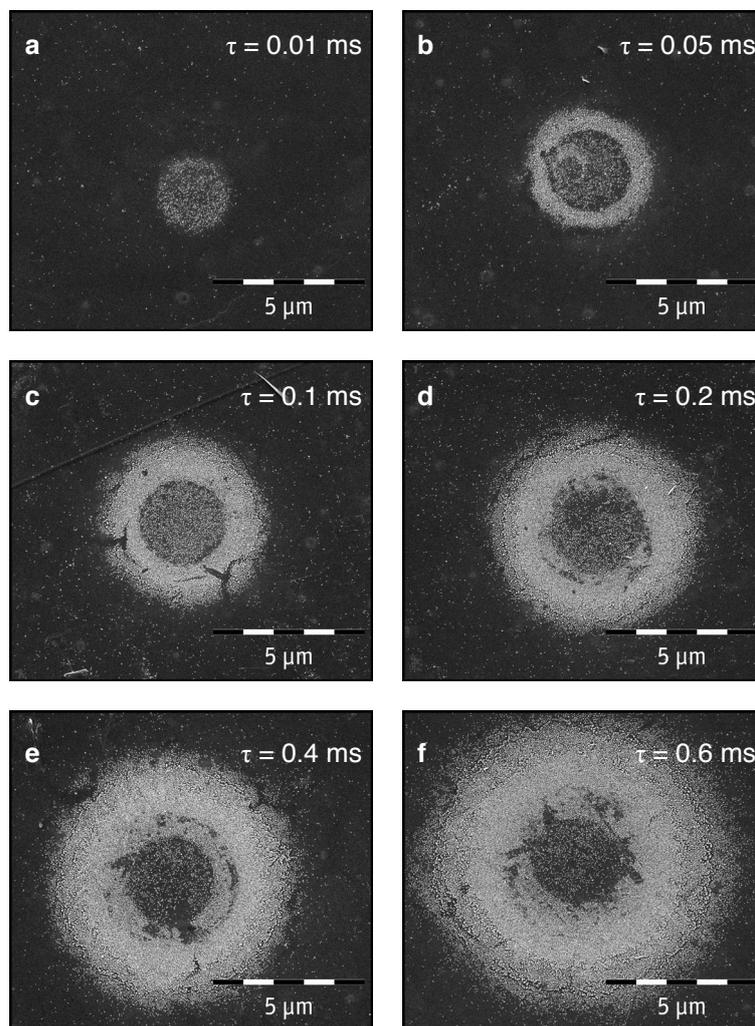


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen von Punktstrukturen hergestellt bei verschiedenen Pulslängen: a) 0.01 ms; b) 0.05 ms; c) 0.1 ms; d) 0.2 ms; e) 0.4 ms und f) 0.6 ms. Laserparameter und Bromdruck bei allen Strukturen: $P = 550$ mW; $p_{(\text{Br})} = 30$ mbar. Laserspot: $d_{1/e^2} = 2 \mu\text{m}$.

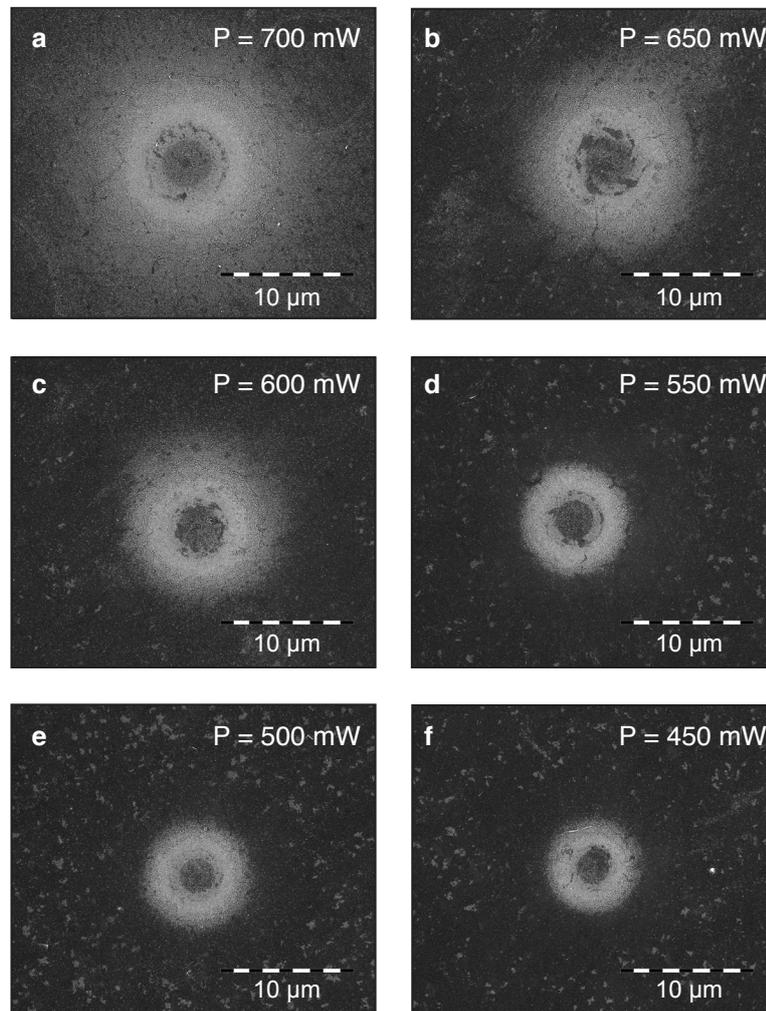


Abbildung 4.22: REM-Aufnahmen von Punktstrukturen hergestellt bei verschiedenen Laserleistungen: a) 700 mW; b) 650 mW; c) 600 mW; d) 550 mW; e) 500 mW und f) 450 mW. Laserparameter und Bromdruck bei allen Strukturen: $\tau = 0.4$ ms; $p_{(Br)} = 30$ mbar. Laserspot: $d_{1/e^2} = 2 \mu\text{m}$.

Abbildung 4.22 zeigt Punktstrukturen, die bei einer Pulslänge von 0.4 ms mit variierenden Laserleistungen gefertigt wurden. Auch hier entstehen ringförmige Strukturen, deren Durchmesser mit der Laserleistung abnimmt. Die Größe und Form, der durch laserinduzierten Bromierung entstandenen funktionalisierten Bereiche, lässt sich also durch die verwendete Laserleistung und die Pulslänge einstellen.

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

Um die Abhängigkeit von den Laserparametern genauer zu untersuchen, wurden Punktstrukturen mit Laserleistungen von 350 bis 800 mW und Pulslängen von 0.01 bis 20 ms gefertigt. Die Außendurchmesser dieser Strukturen wurden mittels einer Bildverarbeitungssoftware gemessen (IGOR pro 6, WaveMetrics). Als Rand der Punktstruktur wurde hierbei der Bereich definiert in dem die Belegungsichte der Au-NP und damit die Helligkeit des REM-Bildes um 50% abnimmt. Dieser Bereich wurde mithilfe eines Skriptes, das den mittleren Grauwert zwischen zwei zuvor gewählten Bildbereichen bestimmt, markiert. An diese Markierung wurde ein Kreis angefügt, um den Durchmesser der Punktstruktur zu bestimmen. Abbildung 4.23a zeigt eine Auftragung dieser Daten. Die laserinduzierte Bromierung der ODS-Monoschicht zeigt eine nicht lineare Abhängigkeit von den Laserparametern. Nicht in der Auftragung enthalten sind Punktstrukturen, die mit $P=800\text{ mW}$ und $\tau > 20\text{ ms}$ erstellt wurden. Diese Parameter führen zu Punktstrukturen mit Durchmessern von $> 45\text{ }\mu\text{m}$. In dem für diese Experimente gewählten Muster überlappen sich so die benachbarten Strukturen und es kann kein Durchmesser bestimmt werden. Es bilden sich große, zusammenhängende, funktionalisierte Bereiche mit einer Größe von ca. $(300 \times 300)\text{ }\mu\text{m}^2$, die komplett mit Au-NP belegt sind. Mit abnehmender Laserleistung und Pulslänge sind ringförmige Strukturen zu erkennen. Die größte messbare Struktur dieses Typs hatte einen Durchmesser von $43.8\text{ }\mu\text{m}$ und entstand bei $P=500\text{ mW}$ und $\tau=20\text{ ms}$. Zum Vergleich: Dies ist mehr als 20 mal so groß wie der Laserspot ($d_{1/e^2}=2\text{ }\mu\text{m}$). Vollständig mit Au-NP belegte Strukturen treten erst bei kleineren Laserleistungen und kurzen Pulslängen auf ($P=550\text{ mW}$; $\tau=0.01\text{ ms}$). Diese Strukturen sind in Abbildung 4.23a und b durch gefüllte Marker gekennzeichnet. Die kleinsten kreisförmigen, geschlossenen Strukturen haben einen Durchmesser von $1.94\text{ }\mu\text{m}$ und sind bei $P=500\text{ mW}$ und $\tau=0.01\text{ ms}$ entstanden. Bei kleinen Laserleistungen und Pulslängen waren keine Strukturen mehr zu erkennen, die eine Bestimmung der Durchmesser zuließen. Insgesamt gesehen steigt der Durchmesser der Strukturen ab einer bestimmten Laserleistung schnell mit der Pulslänge an, wobei niedrigere Leistungen zu einem flacheren Anstieg führen.

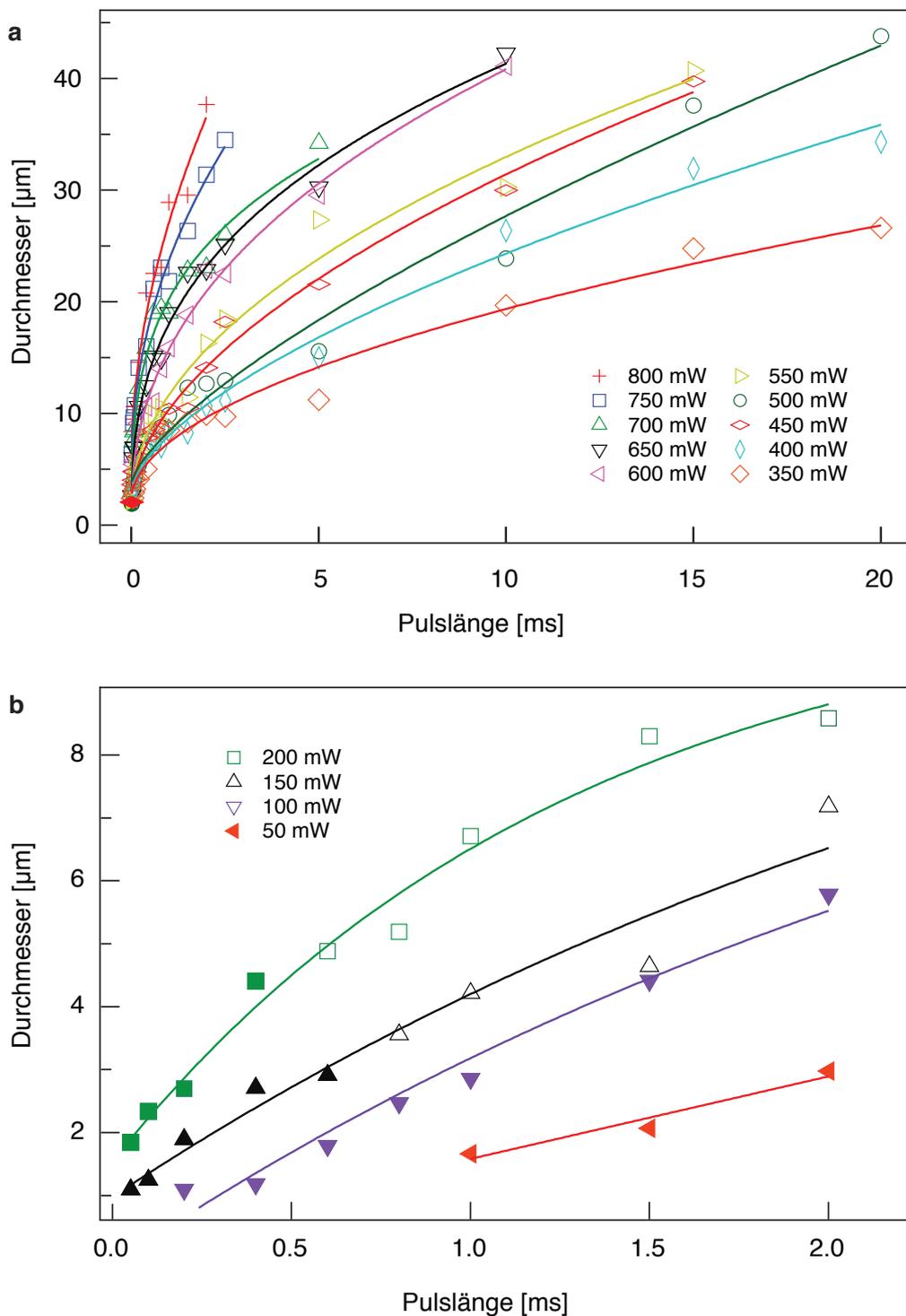


Abbildung 4.23: Durchmesser der durch die laserinduzierte Bromierung entstandenen Strukturen: a) gefertigt bei Laserleistungen von 350 mW bis 800 mW; b) gefertigt bei Laserleistungen von 50 mW bis 200 mW. Gefüllte Marker stehen für vollständig geschlossene Strukturen. Der Bromdruck war bei allen Experimenten 30 mbar. Die Linien dienen der Orientierung.

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

Bei höheren Pulslängen vergrößert sich der Durchmesser weniger stark. Im untersuchten Parameterbereich lässt dieser Verlauf vermuten, dass sich die Durchmesser bei einer Laserleistung mit zunehmender Pulslänge einem konstanten Wert annähern. Abbildung 4.23b zeigt die Ergebnisse für die laserinduzierte Bromierung in einem Laserleistungsbereich von 50 bis 200mW. Hier war insbesondere der Übergang von vollständig geschlossenen Bereichen zu ringförmigen Strukturen, so wie der kleinste erreichbare Durchmesser von Interesse. Deswegen wurden hier kurze Pulslängen von 0.05 bis 2ms für die Laserbearbeitung gewählt. Unterhalb von $P=50\text{mW}$ und $\tau < 1\text{ms}$ waren keine Strukturen mehr zu beobachten. Die kleinste Struktur hatte einen Durchmesser von $1.2\mu\text{m}$ und trat bei $P=150\text{mW}$ und $\tau=0.05\text{ms}$ auf. Zusätzlich zeigen diese Ergebnisse, dass der Übergang zwischen den beiden Strukturformen deutlich von den Laserparametern abhängt. So zeigt sich z. B. bei $P=150\text{mW}$ und $\tau=0.6\text{ms}$ eine geschlossene Struktur, während ab $P=150\text{mW}$ und $\tau=0.8\text{ms}$ ringförmige Strukturen auftreten. Der Übergang zwischen den beiden Strukturen ist also relativ scharf und von der jeweiligen Laserleistung abhängig. Bei Laserleistungen von 150 und 200mW liegt der Übergang beispielsweise zwischen Pulslängen von 0.4 und 0.8ms. Bei $P=100\text{mW}$ treten im betrachteten Pulslängenbereich ausschließlich geschlossene Strukturen auf. Dies kann experimentelle Gründe haben, da die HOPG-Oberfläche nicht immer komplett ideal in der Fokusebene des Objektivs ausgerichtet werden konnte und es somit zu kleinen Variationen in der jeweiligen Spotgröße bzw. der durch den Laser beleuchteten Fläche kommen konnte.

Abbildung 4.24 zeigt einen Vergleich der laserinduzierten Bromierung auf ODS/HOPG und ODS/SiO₂/Si(100) aus [142]. Diese Daten wurden mit dem selben Laseraufbau und unter identischen Bedingungen erhalten. Es werden zwei Datensätze miteinander verglichen, die insgesamt ähnliche Durchmesser ergaben. Der größte Unterschied liegt in den verwendeten Laserleistungen. Für Strukturen mit einem Durchmesser von $21.6\mu\text{m}$ auf HOPG bzw. $24\mu\text{m}$ auf SiO₂/Si wird auf HOPG bei einer Pulslänge von jeweils 5ms eine Leistung von $P=450\text{mW}$ benötigt, während auf SiO₂/Si eine Laserleistung von $P=200\text{mW}$ ausreicht. Grundsätzlich werden für Strukturen mit ähnlich großen Durchmes-

Ergebnisse und Diskussion

sern auf HOPG deutlich höhere Laserleistungen benötigt. Außerdem zeigen sich auf SiO_2/Si in einem größeren Parameterbereich vollständig belegte Strukturen, während auf HOPG hauptsächlich ringförmige Strukturen auftreten. Ein möglicher Grund hierfür kann die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit der beiden Substrate sein (HOPG: $\kappa(\parallel) = 19.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\kappa(\perp) = 0.057 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [23]; Si: $\kappa = 1.5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [190], beide bei 300 K). Auch das jeweilige Monoschicht/Substrat-System kann beispielsweise durch eine unterschiedliche Bindungsstabilität zwischen Substrat und Monoschicht einen deutlichen Einfluss auf die Größe und Form der bei der laserinduzierten Bromierung entstehenden Strukturen haben.

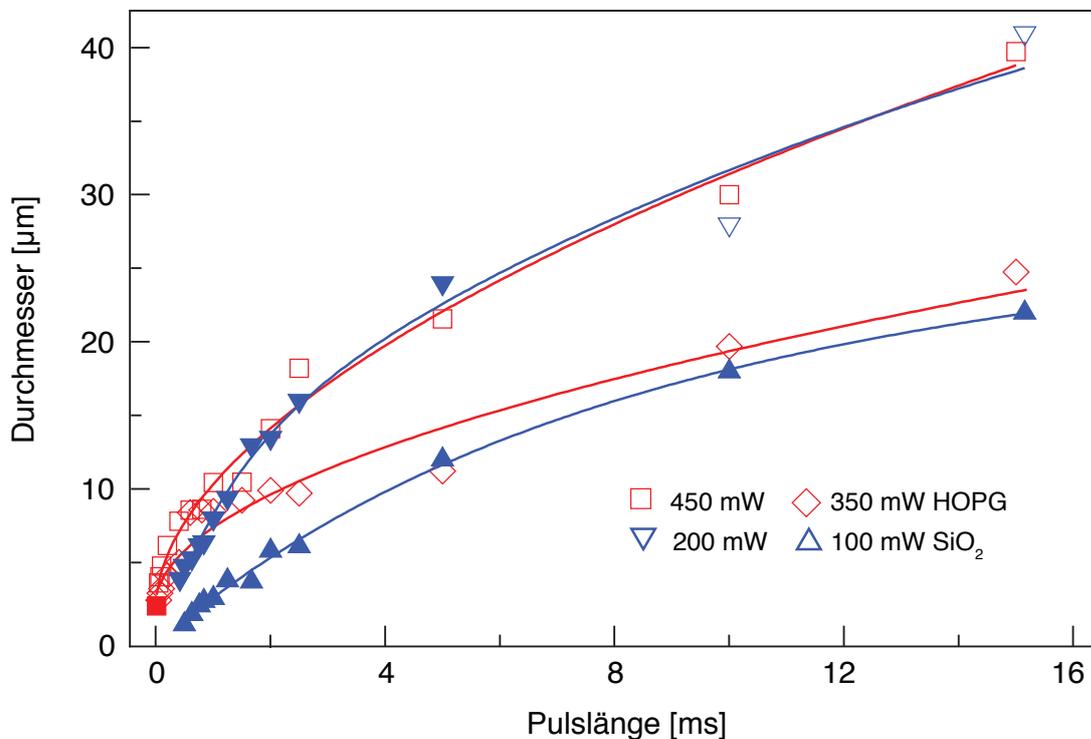


Abbildung 4.24: Vergleich von Strukturen entstanden durch die laserinduzierte Bromierung auf HOPG (rot) und SiO_2/Si (blau). Es wurden Datensätze verglichen, die annähernd ähnliche Durchmesser aufweisen. Gefüllte Marker stehen für vollständig geschlossene Strukturen. Die Linien dienen der Orientierung. SiO_2/Si -Daten aus [142].

4.2 Laserinduzierte Funktionalisierung von HOPG

Zusammenfassend zeigt die detaillierte Analyse der Durchmesser, der bei der laserinduzierten Bromierung entstandenen Strukturen, dass sich die Größe und Form der Strukturen durch Wahl der Laserparameter präzise steuern lässt. Es lassen sich Strukturgrößen erreichen, die zwanzigmal größer ($d_{max}=43.8\mu\text{m}$) sind als der Laserspot ($d_{1/e^2}=2\mu\text{m}$). Auch Strukturen, die kleiner als der Laserspot sind, sind möglich ($d_{min}=1.2\mu\text{m}$). Die Zunahme in der Strukturgröße ist stark von der Laserleistung abhängig, d. h. eine niedrige Laserleistung führt zu einem flacheren Anstieg der Strukturgröße in Abhängigkeit der Pulslänge. Außerdem ist ein von der Pulslänge abhängiger Übergang zwischen vollständig geschlossenen und ringförmigen Strukturen zu erkennen. Diese Ergebnisse deuten auf einen photothermischen Prozess hin (siehe Kapitel 2.3.5). Der Laser erwärmt lokal die Substratoberfläche. Die Aufheizzeit ist über die Pulslänge definiert. Die Wärme wird im Substrat abgeleitet. Die Geschwindigkeit dieser Wärmeleitung wird durch die thermische Leitfähigkeit des Substrats bestimmt. Diese ist bei HOPG in der Graphitebene sehr hoch ($\kappa(\parallel)=19.5\text{ W cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Es stellt sich in kurzer Zeit ein stationäres Temperaturprofil ein [121]. In dieser Zone reagieren die durch den Laser erzeugten Bromatome mit den Alkylketten der Monoschicht, da hier die Temperatur, die für diese Reaktion nötig ist, erreicht wird ($\Delta E_A \approx 40\text{-}60\text{ kJ mol}^{-1}$ [143]). Dadurch können sowohl Bereiche bromiert werden, die deutlich größer aber auch deutlich kleiner als der Laserspot sind. Ein entsprechender photochemischer Prozess würde nur im beleuchteten Bereich des Substrats stattfinden. Eine einfache Berechnung der Temperaturprofile an der Oberfläche in Abhängigkeit der Laserparameter nach der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung ist für HOPG nicht sinnvoll, da die thermische Leitfähigkeit von HOPG aufgrund der Graphitstruktur sich in der Ebene deutlich von der Wärmeleitfähigkeit zwischen den Ebenen unterscheidet (siehe Kapitel 2.1.1). Ein Vergleich mit der laserinduzierten Bromierung von ODS auf einem $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Substrat zeigt den deutlichen Einfluss des Substrats auf die Größe und Form der entstehenden Strukturen. Insgesamt konnte erfolgreich demonstriert werden, dass die laserinduzierte Bromierung von organisch/graphitischen Grenzflächen möglich ist und so die Oberflächenchemie solcher Substrate gezielt angepasst werden kann.

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

In diesem Kapitel werden zwei laserbasierte Verfahren dargestellt, die es erlauben die Oberflächen von Graphit/Polymer-Substraten, insbesondere von Bipolarplatten, gezielt zu modifizieren. Ziel ist die Anpassung der Benetzbarkeit, um das Wassermanagement einer PEM-Brennstoffzelle zu optimieren (siehe Kapitel 2.1.4).

