

Das Schwingungsverhalten von Wasserstoff auf epitaktisch gewachsenen Graphen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

vorgelegt von

Hyunil Kim

geboren in Dinslaken

Fakultät für Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorgelegte Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2009 bis März 2013 in der
in der Physikalischen Chemie, an der Fakultät für Chemie der Universität
Duisburg-Essen,

unter der Leitung von Dr. Thorsten Balgar

im Arbeitskreis von Prof. Dr. Eckart Hasselbrink durchgeführt.

Tag der Disputation: 19. April 2013

Gutachter: Prof. Dr. Eckart Hasselbrink
Prof. Dr. Heinz Wilhelm Siesler

Vorsitzender: Prof. Dr. Stephan Barcikowski

Gewidmet an meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	- 1 -
Kapitel 2 Theoretische Grundlagen	- 3 -
2.1 Graphen	- 3 -
2.1.1 Allgemeines	- 3 -
2.1.2 Darstellung von Graphen	- 6 -
2.1.3 Wachstum von Graphen auf Ir(111)	- 8 -
2.1.4 H-Adsorption auf Graphen	- 10 -
2.2 Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie	- 12 -
2.2.1 Grundlagen	- 12 -
2.2.2 SFG an adsorbatbedeckten Oberflächen	- 17 -
2.3 Technische Realisierung	- 19 -
2.4 Beugung von niederenergetischen Elektronen	- 21 -
Kapitel 3 Experimenteller Aufbau	- 23 -
3.1 Versuchsaufbau der Proberkammer	- 23 -
3.1.1 Vakuumkammer	- 23 -
3.1.2 Erzeugung von atomarem Wasserstoff	- 28 -
3.2 Optischer Aufbau	- 29 -
3.2.1 Lichterzeuger	- 29 -
3.2.2 Synchronisation der Laserpulse	- 30 -
3.2.3 Detektion des SFG-Lichtes	- 31 -
3.2.4	

3.3 Mess- und Regeltechnik	- 34 -
3.3.1 Bestimmung der Strahlintensität	- 34 -
3.3.2 Regeltechnik	- 34 -
3.4 Probenpräparation	- 36 -
Kapitel 4 Ergebnisse und Diskussion	- 38 -
4.1 Charakterisierung der Graphen/Ir(111)-Oberfläche	- 39 -
4.1.1 Beugung mit niederenergetischen Elektronen	- 39 -
4.1.2 Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen	- 41 -
4.1.3 Bestimmung der Stufenhöhe mittels AFM	- 43 -
4.1.4 Raman-Spektroskopie	- 44 -
4.2 H-Adsorption auf Graphen/Ir(111)	- 47 -
4.2.1 SFG an Wasserstoff adsorbierten Graphen	- 47 -
4.2.2 Adsorption eines H/D-Isotopengemisch auf Graphen-Ebene	- 74 -
4.2.3 Wahre Graphen-Strukturen	- 74 -
Kapitel 5 Zusammenfassung	- 84 -
Kapitel 6 Literaturverzeichnis	- 89 -
Kapitel 7 Anhang	- 98 -
7.1 Abkürzungsverzeichnis	- 98 -
7.2 Publikationsliste	- 101 -
7.3 Lebenslauf	- 102 -
7.4 Erklärung	- 103 -
7.5 Danksagung	- 104 -

Kapitel 1

Einleitung

In unserer heutigen Zeit werden Transistoren in nahezu allen elektrischen Schaltungen gefunden. Sie sind elektronische Bauelemente, die das Schalten und Verstärken von elektrischen Signalen beeinflussen. Die Herstellung von Transistoren mit hoher Effektivität ist sowohl für die Anwendung, wie z. B. in der Computertechnologie und Halbleiterelektronik, als auch für die Grundlagenforschung von großem Interesse. Julius E. Lilienfeld hatte bereits im Jahr 1925 das erste Patent für das Prinzip eines Transistors angemeldet. Seitdem hat sich ein rascher Fortschritt der Transistoren entwickelt, um diese in ihrer Effektivität immer schneller und kleiner zu gestalten.

In diesem Kontext ist das Graphen ein Material mit hohem Entwicklungspotential. Jüngst ist es einer der spektakulärsten Entdeckungen. Graphen gehört der Familie der graphitischen Kohlenstoff-Formen an und kann als Monolage Graphit angesehen werden. Es besitzt außergewöhnliche Eigenschaften, insbesondere der elektronischen Eigenschaften, die besonders für die mikro- und nanoelektronischen Anwendungen interessant sind. Transistoren auf einer Graphen-Basis ermöglichen aufgrund der hohen Ladungsträgermobilität eine hohe Schaltfrequenz, sowie einen niedrigen Energieverbrauch [Lin '09]. Graphen besitzt jedoch keine elektrische Bandlücke, wie sie für die Verwendung in Transistoren nötig ist. Damit das Graphen halbleitende Eigenschaften erhält, ist es notwendig, die Bandstruktur des Graphens zu modifizieren. Das Öffnen einer Bandlücke kann beispielsweise durch die Adsorption von Wasserstoff erreicht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit¹ ist mittels Summenfrequenzspektroskopie die CH-Valenzschwingung von adsorbiertem Wasserstoff auf epitaktisch gewachsenen Graphen mit Hilfe eines Ir(111)-Substrates untersucht worden, um ein tieferes Verständnis des Schwingungsverhaltens der Wasserstoff-Atome auf Graphen zu erhalten.

Die genaue Struktur der CH-Bindungen ist noch ungeklärt. Daher wäre es auch interessant, Rückschlüsse auf die Bindungsgeometrie ziehen zu können. Schließlich könnten aus diesen Informationen weitere Rückschlüsse auf ein mögliches Bestehen einer beidseitigen Hydrierung bzw. einer Graphan-Struktur erhalten werden.

¹ Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Projektes B4 des Sonderforschungsbereiches 616 [Energiedissipation an Oberflächen] der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt worden.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Graphen

2.1.1 Allgemeines

Graphen (englisch: graphene) bezeichnet eine planare, hexagonale Anordnung von Kohlenstoff-Atomen. Diese Struktur entspricht der Wabenstruktur einer monomolekularen Schicht des Graphits. Graphen ist in den vergangenen Jahren die Grundlage von vielen Forschungen geworden.

Alle Kohlenstoff-Atome im Graphen sind sp^2 -hybridisiert und bilden daher drei gleichwertige σ -Bindungen zu drei anderen Kohlenstoff-Atomen mit einem Bindungswinkel von 120° aus. Die nicht-hybridisierten $2p$ -Orbitale stehen senkrecht zur Graphen-Ebene, und es entsteht ein delokalisiertes π -Bindungssystem. Die CC-Bindungslänge im Graphen beträgt 0.142 nm [Has '08].

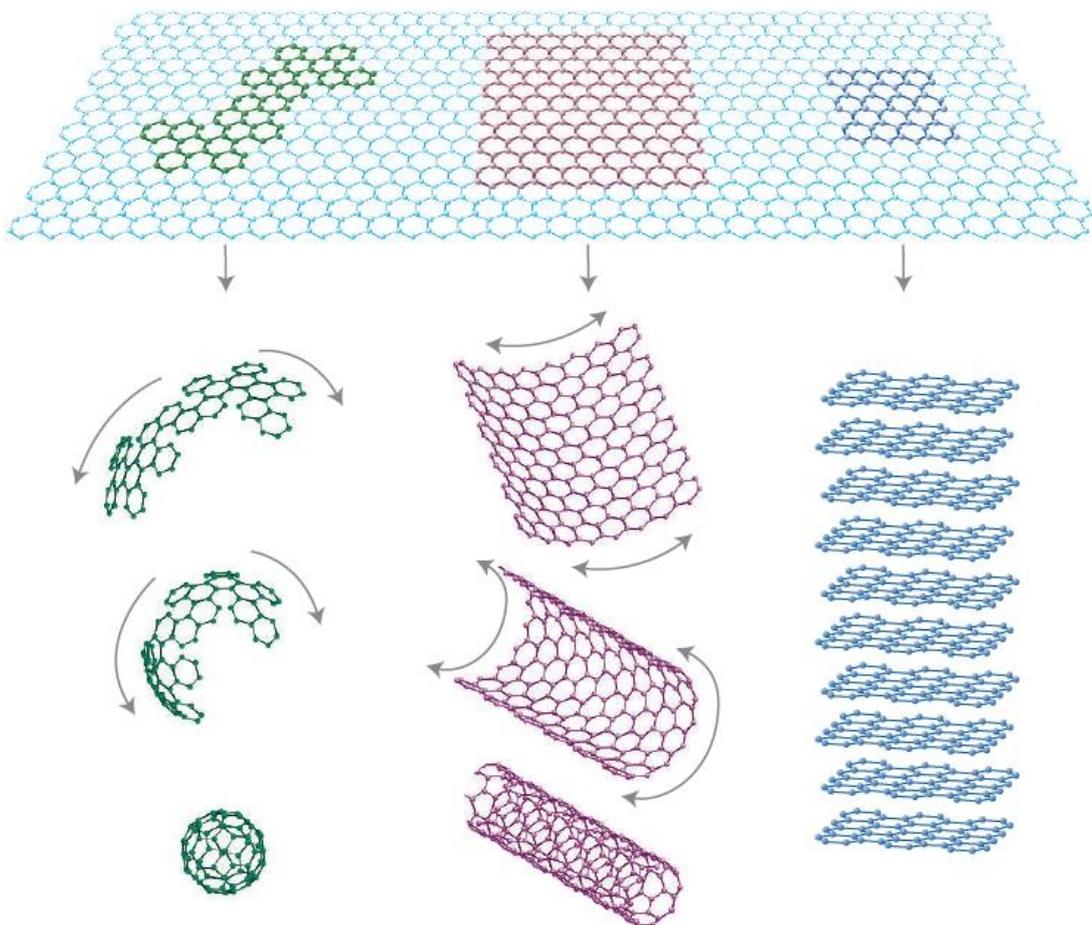


Abb. 2.1 Graphen besteht aus einer 2D-Gitterstruktur von Kohlenstoff-Atomen und ist die Basis aller graphitischen Modifikationen wie Kohlenstoff-Nanoröhren, Fullerene und sowie Graphit (Abbildung aus Ref. [Gei '07]).

Graphen besitzt sehr ungewöhnliche Eigenschaften und ist daher Gegenstand umfangreicher Grundlagenforschung, sowie für deren Anwendungen. In seinen mechanischen Eigenschaften entspricht das Graphen eher dem Diamant als dem Graphit. Es besitzt eine extreme Härte und Reißfestigkeit. Lee et al. konnten mittels Rastersondenmikroskopie auf einer Graphen-Flocke eine spezifische Reißfestigkeit von 42 N/m bestimmen [Lee '08]. Dieses extrem hohe Ergebnis ist bislang die höchste gemessene spezifische Reißfestigkeit.

Graphen besitzt ähnliche chemische Eigenschaften wie die Terrassen von Graphit-Oberflächen. Bei Raumtemperatur ist es gegen Oxidation an Luftsauerstoff inert, doch es kann mit starken Oxidationsmitteln zu Graphenoxid reagieren. Eine chemische Funktionalisierung des Graphens ist unter anderem auch mit Amino-, Carboxyl- oder Aryl-Liganden unter bestimmten Bedingungen möglich [Yan '09]. Eine weitere Möglichkeit ist die Hydrierung von Graphen. Vollständig hydriertes Graphen wird als Graphan bezeichnet.

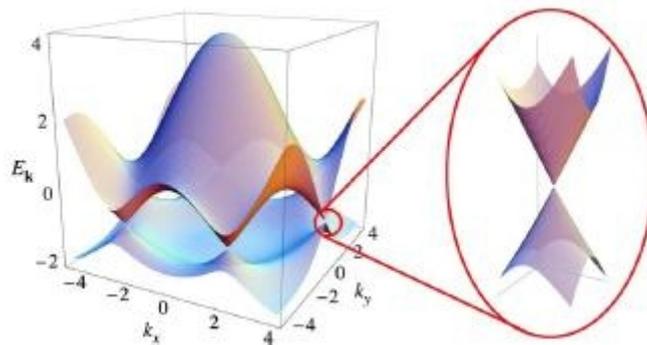


Abb. 2.2 Bandstruktur von Graphen (Abbildung aus Ref. [Net '09])

Das größte wissenschaftliche Interesse jedoch liegt am Graphen aufgrund seiner einzigartigen elektronischen Eigenschaften. Die p_z -Orbitale, die orthogonal zum Atomgitter stehen, bilden ein π -Elektronensystem aus. Im Bändermodell besitzt das Graphen ein voll besetztes Valenzband (VB) und ein unbesetztes Leitungsband (LB). Aufgrund der Symmetrie der Wabenstruktur treffen sich die beiden Bänder genau nur in einem Punkt, wie in Abbildung 2.2 gezeigt wird. Dieser wird als Dirac-Punkt bezeichnet. Ein klassischer Halbleiter besitzt eine Bandlücke zwischen dem VB und LB und ein Metall besitzt keine Bandlücke, da das VB und LB sich überlappen. Daher liegt das Graphen gewissermaßen dazwischen. Aus diesem Grund ist das Graphen so besonders interessant im Bezug auf den Transport von Ladungsträgern.

2.1.2 Darstellung von Graphen

Im Jahre 2004 untersuchten Novoselov et al. erstmals das Graphen in experimentellen Studien durch die mechanische Exfoliation von HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) [Nov '05]. Mit Hilfe von Klebestreifen lassen sich Graphenflocken durch mechanisches Spalten von HOPG erzeugen. Dazu wird der Klebestreifen auf einer Graphit-Oberfläche gepresst, und durch das schnelle Abziehen bleibt eine Mischung von Flocken mit polyatomarer Dicke auf dem Klebestreifen zurück. Diese Rückstände lassen sich auf einem Silizium-Wafer übertragen. Aufgrund der Multilagen muss durch ein weiteres Verfahren die Höhe der Graphen-Flocken bestimmt werden. Dies kann z. B. entweder durch die Rastertunnelmikroskopie oder Lichtmikroskopie durchgeführt werden.

A. K. Geim und K. S. Novoselov sind unter anderem für diese Entdeckung in ihren Forschungen im Jahre 2010 mit dem Nobelpreis für Physik gewürdigt worden.

Es sind auch weitere Methoden entdeckt worden, um Graphen darzustellen. Hierzu zählt auch die Epitaxie. Es lassen sich auf Übergangsmetallen, wie beispielsweise Nickel, Platin, Ruthenium oder auch Iridium, gezielt monoatomare Graphen-Schichten epitaktisch anwachsen. Im Ultrahochvakuum wird eine kontaminationsfreie Metall-Oberfläche präpariert und mit Kohlenwasserstoffen begast. Ab einer Temperatur von oberhalb 800 K katalysieren unter Zersetzung die Kohlenwasserstoffe. Überlicherweise werden Ethen oder Ethin als Gase verwendet. Nach der Pyrolyse bleibt der Kohlenstoff auf der Oberfläche zurück und bildet eine monomolekulare Graphen-Schicht aus. Dadurch wird die weitere Pyrolyse unterbrochen, und es können sich keine Multilagen ausbilden [N'Di '08].

Eine weitere Methode zur Darstellung von Graphen wird durch das Heizen einer Siliziumcarbid-Oberfläche im Ultrahochvakuum erhalten. Innerhalb der Temperatur-Spanne zwischen 1300 K und 1700 K erfolgt eine Sublimation von Silizium-Atome, sodass eine kohlenstoffreiche Oberfläche zurück bleibt. Bei idealen Bedingungen lassen sich Graphen-Strukturen ausprägen, jedoch bilden sich durch weiteres Heizen auch Multilagen aus. Die Schichtdicke lässt sich maßgeblich durch die Temperatur und Heizdauer definieren [Has '08].

Es sind jedoch noch weitere Techniken zur Darstellung von Graphen bekannt, als diejenigen, die hier vorgestellt wurden [Rao '09].

2.1.3 Wachstum von Graphen auf Ir(111)

Die Präparation von Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche erfolgt über die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, Chemical Vapour Deposition). Durch thermische Energie wird eine chemische Reaktion der Gasmoleküle auf der Substrat-Oberfläche aktiviert, die zum Wachstum einer neuen Oberfläche führt. Es werden dafür Temperaturen oberhalb von 1100 K benötigt.

Um Graphen auf Ir(111) wachsen zu lassen, dissoziieren Ethen-Moleküle auf der heißen Ir(111)-Oberfläche. Der Kohlenstoff bleibt auf der Oberfläche haften und bildet eine Kohlenstoff-Schicht aus.

Der CVD-Prozess von Ethen auf einer Ir(111)-Oberfläche ist hervorragend geeignet, um Graphen zu präparieren, denn es bildet sich genau nur eine Monolage aus und nicht Multilagen [Cor '08]. Der Grund dafür liegt darin, dass sich das Ethen nur an freiliegenden Ir(111)-Oberflächen zersetzt. Sobald das Kohlenstoff anhaftet, werden diese Stellen inaktiv.

Bei einer Überlagerung von zwei periodischen Strukturen unterschiedlicher Gitterkonstanten ist ein neues visuelles Muster zu erkennen, welches als Moiré-Effekt bezeichnet wird. Dieses Phänomen ist auch bei Graphen/Iridium zu beobachten.

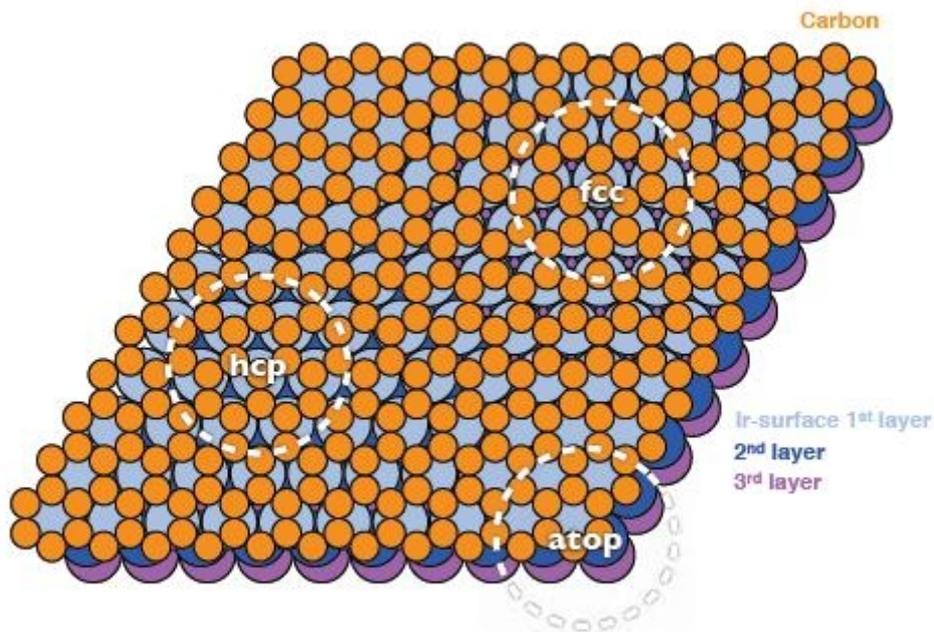


Abb. 2.3 Schematische Darstellung von Graphen auf Iridium

In Abbildung 2.3 wird deutlich, dass aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Graphen und Iridium auch unterschiedliche Regionen, wie die *fcc*-, *hcp*- und *atop*-Regionen², vorliegen. Diese Regionen sind verschieden reaktiv, da die einzelnen Schichten untereinander verschieden wechselwirken [Bus '11].

Bei dem Anwachsen des Graphens bilden sich auch unterschiedliche Rotationsdomänen aus. Das bedeutet, dass bezüglich der Ir(111)-Oberfläche verschiedene, gedrehte Graphen-Ebenen vorliegen. Häufig vorliegende Rotationsdomänen sind $R0^\circ$, $R14^\circ$ und $R30^\circ$ [Hat '11]. Die Bildung der Rotationsdomänen ist wie das Wachstum von Graphen stark temperaturabhängig. Bei einer Wachstumstemperatur von 1255 K liegen etwa 90 %

² *fcc/hcp*: Jedes zweite C-Atom sitzt über ein Ir-Atom, wobei sich *fcc* und *hcp* nur durch die zweite Ir-Schicht unterscheidet.
atop: Das Zentrum eines C_6 -Ringes vom Graphen sitzt genau über ein Ir-Atom.

zufällig gedrehte Domänen vor. Mit zunehmender Temperatur nehmen diese fast linear ab. Ab einer Wachstumstemperatur von 1550 K liegt schließlich nur noch die $R0^\circ$ -Domäne vor. Durch die Verdrehung entsteht ein völlig neues Moiré-Muster, wie die Abbildung 2.4 zeigt. Dabei verändert sich auch das chemische Verhalten der Oberfläche, da sich die Wechselwirkungen unter den verschiedenen Schichten ebenfalls verändert haben.

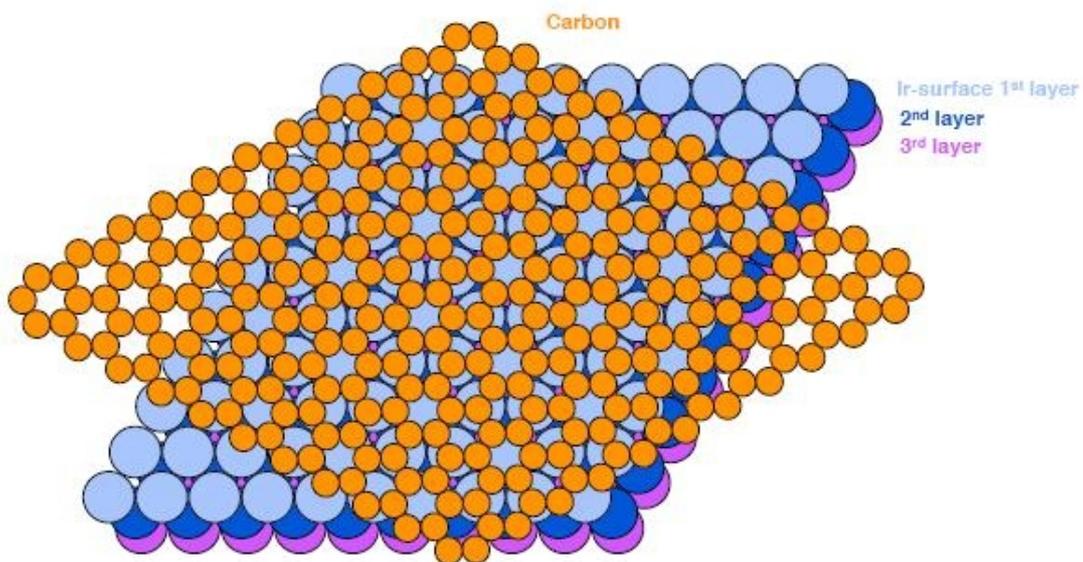


Abb. 2.4 Schematische Darstellung einer gedrehten Graphen-Schicht auf einer Iridium-Oberfläche

2.1.4 Wasserstoff-Adsorption auf Graphen

Graphen besitzt keine Bandlücke. Jedoch ist diese zur Steuerung der elektrischen Leitfähigkeit in elektronischen Devices unverzichtbar. Ein Ansatz zur Öffnung einer Bandlücke ist die Adsorption von Wasserstoff-Atomen.

Theoretische Studien zeigen durch ihre Berechnungen, dass bei der Wasserstoff-Adsorption eine Bindungsbarriere von 0.2 eV [Ker '08] vorliegen muss. Durch die Ausbildung von Klustern stabilisiert sich die CH-Bindung, und es liegt eine schwache CH-Bindung von 0.7 eV vor. Gleichzeitig zur Adsorption muss sich die Oberflächenebene verzerren und das bindende Kohlenstoff-Atom um 0.2 – 0.4 Å aus der Ebene angehoben werden, damit aus der sp^2 -Hybridisierung eine sp^3 -Hybridisierung entstehen kann.

Balog et al. zeigte erst kürzlich durch experimentelle Untersuchungen, dass die Adsorption von Wasserstoff auf epitaktisch angewachsenes Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche eine Bandlücke eröffnet.

Da zur Zeit noch nicht viele experimentelle Studiendaten zur Verfügung stehen, wäre es ein guter Ansatz, sich nach den experimentellen Ergebnissen der Wasserstoff-Adsorption auf Graphit zu orientieren und diese miteinander zu vergleichen.

2.2 Summenfrequenzerzeugungsspektroskopie

2.2.1 Grundlagen

Die Summenfrequenzerzeugung (SFG) ist ein Phänomen der nichtlinearen Optik. Durch die Wechselwirkung von Licht und Materie wird eine Polarisation P durch das elektrische Feld E induziert. Diese kann proportional zum externen elektrischen Feld beschrieben werden, wenn das Licht eine geringe Intensität besitzt [She '03].

