



Oberflächenphysikalische Untersuchungen zur Graphen-Substrat Wechselwirkung

Von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz genehmigte

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr.rer.nat.)

vorgelegt

von M.Sc. Philip Schädlich

Geburtsjahr: 1992

Gutachter

Prof. Dr. Thomas Seyller

Prof. Dr. Christoph Tegenkamp

Tag der Einreichung: 10.03.2022

Tag der Verteidigung: 01.07.2022

Veröffentlichungsjahr: 2022

Bibliografische Beschreibung

Schädlich, Philip:

Titel der Dissertation:

Oberflächenphysikalische Untersuchungen zur Graphen-Substrat Wechselwirkung

Dissertation an der Fakultät für Naturwissenschaften

der Technischen Universität Chemnitz

Institut für Physik

Dissertation (in deutscher Sprache), 2022

193 Seiten

98 Abbildungen

Schlagworte

Siliziumkarbid, PASG-Graphen, epitaktisches Wachstum, Dotierung, Elektronenmikroskopie an 2D-Materialien

Teile dieser Arbeit wurden bereits in ähnlicher Form in folgenden Artikeln veröffentlicht:

P. Schädlich, F. Speck, C. Bouhafs, N. Mishra, S. Forti, C. Coletti, Th. Seyller: *Stacking Relations and Substrate Interactions of Graphene on Copper Foil*, *Advanced Materials Interfaces* **8**, 2002025 (2021).

D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, T. T. N. Nguyen, A. A. Zakharov, S. Wundrack, E. Najafidehaghani, F. Speck, K. Pierz, Th. Seyller, C. Tegenkamp, H. W. Schumacher: *Silicon Carbide Stacking-Order-Induced Doping Variation in Epitaxial Graphene*, *Advanced Functional Materials* **30**, 2004695 (2020).

X. Fan, S. Wagner, P. Schädlich, F. Speck, S. Kataria, T. Haraldsson, Th. Seyller, M. C. Lemme, F. Niklaus: *Direct Observation of grain boundaries in graphene through vapor hydrofluoric acid (VHF) exposure*, *Science Advances* **4**, eaar5170 (2018).

Ein vollständiges Verzeichnis der Veröffentlichungen findet sich am Ende der vorliegenden Arbeit.

Abstract

Graphene, a single layer of carbon atoms, exhibits unique electronic properties and successfully acts as a pioneer in the field of two-dimensional material systems. Reliable and scalable synthesis methods as well as understanding of the underlying processes are essential to fully exploit the potential of these materials. Apart from that, due to the two-dimensional nature of these systems, the interaction with a substrate surface easily affects their properties and simultaneously allows to manipulate them.

This thesis presents a detailed study of graphene layers grown by polymer-assisted sublimation growth on different SiC polytypes. Different surface terminations of the hexagonal 4H and 6H SiC polytype alter the electronic properties of the graphene layer. This also shows up as differences in the electron reflectivity, for which possible explanations are discussed, e.g. the influence of the spontaneous polarization of the hexagonal polytypes.

Dislocations and stacking domains in epitaxial monolayer and bilayer graphene are identified by means of darkfield microscopy and point towards strain between the successive layers. In monolayer graphene, thin dislocation lines indicate uniaxial strain, while larger, triangular stacking domains in bilayer graphene are the result of isotropic strain between the two graphene layers. Epitaxial monolayer graphene is transformed into quasi-free-standing bilayer graphene by hydrogen intercalation, which alters the strain between the layers such that the typical bilayer stacking domains emerge.

Graphene grown by chemical vapor deposition frequently shows a wrinkled surface, which can be attributed to the formation of surface facets. The structure of these facets is imprinted in the graphene layers, which maintain this structure even after the transfer onto an epitaxial buffer layer. The surface restructuring of the growth substrate is driven by the graphene formation itself as the surface facets undergo a step bunching with increasing graphene coverage. In bilayer graphene stacking domains are observed which differ systematically from the domains found in epitaxial bilayer graphene. The underlying strain in the layers strongly correlates with the faceting of the substrate such that the stacking order changes in the vicinity of the inclined surface facets. Just like the surface facets, the stacking domains are robust during the transfer on a target substrate and can be observed on the epitaxial buffer layer.

The results of this studies underline the importance of the interaction with the substrate in order to understand the properties of graphene and many related two-dimensional materials. Understanding these interactions enables the manipulation of material's properties, e.g. the stacking order of heterostructures.

Referat

Graphen ist eine monoatomar dünne Kohlenstoffschicht mit einzigartigen elektronischen Eigenschaften, die erfolgreich als Modellsystem für vielseitige Pionierarbeit auf dem Forschungsgebiet zweidimensionaler Materialien dient. Hierbei sind zuverlässige, skalierbare Herstellungsmethoden und das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen essentiell, um das Potential dieser Materialien vollumfänglich ausschöpfen zu können. Darüber hinaus liegt es in ihrer zweidimensionalen Natur, dass durch die Wechselwirkung mit den verwendeten Substratoberflächen die Eigenschaften der dünnen Materialien entscheidend beeinflusst werden und somit manipuliert werden können.

Die vorliegende Arbeit beinhaltet eine umfassende Charakterisierung von Graphenschichten, die mittels polymerunterstützter Sublimationsepitaxie auf verschiedenen SiC-Kristallen hergestellt wurden. Es wird gezeigt, dass verschiedene Terminierungen der hexagonalen Polytypen 4H und 6H des SiC-Substrats das Graphen in seinen elektronischen Eigenschaften verändern. Dies äußert sich durch Unterschiede in der Elektronenreflektivität, für die verschiedene Ursachen, wie der Einfluss der spontanen Polarisierung der hexagonalen Polytypen, diskutiert werden.

Versetzungen und Stapeldomänen in Monolagen- und Bilagen-Graphen auf SiC werden durch Dunkelfeldmikroskopie identifiziert und weisen auf Verspannungen zwischen den Schichten hin. Während auf Monolagen-Graphen schmale Versetzungslinien auf uniaxiale Verspannung hinweisen, deuten größere, dreieckige Domänen in Bilagen-Graphen auf isotrope Verspannung zwischen zwei Graphenlagen hin. Durch die Interkalation von Wasserstoff kann Monolagen-Graphen in quasifreistehendes Bilagen-Graphen umgewandelt werden, wodurch sich die Verspannung verändert und die für Bilagen-Graphen typischen Stapeldomänen gebildet werden.

Graphen, das durch chemische Gasphasenabscheidung auf Kupfer hergestellt wird, zeigt häufig eine faltige Oberfläche, die auf Facetten der Substratoberfläche zurückzuführen ist, und auch nach dem Transfer auf eine durch Sublimationsepitaxie hergestellte Pufferschicht vorhanden ist. Das Graphenwachstum selbst fördert die Restrukturierung der Substratoberfläche zu Facetten, sodass mit steigender Schichtdicke eine Art Stufenbündelung benachbarter Facetten zu beobachten ist. Bilagen-Graphen zeigt auch hier Stapeldomänen, die sich jedoch deutlich von den Domänen in epitaktischem Graphen unterscheiden. Die zugrundeliegende Verspannung hängt hier stark mit der Facettierung der Substratoberfläche zusammen, wodurch sich die Stapelfolge in der Nähe der inklinierten Flächen des Substrats ändert. Die Stapeldomänen sind, wie die Falten im Graphen, ausreichend stabil, um auch nach dem Transfer auf ein Zielsubstrat beobachtet zu werden.

Die Ergebnisse der Arbeiten unterstreichen, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis von Graphen und damit weiterer zweidimensionaler Materialien leistet und damit die Möglichkeit eröffnet, die Eigenschaften wie beispielsweise die Stapelfolge der Materialien in Heterostrukturen gezielt zu beeinflussen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen.....	5
2.1	Siliziumkarbid.....	5
2.2	Graphen	9
2.3	Wachstum von epitaktischem Graphen auf SiC	14
2.4	Chemische Gasphasenabscheidung von Graphen auf Metallsubstraten.....	18
3	Experimentelle Methoden	19
3.1	Photoelektronenspektroskopie	19
3.2	Niederenergie-Elektronenmikroskopie	30
3.2.1	Das Instrument	30
3.2.2	Kontrastentstehung.....	33
3.2.3	Messmodi	38
3.3	Rasterkraftmikroskopie	43
3.4	Elektronenstrahlverdampfer	45
4	Polymerunterstütztes Sublimationswachstum auf SiC(0001)	47
4.1	Untersuchungen zur Optimierung des PASG-Prozesses.....	47
4.2	Stapel­domänen und Versetzungslinien in PASG-Graphen	59
4.3	Präparation von n-typ und p-typ Graphenstreifen.....	68
4.4	Zusammenfassung	81
5	Graphen auf inäquivalenten Siliziumkarbid-Terminierungen	83
5.1	Step-flow Model mit minimaler Stufenhöhe.....	83
5.2	Identifikation der Stapel­terminierung.....	88
5.3	Graphen auf inäquivalenten Terminierungen auf 6H-SiC	93
5.4	Graphen auf inäquivalenten Terminierungen auf 4H-SiC	106
5.5	Zusammenfassung	110
6	Graphen auf Kupferfolie und Transfer auf eine Pufferschicht	113
6.1	Graphen auf poly-kristalliner Kupferfolie.....	113
6.2	Graphen auf Cu(111)	115

6.3	Facettierung der Kupferoberfläche	121
6.4	Identifikation von Domänen unterschiedlicher Stapelfolge	126
6.5	Transfer auf eine epitaktische Pufferschicht	128
6.6	Zusammenfassung	133
7	Untersuchungen zur Abscheidung von Nickel auf epitaktischem Graphen	135
7.1	Wachstumsverhalten dünner Schichten	135
7.2	Das Wachstum auf Graphen und Pufferschicht	137
7.3	Temperatureinfluss auf das Wachstum.....	141
7.4	Kornvergrößerung der Nickelcluster	145
7.5	Zusammenfassung	150
8	Zusammenfassung	153
9	Anhang	157
9.1	Labor-Anleitung zum PASG-Prozess	157
9.2	Auswertung der am LEEM generierten ARPES-Daten	159
10	Literaturverzeichnis	165
11	Danksagung	175
12	Publikationsliste	181
13	Konferenzbeiträge	183

1 Einleitung

Als Graphen wird eine einzelne Lage von Kohlenstoffatomen in Honigwabenstruktur bezeichnet. Die Dicke von Graphen entspricht der eines einzelnen Atoms, womit es den tatsächlich zweidimensionalen Vertreter aus der Gruppe der Kohlenstoff-Allotrope darstellt. Es dient als Grundbaustein für die anderen Allotrope unterschiedlicher Dimensionalität [1], zu denen quasi-nulldimensionale Fullerene, quasi-eindimensionale Kohlenstoffnanoröhrchen und die dreidimensionale Form Graphit gehören. Graphen zeichnet sich darüber hinaus durch außergewöhnliche mechanische, elektronische und optische Eigenschaften aus. Auch wenn die erste theoretische Beschreibung bereits 1947 von Wallace veröffentlicht wurde [2] und elektronenmikroskopische Aufnahmen von 1962 bereits dünnste Kohlenstoff-Folien mit einer Dicke von „einer einzigen Schicht“ nach der Reduktion von Graphitoxid zeigen [3], stieg das Interesse an Graphen 2004 schlagartig an. In diesem Jahr gelang es A. K. Geim und K. S. Novoselov den elektrischen Feldeffekt in mechanisch exfoliierten Graphenschichten auf Silizium zu demonstrieren [4]. Ein Jahr später konnte das quasi-relativistische Verhalten von (ruhemasselosen) Ladungsträgern in Graphen gezeigt werden [5]. Insbesondere aufgrund seiner herausragenden elektronischen Eigenschaften hat Graphen das Potential zur vielfältigen Anwendung in der Elektronik [1,6]. Mit seinem großen Einfluss auf die Oberflächenphysik dient Graphen auch als Zugpferd für weitere zweidimensionale Systeme wie beispielsweise TMDCs und deren Kombination in Van-der-Waals Heterostrukturen [7].

Um das Potential dieser 2D-Materialien voll ausschöpfen zu können, sind zuverlässige und skalierbare Herstellungsmethoden essentiell. Während die Herstellung von Graphen mittels Exfoliation eine sehr zeitaufwendige Methode ist, haben sich mit dem epitaktischen Wachstum auf Siliziumkarbid [8] und der chemischen Gasphasenabscheidung auf Metallsubstraten wie vor allem Kupfer [9] vielversprechende Alternativen zur großflächigen Synthese entwickelt.

Das epitaktische Wachstum auf Siliziumkarbid beruht auf der thermischen Zersetzung des Substrats, sodass sich aufgrund der verstärkten Sublimation von Silizium aus dem Substrat zunächst eine kohlenstoffreiche Rekonstruktion auf der Oberfläche und schließlich Graphen bildet [10]. Eine Weiterentwicklung dieses Ansatzes bildet das polymer-unterstützte Sublimationswachstum (PASG) [11], bei dem ein zuvor aufgebracht Polymer als zusätzliche Kohlenstoffquelle dient und die Zersetzung des Substrats einschränkt. Aufgrund der gesteigerten Qualität des so hergestellten Graphens sind auch detaillierte Eigenschaften zu beobachten, die auf die Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen sind [12]. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Prozessoptimierung des polymer-unterstützten Sublimationswachstums und der Anpassung der Wachstumsparameter an die vorhandenen Graphenreaktoren, deren Aufbau in [13] beschrieben ist. Graphen auf unter-

schiedlichen Terminierungen des Siliziumkarbid-Substrats, die Resultat der reduzierten Stufenhöhe nach dem Prozess sind, zeigt unterschiedliche elektronische Eigenschaften, die mit dem Niederenergie-Elektronenmikroskop untersucht werden.

Das Substrat spielt auch eine entscheidende Rolle bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD). Neben der Wahl eines geeigneten Materials beeinflusst auch die Orientierung des zugrundeliegenden Kristallgitters die Kristallinität des Graphens [14], denn im Unterschied zum Wachstum auf Siliziumkarbid ($\text{SiC}(0001)$) gibt es zwischen dem Gitter des Metallsubstrats und dem des Graphens nicht zwingend eine feste Beziehung [15,16], was zu einer polykristallinen Struktur des Graphenfilms führt. Korngrenzen zwischen Domänen unterschiedlicher Rotation verschlechtern die Transporteigenschaften [17] ebenso wie Restrukturierungen der Substratoberfläche, die während des Wachstums bei hohen Temperaturen auftreten. Da die chemische Gasphasenabscheidung auch zur Herstellung anderer 2D-Materialien verwendet wird, kann die Untersuchung derartiger Phänomene auch zum Verständnis dieser Systeme beitragen. Mit Hilfe des Niederenergie-Elektronenmikroskops kann die Orientierung der Graphendomänen festgestellt und die Größe der Domänen ermittelt werden. Des Weiteren werden die Restrukturierung des Kupfersubstrats und deren Einfluss auf Bereiche unterschiedlicher Stapelung in Bilagen-Graphen untersucht.

Das Verständnis der Graphen-Metall-Wechselwirkung ist nicht nur für das Wachstum entscheidend, sondern auch für die Integration von Graphen in Bauelementen. Denn hierzu werden hochwertige Metallkontakte benötigt, die ihrerseits keinen zu starken Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Graphens nehmen. Für die Herstellung reproduzierbarer Kontakte mit geringem Widerstand müssen Metalle in zweidimensionalen, dünnen Schichten auf Graphen gewachsen werden [18,19]. Hierfür ist Nickel einer der vielversprechendsten Kandidaten unter den Metallen [18]. In der vorliegenden Arbeit wird die Abscheidung von Nickel auf epitaktischem Graphen und auf der sogenannten Pufferschicht, die eine teilweise an das Substrat gebundene Kohlenstoffschicht mit graphenähnlicher Struktur darstellt, untersucht. Hierzu wird Nickel im Ultrahochvakuum aus einem Elektronenstrahlverdampfer evaporiert und die Struktur der Schichten im Niederenergie-Elektronenmikroskop und im Rasterkraftmikroskop charakterisiert.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: in Kapitel 2 werden zunächst grundlegende Eigenschaften des für das epitaktische Wachstum verwendeten Substrats Siliziumkarbid und von Graphen vorgestellt. Zusätzlich wird kurz auf das epitaktische Wachstum, das polymer-unterstützte Wachstum sowie die chemische Gasphasenabscheidung eingegangen, die für die in dieser Arbeit charakterisierten Proben von Bedeutung sind. In Kapitel 3 werden die verwendeten experimentellen Methoden und einzelne Hinweise zur Auswertung der Ergebnisse vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit dem polymer-unterstützten Sublimationswachstum, der Anpassung der Parameter für den PASG-Prozess an den Hochtemperaturofen und die Charakterisierung der mittels PASG hergestellten Schichten im Niederenergie-Elektronenmikroskop. Das polymer-unterstützte Wachstum ermöglicht es erstmals, Graphen auf unterschiedlichen Terminierungen des SiC-Substrats systematisch zu beobachten.

Die Identifizierung der Terminierungen und die resultierenden Eigenschaften des Graphens sind Gegenstand von Kapitel 5. In Kapitel 6 wird mittels CVD hergestelltes Graphen auf Kupfer untersucht und wie sich der Transfer auf ein weiteres Zielsubstrat auswirkt. Kapitel 7 beschreibt die Abscheidung von Nickel als mögliches Kontaktmaterial auf Graphen und auf die Pufferschicht. Das Kapitel 8 fasst die Resultate dieser Arbeit schließlich zusammen. Im Anhang ist für den PASG-Prozess eine Labor-Anleitung gegeben, die im Rahmen der Arbeit zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat. Außerdem wird eine Routine zur Datenauswertung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie am verwendeten Niederenergie-Elektronenmikroskop vorgestellt.

2 Grundlagen

2.1 Siliziumkarbid

Siliziumkarbid ist ein aus Silizium und Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 bestehendes Halbleitermaterial, das im Rahmen dieser Arbeit vorrangig als Substrat zur Herstellung epitaktischen Graphens dient. Jedes Silizium- bzw. Kohlenstoffatom ist von vier Atomen der jeweils anderen Sorte umgeben, wobei sich diese aufgrund der sp^3 -Hybridisierung der an der Bindung beteiligten atomaren Orbitale tetraedrisch um das zentrale Atom anordnen (Abbildung 2.1) [20–22]. In Abbildung 2.1 (a) befindet sich ein zentrales Siliziumatom im Mittelpunkt des Tetraeders und die vier Kohlenstoffatome sitzen auf dessen Ecken. Der Tetraederwinkel, aufgespannt von zwei Verbindungen des Mittelpunkts zu jeweils einer Ecke, beträgt 109.47° und die Bindungslänge beträgt 1.89 \AA . Werden solche Tetraeder in einer Ebene aneinandergesetzt, ergibt sich eine hexagonale Bilage, der Grundbaustein des SiC-Kristalls [20]. Die Atompositionen sind alternierend von Si- und C-Atomen besetzt, wodurch aufgrund der Geometrie jede Atomsorte ihre eigene Sublage bildet [20]. Eine SiC-Bilage ist in Abbildung 2.1 (b) und (c) aus verschiedenen Perspektiven dargestellt. In der Draufsicht wird die hexagonale Struktur einer Bilage deutlich. Hexagonale SiC-Kristalle werden mit drei Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 in der Ebene und einem Vektor senkrecht zu

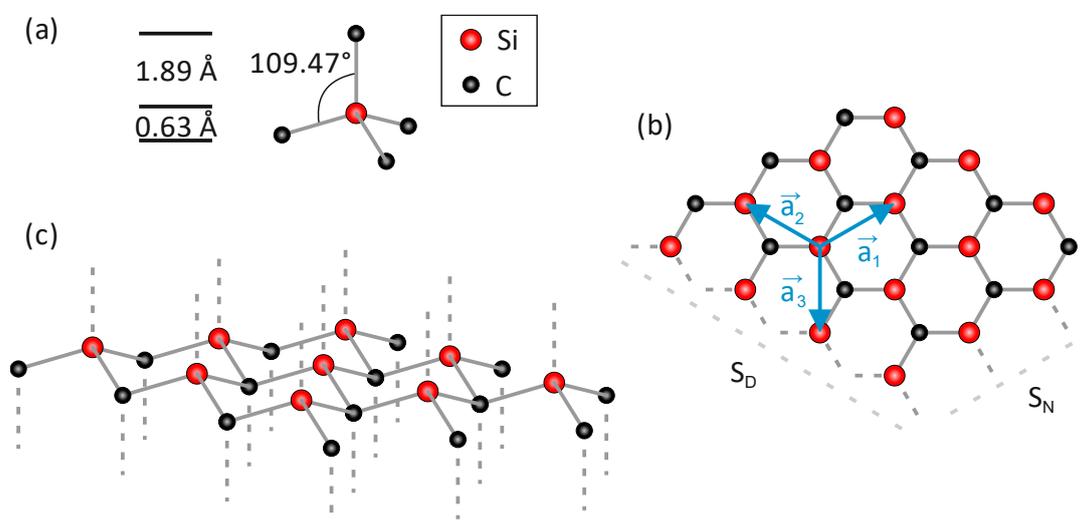


Abbildung 2.1: Zur Erläuterung der Struktur von Siliziumkarbid. (a) Eine Atomsorte ist jeweils von vier Atomen der anderen Sorte tetraedrisch umgeben. (b) In der Draufsicht auf eine Bilage ergibt sich eine hexagonale Struktur mit inequivalenten Randterminierungen S_N und S_D . (c) Perspektivische Darstellung einer Bilage, wobei Bindungen zu benachbarten Lagen entlang der \vec{c} -Achse unterbrochen dargestellt sind. Der vertikale Abstand zwischen Si- und C-Atomen einer Bilage entlang der \vec{c} -Achse beträgt 0.63 \AA . Nach [22,28].

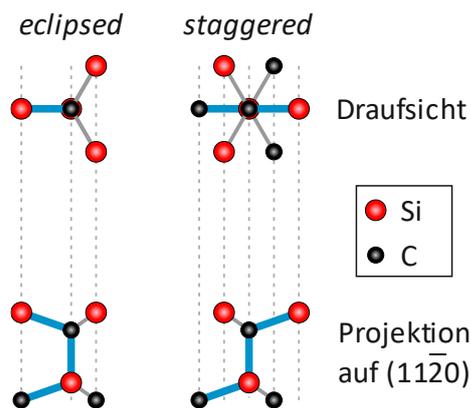


Abbildung 2.2: Darstellung zur *eclipsed*- und *staggered*-Anordnung zweier SiC-Bilagen in Draufsicht aus $[0001]$ -Richtung (oben) und als Projektion auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene. Blau markierte Bindungen liegen in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene und sollen den Unterschied in der Stapelung verdeutlichen. Nach [22,28].

dieser, entlang der sogenannten \vec{c} -Achse, beschrieben (siehe beispielsweise [23]). Zur Bezeichnung von Ebenen bzw. Richtungen im Kristall werden die Komponenten entlang der vier Vektoren verwendet: $[a_1 a_2 a_3 c]$ und da \vec{a}_1 , \vec{a}_2 und \vec{a}_3 nicht linear unabhängig sind, gilt außerdem: $a_3 = -(a_1 + a_2)$. Die Gitterkonstante in der (0001) -Ebene, welche dem Betrag der Vektoren \vec{a}_1 , \vec{a}_2 bzw. \vec{a}_3 entspricht, beträgt 3.08 \AA . Darüber hinaus sind in Abbildung 2.1 (b) zwei Randterminierungen S_N und S_D angedeutet, die an den Kanten einer SiC-Bilage auftreten können (Nomenklatur nach [24]). Diese unterscheiden sich in der Anzahl der freien Bindungen (engl. „*dangling bonds*“) der äußersten Siliziumatome, die durch unterbrochen gezeichnete Linien angedeutet sind [24–26]. Offensichtlich besitzen Siliziumatome der Randterminierung S_N einen *dangling bond* während Siliziumatome der Randterminierung S_D zwei *dangling bonds* haben. Dagegen zeigt die perspektivische Darstellung in Abbildung 2.1 (c) die zwei Sublagen einer SiC-Bilage, die 0.63 \AA voneinander getrennt sind. Die unterbrochenen Linien kennzeichnen die senkrechten Bindungen zu den benachbarten Bilagen.

Die Einheit des Kristalls entsteht durch Schichtung der Bilagen entlang der \vec{c} -Achse. Es gibt hierbei zwei Möglichkeiten, wie benachbarte Lagen zueinander orientiert sein können. Liegen die Siliziumatome der zweiten Lage direkt über den Kohlenstoffatomen der ersten Lage, wird die Stapelung als *eclipsed* bezeichnet. Sind die Siliziumatome der zweiten Lage stattdessen 60° rotiert, spricht man von *staggered*-Stapelung. Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 2.2 in Draufsicht und in der Seitenansicht als Projektion auf die $(11\bar{2}0)$ -Ebene dargestellt. Die blau markierten Bindungen liegen genau in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene, wodurch der Unterschied beider Stapelungen deutlich werden soll. Werden die Bilagen eines SiC-Kristalls ausschließlich in der *eclipsed*-Anordnung gestapelt, ergibt sich die hexagonale Wurtzit-Struktur, weshalb diese auch als hexagonale Stapelfolge bezeichnet wird [20,22]. Im Unterschied hierzu ergibt das andere Extrem ausschließlicher *staggered*-Anordnungen die kubische Zinkblende-Struktur, weshalb diese auch kubische Stapelfolge heißt [20,22]. Unabhängig von der Art der Anordnung wird der Kristall in der Ebene senkrecht zur \vec{c} -Achse

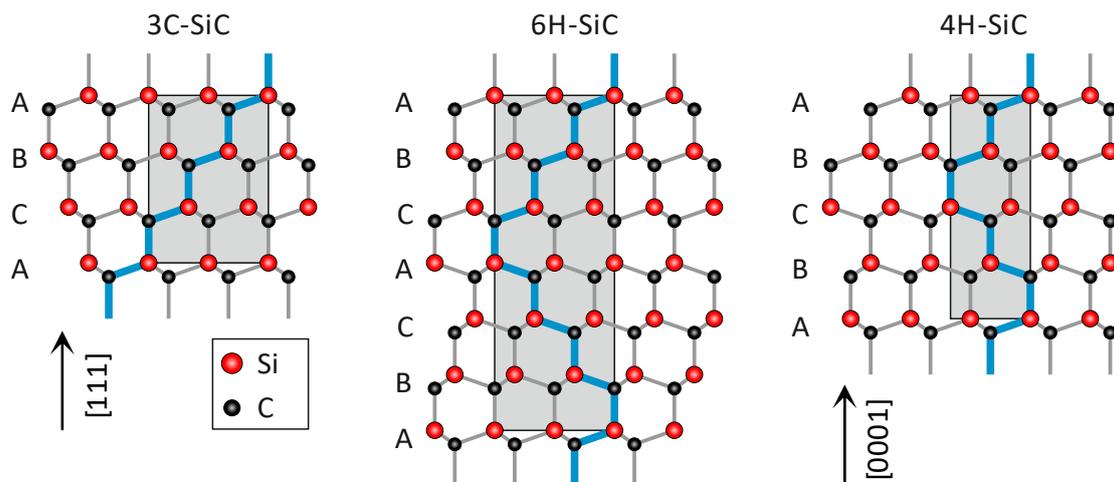


Abbildung 2.3: Darstellung zur Stapelfolge und Lagenbezeichnung der Polytypen 3C-, 6H- und 4H-SiC in Projektion in die $(11\bar{2}0)$ -Ebene des hexagonalen Kristallgitters. Die blau gekennzeichneten Bindungen liegen in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene und verdeutlichen die Stapelfolge in Anlehnung an Abbildung 2.2. Die Einheitszelle in \vec{c} -Richtung ist jeweils grau hinterlegt. Nach [22,28,30].

von einer der Sublagen abgeschlossen. Dabei ist die (0001) -Ebene mit Siliziumatomen terminiert („Si-Seite“) und die gegenüberliegende $(000\bar{1})$ -Seite mit Kohlenstoffatomen („C-Seite“) [20].

Da sich die hexagonale und kubische Anordnung zweier Bilagen energetisch kaum voneinander unterscheiden, führen deren Kombinationsmöglichkeiten zu einer Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen, den sogenannten Polytypen [20,22]. Unter diesen finden vor allem die drei in Abbildung 2.3 dargestellten Polytypen 3C-, 6H- und 4H-SiC Verwendung als Wafermaterial für elektronische Anwendungen. Die Bezeichnungen basieren auf der Verwendung einer hexagonalen Einheitszelle unabhängig von der tatsächlichen Gittersymmetrie [20]. Demnach wird eine kubische (engl. *cubic*) Kristallstruktur mit drei Bilagen in der Einheitszelle als 3C-SiC und hexagonale Kristallstrukturen mit sechs bzw. vier Bilagen in der Einheitszelle als 6H- und 4H-SiC bezeichnet [20].

Eine detaillierte Beschreibung insbesondere der Stapelfolge nahe der Oberfläche geht auf Ramsdell zurück [27]. Hierbei dient die oberste Lage im Kristall als Referenzlage und wird mit A bezeichnet. Die oberen Atome der nächsttieferen Lage, die mit B bezeichnet wird, liegen direkt unter den unteren Atomen der Lage A. Jede weitere Bilage, deren obere Atome bis auf eine Verschiebung entlang der \vec{c} -Achse mit den oberen Atomen der Lage A oder B übereinstimmen, wird ebenfalls mit A bzw. B bezeichnet [20]. Stimmt die Position weder mit A noch mit B überein, wird die neue Lage mit C bezeichnet [20,28].

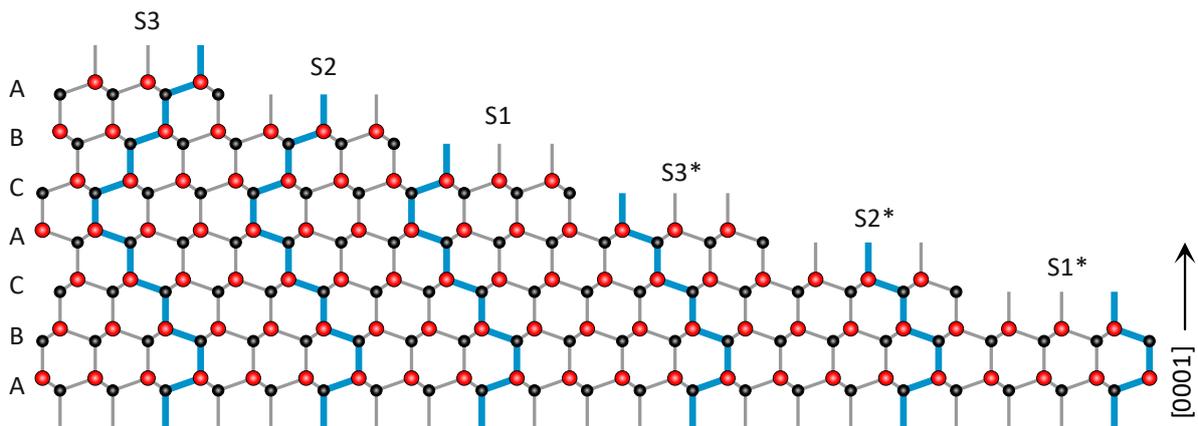


Abbildung 2.4: Die sechs möglichen Oberflächenterminierungen von 6H-SiC als Projektion in die $(11\bar{2}0)$ -Ebene. Die unterschiedliche Stapelfolge unterhalb der Oberfläche wird durch die blau markierten Bindungen in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene veranschaulicht. Auf die drei dargestellten inäquivalenten Terminierungen S3, S2 und S1 folgen äquivalent die um 60° in der Ebene rotierten Terminierungen S3*, S2* und S1*. Nach [30].

Aus der Bezeichnung nach Ramsdell geht die Orientierung der SiC-Bilagen zueinander indirekt hervor [20,27]: Folgen drei unterschiedliche Buchstaben aufeinander, sind die Lagen kubisch (*staggered*) gestapelt [20]. Dies ist beispielsweise für den kubischen Polytypen 3C-SiC in Abbildung 2.3 der Fall, der die Stapelfolge ABCA... zeigt. Nach drei Bilagen, die die Einheitszelle bilden, wiederholt sich die Kristallstruktur naturgemäß. Tritt innerhalb von drei Buchstaben eine Wiederholung auf, deutet dies auf eine hexagonale (*eclipsed*) Stapelfolge hin. Deutlich wird dies beispielsweise beim Polytypen 6H-SiC, der die Stapelfolge ABCACBA... zeigt (vgl. Abbildung 2.3). Zu beachten sind hier die zwei *eclipsed*-Anordnungen in der Einheitszelle entlang der \vec{c} -Achse. Die Kristallstruktur wiederholt sich nach sechs Bilagen. Analog hierzu zeigt der als 4H-SiC bezeichnete Polytyp (ABCBA...) zwei *eclipsed*-Anordnungen in der Einheitszelle bestehend aus vier Bilagen.

Als Folge der unterschiedlichen Kristallstruktur zeigen die Polytypen auch Unterschiede in ihren Volumeneigenschaften. Insbesondere sei hier die Bandlücke genannt, die (bei 4 K) 2.4 eV für 3C-SiC, 3.0 eV für 6H-SiC und 3.3 eV für 4H-SiC beträgt [29].

Als Konsequenz der Stapelfolge ergeben sich in hexagonalen SiC-Kristallen für die Si-Seite bzw. die C-Seite verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenterminierung. In Abbildung 2.4 sind die möglichen inäquivalenten Oberflächenterminierungen von 6H-SiC gezeigt, die als S3, S2 und S1 bezeichnet werden. Die Zahl beschreibt dabei die Anzahl der Bilagen zwischen der Oberfläche und der nächsten hexagonalen Stapelfolge [30]. Außerdem gibt es drei weitere Terminierungen S3*, S2* und S1*, die hinsichtlich der Stapelfolge unterhalb der Oberfläche äquivalent zu S3, S2 und S1 sind, sich von diesen aber durch eine Rotation von 60° um die \vec{c} -Achse unterscheiden [30]. Die Rotation entsteht in Verbindung

mit einer hexagonalen Stapelfolge. Entsprechend existieren für 4H-SiC aufgrund der kleineren Einheitszelle nur die vier Terminierungen S2, S1, S2* und S1*, von denen sich S_n und S_n^* ($n = 1, 2$) wiederum nur durch eine Rotation von 60° unterscheiden [28,30]. Als Folge der unterschiedlichen Terminierungsmöglichkeiten einer SiC(0001)-Oberfläche entspricht die minimale Stufenhöhe gerade dem Abstand zweier SiC-Bilagen (2.5 \AA) bzw. einem ganzzahligen Vielfachen davon. Eine Möglichkeit, die Stufenhöhe zu manipulieren, sowie der Einfluss der Stufenhöhe und der Terminierung auf die Eigenschaften des hergestellten Graphens sind in den Kapiteln 4 und 5 diskutiert.

2.2 Graphen

Als Graphen wird eine Monolage der dreidimensionalen Kohlenstoffmodifikation Graphit bezeichnet. Jedes Kohlenstoffatom besitzt sechs Elektronen, von denen die vier Valenzelektronen die $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale besetzen. Die Orbitale sind in Graphen sp^2 -hybridisiert, sodass das $2s$ - und zwei $2p$ -Orbitale ($2p_x$ und $2p_y$) drei sp^2 -Hybridorbitale pro Atom bilden, die in einer Ebene liegen und jeweils einen Winkel von 120° einschließen [31,32]. Diese formen σ -Bindungen mit den Nachbaratomen, sodass sich eine honigwabeförmige Anordnung der Atome ergibt, wie sie in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Das dritte $2p$ -Orbital ($2p_z$) ist senkrecht zur Ebene der Kohlenstoffatome orientiert und führt zur Bildung von π -Bindungen zu den Nachbaratomen [31–33]. Zur Beschreibung der Gitterstruktur dienen die Gittervektoren

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

wobei $a = 1.42 \text{ \AA}$ der Kohlenstoffbindungslänge entspricht. Die Gittervektoren spannen die in Abbildung 2.5 (a) rot markierte Einheitszelle auf, in der zwei Kohlenstoffatome die

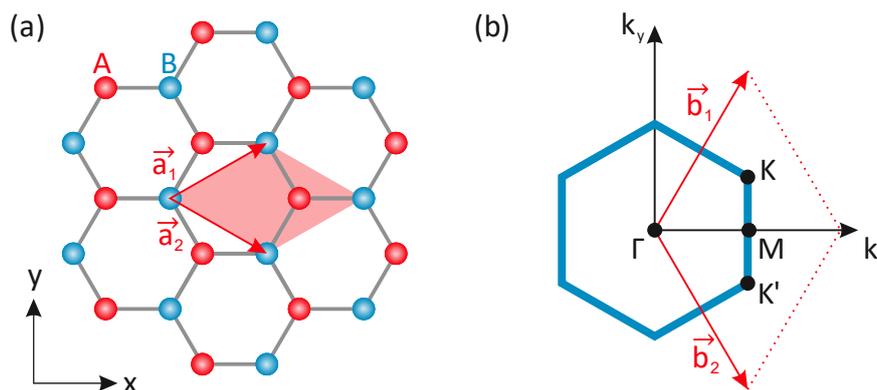


Abbildung 2.5: (a) Das hexagonale Gitter von Graphen besteht aus Kohlenstoffatomen auf zwei Untergittern A und B. Zur Beschreibung dienen die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . (b) Aus den entsprechenden reziproken Gittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 kann die erste Brillouinzone konstruiert werden (blau dargestellt). Die Hochsymmetriepunkte Γ , M, K bzw. K' sind eingezeichnet. Nach [10].

Basis bilden. Die beiden Atome sitzen auf unterschiedlichen Untergittern A und B, die entsprechend farblich gekennzeichnet sind. Die Gittervektoren des reziproken Gitters sind gegeben durch [33]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \text{und} \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (2.2)$$

Die sich hieraus ergebende hexagonale erste Brillouinzone ist in Abbildung 2.5 (b) dargestellt, in der außerdem die wichtigen Hochsymmetriepunkte Γ , M, K, K' markiert sind. Die Punkte K und K' werden unterschieden, da diese nicht durch einen reziproken Gittervektor verbunden werden können und somit inäquivalent sind [32]. Jedoch ist es möglich, zwei weitere Eckpunkte durch einen reziproken Gittervektor mit K oder K' zu verbinden, sodass diese Punkte dann ebenfalls mit K bzw. K' bezeichnet werden [32].

Von besonderem Interesse ist Graphen aufgrund seiner Bandstruktur. Die erste Darstellung der Dispersionsrelation von π - und π^* -Band geht auf einen *tight-binding*-Ansatz von Wallace [2] zurück. Die zwei Bänder sind maßgeblich für die elektronische Leitfähigkeit von Graphen. Eine häufig verwendete Darstellung der Dispersionsrelation haben Saito *et al.* gegeben, die die Wechselwirkung bis zum nächsten Nachbarn berücksichtigen [31]. Erweitert um die Wechselwirkung bis zum übernächsten Nachbarn, führt dies zur Darstellung von Castro Neto *et al.* [33], die gegeben ist durch:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} + t' \cdot f(\vec{k}), \quad (2.3)$$

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cdot \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right). \quad (2.4)$$

Dabei bezieht sich $E_+(\vec{k})$ auf das Leitungsband (π^*) und $E_-(\vec{k})$ auf das Valenzband (π). Die *hopping*-Parameter $t = 2.7$ eV und $t' = -0.2t$ [33] beschreiben die Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn (unterschiedliches Untergitter) und übernächsten Nachbarn (gleiches Untergitter). Die so erhaltene Bandstruktur in Abbildung 2.6 zeigt, wie sich das π - und π^* -Band an den K- bzw. K' -Punkten berühren. Graphen kann deshalb als Halbleiter mit verschwindender Bandlücke aufgefasst werden. Für undotiertes (neutrales) Graphen berühren sich die Bänder gerade bei $E = E_F$, sodass das π -Band gefüllt und das π^* -Band unbesetzt ist. Die σ - bzw. σ^* -Bänder der σ -Bindungen liegen dagegen weit entfernt von der Fermi-Energie, wie aus Rechnungen der gesamten Bandstruktur hervorgeht [34].

Von herausragender Bedeutung ist die Dispersion der Bänder an den K- und K' -Punkten, die in der vergrößerten Darstellung in Abbildung 2.6 deutlich wird. In dieser Umgebung kann die Dispersion durch eine Entwicklung bis zum ersten Glied abgeschätzt werden [33]:

$$E_{\pm}(\vec{q}) = \pm \hbar v_F |\vec{q}|, \quad (2.5)$$

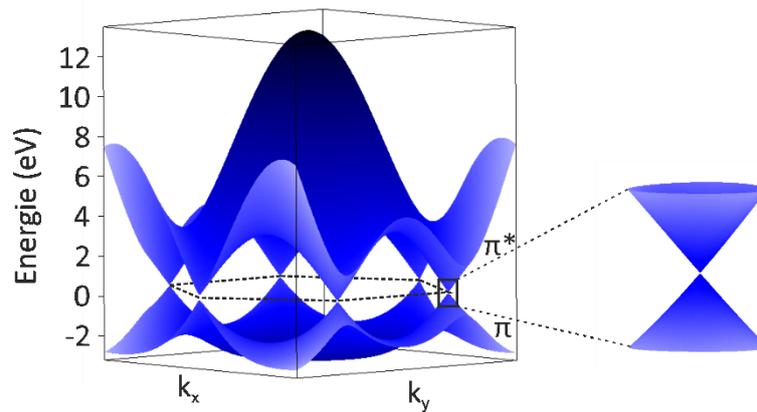


Abbildung 2.6: Die dreidimensionale Darstellung der Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ des π - und π^* -Bandes von Graphen. Die schwarze, unterbrochene Linie kennzeichnet die erste Brillouinzone. Besondere Bedeutung kommt den Dirac-Kegeln in der Umgebung der K- bzw. K'-Punkte zu (vergrößert dargestellt). Sie zeichnen sich durch eine lineare Dispersion aus.

wobei \vec{q} den Wellenzahlvektor relativ zum betreffenden K- bzw. K'-Punkt und $v_F \approx 1 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ die Fermigeschwindigkeit beschreibt. Das negative Vorzeichen bezieht sich hierbei auf Elektronen und das positive Vorzeichen auf Löcher. Im Unterschied zur parabolischen Bandstruktur in anderen Festkörpern, erinnert die lineare Dispersion an den K-Punkten an die ruhemasseloser Teilchen wie Photonen [1,33]. In dieser Analogie übernimmt die Fermigeschwindigkeit der freien Ladungsträger die Rolle der Lichtgeschwindigkeit [1,33]. Aufgrund dieser Ähnlichkeit wird die für relativistische Fermionen verwendete Dirac-Gleichung häufig zur Beschreibung der Ladungsträger in Graphen nahe des K-Punktes (bzw. K'-Punktes) und für kleine Energien ($|E| < 1 \text{ eV}$) verwendet [1,33]. In dieser Umgebung (und äquivalent in der Umgebung von K') entspricht der Hamiltonoperator dem der Dirac-Gleichung:

$$\hat{H}_K = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{q} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - q_y \\ q_x + q_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

wobei $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ der Vektor der Paulimatrizen ist [1,33]. Aus diesem Grund werden die K- bzw. K'-Punkte auch als Dirac-Punkte bezeichnet und die sich aufgrund der linearen Dispersion ergebende kegelförmige Bandstruktur (Abbildung 2.6) als Dirac-Kegel. Die elektronischen Zustände (bzw. deren Wellenfunktionen) in dieser Umgebung setzen sich aus zwei Komponenten zusammen, die dem anteiligen Beitrag der beiden Untergitter A und B (vgl. Abbildung 2.5 (a)) zur Wellenfunktion entsprechen. In Anlehnung an den Spin der Elektronen wird dieser zusätzliche Freiheitsgrad zur Zuordnung zu einem Untergitter *Pseudospin* genannt [1]. Die besondere Bandstruktur an den Dirac-Punkten sowie die Beschreibung der Ladungsträger analog zur Quantenelektrodynamik begründeten maßgeblich das Interesse an Graphen [1].

Aus der linearen Dispersionsrelation in Gleichung (2.5) folgt für die Zustandsdichte in der Nähe der Dirac-Punkte [33]:

$$N(E) = \frac{2}{\pi \hbar^2 v_F^2} E. \quad (2.7)$$

Hierbei wird die Energie häufig mit dem Berührungspunkt der Bänder bei E_D in Beziehung gesetzt. Für neutrales (undotiertes) Graphen gilt $E_D - E_F = 0$. Offensichtlich ist die Zustandsdichte null für $E_D = E_F$, also am Berührungspunkt der Bänder. Aus Gleichung (2.7) kann außerdem die Ladungsträgerkonzentration bei 0 K und in Abhängigkeit der Lage der Fermi-Energie bestimmt werden:

$$n = \frac{1}{\pi \hbar^2 v_F^2} (E_D - E_F)^2. \quad (2.8)$$

Die Ladungsträgerkonzentration kann beispielsweise durch ein externes elektrisches Feld in einem Feldeffekttransistor [4] oder durch die Dotierung mit Adatomen [35] oder Molekülen [36,37] beeinflusst werden. Der Wert der Konzentration ist dabei in der Größenordnung von $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ für sowohl Elektronen als auch Löcher einstellbar [1,4].

Im Unterschied zu einer einzelnen Lage Graphen spalten bei Bilagen-Graphen das π - und π^* -Band in jeweils zwei Bänder auf, die einen parabolischen Verlauf zeigen [38,39]. An den K- bzw. K'-Punkten berühren sich das untere Leitungsband und das obere Valenzband, sofern auf beiden Lagen das gleiche Coulomb-Potential herrscht [38,39]. Existiert eine Potentialdifferenz zwischen den Lagen, kann sich zwischen dem π - und π^* -Band eine Bandlücke ausbilden [38–40]. Eine derartige Potentialdifferenz kann beispielsweise durch ein externes elektrisches Feld in einem Feldeffekt-Versuch [41] oder durch atomare Dotierung [39] erreicht werden. Darüber hinaus kann die Stapelfolge von n Lagen Graphen Einfluss auf deren Bandstruktur an den Dirac-Punkten haben [38].

Für nicht rotiertes Bilagen-Graphen können die AB- und AC-Stapelfolge unterschieden werden, die in Abbildung 2.7 (a) und (b) dargestellt sind. Die Atome der beiden Untergitter einer Graphenschicht sind als volle bzw. leere Kreise gekennzeichnet. Die AB- und AC-Konfiguration unterscheiden sich darin, welches Untergitter direkt über einem Kohlenstoffatom der unteren Schicht liegt. Dies wird in der Seitenansicht in Abbildung 2.7 (b) deutlich. Hier wird auch deutlich, dass die AC-Stapelfolge als AB-Stapelfolge interpretiert werden kann, bei der die obere Lage um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge entlang einer Bindung verschoben ist oder bei der die gesamte obere Graphen-Lage um 60° um eine Achse durch ein Atom des Untergitters ohne Kohlenstoffatom darunter rotiert wird [42]. Im Unterschied zu Monolagen-Graphen zeigt das Bilagen-Graphen demzufolge nur noch dreifache Rotationssymmetrie, sodass durch beispielsweise LEED- $I(V)$ Spektren die Stapelfolgen identifiziert werden können [42]. Die Bandstruktur unterscheidet sich jedoch nicht für beide Konfigurationen. Für Trilagen-Graphen geschieht die Symmetriebrechung vereinfacht gesagt durch die Positionierung der beiden Untergitter A und B der dritten Lage bezüglich der Untergitter der zweiten Lage (vgl. Abbildung 2.7 (c) und (d)) [38]. In Anlehnung

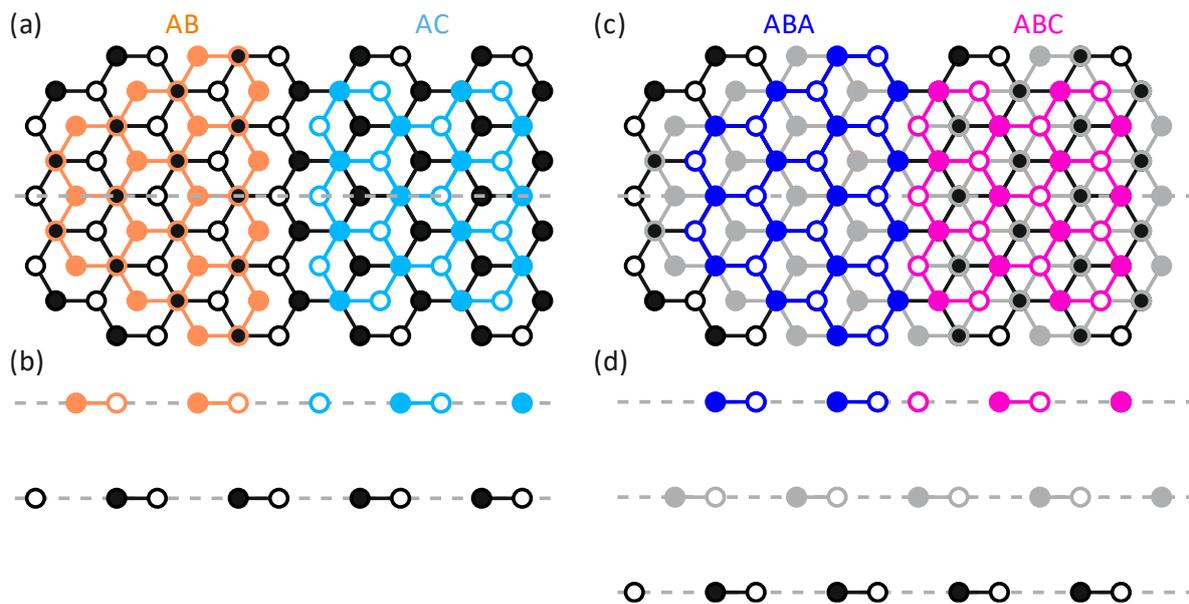


Abbildung 2.7: Darstellung der Stapelfolgen AB und AC in Bilagen-Graphen (a) von oben und (b) in der Seitenansicht entlang der unterbrochen gezeichneten, grauen Linie. (c) Darstellung der Bernal-Stapelfolge (ABA) und der rhomboedrischen Stapelfolge (ABC) für drei Lagen Graphen. (d) Die Seitenansicht entlang der unterbrochen gezeichneten, grauen Linie in (c). Nach [42].

an die Bezeichnung der Lagen in Abschnitt 2.1 unterscheidet man hierbei die Bernal-Stapelung (ABAB...) des Festkörpers Graphit und die rhomboedrische Stapelung (ABCABC...). Die Bandstruktur dieser Stapelfolge ist in [38] gegeben.

Zusätzlich zu den genannten, nicht rotierten Stapelfolgen ergeben sich Unterschiede in der Bandstruktur von Bilagen-Graphen mit endlichem Rotationswinkel zwischen den Lagen [43]. Hier wurde beispielsweise gezeigt, dass durch den Rotationswinkel die Zustände der Lagen voneinander entkoppelt werden, sodass die für eine Monolage Graphen charakteristische lineare Dispersion auch für Multilagen-Graphen wiederhergestellt werden kann [43,44]. Aufgrund der Rotation zwischen den Lagen entsteht eine hexagonale Überstruktur aus abwechselnd AA und AB gestapelten Bereichen, das sogenannte *Moiré*-Muster. Das reziproke Gitter der Moiré-Überstruktur zeigt zusätzliche Mini-Brillouinzone an den K-Punkten der Brillouinzone des Graphengitters [45]. Die Ecken der Mini-Brillouinzone entsprechen dann den K- bzw. K'-Punkten der beiden Graphenlagen mit dem typischen Dirac-Kegel. Durch die Hybridisierung der benachbarten Dirac-Kegel verändert sich die Fermi-Geschwindigkeit nahe der Fermi-Energie und die Bänder werden flach. Für ausgezeichnete Rotationswinkel (z.B. 1.1°) zwischen den Lagen (sogenannte *magic angle*) ist die Fermi-Geschwindigkeit auf null reduziert [45,46]. Nahe der Ladungsneutralität ($E_F = 0$) entspricht dieses System einem Mott-Isolator [45]. Durch Dotierung der Graphenschichten konnte die Fermi-Energie jedoch in die flachen Bänder verschoben werden und dadurch Supraleitung in den Graphenschichten nachgewiesen werden [46].

Vom technischen Standpunkt ist Graphen aufgrund seiner herausragenden elektronischen und mechanischen Eigenschaften interessant. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in frei-schwebendem Graphen beträgt $10 - 15 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei Raumtemperatur [4,47] und bis zu $200 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei tiefen Temperaturen [48,49]. Dieser Wert wird auch als obere intrinsische Grenze der Beweglichkeit für technologisch relevante Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ angegeben [50]. Die Sensitivität der Ladungsträgerkonzentration auf adsorbierte Moleküle suggeriert eine Anwendung zum Nachweis einzelner Gasmoleküle [36]. Auch die Anwendung im Bereich der Optoelektronik ist vielversprechend, beispielsweise als transparentes Elektrodenmaterial [9]. Der Anteil des durch eine Lage Graphen absorbierten Lichts im sichtbaren Bereich wird durch die Feinstrukturkonstante α bestimmt und beträgt $\pi\alpha = 2.3 \%$ [51]. Zusätzlich befeuert wird dies durch die außergewöhnlichen mechanischen Eigenschaften, die an Graphenmembranen nachgewiesen wurden [52].

Um die nun zugänglichen Eigenschaften von Graphen zu untersuchen, neue Effekte zu entdecken und letztlich technologische Anforderungen zu befriedigen, ist die skalierbare Synthese von Graphen mit reproduzierbar hoher Qualität unerlässlich. Seit dem Beginn der Graphenforschung mit der elektrischen Charakterisierung mechanisch exfolierter Flocken [4] und der Messung des Quanten-Hall-Effektes in Graphen [5,47] haben sich deshalb verschiedene Syntheseverfahren etabliert. Die mechanische Exfoliation (*scotch tape method*) [4,53] basiert auf der im Unterschied zu den Bindungen innerhalb einer Graphen-Lage vergleichsweise schwachen van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Lagen, aufgrund derer sich einzelne bis wenige Schichten Graphen mit Klebefilm von Graphit lösen lassen [4]. Interessanterweise ist dieser Ansatz auf eine Reihe weiterer zweidimensionaler Materialien anwendbar [53]. Die auf diese Weise erhaltenen Flocken können auf eine Vielzahl verschiedener Substrate aufgebracht werden. Ebenfalls auf der schwachen Wechselwirkung zwischen den Lagen beruht die chemische Exfoliation von Graphit [3]. Bei der heute verbreiteten Flüssigphasen-Exfoliation wird in einer Flüssigkeit gelöstes Graphen durch Scher-Exfoliation von Graphit hergestellt [54,55]. Weitere Methoden sind das epitaktische Wachstum von Graphen durch die thermische Zersetzung von Siliziumkarbid [1,10,56] und durch chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition* – CVD). Da letztere überwiegend zur Präparation der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben verwendet wurden, sollen sie im Folgenden ausführlicher beschrieben werden.

2.3 Wachstum von epitaktischem Graphen auf SiC

Das Wachstum von epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (SiC) beruht auf der thermischen Zersetzung des Substrats [57]. Vorzüglich werden die Si- oder C-Seite (vgl. Abschnitt 2.1) von 6H- und 4H-SiC-Wafern für das Wachstum verwendet. Bereits Van Bommel *et al.* haben herausgefunden, dass die Sublimation von Silizium bei erhöhten Temperaturen (ab

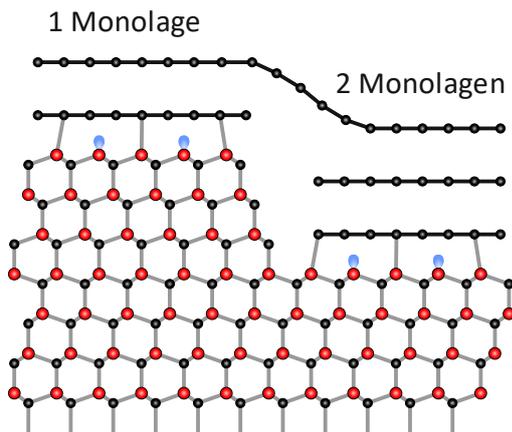


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung zum Graphenwachstum auf SiC(0001). Die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion bildet die Grenzfläche zwischen Graphen und Substrat, in der etwa jedes dritte Atom eine C-Si-Bindung zum Substrat bildet. Zur Bildung einer weiteren Graphenschicht werden drei SiC-Bilagen mit einer Höhe von jeweils 2.5 \AA zersetzt, sodass die Bilage niedriger liegt als die Monolage. Die ungesättigten Bindungen des Substrats sind blau gekennzeichnet. Nach [63].

1150°C [58]) im Vakuum eine kohlenstoffreiche Oberfläche hinterlässt [57]. Aus dem Verhältnis der Anzahldichte von Kohlenstoff in Graphen und in SiC konnte geschlossen werden, dass drei SiC-Bilagen zersetzt werden müssen, um den Kohlenstoff für eine Graphenlage vergleichbarer Fläche freizusetzen [57]. Dabei läuft das Wachstum auf der (0001)- und der $(000\bar{1})$ -Oberfläche stark unterschiedlich ab [57,59]. Da sich auf letzterer polykristalline Graphenfilme bilden, deren Schichtdicke aufgrund hoher Wachstumsraten schwer zu kontrollieren ist, hat das Wachstum auf der (0001)-Seite größere Relevanz für technologische Anwendungen [60].

Auf der (0001)-Oberfläche bilden sich bei vergleichbarer Temperatur dünnere Graphenschichten, die eine feste Orientierung zum Substrat haben [58,59]. Als unterste der entstandenen Graphenschichten bildet sich eine kohlenstoffreiche $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Rekonstruktion der SiC-Oberfläche aus, die als nullte Lage oder als Pufferschicht bezeichnet wird [59]. Die Bezeichnung $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ bezieht sich dabei auf die Periodizität und Orientierung der Pufferschicht bezüglich des Substrats. Mit Hilfe von winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie konnten gut ausgebildete σ -Bänder der Pufferschicht identifiziert werden, von denen auf eine dem Graphen ähnliche Honigwaben-Struktur geschlossen wurde [58]. Allerdings deutet das stark veränderte π -Band der Pufferschicht auf eine Wechselwirkung mit dem Substrat hin [58]. Tatsächlich konnten die Autoren in Referenz [58] zeigen, dass die Pufferschicht kovalent an das Substrat gebunden ist und etwa jedes dritte Kohlenstoffatom eine zusätzliche C-Si-Bindung aufweist. Das zahlenmäßige Verhältnis der sp^2 -hybridisierten und der zusätzlich an das Substrat gebundenen Kohlenstoffatome spiegelt sich in der Photoemission im charakteristischen Intensitätsverhältnis der mit der Pufferschicht assoziierten Komponenten S2:S1 im C1s-Spektrum von zwei zu eins wieder (vgl. C1s-Spektrum in Abschnitt 3.1) [58]. Aufgrund des gestörten π -Bands hat die Pufferschicht keine Zustände an der Fermienergie E_F und ist damit nicht-metallisch [58,61]

Mit steigender Prozesstemperatur schreiten die Zersetzung des Substrats und damit das Graphenwachstum fort. Eine neue Pufferschicht entsteht an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der vorherigen Pufferschicht (siehe Abbildung 2.8) [62], wodurch die äußerste

Schicht die elektronischen Eigenschaften von Graphen erlangt [58,61]. Auch beim Wachstum mehrerer Lagen Graphen auf diese Weise existiert stets eine Pufferschicht an der Grenze zum Substrat [58]. Die Nukleation neuer Pufferschichtbereiche beginnt dabei vornehmlich an den Stufenkanten des Substrats [61]. Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass das Graphen jene Stufenkanten kontinuierlich überzieht [10,63], wie es in Abbildung 2.8 veranschaulicht ist. Hier ist auch zu erkennen, dass die Bilagenbereiche niedriger liegen als benachbarte Bereiche mit Monolagenbedeckung. Dies ist auf den bereits erwähnten Verlust von drei SiC-Bilagen während der Bildung einer neuen Pufferschicht zurückzuführen. Die Höhendifferenz zwischen diesen Bereichen ergibt sich aus dem Interlagenabstand von Graphit $d_{Gr} = 3.35 \text{ \AA}$ und dem Abstand zwischen zwei SiC-Bilagen $d_{SiC} = 2.52 \text{ \AA}$ wie folgt: $d_{ML-BL} = d_{Gr} - 3 \cdot d_{SiC} = -4.2 \text{ \AA}$ [63]. Da die Nukleation an den Stufenkanten des Substrats beginnt, kann an diesen oft eine Vertiefung von etwa 4 \AA beobachtet werden, die auf Bilagen-Graphen hindeutet [61].

Graphen auf der Pufferschicht weist eine starke n-typ Dotierung ($n \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) auf [61]. Die Ursache hierfür ist der Ladungstransfer von einer kombinierten Oberflächen-Zustandsdichte, die sich aus den Zuständen der Pufferschicht und ungesättigten Siliziumbindungen des Substrats zusammensetzt [58], in die Graphenschicht [64]. Mit zunehmender Zahl der Graphenlagen verteilt sich auch die Ladung über die Graphenschichten, wobei die meiste Ladung nah an der Grenzfläche zur Pufferschicht verbleibt und sich die äußeren Lagen stetig der Neutralität annähern [58,65]. Die Dotierung des Graphens kann im Anschluss durch aufgebrachte Moleküle verändert werden, um beispielsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit zu erhöhen [66]. Darüber hinaus ist es gelungen, die Pufferschicht durch Interkalation vom Substrat zu lösen und elektronisch zu entkoppeln, sodass die Eigenschaften einer quasi-freistehenden Graphenlage wiederhergestellt werden [22,67–70]. Bei der Interkalation werden die Bindungen der Pufferschicht zum Substrat gebrochen und die Siliziumatome durch Fremdatome (beispielsweise Wasserstoff) abgesättigt. Auf diese Weise wird aus der Pufferschicht quasi-freistehendes Monolagen-Graphen (QFMLG) [67] und aus einer epitaktischen Monolage wird quasi-freistehendes Bilagen-Graphen (QFBLG), welches eine parabolische Dispersion an den Dirac-Punkten zeigt [68,71,72]. Durch die Abwesenheit der Pufferschicht und der ungesättigten Siliziumbindungen verschwindet nach der Interkalation die n-Dotierung der Graphenlage(n) [67,70]. Überraschenderweise stellt sich für diese Proben nach H-Interkalation sogar eine leichte p-Dotierung ein ($p \approx 4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ auf 6H-SiC, n-typ [71]), die durch die spontane Polarisierung der hexagonalen SiC-Polytypen hervorgerufen wird [64,71]. Neben Wasserstoff wurde eine Vielzahl weiterer Elemente zur Interkalation verwendet, wie z.B. Gold [73,74], Germanium [75,76], Lithium [77], Antimon [78] und Sauerstoff [79–81]. Die Wahl des interkalierten Materials hat dabei Einfluss auf die Ladungsträgerdichte im entkoppelten Graphen.

Bei der Züchtung von Graphen unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ist die Lagenzahl schwer zu kontrollieren [61]. Während des Wachstums verändert sich die Morphologie des SiC-Substrats, was zu einer auf der Nanometerskala rauen Oberfläche führt [61]. Hierdurch

geht auch die Stufenstruktur des Substrats verloren und es liegen Bilagen-, Monolagen- und Pufferschichtbereiche zur gleichen Zeit vor [61,82,83]. Die Inhomogenitäten können kompensiert werden, indem die Diffusionsrate der Oberflächenspezies durch beispielsweise höhere Substrattemperatur vergrößert wird [59]. Für epitaktisches Wachstum von Graphen auf SiC würde hierdurch auch die Wachstumsrate vergrößert, da die Zersetzung des Substrats und die Bereitstellung von Kohlenstoffatomen ebenfalls beschleunigt würde [59]. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist die Erhöhung des Siliziumpartialdrucks über dem Substrat, um bei einer bestimmten Temperatur den Siliziumverlust zu reduzieren [59]. Eine Möglichkeit hierzu ist die Nutzung eines Prozessgases, durch welches die Wahrscheinlichkeit von Stößen erhöht wird, die die desorbierten Siliziumatome in der Nähe der Oberfläche halten [61,84].

Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten epitaktischen Graphenschichten wurden nach dem Verfahren von Emtsev *et al.* [61] in Argonatmosphäre bei etwa 1000 mbar hergestellt. Unter diesen Bedingungen kann eine Graphenschicht von durchschnittlich einer Lage bei etwa 400 K höherer Temperatur als unter UHV-Bedingungen gezüchtet werden. Aufgrund der höheren Temperatur haben die Oberflächenspezies eine höhere Diffusionsrate, wodurch es zur Restrukturierung der Oberfläche vor dem Graphenwachstum und damit verbunden zur Verbesserung der Oberflächenmorphologie kommt [61]. Hierzu gehört auch die Stufenbündelung (engl. *step bunching*), welche das Zusammenlaufen benachbarter SiC-Stufen zu parallelen, großen Makrostufen (Höhe 8 – 15 nm) beschreibt. Gleichermaßen sind die Terrassen zwischen den Stufen um ein Vielfaches größer verglichen mit im Ultrahochvakuum gezüchteten Proben [61]. Zusätzlich können bei diesem Ansatz durch die Vorbehandlung des Wasserstoffätzens vor dem Graphenwachstum (siehe beispielsweise [61,85]) Oberflächen mit einer bevorzugten Stufenhöhe von einer Einheitszelle in \vec{c} -Richtung gezüchtet werden. Die verringerte Stufendichte ermöglicht (da das Wachstum an den Stufenkanten beginnt) eine verbesserte Kontrolle der Schichtdicke [61].

Die Höhe der Stufen von mindestens einer Einheitszelle und die verstärkte Nukleation zusätzlicher Schichten an den Stufenkanten haben jedoch auch negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Graphens. Einerseits steigt der Widerstand in Monolagengraphen über einer Stufe annähernd linear mit der Stufenhöhe [86–88] und andererseits führt ein Monolagen-Bilagen-Übergang zusätzlich zu einem hohen Widerstand senkrecht zum Übergang [86,87]. Dies hat eine starke Anisotropie der Leitfähigkeit parallel und senkrecht zu den Stufenkanten des Substrats zur Folge [89,90].

Eine Möglichkeit die Stufenhöhe des Substrats während des Graphenwachstums zu reduzieren und somit Bilagenbereiche zu eliminieren bietet das polymer-unterstützte Sublimationswachstum (engl. *polymer-assisted sublimation growth* – PASG) [11,89]. Im Unterschied zum Wachstum nach Emtsev *et al.* [61] wird vor dem Prozess eine Polymerschicht auf das SiC aufgebracht, die als zusätzliche Kohlenstoffquelle dient und eine schnelle Nukleation der Pufferschicht ermöglicht. Das Polymer zersetzt sich im Temperaturbereich von

450 °C bis 950 °C und bildet eine ungeordnete Kohlenstoffschicht, die durch weiteres Anlassen bei etwa 1400 °C zur Pufferschicht konvertiert wird [11,91]. Die verstärkte Nukleation der Pufferschicht reduziert die Diffusionslänge der bei Graphen-Wachstumstemperatur (ca. 1700 °C) zusätzlich frei werdenden Kohlenstoffatome auf der Oberfläche. So wird der Massentransport zwischen verschiedenen Terrassen verhindert, der zur Ausbildung von Makrostufen führt [11]. Die finale Stufenhöhe kann durch PASG auf unter eine halbe 6H-Einheitszelle (0.75 nm) reduziert werden, wodurch auch die Entstehung von Bilagendomänen an den Stufenkanten unterdrückt wird [92]. Die so gezüchteten homogenen Graphenschichten mit minimaler Stufenhöhe und ohne Bilagenanteile weisen eine geringe Anisotropie im Widerstand auf [89]. In Kapitel 4 wird die Prozessoptimierung zur Herstellung von PASG-Graphen thematisiert. Die reduzierte Stufenhöhe ermöglicht neue Einblicke in die Wechselwirkung des Graphens mit dem Substrat, die in Kapitel 5 vorgestellt werden.

2.4 Chemische Gasphasenabscheidung von Graphen auf Metallsubstraten

Die chemische Gasphasenabscheidung auf Metallsubstraten ist eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Graphen. Als Substrate werden hierbei verschiedene Übergangsmetalle wie beispielsweise Nickel [93–97], Eisen [94], Cobalt [94] und Kupfer [9,96,98–101] verwendet. Darunter hat sich Kupfer als besonders geeignetes und kostengünstiges Substrat herausgestellt, das aufgrund der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff in Kupfer [100,102,103] Monolagenwachstum in einem selbstlimitierten Prozess ermöglicht. Im Unterschied zu anderen Metallen wird hier der benötigte Kohlenstoff hauptsächlich aus der Kohlenstoffquelle verfügbar gemacht und nicht durch Diffusion aus dem Substrat [100,102]. Unter den verschiedenen gasförmigen, flüssigen und festen Kohlenstoffquellen [104–107] hat sich eine Kombination aus Methan und Wasserstoff am weitesten verbreitet [94,101,103,108–110]. Durch die katalytische Zersetzung von Methan an der Kupferoberfläche wird Kohlenstoff bereitgestellt. Der Wasserstoff spielt zum einen die Rolle des Co-Katalysators und fördert die Bereitstellung von Kohlenstoff [103,111] und ätzt zum anderen energetisch ungünstige Terminierungen der Domänen, wodurch Größe und Form dieser kontrolliert werden können [103]. Auch Bilagen- und Multilagenwachstum wurde mittels CVD auf Kupfer demonstriert, wobei zusätzliche Lagen unter den bereits vorhanden wachsen. Die so entstehende Struktur aus großen Domänen oberhalb neuer, kleinerer Domänen wird oft als *inverted wedding cake* bezeichnet [98,111]. Die Herstellung von Graphen auf Kupfer hat bereits Anwendung zur Herstellung von transparentem Elektrodenmaterial [9] oder Feldeffekttransistoren [112,113] gefunden. Hierfür ist es notwendig, das Graphen vom Kupfersubstrat auf ein neues Zielsubstrat zu transferieren. Oftmals wird hierzu eine Trägerschicht aus PMMA (Polymethylmethacrylat) auf das Graphen aufgebracht, das Kupfersubstrat anschließend geätzt und das Graphen zusammen mit der Trägerschicht auf ein neues Substrat übertragen [114]. In Kapitel 6 werden die Eigenschaften von CVD-Graphen mit dem Niederenergie-Elektronenmikroskop untersucht und wie diese durch den Transfer beeinflusst werden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Photoelektronenspektroskopie

Das Prinzip der Photoelektronenspektroskopie (vgl. Abbildung 3.1) beruht auf dem lichtelektrischen Effekt, bei dem Photonen Elektronen aus einer Probenoberfläche auslösen, wenn die Photonenenergie ausreichend groß ist. Da die emittierten Photoelektronen Informationen über deren ursprüngliche Bindungsenergie enthalten, können durch deren Analyse Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Probe gezogen werden. Für die Analyse werden die Photoelektronen entsprechend ihrer kinetischen Energie gefiltert und ihre Zahl als Funktion der kinetischen Energie als Spektrum dargestellt. Ein Zusammenhang zwischen der Photonenenergie $h\nu$ und der kinetischen Energie E_{kin} des Photoelektrons folgt aus der Energieerhaltung während des Prozesses [115]:

$$E(N) + h\nu = E(N - 1) + E_{\text{kin}} + \Phi_{\text{Pr}} \quad (3.1)$$

wobei $E(N)$ der Gesamtenergie des Ausgangszustands mit N Elektronen und $E(N - 1)$ der Gesamtenergie nach Emission des Photoelektrons entsprechen. Außerdem bezeichnet Φ_{Pr} die Austrittsarbeit der Probe, die allgemein als die Differenz zwischen Fermi-Energie E_{F} und Vakuumenergie E_{Vak} definiert ist (vgl. Abbildung 3.2). Weiterhin ist die Bindungsenergie eines Elektrons definiert als die Differenz der Gesamtenergie nach und vor seiner Emission [115]:

$$E_{\text{B}} = E(N - 1) - E(N), \quad (3.2)$$

wodurch sich für die Bindungsenergie schließlich

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{kin}} - \Phi_{\text{Pr}} \quad (3.3)$$

ergibt. Typischerweise wird die Bindungsenergie bezüglich der Fermi-Energie der Probe angegeben, wie es auch in Abbildung 3.2 veranschaulicht ist [115,116]. Die kinetische Energie

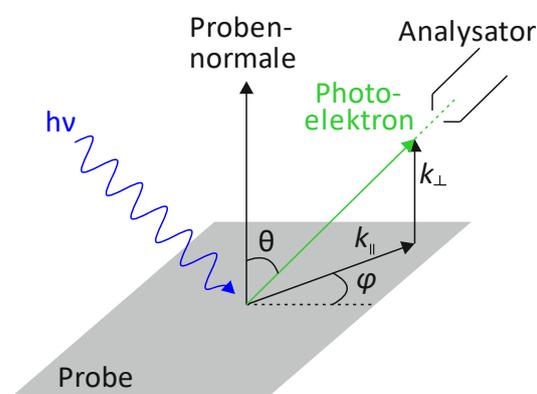


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung zur Photoelektronenspektroskopie. Nach der Absorption eines Photons wird ein Photoelektron unter den Winkeln φ und θ aus der Probenoberfläche emittiert und die Zahl der ausgelösten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie im Analysator detektiert [8].

des Elektrons beim Verlassen der Probe (vgl. Gleichung (3.3)) bezieht sich auf das Vakuumniveau der Probe, während die tatsächlich gemessene kinetische Energie sich auf das Vakuumniveau des Analysators bezieht. In aller Regel unterscheiden sich jedoch die Austrittsarbeit von Probe und Analysator. Wie Abbildung 3.2 veranschaulicht ist, gleicht sich die Fermi-Energie von Probe und Analysator an, da diese in leitendem Kontakt stehen und somit kann die gesuchte Bindungsenergie in Abhängigkeit der relativ zum Vakuumniveau des Analysators gemessenen kinetischen Energie unter Verwendung der Austrittsarbeit des Analysators Φ_A angegeben werden [116]:

$$E_B = h\nu - E_{\text{kin,A}} - \Phi_A.$$

Hieraus ergibt sich außerdem, dass mit Hilfe eines bekannten Rumpfniveaus (häufig Au4f-Niveau) die Austrittsarbeit des Analysators kalibriert werden kann [115]. Bei den vorangegangenen Betrachtungen wird sich die Vereinfachung zunutze gemacht, dass die Emission ei-

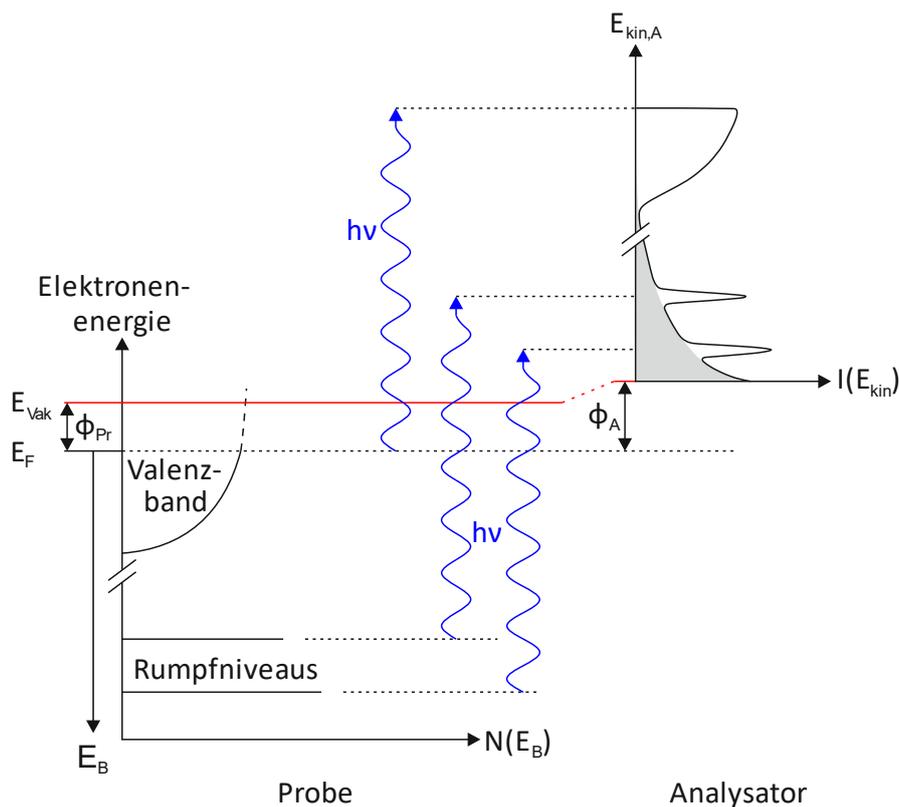


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung zur Messung eines Photoelektronenspektrums. Elektronen aus den Rumpfniveaus und dem Valenzband der Probe werden mit monochromatischen Photonen der Energie $h\nu$ angeregt und ihre kinetische Energie bezüglich des gemeinsamen Fermi-Niveaus E_F von Probe und Analysator bestimmt. Die Niveaus erscheinen im Spektrum verbreitert und als Folge inelastischer Streuprozesse entsteht ein zu kleiner kinetischer Energie bzw. großer Bindungsenergie steigender Untergrund (grau dargestellt). Nach [115].

nes Elektrons keinen Einfluss auf die verbleibenden Elektronen habe [115,116]. Die Bindungsenergie entspricht dann dem negativen Wert der Energie des Orbitals, aus dem das Elektron stammt (Koopmanns Theorem) [115].

Als weitere Vereinfachung wird die Photoemission in der Literatur oft in einem Dreischritt-Modell beschrieben [115]. Im ersten Schritt wird das Photon absorbiert und ein Elektron angeregt, das sich im zweiten Schritt durch den Festkörper an die Oberfläche bewegt. Der dritte Schritt beschreibt den Übergang des Elektrons durch die Oberfläche in das Vakuum [115,116]. Der in Abbildung 3.2 grau dargestellte Untergrund ist die Folge inelastischer Streuprozesse während des zweiten Schrittes im beschriebenen Modell auf dem Weg der Photoelektronen an die Festkörperoberfläche. Dieser steigt zu kleiner kinetischer bzw. großer Bindungsenergie an, da die Elektronen mit kleinerer kinetischer Energie detektiert werden als es ihrem ursprünglichen Rumpfniveau entspricht. Die Intensität I_0 jener Elektronen, die in einer Tiefe z mit einer bestimmten kinetischen Energie ausgelöst werden, reduziert sich auf dem Weg an die Oberfläche durch inelastische Streuprozesse auf

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \quad (3.4)$$

wobei λ als inelastische freie Weglänge bezeichnet wird [115]. Sie beschreibt nach Gleichung (3.4) den Weg, nach dem die Intensität durch inelastische Streuprozesse auf den e^{-1} -fachen Wert gesunken ist und ist maßgeblich für die Informationstiefe der Photoemission. Die inelastische freie Weglänge hängt darüber hinaus von der kinetischen Energie der Elektronen ab, wobei der Verlauf dieser Abhängigkeit für viele Materialien ähnlich ist und häufig in der universellen Kurve dargestellt wird [115]. Diese zeigt, dass λ für kleine Energien (< 10 eV) mehrere Nanometer beträgt, während für etwa 50 eV ein Minimum von rund 3 \AA erreicht wird und die inelastische freie Weglänge für größere Energien wieder ansteigt.

Häufig verwendete Lichtquellen sind Röntgenröhren (Al K_{α} -Linie, $h\nu=1486.6$ eV) oder Helium-Gasentladungslampen (He I, $h\nu=21.2$ eV oder He II, $h\nu= 40.8$ eV) [115], wobei man abhängig von der verwendeten Energie die röntgeninduzierte Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray induced photoelectron spectroscopy* – XPS) und UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) unterscheidet. Aus der unterschiedlichen Photonenenergie ergeben sich unterschiedliche Anwendungsbereiche. In XPS werden vorwiegend die Rumpfelektronen mit einer Bindungsenergie in der Größenordnung von 1 keV untersucht werden, während in UPS die Valenzelektronen analysiert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit der Anregung mit monochromatischer Synchrotronstrahlung, die die Vorteile einer einstellbaren Photonenenergie, hoher Intensität und trotzdem geringer Linienbreite vereint. Allen Varianten ist eine geringe Informationstiefe gemein, die in UPS nur wenige Atomlagen beträgt und auch bei der Rumpfniveauspektroskopie mit Al K_{α} -Strahlung 2-3 nm nicht übersteigt. Zur quantitativen Analyse von XPS-Spektren können materialspezifische Werte für die inelastische freie Weglänge nach Tanuma, Powell und Penn (TPP-2M Formel) verwendet werden [117–120].