Die Grundlage für beide Verfahren bildet eine Beschichtung des Substrates mit einer Organosiloxanschicht. Um eine solche Schicht auf das Graphit/Polymer-Substrat zu bringen, ist zunächst, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, eine hohe Dichte von OH-Gruppen an der Substratoberfläche nötig, an denen die Precursoren anbinden können. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, stellt die O₂-Plasmabehandlung dar. Die Einflüsse der Prozessparameter der Plasmabehandlung auf die Substratoberfläche werden hier diskutiert.

Ebenfalls werden die Ergebnisse für die Beschichtung mit unterschiedlichen Precursormolekülen vorgestellt, die je nach chemischer Terminierung ein unterschiedliches Benetzungsverhalten ermöglichen. Diese Organosiloxanschichten werden anschließend mit zwei unterschiedlichen Laserverfahren bearbeitet. So werden ODS beschichtete Substrate analog zu dem in Kapitel 4.2 diskutierten Verfahren laserinduziert funktionalisiert. Dies erlaubt den konstruktiven Aufbau einer lokal unterschiedlichen Oberflächenchemie bzw. chemischen Terminierung. Je nach gewählter Endgruppe kann so die Benetzbarkeit eingestellt werden.

Weiterhin werden die unterschiedlichen Organosiloxanschichten durch Laserablation selektiv abgetragen. So sind durch Kombinationen der verschiedenen Organosiloxanschichten mit verschiedenen Laserparametern hydrophile und hydrophobe Bereiche auf dem Substrat möglich. Auf diese Weise wurden Bipolarplatten mit variierender Benetzbarkeit in den Kanalstrukturen hergestellt. Diese wurden in realen PEM-Brennstoffzellen getestet.

4.3.1 Sauerstoffplasma-Behandlung

Um eine möglichst vollständige Beschichtung mit einer Organosiloxanschicht zu erreichen, ist eine hohe Dichte von OH-Gruppen an der jeweiligen Oberfläche nötig. Eine übliche Methode diese Hydroxylierung zu erreichen, ist die Behandlung des Substrats in hochoxidierenden Medien, wie z. B. Caroscher Säure [80]. Im Labormaßstab für kleine Probensubstrate ($\leq 1\text{ cm}^2$) ist diese Methode relativ leicht anzuwenden. Schwierig wird die Anwendung jedoch, wenn größere Substrate (z. B. in der Größe einer Bipolarplatte; ca. $13\text{ cm} \times 6\text{ cm}$) hydroxyliert werden sollen, da ein nicht zu unterschätzendes Volumen an stark saurem Abfall anfällt. Unmöglich wird die Behandlung, wenn die Substrate organische Anteile enthalten, da die Carosche Säure explosionsartig mit diesen reagieren kann [191]. Dies ließ die Hydroxylierung der hier zu beschichtenden Graphit/Polymer-Substrate auf diesem Weg nicht zu.

Eine alternative Möglichkeit, die gewünschte Hydroxylierung zu erreichen, ist die Behandlung des Substrats im Sauerstoffplasma. Bei Plasma handelt es sich um einen gasförmigen Zustand, in dem sich positiv und negativ geladene Ionen, Elektronen, neutrale Atome sowie Moleküle befinden [192]. Beim Einsatz von Sauerstoff als Prozessgas befinden sich im Plasma hoch reaktive Sauerstoffradikale oder Sauerstoff-Ionen. Setzt man eine Oberfläche dem Sauerstoffplasma aus, entstehen hier polare, bindungsfreudige Radikalstellen. Diese können im Anschluss an die Plasmabehandlung mit dem Atmosphären-Sauerstoff oder der Luftfeuchtigkeit zu Hydroxyl-, Carbonyl- oder ähnlichen sauerstoffhaltigen Gruppen abreagieren [193]. Dieses Verhalten ist aus der Literatur auch für graphitische Oberflächen und Polymeroberflächen bekannt [194, 195]. In Abhängigkeit von den Prozesszeiten findet nicht nur die Funktionalisierung der Oberfläche, sondern auch ein Ätzprozess statt. Hierbei werden die Oberflächenmoleküle durch die energiereichen Teilchen im Plasma in kleinere Molekülfragmente aufgebrochen [193]. Ziel der im Folgenden beschriebenen Experimente war es, einen Parameterbereich für die Plasmabehandlung zu finden, der eine möglichst hohe chemische Modifikation der Oberfläche zur Folge hat, um optimale

Ergebnisse und Diskussion

Vorraussetzungen für die nachfolgende Beschichtung zu schaffen, ohne die Oberflächentopographie durch den Ätzprozess zu stark zu verändern.

Zunächst wurde der Einfluss der Prozesszeit auf die Graphit/Polymer-Oberfläche untersucht. Hierfür wurde der statische Wasserkontaktwinkel Θ_{SW} als Maß zur Beschreibung der Oberflächenfunktionalisierung verwendet (siehe Kapitel 3.7.1). Die Generatorleistung mit 90 W und der Kammerdruck von 0.5 mbar wurden für diese Experimente konstant gehalten. Die Prozesszeit wurde im Bereich von 1, 5, 15, 30 und 45 min variiert. Es zeigte sich, dass Θ_{SW} mit zunehmender Prozesszeit deutlich abnimmt (Abbildung 4.25 a). Hierbei fällt der Kontaktwinkel von seinem ursprünglichen Wert mit $80^\circ \pm 5^\circ$ bereits bei kleinen Prozesszeiten zunächst stark und nähert sich bei längeren Prozesszeiten einem konstanten Wert an. Als kleinster Wert für Θ_{SW} konnte bei einer Prozesszeit von 45 min ein Wert von 8° erhalten werden. Es zeigte sich also, dass bereits durch die O_2 -Plasmabehandlung eine Hydrophilisierung der Oberfläche gelingt und der Großteil der Oberfläche bereits mit kurzen Prozesszeiten von < 15 min modifiziert wird. Eine Langzeituntersuchung der behandelten Substrate zeigte jedoch, dass dieser Effekt nicht stabil ist. Hierfür wurden die Substrate unter Umgebungsbedingungen gelagert und die Kontaktwinkeländerung über 5 Tage in 24 h Abständen verfolgt (Abbildung 4.25 b). Es war zu beobachten, dass sich Θ_{SW} bei den Proben, die gleich oder länger als 5 min behandelt wurden, über die Zeit erhöhte und Werte um 42° erreichte. Proben mit Prozesszeiten von 1 min und kleiner erreichten den ursprünglichen Kontaktwinkel von 85° . Ein ähnliches Verhalten zeigte sich auch, wenn die Proben statt unter Umgebungsbedingungen in der Argonatmosphäre einer *Glovebox* gelagert wurden. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wäre die Adsorption von kohlenstoffhaltigen Spezies aus der Luft. Da dieser Effekt aber sowohl unter Umgebungsbedingungen, als auch bei der Lagerung unter Argonatmosphäre auftritt, ist die langsame Zersetzung der durch die Plasmabehandlung entstandenen polaren funktionellen Gruppen und/oder die Reorganisation der Polymermatrix des Kompositmaterials eine bessere Erklärung. Gerade letzteres Verhalten ist auch aus der Literatur bekannt. So zeigen verschiedene Untersuchungen, dass die Sauerstoffplasma-Behandlung das Polymernetzwerk an der

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Oberfläche zerstört und so die Beweglichkeit der Oberflächenmolekülketten erhöht wird. Hierdurch kann eine Reorientierung der Oberfläche erfolgen und die Wanderung von Molekülketten in oder aus dem Bulkmaterial wird möglich [195-197].

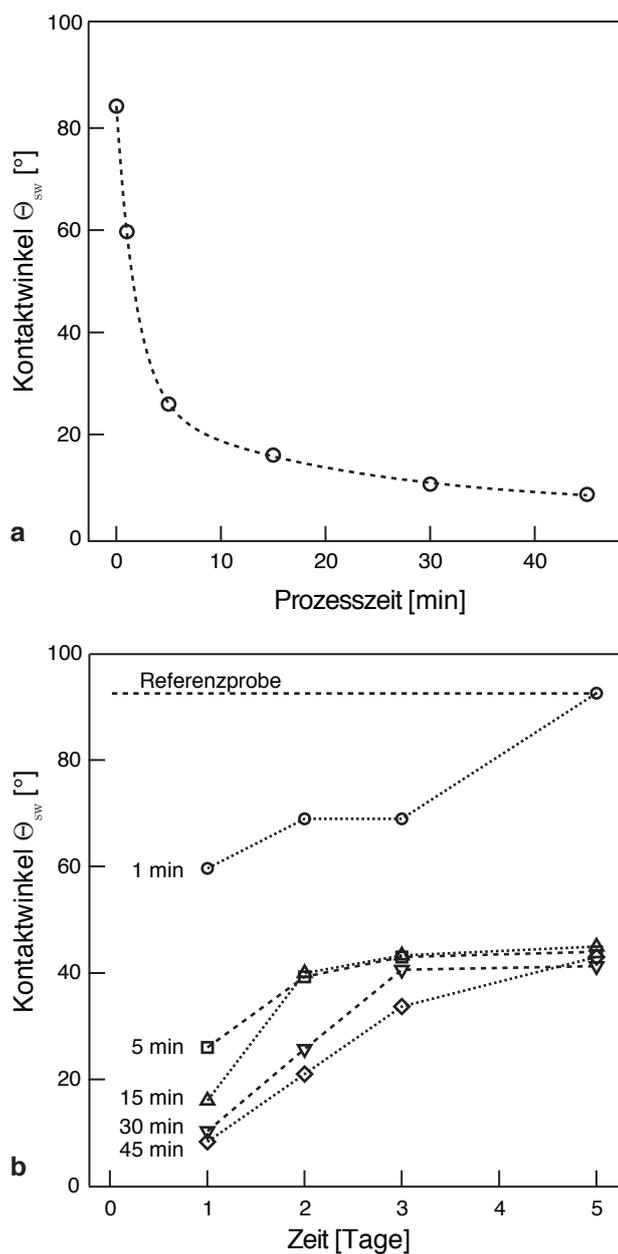


Abbildung 4.25: Plasmabehandlung von Graphit/Polymer-Proben mit einer Generatorleistung von 90 W, 0.5 mbar Sauerstoffdruck und variierenden Prozesszeiten. a) Abnahme des Wasserkontaktwinkels mit den Prozesszeiten; b) Alterung der plasmabehandelten Proben an Luft [198].

Ergebnisse und Diskussion

Da Proben mit einer Prozesszeit von ≤ 1 min nach 5 Tagen wieder zu ihrem ursprünglichen Kontaktwinkel zurückkehren, ist anzunehmen, dass kurze Prozesszeiten nur die Oberflächenchemie betreffen, während längere Prozesszeiten von > 5 min auch die Oberflächentopographie durch einen Ätzprozess verändern. Der Ätzprozess greift hauptsächlich den Polypropylenanteil des Kompositmaterials an. Dies zeigte sich nach Plasmabehandlungen mit längeren Prozesszeiten, da die Proben nach der Behandlung sichtbar mit einem Graphitpulver bedeckt waren. Eine Untersuchung dieser Proben mit IRRAS zeigte das Verschwinden der CH_2/CH_3 -Valenzschwingungen mit zunehmender Prozesszeit (Abbildung 4.26).

Aufgrund der zeitlichen Veränderung der plasmabehandelten Oberflächen ist die Sauerstoffplasma-Behandlung alleine kein gangbarer Weg, um die Benetzbarkeit einer Bipolarplatte dauerhaft zu verändern.

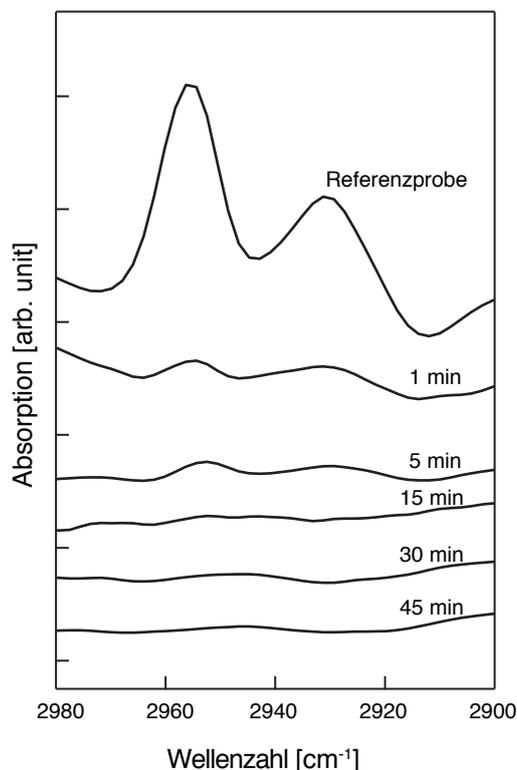


Abbildung 4.26: IRRAS-Messungen von plasmabehandelten Graphit/Polymer-Proben mit einer Generatorleistung von 90 W, 0.5 mbar Sauerstoffdruck und variierenden Prozesszeiten [198].

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Das angestrebte Ziel, die Substrate für eine nachfolgende Beschichtung mittels einer Organosiloxanschicht vorzubereiten, lässt sich auf diesem Wege jedoch gut realisieren. So zeigte sich an einer Testbeschichtung mit einer Octadecylsiloxanschicht auf vorher plasma-behandelten Substraten, dass sich nach der Beschichtung deutlich höhere statische Wasserkontaktwinkel einstellten, als bei der Beschichtung von unbehandelten Substraten (siehe Tabelle 4.1). Zum Vergleich: eine ODS-Schicht auf einem glatten Siliciumsubstrat (ODS/SiO₂/Si(100)) weist einen statischen Wasserkontaktwinkel von $108 \pm 2^\circ$ auf [186]. Ein nicht plasmabehandeltes Graphit/Polymer-Substrat mit ODS-Schicht weist hingegen nur einen Kontaktwinkel von 99° auf. Bei einer ähnlichen Qualität der Beschichtung sollte der Kontaktwinkel auf diesem Substrat aufgrund der nativen Rauheit der Oberfläche höher als 109° liegen (Gleichung 3.2). Dies ist jedoch erst nach einer vorhergehenden Plasmabehandlung der Fall. Der deutlich höhere Kontaktwinkel von 125° deutet auf eine bessere Beschichtung hin. Bemerkenswert ist, dass schon kurze Prozesszeiten und kleine Generatorleistungen (6s, 2W) ausreichen, um gute Ergebnisse zu erzielen. Ergebnisse aus Auger-Elektronen-Spektroskopie-Untersuchungen zeigen, dass bereits bei diesem Parametersatz ein deutlicher Anstieg der Oberflächensauerstoffkonzentration zu verzeichnen ist (Abbildung 4.30), was auf eine Erhöhung der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche hinweist. Eine Sauerstoff-Plasmabehandlung mit kurzen Prozesszeiten bei kleinen Generatorleistungen schafft somit gute Voraussetzungen für die anschließende Beschichtung. Eine detaillierte Darstellung der Plasmabehandlung mit anderen Plasmaarten, wie z. B. NH₃-Plasma, findet sich in [81].

Tabelle 4.1: Wasserkontaktwinkel einer ODS-Schicht in Abhängigkeit von den Plasma-parametern.

<i>Plasmaparameter (Zeit, Generatorleistung)</i>	<i>Wasser- kontaktwinkel</i>
Unbehandelt	99°
1 min, 90 W	125°
15 min, 90 W	132°
6 s, 2 W	130°

4.3.2 Modifikation der Benetzbarkeit durch Beschichtung

Die Benetzbarkeit einer Oberfläche ist abhängig von der Oberflächenrauheit und der chemischen Oberflächenterminierung [149, 150]. Die mittlere Rauheit des Graphit/Polymer-Kompositmaterials nach dem Fräsen (vgl. Abbildung 3.2 c und d) beträgt $R_a = 0.3 \mu\text{m}$. Um eine dauerhafte Änderung der chemischen Oberflächenterminierung zu erreichen, wurde die Beschichtung der Graphit/Polymer-Kompositmaterialien mit Organosiloxanschichten untersucht. Diese bieten sich aufgrund ihrer Temperaturstabilität im Arbeitsbereich der Brennstoffzelle (60-80 °C [67]) sowie der Möglichkeit sehr geringe Schichtdicken zu erreichen, für diese Aufgabe an.

Um den Effekt der Schicht auf die Benetzbarkeit des Materials zu untersuchen, wurden nach dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Vorgehen Beschichtungen mit unterschiedlichen Silan-Precursormolekülen hergestellt. Es wurden sowohl Precursoren mit reinen Alkylketten (OTS, Abbildung 4.27 c), als auch perfluorierte Alkylketten (PFDT, Abbildung 4.27 b), sowie Precursoren mit einer Amino-Endgruppe (APS, Abbildung 4.27 a) und längeren Polyethylenglycolketten verwendet (MPEG, Abbildung 4.27 d). Die Benetzbarkeit der Beschichtungen auf den Graphit/Polymer-Kompositmaterialien wurde durch die Bestimmung der statischen (Θ_{SW}) und dynamischen (Θ_{A} ; Θ_{R}) Kontaktwinkel charakterisiert. Das native Graphit/Polymer-Material zeigt einen statischen Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{SW}} = 80^\circ$ (Abbildung 4.28 a). Durch die Beschichtung mit APS wird das Graphit/Polymer-Material deutlich hydrophiler und der Kontaktwinkel sinkt auf $\Theta_{\text{SW}} = 55^\circ$ (Abbildung 4.28 b). Im Gegensatz dazu zeigen PFDT beschichtete Substrate einen Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{SW}} = 160^\circ$ und sind damit stark hydrophob (Abbildung 4.28 e). MPEG beschichtete Substrate zeigen mit $\Theta_{\text{SW}} = 85^\circ$ keinen großen Unterschied zum nativen Material (Abbildung 4.28 c), während ODS beschichtete Substrate einen Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{SW}} = 130^\circ$ erreichen (Abbildung 4.28 d). Zum Vergleich: ODS-Monoschichten auf $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Substraten zeigen einen Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{SW}} = 108 \pm 2^\circ$ [186] und PFDT-Monoschichten auf Gold-Substraten haben einen Kontaktwinkel von $\Theta_{\text{SW}} = 113^\circ$ [199].

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

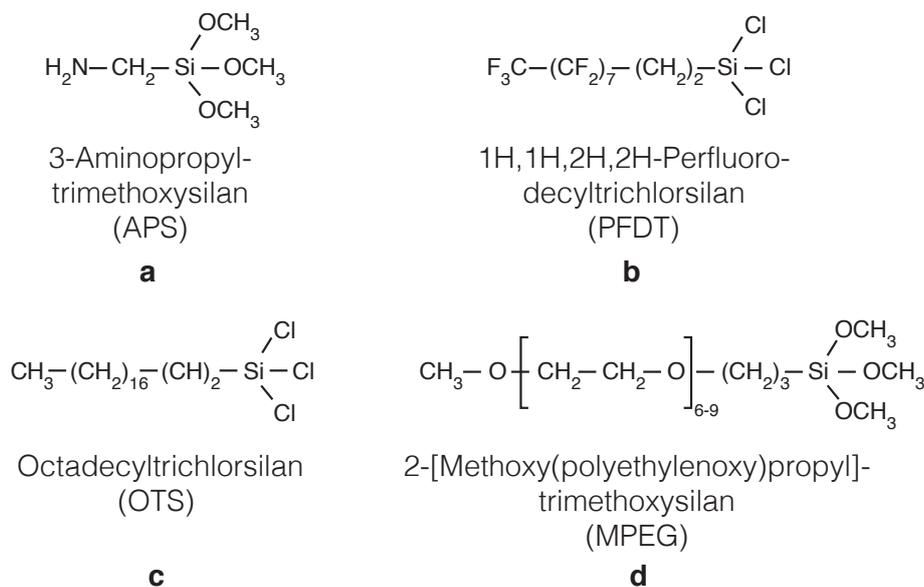


Abbildung 4.27: Precursoren für die Beschichtung von Graphit/Polymer-Substraten.

Beide Substrate sind, im Gegensatz zum Graphit/Polymer-Material, auf der Nanometerskala glatt und es bilden sich monomolekulare Schichten aus. PFDT beschichtete Graphit/Polymer-Substrate weisen eine mittlere Rauheit von $R_a = 1.7 \mu\text{m}$ auf. Die Mikrorauheit des Graphit/Polymer-Materials, sowie die ungeordnete Beschichtung haben also einen Anteil an der resultierenden Benetzbarkeit und die Hydrophobizität des beschichteten Substrats wird erhöht, wie es auch durch die Cassie-Baxter-Gleichung (Gleichung 3.2) beschrieben wird.

Für eine weitergehende Charakterisierung wurden zusätzlich zu den statischen Kontaktwinkeln die dynamischen Kontaktwinkel, also Vorrückwinkel Θ_{AW} und Rückzugswinkel Θ_{RW} sowie der Abrollwinkel Θ_{FW} bestimmt. Für das native Graphit/Polymer-Material beträgt $\Theta_{AW} = 85^\circ$ und $\Theta_{RW} = 11^\circ$. Ein Abrollwinkel war bei dem gegebenen Tropfenvolumen von $10 \mu\text{L}$ nicht messbar, der Tropfen blieb bei einer maximalen Verkippung von 90° an der Oberfläche haften. Auf APS beschichteten Substraten konnten für $\Theta_{AW} = 55^\circ$ und $\Theta_{RW} = 21^\circ$ gemessen werden.

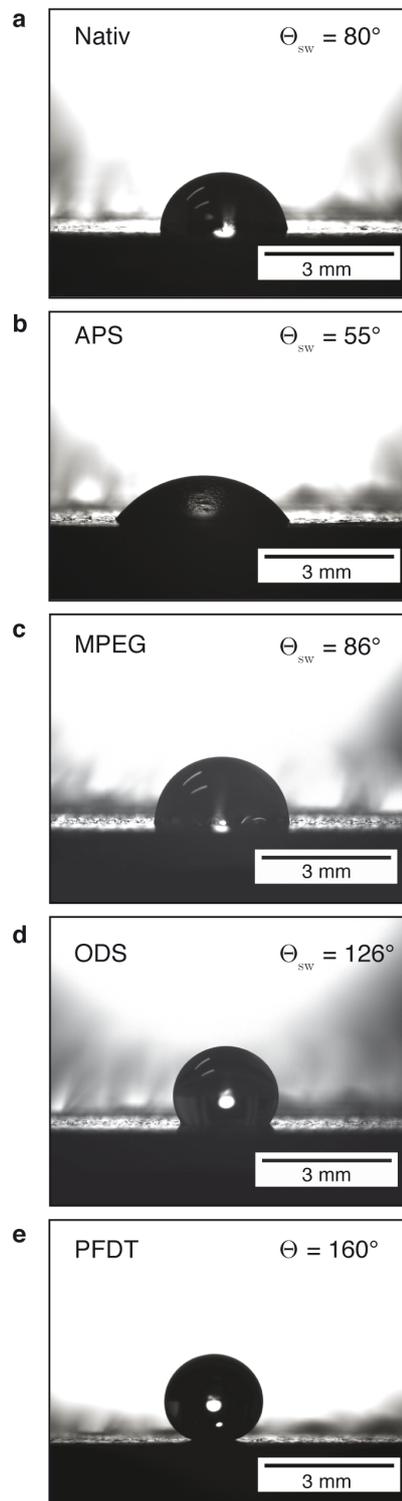


Abbildung 4.28: Statische Wasserkontaktwinkel von a) nativen Graphit/ Polymer-Substraten; b) APS; c) MPEG; d) ODS und e) PFDT beschichteten Substraten [198].