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2-1)$$

(ϵ_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum, χ = Suszeptibilität)

Entspricht jedoch das elektrische Feld der Größenordnung des intramolekularen Feldes, ist diese Näherung nicht mehr gültig. Durch eine Potenzreihenentwicklung kann die Abhängigkeit der Polarisation von der elektrischen Feldstärke genauer beschrieben werden.

$$\vec{P}(\vec{E}) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) \quad (2-2)$$

Viele Systeme sind zentrosymmetrisch und können keine nicht-lineare Suszeptibilität zweiter Ordnung besitzen.³ Bei der Einstrahlung von intensivem Licht können auf der Oberfläche verschiedene Prozesse ablaufen. Im Bezug auf die Schwingungsspektroskopie wird das Augenmerk auf den Prozess der Summenfrequenzerzeugung beschränkt.

Werden zwei unabhängige, elektromagnetische Wellen ω_1 und ω_2 betrachtet, die auf eine Oberfläche fallen, ist die Suszeptibilität zweiter Ordnung für die Interferenz der Wellen maßgeblich. Dabei bilden sich die zweite Harmonische (SHG), die einer doppelten Frequenz ($\omega_1 + \omega_2$, wenn $\omega_1 = \omega_2$) entspricht, sowie die Differenzfrequenz (DFG) ($\omega_1 - \omega_2$) und die Summenfrequenz (SFG) ($\omega_1 + \omega_2$) [Buc '01].

Ein Medium wird mit zwei Lichtstrahlen der Wellenvektoren k_{IR} und k_{VIS} bestrahlt. Besitzt das Medium lineare optische Eigenschaften, werden die auftreffenden Strahlen partiell reflektiert und transmittiert. Bei nicht-linearen optischen Eigenschaften wird ein Summenfrequenzstrahl erzeugt, der ebenfalls partiell reflektiert und transmittiert wird. Dabei ist $k_{SFG, ref}$ der resonante Beitrag, der von der Oberfläche reflektiert wird und $k_{SFG, nonres}$ ist der nicht-resonante Beitrag.

³ Systeme mit nicht-zentrosymmetrischen Kristallgitter sind beispielsweise Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) oder β -Bariumborat (BBO) [She '03].

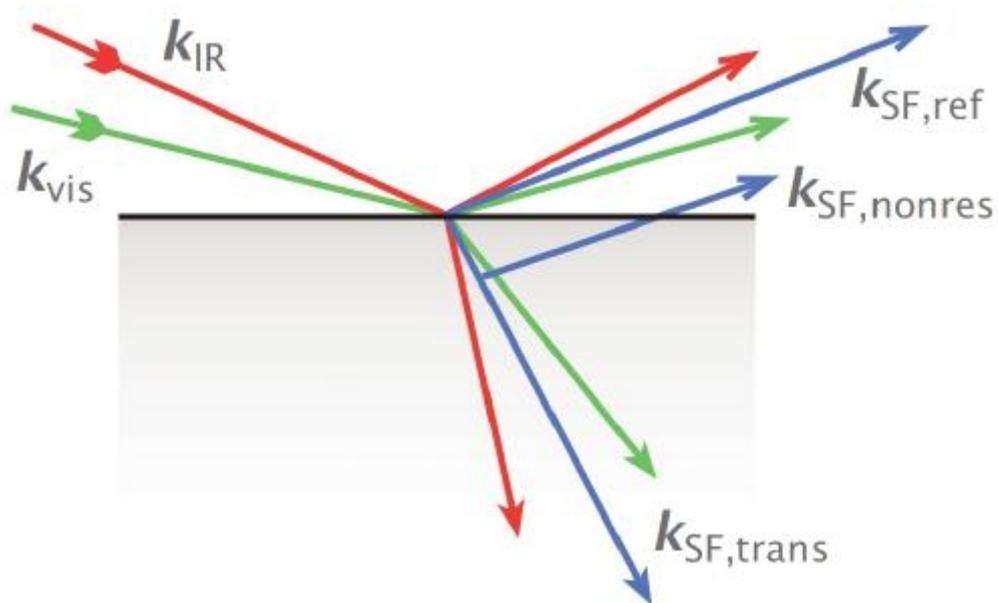


Abb. 2.5 Einfallende Lichtstrahlen auf ein Medium, die zum einen zu einem linearen optischen und zum anderen zu einem nicht-linearen optischen Prozess führen (Abb. aus Ref.[Laß '08]).

Hierbei verhält sich die Intensität des SFG-Lichtes proportional zur Polarisation des SFG's, sowie auch proportional zu den Intensitäten des infraroten und sichtbaren Lichtes, wie es Gleichung (2-3) dargestellt wird.

$$I_{SFG} \propto |P_{SFG}|^2 \propto I_{VIS} I_{IR} \quad (2-3)$$

Für das erzeugte SFG-Signal ist die Reflexionsgeometrie der einfallenden Lichtstrahlen von großer Wichtigkeit. Die Lichtstrahlen ω_{IR} und ω_{VIS} treffen auf eine Oberfläche in den Winkeln Θ_{IR} und Θ_{VIS} auf. Das SFG-Signal wird unter einem Winkel Θ_{SFG} von der Oberfläche reflektiert, wie eine schematische Darstellung in Abb. 2.6 zeigt. Bei der Erzeugung der Summenfrequenz gilt die Erhaltung der Energie, sowie die Impulserhaltung. Demnach kann bei bekannten Einfallswinkeln der Austrittswinkel des SFG-Signals von der Oberfläche bestimmt werden.

$$k_{SFG} \cdot \sin(\Theta_{SFG}) = k_{VIS} \cdot \sin(\Theta_{VIS}) + k_{IR} \cdot \sin(\Theta_{IR}) \quad (2-4)$$

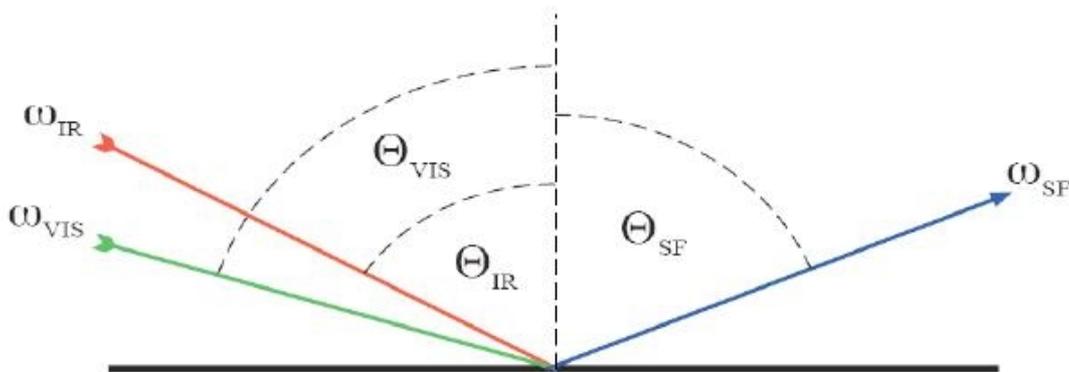


Abb. 2.6 Reflexionsgeometrie des erzeugten SFG-Signals

Der Ursprungsterm für das SFG-Signal $P(\omega_{SFG})$ kann in einem Grenzschichtbeitrag $P'(\omega)$ und einem Bulk-Term $P^B(\omega)$ separiert werden.

$$P(\omega_{SFG}) = P'(\omega) + P^B(\omega) \quad (2-5)$$

Das SFG-Signal lässt sich gut mit einer Lorentz-Funktion beschreiben, da der resonante Beitrag sich Lorentz-ähnlich verhält. Die Gleichung (2-6) gibt die allgemeine Lorentz-Funktion wieder.

$$y = y_0 + \frac{A}{(x - x_0)^2 + B} \quad (2-6)$$

Um den resonanten Beitrag zu beschreiben, wird die Gleichung (2-6) erweitert. In der Literatur wird häufig die Form der Gleichung (2-7) gefunden [Vid '05].

$$I \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} \cdot e^{-i\zeta} + \sum_{\sigma} \frac{A_{\sigma}}{\omega_{IR} - \omega_{\sigma} + i\Gamma_{\sigma}} \right|^2 \quad (2-7)$$

(I = Intensität des SFG-Signals, $\chi_{NR}^{(2)}$ = nicht-resonanter Beitrag, ω_{IR} = Frequenz des infraroten Lichtes, ω_{σ} = Frequenz für jede Resonanz, σ , Γ_{σ} = Dämpfungskonstanten, A_{σ} = Amplitude)

Es ist eine gängige Methode, dass mit Gleichung (2-7) Fit-Funktionen für SFG-Spektren berechnet werden.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen auf Übergangsmetallen zeigen, dass eine Überlagerung des sichtbaren Lichtstrahles mit einem elektronischen Übergang zu einem intensiven nicht-resonanten Signal führen kann. Sollte z. B. ein Phasenversatz zwischen dem resonanten und nicht-resonanten Beitrag vorliegen, so kann es zu einer Verzerrung oder Inversion der Linienform, wie es in Abbildung 2.7 gezeigt wird, führen.

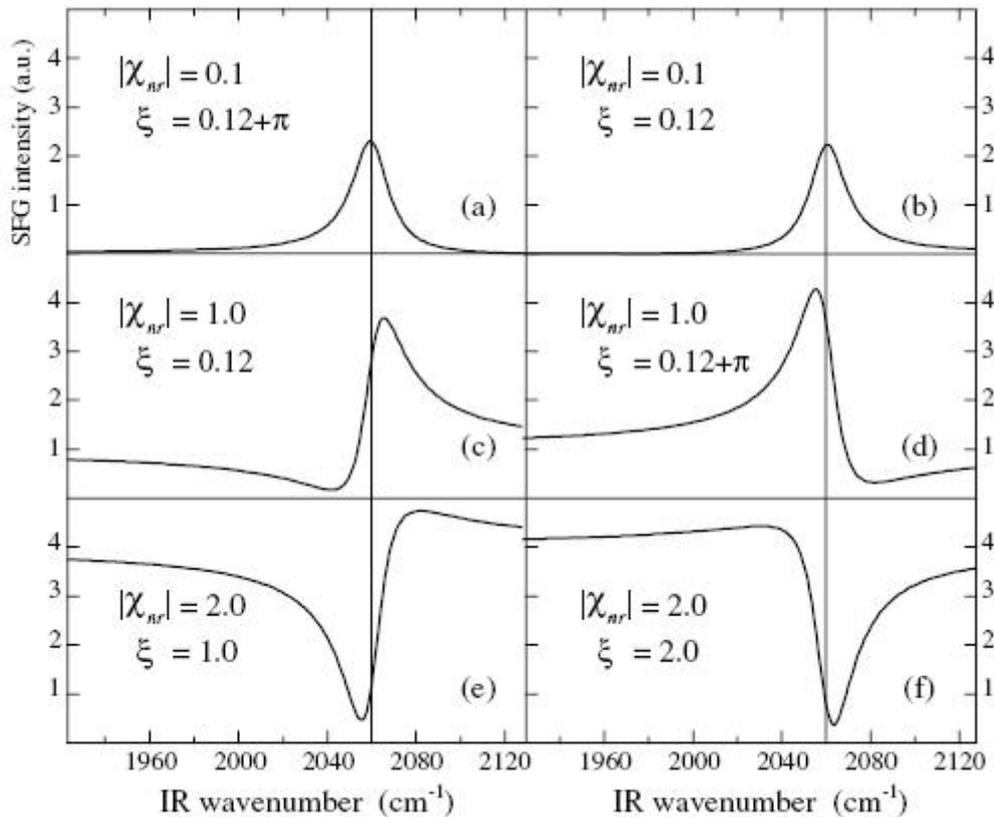


Abb. 2.7 SFG-Spektren für einzelne Lorentz-Linien mit verschiedenen Werten für den nicht-resonanten Beitrag $|\chi_{NR}|$ und der Phase ξ (Abbildung aus Ref. [Vid '08])

2.2.2 SFG an adsorbatbedeckten Oberflächen

Die Summenfrequenzerzeugung ist zur Untersuchung von Oberflächen sehr gut geeignet. Die Oberflächen müssen nicht speziell für dieses Verfahren behandelt werden, und diese Methode besitzt eine relativ hohe Oberflächenempfindlichkeit. Bei der SFG-Spektroskopie wird ein Anstieg der Intensität beobachtet, wenn das IR resonant zur Schwingung ist.

Der SFG-Prozess an adsorbatbedeckten Oberflächen kann in einer schematischen Darstellung, wie es in Abb. 2.8 dargestellt wird, wiedergegeben werden. Wobei die Summenfrequenzerzeugung aus einem IR-Schwingungsübergang und einem Raman-Übergang zusammengesetzt ist. Die Energie dieses Zustandes kann in Form eines Photons abgegeben werden, und entspricht der Summe der Impulse der beiden Photonen, die für die Übergänge verantwortlich sind [Buc '01].

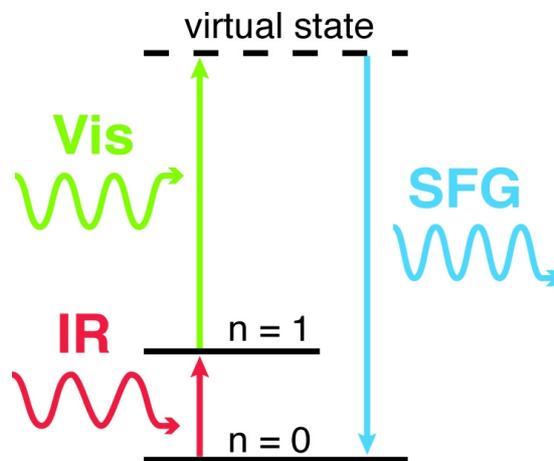


Abb. 2.8 Schematische Darstellung des SFG-Prozesses bei der Schwingungsanregung von Adsorbaten

Das nicht-resonante SFG-Signal lässt sich als Hintergrund-Signal definieren und ist unabhängig von der IR-Frequenz. Die Intensität des SFG-Signals nimmt jedoch deutlich zu, sobald eine Resonanz durch eine IR-Frequenz in Anregung versetzt wird. Unter anderem führen Substrat- oder Adsorbat-Substrat-Schwingungen zu einer möglichen Kopplung.

2.3 Technische Realisierung

Die Anzahl der Untersuchungen mittels SFG-Spektroskopie nahm in den letzten Jahren stetig zu. Dabei wird als Substrat eine Vielfalt von verschiedenen Metallen, Isolatoren und Halbleitern untersucht, sowie verschiedene Adsorbat-Systeme [Buc '01].

Tab. 2.1 Informationen zu IR-Lasertypen für die SFG-Spektroskopie

Lasertyp	Pulsdauer	Pulsrate [Hz]	IR-Pulsenergie [μJ]	Bandbreite [cm^{-1}]
Farbstofflaser mit H_2 -Ramanzelle [Rab '86]	7 ns	10	1000	0.2
Farbstofflaser mit DFG [Guy '90]	200 ps	10	70	3
OPO/OPA mit DFG [Guy '93]	6 ps	26	100	6
" [unser System]	25 ps	20	400	9
OPO/OPA mit DFG (Breitband) [Rok '03]	120 fs	1 k	6	180
Freier Elektronen-Laser [Wil '99; Ham '96]	0.5 – 2 ps	1 G	10	50

Die Intensität des SFG-Signals besitzt eine sehr starke Abhängigkeit von der Intensität der einfallenden Lichtstrahlen (s. Abschnitt 2.2.1). Die genutzten Lichtquellen erzeugen Lichtpulse, die eine Pulsdauer in einer Zeitspanne von Nano- bis Femtosekunden besitzen.

Die Erzeugung der Summenfrequenz kann durch zwei unterschiedliche Methoden durchgeführt werden:

1. schmalbandige IR-Pulse, die durchstimmbare sind, bei einer synchronen Bestrahlung mit sichtbarem Licht.
2. breitbandige IR-Pulse mit konstanter Frequenz, kombiniert mit schmalbandigem sichtbarem Licht, wobei das erzeugte SFG-Licht spektral separiert wird.

Eine räumliche und zeitliche Überlappung der Laserpulse muss bei beiden Methoden gegeben sein. Die Pulsdauer und -energie der Lichtpulse müssen auf das zu untersuchende System optimiert werden. Die untersuchenden Oberflächen besitzen eine obere Grenze für die Pulsenergie, da die Lichtpulse im Substrat zu einer Photothermalisierung führen können. Die Erwärmung des Substrats kann die Untersuchungen auf adsorbatbedeckten Oberflächen grundlegend beeinflussen. Durch die ansteigende Temperatur im Substrat wird die Desorption begünstigt. Selbst das Anschmelzen oder die Ablation des Substrats kann eine Folge einer zu hohen Pulsenergie sein.

2.4 Beugung von niederenergetischen Elektronen

Das LEED (Low Energy Electron Diffraction) ist eine Untersuchungsmethode der Grenzflächenphysik. Es ermöglicht Informationen über Einkristallobereflächen zu erhalten. Die Elektronen besitzen eine Energie von etwa 20 – 500 eV [Kol '08], und ihre Eindringtiefe ist entsprechend geringer als ein Nanometer. Eine Kristallstruktur weist eine strukturelle Periodizität auf. Durch die Wechselwirkung der langsamen Elektronen mit der Oberfläche wird ein Beugungsmuster erhalten, das die Periodizität des Kristallgitters wiedergibt.

Hierbei ist der von de Broglie postulierte Zusammenhang von Impuls p der Elektronen und der Wellenlänge λ der zugehörigen Materiewellen von Bedeutung. Nach der de Broglie-Beziehung (Gl. 2-8) steigt die de Broglie-Wellenlänge λ mit sinkender kinetischer Energie der eingestrahlten Elektronen.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e \cdot v} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E_{kin}}} \quad (2-8)$$

(λ = Wellenlänge, h = Planck'sches Wirkungsquantum, p = Impuls, m_e = Masse des Elektrons, v = Geschwindigkeit, E_{kin} = Kinetische Energie)

Wird die kinetische Energie der eingestrahlten Elektronen zu klein gewählt, ergeben sich Wellenlängen die größer als der atomare Kernabstand sind. Trotz der niedrigen Energie der Elektronen tiefere Festkörperschichten erreicht. Aus diesem Grund wird für das LEED Elektronen mit kinetischen Energien von 20 bis 500 eV verwendet, wobei sich de Broglie-Wellenlängen λ zwischen 0.05 bis 0.3 nm ergeben. Diese Wellenlängen entsprechen in etwa den atomaren Kernabständen. Die Beugung der eingestrahlten Elektronen findet daher an oberflächennahen Atomen statt.

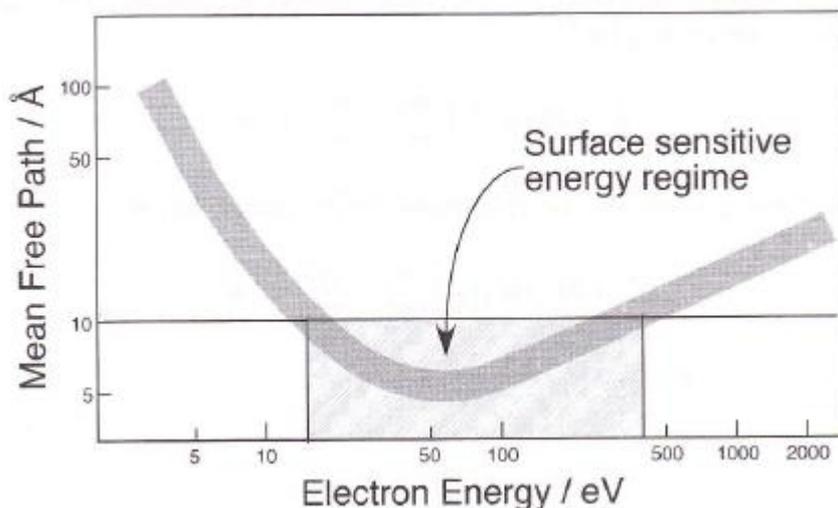


Abb. 2.9 **Universalkurve der mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper (Abbildung aus Ref. [Kol '08])**

Das Beugungsmuster ist ein Abbild des reziproken Raumes der zwei-dimensionalen Struktur der Oberfläche. Durch die Veränderung der Elektronenenergie ändert sich auch die Intensität des Beugungsmuster. Daraus können Informationen über die Anordnung der Oberflächenatome gewonnen werden. Sollte eine ungeordnete oder verunreinigte Oberfläche vorliegen, ist ein diffuses Beugungsmuster zu erwarten. Im LEED können auch Rekonstruktionen der Oberflächen und übergeordnete Adsorbatschichten beobachtet werden.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

3.1 Versuchsaufbau der Probenkammer

3.1.1 Vakuumkammer

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen von adsorbatbedeckten Oberflächen mittels Summenfrequenzspektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt. Die Probenkammer (d = 300 mm; h = 500 mm; Fa. Trinos) umfasst ein Volumen von etwa 40 L. Zum Erreichen des UHV werden eine Membranpumpe und zwei Turbomolekularpumpen in das System eingebunden, die einen Druck von 10^{-11} mbar erreichen. Die Membranpumpe (Pfeiffer MVP015-2) ermöglicht ein Vorvakuum, die die

erste Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TMU071P) benötigt. Diese dient wiederum als Vorpumpe für die zweite Turbomolekularpumpe (TMU521P). Die schwierige Entfernung des leichten Wasserstoffs aus der Probenkammer erfolgt durch die Turbomolekularpumpen, wobei außerdem noch eine Titansublimationspumpe (Varian 916-0061) an das System angeschlossen ist. Durch die Titandämpfe bildet sich eine reaktive Oberfläche, die sich immer wieder erneuert. Während diesen Vorgangs bindet die sublimierte Titan-Oberfläche noch letzte vorhandene Gasmoleküle an sich. Die Titansublimationspumpe wird dabei mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Der Druck wird vorerst durch ein UHV-Kaltkathodenionisationsmanometer (IKR261, Fa. Pfeiffer) gemessen. Die Benutzung von organischen Substanzen hat anfangs zu Defekten in dem Kaltkathodenionisationsmanometer geführt, daher ist später die Druckmessung über eine Heißkathode (PBR-260, Fa. Pfeiffer) durchgeführt worden. Es ist auch berücksichtigt worden, dass die Wasserstoff-Moleküle am heißen Wolfram-Filament in Wasserstoff-Atome dissoziieren. Diese sind jedoch in einer sehr geringen Menge vorhanden, sodass sie vernachlässigbar sind.

Der Ir(111)-Kristall (Fa. MaTeck) besitzt einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 1 mm. Der Kristall ist in einem Tantal-Drahtgestell eingespannt, welcher an einem Kupferblock geklemmt ist. Der Kupferblock ist mit einer hohlen Manipulatorstange verbunden, die mit flüssigem Stickstoff befüllt werden kann, um die Probe zu kühlen. Die Temperaturerfassung der Probe erfolgt durch ein *Typ K*-Thermoelement (Ni-CrNi-Thermoelement), welcher an dem Ir(111)-Kristall angeschweißt ist. Die Probe wird durch eine Elektronenstoßheizung erhitzt, die aus einem Wolfram-Filament besteht und sich hinter dem Ir(111)-Kristall befindet. Die Probe selbst befindet sich auf Erdpotential. Das W-Filament kann mit Hilfe eines Hochspannungsnetzteils (PNC 1500 – 100ump, Fa. Heinzinger) auf

ein negatives Potential von 1500 V und bei einem maximalen Strom von 100 mA gelegt werden. Um das W-Filament ist eine Schutzkappe aus Tantal befestigt, damit sich die umliegenden Kupfer-Bauelemente nicht zu stark erhitzen.

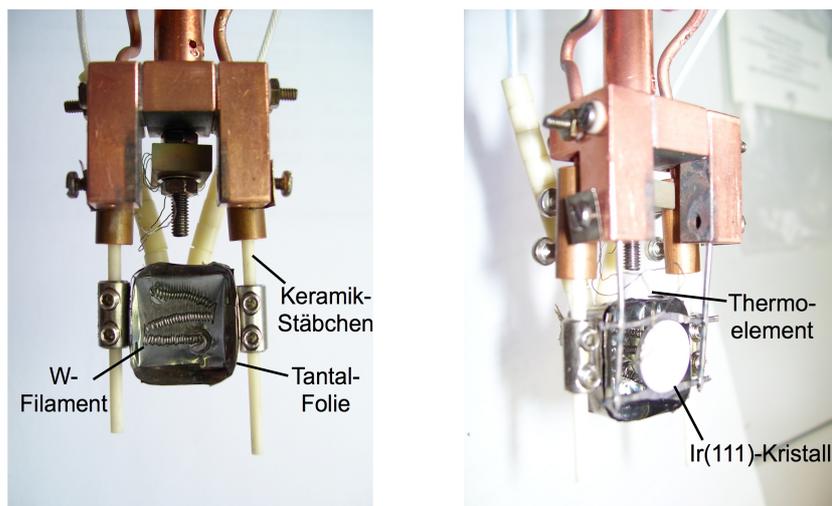


Abb. 3.1 **Aufnahmen der konstruierten Probenhalterung**

Zur Justage der Probe kann ein dreiachsiger Manipulator (PM12-250, Fa. Vab) genutzt werden, der die Verschiebung in den xy-Richtungen von ± 12.5 mm und in z-Richtung von ± 250 mm erlaubt.