Zur zusätzlichen Steigerung der Oberflächensensitivität kann der Emissionswinkel θ der Elektronen erhöht werden. Die in einer bestimmten Tiefe z unter der Oberfläche ausgelösten Elektronen müssen nun einen längeren Weg durch den Festkörper zurücklegen, was durch eine kürzere effektive Weglänge beschrieben wird [115]:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda \cdot \cos \theta. \quad (3.5)$$

Aus dem Zusammenhang (3.5) wird deutlich, dass für senkrechte Emission ($\theta = 0$, vgl. Abbildung 3.1) die geringste Oberflächenempfindlichkeit erreicht wird, während sich für einen Austrittswinkel von $\theta = 60^\circ$ die effektive freie Weglänge bereits halbiert ($\lambda_{\text{eff}} = \lambda/2$). Auf diese Weise können oberflächennahe Signale gegenüber darunterliegenden mit höherer Empfindlichkeit nachgewiesen und Informationen über gegebenenfalls vorliegende Schichtabfolgen gewonnen werden. Alternativ kann entsprechend der universellen Kurve auch die Anregungsenergie variiert werden, um die Oberflächenempfindlichkeit zu verändern aber dies bleibt auf Experimente am Synchrotron beschränkt.

Im abschließenden Schritt des Drei-Schritt-Modells wird das Photoelektron in das Vakuum emittiert. Bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie ist dieser Schritt von besonderer Bedeutung, da hier zusätzlich zur kinetischen Energie auch der Impuls bzw. der Wellenzahlvektor \vec{k} des emittierten Elektrons bestimmt wird. Beim Übergang in das Vakuum ändert sich aufgrund der Translationssymmetrie des Systems nur der Wellenzahlvektor \vec{k}_\perp senkrecht zur Oberfläche, während der Wellenzahlvektor \vec{k}_\parallel parallel zur Oberfläche erhalten bleibt [115]. Über die Messung der kinetischen Energie und des Emissionswinkels θ (vgl. Abbildung 3.1) ergibt sich die Parallelkomponente des Wellenzahlvektors zu:

$$|k_\parallel| = \frac{\sqrt{2mE_{\text{kin}}}}{\hbar} \sin \theta, \quad (3.6)$$

wobei m die Elektronenmasse bezeichnet. Auf diese Weise kann die Bindungsenergie E_B als Funktion von $|k_\parallel|$ aufgetragen und so die Bandstruktur ermittelt werden. Für die Untersuchung zweidimensionaler Systeme wie Graphen ist darüber hinaus lediglich die Parallelkomponente des Wellenzahlvektors relevant [115]. Die Richtung von \vec{k}_\parallel kann über den Azimutwinkel φ (vgl. Abbildung 3.1) eingestellt werden und wird häufig entlang von Hochsymmetrierichtungen in der Brillouinzone gewählt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Rumpfniveauspektroskopie verwendet, um Informationen über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche zu gewinnen und die Dicke von oberflächlichen Schichten zu bestimmen. In Abbildung 3.3 ist ein typisches XPS-Übersichtsspektrum einer Graphenprobe nach der Abscheidung von Nickel im Bindungsenergiebereich von 0...1000 eV zu sehen (vgl. Kapitel 7). Unterhalb des Fermi-niveaus ($E_B = 0$ eV) befindet sich das schwache Signal des Valenzbands (VB). Bei etwa 67 eV befindet sich das erste stärkere Signal eines Rumpfniveaus, welches beispielsweise anhand von [121]

dem 3p-Niveau von Nickel zugeordnet werden kann. Daran schließt sich das Si2p-Rumpfniveau (100 eV), das Ni3s-Rumpfniveau (110 eV), das Si2s-Rumpfniveau (150 eV), das C1s-Rumpfniveau (280 eV), das O1s-Rumpfniveau (530 eV) und schließlich das Ni2p-Rumpfniveau (850-870 eV) an. Letzteres zeigt eine Aufteilung in zwei Komponenten, die sich als Folge der Spin-Bahn-Wechselwirkung aufspalten [116]. Infolgedessen tritt dieses Ni2p-Niveau als sogenanntes Dublett von zwei Linien mit einem Flächenverhältnis von etwa eins zu zwei und einem Abstand von 17.27 eV der Ni2p_{1/2}-Komponente zur Ni2p_{3/2}-Komponente auf [121,122]. Eine ähnliche Aufspaltung findet ebenfalls für die Ni3p- und Si2p-Linie auf.

Außerdem sind im Bindungsenergiebereich von etwa 620...800 eV die Augersignale des Nickels zu beobachten. Bei der Relaxation des durch die Photoemission angeregten Atoms wird das entstandene Loch durch ein Elektron niedrigerer Bindungsenergie aufgefüllt. Die dadurch verfügbare Energie kann entweder als Photon abgegeben oder auf ein drittes Elektron übertragen werden (strahlungslose Relaxation) [116]. Letzteres wird folglich mit einer für diesen Auger-Übergang typischen kinetischen Energie emittiert [121]. Im vorliegenden Fall handelt es sich um LMM-Übergänge, bei denen ein Loch in der L-Schale durch ein Elektron aus der M-Schale besetzt und infolgedessen ein Elektron aus der M-Schale emittiert wird. Die Signale der Rumpfniveaus werden auf der Seite höherer Bindungsenergie von zusätzlichen Linien begleitet, wie sie stellvertretend für das C1s-Signal markiert sind. Diese sind die Folge charakteristischer Energieverluste bei der Anregung sogenannter Plasmonen [115,116].

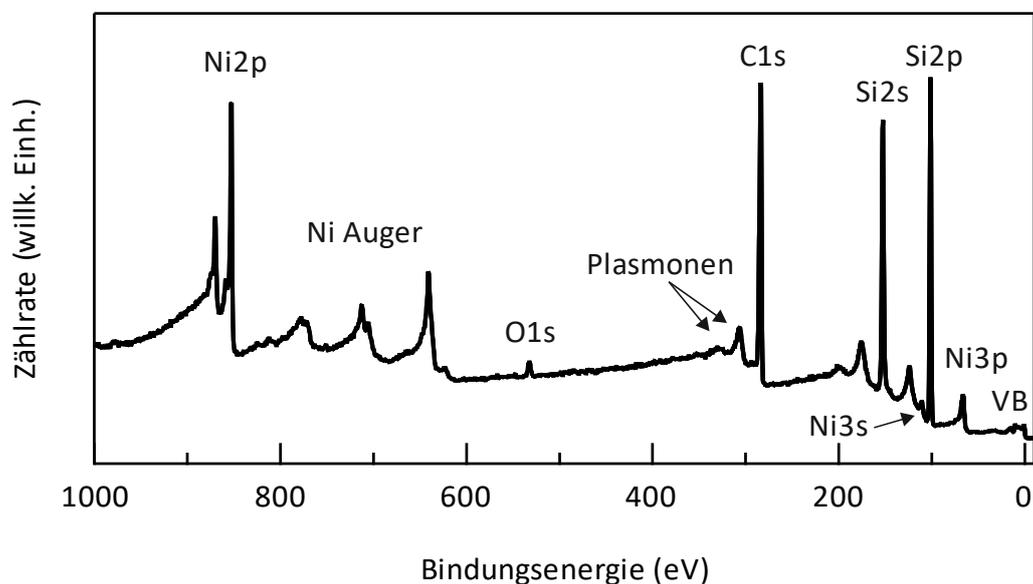


Abbildung 3.3: Typisches XPS-Übersichtsspektrum einer Graphenprobe nach dem Abscheidungsprozess mit Nickel. Benannt sind hierbei die wesentlichen Signale, wobei LMM für die Signale der wesentlichen Augerprozesse und VB für Valenzband steht. Die Signale zu höherer Bindungsenergie der Rumpfniveaus sind für die C1s-Linie stellvertretend als Plasmonen gekennzeichnet.

Zur genaueren Betrachtung werden in vielen Fällen die Detailspektren der Rumpfniveaus mit kleinerer Schrittweite und Passenergie gemessen. In diesen Detailspektren ist es möglich, Bindungsverhältnisse der oberflächennahen Atome anhand der chemischen Verschiebung zu charakterisieren [115,116]. Bezogen auf das Beispiel in Abbildung 3.3 kann der Sauerstoff auf der Probenoberfläche zur Ausbildung weiterer, zum elementaren Ni-Rumpfniveau verschobener, Linien führen. Für Nickelatome, die an Sauerstoff gebunden sind, führt die größere Elektronegativität des Bindungspartners zu einer größeren positiven Partialladung auf dem Nickelatom und damit zu einer größeren Bindungsenergie der Ni-Rumpfelektronen. In der Praxis können derartige Komponenten jedoch auch durch weitere Effekte überlagert werden.

Ein Beispiel für solche Effekte ist in Abbildung 3.4 zu sehen, welche das Detailspektrum des Ni $2p_{3/2}$ -Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Nickel auf eine Graphenprobe zeigt. Aufgrund der erwähnten Spin-Bahn-Aufspaltung des Ni $2p$ -Niveaus ist hier nur eine Komponente dargestellt [121]. Zur Bestimmung der Dicke der gewachsenen Schicht ist es unerlässlich, die Intensität des $2p_{3/2}$ -Niveaus vom Untergrund und weiteren Komponenten zu trennen. Hierzu wurde eine mathematische Anpassung vorgenommen, bei der zuerst der zu kleineren kinetischen Energien zunehmende Untergrund der Photoemissionsspektren durch einen Shirley-Untergrund korrigiert wurde [123]. Die Hauptkomponente liegt bei einer Bindungsenergie von 852.4 eV, die gut mit Literaturwerten vergleichbar ist [121,124].

Bei der mathematischen Anpassung der Linie müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, welche die Linienbreite beeinflussen. Hierzu gehören zum einen die instrumentelle Auflösung und zum anderen die endliche Lebensdauer des erzeugten Lochzustands, die nach der Heisenberg'schen Unschärferelation zu einer größeren Unschärfe in der Energie des Zustands führt. Erstere führt zu einer Gauß-Verbreiterung des Spektrums, während die endliche Lebensdauer durch eine Lorentz-Verbreiterung berücksichtigt wird [115]. Die Anpassung von nicht-metallischen Spektren erfolgt schließlich mit einem Voigt-Profil, welches sich aus der Faltung der Lorentz-Kurve mit einer Gauß-Verteilung ergibt [115,125,126].

Die Emissionslinien von Metallen wie das Ni $2p$ -Niveau in Abbildung 3.4 sind jedoch häufig stark asymmetrisch und können nicht mit einem Voigt-Profil angepasst werden. Die größere Intensität auf Seiten geringerer kinetischer Energie ist Folge der Reorganisation der Elektronen nahe der Fermi-Energie als Antwort auf den bei der Photoemission entstandenen Lochzustand [127]. Bei dieser Umordnung entstehen Elektron-Loch-Paare, zu deren Bildung zusätzliche Energie notwendig ist, die dem Photoelektron im Endzustand an kinetischer Energie fehlt [115]. Dies wird durch die Anpassung mit einem Mahan-Linienprofil berücksichtigt, welches im Gegensatz zur ebenfalls asymmetrischen – und häufig verwendeten – Donjiach-Šunjić-Linienform [128] den Vorteil aufweist, dass das Flächenintegral unter der Linie konvergiert [115,129]. Somit wird die quantitative Auswertung des Spektrums möglich. Das Mahan-Linienprofil wird durch zwei Parameter charakterisiert: die Relaxationsenergie (auch *cut-off* Parameter) und den Asymmetrieparameter. Erstere beschreibt

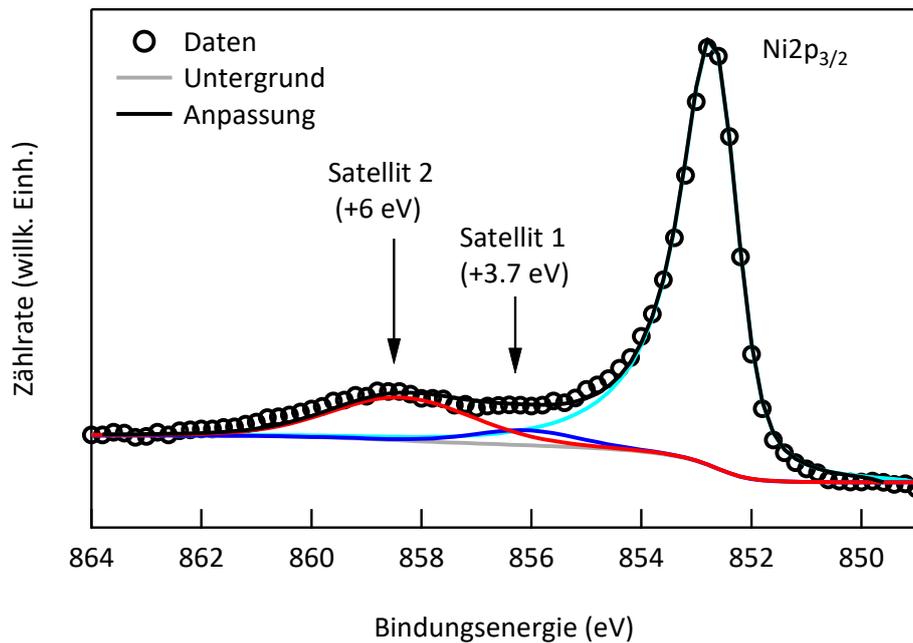


Abbildung 3.4: Ni $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau einer Graphenprobe nach dem Abscheideprozess. Neben der Hauptkomponente sind die Satelliten bei um 3.7 eV und 6 eV höheren Bindungsenergien gezeigt.

die Breite des Leitungsbandes, wird jedoch häufig an das Experiment angepasst, und letzterer beschreibt die Wechselwirkung der Leitungselektronen mit dem Potential des Lochzustands [115,128]. Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wird durch die Faltung der Mahan-Linienform mit einem Voigt-Profil erreicht. Für das in Abbildung 3.4 gezeigte Spektrum wurde die Lorentzbreite der Hauptkomponente gleich 0.47 eV gesetzt [130] und der Asymmetrieparameter bzw. die Relaxationsenergie des Mahan-Profiles sind 0.24 [130] und 1.45 eV.

Jedoch kann auch mit diesem asymmetrischen Profil die Hauptkomponente nicht hinreichend gut angepasst werden. Zusätzlich zeigen sich zwei Satelliten bei einer um 3.7 eV bzw. 6 eV erhöhten Bindungsenergie [124,130,131], deren Halbwertsbreite etwa 2.5 eV und 3.5 eV betragen. Diese Satelliten (besonders der 6 eV Satellit) sind ein viel beschriebenes Phänomen [124,130,131] und haben ihren Ursprung in Endzustandseffekten, die u.a. in Referenz [115] dargestellt sind. Die Photoemission hinterlässt ein Loch in einem Rumpfniveau, sodass die Kernladung weniger abgeschirmt wird, die zuvor unvollständig gefüllten Ni3d-Bänder unter die Fermi-Energie gezogen werden und ein weiterer Zustand im 3d-Band besetzt werden kann. Dieser Endzustand entspricht der Hauptkomponente in Abbildung 3.4. Alternativ kann jedoch auch ein Zustand im 4s-Band besetzt werden, sodass im 3d-Band effektiv ein Loch entsteht. Man spricht dann von einem Zwei-Loch-Zustand, welcher einen angeregten Zustand mit einer Anregungsenergie von 6 eV darstellt [115]. Diese Emissionslinie erscheint entsprechend bei 6 eV größerer Bindungsenergie im Spektrum. Der Ursprung der 3.7 eV-Komponente wird in Referenz [124] diskutiert Die Summe aus Untergrund und

den drei beschriebenen Komponenten beschreibt in guter Näherung die Linienform des gemessenen Spektrums. Die Intensität der Hauptkomponente wurde schließlich zur Bestimmung der Schichtdicke weiterverwendet.

Für die quantitative Auswertung der Rumpfniveauspektroskopie sind weitere Faktoren zu berücksichtigen, die Einfluss auf die Intensität einer Emissionslinie haben. Diese ergibt sich zu [115]

$$I_{A,i} = B_0 N_A \sigma_{A,i} \lambda(E_{A,i}) T(E_{A,i}), \quad (3.7)$$

wobei in B_0 die Intensität der Röntgenstrahlung und die Größe der beleuchteten bzw. vom Analysator detektierten Fläche vereint sind, die für die Messung unterschiedlicher Emissionslinien als konstant betrachtet werden können. N_A beschreibt die Atomdichte des Elements A und $\sigma_{A,i}$ den Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation der Linie i des Elements A [122]. Der Wirkungsquerschnitt beschreibt die Anregung von Elektronen aus einem Ausgangszustand k mit der Wellenfunktion ψ_k in einen Endzustand l mit der Wellenfunktion ψ_l durch die Störung Δ des anregenden Photons und kann mit Fermis Goldener Regel berechnet werden [115]:

$$\sigma \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_l | \Delta | \psi_k \rangle|^2 \delta(E_l - E_k - \hbar\omega). \quad (3.8)$$

Der Wirkungsquerschnitt hängt in der Regel von der verwendeten Photonenenergie ab aber diese ist für die hier diskutierten Rumpfniveauspektren konstant. Die Werte für den Wirkungsquerschnitt vieler Elemente bzw. Orbitale wurden durch J. H. Scofield berechnet und sind in [122] gegeben.

Die bereits erwähnte inelastische freie Weglänge $\lambda(E_{A,i})$ variiert je nach zu durchdringendem Material und kinetischer Energie der Elektronen und ist deshalb für verschiedene Rumpfniveaus i eines Elements unterschiedlich. Die Transmissionsfunktion $T(E_{A,i})$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron der kinetischen Energie $E_{A,i}$ den Analysator durchläuft und vom Detektor aufgezeichnet wird. Für das verwendete Spektrometer wurde die Transmissionsfunktion in den Referenzen [28,132] bestimmt. Zur quantitativen Analyse der elementaren Zusammensetzung auf der Probenoberfläche werden demzufolge die reduzierten bzw. normierten Intensitäten der Rumpfniveaus verglichen:

$$I'_{A,i} = I_{A,i} \sigma_{A,i}^{-1} \lambda(E_{A,i})^{-1} T(E_{A,i})^{-1}. \quad (3.9)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe der so ermittelten Intensitäten die Schichtdicke des epitaktischen Graphens bzw. der abgeschiedenen Nickelschicht ermittelt. Die Vorgehensweise ist hierbei an eine Herleitung von Himpfel *et al.* angelehnt [133]. Für die Intensität einer Emissionslinie i eines Atoms, welches in einer bestimmten Bindungskonfiguration nur in der betrachteten Schicht der Dicke d über dem Substrat vorliegt, gilt:

$$I_{\text{Sch},i} = B_0 N_{\text{Sch}} \sigma_i T(E_i) \int_0^d dx e^{\frac{-x}{\lambda_{\text{Sch}}(E_i)}} \quad (3.10)$$

$$= B_0 N_{\text{Sch}} \sigma_i T(E_i) \lambda_{\text{Sch}}(E_i) \cdot \left(1 - e^{\frac{-d}{\lambda_{\text{Sch}}(E_i)}}\right). \quad (3.11)$$

$\lambda_{\text{Sch}}(E_i)$ beschreibt hierbei die mittlere freie Weglänge der aus dem Rumpfniveau i ausgelösten Elektronen im Schichtmaterial. Somit wird berücksichtigt, dass Elektronen, die tiefer in der Schicht emittiert werden, einen kleineren Beitrag zur Emissionslinie leisten aufgrund inelastischer Stoßprozesse. Demgegenüber steht das Signal eines Rumpfniveaus k aus dem Substrat ($d_{\text{Sub}} \gg \lambda_{\text{Sub}}(E_k)$), welches durch die gesamte darüber liegenden Schicht abgeschwächt wird (vgl. Gleichung (3.4)):

$$I_{\text{Sub},k} = B_0 N_{\text{Sub}} \sigma_k T(E_k) \lambda_{\text{Sub}}(E_k) \cdot e^{\frac{-d}{\lambda_{\text{Sch}}(E_k)}}. \quad (3.12)$$

Im Substrat haben die ausgelösten Photoelektronen die mittlere freie Weglänge $\lambda_{\text{Sub}}(E_k)$ und in der darüber liegenden Schicht $\lambda_{\text{Sch}}(E_k)$. Im Fall epitaktischen Graphens auf SiC werden die chemisch verschobenen Komponenten des C1s-Rumpfniveaus im SiC bzw. in Graphen und Pufferschicht zur Schichtdickenbestimmung genutzt [8,28], wodurch sich weitere Vereinfachungen ergeben. Da die Emission aus einem Rumpfniveau betrachtet wird, gilt $\sigma_i = \sigma_k$. In Anlehnung an die universelle Kurve [115] unterscheiden sich die mittlere freie Weglänge in Schicht und Substrat für eine bestimmte Energie nicht stark voneinander ($\lambda_{\text{Sch}}(E_i) \approx \lambda_{\text{Sub}}(E_i)$) und die chemisch verschobenen Komponenten liegen etwa bei gleicher Energie ($E_i \approx E_k$), sodass außerdem $\lambda_{\text{Sch}}(E_i) \approx \lambda_{\text{Sch}}(E_k)$ und $T(E_i) \approx T(E_k)$ gilt. Betrachtet man nun das Verhältnis der Intensitäten des Substrat- und Schichtniveaus

$$\frac{I_{\text{Sch},i}}{I_{\text{Sub},k}} = \frac{N_{\text{Sch}}}{N_{\text{Sub}}} \left(e^{\frac{d}{\lambda}} - 1 \right), \quad (3.13)$$

kann die Schichtdicke d in Abhängigkeit einer gemeinsamen mittleren freien Weglänge angegeben werden:

$$d = \lambda \cdot \ln \left(1 + \frac{N_{\text{Sub}}}{N_{\text{Sch}}} \frac{I_{\text{Sch},i}}{I_{\text{Sub},k}} \right). \quad (3.14)$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.14) kann anhand von hochaufgelösten Spektren des C1s-Rumpfniveaus die Schichtdicke von Graphen bestimmt werden. Die verwendete freie Weglänge von 26 Å (bei Verwendung von Al K_{α} -Strahlung) wurde von K.V. Emtsev in Verbindung mit Kalibrierungsmessungen zur exakten Feststellung der Schichtdicke ermittelt [8]. Typischerweise wird auch im Rahmen der Arbeit die Schichtdicke in Monolagen Graphen (ML) angegeben. Dieser Wert ergibt sich, indem von der in Gleichung (3.14) ermittelten Dicke die

Schichtdicke der Pufferschicht (2.5 Å) subtrahiert und durch den Lagenabstand in Graphit (3.35 Å) dividiert wird.

In Abbildung 3.5 ist ein typisches C1s-Rumpfniveauspektrum von Graphen nach der Abscheidung von Nickel gezeigt. Das Übersichtsspektrum dieser Probe wurde bereits in Abbildung 3.3 gezeigt. An diesem Beispiel soll exemplarisch die Bestimmung der Schichtdicke der Graphenschicht durchgeführt werden, bevor im Anschluss auf die Berechnung der mittleren Dicke der Nickelschicht eingegangen wird.

Das Detailspektrum zeigt, dass sich die C1s-Linie aus mehreren chemisch verschobenen Komponenten zusammensetzt. Wie bereits oben erwähnt, ist die chemische Verschiebung Folge unterschiedlicher Bindungskonfigurationen der Kohlenstoffatome. Die als SiC markierte Komponente stammt aus dem Substrat, während die als S1 und S2 markierten Komponenten zur Pufferschicht gehören [58,61]. In der Pufferschicht ist jedes dritte Kohlenstoffatom (S1) zusätzlich zur Bindung in der Ebene auch an ein Siliziumatom des Substrats gebunden und deshalb gegenüber den nur in der Ebene gebundenen Atomen (S2) verschoben. Das Intensitätsverhältnis ergibt sich außerdem zu 1:2 für S1:S2. Schließlich wurde für die Kohlenstoffatome im Graphen eine asymmetrische Mahan-Linienform verwendet [61]. Aus Gleichung (3.14) folgt nach oben beschriebener Methode in Anlehnung an [58] für diese Probe eine Schichtdicke von 0.8 Monolagen (0.8 ML). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass dieses Beispiel lediglich zur Demonstration der verschiedenen Schichtdickenbestimmungen genutzt wird.

Zur Abschätzung der Dicke der Nickelschicht wird die Intensität des Volumensignals im C1s-Spektrum mit der Intensität der Ni2p_{3/2}-Linie unter Verwendung der Gleichungen (3.11) und (3.12) verglichen. Hierbei muss zusätzlich die Abschwächung des Volumensignals durch die Graphen- und Pufferschicht nach Gleichung (3.4) berücksichtigt werden, wobei deren mittlere Dicke zuvor bestimmt wurde. Der Wirkungsquerschnitt für die Emission aus dem Ni2p_{3/2}-Niveau beträgt $\sigma_{\text{Ni}2\text{p}_{3/2}} = 14.61 \cdot \sigma_{\text{C}1\text{s}}$ in Einheiten des Wirkungsquerschnitts

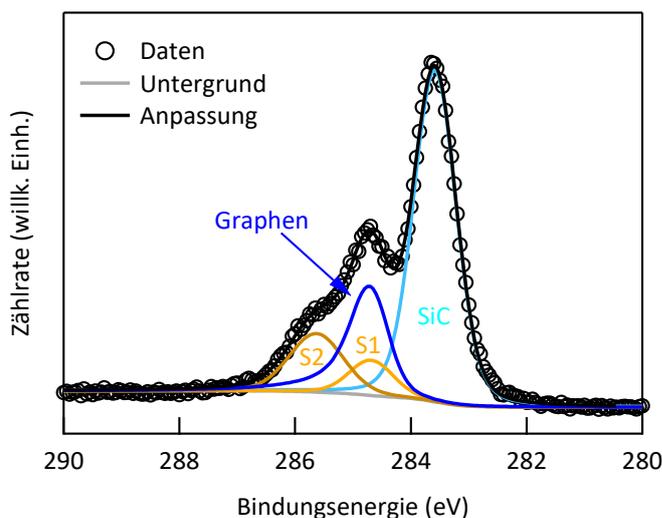


Abbildung 3.5: Detailspektrum des C1s-Rumpfniveaus nach der Abscheidung von Nickel (vgl. Ni2p-Spektrum in Abbildung 3.4). Trotz der Bedeckung mit Nickel zeigt die Anpassung mit vier Komponenten ein für Graphen typisches Spektrum.

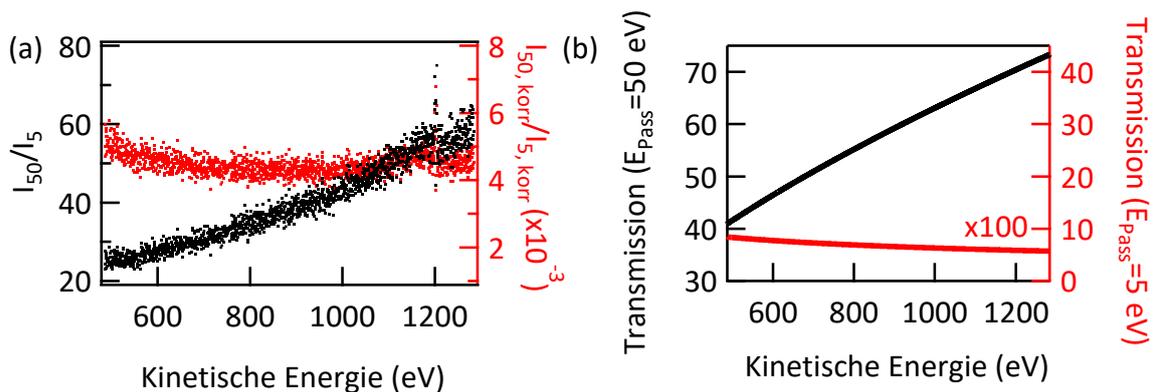


Abbildung 3.6: (a) Quotient aus zwei Übersichtsspektren bei unterschiedlicher Passenergie (50 eV bzw. 5 eV) vor (schwarz) und nach (rot) der Korrektur durch die jeweilige Transmissionsfunktion. (b) Die verwendete Transmissionsfunktion für eine Passenergie von 50 eV (schwarz, [132]) und die ermittelte Transmissionsfunktion für eine Passenergie von 5 eV (rot).

für das C1s-Niveau [122]. Zusätzlich muss die Atomdichte $N_A = \rho_A/M_A$ für Nickel bzw. Kohlenstoff im Substrat ermittelt werden, wobei ρ die Dichte und M die molare Masse bezeichnen. Da die Kristallstruktur der abgeschiedenen Nickelschicht a priori nicht bekannt ist, wurde in erster Näherung die Volumenstruktur angenommen. Die kinetische Energie der Photoelektronen aus dem Ni2p- bzw. C1s-Niveau unterscheidet sich deutlich, sodass Unterschiede in der mittleren freien Weglänge berücksichtigt werden müssen. Es ergeben sich daher folgende Werte: $\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{Ni2p}}) \cong 11.1 \text{ \AA}$ und $\lambda_{\text{Ni}}(E_{\text{C1s}}) \cong 17.8 \text{ \AA}$ [117–120]. Die kinetische Energie der Photoelektronen aus dem C1s- bzw. Ni2p-Rumpfniveau unterscheidet sich stark, weshalb im Gegensatz zur Berechnung der Graphen-Schichtdicke hier auch die Transmissionsfunktion berücksichtigt werden muss [28]. Die Detailspektren wurden mit einer Passenergie von 5 eV gemessen. In Anlehnung an Referenz [28] geschah die Bestimmung der Transmissionsfunktion für diese Passenergie, indem ein Übersichtsspektrum mit der gesuchten Transmissionsfunktion (5 eV) mit dem gleichen Spektrum bei einer bekannten Transmissionsfunktion (50 eV) verglichen wurde (Abbildung 3.6). Die Transmissionsfunktion für die Passenergie von 50 eV wurde für das verwendete Spektrometer in [132] bestimmt und ist in Abbildung 3.6 (b) schwarz dargestellt. Bei der Division der Spektren in Abbildung 3.6 (a) entfällt die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie, sodass die beobachtete Abhängigkeit direkt mit dem Unterschied in der Transmissionsfunktion beider Messungen zusammenhängt. Für zwei durch die entsprechende Transmissionsfunktion korrigierte Spektren muss dieser Quotient demnach eine Konstante sein, deren Größe sich aus dem Verhältnis der jeweiligen Zählrate bestimmt. Die Transmissionsfunktion kann darüber hinaus in guter Näherung durch eine Potenz der kinetischen Energie beschrieben werden [28]. Die gesuchte Transmissionsfunktion ergibt sich damit als die Potenzfunktion der kinetischen Energie, für die der Quotient der korrigierten Spektren die geringsten Schwankungen um eine Konstante zeigt (vgl. Abbildung 3.6 (a)). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die Achsen in Abbildung 3.6 (a) lediglich um

einen Skalierungsfaktor unterscheiden und die Werte nach der Korrektur lediglich $\pm 15\%$ um den Mittelwert schwanken. Dabei wurde die in Abbildung 3.6 (b) gezeigte Transmissionsfunktion ($T(E_{\text{Pass}} = 5 \text{ eV}) \sim E^{-0.4}$) für die Passenergie von 5 eV bestimmt. Mit Hilfe dieser Funktion kann das Verhältnis $T(E_{\text{Ni2p}})/T(E_{\text{C1s}}) = 1.29$ für Messungen bei der Passenergie 5 eV abgeschätzt werden. Mit Hilfe dieser Werte kann unter Verwendung der Gleichungen (3.11) und (3.12) und unter Berücksichtigung der Dicke der Pufferschicht dem Intensitätsverhältnis des Nickelsignals zum Volumensignal des C1s-Spektrums eine mittlere Schichtdicke d der Nickelschicht zugeordnet werden. Für das in Abbildung 3.4 bzw. Abbildung 3.5 gezeigte Beispiel ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 1.6 \AA . An dieser Stelle sei erwähnt, dass es sich hierbei um eine Abschätzung der Schichtdicke im Grenzfall idealer, homogener Schichten handelt und die tatsächliche Schichtdicke lokalen Abweichungen unterliegen kann. Im Rahmen der vorgestellten Betrachtungen und zum Vergleich verschiedener Proben untereinander sind die so ermittelten Werte jedoch hinreichend genau.

3.2 Niederenergie-Elektronenmikroskopie

3.2.1 Das Instrument

Im Niederenergie-Elektronenmikroskop (engl. *low-energy electron microscope* – LEEM) werden Probenoberflächen anhand elastisch rückgestreuter, langsamer Elektronen (typischerweise $< 10 \text{ eV}$) untersucht [134–136]. Motiviert durch die Beobachtung scharfer Reflexe in Beugungsexperimenten mit langsamen Elektronen (engl. *low-energy electron diffraction* – LEED) wurde jenes System zu einem abbildenden Experiment weiterentwickelt, wie es bereits im Transmissionselektronenmikroskop (engl. *transmission electron microscope* – TEM) bei wesentlich höheren Elektronenenergien (150 – 300 keV) geschehen war [135]. Aufgrund der höheren Elektronenenergie im TEM durchdringen die Elektronen die Probe, während die Probenoberfläche für langsame Elektronen intransparent ist. Im LEED-Aufbau wird daher die Elektronenquelle vor der Probe platziert und Elektronen durch ein Loch in einem fluoreszierenden Schirm auf die Probe beschleunigt [135]. Für abbildende Messungen ist es jedoch notwendig, den Strahl aus einfallenden und von der Probe rückgestreuten Elektronen zu trennen. Dies wird durch einen magnetischen Strahlteiler möglich, der die Elektronen abhängig vom Aufbau vor und nach der Streuung um jeweils 60° [134,137] bzw. 90° [138] ablenkt.

Der schematische Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Instruments (*Specs FE-LEEM P90*) ist in Abbildung 3.7 dargestellt, die gleichzeitig den Elektronenstrahl von der Elektronenkanone durch den Strahlteiler auf die Probe und zurück durch den Strahlteiler in Richtung des Schirms zeigt. In der Kanone werden durch kalte Feldemission Elektronen mit einer schmalen Energieverteilung von etwa 0.3 eV aus einem Filament ausgelöst und auf typischerweise 15 keV beschleunigt [139]. Mit Hilfe von Kanonenlinse und Stigmator wird der Strahl fokussiert und sichergestellt, dass die Elektronen die Probe als ebene Welle erreichen [139]. In diesem Fall sind die Beugungsreflexe als scharfe Punkte zu erkennen, was

gleichzeitig als Kriterium zur Ausrichtung des Instruments zur Probe dient. Durch die Kondensorlinse und die Deflektoren kann die Position, der Einfallswinkel und die Form des Elektronenstrahls auf der Probe eingestellt werden. Soll beispielsweise für Dunkelfeld-Messungen ein anderer als der spekulare Reflex zur Abbildung verwendet werden, bietet es sich an, den einfallenden Strahl mit Hilfe von Kondensorlinse und Deflektoren zu kippen, sodass der gewünschte Beugungsreflex auf der optischen Achse des Instruments liegt. Der magnetische Strahlteiler lenkt die Elektronen um 90° in Richtung der Objektivlinse ab. Im Strahlteiler kann durch die μ -LEED-Blende der beleuchtete Bereich reduziert werden, sodass lokale Beugungsbilder (laterale Auflösung etwa 200 nm) gemessen werden können. Etwa 1.5 mm hinter der Objektivlinse befindet sich die Probe, die ihrerseits auf einem Potential von $-15 \text{ keV} + U_S$ liegt und die Elektronen somit auf die kinetische Energie eU_S abgebremst werden. Bei dem geringen Abstand zwischen Probe und Objektivlinse ergibt

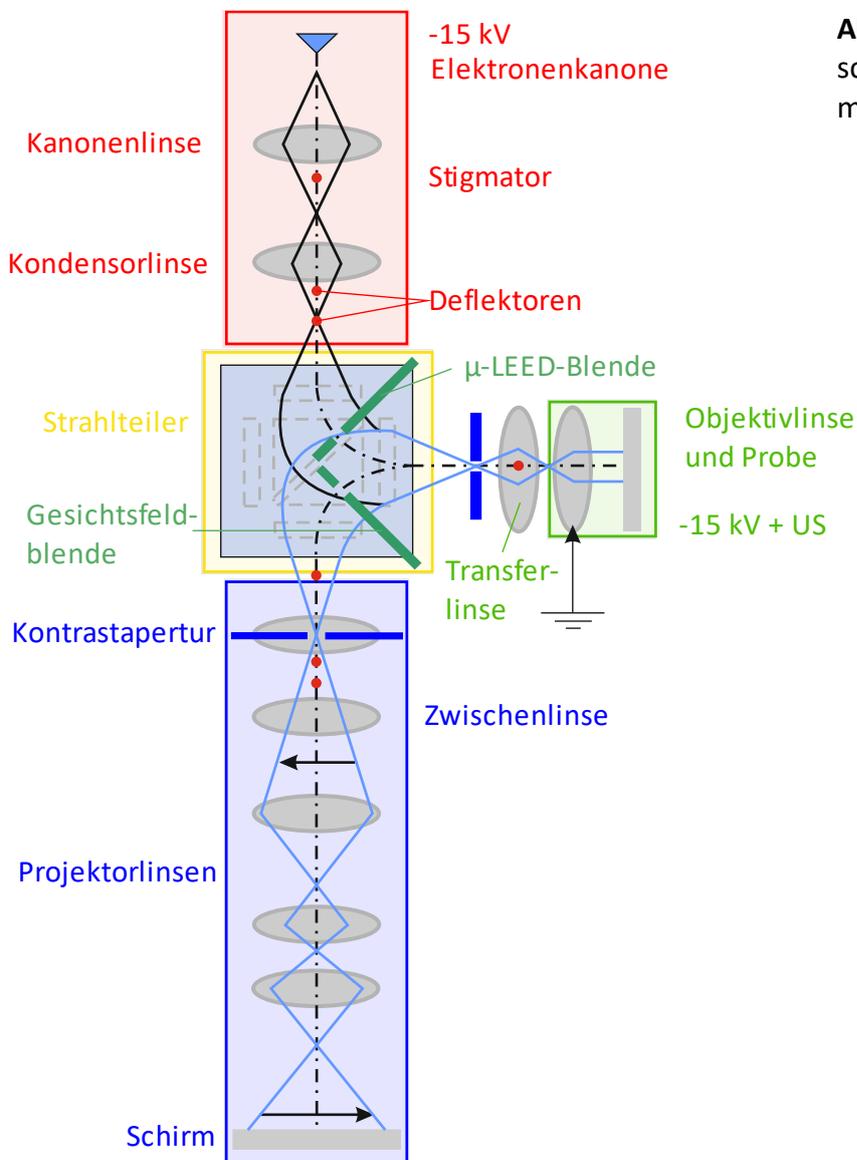


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau des Instruments. Nach [139].

sich ein starkes elektrisches Feld von etwa 100 kV/cm. Dies erfordert eine glatte und saubere Probe, um Überschlüge zur Objektivlinse zu vermeiden, die die Zerstörung der Probe und die Beschädigung der Objektivlinse nach sich ziehen können. Optional können Messungen auch bei geringeren Beschleunigungsspannungen (z.B. 10 kV) durchgeführt werden, wofür die Elektronenoptik neu justiert werden muss.

Die an der Probe gestreuten Elektronen werden im elektrischen Feld der Objektivlinse erneut auf 15 keV beschleunigt und durch den Strahlteiler in Richtung der Projektorlinen abgelenkt. Vor dem Strahlteiler befindet sich ein Energiefilter, der entgegen seiner Namensgebung nur Elektronen eines bestimmten Wellenzahlvektors passieren lässt und somit Messungen der Bandstruktur $E(k)$ ermöglicht [140]. Hierzu ist es notwendig, dass das Beugungsbild aus der Brennebene der Objektivlinse auch in die Ebene des Energiefilters transferiert wird. Dies geschieht mit Hilfe der Transferlinse, welche darüber hinaus das Beugungsbild durch den Strahlteiler hindurch abbildet. In der Brennebene hinter dem Strahlteiler befindet sich die Kontrastapertur, die den akzeptierten Streuwinkel der abgebildeten Elektronen reduziert, und mit deren Hilfe einzelne Beugungsreflexe zur Abbildung ausgewählt werden können. Bei der Abbildung von Beugungsreflexen

abseits der optischen Achse treten jedoch verstärkt Abbildungsfehler auf. Teilweise kann für Dunkelfeld-Abbildungen an Materialien mit großen reziproken Gittervektoren der einfallende Strahl nicht weit genug geneigt werden, um den gewünschte Beugungsreflex auf die optische Achse zu schieben. In diesen Fällen bietet sich eine Kombination aus geneigtem Einfall und der Kontrastapertur abseits der optischen Achse als Alternative an. Zur Maximierung der Intensität im Hellfeld kann die Kontrastapertur natürlich auch entfernt werden. Die Nutzung der Kontrastapertur wäre ohne Transferlinse nicht möglich, da diese vor dem Strahlteiler und damit im einfallenden Strahl platziert werden müsste [141].

Die Zwischenlinse ermöglicht den Wechsel zwischen Elektronenbeugung und -mikroskopie, indem sie die Brennebene hinter dem Strahlteiler in die Gegenstandsebene der Projektorlinen abbildet. Bei ausgeschalteter Zwischenlinse (wie auch in Abbildung 3.7) wird das reale Bild der Probe direkt in die Gegenstandsebene der Projektorlinen und von diesen vergrößert auf den Schirm abgebildet. Das Prinzip der Zwischenlinse ist in Abbildung 3.8 schematisch veranschaulicht, wobei die Farbgebung der einzelnen Segmente den Weg der Elektronen in Anlehnung an Abbildung 3.7 verdeutlichen soll. Der Detektor selbst besteht

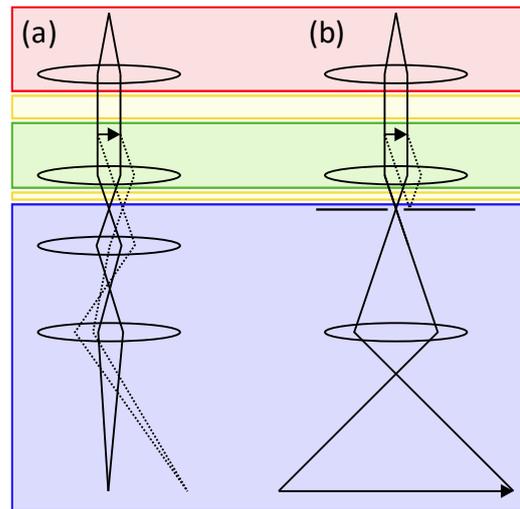


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Strahlengangs für Elektronenbeugung bei eingeschalteter Zwischenlinse (a) und für Elektronenmikroskopie mit eingeschobener Kontrastapertur (b). Nach [135].

aus einem 2D *channel plate*, wobei jeder Kanal als individueller Sekundärelektronenvervielfacher dient [139]. Eine fluoreszierende Platte wandelt die Elektronen in ein optisches Signal, das schließlich mit einer CCD Kamera aufgenommen wird.

3.2.2 Kontrastentstehung

Um die Ergebnisse der Niederenergie-Elektronenmikroskopie interpretieren zu können, ist es wichtig, die zugrundeliegenden Mechanismen der Kontrastentstehung zu kennen. Die Ursachen, weshalb Messbereiche unterschiedliche Intensität der rückgestreuten Elektronen zeigen, sind sehr vielfältig und komplex. In vielen Fällen reichen jedoch schon einfache Modelle, um wertvolle Informationen aus der Messung zu erhalten. Eine Auswahl derer soll im Folgenden vorgestellt werden.

Reflektivitätskontrast

Während die in der Transmissions-Elektronenmikroskopie beobachtete starke Vorwärtsstreuung der Elektronen bei hoher Energie gut im Rahmen der ersten Bornschen Näherung beschrieben werden kann, ist diese für die Beschreibung der Streuung langsamer Elektronen ungeeignet [135]. Alternativ kann die Streuung durch die Überlagerung von Kugelflächenfunktionen mit einer Phasenverschiebung η_l zwischen einer einfallenden und gestreuten Partialwelle dargestellt werden [135,136]. Die nicht-relativistische Streuamplitude ist dann gegeben durch [135,136]:

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) [\exp(2i\eta_l) - 1] P_l(\cos \theta), \quad (3.15)$$

wobei k die Wellenzahl und $P_l(\cos \theta)$ die Legendre-Polynome bezeichnen. Die Intensität als Funktion der Energie $E \sim \sqrt{k}$ und des Streuwinkels θ ist dann proportional zu $|f(\theta, k)|^2$. Für die LEEM-typischen, niedrigen Energien findet die Streuung dann verstärkt am äußeren Teil des Potentials statt [135]. Durch die Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn unterscheidet sich gerade hier das Potential im Festkörper jedoch von dem des freien Atoms, sodass diese Beschreibung ungenau wird [135]. Zusätzlich kommt es zur Mehrfachstreuung an den benachbarten Atomen. Um diese Aspekte einzubeziehen, ist es sinnvoll, die rückgestreute Intensität (in diesem Energiebereich) als Antwort auf die Bandstruktur des Festkörpers $E(k)$ senkrecht zur Oberfläche zu interpretieren [136].

Veranschaulicht wird dies oft anhand des in Abbildung 3.9 dargestellten Beispiels der W(110)-Oberfläche [135,136], welches die Elektronenreflektivität mit der Bandstruktur senkrecht zur Oberfläche vergleicht. Besonders hohe Reflektivität wird beobachtet, wenn die Elektronen ohne inelastische Streuprozesse reflektiert werden. Dies gilt natürlich für Energien $E < E_{\text{vak}}$, für die die Elektronen vom Potential der Probe reflektiert werden, bevor sie die Oberfläche erreichen. Messungen in diesem Energiebereich, dem *mirror mode*,

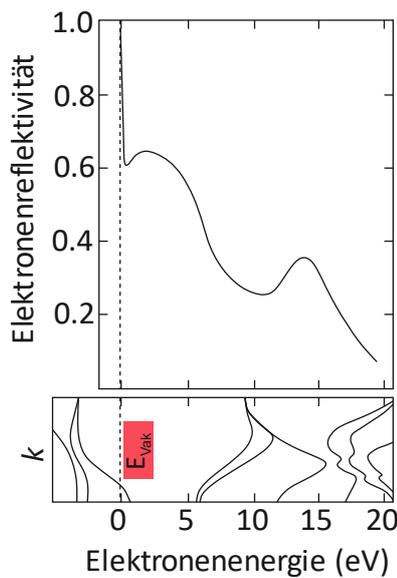


Abbildung 3.9: Die Elektronenreflektivität von W(110) bei LEEM typischen Energien steht in engem Zusammenhang mit der unten dargestellten Bandstruktur von W(110) senkrecht zur Oberfläche. Nach [11].

werden deshalb auch als *mirror electron microscopy* (MEM) bezeichnet. Der Übergang zwischen MEM und LEEM ist typischerweise durch einen rapiden Abfall der Intensität gekennzeichnet. Durch eine Anpassung der experimentellen Reflektivitätskurven am MEM/LEEM-Übergang nach Gopalan *et al.* [142] kann die Position des Vakuumniveaus bestimmt werden.

Existieren für die Elektronenenergie keine oder nur wenige erlaubte Zustände im Kristall (z.B. Banklücke oder steil verlaufende Bänder), bilden die Elektronen eine evaneszente Welle [136]. Da die Extinktionslänge klein gegenüber der inelastischen freien Weglänge ist, wird das Elektron mit hoher Wahrscheinlichkeit reflektiert [136]. Umgekehrt werden folglich Minima der Reflektivität für Energien beobachtet, bei denen die Zustandsdichte im Kristall hoch ist. In Hellfeld-Abbildungen sorgen demnach Effekte, die die elektronische Struktur verändern, für unterschiedliche Kontraste, z.B. Adsorbate, Adlagen, verschiedene Materialien oder Kristallrichtungen [135].

Stufenkontrast

In realen Systemen verläuft die makroskopische Oberfläche nicht exakt parallel zur mikroskopischen Oberfläche, d.h. zu einer Ebene des zu untersuchenden Kristalls. Vielmehr besteht die Oberfläche aus einer Vielzahl von Terrassen, die von Stufenkanten voneinander getrennt werden. Treffen die Elektronen als ebene Welle auf eine Stufenkante, kommt es an dieser zu Interferenzerscheinungen. Ursache für die Interferenz ist die Phasenverschiebung zwischen Elektronen, die an der oberen bzw. unteren Ebene der Stufenkante reflektiert wurden. Im einfachsten Ansatz und für senkrechten Einfall kann die Phasenverschiebung Φ zwischen den Wellen über den zusätzlichen Weg d berechnet werden, den das Elektron zur unteren Ebene zurücklegt [143]:

$$\Phi = kd = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) \cdot 2a_0. \quad (3.16)$$

k bezeichnet hier den Wellenvektor, λ die Wellenlänge des Elektrons und a_0 die Stufenhöhe. Da die Wellenlänge für LEEM-typischen Energien in der Größenordnung atomarer Stufenhöhen liegt, kann mit einer kleinen Variation der Elektronenenergie ein verhältnismäßig großer Bereich der Phasenverschiebung untersucht werden. Für destruktive Interferenz erscheint die Stufenkante folglich als schwarze Linie im Mikroskopiebild. Tatsächlich sind die beobachteten Phänomene des Stufenkontrastes im LEEM jedoch zu komplex, um mit diesem einfachen Ansatz vollständig beschrieben werden zu können. Chung und Altman [143] haben das Modell deshalb um die Fresnel-Beugung an der oberen und unteren Stufe weiterentwickelt, sodass sich ein reiches Interferenzmuster an den Stufenkanten zeigt. Die reflektierte Intensität oszilliert als Funktion des Abstands von der Stufenkante, wobei aufgrund der begrenzten Kohärenz nur die stärksten Oszillationen in der Messung sichtbar sind [143]. Die Stufenkante erscheint dann als hell umrandete dunkle Linie. In leicht defokussierten Bedingungen kann die Oszillation in Abhängigkeit der Phasenverschiebung symmetrisch bzw. asymmetrisch um die Stufenkante sein, sodass sogar obere und untere Stufe unterschieden werden können [143].

Quantisierungseffekte

Ein weiterer Kontrast entsteht durch die Quantisierung der elektronischen Zustände in dünnen Schichten, in deren Geometrie das Elektron zwischen dem Substrat und dem Vakuum eingeschlossen ist und welche so die Zwangsbedingungen senkrecht zur Oberfläche darstellen [144]. Im quantenmechanischen Bild entspricht dies dem eindimensionalen Potentialtopf [144], in dem sich für ein Elektron erlaubte Zustände zu diskreten Energieeigenwerten bilden. Häufig werden die sich hieraus ergebenden Effekte jedoch als Interferenzphänomen der von der Oberfläche und der Grenzfläche zum Substrat reflektierten Elektronen betrachtet [144]. Die Interferenz wird durch die Phasenverschiebung Φ beschrieben, die das Elektron aufgrund des zusätzlichen Weges im dünnen Film der Dicke d hat. Für die Phasenverschiebung gilt dann:

$$\Phi = k' \cdot 2d. \quad (3.17)$$

Mit k' wird hierbei der Wellenvektor des Elektrons in der dünnen Schicht beschrieben. Unter der Annahme der freien Elektronendispersion für das Elektron in der Schicht und unter Berücksichtigung des inneren Potentials V_0 des Systems ergibt sich für die Phasenverschiebung [144]

$$\Phi = \left(\frac{2d}{\hbar}\right) \sqrt{2m(E + V_0)}. \quad (3.18)$$

Tatsächlich beschreibt dieses Modell bereits die in der Elektronenreflektivität beobachteten Oszillationen als Funktion der Energie bzw. Schichtdicke, wie sie experimentell beobachtet werden [144]: für eine dünne Schicht aus n atomaren Lagen auf einem Substrat werden genau $(n - 1)$ Interferenzmaxima bzw. n Minima beobachtet.

Gerade für Graphen auf SiC hat sich die Auswertung der Reflektivitätskurven als vielversprechendes Mittel zur Bestimmung der lokalen Schichtdicke etabliert [67,80,82,145,146].

Hibino *et al.* haben einen Zusammenhang zwischen den Minima in der Reflektivität und der Bandstruktur von Graphit senkrecht zur Oberfläche hergestellt [82]. Zwischen 0 eV und 7 eV über dem Vakuumniveau zeigt Graphit eine niedrige Reflektivität, da sich hier viele elektronische Zustände des Leitungsbandes befinden, das sogenannte *Interlagenband* [82]. Epitaktisches Graphen besteht aus nur wenigen atomaren Lagen, sodass die genannten Quantisierungseffekte zur Ausbildung diskreter Energieniveaus innerhalb des Interlagenbandes führen. Wird die Lagenzahl um eins erhöht, existiert ein zusätzlicher quantisierter Zustand, wobei es aufgrund der Hybridisierung zur Aufspaltung der Zustände in der Energie kommt, wie es beispielsweise für die Orbitale eines Moleküls geschieht [147]. Die Größe der Aufspaltung kann über *tight-binding*-Berechnungen mit Hilfe eines Transferintegrals t (auch Hopping-Parameter) bestimmt werden, welches die Kopplung der Zustände untereinander beschreibt und zwischen $t = 1.4$ eV [147] und $t = 1.6$ eV [82] liegt. Die so entstehenden Zustände dienen als Transmissionskanäle für einfallende Elektronen dieser Energie, sodass in der Reflektivität ein Minimum entsteht. Auf diese Art und Weise erhält man in der Interpretation von Hibino *et al.* für n Lagen Graphen auf SiC n Minima, wobei die Pufferschicht nicht als Graphenlage gezählt wird. Im Grenzfall vieler Lagen bildet sich so das Interlagenband von Graphit zwischen etwa 0 eV und 7 eV über der Vakuumenergie [147]. Interessanterweise ergibt sich prinzipiell das gleiche Ergebnis für die Interpretation im Rahmen eines Interferenzphänomens wie in [144], bei dem die Phasenverschiebung der an n Lagen und dem Substrat reflektierten Wellen zur Ausbildung von n Interferenzminima führt [82].

Eine besondere Rolle kommt der Grenzfläche zum Substrat in der Interpretation der Reflektivitätskurven von Feenstra *et al.* zu [145,146,148]. Im Unterschied zur Arbeit von Hibino *et al.* befinden sich die für die Reflektivität charakteristischen Zustände nicht in der Graphenlage, sondern zwischen diesen (*interlayer state*) [148]. Für n Lagen Graphen erhält man somit $n - 1$ Reflektivitätsminima. Im Fall von epitaktischem Graphen auf SiC führen jedoch beide Ansätze zu dem gleichen Ergebnis, da Feenstra *et al.* die Pufferschicht als „graphenähnliche“ Schicht mitzählen [148]. Für die Entkopplung der Pufferschicht durch Interkalation [67,80] oder für andere Substrate [98] erlaubt das Modell jedoch zusätzliche Zustände aufgrund der Grenzfläche zwischen der untersten Graphenlage und dem Substrat, deren Zahl und Energie wiederum von der Beschaffenheit der Grenzfläche und dem Abstand abhängen [146].

Dieser Zusammenhang kann durch eine sehr einfache Betrachtungsweise verdeutlicht werden: eine Lage Graphen mit Abstand d zum Substrat soll als eindimensionaler Potentialtopf der Breite d und konstanter Tiefe V_0 senkrecht zur Oberfläche vereinfacht werden [82]. Als Potential V_0 hat sich im Fall dünner Metallschichten das innere Potential als vielversprechender Ansatz herausgestellt [149]. Für den Wellenvektor einfallender Elektronen der Energie E ergibt sich dann $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ für $x < 0$ bzw. $x > d$ und $k' = \sqrt{2m(E + V_0)/\hbar^2}$ für $0 < x < d$. Für die Transmission T und Reflektion R an diesem Potential gilt dann [150]:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{V_0^2 (\sin(k'd))^2}{4E(E + V_0)}}, \quad R = 1 - T. \quad (3.19)$$

In Abbildung 3.10 (a) ist die Reflektivität für einen Potentialtopf der Breite $d = 3.35 \text{ \AA}$ gezeigt, wobei dies dem Interlagenabstand in Graphit entspricht [63]. Die Reflektivität zeigt ein Minimum bei etwa 3 eV, was in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen an Graphen auf der Pufferschicht auf SiC ist [80,82,147,151]. In Abbildung 3.10 (b) ist die berechnete Energie des Minimums als Funktion der Breite d dargestellt. Die Energie des Minimums vergrößert sich mit geringerem Abstand d [146], während ein größerer Abstand zur Minimierung der Energie des Minimums führt. Tatsächlich kann für größere Abstände auch in diesem einfachen Modell bereits ein weiteres Minimum beobachtet werden (vgl. [146]), auf dessen Darstellung in (b) jedoch verzichtet wurde. Ein Minimum in der Reflektivität entsteht, wenn die Elektronenenergie zur Energie eines Zustandes im Potentialtopf (*interlayer state*) passt, weshalb diese auch als Transmissionsresonanzen bezeichnet werden. Die Aussagekraft des Modells geht jedoch nicht über diese qualitativen Voraussagen hinaus. Da das Modell von Feenstra *et al.* *interlayer states* unterschiedlicher Energie zwischen den Graphenlagen und an der Grenzfläche zum Substrat erlaubt [145,146], bietet es bessere Anpassungsmöglichkeiten an reale Systeme [80]. Neben der Wahl eines realistischen Potentials und der Wechselwirkung der *interlayer states* untereinander muss außerdem die endliche und energieabhängige Reflektivität des Substrats berücksichtigt werden, sodass die Reflektivität der Probe im Minimum nicht auf null fällt. Insbesondere sei auch auf das Austauschpotential des Systems hingewiesen, welches eine entscheidende Rolle in der Interpretation der *interlayer states* als Resonanz von Bildladungszuständen nach Referenz [145,152] einnimmt. Diese Effekte sind in weiterentwickelten Modellen berücksichtigt [145,147].

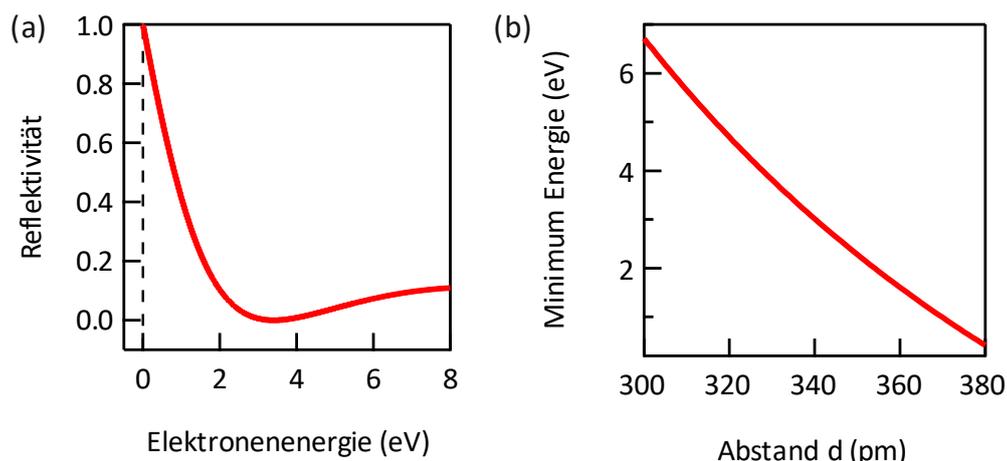


Abbildung 3.10: (a) Reflektivität als Funktion der Elektronenenergie nach Gleichung (3.19) ($d = 3.35 \text{ \AA}$, $V_0 = 10 \text{ eV}$). (b) Entwicklung des Minimums in der Reflektivität als Funktion des Abstandes bzw. der Potentialtopfbreite d .

3.2.3 Messmodi

Niederenergie-Elektronenbeugung

Die Niederenergie-Elektronenbeugung ist eine Methode zur Untersuchung der Kristallstruktur an Festkörperoberflächen. Typischerweise werden LEED-Messungen an speziellen LEED-Optiken mit vor der Probe platzierter Elektronenkanone durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wird im LEEM das Beugungsbild der Probe in die Fokusebene der Objektivlinse abgebildet und ist somit durch Einschalten der Zwischenlinse zugänglich. Dies bildet auch die Grundlage für die folgenden Messmethoden. Eine detaillierte Beschreibung zur Entstehung der Beugungsbilder und der darin enthaltenen Informationen, speziell an inklinierten Oberflächen, ist im Laufe der Arbeit in Abschnitt 6 gegeben.

Hellfeld- und Dunkelfeld-Messungen

Hellfeld- und Dunkelfeld-Messungen unterscheiden sich in dem für die Abbildung verwendeten Beugungsreflex. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Position der Beugungsreflexe in direktem Zusammenhang mit dem reziproken Gitter der Oberfläche steht [153]. Die Auswahl eines bestimmten Beugungsreflexes geschieht mit Hilfe der Kontrastapertur in der Fokusebene hinter dem Strahlteiler (vgl. Abbildung 3.7). In der Hellfeldabbildung werden nur Elektronen, die in Richtung des (00)-Reflex gebeugt werden, auf den Schirm projiziert und die Kontrastentstehung geschieht aufgrund der zuvor beschriebenen Mechanismen. Für Dunkelfeld-Messungen werden nicht spekulare Reflexe zur Abbildung verwendet, indem die Kontrastapertur verschoben oder der einfallende Strahl so geneigt wird, dass der gewünschte Beugungsreflex entlang der optischen Achse des Mikroskops verläuft. Messungen mit Beugungsreflexen abseits der optischen Achse zeigen größere sphärische Aberration [154].

Mit Hilfe von Dunkelfeldabbildungen können vor allem strukturelle Eigenschaften an Festkörperoberflächen untersucht werden. Ein häufiges Beispiel sind die (2x1)- und (1x2)-Oberflächenrekonstruktionen der Si(100)-Oberfläche [141], deren Punktgitter sich lediglich durch eine Drehung um 90° unterscheiden.¹ In Abbildung 3.11 (a) sind die Gitterpunkte des zweidimensionalen Punktgitters sowohl der Si(100)-(1x1)-Oberfläche (grau) als auch der (2x1)- und (1x2)-Oberflächenrekonstruktion (blau bzw. rot) veranschaulicht. Das zugrundeliegende Kristallgitter der Si(100)-Oberfläche kann durch zwei Gittervektoren der Länge a in x - bzw. y -Richtung beschrieben werden, die die Einheitszelle aufspannen. Für die (2x1)-Rekonstruktion beträgt die Länge des Gittervektors der Überstruktur in x -Richtung $2a$ und in y -Richtung a . Umgekehrt haben die Gittervektoren der (1x2)-Überstruktur die Länge a in x -Richtung und $2a$ in y -Richtung. Die resultierenden Einheitszellen sind farbig hervorge-

¹ Die Nomenklatur (2x1) entspricht der Wood's Notation für Überstrukturen, die das zweidimensionale Gitter der Überstruktur mit dem zugrundeliegenden Gitter des Substrats in Beziehung setzt [153].

hoben. In Abbildung 3.11 (b) ist das reziproke Gitter der Oberflächenrekonstruktionen gezeigt, wobei die Gitterpunkte der (1x1)-Oberfläche einen Abstand von $2\pi/a$ in k_x - bzw. k_y -Richtung haben und grau dargestellt sind [153]. Die reziproken Gittervektoren der (2x1)-Rekonstruktion haben dagegen die Länge π/a in k_x -Richtung und $2\pi/a$ in k_y -Richtung [153], sodass der Abstand der reziproken Gitterpunkte im Vergleich zur (1x1)-Oberfläche in k_x -Richtung halbiert und in k_y -Richtung unverändert ist. Die zusätzlichen Gitterpunkte und die Einheitszelle des reziproken Gitters der (2x1)-Rekonstruktion sind in Abbildung 3.11 (b) blau gekennzeichnet. In Analogie hierzu ist der Abstand der reziproken Gitterpunkte der (1x2)-Rekonstruktion im Vergleich zur (1x1)-Oberfläche in k_x -Richtung unverändert und in k_y -Richtung halbiert. In Abbildung 3.11 (c) ist eine Hellfeldabbildung der Si(100)-Oberfläche unter Verwendung des (00)-Reflexes gezeigt. Da dieser Reflex gleichermaßen zum reziproken Gitter der (1x2)- und (2x1)-Rekonstruktion gehört, werden beide Domänen mit gleicher Intensität abgebildet und es zeigen sich lediglich dunkle Linien an den Stufenkanten (vgl. Abschnitt 3.2.2). In Abbildung 3.11 (d) ist eine Dunkelfeld-Messung gezeigt, für die ein Beugungsreflex der (2x1)-Rekonstruktion (blau) verwendet wurde. Dementsprechend sind die (2x1)-Domänen hell und die (1x2)-Domänen dunkel, da Elektronen vom Kristallgitter der

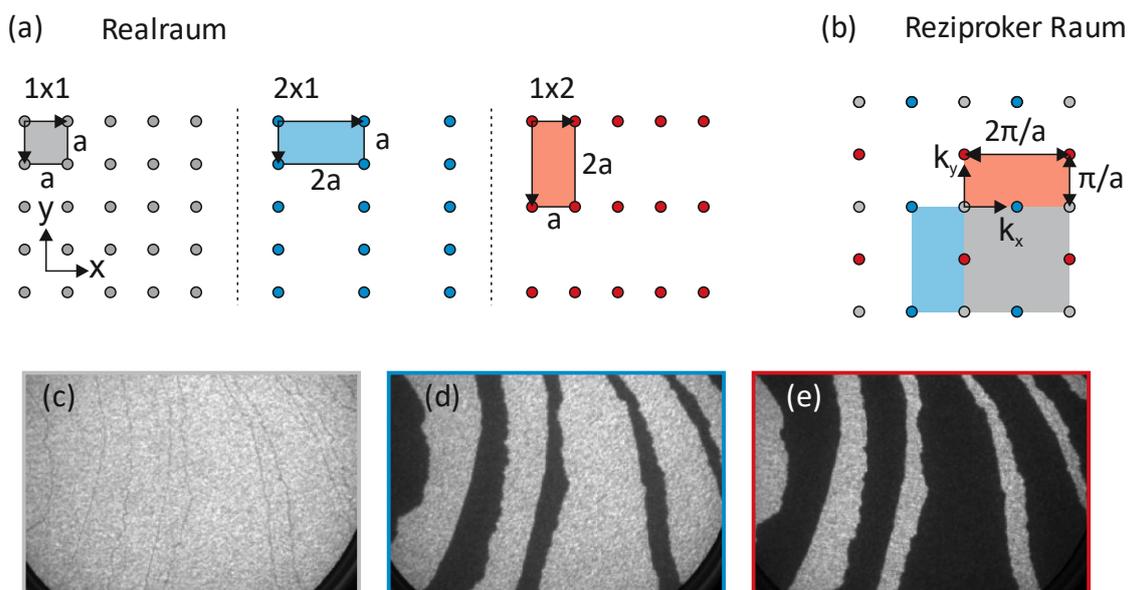


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung zur Entstehung von Hellfeld- und Dunkelfeldabbildungen. (a) Zweidimensionale Punktgitter der Si(100)-(1x1)-Oberfläche sowie der (2x1)- und (1x2)-Rekonstruktion. Die Gittervektoren sowie die Einheitszelle der Überstruktur sind jeweils farbig dargestellt. (b) Das reziproke Gitter zu den in (a) gezeigten Punktgittern. Graue Gitterpunkte entsprechen dem reziproken Gitter der (1x1)-Struktur und zusätzliche Gitterpunkte aufgrund der (2x1)- bzw. (1x2)-Rekonstruktion sind blau bzw. rot dargestellt. (c) Die Hellfeldabbildung mit dem spekularen (00)-Reflex zeigt lediglich dunkle Linien aufgrund des Stufenkontrasts. (d),(e) Die Dunkelfeldabbildungen zeigen einen Kontrast entsprechend des verwendeten Beugungsreflexes. Nach [141].

letzteren nicht in Richtung des ausgewählten Reflexes gebeugt werden bzw. der ausgewählte Reflex nicht Teil des reziproken Gitters der (1x2)-Oberfläche ist. In Analogie zeigt die Dunkelfeld-Messung in Abbildung 3.11 (e), für die ein Beugungsreflex der (1x2)-Rekonstruktion (rot) verwendet wurde, das zu (d) invertierte Bild der Domänen. Auf diese Weise geben Dunkelfeldabbildungen Aufschluss über lokale Unterschiede in der Kristallstruktur der Oberfläche.

Reflektivitätsmessungen

Von großem Wert sind die zuvor beschriebenen Reflektivitätskurven (engl. *low-energy electron reflectivity* – LEER) als Funktion der Elektronenenergie. Mit Hilfe von computergestützter Messmethodik ist es möglich, automatisiert eine Serie von LEEM-Bildern für unterschiedliche Energien aus einem festgelegten Energieintervall aufzunehmen. Während der Aufnahme eines Bildes wird die Elektronenenergie dabei konstant gehalten. Auf diese Weise erhält man einen Datensatz, der die Intensität eines Bildes aus $x \cdot y$ Pixeln für n Energieintervalle enthält, aus welchem sich die Intensität eines bestimmten Bildpunktes oder einer Gruppe von Punkten als Funktion der Energie extrahieren lässt. Diese Reflektivitätskurven werden deshalb auch oft als $I(V)$ - oder $I(E)$ -Kurven bezeichnet. Die Spektren können sowohl in Hellfeld- als auch in Dunkelfeld-Geometrie gemessen werden, sodass diese als ortsaufgelöste LEED- $I(V)$ -Kurven interpretiert werden können. Beim Vergleich mit herkömmlich gemessenen LEED- $I(V)$ -Spektren muss jedoch beachtet werden, dass in der Dunkelfeld-Geometrie der einfallende Strahl zum Teil nicht senkrecht auf die Probe fällt und somit einen nicht verschwindenden Wellenzahlvektor parallel zur Oberfläche hat.

μ -LEED

Verglichen mit einem herkömmlichen LEED-Instrument (Strahldurchmesser ca. 1 mm) bietet das LEEM mit einem Strahldurchmesser von etwa 15 μm bereits eine verbesserte laterale Auflösung bei Beugungsexperimenten. Jedoch stellt auch hier das Beugungsbild eine Überlagerung verschiedener Domänen der Oberfläche dar (vgl. Abbildung 3.11). Mit einer weiteren Apertur im magnetischen Strahlteiler kann die beleuchtete Fläche auf der Probe bis zu einem Durchmesser von etwa 200 nm reduziert werden [139]. In Anlehnung an Abbildung 3.11 ist es somit möglich, Beugungsbilder von benachbarten Domänen getrennt voneinander aufzunehmen. Im Beugungsbild der hellen Streifen aus Abbildung 3.11 (d) (2x1) würde das LEED-Bild demzufolge alle blauen und grauen Reflexe zeigen, während die dunklen Streifen (1x2) ausschließlich rote und graue Reflexe zeigen. In der experimentellen Durchführung erfordert dies selbstverständlich einen Wechsel zwischen der Nutzung der Kontrast- und der μ -LEED-Apertur.

Photoemissionselektronenmikroskopie

Die Photoemissionselektronenmikroskopie (engl. *photoemission electron microscopy* – PEEM) ist eine eigenständige Untersuchungsmethode, die jedoch in dem verwendeten System (Specs FE-LEEM P90) integriert ist [139]. Während der PEEM-Messung ist der Elektronenstrahl gewöhnlich durch eine Blende unterbrochen und die Probe wird mit einer UV-Lampe (100 W LOT-Oriel Quecksilber-Lampe) beleuchtet. Aufgrund des lichtelektrischen Effektes werden Elektronen aus der Oberfläche ausgelöst und im elektrischen Feld der Objektivlinse beschleunigt, sodass sie analog zu den rückgestreuten Elektronen im LEEM abgebildet werden können. Die verwendete Quecksilberlampe hat ein breites Spektrum, weshalb Intensitätsunterschiede hauptsächlich mit der Austrittsarbeit der betreffenden Bereiche zusammenhängen. Außerdem eignet sich diese Methode zur Justierung der abbildenden Elektronenoptik und zur Positionierung Probe, da mit der UV-Lampe die gesamte Probe beleuchtet wird. Neben der Hg-Lampe befindet sich auch eine Helium-Gasentladungslampe mit diskreten Photonenenergien (He I, $h\nu=21.2$ eV oder He II, $h\nu=40.8$ eV) an der Anlage, mit der Messungen der Bandstruktur $E(\vec{k})$ möglich sind.

Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie

Typischerweise wird bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (engl. *angle-resolved photoelectron spectroscopy* – ARPES) der Emissionswinkel der Elektronen variiert, indem die Probe relativ zum Analysator geneigt wird und so die Intensität als Funktion der kinetischen Energie und der Parallelkomponente des Wellenzahlvektors bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 3.1). Im Unterschied dazu kann im verwendeten LEEM-Instrument die Bandstruktur unter Verwendung eines Energiefilters vor dem Strahlteiler ohne Bewegung der Probe gemessen werden, da Photoelektronen über einen großen Bereich des Emissionswinkels gleichzeitig abgebildet werden [140]. Die Funktionsweise dieses Energiefilters wurde von Tromp *et al.* in [140] eingeführt und soll hier nur kurz beschrieben werden.

In Abbildung 3.12 ist das Prinzip des Energiefilters für die isotrope Emission von Photoelektronen mit drei kinetischen Energien $E_1 < E_2 < E_3$ veranschaulicht. In der Fokusebene der Objektivlinse zeigt die (k_x, k_y) -Verteilung (Winkelverteilung) der Photoelektronen konzentrische Kreise (vgl. (a)). Da die Elektronen nach der Emission als freie Elektronen behandelt werden, ist der Radius der Kreise proportional zur Wurzel der kinetischen Energie der Elektronen. Entsprechend zeigt die Darstellung von (k_x, k_y) als Funktion der Energie einen Paraboloiden (b). Aufgrund der Dispersion des magnetischen Strahlteilers werden Elektronen unterschiedlicher Energie auch unterschiedlich stark abgelenkt, sodass die Kreise konstanter Energie gegeneinander verschoben werden (Abbildung 3.12 (c)). Die Dispersion ist in erster Näherung proportional zur Elektronenenergie [140]. Der Energiefilter (orange gekennzeichnet) in der Fokusebene der Objektivlinse definiert einen Schnitt durch die (k_x, k_y) -Ebene, wobei das Koordinatensystem so gewählt werden kann, dass $k_x = \text{konst.}$

gilt (Abbildung 3.12 (a)). Nur die Elektronen ($E, k_x = \text{konst.}, k_y$) passieren demzufolge den Energiefilter und durchlaufen den Strahlteiler. Aufgrund der Dispersion des Strahlteilers werden die Elektronen nun entsprechend ihrer Energie aufgefächert. Abbildung 3.12 (d) zeigt das Bild in der Fokusebene hinter dem Strahlteiler einmal ohne Energiefilter als Überlagerung verschobener Kreise und mit Energiefilter als Spektrum (E, k_y). Wird der Energiefilter entlang der k_x -Richtung durch die Brillouinzone verschoben, lässt sich die gesamte Bandstruktur (E, k_x, k_y) rekonstruieren. Da das Spektrum in der Fokusebene hinter dem Strahlteiler entsteht, werden diese Messungen mit aktiver Zwischenlinse (LEED-Modus) durchgeführt.

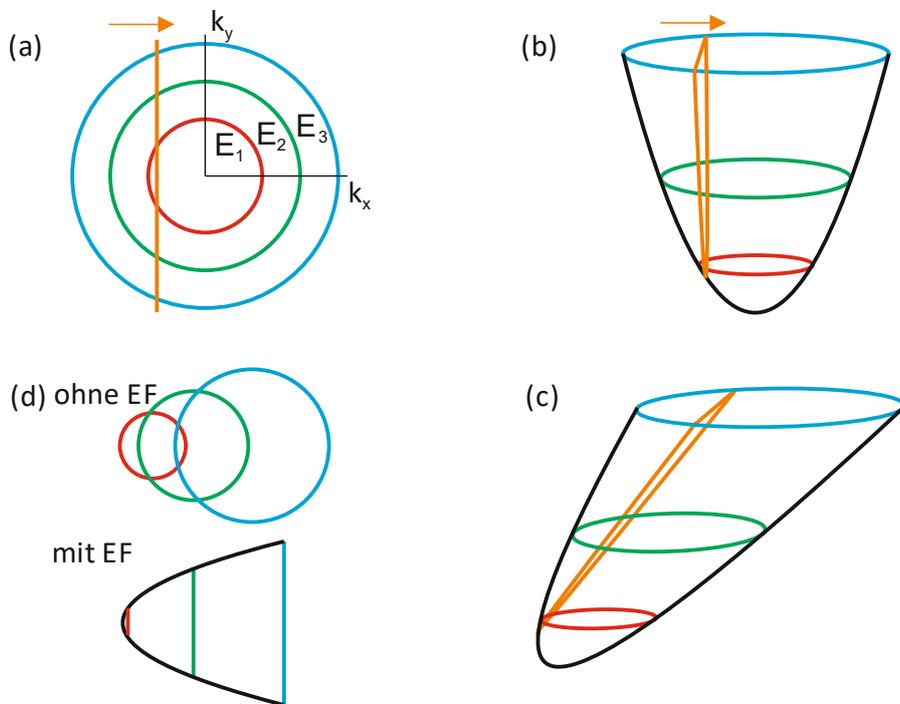


Abbildung 3.12: Funktionsweise des Energiefilters (EF) für homogen verteilte Zustände der Energie $E_1 < E_2 < E_3$. (a) Die Fokusebene der Objektivlinse zeigt die Verteilung der emittierten Photoelektronen als Funktion des Emissionswinkels (bzw. der Parallelkomponenten des Wellenzahlvektors k_x, k_y). Bei isotroper Emission bilden sich so konzentrische Kreise, deren Radius proportional zu \sqrt{E} wächst. Der Energiefilter (orange) befindet sich ebenfalls in der Fokusebene und schneidet für ein konstantes k_x entlang der k_y -Achse durch die Kreise. (b) Die Darstellung von (k_x, k_y) aus (a) als Funktion der Energie resultiert in einem Paraboloiden. (c) Aufgrund der Dispersion des Strahlteilers werden Elektronen unterschiedlicher Energie auch unterschiedlich stark abgelenkt, weshalb das Paraboloid verzerrt wird. (d) In der Fokusebene hinter dem Strahlteiler sind die Kreise unterschiedlicher Energie zueinander verschoben (dargestellt ohne EF). Mit EF wird somit für das ausgewählte k_x die Verteilung der Zustände als Funktion von E und k_y in die Fokusebene projiziert. Nach [140].

Der Energiefilter lässt sich automatisiert verschieben, sodass sich wie für die Reflektivitätskurven computergesteuert Spektren aufnehmen lassen. Mit Hilfe der Gesichtsfeldblende kann außerdem ein gewünschter Bereich der Oberfläche ausgewählt werden, von dem die Bandstruktur bestimmt werden soll.