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Auch hier trat kein Abrollen auf. Bei der hydrophoben PFDT-Beschichtung betrug $\Theta_{AW} = 162^\circ$ und $\Theta_{RW} = 155^\circ$ und es zeigte sich ein Abrollwinkel von $\Theta_{FW} = 6^\circ \pm 1^\circ$. Die Werte zu den weiteren Beschichtungen finden sich in Tabelle 4.2. Es ist zu erkennen, dass sich je nach gewählter Beschichtung ein unterschiedliches Benetzungsverhalten des Graphit/Polymer-Materials einstellen lässt. Es können sowohl hydrophile Oberflächen durch APS-Beschichtung, als auch hydrophobe Oberflächen durch ODS- und PFDT-Beschichtung erzeugt werden. Insbesondere die PFDT-Beschichtung ist bemerkenswert, da die statischen und dynamischen Kontaktwinkel charakteristisch für eine superhydrophobe Oberfläche sind [200]. Vermutlich hat die Mikrorauheit der Substratoberfläche einen Anteil an diesem Zustand, da dieser sich durch eine rein chemische Modifikation der Oberfläche nicht erreichen lässt [201].

Tabelle 4.2: Wasserkontaktwinkel der nativen Graphit/Polymer-Probe und der unterschiedlich beschichteten Graphit/Polymer-Proben.

<i>Winkel</i>	<i>Natives Material</i>	<i>APS-Beschichtung</i>	<i>MPEG-Beschichtung</i>	<i>ODS-Beschichtung</i>	<i>PFDT-Beschichtung</i>
Θ_{SW}	80°	55°	86°	126°	160°
Θ_{AW}	85°	71°	96°	132°	162°
Θ_{RW}	11°	21°	35°	56°	155°
H	74°	50°	61°	76°	7°
Θ_{FW}	-	-	-	-	$6^\circ \pm 1^\circ$

Wie stark diese Beschichtungen das dynamische Benetzungsverhalten eines Substrats gegenüber dem eines nicht beschichteten Substrats verändern, zeigt Abbildung 4.29. Die Aufnahmen einer *High-Speed-CCD*-Kamera zeigen Tropfen, die auf eine unbeschichtete bzw. auf eine PFDT beschichtete Probe treffen. Während der Tropfen auf der unbeschichteten Probe beim Aufprall kurz deformiert wird und dann auf der Probe bleibt, springt er von der PFDT beschichteten Probe zurück. Werden ganze Bipolarplatten auf diese Weise beschichtet, wird eine PFDT beschichtete Bipolarplatte weder in der Kanalstruktur noch

Ergebnisse und Diskussion

auf den Stegen benetzt, während das Wasser auf einer APS beschichteten Bipolarplatte bevorzugt in die Kanalstruktur fließt und dort einen Wasserfilm bildet^a. Ein ähnliches Verhalten wird auch in der Literatur beschrieben. Lu et al. zeigen z. B., dass eine hydrophile Kanalbeschichtung die Bildung eines Wasserfilms begünstigt, was eine gleichmäßigere Wasser-Verteilung in der Kanalstruktur zur Folge hat. Hierdurch könnte sich die Gasverteilung in der Brennstoffzelle insgesamt verbessern [202]. Bipolarplatten mit diesen Beschichtungen zeigen auch nach einem Jahr Lagerung an Luft keine Veränderung des Benetzungsverhaltens.

Da PFDT und APS beschichtete Substrate die höchsten Kontaktwinkeländerungen aufweisen, wurden diese weitergehend charakterisiert. Zunächst wurden die beschichteten Proben mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.30). Das AE-Spektrum des Graphit/Polymer-Kompositmaterials zeigte nur den für den KLL-Übergang des Kohlenstoffs charakteristischen Peak bei 278 eV, sowie den schwachen Peak des KLL-Übergangs des Oberflächensauerstoffs. Nach einer O₂-Plasmabehandlung (6 s, 6 W, 0.5 mbar) wurde dieser Peak deutlich intensiver. Mit APS beschichtete Proben zeigten neben dem O₂- und dem C-Peak auch den Peak beim KLL-Übergang des Stickstoffs (390 eV) und den LVV- und KLL-Übergang des Siliciums (88 eV; 1615 eV). Diese Peaks stimmen mit der chemischen Struktur von APS überein. Die PFDT beschichteten Proben zeigten erwartungsgemäß den KLL-Übergang des Fluors (664 eV). Die Peaks des Si sind deutlich schwächer ausgeprägt als beim APS. In der PFDT-Schicht ist aufgrund der C₉-Kette das Si/C-Verhältnis kleiner als in der APS-Schicht mit einem Kohlenstoffatom pro Molekül was zu einem schwächeren Si-Signal führt.

a. Dieses Verhalten wurde ebenfalls mit einer *High-Speed-CCD*-Kamera dokumentiert. Bildfolgen hierzu befinden sich in Kapitel 6.6.

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

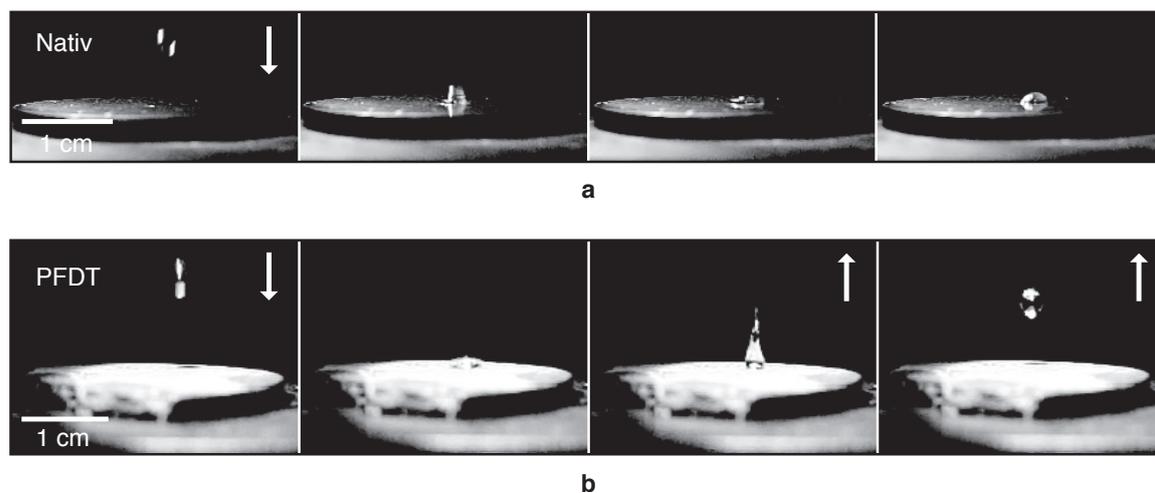


Abbildung 4.29: Dynamisches Benetzungsverhalten von a) nativen Graphit/Polymer-Substraten und b) von PFDT beschichteten Substraten [198].

Um die Schichtdicke der APS- und PFDT-Schicht zu bestimmen, wurden Probensubstrate einseitig mit einer Gelatineschicht beschichtet. Gelatine ist unlöslich in Toluol, daher kann die unbeschichtete Seite des Substrates mit APS und PFDT beschichtet werden. Anschließend wird die Gelatine mit warmem Wasser im Ultraschallbad entfernt. An der so entstandenen Kante zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Bereich wurde mittels Profilometer die Schichtdicke ermittelt. Für die PFDT-Schicht ergab sich eine Schichtdicke von 400-500 nm. Dies spricht für eine ungeordnete Schicht. Die Schichtkante auf den mit APS beschichteten Substraten war nur visuell auszumachen, konnte aber mittels Profilometer nicht von der Rauheit der Probe unterschieden werden. Dies deutet auf dünne Schichten mit einer Schichtdicke von < 400 nm hin. Zusätzlich zu diesen Daten weist die optische Erscheinung der beschichteten Proben auf eine ungeordnete, dickere Schicht hin. PFDT beschichtete Substrate bekommen ein weißlich, milchiges Aussehen, während APS beschichtete Substrate ein goldenes, glänzendes Aussehen zeigen. Organosiloxanmonoschichten mit einer Dicke von 1-2 nm verändern die optischen Eigenschaften eines Substrates nicht. REM-Aufnahmen von PFDT beschichteten Substraten zeigen außerdem, dass sich durch die Oberflächenpolymerisation eine Oberflächenfeinstruktur ausbildet (Abbildung 4.31).

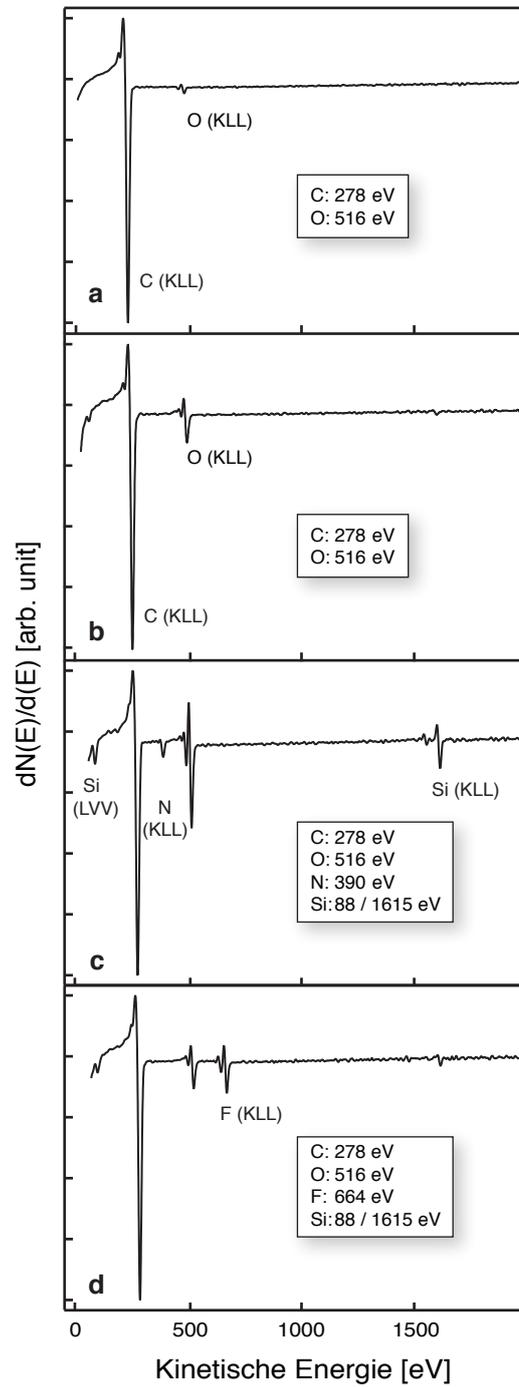


Abbildung 4.30: AE-Spektren von a) einer nativen Graphit/Polymer-Probe vor und nach der Laserablation (identisch); b) einer nativen Graphit/Polymer-Probe nach der Sauerstoffplasma-Behandlung (6s, 2W, 0.5 mbar); c) einer APS- und d) einer PFDT beschichteten Probe [198].

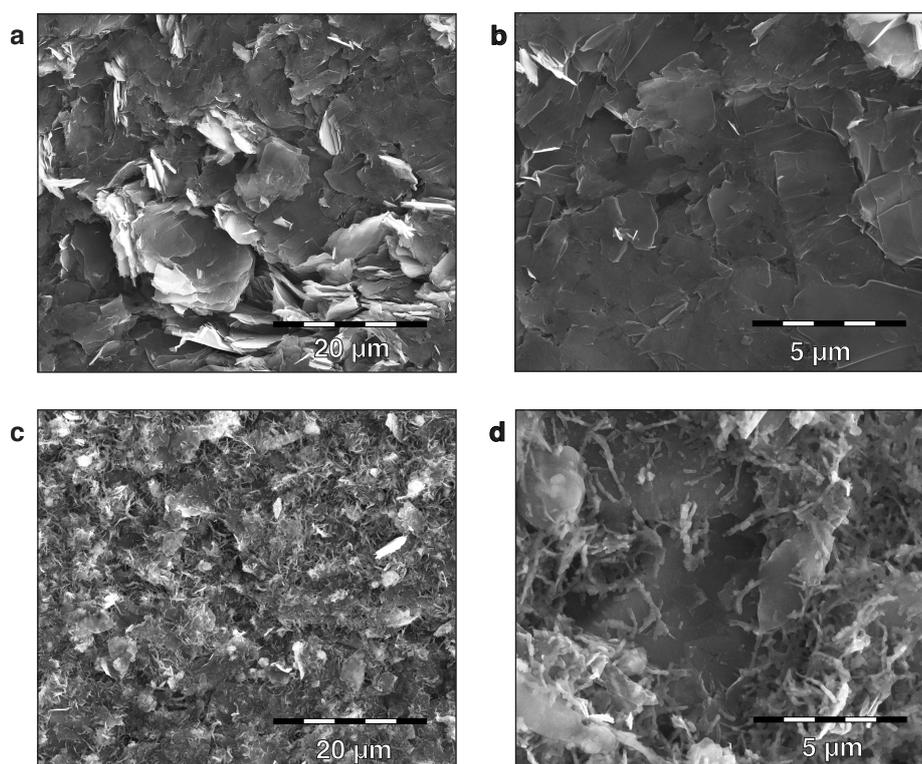


Abbildung 4.31: REM-Aufnahmen a) und b) von unbeschichteten Substraten und c) und d) von PFDT beschichteten Substraten in verschiedenen Vergrößerungen.

Diese entsteht vermutlich dadurch, dass die Precursormoleküle untereinander polymerisieren bevor sie an der Oberfläche anbinden. Es handelt sich also nicht um eine homogene Schicht. Für die APS-Schicht konnte derartiges nicht im REM beobachtet werden. Allerdings ist es durchaus möglich, dass dies im REM nicht abgebildet werden konnte, da die APS-Schicht zu dünn ist und keinen entsprechenden REM-Kontrast zeigt.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse klar, dass die Beschichtung mit Silan-Precursor-Molekülen durchführbar ist und die jeweiligen chemischen Funktionalitäten einen direkten Einfluss auf die Benetzbarkeit haben. Dadurch bietet sich eine Möglichkeit das Benetzungsverhalten von den beschriebenen Graphit/Polymer-Kompositmaterialien gezielt zu verändern. Neben den hier verwendeten Precursormolekülen sind noch andere Beschichtungsprecursor denkbar, die eine weitere Anpassung des Benetzungsverhaltens erlauben sollten.

Ergebnisse und Diskussion

Um den Einfluss der Silanbeschichtungen auf eine laufende Brennstoffzelle zu untersuchen, wurden Bipolarplatten (BPP) vollständig mit PFDT und APS beschichtet und anschließend im Zentrum für Brennstoffzellen-Technik vermessen. Zunächst wurde der Durchgangswiderstand der beschichteten BPP untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass die Beschichtungen den Durchgangswiderstand der BPP gegenüber einer unbeschichteten BPP verringerte. Für native Bipolarplatten betrug er $46\text{ m}\Omega\text{cm}^2$, für PFDT beschichtete BPP $34\text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und für APS beschichtete BPP $30\text{ m}\Omega\text{cm}^2$. Anschließend wurden die beschichteten BPP zu vollständigen Brennstoffzellen montiert. Die Leistung und Stabilität dieser Zellen wurde im laufenden Betrieb untersucht, indem Spannungs-/Stromdichtekennlinien aufgenommen wurden. Es zeigt sich, dass Brennstoffzellen mit beschichteten BPP geringfügig schlechtere Leistungsdaten aufweisen als die Brennstoffzellen aus unbeschichteten BPP (Abbildung 4.32 a).

Um die Betriebsstabilität zu untersuchen, wurden die verschiedenen Brennstoffzellen bei 40 und 80°C , dem typischen Arbeitsbereich dieser Zellen [16], mit unterschiedlichen Strömen betrieben. Die resultierenden Zellspannungen werden über die Zeit gemessen. Idealerweise sollte bei jedem vorgegebenen Strom eine möglichst hohe Zellspannung und ein stabiler Verlauf über den Zeitraum gemessen werden. Bei 80°C zeigen die Zellen fast identische Spannungswerte (Abbildung 4.32 b). Die Brennstoffzelle mit APS beschichteten BPP liefert bei 5 A etwas geringere Zellspannungen und bei der PFDT-Brennstoffzelle sind deutlich mehr Spannungseinbrüche zu erkennen. Dies ist zu erwarten, da bei 80°C das Wasser innerhalb der Kanalstruktur kaum kondensiert und somit die Benetzbarkeit nur einen geringen Einfluss auf die Betriebsstabilität der Brennstoffzelle hat. Ein anderes Bild zeigt sich bei einer Betriebstemperatur von 40°C (Abbildung 4.32 c). Hier kann das Wasser in der Kanalstruktur kondensieren. Dadurch hat die Benetzbarkeit einen Einfluss auf den Wasseraustrag und somit auf die Betriebsstabilität der Brennstoffzelle. Sowohl die APS- als auch die PFDT-Brennstoffzellen liefern nur bei 5 A ähnliche Zellspannungen wie die unbeschichteten Brennstoffzellen. Bei 30 A liegen die Zellspannungen der beschichteten Zellen deutlich unter den der unbeschichteten Brennstoffzelle.

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

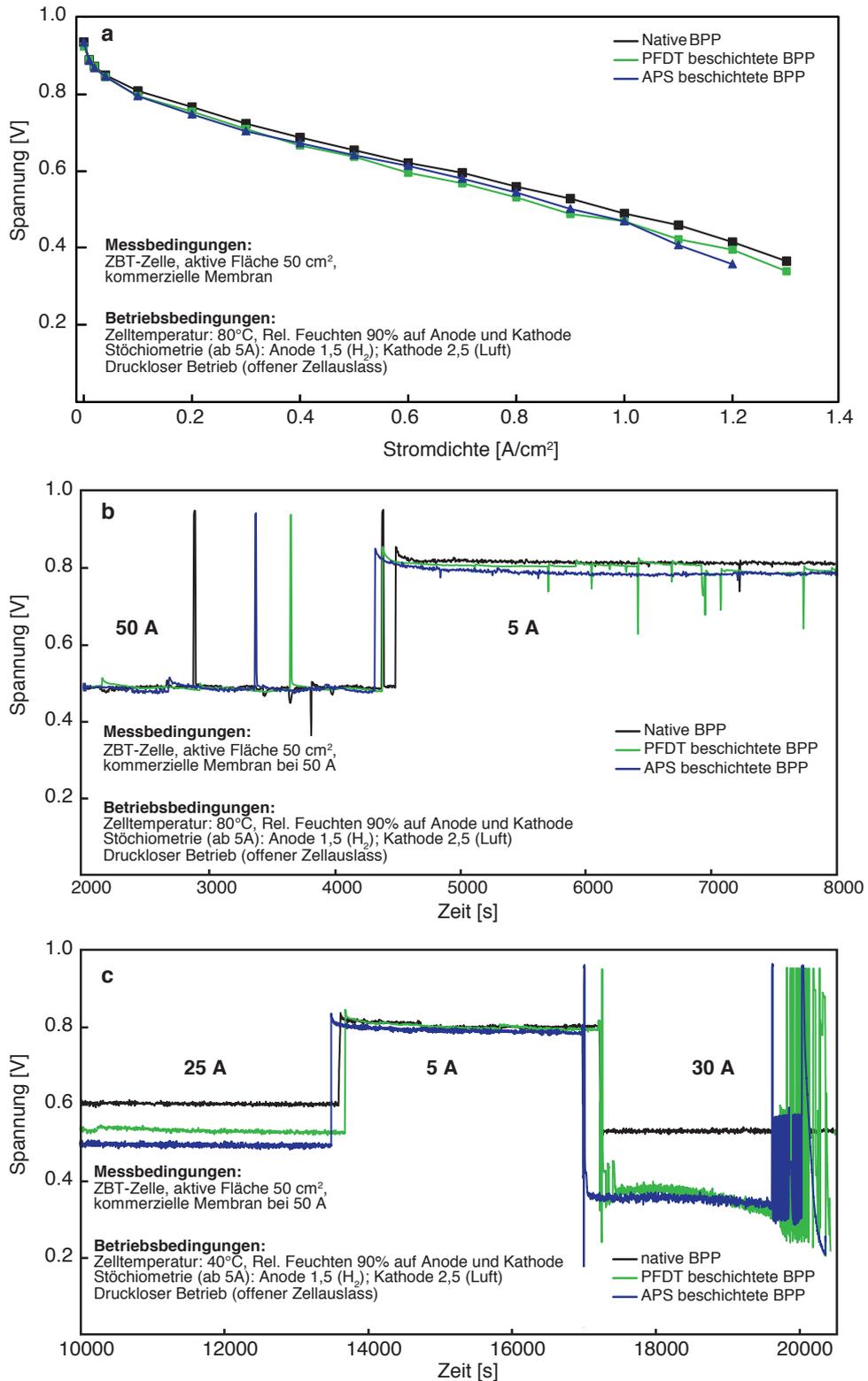


Abbildung 4.32: Spannungs-/Stromdichtekennlinien sowie Stabilitätsmessungen von unterschiedlich beschichteten PEM-Brennstoffzellen (© ZBT).

Ergebnisse und Diskussion

Bei 25 A bricht zum Ende der Messung die Zellspannung der beschichteten Brennstoffzellen zusammen. Diese Daten zeigen, dass die unterschiedlichen Beschichtungen einen deutlichen Effekt auf das Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle haben. In den hier durchgeführten Messungen kam es jedoch nicht zu einem stabileren Betriebsverhalten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass eine vollständige hydrophobe Beschichtung der BPP den Wassertransport durch die Kanäle eher behindert, während eine vollständig hydrophile Beschichtung eher dazu führt, dass die Kanäle der BPP zu sehr geflutet werden (vergleiche Kapitel 6.6). Ein möglicher Ansatzpunkt ist, die Benetzbarkeit innerhalb der Kanäle zu variieren, z. B. mit hydrophilen Kanalwänden und einem hydrophoben Kanalboden, um den Wassertransport so gezielt zu verbessern. Kapitel 4.3.3 und Kapitel 4.3.4 beschreiben zwei mögliche Vorgehensweisen um dies zu erreichen.

4.3.3 Laserinduzierte Funktionalisierung

Die Grundlage für die laserinduzierte Funktionalisierung bildet die in Kapitel 2.3.5 beschriebene laserinduzierte lokale Bromierung mit dem cw-Vis-Lasersystem (Kapitel 3.4.1). Über den ebenfalls beschriebenen Reaktionsweg lassen sich gezielt aminoterminierte Bereiche an einer Oberfläche erzeugen. So können gezielt hydrophile Bereiche auf den Graphit/Polymer-Substraten geschaffen werden. Durch andere Reaktionswege wären auch weitere Oberflächenterminierungen möglich, die ein anderes hydrophiles/hydrophobes Benetzungsverhalten zeigen. Hierdurch ist eine große Variation des Benetzungsverhaltens auf den Substraten denkbar.