An der Vakuumkammer sind mehrere Leckventile montiert, durch die die verschiedenen Gase, wie Ethen und Sauerstoff dosiert werden können. Der Wasserstoff wird über ein separates Leckventil zur H-Quelle geleitet. Dazwischen ist ein kapazitiver Manometer (Baratron Typ 626b11MCE, Fa. MKS, $p = 10^{-3} - 10$ mbar) geschaltet und kann über eine Anzeige (Typ 146, Fa. MKS) abgelesen werden. Um ein Gemisch aus Wasserstoff und Deuterium einleiten zu können, ist zwischen den H/D-Gasflaschen und der Vakuumkammer ein leeres Reservoir installiert worden, in welchem das

Gas vermischt werden kann. Der Gesamtdruck der Wasserstoff-Gase im Reservoir kann über eine Druckmess-Anzeige (Fa. Swagelok) abgelesen werden.

Als Analyseninstrumente dienen die Elektronenoptik (Specs ErLEED 4-Gitter-Optik⁴), um die Oberflächenstruktur zu untersuchen, sowie ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS).

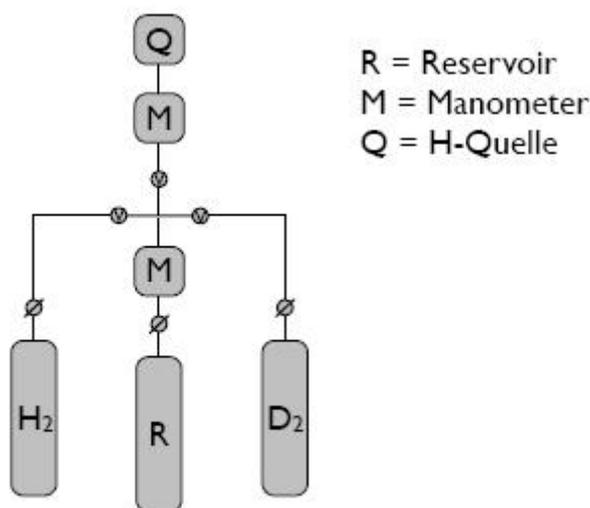


Abb. 3.2 Schematische Darstellung des konstruierten H/D-Dosierungs-systems

Die spektroskopischen Fenster sind so angeordnet, dass für den Ein- und Austritt der Lichtstrahlen eine möglichst hohe Anregedichte der Adsorbate durch die IR-Bestrahlung erreicht wird. Für die spektroskopischen Untersuchungen muss ebenfalls gewährleistet werden, dass das SFG-Signal aus der Kammer geleitet wird. Die Fenster bestehen aus Magnesiumfluorid, welches das IR-Licht durchdringen lässt. Die Fenster für das sichtbare Licht bestehen aus Kodial-Glas mit einer Antireflexbeschichtung.

⁴ Da es sich um ein 4-Gitter-System handelt, besteht die Möglichkeit auch Auger-Elektronen-Spektroskopie zu betreiben.

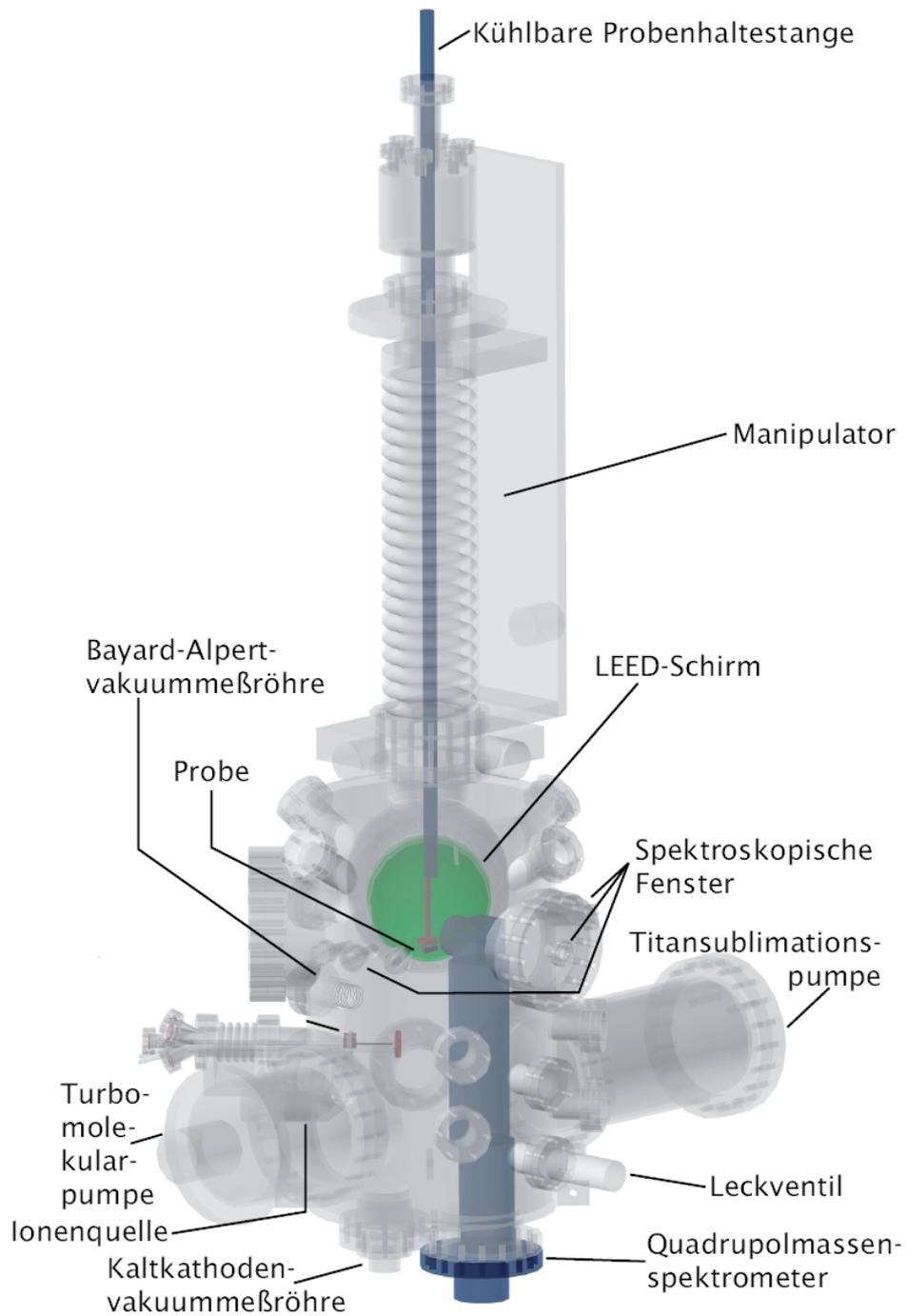


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Probenkammer (Abbildung aus Ref. [Laß '08])

3.1.2 Erzeugung von atomarem Wasserstoff

Wasserstoff-Moleküle dissoziieren entweder in einem Plasma oder an einer heißen Oberfläche. Zur Erzeugung von atomarem Wasserstoff wird eine Wasserstoff-Quelle vom Typ Tschersich verwendet [Tsc '08]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass dieser Prozess frei von Ionen und angeregten Molekülen ist. Auch die emittierenden Atome folgen nur der Fließrichtung. Die Wasserstoff-Quelle wird schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt. Sie besteht im Wesentlichen aus einer Wolfram-Kapillare, durch die molekularer Wasserstoff geleitet werden kann. Die W-Kapillare wird durch Wärmestrahlung mit Hilfe eines Wolfram-Filaments erhitzt.

Eine typische Kapillaren-Temperatur beträgt etwa 2200 K, die durch eine Filament-Leistung von ungefähr 150 W ($I = 11.0$ A und $U = 14.0$ V) erreicht wird.

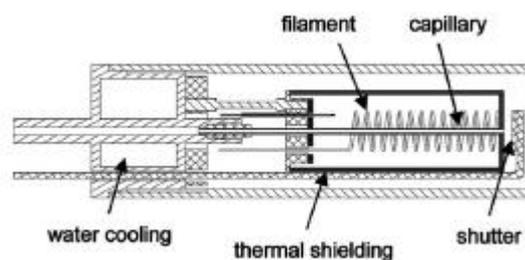


Abb. 3.4 Schematische Darstellung der H-Quelle vom Typ Tschersich (Abbildung aus Ref. [Tsc '08])

3.2 Optischer Aufbau

3.2.1 Lichterzeugung

Es wird ein Lasersystem für die Untersuchungen von adsorbatbedeckten Oberflächen mittels Summenfrequenzspektroskopie im Ultrahochvakuum (UHV) verwendet. Das Herzstück des Lasersystems besteht hierbei aus einem aktiv-passiv modengekoppelten Nd:YAG-Laser (PL2143/A, Fa. Ekspla), einer Harmonik-Einheit und einem optisch parametrischen Generator (PG501DFG, Fa. Ekspla). Der Nd:YAG-Laser erzeugt Lichtpulse mit einer Wiederholungsrate von 20 Hz, die eine Dauer von 25 ps und eine Wellenlänge von 1064 nm besitzen. In der Harmonik-Einheit wird mit der Hilfe eines BBO-Kristalls die zweite Harmonische (SH, 532 nm) erzeugt. Ein geringer Teil der zweiten Harmonischen wird separiert, damit dieser zur Erzeugung der vierten Harmonischen (FH, 266 nm) genutzt wird. Diese beiden Strahlen werden nun aus der Harmonik-Einheit ausgekoppelt und können nun extern separiert werden, um sie anschließend für experimentelle Methoden zu nutzen. Ein Teil der Fundamentalen und der Hauptanteil der SH dienen als Pumpenergie für den optisch-parametrischen Generator. Die SH pumpt einen optisch-parametrischen Oszillator (OPO) mit einer nachgeschalteten Verstärkerstufe (OPA). Die erzeugten *Signal*- (680 – 1064 nm) und *Idler*-Wellen (1064 – 2300 nm) stehen nun am Output des Gerätes zur Verfügung. Die *Idler*-Welle kann auch zusammen mit der Fundamentalen des Pumpasers mit Hilfe eines AgGaS₂-Kristall zur Differenzfrequenz-erzeugung (DFG) genutzt werden. Dadurch wird noch ein durchstimmbarer Wellenlängenbereich von 2300 – 10000 nm erhalten.

Die Laserpulse werden durch ein Spiegelsystem in die UHV-Kammer geleitet. Die IR-Strahlung wird über goldbeschichtete Spiegel bis vor die Kammer reflektiert und durch eine CaF_2 -Linse ($f = 500 \text{ mm}$) fokussiert. Dadurch wird die Energiedichte gesteigert, wenn der Strahl auf die Probe trifft. Die sichtbare Strahlung wird ebenso durch eine Linse ($f = 800 \text{ mm}$) fokussiert. Der Spot verringert sich auf einen Durchmesser von etwa 1 mm . Die Intensität des sichtbaren Lichtes kann über einen diffraktiven Strahlabschwächer (TOPAG), der mit Hilfe der Beugung an einem geätzten optischen Gitterns stufenlos reguliert werden. Das sichtbare Licht wird durch dielektrische Spiegel zur Probe geleitet.

3.2.2 Synchronisation der Laserpulse

Um die SFG-Photonen zu erzeugen, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die sichtbaren und IR-Pulse zeitlich synchron auf die Probenoberfläche treffen. Hierbei spielt sowohl die zeitliche, als auch die räumliche Überlagerung eine entscheidende Rolle.

Um die Justage des IR-Strahlenganges zu erleichtern, ist über dem IR-Strahlengang ein sichtbarer roter Lichtstrahl einer Laserdiode überlagert worden. Durch die Fein-Justage an den Spiegeln erfolgt die räumliche Überlagerung beider Lichtstrahlen.

Die zeitliche Überlagerung der Lichtpulse ist deutlich aufwendiger. Die Pulslänge der Strahlen beträgt etwa 25 ps . Hierbei wird ein Schrittmotorverschiebetisch (Delayline, DL) zur Hilfe genommen, der eine Verzögerungsstrecke des sichtbaren Lichtes ermöglicht. Durch diese Delayline erhält der Strahlengang einen Verstellweg von 15 cm . Damit kann ein Verzögerungsbereich von 500 ps eingestellt werden.

Eine sehr gängige Methode zur Synchronisation der Laserpulse ist die Free Induction Decay (FID). Dies ist eine Kreuzkorrelation der Wegstrecken, die die Lichtpulse durchlaufen. Dabei wird mit Hilfe einer Delayline eine Verzögerungsstrecke für das sichtbare Licht abgefahren. Wenn kein SFG-Signal registriert werden kann, besteht keine zeitliche Überlappung der Lichtpulse. Die Verzögerungsstrecke wird nun schrittweise durchgefahren, und an jedem Schritt werden ungefähr 200 – 500 Pulse aufgenommen. Daraus lässt sich eine graphische Darstellung erstellen (Abb. 3.5). Ein Maximum im Spektrum zeigt, bei welcher Verzögerungsstrecke eine größte Überlappung der Lichtpulse vorliegt.

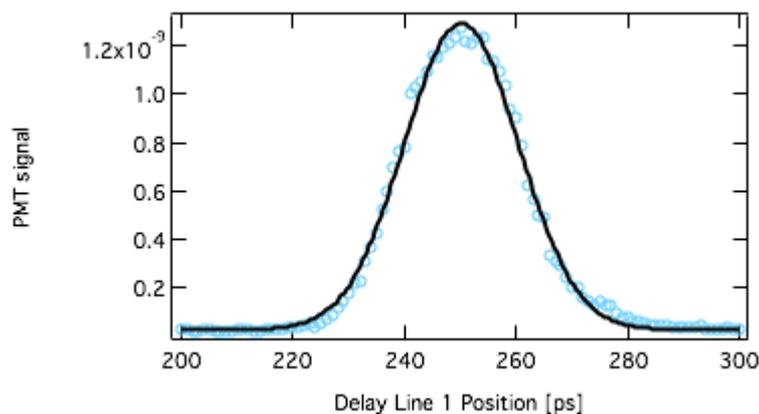


Abb. 3.5 FID-Spektrum für die zeitliche Synchronisation der Lichtpulse inklusive eines Gauss-Fits

3.2.3 Detektion des SFG-Lichtes

Die SFG-Photonen werden durch eine erfolgreiche Synchronisation der Laserpulse auf der Probenoberfläche erzeugt. Jedoch lässt sich das gewünschte SFG-Signal nicht ohne Schwierigkeiten detektieren. Dieses

Signal hat eine sehr geringen Intensität. Außerdem wird es durch etliche Streuungen, insbesondere durch die Reflexionen des sichtbarem Lichtes, überlagert, was zu einem verstärkten Rauschen des SFG-Signals führt. Das SFG-Signal ist nicht sichtbar, sodass ein Photomultiplier (PMT; R7917, Fa. Hamamatsu) zur Detektion genutzt wird. Ein holographischer Kantenfilter (Kaiser Optical Systems, Transmission: 10^{-6} bei 532 nm und 0.7 bei 480 nm) und ein dielektrischer Interferenzfilter (RazorEdge SP01-532-RU-25, Fa. Semrock) dienen dazu, das in den PMT einfallende, sichtbare Licht herauszufiltern. Der holografische Kantenfilter besitzt seine maximale Filterleistung bei senkrechtem Lichteinfall. Daher wird ein schwarzes Rohr ($L = 28$ cm, $D = 2.5$ cm) genutzt, um einen nahezu senkrechten Lichteinfall zu gewährleisten. Es wird dennoch versucht, das SFG-Licht vom sichtbarem Licht räumlich zu trennen, um das Hintergrundrauschen möglichst niedrig zu halten.

Die Gleichung (3-1) zeigt die Abhängigkeit der einfallenden Lichtstrahlen zu dem Austrittswinkel des SFG-Lichtes. Sie sind ausschlaggebend für die Ausbreitungsrichtung des SFG-Lichtes. Daraus kann der Strahlengang des SFG-Lichtes bestimmt werden.

$$\beta = \arcsin\left(\frac{\sin(\alpha)}{\left(\frac{1}{\lambda_{VIS}} + \frac{1}{\lambda_{IR}}\right) \lambda_{IR}}\right) \quad (3-1)$$

(α = Winkel zwischen dem einfallenden, IR- und sichtbaren Licht;
 β = Winkel zwischen dem sichtbaren und dem SFG-Licht;
 $\lambda_{VIS} = 532$ nm; λ_{IR} = Wellenlänge des infraroten Anregelichtes)

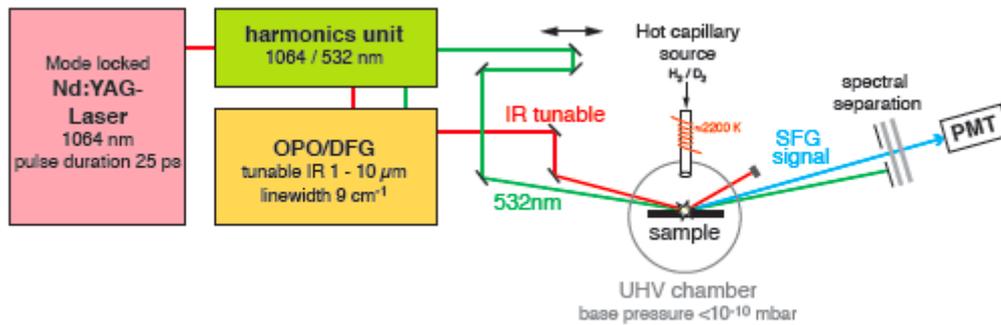


Abb. 3.6 Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes ist stets konstant bei 532 nm. Durch die Variation der Wellenlänge des infraroten Lichtes, muss für die Detektion des SFG-Lichtes der Strahlengang für die unterschiedlichen IR-Frequenzen angepasst werden.

3.3 Mess- und Regeltechnik

3.3.1 Bestimmung der Strahlintensität

Zur Strahlintensitätsüberwachung wird vor jeder Messung die Absolutenergie der einzelnen Strahlpulse gemessen. Dabei wird ein pyroelektrischer Detektor (PED; Molectron J4-09) genutzt, der an ein Absolutenergiemessgerät (Molectron EnergyMax 500) oder einem Oszilloskopen angeschlossen ist. Der Detektor besitzt eine maximale Detektierrate von 300 Pulsen pro Sekunde. Dadurch ist die Detektion der einzelnen Pulse von 20 Hz gewährleistet.

3.3.2 Regeltechnik

Primär ist die Mess- und Steuerelektronik für (teil)automatisierte experimentelle Vorgänge ausgelegt, die über einen zentralen Computer betrieben werden. Durch ein erstelltes Programm (LabVIEW 6.1) kann die Mehrzahl der Untersuchungen gesteuert werden. Das LEED läuft über das vom Hersteller mitgelieferte Programm (RFA-PC).

Das Signal des Photomultipliers wird über den Eingang eines digitalen Oszilloskopen (Tektronix TDS 5034) ausgelesen. Die Intensität des sichtbaren Lichtes verhält sich nahezu konstant. Jedoch kann es beim IR-Licht zu Unregelmäßigkeiten der Intensität kommen. Daher wird die

IR-Intensität mittels PED hinter der Probe aufgenommen, welches über einem weiteren Oszilloskopen (LeCroy wave Runner 44Xi) ausgelesen werden kann.

Die Messwertaufnahme wird durch einen digitalen Verzögerungs- und Pulsgenerator (DG535, Fa. SRS) gesteuert. Dieser erzeugt in einem einstellbaren Abstand ein verzögertes Triggersignal zu den Lichtpuls. Durch dieses Signal können langsam reagierende Instrumente synchronisiert werden.

3.4 Probenpräparation

Die Graphen-Oberfläche ist durch Pyrolyse von Ethen auf der Oberfläche eines Ir(111)-Kristall präpariert worden.

Anfangs wird der Ir(111)-Kristall in die Vakuumkammer eingebaut, und die Vakuumkammer wird für etwa 12 h ausgeheizt. Dabei wird die Probe auf eine Temperatur von ungefähr 600 K erhitzt, um eine Adsorption von Restgasen auf der Oberfläche zu vermeiden. Nach dem Abkühlen der Vakuumkammer muss der Ir(111)-Kristall erstmals gereinigt werden. Dieses erfolgt durch das Sputter-Bombardement von Ar⁺-Ionen. Der Kristall wird auf eine Temperatur von etwa 1400 K erhitzt und beim Einleiten des Argons wird ein Kammerdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar gemessen. Der Sputterprozess erfolgt bei ungefähr 2 keV für 1 h. Anschließend wird zum Ausheilen der Oberfläche die Temperatur von > 1400 K für 1 h gehalten. Dieser Reinigungsprozess wird mehrmals wiederholt, bis eine gereinigte Oberfläche des Ir(111)-Kristalls im LEED zu beobachten ist. In Abbildung 3.7 ist eine LEED-Aufnahme von einer gereinigten Ir(111)-Oberfläche zu beobachten. Es sind sechs scharfe Beugungsreflexe zu erkennen, die die hexagonale Struktur der Ir(111)-Oberfläche widerspiegeln.

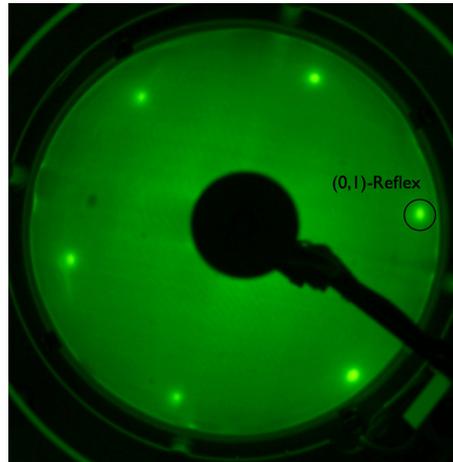


Abb. 3.7 LEED-Aufnahme eines Beugungsmusters einer gereinigten Ir(111)-Oberfläche bei einer Elektronen-Energie von 51.8 eV

Zur Präparation von Graphen wird der Ir(111)-Kristall auf eine Temperatur von oberhalb 1400 K gebracht und gehalten. Anschließend wird das Ethen über ein Leak-Ventil durch eine Kapillare, welche ungefähr 3 cm von der Probe entfernt ist, dosiert. Der Kammerdruck beträgt hierbei $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Um schließlich atomaren Wasserstoff zu erhalten, wird die H-Quelle auf etwa 150 W ($I = 11.0$ A und $U = 14.00$ V) und einem Zuflußdruck von 1.5 mbar für 5 min. gefahren. Dies entspricht in etwa einem H-Atom-Fluß von $5 \cdot 10^{14}$ Atome \cdot cm $^{-2}$ \cdot s $^{-1}$. Nach der H-Dosierung wird die Proben temperatur eine weitere Stunde oberhalb von 1400 K gehalten. Dieses Verfahren führt zu einer großflächigen Bedeckung von Graphen-Inseln auf der Ir(111)-Oberfläche [Cor '09]. Abschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt, und die Präsenz des Graphens kann mittels LEED bestimmt werden.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und anschließend diskutiert. Anfangs wird in dem Abschnitt 4.1 auf die Charakterisierung der präparierten Graphen-Oberfläche durch verschiedene Methoden (LEED, LEEM, AFM und Raman-Spektroskopie) eingegangen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit wird im Abschnitt 4.2 behandelt und beginnt mit der Untersuchung der Wasserstoff-Adsorption auf epitaktisch-gewachsenen Graphen. Daraufhin folgen die Isotopengemisch-Experimente. Zum Abschluss werden Untersuchungen zu wahren Graphen-Strukturen durchgeführt.

4.1 Charakterisierung der Graphen/Ir(111)-Oberfläche

4.1.1 Beugung mit niederenergetischen Elektronen

Die Darstellung von Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche erfolgt, wie im Abschnitt 3.4 beschrieben wird, mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD). Durch die thermische Energie wird eine chemische Reaktion der Ethen-Moleküle mit der Ir(111)-Oberfläche aktiviert, welches zu dem gewünschten Anwachsen des Graphens führt. Die Zersetzung von Ethen ist temperaturabhängig und eine vollständige Zersetzung erfolgt erst ab einer Temperatur von 820 K [Nie '76]. Die Kohlenstoff-Atome bleiben auf der Ir(111)-Oberfläche adsorbiert, und die Wasserstoff-Atome desorbieren. Erst bei einer Temperatur oberhalb von 1100 K besitzen die Kohlenstoff-Atome eine hinreichende Mobilität, um durch Diffusion Graphen-Inseln zu bilden. Daher spielt die Wachstumstemperatur des Graphens für die Qualität der Graphen-Oberfläche eine entscheidende Rolle [Hat '11]. Das Iridium ist als Substrat für das Wachstum von Graphen sehr gut geeignet, unter anderem auch wegen der sehr geringen Löslichkeit von Kohlenstoff [Arn '72].