Bei der Auswertung der Datensätze muss berücksichtigt werden, dass mit jeder Position des Energiefilters sich auch der Eintrittswinkel der Elektronen in den Strahlteiler verändert. Die Korrektur dieses Effektes sowie die Kalibrierung der Energieachse sind in Anhang 9.2 beschrieben.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Seit der Entwicklung der Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy* – AFM) durch Binning *et al.* [155] hat sich diese als Standardmethode zur Untersuchung von Oberflächen auf der Mikro- und Nanometerskala etabliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode verwendet, um die Oberflächenmorphologie von PASG-Graphen und von Graphenproben nach der Nickelabscheidung zu untersuchen. Das Funktionsprinzip beruht auf den Kräften zwischen wenigen Frontatomen einer Messspitze und den Atomen der zu untersuchenden Oberfläche [155,156] und soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

Die Kraft zwischen der Spitze und der Probe setzt sich aus kurzreichweitigen repulsiven Kräften wie der Pauli-Abstoßung und langreichweitigen attraktiven Kräften wie der van der Waals-Wechselwirkung zusammen. Die Kraft zwischen zwei einzelnen Atomen wird oft mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials beschrieben und lässt sich durch Integration auf die Wechselwirkung einer Spitze mit der ausgedehnten Probenoberfläche erweitern [156]. Der qualitative Verlauf der Kraft zwischen Spitze und Probe ist in Abbildung 3.13 (a) gezeigt. Für kleine Abstände ist die Kraft zwischen beiden größer null bzw. abstoßend. Eine Messung in diesem Regime wird als Kontaktmodus bezeichnet, der den einfachsten Funktionsmodus darstellt. Aufgrund der Wechselwirkung wird der Federbalken (auch *cantilever*), an dem sich die Spitze befindet, während der lateralen Bewegung über die Probe verbogen. Die Verbiegung und damit die Kraft auf die Spitze kann mit Hilfe eines Regelkreises konstant gehalten werden, indem der Abstand zwischen Probe und Spitze angepasst wird. Die Abstandsänderung als Funktion der lateralen Position ergibt schließlich die topografische Information. Die laterale Bewegung der Probe sowie die Abstandsänderung werden durch Piezoelemente durchgeführt. Die Bewegung des Federbalkens wird durch einen Laser verfolgt, der von dessen Rückseite auf eine positionsempfindliche Photodiode bestehend aus vier getrennten Photodioden reflektiert wird [156]. Aus den Signalen der einzelnen Dioden kann die Auslenkung des Federbalkens ermittelt werden.

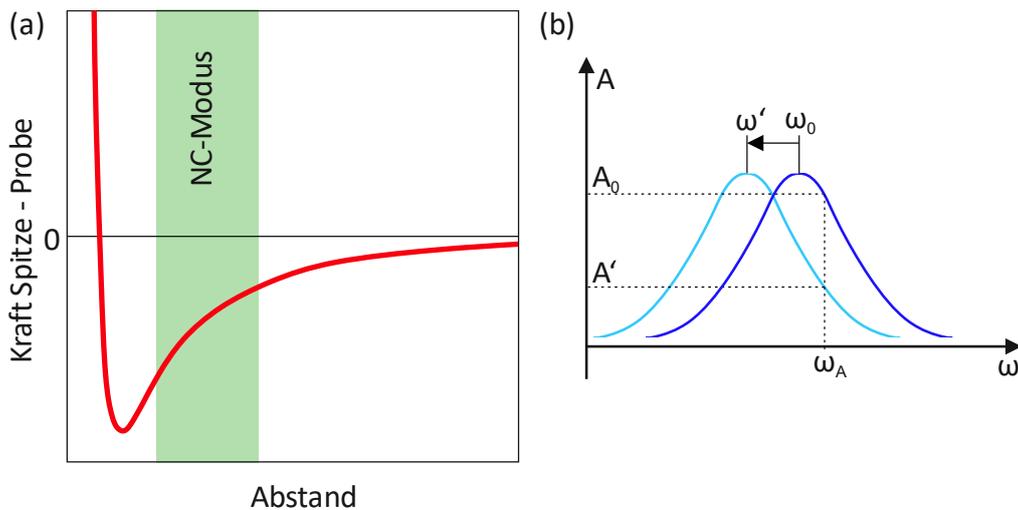


Abbildung 3.13: (a) Qualitativer Verlauf der Kraft F_{SP} zwischen Spitze und Probe als Funktion von deren Abstand zueinander (nach [28]). (b) Schwingungsamplitude (im kontaktlosen Messmodus) als Funktion der Anregungsfrequenz weit entfernt von der Probe (dunkelblau) und in Probennähe (hellblau). Die Resonanzfrequenz der Spitze verschiebt sich aufgrund der zunehmenden Kraft zwischen Spitze und Probe in Probennähe. Die Schwingungsamplitude bei der Anregungsfrequenz nimmt entsprechend ab. Nach [28].

Im Unterschied zum Kontaktmodus wird bei dem in dieser Arbeit verwendeten Nichtkontakt-Modus (engl. non-contact mode, NC-Modus) die Spitze im attraktiven Regime der Kraft zwischen Spitze und Probe betrieben (vgl. Abbildung 3.13 (a)). Dabei wird die Spitze durch ebenfalls piezoelektrische Erreger zu Schwingungen nahe ihrer Resonanzfrequenz ω_0 angeregt, weshalb dieser Modus auch als dynamischer Messmodus bezeichnet wird. In hinreichend großer Entfernung zur Probe wird die Amplitude der Schwingung maximal für die Anregung nahe der Eigenfrequenz ω_0 (siehe Abbildung 3.13 (b)). Im Arbeitsabstand des NC-Modus beeinflussen die attraktiven Kräfte zwischen Probe und Spitze zunehmend die Schwingung des Federbalkens, was in einer veränderten, effektiven Federkonstante $k_{\text{eff}} = k + f$ resultiert [156]. Dabei bezeichnet k die Federkonstante für den Fall der freien Schwingung entfernt von der Probe und $f = -dF_{SP}/dz$ den Gradienten der Kraft F_{SP} zwischen Spitze und Probe [156]. Für die Resonanzfrequenz in Probennähe gilt $\omega' \propto \sqrt{k_{\text{eff}}}$, sodass diese zu kleineren Werten bzw. die Resonanzkurve zu kleineren Frequenzen verschoben ist [156]. In Abbildung 3.13 (b) ist die Resonanzkurve für den ungedämpften Fall (Eigenfrequenz ω_0 , dunkelblau) und im Regime der attraktiven Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze (Eigenfrequenz ω' , hellblau) dargestellt. Im verwendeten Messmodus wird die Spitze mit einer festen Frequenz ω_A angeregt, sodass sich die Schwingungsamplitude A' in Probennähe verglichen mit der ungedämpften Amplitude A_0 verringert (vgl. Abbildung 3.13 (b)). Mit Hilfe eines Regelkreises wird die zuvor eingestellte Amplitude konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe korrigiert wird. Aus dem Regelsignal ergibt sich die Information über die Topografie.

Die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem *Park Systems XE-100* durchgeführt. In diesem Gerät ist die laterale Bewegung des xy-Scanners von der eindimensionalen Bewegung des z-Scanners, von dem die Höheninformation gewonnen wird, getrennt. Der xy-Scanner ermöglicht eine maximale Bildgröße von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Das Gerät ist darüber hinaus mit einem optischen Mikroskop ausgestattet, welches eine grobe Positionierung der Probe ermöglicht. Zur Auswertung der Messungen wurde das für die Rastersondenmikroskopie entwickelte Programm *WSxM* verwendet [157].

3.4 Elektronenstrahlverdampfer

Die Experimente zur Abscheidung von Nickel auf Graphen bzw. Pufferschicht wurde in-situ im Niederenergie-Elektronenmikroskop mit einem Elektronenstrahlverdampfer durchgeführt, dessen Aufbau und Funktionsweise in diesem Abschnitt erläutert werden sollen. Eine Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 3.14 dargestellt, in der wesentliche Bestandteile beschriftet sind. Die Nickelatome werden aus einem Draht aus reinem Nickel ausgelöst, der durch Elektronenstoß aufgeheizt wird.

Elektronen werden durch Glühemission aus dem Filament bereitgestellt und durch eine Hochspannung von 600V bis 800V auf das Ende des Drahts beschleunigt. Der resultierende Emissionsstrom zwischen Filament (Kathode) und Draht (Anode) beträgt in der Regel wenige Milliampere. Der Draht schmilzt an der Spitze, sodass sich eine kleine Kugel aus Nickel mit einem Durchmesser von etwa 2 - 3 mm bildet, aus der im Betrieb kontinuierlich Atome austreten. Ein Teil der austretenden Atome ist nach dem Elektronenstoß ionisiert, sodass mit einem Ionendetektor (auch: Flussdetektor) am Ausgang des Verdampfers der Strom austretender Ionen gemessen werden kann. Für einen bestimmten Emissionsstrom und eine bestimmte Elektronenenergie ist der Ionenfluss proportional zum Gesamtfluss der verdampften Nickelatome. Der Ionenfluss ist somit ein Maß für den Materialtransport auf die

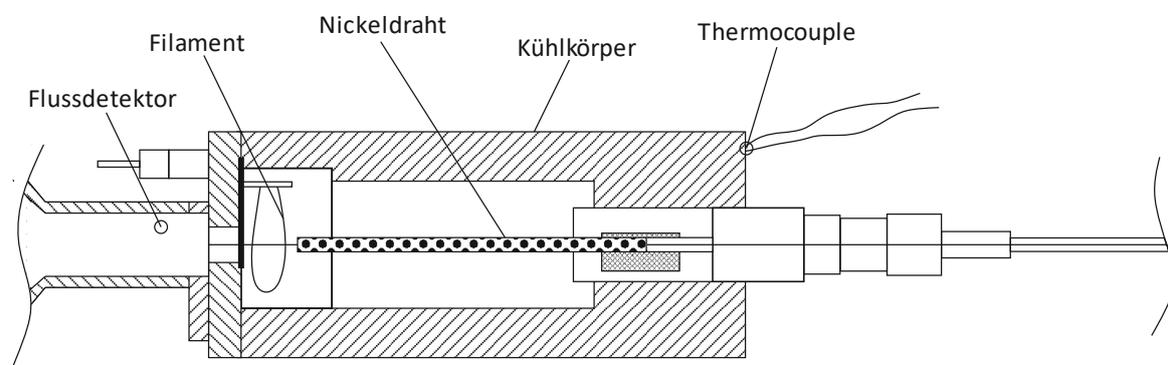


Abbildung 3.14: Schematische Abbildung zum Aufbau des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers. Durch Elektronenstöße werden Atome aus dem Nickeldraht ausgelöst und auf die Probe abgeschieden. Nach [216].

Probe. Zu Beginn des Verdampfungsprozesses desorbieren zusätzlich Gas oder Kontaminationen vom Draht und den Innenwänden, die zu einem anklingenden Ionenfluss pro Zeiteinheit führen. Sobald der Ionenfluss zeitlich konstant ist (bei ansonsten konstanten Prozessparametern), wird ausschließlich Material vom Draht abgetragen. Ein Kühlkörper aus Kupfer, der von einer externen Wasserversorgung gekühlt wird, verhindert eine Erwärmung des gesamten Verdampfers und den damit verbundenen Druckanstieg. Die Temperatur des Kühlkörpers wird dabei ständig durch ein Thermocouple an dessen Außenhülle kontrolliert.

Die Experimente in dieser Arbeit wurden mit dem UHV-Elektronenstrahlverdampfer „EFM 3“ der Firma Omicron durchgeführt, der in dieser Ausstattungsvariante auch über eine Blende vor dem Ausgang des Verdampfers verfügt. Bei geschlossener Blende können die Prozessparameter eingestellt und der Draht ausgeheizt werden, ohne gleichzeitig die Probe zu kontaminieren.

4 Polymerunterstütztes Sublimationswachstum auf SiC(0001)

Die mit der Sublimationszüchtung in Atmosphäre hergestellten Graphenschichten weisen gegenüber im UHV hergestellten Proben eine deutlich verbesserte Morphologie auf [61]. Dennoch sind gewisse Schwankungen in der Homogenität und Stufenstruktur zu beobachten. Wie in der Einleitung und in Abschnitt 2.3 erläutert wurde, kann die Qualität der Graphenproben und die Reproduzierbarkeit in deren Herstellung durch das polymerunterstützte Sublimationswachstum (engl. *polymer-assisted sublimation growth* – PASG) weiter erhöht werden [11,89,91,92,158]. Die standardisierte Durchführung des PASG-Prozesses sowie die Optimierung der Prozessparameter für den in Referenz [13] beschriebenen Hochtemperaturofen sind Gegenstand dieses Kapitels. Eine Anleitung zum PASG-Prozess, die sich im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von Monolagen-Graphen bewährt hat, ist in Anhang 1 gegeben.

4.1 Untersuchungen zur Optimierung des PASG-Prozesses

Die Funktionsweise und der Ablauf des PASG-Prozesses sind in [11,91,159] detailliert aufgeschlüsselt und sollen hier nur kurz umrissen werden. In Abbildung 4.1 ist die Entwicklung der Oberfläche einer Probe über die verschiedenen Prozessschritte anhand von AFM-Bildern und C1s-Detailspektren exemplarisch dokumentiert. Nach einer nasschemischen Reinigung wird eine dünne Polymerschicht auf die Oberfläche aufgetragen und die Probe bei 900 °C im Vakuum angelassen. Im Anschluss wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt, um durch die Kondensation von Kohlenstoff die Zahl der Nukleationspunkte für die Pufferschicht zu erhöhen [89]. Das Wachstum der Pufferschicht findet anschließend bei 1400 °C in Argonatmosphäre statt. Die Pufferschicht wird in einem weiteren Prozessschritt bei etwa 1750 °C in eine Graphen-Lage konvertiert.

Die Oberfläche des verwendeten Siliziumkarbid-Substrats (6H-SiC(0001)¹, CMP-poliert) nach der nasschemischen Reinigung [160] ist in Abbildung 4.1 (a) gezeigt. Die deutlich sichtbaren Stufen der SiC-Oberfläche haben eine Höhe von 0.25 nm bzw. entsprechen einer SiC-Bilage. Im Anschluss wird eine dünne Polymerschicht (Photoresist AZ5214E) mittels Flüssigphasen-Abscheidung auf die Probenoberfläche aufgetragen. Hierzu kann reiner Photoresist [11] oder eine Lösung aus Photoresist und Isopropanol [89,161] verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde mit unverdünntem Photoresist gearbeitet, da für die Isopropanol-Lösung keine Verbesserung der Probenqualität zu beobachten ist. Das Auftragen geschieht in einem Ultraschallbad bei 30 °C und anschließend wird die Probe etwa 60 Sekunden mit Isopropanol abgespült, bevor sie mit einem zusätzlichen Tropfen Isopropanol für weitere 60 Sekunden auf einem Spincoater unter Stickstofffluss getrocknet wird.

¹ Sofern nicht anders angegeben, beträgt der Fehlwinkel der verwendeten Substrate etwa 0.1°.

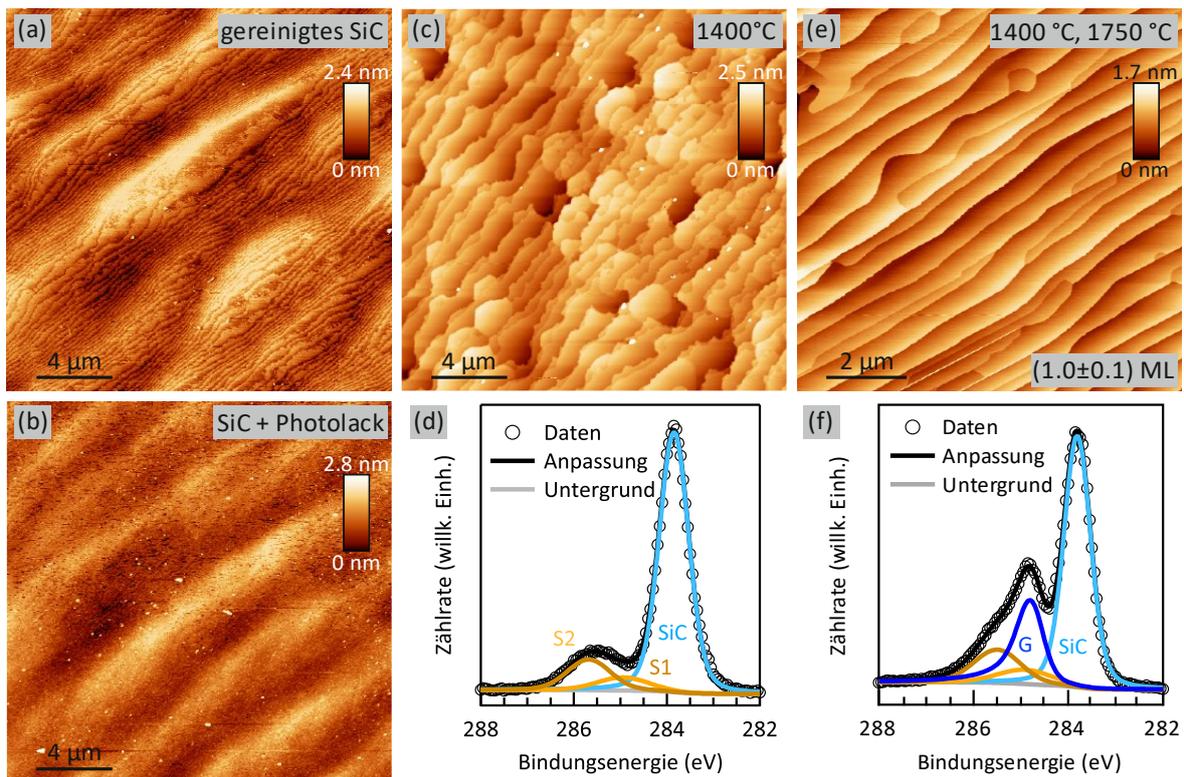


Abbildung 4.1: AFM-Bilder der Substratoberfläche nach der nasschemischen Reinigung (a) und nach Aufbringen des Polymers (b). AFM-Bild nach der Bildung der Pufferschicht bei 1400 °C (c) und das zugehörige C1s-Detailspektrum mit den typischen Komponenten der Pufferschicht (d). AFM-Bild nach dem Prozessschritt bei 1400 °C und anschließendem Graphenwachstum bei 1750 °C (e). Im C1s-Detailspektrum (f) entsteht eine zusätzliche, asymmetrische Komponente. Die mittlere Schichtdicke beträgt (1.0 ± 0.1) ML.

Hierdurch soll eine dünne und homogene Bedeckung erreicht werden. Die AFM-Topografie der Oberfläche nach dem Auftragen des Polymers ist in Abbildung 4.1 (b) gezeigt. Einerseits sind die Stufen des Substrats nicht mehr zu erkennen, andererseits hat sich die Oberflächenrauigkeit durch das Polymer nicht nennenswert erhöht. Die Auswertung des RMS-Wertes der Oberflächenrauigkeit hat sowohl vor als auch nach dem Aufbringen des Polymers 0.4 nm ergeben. Das spricht für eine homogene Bedeckung der Oberfläche.

Vor dem Graphenwachstum wird die polymerbedeckte Probe im Vakuum bei 900 °C für etwa 30 min geheizt, wodurch sich das Polymer zersetzt und die Adsorbate ein ungeordnetes Kohlenstoff-Netzwerk bilden [89,158,161]. Die Graphitisierung wird ähnlich dem konventionellen Wachstum in Argonatmosphäre [61] vorgenommen. Typische Wachstumstemperaturen liegen bei 1400 °C [161] und 1750 °C bis 1900 °C [11,89,159] für Pufferschicht- bzw. Monolagen-Wachstum, wobei sich bereits ab etwa 1300 °C erste Pufferschichtdomänen aus dem zusätzlich vorhandenen Kohlenstoff des Polymers bilden [11]. Im Fall von Monolagen-Wachstum kann außerdem ein Zwischenschritt von wenigen Minuten bei 1300 °C bis 1400 °C eingeführt werden, während dem sich die Pufferschichtdomänen ausbreiten

können, ohne dass sich an anderer Stelle das Substrat bei der Bildung von Graphendomänen bereits zersetzt [11,159]. In Abbildung 4.1 (c) ist die Topografie nach dem Zwischenschritt bei 1400 °C dargestellt. Aus den Kohlenstoffatomen des Polymers und des Substrats bildet sich die Pufferschicht und die Stufen des Substrats ziehen sich dabei zurück. Zum einen kann teilweise eine Sequenz von 0.25 nm und 0.5 nm hohen Stufen wie in [11] beobachtet werden, die als Folge der unterschiedlichen Stabilität der einzelnen Oberflächenterminierungen entsteht. Zum anderen sind auch Stufen mit der Höhe einer halben Einheitszelle (0.75 nm) zu finden. Das C1s-Detailspektrum in Abbildung 4.1 (d) lässt sich mit den typischen Komponenten einer Pufferschicht anpassen (vgl. Abschnitt 3.1). Es hat demzufolge noch kein nachweisbares Graphen-Wachstum stattgefunden. Dieses setzt anschließend in einem weiteren Prozessschritt bei etwa 1750 °C ein. In Abbildung 4.1 (e) ist die Topografie nach diesem Schritt gezeigt. Der überwiegende Teil der Stufen ist 0.75 nm hoch und die Sequenz aus kleineren Stufen zeigt sich nur vereinzelt als balkonartige Vorsprünge an den Stufenkanten. Zur Anpassung des C1s-Detailspektrums (Abbildung 4.1 (f)) ist nun eine zusätzliche, asymmetrische Komponente (G) notwendig, die den sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen von Graphen zuzuordnen ist. Die mittlere Bedeckung beträgt (1.0 ± 0.1) ML.

Darüber hinaus wurde der Einfluss des Argon-Flusses während des Prozesses in Referenz [158] untersucht, wobei Graphen-Wachstum ohne angelegten Argon-Fluss im Rahmen der Studie in der geringsten Stufenhöhe von 0.25 nm bzw. 0.5 nm nach dem Prozess resultierte. Dies entspricht ein bzw. zwei einzelnen SiC-Bilagen. Die Minimierung der Stufenhöhe ist erstrebenswert, da hohe Stufen negativen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Graphens haben [86,89]. Beim konventionellen Graphen-Wachstum in Argonatmosphäre [13,61] wird vor dem eigentlichen Prozess eine 15-minütige Reinigungsprozedur in 1 bar reiner Wasserstoffatmosphäre bei 1450 °C bis 1550 °C durchgeführt [13,38,61,151], um Polierschäden auf der Oberfläche des SiC-Substrats zu entfernen. Dieser Vorgang wird als Wasserstoffätzen bezeichnet. Hierdurch kommt es zur Stufenbündelung, sodass die einzelnen SiC-Bilagen zu hohen Stufen (≥ 1.5 nm) und dementsprechend breiten Terrassen zusammenlaufen [13]. Jedoch ergeben sich auf diese Weise auch wohl definierte, parallele Stufenkanten, an denen die Nukleation von Graphen kontrolliert beginnt. Für PASG-Graphen wird dieser Prozess in der Regel nicht durchgeführt [11], da das Polymer für die kontrollierte Nukleation von Graphen sorgt. Die resultierenden Stufenhöhen nach dem Graphen-Wachstum sind entsprechend kleiner.

Es soll im Folgenden zunächst der Frage nachgegangen werden, ob milderes Wasserstoffätzen bei geringeren Temperaturen ebenfalls eine verbesserte Substratoberfläche jedoch ohne Stufenbündelung ergibt und wie sich die Vorbehandlung auf das Resultat nach dem PASG-Prozess auswirkt. Generell findet vergleichsweise homogenes Graphen-Wachstum auf SiC-Oberflächen mit kleinen Stufen statt, während Inhomogenität in der Bedeckung mit hohen Stufen einhergeht [159], die es folglich zu vermeiden gilt. Neben dem Wasserstoffätzen soll der Einfluss der Temperatur im Zwischenschritt auf die Morphologie

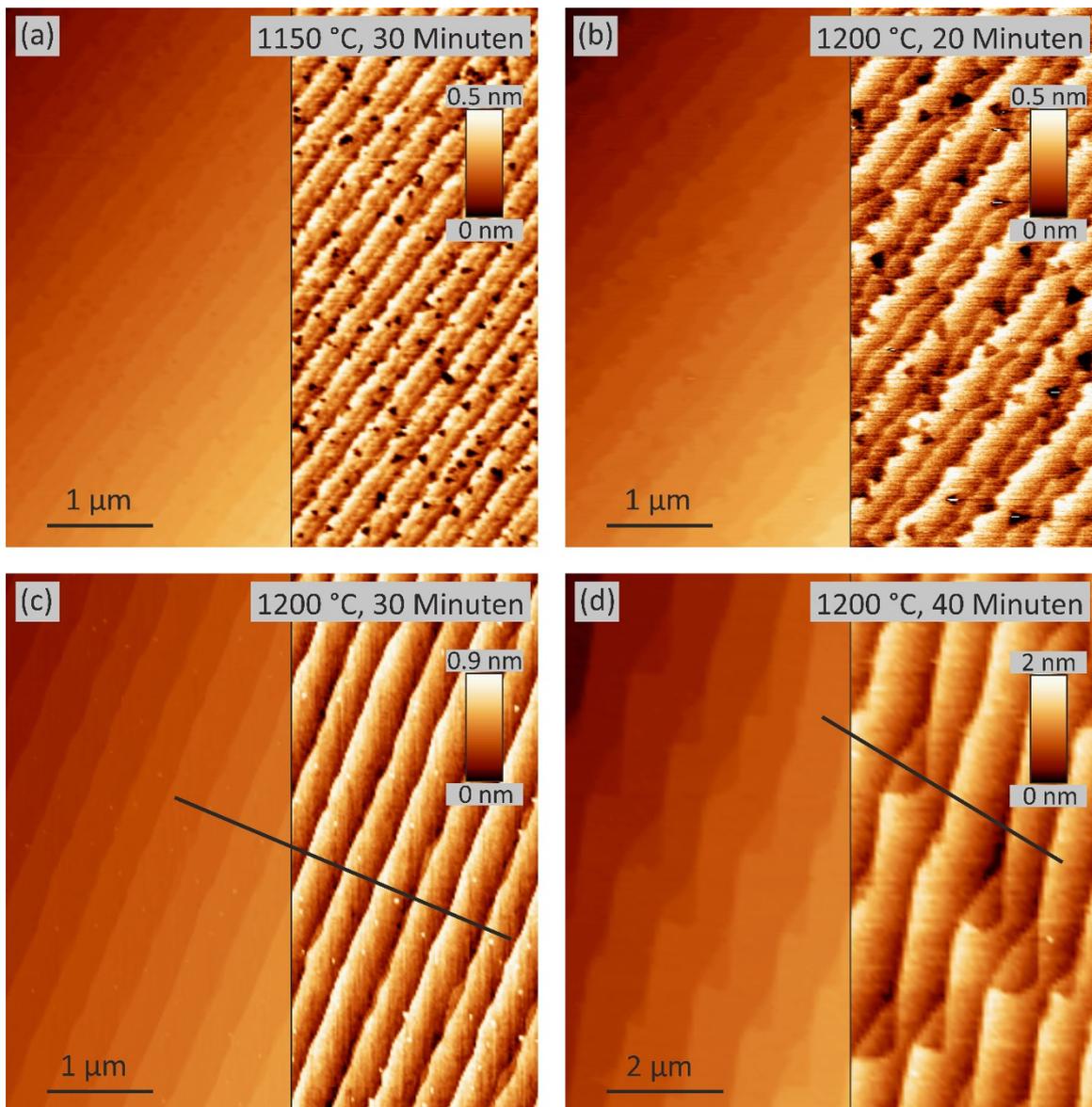


Abbildung 4.2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Proben nach dem Wasserstoffätzen. Der linke Teil der Bilder ist so dargestellt, dass die Flächen einer Terrasse keine Neigung aufweisen; im rechten Teil wurde auf diese Anpassung verzichtet. Das Wasserstoffätzen wurde bei 1150 °C für 30 min (a) bzw. bei 1200 °C für 20 min (b), 30 min (c) und 40 min (d) durchgeführt. Entlang der eingezeichneten Linien in (c) und (d) wurden die Linienprofile in Abbildung 4.3 gemessen.

und die Bedeckung der Oberfläche untersucht werden. Schließlich soll auch das Wachstum von Monolagen-Graphen in drei Prozessschritten wie in [89] getestet und optimale Wachstumsparameter gefunden werden.

In Abbildung 4.2 ist die AFM-Topografie verschiedener Proben nach dem Wasserstoffätzen bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Zeiten dargestellt. Hierbei ist

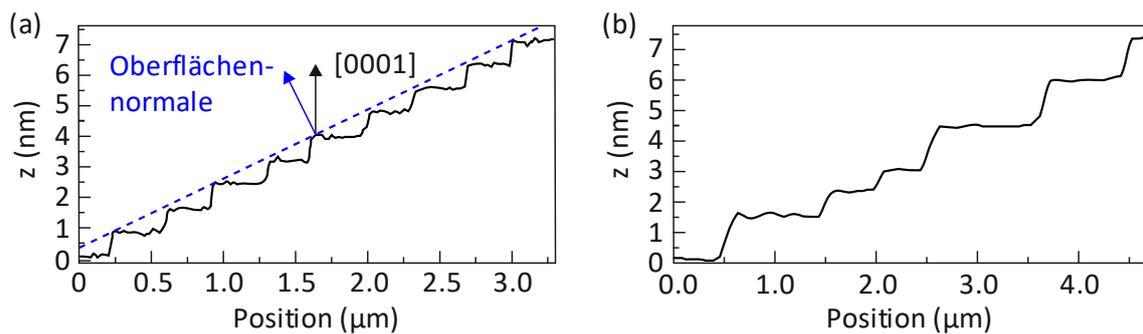


Abbildung 4.3: (a) Höhenprofil entlang der Linie in Abbildung 4.2 (c). Die Terrassen sind 300 nm bis 400 nm breit und die Stufen einheitlich 0.75 nm hoch. Die makroskopische Oberfläche ist blau eingezeichnet. Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der [0001]-Richtung gibt den Fehlwinkel der SiC-Oberfläche an. (b) Höhenprofil entlang der Linie in Abbildung 4.2 (d). Die Terrassen sind hier bis zu 1 µm breit und die Stufen 1.5 nm hoch. Die dreieckigen Einkerbungen entlang der Stufenkanten sind 0.75 nm hoch. Der Fehlwinkel der beiden Proben beträgt an den untersuchten Stellen etwa 0.1°.

jeweils die linke Seite des Bildes so dargestellt, dass die Flächen einer Terrasse keine Neigung aufweisen und aus den Daten somit Höhenprofile extrahiert werden können. Auf der rechten Seite der Bilder wurde auf diese Anpassung verzichtet, um Augenmerk auf die Morphologie der Oberfläche zu legen. Als Ausgangspunkt wurden 1150 °C und eine Dauer des Prozesses von 30 min gewählt. Nach dem Prozess zeigt die Oberfläche in (a) Stufenhöhen von weniger als 0.75 nm. Jedoch sind die Stufenkanten sehr unregelmäßig und die Oberfläche von vielen Löchern auf den Terrassen geprägt, in denen die oberste SiC-Bilage teilweise zersetzt wurde. Um die Zersetzung weiter voranzutreiben, wurde die Temperatur in weiteren Schritten leicht erhöht. Bei 1200 °C und einer Prozessdauer von 20 min (Abbildung 4.2 (b)) ist die Stufenhöhe vergleichbar, jedoch zeigen sich vereinzelt dreieckige Vertiefungen anstelle der Löcher in (a). Bei einer Prozessdauer von 30 min (c) sind diese Vertiefungen nicht zu beobachten und es bilden sich regelmäßige, parallele Stufen mit einer Höhe von 0.75 nm, was einer halben 6H-SiC-Einheitszelle entspricht.

Dies wird im Höhenprofil in Abbildung 4.3 (a) deutlich, das entlang der schwarzen Linie entnommen wurde. Außerdem beträgt die Breite der Terrassen etwa 300 nm bis 400 nm. Während die Oberfläche der Terrassen in [0001]-Richtung orientiert ist, ist hier exemplarisch die makroskopische Oberfläche des Substrats blau eingezeichnet. Der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der [0001]-Richtung gibt den Fehlwinkel der Probe an, der an dieser Position der Probe etwa 0.1° beträgt.

Wird die Prozessdauer weiter auf 40 min erhöht, verstärkt sich auch die Stufenbündelung (Abbildung 4.2 (d)). Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie ist in Abbildung 4.3 (b) dargestellt. Die Stufen sind jetzt vorwiegend 1.5 nm hoch und bis zu 1 µm breit, so dass der Fehlwinkel auch hier etwa 0.1° beträgt. An den Stufenkanten bilden sich dreieckige Einkerbungen, die 0.75 nm unter der oberen und über der unteren Terrasse liegen. Sie liegen damit genau auf Höhe einer halben Einheitszelle. Die makroskopischen Stufen, die aufgrund des Fehlwinkels der Oberfläche zur [0001]-Richtung entstehen, verlaufen an dieser

Position nicht genau entlang einer stabilen Terminierung S_N (vgl. Abschnitt 2.1). Die Stufenkanten S_N sind stabiler als Stufenkanten S_D , da die äußersten Atome von S_N drei Bindungen zu nächsten Nachbarn haben, während die von S_D nur zwei Bindungen zu nächsten Nachbarn haben¹ [25,26]. Die Stufen in (d) setzen sich deshalb aus längeren S_N -Abschnitten und kürzeren instabilen und somit schnell ätzenden S_D -Abschnitten zusammen. So entsteht die beobachtete „Sägezahn“-Struktur. Die Überreste der Terrassen auf Höhe einer halben Einheitszelle sind aufgrund der hexagonalen Stapelung in der Mitte der 6H-Einheitszelle 60° um die \vec{c} -Achse rotiert (vgl. Abschnitt 2.1) und somit auch die Orientierung der stabilen Terminierung S_N . Für die kleinen Terrassen bleibt deshalb die Stufenkante mit einer Orientierung erhalten, die für die größeren Terrassen besonders instabil ist.

Die beste Kombination der Parameter zum Wasserstoffätzen liegt diesen Ergebnissen zufolge bei 1200°C und im Bereich zwischen 20 und 30 min. Hier hat bereits eine Vorstrukturierung der Oberfläche stattgefunden ohne die Stufenhöhe durch Stufenbündelung zu weit zu erhöhen. Im weiteren Verlauf wird die Auswirkung dieses Ausgangszustandes auf das Resultat des PASG-Prozesses vorgestellt.

Die in Abbildung 4.2 gezeigten Proben werden nun als Ausgangspunkt für den PASG-Prozess verwendet, bevor im Anschluss das Wachstum an nicht wasserstoff-geätzten Proben diskutiert wird. In Abbildung 4.4 sind die AFM-Topografien nach dem Wachstum gezeigt, wobei die Reihenfolge aus Abbildung 4.2 übernommen wurde. Die für den PASG-Prozess verwendeten Temperaturen sowie die mittels XPS bestimmte Schichtdicke sind jeweils im Bild angegeben. In Abbildung 4.4 (a) ist die Topografie nach dem Wachstum bei 1350°C und anschließend 1750°C für jeweils 5 min und vorangegangenen Wasserstoffätzen bei 1150°C (20 min) gezeigt. Die Oberfläche zeigt regelmäßige parallele Stufenkanten mit einer Höhe von 0.75 nm. Verglichen mit der Oberfläche nach dem Wasserstoffätzen hat leichte Stufenbündelung stattgefunden, sodass die minimale Stufenhöhe von 0.25 nm bzw. 0.5 nm nicht mehr existiert. Die teilweise zersetzte Oberfläche nach dem Wasserstoffätzen hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Oberflächenstruktur nach dem Wachstum und es ergibt sich eine homogene Bedeckung mit einer Lage Graphen über große Bereiche.

Für die Proben aus Abbildung 4.2 (b) und (c) mit mittlerer Stufenhöhe von weniger als 0.75 nm (b) bzw. genau 0.75 nm (c) resultiert der PASG-Prozess ebenfalls in homogenen Graphenschichten. Unabhängig von der Stufenhöhe im Ausgangszustand sind die Terrassen des Substrats während des Wachstums zu Stufen äquivalent zu einer halben 6H-SiC-Einheitszelle zusammengelaufen bzw. erhalten geblieben. Demzufolge ist lediglich die stabilste Oberflächenterminierung des SiC nach dem Wachstum vorhanden. Kruskopf *et al.* berichten, dass eine hohe Heizrate von etwa 400 K/min das Durchschreiten des kritischen Temperaturfensters von etwa 1300°C bis 1500°C ermöglicht, bevor die Stufenbündelung

¹ Davon befinden sich ein (S_D) bzw. zwei (S_N) nächste Nachbarn in derselben SiC-Bilage und ein Nachbaratom in der nächst tieferen Lage.

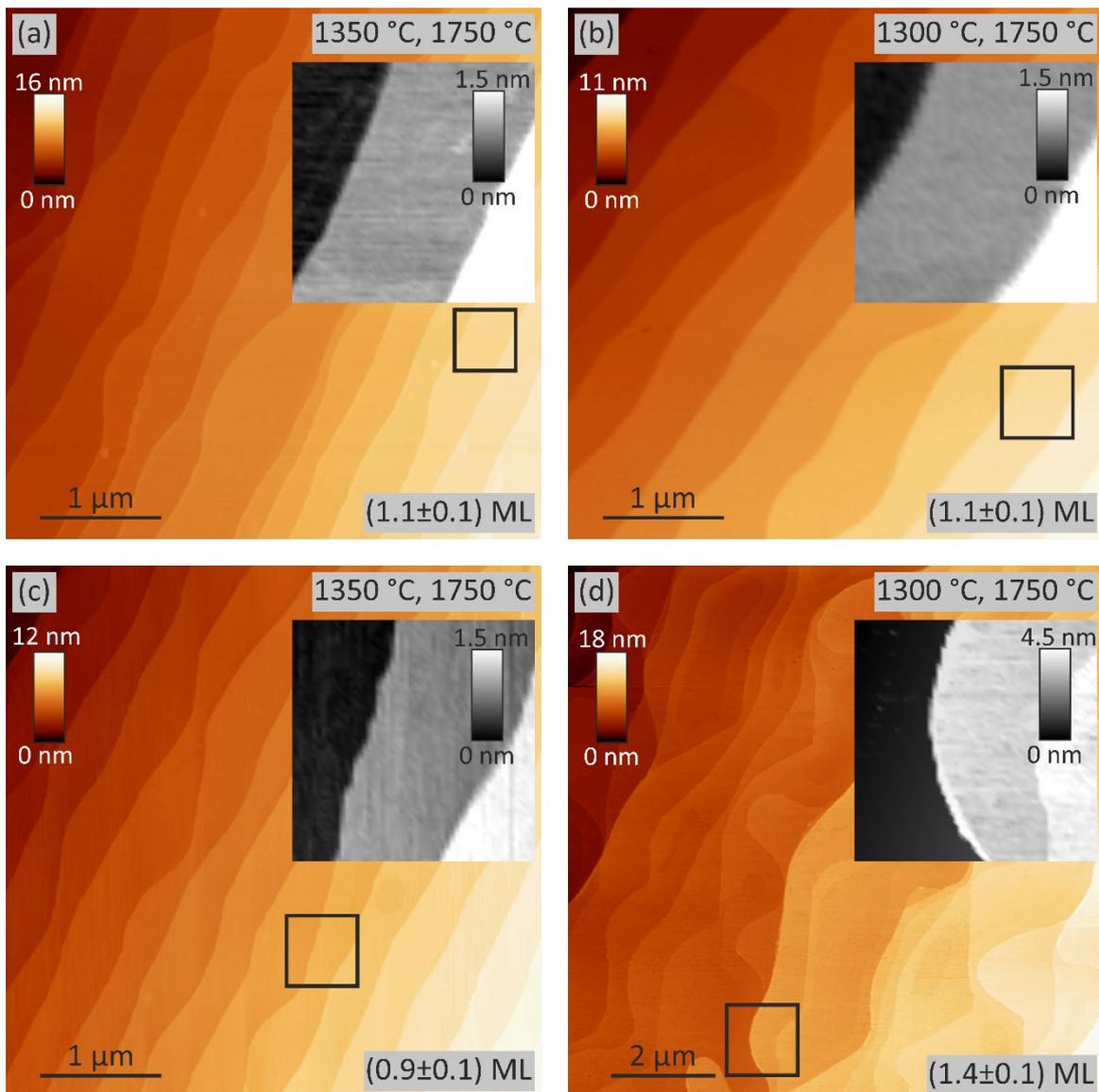


Abbildung 4.4: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen nach dem PASG-Prozess in zwei Schritten und vorangegangenem Wasserstoffätzen (vgl. Abbildung 4.2). Zur besseren Orientierung wurde die Reihenfolge der Bilder aus Abbildung 4.2 beibehalten. Die verwendeten Temperaturen sowie die mittels XPS ermittelte Schichtdicke in Monolagen Graphen sind im Bild angegeben. Die markierten Positionen sind zusätzlich vergrößert dargestellt.

zur Ausbildung von 0.75 nm hohen Stufen führt [11]. Da die maximale, tatsächliche Heizrate¹ hier mit etwa 180K/min geringer ist, kann die Stufenbündelung nicht verhindert werden.

Eine weitere Ursache für die beobachtete Stufenhöhe stellt der Fehlwinkel der verwendeten Proben dar. Während die in Referenz [11] verwendeten Proben einen Fehlwinkel von

¹ Die maximale Heizrate ist durch die Leistung des HF-Generators begrenzt.

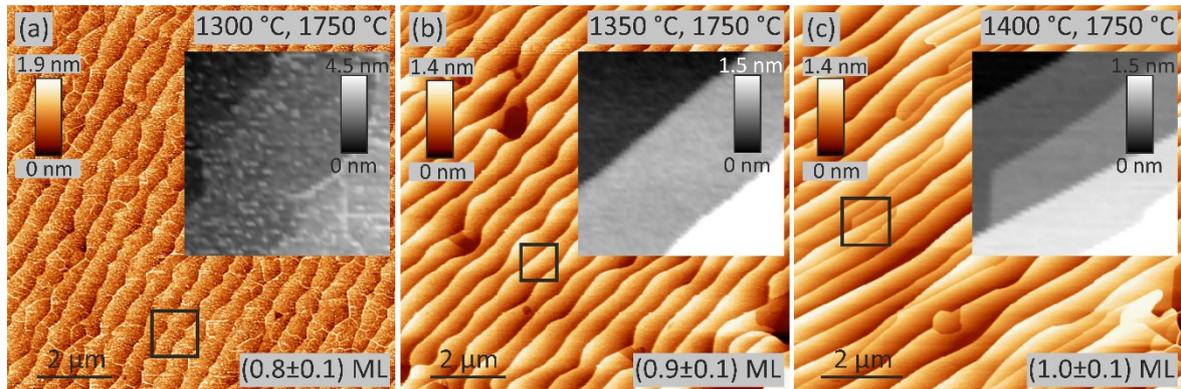


Abbildung 4.5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen nach dem PASG-Prozess in zwei Schritten bei 1300 °C (a), 1350 °C (b) und 1400 °C (c) im ersten und jeweils 1750 °C im zweiten Schritt ohne vorangegangenes Wasserstoffätzen. Die markierten Positionen sind zusätzlich vergrößert gezeigt und so dargestellt, dass die Flächen einer Terrasse keine Neigung aufweisen. Die aus dem Prozess resultierende Schichtdicke ist rechts unten im Bild angegeben. Die Prozesstemperatur wurde jeweils 5 min gehalten.

etwa 0.05° aufweisen, zeigen die hier vorgestellten Proben einen Fehlwinkel von etwa 0.1° . Somit sind die Terrassen entsprechend schmaler und zersetzen sich während des Aufheizens schneller. Für die Herstellung bilagenfreier Graphenschichten ist die hier beobachtete Oberflächenmorphologie ausreichend, da verstärkte Nukleation von Bilagen-Streifen vornehmlich an größeren Stufen (≥ 1.5 nm) stattfindet [159]. Sollte der PASG-Prozess in den verwendeten Öfen zu kleineren Stufenhöhen optimiert werden, ist die Verwendung von Substraten mit noch kleinerem Fehlwinkel unerlässlich.

Schließlich zeigt sich in Abbildung 4.4 (d) nach dem Prozess bei 1300 °C und 1750 °C eine vergleichsweise inhomogene Struktur auf den Terrassen und auch die Stufen des Substrats verlaufen unregelmäßig. Die Stufenhöhe beträgt etwa 1.5 nm und vereinzelt laufen die Stufenkanten auch zu 3 nm hohen Stufen zusammen. Die mittlere Schichtdicke beträgt hier deutlich mehr als eine Lage Graphen, da vermutlich an den hohen Stufenkanten Bilagen-Graphen entsteht. Die Entstehung von Multilagen-Graphen an hohen Stufenkanten wurde bereits früher beobachtet [11,61]. Es liegt die Vermutung nahe, dass die unregelmäßige Verteilung von 0.75 nm und 1.5 nm hohen Stufen nach dem 40-minütigen Wasserstoffätzen für die inhomogene Morphologie nach dem PASG-Prozess sorgt. Für eine regelmäßige Stufenstruktur und eine homogene Bedeckung müssen große Stufenkanten deshalb vermieden werden.

In Abbildung 4.5 sind AFM-Aufnahmen von PASG-Graphen ohne vorangegangenes Wasserstoffätzen gezeigt. Die Proben wurden lediglich nasschemisch gereinigt und nach der beschriebenen Methode mit Polymer bedeckt. In Abbildung 4.5 (a)-(c) wurde die Temperatur der ersten Wachstumsphase variiert, in der sich die Pufferschicht bildet. Für die zweite Wachstumsphase (Graphen-Wachstum) bei höherer Temperatur wurden zunächst 1750 °C

gewählt [11]. Beide Temperaturschritte werden dabei jeweils 5 min gehalten, wobei es zusätzlich etwa ein bis zwei Minuten dauert, die gewünschte Prozesstemperatur zu erreichen. Die typischerweise erreichte Heizrate beträgt etwa 180 K/min. In Abbildung 4.5 ist die AFM-Topografie nach dem gesamten Prozess zu sehen, wobei die Temperatur im ersten Heizschritt 1300 °C (a), 1350 °C (b) bzw. 1400 °C (c) betrug. Die resultierende Schichtdicke ist ebenfalls in den Bildern angegeben.

In Abbildung 4.5 (a) zeigt die Topografie nach dem Prozess eine Vielzahl von Falten und kleiner Erhöhungen auf den Terrassen. Im Zwischenschritt bei 1300 °C ist die Bildung der Pufferschicht vermutlich nicht abgeschlossen, sodass es im Anschluss zur inhomogenen Nukleation von Graphendomänen kommt. Die finale mittlere Bedeckung von 0.8 ML deutet auch auf eine unvollständige Graphenschicht hin. Bei 1350 °C (b) und 1400 °C (c) im Zwischenschritt sind vergleichbare Unregelmäßigkeiten nach dem Wachstumsprozess nicht zu beobachten. Die Oberfläche ist homogen und die Schichtdicke entspricht in beiden Fällen im Rahmen der Messgenauigkeit einer Lage Graphen. Die Stufenhöhe beträgt in allen Fällen überwiegend 0.75 nm, wobei vereinzelt auch ein Paar aus einer 0.5 nm und einer 0.25 nm hohen Stufe auftritt. Hier wurde durch die zeitige Bedeckung großer Substratbereiche mit der Pufferschicht tatsächlich die Stufenbündelung unterdrückt [11,89,92], sodass teilweise Stufenhöhen von weniger als einer halben Einheitszelle in \vec{c} -Richtung auftreten. Welchen Einfluss das auf die elektronischen Eigenschaften des darüber liegenden Graphens hat, wird in Kapitel 5 beschrieben.

Außerdem muss die Nukleation der Pufferschicht im Zwischenschritt bei 1350 °C und 1400 °C gleichmäßig und vollständig geschehen sein, da die Struktur der parallelen Stufen des SiC-Substrats sehr gut erhalten geblieben ist. Dafür spricht auch die ermittelte mittlere Schichtdicke, die keine Inhomogenität in der Bedeckung vermuten lässt. Folglich stellen die im Zwischenschritt gewählten Temperaturen zwischen 1350 °C und 1400 °C in Verbindung mit der Wachstumstemperatur von 1750 °C gut geeignete Wertepaare dar. Eine Abhängigkeit der Stufenhöhen von der Temperatur im ersten Zwischenschritt wie in [11] konnte hier jedoch nicht festgestellt werden. Der Großteil der Stufen ist nach jedem der Prozesse 0.75 nm hoch. Da es teilweise auf gegenüberliegenden Seiten einer Probe größere Unterschiede in der Beschaffenheit der Oberfläche gibt als zwischen unterschiedlich prozessierten Proben, sind Tendenzen vorsichtig aufzustellen. Jedoch haben sich die verwendeten Prozessparameter zweifelsfrei als geeignete Wahl für das Wachstum von Monolagen-Graphen herausgestellt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass für Proben mit einheitlicher Stufenhöhe nach dem Wasserstoffätzen die PASG-Prozesse unabhängig von der Temperatur im Zwischenschritt zur Bildung von homogenem Monolagen-Graphen geführt haben. Die minimale Stufenhöhe beträgt aufgrund der Stufenbündelung während des Ätzens bereits 0.75 nm, aber diese bleibt auch nach dem Wachstum erhalten. Im Vergleich hierzu zeigt das PASG-Wachstum ohne Wasserstoffätz-Prozess keine deutlichen Unterschiede (vgl. bei-

spielsweise Abbildung 4.4 (c) und Abbildung 4.5 (b)). Allerdings konnte hier lokal die Sequenz der minimalen Stufenhöhen von 0.5 nm und 0.25 nm wie in [11] (vgl. Abbildung 4.5 (c)) konserviert werden. Aufgrund der vorgestellten Resultate drängt sich keine unbedingte Notwendigkeit für das Wasserstoffätzen in Verbindung mit dem PASG-Prozess auf.

Außerdem soll im Folgenden das Wachstum in drei Temperaturschritten wie in [89] untersucht werden. Die Proben werden nicht dem Wasserstoffätzen unterzogen. Nach dem Ausheizen bei etwa 900 °C wird jede Probe zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt [89], bevor drei unterschiedliche Temperaturschritte eingestellt werden. Im Unterschied zum zuvor beschriebenen Prozess soll in einem zusätzlichen Prozessschritt bei 1200 °C die homogene Verteilung des Kohlenstoffs aus dem Polymer verstärkt werden. Für die Temperatur im Zwischenschritt zur Ausbildung der Pufferschicht wurden jeweils 1400 °C gewählt.

Für die Probe in Abbildung 4.6 (a) wurden die Temperaturen von 1200 °C, 1400 °C und 1750 °C für 5 min, 2 min bzw. 5 min konstant gehalten [89]. Nach dem Prozess sind unregelmäßige Stufenkanten mit einer durchschnittlichen Höhe von 0.75 nm zu beobachten. Teilweise haben sich Terrassen aber bis zur nächsten Stufenkanten zurückgezogen, sodass Einkerbungen an den Stufenkanten entstehen. Vergleichbare *canyons* wurden bereits zuvor beobachtet [162]. Aus diesem Ergebnis kann die Information gewonnen werden, dass sich der Kohlenstoff aus dem Polymer nicht gleichmäßig verteilen konnte und sich die Pufferschicht lokal unterschiedlich schnell gebildet hat. An Stellen, die nicht von der Pufferschicht bedeckt sind, ziehen sich die Stufenkanten beim Zersetzen des Substrats weiter zurück und bilden Einkerbungen bis zur nächsten von Pufferschicht bedeckten Stufe [162]. Für die in Abbildung 4.6 (b) gezeigte Probe wurde der Temperaturschritt bei 1200 °C deshalb auf zehn Minuten verlängert. Die Stufenhöhe ist hier auf 0.75 nm reduziert und die regelmäßigen Stufenkanten des Substrats sind erkennbar. Die Bedeckung der Oberfläche mit dem Kohlenstoff aus dem Polymer ist durch die Verdopplung der Zeit in diesem Temperaturfenster deutlich homogener. Die reduzierte Stufenhöhe ist ebenfalls eine Folge der schnellen Pufferschicht-Bildung aus dem Polymer. Einkerbungen in den Stufenkanten wie in (a) treten auch hier auf. Diese können zur lokalen Bildung von Bilagen-Domänen führen [162]. Die mittlere Schichtdicke der Probe in Abbildung 4.6 (b) beträgt (1.2 ± 0.1) ML Graphen. Zur Herstellung von Bilagen-freien Schichten muss die Endtemperatur folglich angepasst werden.

In Abbildung 4.6 (c) ist eine Probe nach dem Prozess bei 1200 °C, 1400 °C und 1700 °C (10 min, 5 min und 5 min) gezeigt. In diesem Fall ist die Struktur des Substrats tatsächlich gut erhalten und die parallelen Stufenkanten haben eine Höhe von durchschnittlich 0.75 nm. Übermäßige Stufenbündelung konnte demzufolge verhindert werden und es treten keine Bilagen-Domänen auf. Die resultierende mittlere Schichtdicke beträgt (0.9 ± 0.1) ML. Diese Prozessparameter bieten sich auch für zukünftige Prozesse zur Herstellung von Monolagen-Graphen an.

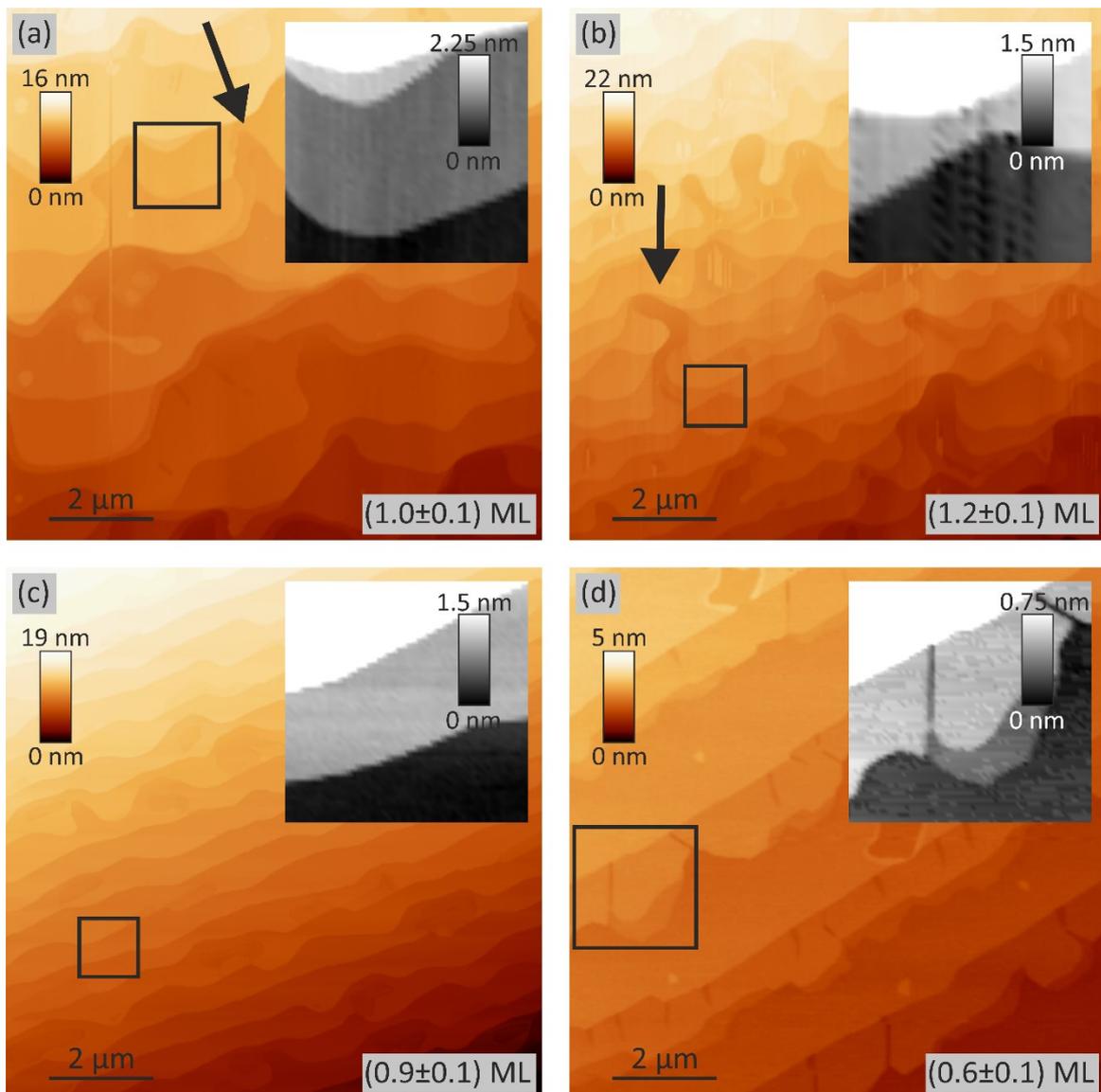


Abbildung 4.6: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen nach dem PASG-Prozess in drei Schritten. Die markierten Positionen sind zusätzlich vergrößert gezeigt und so dargestellt, dass die Flächen einer Terrasse keine Neigung aufweisen. (a) Die Prozesstemperaturen von 1200 °C, 1400 °C und 1750 °C wurden jeweils für 5 min, 2 min und 5 min gehalten. Die Stufenstruktur des Substrats kann bei diesem Prozess nicht konserviert werden und die Höhe der Stufen beträgt etwa 0.75 nm. (b) Es wurden die Prozessparameter wie in (a) verwendet aber die Temperatur von 1200 °C wurde 10 min gehalten. Die durchschnittliche Stufenhöhe beträgt etwa 0.75 nm. Die Pfeile in (a) und (b) kennzeichnen die Entstehung sogenannter *canyons*. (c) Die Prozessparameter wurden auf 1200 °C, 1400 °C und 1700 °C geändert, wobei die Temperaturen für 10, 5 und 5 min gehalten wurden. Es zeigen sich parallele Stufenkanten mit einer Höhe von 0.75 nm. (d) Es wurden die Prozessparameter wie in (c) verwendet aber die Temperatur von 1400 °C für lediglich 2 min gehalten. Die Stufenstruktur ist hier konserviert, jedoch sind die Terrassen nur teilweise von Monolagen-Graphen bedeckt. Der Fehlwinkel in diesem Bereich ist außergewöhnlich klein (0.01°).

Zur Herstellung möglichst flacher Schichten, auf denen die SiC-Stufenkanten möglichst wenig Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Graphen haben, muss die Stufenbündelung durch das Zersetzen einzelner SiC-Bilagen weiter reduziert werden. Das Temperaturfenster zwischen 1300 °C und 1500 °C ist kritisch für die Bildung von 0.75 nm hohen Stufen aus einzelnen SiC-Bilagen [11]. Aus diesem Grund wurde die Prozessdauer bei 1400 °C auf zwei Minuten reduziert. Die resultierende AFM-Topografie ist in Abbildung 4.6 (d) gezeigt. Es ergeben sich überwiegend Stufenhöhen von unter 0.75 nm, die zwei verschiedene Ursachen haben. Zum einen gibt es schmale Streifen mit einer Höhe von 0.25 nm, die dem Überrest einer einzelnen SiC-Bilage entsprechen. Zum anderen gibt es breite Streifen mit einer Höhe von etwa 0.35 nm, die dem Höhenunterschied zwischen Monolagen- und Pufferschicht-Domänen entspricht. Tatsächlich beträgt die mittlere Schichtdicke dieser Probe nur (0.6 ± 0.1) ML, sodass die Streifen abwechselnd einer Bedeckung von einer Lage Graphen bzw. Pufferschicht entsprechen. Die Auswertung des Fehlwinkels hat für diese Probe nur 0.01° ergeben und ist damit etwa zehnmal geringer als für den Großteil der diskutierten Proben. Pro Längeneinheit existieren hier etwa zehnmal weniger SiC-Stufenkanten, an denen die Zersetzung des Substrats und damit das Wachstum von Graphen starten. Die reduzierte Schichtdicke ist damit gut zu verstehen und dieses Ergebnis zeigt auch die empfindliche Abhängigkeit des Wachstumsprozesses vom Fehlwinkel der Probe.

In diesem Abschnitt wurde die Einführung eines zusätzlichen Temperaturschritts bei 1200 °C diskutiert, bei dem sich die zusätzlichen Kohlenstoffatome aus dem Polymer homogen auf der Substratoberfläche verteilen sollen und das Wachstum damit unabhängiger von der Vorbehandlung mit dem Polymer machen. Die Reproduzierbarkeit kann hierdurch gesteigert werden. Allerdings muss der Zwischenschritt auch für mindestens 10 min gehalten werden, um für eine gleichmäßige Nukleation der Pufferschicht im Anschluss zu sorgen. Die minimale Stufenhöhe (<0.75 nm) wie in [11] konnte nicht erreicht werden. Hierzu müssen Substrate mit kleinerem Fehlwinkel wie in Abbildung 4.6 (d) verwendet werden, für die jedoch auch die Wachstumstemperatur erhöht werden muss.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die PASG-Prozesse sowohl in zwei als auch in drei Schritten zu homogenen und überwiegend bilagenfreien Graphenschichten führen können. Durch die verstärkte Nukleation der Pufferschicht wird die Stufenbündelung stark reduziert und die Stufenkanten des Substrats sind äquivalent zur Höhe einer halben SiC-Einheitszelle. Zur weiteren Reduktion der Stufenhöhe ist die Verwendung von Substraten mit kleinerem Fehlwinkel unerlässlich. Generell zeigen die Ergebnisse eine Abhängigkeit vom Fehlwinkel des Substrats, sodass die Temperaturen bzw. Zeiten zum Graphenwachstum für andere Fehlwinkel (bspw. für off-axis Substrate) angepasst werden müssen. Die Vorbehandlung durch Wasserstoffätzen ist nicht zwangsläufig notwendig und führt den hier aufgezeigten Ergebnissen zufolge eher zu Stufenbündelung und damit verbunden zur Nukleation von Bilagen-Graphen.

4.2 Stapeldomänen und Versetzungslinien in PASG-Graphen

Nachdem zuvor bereits AFM-Aufnahmen und XPS-Detailspektren von PASG-Graphen gezeigt wurden, sollen nun weitere strukturelle und elektronische Eigenschaften der Schichten untersucht werden. Hierfür werden im folgenden Abschnitt die Ergebnisse der Niederenergie-Elektronenmikroskopie an PASG-Graphen vorgestellt, das nach den zuvor beschriebenen Prozessen hergestellt wurde. Hierbei wird besonders auf unterschiedliche Versetzungen eingegangen, die sich in Graphenschichten unterschiedlicher Dicke bilden können. PASG-Graphen eignet sich aufgrund der regelmäßigen Stufenkanten des Substrats hierfür besonders gut.

In Abbildung 4.7 (a) ist eine Hellfeld-Abbildung von PASG-Graphen nach dem Wachstum in zwei Schritten bei 1400 °C und 1750 °C für jeweils 5 min gezeigt, auf der sich vereinzelt Bereiche mit Bilagen-Graphen gebildet haben. Auch wenn das Wachstum dieser Probe nicht zu homogener Monolagenbedeckung geführt hat, bietet gerade dies die Möglichkeit, Bereiche unterschiedlicher Bedeckung zu untersuchen. Entsprechend der energieabhängigen Reflektivität der Bereiche (Abschnitt 3.2.2) lassen sich im Hellfeld die helleren Bilagenbereiche von den dunkleren Monolagenbereichen unterscheiden. Dunkle Linien, die diagonal von links oben nach rechts unten verlaufen kennzeichnen die Stufenkanten des Substrats. Die Bildungen von Bilagen-Graphen ist eng mit den Stufenkanten verknüpft, weshalb die hellgrauen Bereiche auch entlang dieser Richtung ausgebreitet sind.

Betrachtet man in Abbildung 4.7 die Dunkelfeld-Messung ($E = 61$ eV (b) bzw. $E = 50$ eV (c)) dieser Position, für die ein Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen zur Abbildung verwendet wird, zerfallen die zuvor homogenen Bilagenbereiche in unterschiedliche Domänen. Die Form der Domänen erinnert an die von de Jong *et al.* in Bilagen-Graphen auf Siliziumkarbid [42] und von J. S. Alden *et al.* in auf Kupfer gewachsenem Bilagen-Graphen [163] beobachteten Domänen. Diese entstehen, weil Verspannungen im Graphen in Versetzungslinien konzentriert werden, zwischen denen die Lagen energetisch günstig, also Bernal-gestapelt sind [42,164]. Dies führt zu einer geringeren Gesamtenergie des Systems als die Kompensation der Verspannung über einen großen Bereich schwacher Versetzung zwischen den Lagen [42]. Für die Bernal-Stapelung zweier Lagen gibt es zwei Möglichkeiten „AB“ und „AC“, die im Unterschied zu einer einzelnen Lage (sechsfache Rotationssymmetrie) jeweils eine dreifache Rotationssymmetrie aufweisen. Beide Varianten sind 60° zueinander rotiert [42,164], sodass es zu den Kontrasten im Dunkelfeld kommt. Mit anderen Worten führt die Verschiebung einer Lage einer AB gestapelten Bilage um eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge zu einer AC gestapelten Bilage. Genau dieser Versatz wird jedoch in den schmalen Versetzungslinien zwischen den Domänen realisiert [42,163]. Auffällig in Abbildung 4.7 ist, dass sich die beschriebenen Domänen nur in den Bilagenbereichen zeigen, während die Monolagenbereiche einen einheitlichen Kontrast zeigen. Daraus kann die wichtige Information gewonnen werden, dass der Ausbildung der Stapeldomänen zwischen Pufferschicht und Graphen bzw. zwischen den zwei Graphenschichten von Bilagen-

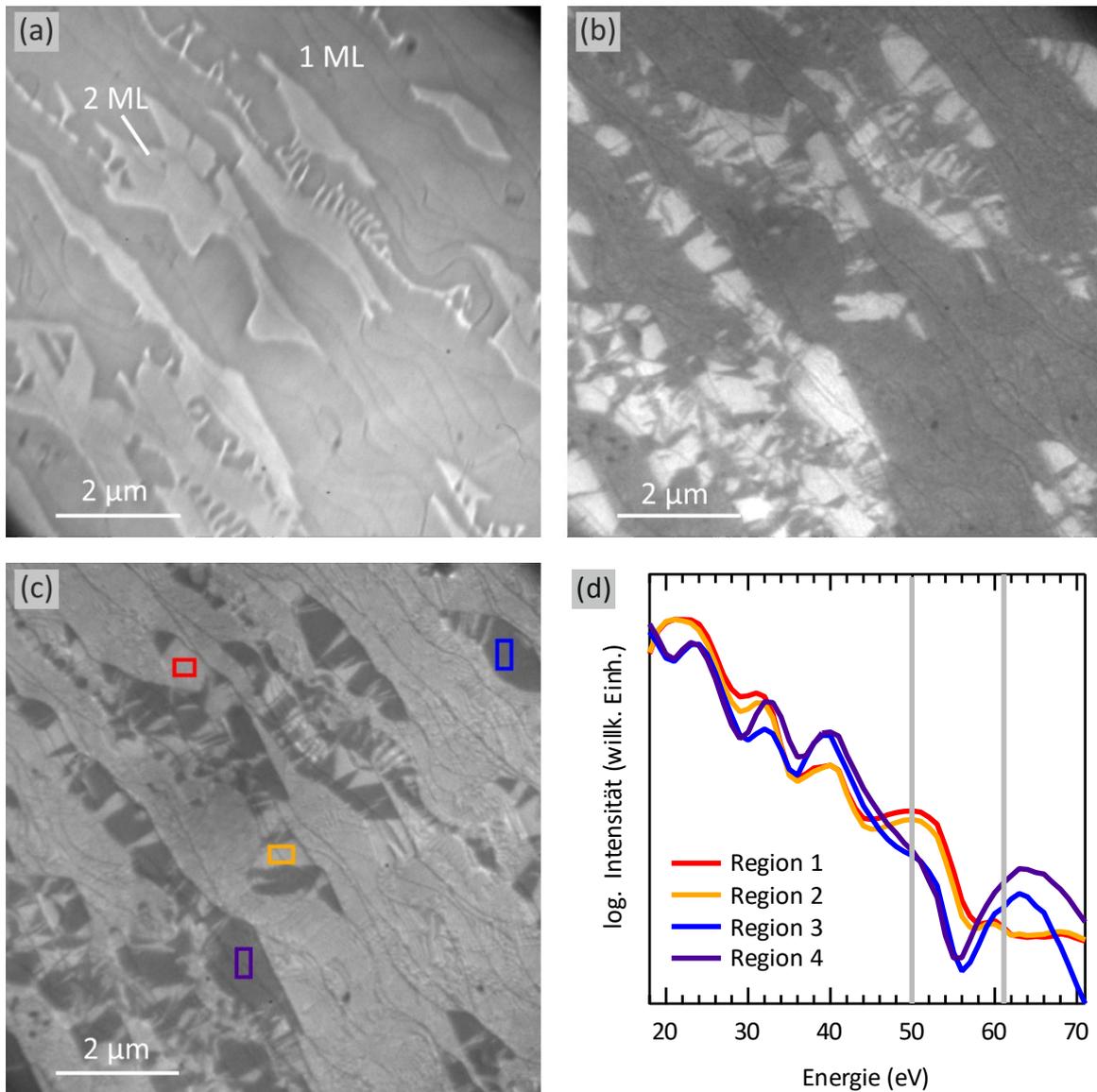


Abbildung 4.7: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 30$ eV) von PASG-Graphen. Dunkle Linien kennzeichnen SiC-Stufenkanten, dunkelgraue Bereiche sind Monolagen-Graphen, während hellgraue Bereiche mit Bilagen-Graphen bedeckt sind. (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 61$ eV) der Position aus (a), wobei für die Messung ein Graphenbeugungsreflex erster Ordnung verwendet wurde. Die Bilagenbereiche offenbaren Domänen, während sich auf der Monolage vereinzelt Linienmuster zeigen. (c) Dunkelfeld-Abbildung ($E = 50$ eV) der Position aus (a) bzw. (b), wobei für die verwendete Energie der Kontrast auf den Bilagenbereichen umgekehrt ist. (d) Im Dunkelfeld aufgenommene Reflektivitätskurven von den in (c) markierten Regionen, wobei ein Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen verwendet wurde. Helle und dunkle Bereiche können dabei jeweils einer anderen Gruppe typischer Kurvenverläufe zugeordnet werden. Die grauen Linien kennzeichnen die Elektronenenergie aus (b) bzw. (c).

Graphen unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Allerdings hängt die Kontrastentstehung auch von der Energie ab, wie im späteren Verlauf erörtert werden wird.

In Abbildung 4.7 (d) sind die Reflektivitätskurven aus den in Abbildung 4.7 (c) markierten Bereichen gezeigt. Da für die Messung ein Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen verwendet wurde, stellen die Kurven LEED I-V Spektren der einzelnen Bilagenbereiche dar. Die Intensität der reflektierten Elektronen nimmt über den gesamten Energiebereich ab, weshalb die Messung in zwei Intervalle geteilt ist, die mit Hilfe der Normierung zusammengesetzt wurden. Die Energien, bei denen Abbildung 4.7 (b) bzw. (c) aufgenommen wurden, sind durch graue, senkrechte Linien markiert. Die Spektren der Bilagenbereiche lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zum einen zeigen die Kurven 1 und 2 den gleichen Verlauf und entsprechend zeigen auch der rot und gelb markierte Bereich im Dunkelfeld den gleichen Kontrast. Zum anderen haben die Kurven 3 und 4 einen vergleichbaren Verlauf, unterscheiden sich aber leicht bei etwa 35 eV und ab 56 eV. Von ähnlichen Spektren haben de Jong *et al.* an quasi-freistehendem Graphen nach der Interkalation mit Wasserstoff berichtet [42]. Aus dem Vergleich mit den Ergebnissen aus [42] lassen sich die Bereiche 1 und 2 Bilagengraphen mit AB-Stapelung und die Bereiche 3 und 4 Bilagengraphen in AC-Stapelung zuordnen¹. Diese Beobachtung untermauert die Annahme von Domänen unterschiedlicher Stapelung, die zum Kontrast im Dunkelfeld führen.

Im Unterschied zur Arbeit von de Jong *et al.* liegt das Bilagengraphen im vorliegenden Beispiel zusätzlich auf der Pufferschicht, sodass es sich grundsätzlich um drei Lagen Kohlenstoff handelt. In diesem Fall gibt es vier mögliche Stapelfolgen (ABA, ABC, ACA und ACB) [42]. Zusätzlich zur Stapelung der beiden oberen Lagen (AB oder AC) beeinflusst dann deren Orientierung zur Pufferschicht die Reflektivität. Am Beispiel der Kurven 3 (ACA) und 4 (ACB) lassen sich tatsächlich Unterschiede im Kurvenverlauf bei etwa 35 eV und 45 eV beobachten, die mit den Kurven von de Jong *et al.* für Trilagen-Graphen vergleichbar sind [42]. Für die Kurven aus Region 1 und 2 lassen sich keine derartigen Unterschiede feststellen.

Aufgrund der geringen Informationstiefe von Elektronen im verwendeten Energiebereich wird die Reflektivität maßgeblich von den obersten Lagen dominiert. Aus diesem Grund lassen sich die Spektren für ABA und ABC auch in einer Gruppe für AB-Stapelung und entsprechend die Spektren für ACA und ACB in einer Gruppe für AC-Stapelung zusammenfassen (vgl. auch [42]). Die Stapelung der oberen beiden Lagen dominiert den Kontrast aber auch die Gitteranpassung zur darunterliegenden Pufferschicht beeinflusst die Reflektivität. Folglich sind auch für die Monolagenbereiche Domänen unterschiedlicher Stapelung zwischen Graphen und Pufferschicht zu erwarten, wie sie auch in [42] beobachtet wurden. Allerdings sorgen die Domänen in der Bilage für einen zu starken Kontrast, sodass bei den

¹ Hier sei angemerkt, dass in [42] die Bezeichnungen der Spektren für AB und AC vertauscht wurden. Jedoch kann aus dem Vergleich mit den Spektren für Trilagen-Graphen auf die hier verwendete Zuordnung geschlossen werden [42]

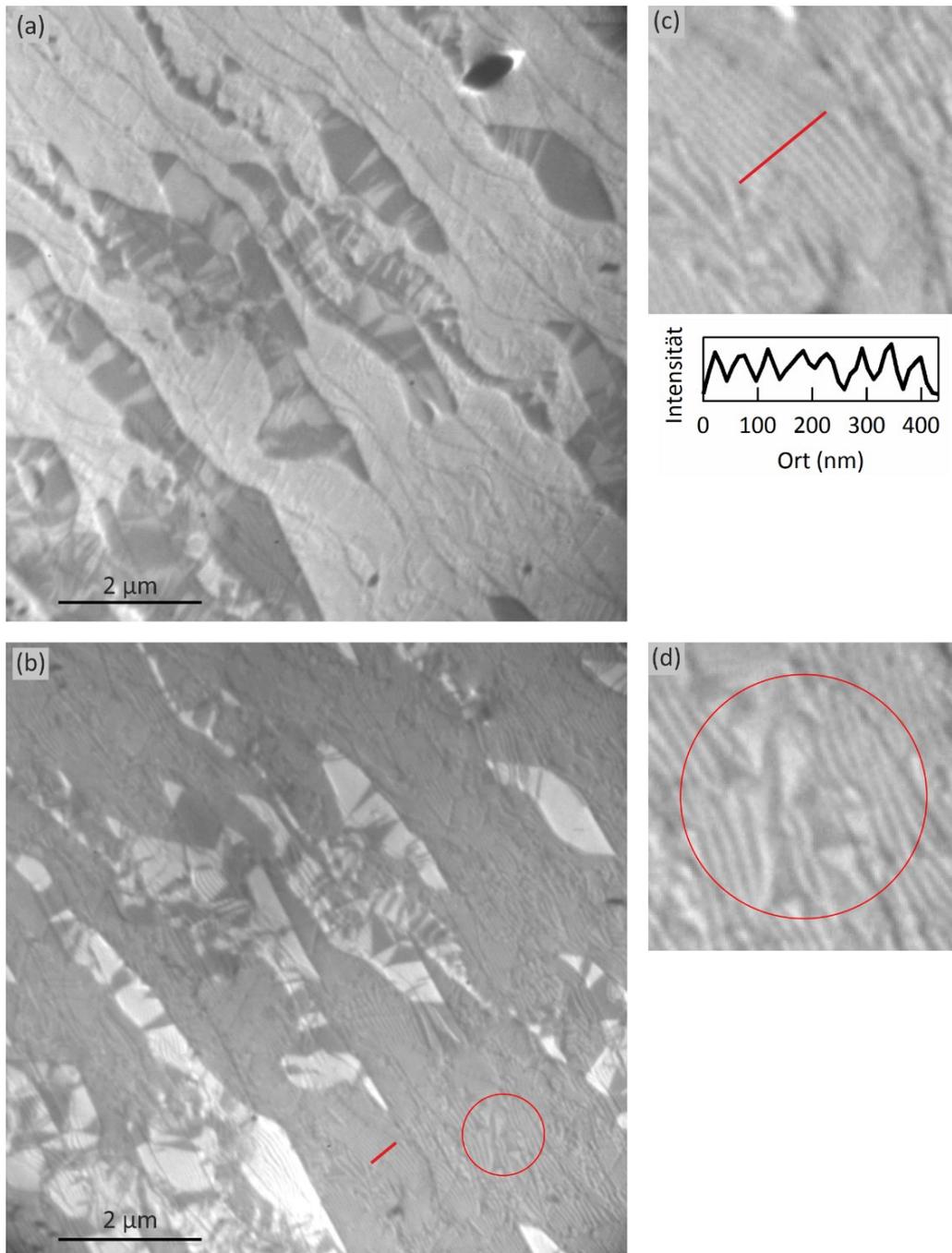


Abbildung 4.8: (a) LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 40$ eV) der Position aus Abbildung 4.7 unter Verwendung eines Beugungsreflexes erster Ordnung. (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 40$ eV), wobei ein zu (a) benachbarter Beugungsreflex verwendet wurde. Der Kontrast auf den Bilagenbereichen ist hier entsprechend der dreifachen Rotationssymmetrie invertiert. Außerdem sind bei dieser Energie und für diese Streugeometrie Versetzungen auf den Monolagenbereichen zu sehen. Diese treten als dreieckige Domänen (rot eingekreist) oder als parallele Linien auf. (c) Das Linienprofil senkrecht zu diesem Streifenmuster ist entlang der roten Linie gemessen. (d) Vergrößerter Ausschnitt von (b), indem dreieckige Domänen auf dem Monolagenbereich zu sehen sind.

Energien in Abbildung 4.7 (b) und (c) keine Domänen in den Monolagenbereichen auszumachen sind.

In Abbildung 4.8 sind Dunkelfeld-Abbildungen der Position aus Abbildung 4.7 mit benachbarten Beugungsreflexen bei 40 eV gezeigt. Aufgrund der dreifachen Rotationssymmetrie der Bernal-gestapelten Bilage ist der Kontrast auf den Bilagenbereichen genau invertiert. Zusätzlich zeigen sich bei der in Abbildung 4.8 (b) verwendeten Elektronenenergie von 40 eV im Dunkelfeld ebenfalls Versetzungen in Bereichen der Monolage. Diese treten dabei sowohl als dreieckige Domänen (rot eingekreist) als auch in Form von parallelen Linien auf. Beide Formen sind jedoch auf Bereiche unterschiedlicher Stapelung (AB und AC) zwischen Graphen und Pufferschicht zurückzuführen [42,151,165].

Das Linienprofil in der Abbildung 4.8 (c) ist entlang der schwarzen Linie senkrecht zu einem solchen Linienmuster gemessen, woraus ein mittlerer Linienabstand von etwa 50 nm hervorgeht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den von Butz *et al.* in Bilagen-Membranen [165] und von Speck *et al.* in Monolagen Graphen auf Pufferschicht [151] bestimmten Werten. Auch diese sogenannten Versetzungslinien haben ihren Ursprung in spannungsinduzierten Verschiebungen zwischen der oberen und unteren Graphenlage bzw. Pufferschicht, sodass alternierend AB und AC gestapelte Bereiche auftreten [165]. Die Monolagenbereiche sind überwiegend von Versetzungen in Form des Linienmusters geprägt und dreieckige Versetzungen treten seltener auf. Diese ähneln dann stark den Domänen wie sie in Bilagenbereichen auftreten. Interessanterweise zeigen sich die Versetzungslinien in Abbildung 4.8 auch unter dem Muster der meist dreieckigen Domänen in den Bilagenbereichen. Dies unterstreicht, dass zwischen den unterschiedlichen Lagen auch unterschiedliche Mechanismen die Verspannung verursachen.