Um die Bromierung auf dem Graphit/Polymer-Material zu testen, wurden ganze Substrate bromiert und anschließend funktionalisiert. Die Experimente wurden sowohl auf ODS beschichteten Graphit/Polymer-Substraten als auch auf unbeschichteten Substraten durchgeführt. Hierfür wurden die Substrate 4h in einer Bromgasatmosphäre mit einer 200W Glühlampe bestrahlt (Leistungsdichte an der Probenposition ca. 0.2 W cm^{-2} , siehe Kapitel 3.3.2). Anschließend wurden die Substrate azidiert und aminiert. Nach jedem Schritt wurde der statische Wasserkontaktwinkel an der Oberfläche bestimmt. Sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Substrate zeigten nach der Bromierung und den einzelnen Funktionalisierungsschritten jeweils abnehmende Wasserkontaktwinkel. Ein Vergleich mit Literaturwerten (Tabelle 4.3) für eine auf die gleiche Weise funktionalisierte ODS-Monoschicht auf einem $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ -Substrat zeigt, dass die statischen Wasserkontaktwinkel auf beiden Substraten ähnliche Werte annehmen. Die jeweiligen Abweichungen der Kontaktwinkel auf dem Graphit/Polymer-Substrat ist vermutlich auf die, im Vergleich zum $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, unterschiedliche Oberflächentopographie des Substrats zurückzuführen. Diese Werte liefern den Hinweis, dass die Bromierung und chemische Funktionalisierung auf den Graphit/Polymer-Substraten ähnlich wie auf ODS-Monoschichten funktioniert. Ebenfalls zeigt sich, dass vermutlich keine ODS-Beschichtung notwendig ist, so dass der Polymeranteil des Substrats auf diesem Weg direkt funktionalisiert werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.3: Wasserkontaktwinkel des nativen Graphit/Polymer-Materials nach jedem Funktionalisierungsschritt im Vergleich mit Literaturwerten für eine ODS-Monoschicht.

<i>Substrat</i>	<i>Natives Material</i>	<i>Nach Bromierung</i>	<i>Nach Azidierung</i>	<i>Nach Aminierung</i>
Graphit/Polymer-Substrat	$80 \pm 5^\circ$	$75 \pm 5^\circ$	$57 \pm 5^\circ$	$57 \pm 5^\circ$
ODS beschichtetes Graphit/Polymer-Substrat	$80 \pm 5^\circ$	$94 \pm 5^\circ$	$67 \pm 5^\circ$	$60 \pm 5^\circ$
ODS-Monoschicht auf SiO ₂ /Si(100)	$108 \pm 2^\circ$ [186]	78° [203]	72° [203]	60° [203]

Um die laserinduzierte lokale Bromierung zu untersuchen, wurden Graphit/Polymer-Substrate und ODS beschichtete Graphit/Polymer-Substrate in einer Bromgasatmosphäre lokal bromiert (siehe Kapitel 2.3.5). Anschließend wurden diese Bereiche auf dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Weg azidiert. Es wurden jeweils Bereiche mit 5×5 Punkten in einem Abstand von $50 \mu\text{m}$ erzeugt. Der Bromdruck in der Reaktionszelle betrug 30 mbar und die Punkte wurden mit einer Laserleistung von 25 mW und einer Pulslänge von 25 ms geschrieben. Diese Bereiche wurden nach der Funktionalisierung mit Au-NP markiert (siehe Kapitel 3.3.2). Sowohl die funktionalisierten Bereiche auf den ODS beschichteten, als auch die funktionalisierten Bereiche auf den unbeschichteten Substraten wiesen eine Belegung mit Au-NP auf. Außerhalb dieser Bereiche war keine Belegung festzustellen. Dies liefert ein weiteres Indiz dafür, dass für die laserinduzierte Funktionalisierung des Graphit/Polymer-Substrats keine ODS-Beschichtung notwendig ist und es direkt funktionalisiert werden kann.

Um dies zu bestätigen wurden sowohl unbeschichtete, lokal bromierte, als auch unbeschichtete azidierte Proben mittels Scannig-XPS untersucht. Für die XPS-Untersuchung wurde ein Röntgenstrahl mit einer Leistung von 12.5 W, der auf eine Spotgröße von $50 \mu\text{m}$

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

fokussiert wurde, verwendet^a. In Abbildung 4.33 ist zu erkennen, dass in den Bereichen nach der laserinduzierten lokalen Bromierung ein intensitätsstarker Brom-Peak (Br 3d; 70 eV) auftritt. Hingegen ist auf azidierten Bereichen nur ein kleiner Brom-Peak zu erkennen. Nach der Azidierung lässt sich ein Anstieg des Stickstoff-Peaks (N 1s; 400 eV) beobachten. Auf bromierten Bereichen hingegen ist kein Stickstoff-Peak zu erkennen. Diese Daten zeigen klar, dass sich durch die Laserbearbeitung Bromgruppen an der Substratoberfläche bilden und sich diese in Azidgruppen umsetzen lassen. Es wird also keine ODS-Beschichtung benötigt, um das Graphit/Polymer-Substrat auf diese Weise gezielt zu funktionalisieren.

Um den Einfluss der Laserparameter auf die laserinduzierte Bromierung des unbeschichteten Graphit/Polymer-Komposites zu untersuchen, wurden Punktmuster mit variierenden Laserleistungen und Pulslängen erzeugt. Es wurden Leistungen von 10-50 mW und Pulslängen von 0.4-50 ms verwendet. Dies entspricht Leistungsdichten von 144 bis 720 W cm⁻².

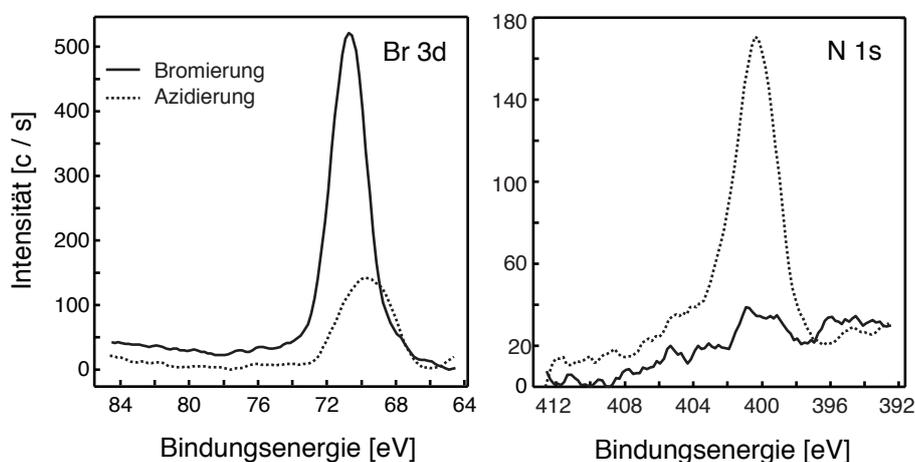


Abbildung 4.33: XPS-Spektren nach der lokalen Bromierung und Azidierung. Gezeigt ist jeweils der Brom-Peak (70 eV) und der Stickstoff-Peak (400 eV) [204].

a. Die Messungen wurden von Physical Electronics mit dem PHI VersaProbe II durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die so entstandenen bromierten Bereiche wurden im Anschluss azidiert, aminiert und mit Au-NP markiert. Abbildung 4.34 zeigt REM-Bilder mit typischen Ergebnissen. Diese Punktstrukturen wurden mit einer Laserleistung von 25 mW und Pulslängen von 5-15 ms gefertigt. Bei einer Pulslänge von 5 ms (Abbildung 4.34a) werden vollständig mit Au-NP belegte Punktstrukturen mit einem Durchmesser von 5 μm erhalten (Bereich 2). Der Durchmesser der Struktur ist somit 3 μm größer als der Laserspot. Werden längere Pulse verwendet, entstehen deutlich größere Strukturen. Abbildung 4.34b und c zeigen Strukturen, die mit Pulslängen von 10 ms (b) und 15 ms (c) erzeugt wurden. Der Durchmesser beträgt hier ca. 20 μm . Zusätzlich zeigt sich in der Mitte der Struktur ein von Au-NP freier Bereich (3).

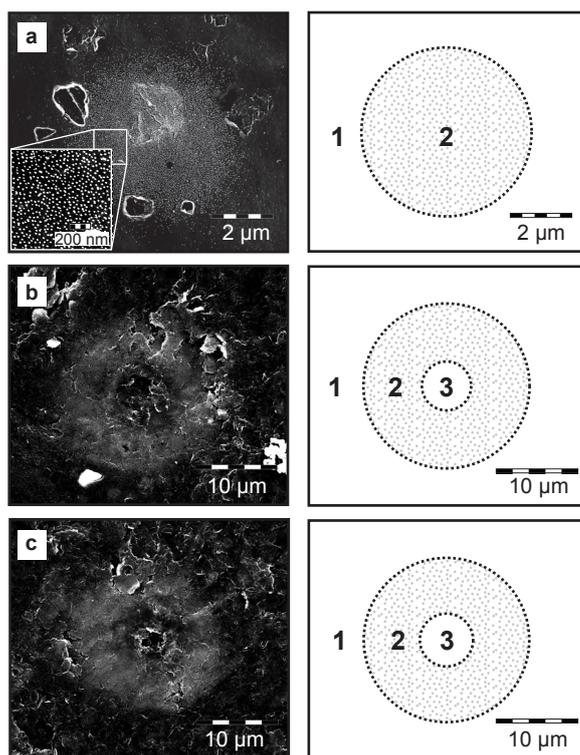


Abbildung 4.34: REM-Bilder von Punktstrukturen, die mit einer Laserleistung von 25 mW, einem Bromdruck von 30 mbar und Pulslängen von: a) 5 ms; b) 10 ms; c) 15 ms erzeugt wurden. Die Skizzen auf der rechten Seite zeigen die verschiedenen Regionen der Strukturen: 1) natives Material; 2) funktionalisiertes Material markiert mit Au-NP; 3) zersetztes Substrat [204].

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Es ist davon auszugehen, dass hier die Leistungsdichte während der Laserbestrahlung so hoch war, dass sich das Graphit/Polymer-Substrat zersetzt hat. Werden höhere Laserleistungen und Pulslängen verwendet, werden noch deutlich größere funktionalisierte Bereiche (Durchmesser bis zu 100 μm) beobachtet, während der von Au-NP freie Bereich in der Mitte der Struktur im betrachteten Parameterbereich annähernd gleich groß blieb.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die direkte laserinduzierte lokale Bromierung und anschließende Funktionalisierung des Graphit/Polymer-Komposites möglich ist. Allerdings hat sich in den Experimenten herausgestellt, dass die Bromierung des Graphit/Polymer-Komposites nicht vollständig reproduzierbar ist. Grund hierfür ist vermutlich die chemische Heterogenität des Materials. Dadurch ist die Verteilung von Graphit und Polymer an der Oberfläche nach dem Fräsen inhomogen, so dass je nach Position unterschiedliche Voraussetzungen für die laserinduzierte Bromierung vorliegen. Das Fräsen ist notwendig, um die dünne Polypropylenschicht, die sich an der Oberfläche während des Spritzgussprozesses bildet, zu entfernen. Zwar wäre eine ungefräste Oberfläche chemisch homogener und würde bessere Voraussetzungen für die laserinduzierte Funktionalisierung bieten, jedoch ist sie mit Blick auf die technische Anwendung nicht von Interesse. Auch eine zusätzliche ODS-Beschichtung brachte keine Vorteile bei der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Eine weitergehende Analyse der Bromierung in Abhängigkeit der Laserparameter ist daher nicht sinnvoll.

4.3.4 Laserablation

Alle Experimente zur Laserablation wurden sowohl auf Proben als auch auf ganzen Bipolarplatten, bestehend aus dem Graphit/Polymer-Kompositmaterial, mit dem in Kapitel 3.6 beschriebenen ns-Festkörperlaser durchgeführt. Durch die schnelle Bearbeitung von großen Bereichen im cm^2 -Maßstab war er optimal geeignet. Für alle Experimente wurde die Pulsfrequenz auf $\nu = 50 \text{ kHz}$ gesetzt und eine Schreibgeschwindigkeit von $v = 500 \text{ mm s}^{-1}$ gewählt, d. h. der Abstand von Puls zu Puls betrug $10 \mu\text{m}$. Es wurden Muster aus parallelen Linien geschrieben. Diese hatten immer einen Abstand von $10 \mu\text{m}$. Bei einem Laserspot von $d_{1/e^2} = 35 \mu\text{m}$ war somit ein Überlappen der Pulse sichergestellt. Die Laserleistung P wurde zwischen 25 und 500 mW variiert.

Die Peak-Fluenz für die gegebenen Leistungen kann berechnet werden nach:

$$\phi_0 = \frac{4 \cdot P}{\pi \cdot \nu \cdot \left(d_{1/e^2}\right)^2} \quad (4.1)$$

Für Laserleistungen von 25 und 500 mW ergeben sich hiernach also Werte zwischen 0.05 und 1 J cm^{-2} . Gerade die kleineren Leistungen (25 bis 100 mW) bewegen sich nach Tabelle 2.1 deutlich unterhalb der Ablationsschwellwerte für Graphit und Polypropylen. Jedoch zeigen sich bereits bei Leistungen von 25 mW sichtbare Veränderungen der bearbeiteten Substrate. Dies deutet daraufhin, dass sich das Graphit/Polymer-Kompositmaterial leichter zersetzt als seine jeweiligen Einzelkomponenten.

Zunächst wurden Laserexperimente auf nativen Substraten durchgeführt. Hierfür wurden jeweils $(1 \times 1) \text{ cm}^2$ große Flächen mit unterschiedlichen Laserleistungen bearbeitet und anschließend wurde auf diesen der statische Wasserkontaktwinkel gemessen. Es zeigte sich, dass der Kontaktwinkel selbst bei der niedrigsten verwendeten Laserleistung von $P = 50 \text{ mW}$ von den ursprünglichen 80° auf $135 \pm 5^\circ$ stieg und dann im Bereich der hier verwendeten Laserleistungen bei diesem Wert blieb (Abbildung 4.35 a). Dies kann sowohl auf die Zersetzung und der damit verbundenen Zunahme der Rauheit, als auch auf Veränderungen der Oberflächenchemie während der Laserbearbeitung zurückgeführt werden. Im

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Lichtmikroskop ist zu erkennen, dass sich im Vergleich zum unbearbeiteten Substrat die Oberfläche signifikant verändert (Abbildung 4.35 a). Die mittels Profilometer ermittelte mittlere Rauheit des laserbearbeiteten Materials erhöht sich leicht auf $R_a=0.5\mu\text{m}$ im Vergleich zum nativen Substrat mit $R_a=0.3\mu\text{m}$. Die Auger-Elektronen-Spektroskopie zeigt hingegen keine chemischen Veränderungen gegenüber dem Spektrum des nativen Substrats (Abbildung 4.30 a). Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Änderungen im Kontaktwinkel allein auf die veränderte Oberflächentopographie des laserbearbeiteten Materials zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung liefert die Cassie-Baxter Gleichung (Gleichung 3.2). Sie stellt dar, dass sich der statische Kontaktwinkel mit der Oberflächenrauheit erhöht.

In Abbildung 4.35 b und c sind die Kontaktwinkeländerungen von APS und PFDT beschichteten Graphit/Polymer-Substraten dargestellt. Auch wenn schon bei kleinen Leistungen von 25 mW optische Unterschiede zwischen den unbearbeiteten und bearbeiteten Bereichen auf PFDT beschichteten Substraten erkennbar sind, tritt eine Kontaktwinkeländerung erst ab einer Leistung von 100 mW auf. Die PFDT- und APS-Schichten sind ganz oder teilweise, aufgrund ihrer Dicke und ihrer optischen Transparenz, durchlässig für grünes Laserlicht. Daher kommen Änderungen in der Benetzbarkeit entweder durch laserinduzierte Veränderung der Substrattopographie und/oder Ablation des Substrats und der Schicht zustande (siehe auch Kapitel 2.3.5). Leistungen unter 100 mW reichen offensichtlich nicht aus, um die PFDT-Schicht durch Ablation zu entfernen und laserinduzierte Veränderungen der Oberflächentopographie haben in diesem Fall keinen Einfluss auf die Benetzbarkeit. Ab $P=100\text{mW}$ stellt sich ein Kontaktwinkel von $135\pm 5^\circ$ ein, der dem des nativen, bearbeiteten Substrats entspricht. Hier reicht vermutlich die Laserleistung aus, um Teile des Substrats und der Schicht zu ablatieren und einen ähnlichen Zustand wie auf dem nativen bearbeiteten Substrat herzustellen. Im Gegensatz dazu erhöht sich der Kontaktwinkel auf APS beschichteten Substraten kontinuierlich mit der eingestellten Laserleistung. Erst ab einer Laserleistung von $>80\text{mW}$ erreicht der Kontaktwinkel einen Wert von $135\pm 5^\circ$.

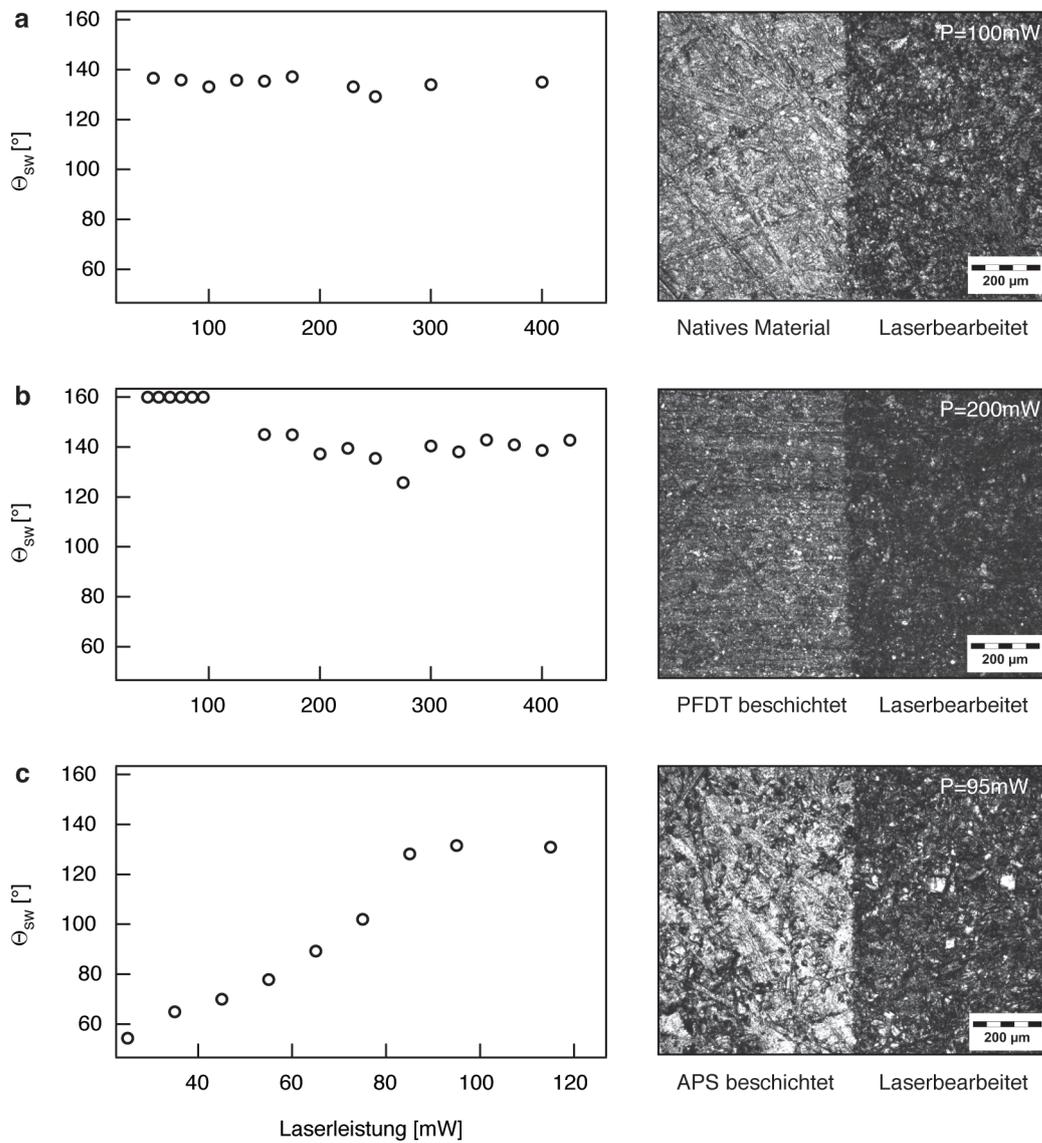


Abbildung 4.35: Veränderung des statischen Wasserkontaktwinkels Θ_{SW} nach der Laserbearbeitung mit verschiedenen Laserleistungen: a) natives Material; b) PFDT und c) APS beschichtetes Material. Die Lichtmikroskopaufnahmen rechts zeigen die Grenze zwischen unbearbeitetem (links) und bearbeitetem Material (rechts) [146].

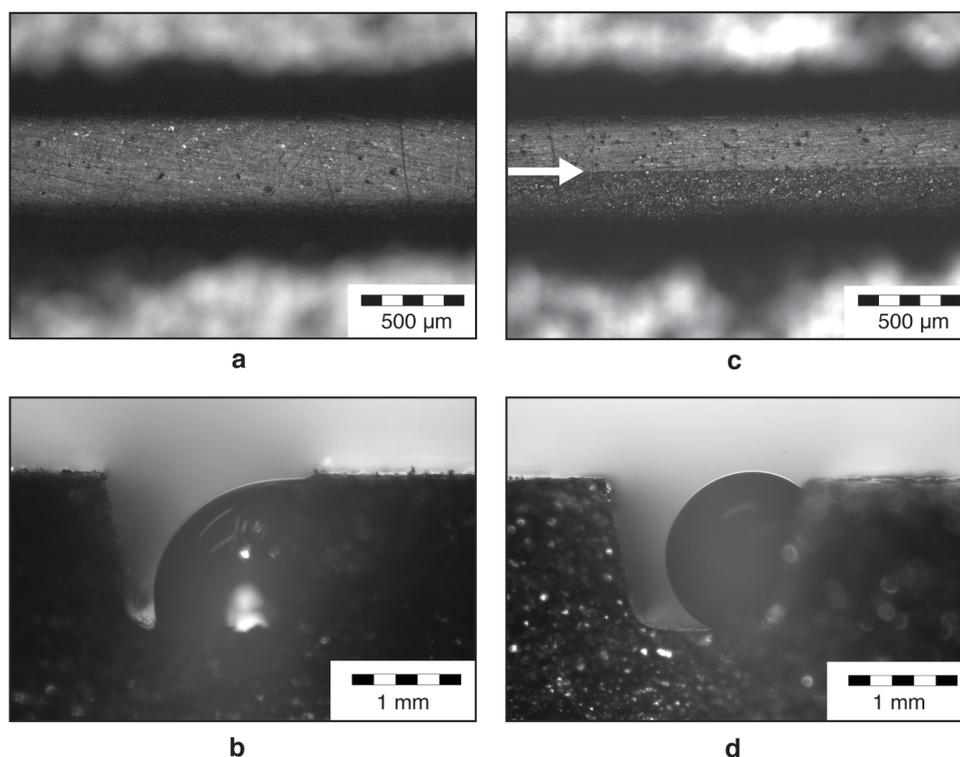


Abbildung 4.36: Lichtmikroskopaufnahmen einzelner Kanäle einer Bipolarplatte: a) native Bipolarplatte (Draufsicht); b) Wassertropfen in der Kanalstruktur aus a); c) halb APS beschichteter (oben) und halb laserbearbeiteter Kanal, der weiße Pfeil zeigt die Grenze zwischen beiden Bereichen (Draufsicht); d) Wassertropfen in der Kanalstruktur aus c) [146].