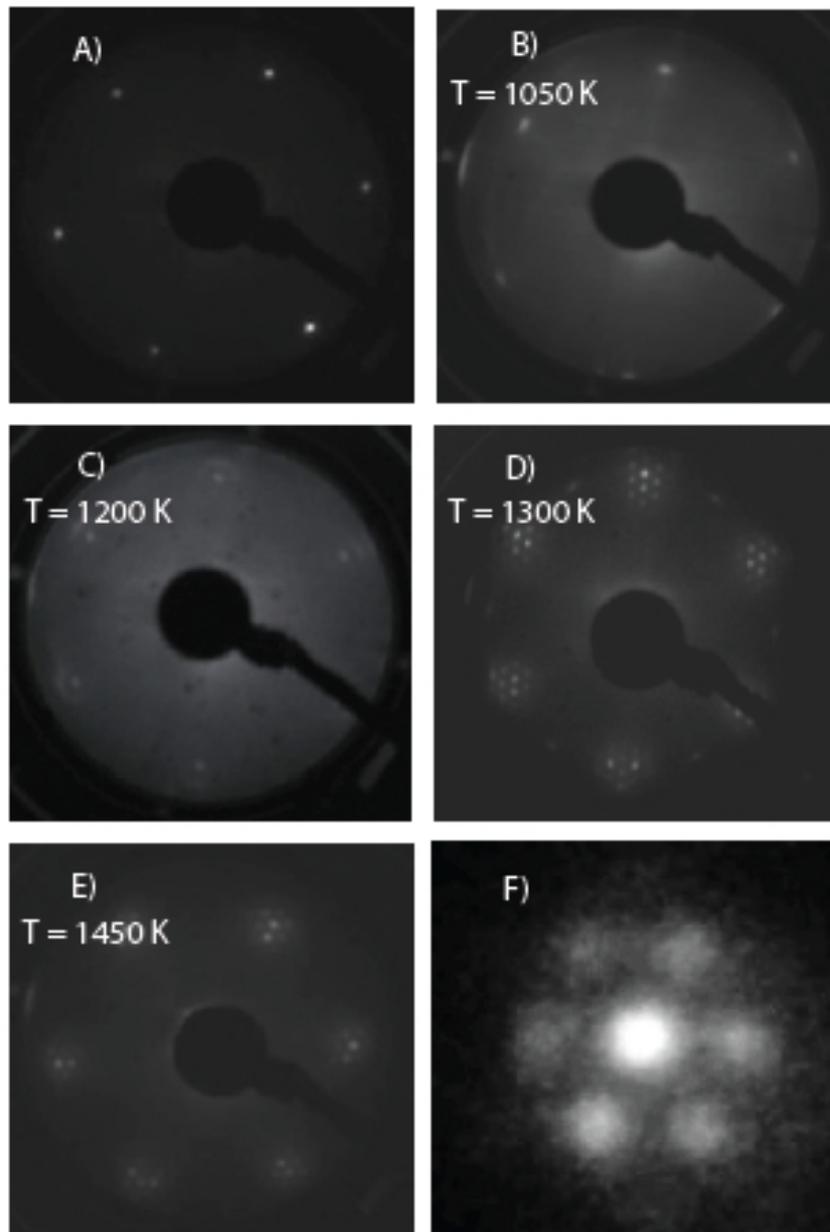


Abb. 4.1 Die LEED-Aufnahmen der Beugungsmuster zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Graphen-Präparation: A) einer gereinigten Ir(111)-Oberfläche; B) Graphen-Präparations-temperatur von 1050 K; C) T = 1200 K; D) T = 1300 K; E) T = 1450 K; F) Vergrößerung des Ir-0,1-Reflexes mit den Satelliten-Reflexen.

In Abbildung 4.1 sind verschiedene LEED-Aufnahmen zu sehen. Diese Aufnahmen sind bei Raumtemperatur aufgenommen worden. Sie unterscheiden sich jedoch in der Wachstumstemperatur des Graphens zwischen 1050 K bis 1450 K. Bis zu einer Wachstumstemperatur von etwa 1200 K sind die Moiré-Muster nur sehr schwach zu erkennen. Oberhalb einer Wachstumstemperatur von 1350 K können eine Mehrzahl von einzelnen Reflexen des Moiré-Pattern beobachtet werden. Diese einzelnen Moiré-Reflexe, die vom Graphen her stammen, ordnen sich wie Satelliten um den Iridium-Reflex an, bei einer Wachstumstemperatur von 1450 K.

4.1.2 Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen

Die zuvor diskutierte Charakterisierung mittels LEED der epitaktisch angewachsenen Graphen-Oberfläche auf einem Ir(111)-Substrat deutet darauf hin, dass sich auch mehrere Rotationsdomänen ausbilden können. Um diese zu verifizieren, ist die Probenoberfläche mittels niederenergetischen Elektronenmikroskopie (LEEM) untersucht worden, um Rückschlüsse auf die Rotationsdomänen zu schließen, die auf der Probe vorliegen.

Abbildung 4.2 A) und B) zeigen LEEM-Aufnahmen der Graphen-Oberfläche bei einer Spot-Größe des Elektronenstrahls von etwa einem Mikrometer. Abbildung 4.2 A) zeigt das klassische Beugungsbild, welches auch in den vorangegangenen LEED-Aufnahmen zu erkennen ist. Jedoch zeigt die Abbildung 4.2 B) eine Position auf der Graphen-Oberfläche sechs weitere Satelliten-Reflexe um den zentralen Iridium-Reflex. Daraus lässt sich schließen, dass es sich hierbei um die Darstellung zweier Rotationsdomänen handelt, die beobachtet werden können.

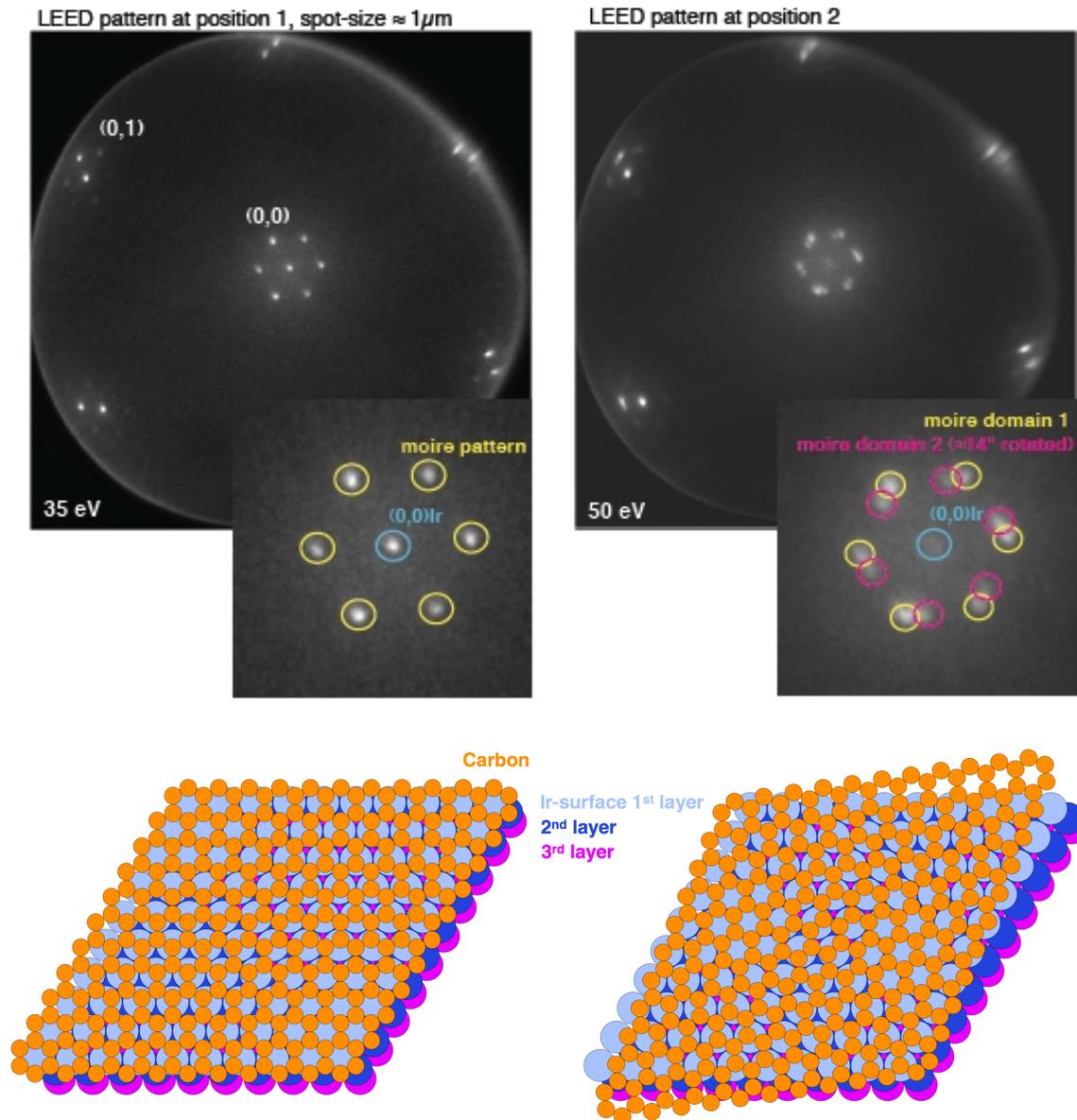


Abb. 4.2 Die oberen Abbildungen zeigen LEEM-Aufnahmen der Graphen-Oberflächen, die auf Ir(111) gewachsen ist. Dazu zeigen die unteren Abbildungen die schematischen Darstellungen der Überlagerung der einzelnen Schichten. In der rechten LEEM-Aufnahme kann deutlich die Überlagerung zweier Rotationsdomänen beobachtet werden.⁵

⁵ Die LEEM-Aufnahmen sind in Kooperation mit F. Meyer zu Heringdorf, Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen, entstanden.

Die schematische Darstellung zweier Rotationsdomänen wird in Abbildung 4.2 C) und D) wiedergegeben. Hierbei wird nochmals ersichtlich, dass sich durch die Rotation der Graphen-Ebene auch das Moiré-Pattern verändert hat. Somit verändern sich auch die Wechselwirkungen unter den Schichten, welche auch für die Adsorption von atomarem Wasserstoff eine wichtige Rolle spielen kann.

4.1.3 Bestimmung der Stufenhöhe mittels AFM

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Probe auch mit der Rasterkraftmikroskopie untersucht worden, um weitere Informationen über die Probenoberfläche zu erhalten. Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) dient zur mechanischen Abtastung von Oberflächen. Sie erstellt eine Topographie auf der Nanometerskala, indem eine Messsonde die Wechselwirkungen über der Oberfläche misst.

Eine solche Topographie einer Graphen-Oberfläche wird in Abbildung 4.3 A) wiedergegeben. Die Terrassen der Ir(111)-Oberfläche sind deutlich zu erkennen, und die Abbildung 4.3 B) zeigt ein Höhenprofil. In dieser Abbildung sind drei Stufen zu erkennen mit einer Höhe von etwa 0.2 nm (A), 1.8 nm (B) und 1.2 nm (C). Die Stufenhöhe kann nur ein Vielfaches der Iridium-Schichthöhe betragen, die eine Höhe von 0.19 nm besitzt [Hat '11]. Die erste Stufe in der Abbildung zeigt demnach eine Terrasse von einer Ir-Schicht, und bei den Anderen handelt es sich um Terrassen von Multischichten des Iridiums.

Die hellen Punkte sind Verunreinigungen, da diese Messungen unter Atmosphären-Verhältnisse durchgeführt worden sind.

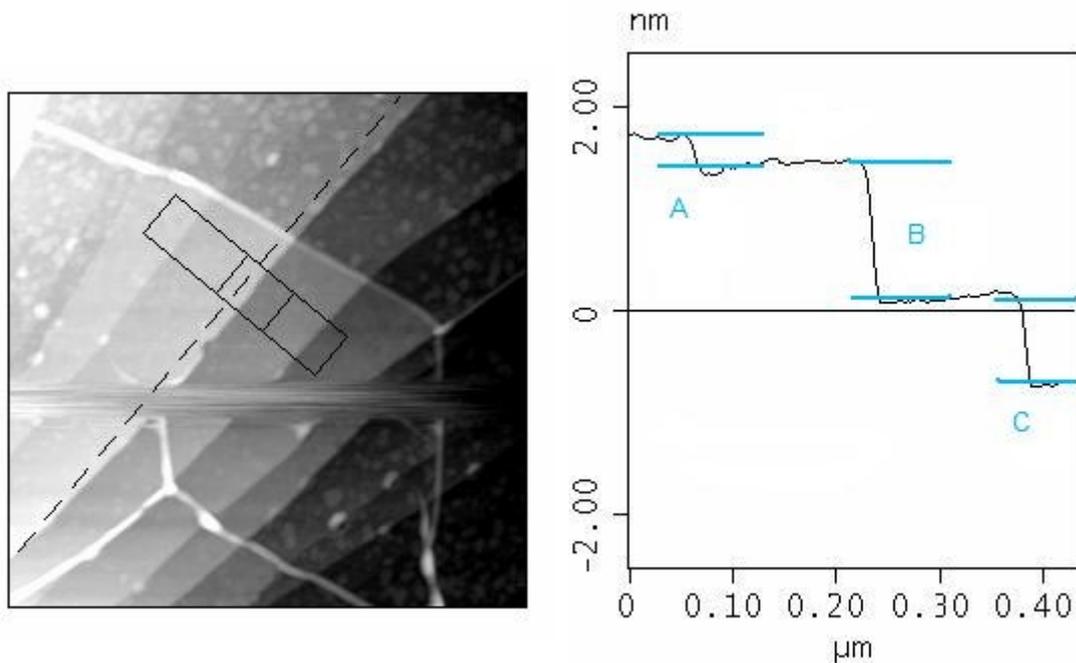


Abb. 4.3 Links: AFM-Aufnahme der Graphen/Ir(111)-Oberfläche; Rechts: Höhenprofil einer lokalen Position auf der Graphen/Ir(111)-Oberfläche, auf den drei verschiedene Terrassenstufen zu sehen sind.⁶

4.1.4 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine weitere Methode um Rückschlüsse auf die Graphen-Oberfläche zu erhalten. Daher sind mit der Graphen/Ir(111)-Probe Raman-Messungen durchgeführt worden. Die Untersuchungen sind mit einem Micro-Raman-Spektrometer bei Atmosphären-Bedingungen durchgeführt worden. Dabei liefert ein Ar-Laser nicht-polarisiertes Licht mit

⁶ Die Untersuchungen der Höhenprofile mittels AFM sind mit Hilfe von S. Franzka durchgeführt worden.

der Wellenlänge von 532 nm, deren Spot-Größe $\approx 1 \mu\text{m}^2$ und spektrale Auflösung $\approx 5 \text{ cm}^{-1}$ betragen.

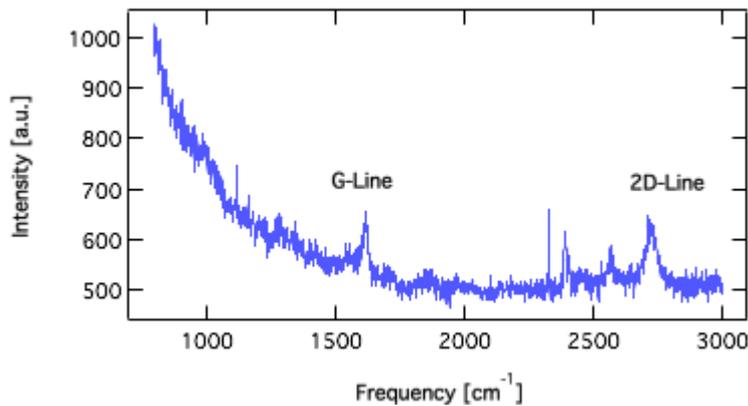


Abb. 4.4 Raman-Spektrum von Graphen auf Ir(111) bei Atmosphären Bedingungen⁷

Typischerweise sind drei Schwingungen des Graphens Raman-aktiv und die Raman-Spektroskopie weisen drei Linien bei $\approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ (D-Linie), $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ (G-Linie) und $\approx 2700 \text{ cm}^{-1}$ (2D-Linie) vor [Jør '11].

In Abbildung 4.4 wird ein Raman-Spektrum von Graphen auf Ir(111) gezeigt, welches mittels Micro-Raman bei Atmosphären-Bedingungen erhalten worden ist. Dort können jedoch nur zwei definierte Linien bei $\approx 1617 \text{ cm}^{-1}$ (G-Linie) und 2723 cm^{-1} (2D-Linie) beobachtet werden. Gut zu erkennen ist auch das kleine Signal-Rausch-Verhältnis, sodass vermutlich die Linie bei etwa 1400 cm^{-1} (D-Linie) durch das Hintergrundrauschen überdeckt wird. Weitere Studien der Raman-Spektroskopie an Graphen berichten von dieser Linie in einem spektralen Bereich von 2674 cm^{-1} bis 2735 cm^{-1} . Diese Graphen-Untersuchungen sind auf unterschiedlichen Substraten (wie z. B. Ruthenium) durchgeführt worden. Sie sind auch durch verschiedene Präparationsverfahren (wie z. B. das Heizen von Siliziumcarbid) hergestellt worden.

⁷ Die Raman-Messungen sind in Kooperation mit H. Bukowska aus dem AK Schleberger, Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen, entstanden.

Die gemessene Linie um 1617 cm^{-1} , wie in Abbildung 4.5 dargestellt, lässt sich gut mit den Literaturdaten vereinbaren. Die G-Linie gibt die CC-Valenzschwingung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atome wieder. Die Verschiebungen lassen sich durch die Wechselwirkungen des Graphens mit den unterschiedlichen Substraten erklären.

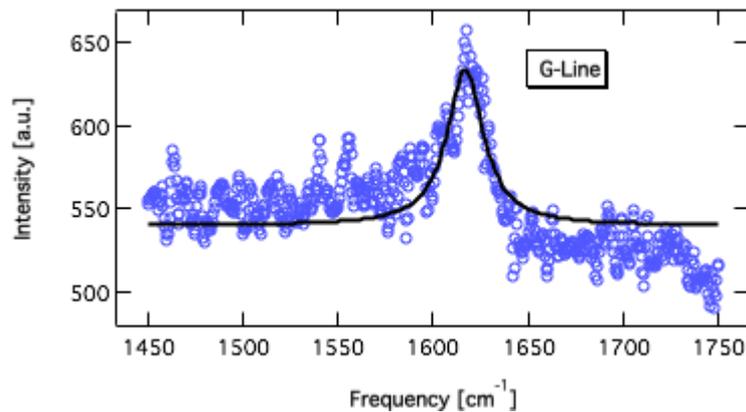


Abb. 4.5 Ausschnitt des Raman-Spektrums um 1617 cm^{-1} und gefittet mit einer Lorentz-Funktion

Die 2D-Linie zeigt einen Zwei-Phononen-Prozess zweiter Ordnung und wird in Abbildung 4.6 dargestellt.

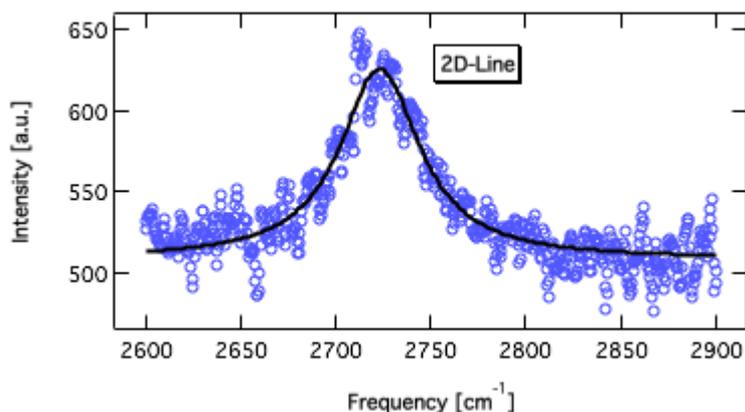


Abb. 4.6 Ausschnitt des Raman-Spektrums um 2723 cm^{-1} und gefittet mit einer Lorentz-Funktion

4.2 H-Adsorption auf Graphen/Ir(111)

Die SFG-Spektroskopie ist eine grenzflächensensitive schwingungsspektroskopische Untersuchungsmethode zur Charakterisierung von Schwingungsmoden. Zu der Adsorption von Wasserstoff auf Graphen liegen bisher nur wenige Studien vor [Are '00; Cas '09B; Ng '10]. Noch weniger ist das Schwingungsverhalten studiert worden, daher handelt es sich bei den meisten um theoretische Berechnungen, wie z. B. Sakong et al. mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie. Durch die Summenfrequenzerzeugung wird die Möglichkeit erhalten, das Schwingungsverhalten des adsorbierten Wasserstoffs auf Graphen auch experimentell zu untersuchen.

4.2.1 SFG an Wasserstoff adsorbierten Graphen

Das experimentell ermittelte SFG-Spektrum, welches in Abbildung 4.7 dargestellt wird, zeigt zwei definierte Schwingungslinien bei 2563 cm^{-1} und 2716 cm^{-1} nach der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf epitaktischgewachsenen Graphen.⁸ Die beiden Linien liegen 153 cm^{-1} auseinander und mit Hilfe eines Lorentz-Profiles ist eine Linienbreite von etwa 10 cm^{-1} bestimmt worden, welche im Bereich der Bandbreite des IR-Lichtes liegt. Das Spektrum zeigt ein intensives nicht-resonantes Hintergrundsignal, welches durch die Graphen/Iridium-Grenzfläche erzeugt wird.

⁸ Im Hinblick auf die Kalibrierung des optischen Aufbaus ist eine Messgenauigkeit von 3 cm^{-1} zu erwarten.

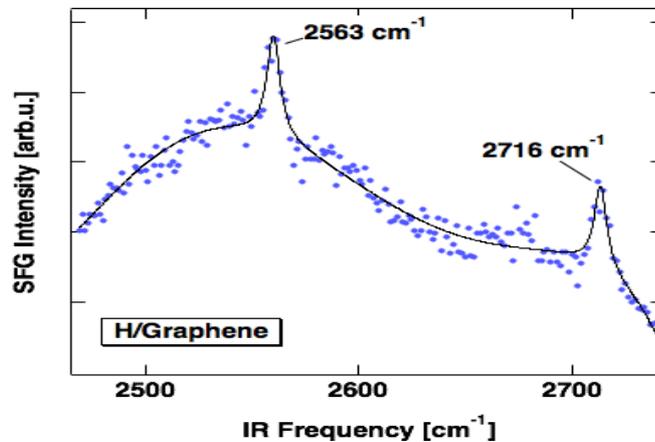


Abb. 4.7 SFG-Spektrum von epitaktisch-gewachsenen Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche nach Adsorption von atomarem Wasserstoff

T. Zecho et al. haben ihre HREELS-Ergebnisse von adsorbierten Wasserstoff auf einer graphitischen Oberfläche einer Linie der Terrassen-Bindung und die andere der H-Adsorption auf den Inselrändern zugeordnet [Zec '02]. In Anbetracht neuerer Erkenntnisse ist diese Zuordnung unwahrscheinlich.

Diese Aussage wird auch durch die Studien von Michely et al. bekräftigt. Die durchgeführte Präparationsmethode zum epitaktischen Wachstum von Graphen auf Ir(111) bildet Graphen-Inseln der Größe von 100 nm oder größer aus [Cor '09]. Das Verhältnis der Flächen zwischen Terrassen und Inselrändern entspricht somit etwa $\approx 99:1$. Dementsprechend sollte die CH-Valenzschwingung auf den Inselrändern um ein Vielfaches schwächer sein, als dessen auf den Terrassen.

Ausserdem würde sich die CH-Bindung auf den Inselrändern parallel zur basalen Ebene (siehe Abbildung 4.8) befinden, sodass das Dipolmoment der CH-Valenzschwingung orthogonal zur Oberfläche zeigt und daher durch p -polarisiertes Licht nicht anzuregen ist.