Die Größe und Form der Domänen hängt von der Stärke und der Richtung der Verspannung ab [42]. Bei isotroper Verspannung ergeben sich dreieckige Domänen, deren Größe sich mit zunehmender Verspannung reduziert, da mehr Versetzungen pro Flächeneinheit realisiert werden müssen [42]. Hat die Verspannung eine Vorzugsrichtung, verbreitern sich die Versetzungsdomänen senkrecht zu dieser [42]. Das Linienmuster kann somit als möglicher Extremfall der dreieckigen Domänen bei starker, anisotroper Verspannung interpretiert werden. Der durchschnittliche Durchmesser der dreieckigen Domänen auf den Monolagenbereichen beträgt etwa 100 nm bis 200 nm. Vergleichbare Werte wurden auch von de Jong *et al.* beobachtet, die diese Domänengröße mit der Gitterfehlpassung von etwa 0.2% zwischen Pufferschicht und Graphenschicht [166] in Zusammenhang gebracht haben [42]. Auf den Bilagenbereichen sind die Domänen größer, was auf eine geringere Verspannung zwischen den beiden Graphenlagen über der Pufferschicht hindeutet. Im Gegensatz hierzu deuten die Versetzungslinien auf eine stark anisotrope Verspannung zwischen Pufferschicht und Graphen hin, die möglicherweise von der festen Beziehung der Pufferschicht zu dem darunterliegenden Substrat herrührt. Butz *et al.* führen auch die unterschiedlichen thermischen Expansionskoeffizienten von SiC, an welches die Pufferschicht kovalent gebunden ist, und Graphen als mögliche Ursache der Verspannung an [165,167].

In Abbildung 4.8 verläuft das Linienmuster parallel zu den Stufenkanten des Substrats und damit auch zu den Monolage-Bilagen-Übergängen. Die damit einhergehenden Höhenunterschiede führen zu einer Verschiebung der Lagen relativ zueinander, wodurch lokale Abweichungen von der Bernal-Stapelung entstehen. Diese werden wie zuvor erläutert in Versetzungslinien konzentriert, wobei die starke Vorzugsrichtung der Verspannung in der Ausrichtung des Linienmusters senkrecht zu den Stufenkanten resultiert. Für Bilagen-Graphen sind die beiden Lagen über der Pufferschicht stärker relaxiert, wodurch die Verspannungen zwischen ihnen geringer und die Domänen unterschiedlicher Stapelung entsprechend größer sind. Eine vergleichbare Relaxation wurde für quasi-freistehendes Bilagen-Graphen auf sauerstoffterminiertem SiC(0001) beobachtet [166]. Unabhängig davon existieren auch in den Bilagenbereichen die Versetzungen zwischen Pufferschicht und der darüber liegenden Graphenschicht, die zum diskutierten Linienmuster unterhalb der dreieckigen Domänen führen. Der Einfluss der Versetzungen auf den Ladungstransport in Bilagen-Graphen nach der Interkalation von Wasserstoff wurde von Kisslinger *et al.* demonstriert [168]. Dies zeigt, wie wichtig diese strukturellen Eigenschaften auch für das umfassende Verständnis der resultierenden Transporteigenschaften in Graphen sind.

Beim Vergleich von Abbildung 4.8 (a) und (b) fällt auf, dass die diskutierten Versetzungslinien nur unter bestimmten Streubedingungen sichtbar sind. Um dies genauer zu untersuchen, wurde der in Abbildung 4.9 (a) rot markierte Ausschnitt in verschiedenen Dunkelfeld-Geometrien, d.h. mit unterschiedlichen Streuvektoren abgebildet. In den Ausschnitten (b)-(g) wurden die Satellitenreflexe aus dem Beugungsbild im Uhrzeigersinn variiert. Der Streuvektor ergibt sich zwischen dem spekularen Reflex und dem zur Abbildung verwendeten Reflex. Tatsächlich sind die Versetzungslinien nur in bestimmten Streugeometrien sichtbar. In Abbildung 4.9 (b) und (g) ist das Muster gut zu sehen, während es in (c) und (e) nur schwach und in (d) und (f) kaum noch zu erkennen ist. Ein ähnliches Verhalten ist auch Speck *et al.* [151] für die Satellitenreflexe und Butz *et al.* [165] für die Graphenreflexe aufgefallen, wobei die Orientierung des Streuvektors zum Burgersvektor der Versetzung für die Sichtbarkeit der Versetzungslinien verantwortlich ist. Demnach ist eine Versetzung deutlich zu sehen, wenn der Streuvektor parallel (oder anti-parallel) zum Burgersvektor orientiert ist. Diese Beobachtung kann in den vorliegenden Messungen nur teilweise bestätigt werden, da beispielsweise Abbildungen (d) und (g) mit antiparallelen Streuvektoren gemessen wurden und in (d) kaum Versetzungslinien zu beobachten sind, während das Linienmuster in (g) sehr deutlich ist.

Für die Abbildung 4.9 (h)-(m) wurden die Beugungsreflexe erster Ordnung genutzt, weshalb entsprechend eine größere Elektronenenergie und damit verbunden ein größerer Streuvektor verwendet werden mussten. Hier ist das Muster für alle Streugeometrien bis auf (k) gut zu erkennen. Auch in diesem Fall zeigen anti-parallele Streuvektoren (wie (h) und (k)) unterschiedliche Intensität der Versetzungslinien. Hierbei sei jedoch bemerkt, dass

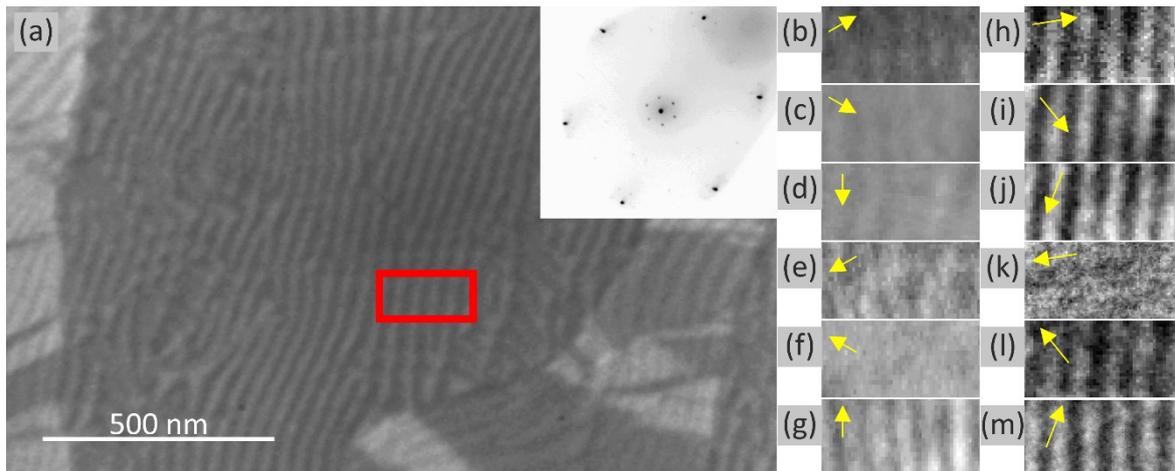


Abbildung 4.9: (a) LEEM Dunkelfeld-Messung ($E = 30$ eV) eines vergrößerten Bereichs aus Abbildung 4.7 mit einem Graphen-Beugungsvektor erster Ordnung. (b)-(g) Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 10$ eV) des in (a) rot markierten Bereichs mit dem Streifenmuster der Versetzungslinien, wobei die Satellitenreflexe zur Abbildung verwendet wurden. Der entsprechende Streuvektor für die verwendete Dunkelfeld-Geometrie ist gelb eingezeichnet. (h)-(m) Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 30$ eV) des in (a) rot markierten Bereichs, wobei die Graphen-Beugungsreflexe erster Ordnung verwendet wurden und der resultierende Streuvektor gelb eingezeichnet ist.

für Dunkelfeld-Abbildungen mit großem Streuvektor der einfallende Strahl verkippt wird, um die Abbildung der gestreuten Elektronen nah an der optischen Achse zu ermöglichen. Somit kann der tatsächliche Streuvektor leicht zum theoretischen Streuvektor rotiert sein, wenn der Strahl nicht entlang der Richtung des gewünschten Streuvektors verkippt wird. Butz *et al.* berichten außerdem von Partialversetzungen mit unterschiedlichen Burgersvektoren, die durch die geeignete Wahl des Streuvektors einzeln sichtbar werden [165]. Im vorliegenden Fall würde dies bedeuten, dass das Streifenmuster invertiert wäre, wenn der Streuvektor parallel zu unterschiedlichen Burgersvektoren orientiert ist. Im Rahmen der Messgenauigkeit kann dies hier nicht zuverlässig beobachtet werden. Außerdem ist der Abstand zweier Streifen in den Dunkelfeld-Abbildungen immer nahezu gleich groß (40 nm bis 50 nm).

In einem weiteren Experiment soll untersucht werden, wie sich die Entkopplung der Pufferschicht vom Substrat auf die Versetzungslinien und Domänen auswirkt. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, kann die Entkopplung durch die Interkalation von Fremdatomen zwischen Substrat und Pufferschicht realisiert werden. Ein häufig verwendetes Element zur Interkalation der Pufferschicht ist Wasserstoff [169]. Hierzu wurde eine Probe PASG-Graphen mit einer nominellen Bedeckung von 1.1 Monolagen in 890 mbar Wasserstoffatmosphäre für 90 min bei 860 °C angelassen (in Anlehnung an [71]). Die kovalenten Bindungen der Pufferschicht an das Substrat werden dabei aufgebrochen und die ungesättigten Bindungen des Substrats durch Wasserstoff abgesättigt. Die Monolagenbereiche werden so in quasifreistehendes Bilagen-Graphen (QFBLG) umgewandelt.

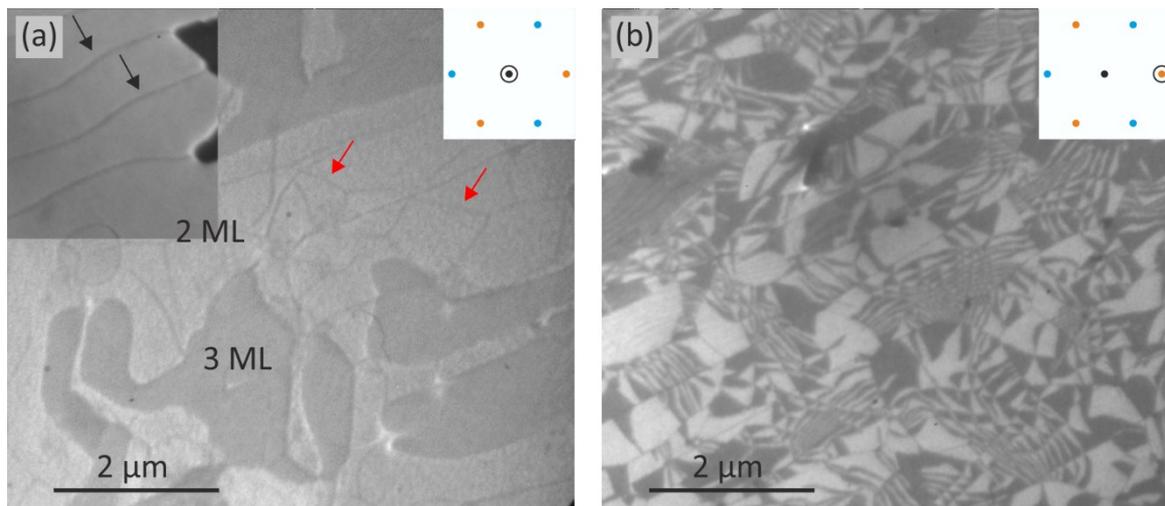


Abbildung 4.10: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 4.4 \text{ eV}$) der PASG-Graphenprobe aus u.a. Abbildung 4.7 nach der Interkalation mit Wasserstoff. Der Kontrast zeigt hier Bereiche unterschiedlicher Bedeckung an. Der Bildausschnitt am oberen, linken Rand zeigt die Probe vor der Interkalation mit dunklen Linien, die von den Stufenkanten des Substrats herrühren (schwarz markiert). Zusätzlich zu diesen werden nach der Interkalation weitere dunkle Linien auf den Terrassen sichtbar (rot markiert). (b) Dunkelfeld-Abbildung ($E = 42 \text{ eV}$) mit dem markierten Beugungsreflex erster Ordnung nach der Interkalation von PASG Graphen. Die verspannungsinduzierten Domänen unterschiedlicher Stapelung werden sichtbar.

In Abbildung 4.10 (a) ist eine Hellfeld-Abbildung ($E = 4.4 \text{ eV}$) von PASG-Graphen nach der Interkalation gezeigt. Der Ausschnitt im Bild links oben zeigt die Position vor der Interkalation. Neben den Stufenkanten, die auch vor der Interkalation zu dunklen Linien im Bild geführt haben, sind weitere, rot markierte Linien auf den QFBLG-Bereichen (2 ML) sichtbar. De Jong *et al.* haben vergleichbare Strukturen auf den Bilagenbereichen nach der Interkalation beobachtet [42] und den Versetzungslinien zwischen Domänen unterschiedlicher Stapelung zugeordnet. Tatsächlich zeigen sich in der Dunkelfeld-Messung in Abbildung 4.10 (b) teilweise dreieckige Domänen, wie sie schon auf den Bilagenbereichen in Abbildung 4.7 zu sehen sind. Diese passen in ihrer Form und Größe zu den Linien auf den Terrassen im Hellfeld (rot markiert). Während im Dunkelfeld die AB bzw. AC gestapelten Domänen voneinander zu unterscheiden sind, können im Hellfeld lediglich die Domänengrenzen (Versetzungslinien) zwischen diesen beobachtet werden [42]. Es wird außerdem deutlich, dass die Oberfläche der Monolage vor der Interkalation keine Versetzungen im Hellfeld zeigt (Bildausschnitt in (a)). Möglicherweise ist das Muster der Versetzungslinien zwischen Pufferschicht und Graphen zu klein, um im Hellfeld aufgelöst zu werden.

In der Abbildung 4.11 (a) und (b) ist eine Hellfeld-Abbildung mit einer Dunkelfeld-Abbildung der gleichen Position vor der Interkalation gegenübergestellt. Im Hellfeld lassen sich Bereiche unterschiedlicher Bedeckung identifizieren, die zur Orientierung in den Dunkelfeld-Abbildungen dienen. Die Umrisse des Bilagenbereichs sowie die Stufenkanten sind

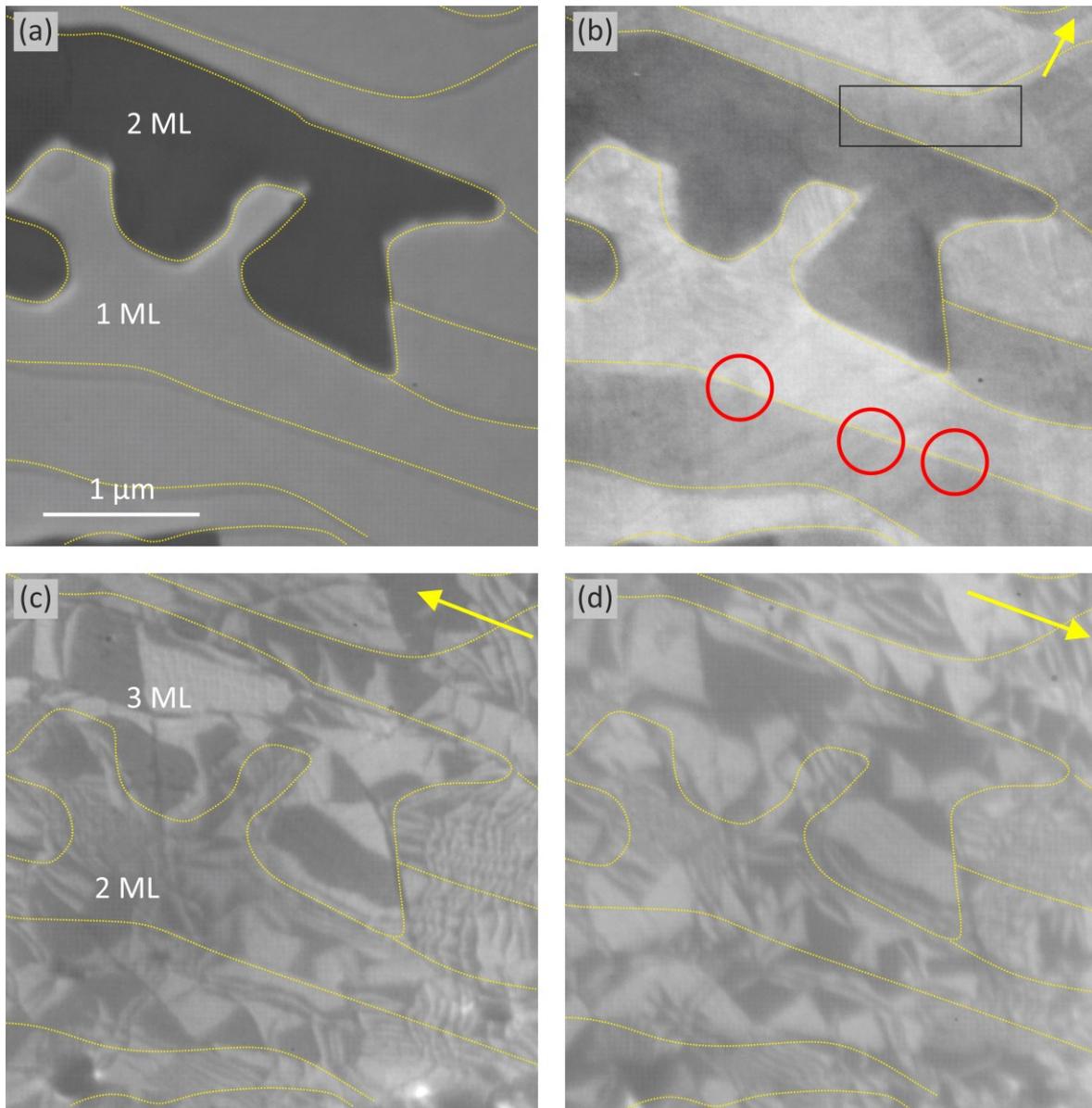


Abbildung 4.11: (a) Die LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 1.3$ eV) vor der Interkalation zeigt Kontraste aufgrund unterschiedlicher Bedeckung. (b) Eine Dunkelfeld-Abbildung ($E = 12$ eV) mit einem Satellitenreflex vor der Interkalation, wobei der Streuvektor schematisch dargestellt ist. Neben dem Schichtdickenkontrast sind auch Unterschiede in der Oberflächentermination (S_n/S_n^*) zu sehen. Zusätzlich zeigt sich das Muster aus Versetzungslinien und teilweise sind die Domänengrenzen der dreieckigen Stapeldomänen (im schwarzen Rechteck) schwach zu sehen. (c), (d) In den Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 28$ eV) nach der Interkalation zeigen sich die Domänen unterschiedlicher Stapelung. Diese sind auf den Trilagen- größer als auf den Bilagenbereichen. Dreieckige Domänen, die vor der Interkalation auf der Monolage zu sehen waren, bleiben auch nach der Entkopplung erhalten. Der resultierende Streuvektor der Messung ist im Bild angegeben.

markiert und in die weiteren Messungen dieser Position übertragen. Die Dunkelfeld-Abbildung in (b) ist mit einem Satellitenreflex aufgenommen und zeigt neben dem Schichtdickenkontrast auch Terrassen mit unterschiedlicher Oberflächenterminierung S_n/S_n^* an (vgl. Abschnitt 2.1). Die unterschiedlich terminierten Terrassen erscheinen hell bzw. dunkel im Bereich mit Monolagen-Bedeckung, wobei der Kontrast an den gelb markierten Stufenkanten wechselt. Diese Beobachtung lässt sich gut mit der in Abschnitt 4.1 gefundenen Stufenhöhe von 0.75 nm bzw. einer halben SiC-Einheitszelle als Resultat des PASG-Prozesses vereinbaren.

Außerdem ist das zuvor diskutierte Linienmuster der Versetzungslinien zu sehen, welches sich auch über die Stufenkanten ausbreitet (rot eingekreist). Vereinzelt bilden sich auch dreieckige Domänen mit einem Durchmesser von etwa 200 nm, die sich jedoch nur schwach abzeichnen (siehe schwarzes Rechteck). Da die Satellitenreflexe durch Mehrfachstreuung entstehen und Informationen benachbarter Graphen-Gittervektoren enthalten, unterscheiden sich in dieser Dunkelfeld-Abbildung die AB und AC gestapelten Domänen nicht und lediglich die Domänengrenzen werden sichtbar. Es ist denkbar, dass auch diese Domänengrenzen nur für bestimmte Streuvektoren sichtbar sind und sich die dreieckigen Domänen somit nicht vollständig in einer einzelnen Messung zeigen.

Nach der Interkalation (Abbildung 4.11 (c), (d)) ist die Oberfläche mit quasi-freistehendem Bi- und Trilagengraphen (2 ML bzw. 3 ML) bedeckt. Für die Dunkelfeld-Abbildungen in (c) und (d) wurde ein Beugungsreflex erster Ordnung genutzt. Durch die Entkopplung ist die Intensität der Satellitenreflexe zu gering, um sie zur Abbildung zu verwenden. Die Orientierung des Streuvektors ist mit einem gelben Pfeil in der Abbildung verdeutlicht. Die Domänen unterschiedlicher Stapelung werden im Dunkelfeld sichtbar, wobei der Kontrast für die verwendeten Streuvektoren genau invertiert ist. Die Domänen auf den Trilagenbereichen sind größer als auf den Bilagenbereichen und nur vereinzelt dreieckig. Das Linienmuster ist stellenweise noch erkennbar aber überwiegend zeichnen sich die dreieckigen Stapeldomänen auf der Bilage ab. Das liefert den wichtigen Hinweis, dass sich die Verspannung, die zur Ausbildung der Stapeldomänen bzw. der Versetzungslinien dazwischen führt, während der Entkopplung der Pufferschicht ändert und mit ihr die Form der Domänen. Da das Linienmuster mit starker, anisotroper Verspannung einhergeht, scheinen die Lagen durch die Entkopplung zu relaxieren und größere Domänen zu bilden. Interessanterweise bleiben die stellenweise bereits vor der Interkalation vorhandenen, dreieckigen Domänen erhalten, wie es im Bereich der schwarzen Markierung in (b) zu sehen ist.

4.3 Präparation von n-typ und p-typ Graphenstreifen

Das Graphenwachstum durch PASG geschieht, indem sich die Stufenkanten des Substrats zersetzen und, während sie sich zurückziehen, eine Lage Graphen hinterlassen. Besonders gut funktioniert dieses Modell für Stufen, deren Höhe drei SiC-Bilagen entspricht. Das kann ausgenutzt werden, um Graphenstreifen unterschiedlicher Dotierung in unmittelbarer

Nähe zueinander herzustellen. Hierzu wird eine Oberfläche wie in Abbildung 4.6 (d) mit besonders kleinem Fehlwinkel von 0.01° benötigt, die sich folglich durch relativ breite Terrassen auszeichnet. Die in Abschnitt 4.1 bestimmten Parameter für Monolagen-Wachstum in Verbindung mit dem sehr geringen Fehlwinkel führen dazu, dass die Graphitisierung der Oberfläche nur teilweise erfolgt und es bleiben Streifen aus Pufferschicht an den Stufenkanten erhalten. Diese können im Anschluss in 880mbar Wasserstoffatmosphäre bei

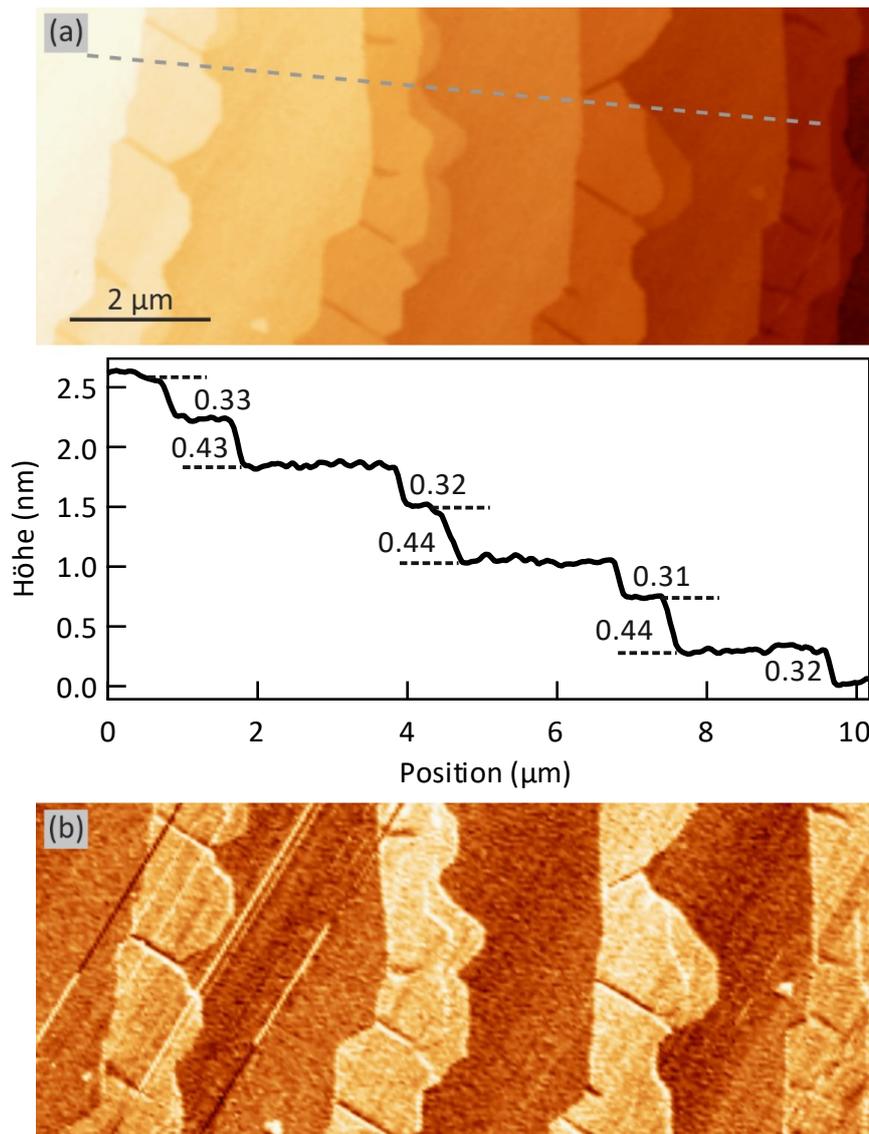


Abbildung 4.12: (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von PASG-Graphen (nominelle Bedeckung: (0.6 ± 0.1) ML). An den Stufenkanten des Substrats hat das Graphenwachstum begonnen, während auf den Terrassen ausschließlich Pufferschicht vorliegt. Das Linienprofil entlang der grauen Linie ist darunter eingezeichnet. (b) Das gleichzeitig aufgenommene Signal der Phasenverschiebung an dieser Position deutet auf Bereiche unterschiedlicher Bedeckung hin.

500 °C vom Substrat entkoppelt werden, ohne dass die Pufferschicht unterhalb der Graphenbereiche ebenfalls entkoppelt wird. Die Struktur des Substrats sowie die elektronischen Eigenschaften der so hergestellten n- und p-dotierten Bereiche sind Gegenstand dieses Abschnitts.

Abbildung 4.12 (a) zeigt die Oberfläche nach dem PASG-Prozess in drei Schritten bei 1200 °C, 1400 °C und 1700 °C (10 min, 2 min, 5 min). Die in (a) dargestellte Topografie zeigt Stufen mit einer Höhe von 0.35 nm bis 0.45 nm, die paarweise auftreten und zusammen jeweils eine Höhe von etwa 0.75 nm ergeben. Exemplarisch ist ein Linienprofil entlang der grau gestrichelten Linie im Topografie-Bild gezeigt. Das Phasenbild dieser Position ist in (b) dargestellt. Es zeigt zwei, von Terrasse zu Terrasse alternierende Kontraste. Dies deutet an, dass die Terrassen mit unterschiedlichen Materialien oder unterschiedlicher Schichtdicke bedeckt sind. Dem Linienprofil kann entnommen werden, dass der Höhenunterschied zwischen Terrassen äquivalenter Bedeckung 0.75 nm beträgt. Das entspricht gerade einer halben 6H-SiC-Einheitszelle und kann auf die später in Abschnitt 5 diskutierten Ätzzraten der SiC-Bilagen zurückgeführt werden. Für das Sublimationswachstum von Graphen auf SiC werden etwa die Kohlenstoffatome aus drei SiC-Bilagen aufgebraucht um dieselbe Fläche mit einer Monolage Graphen zu bedecken [170]. Dies folgt aus dem Verhältnis der Kohlenstoff-Flächendichte σ_C im Graphen und in einer SiC-Bilage von $\sigma_C^{\text{Gr}}/\sigma_C^{\text{SiC}} = 3.13$ [170]. Während sich die drei SiC-Bilagen einer Stufe zersetzen, wächst an dieser Stelle eine Monolage Graphen und die Stufenkante zieht sich zurück. Berücksichtigt man die Höhe von drei SiC-Bilagen (0.75 nm) und den Abstand zweier Graphitlagen zueinander (0.335 nm) [63], passt dies gut zu den gemessenen Stufenhöhen von etwa 0.35 nm und $(0.75 - 0.335) \text{ nm} = 0.415 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 4.14 (c)). Leichte Abweichungen in der Stufenhöhe können mit der veränderten Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe auf den Pufferschicht- bzw. Monolagenbereichen zusammenhängen. Außerdem kann der Abstand

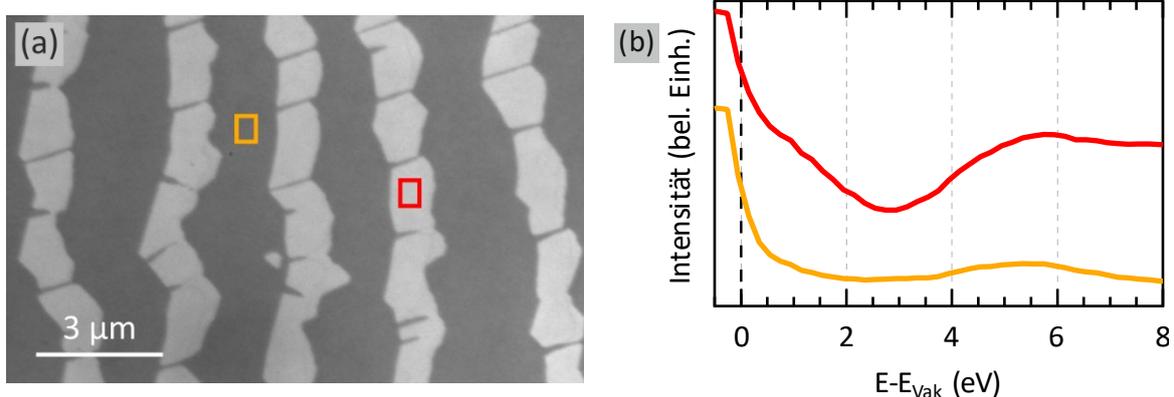


Abbildung 4.13: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 5.4 \text{ eV}$) einer ähnlichen Position wie in Abbildung 4.12, die Streifen unterschiedlicher Reflektivität zeigt. (b) Die Reflektivitätskurven von den in (a) markierten Bereichen zeigen den typischen Verlauf für Pufferschicht (gelb) und Monolage Graphen (rot).

zwischen Pufferschicht und Graphen vom Interlagenabstand in Graphit abweichen. Zusätzlich wurde kürzlich gezeigt, dass die Stufenhöhe von Graphen auf SiC für individuelle Stufen um bis zu 10% vom erwarteten Wert¹ abweichen kann [12].

Im Vergleich zum Experiment in Abschnitt 5, in dem Graphen mit konstanter Bedeckung auf unterschiedlichen Substratterminierung untersucht wird, können hier unterschiedliche Bedeckungen auf derselben Oberflächenterminierung betrachtet werden. Eine LEEM Hellfeld-Abbildung ist in Abbildung 4.13 (a) dargestellt, in der sich Streifen unterschiedlicher Reflektivität zeigen. Mit Hilfe der Reflektivitätskurven (Abbildung 4.13 (b)) kann der Kontrast einer bestimmten Bedeckung zugeordnet werden. Auf den dunklen Streifen in der Hellfeld-Abbildung (gelb markiert) zeigt sich der typische Verlauf einer Pufferschicht, während sich auf den hellen Streifen (rot markiert) der charakteristische Kurvenverlauf von Graphen mit einem Minimum bei etwa 2.9 eV zeigt. Dies bestätigt die Ergebnisse der Rasterelektronen-Mikroskopie und zeigt, dass beim Wachstumsprozess etwa 1 µm breite Graphenstreifen an den Stufenkanten des Substrats entstanden sind, die sich mit Pufferschichtbereichen abwechseln.

Die Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 17$ eV) in Abbildung 4.14 (b) und (c) wurden mit den markierten Satellitenreflexen aufgenommen und zeigen neben dem Schichtdickenkontrast auch den Wechsel der Substratterminierung (S_n/S_n^*) an. Dieser ist zusätzlich durch unterbrochen gezeichnete Linien sowie hell- bzw. dunkelblaue Streifen am unteren Bildrand angedeutet. Jeweils ein Paar aus einem Streifen Graphen (1 ML) und einem Streifen Pufferschicht (PS) ist abwechselnd hell und dunkel. Für benachbarte Beugungsreflexe ist dieses Muster genau invertiert. Es lässt sich schlussfolgern, dass sich jeweils ein solches Paar auf einer Terrasse mit derselben Terminierung befindet und sich die Terminierung an den Substratstufen von S_n zu S_n^* ändert. Dies entspricht einer Stufenhöhe von einer halben Einheitszelle bzw. 0.75 nm. Aus dem Vergleich der LEEM-Messungen mit den Bildern der Rasterelektronen-Mikroskopie wird deutlich, dass das Graphen jeweils auf derselben Terrasse (bzw. Terminierung) liegt wie die niedrigere, benachbarte Pufferschicht. Die Pufferschicht auf der anderen Seite liegt dagegen auf einer 0.75 nm höheren SiC-Terrasse. Aus diesen Beobachtungen kann das in Abbildung 4.14 (c) dargestellte Modell abgeleitet werden. Auf der unteren Seite der sich aufgrund der Sublimation zurückziehenden Stufenkanten bildet sich eine Monolage Graphen. Dies widerspricht dennoch nicht den Ergebnissen von Emtsev *et al.*, die das Wachstum neuer Graphenlagen auf der Oberseite der Substratstufen beobachtet haben [61]. Im vorliegenden Fall entspricht die Stufenhöhe jedoch gerade der für die Bildung von einer Graphenlage benötigten Anzahl von drei SiC-Bilagen.

Im nächsten Schritt wurde die Probe in 880 mbar Wasserstoffatmosphäre für 30 min bei 500 °C interkaliert. Diese Prozessparameter wurden gewählt, um lediglich die unbedeckten

¹ Hier würde man ein Vielfaches von 0.25 nm, also der Höhe einer SiC-Bilage, erwarten.

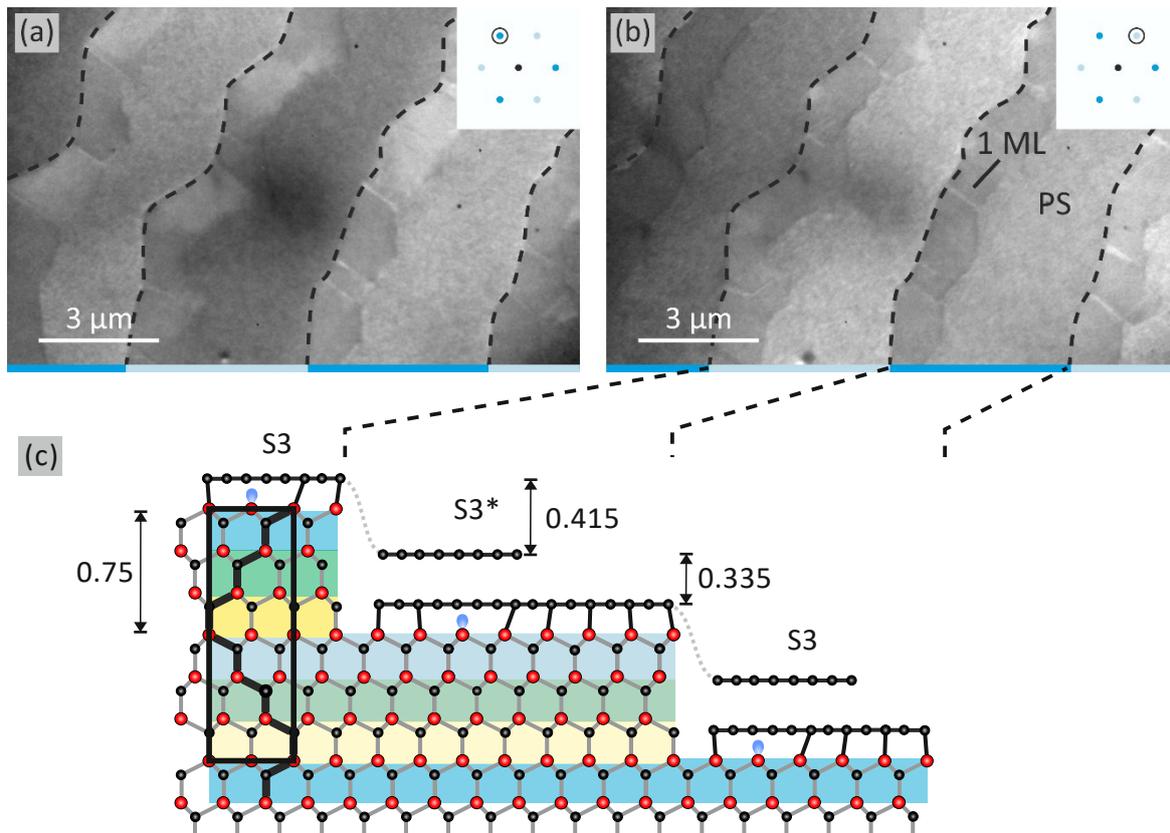


Abbildung 4.14: (a), (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 17$ eV) einer PASG-Probe, für welche die markierten Satellitenreflexe verwendet wurden. Für einen bestimmten Reflex zeigen sich Streifen aus Monolage (1 ML) und Pufferschicht (PS) paarweise hell bzw. dunkel. Die unterbrochen gezeichneten Linien und die hell- und dunkelblauen Streifen am unteren Bildrand verdeutlichen den Wechsel der Substratterminierung. Das resultierende Modell (c) zeigt, dass sich zwei Streifen unterschiedlicher Bedeckung jeweils eine Terrasse mit konstanter Terminierung teilen. Die resultierenden Stufenhöhen in Nanometern sind ebenfalls im Modell angegeben.

Pufferschichtbereiche zu entkoppeln, während die Temperatur zu gering ist für eine Entkopplung der Pufferschicht unter dem Graphen. Der Vorgang der Interkalation kann anhand von XPS-Detailspektren (Abbildung 4.15) nachvollzogen werden.

Vor der Entkopplung zeigt sich im Si2p-Detailspektrum (Abbildung 4.15 (a), oben) neben dem Volumensignal (SiC, $E_B = 101.5$ eV) eine Oberflächenkomponente SiC_C, die den obersten, an die Pufferschicht gebundenen Siliziumatomen zuzuordnen ist. Aufgrund der unterschiedlichen Bindungspartner ist die Bindungsenergie dieser Komponente um etwa 0.4 eV chemisch verschoben [8]. Im C1s-Detailspektrum (Abbildung 4.15 (b), oben) sind die typischen Komponenten für epitaktisches Graphen auf SiC(0001) zu sehen (vgl. Abschnitt 3.1), wobei die asymmetrische Graphenkomponente ($E_B = 284.9$ eV) aufgrund der unvollständigen Bedeckung ((0.6 ± 0.1) ML) eine geringere Intensität aufweist als für vollständig

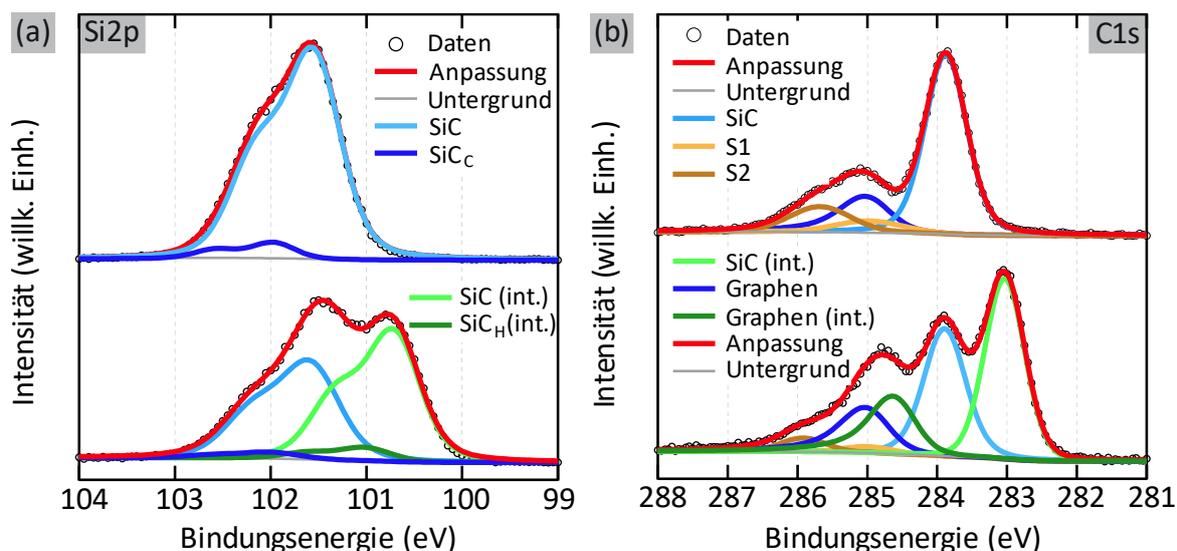


Abbildung 4.15: (a) XPS-Detailspektren des Si2p-Rumpfniveaus vor (oben) und nach (unten) der Interkalation mit Wasserstoff. Nach der Interkalation tritt eine zusätzliche Volumenkomponente in Verbindung mit den interkalierten Bereichen auf. (b) C1s-Rumpfniveauspektren vor (oben) und nach (unten) der Interkalation. Vor der Interkalation zeigen sich die typischen Komponenten von epitaktischem Graphen. Nach der Interkalation treten eine zusätzliche Volumenkomponente und eine zweite asymmetrische Graphenkomponente auf.

bedeckte Graphenproben. Die Intensität der Pufferschichtkomponenten S1 und S2 ist charakteristisch für eine vollständige Bedeckung der Probe. Somit passt das Detailspektrum gut zu den vorangegangenen Ergebnissen der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie.

Durch die Interkalation werden nun die Pufferschichtbereiche, die nicht von Graphen bedeckt sind, vom Substrat entkoppelt. Im Si2p-Spektrum (Abbildung 4.15 (a), unten) zeigt sich deshalb nach der Interkalation eine zweite Volumenkomponente (SiC (int.)) bei etwa 0.8 eV niedrigerer Bindungsenergie. Ursache für die Verschiebung des Signals bezüglich des nicht interkalierten Volumensignals ist eine Änderung der Bandverbiegung, die für die Grenzfläche zur Pufferschicht etwa 0.1 eV und für die interkalierten Bereiche etwa 0.9 eV beträgt. Hier sei darauf hingewiesen, dass für quasi-freistehendes Graphen typischerweise von einer Bandverbiegung der Volumenkomponente von 1.3 eV berichtet wurde [68]. Unterschiede in der Grenzfläche können jedoch auch zu unterschiedlicher Bandverbiegung führen [151], sodass die hier beobachteten Werte auch Folge des neuartigen PASG-Prozesses sein können. Schließlich zeigt sich in der Anpassung des Si2p-Spektrums auch eine Oberflächenkomponente der interkalierten Bereiche (SiC_H (int.)) bei $E_B = 101.0$ eV, die auf Si-H-Bindungen zurückgeführt werden kann [67]. Die chemische Verschiebung bezüglich der zugehörigen Volumenkomponente von 0.3 eV passt gut zu Literaturwerten [67]. Das Verhältnis der Volumenkomponenten der interkalierten und nicht interkalierten Bereiche beträgt etwa $I_{\text{SiC},2p}(\text{int.})/I_{\text{SiC},2p} = 1.08$. Hierbei wurde die Abschwächung des Signals $I_{\text{SiC},2p}$

aus den mit epitaktischem Monolagen-Graphen bedeckten Bereichen durch eine zusätzliche Kohlenstoffschicht (die Pufferschicht) über einen Faktor $\exp(-d/\lambda)$ berücksichtigt (vgl. Abschnitt 3.1). Die Größen $d = 2.5 \text{ \AA}$ und $\lambda = 26 \text{ \AA}$ entsprechen hierbei der Dicke der Pufferschicht bzw. der mittleren freien Weglänge in dieser bei der betrachteten kinetischen Energie der Photoelektronen.

Durch die partielle Entkopplung der Pufferschicht entsteht quasi-freistehendes Graphen und damit eine zweite asymmetrische Komponente (Graphen (int.)) im C1s-Spektrum (Abbildung 4.15 (b)), während die Komponenten der Pufferschicht an Intensität verlieren. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, resultiert die Interkalation mit Wasserstoff in einer leichten Löcherdotierung des Graphens, weshalb das Signal ($E_B = 284.5 \text{ eV}$) gegenüber dem der nicht interkalierten Bereiche zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben ist. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass für quasi-freistehendes Graphen auf SiC die Bindungsenergie typischerweise 284.25 eV beträgt [68]. Tatsächlich entspricht die Bindungsenergie von 284.5 eV gerade der von neutralem Graphen bzw. Graphit [171]. Die Komponente des nicht interkalierten (und n-dotierten) Graphens bleibt unverändert in der Bindungsenergie ($E_B = 284.9 \text{ eV}$).

Zusätzlich zu der Volumenkomponente vor der Interkalation ($E_B = 283.9 \text{ eV}$) entsteht eine zweite Volumenkomponente bei niedrigerer Bindungsenergie ($E_B = 283.0 \text{ eV}$), die mit den interkalierten Bereichen des Substrats identifiziert werden kann [68]. Diese ist, wie im Si2p-Spektrum, aufgrund der veränderten Bandverbiegung um 0.9 eV zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Für die Anpassung wurde darauf geachtet, dass das Verhältnis der Volumenkomponenten im C1s-Spektrum mit dem aus dem Si2p-Spektrum übereinstimmt. Beim Vergleich der Volumen- bzw. Graphenkomponenten ergibt sich $I_{\text{SiC,C1s (int.)}}/I_{\text{SiC,C1s}} = 1.10$ und $I_{\text{Graphen,C1s (int.)}}/I_{\text{Graphen,C1s}} = 1.10$. Mit anderen Worten liegt das quasi-freistehende Graphen nur über entkoppelten Flächen des Substrats.

Mit Hilfe der Rumpfniveauspektren kann das zuvor in Abbildung 4.14 (c) gezeichnete Modell der Monolagen- und Pufferschichtbereiche bestätigt und die Umwandlung letzterer in quasi-freistehendes Graphen nachgewiesen werden. Damit bietet sich die Möglichkeit benachbarte Streifen aus n-dotiertem Graphen und p-dotiertem quasi-freistehendem Graphen auf Terrassen äquivalenter Terminierung mit minimaler Stufenhöhe zu untersuchen.

Da der Vorgang der Interkalation mit einer Änderung der Dotierung im Graphen einhergeht, ändert sich folglich auch die Austrittsarbeit der entsprechenden Bereiche [172]. In Abbildung 4.16 sind PEEM-Bilder einer ähnlichen Position vor (a) und nach (b) der Teil-Interkalation mit Wasserstoff gezeigt. In PEEM-Messungen mit dem kontinuierlichen Spektrum der Hg-Lampe bestimmen in erster Linie Unterschiede in der Austrittsarbeit den Kontrast (vgl. Abschnitt 3.2.3). Bereiche mit größerer Austrittsarbeit erscheinen dunkel und entsprechend erscheinen Bereiche mit kleiner Austrittsarbeit hell. In (a) sind die Pufferschichtbereiche hell, während die Streifen aus Graphen dunkel erscheinen ($\Phi_{\text{Pufferschicht}} <$

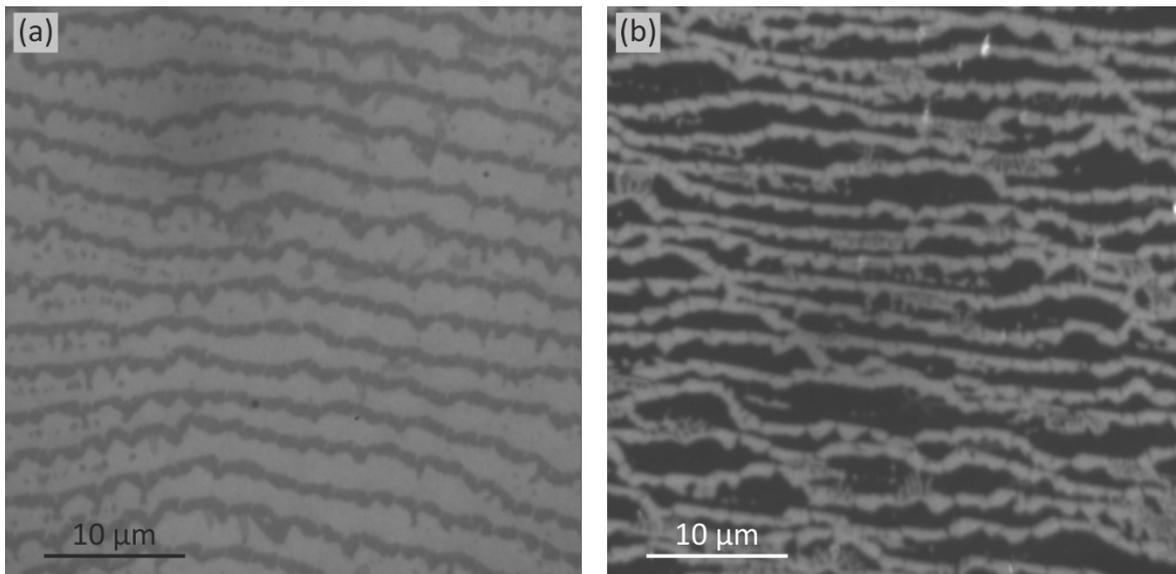


Abbildung 4.16: PEEM-Bilder von PASG-Graphen mit Streifen aus Pufferschicht- und Monolagenbedeckung vor (a) und nach (b) der Teil-Interkalation mit Wasserstoff. Durch die Änderung der Austrittsarbeit ist der Kontrast zwischen Graphen und Pufferschicht bzw. entkoppeltem Graphen in (b) invertiert.

Φ_{Graphen} [172]). Nach der Interkalation hat die quasi-freistehende Graphenlage eine größere Austrittsarbeit als die unveränderte epitaktische Graphenschicht, weshalb die QFMLG-Bereiche dann dunkel erscheinen ($\Phi_{\text{Graphen}} < \Phi_{\text{QFMLG}}$ [172]). Dies bestätigt zusätzlich die gezielte Entkopplung der unbedeckten Pufferschichtbereiche und zeigt die Anordnung der nun alternierend p- bzw. n-dotierten Graphenstreifen.

In Abbildung 4.17 (a) ist eine LEEM Hellfeld-Messung ($E = 3 \text{ eV}$) der Probe nach der Interkalation an einer ähnlichen Position wie in Abbildung 4.13 (a) gezeigt. Hier erscheinen die Bereiche der interkalierten Pufferschicht hell und die Graphenbereiche auf der Pufferschicht dunkel. Die Reflektivitätskurven in (b) von den in (a) markierten Bereichen zeigen für beide Oberflächen nun ein ausgeprägtes Minimum. Für quasi-freistehendes Graphen (gelb) liegt das Minimum bei etwa 1.6 eV, während die Kurve der epitaktischen Monolage (violett) ein Minimum bei etwa 2.5 eV zeigt. Zusätzlich ist die Reflektivitätskurve der Monolage vor der Interkalation (grün) gezeigt, bei der das Minimum bei 2.9 eV lag. Es fällt auf, dass sich somit auch die von der Interkalation mutmaßlich unberührten Monolagenbereiche in der Reflektivität leicht ändern. Dies kann mit einer veränderten Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Graphen und der damit verbundenen Änderung des *interlayer states* [146] zusammenhängen. Andererseits können Verunreinigungen auf der Oberfläche des Graphens die Austrittsarbeit und damit den Einbruch der Reflektivität [142] verändern, auf welchen die Kurve normiert ist.

Die Entkopplung der Pufferschichtbereiche hat dazu geführt, dass sich zwischen Substrat und Graphen nun ein *interlayer state* im betrachteten Energiebereich bilden kann [80]. Dieser unterscheidet sich in der Energie um 0.9 eV vom Minimum in der Kurve der Monolage.

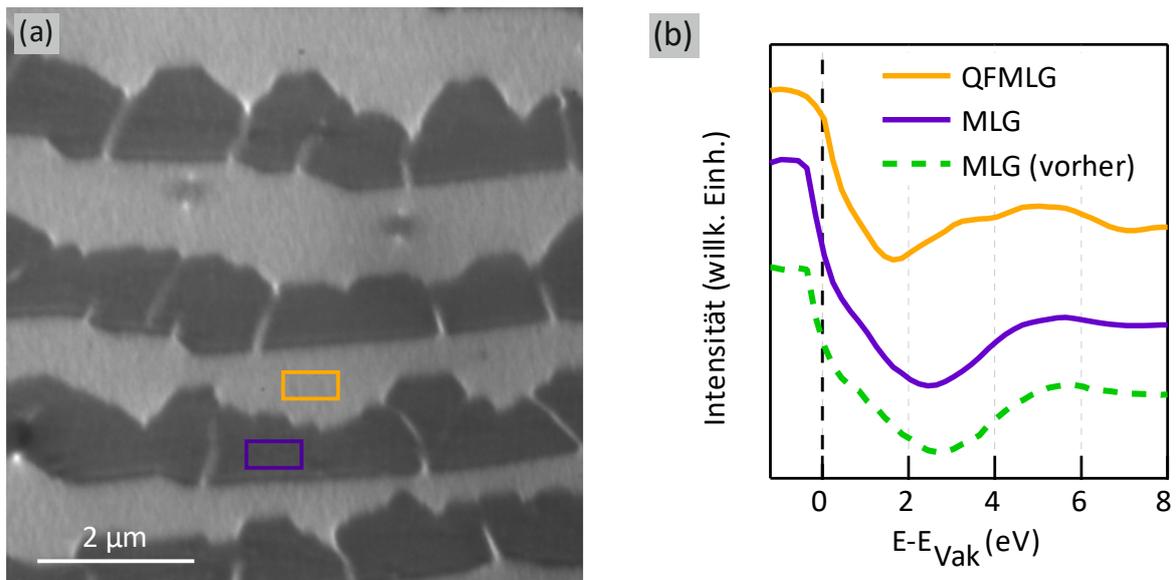


Abbildung 4.17: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 3$ eV) von PASG-Graphen nach der Teil-Interkalation mit Wasserstoff. Die Streifen unterschiedlicher Bedeckung zeigen einen deutlichen Kontrastunterschied, wobei die entkoppelte Pufferschicht nun hell ist. In den markierten Bereichen wurden Reflektivitätskurven gemessen, die in (b) dargestellt sind. Beide Kurventypen zeigen nun ein für eine Graphenlage typisches Minimum, welches jedoch bei unterschiedlichen Energien auftritt. Zusätzlich ist eine Reflektivitätskurve der Monolagenbereiche vor der Interkalation gezeigt (grün, strichliert). Die Kurven der MLG und QFMLG sind auf das Vakuumniveau von MLG normiert.

In erster Näherung kann diese Variation in der Zustandsenergie mit dem veränderten Abstand der Lagen erklärt werden. Da der Abstand zwischen Substrat und QFMLG größer ist als zwischen Pufferschicht und MLG, ist (gleich den Zuständen im Potentialtopf) seine Energie geringer [146]. Außerdem berichten N. Srivastava *et al.*, dass die Energie des *interlayer states* zusätzlich vom Potential zwischen den betrachteten Schichten abhängt [146], was im vereinfachten Bild eines Potentialtopfs der Tiefe desselben entspricht. Im vorliegenden Fall kann somit der Einfluss der Abstandsänderung nicht vom Einfluss der veränderten Potentiallandschaft durch die interkalierten Wasserstoffatome getrennt werden, da beide den *interlayer state* verändern. Gleichmaßen bieten beide eine mögliche Erklärung für die veränderte Energie des Minimums. Der Einbruch der Reflektivität am *mirror mode* ist für die interkalierten Bereiche 0.3 eV bis 0.4 eV zu höheren Energien verschoben. Das stimmt qualitativ mit einer größeren Austrittsarbeit der QFMLG überein [172], wobei der tatsächliche Unterschied der Austrittsarbeit etwa 0.6 eV beträgt [172].

Die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie erlaubt die genaue Bestimmung der Dotierung der Probe, da hier die π -Bänder an den K-Punkten der Brillouinzone gemessen werden können (vgl. Abschnitt 3.1). Aus der Position der Dirac-Energie bezüglich der Fermi-Energie kann die Dotierung bzw. die Austrittsarbeit ermittelt werden [172]. In Abbil-

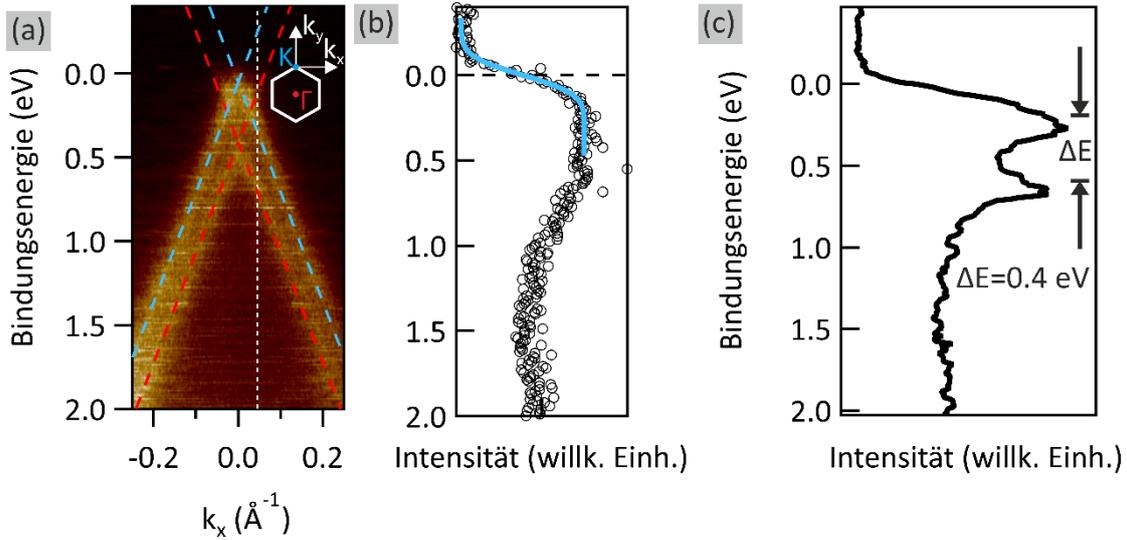


Abbildung 4.18: (a) Das Photoelektronenspektrum der π -Bänder nahe der Fermi-Energie zeigt zwei um etwa 0.4 eV verschobene Dirac-Kegel (rot (MLG) bzw. blau (QFMLG) gekennzeichnet). Die schematische Brillouinzone zeigt die Vektoren k_x und k_y im reziproken Raum. (b) Anhand der integrierten Zustandsdichte am K-Punkt kann die Fermi-Energie bestimmt werden, auf welche die Bindungsenergie normiert ist. (c) Das Profil durch (a) entlang der weißen Markierung ($k_x = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$) zeigt den Unterschied in der Dotierung beider Bereiche von $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$.

Abbildung 4.18 (a) ist das winkelaufgelöste Photoelektronenspektrum der Probe aus alternierenden MLG- und QFMLG-Streifen am Dirac-Punkt gezeigt. Die Energieachse des Spektrums ist auf die Fermi-Energie normiert, die aus der integrierten Zustandsdichte ermittelt werden kann (Abbildung 4.18 (b)). Hierzu wird die Fermikante mit einer Funktion der Form

$$I(E) = \frac{a_1}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{E_F - E}{a_2} \right) \right\} + a_3 \quad (4.1)$$

angepasst, wobei $\operatorname{erf}(x)$ für die Fehlerfunktion der Form

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (4.2)$$

steht. Die Variablen $a_1 \dots a_3$ sind Parameter für die Anpassung und E_F entspricht der Position der Fermi-Energie. Das Ergebnis für den Parameter E_F wird dann zur Normierung des Spektrums verwendet.

Das Spektrum zeigt zwei Dirac-Kegel, deren Dirac-Punkt ($E_D - E_F$) bei etwa 400 meV (rot) bzw. 50 meV (blau) bezüglich der Fermi-Energie liegt. Die lineare Dispersion der π -Bänder verdeutlicht, dass es sich um Monolagen-Graphen unterschiedlicher Dotierung und nicht um Bilagen-Graphen handelt. In Abbildung 4.18 (c) ist ein Profil durch (a) bei konstantem $k_x = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ (entlang der weißen Markierung) gezeigt. Die zwei Maxima im Profil können den zwei Dirac-Kegeln zugeordnet werden, die einen Unterschied in der Dotierung

von $\Delta E = 0.4 \text{ eV}$ aufweisen. Die stärker n-dotierten Bereiche können Graphen auf der Pufferschicht zugeordnet werden [65,172], während die nahezu neutralen Bereiche dem QFMLG entsprechen. Interessanterweise weicht dies von der erwarteten p-Dotierung von QFMLG ab [64] und ist damit in guter Übereinstimmung mit der Bindungsenergie des zugehörigen C1s-Signals ($E_B = 284.5 \text{ eV}$).

Eine mögliche Ursache für die verringerte Dotierung der QFMLG-Bereiche könnten die benachbarten MLG-Bereiche sein, die aufgrund der Pufferschicht und der ungesättigten Siliziumbindungen des Substrates eine hohe Oberflächen-Zustandsdichte besitzen [64]. Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, ist der Ladungstransfer von diesen Zuständen in das Graphen für die n-Dotierung der Graphenschicht darüber verantwortlich. Gleichermäßen kann dieser Ladungstransfer lateral stattfinden, sodass Ladungsträger aus den MLG-Bereichen in die angrenzenden QFMLG-Bereiche abwandern und deren p-Dotierung verringern. Da die Dotierung von Graphen über $\Phi - \Phi_{\text{HOPG}} = E_D - E_F$ mit der Austrittsarbeit zusammenhängt

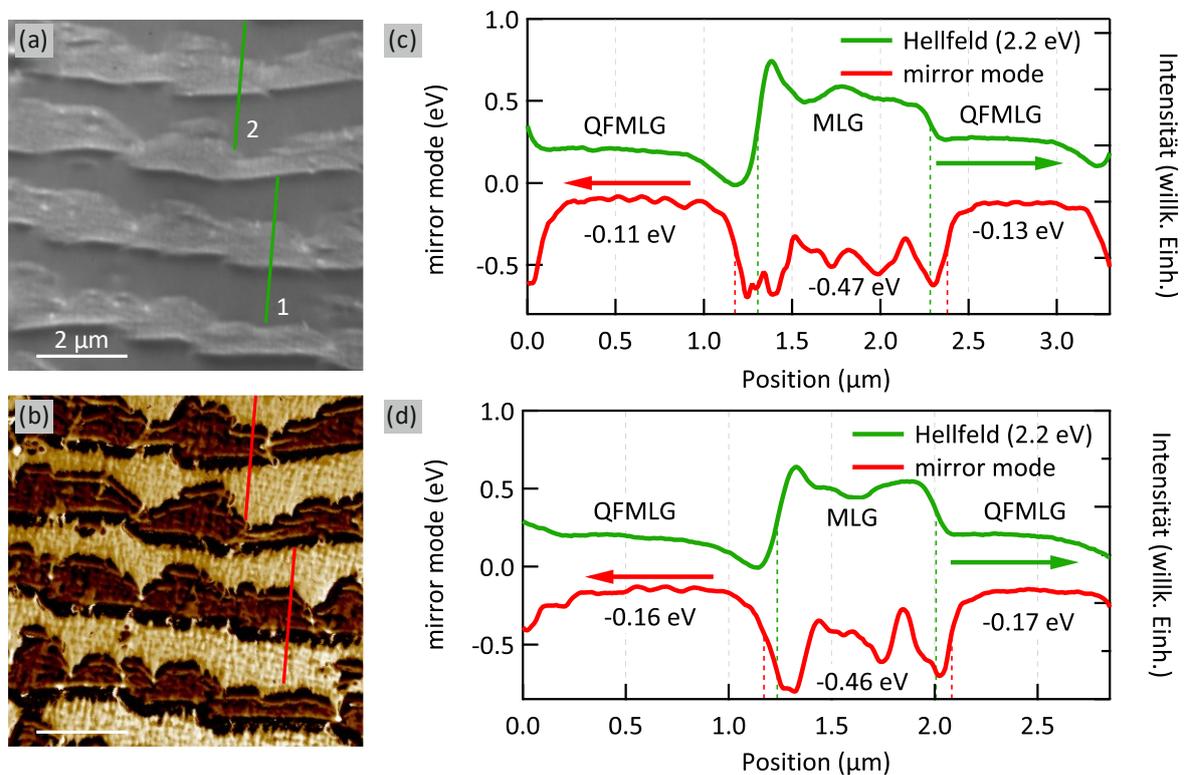


Abbildung 4.19: (a) Hellfeld-Abbildung ($E = 2.2 \text{ eV}$) von PASG-Graphen, die den Kontrast zwischen MLG (hell) und QFMLG (dunkel) zeigt. (b) Falschfarbenbild der Position aus (a), wobei die Farbgebung über den Einbruch der Intensität am *mirror mode* kodiert ist und kleinere Energien dunkel dargestellt sind (Farbskala: $-0.6 \text{ eV} \dots 0 \text{ eV}$). MLG- und QFMLG-Bereiche unterscheiden sich deutlich in ihrer Austrittsarbeit bzw. Dotierung, wobei sich die höhere Austrittsarbeit für QFMLG findet. (c), (d) Linienprofile entlang der in (a) und (b) gekennzeichneten Pfade 1 bzw. 2. Dargestellt sind die Intensität im Hellfeld (grün) und die Energie des *mirror modes* (rot) entlang der Profile. Die eingetragenen Werte geben den durchschnittlichen Einbruch am *mirror mode* für die einzelnen Streifen an.

[172], kann die Verschiebung des Übergangs zum *mirror mode* (MEM-Übergang, engl. *mirror electron mode*) und damit der Austrittsarbeit auch Informationen über die Dotierung enthalten. Auch wenn auf diese Weise keine exakte Bestimmung der absoluten Dotierung möglich ist, können doch Aussagen zu den Unterschieden zwischen benachbarten Bereichen der Probe getroffen werden.

In Abbildung 4.19 (a), (b) sind eine Hellfeld-Abbildung ($E = 2.2$ eV) und ein Falschfarbenbild der Position dargestellt. Die Farbgebung des Falschfarbenbildes ist über die Energie des Einbruchs der Intensität am MEM-Übergang realisiert, wobei kleine Energien dunkel dargestellt sind. Beim Vergleich der Abbildungen wird deutlich, dass die Austrittsarbeit sich auf benachbarten Streifen unterscheidet aber die Terrassen gleicher Bedeckung natürlich die gleiche Austrittsarbeit zeigen. Der Unterschied zwischen MLG- und QFMLG-Bereichen beträgt hier etwa 0.3 eV bis 0.4 eV, wie es bereits aus den Einzelspektren in Abbildung 4.17 (b) deutlich wurde.

Entlang der eingezeichneten Pfade 1 und 2 können nun Profile durch beide Abbildungen extrahiert werden, die in Abbildung 4.19 (c) und (d) dargestellt sind. Diese zeigen die Intensität im Hellfeld (grün) bzw. die Energie des MEM-Übergangs (rot) für die Pixel des Bildes entlang der Pfade 1 (c) und 2 (d). Die Position des MEM-Übergangs auf den QFMLG-Bereichen ist sehr homogen, während sie auf den MLG-Bereichen starke Fluktuationen zeigt. Dies könnte mit der Pufferschicht unter dem Graphen und der damit einhergehenden Korugation zusammenhängen. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass sich zum Teil auch Wasserstoff unter den MLG-Bereichen befindet und hierdurch die Austrittsarbeit lokal beeinflusst wird, was zu den Unterschieden im Übergang zum *mirror mode* führt. Interessanterweise sind die MLG-Bereiche in den Profilen des Hellfeldes schmaler als in der Darstellung des MEM-Übergangs, wobei für die QFMLG-Bereiche das Gegenteil der Fall ist (veranschaulicht durch vertikale, farbige Linien). Mit anderen Worten breitet sich die Dotierung der MLG über die mit MLG bedeckten Bereiche hinaus in die quasi-freistehenden Bereiche aus. Dabei reicht diese Zone etwa 150 nm bis 200 nm in die QFMLG-Bereiche hinein bis sich ein konstanter Wert der QFMLG-Bereiche eingestellt hat. Es lässt sich die Vermutung aufstellen, dass Ladungstransfer aus den stärker n-dotierten MLG-Bereichen in die

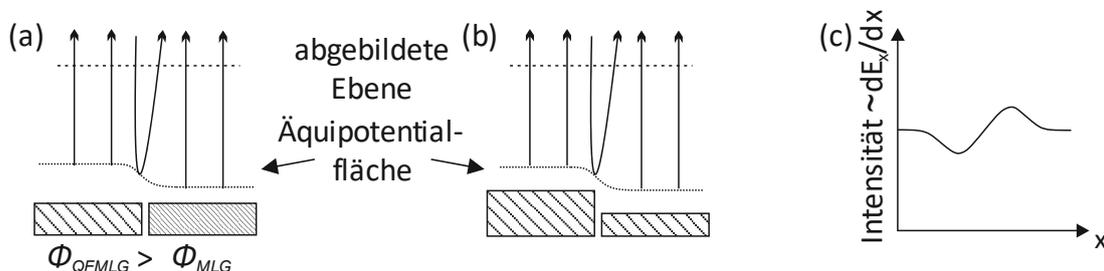


Abbildung 4.20: Schematische Abbildung zur Kontrastentstehung am *mirror mode* an der Grenze zwischen Bereichen unterschiedlicher Austrittsarbeit (a) und für eine Stufenkante (b). (c) Änderung der Intensität in der Nähe der Stufe als Folge der lateralen Ablenkung der Elektronen. Nach [173].

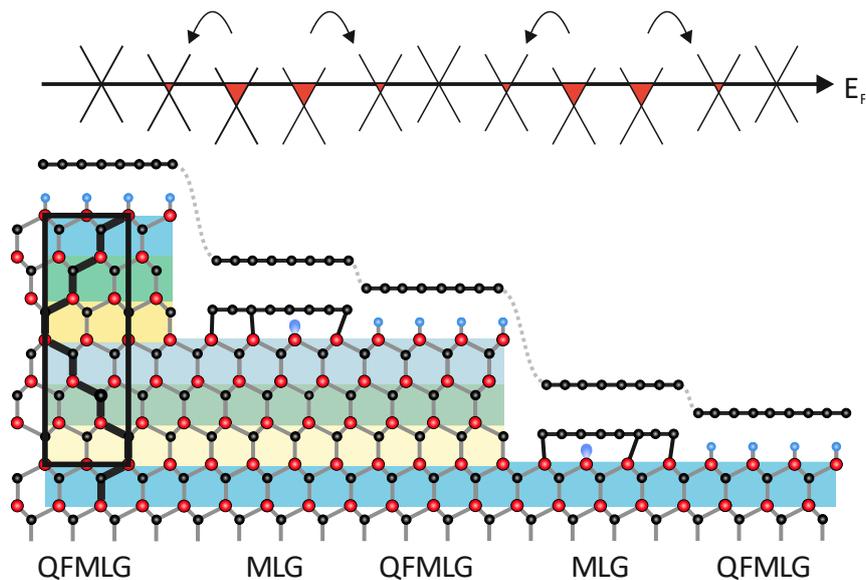


Abbildung 4.21: Veranschaulichung zum Ladungstransfer von den MLG- in die QFMLG-Bereiche. Die n-Dotierung der MLG-Bereiche breitet sich über diese hinaus in die QFMLG-Bereiche aus und senkt dort die Dotierung bis nahe an den Neutralitätspunkt ab. Die Dotierung führt zur Verschiebung der Dirac-Energie bezüglich der Fermi-Energie E_F .

QFMLG-Bereiche stattfindet und hier die p-Dotierung bis nahe an den Neutralitätspunkt absinkt (Abbildung 4.21).

Ein weiteres interessantes Detail ist im Verlauf der Hellfeld-Intensität an der jeweils linken Stufenkanten zu sehen (Abbildung 4.19 (c), (d)), die gleichzeitig den Übergang von einem QFMLG- zu einem MLG-Bereich markiert. Hier erscheint die QFMLG vor der Stufenkante deutlich dunkler und die MLG nach der Stufenkante dafür deutlich heller. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Austrittsarbeit, da Elektronen in der Regel von Bereichen hoher Austrittsarbeit zu Bereichen niedriger Austrittsarbeit reflektiert werden [142,173]. Dies ist in Abbildung 4.20 (a) verdeutlicht. An der Grenze zwischen Bereichen unterschiedlicher Austrittsarbeit sind die sonst ebenen Äquipotentialflächen, an denen Elektronen im *mirror mode* reflektiert werden, deformiert [173]. Auf diese Weise entstehen laterale Streufelder, die die Elektronen wie in Abbildung 4.20 (a) ablenken und die Intensität in der abgebildeten Ebene über der Oberfläche verändern. Auf ähnliche Weise können derartige Streufelder aufgrund des Höhenunterschieds an Stufenkanten zwischen Bereichen identischer Austrittsarbeit entstehen (Abbildung 4.20 (b)). In der von der Objektivlinse abgebildeten Ebene über der Oberfläche kommt es somit zur Modulation der reflektierten Intensität wie in Abbildung 4.20 (c), die qualitativ mit dem experimentell ermittelten Kurvenverlauf übereinstimmt¹.

¹ Im Unterschied zum modellierten Intensitätsverlauf in Abbildung 4.20 (c) unterscheidet sich die Intensität in Abbildung 4.19 (c) bzw. (d) in hinreichender Entfernung rechts und links der Stufenkante. Ursache hierfür

An der gegenüberliegenden Kante zwischen MLG- und QFMLG-Bereich verläuft die Intensität ohne eine solche Überhöhung. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die in Abbildung 4.20 (a) und (b) dargestellten Effekte nahezu kompensieren und der QFMLG-Bereich auf der rechten Seite niedriger liegt als der MLG-Bereich in der Mitte des Profils. Dieses Verhalten ist in beiden extrahierten Spektren zu erkennen. Hieraus kann die Information gewonnen werden, dass die Topografie in Abbildung 4.19 (a) von oben nach unten stets ansteigt. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der AFM-Topografie.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde zunächst der PASG-Prozess sowohl in zwei als auch in drei Temperaturschritten diskutiert und Parameter für die Herstellung von Monolagen-Graphen im verwendeten Hochtemperaturofen bestimmt. Die Vorbehandlung durch Wasserstoffätzen ist hierbei für chemisch-mechanisch polierte Wafer nicht mehr notwendig. Hierdurch und aufgrund der verstärkten Nukleation der Pufferschicht kann die Stufenbündelung reduziert und die Homogenität der Graphenschicht erhöht werden. Für das im PASG-Prozess hergestellte Graphen können Versetzungen zwischen den Lagen beobachtet werden, wie sie bereits nach dem herkömmlichen Sublimationswachstum beschrieben wurden [42,151]. Die Verspannungen zwischen Monolagen-Graphen und der Pufferschicht führen dabei zu einem Muster paralleler Versetzungslinien, während in Bilagen-Graphen größere, unregelmäßige Domänen entstehen. Nach der Interkalation der Pufferschicht mit Wasserstoff zeigen sich in QFBLG ebenfalls größere Domänen anstelle des Linienmusters. Dies deutet auf eine veränderte Verspannung zwischen den Lagen hin. Eine vergleichbare Schlussfolgerung wurde von F. Fromm anhand von Daten der Raman-Spektroskopie an MLG und QFMLG getätigt [174]. Während MLG kompressive Verspannung ausweist, ist QFMLG nahezu spannungsfrei und zeigt zu Beginn des Interkalationsprozesses sogar leichte Zugspannung.

Außerdem konnte mit Hilfe des PASG-Prozesses ein Muster aus MLG- und QFMLG-Streifen mit entsprechend unterschiedlicher Dotierung hergestellt werden. Obwohl quasi-freistehendes Graphen typischerweise p-dotiert ist, zeigen die von MLG umrandeten Streifen eine verringerte Dotierung nahe dem Neutralitätspunkt. LEEM/MEM-Messungen haben angedeutet, dass die Austrittsarbeit der QFMLG-Bereiche in unmittelbarer Nähe der MLG-Bereiche leicht verringert ist. Dies deutet auf Ladungstransfer aus den MLG-Bereichen in die QFMLG-Bereiche hin. Lateraler Ladungstransfer wurde für p-n-Übergänge in Graphen nach der Interkalation mit 1 bzw. 2 Lagen Germanium beobachtet [175]. Mit Hilfe von Tunnelspektroskopie konnte hier jedoch gezeigt werden, dass die Breite des pn-Übergangs nur wenige Nanometer beträgt. Ein ähnlicher, jedoch vertikaler Ladungstransfer aus der Oberflächenzustandsdichte der Pufferschicht sorgt für die n-Dotierung in epitaktischem Graphen [64]. Dennoch oder gerade deswegen bieten die hier diskutierten Streifen aus MLG

ist, dass bei der verwendeten Elektronenenergie von 2.2 eV die unterschiedliche Reflektivität der Bereiche ebenfalls zu berücksichtigen ist (vgl. Abbildung 4.17).

und QFMLG eine interessante Möglichkeit die Transporteigenschaften von pn-Übergängen in Graphen mit weiteren Methoden zu untersuchen.

5 Graphen auf inäquivalenten Siliziumkarbid-Terminierungen

In Kapitel 4 wurde bereits das polymer-unterstützte Wachstum von Graphen auf Siliziumkarbid vorgestellt und die Eigenschaften des PASG-Graphens diskutiert. Besonders interessant ist die reduzierte Stufenhöhe infolge der schnellen Nukleation der Pufferschicht. Für optimierte Prozessparameter kann die minimale Stufenhöhe kleiner als eine halbe Einheitszelle des Substrats in Richtung der \vec{c} -Achse sein. Somit liegt das Graphen auf unterschiedlichen Oberflächenterminierungen des Substrats (Abschnitt 2.1). Es wurde kürzlich gezeigt, dass hierdurch die elektronischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Flächenwiderstand im Graphen, moduliert werden [12]. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Niederenergie-Elektronenmikroskopie zur Wechselwirkung des SiC-Substrats mit dem Graphen vorgestellt und Ideen zu den zugrunde liegenden Mechanismen entwickelt. Zusätzlich soll die Fragestellung thematisiert werden, wie sich die Entkopplung der Pufferschicht durch Interkalation auf diese Wechselwirkung auswirkt. Die in diesem Kapitel beschriebenen Proben wurden von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig nach dem in Referenz [11] bzw. in Kapitel 4 vorgestellten PASG-Prozess hergestellt.