Oberhalb von 80mW hat die Änderung der Oberflächentopographie, d. h. der Rauheit, wahrscheinlich einen Einfluss auf die Benetzbarkeit, da sie eine Hydrophilisierung bewirkt (wie durch Gleichung 3.2 beschrieben). Ab 80mW findet die vollständige Ablation des Substrats inklusive der Schicht statt und ein Zustand ähnlich dem nativen, bearbeiteten Substrat wird erreicht.

Zusätzlich wurden bereits laserbearbeitete Graphit/Polymer-Substrate mit einem Kontaktwinkel von $135 \pm 5^\circ$ mit APS und PFDT beschichtet. Dies resultierte in Kontaktwinkeln von 80° bzw. 160° . Die Ergebnisse zeigen, dass es mithilfe der Laserbearbeitung von beschichteten Graphit/Polymer-Substraten möglich ist, Strukturen mit unterschiedlichem Benetzungsverhalten zu erzeugen. So kann das Benetzungsverhalten von APS beschichte-

Ergebnisse und Diskussion

ten Substraten mithilfe des Lasers zwischen 55° und 135° eingestellt werden. Auf PFDT beschichteten und nativen Substraten lassen sich Bereiche mit einem Kontaktwinkel von 135° erzeugen.

Aufgrund der hohen Flexibilität der sequentiellen Laserbearbeitung ist es so möglich, auf beschichteten Bipolarplatten Kanalstrukturen mit lokal unterschiedlichem Benetzungsverhalten zu erzeugen. So können z. B. Kanäle, die halb einen hydrophilen und halb einen hydrophoben Charakter entlang der Strömungsrichtung des Wassers aufweisen, erzeugt werden. Abbildung 4.36 a zeigt exemplarisch einen solchen Kanal. In Abbildung 4.36 c sind die beiden unterschiedlichen Bereiche klar zu erkennen. Der obere Bereich ist APS beschichtet ($\Theta_{sw} = 55^\circ$), der untere laserbearbeitet ($\Theta_{sw} = 135^\circ$). Die Seitenansicht zeigt, dass in diesem Fall der Tropfen im Kanal klar auf der hydrophilen Seite bleibt und die Grenzlinie nicht überschreitet (Abbildung 4.36 d).

Grundsätzlich können durch die Kombination der unterschiedlichen Organosiloxanschichten mit der Laserablation viele verschiedene Variationen mit unterschiedlichem Benetzungsverhalten eingestellt werden. So können z. B. die laserbearbeiteten Kanalböden der Bipolarplatte ein hydrophobes Verhalten zeigen, während die APS beschichteten Seitenwände der Kanäle hydrophil sind (siehe Abbildung 4.37). Auch die zwischen den Kanälen liegenden Stege können in ihrem Benetzungsverhalten durch Beschichtung und/oder Laserablation entsprechend angepasst werden.

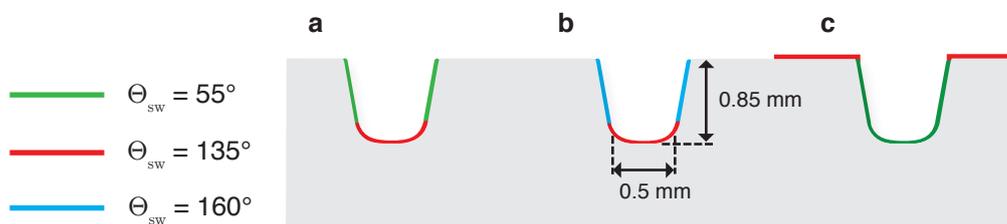


Abbildung 4.37: Schematische Seitenansicht verschiedener möglicher Kombinationen: a) hydrophile Kanalwände, hydrophober Kanalboden; b) super hydrophobe Kanalwände, hydrophober Kanalboden; c) hydrophiler Kanal, hydrophobe Stege.

4.3 Modifikation von Graphit/Polymer-Kompositen

Welche Kombination letztendlich zu einer Verbesserung der Gesamteffizienz einer Brennstoffzelle führt, müssen experimentelle Langzeituntersuchungen mit realen Zellen bzw. ganzen Brennstoffzellenstacks zeigen. Diese werden aktuell vom Zentrum für Brennstoffzellen-Technik durchgeführt. Messungen mit homogen beschichteten Bipolarplatten (also super hydrophob oder hydrophil) zeigen keine Verbesserung der Brennstoffzelle in Bezug auf die Betriebsstabilität und die Zelleistung gegenüber unbeschichteten Bipolarplatten (Kapitel 4.3.2). Zu den Bipolarplatten mit unterschiedlichem Benetzungsverhalten in den Kanälen wurden systematisch verschiedene Kombinationen aus Beschichtung und Laserbearbeitung hergestellt. Bei anschließenden Messungen der Zellspannungen der laufenden Brennstoffzellen zeigte sich, dass tendenziell eine hydrophile Kanalbeschichtung sowie hydrophobe Stege zu einer Verbesserung der Zellspannung führen können. Jedoch sind weitere Untersuchungen nötig, um diesen Effekt zu bestätigen.

5 Zusammenfassung

Aufgrund ihrer exzellenten elektrischen und thermischen Eigenschaften gewinnen graphitische Materialien in technischen Anwendungen zunehmend an Bedeutung. In Form von hochgefüllten Graphit/Polymer-Kompositmaterialien bilden sie z. B. die Grundlage für die Fertigung von hochleitenden Werkstücken. Auch für elektronische Anwendungen bieten sie ein enormes Potential. Verfahren, die den direkten Aufbau lokaler graphitischer Schichten, bzw. Graphen sowie den Aufbau von multifunktionalen Oberflächen auf Graphit und Graphit/Polymer-Kompositen ermöglichen, können sich daher für viele mikroskopische und makroskopische Anwendungen als wertvoll erweisen. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies mittels laserbasierter Prozesse erreicht werden kann.

So wurde die Synthese einer graphitischen Grenzfläche mittels eines cw-Lasers vorgestellt. Als Substrat wurde hierfür Siliciumcarbid verwendet. Durch die Bestrahlung mit dem cw-Laser sollte die Sublimation des Siliciums aus der SiC-Matrix induziert werden. Der verbliebene Kohlenstoff formt im Idealfall Graphen auf der Oberfläche. Da Siliciumcarbid transparent ist, d. h. nicht im sichtbaren Bereich absorbiert, wurde hierfür ein cw-UV-Lasersystem verwendet. In Vorbereitung auf die Laserbearbeitung wurden die Substrate zunächst mit HF behandelt, um die SiO₂-Schicht auf der Oberfläche zu entfernen. Die Laserbearbeitung wurde anschließend in verschiedenen Medien (Vakuum/Argon/Luft) untersucht. Hierfür wurden Blöcke bestehend aus Linien auf das SiC-Substrat geschrieben. Es zeigte sich, dass die laserbearbeiteten Bereiche auf dem SiC-Substrat Photolumineszenz aufweisen. Da Graphen aufgrund einer fehlenden Bandlücke keine Photolumineszenz aufweist, handelt es sich bei den durch Laserbearbeitung entstandenen Strukturen nicht um reines Graphen. Jedoch ist aus der Literatur bekannt, dass bei funktionalisiertem Graphen

Zusammenfassung

oder Graphenoxid Photolumineszenz auftreten kann [167, 168]. Durch die Laserbearbeitung veränderte sich die Oberflächentopographie des SiC-Substrats. In AFM-Untersuchungen stellte sich heraus, dass durch den Laser das sogenannte *Step Bunching* induziert wird. Die typische Stufenstruktur der 4H-SiC(0001)-Oberfläche ändert sich hierbei signifikant: Die Stufenbreite verdoppelt sich im Vergleich zur ursprünglichen Oberfläche von 250 auf 500 nm. Anhand von AFM-Untersuchungen einer einzelnen Linie ist zu erkennen, dass sich durch die Laserbearbeitung eine Schicht mit einer Höhe von ca. 0.2 nm bildet. Auger-Elektronen-Spektren dieser Schicht zeigen eine deutlich erhöhte Kohlenstoffkonzentration. Bei hohen Laserleistungen von 60 bis 100 mW ist in diesen Spektren ein zunehmender graphitischer Charakter der Schicht zu erkennen ($\sim 75\%$ an sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff in der Schicht). *Chemical Maps* von einzelnen Linienstrukturen, die in unterschiedlichen Reaktionsmedien (Vakuum/Argon/Luft) strukturiert wurden, demonstrieren den Einfluss des Prozessmediums auf die Bildung der Kohlenstoffschicht. Nur im Vakuum ist eine Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration im laserbearbeiteten Bereich festzustellen. Jedoch zeigen XPS-Daten, dass auch unter Argon erzeugte Blockstrukturen einen erhöhten Anteil an graphitischem Kohlenstoff aufweisen. Generell bestätigen die XPS-Untersuchungen, dass sich neben der Si-C-Spezies eine graphitische Kohlenstoff-Spezies bildet. In Raman-Spektren von Blockstrukturen, die durch die Laserbearbeitung entstanden sind, sind keine charakteristischen Peaks für Graphen zu erkennen. Diese Ergebnisse legen nahe, dass es sich bei den Kohlenstoffstrukturen um den sogenannten *Buffer Layer* handelt, einer komplexen, teilweise noch an das Substrat gebundenen Kohlenstoffschicht, die die Vorstufe der Graphenbildung auf Siliciumcarbid darstellt. Vermutlich reicht die Leistung des verwendeten Lasers nicht aus, um die für die Graphenbildung benötigten Temperaturen an der Oberfläche zu erzeugen. Um dies zu überprüfen, wurden mithilfe eines einfachen thermokinetischen Modells die Temperaturen während der Laserbearbeitung an der Oberfläche abgeschätzt. Es ergibt sich eine Temperaturerhöhung von 10.5°C im Zentrum des Laserspots bei der mit diesem System maximal möglichen Laserleistung von 100 mW. Bei Heizexperimenten zur Bildung von Graphen auf Siliciumcarbid im UHV wird von Temperaturen ab

1160 °C für die Graphenbildung, sowie 1060 °C für die *Buffer Layer* Bildung berichtet [48]. Die mit dem UV-Laser erreichten Temperaturen sind also für beide Prozesse deutlich zu niedrig. Eine Möglichkeit für die Ausbildung der graphitischen Schicht wäre ein photochemischer Prozess, der die Spaltung der Si-C-Bindung begünstigt und somit die Siliciumsublimation erleichtert. Werden großflächige Strukturen aus Punkten mit geringen Abständen von 1 µm erzeugt, entstehen vergleichsweise dicke Kohlenstoffschichten mit Schichtdicke von ca. 30 nm, die eher amorphen Charakter aufweisen. Auch wenn bei der hier beschriebenen Methode die Laserleistung nicht ausreicht um Graphen direkt zu synthetisieren, könnte der entstandene *Buffer Layer* durch Erhitzen in einer Wasserstoffatmosphäre zu einer Graphenlage umgewandelt werden [52]. Dadurch könnte sich die Möglichkeit ergeben Mikrostrukturen aus Graphen z. B. für elektronische Anwendungen aufzubauen.

Neben der Synthese konnte auch die laserinduzierte Bromierung von organisch/graphitischen Oberflächen demonstriert werden. Für eine detaillierte Untersuchung dieses Prozesses wurde ein ODS/HOPG-Modellsystem gewählt. Dies ist nicht nur in Bezug auf Graphit/Polymer-Komposite von Interesse, sondern könnte auch die laserinduzierte Funktionalisierung von Graphen ermöglichen. Um HOPG zu beschichten, wurden die Substrate im O₂-Plasma aktiviert. Anschließend erfolgte die Beschichtung mit einer ODS-Monoschicht. Die Bromierung wurde in einer Bromgasatmosphäre mit dem fokussierten Strahl eines cw-Lasers ($\lambda = 514 \text{ nm}$) durchgeführt. Anschließend wurden die so bromierten Bereiche nasschemisch mit Azidgruppen substituiert und zu Aminogruppen reduziert. Die Markierung mit citratstabilisierten Goldnanopartikeln erlaubt die Untersuchung der entstandenen Strukturen mittels REM. Jeder dieser Schritte wurde mithilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht und bestätigt. Mit lateral aufgelöster Auger-Elektronen-Spektroskopie (*Chemical Mapping*) konnte gezeigt werden, dass die nasschemische Umwandlung quantitativ abläuft und die Markierung mit Au-NP exakt die funktionalisierten Bereiche widerspiegelt. Dies ermöglicht die Untersuchung der Strukturgrößen der funktionalisierten Bereiche mittels REM. Es wurden punktförmige Strukturen beobachtet deren Durchmesser charakteristisch von den verwendeten Laserleistungen und Pulslängen abhän-

Zusammenfassung

gig ist. Niedrige Laserleistung und kurze Pulslängen führen zu kleinen Strukturdurchmessern. Die Durchmesser steigen nichtlinear mit der Laserleistung und der Pulslänge an. So konnten Durchmesser von 1.2 bis 43.8 μm beobachtet werden. Es sind also Strukturen möglich, die deutlich größer aber auch kleiner als der Laserspot sind ($d_{1/e^2} = 2 \mu\text{m}$). Dies deutet auf einen photothermischen Prozess hin.

Auf Grundlage dieses Verfahrens wurde die laserinduzierte Funktionalisierung zum Aufbau einer lokal unterschiedlichen Oberflächenchemie auf dem Graphit/Polymer-Kompositmaterial genutzt. Hierbei stand speziell die Anpassung der Benetzbarkeit des Materials im Fokus. Das Substrat wurde in einer Bromgasatmosphäre mit dem fokussierten Strahl eines cw-Lasers bestrahlt ($\lambda = 514 \text{ nm}$), was die lokale Bromierung des Substrats ermöglicht. Durch nasschemische Funktionalisierung wurden die Bromgruppen in Aminogruppen umgewandelt. Die Bromierung wurde mittels XPS nachgewiesen. Ergänzend wurden großflächige Bromierungsversuche in einer Bromgasatmosphäre mit einer Glühlampe durchgeführt. Diese zeigten klar, dass sich die Benetzbarkeit des Materials auf diese Weise modifizieren lässt. Eine lokale Modifikation der Benetzbarkeit durch laserinduzierte Funktionalisierung sollte also möglich sein. Jedoch stellte sich heraus, dass vermutlich aufgrund der Inhomogenität des Graphit/Polymer-Kompositmaterials dieser Ansatz nicht vollständig reproduzierbar ist und daher großflächig nicht definiert durchgeführt werden kann.

Um die Benetzbarkeit reproduzierbar zu modifizieren, wurde das Graphit/Polymer-Kompositmaterial mit dünnen organischen Schichten versehen. In Kombination mit lokaler Laserablation konnte so die Benetzbarkeit des Graphit/Polymer-Kompositmaterials gezielt angepasst werden. Dabei stand die Verbesserung des Wassermanagements in PEM-Brennstoffzellen im Fokus, jedoch sollte dieses Verfahren leicht auf ähnliche Materialien ausgeweitet werden können. Grundlage dieses Verfahrens ist die O_2 -Plasmabehandlung des Graphit/Polymer-Komposites. Ziel war es hierbei die Oberfläche zu hydroxylieren, um eine nachfolgende Silanisierung zu ermöglichen. Es wurde ein Parameterfenster bestimmt, in dem dies möglich ist, ohne die Oberflächentopographie durch den im Plasma einsetzenden Ätzprozess zu verändern. Anschließend wurde das Substrat mit einer Organosiloxanschicht

beschichtet. Aufgrund der kovalenten Anbindung an das Substrat durch Polymerisationsreaktionen und der hohen Stabilität dieser Schichten, sind diese gut für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen mit Betriebstemperaturen von 60-80°C geeignet. Diese Beschichtungen bieten die Möglichkeit, durch Auswahl des Precursormoleküls das Benetzungsverhalten des Graphit/Polymer-Kompositmaterials gezielt zu verändern. Die chemische Struktur dieser Schichten wurde mittels Auger-Elektronen-Spektroskopie untersucht. Die Spektren bestätigen, dass die Beschichtung erfolgreich durchgeführt werden kann. Es wurden, abhängig vom Precursormolekül, Schichtdicken von maximal 500 nm erreicht. Je nach der chemischen Funktionalität des Precursormoleküls lassen sich statische Wasserkontaktwinkel von 55° bis 160° einstellen. Insbesondere der mit einer PFDT-Beschichtung erreichte Kontaktwinkel von 160° ist bemerkenswert, da so eine superhydrophobe Oberfläche erreicht wird. Diese Beschichtungen beeinflussen auch das dynamische Benetzungsverhalten des Graphit/Polymer-Kompositmaterials, sowie das der daraus hergestellten Bipolarplatten erheblich. Dies konnte durch die Beobachtung mit einer *High-Speed-CCD*-Kamera gezeigt werden. Werden vollständig beschichtete Bipolarplatten in realen Brennstoffzellen vermessen, haben die unterschiedlichen Beschichtungen einen deutlichen Effekt auf das Betriebsverhalten der PEM-Brennstoffzelle. In den hier durchgeführten Messungen kam es jedoch nicht zu einem stabileren Betriebsverhalten. Eine mögliche Erklärung wäre, dass eine vollständig hydrophobe Beschichtung der BPP den Wassertransport durch die Kanäle eher behindert, während eine vollständig hydrophile Beschichtung eher dazu führt, dass die Kanäle der BPP zu sehr geflutet werden. Ein möglicher Ansatzpunkt ist, die Benetzbarkeit innerhalb der Kanäle und auf den Stegen der Bipolarplatte zu variieren, z. B. mit hydrophilen Kanalwänden und einem hydrophoben Kanalboden, um den Wassertransport so gezielt zu verbessern.

Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist die beschichteten Substrate mittels eines Kurzpulslasers ($\lambda = 532 \text{ nm}$) zu strukturieren. Dies erlaubt eine laterale Variation der Benetzbarkeit. In Abhängigkeit von der jeweiligen Beschichtung lassen sich durch die Variation der Laserleistung lokal unterschiedliche Kontaktwinkel im Bereich von 55° bis 135° einstellen.

Zusammenfassung

len. So ist es möglich, z. B. die Kanalstruktur einer Bipolarplatte mit hydrophoben und hydrophilen Bereichen zu versehen.

In dieser Arbeit konnte erfolgreich gezeigt werden, dass laserbasierte Verfahren ein flexibles Werkzeug für die Synthese und Modifikation von graphitischen Grenzflächen darstellen. Der Einsatzbereich erstreckt sich hierbei über die gezielte Modifikation der Oberfläche im Mikro- und Nanometerbereich bis hin zur großflächigen Anwendung für konkrete technische Problemstellungen. Aufgrund des geringen experimentellen Aufwands und der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten stellen laserbasierte Verfahren einen sehr vielversprechenden Ansatz dar, graphitische Materialien zu synthetisieren oder zu modifizieren.

6 Anhang

6.1 Publikationsliste

Folgende Beiträge in referierten Fachmagazinen und Büchern entstanden im Rahmen dieser Arbeit:

1. M. Schade, S. Franzka, A. Schröter, F. Cappuccio, M. Gajda, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Chemical functionalization of carbon/polymer bipolar plate materials via oxygen plasma activation and subsequent silanization*, Surf. Coat. Technol. 240 (2014) 255-260.
2. O. Ochedowski, O. Osmani, M. Schade, B. K. Bussmann, B. Ban-d'Etat, H. Lebius & M. Schleberger, *Graphitic nanostripes in silicon carbide surfaces created by swift heavy ion irradiation*, Nat Commun 5 (2014) 3913.
3. M. Schade, Franzka, A. Schröter, F. Cappuccio, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Laser patterning of silanized carbon/polymer bipolarplates with tailored wettability for fuel cell applications*, in: Laser Surface Modification and Adhesion, K. L. Mittal & T. Bahners (Ed.), pp. 263-287, Scrivener Publishing LLC, Salem, 2014.
4. M. Schade, S. Franzka, F. Cappuccio, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Photothermally induced bromination of carbon/polymer bipolar plate materials for fuel cell applications*, Appl. Surf. Sci. (2014) Angenommen, im Druck.
5. M. Schade, S. Franzka and N. Hartmann, *Photothermal functionalization of organo/graphite interfaces*, in Vorbereitung.

6.2 Vorträge und Poster

Folgende Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen entstanden im Rahmen dieser Arbeit:

Vorträge

1. DPG Frühjahrstagung,
Dresden, Germany, 13. - 18. Mar. 2011
"Photothermally induced chemical patterning of organic monolayers on oxide-free silicon substrates"
2. MRS Fall Meeting & Exhibit,
Boston, USA, 28. Nov. - 2. Dec. 2011
"Chemical functionalization of C/polymer electrode materials for fuel cell applications"

Poster

1. 3rd IRUN Symposium on Nanotechnology,
Barcelona, Spain, 14. - 15. Oct. 2010,
"Photothermally induced bromination of organic monolayers on oxide-free silicon substrates"
2. EMRS Spring Meeting,
Strasbourg, France, 14. - 18. May. 2012,
"Laser chemical functionalization of C/Polymer electrode materials for fuel cell applications"
3. pre-ACS symposium on the Energy Frontier: Controlling Matter at the Nanoscale,
Philadelphia, USA, 17. - 18. Aug. 2012,
"Chemical functionalization of C/Polymer electrode materials for fuel cell applications"
4. 112th Bunsentagung (Annual German Conference on Physical Chemistry),
Karlsruhe, Germany, 09. - 11. May. 2013,
"Photothermally induced bromination of organic monolayers on graphite"
5. EMRS Spring Meeting,
Lille, France, 26. - 30. May. 2014,
"Photothermally induced bromination of carbon/polymer bipolar plate materials for fuel cell applications"

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

arb. unit	<i>arbitrary unit</i>
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AE	Auger-Elektronen
AFM	<i>Atomic Force Microscope/Atomic Force Microscopy</i> (Rasterkraftmikroskop)
AOTF	<i>Acousto-Optical Tunable Filter</i> (Durchstimmbarer akusto-optischer Filter)
APS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
Au-NP	Goldnanopartikel
BPP	Bipolarplatte
cw	<i>Continous Wave</i> (Dauerstrich)
CMA	<i>Cylindrical Mirror Analyser</i> (Analysator bei der AES)
DMF	Dimethylformamid
DPSS	<i>Diode Pumped Solid State</i> (Dioden-gepumpter Festkörperlaser)
fs	Femtosekunde
FPS	<i>Frames Per Second</i> (Bilder pro Sekunde)
GDL	<i>Gas Diffusion Layer</i> (Gasdiffusionsschicht)
HOPG	<i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i>
HF	Flusssäure
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LFM	<i>Lateral Force Microscopy</i> (Lateralkraftmikroskopie)
LM	Lichtmikroskopie
MPEG	2-[Methoxy(polyethyleneoxy)propyl]trimethoxysilan
Nd:YAG	Neodym:Yttrium-Aluminium-Granat
ns	Nanosekunde
ODS	Octadecylsiloxan
OTS	n-Octadecyltrichlorsilan

Anhang

OPSL	<i>Optically pumped solid state</i> (optisch gepumpter Festkörperlaser)
p.a.	<i>pro analysi</i>
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
PFDT	1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane
REM	Rasterelektronenmikroskop/Rasterelektronenmikroskopie
TEM	<i>Transversal Electromagnetic Mode</i> (transversalelektromagnetische Mode)
TEM ₀₀	<i>Transversal Electromagnetic Mode</i> (Grundmode)
SAM	<i>Self Assembled Monolayer</i> (Selbstorganisierende Monoschicht)
SED	Sekundärelektronendetektor
UHV	Ultrahochvakuum (Vakuumbereich von 1×10^{-7} bis 1×10^{-12} mbar)
UV	Ultraviolett
Vis	Sichtbares Licht
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
ZBT	Zentrum für BrennstoffzellenTechnik
2D	Zweidimensional

Symbole

A	Präexponentieller Faktor
d_L	Optisch limitierender Durchmesser
d_0	Durchmesser des unfokussierten Laserstrahls (bei $1/e^2$)
d_{1/e^2}	Laserspotdurchmesser im Fokus (bei $1/e^2$)
E_A	Aktivierungsenergie
E_a^0, E_k^0	Thermodynamisches Halbzellenpotential
ΔE^0	Elektromotorische Kraft
f	Brennweite einer Linse/Objektiv
f_i	Benetzter Oberflächenanteil (Cassie-Baxter Gleichung)
H	Kontaktwinkelhysterese
I	Intensität

6.3 Verwendete Abkürzungen und Symbole

I_0	Modifizierte Besselfunktion 0. Ordnung
K_{1/e^2}	<i>Truncation-Faktor</i> des beugungslimitierten Spotdurchmessers
n	Brechungsindex
NA	Numerische Apertur
P	Laserleistung
P_0	Maximale Laseraustrittsleistung
R_a	Arithmetische Mittenrauheit
R_{Gas}	Allgemeine Gaskonstante
R	Reflektivität
r	Radius bzw. radialer Abstand
r_T	<i>Truncation Ratio</i>
T_h	Höchste Prozesstemperatur
T_k	Fitparameter für die Kirchhoff-Transformation
T_{max}	Maximaler Temperaturanstieg
T_n	Niedrigste Prozesstemperatur
$T(r)$	Temperatur in Abhängigkeit von der radialen Distanz
T_0	Raumtemperatur
v	Schreibgeschwindigkeit
w	Massenanteil
x, y, z	Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem
z_r	Rayleighlänge
α	Absorptionskoeffizient
γ_{WL}	Grenzflächenenergie zwischen Wasser/Luft
γ_{OW}	Grenzflächenenergie zwischen Oberfläche/Wasser
γ_{OL}	Grenzflächenenergie zwischen Oberfläche/Luft
Θ_{SW}	Statischer Wasserkontaktwinkel
Θ_{AW}	Vorrückwinkel
Θ_{RW}	Rückzugswinkel

Anhang

Θ_{FW}	Abrollwinkel
κ	Spezifische Wärmeleitfähigkeit
λ	Wellenlänge
ν	Laserpulsfrequenz
τ	Laserpulslänge
ϕ	Fluenz
ϕ_0	Peak Fluenz
\perp	Senkrecht
\parallel	Parallel

6.4 Angaben zu den AES-Messungen

Tabelle 6.1: Für die Auswertung betrachtete Auger-Übergänge ($dN(E)/dE$) und ihre vollständigen Bezeichnungen, sowie die für die Auswertung verwendeten Hintergrundenergien (siehe Kapitel 3.7.5) nach [205].