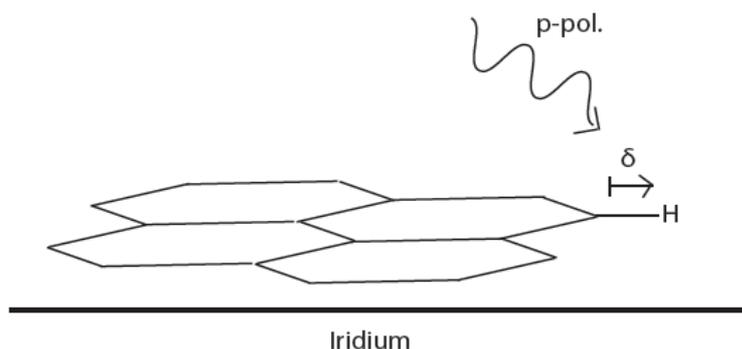


Abb. 4.8 Schematische Skizzierung der CH-Bindung auf den Inselrändern des Graphens

Die ermittelten Schwingungsfrequenzen sind ungewöhnlich klein im Vergleich zu den $2900 - 3060 \text{ cm}^{-1}$, die für Kohlenwasserstoff-Systeme, wie Alkane und Benzen, gefunden worden sind [Dav '95]. Jedoch zeigen HREELS-Studien von Wasserstoff auf Graphit(0001)-Oberflächen, dass deren Schwingungsfrequenzen nahe an den hier ermittelten Frequenzen liegen [Zec '02; All '05]. Diese CH-Schwingungsfrequenzen befinden sich bei 2680 cm^{-1} und 2810 cm^{-1} .

Es ist wahrscheinlicher, dass das beobachtete Dublett durch die Bildung von Wasserstoff-Dimeren auf dem Graphen-Gitter induziert wird. Für die Adsorption des ersten Wasserstoff-Atoms muss eine Energiebarriere von etwa 0.2 eV überwunden werden [Iva '10; Cas '09B]. Nach der Adsorption wird die Barriere für weitere Wasserstoff-Atome in *ortho*- bzw. *para*-Positionen deutlich herabgesetzt. Der Grund dafür ist die Spin-Änderung in

π -konjugierten Systemen [Cas '09B], sodass die zweite H-Adsorption auf dem $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ -Untergitter stark begünstigt wird.

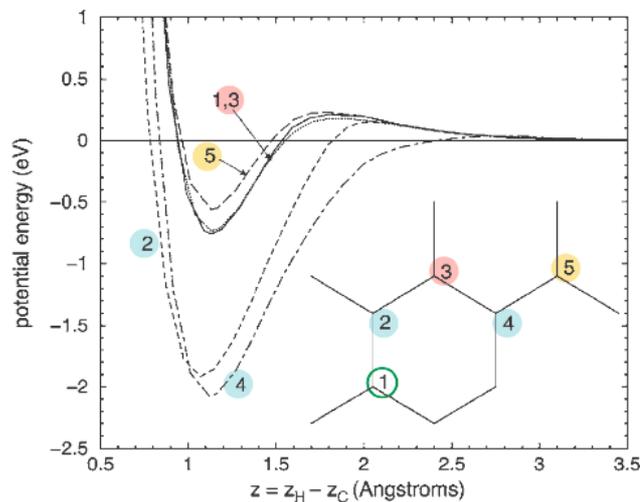


Abb. 4.9 Berechnete Potentialkurven für die Wasserstoff-Adsorption auf Graphit in Abhängigkeit der Distanz zwischen Wasserstoff-Atom und dem bindenden Kohlenstoff-Atom für unterschiedliche Adsorptionsplätze (Abbildung aus Ref. [Ker '08])

Die Bildung von Klustern wird auch durch STM-Grafiken sowie durch Röntgenabsorptions-Spektren von Wasserstoff-behandeltem Graphit bestätigt [Hor '06B; Nik '08]. Studien von Balog et al. und Guisinger et al. haben auch vergleichbare Ergebnisse für adsorbierten Wasserstoff auf Graphen, welches auf SiC-Substraten präpariert worden ist, dargelegt [Bal '09; Gui '09].

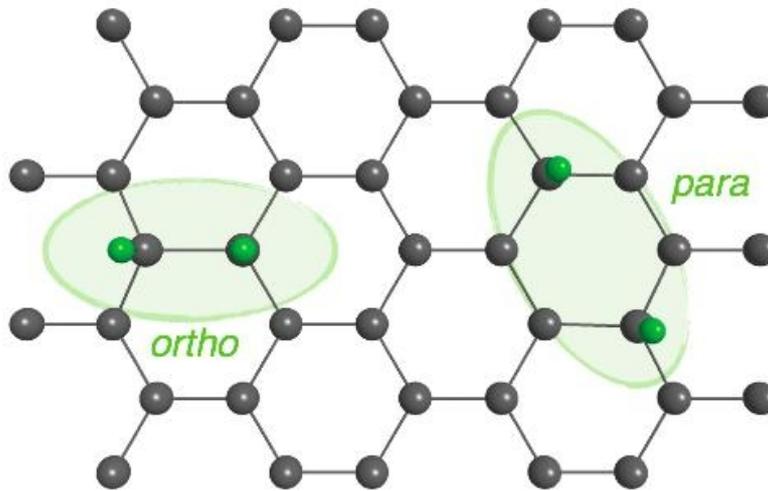


Abb. 4.10 Graphische Darstellung von *ortho*- und *para*-Dimeren von adsorbierten Wasserstoff auf einer Graphen-Oberfläche

Allouche et al. hat für Wasserstoff auf Graphit(0001) von zwei Linien berichtet, die durch einen Abstand von 130 cm^{-1} voneinander getrennt liegen. Der Abstand, der präsentierten Linien, befindet sich sehr nahe an denen von Allouche et al., die jedoch um 120 cm^{-1} niedriger liegen als die der von Graphit. Dementsprechend stellt sich die Frage, ob Graphit(0001) ein adäquates Vergleichsmodell für Graphen sein könnte.⁹ Die oberste Graphitschicht sollte dem Graphen am ähnlichsten sein. Die basale Ebene des Graphits besitzt nur eine sehr schwache Wechselwirkung zu den unteren Graphitschichten [Wan '00].

Die starke Rotverschiebung der vorgestellten Linien gegenüber den verglichenen Kohlenwasserstoff-Systemen ist aufgrund der auffälligen Bindungsgeometrien nicht sehr überraschend. Die Kohlenstoff-Atome im

⁹ Experimente mit HOPG haben keine verwertbaren Ergebnisse geliefert. Aufgrund der vielen Unebenheiten auf der Oberfläche konnte kein Signal des gestreuten Lichtes erhalten werden.

Graphen sind sp^2 -hybridisiert. Der Übergang in eine sp^3 -Hybridisierung ist daher für die Adsorption von Wasserstoff erforderlich. Ein Tetraeder besitzt die optimale Geometrie für die sp^3 -Hybridisierung, mit CCH-Winkeln von 109.5° . Die Realisierung einer tetraedrischen Anordnung innerhalb eines nahezu planaren Graphen-Gitters ist nur unter einer starken Gitterverzerrung möglich und ist energetisch äußerst ungünstig. Daher sollte der Status der Hybridisierung des Wasserstoff-adsorbierten Graphens zwischen sp^2 und sp^3 liegen. Diese Aussage lässt sich auch mit den theoretischen Studien verknüpfen. Brako et al. hat für den CClr-Winkel einen Wert von kleiner als 105° bestimmt. Aufgrund der Bindungsgeometrie kann dieser mit den CCH-Bindungen verglichen werden [Bra '10].

In aktuellen Studien durch Sakong und Kratzer [Sak '10] sind mit Hilfe von DFT-GGA (PBE)-Berechnungen¹⁰ verschiedene Geometrien von adsorbiertem Wasserstoff auf einer freistehenden Graphen-Oberfläche (5 x 5- Superzelle) modelliert worden. Sie haben für ein isoliertes Wasserstoff-Atom eine Schwingungsfrequenz von 2692 cm^{-1} bestimmt. Und für die Valenzschwingungen der *ortho*- und *para*-Dimere sind Frequenzen von 2883 cm^{-1} und 2746 cm^{-1} bestimmt worden. Der Abstand dieser beiden Schwingungsmoden beträgt 137 cm^{-1} , welche den experimentellen 153 cm^{-1} sehr nahe kommen.

Bevor jedoch die absoluten Werte miteinander verglichen werden können, ist darauf zu achten, dass es sich bei den theoretischen Ergebnissen um Frequenzen in einem harmonischen Schwingungspotential (spektroskopisch: ω_e) handelt. Sakong et al. haben für das Modell mit einem isolierten Wasserstoff-Atom eine Anharmonizität von $\omega_e\chi_e = 70\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Demzufolge sollte der experimentell beobachtbare $0 \rightarrow 1$ -Übergang

¹⁰ DFT-GGA(PBE): Density Functional Theory within the Generalized Gradient Approximation of Perdew-Burke-Ernzenhof

um einen Wert von etwa 140 cm^{-1} kleiner sein. Sofern die Anharmonizitäten für die symmetrischen Moden für die Dimere eine ähnliche Größe besitzen, beläuft sich der Unterschied der Absolutwerte der Linienpositionen auf etwa 30 cm^{-1} . Das ist eine sehr gute Übereinstimmung für diesen Ansatz der Theorie.

Die Valenzschwingungen innerhalb eines Dimeres können in symmetrische und anti-symmetrische Moden unterteilt werden. Daher sollten eigentlich vier Linien zu beobachten sein. Bei der Anwendung von *ppp*-polarisiertem Licht sollte aus Symmetriegründen nur die symmetrische Valenzschwingung angeregt werden.¹¹ Das *ortho*-Dimer besitzt eine höhere Frequenz als das *para*-Dimer und kann daher der höheren Frequenz-Mode zugeordnet werden.

Hornekær et al. haben anhand der Graphen-Inseln, die großflächig mit Wasserstoff-Atomen bedeckt waren, eine Sättigungsbedeckung von ≈ 0.4 bestimmt [Hor '06B]. Theoretisch simulierte Schwingungsspektren durch Allouche et al. weisen zwei spektrale Merkmale auf [All '05]. Und bei einem statistischen Mischungsverhältnis von $\approx 1:1$ *ortho*- und *para*-Dimeren sollten unter der Annahme gleicher Anregungswahrscheinlichkeiten beide Dimer-schwingungen eine ähnliche Intensität besitzen, welche schließlich auch in den SFG-Spektren wiedergegeben werden.

Es ist auch hilfreich die CH-Valenzschwingungen mit den 2838 cm^{-1} von Wasserstoff auf Diamant zu vergleichen. Die beiden experimentell bestimmten Linien sind hierbei um 275 cm^{-1} und 122 cm^{-1} ins Rote verschoben. Diese Rotverschiebung lässt sich auf einer schwächeren

¹¹ Die Anregung der anti-symmetrischen Mode durch eine Änderung der Polarisation des Lichtes ist nicht schlüssig. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da das Ir-Substrat die s-Feldstärke des IR- und des sichtbaren Lichtes stark unterdrückt.

CH-Bindung auf dem Graphen zurückführen, wenn angenommen wird, dass auf einer C(111)-Oberfläche der Wasserstoff auf einem nahezu idealen sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Theoretische Berechnungen sagen für ein einzelnes Wasserstoff-Atom auf einer Graphit-Oberfläche eine Bindungsenergie von 0.8 eV voraus [Sak '10; Cas '09B; Iva '10], die im Verhältnis zu den 5 eV auf C(111) sehr gering ist. Jedoch steigt in den *ortho*- und *para*-Konfigurationen die Bindungsenergie auf 1.35 eV pro Atom an.

Da die hier vorliegenden Untersuchungen nicht auf einer freistehenden Graphen-Oberfläche durchgeführt worden ist, sondern auf einem Ir-Substrat, sollte die Wechselwirkung zu einem Einfluss auf die Bindungsenergien und der Schwingungsfrequenz führen. Allerdings sind die Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoff-Atomen und der Ir-Oberfläche relativ gering im Verhältnis zu Pd und Ni [Cor '09]. Der Abstand zwischen der Graphen-Schicht und der Ir-Oberfläche beträgt 3.4 Å, welches dem Abstand der basalen Ebenen des Graphits schon sehr nahe kommt [Cor '09; Bra '10]. Also könnte angenommen werden, dass diese Systeme sehr gut miteinander verglichen werden können. Es bleibt abzuwarten, welcher Teil die Diskrepanz der von Sakong et al. kalkulierten 30 cm^{-1} zwischen den beiden Linienpositionen bestimmt. Möglicherweise ist es die Graphen/Ir-Wechselwirkung.

Es stellt sich noch die Frage, welchen Einfluss das Ir-Substrat auf die Graphen-Oberfläche besitzt. Es ist bekannt, dass eine Abweichung der Elementarzellen von Graphen und Ir(111) ein Moiré-Muster aufweist [Win '09; Cor '09; Log '09]. Auf der Graphen-Oberfläche liegen im Bezug auf das Ir-Oberflächengitter verschiedene Regionen (*hcp*, *fcc* und *atop*) vor [Cor '09; Log '09; N'Di '08]. Somit kann angenommen werden, dass es durch

eine Abhängigkeit der Wechselwirkungen zwischen den Kohlenstoff- und Iridium-Atomen energetisch unterscheidbare Adsorptionsmöglichkeiten für die Wasserstoff-Atome gibt. Demzufolge sollten weitere Linien oder zumindest eine Verbreiterung der Linien in den SFG-Spektren zu beobachten sein.

N'Diaye et al. stellt jedoch in ihren Untersuchungen bei Raumtemperatur eine höhere Keimbildungsreaktivität für verdampfte Ir-Atome auf den *hcp*-Regionen fest. Die Bildung der Ir-Kluster deutet darauf hin, dass die *hcp*-Regionen ein größeres Bindungspotenzial besitzen. Daraus lässt sich schließen, dass auch die Wasserstoff-Adsorption auf den *hcp*-Regionen begünstigt sein sollte. Daher sind auch keine weiteren Linien bzw. eine Linienverbreiterung zu erwarten. Folglich sollte dieses auch der Grund sein, warum die Linienbreite in den dargestellten Spektren nicht größer als die Auflösung von 9 cm^{-1} ist.

Die geringen Intensitäten der SFG-Signale in den Experimenten lässt sich damit hervorragend verknüpfen. Die Dimer-Bildung der Wasserstoff-Atome führt auch zu einer Verringerung der Sättigungsbedeckung, weshalb es zu einer Signalschwächung kommt. Weitere Studien haben von einer H-Sättigungsbedeckung zwischen 0.3 ML und 0.4 ML berichtet [Zec '02; Nik '08]. Also sollte bei einer Wasserstoff-Adsorption nur auf den *hcp*-Regionen eine Sättigungsbedeckung der Gesamtfläche von nur 0.1 ML zu erwarten sein.

Da das resonante SFG-Signal proportional zu der Dichte der Oszillatoren auf der Oberfläche bzw. der adsorbierten Wasserstoff-Atomen zum Quadrat steigt, lässt sich aufgrund der niedrigen Sättigungsbedeckung die sehr schwache Signalintensität des SFG-Lichtes erklären.

Analog zu den Wasserstoff-Experimenten auf Graphen/Ir(111) sollte durch einen Isotopenaustausch mit Deuterium zwei weitere Linien zu beobachten sein. Da sich die Massen von Wasserstoff und Deuterium unterscheiden, sollten die Linien der CD-Valenzschwingungen zu den CH-Valenzschwingungen um einen Faktor von ungefähr $\sqrt{2}$ (Herleitung siehe Gl. 4.1) rotverschoben sein.

$$\bar{\nu} \sim \sqrt{\frac{k}{\mu}} \leftarrow \frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}} \quad (4.1)$$

$$\mu_{CH} = \frac{12 \cdot 1}{12 + 1} = \frac{12}{13} = 0.923 \quad (4.2)$$

$$\mu_{CD} = \frac{12 \cdot 2}{12 + 2} = \frac{24}{14} = 1.714 \quad (4.3)$$

Das ermittelte SFG-Spektrum von adsorbierten Deuterium-Atomen auf einer epitaktisch gewachsenen Graphen-Oberfläche (s. Abbildung 4.11) zeigt, wie erwartet, zwei Linien bei 1881 cm^{-1} und 2027 cm^{-1} , die ins Rote verschoben sind. Deren Linienbreite beträgt etwa $8\text{-}9 \text{ cm}^{-1}$, welche sich auch im Bereich der Bandbreite des IR-Lichtes befinden. Wie auch schon im SFG-Spektrum mit adsorbierten Wasserstoff ist hier ein starkes nicht-resonantes Hintergrundsignal zu beobachten.

Die Darstellung der Linien im Spektrum wird durch die Feuchtigkeit in der Atmosphärenluft deutlich erschwert. Ein Großteil der IR-Wegstrecke verläuft durch Atmosphärenluft und nicht durch UHV. Das Wasser absorbiert in diesem Wellenlängenbereich einen Teil des infraroten Lichtes, welches natürlich auch im SFG-Spektrum wiedergegeben wird.

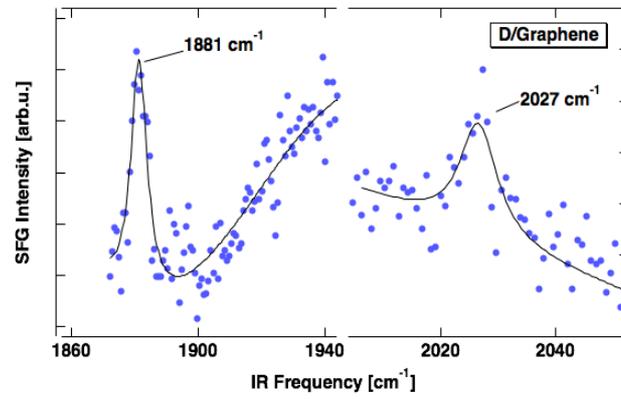


Abb. 4.11 SFG-Spektrum von epitaktisch gewachsenen Graphen auf einer Ir(111)-Oberfläche nach der Adsorption von atomarem Deuterium

4.2.2 Adsorption eines H/D-Isotopengemisches auf Graphen-Ebene

Im vorherigem Kapitel ist nur die Adsorption von Isotopen-reinem Wasserstoff-Atomen auf Graphen untersucht worden. Also stellt sich die Frage, was geschieht bei der Adsorption eines Isotopengemisches aus Wasserstoff und Deuterium? Es würde nahe liegen, dass ein Dimer aus einem Wasserstoff- und einem Deuterium-Atom zwei neue Linien vorweisen würden, da sie aufgrund des großen Massenunterschiedes nicht miteinander koppeln sollten.

Unsere Untersuchungen in dem Wellenlängenbereich der Dimer-Valenzschwingungen haben die vier früher schon beobachteten Linien gezeigt, jedoch haben sie bei einer Codosierung von Wasserstoff und Deuterium keine bemerkenswerte Veränderungen zum Vorschein gebracht. Jedoch ist bei einer Co-Dosierung ein auffälliges Merkmal in einem anderen Wellenlängenbereich beobachtet worden. Die Abbildung 4.12 zeigt zwei SFG-Spektren in der Region, wo die CH-Valenzschwingung eines Kohlenstoff-Atoms mit sp^3 -Konfiguration, zu erwarten wäre.¹² Beide Spektren zeigen eine Linie bei etwa 2847 cm^{-1} . Diese Spektren unterscheiden sich dahingehend, dass bei einem Deuterium mit Wasserstoff in einem Verhältnis von 1:2.5 codosiert wurde. In diesem Fall ist die Linie deutlich zu erkennen. Deren Linienbreite vom 9 cm^{-1} befindet sich auch im Rahmen der Bandbreite des IR-Lichtes. Ohne eine Co-Dosierung von Deuterium ist die CH-Valenzschwingung jedoch kaum zu erkennen, da die Linienhöhe nahe

¹² Chin et al. haben von einer Schwingungsfrequenz bei 2838 cm^{-1} für Wasserstoff auf C(111) berichtet [Chi '92].

dem des Grundrauschens befindet. Es ist zu vermuten, dass diese Linie in früheren Experimenten nicht identifiziert werden konnte, weil sie durch das intensive Hintergrundrauschen verdeckt worden ist.

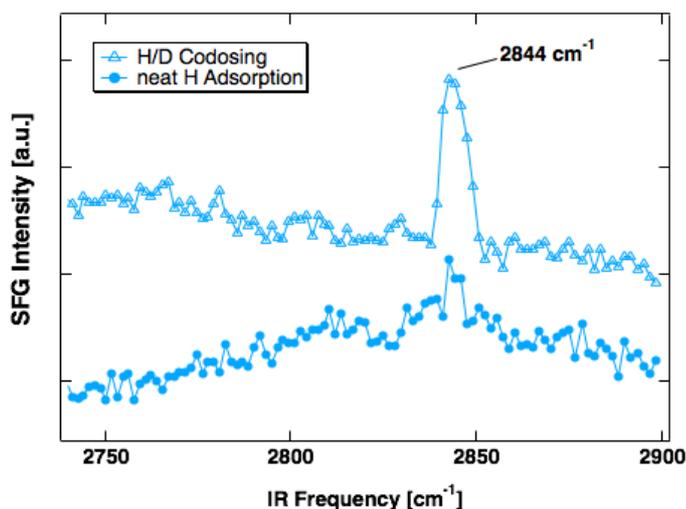


Abb. 4.12 SFG-Spektren von adsorbiertem Wasserstoff auf Graphen; das obere Spektrum ist eine Aufnahme nach der Adsorption eines H/D-Isotopengemisches und das untere Spektrum ist mit einem reinen Wasserstoff-Isotop dosiert worden.

Eine entsprechende Linie für adsorbierte Deuterium-Atome ist bei 2130 cm^{-1} gefunden worden. Das Verhältnis der Linienpositionen (1:1.33) stimmt in etwa mit der Quadratwurzel des Massenverhältnisses überein.

Die Intensität der Linie bei 2847 cm^{-1} ist abhängig von dem Anteil der Wasserstoff-Bedeckung. Daher ist das Verhältnis der Isotopen-Mischung systematisch von $\alpha_H = 1$ (reine H-Dosierung) zu 0.05 (H/D-Mischung = 5:95) variiert worden, die in Abbildung 4.13 präsentiert wird. Die absolute Intensität des SFG-Signals hängt jedoch von vielen Parametern ab, wie z. B. die Überlappung der beiden einfallenden Laserpulse oder die Feinjustierung des optischen Strahlengangs zum Detektor. Diese Einflüsse sind bisher bei

der Normierung durch das Einbeziehen der Intensität des IR-Lichtes nicht berücksichtigt worden. Daher ist eine sinnvolle Interpretation der beobachteten Peakhöhen notwendig, um alle Spektren miteinander vergleichen zu können. Hierbei ist als Referenz zur Normierung das Rauschniveau der Basislinie gewählt worden. Dabei zeigen die normierten Spektren, dass die Linie bei einem H-Anteil von 0.5 die maximale Höhe besitzt. Diese ist um ein dreifaches erhöht sowohl zu dem mit nur reiner H-Bedeckung, als auch beim H/D-Gemisch von 5 %.

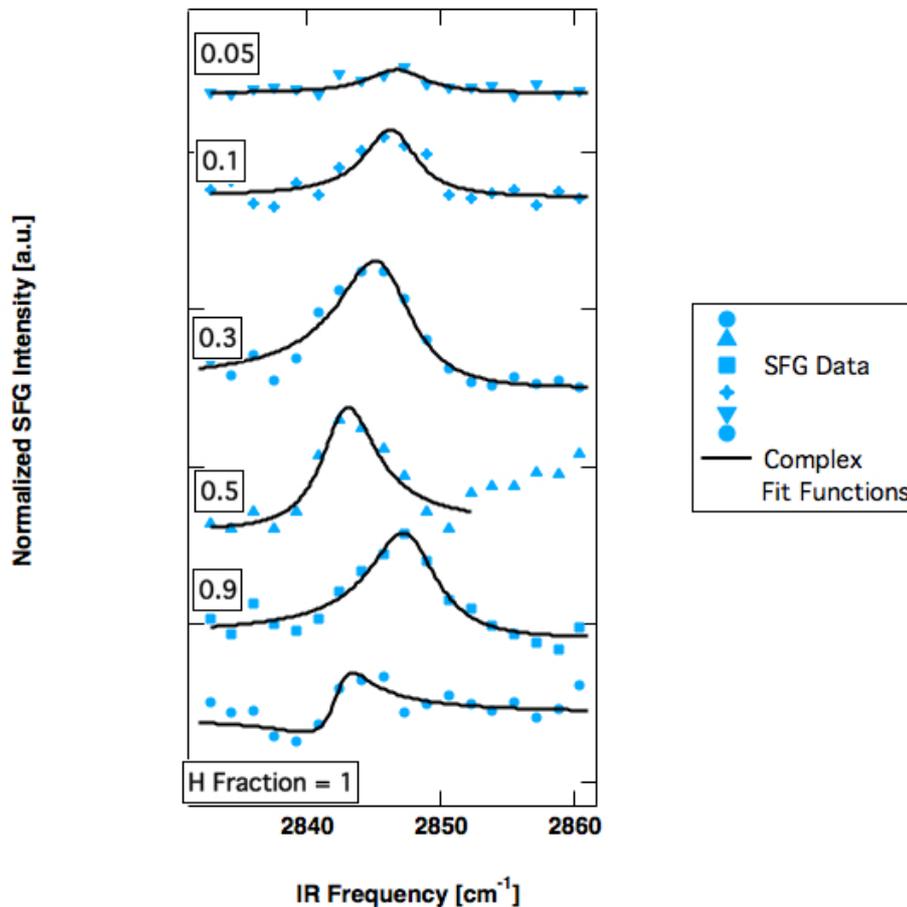


Abb. 4.13 SFG-Spektren der CH-Valenzschwingung bei 2847 cm⁻¹ nach Dosierungen mit unterschiedlichen H/D-Mischungsverhältnissen; die Linienintensität der jeweiligen Spektren ist auf ein gemeinsames Rauschlevel normiert worden.