5.1 Step-flow Model mit minimaler Stufenhöhe

Da die grundlegenden strukturellen Eigenschaften von Siliziumkarbid bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben wurden, soll an dieser Stelle lediglich auf die zur Erläuterung des sogenannten *step flow*-Modells notwendigen Fakten wiederholend eingegangen werden. Das *step flow*-Modell beschreibt, wie sich die Stufen des Substrats im Zuge des Sublimationsvorgangs beim Graphenwachstum zurückziehen [159]. Für PASG-Graphen ist die Stufenbündelung (vgl. Abschnitt 2.3) so stark unterdrückt, dass im *step flow*-Modell einzelne Terminierungen des Substrats (d.h. einzelne SiC-Bilagen) individuell betrachtet werden.

In Abbildung 5.1 ist ein Schnitt senkrecht zur Oberfläche der siliziumterminierten Seite von 6H-SiC vor dem Graphenwachstum idealisiert dargestellt. Die Einheitszelle senkrecht

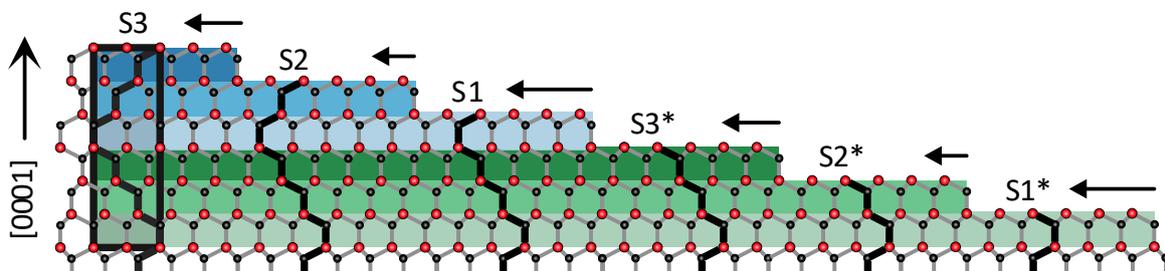


Abbildung 5.1: Darstellung zum Ätzworgang der verschiedenen SiC-Terminierungen in der Einheitszelle für 6H-SiC. Hervorgehoben ist die Stapelfolge des SiC-Kristalls senkrecht zur Oberfläche (schwarz). Die Länge der Pfeile symbolisiert die Geschwindigkeit an, mit der sich die Oberfläche einer Terminierung beim Wachstum von Graphen zersetzt.

zur Oberfläche beinhaltet sechs SiC-Bilagen, die jeweils Terrassen mit einer Höhe von 0.25 nm bilden. Entsprechend beträgt die Höhe der gesamten Einheitszelle 1.5 nm. Die unterschiedlichen Oberflächenterminierungen sind abhängig von der Stapelfolge unterhalb der Bilage an der Oberfläche definiert. Befinden sich drei identisch orientierte bzw. kubisch gestapelte Bilagen unterhalb der Oberfläche, spricht man von der Terminierung S3. Gleichermäßen werden Oberflächen oberhalb von zwei und einer identisch orientierten Bilage als S2 bzw. S1 bezeichnet. Unterhalb von S1 befindet sich eine hexagonale (*eclipsed*) Stapelung des SiC, aufgrund derer sich die Symmetrie in der Basalebene um 60° dreht, weshalb S1 auch als hexagonale Oberfläche und S3 bzw. S2 als kubische Oberflächen bezeichnet werden. Die Oberflächen S_n und S_n^* befinden sich jeweils oberhalb von genau n identisch orientierten Lagen, sind jedoch in ihrer Orientierung in der Ebene um 60° rotiert. Für Stufenhöhen von 0.25 nm ergeben sich auf der Si-Seite demzufolge untereinander die Terminierungen S3, S2, S1, S3*, S2* und S1* (siehe Abbildung 5.1).

Die hohen Temperaturen beim Wachstum von epitaktischem Graphen führen zur Zersetzung der SiC-Oberfläche, die an den Stufenkanten des Substrats beginnt. Die Geschwindigkeit (symbolisiert durch die Pfeillänge in Abbildung 5.1), mit der sich die Stufenkanten während des Wachstums zurückziehen, hängt von der Terminierung ab [26]. Denn obwohl die einzelnen SiC-Bilagen äquivalent zueinander aufgebaut sind, unterscheiden sie sich aufgrund der unterschiedlichen Stapelfolge unter ihnen in der Gesamtenergie [176–178]. Die Zersetzung des Substrats wird durch die Minimierung der Gesamtenergie der Oberfläche angetrieben, sodass energetisch ungünstigere Terminierungen stärker betroffen sind [26,179]. Hierbei sei erwähnt, dass Borovikov *et al.* unterschiedliche Energiebarrieren für die Oberflächendiffusion von Adatomen auf den drei inäquivalenten Terrassen angenommen haben [26], die sie ihrerseits aus berechneten Werten zur Oberflächenenergie der Terrassen aus [180] abgeleitet haben.

Die tatsächliche Reihenfolge in der Stabilität und der damit verbundenen Ätzgeschwindigkeit wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Einerseits wird S3/S3* als stabilste Terrasse beschrieben [26], andererseits auch die Terrasse S2/S2* [177,181]. Beiden Interpretationen ist gemein, dass die hexagonale Terminierung S1/S1* die instabilste ist und damit die größte Ätzgeschwindigkeit während des Wachstums von Graphen zu erwarten ist. Für PASG-Graphen bildet sich die Pufferschicht bevor das Ätzen des Substrats weit voranschreiten kann. Bei der weiteren Umwandlung zu einer Monolage konserviert die Pufferschicht die Stufenstruktur, indem der Materialtransport zwischen benachbarten Terrassen verhindert wird, sodass keine weitere Stufenbündelung auftritt [11]. Im Unterschied zum gewöhnlichen Wachstum in Argonatmosphäre können somit die Terminierungen S2 und S3 auf unterschiedlichen Terrassen konserviert werden und lediglich die instabilste Terminierung S1 fehlt. Die resultierende Oberfläche besteht aus einer Abfolge von 0.25 nm und 0.5 nm hohen Stufen, wobei sich unterhalb einer 0.5 nm hohen Stufe eine Terrasse S3/S3* und unterhalb einer 0.25 nm hohen Stufe eine Terrasse S2/S2* befindet [11,89,179]. Dies

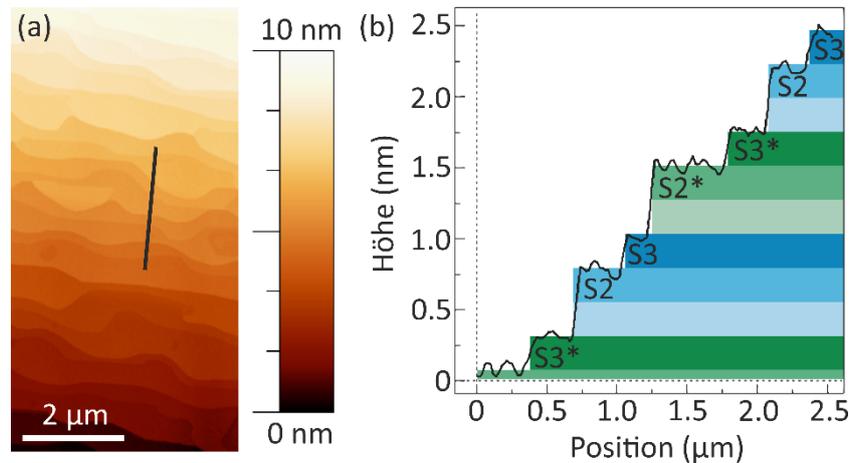


Abbildung 5.2: (a) Die AFM-Topografie von PASG-Graphen auf 6H-SiC zeigt eine homogene Oberfläche mit parallelen Stufen. (b) Im Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten Linie wird die Stufenhöhe von abwechselnd 0,25 nm und 0,5 nm deutlich.

wird in der in Abbildung 5.2 (a) gezeigten Topografie von PASG-Graphen deutlich. Das Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linie ist in Abbildung 5.2 (b) dargestellt und zeigt tatsächlich die aus dem *step flow* Modell resultierende Stufensequenz. Zur Verdeutlichung sind hierzu die SiC-Bilagen in Anlehnung an Abbildung 5.1 eingezeichnet. Das Graphen liegt demzufolge auf unterschiedlichen SiC-Terminierungen. Nachdem sich die Terrassen S1/S1* zersetzt haben, wachsen die Terrassen S2/S2* in der Geschwindigkeit, mit der sich die darüber liegenden Terrassen S3/S3* zurückziehen, und umgekehrt. Aus dem Höhenprofil wird deutlich, dass die Terrassen S3/S3* in der Regel schmaler sind als die Terrassen S2/S2* und somit die Ätzgeschwindigkeit von S3/S3* größer ist als von S2/S2*. Das ist in Übereinstimmung mit den Geschwindigkeiten aus Abbildung 5.1 sowie den Referenzen [177,181]. Die Stufensequenz am Ende des PASG-Wachstums stellt einen Zwischenzustand dar aus dem herkömmlichen Sublimationswachstum resultierenden Topografie mit einer einzigen Oberflächenterminierung dar [179].

Im Unterschied zu Abschnitt 4.3, in dem Graphen unterschiedlicher Dotierung auf der gleichen Terminierung untersucht wurde, kann hier der Einfluss unterschiedlicher Terminierungen auf eine homogene Schicht Graphen im LEEM untersucht werden. In Abbildung 5.3 (a) ist eine LEEM-Hellfeld-Messung einer PASG-Graphen Probe dargestellt. Nahezu horizontale dunkle Linien zeigen den Verlauf der Stufenkanten, die größtenteils parallel zueinander über die Probe verlaufen. Im Vergleich mit herkömmlich hergestelltem epitaktischen Graphen konnte die regelmäßige Stufenstruktur des Substrats hier auch über das Wachstum der Monolage hinaus erhalten werden. Die Breite der Terrassen beträgt zwischen 200 nm und 500 nm, sodass sich bei einer Stufenhöhe von 0,25 nm und 0,5 nm (siehe Abbildung 5.2 (b)) im Mittel ein Fehlwinkel von $0,06^\circ$ ergibt, der auch für die Substrate angegeben ist. Auch wenn dies keine direkte Messung der Stufenhöhe ist, kann hieraus also

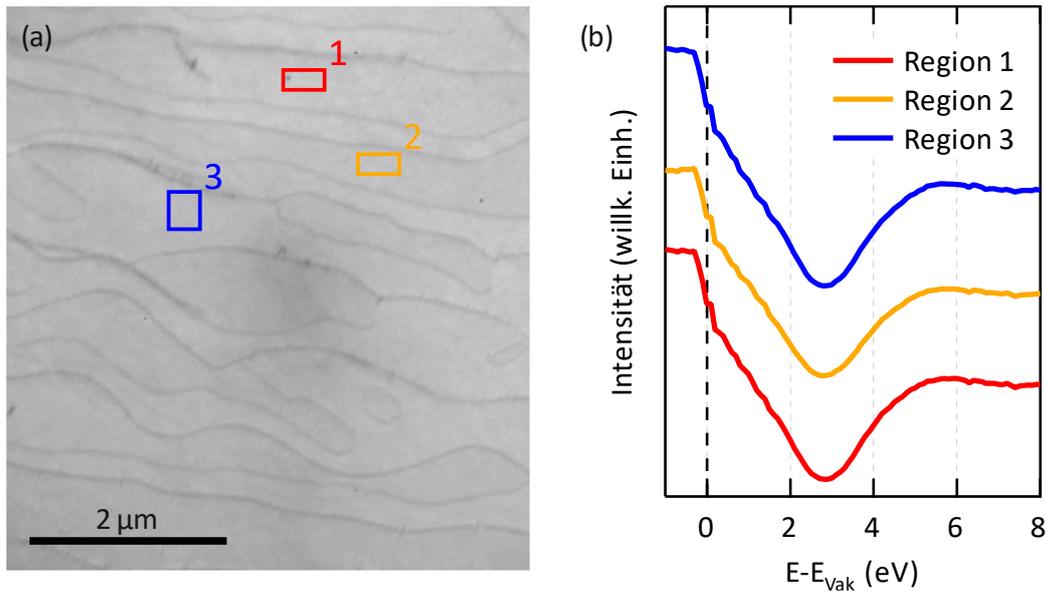


Abbildung 5.3: (a) Die LEEM-Hellfeld-Abbildung ($E = 4 \text{ eV}$) einer PASG-Graphen Probe zeigt einen einheitlichen Kontrast. Die dunklen Linien zeigen die Position von Stufenkanten auf der Oberfläche. (b) Reflektivitätskurven von den in (a) markierten Bereichen mit identischem Verlauf bestätigen die homogene Bedeckung mit einer Graphenlage.

auf Stufenhöhen äquivalent zu weniger als einer halben Einheitszelle geschlossen werden. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit der AFM-Topografie.

Die Variation der Schichtdicke ist durch den PASG-Prozess minimiert [11,61,159], sodass sich auch an den Stufenkanten keine Streifen von Bilagengraphen zeigen. Dementsprechend haben die Reflektivitätskurven in Abbildung 5.3 (b) für alle Bereiche den gleichen Verlauf und zeigen ein Minimum bei 2.9 eV . Die Reflektivitätskurven sind auf das Vakuumniveau E_{Vak} normiert. Es kann hieraus die wichtige Information gewonnen werden, dass der Bereich eine homogene Bedeckung zeigt. Die Energie des $I(E)$ -Minimums stimmt gut mit vorherigen Messungen an Graphen nach dem Sublimationswachstum überein.

Weiterhin ist ein LEED-Bild ($E = 60 \text{ eV}$) des Bereichs in Abbildung 5.4 (a) zu sehen, das die typischen Beugungsreflexe einer Monolage Graphen auf SiC zeigt. Die reziproken Gittervektoren sind als schwarze bzw. rote Pfeile für Graphen (\vec{g}_1 und \vec{g}_2) und SiC (\vec{s}_1 und \vec{s}_2) eingezeichnet. Ausgehend vom spekularen (00)-Reflex führt der reziproke Gittervektor \vec{s}_1 zum (10)_{SiC}-Reflex ($1 \cdot \vec{s}_1 + 0 \cdot \vec{s}_2$) und \vec{s}_2 zum (01)_{SiC}-Reflex. Durch Linearkombination der reziproken Gittervektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_2 zu $\vec{s}' = m \cdot \vec{s}_1 + n \cdot \vec{s}_2$ ergeben sich die eingezeichneten Reflexe $(mn)_{\text{SiC}}$ bei dem Streuvektor \vec{s}' . GleichermäÙen ergeben sich die Beugungsreflexe für das Graphengitter, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die (10)_{Gr} und (01)_{Gr}-Reflexe markiert wurden. Außerdem führt die Fehlanpassung zwischen Graphengitter und Pufferschicht zur Ausbildung einer $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur, die im LEED-Bild zu den blau markierten 6×6 Reflexen führt, die um den spekularen Reflex und die Reflexe erster Ordnung angeordnet sind [182]. Diese Satellitenreflexe entstehen durch

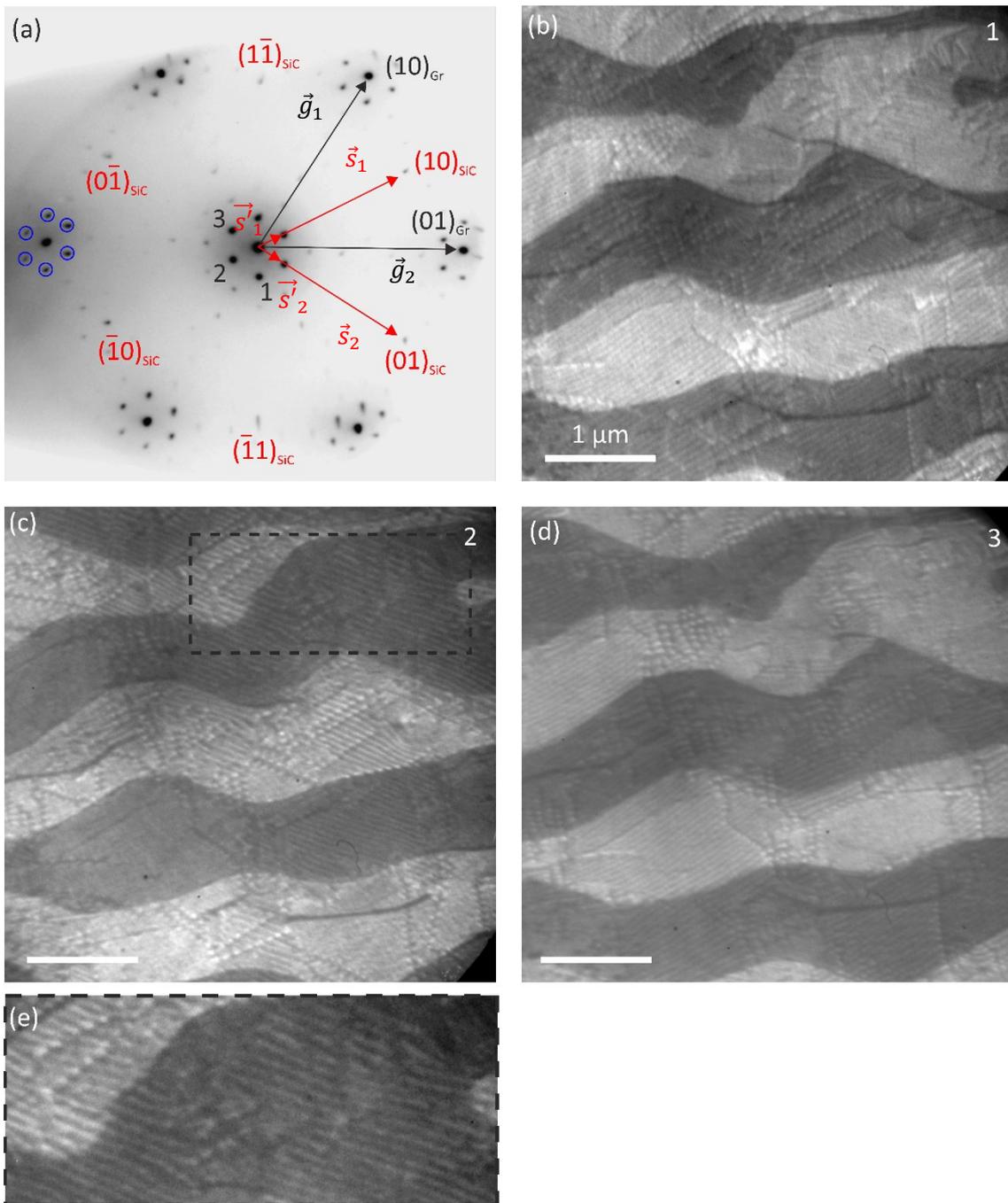


Abbildung 5.4: (a) LEED-Bild einer PASG-Probe bei 60 eV. Die typischen Beugungsreflexe von Graphen (schwarz), SiC (rot) und Pufferschicht (blau) sind zu sehen. (b)-(d) LEEM-Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 7$ eV) von reinen Monolagenbereichen. Die Bilder (b)-(d) wurden mit den in (a) markierten Beugungsreflexen 1-3 aufgenommen. Benachbarte Beugungsreflexe geben ein invertiertes Streifenmuster wieder, das auf die zueinander rotierten Terrassen zurückzuführen ist. (e) Vergrößerte Darstellung des in (c) markierten Bereichs.

mehrfache Elektronenbeugung am SiC und der Graphen- bzw. Pufferschicht und tragen daher Informationen über sowohl das Substrat als auch die darüber liegenden Schichten [151,182].

5.2 Identifikation der Stapelterminierung

LEEM Dunkelfeld-Messungen (Abbildung 5.4 (b)-(d)) wurden durchgeführt, indem die Satellitenreflexe (markiert in (a) als 1-3) um den spekularen Reflex zur Abbildung verwendet wurden. Eine erste interessante Beobachtung ist die Ausbildung eines Streifenmusters mit starkem Kontrast, welches in der spekularen Geometrie (vgl. Abbildung 5.3 (a)) nicht vordergründig beobachtet werden konnte. Die Ursache hierfür ist die bereits in den Abschnitten 2.1 und 4.2 diskutierte dreifache Rotationssymmetrie einer einzelnen Bilage des SiC-Substrats [20,30,182]. Trennt eine Stufe des Substrats eine Terrasse S_n mit einer Terrasse S_n^* , ändert sich die Orientierung der oberen SiC-Bilage um 60° und der Kontrast in der Dunkelfeld-Abbildung wechselt. Entsprechend ist der Kontrast auch für Dunkelfeld-Abbildungen mit benachbarten Satellitenreflexen invertiert, wie es in Abbildung 5.4 (b) und (c) bzw. (c) und (d) zu sehen ist. Das Streifenmuster unterteilt die Oberfläche gewissermaßen in Bereiche mit vorherrschender Terminierung S_1 , S_2 oder S_3 und Terminierung S_1^* , S_2^* oder S_3^* , wobei die Terminierungen S_1 und S_1^* aufgrund der hohen Ätzgeschwindigkeit nicht zu erwarten sind.

Eine weitere Auffälligkeit stellen die dünnen, parallelen Linien dar, die bereits in Dunkelfeld-Abbildungen an eigens prozessierten und in Abschnitt 4.2 vorgestellten PASG-Proben beobachtet wurden. Sie erstrecken sich unabhängig von der Terminierung in kleinem Abstand zueinander über die Oberfläche. Auch wenn in manchen Bereichen keine deutliche Vorzugsrichtung zu erkennen ist, zeigt sich an anderen Stellen über einige Mikrometer dieselbe Orientierung (beispielsweise im markierten Bereich in (c), (e)). In den regelmäßigen Bereichen beträgt der mittlere Abstand zueinander rund 50 nm (vgl. Abschnitt 4.2) und stimmt gut mit vorangegangenen Beobachtungen überein [151,165]. Dabei wurden die Linien mit Transmissions-Elektronenmikroskopie an freistehenden Graphenbilagen [165] und in LEEM-Messungen an epitaktischem Graphen nach Wachstum in Silanatmosphäre [151] festgestellt. Butz *et al.* haben diese Linien mit einem Versetzungsmuster zwischen zwei Graphenlagen zu AB und AC gestapelten Bereichen identifiziert [165]. Im Gegensatz dazu haben Speck *et al.* die Beobachtung auch für epitaktisches Graphen auf der Pufferschicht machen können und daraus auf Versetzungen geschlossen, die schon zwischen Graphen und Pufferschicht existieren und zu lokal unterschiedlicher Stapelung zwischen den beiden Schichten führen [151].

In den genannten Arbeiten wurde außerdem beobachtet, dass der Kontrast der Versetzungslinien von dem verwendeten Beugungsreflex, also von der Orientierung des Streuvektors zum Burgers Vektor der Versetzung, abhängt [151,165]. Ein ähnliches Verhalten ist für das Linienmuster im markierten Bereich in Abbildung 5.4 (c) zu beobachten: während in (b)

die Linien mit der Orientierung von oben links nach unten rechts noch leicht zu erkennen sind, fehlen diese in (d) an dieser Position gänzlich. Tatsächlich sind in Abbildung 5.4 (d) überhaupt keine Linien mit dieser Orientierung zu sehen. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass die Überprüfung aller Streugeometrien in Abschnitt 4.2 (vgl. Abbildung 4.9) dieses Verhalten nur eingeschränkt bestätigen konnte.

Offensichtlich kann das PASG-Wachstum, bei dem ein Teil der zur Bildung der Pufferschicht benötigten Kohlenstoffatome aus dem aufgetragenen Polymer stammt, diese Versetzungen nicht verhindern. Dies ist gut nachvollziehbar, da die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Graphen und SiC eine Ursache für die Versetzungen sind [165] und beim PASG-Prozess ähnliche Temperaturen wie für das herkömmliche Sublimationswachstum verwendet werden.

Im Folgenden soll nun der Zusammenhang zwischen den Beugungsreflexen des Substrats und den Satellitenreflexen anhand von Dunkelfeld-Abbildungen veranschaulicht werden. Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Messungen im Dunkelfeld mit den Satellitenreflexen durchgeführt. Dabei wird vorausgesetzt, dass diese die gleichen Informationen bezüglich der Symmetrie des Substrats liefern wie die Beugungsreflexe erster Ordnung des Substrats. Dies soll nun gezeigt werden.

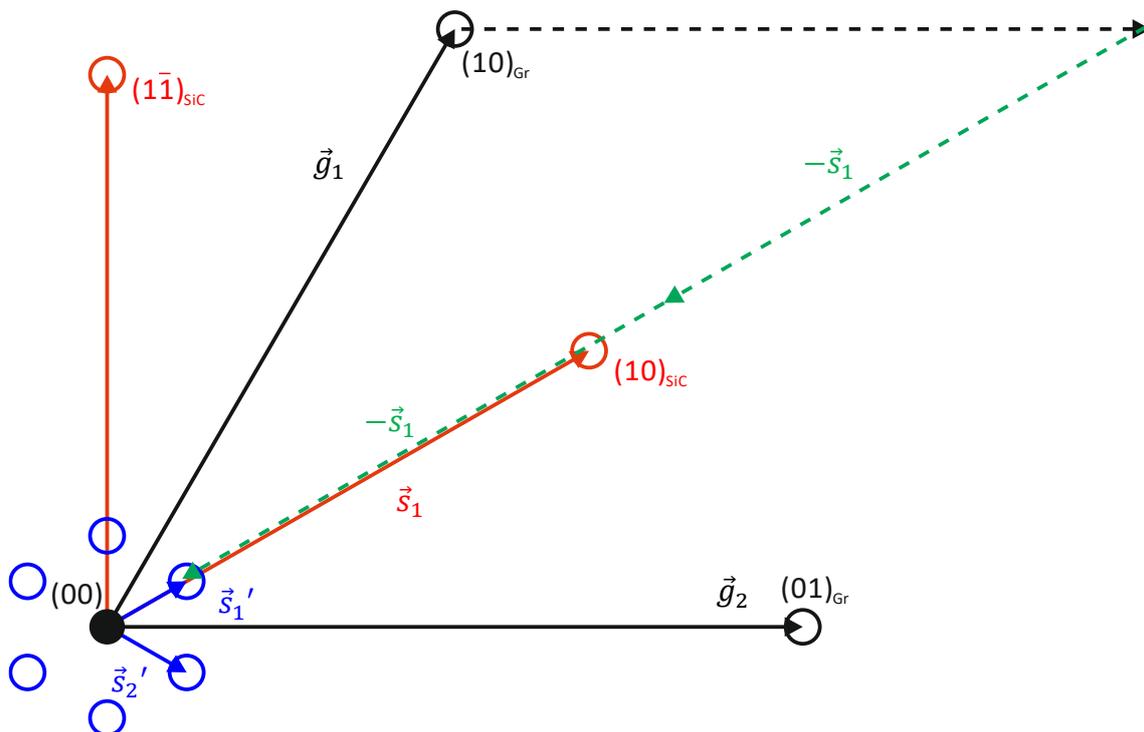


Abbildung 5.5: Schematisches Beugungsbild zur Veranschaulichung von Gleichung (5.1). Die blau markierten Satellitenreflexe entstehen durch Mehrfachstreuung, die für \vec{s}_1' exemplarisch gezeigt ist. Der entsprechende Streuvektor kann durch eine Linearkombination der reziproken Gittervektoren der SiC- bzw. Graphenoberfläche dargestellt werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Konstruktion für \vec{s}_2' verzichtet.

Die Satellitenreflexe entstehen durch Mehrfachbeugung am Gitter des Substrats und des Graphens bzw. der Pufferschicht. Mit anderen Worten muss es eine Linearkombination der reziproken Gittervektoren \vec{g} und \vec{s} geben, die zu dem resultierenden Streuvektor führt. Dies ist in Abbildung 5.5 dargestellt, die einen Teil des Beugungsbildes aus Abbildung 5.4 (a) schematisch darstellt. Es ist auffällig, dass die Satellitenreflexe (blau) um den spekularen Reflex genau in der Richtung der Substratreflexe liegen und somit 30° gegen das Graphengitter rotiert sind. Wie die Bezeichnung als (6×6) Reflex impliziert, beträgt die Länge des

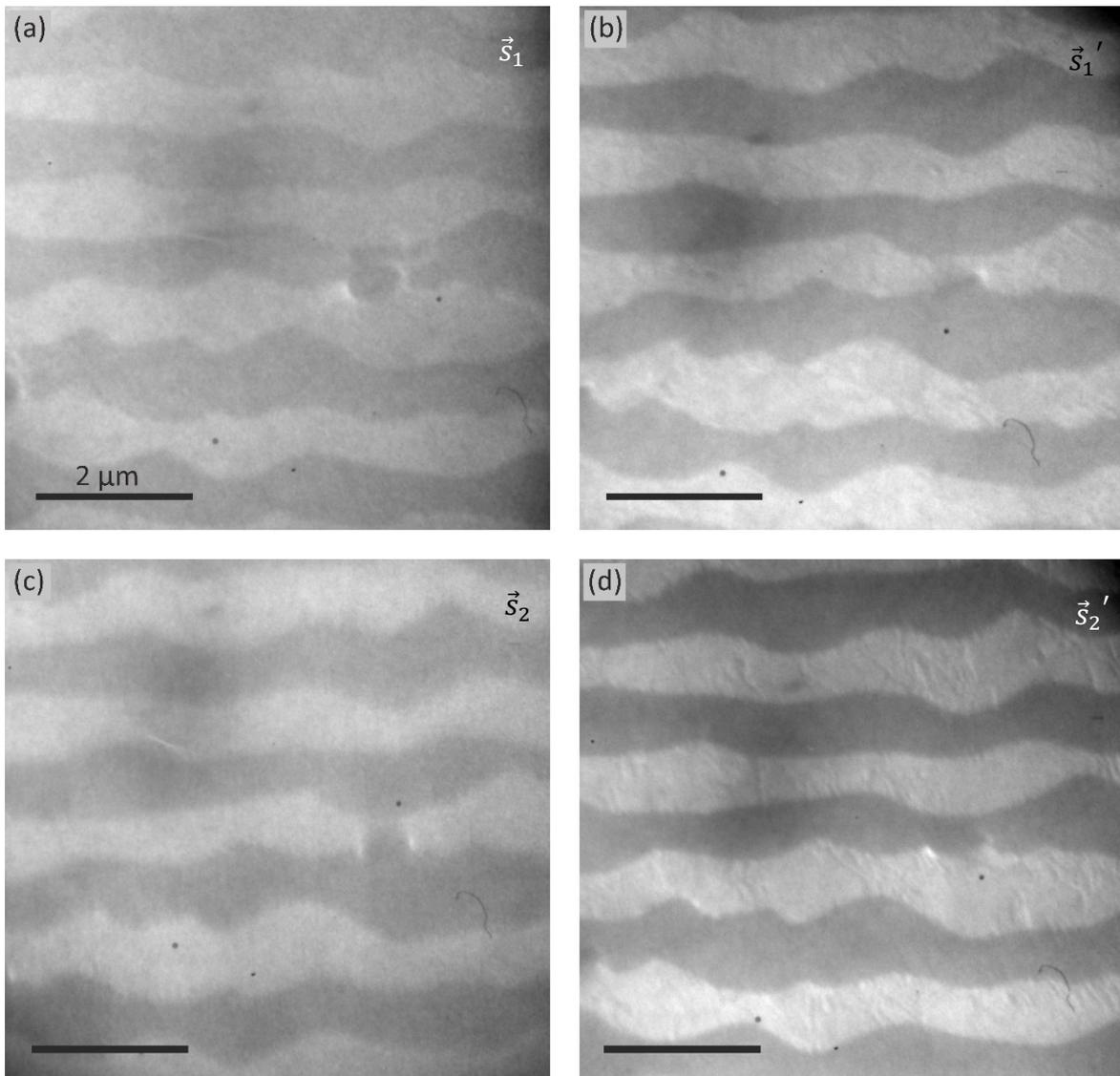


Abbildung 5.6: LEEM Dunkelfeldabbildungen ($E = 46$ eV) an einer Graphenprobe auf SiC. Die Abbildung wurde (a) mit dem $(10)_{\text{SiC}}$ -Reflex bzw. (b) mit dem Satellitenreflex in dessen Richtung durchgeführt. Zum Vergleich wurden Messungen mit dem (c) $(01)_{\text{SiC}}$ -Reflex und (d) dem Satellitenreflex in dieser Richtung durchgeführt.

Streuvektors der Satellitenreflexe ein Sechstel der Länge der SiC-Streuvektoren. Die Streuvektoren zu den Satellitenreflexen in Richtung von \vec{s}_1 und \vec{s}_2 sollen nun \vec{s}_1' bzw. \vec{s}_2' sein. Es gilt also

$$\vec{s}_1' = 1 \cdot \vec{g}_1 + 1 \cdot \vec{g}_2 + 2 \cdot (-\vec{s}_1) \text{ und } \vec{s}_2' = 1 \cdot \vec{g}_2 + 1 \cdot \vec{g}_2 - 1 \cdot \vec{g}_1 + 2 \cdot (-\vec{s}_2). \quad (5.1)$$

Es wird deutlich, dass für den Satellitenreflex bei \vec{s}_1' Streuung am Gitter des SiC in Richtung des reziproken Gittervektors $-\vec{s}_1$ bzw. in Richtung des $(\bar{1}0)_{\text{SiC}}$ -Reflexes geschieht. Aufgrund der dreifachen Rotationssymmetrie der SiC-Oberfläche [182] sind der $(10)_{\text{SiC}}$ und der gegenüberliegende $(\bar{1}0)_{\text{SiC}}$ -Reflex nicht äquivalent. Analog entsteht der Beugungsreflex beim Streuvektor \vec{s}_2' durch Streuung in Richtung von $-\vec{s}_2$, also in $(0\bar{1})_{\text{SiC}}$ -Richtung. Folglich zeigt auch dieser Satellitenreflex die strukturelle Information des ihm gegenüberliegenden Substratreflexes $(0\bar{1})_{\text{SiC}}$.

In Abbildung 5.6 sind Dunkelfeld-Abbildungen ($E = 46 \text{ eV}$) mit den diskutierten Beugungsreflexen gezeigt. Die Messungen in Abbildung 5.6 (a) und (b) wurden bei den Streuvektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_1' durchgeführt. Der Kontrast ist hier invertiert wie es die Messungen mit benachbarten Satellitenreflexen in Abbildung 5.4 bereits gezeigt haben. Das gleiche Verhalten ist beim Vergleich der Messungen in (c) und (d) zu beobachten, die mit den Streuvektoren \vec{s}_2 bzw. \vec{s}_2' aufgenommen wurden. Vergleicht man alle Messungen untereinander, wird deutlich, dass die Dunkelfeld-Abbildungen mit den Streuvektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_2' bzw. \vec{s}_2 und \vec{s}_1' bei der verwendeten Elektronenenergie jeweils zum gleichen Kontrast des Streifenmusters führen, obwohl sie im Beugungsbild um 60° zueinander rotiert sind.

Hierbei ist zu beachten, dass sich die Satellitenreflexe und die Reflexe des Substrats in ihrer Energieabhängigkeit voneinander unterscheiden. Dies wird in Abbildung 5.7 deutlich, welche die μ -LEED $I(E)$ -Kurven der Satellitenreflexe bei den Streuvektoren \vec{s}_1' und \vec{s}_2' mit den entsprechenden Kurven der Substratreflexe bei den reziproken Gittervektoren \vec{s}_1 und \vec{s}_2 vergleicht. Zu diesem Zweck wurde die μ -LEED-Blende so positioniert, dass das Beugungsbild von einer einzelnen Terrasse aufgenommen wird. Da sich die Intensität der Satelliten- und Substratreflexe stark voneinander unterscheidet, wurden die Spektren nacheinander und mit angepasster Belichtungszeit gemessen. Den Kurven in Abbildung 5.7 (b) kann entnommen werden, dass der Satellitenreflex bei \vec{s}_1' über den gesamten Energiebereich etwa 20% bis 30% intensiver ist als der Reflex bei \vec{s}_2' . Dagegen wechselt das Intensitätsverhältnis für die Substratreflexe. Bis etwa 60 eV ist der Reflex beim reziproken Gittervektor \vec{s}_1 intensiver und ab 60 eV der Reflex bei \vec{s}_2 . Die Markierung bei 46 eV kennzeichnet die Elektronenenergie der Dunkelfeldabbildungen in Abbildung 5.6, bei der sowohl der Satellitenreflex bei \vec{s}_1' als auch der Substratreflex bei \vec{s}_1 die höhere Intensität zeigen. Dies scheint im Widerspruch mit dem in Abbildung 5.6 beobachteten Verhalten zu stehen. Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich der Einfallswinkel der Elektronen für diese Messungen unterscheidet. Während die LEED-Messungen und die Dunkelfeldabbildungen

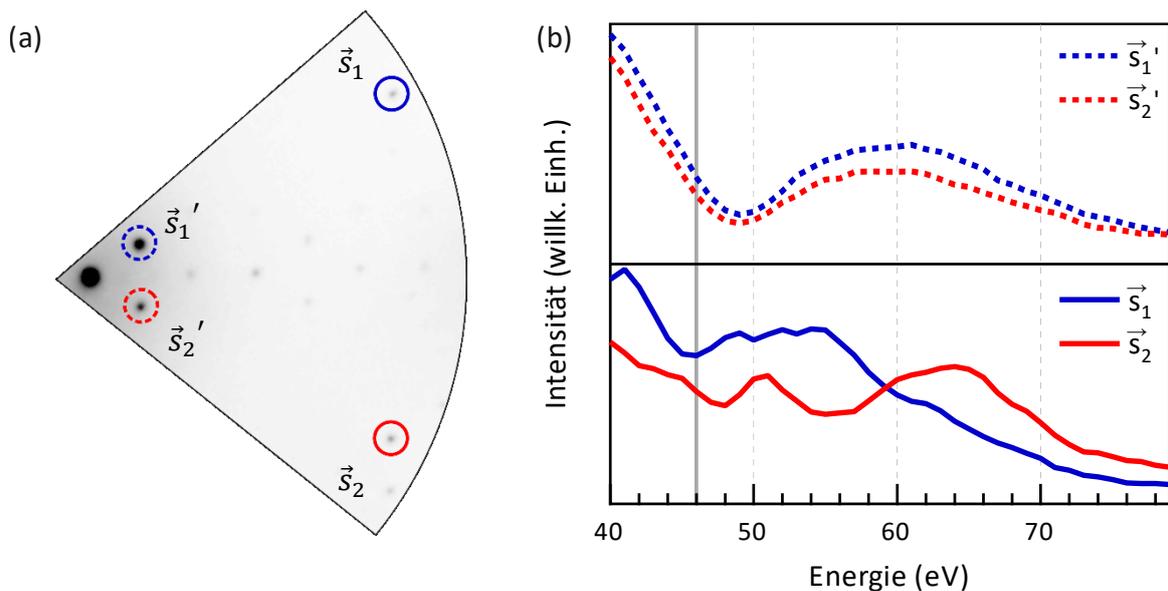


Abbildung 5.7: (a) Ausschnitt eines μ -LEED-Bildes einer einzelnen Terrasse auf PASG-Graphen. Der (00)-Reflex ist in der linken, unteren Ecke zu sehen und die Satellitenreflexe bei \vec{s}_1' und \vec{s}_2' bzw. Substratreflexe bei \vec{s}_1 und \vec{s}_2 sind entsprechend bezeichnet (vgl. Abbildung 5.5). (b) Lokale $I(E)$ -Kurven der in (a) markierten Beugungsreflexe. Die grau durchgezogene Linie kennzeichnet die in Abbildung 5.6 verwendete Elektronenenergie.

mit Satellitenreflexen bei senkrechtem Einfall aufgenommen wurden, muss der Elektronenstrahl für die Dunkelfeldabbildungen mit Substratreflexen geneigt werden. Der Einfallswinkel hat jedoch großen Einfluss auf die $I(E)$ -Kurven der Beugungsreflexe, was den Vergleich in Abbildung 5.6 verkompliziert [183,184].

Die Entstehung der Satellitenreflexe durch Mehrfachbeugung am Graphen- und Substratgitter ermöglicht es, die dreizählige Rotationssymmetrie des SiC-Substrats auch mit den einfacher zugänglichen Satellitenreflexen in Dunkelfeldabbildungen zu veranschaulichen. Aufgrund der unterschiedlichen Energieabhängigkeit der Reflexe sowie der Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Elektronen geht die Aussagekraft aber kaum über diesen qualitativen Charakter hinaus. Da eine Monolage Graphen sechsfache Rotationssymmetrie zeigt [182], haben die reziproken Gittervektoren von Graphen keinen vergleichbaren Einfluss auf die Abbildung mit Satellitenreflexen. Diese Beobachtungen zeigen, dass auch für zukünftige Experimente im Dunkelfeld, bei denen Satellitenreflexe verwendet werden, zum einen deren Entstehung durch Mehrfachbeugung beachtet werden muss. Zum anderen ist die Abhängigkeit von der Elektronenenergie und dem Einfallswinkel, insbesondere für Dunkelfeldabbildungen, zu berücksichtigen. Dies gilt sowohl für epitaktisches Graphen auf SiC als auch andere Materialien, die Satellitenreflexe aufgrund einer Gitterfehlpassung zeigen.

5.3 Graphen auf inäquivalenten Terminierungen auf 6H-SiC

Im Folgenden sollen die unterschiedlichen Terminierungen an der Oberfläche untersucht werden, die nach den Ergebnissen der AFM-Topografie auf der Oberfläche existieren. In Abbildung 5.8 (a) und (b) sind LEEM Hellfeld- und Dunkelfeld-Abbildungen der identischen Position gegenübergestellt. Für die Hellfeld-Abbildung wurde der spekulare Reflex und für die Dunkelfeld-Abbildung ein Satellitenreflex verwendet. Interessanterweise zeigt sich bei der verwendeten Elektronenenergie von 7 eV nun auch ein Kontrast im Hellfeld zwischen verschiedenen Terrassen. Dies erkennt man daran, dass sich auf benachbarten Terrassen die Intensität ändert, d.h. auf benachbarten Terrassen ist die Reflektivität leicht unterschiedlich. Dabei fällt der Wechsel im Kontrast immer mit einer Stufenkante zusammen, wobei nicht jede der Stufenkanten auch gleichzeitig zu einem Kontrastwechsel führt. In der Dunkelfeld-Messung in Abbildung 5.8 (b) ist der Kontrast aufgrund des Wechsels der Oberflächenterminierung von Sn auf Sn^* zu sehen. Beim Vergleich beider Messungen fällt auf, dass häufig zwei Bereiche im Hellfeld zu einem Bereich im Dunkelfeld zusammengefasst sind. Teilweise ist bei genauerer Betrachtung auch innerhalb eines Bereichs im Dunkelfeld eine Linie zu sehen, die eine Stufenkante kennzeichnet. Die Rotation in der Symmetrie der oberen Lage ist auch anhand der in Abbildung 5.8 (c) und (d) gezeigten Mikro-LEED-Bilder

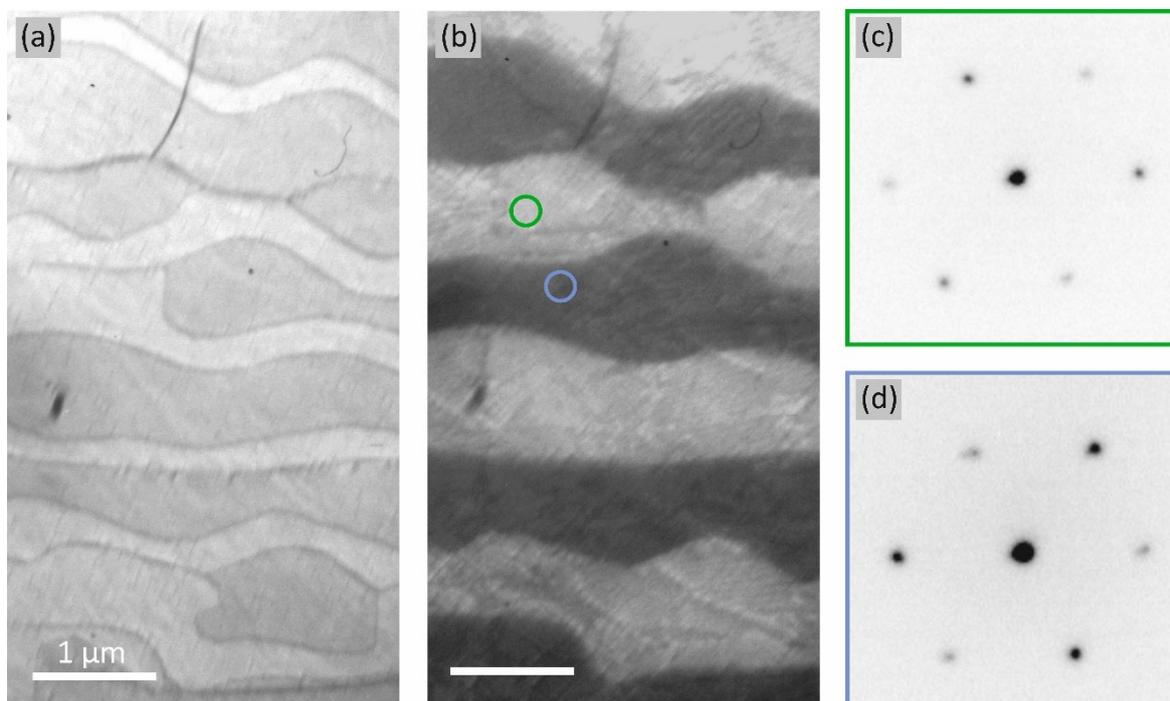


Abbildung 5.8: (a) LEEM Hellfeldabbildung ($E = 7$ eV) einer PASG Graphenprobe. Dunkle Linien kennzeichnen den Verlauf der Stufenkanten. (b) Die Dunkelfeld-Abbildung der gleichen Position wie (a) zeigt ein Streifenmuster entsprechend der Terminierung des SiC. (c), (d) Mikro-LEED ($E = 37$ eV) zeigt das Beugungsbild benachbarter Streifen, welche in (b) farblich markiert sind.

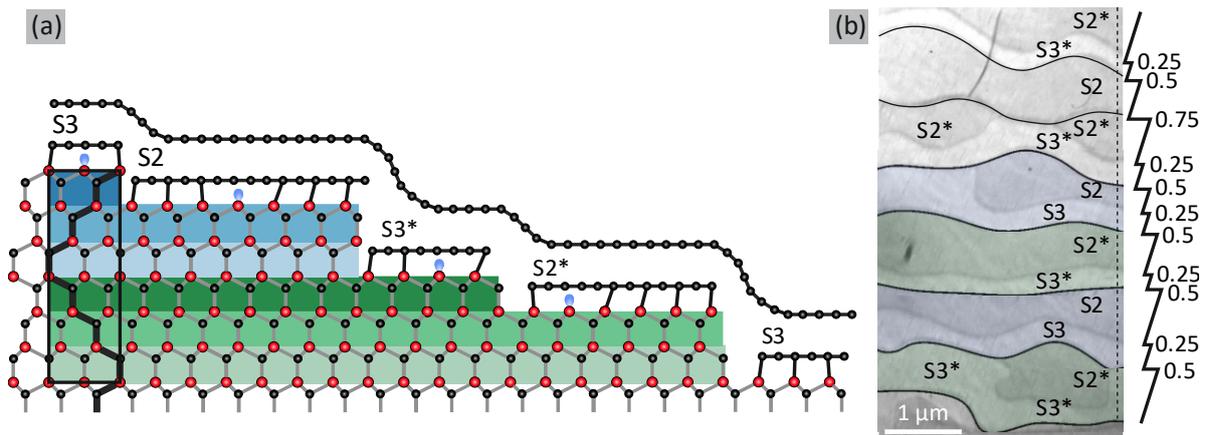


Abbildung 5.9: (a) Schematische Darstellung zur Oberflächenterminierung nach dem Graphenwachstum durch PASG auf 6H-SiC. Hervorgehoben sind wiederum die Einheitszelle und die Stapelfolge senkrecht zur Oberfläche. Die Oberflächen S1/S1* sind aufgrund der größeren Ätzgeschwindigkeit nicht mehr vorhanden, was in der Abfolge von 0,25 nm und 0,5 nm hohen Stufen resultiert. (b) In die Hellfeld-Abbildung aus Abbildung 5.8 wurden die Streifen aus dem Dunkelfeld übertragen (grün und blau). Die Terrassen S2/S2* (breit) und S3/S3* (schmal) unterscheiden sich geringfügig in ihrer Reflektivität im Hellfeld. Entlang der unterbrochen gezeichneten Linie kann ein schematisches Höhenprofil extrahiert werden, das am rechten Bildrand dargestellt ist. Die Stufenhöhen ergeben sich aus dem Modell in (a) (siehe Text).

zu sehen. Dazu wurde das Beugungsbild ausschließlich vom markierten Bereich (siehe Abbildung 5.8 (b)) aufgenommen, wobei nur die Satellitenreflexe um den spekularen Reflex gezeigt sind. Das Beugungsbild von benachbarten Dunkelfeld-Streifen ist um 60° rotiert.

Die Ergebnisse lassen sich mit der Skizze in Abbildung 5.9 (a) anschaulich zusammenfassen. Während des Wachstums haben sich die Oberflächen mit der Terminierung S1 bzw. S1* aufgrund der größeren Ätzgeschwindigkeit vollständig aufgelöst. Weitere Stufenbündelung wurde jedoch durch die zeitige Nukleation der Pufferschicht unterbunden. Somit zeigt die Oberfläche nun alternierend die Terminierungen S3/S2 und S3*/S2*. Es wird deutlich, dass hierdurch immer ein Paar aus zwei benachbarten Terrassen einen gemeinsamen Kontrast im Dunkelfeld zeigt. Der Kontrast im Hellfeld zeigt sich dagegen, wenn die Terminierung von S3 oder S3* auf S2 bzw. S2* wechselt. An dieser Stelle sei bemerkt, dass im LEEM keine direkte Information über die Höhenverhältnisse zugänglich ist. Jedoch können anhand der AFM-Ergebnisse die schmalen Terrassen mit S3/S3* und die breiten Terrassen mit S2/S2* identifiziert werden. Zusammen mit der Information aus der Dunkelfeld-Abbildung (grün bzw. blau) ergibt sich die in Abbildung 5.9 (b) dargestellte Abfolge von Oberflächenterminierungen. Das schematische Höhenprofil entlang der unterbrochen gezeichneten Linie in (b) zeigt alternierend Stufen entsprechend einer bzw. zwei SiC-Bilagen. Würde man die „Aufwärtsrichtung“ des Höhenprofils umgekehrt interpretieren, wären Stufenhöhen von mehr als 1 nm vonnöten, um die gegebene Sequenz der Terminierung zu ermöglichen. Dem widerspricht jedoch die Topografie aus AFM-Messungen. Eine einzelne Stufe

aufwärts verbindet stets eine Terrasse S2/S2* mit einer Terrasse S3/S3* und eine doppelte SiC-Bilage aufwärts verbindet eine Terrasse S3/S3* mit einer Terrasse S2*/S2. Eine Ausnahme bildet eine 0.75 nm hohe Stufe, die eine Terrasse S2 mit einer Terrasse S2* verbindet. An dieser Stufe wechselt entsprechend der Kontrast im Dunkelfeld. Die Auswertung von STM-Messungen an PASG-Graphen mit vergleichbarer Stufenabfolge bestätigt diese Ergebnisse [179].

Nachdem die Terminierung unterhalb des Graphens identifiziert werden konnten, sollen die Eigenschaften der Schichten in Abhängigkeit der Terminierung untersucht werden. Hierzu wurden Reflektivitätskurven mit sehr kleiner Schrittweite von 0.02 eV im Energiebereich des *interlayer states* aufgenommen. In Abbildung 5.10 (a) sind die $I(E)$ -Kurven von zwei benachbarten Terrassen mit unterschiedlicher Terminierung gezeigt. Es wird deutlich, dass die Kurven in der Tat einen unterschiedlichen Verlauf haben und insbesondere die Position des Minimums der $I(E)$ -Kurven variiert. Da in dieser Messung der Einbruch des Vakuumniveaus nicht bestimmt werden kann, wurde die Normierung mit den Daten aus einer vorherigen Messung an dieser Stelle (Abbildung 5.3 (b)) durchgeführt. In Abbildung 5.10 (b) ist die Position aus Abbildung 5.8 erneut gezeigt, wobei die Farbgebung des Bildes die Energie des Minimums in der Reflektivitätskurve wiedergibt. Die Minima der einzelnen Kurven wurden mit Hilfe einer mathematischen Anpassung eines Polynoms der Form

$$f(E - E_{\text{Vak}}) = \sum_i a_i (E - E_{\text{Vak}})^i, (i = 4) \quad (5.2)$$

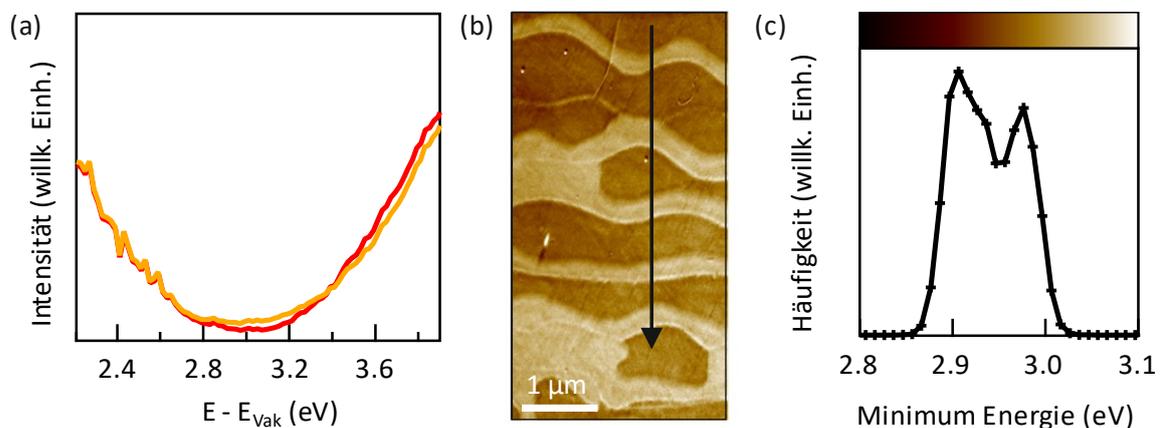


Abbildung 5.10: (a) Reflektivitätskurven von benachbarten Bereichen im Hellfeld, die unterschiedlichen Kontrast zeigen. Die Energie des *interlayer states* ist leicht unterschiedlich. (b) Falschfarbenbild der Position aus Abbildung 5.8 (a), wobei die Farbgebung über die Energie des Minimums der zum Pixel gehörigen Reflektivitätskurve kodiert ist (Farbskala: 2.8 eV – 3.1 eV). Aufgrund lokal unterschiedlicher Landungsenergie der Elektronen verschiebt die effektive Position des Minimums entlang des Strahldurchmessers (schwarzer Pfeil). (c) Das Histogramm über die Energie des Minimums aus dem Falschfarbenbild zeigt, dass sich die Kurven in zwei Gruppen einteilen lassen.

an die Messdaten bestimmt. Dadurch werden in Abbildung 5.10 Bereiche mit dem Minimum bei kleiner Energie dunkel und Bereiche mit dem Minimum bei hoher Energie entsprechend hell dargestellt (Farbskala: 2.8 eV – 3.1 eV). Im Falschfarbenbild zeigt sich ein der Hellfeld-Abbildung äquivalenter Kontrast. Das heißt, die Position des Minimums der $I(E)$ -Kurven bzw. die Energie des *interlayer states* korrelieren mit der Terminierung des Substrats. Abbildung 5.10 (c) zeigt das Histogramm über die Energie des Minimums für alle Pixel des Bildes. Die Intervallbreite des Histogramms beträgt 0.01 eV. Die Daten zeigen, dass es zwei typische Bereiche gibt, bei denen sich die Position des Minimums der $I(E)$ -Kurven um etwa 80 meV unterscheidet. Aus diesen Resultaten kann die wichtige Information gewonnen werden, dass die Energie des *interlayer states* von der Terminierung des Substrats darunter abhängt und der Energieunterschied zwischen S2/S2* und S3/S3* etwa 80 meV beträgt. Jedoch scheint es keinen systematischen Einfluss auf die Reflektivitätskurve zu haben, ob die Terminierung S_n oder S_n^* vorliegt.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Elektronenenergie entlang des Strahldurchmessers nicht konstant ist. Aus diesem Grund wird das Falschfarbenbild in Abbildung 5.10 entlang des schwarzen Pfeils leicht heller und dies führt zu einer leichten Verbreiterung im Histogramm. Auch wenn der Einfluss offensichtlich kleiner als der Unterschied zwischen unterschiedlichen Terminierungen ist, kann dessen Korrektur zumindest die Verbreiterung im Histogramm minimieren. Im Folgenden soll diese Korrektur kurz beschrieben werden.

In Abbildung 5.11 (a) ist die Energie der Minima der Reflektivitätskurven entlang des markierten Pfades in Abbildung 5.10 (b) gezeigt. Den alternierenden Werten für die Energie des Minimums entsprechend der hellen und dunklen Bereiche im Falschfarbenbild ist ein Untergrund aufgrund der Energieverteilung entlang des Strahldurchmessers überlagert. Dieser soll im einfachsten Modell linear angenähert werden. Die Landungsenergie der

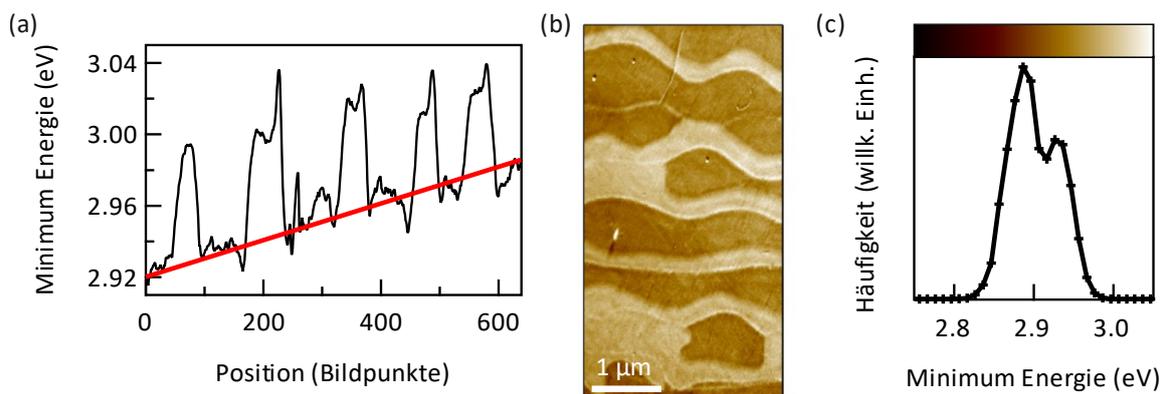


Abbildung 5.11: (a) Das Profil entlang der Markierung in Abbildung 5.10 (b) zeigt neben den alternierenden Werten der Energie des Minimums auch einen linear ansteigenden Untergrund (Anpassung in rot). (b) Die Korrektur des Untergrunds kompensiert die Inhomogenität des Elektronenstrahls und das Histogramm (c) des Falschfarbenbilds wird schmäler.

Elektronen am unteren Bildrand unterscheidet sich leicht von der am oberen Bildrand, weshalb die gemessene Energie des Minimums verschiebt. Der Messwert der Energie wird über das Potential der Probe gegenüber der Elektronenkanone bestimmt. Mit Hilfe der linearen Anpassung an das Profil zwischen Terrassen gleicher Terminierung kann das Falschfarbennbild korrigiert werden. Aus dem Anstieg der linearen Funktion ergibt sich eine mittlere Verschiebung von $9.4 \cdot 10^{-5}$ eV pro Bildpunkt in vertikaler Richtung.

Nach der Korrektur ergibt sich ein deutlich homogeneres Bild (Abbildung 5.11 (b)) und das Histogramm des Bildes in (c) zeigt zwei schmalere Komponenten entsprechend der Terrassen unterschiedlicher Terminierung. Die Fläche der Komponenten im Histogramm stimmt qualitativ gut mit der Breite der Bereiche in Abbildung 5.11 (b) überein, wobei für die breiteren Bereiche die Position des Minimums in der $I(E)$ -Kurve bei geringerer Energie liegt. Der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Streifen mit unterschiedlichem Kontrast beträgt nach der Korrektur nun etwa 70 meV. Durch die Korrektur ist das Histogramm leicht zu niedrigerer Energie verschoben. Dies hat jedoch keinen Einfluss auf den Energieunterschied zwischen den Terrassen. Aufgrund der Geometrie des Bildausschnitts wurde auf eine Korrektur in horizontaler Richtung verzichtet. Für die Auswertung weiterer Messungen wurde die Korrektur der Landungsenergie auf die gleiche Weise durchgeführt.

In einem weiteren Schritt soll die Streuung der Messdaten für das Minimum in der Reflektivitätskurve für verschiedene Terrassen der Probe untersucht werden. Hierzu wird in einem vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 5.10 (b) die Energie des *interlayer states* für

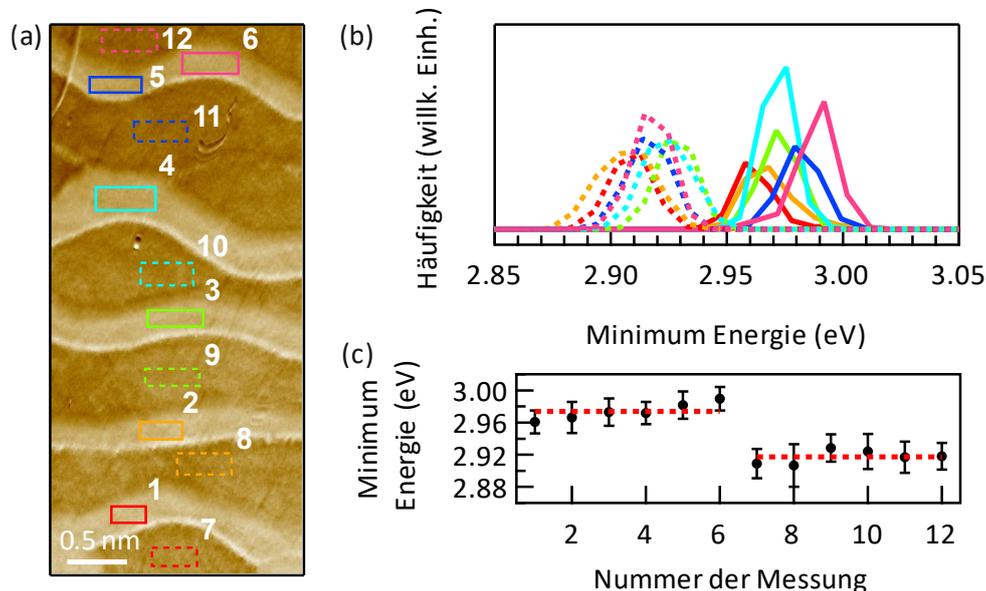


Abbildung 5.12: (a) Falschfarbennbild einer ähnlichen Position wie in Abbildung 5.8 (a), wobei die Farbgebung die Energie des Minimums der dazugehörigen Reflektivitätskurve wiedergibt (Farbskala: 2.7 eV – 3.2 eV). (b) Die Histogramme über die Energie der Minima aus den in (a) markierten Bereichen lassen sich in zwei Gruppen einordnen. Zu jedem Histogramm wurde die Energie des Minimums durch die Anpassung mit einer Gauß-Verteilung bestimmt und in (c) dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung.

die Bildpunkte eines definierten Bereichs ermittelt und für unterschiedliche Terrassen dargestellt. In Abbildung 5.12 (a) ist das Falschfarbenbild mit den zu untersuchenden, nummerierten Flächen dargestellt. Die Flächen eins bis sechs (durchgezogene Linie) sind auf den hellen Bereichen (S3) gewählt und die Flächen sieben bis zwölf (unterbrochene Linie) auf den dunklen Bereichen (S2). In nebenstehender Abbildung 5.12 (b) ist für jede der einzelnen Flächen das Histogramm über die Position des Minimums der $I(E)$ -Kurve gezeigt und in (c) ist die mittlere Position des Minimums für die einzelnen Flächen dargestellt. Die Energie des Minimums wurde durch eine mathematische Anpassung mit einer Gauß-Funktion an die einzelnen Histogramme bestimmt. Da in der detaillierten Messung der Einbruch des Vakuumniveaus nicht bestimmt werden kann, wurde die Normierung wieder mit den Daten aus einer vorherigen Messung an dieser Stelle (Abbildung 5.3 (b)) durchgeführt. Die Verteilung der einzelnen Histogramme in Abbildung 5.12 (b) bestätigt die vorangegangenen Resultate insofern, dass sich die Spektren in zwei Gruppen entsprechend der Terminierungen S2 und S3 einteilen lassen. Hieraus kann die wichtige Information gewonnen werden, dass sich die die Energie des Minimums in der Reflektivitätskurve auf den Terminierungen S2 und S3 systematisch unterscheidet und für Terrassen identischer Terminierung keine Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit auffallen.

Im Folgenden sollen mögliche Ursachen für die experimentellen Befunde diskutiert werden. Es wurde kürzlich gezeigt, dass epitaktisches Graphen auf unterschiedlichen Terminierungen des SiC-Substrats Variationen im Flächenwiderstand zeigt [12]. Ursache hierfür sind unterschiedliche Potentiallandschaften auf Terrassen der Terminierung S2 und S3 aufgrund unterschiedlicher Modulationen der (6x6) – Oberflächenkorrugation. Diese Oberflächenkorrugation entsteht durch eine Gitterfehlpassung zwischen der Pufferschicht und dem Substrat [185], die zur Ausbildung eines hexagonalen Musters aus Kohlenstoffatomen ohne kovalente Bindung zum Substrat führt [186]. Jedoch wurden hier auch geringe Unterschiede im Flächenwiderstand auf Terrassen gleicher Terminierung festgestellt, die mit zufälligen Abstandsvariationen des Graphens zur Grenzfläche zwischen Pufferschicht und Substrat in Verbindung gebracht wurden [12]. Auf ähnliche Weise soll ein Erklärungsansatz für den beobachteten systematischen Unterschied in der Reflektivität auf den Terminierungen S2 und S3 gefunden werden.

Im Modell von Feenstra *et al.* zur Entstehung der IV-Spektren hängt das Minimum bzw. die Energie des *interlayer states* vom Abstand und vom entsprechenden Austauschpotential zwischen den Lagen ab [145,148]. Um den systematischen Unterschied auf den Terminierungen S2 und S3 zu erklären, muss sich also mindestens ein Parameter unterscheiden. Da die STM-Messungen von Sinterhauf *et al.* auf sowohl größere und kleinere Abstände für beide Terminierungen hindeuten, kann ein systematischer Einfluss des Abstands ausgeschlossen werden. Demzufolge muss sich das Austauschpotential zwischen den Lagen systematisch für S2 und S3 unterscheiden.

Die zufällige Abstandsänderung könnte jedoch zur Streuung der Energie des Minimums in der $I(E)$ -Kurve auf Terrassen identischer Terminierung führen. Die aus den Histogrammen in Abbildung 5.12 (b) ermittelte Standardabweichung von etwa 20 meV ist aber deutlich geringer als die zu erwartende Variation bei einer Abstandsänderungen von ± 20 pm. Man würde hier eine um etwa eine Größenordnung größere Änderung in der Energie des *interlayer states* erwarten (siehe Abschnitt 3.2.2) [146]. Der Einfluss der Abstandsänderungen auf die Energie des Minimums kann hier demzufolge nicht beobachtet werden.

Andererseits könnte die Modulation der Oberflächenkorrugation direkt für das unterschiedliche Austauschpotential auf S2 und S3 verantwortlich sein [12]. Jedoch kann das Austauschpotential auch durch unterschiedliche Ladungsträgerdichten moduliert werden [179]. Um dies zu erläutern, soll an dieser Stelle kurz auf die Pyroelektrizität des Substrats eingegangen werden. Aufgrund derer zeigen die hexagonalen Polytypen, wie beispielsweise das hier verwendete 6H-SiC eine spontane Polarisierung, die an der Grenzfläche des Substrats zur Ausbildung sogenannter Pseudoladungen führt [64]. Der Polarisationsvektor zeigt entlang der \vec{c} -Achse in Richtung der C-Seite des SiC-Kristalls, weshalb es an der Si-Seite zur Ausbildung negativer Pseudoladungen kommt [64]. Die spontane Polarisierung der hexagonalen Polytypen wird in der Literatur oft bezüglich des kubischen Polytyps 3C-SiC berechnet, da dieser keine spontane Polarisierung zeigt [187–189]. Im SiC-Kristall können außerdem Si-C Bindungen bezüglich ihrer Orientierung zur \vec{c} -Achse unterschieden werden (Abbildung 5.13). Als *off-bonds* werden hierbei Si-C Bindungen bezeichnet, die nicht parallel zur \vec{c} -Achse orientiert sind. Bindungen entlang der \vec{c} -Achse werden entsprechend als *on-bonds* bezeichnet [190].

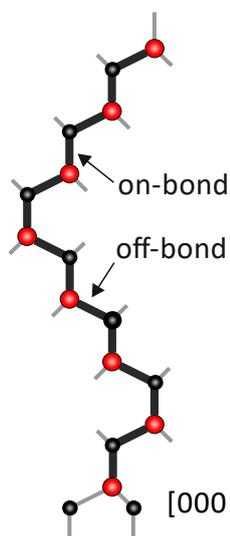


Abbildung 5.13: Struktur des Polytyps 6H-SiC in Projektion in die $(11\bar{2}0)$ -Ebene des hexagonalen Kristallgitters. Die Si-C Bindungen parallel zur \vec{c} -Achse werden als *on-bonds* und die seitlichen Si-C Bindungen als *off-bonds* bezeichnet. Nach [190].

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ändert sich bei der *eclipsed*-Stapelung in der Einheitszelle hexagonaler Polytypen des SiC die Stapelfolge entlang der \vec{c} -Achse. Im Gegensatz zur *staggered* Konfiguration liegen an dieser Stelle die *off-bonds* in benachbarten SiC-Bilagen direkt übereinander (Abbildung 5.13). Der Überlapp der Ladungsdichte der beiden *off-bonds* führt zu Ladungstransfer in die benachbarten Lagen [190]. Die Stärke der Polarisierung

im SiC-Kristall hängt damit auch vom Verhältnis der hexagonalen zu den kubischen Stapelfolgen ab, was auch als Hexagonalität bezeichnet wird [190].

Während die 3C- und 2H-Polytypen eine Hexagonalität von 0% bzw. 100% zeigen, ergibt sich für 4H- und 6H-SiC eine Hexagonalität von 50% bzw. 33% [190]. Entsprechend ist die Polarisation von 2H-SiC am stärksten, während die spontane Polarisation von 4H-SiC etwa 1.5-mal stärker als die von 6H-SiC zu erwarten ist [64,190]. Neben den Unterschieden in der spontanen Polarisation für unterschiedliche Polytypen führt die hexagonale Stapelfolge in der Einheitszelle auch lokal zur Verschiebung der Ladungsträgerdichte im Vergleich zu kubischem 3C-SiC [188–190]. Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass diese Verschiebung entlang der \vec{c} -Achse variiert und in der Nähe der hexagonalen Stapelung besonders groß ist [188–190]. Diese Untersuchungen geben Anlass zur Vermutung, dass die durch die spontane Polarisation hervorgerufenen Pseudoladungen auf den Terminierungen S2 und S3 unterschiedlich stark auftreten.

Der Einfluss der spontanen Polarisation bzw. der Pseudoladungen auf die Ladungsträgerkonzentration im Graphen ist gut im Modell von Ristein *et al.* zusammengefasst [64,71]. Für epitaktisches Graphen auf der Pufferschicht auf SiC(0001) findet Ladungstransfer von den Oberflächenzuständen der Pufferschicht in das Graphen statt, weshalb für dieses System stets eine Elektronendotierung mit einem Dotierniveau von etwa 400 meV beobachtet wird [58,65,191]. Durch die Interkalation von beispielsweise Wasserstoff unter die Pufferschicht kann diese vom Substrat gelöst werden, sodass sich quasi-freistehendes (Bilagen-) Graphen bildet [67,169,192,193]. Dabei werden die kovalenten Bindungen zwischen der Pufferschicht und dem Substrat aufgebrochen und die ungesättigten Bindungen des SiC-Substrats durch die Wasserstoffatome gesättigt [67,192,193]. Die Si-H Bindungen sind elektronisch inaktiv und der Ladungstransfer in das Graphen wird unterbunden [30,64].

Anstelle von neutralem Graphen resultiert die Interkalation jedoch in löcherdotiertem Graphen [67]. Die Ursache hierfür liegt in der spontanen Polarisation des Substrats [64]. Die durch die spontane Polarisation an der Grenzfläche hervorgerufenen negativen Pseudoladungen müssen durch positive Ladungen bzw. Löcher im Graphen kompensiert werden [64].¹ Befinden sich mehrere Lagen Graphen auf der Oberfläche des Substrats (Multilagen-Graphen), verteilt sich die dotierte Ladung über diese Schichten, wobei das Dotierniveau zu den äußeren Lagen hin abnimmt [172]. Mit zunehmender Anzahl an Lagen nähert sich das Fermienergielevel des Systems der Dirac-Energie und damit die Dotierung der von HOPG bzw. von undotiertem Graphen ($E_D = E_F$) [172]. So lässt sich für dieses System außerdem die Austrittsarbeit direkt aus der Position der Dirac-Energie relativ zur Fermi-Energie berechnen über $\Phi - \Phi_{\text{HOPG}} = E_D - E_F$ [172].

¹ Zusätzlich muss im Fall eines dotierten Substrats (typischerweise liegt das Dotierniveau von verwendeten n-typ Substraten bei $N_D = 5.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) die Ladung in der Verarmungszone im Substrat nahe der Oberfläche beachtet werden. Diese entsteht aufgrund der Bandverbiegung an der Grenzfläche zwischen halbleitendem Substrat und Graphen, deren Wert aus Rumpfniveau-Messungen abgeleitet werden kann [30].

Für quasi-freistehendes Graphen auf 4H- und 6H-SiC wurde der direkte Einfluss der spontanen Polarisation auf die Dotierung im Graphen bereits experimentell gezeigt [71]. Sollte sich die spontane Polarisation bzw. die Pseudoladung auf den Terminierungen S2 und S3 unterscheiden, hätte dies demzufolge ebenfalls Einfluss auf die Ladungsträgerdichte und damit das Austauschpotential der darüber liegenden Schichten. Berechnungen der Ladungsträgerkonzentration in Graphen auf einem Substrat von wenigen SiC-Bilagen durch Sławińska *et al.* haben gezeigt, dass diese durchaus von der Terminierung abhängt [194].¹ Für ein makroskopisches System haben die Autoren nicht zwischen unterschiedlichen Terminierungen unterschieden. Experimentelle Hinweise auf eine vom Substrat induzierte, terminierungsabhängige Modulation der Dotierung wurden in Referenz [179] gefunden. Unterschiede in der Dotierung würden in einer veränderten Austrittsarbeit auf S2 und S3 und folglich in einer Verschiebung des MEM/LEEM-Übergangs resultieren [142]. Ein systematischer Unterschied im Einbruch der Intensität am *mirror mode* konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. Der Einfluss der spontanen Polarisation auf die Dotierung beträgt also weniger als etwa 20 meV (entspricht der Schrittweite in den Messungen). Außerdem haben auch STS-Messungen gezeigt, dass kein systematischer Unterschied in der Dotierung vorliegt [12]. Das heißt, dass sich die Dotierung auf S2 und S3 maximal im Rahmen der Messgenauigkeit von etwa 20 meV unterscheidet und demzufolge dem Einfluss der spontanen Polarisation auf die Dotierung Grenzen gesetzt sind.

An dieser Stelle lässt sich zusammenfassen, dass sich die Reflektivitätskurven und insbesondere die Energie des *interlayer states* auf den Terminierungen S2 und S3 unterscheiden, was auf Unterschiede im Austauschpotential zwischen den Lagen zurückzuführen ist. Diese Unterschiede können einerseits auf Störungen der (6x6)-Korruption [12] oder auf unterschiedliche Dotierniveaus infolge der terminierungsabhängigen spontanen Polarisation zurückzuführen sein. Auch wenn die Ergebnisse der Sekundärelektronen-Mikroskopie in [179] auf Unterschiede in der Dotierung hinweisen, zeigt die Untersuchung des MEM/LEEM-Übergangs, dass die spontane Polarisation nicht allein für den Kontrast zwischen S2 und S3 verantwortlich sein kann.

Um den Einfluss der Pufferschicht auszuschließen, wurde die Probe mit Wasserstoff interkaliert und in eine quasi-freistehende Bilage umgewandelt. Die Interkalation wurde in reiner Wasserstoffatmosphäre bei 900 mbar, einem H₂-Fluss von 0.9 slm und bei 850 °C für 90 min durchgeführt [71]. Die in Abbildung 5.14 gezeigten LEED-Bilder bestätigen den Interkalationsvorgang. Durch die Entkopplung der Pufferschicht vom Substrat verlieren die Satellitenreflexe deutlich an Intensität, sodass die quasi-freistehende Bilage neben dem spekularen Reflex nur doch die Graphenreflexe erster Ordnung zeigt [67,192]. In Abbildung

¹ An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse wahrscheinlich maßgeblich davon beeinflusst werden, wie viele hexagonale Stapelfolgen sich insgesamt im System befinden. Für eine feste Anzahl an SiC-Bilagen im System hängt die Anzahl der hexagonalen Stapelungen offensichtlich von der Oberflächenterminierung ab.

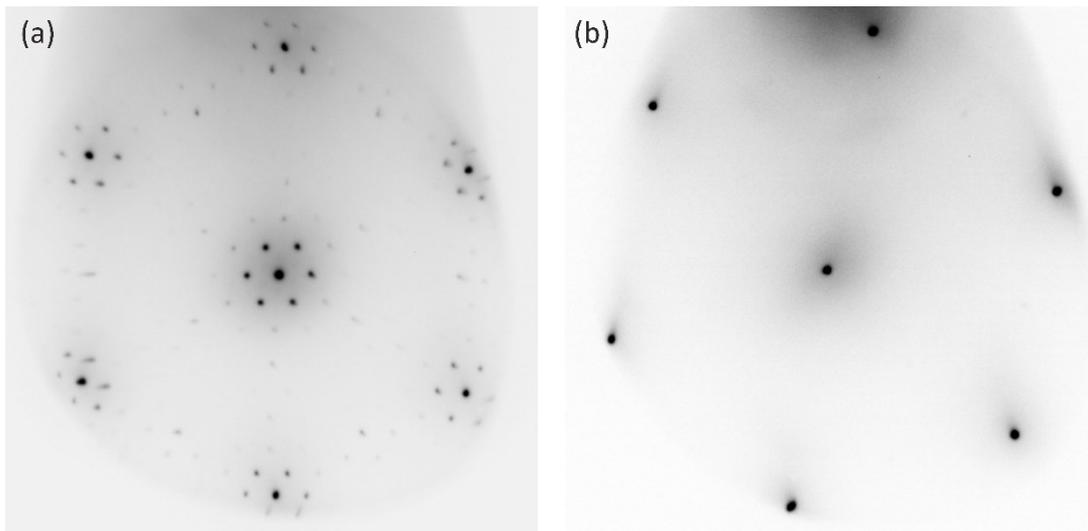


Abbildung 5.14: LEED-Bilder der PASG-Graphen Probe vor (a) und nach der Interkalation (b) mit Wasserstoff ($E = 45$ eV). Nach der Entkopplung der Pufferschicht vom Substrat sind die Satellitenreflexe nicht zu beobachten.