<i>Bezeichnung</i>	<i>Übergang</i>	E_2 [eV]	E_1 [eV]	E_3 [eV]
C1	KL _{2,3} L _{2,3}	275	249	283
N1	KL _{2,3} L _{2,3}	389	365	399
O1	KL _{2,3} L _{2,3}	510	490	524
F1	KL _{2,3} L _{2,3}	659	638	672
Si1	L _{2,3} VV	96	76	110
Si2	KL _{2,3} L _{2,3}	1621	1598	1632
Br5	M _{4,5} N _{2,3} N _{2,3}	57	36	70
Br1	L ₃ M _{4,5} M _{4,5}	1393	1371.5	1405.5
Au3	M ₅ N _{6,7} N _{6,7}	2022	1998	2032
Au4	M ₄ N _{6,7} N _{6,7}	2107	2083	2117

6.5 Berechnung der Temperaturprofile

Wird eine Oberfläche mit einem mikrofokussierten Laser bestrahlt, wird das Licht absorbiert und die Oberfläche lokal erwärmt. Die Wärme wird in das Substrat abgeleitet. Da die Wärmeleitung in einem Festkörper hoch ist, stellt sich nach kurzer Zeit ein stationäres Temperaturprofil ein (< 100 ns). Für die Berechnung der Temperaturprofile werden dimensionslose Koordinaten $r^* = r / d_{1/e^2}$ und $z^* = z / d_{1/e^2}$ sowie ein dimensionsloser Absorptionskoeffizient $\alpha^* = \alpha / d_{1/e^2}$ verwendet. Für den Fall, dass die Laserstrahlung schon an der Oberfläche komplett absorbiert wird ($\alpha \rightarrow \infty$), kann bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit und der Reflektivität der lokale Temperaturanstieg nach folgender Gleichung berechnet werden [121, 132]

$$\Delta T(r^*) = T_{\max} I_0 \left(\frac{r^{*2}}{2} \right) \exp \left(-\frac{r^{*2}}{2} \right) \quad (6.1)$$

Hierbei ist r^* der radiale Abstand zum Zentrum des Laserspots, T_{\max} der maximale Temperaturanstieg, I_0 die modifizierte Besselfunktion 0. Ordnung und d_{1/e^2} der Durchmesser des Laserspots. Der maximale Temperaturanstieg lässt sich nach

$$T_{\max} = \frac{P(1-R)\sqrt{2/\pi}}{\kappa d_{1/e^2}} \quad (6.2)$$

berechnen. P ist die Leistung des Laserstrahls, R die Reflektivität des Substrats und κ die Wärmeleitfähigkeit. Findet die Absorption in einem gewissen Volumen statt ($\alpha \neq \infty$), ist der Temperaturanstieg gegeben durch [121]:

$$\Delta T(r^*, z^*) = \frac{\alpha^*}{\sqrt{\pi}} T_{\max} \int_0^\infty \frac{d\zeta}{\alpha^* - \zeta} J_0(\zeta r^*) \cdot [\alpha^* \exp(-\zeta z^*) - \zeta \exp(-\alpha^* z^*)] \exp\left(\frac{-\zeta^2}{4}\right) \quad (6.3)$$

J_0 ist dabei die Besselfunktion 1. Ordnung, ζ eine Integrationsvariable. Das Integral lässt sich durch numerische Integration berechnen.

6.5 Berechnung der Temperaturprofile

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit κ wird durch die sogenannte Kirchhoff-Transformation korrigiert [121, 132]:

$$T(r) = T_k + (T_0 - T_k) \exp\left(\frac{\Delta T(r)}{T_0 - T_k}\right) \quad (6.4)$$

T_0 entspricht hierbei der Grundtemperatur des Substrats. T_k ist ein experimentell bestimmter Fit-Parameter und beträgt für Siliciumcarbid 115 K [206]. Für 4H-SiC lässt sich die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten nach folgender empirischen Beziehung bestimmen [182]:

$$\alpha(T) = 134 - 0.4T + 2.14 \times 10^{-3}T^2 \quad (6.5)$$

Die in Tabelle 6.2 aufgeführten Parameter wurden in dieser Arbeit für die Bestimmung der Temperaturprofile auf 4H-SiC verwendet.

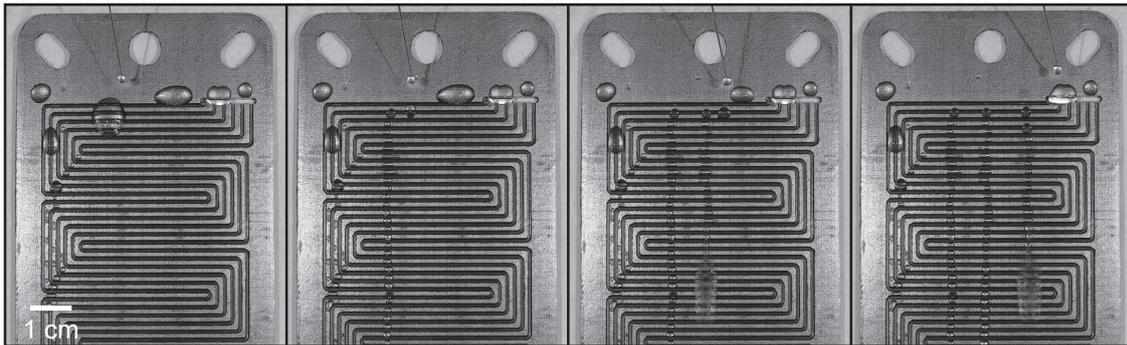
Tabelle 6.2: Werte für die Berechnung der Temperaturprofile auf 4H-SiC bei 300 K.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Symbol</i>	<i>Wert</i>
Absorptionskoeffizient	α	210 cm ⁻¹ [182]
Fitparameter	T_k	115 K [206]
Laserspotdurchmesser	d_{1/e^2}	0.9 μ m
Reflektivität	R	0.215 (gemessen)
Wärmeleitfähigkeit	κ	370 W m ⁻¹ K ⁻¹ [144]
Substrattemperatur	T_0	300 K

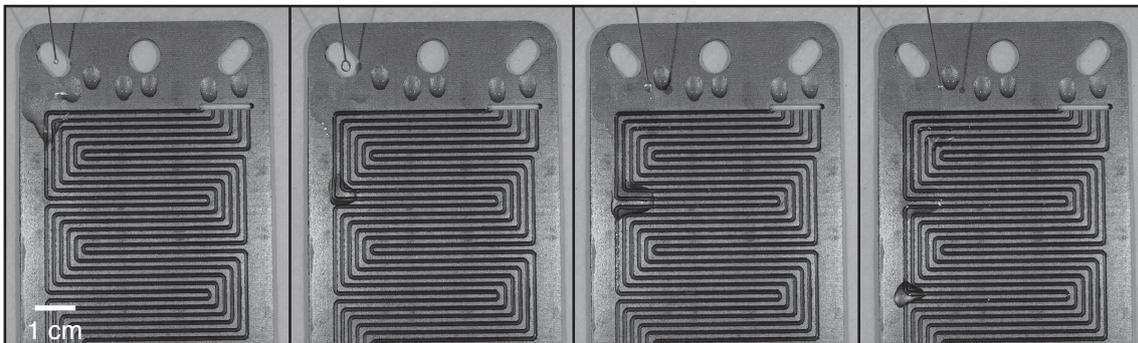
6.6 Dynamisches Benetzungsverhalten auf Bipolarplatten

Werden ganze Bipolarplatten mit PFDT bzw. APS beschichtet, verändert dies das gesamte dynamische Benetzungsverhalten. Die Abbildung zeigt exemplarisch einzelne Frames aus einer *High-Speed* Videoaufnahme. Für Details siehe Kapitel 4.3.2.

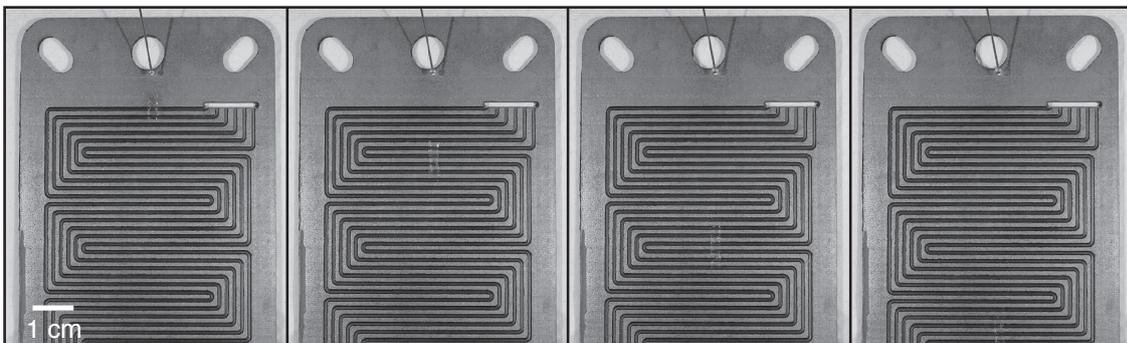
Native Bipolarplatte



APS beschichtete Bipolarplatte



PDFT beschichtete Bipolarplatte



6.7 Verwendete Muster zur Laserstrukturierung

Exemplarische Lasermuster für die jeweiligen Experimente. Gezeigt ist die grafische Darstellung und das dazugehörige Makro für die angegebene Steuersoftware. Linien werden schwarz dargestellt, Einzelpulse (Punkte) in türkis.

Muster zur Strukturierung einer Bipolarplatte

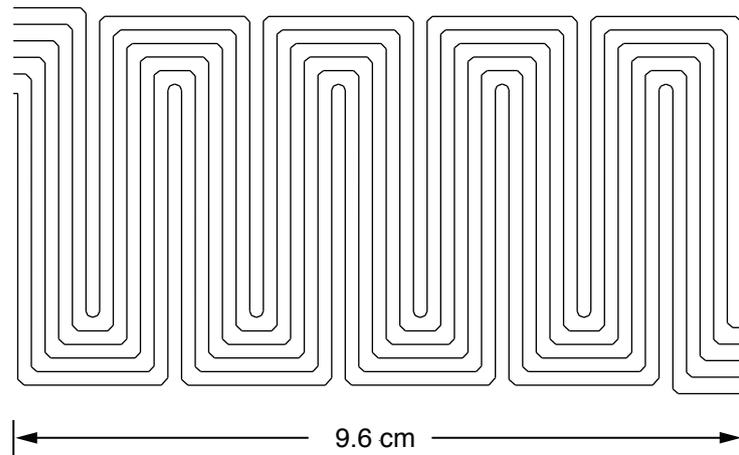


Abbildung 6.1: Muster zur Strukturierung der Kanalstruktur (Böden) einer Bipolarplatte.

Makro zur Ausführung in *EWLaserCutting* (von links oben nach rechts unten pro Seite):

VectorCutting 1.0	LNE -23.702,-17.056	LNE 14.673,6.267
OBJ 0,-90	LNE 14.717,-17.056	LNE -23.493,6.267
	LNE 15.221,-16.818	LNE -24.462,7.125
STP -25.58,-48.082	LNE 15.475,-16.162	LNE -24.462,25.172
LNE -25.58,-39.334	LNE 15.221,-15.506	LNE -23.695,26.019
LNE -24.954,-38.625	LNE 14.717,-15.267	LNE 14.646,26.019
LNE 14.739,-38.625	LNE -23.478,-15.267	LNE 15.217,26.267
LNE 15.203,-38.37	LNE -24.447,-14.409	LNE 15.472,26.923
LNE 15.457,-37.714	LNE -24.447,3.638	LNE 15.218,27.579
LNE 15.203,-37.058	LNE -23.68,4.485	LNE 14.646,27.824
LNE 14.739,-36.804	LNE 14.673,4.485	LNE -23.478,27.824
LNE -23.5,-36.804	LNE 15.204,4.718	LNE -24.447,28.682
LNE -24.452,-35.961	LNE 15.459,5.374	LNE -24.447,46.728
LNE -24.452,-17.914	LNE 15.205,6.03	LNE -23.68,47.576

Anhang

LNE 14.221,47.576
LNE 14.221,48.154
END
OBJ 0,-90
STP -23.39,-48.082
LNE -23.39,-41.128
LNE -22.763,-40.422
LNE 16.542,-40.422
LNE 17.252,-39.737
LNE 17.257,-35.748
LNE 16.674,-35.005
LNE -21.913,-35.005
LNE -22.652,-34.312
LNE -22.652,-34.308
LNE -22.652,-19.587
LNE -22.005,-18.858
LNE 16.542,-18.858
LNE 17.257,-18.181
LNE 17.252,-14.192
LNE 16.669,-13.447
LNE -21.918,-13.448
LNE -22.657,-12.75
LNE -22.657,1.971
LNE -22.01,2.704
LNE 16.537,2.7
LNE 17.252,3.377
LNE 17.252,7.366
LNE 16.669,8.072
LNE -21.918,8.072
LNE -22.657,8.764
LNE -22.657,23.491
LNE -22.01,24.224
LNE 16.537,24.219
LNE 17.252,24.897
LNE 17.252,28.886
LNE 16.669,29.636
LNE -21.918,29.635
LNE -22.657,30.328
LNE -22.657,45.054
LNE -22.01,45.787
LNE 16.051,45.783
LNE 16.81,46.524
LNE 16.812,48.154

END

OBJ 0,-90
STP -21.196,-48.082
LNE -21.196,-42.913
LNE -20.569,-42.204
LNE 18.339,-42.204
LNE 19.054,-41.523
LNE 19.054,-33.966
LNE 18.486,-33.22
LNE -20.119,-33.22
LNE -20.855,-32.511
LNE -20.855,-21.42
LNE -20.119,-20.645
LNE 18.333,-20.645
LNE 19.054,-19.967
LNE 19.054,-12.41
LNE 18.468,-11.664
LNE -20.119,-11.644
LNE -20.855,-10.955
LNE -20.855,0.136
LNE -20.119,0.911
LNE 18.278,0.911
LNE 19.061,1.575
LNE 19.061,9.132
LNE 18.475,9.878
LNE -20.112,9.877
LNE -20.848,10.587
LNE -20.847,21.678
LNE -20.112,22.453
LNE 18.341,22.453
LNE 19.061,23.131
LNE 19.061,30.688
LNE 18.475,31.434
LNE -20.112,31.434
LNE -20.848,32.143
LNE -20.848,43.234
LNE -20.119,43.981
LNE 18.282,43.98
LNE 19.017,44.672
LNE 19.017,48.154

END

OBJ 0,-90
STP -19.013,-48.082
LNE -19.013,-44.699
LNE -18.386,-43.99
LNE 20.125,-43.99
LNE 20.851,-43.309
LNE 20.851,-32.169
LNE 20.274,-31.425
LNE -18.313,-31.425
LNE -19.049,-30.716
LNE -19.049,-23.232
LNE -18.313,-22.452
LNE 20.14,-22.451
LNE 20.845,-21.773
LNE 20.845,-10.598
LNE 20.274,-9.878
LNE -18.313,-9.878
LNE -19.049,-9.169
LNE -19.049,-1.685
LNE -18.313,-0.905
LNE 20.14,-0.905
LNE 20.845,-0.226
LNE 20.845,10.949
LNE 20.269,11.675
LNE -18.319,11.675
LNE -19.054,12.384
LNE -19.054,19.868
LNE -18.319,20.648
LNE 20.134,20.648
LNE 20.84,21.326
LNE 20.839,32.502
LNE 20.269,33.222
LNE -18.319,33.222
LNE -19.054,33.931
LNE -19.054,41.415
LNE -18.319,42.196
LNE 20.509,42.196
LNE 21.207,42.873
LNE 21.207,48.145

END

6.7 Verwendete Muster zur Laserstrukturierung

OBJ 0,-90	LNE 22.649,19.531	LNE -14.673,-6.29
STP -16.819,-48.082	LNE 22.649,34.032	LNE -15.227,-6.033
LNE -16.819,-46.496	LNE 21.801,35.01	LNE -15.481,-5.377
LNE -16.192,-45.787	LNE -16.509,35.01	LNE -15.227,-4.721
LNE 21.927,-45.787	LNE -17.256,35.724	LNE -14.673,-4.491
LNE 22.642,-45.11	LNE -17.256,39.651	LNE 23.713,-4.491
LNE 22.642,-30.317	LNE -16.52,40.389	LNE 24.433,-3.813
LNE 22.071,-29.628	LNE 22.677,40.389	LNE 24.433,14.582
LNE -16.516,-29.629	LNE 23.393,41.078	LNE 23.818,15.259
LNE -17.263,-28.924	LNE 23.393,48.145	LNE -14.629,15.259
LNE -17.263,-25.025		LNE -15.21,15.508
LNE -16.522,-24.243	END	LNE -15.464,16.164
LNE 21.931,-24.243		LNE -15.21,16.82
LNE 22.648,-23.559	OBJ 0,-90	LNE -14.629,17.05
LNE 22.647,-8.72	STP -14.317,-48.082	LNE 23.726,17.05
LNE 22.076,-8.081	LNE -14.317,-47.59	LNE 24.446,17.729
LNE -16.511,-8.081	LNE 23.768,-47.59	LNE 24.446,36.123
LNE -17.257,-7.366	LNE 24.428,-46.903	LNE 23.831,36.801
LNE -17.257,-3.44	LNE 24.428,-28.536	LNE -14.66,36.801
LNE -16.553,-2.702	LNE 23.846,-27.837	LNE -15.205,37.061
LNE 21.905,-2.702	LNE -14.653,-27.837	LNE -15.459,37.717
LNE 22.643,-2.02	LNE -15.218,-27.586	LNE -15.205,38.373
LNE 22.643,12.774	LNE -15.471,-26.93	LNE -14.66,38.599
LNE 22.072,13.463	LNE -15.218,-26.274	LNE 24.849,38.599
LNE -16.515,13.461	LNE -14.653,-26.04	LNE 25.582,39.277
LNE -17.261,14.166	LNE 23.713,-26.04	LNE 25.582,48.145
LNE -17.261,18.066	LNE 24.433,-25.362	
LNE -16.52,18.848	LNE 24.433,-6.967	END
LNE 21.932,18.848	LNE 23.818,-6.289	

Muster zur laserinduzierten Modifikation von HOPG

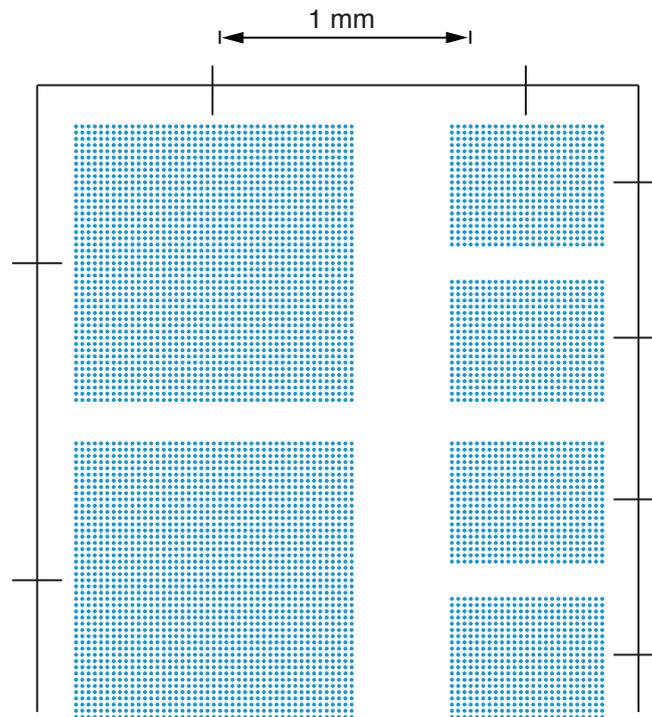


Abbildung 6.2: Muster für die AES-Untersuchungen.