Alle Spektren zeigen auch hier einen starken Beitrag des nicht-resonanten Hintergrunds, welche eine nicht-konstante Basislinie und die verzerrten Linienformen verursachen. Dieses Phänomen ist in der *ps*-SFG-Spektroskopie an Metalloberflächen wie Iridium allgemein bekannt. Der nicht-resonante Hintergrund entsteht durch die Anregung von elektronischen Übergängen im Metall, welche der sichtbare Upkonversions-Puls verursacht. Dieser kann vernachlässigt werden, wenn ausschließlich die Position der Linien betrachtet wird. Die Intensität des nicht-resonanten Hintergrunds ist kaum von IR-Frequenz abhängig, da dieser hauptsächlich durch das sichtbare Licht erzeugt wird. Außerdem ist der Hintergrund im Verhältnis zu der geringen Frequenzbreite der Adsorbatschwingung groß.

Für eine genauere Betrachtung der Linienintensität ist die Wechselwirkung zwischen dem resonanten und nicht-resonanten Beitrag des SFG-Signals von großer Bedeutung [Buc '01; Vid '05]. Das SFG-Signal I_{SFG} verhält sich proportional zum Quadrat der nicht-linearen Suszeptibilität der Oberfläche zweiter Ordnung $\chi^{(2)}$

$$I_{SFG} \propto |\chi^{(2)}|^2 = |\chi_{NR}^2 + \chi_R^2|^2 \quad (4-4)$$

$\chi^{(2)}$ kann in zwei Terme der Nicht-Linearität aufgeteilt werden. $\chi_{NR}^{(2)}$ ist der nicht-resonante Beitrag einschließlich der Grenzfläche zwischen der Ir-Oberfläche und der Graphen-Schicht. Der Ir-Bulk trägt aufgrund der SFG Auswahlregeln nicht dazu bei. $\chi_R^{(2)}$ spiegelt den resonanten Beitrag der CH-Valenzschwingung wieder. Sowohl der resonante als auch der nicht-resonante Beitrag sind komplexe Einheiten, die wie in Gleichung (4-5) beschrieben werden können.

$$I_{SFG} = |\chi_{NR}^2 \cdot e^{-i\xi} + \frac{A}{\omega_{IR} - \omega_{vib} + i\Gamma_{vib}}|^{(2)} \quad (4-5)$$

(A = Amplitude des Betrages der Schwingungsmode in der nicht-linearen Suszeptibilität, ω_{IR} = Frequenz des IR-Lichtes, ω_{vib} und Γ_{vib} = Frequenz und Dämpfungskonstante der entsprechenden Schwingung)

Der nicht-resonante Beitrag besitzt eine bestimmte Phase bezüglich der Schwingung, welche durch den Term $e^{-i\xi}$ wiedergegeben wird, wobei ξ die Phasenverschiebung ist.

Diese Superposition führt zu Fano Linienformen. Dieser Effekt mit den realen und imaginären Teilen der komplexen Dämpfungskonstante besitzt Einfluss auf die Linienhöhe der Schwingungsfrequenzen im Spektrum. Eine einfache Subtraktion des Hintergrundes ist aufgrund der Nicht-Linearität ungeeignet, wenn die SFG-Spektren einen signifikanten Beitrag des nicht-resonanten Hintergrundes zeigen. Daher sind die SFG-Spektren nach der Gleichung (4-5) gefittet worden, um auf die Parameter rückzuschließen. Es ist angenommen worden, dass die Phasenverschiebung und das Ausmaß des nicht-resonanten Hintergrundes über den untersuchten Frequenzbereich konstant bleibt. Für jedes Spektrum müssen alle Parameter bestimmt werden, da $\chi_{NR}^{(2)}$ und ξ von der Bedeckung abhängig sein können. Die in Abbildung 4.13 gezeigten Linien sind die Ergebnisse dieser Anpassung. Die Intensitäten der Linien sind stark durch die Verzerrungen der Linienformen beeinflusst. Die Wechselwirkung mit dem nicht-resonanten Hintergrund verursacht auch eine leichte Verschiebung um etwa 2 cm^{-1} der Linienpositionen, wenn die Linien der Schwingungsfrequenzen miteinander verglichen werden.

Die Amplituden A für verschiedene Bedeckungen, die durch Gleichung (4-5) angepasst worden sind, sind nur miteinander vergleichbar, wenn vorausgesetzt wird, dass sich die molekulare Orientierung der Bedeckung nicht verändert. Diese Annahme erscheint plausibel, da die CH-Bindung mit sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sein sollte.

Aufgrund dieser Bestimmungen der Parameter ist es möglich, sich von dem Beitrag des nicht-resonanten Hintergrunds zu befreien. Anschließend kann der resonante Beitrag des SFG-Signal als Quadrat des zweiten Summanden der Gleichung (4-5), durch Einsetzen der Fit-Parameter (A , ω_{vib} , Γ_{vib}), für jede Bedeckung berechnet werden. Die berechneten Spektren, die in Abbildung 4.14 dargestellt werden, geben nur den resonanten Beitrag wieder, welche ausschließlich der CH-Valenzschwingung auf der Graphen-Oberfläche entstammen.

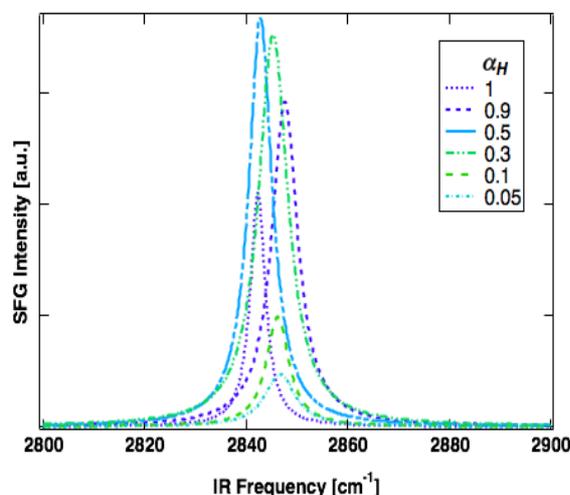


Abb. 4.14 Berechnete SFG-Spektren zu den entsprechenden Ergebnissen aus Abbildung 4.13, wo nun der nicht-resonante Hintergrund eliminiert worden ist.

Wie in Abbildung 4.14 gesehen werden kann, steigt die Intensität im Bereich $0.05 \leq \alpha_H \leq 0.5$ mit zunehmender partiellen H-Bedeckung, und die Linie verschiebt sich ins Rote. Ihre maximale Intensität erhält sie bei $\alpha_H = 0.5$. Bei noch höheren partiellen H-Bedeckungen sinkt die Intensität wieder (siehe Abb. 4.15) und wird weiter rotverschoben. Lediglich die Linienposition bei einer H-Bedeckung von $\alpha_H = 0.9$ passt nicht in dieses Muster, jedoch kann es sich um ein experimentelles Artefakt handeln.

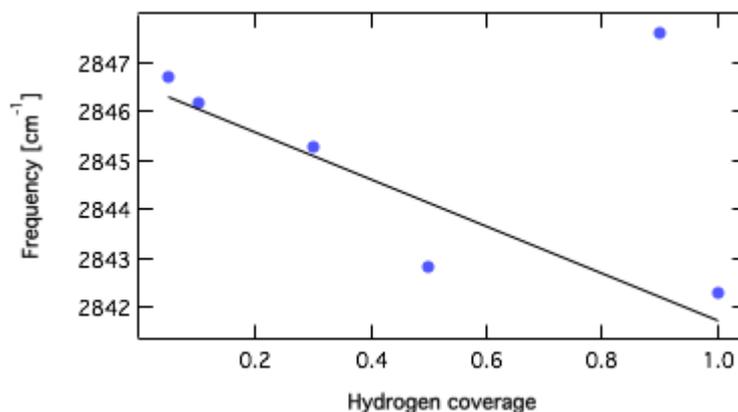


Abb. 4.15 Auftragung der CH- sp^3 -Schwingungsfrequenzen gegen die verschiedenen H/D-Mischungsverhältnisse inclusive eines linearen Fits

In Abbildung 4.16 a) kann beobachtet werden, dass die Intensität bei einer steigenden partiellen H-Bedeckung zunimmt und bei $\alpha_H = 0.5$ eine maximale Intensität besitzt. Bei einer höheren partiellen H-Bedeckung fällt die Intensität stetig wieder ab. Die Abnahme in den dargestellten Spektren ist geringer als angenommen bei der Veranschaulichung der originalen Daten, sodass es notwendig ist, ein Spektrum zu modellieren, aus welchem auch quantitative Informationen entnommen werden können. Die Lage der Linien verschiebt sich um 6 cm^{-1} bei $\alpha_H = 0$ zu 1. Diese Verschiebung besitzt dieselbe Größenordnung, die auch von Chin et al. für Wasserstoff auf Diamant C(111) berichtet worden ist [Chi '92].

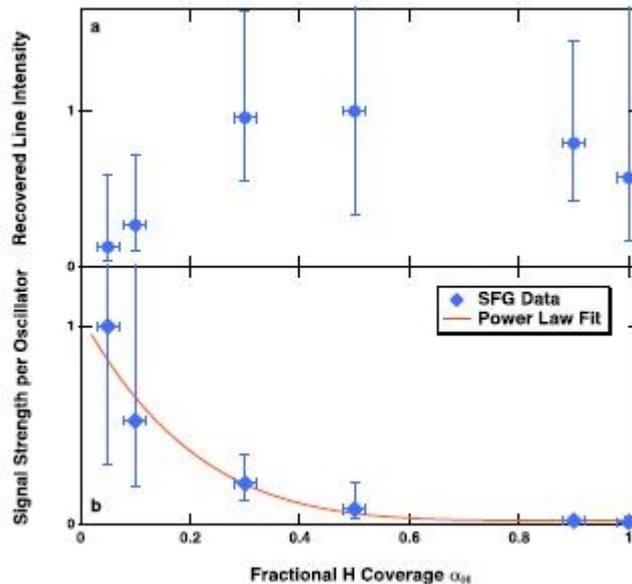


Abb. 4.16 a) zeigt die Linienintensitäten der berechneten Linien aus Abbildung 4.14, worin bei einem Mischungsverhältnis von 0.5 ein Intensitätsmaximum zu beobachten ist. b) zeigt die Linienintensitäten, die durch die Dichte der CH-Oszillatoren auf der Graphen-Oberfläche korrigiert sind.

Die in Abbildung 4.16 dargestellten Fehlerbalken sind unter der Annahme berechnet worden, dass die aus dem Fit erhaltenen Parameter A und Γ_{vib} auf Extremwerte in ihren Toleranzbereich basieren. Diese Berechnungen sind eine konservative Einschätzung der möglichen Fehler. Die horizontalen Fehlerbalken berücksichtigen die Genauigkeit der Einstellung des H_2/D_2 -Verhältnisses im Gasreservoir der H-Quelle. Diese ist durch die Genauigkeit der Druck-Messanzeige begrenzt, welche etwa 20 mbar bei einem absoluten Druck von 1 bar beträgt.

Wie schon zu Anfang des Kapitels erwähnt worden ist, haben Chin et al. eine Schwingungslinie bei 2838 cm^{-1} für Wasserstoff auf C(111) berichtet. Daher sollte diese Region auch den Bereich für gebundenen Wasserstoff auf einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff im Graphen markieren. Die ermittelte Linie bei 2847 cm^{-1} zeigt somit eine gute Übereinstimmung. Die korrespondierende Linie für adsorbierte Deuterium-Atome befindet sich in dem entsprechenden Frequenzbereich, was diese Annahme weiter stützt.

Nichts desto weniger bleibt die Frage offen, warum diese Linie bei einer reinen H-Dosierung kaum zu erkennen ist. Es ist nicht denkbar, dass sich in dem Fall die Bindungen nicht ausbilden, jedoch bei einer Co-Dosierung von Deuterium. Es ist wahrscheinlicher, dass diese Oszillatoren vorhanden sind, jedoch aus Symmetrie-Gründen ihre Detektion unterdrückt wird. Die SFG-Spektroskopie ist gleichzeitig durch die Auswahlregeln der IR- und Raman-Spektroskopie begrenzt. In der IR-Absorptionsspektroskopie sind die Moden, die symmetrisch zu einem Inversionszentrum sind, IR-inaktiv. Die Auslenkungen des Dipolmoments der symmetrischen CH-Valenzschwingungen in einem Graphen-Blatt¹³ heben sich gegenseitig auf. Die anti-symmetrischen Moden sind Raman-inaktiv, da die Veränderungen der Polarisierbarkeit sich aufheben. Demzufolge ist die Detektion der CH-Valenzschwingungen im Graphen für die SFG-Spektroskopie verboten, wie es im Fall der Alkane ist.

¹³ Graphen: Graphen mit beidseitig gebundenen Wasserstoff-Atomen an den wechselseitigen Kohlenstoff-Atomen

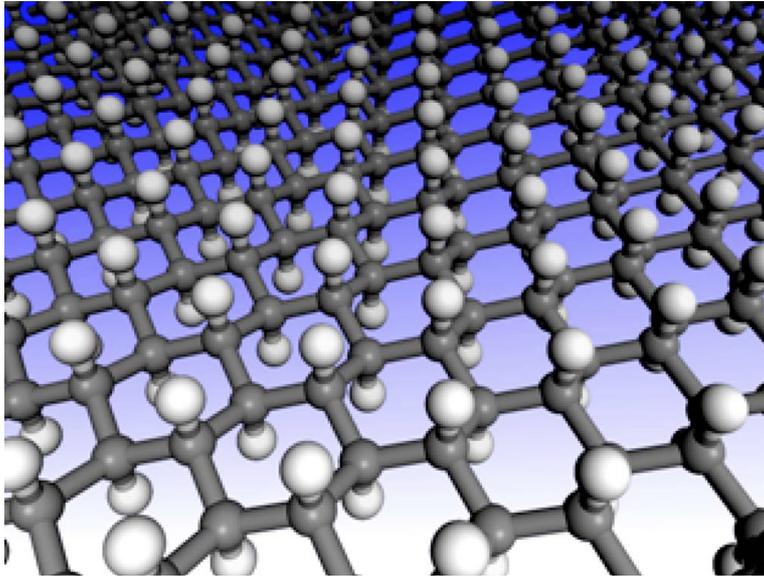


Abb. 4.17 Schematische Darstellung einer Graphan-Struktur (Abbildung aus Ref. [Sof '07])

Die Theorie, dass Wasserstoff beidseitig auf Graphen adsorbiert, soll noch für einen Augenblick betrachtet werden. Durch das Ersetzen von einigen Wasserstoff-Atomen durch Deuterium-Atome, wäre die Inversions-symmetrie teilweise gebrochen. Somit würde auch der entsprechende Faktor der nicht-linearen Suszeptibilität entstehen. Somit sollte erwartet werden, dass die CH-Valenzschwingung für die SFG-Spektroskopie mit abnehmendem Mischungsverhältnis schrittweise sensitiver wird.

In diesem Fall geht die Dichte der Oszillatoren n linear in der nicht-linearen Suszeptibilität ein. Dieses hat wiederum zur Folge, dass die SFG-Intensität proportional zu n^2 ist. Die Abbildung 4.16 b) stellt das SFG-Signal der Oszillatoren bei einer Frequenz von 2847 cm^{-1} dar, welcher nach dem Abzug des nicht-resonanten Hintergrunds zu α_H^2 normiert worden ist. Es kann sehr gut beobachtet werden, dass die Intensität pro CH-Oszillatoren bei der Erhöhung der adsorbierten Wasserstoff-Atome bis zur reinen

Wasserstoff-Bedeckung sehr schnell abfällt. Diese Beobachtung erklärt auch, warum die eigentliche Linienintensität ein Maximum bei mittleren Bedeckungen durchläuft. Bei niedrigeren Mischungsverhältnissen nimmt die Anzahl der CH-Oszillatoren ab, und bei Höheren nimmt die Wahrscheinlichkeit von benachbarten CH-Bindungen zu, welche jedoch das SFG-Signal unterdrücken.

Nach diesen Erkenntnissen entsteht schließlich die Vermutung, dass der Wasserstoff auf beiden Seiten des Graphens adsorbieren muss. Eine interessante Frage stellt sich hierbei, wie es zur Interkalation des Wasserstoffs zwischen dem Iridium und dem Graphen kommt. Es kann ausgeschlossen werden, dass der Wasserstoff während der Pyrolyse des Ethens unter das Graphen gelangt. Die Präparation von Graphen ist auch mit deuteriertem Ethen (C_2D_4) durchgeführt worden. Die anschließenden SFG-Experimente mit reiner Wasserstoff-Dosierung zeigten keine signifikanten Veränderungen zu der vorherigen Präparation mit Ethen (C_2H_4).

Die Untersuchungen von Coraux et al. haben ergeben, dass sich bei der gewählten Präparationsmethode Graphen-Inseln mit einem Durchmesser von etwa 100 nm ausbilden. Das Graphen wächst auf dem Iridium über den Stufenkanten des Substrats hinaus, und der IrC-Abstand ist größer als diese Stufenhöhen [Cor '08]. Außerdem weist das Graphen bei Raumtemperatur Falten (engl.: wrinkles) auf, welche sich bei dem Abkühlen nach dem Präparieren der Graphen-Schicht aufgrund der stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten entwickeln. Daher ist es auch denkbar, dass die Wasserstoff-Atome entlang der Stufenkanten unter das Graphen gelangen. Die initiale Aufnahme von Wasserstoff auf Graphen ist langsam, da die Adsorption aus der Gasphase aktiviert ist. Die Wasserstoff-Atome haben somit hinreichend Zeit zur Interkalation während der Wasserstoff-Begasung.

Jedoch argumentieren Ng. et al., dass eine Interkalation von Wasserstoff und die Bindung an der Unterseite des Graphens unwahrscheinlich sei, da sie nach der Adsorption von Wasserstoff immer noch die sp^2 -Kohlenstoff-Bindungen mittels core-level-Spektroskopie beobachtet haben [Ng '10]. Dieses Argument verliert allerdings an Bedeutung unter der Annahme, dass das Graphen nur in einigen Regionen hydriert wird. Der Abstand zwischen der Iridium-Oberfläche und der Graphen-Ebene beträgt 3.4 Å [Bus '11], welcher im Verhältnis zu der Summe der Radien von Iridium und Kohlenstoff (2.13 Å) groß ist. Daher sollte angenommen werden, dass durch die Adsorption von Wasserstoff die Bindung zwischen Graphen und Ir(111) nicht signifikant beeinflusst wird. Im Allgemeinen ist es sehr schwierig, den adsorbierten Wasserstoff in situ nachzuweisen. Daher kann auch kein direkter Beweis dafür vorgelegt werden. Jedoch sollte angemerkt werden, dass die Interkalation von Wasserstoff in Graphit und SiC-Graphen eine bekannte Eigenschaft ist [Wat '11].

Nachdem die Annahme der Adsorption von Wasserstoff auf beiden Seiten des Graphen bekräftigt werden konnte, bleibt noch offen, wie sich diese Erkenntnisse mit den Ergebnissen aus dem Kapitel 4.2.1 verknüpfen lassen. Es ist unwahrscheinlich, dass die Iridium-Atome als Ersatz für Wasserstoff-Atome dienen und dadurch eine „Graphen-ähnliche“-Struktur ausbilden würden, was Balog et al. vorgeschlagen hatte. Es wäre ein seltsamer Zufall, wenn sich bei den CH- und IrC-Bindungen in der Änderung des Dipolmoments und der Polarisierbarkeit identisch verhalten würden, um zu erklären, weshalb die symmetrischen Moden optisch nicht erfasst werden können. Wenn tatsächlich die Ir-Atome zu einer „Graphen-ähnlichen“-Struktur beitragen würden und somit die SFG-Detektion der CH-Bindungen unterbinden würden, läge keine geeignete Theorie vor, die eine Detektion der adsorbierten Wasserstoff-Atome durch Co-Adsorption verstärken würde.

Eine andere Annahme liegt hierbei näher, wobei das Graphen selektiv in den Bereichen des Moiré-Musters, welche Balog et al. in deren STM-Untersuchungen beobachtet haben, auf beiden Seiten hydriert wird. Diese besitzen dann eine wahre Graphen-Struktur. Die Bestimmung der Regionen des Moiré-Musters mit Hilfe von STM, in denen die Wasserstoff-Kluster beobachtet wurden, ist nicht trivial. Es ist von dem Tunnelwiderstand abhängig, ob die *ontop*-Bereiche im Moiré-Muster dunkel oder hell erscheinen. Balog et al. haben die Regionen der adsorbierten Wasserstoff-Kluster, die im Moiré-Muster hell dargestellt werden, beobachtet. Diese Regionen sind mit Hilfe der STM-Bilder, die vor der Wasserstoff-Adsorption aufgenommen wurden, als *fcc*- und *hcp*-Regionen identifiziert worden.

In den *fcc*- und *hcp*-Regionen ist das Graphen auch am stärksten am Substrat gebunden [Bus '11]. Die Überlappung der C ($2p_z$)- und Ir ($3d_{z^2-r^2}$)-Orbitale ist am größten, wenn der Erste „on top“ auf dem Zweiten liegt. Dadurch reduziert sich der Abstand zwischen dem Graphen und dem Ir-Substrat und beträgt etwa 0.35 Å. Der Wasserstoff aus der Gasphase würde entweder auf dem Kohlenstoff-Atom binden, welches sich über einem Iridium-Atom befindet. Dies führt dazu, dass ein weiteres Wasserstoff auf der Unterseite des benachbarten Kohlenstoff-Atoms bindet. Dieses Szenario erscheint eher unwahrscheinlich, da das am stärksten gebundene Kohlenstoff-Atom schon für die erste Adsorption aus der Ebene angehoben werden müsste. Eine Alternative wäre, dass dieses Kohlenstoff-Atom über einem Muldenplatz sitzen würde. In diesem Szenario sollte die Interkalation von Wasserstoff unter das Graphen effizient sein. Der Abstand zwischen den Graphen-Flocken und der Iridium-Oberfläche sollte ≈ 3.4 Å betragen. Die Summe der Atomradien, der beteiligten Atome, beträgt 2.14 Å. Daher sollten nur geringe Wechselwirkungen bestehen.

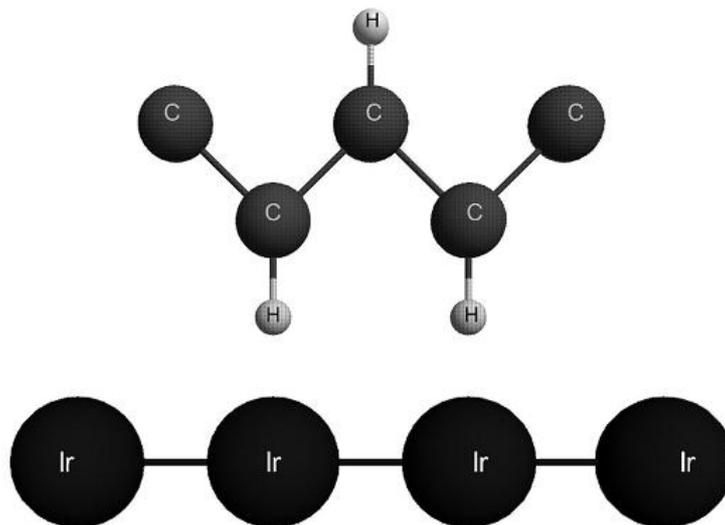


Abb. 4.18 Schematische Darstellung von beidseitig hydriertem Graphen auf Iridium, wobei die Wasserstoff-Atome auf den *hcp/fcc*-Regionen des Graphens/Ir adsorbiert sind

Daraus kann vermutet werden, dass die beidseitige Adsorption auf Graphen in den *ontop*-Regionen des Moiré-Musters begünstigt wird, und nicht in den *fcc*- und *hcp*-Regionen. Die unteren Wasserstoff-Atome in den *ontop*-Regionen befinden sich jedenfalls über einen Muldenplatz, da genügend Platz vorhanden ist. Es ist denkbar, dass die Wasserstoff-Adsorption in einer solchen Struktur ein nahezu konzertierter Prozess ist. Der Wasserstoff scheint sich nicht von der Unterseite zu binden, solange noch kein Wasserstoff-Atom an einem benachbartem Kohlenstoff-Atom atop adsorbiert ist. Der letztere Schritt ist zwar exotherm, aber auch aktiviert. Die Annäherung eines zusätzlichen Wasserstoff-Atoms von der Unterseite ist energetisch begünstigt. Dies steht tatsächlich im Einklang mit den TDS-Experimenten, die Balog et al. durchgeführt haben und eine höhere Desorptionstemperatur von Wasserstoff gefunden haben als auf Graphit.