5.15 (a) ist eine Hellfeld-Abbildung ($E = 3.7$ eV) der Probe nach der Interkalation gezeigt. Wie schon vor der Interkalation zeigt sich im Hellfeld ein Streifenmuster, dessen Kontrast sich an den dunklen Linien der Stufenkanten ändert. In Anlehnung an die AFM-Ergebnisse vor der Interkalation können die schmalere(n) Streifen (dunkel) der Terminierung S3 und die breitere(n) Streifen (hell) S2 zugeordnet werden. Teilweise treten Verunreinigungen der Oberfläche auf. Diese rühren vermutlich vom Ummontieren der Probe auf verschiedene Probenhalter und dem Transport durch Luft her. Die kristalline Qualität des Graphens ist dadurch nicht merklich reduziert, wie die LEED-Bilder in Abbildung 5.14 zeigen. Für die Dunkelfeld-Abbildung muss nun ein SiC-Reflex erster Ordnung verwendet werden, für den vergleichsweise hohe Energien ($E = 105$ eV) notwendig sind, um einen Kontrast zwischen S_n und S_n^* zu beobachten. Die Dunkelfeld-Abbildung in (b) zeigt schließlich auch ein Streifenmuster mit breiteren Streifen, die jeweils zwei Terrassen aus dem Hellfeld zusammenfassen. Die Stufenstruktur des Substrats ist durch die Interkalation unverändert.

Die Reflektivitätskurven von benachbarten Terrassen S2/S3 sind in Abbildung 5.15 (c) gezeigt. Nach der Interkalation können zwei Minima bei etwa 0.5 eV bzw. 3.3 eV beobachtet werden. Die ist in Übereinstimmung mit früheren Berichten [67,192]. Die Ausbildung eines zweiten Minimums ist charakteristisch für die Entkopplung der Pufferschicht (siehe Abschnitt 3.2.2) [146]. Vergleicht man die Reflektivitätskurven vor (unterbrochen) und nach (durchgezogen) der Interkalation, fällt auf, dass das Minimum vor der Interkalation nicht mit dem lokalen Maximum nach der Interkalation zusammenfällt. Die Verschiebung zu höherer Energie kann durch die Hybridisierung mit dem zweiten *interlayer state* erklärt werden [147]. Im Unterschied zu Mono- und Bilagen-Graphen kommt es jedoch zu keiner symmetrischen Aufspaltung um das Minimum in der $I(E)$ -Kurve von Monolagen-Graphen (vgl.

Abbildung 7.1 (b) und [147]). Die Ursache hierfür ist die unterschiedliche Grenzfläche zwischen dem Substrat und der unteren Graphenschicht bzw. zwischen beiden Graphenschichten. In diesem Fall liegen die hybridisierenden *interlayer states* deshalb bei unterschiedlicher Energie.

Das Streifenmuster unterschiedlicher Intensität in der Hellfeld-Messung suggeriert bereits leicht unterschiedliche Elektronenreflektivität auf den Terrassen, wie es vor der Interkalation zu beobachten war. Aus diesem Grund wurden Reflektivitätskurven mit kleiner Schrittweite von 0.04 eV im Energiebereich der Minima aufgenommen. Die Auswertung der Kurven erfolgte, indem die Energie des lokalen Maximums zwischen den beiden charakteristischen Minima ermittelt wurde. Die lokale Verteilung der Energie des Maximums ist in Abbildung 5.16 (a) gezeigt. Hier ist die Hellfeld-Abbildung, aus der die Reflektivitätskurven gewonnen wurden, in Falschfarben dargestellt, wobei die Farbgebung der Bildpunkte über die Energie des Maximums in der jeweiligen Reflektivitätskurve kodiert ist. Ein vergleichbares Bild ergibt sich auch für die Auswertung der Minima der *interlayer states*. Im Bild sind Bereiche mit kleinerer Energie der *interlayer states* dunkel (S2) und Bereiche mit größerer Energie des *interlayer states* entsprechend hell (S3) dargestellt (Farbskala: 1.8 eV – 2.2 eV). An dieser Stelle sei erwähnt, dass in den Detailspektren der *mirror mode* nicht gemessen wurde und die Normierung auf das Vakuumniveau aus diesem Grund anhand einer Messung an einer vergleichbaren Position durchgeführt wurde.

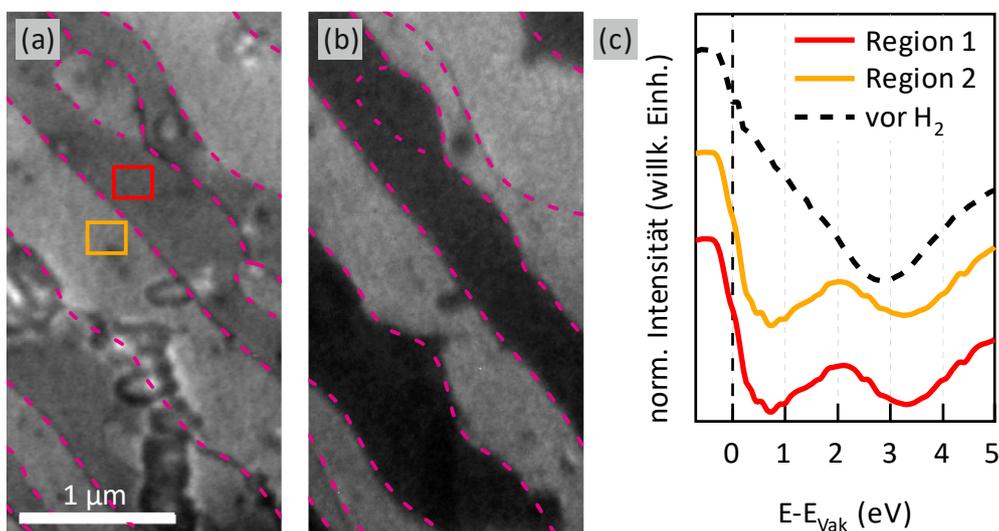


Abbildung 5.15: (a) LEEM-Hellfeld-Abbildung ($E = 3.7$ eV) von PASG-Graphen nach der Interkalation mit Wasserstoff. Es zeichnet sich das bereits vor der Interkalation beobachtete Streifenmuster ab. (b) LEEM-Dunkelfeld-Abbildung ($E = 105$ eV) der Position aus (a). Da die Dunkelfeld-Messung hier mit den SiC-Reflexen durchgeführt werden muss, um Informationen über die Substratstruktur zu erhalten, müssen hier deutlich höhere Energien verwendet werden. (c) Reflektivitätskurven von benachbarten Streifen im Hellfeld (markiert in (a)). Zusätzlich ist eine Reflektivitätskurve vor der Interkalation dargestellt.

Die Abbildung 5.16 (b) zeigt ein Histogramm über die Energie des lokalen Maximums für alle Bildpunkte aus (a) (schwarz). Eine klare Aufteilung der Spektren in zwei Gruppen ist hier nicht auf den ersten Blick möglich. Eine Ursache hierfür könnten die Verunreinigungen auf der Oberfläche sein, die zur Verbreiterung im Histogramm führen. Aus diesem Grund sind ebenfalls einzelne Histogramme von individuellen Terrassen aus Abbildung 5.16 (a) dargestellt. Zur gemeinsamen Darstellung ist das Histogramm des Gesamtbildes entsprechend skaliert. Die Bereiche eins bis sieben (durchgezogene Linien) sind auf den hellen Streifen des Bildes gewählt und die Bereiche acht bis dreizehn (unterbrochene Linien) auf den dunklen Streifen. Beim Blick auf die individuellen Histogramme wird deutlich, dass sich die Spektren tatsächlich in zwei unterschiedliche Gruppen einteilen lassen. Folglich korreliert die Energie des *interlayer states* auch nach der Interkalation der Pufferschicht mit der Topografie bzw. der Terminierung des SiC-Substrats. Die Position der Einzelhistogramme kann über die mathematische Anpassung mit einer Gauß-Funktion ermittelt werden. In Abbildung 5.16 (c) ist die mittlere Energie des Maximums für die einzelnen Bereiche aufgetragen. In den hellen Streifen (S3) streut die Energie des Maximums um einen Mittelwert von

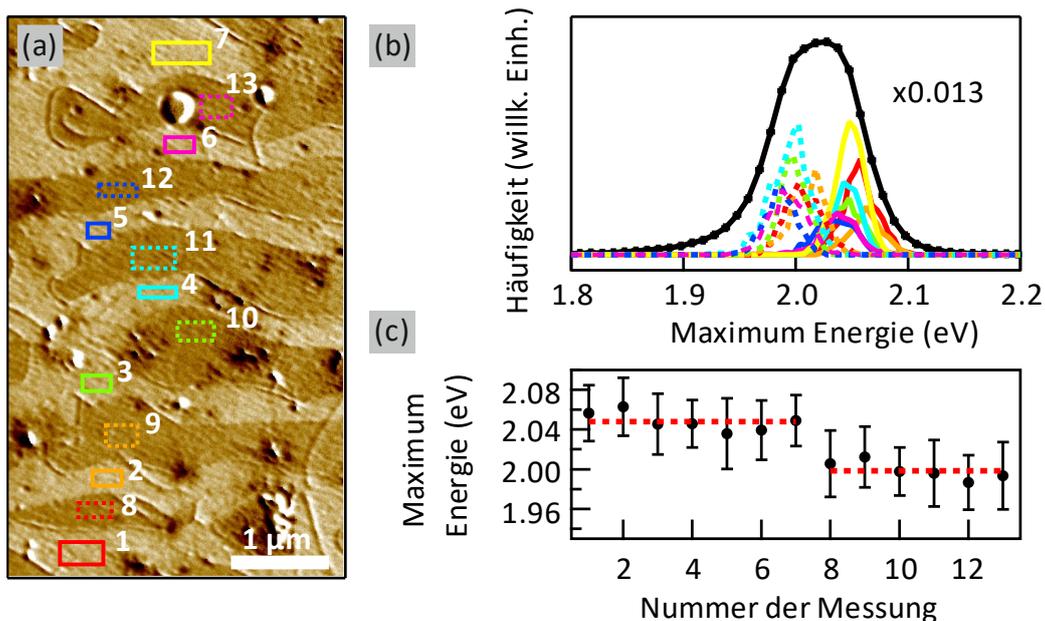


Abbildung 5.16: (a) Falschfarbenbild von PASG-Graphen nach der Interkalation von Wasserstoff an einer ähnlichen Position wie in Abbildung 5.15 (a), wobei die Farbgebung über die Energie des Maximums in der jeweiligen Reflektivitätskurve des Bildpunkts kodiert ist (Farbskala: 1.85 eV – 2.2 eV). Die Änderung der Elektronenenergie über das Gesichtsfeld wurde korrigiert. (b) Histogramm über die Energie des lokalen Maximums in den Reflektivitätskurven zu (a) für das Gesamtbild (schwarz) und zu den einzelnen Regionen (farbig in (a)). Die Histogramme der Teilbereiche lassen sich in zwei Gruppen ordnen. (c) Die mittels einer mathematischen Anpassung mit einer Gauß-Funktion ermittelte Energie des Maximums ist für die einzelnen Bereiche gezeigt. Der Fehlerbalken entspricht der Standardabweichung der einzelnen Anpassungen.

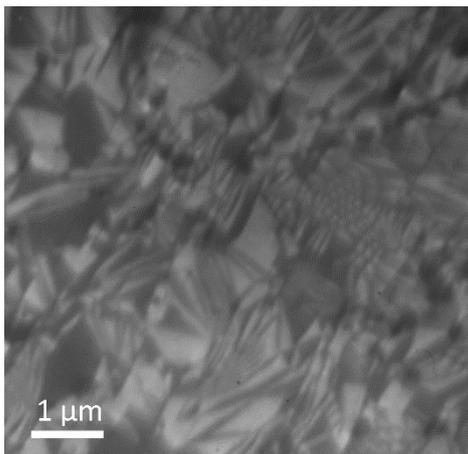


Abbildung 5.17: LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 28$ eV) einer ähnlichen Position wie in Abbildung 5.15 (a). Für die Abbildung wurde ein Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen verwendet. Die homogene Oberfläche zerfällt in viele, vermehrt dreieckige Domänen unterschiedlicher Stapelung.

2.05 eV, in den dunklen Streifen (S2) um 2.0 eV. Der Unterschied zwischen Bereichen unterschiedlicher Terminierung beträgt somit etwa 50 meV nach der Interkalation und die Energie der *interlayer states* ist, wie schon vor der Interkalation, auf der Terminierung S3 größer.

Auch bei Abwesenheit der Pufferschicht nach der Interkalation variiert die Energie der *interlayer states* auf den Terrassen unterschiedlicher Substratterminierung S2 bzw. S3. Es ist also wahrscheinlich, dass die Unterschiede im Austauschpotential zwischen den Lagen auch nach der Entkopplung der Pufferschicht noch existieren und die Energie des *interlayer states* und damit die Reflektivitätskurve beeinflussen. Die ermittelte Standardabweichung für die einzelnen Bereiche beträgt etwa 30 meV und ist damit geringer als der zu erwartende Einfluss zufälliger Abstandsänderungen von ± 20 pm [146], der somit im Rahmen der Messgenauigkeit auch nach der Interkalation nicht beobachtet werden kann.

Der Einfluss der spontanen Polarisation auf die Dotierung im Graphen ist auch nach der Interkalation nicht im MEM/LEEM-Übergang zu beobachten. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit kann weder vor noch nach der Interkalation ein systematischer Unterschied im Einbruch der Reflektivitätskurven auf benachbarten Streifen unterschiedlicher SiC-Terminierung festgestellt werden.

Die beobachteten Unterschiede der Elektronenreflektivität von Monolagen-Graphen und quasi-freistehendem Bilagen-Graphen können zweifelsfrei mit der Terminierung des Substrats identifiziert werden. Welcher der beschriebenen Mechanismen für die Unterschiede im Austauschpotential zwischen den Lagen verantwortlich ist, kann gegenwärtig nicht eindeutig geklärt werden. Da durch die Entkopplung der Pufferschicht vom Substrat auch die von der Gitterfehlpassung zwischen Pufferschicht und Substrat herrührende (6x6)-Oberflächenkorrugation fehlt, kann eine unterschiedliche Modulation dergleichen auf S2 und S3 keinen Einfluss auf den Flächenwiderstand haben. Mit anderen Worten können unterschiedliche Potentiallandschaften im Sinne dieser Modulation keine Erklärung für die Kontraste im Hellfeld bieten. Es ist daher eine interessante Frage, wie sich der Flächenwiderstand auf Terrassen unterschiedlicher Terminierung nach der Interkalation verhält. Während die spontane Polarisation vor der Interkalation die Ladungsträgerkonzentration

(n-typ) verringert, erhöht sie die p-typ Dotierung nach der Interkalation. Infolgedessen ist es möglich, dass die Terminierung mit hohem Widerstand vor der Interkalation den geringeren Widerstand nach der Interkalation zeigt.

In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass die mutmaßlich homogene Oberfläche von epitaktischem Graphen in Dunkelfeld-Messungen in ein Mosaik aus Domänen zerfällt. Die Domänen treten ab einer Schichtdicke von zwei Lagen (inklusive Pufferschicht) auf und haben ihre Ursache in der lokal unterschiedlichen Stapelfolge der Lagen [42]. Abbildung 5.17 zeigt eine Dunkelfeld-Messung der Oberfläche, die genau dieses Muster offenbart. In manchen Bereichen zeigen sich dreieckige Domänen mit einer Größe von etwa 100 nm und in anderen Bereichen ein Muster aus parallelen Linien. Obwohl kürzlich von Stapeldomänen dieser Art in epitaktisch gewachsenem und anschließend mit Wasserstoff interkaliertem Graphen berichtet wurde [42], ist es doch erstaunlich, dass auch homogenes PASG-Graphen mit minimaler Stufenhöhe diese verspannungsbedingten Domänen zeigt. Da die Stufenkanten des Substrats in dieser Messung nicht zu erkennen sind, ist eine Zuordnung der Oberflächenterminierung einzelner Bereiche nicht möglich. Somit kann kein eindeutiger Zusammenhang der Domänengröße oder -ausrichtung mit der Terminierung des Substrats festgestellt werden. Generell ist es jedoch denkbar, dass sich die Versetzungen auf unterschiedlich terminierten Terrassen S2 und S3 ebenfalls unterscheiden. Da die Domänengrenzen die Transporteigenschaften der Schicht beeinflussen, könnte dies darüber hinaus Hinweise auf die Ursache der beobachteten Variation im Flächenwiderstand liefern. Hierzu ist jedoch eine ausführliche Charakterisierung der Stapeldomänen auf unterschiedlichen Oberflächenterminierungen nötig.

5.4 Graphen auf inäquivalenten Terminierungen auf 4H-SiC

Ein weiterer häufig verwendeter Polytyp des Substrats ist das 4H-SiC, dessen Struktur in der Literatur ausführlich beschrieben ist [20,30]. Im Gegensatz zu 6H-SiC besteht die Einheitszelle senkrecht zur Oberfläche hier nur aus vier SiC-Bilagen, die jeweils identisch zu den SiC-Bilagen des 6H-Polytyps aufgebaut sind (vgl. Abbildung 5.18). Auch hier wird abhängig von

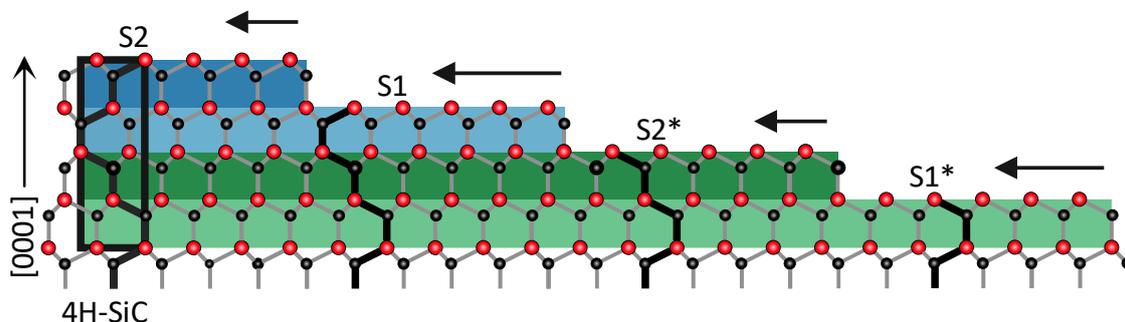


Abbildung 5.18: Schematische Darstellung zum Ätzvorgang auf der 4H-SiC-Oberfläche. Schwarz hervorgehoben sind die Einheitszelle senkrecht zur Oberfläche sowie die Stapelfolge entlang der \vec{c} -Achse. Die Pfeile über den Oberflächen illustrieren die jeweilige Ätzgeschwindigkeit beim Sublimationswachstum an.

der Stapelfolge unterhalb der Oberfläche die Bezeichnung der Oberflächenterminierung definiert. Befindet sich eine kubische oder eine hexagonale Stapelfolge unterhalb der Oberfläche, spricht man von der Oberflächenterminierung S2 bzw. S1. Unterhalb von S1 ist die Symmetrie in der Ebene um 60° rotiert. Aus diesem Grund wird S2 daher auch als kubische Oberfläche und S1 als hexagonale Oberfläche bezeichnet. Analog zur Bezeichnung beim 6H-SiC befinden sich unterhalb der Oberflächen S_n und S_n^* jeweils genau n identisch orientierte Lagen, die sich jedoch in ihrer Orientierung in der Ebene um 60° unterscheiden. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, zersetzt sich das Substrat bei den hohen Temperaturen während des Graphen-Wachstums. Diese Zersetzung beginnt an den Stufenkanten und die Geschwindigkeit, mit der sich die Stufen zurückziehen, unterscheidet sich für die unterschiedlichen Terminierungen [181]. Dabei ist die hexagonale Oberfläche instabiler und zersetzt sich deshalb schneller als die kubische Oberfläche [181], was durch die Länge der Pfeile in Abbildung 5.18 angedeutet sein soll. Nach dem Wachstum von Graphen sind, wie schon auf 6H-SiC beobachtet, die hexagonalen Oberflächen verschwunden. Folgerichtig zeigt das Höhenprofil in Abbildung 5.19 (b) Stufen von mindestens 0.5 nm. Dies entspricht einer halben Einheitszelle von 4H-SiC. Diese Situation ist in Abbildung 5.19 (c) für Monolagen-Graphen veranschaulicht. Tatsächlich beträgt die vorherrschende Stufenhöhe jedoch 1 nm, was einer vollen 4H-Einheitszelle entspricht. In diesem Fall konnte die frühe Nukleation der Pufferschicht durch den PASG-Ansatz die Stufenbündelung offenbar nicht hinreichend unterbinden.

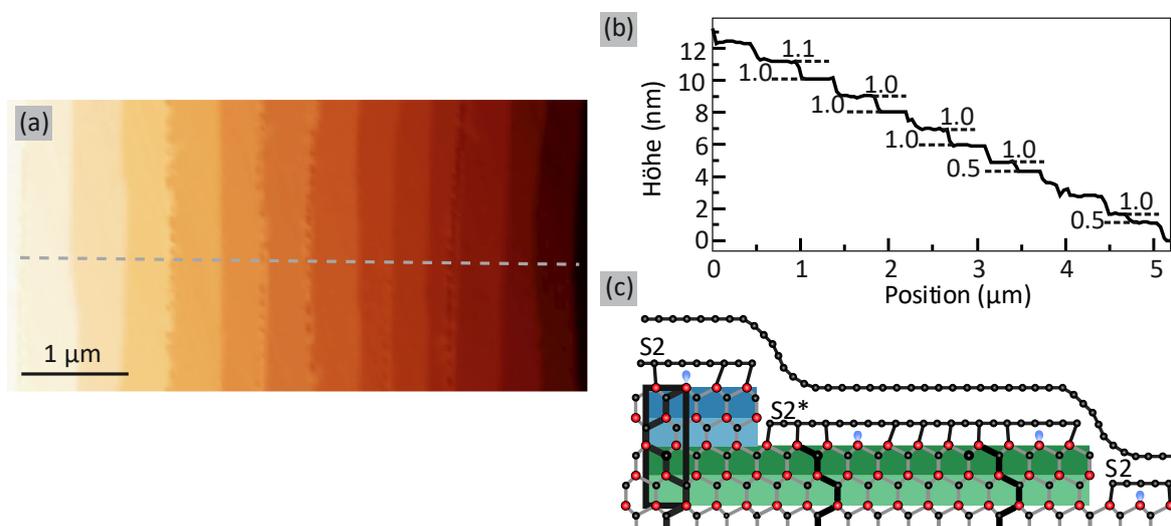


Abbildung 5.19: (a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von PASG-Graphen auf 4H-SiC. Die parallel verlaufenden Stufenkanten des Substrats sind gut erkennbar. (b) Das Höhenprofil entlang der in (a) eingezeichneten Markierung zeigt Stufenhöhen (im Bild in Nanometern angegeben) von überwiegend 1 nm und seltener von 0.5 nm. (c) Schematische Darstellung der Oberfläche aus (a) nach dem Graphen-Wachstum. Die hexagonale SiC-Terminierung ist durch das Wachstum verschwunden und so ergeben sich Stufenkanten äquivalent zu zwei oder, sogar häufiger, vier SiC-Bilagen (0.5 nm bzw. 1 nm). Entsprechend zeigt die Oberfläche nur die Terminierung S2/S2*.

Dies wird ebenfalls in den Dunkelfeld-Messungen in Abbildung 5.20 deutlich. Für die Dunkelfeld-Messungen in (a) und (b) wurden benachbarte Satellitenreflexe verwendet, so dass der Kontrast in den Bildern vom Wechsel zwischen S_n und S_n^* terminierten Oberflächen herrührt. Die geradlinigen, parallelen Stufenkanten, die auch im Hellfeld in Abbildung 5.20 (c) zu sehen sind, sprechen für das homogene Wachstum während des PASG-Prozesses. Verglichen mit dem Muster auf 6H-SiC (Abbildung 5.8 (b)) sind die Bereiche hier jedoch ungleichmäßig breit. Dies lässt sich anhand der im AFM beobachteten Stufenhöhen erklären. Da ein Großteil der Stufen äquivalent zu einer vollen Einheitszelle ist, ändert sich bei diesen der Kontrast im Dunkelfeld nicht. Lediglich die seltener beobachteten Stufen von 0.5 nm führen zu einem Kontrast im Dunkelfeld (S_2 zu S_2^*), weshalb sich ein unregelmäßiges Streifenmuster ausbildet.

Trotz der homogenen Bedeckung zeigen sich im Hellfeld vereinzelt Streifen unterschiedlichen Kontrasts (vgl. Abbildung 5.20 (c)). Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei wie schon auf 6H-SiC um Graphen auf unterschiedlichen Oberflächenterminierungen S_n handelt. Es liegt jedoch in der Natur des 4H-SiC Substrats, dass es neben der kubischen Terminierung S_2 nur eine weitere hexagonale Terminierung S_1 gibt, die aufgrund ihrer Instabilität nach dem Wachstum größtenteils verschwunden ist. Aus diesem Grund treten diese Streifen unterschiedlichen Kontrasts und damit einhergehend Stufenhöhen entsprechend einer einzelnen SiC-Bilage sehr selten auf dieser Oberfläche auf. Diese Ergebnisse können als Bestätigung des *step-flow* Modells aus Abschnitt 5.1 gewertet werden.

Diese vereinzelt auftretenden Bereiche bieten dennoch die Möglichkeit, den Einfluss der Terminierung auf das Graphen zu untersuchen. Hierzu wurden erneut Reflektivitätskurven im Energiebereich um das Minimum in den $I(E)$ -Kurven mit kleiner Schrittweite von

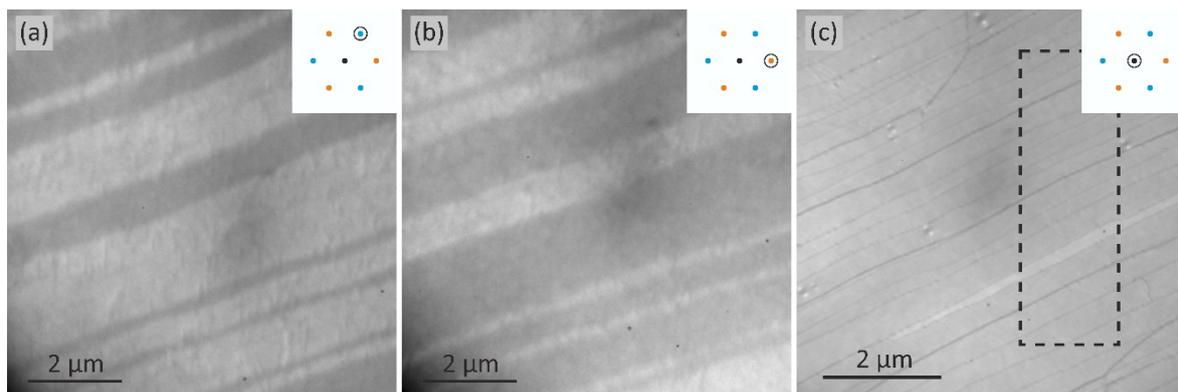


Abbildung 5.20: (a), (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildungen von PASG-Graphen auf 4H-SiC, wobei für die Messung jeweils der markierte Satellitenreflex verwendet wurde. Der Kontrast in den Messungen rührt deshalb von Oberflächenterminierungen mit 60° rotierter Symmetrie in der Ebene her (S_n/S_n^*). Das resultierende Streifenmuster ist genau invertiert für benachbarte Satellitenreflexe. (c) LEEM Hellfeld-Abbildung einer ähnlichen Position wie in (a), (b). Es zeigen sich auch hier regelmäßige Linien, die aufgrund der Stufenkanten entstehen.

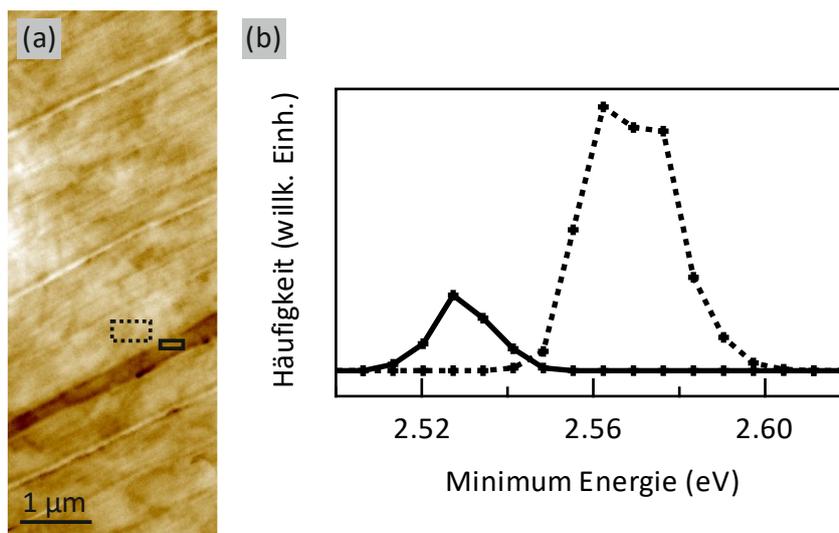


Abbildung 5.21: (a) Falschfarbenbild von der in Abbildung 5.20 (c) markierten Position, wobei die Farbgebung über die Energie des Minimums in der Reflektivitätskurve des entsprechenden Bildpunktes kodiert ist (Farbskala: 2.45 eV – 2.65 eV). (b) Histogramm über die Energie des Minimums für die zwei in (a) markierten Bereiche.

0.02 eV ausgewertet. In Abbildung 5.21 (a) ist der in Abbildung 5.20 (c) markierte Ausschnitt in Falschfarben dargestellt, wobei die Farbgebung die Position des Minimums in der Reflektivitätskurve des entsprechenden Bildpunktes wiedergibt (Farbskala: 2.45 eV – 2.65 eV). Es wird deutlich, dass sich auf einem Bereich im Ausschnitt die Energie des Minimums von der restlichen Oberfläche unterscheidet. Dieser Bereich zeichnet sich bereits in der Hellfeld-Abbildung durch einen anderen Kontrast aus. Es sei angemerkt, dass die Änderung des Kontrastes abrupt an den Stufenkanten des Substrats geschieht, was den Einfluss der Substrat-terminierung suggeriert. In Abbildung 5.21 (b) ist das Histogramm über die Position des Minimums in den Reflektivitätskurven für die Bildpunkte der in (a) markierten Bereiche gezeigt. Die Reflektivitätskurven lassen sich wie schon auf 6H-SiC in zwei Gruppen einteilen, deren Minimum bei einer leicht unterschiedlichen Energie liegt. Der Energieunterschied beträgt etwa 40 meV und ist damit vergleichbar mit den Ergebnissen für 6H-SiC. Diese Beobachtungen bestätigen die Vermutung, dass es sich hierbei um Graphen auf unterschiedlichen Terminierungen des Substrats handelt. Für die Auswertung der Spektren wurden diese auf das Vakuumniveau normiert. Da das Vakuumniveau in den Detailspektren nicht gemessen werden kann, wurde die Normierung anhand von Kurven in einer zweiten Messung in unmittelbarer Nähe zu dieser Position durchgeführt. Interessanterweise unterscheidet sich der mittlere Wert für die Energie des Minimums auf 6H-SiC (2.95 eV) und 4H-SiC (2.55 eV) um etwa 0.4 eV. Die Ursache hierfür ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt.

Wie schon für Graphen auf 6H-SiC konnten auf 4H-SiC Terrassen mit veränderter Reflektivität festgestellt werden. Da für 4H-SiC nur eine kubische Oberfläche existiert und die he-

xagonale Terminierung (wie auch bei 6H-SiC) durch eine hohe Ätzrate während des Wachstums gekennzeichnet ist, tritt der Kontrast hier nur vereinzelt auf. Diese Beobachtungen lassen sich gut mit dem zuvor vorgestellten *step-flow* Modell vereinbaren. Auch auf 4H-SiC ist der Zusammenhang zwischen der Energie des *interlayer states* und den inäquivalenten Terminierung des Substrats, die durch den PASG-Ansatz überhaupt erst kontrolliert zugänglich werden, eindrucksvoll zu beobachten. Ein bemerkenswerter Trend lässt sich außerdem feststellen: Sowohl auf 6H-SiC (MLG und QFBLG) also auch auf 4H-SiC hat die Oberfläche, die näher an der hexagonalen Stapelfolge liegt, den kleineren Wert für die Energie des *interlayer states* gezeigt. Der gleiche Trend ist zu beobachten, wenn man die mittlere Energie der *interlayer states* auf 6H-SiC (33% Hexagonalität) und 4H-SiC (50% Hexagonalität) vergleicht.

5.5 Zusammenfassung

Im Unterschied zu Kapitel 4.3, das Graphen unterschiedlicher Dotierung auf einer einheitlichen Terminierung des Substrats untersucht hat, lag in diesem Kapitel der Fokus auf dem Einfluss unterschiedlicher Terminierungen auf eine homogene Graphenschicht. Die Existenz unterschiedlicher Oberflächenterminierungen nach dem PASG-Prozess kann anhand des *step flow*-Modells erklärt werden, welches durch die Kombination von AFM- sowie LEEM Hell- und Dunkelfeld-Messungen untermauert werden konnte. Die Reflektivitätskurven und insbesondere die Energie des *interlayer states* unterscheiden sich auf inäquivalenten Terminierungen des Substrats. Ein ähnliches Verhalten wurde von Sinterhauf *et al.* für den Flächenwiderstand in PASG-Graphen beobachtet [12]. Mögliche Ursachen hierfür sind die unterschiedliche Modulation der (6x6)-Oberflächenkorrugation der Pufferschicht sowie die unterschiedlich starke spontane Polarisation des Substrats [12,179]. Einerseits konnten jedoch auch nach der Entkopplung der Pufferschicht durch Interkalation von Wasserstoff die Unterschiede in der Reflektivität nachgewiesen werden, sodass die Modulation der Oberflächenkorrugation zumindest als alleinige Ursache ausscheidet. Andererseits können keine systematischen Unterschiede in der Austrittsarbeit bzw. der Dotierung im Graphen (MEM/LEEM-Übergang) in Abhängigkeit der Terminierung festgestellt werden. Hierdurch entfällt auch die spontane Polarisation als alleinige Ursache. Es konnte allerdings ein auffälliger Zusammenhang zwischen der Energie des *interlayer states* und der Hexagonalität der Oberfläche festgestellt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung für die experimentellen Befunde ist daher eine Kombination der diskutierten Mechanismen. Um mehr über diese Mechanismen zu erfahren, sind weitere Untersuchungen nötig. Eine offene Fragestellung ist, wie sich der Flächenwiderstand bzw. die Modulation der (6x6)-Oberflächenkorrugation auf 4H-SiC verhält. Um den Einfluss der spontanen Polarisation genauer zu beleuchten, sind Experimente zum Flächenwiderstand nach der Interkalation interessant: Es ist denkbar, dass die Terminierung mit höherem Widerstand vor der Interkalation (n-typ) den geringeren Widerstand nach der Interkalation (p-typ) zeigt, falls der Beitrag ausrei-

chend stark ausgeprägt ist. Auch wenn sich die Art der Wechselwirkung zwischen der Terminierung des Substrats und dem Graphen nicht endgültig identifizieren lässt, kann festgehalten werden, dass der Kontakt zu unterschiedlich terminierten Oberflächen das Graphen systematisch beeinflusst.

6 Graphen auf Kupferfolie und Transfer auf eine Pufferschicht

Neben dem epitaktischen Wachstum auf Siliziumkarbid ist die chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition* – CVD) eine weit verbreitete Herstellungsmethode für Graphen [9,16,95,98,99,108], auf die in Abschnitt 2.4 bereits eingegangen wurde. Als Substrate werden hierbei verschiedene Metalle wie beispielsweise Nickel [93–97], Eisen [94], Cobalt [94] und Kupfer [9,96,98–101] verwendet. Kupfer stellt unter diesen eine vielversprechende, kostengünstige Variante dar und ermöglicht aufgrund der geringen Löslichkeit von Kohlenstoff im Substrat selbstlimitiertes Wachstums [100,102,103]. Da darüber hinaus die (111) Oberfläche von Kupfer, wie die von Graphen, hexagonale Symmetrie zeigt und die Fehlanpassung zwischen beiden Kristallgittern nur 3.5 % beträgt, kann auf diesem Substrat einkristallines Wachstum erwartet werden [195]. Nach dem Wachstum ist ein Transfer der Graphenschichten auf ein isolierendes oder halbleitendes Substrat wie SiO₂ [196] oder SiC notwendig, um die elektronischen Eigenschaften von Graphen charakterisieren und nutzen zu können. Im vorliegenden Kapitel sollen die Kristallinität und die Defekte von CVD-Graphen auf Kupferfolie untersucht werden und wie diese vom verwendeten Substrat beeinflusst werden. Die im ersten Teil vorgestellten Proben auf polykristalliner Kupferfolie wurden nach der in [196] beschriebenen Methode an der RWTH Aachen hergestellt und im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert. Im zweiten Teil werden die Untersuchungen an Graphen auf Kupfer mit ausschließlich (111) Orientierung und nach dem Transfer auf eine epitaktische Pufferschicht vorgestellt. Die im zweiten Teil verwendeten Proben wurden im Zentrum für Nanotechnologie in Pisa hergestellt und transferiert [197].

6.1 Graphen auf poly-kristalliner Kupferfolie

Das CVD-Wachstum auf Kupferfolie führt häufig zu polykristallem Graphen [100]. An einer Vielzahl von Positionen beginnt die Nukleation einzelner Domänen, die im zeitlichen Verlauf wachsen und schließlich zu einer flächendeckenden Schicht verschmelzen [100]. Die ursprünglichen Domänen haben eine zufällige Ausrichtung [198], sodass eine geschlossene Schicht mit Domänengrenzen zwischen Bereichen unterschiedlicher Orientierung entsteht. Die Domänengrenzen verschlechtern den elektrischen Transport [17,199] und sind verantwortlich für die geringe Mobilität von Ladungsträgern in Graphen auf Kupferfolie. Für die elektronische Charakterisierung und Anwendungen muss das Graphen nach dem Wachstum auf ein isolierendes oder halbleitendes Material transferiert werden. In der Arbeit von Fan *et al.* wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem die Korngrenzen und damit die Kristallinität nach dem Transfer auf SiO₂ sichtbar gemacht werden können [196]. Um die so offenbaren Korngrenzen tatsächlich mit den rotierten Domänen des Graphens zu identifizieren, wurden LEEM-Messungen an Graphen auf der Kupferfolie durchgeführt [196].

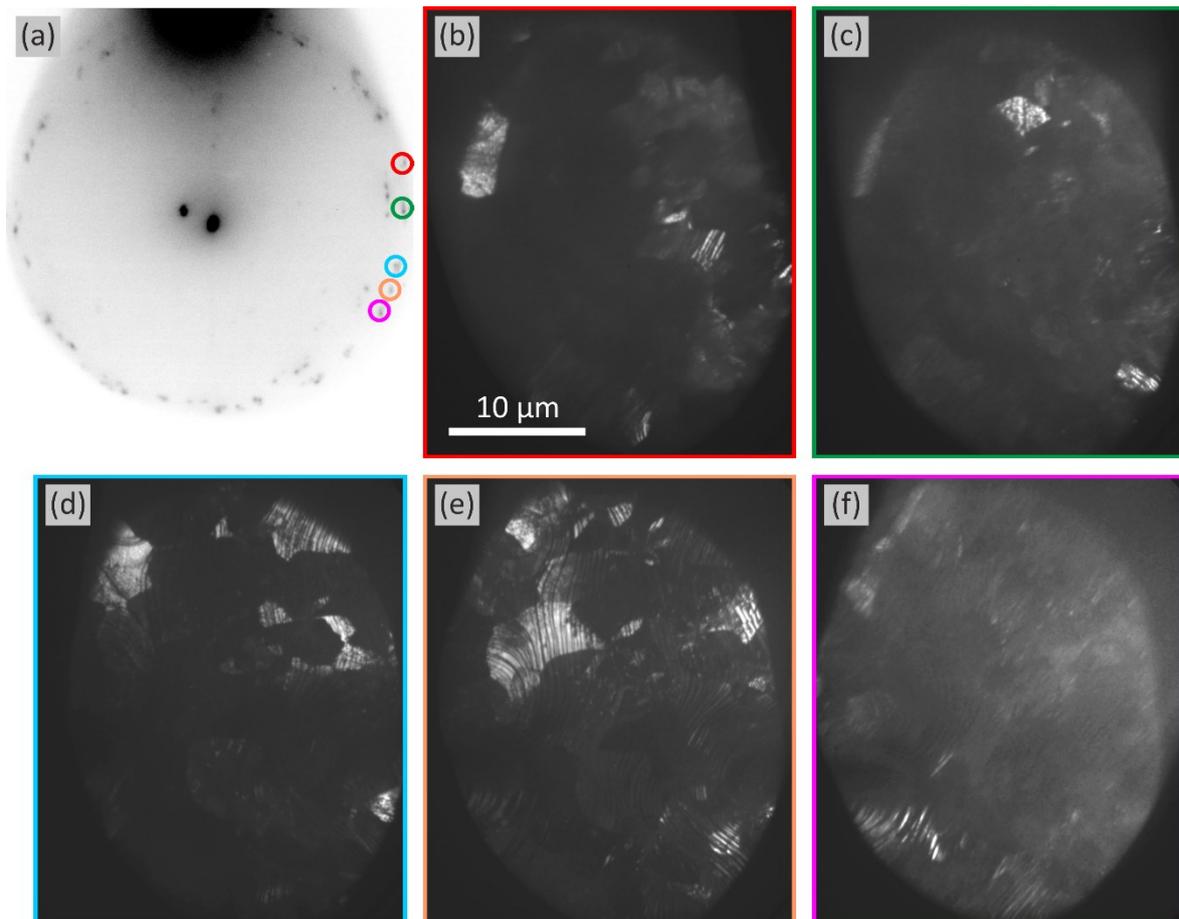


Abbildung 6.1: (a) Das LEED-Bild von CVD-gewachsenem Graphen auf Kupferfolie zeigt eine Vielzahl rotierter Domänen. Zusätzlich führt die Beugung an zueinander verkippten Oberflächen zu einem zweiten, verschobenen Ring an Beugungsreflexen. (b)-(f) LEEM Dunkel-feldabbildungen, die mit dem jeweils gleichfarbig markierten Reflex in (a) aufgenommen wurden. Je nach Orientierung einer Domäne erscheint diese in einem anderen Dunkelfeld hell.

In Abbildung 6.1 (a) ist das Beugungsbild von Graphen auf polykristalliner Kupferfolie zu sehen [196]. Neben dem spekularen Reflex der senkrecht rückgestreuten Elektronen im Zentrum ist ein weiterer deutlicher Beugungsreflex zu sehen. Dieser entsteht durch Beugung am Gitter auf einer inklinierten Oberfläche [15]. Eine solche Facettierung der Kupferoberfläche wird häufig beim Wachstum von Graphen beobachtet und wird im zweiten Teil des Kapitels ausführlich beschrieben. Außerdem zeigt sich eine Vielzahl von Graphen-Beugungsreflexen erster Ordnung, die durch Beugung an verschiedenen rotierten Domänen entstehen. Auch die rotierten Reflexe treten leicht versetzt ein zweites Mal auf und sind um den verschobenen spekularen Reflex der inklinierten Ebenen zentriert. In Abbildung 6.1 (b)-(f) sind Dunkel-feld-Abbildungen derselben Position gezeigt, die mit den in (a) markierten Reflexen aufgenommen wurden. Je nach Position der Blende werden nur jene Domänen

hell abgebildet, deren Orientierung zum entsprechenden Beugungsreflex passt. Die Domänen haben jeweils eine Größe von $5\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$. Damit sind sie gut mit den durch VHF (gasförmige Fluorwasserstoffsäure, engl. *vapor hydrofluoric acid*) sichtbar gemachten Domänen auf SiO_2 vergleichbar [196]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass strukturelle Fehler wie Korngrenzen ausreichend robust sind, um den Transfer auf ein Zielsubstrat zu überstehen.

Aufgrund der hohen Dichte an Korngrenzen sowohl im Graphen als auch in der Kupferfolie und der ausgeprägten Facettierung der Kupferoberfläche konnten an diesem System keine weiteren, erfolgreichen Untersuchungen durchgeführt werden. Im Folgenden werden nun die Ergebnisse an CVD-Graphen auf einer Cu(111)-Oberfläche vorgestellt. Dabei wird verstärkt auf die Facettierung der Oberfläche und deren Einfluss auf das Graphen eingegangen.

6.2 Graphen auf Cu(111)

In Abbildung 6.2 sind zwei PEEM-Bilder von Graphen auf Cu(111) gezeigt. Es wird deutlich, dass die Nukleation in Form von annähernd hexagonalen Domänen stattfindet, zwischen denen sich großflächig ein einheitlicher Kontrast zeigt. Während einige Flocken einheitliche Schichtdicke zeigen (a), wachsen bei anderen Flocken weitere Lagen konzentrisch um ein Nukleationszentrum (b) [98]. Die Photonenenergie der Hg-Lampe (max. 5 eV) reicht nicht aus, um Photoelektronen aus der Graphenschicht auszulösen, denn die Zustände am Γ -Punkt liegen etwa 3 eV unterhalb E_F und die Austrittsarbeit $\phi = E_{\text{Vak}} - E_F$ beträgt etwa 4 eV [146]. Demzufolge wird ein Großteil der Photoelektronen aus dem Substrat emittiert und die Intensität nimmt mit steigender Dicke der Graphenschicht ab. Vereinzelt sind

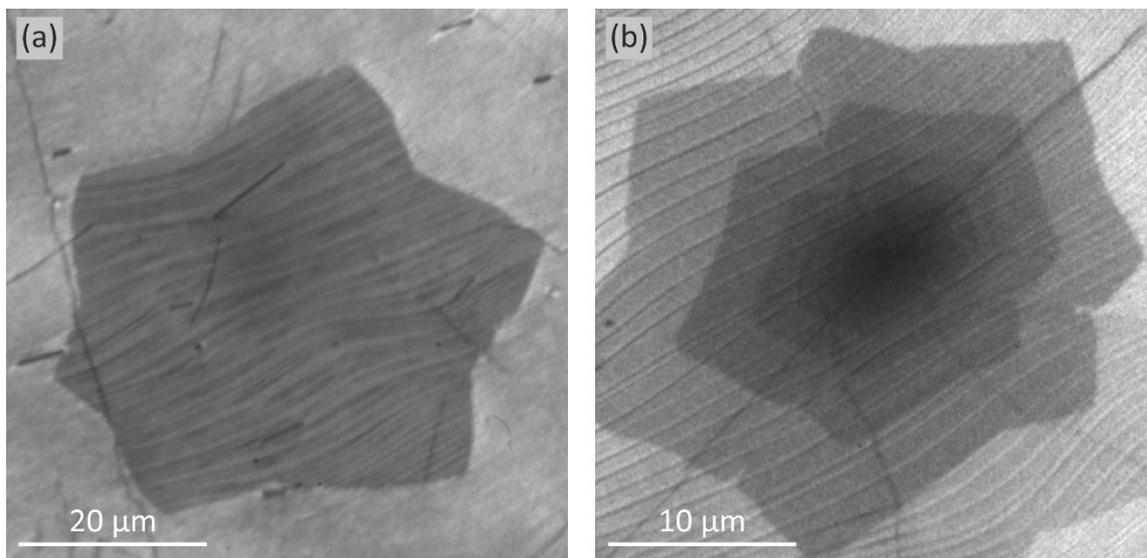


Abbildung 6.2: PEEM-Aufnahme von CVD-gewachsenem Graphen auf Kupferfolie. Als Lichtquelle wurde eine Hg-Lampe verwendet (vgl. Abschnitt 3.2.3). Graphen nukleiert in annähernd hexagonalen Domänen mit konstanter (a) oder zum Zentrum steigender Schichtdicke (b).

breite, dunkle Linien zu beobachten, die von Korngrenzen im Substrat stammen können. Außerdem auffällig ist das Muster aus dünnen, parallelen Linien, welches sich über die Oberfläche erstreckt. Ursache für dieses Muster ist die Restrukturierung der Kupferoberfläche in Facetten während des Wachstumsprozesses [15,98], auf die in Abschnitt 6.3 eingegangen wird. Interessanterweise ist diese Facettierung auch neben den Domänen in Abbildung 6.2 zu sehen, wobei die Dichte der Linien lokal unterschiedlich ist. Dies wirft die Frage auf, ob die Kupferoberfläche zwischen den Flocken ebenfalls bedeckt ist.

Das kann anhand der Bandstruktur aus winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie der betreffenden Bereiche überprüft werden. Hierzu kann der von der UV-Quelle be-

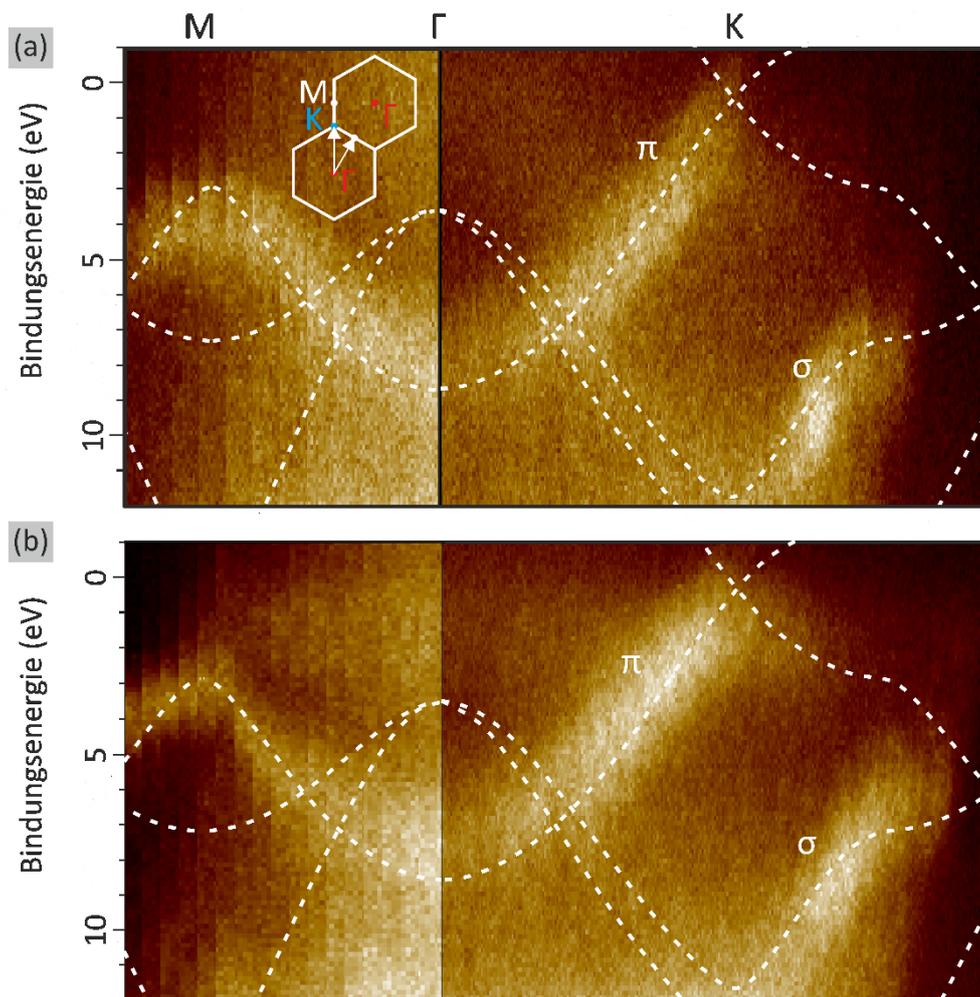


Abbildung 6.3: Winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum von CVD-gewachsenem Graphen auf (a) und neben (b) einer im PEEM sichtbaren Flocke (vgl. Abbildung 6.2). Die Bandstruktur entlang der Hochsymmetrierichtungen Γ -M und Γ -K ist schematisch eingezeichnet. In beiden Spektren sind die charakteristischen π -Bänder sichtbar. Die Spektren in die zwei unterschiedlichen Richtungen sind jeweils am Γ -Punkt der Brillouinzone zusammengesetzt.

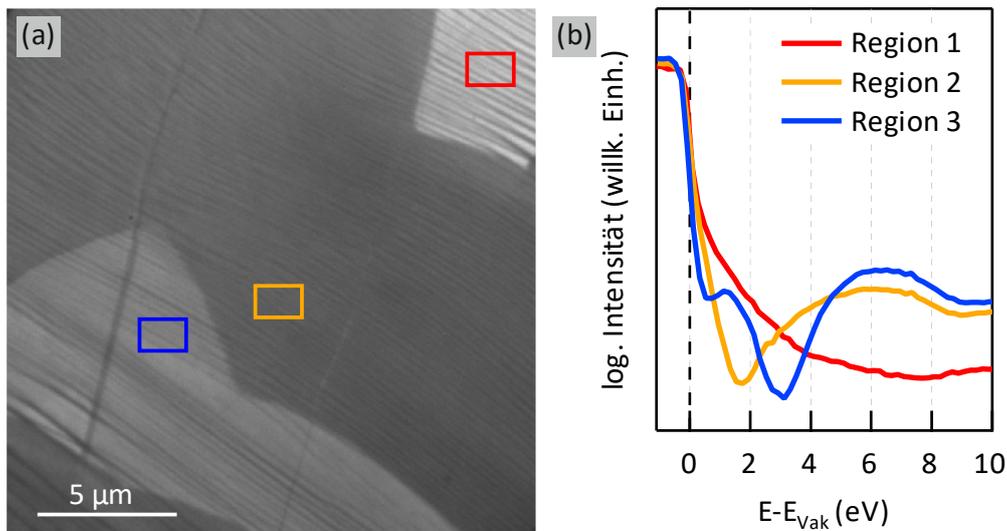


Abbildung 6.4: (a) LEEM Hellfeldabbildung ($E = 2.6$ eV) von Graphen auf Kupferfolie am Rand einer Flocke wie in Abbildung 6.2. Die Kontraste entstehen, da die Elektronenreflektivität von der Schichtdicke abhängt. (b) Reflektivitätskurven von den in (a) markierten Bereichen.

leuchtete Bereich begrenzt werden, so dass die detektierten Photoelektronen ausschließlich vom zu untersuchenden Bereich ausgelöst werden. Nach der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Vorgehensweise kann so die Bandstruktur auf bzw. neben der Domäne (Abbildung 6.3 (a) bzw. (b)) bestimmt werden. In beiden Bereichen ist die charakteristische Dispersion der π -Bänder sowie teilweise der σ -Bänder zu sehen. Beides sind typische Merkmale der Bandstruktur von Graphen. Die Kupferfolie ist demnach vollständig mit Graphen bedeckt und die vereinzelt Domänen stellen Bi- und Multilagenbereiche dar. Die Auflösung bei dieser Messmethode erlaubt es jedoch nicht, weitere Informationen wie die Lagenanzahl anhand der Aufspaltung der π -Bänder zu bestimmen [39].

Grundsätzlich kann die Zahl der Graphenlagen, wie auch für epitaktisches Graphen auf SiC, aus der Elektronenreflektivität abgeleitet werden. Jedoch muss hier beachtet werden, dass zusätzlich zu den *interlayer states* zwischen den Graphenlagen auch *interlayer states* zwischen dem Substrat und der untersten Graphenlage zu Minima in der Reflektivität führen können [146]. Je nach Orientierung des Substrats und abhängig von dessen Abstand zum Graphen können Anzahl und Energie der Zustände im untersuchten Energiebereich variieren [146]. Dies wird in Abbildung 6.4 deutlich, in der eine Hellfeldabbildung am Rand einer Domäne dargestellt ist. In den markierten Bereichen wurden charakteristische Reflektivitätskurven aufgenommen, die in (b) gezeigt sind. Aus dem Vergleich mit PEEM- und ARPES-Messungen folgt, dass die Bedeckung im rot markierten Bereich (Region 1) einer Lage Graphen entspricht. Für die gelb (2) und blau (3) markierten Bereiche nimmt die Lagenanzahl in Richtung des Nukleationszentrums der Domäne jeweils um eins zu. Entsprechend erhöht sich die Anzahl der Minima in den Reflektivitätskurven auf $n - 1$ für n Lagen Graphen. Das Spektrum aus Region 1 zeigt eine mit steigender Elektronenenergie monoton

fallende Reflektivität bis zu einem breiten Minimum bei etwa 8 eV. Der Verlauf ist in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Ergebnissen von Srivastava *et al.* und Gopalan *et al.* für Graphen auf Cu(111) [142,146], die mit diesem Wert den Abstand zwischen Graphen und Kupferoberfläche zu etwa 3.25 Å bestimmt haben [146].

Für Bilagenbereiche (Region 2) ist das Reflektivitätsminimum aufgrund des *interlayer states* zwischen zwei Graphenlagen zu sehen ($E - E_{\text{Vak}} = 1.9 \text{ eV}$) wie es auch für Graphen auf SiC auftritt. Auch diese Energie stimmt mit Berechnungen von Srivastava *et al.* [146] und den Ergebnissen von Gopalan *et al.* [142] überein. Zusätzlich kann hier ebenfalls ein zweites Minimum bei knapp 9 eV beobachtet werden, das aufgrund seiner energetischen Position mit dem *interlayer state* zwischen Graphen und Substrat identifiziert werden kann. Im Vergleich zum Spektrum der Monolage ist dieses Minimum bei etwas höherer Energie. Das kann auf einen geringeren Abstand zwischen Graphen und Kupfer in den Bilagenbereichen als in den mit einer einzelnen Lage bedeckten Bereichen hindeuten. Für drei Lagen Graphen (Region 3) bilden sich zwei Minima in der $I(E)$ -Kurve bei 0.7 eV und 3.2 eV, die symmetrisch um das Minimum im Spektrum der Bilage aufspalten.¹ Die symmetrische Aufspaltung ist die Folge der Hybridisierung der zwei *interlayer states* zwischen der oberen und mittleren bzw. mittleren und unteren Graphenlage. Der mit der Grenzfläche zum Substrat assoziierte *interlayer state* ist auch hier zu beobachten und erneut zu geringfügig höherer Energie verschoben ($E - E_{\text{Vak}} = 9.4 \text{ eV}$).

Das CVD-Wachstum von Graphen auf Kupferfolie führt oft zu Domänen unterschiedlicher Orientierung, zwischen denen sich Korngrenzen ausbilden (vgl. Abbildung 6.1 bzw. [196,200]). Solche Korngrenzen zwischen rotierten Domänen beeinflussen die Transporteigenschaften der Schichten negativ [201,202]. Mit Hilfe von μ -LEED-Messungen soll deshalb die Orientierung des Graphengitters zum Kristallgitter des Cu(111)-Substrats und der Graphenschichten zueinander untersucht werden. Hierzu wurde eine Blende im Strahlengang des Mikroskops verwendet, um den beleuchteten Bereich einzugrenzen.

Die Abbildung 6.5 (a-c) zeigt μ -LEED Messungen von Bereichen einer Domäne mit zunehmender Anzahl Graphenlagen. Unabhängig von der Schichtdicke zeigt sich jeweils das gleiche sechseckige Beugungsmuster. Hieraus lässt sich ableiten, dass alle Lagen mit der gleichen Orientierung wachsen (Bernal-Stapelung). Zusätzlich sind Satellitenreflexe um den spekularen Reflex und die Reflexe erster Ordnung zu sehen. Die Pfeile in (a) deuten die reziproken Gittervektoren von Graphen (Gr) bzw. der Kupferoberfläche (Cu) an. Wie zu Beginn des Kapitel beschrieben, hat die hexagonale Cu(111) Oberfläche eine nur 3.5 % größere Gitterkonstante als Graphen [195] und stellt aufgrund dieser geringen Gitterfehlانpassung eine vielversprechende Oberfläche für einkristallines CVD-Wachstum dar. Dementsprechend schwer sind die Beugungsreflexe der beiden Gitter im Beugungsbild voneinander zu

¹ Die stark unterschiedliche Intensität der beiden Minima hängt mit der Überlagerung des Minimums bei 0.7 eV mit dem MEM/LEEM-Übergang zusammen.

unterscheiden. Vergleicht man jedoch die Abstände des Graphenreflexes und des intensivsten Satellitenreflexes zum spekularen Beugungsreflex (wie in (a)) eingezeichnet), ergibt sich in guter Übereinstimmung mit theoretischen Werten ein Verhältnis von 1.03:1 [195].

Die Gitterfehlpassung zwischen Kupfer- und Graphengitter führt zu Moiré-Reflexen um den spekularen Reflex und die Beugungsreflexe erster Ordnung. Diese Satellitenreflexe entstehen durch Mehrfachstreuung am Graphen- und Kupfergitter und wurden bereits von Robinson *et al.* für Graphen auf Cu(111) beobachtet [195]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Intensität der Satellitenreflexe in den LEED-Bildern von Bereichen mit steigender Graphenbedeckung abnimmt, da der Beitrag des bedeckten Substrats schwächer wird. Bei

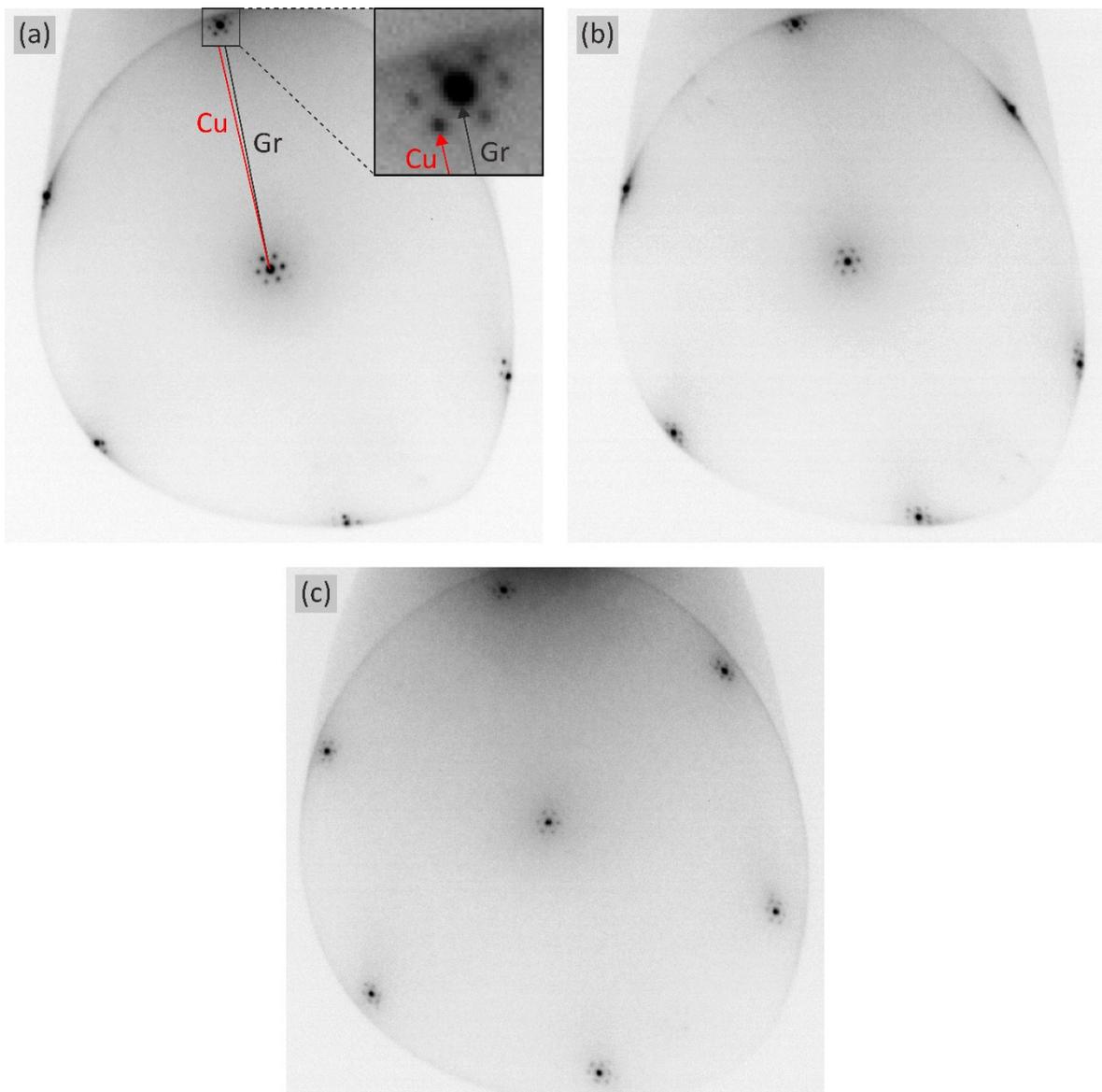


Abbildung 6.5: μ -LEED-Messungen ($E = 50$ eV) von Graphen auf Kupferfolie von den in Abbildung 6.4 rot (a), gelb (b) bzw. blau (c) markierten Bereichen einer Graphenflocke. In (a) sind außerdem die reziproken Gittervektor des Graphen- und Kupfergitters eingezeichnet.

genauer Betrachtung der Satellitenreflexe fällt auf, dass diese um etwa 30° zu den reziproken Gittervektoren von Graphen rotiert sind. Robinson et al. haben im Gegensatz dazu festgestellt, dass die Satellitenreflexe entlang der reziproken Gittervektoren des Graphens ausgerichtet und damit die Gitter identisch orientiert sind [195].

Wie sich die Rotation zwischen Graphengitter und Substrat auf die Orientierung der Satellitenreflexe auswirkt, soll eine Rechnung zeigen. Da die Satellitenreflexe (\vec{s}_1, \vec{s}_2) durch Mehrfachstreuung am Graphen- und Kupfergitter ($\vec{k}_{Gr,1}, \vec{k}_{Gr,2}$ und $\vec{k}_{Cu,1}, \vec{k}_{Cu,2}$) entstehen, soll deren Position als Linearkombination der Streuvektoren entlang der beiden Gitter dargestellt werden: $\vec{s}_1 = \vec{k}_{Cu,1} - \vec{k}_{Gr,1}$ und $\vec{s}_2 = \vec{k}_{Cu,2} - \vec{k}_{Gr,2}$ (für die nullte Ordnung – höhere Ordnungen ergeben sich durch zusätzliche Streuung an einem der Gitter). Abbildung 6.6 (a) verdeutlicht diesen Ansatz schematisch. Der Winkel α_s beschreibt die relative Orientierung der Satellitenreflexe zu den Graphenreflexen. Seine Abhängigkeit vom Rotationswinkel zwischen Graphengitter und dem Gitter der Cu(111) Oberfläche ist in Abbildung 6.6 (b) dargestellt. Aus Symmetriegründen wurde der Rotationswinkel zwischen den Gittern dabei von 0° bis 30° variiert und dieses Intervall in 90 Schritte unterteilt.

Es reicht bereits eine Rotation des Graphengitters zum Substrat von etwa 1° , um 30° rotierte Satellitenreflexe zu beobachten. Sind Graphengitter und Kupfer 4° zueinander rotiert, zeigen die Satellitenreflexe bereits 60° Rotation zum Graphengitter und sind dann nur über die Länge des Streuvektors \vec{s}_1 vom nicht rotierten Fall zu unterscheiden. Auch wenn das diskutierte Modell sehr einfach aufgebaut ist, wird nachvollziehbar, weshalb bei 30° rotierten Satellitenreflexen keine 30° rotierten Beugungsreflexe erster Ordnung der beiden Gitter zu erwarten sind. In dem einfachen Modell ist es aus Symmetriegründen unerheblich, ob das Kupfergitter oder das Graphengitter rotiert wird bzw. in welche Richtung diese

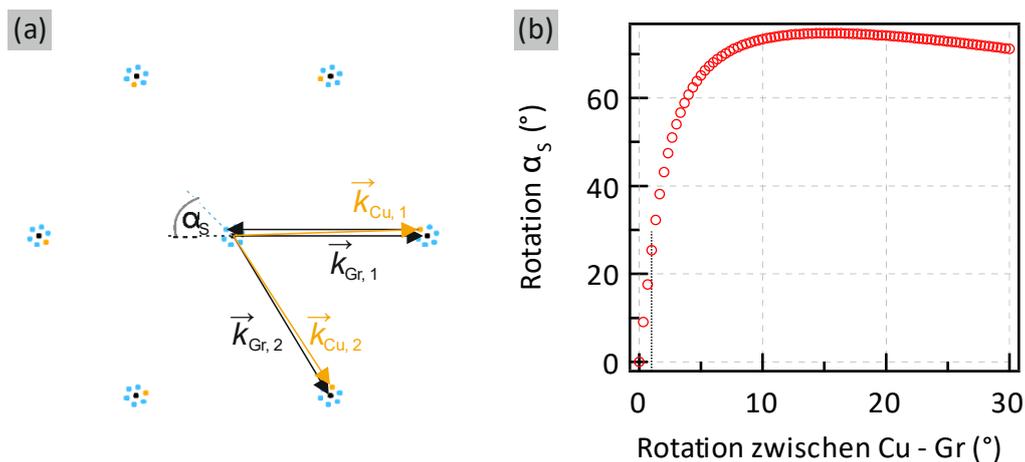


Abbildung 6.6: (a) Modell zur Berechnung der Satellitenreflexe (hier beispielhaft: $\vec{s}_1 = \vec{k}_{Cu,1} - \vec{k}_{Gr,1}$) aus den reziproken Gittervektoren der Kupfer- bzw. Graphenoberfläche. Der Winkel α_s beschreibt die Orientierung der Satellitenreflexe relativ zum Graphengitter. (b) Zusammenhang zwischen der Orientierung des Graphengitters zum Substrat und der daraus resultierenden Orientierung der Satellitenreflexe α_s .

Rotation betrachtet wird. Von den untersuchten Bereichen zeigt die Mehrheit Satellitenreflexe, die zwischen 0° und 30° rotiert sind. Demzufolge ist ein Großteil des Graphens $\pm 1^\circ$ zur Cu(111) Oberfläche ausgerichtet. Es sei außerdem erwähnt, dass die Orientierung des Graphen- bzw. Kupfergitters auf unterschiedlichen Bereichen einer Probe stets identisch war.

6.3 Facettierung der Kupferoberfläche

In Abbildung 6.4 (a) konnte ein Muster aus abwechselnd hellen und dunklen Streifen auf den graphenbedeckten Bereichen beobachtet werden. Dieses Muster entsteht durch inklinierte Ebenen der Kupferoberfläche. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits für Graphen auf der Cu(100)-Oberfläche beobachtet [15,98]. Abbildung 6.7 (a) zeigt das LEED-Bild eines derart facettierten Bereichs am Rand einer Graphendomäne. Das sechseckige Beugungsmuster von Graphen sowie die Satellitenreflexe um die Beugungsreflexe erster Ordnung und den spekularen Reflex (markiert als „Facette 1“) im Zentrum sind deutlich sichtbar. Zusätzlich ist ein verschobenes Muster an Beugungsreflexen (durch schwarze Kreise markiert) sichtbar, dessen spekularer Reflex als „Facette 2“ in Abbildung 6.7 (a) gekennzeichnet ist. Die Verschiebung der gekennzeichneten Reflexe bezüglich jener der horizontalen (111)-Oberfläche wird durch eine Inklinierung der Ebene verursacht, die nachfolgend untersucht wird. Die schematisch dargestellte Streugeometrie in Abbildung 6.7 (b) verdeutlicht, dass die optische Achse des Mikroskops senkrecht zur horizontalen (111)-Oberfläche ausgerichtet ist, was zu den konzentrischen Beugungsreflexen in Abbildung 6.7 (a) führt.

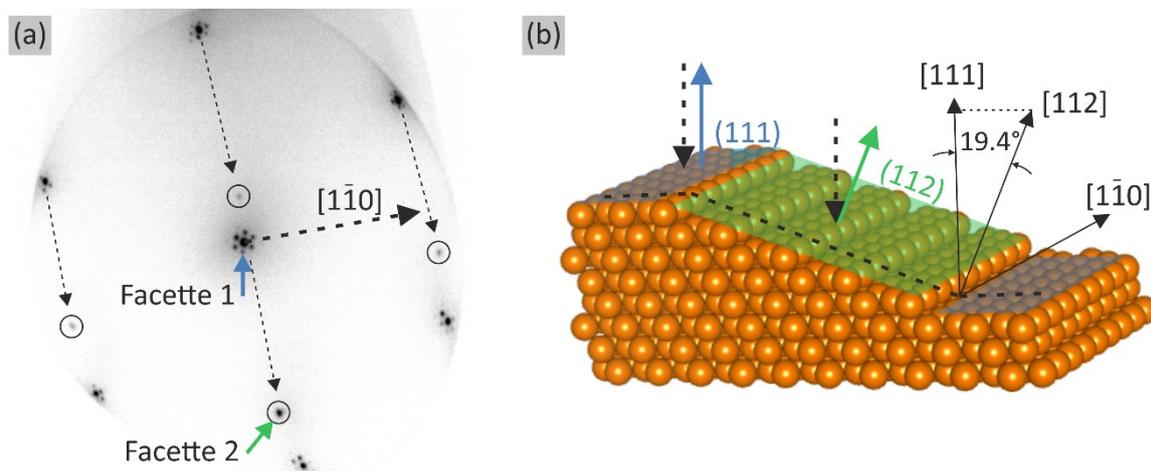


Abbildung 6.7: (a) Das Beugungsbild ($E = 50$ eV) zeigt zwei Sets an Beugungsreflexen, die von Graphen auf inklinierten Oberflächen herrühren. Der spekulare Reflex jedes Beugungsmusters ist jeweils mit „Facette 1“ bzw. „Facette 2“ gekennzeichnet. (b) Schematische Darstellung der Streugeometrie für die horizontalen (111)-Oberflächen (blau), zu denen das Mikroskop ausgerichtet ist, und die inklinierten (112)-Oberflächen (grün). Der einfallende Elektronenstrahl (unterbrochen, schwarz) ist für beide Oberflächen identisch.

Der als „Facette 2“ markierte (00)-Reflex der inklinierten Oberfläche ist offensichtlich senkrecht zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung bezüglich des zentrierten Beugungsmusters verschoben. Hieraus lässt sich ableiten, dass die Stufenkanten der Oberflächenfacetten entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung von Kupfer bzw. entlang der „zigzag“-Terminierung von Graphen verlaufen.

Bevor auf die Bestimmung des Facettenwinkels sowie auf die Zuordnung der inklinierten Ebenen eingegangen wird, soll in Abbildung 6.8 eine Hellfeld- und eine Dunkelfeldabbildung vom Rand einer Domäne verglichen werden. Die Hellfeldabbildung wurde mit dem als „Facette 1“ markierten spekularen Reflex der horizontalen (111)-Oberfläche durchgeführt, während für die Dunkelfeldabbildung der als „Facette 2“ markierte Reflex der inklinierten Oberfläche verwendet wurde. Die inklinierten Facetten erscheinen dunkel in Abbildung 6.8 (a) und hell in (b), sodass der Kontrast gerade invertiert ist. Zusätzlich wurde die Bedeckung in diesem Bereich anhand von Reflektivitätskurven zu einer Lage Graphen (1 LG) im rechten, oberen Teil und zu zwei Lagen Graphen (2 LG) im linken, unteren Teil des Bildausschnitts ermittelt. Die Periodizität des Streifenmusters ist im Monolagenbereich deutlich kleiner als im Bereich der Bilage, auf der die Anzahl der Streifen pro Längeneinheit um etwa den Faktor 3 niedriger ist. Dies deutet auf eine Art Stufenbündelung hin, die während des Wachstums der zweiten Graphenlage stattfindet, sodass benachbarte (111)-Terrassen zusammenlaufen. Das lässt eine starke Kohlenstoff-Kupfer-Wechselwirkung vermuten, die den Umformungsprozess der Kupferoberfläche während des Graphenwachstums beeinflusst. Da

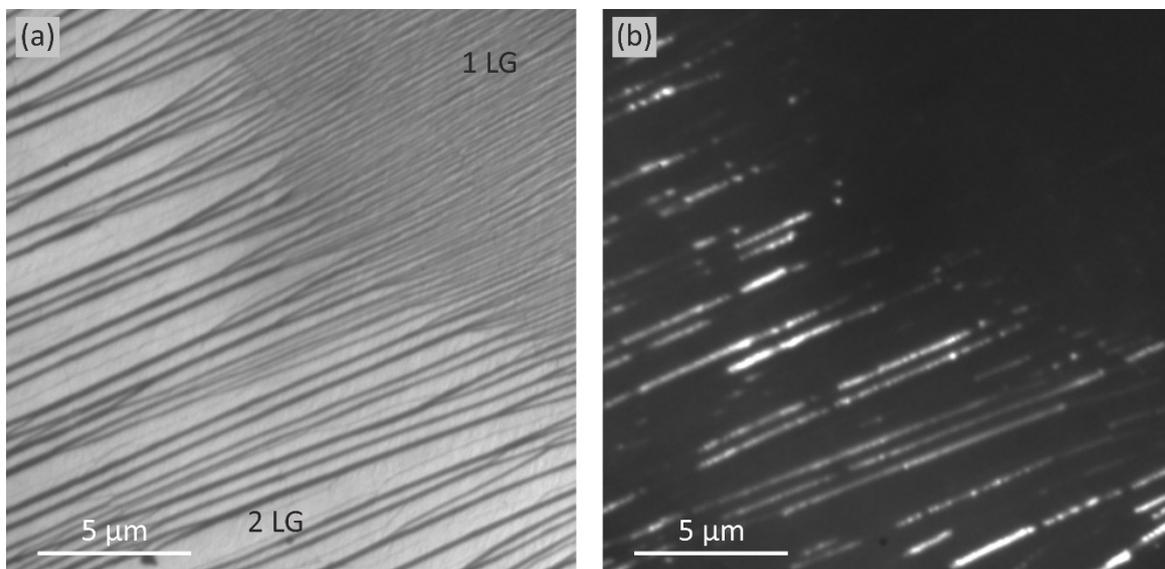


Abbildung 6.8: (a) LEEM-Abbildung ($E = 25$ eV) am Rand der Flocke aus Abbildung 6.2 (a), wobei der spekulare Beugungsreflex zur Abbildung verwendet wurde. Elektronen, die nicht senkrecht reflektiert werden, sind somit ausgeblendet und verkippte Ebenen sind dunkel. (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 25$ eV) von der Position aus (a), wobei ein Beugungsreflex der verkippten Oberflächen verwendet wurde. Ein Großteil der dunklen Streifen aus (a) erscheint nun hell, während die Hauptfacetten dunkel sind.

keine weiteren Beugungsreflexe von inklinierten Oberflächen in Abbildung 6.7 (a) zu beobachten sind, bleibt die Orientierung der Oberflächenfacetten vermutlich erhalten.