Makro zur Ausführung in *Laserpatterning 2* (von links oben nach rechts unten pro Seite):

dcmode	off	on
150000 sa	10000 sv	200 0 0 r
10000 sv	2400 1600 0 r	off
//Startpositon	500 sv	10000 sv
-1300 522 0 r	on	0 -625 0 r
//Linien	200 0 0 r	500 sv
1 presetvolt	off	on
500 sv	10000 sv	-200 0 0 r
on	0 -625 0 r	off
200 0 0 r	500 sv	10000 sv
off	on	-2150 2110 0 r
10000 sv	-200 0 0 r	550 60 0 r
0 -1275 0 r	off	500 sv
500 sv	10000 sv	on
on	0 -650 0 r	0 200 0 r
-200 0 0 r	500 sv	off
158		

6.7 Verwendete Muster zur Laserstrukturierung

10000 sv	2 repeat	trigger
1250 0 0 r	1 presetpulse	25 0 0 r
500 sv	2 presetvolt	endrepeat
on	on	-625 -25 0 r
0 -200 0 r	45 repeat	endrepeat
off	45 repeat	off
10000 sv	100 sleep	0 -125 0 r
450 -2400 0 r	trigger	endrepeat
500 sv	25 0 0 r	0 -25 0 r
on	endrepeat	2 repeat
0 2520 0 r	-1125 -25 0 r	2 presetpulse
-2400 0 0 r	endrepeat	3 presetvolt
0 -2520 0 r	off	on
off	0 -150 0 r	20 repeat
10000 sv	endrepeat	25 repeat
155 2355 0 r	1500 2550 0 r	100 sleep
pause	2 repeat	trigger
pulsemode	2 presetpulse	25 0 0 r
150000 sa	3 presetvolt	endrepeat
5000 sv	on	-625 -25 0 r
pause	20 repeat	endrepeat
// Brom einlassen	25 repeat	off
// Punkte	100 sleep	0 -125 0 r
		endrepeat

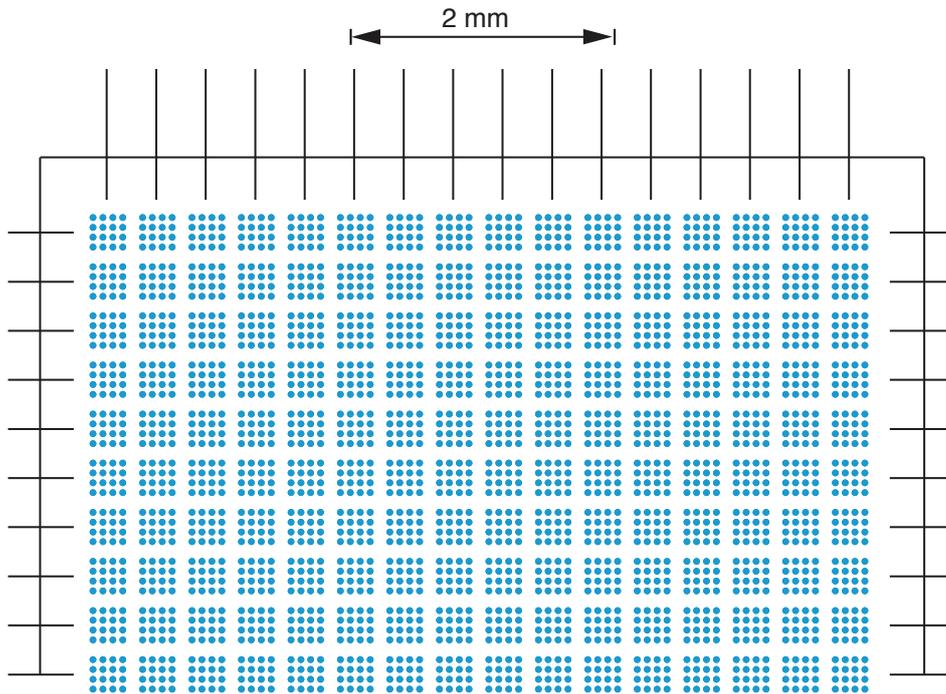


Abbildung 6.3: Muster für die Variation der Laserparameter.

Makro zur Ausführung in *Laserpatterning 2* (von links oben nach rechts unten pro Seite):

```

dcmode          10000 sv          endrepeat
150000 sa       375 -1100 0 r     // Kasten
10000 sv        endrepeat        245 375 0 r
pause          -6750 -150 0 r    500 sv
//Programm startet von der // Horizontalen 100 sleep
Mitte          10 repeat         on
//Startposition 100 sleep        0 3950 0 r
-2825 1850 0 r 500 sv           off
1 repeat       on               on
// Markierungen 500 0 0 r       6700 0 0 r
// Vertikalen   off            off
1 presetvolt   10000 sv        on
16 repeat      6183 0 0 r      0 -3950 0 r
0 100 0 r      500 sv         off
100 sleep      on              10000 sv
500 sv         500 0 0 r      -6200 -1500 0 r
on             off            endrepeat
0 1000 0 r     10000 sv      //Übergang Punkte
off            -7183 -375 0 r -100 4990 0 r
    
```

6.7 Verwendete Muster zur Laserstrukturierung

endrepeat	1 presetvolt	endrepeat
pulsemode	10 repeat	-300 -75 0 r
150000 sa	nextpresetvolt	endrepeat
5000 sv	on	off
pause	4 repeat	0 -75 0 r
// Punkte	4 repeat	endrepeat
1 repeat	100 sleep	nextpresetpulse
1 presetpulse	trigger	375 3750 0 r
16 repeat	75 0 0 r	endrepeat
		endrepeat

Muster für die laserbasierte Synthese von graphitischem Kohlenstoff

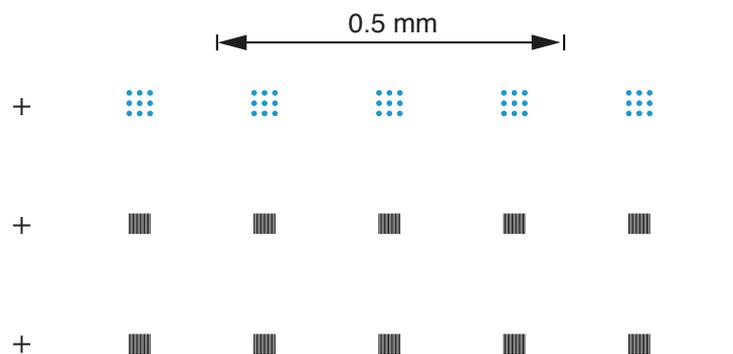


Abbildung 6.4: Muster für die Untersuchungen der Struktur. Die Laserparameter können variiert werden.

Makro zur Ausführung in *Laserpatterning 2* (von links oben nach rechts unten pro Seite):

dcmode	5 sv	off
150000 sa	on	15000 sv
10000 sv	25 0 0 r	1035 0 0 r
//Programm startet von der	off	// Minus 1
Mitte	15000 sv	5 sv
//Startposition	-12.5 -12.5 0 r	on
1 presetvolt	5 sv	0 -25 0 r
-633 430 0 r	on	off
// Kreuz 1	0 25 0 r	15000 sv

Anhang

-1047.5 -160 0 r	5 sv	nextpresetpulse
//Kreuz 2	on	135 0 0 r
5 sv	0 25 0 r	endrepeat
on	off	-900 -175 0 r
25 0 0 r	15000 sv	dcmode
off	1035 0 0 r	2 repeat
15000 sv	// Minus 3	1 presetvolt
-12.5 -12.5 0 r	5 sv	5 repeat
5 sv	on	5 sv
on	0 -25 0 r	8 repeat
0 25 0 r	off	50 sleep
off	15000 sv	on
15000 sv	-880 347.5 0 r	0 30 0 r
1035 0 0 r	pulsemode	off
//Minus 2	150000 sa	2 0 0 r
5 sv	10000 sv	50 sleep
on	1 presetvolt	on
0 -25 0 r	on	0 -30 0 r
off	1 presetpulse	off
15000 sv	5 repeat	2 0 0 r
-1047.5 -160 0 r	3 repeat	endrepeat
// Kreuz 3	3 repeat	15000 sv
5 sv	50 sleep	148 0 0 r
on	trigger	nextpresetvolt
25 0 0 r	0 15 0 r	endrepeat
off	endrepeat	-900 -175 0 r
15000 sv	15 -45 0 r	endrepeat
-12.5 -12.5 0 r	endrepeat	

6.7 Verwendete Muster zur Laserstrukturierung

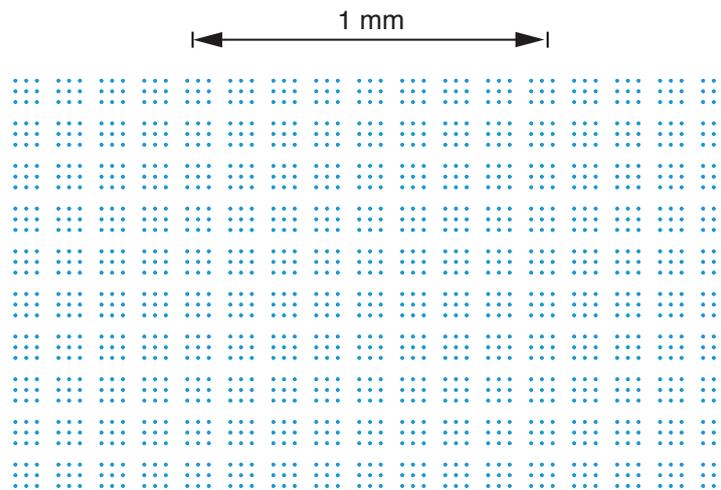


Abbildung 6.5: Muster für die Variation der Laserparameter.

Makro zur Ausführung in *Laserpatterning 2* (von links oben nach rechts unten):

dcmode	1 presetpulse	trigger
150000 sa	17 repeat	30 0 0 r
10000 sv	1 presetvolt	endrepeat
// Start im Kreuz	10 repeat	-90 -30 0 r
-2090 1245 0 r	nextpresetvolt	endrepeat
// Punkte	300 sleep	off
pulsemode	on	0 -30 0 r
150000 sa	3 repeat	endrepeat
5000 sv	3 repeat	nextpresetpulse
on	100 sleep	120 1200 0 r
		endrepeat

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Geim & K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat. Mater. 6 (2007) 183-191.
- [2] M. J. Allen, V. C. Tung & R. B. Kaner, *Honeycomb carbon: a review of graphene*, Chem Rev 110 (2010) 132-145.
- [3] K. M. F. Shahil & A. A. Balandin, *Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials*, Solid State Communications 152 (2012) 1331-1340.
- [4] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey & H. Zhang, *Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications*, Small 7 (2011) 1876-1902.
- [5] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill & P. Avouris, *100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene*, Science 327 (2010) 662.
- [6] J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn & M.-H. Park, *Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium*, Science 344 (2014) 286-289.
- [7] E. Bekyarova, M. E. Itkis, P. Ramesh, C. Berger, M. Sprinkle, W. A. de Heer & R. C. Haddon, *Chemical modification of epitaxial graphene: spontaneous grafting of aryl groups*, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 1336-1337.
- [8] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson & A. K. Geim, *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane*, Science 323 (2009) 610-613.
- [9] H. Kim, T. Balgar & E. Hasselbrink, *Is there sp^3 -bound H on epitaxial graphene? Evidence for adsorption on both sides of the sheet*, Chem. Phys. Lett. 546 (2012) 12-17.

Literaturverzeichnis

- [10] W. H. Lee, J. W. Suk, H. Chou, J. Lee, Y. Hao, Y. Wu, R. Piner, D. Akinwande, K. S. Kim & R. S. Ruoff, *Selective-area fluorination of graphene with fluoropolymer and laser irradiation*, Nano Lett. 12 (2012) 2374-2378.
- [11] B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei & V. Podzorov, *Modification of electronic properties of graphene with self-assembled monolayers*, Nano Lett. 10 (2010) 2427-2432.
- [12] J. M. Englert, C. Dotzer, G. Yang, M. Schmid, C. Papp, J. M. Gottfried, H. P. Steinruck, E. Spiecker, F. Hauke & A. Hirsch, *Covalent bulk functionalization of graphene*, Nat Chem 3 (2011) 279-286.
- [13] R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay & A. K. Bhowmick, *A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites*, Prog. Polym. Sci. 36 (2011) 638-670.
- [14] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski & R. S. Ruoff, *Graphene-based polymer nanocomposites*, Polymer 52 (2011) 5-25.
- [15] G. Beyer, *Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications*, Fire Mater. 29 (2005) 61-69.
- [16] T. Derieth, G. Bandlamudi, P. Beckhaus, C. Kreuz, F. Mahlendorf & A. Heinzl, *Development of highly filled graphite compounds as bipolar plate materials for low and high temperature PEM fuel cells*, J. New Mat. Electrochem. Systems 11 (2008) 21-29.
- [17] J. Hass, W. A. de Heer & E. H. Conrad, *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*, J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 323202.
- [18] Y. Q. Wu, P. D. Ye, M. A. Capano, Y. Xuan, Y. Sui, M. Qi, J. A. Cooper, T. Shen, D. Pandey & G. Prakash, *Top-gated graphene field-effect-transistors formed by decomposition of SiC*, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 092102-092102.
- [19] B. Klingebiel, A. Schröter, S. Franzka & N. Hartmann, *Photothermally induced bromination and decomposition of alkylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates*, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 834-837.
- [20] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner & G. Rayner-Canham, *Allgemeine und anorganische Chemie*, Elsevier, 2004.
- [21] A. F. Holleman & E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de-Gruyter, 1995.

-
- [22] Mateck GmbH, *HOPG-highly oriented pyrolytic graphite*, <http://mateck.com>, (26.05.2014)
- [23] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89. Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, **2005**.
- [24] J. Skinner, N. Gane & D. Tabor, *Micro-friction of graphite*, Nature 232 (**1971**) 195-196.
- [25] B. K. Yen, B. E. Schwickert & M. F. Toney, *Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction*, Appl. Phys. Lett. 84 (**2004**) 4702-4704.
- [26] M. Czakainski, T. Kinzelmann, G. Pretzsch & V. Wasgindt, *Der Reaktorunfall in Tschernobyl*, 4. Auflage, Informationskreis Kernenergie, **2007**.
- [27] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [28] P. R. Wallace, *The band theory of graphite*, Phys. Rev. 71 (**1947**) 622-634.
- [29] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva & A. A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Science 306 (**2004**) 666-669.
- [30] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth & S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature 446 (**2007**) 60-63.
- [31] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar & J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science 321 (**2008**) 385-388.
- [32] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao & C. N. Lau, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*, Nano Lett 8 (**2008**) 902-907.
- [33] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim & H. L. Stormer, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Commun. 146 (**2008**) 351-355.
- [34] *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010*, Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm, **2010**.
- [35] A. H. Neto Castro, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov & A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. 81 (**2009**) 109-162.

Literaturverzeichnis

- [36] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov & A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 102 (2005) 10451-10453.
- [37] A. J. Van Bommel, J. E. Crombeen & A. Van Tooren, *LEED and Auger electron observations of the SiC (0001) surface*, Surf. Sci. 48 (1975) 463-472.
- [38] L. Muehlhoff, W. J. Choyke, M. J. Bozack & J. T. Yates, *Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$)*, J. Appl. Phys. 60 (1986) 2842-2853.
- [39] N. Srivastava, G. He, P. C. Mende, R. M. Feenstra & Y. Sun, *Graphene formed on SiC under various environments: comparison of Si-face and C-face*, J. Phys. D: Appl. Phys. 45 (2012) 154001.
- [40] M. L. Bolen, R. Colby, E. A. Stach & M. A. Capano, *Graphene formation on step-free 4H-SiC(0001)*, J. Appl. Phys. 110 (2011) 074307.
- [41] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo & A. C. Ferrari, *Production and processing of graphene and 2d crystals*, Materials Today 15 (2012) 564-589.
- [42] L. S. Ramsdell & J. A. Kohn, *Developments in silicon carbide research*, Acta Crystallographica 5 (1952) 215-224.
- [43] W. Selke, *Dynamische Stufen auf Kristalloberflächen*, Physik Journal (2004) 33-38.
- [44] N. Camara, A. Tiberj, B. Jouault, A. Caboni, B. Jabakhanji, N. Mestres, P. Godignon & J. Camassel, *Current status of self-organized epitaxial graphene ribbons on the C face of 6H-SiC substrates*, Journal of Physics D: Applied Physics 43 (2010) 374011.
- [45] H. Hibino, H. Kageshima & M. Nagase, *Graphene Growth on Silicon Carbide*, NTT Technical Review 8 (2010) 1-6.
- [46] F. Varchon, R. Feng, J. Hass, X. Li, B. N. Nguyen, C. Naud, P. Mallet, J.-Y. Veuille, C. Berger & E. H. Conrad, *Electronic structure of epitaxial graphene layers on SiC: effect of the substrate*, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 126805.
- [47] W. Strupinski, K. Grodecki, P. Caban, P. Ciepielewski, I. Jozwik-Biala & J. M. Baranowski, *Formation mechanism of graphene buffer layer on SiC(0001)*, Carbon 81 (2015) 63-72.
- [48] J. B. Hannon & R. M. Tromp, *Pit formation during graphene synthesis on SiC(0001): In situ electron microscopy*, Phys. Rev. B 77 (2008) 241404.

-
- [49] M. Bolen, S. Harrison, L. Biedermann & M. Capano, *Graphene formation mechanisms on 4H-SiC(0001)*, Phys. Rev. B 80 (2009) 115433.
- [50] S. Tanaka, K. Morita & H. Hibino, *Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces*, Phys. Rev. B 81 (2010) 041406.
- [51] L. O. Nyakiti, R. L. Myers-Ward, V. D. Wheeler, E. A. Imhoff, F. J. Bezares, H. Chun, J. D. Caldwell, A. L. Friedman, B. R. Matis, J. W. Baldwin, P. M. Campbell, J. C. Culbertson, C. R. J. Eddy, G. G. Jernigan & D. K. Gaskill, *Bilayer graphene grown on 4H-SiC (0001) step-free mesas*, Nano Lett 12 (2012) 1749-1756.
- [52] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov & U. Starke, *Quasi-free-standing epitaxial graphene on SiC obtained by hydrogen intercalation*, Physical review letters 103 (2009) 246804.
- [53] M. Hupalo, E. Conrad & M. Tringides, *Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study*, Phys. Rev. B 80 (2009) 041401.
- [54] R. M. Tromp & J. B. Hannon, *Thermodynamics and kinetics of graphene growth on SiC (0001)*, Appl. Phys. Lett. 102 (2009) 106104.
- [55] G. W. Ehrenstein & D. Drummer, *Hochgefüllte Kunststoffe mit definierten magnetischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften*, 1. Auflage, Springer VDI Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [56] T. Shen, J. J. Gu, M. Xu, Y. Q. Wu, M. L. Bolen, M. A. Capano, L. W. Engel & P. D. Ye, *Observation of quantum-Hall effect in gated epitaxial graphene grown on SiC (0001)*, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 172105.
- [57] Y. Wang, Y. Shao, D. W. Matson, J. Li & Y. Lin, *Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing*, ACS Nano 4 (2010) 1790-1798.
- [58] A. L. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey & P. M. Ajayan, *Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium battery application.*, ACS Nano 4 (2010) 6337-6342.
- [59] F. Wypych & K. G. Satyanarayana, *Functionalization of single layers and nanofibers: a new strategy to produce polymer nanocomposites with optimized properties*, J. Colloid Int. Sci. 285 (2005) 532-543.
- [60] U. Yogeswaran & S. Chen, *Recent Trends in the Application of Carbon Nanotubes-Polymer Composite Modified Electrodes for Biosensors: A Review*, Analytical Letters 41 (2008) 210-243.

Literaturverzeichnis

- [61] A. Heinzl, *Fuel cells and hydrogen technology*, in: Technology Guide, H.-J. Bullinger (Ed.), pp. 368-373, Springer, Berlin, **2009**.
- [62] J. St-Pierre & D. P. Wilkinson, *Fuel cells: A new, efficient and cleaner power source*, AIChE J. 47 (**2001**) 1482-1486.
- [63] F. Barbir, *PEM fuel cells*, in: Fuel Cell Technology, N. Sammes (Ed.), pp. 27-51, Springer, **2006**.
- [64] R. F. Mann, J. C. Amphlett, M. A. I. Hooper, H. M. Jensen, B. A. Peppley & P. R. Roberge, *Development and application of a generalised steady-state electrochemical model for a PEM fuel cell*, J. Power Sources 86 (**2000**) 173-180.
- [65] P. W. Atkins & J. de Paula, *Physikalische Chemie, 4. vollständig überarbeitete Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [66] A. Heinzl, F. Mahlendorf & J. Roes, *Brennstoffzellen-Entwicklung, Technologie, Anwendung*, 3. Auflage, CF Müller Verlag, Heidelberg, **2006**.
- [67] Y. Hung, H. Tawfik & D. Mahajan, *Effect of Terminal Design and Bipolar Plate Material on PEM Fuel Cell Performance*, SGRE 04 (**2013**) 43-47.
- [68] M. Ji & Z. Wei, *A Review of Water Management in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*, Energies 2 (**2009**) 1057-1106.
- [69] J. S. Yi, J. D. Yang & C. King, *Water management along the flow channels of PEM fuel cells*, AIChE J. 50 (**2004**) 2594-2603.
- [70] J. Haußmann, H. Markötter, R. Alink, A. Bauder, K. Dittmann, I. Manke & J. Scholta, *Synchrotron radiography and tomography of water transport in perforated gas diffusion media*, J. Power Sources 239 (**2013**) 611-622.
- [71] H.-Y. Tang, A. Santamaria, J. W. Park, C. Lee & W. Hwang, *Quantification of water in hydrophobic and hydrophilic flow channels subjected to gas purging via neutron imaging*, J. Power Sources 196 (**2011**) 9373-9381.
- [72] E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*, Plenum Press, New York, **1982**.
- [73] S. Onclin, B. J. Ravoo & D. N. Reinhoudt, *Engineering silicon oxide surfaces using self-assembled monolayers*, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (**2005**) 6282-6304.
- [74] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, Prog. Surf. Sci. 65 (**2000**) 151-257.
- [75] A. Ulman, *Formation and structure of self-assembled monolayers*, Chem. Rev. 96 (**1996**) 1533-1554.

-
- [76] N. Herzer, S. Hoepfner & U. S. Schubert, *Fabrication of patterned silane based self-assembled monolayers by photolithography and surface reactions on silicon-oxide substrates*, ChemComm 46 (2010) 5634-5652.
- [77] J. Sagiv, *Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces*, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 92-98.
- [78] Y. Yang, A. M. Bittner, S. Baldelli & K. Kern, *Study of self-assembled triethoxysilane thin films made by casting neat reagents in ambient atmosphere*, Thin Solid Films 516 (2008) 3948-3956.
- [79] L. Scheres, A. Arafat & H. Zuillhof, *Self-assembly of high-quality covalently bound organic monolayers onto silicon*, Langmuir 23 (2007) 8343-8346.
- [80] M. Wang, K. M. Liechti, Q. Wang & J. M. White, *Self-assembled silane monolayers: fabrication with nanoscale uniformity*, Langmuir 21 (2005) 1848-1857.
- [81] M. Gajda, *Plasmagestützte Verfahren zur chemischen Modifikation von Graphit/Polymer Materialien*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [82] S. Pillai & R. K. Pai, *Controlled growth and formation of SAMs investigated by atomic force microscopy*, Ultramicroscopy 109 (2009) 161-166.
- [83] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann & E. Hasselbrink, *An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon*, Surf. Sci. 532 (2003) 963-969.
- [84] J. A. Howarter & J. P. Youngblood, *Optimization of silica silanization by 3-aminopropyltriethoxysilane*, Langmuir 22 (2006) 11142-11147.
- [85] M. Takenaga, S. Jo, M. Graupe & T. R. Lee, *Effective van der Waals surface energy of self-assembled monolayer films having systematically varying degrees of molecular fluorination*, J. Colloid Interface Sci. 320 (2008) 264-267.
- [86] F. Luderer & U. Walschus, *Immobilization of Oligonucleotides for Biochemical Sensing by Self-Assembled Monolayers: Thiol-Organic Bonding on Gold and Silanization on Silica Surfaces*, in: Immobilisation of DNA on Chips I, C. Wittmann (Ed.), pp. 37-56, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005.
- [87] V. DePalma & N. Tillman, *Friction and wear of self-assembled trichlorosilane monolayer films on silicon*, Langmuir 5 (1989) 868-872.
- [88] R. G. Chapman, E. Ostuni, S. Takayama, R. E. Holmlin, L. Yan & G. M. Whitesides, *Surveying for Surfaces that Resist the Adsorption of Proteins*, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 8303-8304.