Daraus folgt, dass die Frage erneut überdacht werden muss, ob die *fcc*- und *hcp*-Regionen im Vergleich zu den *on-top*-Regionen für die Wasserstoff-Adsorption bevorzugt wird. Die Interpretation der STM-Aufnahmen setzt voraus, dass das Moiré-Muster der Graphen-Schicht identisch abgebildet werden kann, unabhängig von der Wasserstoff-Adsorption. Dies kann jedoch nicht der Fall sein, da aufgrund der Wasserstoff-Adsorption sich die elektronische Struktur verändert und außerdem sollte die CH-Bindung entlang einer großen Bandlücke verlaufen. Es ist erwähnenswert, dass sich ausschließlich 4 % der Kohlenstoff-Ringe in einer solchen charakteristischen Position befindet. Die Restlichen sind nicht kommensurabel vollkommen zum Substrat. Darüber hinaus ist das experimentell gefundene Verhältnis der Superzellen nicht exakt 9:10, sondern besitzt in der Realität eine Abweichung von etwa 3 % [Cor '09]. Daher sind viele zwischenliegende Positionen vorhanden, die eine bessere Adsorptionsgeometrie besitzen. Es könnte bedeutsam sein, dass in den STM-Aufnahmen von Balog et al. eine dunkle Stelle in der Mitte von den mit Wasserstoff adsorbierten Regionen zu sehen ist, sofern es sich nicht um einen STM-Artefakt handelt.

Die XPS-Untersuchungen des Ir $4f_{7/2}$ -Niveaus sind ein Musterbeispiel für die Beobachtung der Oberflächen-Rumpfniveau-Verschiebung. Ein Linien-Offset von 0.5 eV aus dem Bulk deutet auf eine niedrigere Bindungsenergie für die (111)-Oberfläche hin [Vee '80]. Ng et al. haben beobachtet, dass die Linie bei der Präparation von Graphen auf Ir(111) unverändert bleibt. Bei der Wasserstoff-Bedeckung verschwindet diese Oberflächenlinie. Balog et al. haben vorgeschlagen, dass diese Beobachtung die Konstellation der Bindungen zwischen Kohlenstoff- und Iridium-Atome in den Regionen, wo der Wasserstoff von oben auf den Graphen bindet, bekräftigt. Jedoch in ihrem grundlegendem „Paper“ von van der Veen et al. [Vee '80] haben sie das Verschwinden der Oberflächenlinie durch die Adsorption von

Wasserstoff auf Ir(100) beobachtet, und dieselbe Annahme auf einer (111)-Oberfläche ist sinnvoll, da nur die Größe der Verschiebung des Oberflächen-Rumpfniveaus von der Koordinationszahl der Oberflächen-Atome abhängt. Daraus lässt sich schließen, dass das Verschwinden der Oberflächenlinie im Ir $4f_{7/2}$ -XPS auch durch interkalierte Wasserstoffe verursacht werden könnte. Dies würde die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene These stützen.

4.2.3 Wahre Graphan-Strukturen

In dem Kapitel 4.2.2 ist die Annahme entstanden, dass der Wasserstoff auf bestimmten Regionen des Graphens beidseitig adsorbiert und somit partiell Graphan-Strukturen ausbildet. Um diese Annahme weiter zu bekräftigen, ist im Rahmen dieser Arbeit ein Verfahren zur Präparation einer Graphen-Oberfläche mit periodischen Graphan-Regionen [Sof '07], wo auf beiden Seiten des Graphens selektiv Wasserstoff-Isotope adsorbiert sind, entwickelt worden. Hierbei soll das Ir(111)-Substrat als Vorlage bei der Dosierung eines Wasserstoff-Isotopes in molekularer Form dienen, bei einer anschließenden Dosierung der atomaren Form des anderen Isotopes.

Molekularer Wasserstoff chemisorbiert nicht auf Graphen. Die Adsorption von atomarem Wasserstoff ist anfangs um 0.2 eV aktiviert und bildet eine schwache Bindung von 0.7 eV aus [Ker '08; Iva '10]. Nach der Wasserstoff-Adsorption findet eine Umstrukturierung der Hybridisierung des Kohlenstoff-Atoms, in eine nahezu sp^3 -Hybridisierung, statt. Dieser Vorgang wird mit einer Anhebung des Kohlenstoff-Atoms um 0.2 – 0.4 Å aus der Ebene begleitet und führt zur einer erheblichen Stressbelastung im Graphen-Gitter. Das zweite Wasserstoff-Atom bindet sich in *ortho*- bzw. in *para*-Geometrien, sodass sich die Bindungsenergie für jedes Atom auf 1.4 eV erhöht [Bal '09; Cas '09].

Die Isotopengemisch-Experimente weisen jedoch darauf hin, dass das Wasserstoff und das Deuterium auch auf beiden Seiten der Graphen-Schicht adsorbieren kann [Kim '12].

Die Strategie zur Präparation von hydriertem Graphen, wobei das Graphen eine definierte Isotopen-Anordnung der gegenüberliegenden Seiten besitzt, soll durch die aufeinanderfolgende Dosierung der beiden Wasserstoff-Isotope erreicht werden. Das erste Isotop wird in molekularer Form zugesetzt, gefolgt von der Dosierung in atomarer Form des anderen Isotopes, welche in der Abbildung 4.18 schematisch dargestellt wird.

Auf der Graphen-Oberfläche findet keine Chemisorption mit dem molekularem Wasserstoff statt. Sie können jedoch dissoziativ auf der Iridium-Oberfläche adsorbieren, wo das Iridium nicht durch das Graphen bedeckt ist.¹⁴ Bei Raumtemperatur ist die Geschwindigkeit der Rekombination von Wasserstoff auf Iridium hoch. Daher besitzen die Wasserstoff-Atome eine sehr hohe Mobilität und können schnell unter die Graphen-Schicht diffundieren. Die Hydrierung des Graphens von der Unterseite ist zum jetzigen Zeitpunkt thermodynamisch ungünstig. Das kann durch die Dosierung von Deuterium-Atomen beeinflusst werden. (s. Abbildung 4.18, Schritt I) Unter Ausbildung von CD-Bindungen findet die Chemisorption der Deuterium-Atome auf Graphen statt. Dadurch wird die Adsorption der Wasserstoff-Atome auf der Unterseite an den benachbarten Kohlenstoff-Atomen thermodynamisch begünstigt. In dieser Region ähnelt die Struktur einem Graphen-Molekül¹⁵, wobei die Kohlenstoff-Atome nahezu eine sp^3 -Hybridisierung besitzen und energetisch begünstigt werden.

14 Beispielsweise liegen durch Fehlstellen oder Domänen-Kanten im Graphen Iridium-Atome frei.

15 Beidseitig vollständig hydriertes Graphen oder alternativ gesehen auch ein polycyclisches Alkan

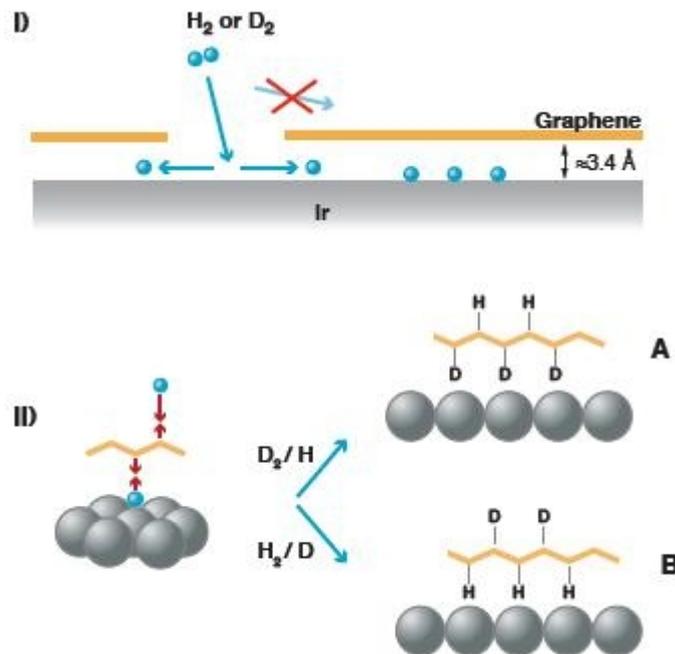


Abb. 4.18 Schematische Darstellung des denkbaren Reaktionsprinzips; Schritt I) stellt die dissoziative Adsorption von molekularem Wasserstoff mit anschließender Interkalation unter dem Graphen dar. Schritt II) zeigt, dass der interkalierte Wasserstoff erst am Graphen bindet, wenn die obere Graphen-Seite hydriert ist und anschließend eine Graphen-Struktur ausbildet, wo die Isotope selektiv auf beiden Seiten adsorbiert werden.

Die Abbildung 4.19 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen, die mittels SFG-Spektroskopie durchgeführt worden sind. In Abbildung 4.19 a) ist das SFG-Spektrum nach der Dosierung mit molekularem Deuterium, gefolgt von atomarem Wasserstoff (D_2/H) zu sehen, und die Abbildung 4.19 b) zeigt das SFG-Spektrum nach Dosierung von molekularem Wasserstoff und anschließender Dosierung von atomarem Deuterium (H_2/D). In beiden Spektren ist wieder ein starker nicht-resonanter Hintergrund von dem Iridium-Graphen-System zu erkennen, welche durch die Anregung der *d*-Elektronen durch den sichtbaren Upkonversions-Laserpuls verursacht wird.

Im ersten Fall ist eine Linie bei 2844 cm^{-1} beobachtet worden. Sie besitzt eine Linienbreite von 10 cm^{-1} , welche nahe dem der experimentellen Auflösung von 9 cm^{-1} liegt. Bei dem Isotopen-Austausch wird die Linie bei 2849 cm^{-1} beobachtet. Jedoch bildet diese Linie sich als Dip in dem nicht-resonanten Hintergrund aus. Sie ist mit 16 cm^{-1} deutlich breiter als bisher und ist zudem auch leicht Rot-verschoben.

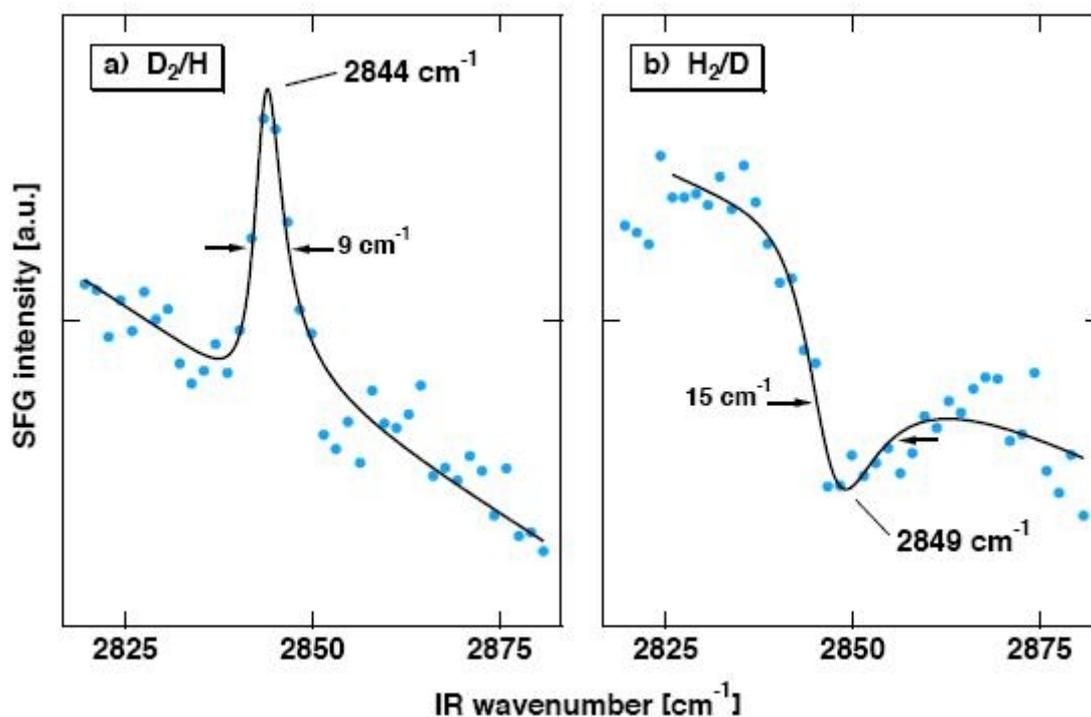


Abb. 4.19 SFG-Spektren der CH-Bindung auf Graphen/Ir(111) nach den unterschiedlichen Hydrierungsprozessen: Bei a) ist erst molekularer Deuterium gefolgt von atomarem Wasserstoff dosiert worden (D_2/H). Das Spektrum b) ist mit molekularem Wasserstoff und anschließend mit atomarem Deuterium begast worden (H_2/D).

Die Abhängigkeit der SFG-Intensitäten ist in den vorherigen Kapiteln beschrieben worden und daher wird hier nicht mehr näher darauf eingegangen. Jedoch sollte noch angemerkt werden, dass mathematisch gesehen, die resonante und nicht-resonante Suszeptibilität komplexe Größen sind, welche auch die Phasenverschiebung berücksichtigt. Diese wird durch den Term $e^{-i\varphi}$, wie in Gleichung (2-7), wiedergegeben.

$$I \propto \left| \chi_{NR}^{(2)} \cdot e^{-i\zeta} + \sum_{\sigma} \frac{A_{\sigma}}{\omega_{IR} - \omega_{\sigma} + i\Gamma_{\sigma}} \right|^2 \quad (2-7)$$

Sollte die Phasenverschiebung nahe von π liegen, erscheint die Linie als Dip im nicht-resonanten Hintergrund. Das Phasenverhältnis des resonanten zu dem nicht-resonanten Beitrag ist abhängig von der Ausrichtung des oszillierenden Dipols auf der Oberfläche. Eine solche phasen-sensitive Summerfrequenzerzeugung benötigt eine externe Referenzwelle. Im Rahmen dieser Arbeit wird sie durch den nicht-resonanten Hintergrund bereitgestellt.

Die SFG-Spektren sind mit Hilfe der Gleichung (4-5) und einer linearen Grundlinie angepasst worden. Aus dem Fit kann eine relative Phasenverschiebung von 2.9 ± 0.2 ($166^{\circ} \pm 10^{\circ}$) zwischen den beiden Linien extrahiert werden. Daher kann angenommen werden, dass die Bindungen in entgegengesetzten Richtungen zeigen. Zu erwähnen sei noch, dass diese Linien bei einer ausschließlichen Dosierung mit Molekülen nicht beobachtet werden können.

Das Graphen ist inert gegenüber den Wasserstoff-Molekülen. Das Graphen-Gitter ist auch undurchlässig für die Wasserstoff-Moleküle oder auch -Atome, sodass der molekulare Wasserstoff ausschließlich auf den

sauberen Iridium-Flächen zwischen den Graphen-Inseln chemisorbieren kann. Die Wasserstoff-Moleküle chemisorbieren dissoziativ auf den Ir(111)-Oberflächen [Cha '88]. Die Thermische-Desorptions-Spektroskopie zeigt eine komplexe Rekombinationskinetik. Die Desorption (Aufheizrate: 20 K/s) startet unterhalb der Raumtemperatur und erstreckt sich weit darüber hinaus [Mor '01; Hag '99]. Daher wird sich die Verweilzeit von atomarem Wasserstoff an der Oberfläche in einem Bereich von einigen zehn Sekunden befinden. Also sollte sich beim Dosieren von H_2 (D_2) ein Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht an den freien Stellen eine fast gesättigte stationäre Bedeckung einstellen. Die Beweglichkeit der Wasserstoff-Atome muss jedoch hoch sein. Die Interkalation vom Wasserstoff unter den Graphen-Flocken ist nur mit geringen Wechselwirkungen effizient. Dieses ist der Fall, da der Abstand der Graphen-Schicht zu der Iridium-Oberfläche $\approx 3.4 \text{ \AA}$ größer ist als die Summe der Radien der beteiligten Atome (2.13 \AA). Die Falten in den Graphenflocken [Hat '12], die sich auch über den Stufenkanten erstrecken, fördern die Interkalation. Bei einer durchschnittlichen Inselgröße von 100 nm und den offenen Bereichen von etwa 1 % sollte die Mobilität der H (D) ausreichend hoch sein, um innerhalb der Dosierungszeit (300 s) über die Oberflächendiffusion zwischen dem Iridium und dem Graphen zu interkalieren. Jüngste Beobachtungen bestätigen die Interkalation [Knu]. Ir $4f_{7/2}$ -Rumpfniveau-Spektren zeigen, dass sich durch die Bedeckung von molekularem Wasserstoff, trotz der Graphen-Bedeckung, die Oberflächen-Linie in Richtung der Bulk-Linie verschiebt.

Die Bindungsenergie des Wasserstoffes auf dem Ir(111) ist auf 2.7 eV mit einer geringen Präferenz für die ontop-Positionen berechnet worden [Zha '09; Fer '12]. Die initiale Wasserstoff-Adsorption auf Graphen ist um 0.2 eV aktiviert. Bei der Adsorption des ersten Wasserstoff-Atoms wird eine Energie von 0.7 eV freigesetzt. Wenn das Energieverhalten betrachtet wird, erscheint es als thermodynamisch ungünstig, dass sich die Wasserstoff-Atome von der Iridium-Oberfläche desorbieren und sich auf der Unterseite der Graphen-Schicht chemisorbieren, sofern nicht auf der Oberseite der atomare Wasserstoff adsorbiert ist. Doch die Situation verändert sich drastisch. Die Adsorption des zweiten Wasserstoff-Atoms von der Unterseite des benachbarten Kohlenstoff-Atoms ist nicht mehr aktiviert und verringert sogar signifikant die Gitterverzerrung. Für diesen Fall ist eine freiwerdende Energie von 2.4 eV berechnet worden [Cas]. Zwischen den verschiedenen Bindungsvarianten des zweiten Wasserstoff-Atoms ist die *ortho*-Stelle auf der gegenüberliegenden Seite am exothermsten. Ungeachtet dessen deuten Berechnungen darauf hin, dass der Transfer des Wasserstoff-Atoms von dem Iridium-Substrat zur Graphen-Gitter möglicherweise nicht thermo-neutral ist. Das Experiment gibt eindeutige Beweise wieder, dass der Prozess fortschreitet, was kein enormer Widerspruch ist, wenn die typischen Fehlergrenzen von ± 0.2 eV der DFT-Berechnungen berücksichtigt werden.

Die CH-Valenzschwingung auf C(111) ist bei 2838 cm^{-1} beobachtet worden [Chi '95]. Die ermittelten Linienpositionen 2844 cm^{-1} und 2849 cm^{-1} sind daher im Einklang, dass die Wasserstoff-Atome auf Kohlenstoff-Atomen mit einer sp^3 -Hybridisierung gebunden sind. Die vorgestellten SFG-Spektren zeigen eindeutig, dass sich die CH-Bindungen in Abhängigkeit der Dosierungsvorgehensweise in entgegengesetzten Richtungen befinden. Es ist nicht notwendig, dass ausschließlich alle CH-Bindungen in eine Richtung zeigen. Sondern es genügt, dass eine Orientierung in eine Richtung

dominiert. Es ist auch zu vermuten, dass ein gewisser Anteil von H_2 aus dem Restgas dissoziativ adsorbiert und auch in das System interkaliert. An den Flächen, wo an beiden Seiten die gleichen Isotope gebunden sind, heben sie sich gegenseitig auf. Dies folgt dazu, dass bei einer Mittelung einer abgesonderten Fläche ein geringeres Netto-Signal erhalten wird.

Allein aus den Spektren ist es nicht möglich, Rückschlüsse auf die Orientierung der Bindung zu ziehen, weil die Phasendifferenz zu dem nicht-resonanten Hintergrund nicht sofort bekannt ist. Jedoch aufgrund der hier beschriebenen Herangehensweise kann angenommen werden, dass die sp^3 -CD-Bindungen der hydrierten Graphenschicht in Richtung der Iridium-Oberfläche ausgerichtet ist, wenn molekulares Deuterium und atomares Wasserstoff dosiert worden ist. Die invertierte Hydrierung bildet CH-Bindungen, die der Iridium-Oberfläche ausgerichtet ist, aus.

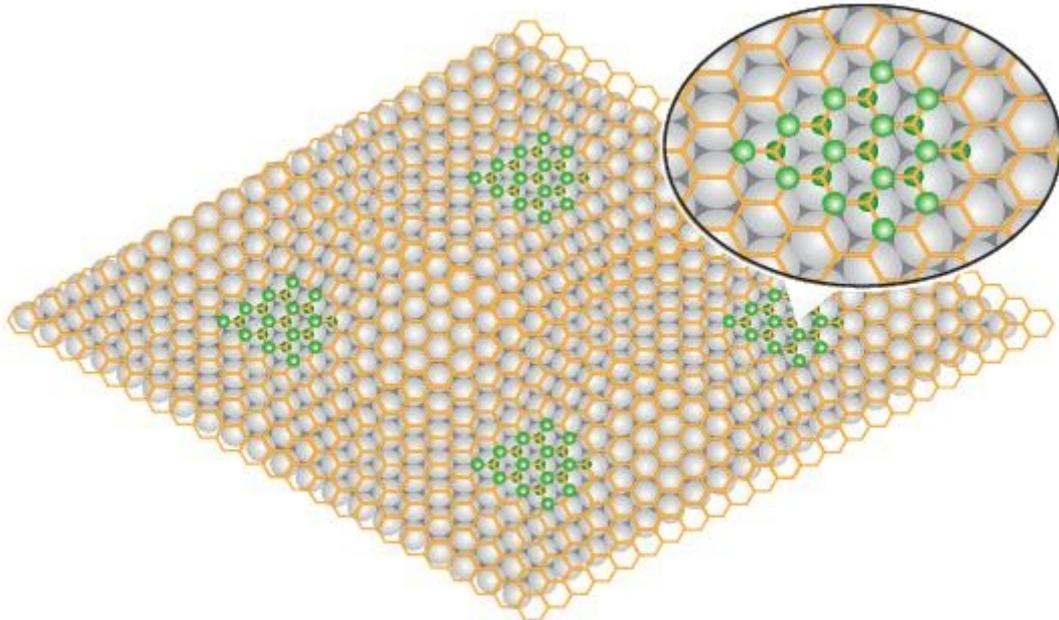


Abb. 4.20 Darstellung der Graphan-Regionen nach dem Adsorptionsprozess, wo der Wasserstoff auf beiden Seiten in den *fcc*- und *hcp*-Regionen adsorbiert (grüner Bereich).

Balog et al. haben beobachtet, dass der Wasserstoff bevorzugt in bestimmten Bereichen innerhalb des Moiré-Muster auf dem Graphen binden [Bal '10]. Ihre Aussagen basieren auf STM-Aufnahmen und behaupten, dass es sich um *fcc*- und *hcp*-Bereiche handeln soll. In diesen Bereichen befindet sich jedes zweite Kohlenstoff-Atom nahezu direkt über einem Iridium-Atom. Dieser Abstand von 3.65 Å ist erst kürzlich berechnet worden [Bus '11]. Die Anhebung von 0.45 Å des Kohlenstoff-Atoms aus der Ebene zur Rekonstruktion der sp^3 -Hybridisierung für die Wasserstoff-Adsorption kann berechnet werden, welche zu einer idealen Tetraedergeometrie und einen typischen CC-Bindungsabstand von 1.54 Å führt. Wenn typischerweise für die sp^3 -CH-Bindung ein typischer Wert von 1.1 Å angenommen wird, dann würde immer noch 0.7 Å bleiben, bevor sich die Atomradien vom Wasserstoff und dem Iridium-Substrat sich überlappen.

Die in Abbildung 4.19 b) (H_2/D) gezeigte Linie ist leicht um 5 cm^{-1} blauverschoben und im Vergleich zu Abbildung 4.19 a) verbreitert. Das kann ein Hinweis auf die Wechselwirkung des Wasserstoffes mit dem Iridium-Substrat sein, da diese Richtung Substrat gerichtet sind. Der Grund für eine Verbreiterung der Linie kann sein, dass die Bereiche, an denen Wasserstoff auf Graphen gebunden ist, größer ist als die einzelnen C_6 -Ringe und somit die verschiedenen Wasserstoff-Atome unterschiedlich mit dem Iridium-Substrat wechselwirken. Die etwas höhere Frequenz deutet auf eine etwas steifere Bindung hin.