Im Folgenden soll der Facettenwinkel φ nach der Methode von Tang *et al.* [203] berechnet werden, der den Winkel der inklinierten Oberfläche zur senkrecht bestrahlten (111)-Oberfläche beschreibt. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass im LEEM die Position der Beugungsreflexe senkrecht bestrahlter Oberflächen im Gegensatz zum konventionellen LEED-Aufbau nicht von der Energie abhängt. Dagegen verschieben die Reflexe nicht senkrecht bestrahlter Oberflächen in Abhängigkeit der Energie über den Detektor. Im vorliegenden Fall wurden deshalb Beugungsbilder wie in Abbildung 6.7 (a) im Energieintervall von 40 eV bis 60 eV aufgenommen und die Position des Beugungsreflexes „Facette 2“ verfolgt. Unter der Annahme, dass sich die Abstände auf dem Schirm proportional zum Streuwinkel verhalten und der spekulare Beugungsreflex der horizontalen Oberfläche („Facette 1“) senkrecht zur Oberfläche gestreut wird, gilt [203]:

$$\frac{d_f}{\theta_f} = \frac{d_n}{\theta_n}. \quad (6.1)$$

Dabei stehen d_n und θ_n für den Abstand eines Beugungsreflexes erster Ordnung der horizontalen Ebene zum spekularen Reflex und den entsprechenden Streuwinkel. d_f und θ_f bezeichnen den Abstand eines Beugungsreflexes der inklinierten Oberfläche zum spekularen Reflex der horizontalen Oberfläche und den dazugehörigen Streuwinkel. Hierbei ist zu beachten, dass die Streuwinkel durch das elektrische Feld zwischen der Probe und der Objektivlinse verändert werden. Durch die Beschleunigung von der Energie E auf das Potential der Objektivlinse V verringert sich der beobachtete Streuwinkel entsprechend [203,204]

$$\sin \theta = \sin \theta_0 \cdot \sqrt{E/V}, \quad (6.2)$$

wobei θ_0 hierbei den Streuwinkel vor der Beschleunigung bezeichnet. Für ein bekanntes reziprokes Gitter mit Gitterkonstante b kann dieser Streuwinkel unter Verwendung der Dispersion freier Elektronen der Energie E und Masse m berechnet werden (vgl. Ewald-Konstruktion [153] in Abbildung 6.9):

$$\sin \theta_0 = \frac{b\hbar}{\sqrt{2mE}}. \quad (6.3)$$

Für Graphen ($b = 2.95 \text{ \AA}^{-1}$ (vgl. Gleichung (2.2))) lässt sich aus (6.3) und (6.2) der Streuwinkel eines Beugungsreflexes erster Ordnung bei der Energie $E = 50 \text{ eV}$ vor ($\theta_{0,\text{Gr}} = 54.5^\circ$) und nach ($\theta_{\text{Gr}} = 2.7^\circ$) der Beschleunigung bestimmen. Aus Gleichung (6.1) und der im LEED-Bild gemessenen Abstände d_n und d_f lässt sich der Streuwinkel am inklinierten Gitter nach der Beschleunigung $\theta_f = 2.0^\circ$ ermitteln und über (6.2) in den Streuwinkel $\theta_{0,f} = 37.2^\circ$ vor der Beschleunigung umrechnen. Wie in Abbildung 6.9 (b) veranschaulicht, kann die Änderung des Wellenvektors $\Delta \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_o$ während des Streuvorgangs in Komponenten Δk_{\parallel} und Δk_{\perp} parallel bzw. senkrecht zur Oberfläche zerlegt werden [203]:

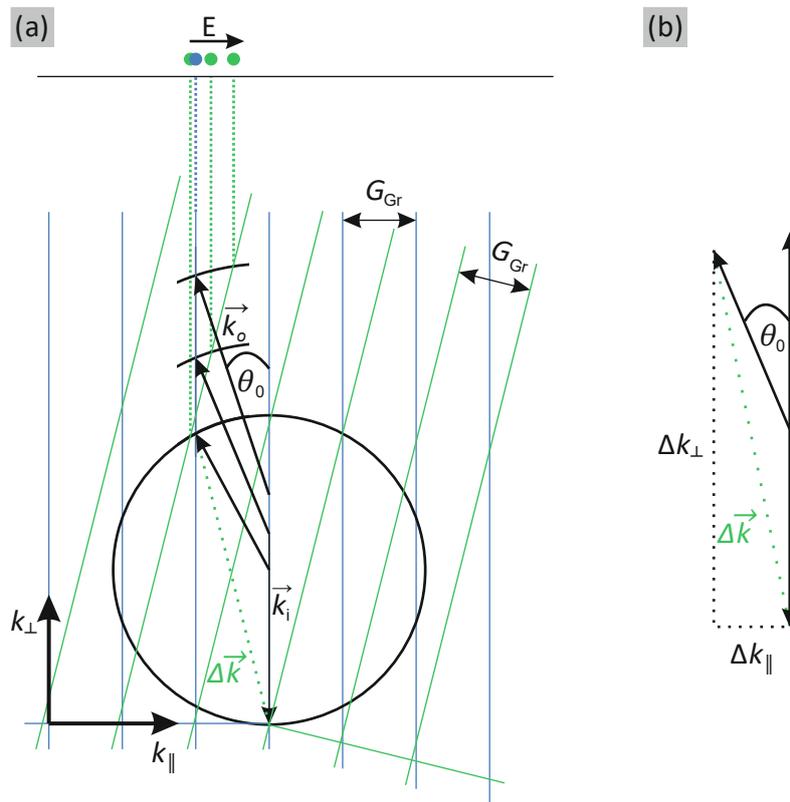


Abbildung 6.9: (a) Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion an inklinierten Oberflächen. Die Beugungsreflexe der senkrecht bestrahlten Oberfläche (blau) sind fixiert, während Reflexe der inklinierten Oberfläche (grün) ihre Position mit der Energie ändern. (b) Vergrößerter Ausschnitt aus (a), der die Zerlegung der Änderung des Wellenvektors $\Delta \vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_o$ in Komponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche veranschaulicht.

$$\Delta k_{\perp} = k(1 + \cos \theta_{0,f}) \text{ und } \Delta k_{\parallel} = k \sin \theta_{0,f}. \quad (6.4)$$

Der Vektor $\Delta \vec{k}$ endet für Beugung an der inklinierten Oberfläche, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, auf einer reziproken Gitterstange der inklinierten Oberfläche. Mit steigender Elektronenenergie vergrößert sich der Radius der Ewald-Kugel und der Schnittpunkt dieser mit der reziproken Gitterstange der inklinierten Oberfläche ändert sich, was in einem veränderten Streuwinkel resultiert. Für diesen Streuwinkel wird erneut das Wertepaar $\Delta k_{\perp}(\Delta k_{\parallel})$ nach Gleichung (6.4) berechnet und für die untersuchten Elektronenenergien aufgetragen. Somit ergeben sich die in Abbildung 6.10 aufgetragenen Datenpunkte $\Delta k_{\perp}(\Delta k_{\parallel})$, wobei jedes Wertepaar einen Schnittpunkt der Ewald-Kugel mit der betreffenden reziproken Gitterstange repräsentiert. Die lineare Anpassung (rot) entspricht gerade der reziproken Gitterstange, zu welcher der in Abbildung 6.7 (a) als „Facette 2“ markierte Beugungsreflex gehört. Da es sich um den spekularen Reflex der Oberfläche handelt, wurde die Anpassung mit einer Ursprungsgeraden durchgeführt. Aus dem Anstieg der linearen Funktion ($m = 2.91$) kann der Facettenwinkel bestimmt werden zu

$$\varphi = 90^{\circ} - \tan^{-1}(m) = 19^{\circ}. \quad (6.5)$$

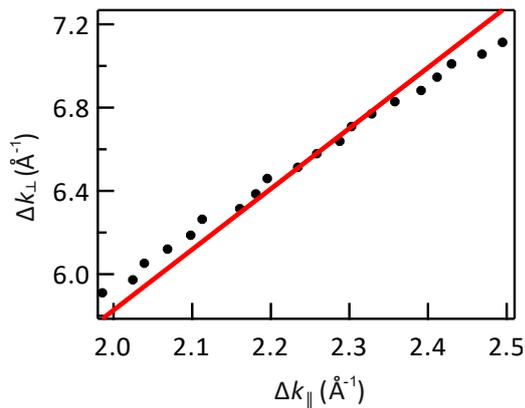


Abbildung 6.10: Diagramm zur Änderung des Wellenzahlvektors senkrecht zur Oberfläche in Abhängigkeit der Änderung parallel zur Oberfläche Δk_{\perp} (Δk_{\parallel}) für den als „Facette 2“ markierten Reflex in Abbildung 6.7 (a) für die Elektronenenergie 40...60 eV.

In Abbildung 6.11 ist die Restrukturierung der Oberfläche in (111)- und (112)-Ebenen schematisch dargestellt. Diese stimmt gut mit den Beobachtungen in den LEEM und LEED-Messungen überein: der exakte Winkel zwischen den idealisierten Flächen beträgt 19.5° und die Schnittkanten zwischen diesen Ebenen laufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Im Sinne der Vollständigkeit ist die $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung angegeben, in welche die Oberflächennormale der (112)-Ebene im Vergleich zur (111)-Ebene geneigt ist. In Abbildung 6.11 (b) sind die verschiedenen Facetten farblich getrennt dargestellt und es wird sichtbar, dass auch die (112)-Ebene aus einzelnen (111)-Terrassen besteht, die durch monoatomare Stufen getrennt sind [205].

Die Restrukturierung der Kupferoberfläche während des Graphenwachstums wurde vermehrt für Cu(100) [14,15,98,206] aber auch für Cu(111) beobachtet [142]. Während die (100)-Oberfläche hauptsächlich zur Facettierung in (n 10)-Ebenen mit $n = 3, 4$ neigt, gibt es zur Restrukturierung der (111)-Oberfläche wenige Informationen. Die Vorstrukturierung der Kupferoberfläche durch die Facetten kann ein Grund sein, weshalb das Graphen in Bilagen- und Multilagenbereichen identisch orientiert ist. Es wurde beispielsweise für Graphen auf Kupferfolie gezeigt, dass Kupferoberflächen mit reduzierter Symmetrie geringere

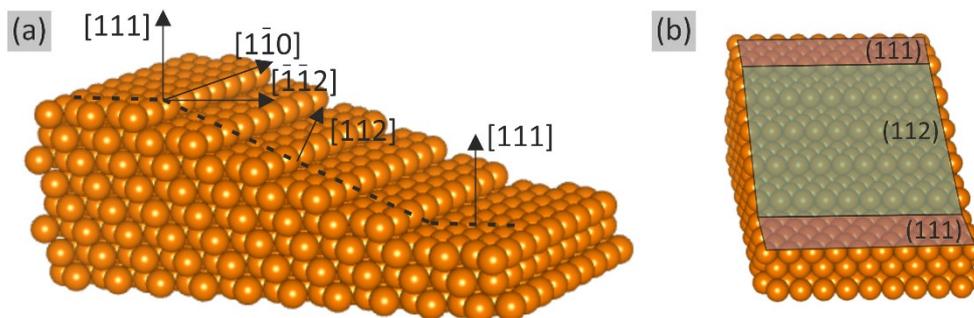


Abbildung 6.11: Veranschaulichung der beobachteten Restrukturierung der Kupferoberfläche unter dem Graphen in (111) und (112) Ebenen von der Seite (a) und von oben (b). Die (112)-Oberfläche besteht aus (111)-Terrassen mit regelmäßigen monoatomaren Stufen entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Facetten treten alternierend entlang der $[\bar{1}\bar{1}2]$ -Richtung auf. In (b) sind die Ebenen unterschiedlich farblich markiert (Abbildung erstellt mit [217]).

Rotationsunordnung in der Graphenschicht aufweisen als Oberflächen mit hoher Symmetrie [14]. Im Unterschied zur sechsfachen Rotationssymmetrie (dreifach in der Volumenstruktur) der Cu(111) Oberfläche zeigt die (112) Ebene lediglich Spiegelsymmetrie mit der Spiegelebene senkrecht zu den Stufenkanten [205]. Da außerdem die „zigzag“-Richtung des Graphengitters entlang der Stufenkanten verläuft, ist es plausibel anzunehmen, dass die Facettierung Einfluss auf die Orientierung vom Nukleationszentrum aus wachsender Lagen hat. Um zu prüfen, ob die Facettierung auch die Nukleation der ersten Graphenlage beeinflusst, kann in weiterführenden Experimenten die unbedeckte Cu(111)-Oberfläche auf Facetten untersucht werden.

6.4 Identifikation von Domänen unterschiedlicher Stapelfolge

Ein weiterer Hinweis auf die Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen findet sich in der Stapelung der Graphenlagen übereinander. Wie bereits in Kapitel 4 gezeigt, können Dunkelfeldabbildungen mit einem Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen Domänen unterschiedlicher Stapelung identifizieren. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Bernal-Stapelung von Graphenlagen zu dreizähliger Rotationssymmetrie führt im Gegensatz zur sechsfachen Rotationssymmetrie einer Monolage [42,164,182]. In Abbildung 6.12 (a) ist eine Hellfeldabbildung eines Bilagenbereichs mit der alternierenden Abfolge von horizontalen Cu(111) und inklinierten Cu(112) Ebenen gezeigt. Die Messung wurde mit dem (00) Reflex der horizontalen Terrasse durchgeführt, wie im Inset dargestellt ist. Die Dunkelfeld-Messung dieses Bereichs (siehe Abbildung 6.12 (b)) wurde mit einem Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen aufgenommen und zeigt eine Oberfläche bestehend aus zwei Domä-

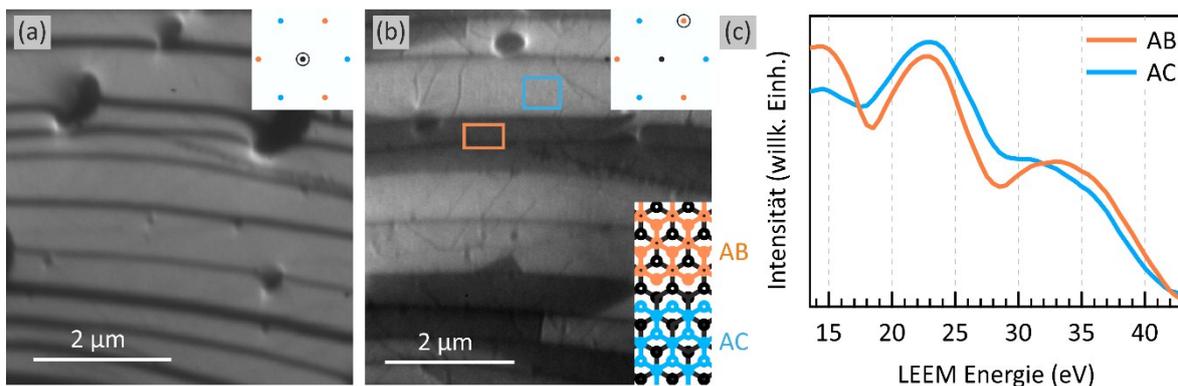


Abbildung 6.12: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 11$ eV) einer Position mit homogener Bilagen-Bedeckung. Helle und dunkle Streifen sind die Folge der inklinierten Ebenen der Oberfläche. (b) LEEM Dunkelfeld-Abbildung ($E = 37$ eV) der Position aus (a). Domänen unterschiedlichen Kontrasts werden sichtbar, wobei der Kontrast stets in der Nähe einer inklinierten (112) Ebene wechselt (vgl. mit (a)). Der Inset veranschaulicht den Unterschied zwischen AB und AC Bernal-Stapelung. (c) LEED $I(E)$ -Spektren aus den in (b) gekennzeichneten Bereichen, die AB und AC gestapelten Domänen entsprechen.

nen unterschiedlichen Kontrasts. Die Größe und Form dieser Domänen ist dem Streifenmuster der Oberflächenfacetten in der Hellfeldabbildung ähnlich. Vergleichbare Domänen wurden in Bilagen-Graphen auf Kupfer [163,207] und SiC (vgl. Kapitel 4 bzw. [42]) gefunden und wurden der Bildung von Versetzungen aufgrund von Spannungen im Graphen zugeschrieben. In der Versetzung wird eine laterale Verschiebung von einer C-C Bindungslänge ermöglicht, sodass relaxierte AB bzw. AC gestapelte Domänen abseits der Versetzung existieren. Der untere Inset in Abbildung 6.12 (b) veranschaulicht die Stapelkonfiguration für AB und AC gestapeltes Bilagen-Graphen. LEED $I(E)$ -Spektren wurden gemessen, indem die energieabhängige Reflektivität in Dunkelfeld-Geometrie aufgenommen wurde. Die Spektren, die auf diese Weise vom blau bzw. orange markierten Bereich auf unterschiedlichen Domänen erhalten wurden, sind in Abbildung 6.12 (c) dargestellt. Während die unterschiedlichen Domänen die gleiche Reflektivität im Hellfeld zeigen (aufgrund identischer Bedeckung), sind die LEED $I(E)$ -Spektren klar voneinander zu unterscheiden. Außerdem sind die Spektren in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für AB und AC gestapeltes epitaktisches Bilagen-Graphen auf SiC in Kapitel 4 sowie mit den Ergebnissen von de Jong *et al.* für Bilagen-Graphen auf SiC [42]. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die hellen Domänen in Abbildung 6.12 (b) AB gestapeltem und die dunklen Bereiche AC gestapeltem Bilagen-Graphen entsprechen.

Interessanterweise treten die Domänengrenzen entlang des Linienmusters der Facettierung auf. Ein Modell, bei dem die Graphenlagen die facettierte Kupferoberfläche wie ein Teppich bedecken, wobei die strukturellen Eigenschaften auf den Terrassen identisch sind (Abstand zwischen den Atomen und Lagenabstand), würde nicht zu unterschiedlicher Stapelung auf benachbarten (111) Ebenen führen. Ein möglicher Versatz zwischen der oberen und unteren Lage an der Oberseite einer Stufe des Substrats würde durch den entgegengesetzten Versatz an der Unterseite der Stufe kompensiert werden. Andererseits ist zu vermuten, dass sich die Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat auf Cu(111) und Cu(112) unterscheidet. Die (112) Oberfläche zeigt eine viel stärkere Korrugation [205] und hat im Unterschied zur dreifachen Symmetrie der (111) Oberfläche lediglich Spiegelsymmetrie (siehe Abbildung 6.13). Es kann daher angenommen werden, dass die Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat auf den (112) Ebenen der Oberfläche zu einer uniaxialen Verspannung in der unteren Lage des Bilagen-Graphens führt. Aus dem LEEM-Bild in Abbildung 6.12 (a) kann die Breite der (112) Facetten auf etwa 0.1 bis 0.2 μm abgeschätzt werden, was etwa 10^3 C-C Bindungslängen (0.14 nm (siehe Abschnitt 2.2)) entspricht. Für einen Wechsel von AB auf AC Stapelung müsste über die Breite der (112) Facette ein Versatz von einer C-C Bindungslänge zwischen den Lagen in die Richtung senkrecht zur „zigzag“-Richtung von Graphen entstehen. Das entspricht einer Verspannung von etwa 0.1%. Dieser Wert ist nicht unwahrscheinlich für Graphen auf Metallsubstraten [207,208]. Die Stufenkanten der (112) Facetten verlaufen darüber hinaus parallel zur „zigzag“-Richtung von Graphen, weshalb die Verspannung auch die erforderliche Vorzugsrichtung für den Übergang zwischen AB und AC Stapelung hat.

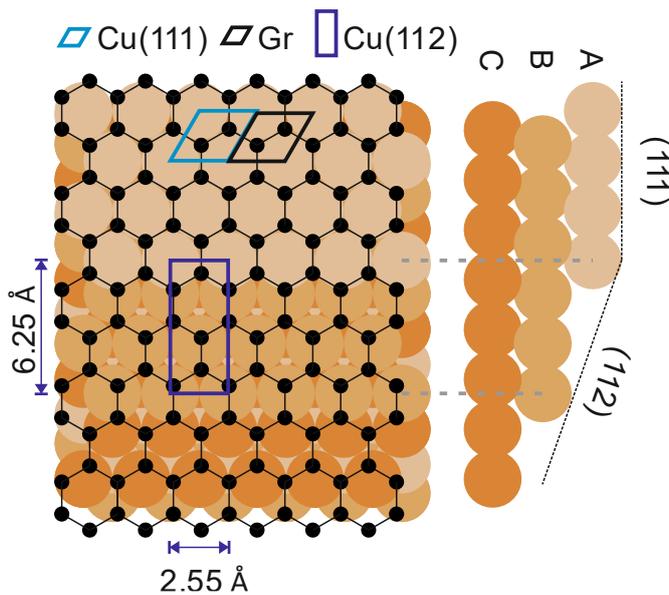


Abbildung 6.13: Skizze der facettierten Kupferoberfläche, die mit einer Graphenlage (schwarz) bedeckt ist, aus [111]- und in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Identische Farben kennzeichnen Kupferatome in derselben (111) Ebene, die jeweils mit A, B oder C bezeichnet ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der zweiten Graphenlage verzichtet. Aufgrund der veränderten Symmetrie der (112) Ebene kommt es zur Gitterfehlanpassung zwischen Graphen und Kupfer in der Richtung senkrecht zu den Stufenkanten. Die zweidimensionalen Einheitszellen von Cu(111), Cu(112) und Graphen sind im Bild angedeutet.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass die so entstehenden Domänen um ein Vielfaches größer sind als für Graphen auf SiC. Während auf SiC verstärkt dreieckige Domänen mit einer Größe von bis zu 200 nm beobachtet wurden (vgl. Abbildung 4.11), erstrecken sie sich hier über mehrere Mikrometer parallel zu den Stufenkanten der Oberflächenfacetten. Alden *et al.* haben in CVD-Bilagen-Graphen auf Kupferfolie ebenfalls verspannungsinduzierte Stapeldomänen beobachtet, die jedoch etwa 100 nm groß und größtenteils dreieckig sind [163]. Ähnliche Strukturen wurden in TEM-Dunkelfeld-Messungen für Bilagen-Graphen gefunden und ebenfalls auf Stapeldomänen zurückgeführt [207]. Im Gegensatz dazu haben die hier verursachten Spannungen zwischen den Lagen eine durch die Facettierung induzierte Vorzugsrichtung, sodass sich parallel zu dieser weit ausgebreitete Domänen bilden.

6.5 Transfer auf eine epitaktische Pufferschicht

Als Fortsetzung der bisherigen Experimente wurde das Graphen nach der in [209] beschriebenen Methode von der Kupferoberfläche auf eine im Sublimationsverfahren gewachsene Pufferschicht übertragen. Die Abbildung 6.14 (a) zeigt eine Hellfeldabbildung ($E = 2.6$ eV), in der die Struktur der Domäne nach dem Transfer gut erkennbar ist. Außerdem wird deutlich, dass beim Transfer Löcher und Risse in der Graphenschicht entstehen, durch welche die unbedeckte Pufferschicht des Substrats sichtbar wird. In jenen Bereichen zeigen sich die Stufenkanten des Substrats als dunkle Linien. Regionen unterschiedlicher Bedeckung können anhand unterschiedlicher Elektronenreflektivität unterschieden werden. Eine vergrößerte Hellfeldabbildung vom Rand einer Graphendomäne ist in Abbildung 6.14 (b) dargestellt. In den markierten Bereichen wurden Reflektivitätskurven gemessen, die in Abbildung 6.14 (c) gezeigt sind. Das Bild besteht hauptsächlich aus zwei Bereichen

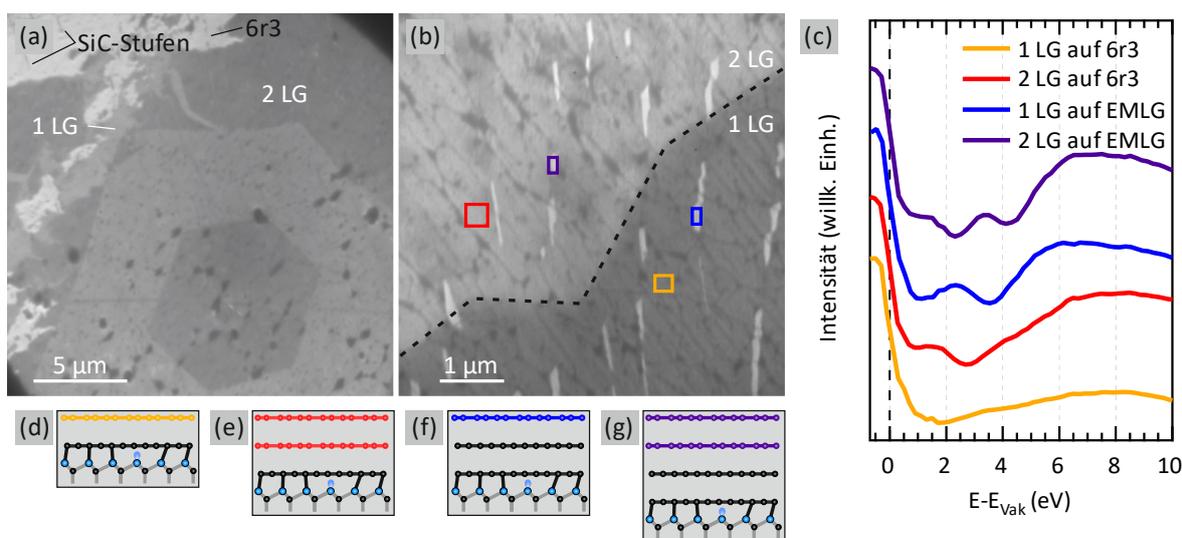


Abbildung 6.14: (a) LEEM Hellfeldabbildung ($E = 2.6$ eV) von CVD-Graphen nach dem Transfer auf eine epitaktisch gewachsene Pufferschicht auf SiC. In unterschiedlichen Bereichen ist die Bedeckung von Pufferschicht bis 2 Graphenlagen (2 LG) angegeben. (b) Hellfeldabbildung ($E = 11.4$ eV) am Rand einer Graphendomäne nach dem Transfer. (c) Reflektivitätskurven von den in (b) markierten Bereichen. (d)-(g) Skizze der lokalen Bedeckung für 1 LG auf der Pufferschicht (6r3), 2 LG auf 6r3, 1 LG auf EMLG (epitaktische Monolage Graphen) bzw. 2 LG auf EMLG. Die Kohlenstoffatome des Substrats sind schwarz und die Siliziumatome blau dargestellt, während die transferierten Graphenlagen in der Farbe des zugehörigen Spektrums eingefärbt sind.

unterschiedlicher Reflektivität, die durch eine diagonale Grenze von links unten nach rechts oben getrennt sind. Der Kontrast entsteht aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicke des transferierten CVD-Graphens (1 LG bzw. 2 LG), die in Abbildung 6.14 (b) bezeichnet ist. Außerdem sind helle Streifen zu beobachten, die in vertikaler Richtung verlaufen und von epitaktischem Monolagen-Graphen herrühren, das teilweise an den Stufenkanten des SiC-Substrats wächst (vgl. Abschnitt 2.3). Aus dieser Beobachtung lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die Stufenkanten des Substrats ebenfalls in vertikaler Richtung in Abbildung 6.14 (b) verlaufen. Darüber hinaus zeigt sich ein Muster aus diagonal von oben links nach unten rechts verlaufenden dunklen Linien, welches große Ähnlichkeit mit dem Muster der (111) und (112) Facetten der Kupferoberfläche hat (Abbildung 6.12). Da sowohl Form als auch Größe gut vergleichbar sind, wird im späteren Verlauf des Abschnitts auch die Orientierung des Graphengitters bezüglich des Linienmusters genauer betrachtet.

Abbildung 6.14 (c) zeigt LEEM $I(E)$ -Spektren der unterschiedlich markierten Bereiche in (b). Die entsprechende Bedeckung ist in den Grafiken (d-g) veranschaulicht. Die Reflektivitätskurve für 1 LG auf der Pufferschicht (gelb) zeigt ein Minimum wie es auch für epitaktisches Graphen auf SiC zu erwarten wäre. Allerdings erscheint das Minimum in der Reflektivität sehr breit im Vergleich zu $I(E)$ -Spektren von EMLG (vgl. Kapitel 4). Das kann mit einem lokal unterschiedlichen Abstand zwischen Pufferschicht und transferiertem Graphen

aufgrund der übertragenen Facettierung zusammenhängen, da die Energie des *interlayer states* stark von diesem Abstand abhängt (siehe Abschnitt 3.2.2). An dieser Stelle sei erwähnt, dass auch Adsorbate auf der Pufferschicht den Abstand zwischen Graphen und Substrat beeinflussen können. Außerdem muss die Orientierung zwischen der Pufferschicht und dem transferierten Graphen berücksichtigt werden, die von der Orientierung von epitaktischem Graphen zur Pufferschicht abweichen kann und im Anschluss untersucht wird. Für 2 LG auf 6r3 (rote Kurve) sind zwei Minima zu beobachten, wie es auch für epitaktisches Bilagen-Graphen zu erwarten wäre. Auf den Streifen mit EMLG-Bedeckung ist die lokale Bedeckung um eine Schicht erhöht. Demzufolge sind zwei Minima für 1 LG auf EMLG (blau) zu sehen. Offensichtlich zeigt das $I(E)$ -Spektrum die gleiche Anzahl an Minima wie für 2 LG auf 6r3 aber die Minima sind deutlicher ausgeprägt. Das deutet auf eine sauberere Grenzfläche zwischen EMLG und den transferierten Lagen hin. In ähnlicher Weise zeigt die Kurve für 2 LG auf EMLG (violett) drei Minima, von denen das erste Minimum bei niedriger Energie lediglich als Schulter nahe des MEM/LEEM-Übergangs zu sehen ist. Wie es auch für epitaktisches Graphen zu erwarten ist, sind die drei Minima etwa um 2 eV zentriert, wo für 1 LG auf EMLG gerade das lokale Maximum zu beobachten war. Das deutet auf eine symmetrische Aufspaltung der *interlayer states* hin [147]. Mit anderen Worten ähnelt die Grenzfläche zwischen Substrat und CVD-Graphen auf den EMLG-Streifen jener von epitaktischem Graphen auf SiC, während die Grenzfläche zur Pufferschicht wahrscheinlich von Adsorbaten und einem lokal unterschiedlichen Abstand beeinträchtigt wird. Der Einfluss der Welligkeit aufgrund der übertragenen Facetten ist auf den EMLG-Streifen schwer zu extrahieren, da diese eher klein sind. Dennoch ist es die Überlegung wert, EMLG als passenderes

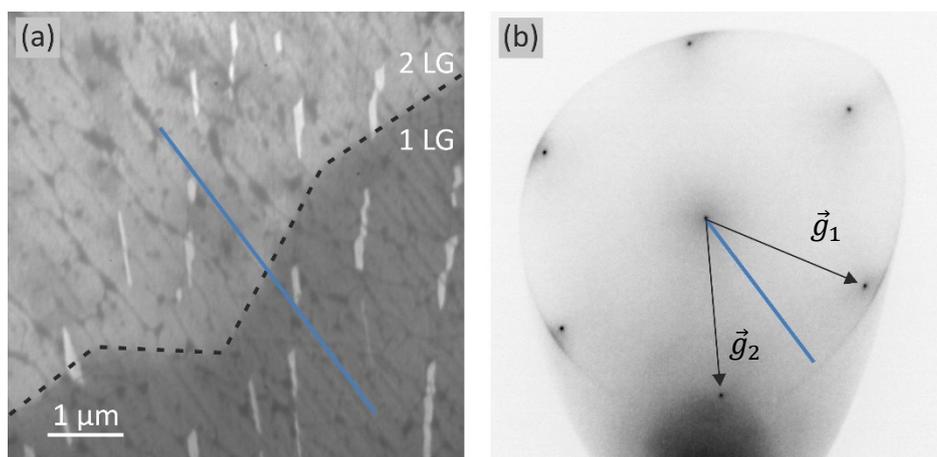


Abbildung 6.15: (a) LEEM Hellfeldabbildung ($E = 11.4$ eV) aus Abbildung 6.14 (b). Das Muster aus diagonal von oben links nach unten rechts verlaufenden dunklen Linien hat große Ähnlichkeit mit dem Muster aus (111) und (112) Facetten der Kupferoberfläche. Die Vorzugsrichtung der Facettierung ist blau markiert. (b) Ein Beugungsbild vom Bereich mit 1LG Bedeckung in (a), in dem die reziproken Gittervektoren des transferierten Graphens und die blau markierte Vorzugsrichtung der Facettierung eingezeichnet sind.

Substrat für zukünftige Experimente zu wählen, da diese eine vergleichsweise saubere Grenzfläche zeigt.

In Abbildung 6.15 (a) ist erneut eine Hellfeldabbildung ($E = 11.4$ eV) der Position aus Abbildung 6.14 mit einem Beugungsbild (b) des Bereichs mit 1 LG Bedeckung gezeigt. Die Vorzugsrichtung der Facettierung ist blau gekennzeichnet und in das Beugungsbild übertragen. Es wird deutlich, dass die Linien entlang der „zigzag“-Richtung des CVD-Graphens verlaufen. Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die Strukturen, die aufgrund der Facettierung der Kupferoberfläche in das CVD Graphen übertragen wurden, auch während des Transfers erhalten bleiben. Kraus *et al.* haben bereits früher spekuliert, dass Oberflächenfacetten, die in das Graphen übertragen werden, flache Graphenlagen nach dem Transfer auf ein flaches Substrat verhindern [15] und die so entstandene wellige Oberfläche eine reduzierte Ladungsträgerbeweglichkeit zeigt [112].

Nun soll die Orientierung zwischen dem Substrat und den transferierten Schichten betrachtet werden. In Abbildung 6.16 sind μ -LEED Messungen in der Nähe der bisher diskutierten Domäne an den in (a) markierten Positionen auf der unbedeckten Pufferschicht (1) und einer transferierten Lage auf der Pufferschicht (2) dargestellt. Das in Abbildung 6.16 (b) gezeigte Beugungsbild der Position (1) hat die typischen Reflexe einer Pufferschicht, wobei die reziproken Gittervektoren von SiC (\vec{s}_1, \vec{s}_2) rot hervorgehoben sind. In (c) ist das Beugungsbild der Position (2) dargestellt, bei der die Bedeckung 1 LG auf 6r3 entspricht. Zusätzlich zum zuvor beobachteten Beugungsbild der Pufferschicht (\vec{s}_1, \vec{s}_2) sind sechs Beugungsreflexe zu sehen, die dem Graphengitter zugeordnet werden können (\vec{g}_1, \vec{g}_2). Im Gegensatz zu EMLG beträgt die Rotation der reziproken Gittervektoren von Graphen

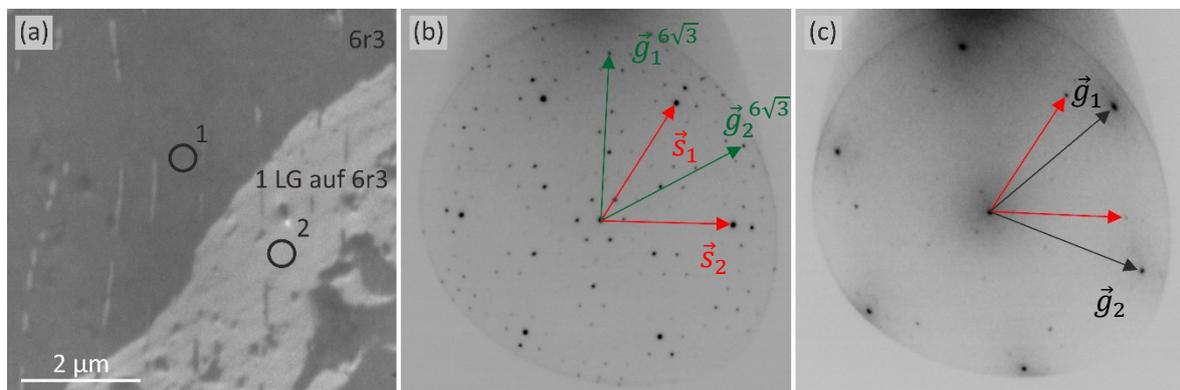


Abbildung 6.16: (a) LEEM Hellfeld-Abbildung ($E = 2$ eV) eines Graphenstreifens (hell) auf der Pufferschicht des Substrats (dunkel). Mit Hilfe einer Blende wurden Beugungsbilder ($E = 50$ eV) von den markierten Bereichen gemessen. (b) Das Beugungsbild von der in (a) markierten Stelle (1) zeigt die typischen Reflexe einer Pufferschicht. Neben den eingezeichneten reziproken Gittervektoren des SiC sind auch die um 30° rotierten Reflexe des Graphengitters sowie die zugehörigen Satellitenreflexe zu sehen. (c) Auf dem Graphenstreifen zeigt das Beugungsbild die Reflexe erster Ordnung des CVD-Graphens. Zusätzlich zu den SiC-Gittervektoren sind die Vektoren des transferierten Graphens eingezeichnet.

(schwarz) gegenüber den Gittervektoren des Substrats nicht genau 30° . Tatsächlich sind die transferierten Graphenlagen an der betrachteten Stelle um $(13 \pm 1)^\circ$ gegenüber der Pufferschicht rotiert. Der genaue Einfluss der Rotationsunordnung auf das Minimum der Re-

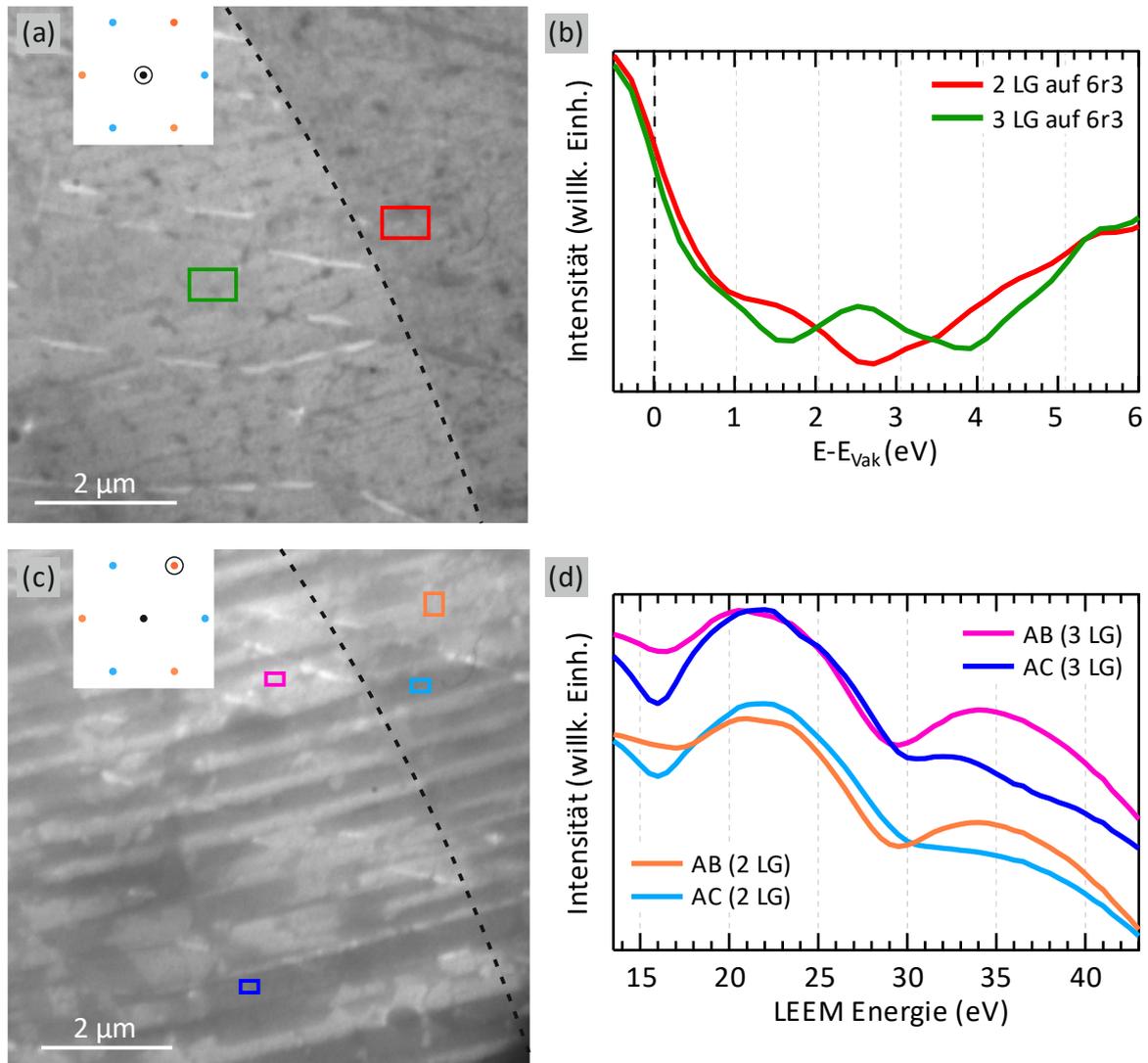


Abbildung 6.17: (a) Hellfeld-Abbildung ($E = 2.3$ eV) einer Graphenflocke nach dem Transfer. Die Bedeckung wurde durch Reflektivitätskurven aus den markierten Bereichen ermittelt, die in (b) dargestellt sind. (c) Dunkelfeld-Abbildung ($E = 34$ eV) der Position aus (a), wobei ein Beugungsreflex erster Ordnung von Graphen ausgewählt wurde. Bereiche unterschiedlichen Kontrastes werden sowohl bei 2 LG als auch bei 3 LG Bedeckung sichtbar. Der Vergleich mit (a) zeigt, dass der Kontrast entlang der Linien der Facettierung des vorherigen Kupfersubstrats wechselt. (d) Die Reflektivitätskurven von den in (c) markierten Positionen im 2 LG-Bereich (orange, hellblau) und 3 LG-Bereich (pink, blau) entsprechen AB bzw. AC gestapeltem Bilagen-Graphen. Die Spektren des Bi- und Trilagenbereichs wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entlang der Ordinatenachse verschoben.

flektivität wurde jedoch bisher nicht untersucht. μ -LEED Messungen an größeren transferierten Flocken haben ergeben, dass die mit CVD gewachsenen Multilagen auch nach dem Transfer keine Rotationsunordnung untereinander zeigen.

In einem weiteren Experiment soll die Frage adressiert werden, wie die Stapeldomänen durch den Transfer beeinflusst werden. In Abbildung 6.17 (a) ist eine Hellfeld-Abbildung ($E = 2.3$ eV) der transferierten Lagen zu sehen, deren lokale Schichtdicke zu unterschiedlichen Kontrasten führt. Abbildung 6.17 (b) zeigt die Reflektivitätskurven aus den markierten Bereichen in (a), die zwei (rot) bzw. drei (grün) Lagen Graphen auf der Pufferschicht zugeordnet werden können. In Abbildung 6.17 (c) ist die Dunkelfeld-Abbildung der Position aus (a) gezeigt, wobei hierfür ein Beugungsreflex erster Ordnung verwendet wurde. Der Übergang von 2 LG auf 3 LG wurde hier aus (a) übernommen (unterbrochen gezeichnete Linie). Unabhängig von der Bedeckung zeigt die Oberfläche Domänen unterschiedlichen Kontrasts wie es bereits vor dem Transfer beobachtet wurde (vgl. Abbildung 6.12), wobei Form und Größe mit den Domänen auf der Kupferfolie übereinstimmen. Die Domänengrenzen fallen auch hier mit dem Linienmuster, welches auf die Facettierung der Kupferoberfläche zurückzuführen ist, zusammen. In den farbig markierten Bereichen wurden $I(E)$ -Kurven zwischen 13.5 eV und 43.5 eV gemessen, die in (d) dargestellt sind. Die orange und hellblaue Kurven zeigen jeweils bei etwa 16 eV und 35 eV die charakteristischen Unterschiede zwischen AB und AC gestapeltem Graphen [42] und sind den Spektren für AB und AC gestapeltes Bilagen-Graphen auf der Kupferfolie sehr ähnlich (vgl. Abbildung 6.12). Leichte Abweichungen entlang der Energieachse hängen mit der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Systeme zusammen.

Auch in den Trilagenbereichen setzt sich das Muster fort, sodass die Stapelung der oberen beiden Lagen über die 2 LG-3 LG Grenze hinweg konstant sein muss. Die LEED $I(E)$ -Spektren (pink, blau) sind sehr gut mit denen vom Bilagenbereich vergleichbar. Die möglichen Konfigurationen für Bernal-Stapelung sind hier ABA, ABC, ACA oder ACB. Aufgrund der geringen Informationstiefe von Elektronen in diesem Energiebereich fallen die ersten beiden und die letzten beiden in zwei Gruppen [42], die als AB bzw. AC in Abbildung 6.17 (c) bezeichnet sind. Eine eindeutige Unterscheidung der Kurven innerhalb einer Gruppe war in diesem Experiment nicht möglich. Die Existenz der unterschiedlich gestapelten Domänen in Bi- und Trilagen-Graphen nach dem Transfer auf eine epitaktische Pufferschicht demonstriert eindeutig, dass die durch die Facettierung der Kupferoberfläche übertragenen strukturellen Defekte robust genug sind, um den Transfer zu überstehen.

6.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Orientierung von CVD-Graphen und der Cu(111) Oberfläche auf $\pm 1^\circ$ übereinstimmt und auch Multilagenbereiche der gewachsenen Lagen keine Rotationsunordnung zeigen. Während des Wachstums findet eine Restrukturierung der Kupferoberfläche in breite (111) und schmale (112) Ebenen statt. Der Wechsel zwischen

diesen Facetten des Substrats führt beim Wachstum von Bi- und Trilagen-Graphen zu Domänen unterschiedlicher Bernal-Stapelung. Vermutlich führen uniaxiale Verspannungen, die von der Wechselwirkung der unteren Graphenlage mit der (112) Ebene herrühren, zur Ausbildung jener Domänengrenzen. Es wurde gezeigt, dass derartige Domänengrenzen negativen Einfluss auf elektronische Eigenschaften wie beispielsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit haben [42]. Nach dem Transfer auf eine Pufferschicht können ähnliche Domänen beobachtet werden, was die Stabilität der strukturellen Defekte demonstriert, die durch die Restrukturierung der Kupferoberfläche eingepägt werden. Die Vermutung von Kraus *et al.*, dass Graphen würde auch nach dem Transfer auf ein flaches Substrat die wellige Struktur der Facettierung beibehalten [15], konnte hier bestätigt werden. Ni *et al.* haben gezeigt, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit durch die wellige Struktur eingeschränkt wird [112]. Diese geht außerdem mit einem lokal variierendem Abstand zwischen den transferierten Lagen und dem Substrat (hier: Pufferschicht) einher, was sich indirekt in der Verbreiterung des Minimums in den Reflektivitätskurven für 1 LG auf 6r3 äußert. Abstandsänderungen können zusätzlich die Transporteigenschaften verschlechtern, beispielweise durch inhomogene Dotierung aus dem Substrat. Neben den Abstandsänderungen führen vermutlich Adsorbate auf der Pufferschicht zur Verbreiterung des Minimums in den $I(E)$ -Spektren. Diese Verbreiterung ist für 1 LG auf EMLG nicht zu beobachten, was auf eine dem epitaktischen Graphen ähnliche Grenzfläche hindeutet. Für zukünftige Experimente zum Transfer sollte daher auch EMLG als Substrat in Erwägung gezogen werden. Vergleichbare Effekte könnten ebenfalls für weitere zweidimensionale Systeme wie TMDCs auftreten, die durch CVD auf Metallsubstraten hergestellt und auf ein Zielsubstrat transferiert werden. Hier können besonders die verspannungsinduzierten Stapeldomänen und deren Zusammenhang mit dem Substrat von Interesse sein, um gezielt Stapelfolgen nach dem Transfer zu erreichen.

7 Untersuchungen zur Abscheidung von Nickel auf epitaktischem Graphen

Metalle werden zur Kontaktierung von Graphen in technischen Anwendungen benötigt. Demzufolge ist es unverzichtbar, mögliche Kontaktmaterialien zu finden und deren Wachstum auf Graphen zu untersuchen. Darüber hinaus bieten 3d-Übergangsmetalle wie Nickel aufgrund ihres starken magnetischen Moments Möglichkeiten zur Anwendung in der Spintronik oder in magnetischen Speichermedien [18,19]. In diesem Kapitel werden zunächst kurz die Grundlagen des Dünnschicht-Wachstums zusammengetragen, bevor die Ergebnisse zur Abscheidung von Nickel auf Graphen und auf der Pufferschicht vorgestellt werden.

7.1 Wachstumsverhalten dünner Schichten

Das Wachstumsverhalten dünner Schichten wird grundsätzlich in drei Modi unterteilt, die sich in der Wechselwirkung der Atome der Wachstumsspezies untereinander und mit dem Substrat unterscheiden [153]. Beim Frank-van der Merwe Wachstum binden die Atome der Wachstumsspezies stärker zum Substrat als untereinander, sodass eine Schicht erst abgeschlossen wird, bevor die nächste beginnt zu wachsen. Im Unterschied hierzu binden die abgeschiedenen Atome beim Vollmer-Weber Wachstum stärker untereinander als zum Substrat und das Wachstum dreidimensionaler Inseln direkt auf dem Substrat ist die Folge. Das Stranski-Krastanov Wachstum stellt eine Kombination der beiden erstgenannten dar. Nach dem Wachstum einer zweidimensionalen Schicht mit kritischer Schichtdicke entstehen auf dieser dreidimensionale Inseln [153].

Die Art des Wachstums wird durch die Adsorptionsenergie E_A des Metalls auf der Substratoberfläche sowie durch die Bindungsenergie E_B (engl. *bulk cohesive energy*) der Metallatome im Festkörper zueinander bestimmt. Die Adsorptionsenergie E_A entspricht der Differenz zwischen dem relaxierten System aus einem Adatom auf der Graphenschicht und der Energie einer isolierten Graphenschicht und einem freien, isolierten Adatom [210,211]. Die Bindungsenergie im Festkörper beschreibt die Stärke der Bindungen zwischen den Atomen des Festkörpers

Für ein großes Verhältnis E_A/E_B ist ein Adatom stabiler, wenn es Kontakt zum Graphen hält und demzufolge würde sich eine zweidimensionale Schicht aus Adatomen bilden (Frank-van der Merwe). Für ein kleines Verhältnis E_A/E_B bilden sich Nanocluster, da die die Adatome bevorzugt zu anderen Metallatomen binden (Vollmer-Weber). Für viele Metalle ist dieses Verhältnis kleiner als 0.5 und somit ist für diese zu erwarten, dass abgeschiedene Metallschichten dreidimensionale Cluster bilden. Verglichen mit beispielsweise Mn, Fe, Co, Pd, und Pt ergibt sich für Nickel ein relativ großes Verhältnis $E_A/E_B = 0.34$ eV

[18,19,210]. Für Experimente zur zweidimensionalen Abscheidung auf Graphen ist es daher vielversprechend.

Eine weitere Größe, die die Nukleation von Metallschichten bzw. -clustern beeinflusst, ist die Diffusionsenergie E_D . Diese beschreibt die Diffusion von Adatomen auf der Substratoberfläche. Für Metalle mit großer Diffusionsenergie ist zu erwarten, dass sich bei vergleichbaren Beschichtungsbedingungen eine große Anzahl kleinerer Cluster bildet. Im Gegensatz hierzu führt eine kleine Diffusionsenergie zu einer kleinen Anzahl größerer Cluster. Verglichen mit anderen Metallen wie Cu, Pt oder Au ist die Diffusionsbarriere $E_D = 0.22$ eV für Nickel groß, weshalb eher kleine Cluster zu erwarten sind [18,210].

Auf die Morphologie der Metallschichten kann sowohl während als auch nach der Abscheidung durch erhöhte Temperatur Einfluss genommen werden. Durch die Zuführung thermischer Energie können die oben genannten Energiebarrieren überwunden und so das Aussehen der Cluster verändert werden. Es kommt zur Kornvergrößerung, bei der sich kleine Cluster zugunsten größerer auflösen [18]. Dieser Vorgang wird als *Ostwald-Reifung* bezeichnet. In einem einfachen Bild wird hierbei die Diffusionsenergie vernachlässigt, da diese klein gegenüber E_A und E_B ist und letztendlich ist die Differenz aus der Bindungsenergie der Atome untereinander und der Energie zum Bilden eines neuen Adatoms auf dem Substrat $E_B - E_A$ ein Maß für die thermische Stabilität der Cluster. Für kleine Werte $E_B - E_A$ kann sich ein Atom einfacher vom Rand eines Cluster entfernen und als Adatom über die Substratoberfläche diffundieren. Für Nickel ist $E_B - E_A = 2.9054$ eV [18] und damit verglichen mit Fe, Co und Pt eher gering. Es ist also zu erwarten, dass erhöhte Temperaturen die Morphologie der abgeschiedenen Nickelschichten verändern.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Nickelabscheidung auf Graphen vorgestellt. Die Abscheidung wird in-situ im Niederenergie-Elektronenmikroskop durch einen Elektronenstrahlverdampfer (siehe Abschnitt 3.4) durchgeführt. Anschließend wird die Probenoberfläche mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht und die mittlere Schichtdicke des abgeschiedenen Nickels durch röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie festgestellt (vgl. Abschnitt 3.1).

7.2 Das Wachstum auf Graphen und Pufferschicht

Die hier beschriebenen Proben wurden mit dem herkömmlichen Sublimationswachstum (vgl. Abschnitt 2.3) hergestellt. Um das Nukleationsverhalten der Nickelatome auf Graphen und Pufferschicht zu untersuchen, wurde zuerst eine Probe mit einer Bedeckung von etwa 0.4 ML Graphen gewählt. Hier ist die Oberfläche also zu rund 40% mit einer Monolage Graphen und zu 60% mit Pufferschicht bedeckt. Die mittlere Graphenbedeckung ergibt sich aus der Auswertung der XPS-Detailspektren, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die lokale Bedeckung kann aus LEEM-Reflektivitätskurven abgeleitet werden, da sich je nach Schichtdicke unterschiedliche Transmissionsresonanzen bzw. erlaubte Zustände (*interlayer states*) bilden [82,148,212]. Je nach Bedeckung mit Pufferschicht, einer Monolage oder zwei Monolagen zeigen sich im Energiebereich zwischen 1 eV und 5 eV kein Minimum, ein Minimum oder 2 Minima [82,83]. Exemplarisch ist in Abbildung 7.1 (a) ein LEEM-Bild der Probenoberfläche bei 3.4 eV gezeigt. In den markierten Bereichen kann die reflektierte Intensität in Abhängigkeit der Elektronenenergie gemessen werden. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 7.1 (b) gezeigt. Der so entstehende Kurvenverlauf in Region 1 zeigt keine besonderen Merkmale und ist typisch für die Pufferschicht. Der MEM-Übergang liegt außerhalb des betrachteten Energiebereichs, weshalb keine Normierung der Kurven auf die Vakuumenergie durchgeführt werden kann. Der Kurvenverlauf in Region 2 zeigt ein ausgeprägtes Minimum bei 3.5 eV und kann einer Bedeckung von einer Monolage zugeordnet werden. Entsprechend deuten die beiden Minima (2.0 eV und 4.8 eV) im Kurvenverlauf für Region 3 auf einen Bilagenbereich hin. Diese Reflektivitätskurven können aus jedem Pixel des LEEM-Bildes extrahiert und einer der charakteristischen Kurven zugeordnet werden. Daraus ergibt sich ein Falschfarbenbild wie in Abbildung 7.1 (c), in dem Pufferschichtbereiche blau, Monolagenbereiche rot und Bilagenbereiche gelb eingefärbt sind. An dieser Stelle

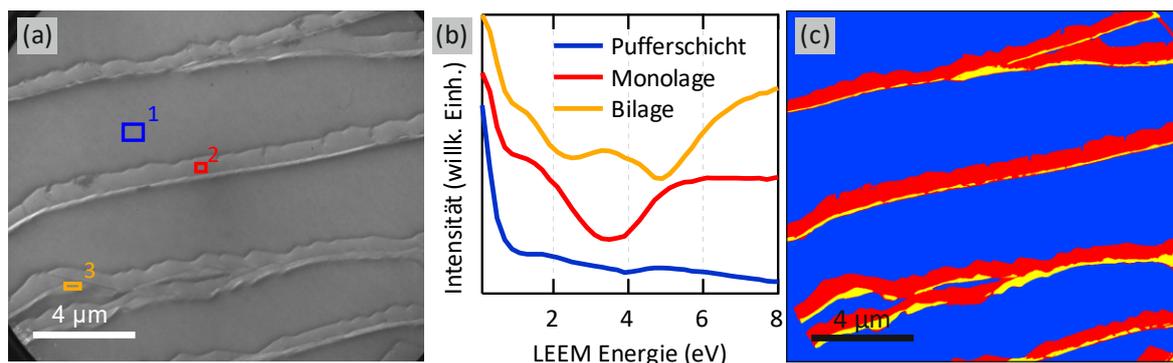


Abbildung 7.1: (a) Typisches LEEM-Bild einer Monolagen-Probe mit einer mittleren Bedeckung von etwa 0.4 ML, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 4.3 eV. (b) LEEM-Reflektivitätskurven von den in (a) markierten Bereichen. Die Kurven zeigen den typischen Verlauf einer Pufferschicht (Region 1), einer Monolage Graphen (Region 2) bzw. einer Bilage Graphen (Region 3). Durch die Zuordnung der Reflektivitätskurve jedes Pixels zu einer der charakteristischen Kurven aus (b) kann die lokale Bedeckung in einem Falschfarbenbild (c) dargestellt werden.

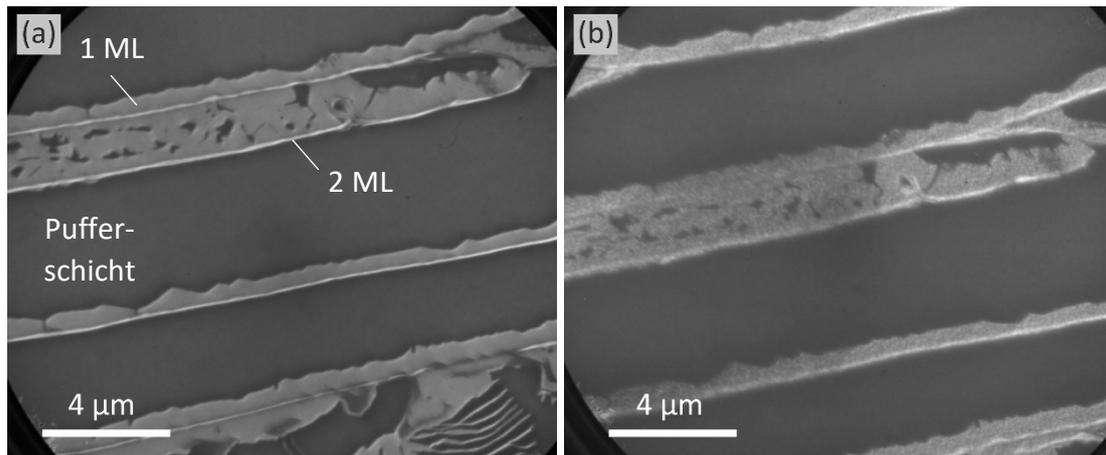


Abbildung 7.2: LEEM-Bilder einer Graphenprobe (Bedeckung 0.4 ML) vor (a) und nach (b) der Nickelabscheidung. Die verwendete Elektronenenergie beträgt 4.3 eV. Der Elektronenstrahlverdampfer wurde für 15 min bei $U = 670$ V, $I_E = 17.9$ mA und einem Fluss von 50 nA betrieben. Die resultierende mittlere Nickelschichtdicke beträgt 0.5 \AA und die zuvor glatte Oberfläche zeigt eine körnige Struktur, die vorzugsweise auf den MLG-Bereichen auffällt.

ist die Oberfläche zu einem großen Teil mit Pufferschicht bedeckt, wobei Monolagenbereiche typischerweise als Streifen an den Stufenkanten des Substrats wachsen. Direkt an diesen Stufenkanten treten auch sehr feine Streifen Bilagen-Graphen auf. Die lokale Schichtdicke im Messbereich stimmt hier hinreichend gut mit der mittels XPS bestimmten mittleren Schichtdicke überein.

Im Folgenden sollen die Ergebnisse nach der Nickelabscheidung vorgestellt werden. Da diese in-situ durchgeführt wurde, konnte ein Bereich der Probe mit sowohl Pufferschicht- als auch Monolagenbedeckung (vgl. Abbildung 7.1 (a)) gewählt werden, um eventuelle Unterschiede im Wachstum feststellen zu können.

In Abbildung 7.2 sind LEEM-Bilder der Probe bei 4.3 eV vor und nach der Nickelabscheidung bei Raumtemperatur gezeigt. Der Abscheideprozess wurde für 15 min bei einer Hochspannung von $U = 670$ V, einem Emissionsstrom von $I_E = 17.9$ mA und einem resultierenden Ionenfluss von 50 nA durchgeführt. Die mittlere Dicke der Nickelschicht beträgt 0.5 \AA und wurde aus den Ergebnissen der XPS-Messung¹ ermittelt. Die glatten Monolagenbereiche in Abbildung 7.2 (a) zeigen nach der Abscheidung in Abbildung 7.2 (b) eine deutlich rauere Oberfläche. Das kann auf die Bildung von Nanoclustern aus Nickelatomen hindeuten und ist in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen aus dem Verhältnis E_A/E_B . Hier sei jedoch darauf hingewiesen, dass sich die Adsorptionsenergie E_A in

¹ Wurden mehrere Abscheideprozesse nacheinander durchgeführt, fand die Bestimmung der Schichtdicke im Anschluss an den letzten Prozess unter der Annahme statt, dass ein konstanter Ionenfluss pro Zeiteinheit stets zu einem konstanten Anstieg der Schichtdicke führt.

[18] auf Adatome auf Graphen bezieht. Das Benetzungsverhalten auf der Pufferschicht kann sich davon unterscheiden.

Beim Vergleich der Monolagen- mit den Pufferschichtbereichen erscheint die Oberfläche letzterer deutlich glatter. Allerdings sind aufgrund der geringen Reflektivität der Pufferschicht (vgl. Spektrum in Abbildung 7.1 (b)) Kontraste auf dieser schwer zu erkennen. Dennoch könnte die Korrugation der Pufferschicht die Adsorption von Nickelatomen auf dieser begünstigen, sodass die Adsorptionsenergie für diese Atome hier größer ist als auf einer Monolage Graphen. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Lagerung von Proben unter Atmosphärenbedingung sichtbar. Hier verunreinigen Pufferschicht-Proben deutlich stärker als Monolagen-Proben (Bedeckung ≥ 1 ML). Diese Verunreinigung wird oft der Korrugation der Pufferschicht und damit verbunden der verstärkten Adsorption von Spezies wie Sauerstoff auf der Oberfläche zugeschrieben.

Im Anschluss wurde ein zweiter Abscheideprozess bei $U = 700$ V, $I_E = 15.7$ mA und einem Ionenfluss von 40 nA für 60 min durchgeführt und die Probe danach 30 min bei 400 °C im Vakuum angelassen. In Abbildung 7.3 (a) ist ein LEEM-Bild der Probe mit einer mittleren Dicke der Nickelschicht von nun 2.1 Å gezeigt. Wie bereits bei einer Bedeckung von 0.5 Å Nickel erscheinen die Monolagenbereiche gröber gekörnt als die Pufferschichtbereiche. Dies wird auch in den AFM-Aufnahmen (Abbildung 7.3 (b)) sichtbar, in denen die dünnen, vertikal verlaufenden Monolagenstreifen eine rauere Oberfläche zeigen als die dazwischen liegenden Bereiche Pufferschicht. Die AFM-Aufnahmen sind in der Regel so dargestellt, dass die individuellen Terrassen keine Neigung aufweisen. Eine Analyse der mittleren quadratischen Oberflächenrauheit ergibt im Mittel eine RMS-Rauheit (engl. *root mean square*) von 2.25 nm auf der Monolage und 0.76 nm auf der Pufferschicht. Hierbei sei erwähnt, dass die Bildqualität Einfluss auf das Ergebnis der RMS-Rauheit hat, auch wenn für die Analyse vorwiegend störungsfreie Bereiche gewählt wurden.

In Abbildung 7.3 (c) sind die Reflektivitätskurven von Pufferschicht-, Monolagen- und Bilagenbereichen vor und nach den Abscheideprozessen gezeigt. Alle Kurven sind auf der Energieachse auf das Vakuumniveau E_{Vak} der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert. Das Vakuumniveau wurde mit einer mathematischen Anpassung des MEM/LEEM-Übergangs nach Gopalan *et al.* durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.2) [142]. Vergleicht man die Kurven eines bestimmten Bereichs vor und nach der Bedampfung, wird die Verschiebung des mit dem Vakuumniveau assoziierten Einbruchs der Reflektivität zu größerer Energie deutlich. Dies ist in Abbildung 7.3 (c) exemplarisch für die Kurven der Pufferschicht angedeutet. Diese Verschiebung lässt eine Zunahme der Austrittsarbeit der betreffenden Bereiche mit steigender Nickelbedeckung schlussfolgern [142]. Für die Pufferschichtbereiche beträgt die Änderung zwischen der unbedeckten Probe und der Probe mit einer Bedeckung von 2.1 Å 0.62 eV, für Monolagenbereiche 0.47 eV und für Bilagenbereiche 0.25 eV. Die saubere Pufferschicht hat eine Austrittsarbeit von 3.89 eV [172], die damit geringer ist als die der Monolage (4.16 eV [172]) bzw. die der Bilage (4.3 eV [172]).

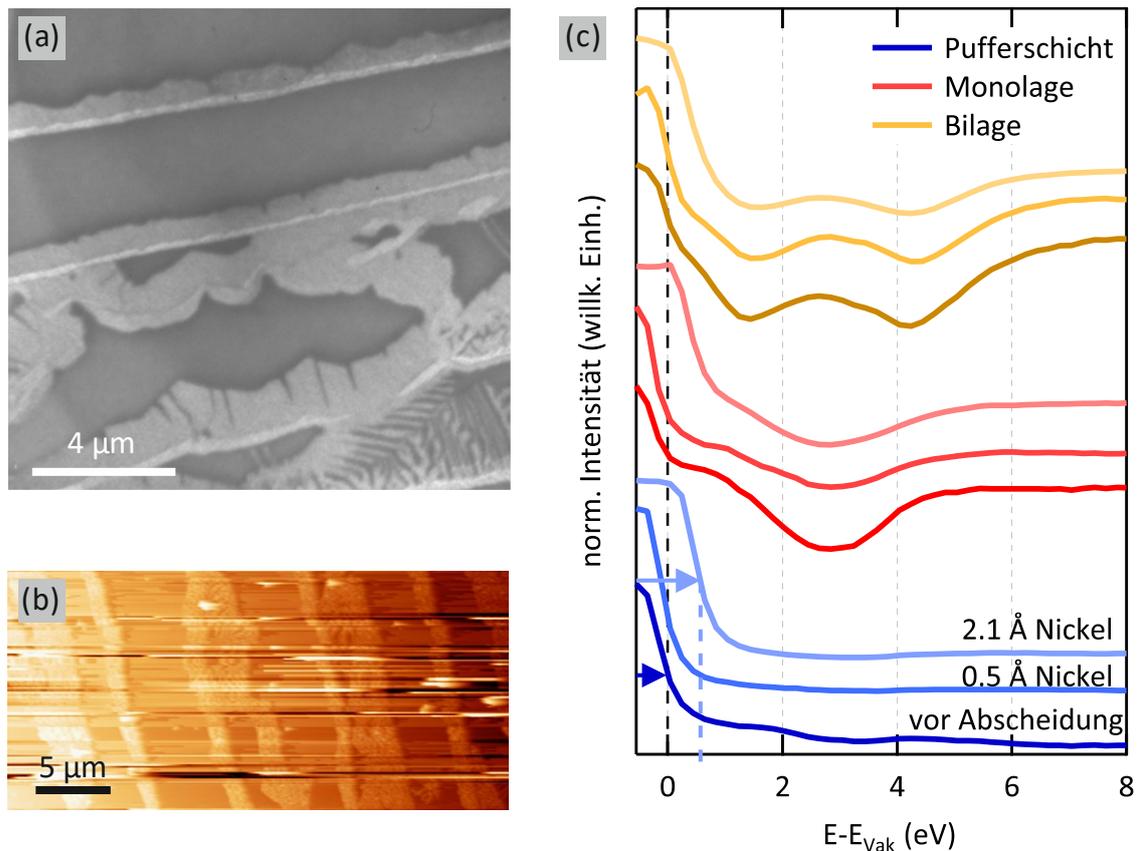


Abbildung 7.3: (a) Im LEEM-Bild nach dem Abscheidungsprozess und anschließendem Ausheizen bei 400 °C zeigt sich erneut eine körnige Struktur auf den Monolagenbereichen, die auf die Bildung von Nickelclustern schließen lässt. Die Elektronenenergie beträgt 4.3 eV. (b) Die AFM-Aufnahme der Probe deutet auf eine grobe Oberflächenstruktur auf den nahezu vertikal verlaufenden Monolagen Streifen hin, während die Pufferschichtbereiche dazwischen verhältnismäßig glatt sind. (c) Reflektivitätskurven von Bereichen mit Pufferschicht, Monolage bzw. Bilage vor und nach den beiden Verdampfungsschritten. Die Energieachse ist auf das Vakuumniveau der Pufferschicht vor der Bedampfung normiert.

Die Änderung der Austrittsarbeit hängt mit der Bedeckung durch die Nickelatome zusammen. Wird ein Atom auf der Festkörperoberfläche adsorbiert, bildet sich - je nach Form der Adsorption - aufgrund der vom Atom in den Festkörper oder umgekehrt transferierten Ladung (Chemisorption) oder durch die Wechselwirkung des Adatoms mit seiner Bildladung (Physisorption) ein Dipolmoment aus [153]. Das Feld dieses Dipols verändert die zu überwindende Potentialbarriere für Elektronen, die den Festkörper verlassen und damit die Austrittsarbeit [153,213]. Wie stark die Austrittsarbeit verändert wird, hängt u.a. von der Schichtdicke der Adsorbatlage ab [116,213]. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Adsorption von Cäsium auf beispielsweise Kupferoberflächen [214]. Die starke Verschiebung der Kurven in Abbildung 7.3 (c) kann mit einer stärkeren lokalen Nickelbedeckung der Pufferschicht zusammenhängen. Beim Vergleich der Kurven von Pufferschicht und Mono- bzw.

Bilagenbereichen nach der Abscheidung fällt auf, dass die Austrittsarbeit auf der Pufferschicht nun am größten ist. Interessanterweise bleibt die Energie der charakteristischen Dips in den Reflektivitätskurven für Mono- und Bilagengraphen für verschiedene Nickelbedeckungen unverändert (2.9 eV für die Monolage).

7.3 Temperatureinfluss auf das Wachstum

Um den Einfluss erhöhter Temperatur auf das Wachstum der Nickelschicht zu untersuchen, wurde eine Probe (Bedeckung 0.3 ML) bei konstanter Proben­temperatur von 300 °C in mehreren Schritten bedampft. Im ersten Schritt wurde der Verdampfer 30 min bei $U = 700$ V, $I_E = 14.7$ mA und einem Ionenfluss von 25 nA betrieben. Im zweiten Schritt wurden $U = 790$ V, $I_E = 15.1$ mA und ein Ionenfluss von 50 nA für 15 min verwendet. Die mittlere Nickelschichtdicke nach beiden Abscheidvorgängen beträgt 1.7 Å.

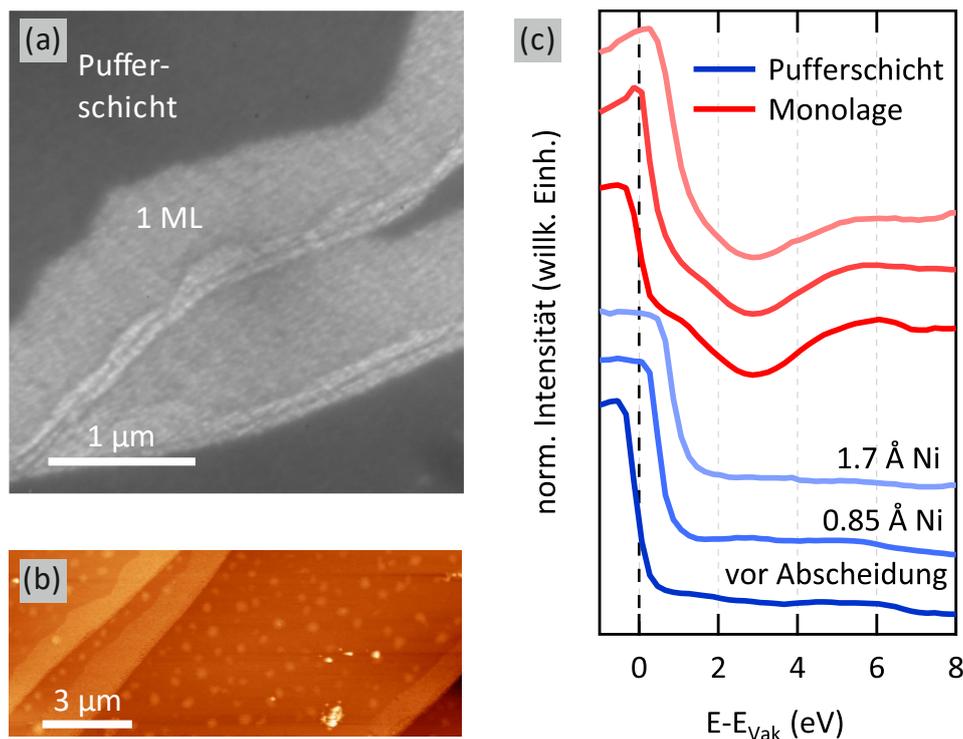


Abbildung 7.4: (a) LEEM-Bild ($E = 7.3$ eV) nach dem zweiten Abscheidvorgang bei einer Proben­temperatur von 300 °C und einer mittleren Nickelschichtdicke von 1.7 Å. (b) AFM-Aufnahme einer ähnlichen Position wie in (a). Auf den dünnen Monolagenstreifen zeigt sich wie in (a) eine raue Oberfläche, während sich auf der Pufferschicht große Cluster gebildet haben. Die Reflektivitätskurven (c) von Pufferschicht und Monolage zeigen eine Verschiebung zu größeren Energien mit zunehmender Nickeldicke. Alle Kurven sind auf die Vakuumenergie der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert, um den Trend zu verdeutlichen.

Wie bereits bei den vorangegangenen Experimenten zeigt die Oberfläche der Monolagenbereiche nach der Beschichtung mit Nickel eine rauere Oberfläche als zuvor (vgl. Abbildung 7.4 (a)). Das Wachstum bei erhöhter Proben­temperatur scheint demzufolge auch in Nanoclustern auf der Monolage zu resultieren, während die Pufferschicht vergleichsweise homogen erscheint. Im größeren Gesichtsfeld der AFM-Messung in Abbildung 7.4 (b) sind jedoch große Cluster auf der Pufferschicht und vereinzelt auf der Monolage zu sehen, die nach der Abscheidung bei Raumtemperatur nicht zu beobachten sind. Die großen Cluster sind etwa 3 nm hoch und haben einen Durchmesser von etwa 300 nm. Die Nanocluster auf der Monolage sind dagegen so klein, dass sie vom AFM nicht getrennt aufgelöst werden können. Als Vergleich soll deshalb wiederum die mittlere quadratische Oberflächenrauheit dienen. Auf den Monolagenbereichen beträgt diese hier etwa 0.6 nm und auf der Pufferschicht zwischen den großen Clustern etwa 0.35 nm. Tendenziell bestätigt sich das Ergebnis des vorherigen Experiments und die Nickel­deposition führt zu einer homogeneren Bedeckung auf der Pufferschicht. Jedoch hat die erhöhte Proben­temperatur dazu geführt, dass sich durch Kornvergrößerung große Nickelcluster bilden.

In Abbildung 7.4 (c) sind die Reflektivitätskurven von Pufferschicht- und Monolagenbereichen vor der Abscheidung und nach den Bedampfungsschritten zu sehen. Alle Kurven sind auf die Vakuumenergie der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert und es zeigt sich erneut, dass der MEM/LEEM-Übergang der Kurven mit zunehmender Nickelschicht­dicke zu höheren Energien schiebt. Die genaue Anpassung der Reflektivitätskurven ergibt, dass die Kurven der Pufferschicht um 0.6 eV nach der ersten und um weitere 0.35 eV nach der zweiten Abscheidung verschoben. Auf der Monolage beträgt die Verschiebung 0.25 eV und 0.37 eV. Im Vergleich mit der Abscheidung bei Raumtemperatur (Abbildung 7.3) ist die starke Verschiebung der Austrittsarbeit für geringe Bedeckungen auffällig. Im Experiment bei Raumtemperatur zeigt sich für eine Nickelbedeckung von 0.5 Å noch keine Verschiebung. Erst nach einem weiteren Abscheidungsprozess und anschließendem Anlassen kann eine Änderung im *mirror mode* beobachtet werden. Hierbei sei erwähnt, dass die Schicht­dicke im Zwischenschritt nicht separat bestimmt werden konnte und folglich nicht zwingend der tatsächlichen Schicht­dicke entspricht. Der charakteristische Dip in den Monolagenkurven bleibt auch in Abbildung 7.4 (c) konstant bei etwa 2.9 eV.

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, wie sich erhöhte Temperatur auf eine bereits gewachsene Schicht Nickel auf Bereichen unterschiedlicher Bedeckung auswirkt. Hierzu wurde eine Probe mit einer mittleren Graphenbedeckung von 0.9 Monolagen in-situ bedampft. Der Verdampfer wurde 20 min mit einer Hochspannung von $U = 700 \text{ V}$ und einem Emissionsstrom von $I_E = 20 \text{ mA}$ betrieben, sodass der Ionenfluss 120 nA betrug. Im Laufe des Abscheidungsprozesses musste der Ionenfluss jedoch auf 100 nA korrigiert werden¹. In Abbildung 7.5 (a) ist ein LEEM-Bild der Probe nach dem Prozess und anschließendem

¹ Aufgrund starker Schwankungen des Ionenflusses musste der Absolutwert reduziert werden, um eine stabile Depositionsrate gewährleisten zu können

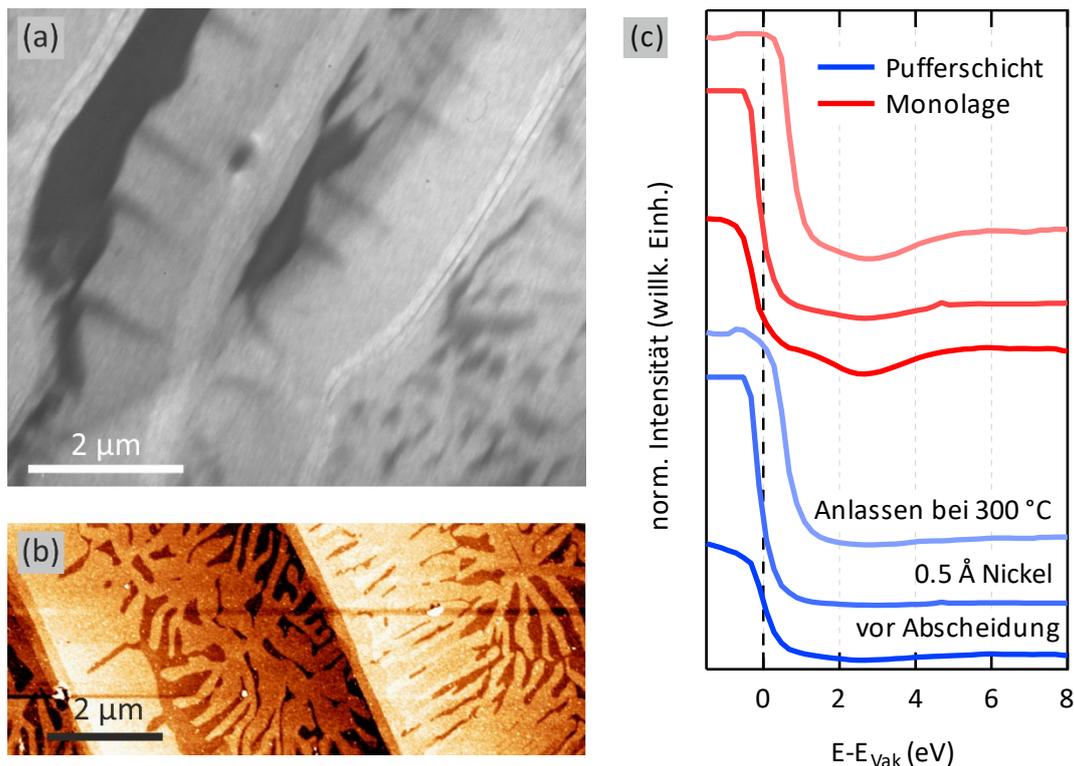


Abbildung 7.5: (a) LEEM-Bild nach dem Abscheidvorgang bei einer mittleren Nickelschichtdicke von 0.5 \AA und Anlassen bei etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$, aufgenommen bei 7.5 eV . (b) AFM-Aufnahme einer ähnlichen Position wie in (a). Auf den hellen Monolagenbereichen zeigt sich wie in (a) eine raue Oberfläche, wobei auch die Pufferschicht eine ähnliche Oberfläche zeigt. Die Reflektivitätskurven (c) von Pufferschicht und Monolage verschieben nicht nach dem Verdampfungsschritt, erst nach dem Anlassen. Alle Kurven sind auf die Vakuumenergie der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert, um den Trend zu verdeutlichen.