Literaturverzeichnis

- [89] O. Azzaroni, M. Cipollone, M. E. Vela & R. C. Salvarezza, *Protective Properties of Dodecanethiol Layers on Copper Surfaces: The Effect of Chloride Anions in Aqueous Environments*, *Langmuir* 17 (2001) 1483-1487.
- [90] J. B. Brzoska, I. B. Azouz & F. Rondelez, *Silanization of solid substrates: A step toward reproducibility*, *Langmuir* 10 (1994) 4367-4373.
- [91] A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher & H. Hoffmann, *Low-temperature investigation of the growth mechanism of alkylsiloxane self-assembled monolayers*, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 (2004) 653-657.
- [92] A. Glaser, J. Foisner, H. Hoffmann & G. Friedbacher, *Investigation of the role of the interplay between water and temperature on the growth of alkylsiloxane submonolayers on silicon*, *Langmuir* 20 (2004) 5599-5604.
- [93] S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan & J. D. Axe, *The structure of self-assembled monolayers of alkylsiloxanes on silicon: a comparison of results from ellipsometry and low-angle x-ray reflectivity*, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5852-5861.
- [94] A. N. Parikh, D. L. Allara, I. B. Azouz & F. Rondelez, *An intrinsic relationship between molecular structure in self-assembled n-alkylsiloxane monolayers and deposition temperature*, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7577-7590.
- [95] C. Carraro, O. W. Yauw, M. M. Sung & R. Maboudian, *Observation of three growth mechanisms in self-assembled monolayers*, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4441-4445.
- [96] T. Vallant, H. Brunner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, R. Resch & G. Friedbacher, *Formation of self-assembled octadecylsiloxane monolayers on mica and silicon surfaces studied by atomic force microscopy and infrared spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 7190-7197.
- [97] B. Bhushan, A. V. Kulkarni, V. N. Koinkar, M. Boehm, L. Odoni, C. Martelet & M. Belin, *Microtribological characterization of self-assembled and Langmuir-Blodgett monolayers by atomic and friction force microscopy*, *Langmuir* 11 (1995) 3189-3198.
- [98] S. R. Wasserman, Y. T. Tao & G. M. Whitesides, *Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates*, *Langmuir* 5 (1989) 1074-1087.
- [99] H. Hoffmann, U. Mayer & A. Krischanitz, *Structure of alkylsiloxane monolayers on silicon surfaces investigated by external reflection infrared spectroscopy*, *Langmuir* 11 (1995) 1304-1312.

-
- [100] M. J. Geerken, T. S. van Zanten, R. G. H. Lammertink, Z. Borneman, W. Nijdam, C. J. M. van Rijn & M. Wessling, *Chemical and Thermal Stability of Alkylsilane Based Coatings for Membrane Emulsification*, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 749-754.
- [101] J. Weber, T. Balgar & E. Hasselbrink, *Conformational disorder in alkylsiloxane monolayers at elevated temperatures*, *J. Chem. Phys.* 139 (2013) 244902.
- [102] L. Scheres, B. Klingebiel, J. ter Maat, M. Giesbers, H. de Jong, N. Hartmann & H. Zuilhof, *Micro- and nanopatterning of functional organic monolayers on oxide-free silicon by laser-induced photothermal desorption*, *Small* 6 (2010) 1918-1926.
- [103] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe & R. Maboudian, *Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines*, *JMEMS* 7 (1998) 252-260.
- [104] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel & D. N. Reinhoudt, *Functionalization of self-assembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions*, *J. Phys. Org. Chem.* 14 (2001) 407-415.
- [105] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid & F. Effenberger, *A near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the film properties of self-assembled monolayers of organosilanes on oxidized Si (100)*, *Langmuir* 11 (1995) 512-518.
- [106] C. E. D. Chidsey & D. N. Loiacono, *Chemical functionality in self-assembled monolayers: structural and electrochemical properties*, *Langmuir* 6 (1990) 682-691.
- [107] C. Haensch, S. Hoeppener & U. S. Schubert, *Chemical modification of self-assembled silane based monolayers by surface reactions*, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 2323-2334.
- [108] V. Chechik, R. M. Crooks & C. J. M. Stirling, *Reactions and reactivity in self-assembled monolayers*, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1161-1171.
- [109] M. V. Baker & J. D. Watling, *Using free-radical bromination to functionalise the surfaces of self-assembled alkylsiloxane monolayers*, *Tetrahedron Lett.* 36 (1995) 4623-4624.
- [110] D. Dahlhaus, *Strukturierte organische Monoschichten zur Anbindung von Nanopartikeln*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2007).
- [111] D. Dahlhaus, S. Franzka, E. Hasselbrink & N. Hartmann, *1D nanofabrication with a micrometer-sized laser spot*, *Nano Lett.* 6 (2006) 2358-2361.

Literaturverzeichnis

- [112] E. Breitmaier & G. Jung, *Organische Chemie: Grundlagen, Verbindungsklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur, Naturstoffe*, 7. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [113] N. Balachander & C. N. Sukenik, *Monolayer transformation by nucleophilic substitution: applications to the creation of new monolayer assemblies*, *Langmuir* 6 (**1990**) 1621-1627.
- [114] G. E. Fryxell, P. C. Rieke, L. L. Wood, M. H. Engelhard, R. E. Williford, G. L. Graff, A. A. Campbell, R. J. Wiacek, L. Lee & A. Halverson, *Nucleophilic displacements in mixed self-assembled monolayers*, *Langmuir* 12 (**1996**) 5064-5075.
- [115] A. Heise, M. Stamm, M. Rauscher, H. Duschner & H. Menzel, *Mixed silane self assembled monolayers and their in situ modification*, *Thin Solid Films* 327 (**1998**) 199-203.
- [116] G. Frens, *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions*, *Nature* 241 (**1973**) 20-22.
- [117] R. R. Bhat, D. A. Fischer & J. Genzer, *Fabricating Planar Nanoparticle Assemblies with Number Density Gradients*, *Langmuir* 18 (**2002**) 5640-5643.
- [118] D. Bäuerle, *Laser: Grundlagen und Anwendungen in Photonik, Technik, Medizin und Kunst*, John Wiley & Sons, **2012**.
- [119] M. Dutta, J & I. Manna, *Laser material processing*, *Int. Mater. Rev.* 56 (**2011**) 341-388.
- [120] H.-J. Eichler & J. Eichler, *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*, 7. Auflage, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [121] D. E. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 4. Auflage, Springer, Berlin, **2011**.
- [122] Coherent, *Optically Pumped Semiconductor Lasers*, <http://www.coherent.com/>, (08.06.2014)
- [123] H. Urey, *Spot size, depth-of-focus, and diffraction ring intensity formulas for truncated Gaussian beams*, *Appl. Opt.* 43 (**2004**) 620-625.
- [124] P. Lorazo, L. Lewis & M. Meunier, *Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation*, *Phys. Rev. B* 73 (**2006**) 134108.

-
- [125] S. Franzka, J. Koch, B. N. Chichkov & N. Hartmann, *Nonlinear femtosecond laser processing of alkylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates*, J. Vac. Sci. Technol. A 28 (2010) 814-817.
- [126] S. Lee, M. F. Toney, W. Ko, J. C. Randel, H. J. Jung, K. Munakata, J. Lu, T. H. Geballe, M. R. Beasley, R. Sinclair, H. C. Manoharan & A. Salleo, *Laser-synthesized epitaxial graphene*, ACS Nano 4 (2010) 7524-7530.
- [127] X. Yi, Y. Feng, Y. Pan & X. Z. Shu, *Laser etching of polymer compounds*, J. Appl. polymer Sci. 67 (1998) 2119-2123.
- [128] L. Torrisi, F. Caridi, D. Margarone, A. Picciotto, A. Mangione & J. J. Beltrano, *Carbon-plasma produced in vacuum by 532nm–3ns laser pulses ablation*, Appl. Surf. Sci. 252 (2006) 6383-6389.
- [129] R. K. Smith, P. A. Lewis & P. S. Weiss, *Patterning self-assembled monolayers*, Progress Surf. Sci. 75 (2004) 1-68.
- [130] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson & G. M. Whitesides, *New approaches to nanofabrication: molding, printing, and other techniques*, Chem. Rev. 105 (2005) 1171-1196.
- [131] M. Geissler & Y. Xia, *Patterning: Principles and Some New Developments*, Adv. Mater. 16 (2004) 1249-1269.
- [132] M. Mathieu & N. Hartmann, *Sub-wavelength patterning of organic monolayers via nonlinear processing with continuous-wave lasers*, New J. Phys. 12 (2010) 125017.
- [133] J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim & G. M. Whitesides, *Microfabrication by microcontact printing of self-assembled monolayers*, Adv. Mater. 6 (1994) 600-604.
- [134] R. Alom, Sami & C. S. Chen, *Microcontact printing: A tool to pattern*, Soft Matter 3 (2007) 168-177.
- [135] A. Götzhäuser, W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Grunze, K. Edinger, T. Weimann & P. Hinze, *Nanoscale patterning of self-assembled monolayers with electrons*, J. Vac. Sci. Technol., B 18 (2000) 3414-3418.
- [136] M. J. Lercel, H. G. Craighead, A. N. Parikh, K. Seshadri & D. L. Allara, *Sub-10nm lithography with self-assembled monolayers*, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1504-1506.
- [137] T. Balgar, S. Franzka & N. Hartmann, *Laser-assisted decomposition of alkylsiloxane monolayers at ambient conditions: rapid patterning below the diffraction limit*, Appl. Phys. A 82 (2006) 689-695.

- [138] N. Hartmann, T. Balgar, R. Bautista & S. Franzka, *Direct laser patterning of octadecylsiloxane monolayers on surface-oxidized silicon substrates: Indications for a photothermal excitation mechanism*, Surf. Sci. 600 (2006) 4034-4038.
- [139] B. Klingebiel, L. Scheres, S. Franzka, H. Zuilhof & N. Hartmann, *Photothermal micro- and nanopatterning of organic/silicon interfaces*, Langmuir 26 (2010) 6826-6831.
- [140] L. Schade, S. Franzka, S. Hardt, H. Wiggers & N. Hartmann, *Sintering of thin titanium dioxide nanoparticle films via photothermal processing with ultraviolet continuous-wave lasers*, Appl. Surf. Sci. (2012) 336-340.
- [141] B. Klingebiel, A. Schröter, S. Franzka & N. Hartmann, *Photothermally induced microchemical functionalization of organic monolayers*, Chem. phys. chem. 10 (2009) 2000-2003.
- [142] B. Klingebiel, *Laserinduzierte Bromierung organischer Monoschichten*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [143] W. A. Thaler, in: *Methods in Free Radical Chemistry*, E. S. Huysen (Ed.), pp. 121-225, Marcel Dekker Inc., New York, 1969.
- [144] Cree, *Cree Silicon Carbide Substrates and Epitaxy*, <http://www.cree.com/LED-Chips-and-Materials/Materials>, (15.09.14)
- [145] C. Kreuz, *PEM-Brennstoffzellen mit spritzgegossenen Bipolarplatten aus hochgefülltem Graphit-Compound*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2008).
- [146] M. Schade, Franzka, A. Schröter, F. Cappuccio, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Laser patterning of silanized carbon/polymer bipolarplates with tailored wettability for fuel cell applications*, in: *Laser Surface Modification and Adhesion*, K. L. Mittal & T. Bahnert (Ed.), pp. 263-287, Scrivener Publishing LLC, Salem, 2014.
- [147] V. Merk, *Plasmagestützte Verfahren zur Präparation und Funktionalisierung organischer Monoschichten*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [148] J. Turkevich, P. C. Stevenson & J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*, Disc. Farad. Soc. 11 (1951) 55-75.
- [149] I. P. Parkin & R. G. Palgrave, *Self-cleaning coatings*, J. Mater. Chem. 15 (2005) 1689-1695.
- [150] Y. Y. Yan, N. Gao & W. Barthlott, *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*, Adv. Colloid Int. Sci. 169 (2011) 80-105.

-
- [151] Y. Yuan & T. R. Lee, *Contact Angle and Wetting Properties*, in: Surface Science Techniques, G. Bracco & B. Holst (Ed.), pp. 3-34, Springer, Heidelberg, **2013**.
- [152] Y. C. Jung & B. Bhushan, *Dynamic effects induced transition of droplets on biomimetic superhydrophobic surfaces*, Langmuir 25 (**2009**) 9208-9218.
- [153] L. Gao & T. J. McCarthy, *Contact angle hysteresis explained*, Langmuir 22 (**2006**) 6234-6237.
- [154] A. B. D. Cassie & S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, Trans. Faraday Soc. 40 (**1944**) 546-551.
- [155] M. Callies & D. Quéré, *On water repellency*, Soft Matter 1 (**2005**) 55-61.
- [156] Y. Kwon, N. Patankar, J. Choi & J. Lee, *Design of surface hierarchy for extreme hydrophobicity*, Langmuir 25 (**2009**) 6129-6136.
- [157] G. Binnig, C. F. Quate & C. Gerber, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. 56 (**1986**) 930-934.
- [158] V. L. Mironov, *Fundamentals of scanning probe microscopy*, NT-MDT, Novgorod, **2004**.
- [159] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori & E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, Springer, New York, **2007**.
- [160] M. Schade, *Lasergestützte Bromierung von organischen Monoschichten auf Siliciumsubstraten*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (**2010**).
- [161] D. Briggs & M. P. Seah, *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, **1983**.
- [162] A. Savitzky & M. J. E. Golay, *Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures*, Anal. Chem. 36 (**1964**) 1627-1639.
- [163] R. Weingärtner, M. Bickermann, D. Hofmann, M. Rasp, T. L. Straubinger, P. J. Wellmann & A. Winnacker, *Absorption Measurements and Doping Level Evaluation in n-Type and p-Type 4H-SiC and 6H-SiC*, MSF 353-356 (**2001**) 397-400.
- [164] M. B. Johnson, M. E. Zvanut & O. Richardson, *HF chemical etching of SiO₂ on 4H and 6H SiC*, J. Electron. Mater. 29 (**2000**) 368-371.
- [165] B. Hornetz, H. J. Michel & J. Halbritter, *ARXPS studies of SiO₂-SiC interfaces and oxidation of 6H SiC single crystal Si-(001) and C-(001) surfaces*, J. Mater. Res. 9 (**1994**) 3088-3094.

- [166] S. Dhar, O. Seitz, M. D. Halls, S. Choi, Y. J. Chabal & L. C. Feldman, *Chemical properties of oxidized silicon carbide surfaces upon etching in hydrofluoric acid*, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 16808-16813.
- [167] L. Cao, M. J. Meziani, S. Sahu & Y.-P. Sun, *Photoluminescence properties of graphene versus other carbon nanomaterials*, Acc. Chem. Res. 46 (2012) 171-180.
- [168] G. Eda, Y. Y. Lin, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. A. Chen, I. S. Chen, C. W. Chen & M. Chhowalla, *Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide*, Adv. Mater. 22 (2010) 505-509.
- [169] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami & T. Okano, *Step bunching mechanism in chemical vapor deposition of 6H- and 4H-SiC{0001}*, J. Appl. Phys. 81 (1997) 3494-3500.
- [170] T. L. Burnett, R. Yakimova & O. Kazakova, *Identification of epitaxial graphene domains and adsorbed species in ambient conditions using quantified topography measurements*, J. Appl. Phys. 112 (2012) 054308.
- [171] J. C. Rivière & S. Myhra, *Handbook of surface and interface analysis: methods for problem-solving*, CRC Press, 2009.
- [172] J. C. Lascovich, R. Giorgi & S. Scaglione, *Evaluation of the sp^2/sp^3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES*, Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 17-21.
- [173] J. D. Emery, B. Detlefs, H. J. Karmel, L. O. Nyakiti, D. K. Gaskill, M. C. Hersam, J. Zegenhagen & M. J. Bedzyk, *Chemically Resolved Interface Structure of Epitaxial Graphene on SiC(0001)*, Phys. Rev. Lett. 111 (2013) 215501.
- [174] C. Riedl, C. Coletti & U. Starke, *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 374009.
- [175] L. I. Johansson, F. Owman & P. Mårtensson, *High-resolution core-level study of 6H-SiC (0001)*, Phys. Rev. B 53 (1996) 13793-13802.
- [176] B. Gupta, M. Notarianni, N. Mishra, M. Shafiei, F. Iacopi & N. Motta, *Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si (111) as a function of annealing temperature in UHV*, Carbon 68 (2014) 563-572.
- [177] L. Biedermann, M. Bolen, M. Capano, D. Zemlyanov & R. Reifengerger, *Insights into few-layer epitaxial graphene growth on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) substrates from STM studies*, Phys. Rev. B 79 (2009) 125411.
- [178] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus & M. S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*, Phys. Rep. 473 (2009) 51-87.

-
- [179] S. Shivaraman, M. V. S. Chandrashekhar, J. J. Boeckl & M. G. Spencer, *Thickness Estimation of Epitaxial Graphene on SiC Using Attenuation of Substrate Raman Intensity*, J. Electron. Mater. 38 (2009) 725-730.
- [180] F. Fromm, J. Oliveira, M H, A. Molina-Sánchez, M. Hundhausen, J. M. J. Lopes, H. Riechert, L. Wirtz & T. Seyller, *Contribution of the buffer layer to the Raman spectrum of epitaxial graphene on SiC(0001)*, New J. Phys. 15 (2013) 043031.
- [181] Y. Wu, L. Ji, Z. Lin, Y. Jiang & T. Zhai, *Blue photoluminescence enhancement in laser-irradiated 6H-SiC at room temperature*, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 041906.
- [182] A. Galeckas, P. Grivickas, V. Grivickas, V. Bikbajevs & J. Linnros, *Temperature Dependence of the Absorption Coefficient in 4H-and 6H-Silicon Carbide at 355 nm Laser Pumping Wavelength*, physica status solidi (a) 191 (2002) 613-620.
- [183] O. Ochedowski, O. Osmani, M. Schade, B. K. Bussmann, B. Ban-d'Etat, H. Lebius & M. Schleberger, *Graphitic nanostripes in silicon carbide surfaces created by swift heavy ion irradiation*, Nat Commun 5 (2014) 3913.
- [184] C. Dutto, E. Fogarassy & D. Mathiot, *Numerical and experimental analysis of pulsed excimer laser processing of silicon carbide*, Appl. Sur. Sci. 184 (2001) 362-366.
- [185] Y. J. Shin, Y. Wang, H. Huang, G. Kalon, A. T. Wee, Z. Shen, C. S. Bhatia & H. Yang, *Surface-energy engineering of graphene*, Langmuir 26 (2010) 3798-3802.
- [186] A. Inoue, T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani & H. Tokumoto, *Nanometer-scale patterning of self-assembled monolayer films on native silicon oxide*, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1976-1978.
- [187] H. Brunner, U. Mayer & H. Hoffmann, *External reflection infrared spectroscopy of anisotropic adsorbate layers on dielectric substrates*, Appl. spectroscopy 51 (1997) 209-217.
- [188] R. G. Snyder, H. L. Strauss & C. A. Elliger, *Carbon-hydrogen stretching modes and the structure of n-alkyl chains. 1. Long, disordered chains*, J. Phys. Chem. 86 (1982) 5145-5150.
- [189] J. H. Moon, Y.-H. La, J. Y. Shim, B. J. Hong, K. J. Kim, T.-H. Kang, B. Kim, H. Kang & J. W. Park, *Selective Cleavage of the Carbon–Halide Bond in Substituted Benzaldimine Monolayers by Synchrotron Soft X-ray: Anomalously Large Cleavage Rate of the Carbon–Bromide Bond*, Langmuir 16 (2000) 2981-2984.
- [190] R. Hull, *Properties of crystalline silicon*, 1st Ed, INSPEC, London, 1999.

Literaturverzeichnis

- [191] D. L. Ball & J. O. Edwards, *The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid*, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 1125-1129.
- [192] A. Grill, *Cold plasma in materials fabrication*, IEEE Press, New York, 1994.
- [193] E. M. Liston, L. Martinu & M. R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*, J. Adhes. Sci. Technol. 7 (1993) 1091-1127.
- [194] J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso & J. M. D. Tascón, *Multiscale imaging and tip-scratch studies reveal insight into the plasma oxidation of graphite*, Langmuir 23 (2007) 8932-8943.
- [195] V. Jokinen, P. Suvanto & S. Franssila, *Oxygen and nitrogen plasma hydrophilization and hydrophobic recovery of polymers*, Biomicrofluidics 6 (2012) 16501-1650110.
- [196] T. Murakami, S.- Kuroda & Z. Osawa, *Dynamics of polymeric solid surfaces treated with oxygen plasma: Effect of aging media after plasma treatment*, J. Colloid Interface Sci. 202 (1998) 37-44.
- [197] S. Hertel, F. Kisslinger, J. Jobst, D. Waldmann, M. Krieger & H. B. Weber, *Current annealing and electrical breakdown of epitaxial graphene*, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 212109.
- [198] M. Schade, S. Franzka, A. Schröter, F. Cappuccio, M. Gajda, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Chemical functionalization of carbon/polymer bipolar plate materials via oxygen plasma activation and subsequent silanization*, Surf. Coat. Technol. 240 (2014) 255-260.
- [199] F. Schulz, *Photothermische Strukturierung organischer Monoschichten*, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen (2013).
- [200] S. Wang & L. Jiang, *Definition of Superhydrophobic States*, Adv. Mater. 19 (2007) 3423-3424.
- [201] A. Lafuma & D. Quéré, *Superhydrophobic states*, Nat. Mater. 2 (2003) 457-460.
- [202] Z. Lu, C. Rath, G. Zhang & S. G. Kandlikar, *Water management studies in PEM fuel cells, part IV: Effects of channel surface wettability, geometry and orientation on the two-phase flow in parallel gas channels*, Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 9864-9875.
- [203] N. Hartmann, D. Dahlhaus & S. Franzka, *Self-assembled organic templates for the selective adsorption of gold nanoparticles into confined domains*, Surf. Sci. 601 (2007) 3916-3920.

-
- [204] M. Schade, S. Franzka, F. Cappuccio, V. Peinecke, A. Heinzl & N. Hartmann, *Photothermally induced bromination of carbon/polymer bipolar plate materials for fuel cell applications*, Appl. Surf. Sci. **(2014)** In Press.
- [205] PHI, *MultiPak Software Manual*, VERSION 9, Chigasaki City, **2010**.
- [206] O. Nilsson, H. Mehling, R. Horn, J. Fricke, R. Hofmann, S. G. Müller, R. Eckstein & D. Hofmann, *Determination of the thermal diffusivity and conductivity of monocrystalline silicon carbide (300-2300 K)*, High Temperatures. High Pressures 29 **(1997)** 73-79.

8 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Laserbasierte Synthese und Funktionalisierung von graphitischen Grenzflächen“

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Februar 2015

Martin Schade

9 Curriculum Vitae

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.