Die hier präsentierten Spektren liefern eindeutige Hinweise, dass die Wasserstoff-Adsorption auf beiden Seiten der Graphen-Schicht stattfindet und bekräftigt somit auch die Annahme der vorher beobachteten Abhängigkeit der Linienintensität durch die Isotopengemisch-Experimente. Es werden aufwendige Berechnungen notwendig sein, um Einblicke in die

Dynamik, Kinetik und der Energie der Wasserstoff-Transfer-Prozesse von der Iridium-Oberfläche zur Graphen-Schicht zu erlangen. Wie auch immer besteht nicht der Anlass, dass zwischen dem Iridium-Substrat und jedem zweiten Kohlenstoff-Atom in den *fcc*- und *hcp*-Regionen eine stabilisierende Wechselwirkung herrscht, die die Formierung einer Graphan-ähnlichen Struktur begründen, wie es früher Balog et al. behauptet haben.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Graphen, ein zweidimensionales Material und die Stammform der graphitischen Kohlenstoff-Modifikationen, hat in den vergangenen Jahren eine große Bedeutung in der Forschung gewonnen. Das Graphen zeigt einzigartige und faszinierende Eigenschaften, wie z. B. eine hohe Elastizität, eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit und eine einstellbare Bandlücke. Die Perspektive für die Anwendung von Graphen ist groß, wie beispielsweise in der Sensorik, Transistor- und Solarzellen-Technik.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die CH-Valenzschwingung von adsorbiertem Wasserstoff auf epitaktisch angewachsenem Graphen auf einem Ir(111)-Substrat mittels Summenfrequenzspektroskopie untersucht.

Teil dieser Arbeit ist auch eine anfängliche Charakterisierung der Graphen-Oberfläche auf einem Ir(111)-Kristall durch zusätzliche Methoden,

wie durch die Beugung niederenergetischen Elektronen auf Oberflächen (LEED), die Mikroskopie mit niederenergetischen Elektronen (LEEM), die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Raman-Spektroskopie.

Im LEED sind die Beugungsmuster von Graphen dargestellt, die bei verschiedenen Wachstumstemperaturen aufgenommen worden sind und eine starke Temperaturabhängigkeit der Qualität der Graphen-Oberfläche zeigen. Erst ab einer Wachstumstemperatur oberhalb von 1450 K besitzen die Kohlenstoff-Atome bzw. die Graphen-Inseln eine hinreichende Mobilität, sodass sich im Beugungsmuster die einzelnen Moiré-Reflexe vom Graphen, wie Satelliten um die Iridium-Reflexe abbilden.

Es bilden sich mehrere Rotationsdomänen aus. Diese sind durch die LEEM-Aufnahmen bestätigt worden. Aufgrund dieser Tatsache herrschen auch unterschiedliche Wechselwirkungen der Domänen mit dem Substrat, welches zusätzlich zum Moiré-Pattern eine wichtige Rolle für die Adsorption von atomaren Wasserstoff spielt.

In den Topographien der Graphen-Oberfläche, die mittels AFM aufgezeichnet worden sind, sind die Terrassen der Ir(111)-Oberfläche deutlich zu erkennen. Das Höhenprofil zeigt auch, dass es sich auf der Probenoberfläche um eine Vielzahl von unterschiedlich hohen Stufenkanten handelt.

Die Raman-Spektroskopie weist zwei der drei charakteristischen Linien von Graphen auf. Im Spektrum sind die G-Linie bei 1604 cm^{-1} und die 2D-Linie bei 2723 cm^{-1} beobachtbar. Die dritte Linie (D-Linie) wird vermutlich durch das Hintergrundrauschen überdeckt, da es sich um Messungen unter Atmosphären-Bedingungen handelt. Diese Messungen zeigen, dass sich eine Monolage Graphen auf dem Iridium-Substrat ausgebildet hat, aber eine weitere Interpretation des Raman-Spektrums wäre spekulativ.

Mittels SFG-Spektroskopie von Graphen/Ir(111) sind drei CH-Schwingungslinien bei 2563 cm^{-1} , 2716 cm^{-1} und 2847 cm^{-1} für die Adsorption von atomarem Wasserstoff gefunden worden. Für die Adsorption von atomarem Deuterium konnten die CD-Schwingungslinien bei 1881 cm^{-1} , 2027 cm^{-1} und 2130 cm^{-1} beobachtet werden. Die Schwingungslinien (CH: 2563 und 2716 cm^{-1} ; CD: 1881 und 2027 cm^{-1}) sind gut mit denen von Sung et al., die durch DFT-GGA Berechnungen erhalten worden sind, vergleichbar. Nachdem die berechneten Schwingungslinien der Anharmonizität angepasst worden sind, liegen die Schwingungslinien etwa 30 cm^{-1} auseinander, welches ein akzeptables Ergebnis ist. Dadurch konnten diese Linien auch den symmetrischen Valenzschwingungen der *ortho*- und *para*-Dimeren des Graphen-Gitters zugeordnet werden.

Nach Adsorption eines Isotopengemisches auf Graphen ist ein auffälliges Merkmal beobachtet worden, in dem Bereich, wo die CH-Valenzschwingungen mit den Kohlenstoff-Atomen, die eine sp^3 -Konfiguration besitzen, zu erwarten sind. Bei einer Co-Dosierung ist bei 2847 cm^{-1} eine intensive Linie beobachtet worden, die bei einer reinen Wasserstoff-Adsorption leicht übersehen werden kann, da die Linienhöhe nahe dem Niveau des Grundrauschens befindet. Die Linienintensität ist abhängig von partiellen Wasserstoff-Anteilen auf der Oberflächenbedeckung. Die Mischungsexperimente ($\alpha_H = 1$ zu $\alpha_H = 0.05$) zeigen nach der Normierung, dass bei einem Wasserstoff-Anteil von 0.5 die größte Linienintensität vorliegt. Unter Berücksichtigung der Oszillatordichte steigt die SFG-Intensität der CH-Valenzschwingung, je weniger adsorbierter Wasserstoff in der Nachbarschaft vorliegt oder auch je mehr Deuterium adsorbiert wird. Durch die Co-Adsorption entsteht ein Symmetriebruch. Die Symmetrie besitzt Einfluss auf die SFG-Aktivität. Daher hat dieser Symmetriebruch eine Erhöhung der SFG-Intensität der CH-Valenzschwingung zur Folge.

Eine entsprechende Linie für die CD-Valenzschwingung ist bei 2130 cm^{-1} gefunden worden.

Um die Annahme der beidseitigen Wasserstoff-Adsorption auf Graphen näher zu untersuchen, wird das Adsorptionsverfahren modifiziert. Als Erstes ist das Graphen mit molekularem Deuterium und anschließend mit atomarem Wasserstoff begast worden (D_2/H). Das molekulare Deuterium adsorbiert dissoziativ auf der Iridium-Oberfläche und interkaliert unter das Graphen. Erst nach der Adsorption von atomarem Wasserstoff auf der oberen Graphen-Seite adsorbiert auch das Deuterium von der Unterseite des Graphens. Es ist eine Linie bei 2844 cm^{-1} beobachtet worden, wie es zu erwarten war. Die geringe Abweichung von drei Wellenzahlen ist im Hinblick auf die Kalibrierung des optischen Aufbaus eine Messungenauigkeit von etwa 3 cm^{-1} zu erwarten, und daher vernachlässigbar. Wenn nun die Isotope für die Adsorption vertauscht werden, d. h. die Dosierung mit molekularem Wasserstoff und atomarem Deuterium (H_2/D), wird die Linie der CH-Valenzschwingung bei 2849 cm^{-1} beobachtet. Jedoch ist diese Linie als Dip in dem nicht-resonanten Hintergrund ausgebildet. Sie ist deutlich verbreitert und leicht blauverschoben, als bisher. Die Liniendarstellung korreliert mit der Phasenverschiebung und mit der Ausrichtung des oszillierenden Dipols auf der Oberfläche. Das bedeutet, dass diese CH-Bindung in entgegengesetzter Ausrichtung vorliegt. Die leichte Blauverschiebung ($\text{H}_2/\text{D} : \text{D}_2/\text{H}$) und die Verbreiterung lässt sich vermutlich auf die Wechselwirkung der Wasserstoff-Atome mit dem Iridium-Substrat zurückführen.

Somit konnten eindeutige Hinweise geliefert werden, dass der Wasserstoff auf beiden Seiten des Graphens adsorbiert und somit regional Graphen-Strukturen vorweist.

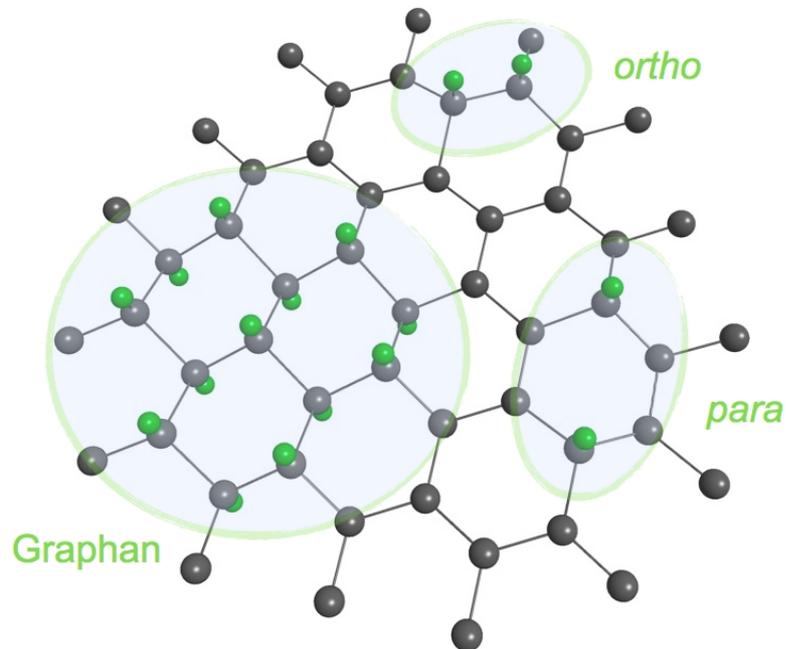


Abb. 5.1 Schematische Darstellung der experimentell beobachteten Dimer-Strukturen auf Graphen (*ortho*- und *para*-Dimer) und das beidseitig hydrierte Graphen bzw. Graphan

Für zukünftige Arbeiten lässt diese Thematik viel Raum für weiterführende Untersuchungen, wie z. B. die Lebensdauerbestimmung der CH-Valenzschwingung. Sung et al. hat durch theoretische Berechnungen eine Lebensdauer von 5.2 ps bestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau konnte die kurze Lebensdauer nicht aufgelöst werden, da die Lichtpulse zu lang sind. Eine Alternative wäre die Benutzung eines fs-Lasers.

Kapitel 6

Literaturverzeichnis

- [Ach '12]** J. L. Achtyl et al., The Journal of Physical Chemistry Letters, 3 (2012), 280.
- [All '05]** A. Allouche et al., The Journal of Chemical Physics, 123, (2005), 124701.
- [And '06]** A. Andree et al., Chemical Physics Letters, 425, (2006), 99.
- [Are '00]** J. S. Arellano, Journal of Chemical Physics, 112 (18), (2000), 8114.
- [Aré '11]** E. Aréou et al., The Journal of Chemical Physics, 134, (2011), 24701.

- [Arn '10]** H. Arnolds et al., Surface Science Reports, 65, **(2010)**, 45.
- [Bal '09]** R. Balog et al., The Journal of the American Chemical Society, 131, **(2009)**, 8744.
- [Bal '10]** R. Balog et al., Nature Materials, 9, **(2010)**, 315.
- [Bao '06]** S. Baouche et al., The Journal of Chemical Physics, 125, **(2006)**, 84712.
- [Bao '09]** S. Baouche et al., The Journal of Chemical Physics, 131, **(2009)**, 244707.
- [Bat '12]** M. Batzill, Surface Science Reports, 67, **(2012)**, 83.
- [Boc '12]** F. C. Bocquet, et al., Physical Review B, 85, **(2012)**, 201401.
- [Bra '10]** R. Brako et al., New Journal of Physics, 12, **(2010)**, 113016.
- [Buc '01]** M. Buck et al., Journal of Vacuum Science & Technology A, 19 (6), **(2001)**, 2717.
- [Bus '11]** C. Busse et al., Physical Review Letters, 107, **(2011)**, 36101.
- [Cas]** S. Casalo, private communication.
- [Cas '07]** C. Casiraghi et al., Applied Physics Letters, 91, **(2007)**, 233108.

- [Cas '09A]** S. Casalo et al., The Journal of Chemical Physics, 130, **(2009)**, 54704.
- [Cas '09B]** A. H. Castro Neto et al., Reviews of Modern Physics, 81, **(2009)**, 109.
- [Cha '88]** D. V. Chakarov et al., Surface Science, 204, **(1988)**, 147.
- [Cha '10]** P. Chandrachud et al., Journal of Physics: Condensed Matter, 22, **(2010)**, 465502.
- [Che '07]** L. A. Chernozatonskii et al., JETP Letters, 85 (1), **(2007)**, 77.
- [Chi '92]** R. P. Chin et al., Physical Review B, 45 (3), **(1992)**, 1522.
- [Chi '95]** R. P. Chin et al., Physical Review B, 52 (8), **(1995)**, 5985.
- [Cor '08]** J. Coraux et al., Nano Letters, 8 (2), **(2008)**, 565.
- [Cor '09]** J. Coraux et al., New Journal of Physics, 11, **(2009)**, 23006.
- [Cup '08]** H. M. Cuppen et al., The Journal of Chemical Physics, 128, **(2008)**, 174707.
- [Dav '95]** G. E. Davico et al., Journal of the American Chemical Society, 117, **(1995)**, 2590.
- [Eli '09]** D. C. Elias et al., Science, 323, **(2009)**, 610.

- [Fei '08]** P. J. Feibelman, Physical Review B, 77, **(2008)**, 165419.
- [Fer '06]** A. C. Ferrari et al., Physical Review Letters, 97, **(2006)**, 187401.
- [Fer '07]** A. C. Ferrari, Solid State Communications, 143, **(2007)**, 47.
- [Fer '08]** Y. Ferro et al., Physical Review B, 78, **(2008)**, 85417.
- [Fer '09]** Y. Ferro et al., Chemical Physics Letters, 478, **(2009)**, 42.
- [Fer '12]** P. Ferrin et al., Surface Science, 606, **(2012)**, 679.
- [Gao '11]** H. Gao et al., The Journal of Physical Chemistry C, 115, **(2011)**, 3236.
- [Gas '09]** R. van Gastel et al., Applied Physics Letters, 95, **(2009)**, 121901.
- [Gei '07]** A. K. Geim et al., Nature Materials, 6, **(2007)**, 183.
- [Gei '09]** A. K. Geim, Science, 324, **(2009)**, 1530.
- [Gra '07]** D. Graf et al., Nano Letters, 7 (2), **(2007)**, 238.
- [Gui '09]** N. P. Guisinger et al., Nano Letters, 9 (4), **(2009)**, 1462.
- [Guy '90]** P. Guyot-Sionnest et al., Physical Review Letters, 64, **(1990)**, 18.

- [Guy '93]** P. Guyot-Sionnest, Journal of Elektron Spectroscopy and Related Phenomena, 64, **(1993)**, 65.
- [Hab '10]** D. Haberer et al., Nano Letters, 10, **(2010)**, 3360.
- [Ham '96]** E. W. M. Van der Ham et al., Optics Letter, 21, **(1996)**, 18.
- [Han '09]** X. Han et al., The Journal of Chemical Physics, 130, **(2009)**, 134701.
- [Hag '99]** C. J. Hagedorn et al., Physical Review B, 60 (20), **(1999)**, 14016.
- [Has '08]** J. Hass et al., Journal of Physics: Condensed Matter, 20, **(2008)**, 323202.
- [Hat '11]** H. Hattab, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **(2011)**.
- [Hat '12]** H. Hattab et al., Nano Letters, 12, **(2012)**, 678.
- [Hor '06A]** L. Hornekær et al., Physical Review Letters, 96, **(2006)**, 156104.
- [Hor '06B]** L. Hornekær et al., Physical Review Letters, 97, **(2006)**, 186102.
- [Iva '10]** V. V. Ivanovskaya et al., The European Physical Journal B, 76, **(2010)**, 481.

- [Jør '11]** B. Jørgensen, PhD Thesis, Aarhus University, **(2011)**.
- [Ker '08]** J. Kerwin et al., The Journal of Chemical Physics, 128, **(2008)**, 84702.
- [Kim '11]** H. Kim et al., Chemical Physics Letters, 508, **(2011)**, 1.
- [Kim '12]** H. Kim et al., Chemical Physics Letters, 546, **(2012)**, 12.
- [Knu]** J. Knudsen & T. Michely, private communication.
- [Kol '08]** K. W. Kolasinski, Surface Science – Foundations of Catalysis and Nanoscience, 2nd Edition, J. Wiley & Sons LTD, England, **(2008)**.
- [Lam '50]** W. E. Lamb et al., The Physical Review, 79 (4), **(1950)**, 549.
- [Laß '05]** K. Laß et al., The Journal of Chemical Physics, 123, **(2005)**, 51102.
- [Laß '08]** K. Laß, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **(2008)**.
- [Lee '08]** C. Lee et al., Science, 321, **(2008)**, 385.
- [Lin '09]** Y.-M. Lin et al., Nano Letters, 9 (1), **(2009)**, 422.
- [Lin '10]** Y.-M. Lin et al., Science, 327, **(2010)**, 662.
- [Liu '05]** J. Liu et al., Biophysical Journal, 89, **(2005)**, 2522.

- [Liz '10]** S. Lizzit et al., *Catalysis Today*, 154, **(2010)**, 68.
- [Log '09]** E. Loginova et al., *Physical Review B*, 80, **(2009)**, 85430.
- [Luo '09]** Z. Luo et al., *ACS Nano*, 3 (7), **(2009)**, 1781.
- [Mat]** R. Martinazzo, private communication.
- [Mor '01]** K. Moritani et al., *Journal of Chemical Physics*, 115 (21), **(2001)**, 9947.
- [N'Di '06]** A. T. N'Diaye et al., *Physical Review Letters*, 97, **(2006)**, 215501.
- [N'Di '08]** A. T. N'Diaye et al., *New Journal of Physics*, 10, **(2008)**, 43033.
- [Ng '10]** M. L. Ng et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, **(2010)**, 18559.
- [Nie '76]** B. E. Niewenhuys et al., *Surface Science*, 59, **(1976)**, 155.
- [Nik '08]** A. Nikitin et al., *Surface Science*, 602, **(2008)**, 2575.
- [Nov '05]** K. S. Novoselov et al., *Nature*, 438, **(2005)**, 197.
- [Rab '86]** P. Rabinowitz et al., *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 22, **(1986)**, 6.
- [Rao '09]** C. N. R. Rao et al., *Angewandte Chemie*, 48, **(2009)**, 7752.

- [Rok '03]** S. Roke et al., Physical Review Letters, 90, **(2003)**, 12.
- [Sak '09]** S. Sakong et al., The Journal of Chemical Physics, 131, **(2009)**, 124502.
- [Sak '10]** S. Sakong et al., The Journal of Chemical Physics, 133, **(2010)**, 54505.
- [Sak '11]** S. Sakong et al., The Journal of Chemical Physics, 135, **(2009)**, 114506.
- [She '03]** Y. R. Shen, The principles of nonlinear optics, Wiley-Interscience, **(2003)**.
- [Sof '07]** J. Sofo et al., Physical Review B, 75, **(2007)**, 153401.
- [Tsc '98]** K. G. Tschersich et al., Journal of Applied Physics, 84 (8), **(1998)**, 4065.
- [Tsc '00]** K. G. Tschersich, Journal of Applied Physics, 87 (5), **(2000)**, 2565.
- [Tsc '08]** K. G. Tschersich et al., Journal of Applied Physics, 104, **(2008)**, 34908.
- [Vee '80]** J. F. van der Veen et al., Physical Review Letters, 44 (3), **(1980)**, 189.
- [Vid '05]** F. Vidal et al., Reports on Progress in Physics, 68, **(2005)**, 1095.

- [Wan '00]** Y. C. Wang et al., Physical Review B, 61, **(2000)**, 12864.
- [Wan '08]** X. Wang et al., Physical Review Letters, 100, **(2008)**, 206803.
- [Wan '09]** X. Wang et al., Science, 324, **(2009)**, 768.
- [Wat '11]** S. Watcharinyanon et al., Surface Science, 605, **(2011)**, 1662.
- [Win 09]** J. Wintterlin et al., Surface Science, 603, **(2009)**, 1841.
- [Wil '99]** C. T. Williams et al., Catalysis Letter, 61, **(1999)**, 7.
- [Yan '09]** H. Yang et al., Journal of Materials Chemistry, 19, **(2009)**, 4638.
- [Zha '09]** W. Zhang et al., Journal of Physical Chemistry C, 113, **(2009)**, 21361.
- [Zec '02]** T. Zecho et al., Journal of Chemical Physics, 117 (18), **(2002)**, 8486.

Kapitel 7

Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

VB	Valenzband
LB	Leitungsband
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
CVD	Chemical Vapour Deposition
P	Polarisation
E	Elektrisches Feld
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante
χ	Suszeptibilität
k	Wellenvektor
KDP	Kaliumdihydrogenphosphat
BBO	β -Bariumborat

I	Intensität
SFG	Sum-Frequency-Generation
IR	Infrared
VIS	Visible
ref	Reflection
trans	Transmission
ω	elektromagnetische Welle
Θ, α, β	Einfachswinkel
B	Bulk
NR	Non-Resonant
σ, Γ	Dämpfungskonstante
A	Amplitude
ζ	Phasenverschiebung
DFG	Difference Frequency Generation
OPO/OPA	Optisch-Parametrischer Oszillator/mit nachgeschalteten Verstärker
LEED	Low Energy Electron Diffraction
λ	Wellenlänge
p	Impuls
h	Planck'sches Wirkungsquantum
m_e	Masse eines Elektrons
v	Geschwindigkeit
E_{kin}	Kinetische Energie
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
UHV	Ultrahochvakuum
Nd:YAG-Laser	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
SH	Second Harmonic
FH	Fourth Harmonic
FID	Free Induction Decay

PMT	Photomultiplier
PED	Pyroelektrischer Detektor
LEEM	Low Energy Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
HREELS	High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy
δ	Dipolmoment
DFT-GGA (PBE)	Density Functional Theory within the Generalized Gradient Approximation of Perdew-Burke-Ernzenhof
ML	Monolage
α_H	Anteil der Wasserstoffbedeckung
n	Dichte der Oszillatoren

6.2 Publikationsliste

Referierte Publikationen:

- 1.) Hyunil Kim, Thorsten Balgar, Eckart Hasselbrink, The stretching vibration of hydrogen adsorbed on epitaxial graphene studied by sum-frequency generation spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, 508, **(2011)**, 1.
- 2.) Hyunil Kim, Thorsten Balgar, Eckart Hasselbrink, Is there sp^3 -bound H on epitaxial graphene? Evidence for adsorption on both sides of the sheet, *Chemical Physics Letters*, 546, **(2012)**, 12.
- 3.) Thorsten Balgar, Hyunil Kim, Eckart Hasselbrink, Preparation graphene patterned with graphene areas of controlled hydrogen isotope composition on opposite sides, *Physical Chemistry Letters*, **(2013)** [submitted].

6.3 Lebenslauf

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

6.4 Erklärung

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

**„Das Schwingungsverhalten von Wasserstoff
auf epitaktisch gewachsenen Graphen“**

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 März 2013

Hyunil Kim

6.5 Danksagung

Mein Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 616 sowie allen Mitglieder des Arbeitskreises für die fachliche Unterstützung und eine äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre.

Insbesondere gilt mein Dank an:

- Dr. H. Hattab und Dr. D. Wall für den hilfreichen Support der Graphen-Präparation,
- Dr. S. Sakong und Prof. Dr. P. Kratzer für die Arbeitskooperation und deren theoretischen Berechnungen,
- PD Dr. F. Meyer zu Heringdorf für die Anfertigung von LEEM-Aufnahmen,
- Dipl.-Phys. H. Bukowska für das Durchführen der μ -Raman-Spektroskopie,
- Dr.-Ing. S. Franzka für das Anfertigen der AFM-Aufnahmen.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Dr. Thorsten Balgar und Prof. Dr. Echart Hasselbrink für eine sehr interessante Themenstellung und ihre stetigen Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit. Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. H. W. Siesler für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ganz besonders bin ich meiner Familie zu Dank verpflichtet, die mich zu jedem Zeitpunkt stets unterstützt haben.