Anlassen bei etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt, auf welchem die Pufferschicht dunkelgrau, die Monolagenbereiche grau und vereinzelte Streifen Bilage hellgrau zu sehen sind. Wie nach den vorangegangenen Experimenten deutet sich auf dem Monolagen-Graphen eine körnige Struktur ab, während die Pufferschicht vergleichsweise glatt ist. Die AFM-Topografie in Abbildung 7.5 (b) zeigt, dass sich auf den Monolagenbereichen erneut Nanocluster gebildet haben, die teilweise auch auf der Pufferschicht zu sehen sind. Auf der Probe sind jedoch keine großen Cluster zu sehen, wie es nach der Abscheidung bei erhöhter Temperatur (Abbildung 7.4) zu beobachten ist. Aus verschiedenen Bildern wurde die RMS-Rauigkeit für Monolagen- und Pufferschichtbereiche gemittelt, sodass sich für erstere eine Rauigkeit von 0.42 nm und für letztere 0.36 nm ergibt. Es bestätigt sich, dass die Nickeldeposition auf der Pufferschicht zu einer glatteren Oberfläche als auf der Monolage führt, wobei der Unterschied zwischen den Bereichen hier deutlich geringer ausfällt als zuvor. Die Ursache hierfür kann die geringere mittlere Dicke der Nickelschicht von nur 0.5 \AA sein, die etwa 25-30% der vorangegangenen Experimente beträgt. In Abbildung 7.5 (c) sind die Reflektivitätskurven der Monolagen- und Pufferschichtbereiche vor bzw. nach der Abscheidung und nach dem

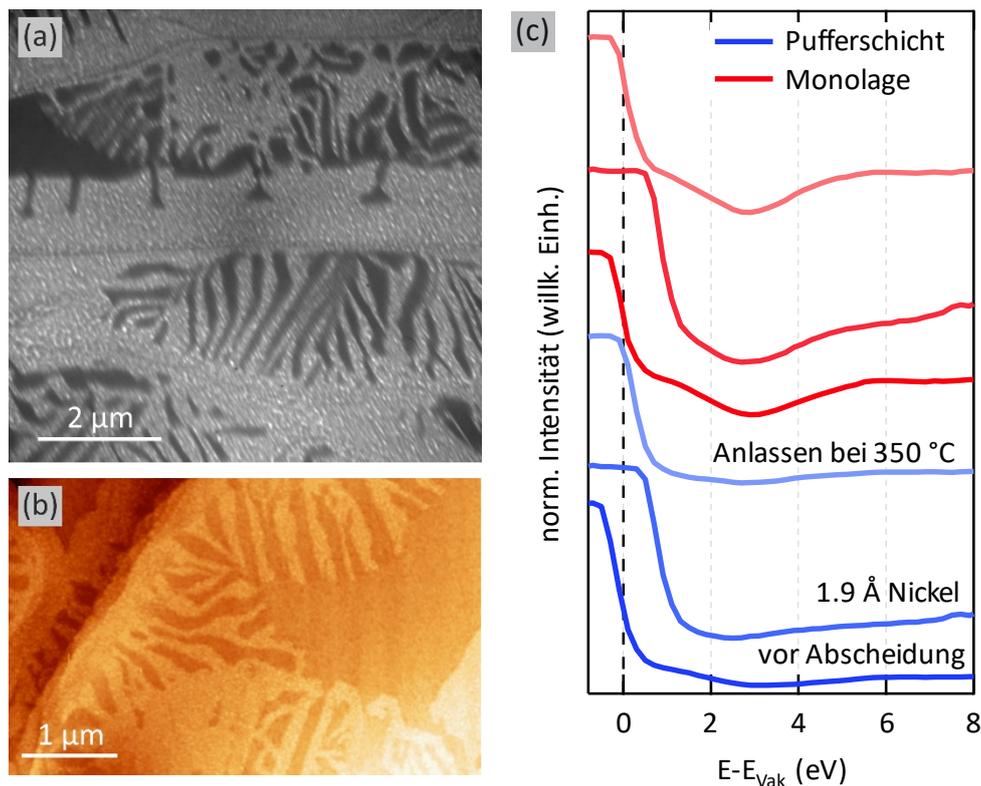


Abbildung 7.6: (a) LEEM-Bild nach dem Anlassen bei etwa 350 °C bei einer mittleren Nickelschichtdicke von 1.9 Å, aufgenommen bei 9.3 eV. Auf den hellgrauen Monolagenbereichen zeichnen sich Cluster ab, während die dunkelgraue Pufferschicht glatt ist. (b) Die AFM-Aufnahme einer ähnlichen Position wie in (a) zeigt ebenfalls Monolagen- und Pufferschichtbereiche, die jeweils eine körnige Struktur in der Topografie zeigen. In (c) sind die Reflektivitätskurven beider Bereiche vor der Abscheidung, mit 1.9 Å Nickel und nach dem anschließenden Anlassen bei 360 °C gezeigt. Die Kurven sind auf die Vakuumenergie der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert.

zusätzlichen Heizschritt dargestellt. Alle Kurven sind auf das Vakuumniveau der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert und es zeigt sich, dass direkt nach der Abscheidung keine Verschiebung in den Kurven auftritt (für beide Bereiche ergibt die Anpassung einen Wert kleiner als 0.1 eV). Das bestätigt die Ergebnisse des Experiments bei Raumtemperatur (Abbildung 7.3), welches in zwei Schritten durchgeführt wurde. Interessanterweise zeigen die Kurven nach dem Anlassen bei 300 °C eine Verschiebung von 0.78 eV und 0.63 eV für die Monolagen- und Pufferschichtbereiche. Im Vergleich zu den vorangegangenen Experimenten ist die Verschiebung hier für die Monolagenbereiche größer. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass zumindest für geringe Nickelbedeckungen die Monolagenbereiche stärker bedeckt werden als die Pufferschichtbereiche. Die Energie des *interlayer states* beträgt 2.8 eV und ist damit gut vergleichbar mit den vorherigen Ergebnissen.

In einem weiteren Experiment wurde die Dicke der Nickelschicht wieder erhöht. Die verwendete Probe epitaktischen Graphens hat eine nominelle Bedeckung von 1.2 Monolagen

und die Abscheidung wurde für 25 min bei Raumtemperatur, einer Hochspannung von $U = 650$ V und einem Emissionsstrom von $I_E = 21$ mA betrieben, woraus ein Ionenfluss von 80 nA resultierte. Die so entstandene Nickelschicht hat eine Dicke von 1.9 \AA . In Abbildung 7.6 (a) ist ein LEEM-Bild der Probe nach der Abscheidung und anschließendem Anlassen bei 350°C bei einer Elektronenenergie von 9.3 eV zu sehen. Verglichen mit der in Abbildung 7.5 (a) dargestellten Probe mit niedrigerer Bedeckung sind hier deutliche Cluster als Punktmuster auf der Oberfläche der hellgrauen Monolagenbereiche zu sehen. Dagegen ist die dunkelgraue Pufferschicht vergleichsweise glatt und homogen. Dies wird auch durch die Auswertung der RMS-Rauigkeit in den AFM-Aufnahmen bestätigt, von denen eine Messung in Abbildung 7.6 (b) gezeigt ist. Auf den Pufferschichtbereichen beträgt die RMS-Rauigkeit 0.16 nm , während der Wert auf den Monolagenbereichen mit 0.3 nm deutlich größer ist. Der Trend der vorangegangenen Experimente bestätigt sich auch für größere Nickelbedeckungen. In Abbildung 7.6 (c) sind die dazugehörigen Reflektivitätskurven dargestellt, die jeweils auf die Vakuumenergie der Pufferschicht vor der Abscheidung normiert sind. Hier zeigt sich für sowohl die Pufferschicht- als auch die Monolagenbereiche eine starke Verschiebung der Kurven von 0.84 eV bzw. 0.9 eV nach dem Abscheideprozess. Dies legt die Vermutung nahe, dass die starke Bedeckung mit Nickelatomen zu einer Vergrößerung der Austrittsarbeit geführt hat. Tatsächlich ist in diesem Fall die Verschiebung auf den Monolagenbereichen wie schon bei der dünneren Nickelschicht von 0.5 \AA (Abbildung 7.5) größer als auf den Pufferschichtbereichen. Durch das Anlassen im Vakuum bei 350°C verschieben die Kurven auf beiden Bereichen wieder zu kleinerer Energie; um 0.58 eV auf der Pufferschicht und um 0.82 eV auf den Monolagenbereichen. Auf den Monolagenbereichen wird damit fast die Ausgangsenergie des MEM/LEEM-Übergangs vor der Abscheidung wieder hergestellt. Für diese Beobachtung kann entweder die Reduktion der Nickelbedeckung durch desorbierende Nickelatome oder eine Umordnung derselben zu größeren Clustern verantwortlich sein. Durch die Kornvergrößerung sind weniger Nickelatome direkt auf dem Graphen oder der Pufferschicht adsorbiert, was in den ausgewerteten Bereichen die Austrittsarbeit sich dem Ausgangswert wieder angleichen lässt. Dieser Effekt ist auf den Bereichen der Monolage stärker als auf der Pufferschicht, was darauf hinweist, dass die Adsorptionsenergie E_A von Nickelatomen auf Graphen kleiner ist als auf der Pufferschicht.

7.4 Kornvergrößerung der Nickelcluster

Der Einfluss erhöhter Temperatur auf die bereits abgeschiedene Nickelschicht und deren Ordnung soll im Folgenden genauer untersucht werden. Hierzu wird eine Graphenprobe mit einer nominellen Bedeckung von 0.5 Monolagen Graphen jeweils vor und nach der Abscheidung und anschließendem Anlassen mit LEEM- und AFM-Messungen charakterisiert. Bei einer Probe mit dieser Bedeckung ist es möglich, Unterschiede zwischen Pufferschicht- und Monolagenbereichen im Bedeckungsverhalten zu untersuchen. Hierzu wurde für die Charakterisierung im Niederenergie-Elektronenmikroskop und AFM jeweils die identische

Stelle für alle Bedampfungsschritte untersucht. Der Abscheidvorgang wurde bei Raumtemperatur sowie einer Hochspannung $U = 680 \text{ V}$, einem Emissionsstrom von $I_E = 19 \text{ mA}$ und somit bei einem Ionenfluss von 50 nA betrieben. Nach 10 bzw. zusätzlichen 20 min Verdampfungszeit wurden die Charakterisierungsschritte durchgeführt. Aus den Ergebnissen der XPS-Messungen zu diesen Zeitpunkten ergab sich eine mittlere Dicke der abgeschiedenen Nickelschicht von 0.6 \AA und 1.7 \AA .

In Abbildung 7.7 ist die AFM-Topografie einer Stelle der Probe vor und nach der Nickelabscheidung bzw. nach dem zusätzlichen Anlassen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt. Hierzu musste die Probe zwischen verschiedenen Anlagen durch atmosphärische Bedingungen transportiert werden. Die AFM-Aufnahmen fanden ebenfalls in atmosphärischen Bedingungen statt. Abbildung 7.7 (a) zeigt die Topografie vor der Abscheidung. Die Oberfläche ist glatt und es zeigen sich lediglich Höhenunterschiede aufgrund der Stufen des Substrats und des Übergangs zwischen Pufferschicht- und Monolagenbedeckung. Der RMS-Wert der Rauigkeit auf der Pufferschicht beträgt 0.1 nm und auf der Monolage 0.05 nm , wobei die Bereiche unterschiedlicher Graphenbedeckung aus dem Vergleich mit der LEEM-Messung an dieser Position (Abbildung 7.8) identifiziert wurden. Statistisch ist die Oberfläche der Monolage demnach glatter als die der Pufferschicht (in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Lauffer *et al.* [63]). In Abbildung 7.7 (b) ist die Oberfläche der Probe mit einer Bedeckung von 0.6 \AA Nickel gezeigt. Wie bereits in vorangegangenen Experimenten ist die Bildung von Clustern zu sehen. Diese findet sowohl auf der Pufferschicht als auch der Monolage statt. Auffällig ist dabei, dass auf den Pufferschichtbereichen selbst nur kleinere Cluster zu sehen sind aber ein Großteil aller Cluster an Übergängen von Pufferschicht- zu Monolagenbereichen bzw. Stufenkanten des Substrats entstanden ist. Die Cluster sind etwa 5 nm bis 20 nm hoch und haben einen Durchmesser von 100 nm bis 300 nm . Aufgrund der Höhe der Cluster ist im Topografiebild die gekörnte Struktur auf der Oberfläche nicht zu sehen. Jedoch gibt der RMS-Wert zwischen den gebildeten Clustern Hinweise auf diese. Im Mittel ergibt sich ein RMS-Wert von 0.39 nm auf der Pufferschicht und von 0.42 nm auf den Bereichen der Monolage. Verglichen mit der Probe im Ausgangsfall sind beide Bereiche deutlich rauer geworden, was mit der Bildung von Nanoclustern und der daraus resultierenden körnigen Struktur der Oberfläche in Zusammenhang gebracht werden kann. Auch hier bestätigt sich wieder, dass die Nukleation auf der Pufferschicht zu einer homogeneren Oberfläche als auf der Monolage führt. Jedoch ist der Unterschied vergleichsweise gering, was auf die geringe Bedeckung zurückgeführt werden kann. Nach dem Anlassen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich ein Bild wie in Abbildung 7.7 (c). Die Zahl der sichtbaren Cluster hat sich durch die erhöhte Temperatur verringert, während die größeren Cluster weiter gewachsen sind. Dieser Vorgang der Kornvergrößerung durch das Zuführen von thermischer Energie ist für Nickelcluster auf Graphen aufgrund der kleinen Energiebarriere $E_B - E_A$ nicht überraschend. Die größeren Cluster an den Stufenkanten und Pufferschicht-Monolage-Übergängen bleiben dabei erhalten und wachsen, während kleinere Cluster vor allem auf der Pufferschicht verschwinden oder

schrumpfen. Zum Teil entstehen jedoch neue Cluster, wie durch den blauen Pfeil in Abbildung 7.7 (c) gekennzeichnet ist.

Bereits in den vorangegangenen Experimenten wurde festgestellt, dass die Benetzung durch Nickelatome auf der Pufferschicht homogener ist. Das lässt eine größere Adsorptionsenergie E_A der Nickelatome auf der Pufferschicht und somit eine geringere thermische Stabilität $E_B - E_A$ von Clustern auf dieser schlussfolgern. Durch das Anlassen verändert sich die Rauigkeit der Oberfläche zwischen den großen Clustern nur geringfügig. Jetzt ergibt sich ein RMS-Wert von 0.44 nm auf der Pufferschicht und von 0.53 nm auf der Monolage.

In Abbildung 7.7 (d) ist die AFM-Topografie nach einem weiteren Abscheidvorgang und anschließendem Anlassen bei 400 °C gezeigt. Die mittlere Schichtdicke des Nickels beträgt nun 1.7 Å. Es zeigt sich, dass die größeren Cluster größtenteils erhalten bleiben und erneut auch Cluster auf der Pufferschicht auftreten. Auffällig ist, dass sich einzelne Cluster aufgelöst haben (beide in Abbildung 7.7 (c) durch Pfeile markierten Cluster sind in (d) nicht nachzuweisen). Die Ursache hierfür kann einerseits das zweite Anlassen bei 400 °C sein, bei dem die Nickelatome zu energetisch günstigeren Positionen diffundiert sind oder die AFM-Spitze selbst hat einige der höheren Cluster bewegt. Die RMS-Rauigkeit beträgt nun 0.41 nm

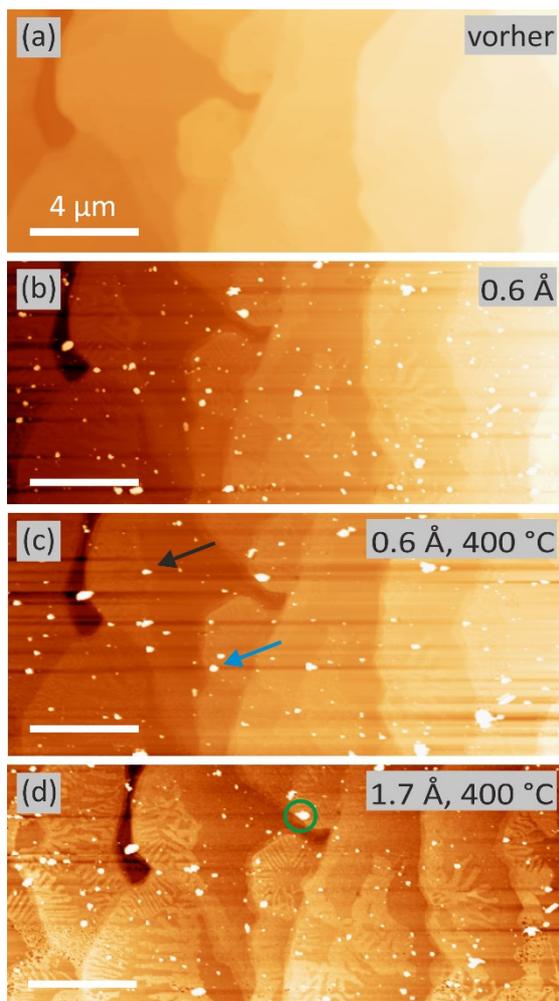


Abbildung 7.7: (a) AFM-Topografie der Probe vor dem Abscheidvorgang und (b) nach der Abscheidung von 0.6 Å Nickel. Die adsorbierten Nickelatome führen zur Bildung von vielen kleineren Clustern. (c) AFM-Topografie der Position aus (a, b) nach dem Anlassen der Probe bei einer Temperatur von 400 °C im Ultrahochvakuum. Einige der kleineren Cluster haben sich aufgelöst, während größere Cluster gewachsen sind. Insgesamt hat sich die Zahl der Cluster verringert, jedoch entstehen auch neue Cluster, wie durch den blauen Pfeil gekennzeichnet. (d) Nach einem weiteren Abscheidvorgang beträgt die Nickelschichtdicke 1.7 Å und nach dem Anlassen bei 400 °C ist die Position der meisten Cluster unverändert. Jedoch hat die Größe der Cluster nochmals zugenommen aber teilweise haben sich auch Cluster aufgelöst (gekennzeichnet durch beide Pfeile in (c)). Das grün markierte Cluster ist auch im LEEM-Bild in Abbildung 7.8 (c) zu erkennen.

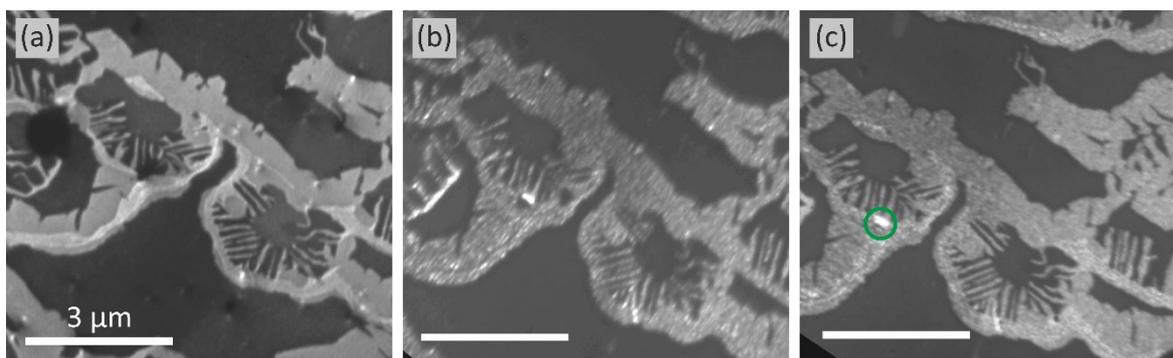


Abbildung 7.8: LEEM-Bilder der Probe (a) vor und (b) nach der Abscheidung von 0.6 \AA und (c) 1.7 \AA Nickel und anschließendem Anlassen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Alle Messungen wurden bei einer Elektronenenergie von 8.8 eV und ausschließlich mit dem spekularen Reflex des Beugungsbildes aufgenommen. Die adsorbierten Nickelatome bilden Nanocluster, die zur gekörnten Struktur vor allem auf den hellgrauen Monolagenbereichen führen. In (c) ist das Cluster aus Abbildung 7.7 (c) markiert.

auf der Pufferschicht und 0.53 nm auf den Bereichen der Monolage und stimmt damit gut mit den Werten nach dem vorangegangenen Heizschritt bei einer Nickelbedeckung von 0.6 \AA überein. An der Struktur der Körnung zwischen den größeren Clustern hat mit fortlaufender Abscheidung demzufolge keine nennenswerte Änderung stattgefunden. Das kann auch in den LEEM-Bildern der identischen Position in Abbildung 7.8 gesehen werden. Hier zeigt sich, dass bereits ab einer Nickelbedeckung von 0.6 \AA (Abbildung 7.8 (b)) die Oberfläche der Monolagenbereiche eine körnige Struktur zeigt, die sich auch nach der Abscheidung von insgesamt 1.7 \AA (Abbildung 7.8 (c)) nicht merklich verändert. Interessanterweise fällt auch hier die scheinbar glatte Oberfläche der Pufferschicht auf, die den RMS-Ergebnissen zufolge eine mit der Monolage vergleichbare Rauigkeit zeigen sollte. Die Ursache hierfür kann in der deutlich geringeren Intensität der von der Pufferschicht reflektierten Elektronen gefunden werden, sodass strukturelle Details hier nicht eindeutig zu erkennen sind. Die größeren Cluster, die in den AFM-Aufnahmen zu sehen sind, zeigen sich in den LEEM-Messungen verstärkt bei geringen Elektronenenergien, da die langsameren Elektronen verstärkt von Inhomogenitäten des elektrischen Feldes in der Nähe der Nickelcluster abgelenkt werden. Bei einer Elektronenenergie von 8.8 eV sind diese Cluster lediglich durch überdurchschnittlich helle oder dunkle Stellen im LEEM-Bild zu erkennen. Die Position dieser Stellen stimmt jedoch gut mit den Clustern aus der AFM-Topografie überein (beispielsweise in der grünen Markierung).

Außerdem wurden aus den LEEM-Messungen wiederum die Reflektivitätskurven extrahiert und aus diesen die Verschiebung des mit dem Vakuumniveau assoziierten Einbruchs der Reflektivität bestimmt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird an dieser Stelle auf die Darstellung der Einzelspektren verzichtet und die Verschiebung des Vakuumniveaus für die einzelnen Messungen ist in Abbildung 7.9 für die sukzessiven Abscheide- und Heizprozesse dargestellt. Vor der Abscheidung ist das Vakuumniveau der Monolage leicht zu höheren

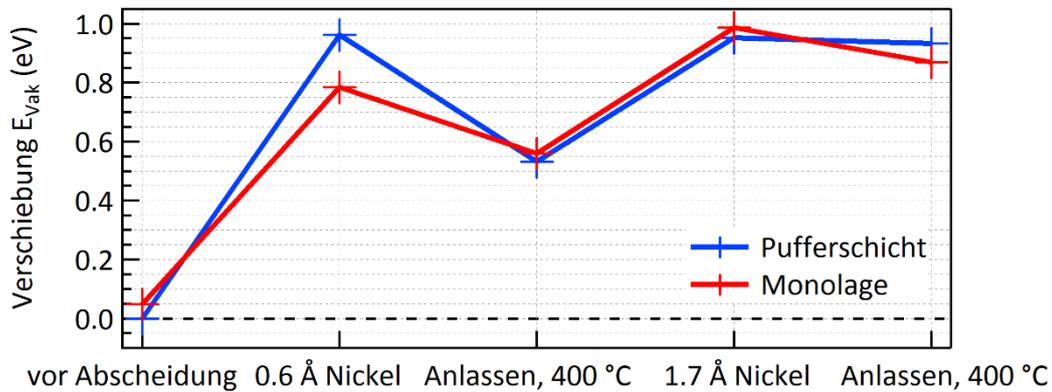


Abbildung 7.9: Verschiebung der Vakuumenergie E_{Vak} relativ zum Vakuumniveau der Pufferschicht vor der Abscheidung für verschiedene Nickelbedeckungen und jeweils vor und nach dem Anlassen im UHV bei 400 °C. Während die Verschiebung durch zusätzliche Abscheidung größer wird, nimmt sie durch zugeführte thermische Energie ab.

Energien verglichen mit der Pufferschicht verschoben. Dies ist zu erwarten, da die Verschiebung mit der Austrittsarbeit verbunden ist und diese für Monolagen Graphen leicht größer als für die Pufferschicht ist [172]. Nach der Abscheidung von 0.6 Å Nickel ist für die Pufferschicht und die Monolagenbereiche eine Verschiebung auf 0.9 eV bzw. 0.72 eV zu beobachten. Diese wird beim anschließenden Anlassen bei 400 °C teilweise rückgängig gemacht, sodass der Einbruch bei 0.46 eV bzw. 0.49 eV liegt. Durch zusätzliches Nickel (Gesamtschichtdicke 1.7 Å) verschiebt das Vakuumniveau zu 0.88 eV für die Pufferschichtbereiche und zu 0.92 eV für die Monolagenbereiche. Nachträgliches Heizen der Probe beeinflusst das Vakuumniveau in den Kurven nur noch geringfügig, sodass die Pufferschicht 0.87 eV und die Monolage 0.8 eV Verschiebung zum Ausgangswert zeigt. Insgesamt zeigt sich auch hier der Trend, dass die Abscheidung von zusätzlichem Nickel die Austrittsarbeit vergrößert. Im ersten Prozess verschiebt diese auf der Pufferschicht dabei deutlich stärker, weshalb von einer schnelleren Bedeckung der Pufferschicht mit Nickelatomen auszugehen ist. Beim Anlassen kommt es zur Umordnung des Nickels auf der Probenoberfläche zu größeren Clustern, wodurch die mittlere Austrittsarbeit zwischen den Clustern wieder leicht sinkt. Bei größeren Bedeckungen ist dieser Effekt schwächer.

Zusätzlich wurden zu den Messungen im Niederenergie-Elektronenmikroskop auch Beugungsbilder der Probe gemessen. In Abbildung 7.10 sind typische LEED-Bilder einer Probe vor und nach der Abscheidung von Nickel bzw. anschließendem Anlassen bei 310 °C dargestellt. Vor der Abscheidung zeigt sich das typische Beugungsbild einer Monolage Graphen mit den deutlichen Satellitenreflexen um den spekularen Reflex und den schwach sichtbaren Reflexen des Substrats. Nach der Abscheidung ist der inelastische Untergrund der Messung deutlich stärker. Zusätzliche Reflexe durch das abgeschiedene Nickel sind nicht erkennbar. Nach dem Anlassen sind die Graphen-Reflexe wieder deutlicher zu erkennen. Die Bildung von Nickelclustern und damit verbunden größere Flächen unbedeckter Monolage

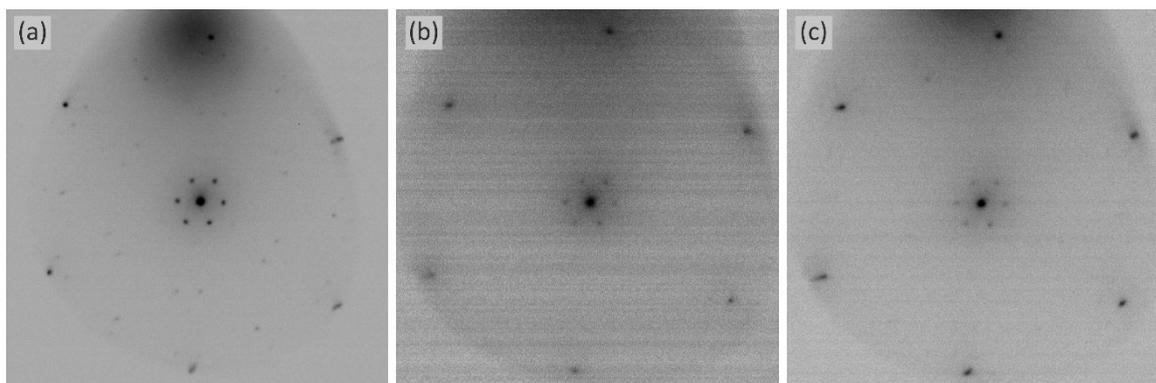


Abbildung 7.10: LEED-Bilder einer Probe vor (a) und nach der Abscheidung von 0.5 Å Nickel (b) bzw. nach anschließendem Anlassen bei 310 °C (c). Die Elektronenenergie in (a) beträgt 40 eV und in (b), (c) 50 eV.

können hier die Ursache sein. Zusätzliche Reflexe durch geordnetes Nickel sind aber auch hier nicht zu beobachten. Eine mögliche Vermutung ist das Wachstum von Nickel in der hexagonalen (111)-Orientierung. In dieser Kristallebene beträgt die Gitterkonstante 2.5 Å, wodurch das Gitter dem von Graphen mit einer Gitterkonstante von 2.46 Å stark ähnelt [215]. Im LEED-Bild wäre dann kein neuer Reflex zu erwarten, wenn das Nickel passgenau auf der Graphenschicht wächst, indem sich in jedem Ring des Graphengitters genau ein Nickelatom befindet. Beide Gitter wären gleich orientiert und der neue Nickelreflex würde genau mit der Position des Graphenreflexes übereinstimmen. Allerdings zeigt auch die energieabhängige Intensität der LEED-Reflexe keine Anzeichen auf eine geordnete Nickelschicht. Von einer langreichweitigen Ordnung der Nickelatome untereinander ist daher nicht auszugehen.

7.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend lassen sich aus den vorgestellten Experimenten einige Trends für die Abscheidung von Nickel auf der Pufferschicht und Monolagen-Graphen ableiten. Generell zeigt das Nickel auf der Pufferschicht eine homogenere, glattere Oberfläche als auf der Monolage. Sowohl durch die körnige Struktur in den Mikroskopie-Aufnahmen als auch durch Auswertung der RMS-Werte der Oberflächenrauigkeit wurde die Bildung von Nanoclustern verstärkt auf der Monolage deutlich. Die glattere Oberfläche der Pufferschicht lässt auf eine höhere Adsorptionsenergie E_A der Nickelatome auf dieser schlussfolgern, sodass auf der Pufferschicht am ehesten Frank-van der Merwe-Wachstum zu erwarten ist. Gleichzeitig zeigt die mit der Abscheidung einhergehende Verschiebung des MEM/LEEM-Übergangs in den Reflektivitätskurven und die damit verbundene höhere Austrittsarbeit, dass sowohl Pufferschicht als auch Monolage mit Nickel bedeckt werden. In den meisten Fällen ist diese Verschiebung auf der Pufferschicht stärker, wodurch auf eine bevorzugte Bedeckung dieser geschlossen werden kann. Das Anlassen bei 300 °C führt bei sehr geringer Nickelbedeckung zur Erhöhung der Austrittsarbeit auf den Pufferschicht- und Monolagenbereichen, während

Anlassen bei mindestens 350 °C die Verringerung der Austrittsarbeit zur Folge hat. Ein mögliches Szenario ist die Bildung von Clustern bei erhöhter Temperatur ab 350 °C, wenn auf der Oberfläche diffundierende Nickelatome auf weitere Atome bzw. bereits gebildete Cluster treffen. Zusätzlich wird die Vermutung durch den Anstieg der RMS-Rauigkeit und die Kornvergrößerung großer Cluster nach dem Anlassen bestärkt. An dieser Stelle sei auf die Abbildung 7.7 und Abbildung 7.9 verwiesen, da hier die reduzierte Austrittsarbeit mit der Kornvergrößerung einhergeht. Es ist nicht auszuschließen, dass ein Teil der Nickelatome bei Temperaturen ab 350 °C von der Oberfläche desorbiert und die Austrittsarbeit deshalb sinkt. Zwischen der Abscheidung bei Raumtemperatur mit anschließendem Anlassen und der Abscheidung bei erhöhter Temperatur konnte jedoch kein systematischer Unterschied festgestellt werden.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass einige Experimente auch einen stärkeren Anstieg der Austrittsarbeit auf den Monolagenbereichen gezeigt haben, was auf eine stärkere Bedeckung der Monolagenbereiche hindeutet (Abbildung 7.5 und Abbildung 7.6). Tatsächlich wurde dies bei den Proben mit der höchsten mittleren Graphenbedeckung beobachtet (0.9 ML bzw. 1.2 ML), die demzufolge den geringsten Anteil Pufferschicht zeigen. Eine mögliche Erklärung ist, dass zum Zeitpunkt der Messung die Menge Nickel auf der Probe bereits ausreichend war, um eine maximale Bedeckung der wenigen Pufferschichtbereiche zu bewirken. Dafür spricht die in diesen Fällen dennoch sehr starke Verschiebung der Reflektivitätskurven (0.84 eV und 0.63 eV). Der größere Teil der abgeschiedenen Nickelatome hat hier zur Bildung der Nanocluster auf der Monolage und damit zur zunehmenden Verschiebung der Reflektivitätskurven der Monolage beigetragen. Auf Proben mit geringerer Graphenbedeckung ist dieser Effekt nicht zu beobachten gewesen (Abbildung 7.3 (Bedeckung 0.4 ML), Abbildung 7.4 (Bedeckung 0.3 ML), Abbildung 7.9 (Bedeckung 0.5 ML)).

Außerdem zeigt sich ein Unterschied in der mit erhöhter Temperatur einhergehenden Kornvergrößerung zwischen Pufferschicht und Monolage. Auf der Pufferschicht werden hierdurch große Cluster reduziert und die RMS-Rauigkeit zwischen diesen bleibt nahezu unverändert, während die steigende Rauigkeit auf der Monolage auf wachsende Nanocluster hindeutet. Da die Adsorptionsenergie E_A auf der Pufferschicht offensichtlich größer ist als auf der Monolage, ist auch diese Beobachtung in einem einfachen Ansatz mit der kleineren thermischen Stabilität der Cluster ($E_B - E_A$) zu vereinbaren. Für geringe Nickelbedeckungen erleichtert die Korrugation der Pufferschicht das Wachstum homogener Schichten und verhindert das Entstehen größerer Cluster.

8 Zusammenfassung

Graphen ist einerseits selbst ein vielversprechendes Material für zukünftige Anwendungen in der Nanoelektronik und andererseits Prototyp und Wegbereiter für eine Vielzahl neuer zweidimensionaler Systeme. Das epitaktische Wachstum von Graphen auf Siliziumkarbid beruht auf der Graphitisierung der SiC(0001)-Oberfläche unter atmosphärischem Druck in Argon und birgt das Potential der Herstellung von Graphen auf dem Maßstab ganzer Wafer [61]. Durch den Einsatz eines Fotolacks im polymer-unterstützten Sublimationswachstum (engl. *polymer-assisted sublimation growth* – PASG) wird die Homogenität und Morphologie der Schichten zusätzlich verbessert, wodurch sich auch neue Einblicke in die Wechselwirkung mit dem Substrat ergeben. Eine zweite Möglichkeit der Graphensynthese stellt die chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition* – CVD) auf geeigneten Substraten wie Metalloberflächen dar, die jedoch die Notwendigkeit des Transfers auf ein Zielsubstrat mit sich bringt. Dieser Ansatz wird auch zur Herstellung neuer, zweidimensionaler Schichten verfolgt, weshalb sich hier die Erkenntnisse aus der Graphenherstellung auf ein breites Feld erweitern lassen. Für die Integration des Materials in elektronischen Bauelementen ist darüber hinaus die Wechselwirkung mit möglichen Kontaktmaterialien von entscheidender Bedeutung.

Die Grundlage für eine Vielzahl von Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit bildet im Sublimationswachstum in Argon hergestelltes Graphen [61], das mitunter lokale Unterschiede in der Bedeckung aufweist. Durch den Einsatz eines Fotolacks im polymer-unterstützten Sublimationswachstum wird die Nukleation der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion beschleunigt und hierdurch die Homogenität und Morphologie der resultierenden Graphenschicht verbessert [11,89]. Die Schichtdicke und die Struktur nach dem Prozess wurden hauptsächlich mit röntgeninduzierter Photoelektronen-Spektroskopie (engl. *X-ray induced photoelectron spectroscopy* – XPS) und Rasterkraft-Mikroskopie (engl. *atomic force microscopy* – AFM) charakterisiert. Für die in der Arbeitsgruppe verwendeten Hochtemperaturöfen wurden die Prozessparameter erarbeitet, die zu PASG-Graphen mit Monolagen-Bedeckung und minimaler Stufenhöhe des SiC-Substrats führen. Reproduzierbares Monolagen-Graphen mit minimaler Stufenhöhe kann in einem Prozess mit anfänglichem Ausheizen, darauffolgendem Abkühlen nahe Raumtemperatur und anschließend drei Temperaturschritten von 1200 °C, 1400 °C und 1700 °C erreicht werden. Eine Gesamtrezeptur des PASG-Prozesses mit den angepassten Prozessparametern ist in Anhang 1 gegeben. Auf chemisch-mechanisch polierten Wafern ohne Polierriefen kann der PASG-Prozess ohne den für das Sublimationswachstum typischen Schritt des Wasserstoffätzens durchgeführt werden. Dies trägt zur Minimierung der resultierenden Stufenhöhe bei und fördert hierdurch die Homogenität der Schichtdicke. Mit dem PASG-Ansatz konnte (bei niedrigerer Endtempera-

tur) außerdem die Präparation einer homogenen $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion demonstriert werden, die den Ausgangspunkt für die Herstellung von quasi-freistehendem Monolagen-Graphen (QFMLG) bildet. Weiterführende Untersuchungen zur Ausweitung des PASG-Prozesses auf Wafer mit großem Fehlwinkel (*off-axis*) und auf die kohlenstoffterminierte Seite des Substrats wurden im Rahmen dieser Arbeit begleitet und zeigen ebenfalls Verbesserungen zum herkömmlichen Sublimationswachstum.

Die über große Bereiche homogene Bedeckung von PASG-Graphen auf SiC ermöglicht gezielte Untersuchungen zu Versetzungen im Graphen mit dem Niederenergie-Elektronenmikroskop (engl. *low-energy electron microscope* – LEEM). In Dunkelfeld-Messungen, die mit nicht spekularen Beugungsreflexen durchgeführt werden, können Domänen unterschiedlicher Stapelfolge identifiziert werden. Die Domänen können als paralleles Linienmuster (Monolagen-Graphen) oder in unregelmäßiger aber häufig dreieckiger Form (Bilagen- und Multilagen-Graphen) auftreten. Mit zunehmender Schichtdicke wächst auch die Domänengröße. Versetzungen dieser Art wurden bereits von Butz *et al.* [165] bzw. de Jong *et al.* [42] beobachtet und auf Verspannungen zwischen den Graphenschichten zurückgeführt. Nun konnten diese Versetzungen auch in PASG-Graphen nachgewiesen werden. Durch die Interkalation von Wasserstoff kann die Pufferschicht vom Substrat entkoppelt werden, sodass die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion in QFMLG und Monolagen-Graphen in quasi-freistehendes Bilagen-Graphen (QFBLG) umgewandelt wird [169]. In Dunkelfeld-Messungen konnte gezeigt werden, wie sich die Form der Stapeldomänen durch die Interkalation ändert. Während in Monolagen-Graphen parallele Versetzungslinien überwiegen, ist die QFBLG von dreieckigen Domänen dominiert. Das weist auf eine Veränderung der Verspannung zwischen den Lagen während der Interkalation hin, was in Einklang mit den Ergebnissen anderer Methoden steht [69,174].

Der PASG-Prozess lässt sich mit einem *step flow*-Modell beschreiben [179], in dem das Wachstum ausschließlich durch die Zersetzung der Stufenkanten des Substrats stattfindet und diese im Zuge dessen „zurückfließen“. Die Zersetzung auf den Terrassen ist aufgrund der beschleunigten Nukleation der Pufferschicht unterdrückt. Auf Wafern mit sehr kleinem Fehlwinkel (etwa 0.01°) können so Streifen aus Monolagen-Graphen an den Stufenkanten des Substrats wachsen, die durch Bereiche mit $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Bedeckung getrennt sind. Durch die gezielte Entkopplung letzterer kann eine Sequenz aus (n-dotierten) MLG- und (p-dotierten) QFMLG-Bereichen hergestellt werden. Winkelaufgelöste Photoelektronen-Spektroskopie (engl. *angle-resolved photoelectron spectroscopy* – ARPES) zeigt zwei verschobene Dirac-Kegel, deren Energiedifferenz auf Ladungstransfer zwischen den unterschiedlich dotierten Bereichen hindeutet. Die lokale Auswertung des MEM/LEEM-Übergangs deutet darauf hin, dass der Bereich des Ladungstransfers etwa 150 nm in die QFMLG-Bereiche hineinreicht. Das steht im Kontrast zu tunnelspektroskopischen Ergebnissen, die die Breite von pn-Übergängen in Graphen auf unter 5 nm abschätzen konnten [175]. Für

weiterführende Untersuchungen bietet dieses System durchaus eine interessante Grundlage.

Durch die beschleunigte Nukleation der Pufferschicht im PASG-Prozess kann die für das Sublimationswachstum charakteristische Stufenbündelung, das Zusammenlaufen einzelner Stufen, unterbunden werden. Hierdurch ist es erstmals möglich, Graphen auf unterschiedlichen Terminierungen des SiC-Substrats systematisch zu untersuchen. Durch den komplementären Einsatz von AFM-Messungen sowie LEEM Hell- und Dunkelfeld-Mikroskopie können die Terminierungen identifiziert werden. Im Rahmen der Arbeit konnte erstmals die Abhängigkeit der Elektronen-Reflektivität von Graphen und der Energie des charakteristischen *interlayer states* von der Oberflächenterminierung des Substrats demonstriert werden. In der Arbeit von Sinterhauf *et al.* wurde ein ähnlich systematischer Einfluss der Terminierung auf den Flächenwiderstand der Graphenschicht beobachtet und Unterschiede in der Defektstruktur der Pufferschicht als Ursache vorgeschlagen [12]. Dagegen haben Momeni Pakdehi *et al.* in XPEEM-Messungen Hinweise auf eine veränderte Graphen-Dotierung auf den Terminierungen gefunden und diese mit der spontanen Polarisation des Substrats in Verbindung gebracht [179]. Unterschiede in der Dotierung konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht festgestellt bzw. auf weniger als 20 meV abgeschätzt werden, sodass die Dotierung keine endgültige Erklärung für die Variation des Flächenwiderstands liefern kann. Jedoch können auch nach der Entkopplung der Pufferschicht Unterschiede in der Reflektivität beobachtet werden, wodurch die Rolle der Pufferschicht in deren Entstehung in Frage gestellt wird. Messungen des Flächenwiderstands auf den Terrassen nach der Interkalation könnten einen weiteren Hinweis auf die tatsächliche Ursache liefern. Ebenso würden detaillierte Modelle, wie die Defektstruktur der Pufferschicht oder die aufgrund der spontanen Polarisation induzierte Ladung die Energie des *interlayer states* beeinflussen, wichtige Informationen liefern und die Aussagekraft der Reflektivitätskurven generell erhöhen. Nichtsdestoweniger zeigen die Untersuchungen eindrucksvoll, wie die Wechselwirkung in unmittelbarer Nähe des Substrats die Eigenschaften des Graphens beeinflusst und epitaktisches Graphen auf Siliziumkarbid immer noch neue Phänomene offenbart.

Kapitel 6 der Arbeit beschäftigt sich mit Graphen, das mittels CVD auf Kupfer hergestellt wurde. Aufgrund der fehlenden epitaktischen Beziehung zum Substrat können sich hierbei Domänen mit unterschiedlicher Orientierung ausbilden. Für Graphen auf Cu(111) konnte jedoch gezeigt werden, dass ein Großteil der Domänen $\pm 1^\circ$ zum Substrat orientiert ist und übereinander liegende Schichten mit demselben Nukleationszentrum identische Orientierung zeigen. Während des Wachstums ordnet sich die Kupferoberfläche zu Facetten um, die ihrerseits einer Art Stufenbündelung während des Wachstumsprozesses unterliegen. Der Übergang zwischen den Facetten fällt mit den Grenzen zwischen Domänen unterschiedlicher Stapelung in Bi- und Trilagen-Graphen zusammen. Im Unterschied zu epitaktischem (PASG-) Graphen sind die Domänen parallel zu den Facetten weit ausgedehnt. Die Stapeldomänen im Graphen sind auch nach dem Transfer auf ein Zielsubstrat zu beobachten, wodurch die hohe Stabilität dieser strukturellen Fehler deutlich wird. Dies lässt sich auf

ein weites Feld neuer 2D-Materialien wie beispielsweise Übergangsmetall-Dichalkogenide übertragen, die auch im CVD-Verfahren hergestellt und auf ein Zielsubstrat transferiert werden. Zunehmend werden 2D-Materialien auch in Heterostrukturen übereinander gestapelt, sodass der Einfluss des Substrats auch gezielt für die Manipulation der Stapelfolge genutzt werden kann und Graphen erneut seiner Rolle als Wegbereiter gerecht wird.

Das abschließende Kapitel untersucht die Abscheidung von Nickel aus einem Elektronenstrahlverdampfer auf epitaktisches Graphen unterschiedlicher Schichtdicke. Grundsätzlich bilden sich hierbei Cluster aus Nickelatomen auf der Oberfläche und keine homogenen, flachen Schichten. Dies äußert sich in AFM-Aufnahmen in einer größeren Rauigkeit der Oberfläche nach der Abscheidung. Die Clusterbildung fällt auf Monolagengraphen stärker aus als auf der Pufferschicht. Die Adsorptionsenergie für Nickelatome ist auf der Pufferschicht demzufolge größer als auf einer Monolage ($E_{A,MLG} = 1.5346$ eV [18]). Das kann mit der Oberflächenkorrugation der Pufferschicht zusammenhängen und wirft die Frage auf, ob die Pufferschicht generell das geeignetere Substrat für Frank-van der Merwe Wachstum von Metallen darstellt.

Reflektivitätskurven deuten an, dass mit steigender Nickelbedeckung die Austrittsarbeit der Schichten zunimmt. Das Anlassen bei Temperaturen über 350 °C verringert die Austrittsarbeit wieder, was entweder auf desorbierendes Nickel oder die Kornvergrößerung der Cluster zurückzuführen ist, sodass erneut größere Flächen Pufferschicht unbedeckt sind. AFM-Messungen zeigen tatsächlich, wie sich kleinere Cluster durch Wärmezufuhr zu Gunsten von großen Clustern auflösen. Die thermische Stabilität der Cluster ist auf den Monolagenbereichen größer als auf der Pufferschicht, was ebenfalls auf eine kleinere Adsorptionsenergie auf letzterer hindeutet. In den durchgeführten Experimenten wurde kein Hinweis darauf gefunden, dass die Abscheidung bei erhöhter Temperatur sich von der Abscheidung bei Raumtemperatur und anschließendem Anlassen unterscheidet.

9 Anhang

9.1 Labor-Anleitung zum PASG-Prozess

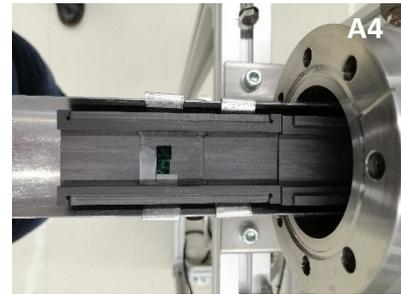
In Abschnitt 4 wurden bereits die Ergebnisse der im PASG-Prozess hergestellten Proben diskutiert. Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Probenqualität zu gewährleisten, ist eine feste Routine bei der Herstellung unerlässlich. Da es für den Prozess eine Vielzahl unterschiedlicher Berichte gibt, die sich in den Details unterscheiden [11,89,91,92,158], soll dies eine Empfehlung zur Vorbehandlung und Prozessierung der Proben mit den im Rahmen dieser Arbeit geeignetsten Schritten und Parametern sein. Als Proben werden epi-ready 6H- oder 4H-SiC(0001)-Oberflächen mit kleinem Fehlwinkel von etwa 0.1° verwendet. Vor dem PASG-Prozess werden die Proben einer nasschemischen Reinigung unterzogen, wie sie in [28,160] beschrieben ist, wobei die Reinigungsschritte in Flusssäure ausgespart wurden. Im Unterschied zum herkömmlichen Prozess werden zusätzlich eine Einwegpipette, ein Becherglas und ein Spincoater benötigt. Die folgenden Schritte sind durchzuführen:

- Das Wasser im Ultraschallbad auf 30°C erhitzen
- Ein Becherglas mit Hilfe der Einwegpipette mit 2 ml (etwa 10 Füllungen der Pipette) des Photoresists AZ5214E füllen (zum Schutz des Photolacks auf Verdunklung achten!) (**A1**)
- Die Proben vorsichtig mit der Kohlenstoffseite am Boden in das Becherglas legen
- Ultraschallbad für 10 Minuten
- Photoresist unter gleichmäßigem Fluss von Isopropanol 60 Sekunden abspülen, dabei die Probe etwa im 45° Winkel halten (**A2**)
- Probe mit einem zusätzlichem Tropfen Isopropanol auf dem Spincoater platzieren
- Vor Start des Spincoaters auf Unterdruck achten!
- Drehzahl innerhalb von 60 Sekunden gleichmäßig von 0Hz auf 100Hz erhöhen, dabei die Probe in konstantem N-Fluss trocknen (**A3**)
- Einbau in den Ofen mit einem zusätzlichen SiC-Dummy an der Pyrometer-abgewandten Seite (**A4**)
- Über die LabView-Oberfläche den Prozess PASG starten, der das Heizen im Vakuum bei



gewünschter Temperatur und anschließendem Kühlen zu Raumtemperatur durchführt

- Prozess PASG2only starten und gewünschte Temperaturen und Zeitintervalle einstellen (standardmäßig dreistufiger Prozess mit Temperaturen von 1200 °C, 1400 °C und 1700 °C)



In Abbildung 9.1 ist der zeitliche Verlauf der Prozessparameter während eines PASG-Prozesses gezeigt. Standardmäßig werden die Proben im ersten Schritt („PASG“) für 30 Minuten bei 900 °C im Vakuum angelassen, bevor sie ebenfalls im Vakuum auf Raumtemperatur abkühlen. Da die untere Grenze des Messbereichs des verwendeten Pyrometers bei 400 °C liegt, wurde auf die Darstellung von Prozessdaten unterhalb dieser Grenze verzichtet. Im zweiten Schritt („PASG2only“) wird der Reaktor mit Argon geflutet (Argon-Fluss 5 slm) und verschiedene Temperaturrampen durchlaufen. Der Argon-Fluss wird nach Erreichen von 1000 mbar abgestellt (0 slm). Im dargestellten Beispiel wird eine Temperatur von 1200 °C, 1400 °C bzw. 1700 °C für 10, 5 und 5 Minuten gehalten (vgl. Kapitel 4). Im Unterschied zum herkömmlichen Graphenwachstum in Argon-Atmosphäre findet auch der Abkühlvorgang nach dem Prozess ohne angelegten Argon-Fluss statt.

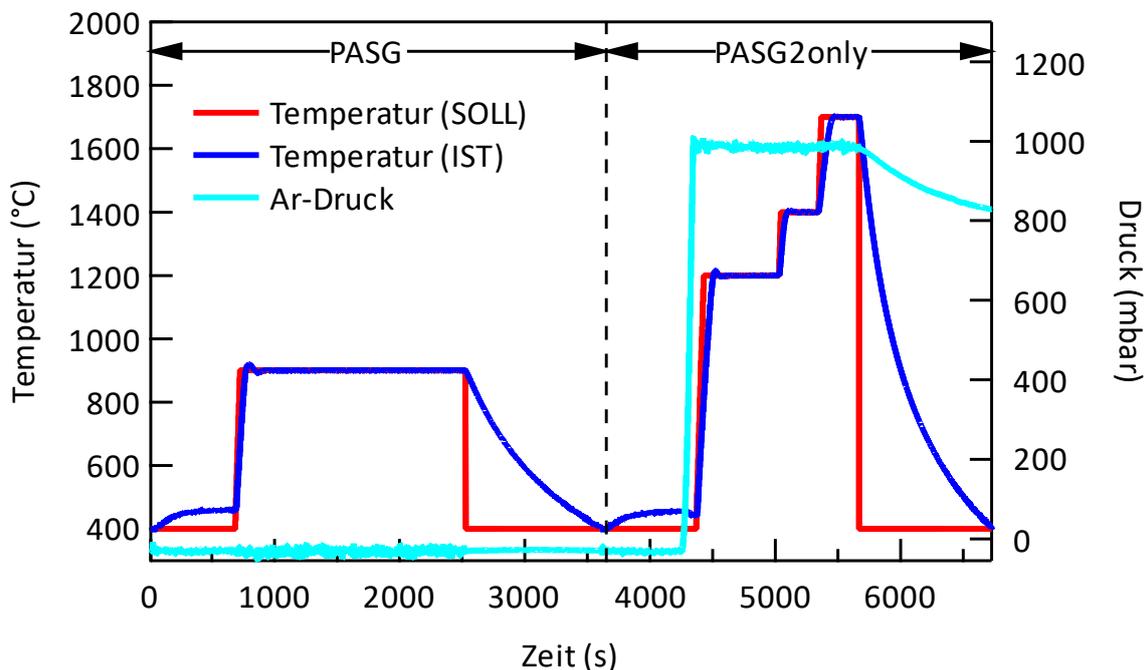


Abbildung 9.1: Prozessparameter eines automatisierten PASG-Prozesses in den zwei Teilschritten „PASG“ und „PASG2only“.

9.2 Auswertung der am LEEM generierten ARPES-Daten

Mit der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Methode zur winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie am LEEM erhält man n Schnitte durch die Brillouinzone, die jeweils ein Spektrum $I(E, k_y)$ wie in Abbildung 9.2 (a) enthalten. Dabei legt die Positionierung des Energiefilters für jeden Schnitt ein neues k_x fest, sodass man einen Datenwürfel $I(E, k_x, k_y)$ mit typischerweise $1280 \cdot 1024 \cdot n$ Datenpunkten erhält.

In Abbildung 9.2 (a) ist ein typisches Spektrum von Graphen auf Kupferfolie mit der kinetischen Energie auf der Ordinatenachse und k_y auf der Abzissenachse gezeigt. Die elektronische Bandstruktur ist parabelförmig umrandet. Der Rand der Parabel ($E \sim k^2$) ist die Folge der Dispersion freier Elektronen und entspricht dem Rand der Kreise konstanter Energie in Abbildung 3.12. Abbildung 9.2 (b) zeigt die entlang der k_y -Achse integrierte Intensität aus (a) in Abhängigkeit der kinetischen Energie $I'(E)$. In dieser Darstellung lassen sich der obere und untere Rand der freie-Elektronen-Parabel bestimmen. Der obere Rand entspricht der Fermikante, die mit einer Funktion der Form

$$y = \frac{a_1}{2} * \operatorname{erf}\left(\frac{a_2 - x}{a_3}\right) + a_4 \quad (9.1)$$

angepasst werden kann (vgl. Abschnitt 6), wobei $\operatorname{erf}(x)$ für die Fehlerfunktion der Form

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (9.2)$$

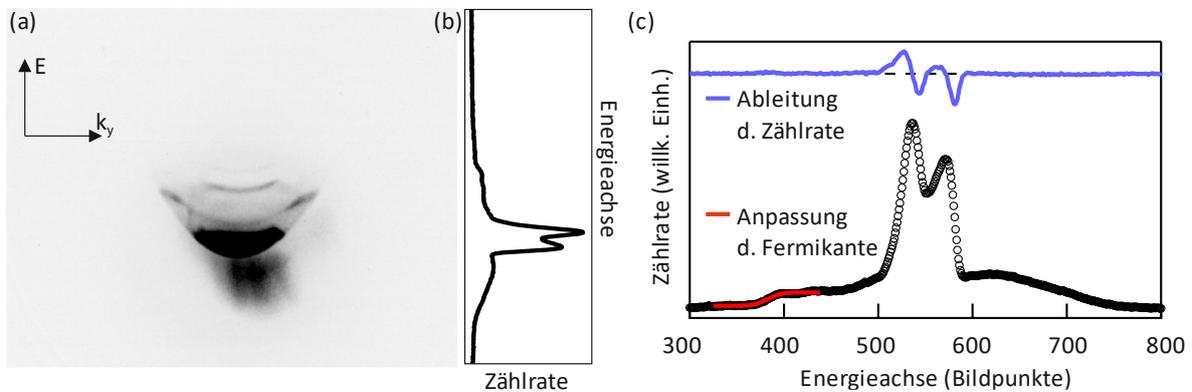


Abbildung 9.2: (a) Das Winkelaufgelöste Photoelektronenspektrum $I(E, k_y)$, aufgenommen mit dem Energiefilter in der Fokusebene der Objektivlinse, zeigt die Bandstruktur entlang eines Schnittes $k_x = \text{konst.}$, die von der freie-Elektronen-Parabel $E \sim k^2$ eingehüllt wird (vgl. Abbildung 3.12). Die Ordinatenachse entspricht der kinetischen Energie und die Abzissenachse entspricht k_y . Das Gesichtsfeld der Messung in (a) beträgt 15 \AA^{-1} . (b) Die über k_y integrierte Intensität aus (a) als Funktion der Energie. (c) Aus der integrierten Intensität (b) kann durch eine mathematische Anpassung die Fermikante am oberen Rand der Parabel bestimmt werden. Diese entspricht der maximalen kinetischen Energie, mit der Photoelektronen den Strahlteiler durchlaufen. Die Ableitung der integrierten Intensität zeigt den kleinsten Wert am untersten Scheitelpunkt der freie-Elektronen-Parabel.

steht. Die Variablen $a_1 \dots a_4$ sind Parameter für die Anpassung (a_2 entspricht der Position der Fermikante) und x steht für die Energie in der Einheit von Bildpunkten. Die Anpassung ist in Abbildung 9.2 (c) rot dargestellt. An dieser Stelle sei bemerkt, dass die Kalibrierung der Energieachse in Elektronenvolt im Anschluss beschrieben wird. Der Scheitelpunkt der Parabel kann mit Hilfe der ersten Ableitung der integrierten Intensität nach der Energie $dI'(E)/dE$ bestimmt werden, die in Abbildung 9.2 (c) blau dargestellt ist. Der kleinste Wert von $dI'(E)/dE$ entspricht dem Intensitätsabfall am unteren Rand der Parabel, dessen Position als S bezeichnet werden soll. Für den vorgestellten Schnitt bei k_x ergeben sich somit die Werte $a_2(k_x) = 384$ und $S(k_x) = 581$ (jeweils in Bildpunkten).

Während der Messung einer Bandstruktur wird k_x verändert, indem der Energiefilter sukzessive durch die Fokusebene bewegt wird. Photoelektronen mit unterschiedlichen Werten k_x treten deshalb auch unter leicht verschiedenen Winkeln in den Strahlteiler ein. Dies führt dazu, dass Spektren zu verschiedenen k_x -Werten auf der Energieachse gegeneinander verschoben sind (siehe Abbildung 9.3). In Abbildung 9.3 (a) sind die Spektren $I'(E)$ aus n Messungen zusammen aufgetragen. Die Position für die Fermikante und den Scheitelpunkt der Parabel ändern sich für jeden Schnitt bzw. für jedes k_x . Dies wird besonders gut in Abbildung 9.3 (b) deutlich, die die Spektren aus (a) bildhaft darstellt und die Zählrate über die Farbgebung wiedergibt. Während die Schnitte durch den Paraboloiden $I(E, k_x, k_y)$ in k_y -Richtung symmetrisch sind, zeigt der Paraboloid in k_x -Richtung eine Verzerrung. Zur weiteren Auswertung muss diese instrumentelle Verzerrung ausgeglichen werden.

Hierzu wird zuerst der zentrale Schnitt durch den Paraboloiden ermittelt werden, der sich durch die größte Differenz $S(n) - a_2(n)$ auszeichnet. Ausgehend von diesem Spektrum werden die benachbarten Schnitte sukzessive symmetrisch hinzugefügt. Dabei wird die Verschiebung entlang der Energieachse korrigiert, indem die zwei Schnitte ($n' \pm i$) (n'

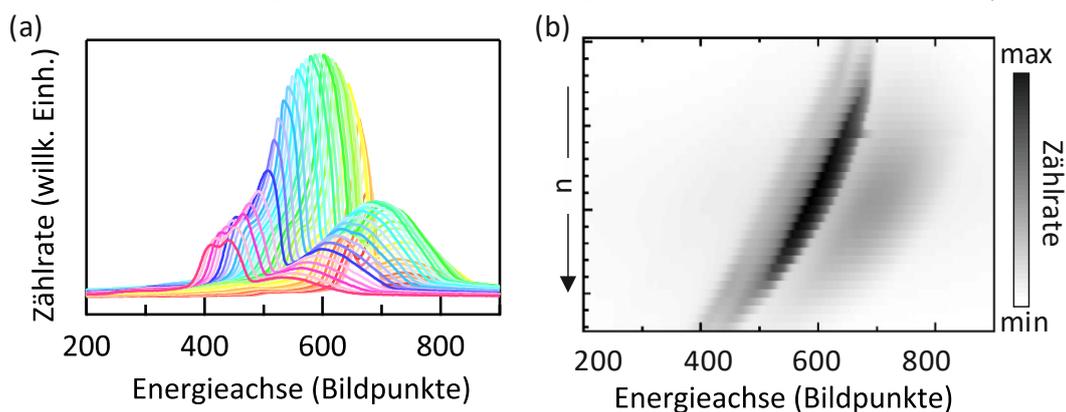


Abbildung 9.3: (a) Bandstrukturmessung aus n Spektren $I'(E)$ zu unterschiedlichen Werten k_x . Es zeigt sich, dass die Spektren von Anfang (rot) bis Ende (pink) der Messung entlang der Energieachse verschieben. (b) Dies wird auch in der bildhaften Darstellung der Spektren aus (a) deutlich. Die Farbgebung skaliert mit der Zählrate in den Spektren. Das Paraboloid ist in k_x -Richtung verzerrt.

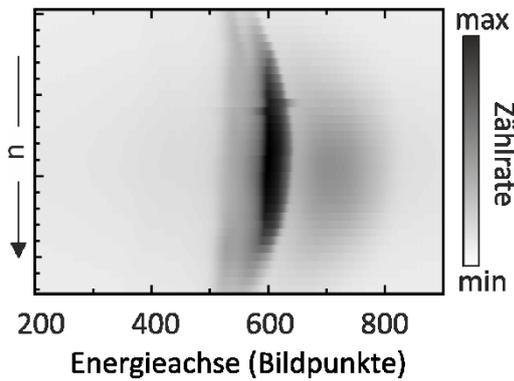


Abbildung 9.4: Darstellung der Spektren $I'(E)$ für n Schnitte nach der Korrektur. Auch entlang der k_x -Richtung ist das korrigierte Paraboloid symmetrisch.

entspricht dem zentralen Spektrum) auf einen gemeinsamen, neuen Wert für den Scheitelpunkt S' verschoben werden. Dessen Position ergibt sich als Mittelwert der Positionen $S(n \pm 1)$ vor der Korrektur:

$$S'(n \pm i) = \frac{S(n+i) + S(n-i)}{2}.$$

Auf diese Weise wird das Paraboloid stückweise symmetrisch zusammengesetzt. Nach der Korrektur ist das Paraboloid auch in k_x -Richtung symmetrisch (siehe Abbildung 9.4). Alternativ können die Schnitte auch über die gemeinsame Fermikante aus der Anpassung von $a_2(n)$ korrigiert werden, indem sie um die Differenz zur Fermikante des zentralen Schnittes $a_2(n')$ verschoben werden. Die vorgestellte Routine wurde im Rahmen dieser

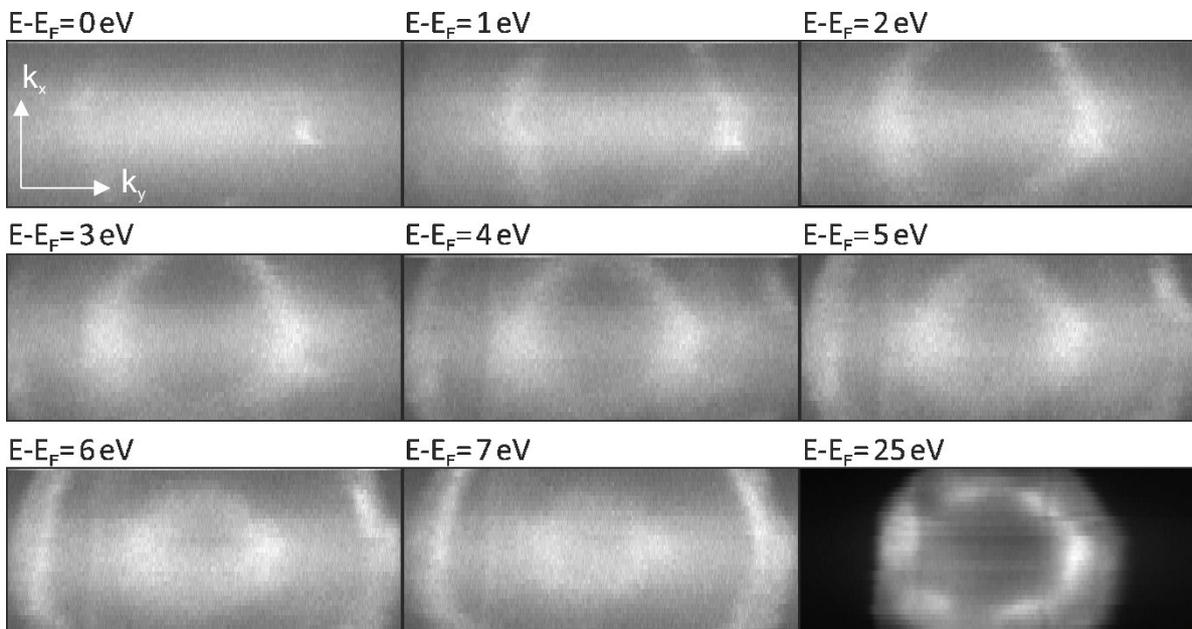


Abbildung 9.5: (k_x, k_y) -Flächen konstanter Energie. Der Energieunterschied aufeinanderfolgender Bilder beträgt etwa 1 eV. In k_x -Richtung sind die Daten abgeschnitten, da der Messbereich nicht ausreichend groß gewählt wurde. Während die ersten acht Bilder von Hell-Beleuchtung herrühren, zeigt das Bild unten rechts ein HeI-Signal. Der Unterschied zum Bild unten rechts beträgt etwa 17 eV.

Arbeit erstellt und automatisiert und steht auf Grundlage der Software *IgorPro* zur Verfügung.

Aus dem korrigierten dreidimensionalen Datensatz können nun beispielsweise energieaufgelöste (k_x, k_y) -Flächen extrahiert werden, indem Schnitte senkrecht zur Energieachse dargestellt werden. In Abbildung 9.5 ist eine Serie solcher Flächen für verschiedene Energien gezeigt. Während das erste Bild in etwa die Fermifläche darstellt und einzelne Punkte zeigt, die den Dirac-Punkten entsprechen, zeigen tiefere Schnitte erst das π -Band und etwas tiefer das σ -band von Graphen. Das letzte Bild unten rechts wurde bei etwa 17 eV niedrigerer Energie als das vorletzte aufgenommen und zeigt wieder sechs diskrete Punkte. Da die Anregung gleichzeitig auch mit Hel stattfindet, erscheint das Spektrum etwa 20 eV unterhalb der Fermi-Energie erneut (bzw. unterhalb der maximalen kinetischen Energie).

Um Aussagen über die kinetische Energie bzw. die Bindungsenergie der Zustände treffen zu können, muss die Energieachse kalibriert werden. In Anlehnung an die Arbeit von Tromp *et al.* [140] soll die Kalibrierung beispielhaft für ein Gesichtsfeld von 15 \AA^{-1} durchgeführt werden. Hierzu wird ein Elektronen-Energie-Verlustspektrum (engl. **electron energy loss spectroscopy** – EELS) wie in Abbildung 9.6 mit fixiertem Energiefilter aufgenommen und dabei die Elektronenenergie variiert. Die Funktionsweise des Energiefilters gleicht hier derer bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Die Beleuchtung findet durch die Elektronenkanone statt und der Energiefilter stellt einen Schnitt $k_x = \text{konst.}$ durch das Beugungsbild dar. Der helle Streifen auf der rechten Seite entspricht elastisch gestreuten Elektronen. Elektronen, die durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche Energie verloren haben, landen links von dieser hellen Linie. Das Spektrum wird links parabolisch umrandet, wobei die Elektronen mit maximaler verlorener Energie bzw. minimaler kinetischer Energie den Rand der Parabel bilden. Wird das Potential der Probe und damit die Elektronenenergie erhöht, wächst der inelastische Untergrund nach links. Auf diese Weise kann eine Position auf der Energieachse relativ zum elastischen Peak mit der Elektronenenergie in Verbindung gebracht werden. Ein Verlustspektrum im herkömmlichen Sinn erhält man aus einem Schnitt durch die Mitte der Parabel (Abbildung 9.7 (a)). In diesem Profil kann der elastische Peak und der inelastische Untergrund identifiziert und analog zur Fermikante in Abbildung

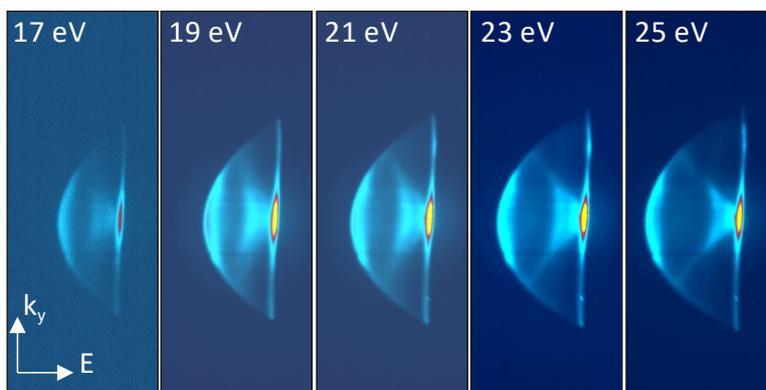


Abbildung 9.6: Verlustspektren an Graphen auf Kupfer bei konstanter Position des Energiefilters aber unterschiedlicher Elektronenenergie. Die Energie ist jeweils im Bild gekennzeichnet. Mit steigender Energie wächst die Elektronenparabel in Richtung des inelastischen Untergrunds.

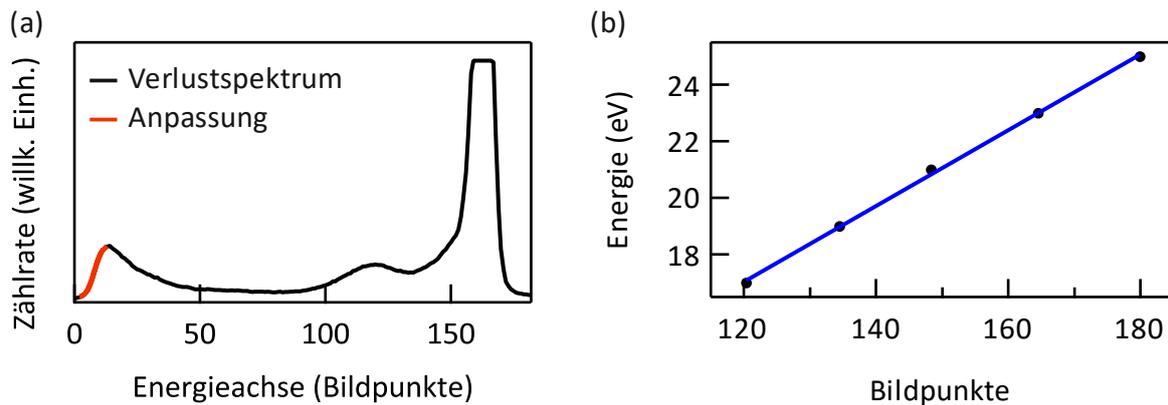


Abbildung 9.7: (a) Verlustspektrum aus dem Schnitt mittig durch Abbildung 9.6 für 21 eV. Die Grenze des elastischen Peaks und des inelastischen Untergrunds können mit einer mathematischen Anpassung bestimmt werden (rot angedeutet für den inelastischen Untergrund). (b) Die Elektronenenergie ist über dem Abstand des elastischen Peaks zum inelastischen Untergrund in Bildpunkten aufgetragen. Aus der linearen Anpassung der Datenpunkte ergibt sich die Umrechnung der Energieachse von Bildpunkten in Elektronenvolt.

9.2 (c) mit Hilfe der Fehlerfunktion angepasst werden. Aus der Differenz der Werte ergibt sich die Breite der Parabel. In Abbildung 9.7 (b) ist die Energie der einfallenden Elektronen über der Breite der Parabel aufgetragen und aus der linearen Anpassung der Datenpunkte kann die Umrechnung von Bildpunkten in Elektronenvolt für die Energieachse gefunden werden. Es ergibt sich für Messungen mit der Gesichtsfeld-Einstellung 15 \AA^{-1} folgende Umrechnung: $E(\text{eV}) = 0.134 \frac{\text{eV}}{\text{px}} \cdot E(\text{px})$.

Mit dieser Umrechnung können die winkelaufgelösten Photoelektronenspektren mit einer sinnvollen Energieachse versehen werden, wobei der Nullpunkt bei der in der Routine ermittelten Fermikante gesetzt wird (vgl. Abbildung 6.3). Für zukünftige Messungen in einer anderen Gesichtsfeld-Einstellung kann die Umrechnung unkompliziert aus LEED-Bildern bestimmt werden. Vergrößert sich der Abstand eines Beugungsreflexes zum spekularen Reflex beim Wechsel von 15 \AA^{-1} in das gewünschte Gesichtsfeld um den Faktor a , ändert sich die Umrechnung der Energieachse zu: $E(\text{eV}) = \frac{1}{a} \cdot 0.134 \frac{\text{eV}}{\text{px}} \cdot E(\text{px})$.

10 Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] P. R. Wallace, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 452 (1946).
- [3] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Zeitschrift für Naturforsch.* **17**, 150 (1962).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [6] A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [7] K. S. Novoselov, D. V. Andreeva, W. Ren, G. Shan, *Front. Phys.* **14** (2019).
- [8] K. V. Emtsev, Elektronische und strukturelle Charakterisierung unrekonstruierter SiC{0001}-Oberflächen und des Wachstums von Graphenschichten. Dissertation, Erlangen, 2009.
- [9] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. Il Song, et al., *Nat. Nanotechnol.* **5**, 574 (2010).
- [10] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, N. Alexei, M. E. H. Conrad, P. N. First, et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 19912 (2004).
- [11] M. Kruskopf, D. Momeni Pakdehi, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, M. Götz, J. Baringhaus, J. Aprozanz, C. Tegenkamp, et al., *2D Mater.* **3**, 041002 (2016).
- [12] A. Sinterhauf, G. A. Traeger, D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, P. Willke, F. Speck, T. Seyller, C. Tegenkamp, K. Pierz, H. W. Schumacher, et al., *Nat. Commun.* **11**, 1 (2020).
- [13] M. Ostler, F. Speck, M. Gick, T. Seyller, *Phys. Status Solidi B* **247**, 2924 (2010).
- [14] N. R. Wilson, A. J. Marsden, M. Saghier, C. J. Bromley, R. Schaub, G. Costantini, T. W. White, C. Partridge, A. Barinov, P. Dudin, et al., *Nano Res.* **6**, 99 (2013).
- [15] J. Kraus, S. Böcklein, R. Reichelt, S. Günther, B. Santos, T. O. Menteş, A. Locatelli, *Carbon* **64**, 377 (2013).
- [16] S. Nie, J. M. Wofford, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, K. F. McCarty, *Phys. Rev. B* **84**, 155425 (2011).
- [17] L. Gao, J. R. Guest, N. P. Guisinger, *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010).
- [18] X. Liu, Y. Han, J. W. Evans, A. K. Engstfeld, R. J. Behm, M. C. Tringides, M. Hupalo, H. Q. Lin, L. Huang, K. M. Ho, et al., *Prog. Surf. Sci.* **90**, 397 (2015).
- [19] X. Liu, M. Hupalo, C. Z. Wang, W. C. Lu, P. A. Thiel, K. M. Ho, M. C. Tringides, *Phys. Rev. B* **86**, 081414 (2012).
- [20] U. Starke, In *Silicon Carbide: Recent Major Advances* (Eds.: Choyke, W. J.; Matsunami, H.; Pensl, G.), Springer, Berlin, Heidelberg, 2004, p. 281.

- [21] S. J. Schoell, A. Oliveros, M. Steenackers, S. E. Saddow, I. D. Sharp, (Ed.: Saddow, S. E.), Elsevier, 2012.
- [22] T. Seyller, In *Graphene Nanoelectronics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, p. 135.
- [23] K. Kopitzki, P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 7. Auflage., Springer-Verlag Germany GmbH, 2017.
- [24] R. J. Pechman, X. S. Wang, J. H. Weaver, Phys. Rev. B **52**, 11412 (1995).
- [25] V. Ramachandran, M. F. Brady, A. R. Smith, R. M. Feenstra, D. W. Greve, J. Electron. Mater. **27**, 308 (1998).
- [26] V. Borovikov, A. Zangwill, Phys. Rev. B **79**, 245413 (2009).
- [27] L. S. Ramsdell, Am. Mineral. **32**, 64 (1947).
- [28] F. Speck, Epitaktisches Graphen auf SiC(0001) für elektronische Anwendungen: Aspekte der Materialsynthese, -integration und -manipulation. Dissertation, Erlangen, 2014.
- [29] S. Yoshida, In *Properties of Silicon Carbide* (Ed.: Harris, G. L.), INSPEC, London, 1995, p. 74.
- [30] T. Seyller, J. Phys. Condens. Matter **16**, 1755 (2004).
- [31] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [32] E. McCann, In *Graphene Nanoelectronics*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012, p. 237.
- [33] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [34] S. Latil, L. Henrard, Phys. Rev. Lett. **97**, 036803 (2006).
- [35] A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Nat. Phys. **3**, 36 (2007).
- [36] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, Nat. Mater. **6**, 652 (2007).
- [37] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, A. I. Lichtenstein, Nano Lett. **8**, 173 (2008).
- [38] A. Bostwick, T. Ohta, J. L. Mcchesney, K. V Emtsev, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, New J. Phys. **9** (2007).
- [39] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, Science **313**, 951 (2006).
- [40] E. V Castro, K. S. Novoselov, S. V Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. Lopes Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim, A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [41] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, L. M. K. K. Vandersypen, Nat. Mater. **7**, 151 (2008).
- [42] T. A. de Jong, E. E. Krasovskii, C. Ott, R. M. Tromp, S. J. Van Der Molen, J. Jobst, Phys. Rev. Mater. **2**, 104005 (2018).
- [43] J. M. B. Lopes Dos Santos, N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto, Phys. Rev. Lett. **99**,

- 256802 (2007).
- [44] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejeda, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 1 (2009).
- [45] Y. Cao, V. Fatemi, A. Demir, S. Fang, S. L. Tomarken, J. Y. Luo, J. D. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, et al., *Nature* **556**, 80 (2018).
- [46] Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, P. Jarillo-Herrero, *Nature* **556**, 43 (2018).
- [47] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [48] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096802 (2008).
- [49] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 491 (2008).
- [50] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **3**, 206 (2008).
- [51] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **320**, 1308 (2008).
- [52] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [53] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 10451 (2005).
- [54] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, et al., *Nat. Mater.* **13**, 624 (2014).
- [55] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, et al., *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563 (2008).
- [56] C. Berger, X. Wu, N. Brown, C. Naud, X. Li, Z. Song, D. Mayou, T. Li, J. Hass, a. Marchenkov, et al., *Science* **312**, 1191 (2006).
- [57] A. J. van Bommel, J. E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [58] K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley, J. D. Riley, *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2008).
- [59] P. N. First, W. A. De Heer, T. Seyller, C. Berger, A. Joseph, J. Moon, *MRS Bull.* **35**, 296 (2010).
- [60] Y. M. Lin, A. Valdes-Garcia, S. J. Han, D. B. Farmer, I. Meric, Y. Sun, Y. Wu, C. Dimitrakopoulos, A. Grill, P. Avouris, et al., *Science* **332**, 1294 (2011).
- [61] K. V Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. a Reshanov, J. Röhr, et al., *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
- [62] J. B. Hannon, M. Copel, R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166101 (2011).
- [63] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, H. B. Weber, *Phys. Rev. B* **77**, 155426 (2008).
- [64] J. Ristein, S. Mammadov, T. Seyller, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246104 (2012).
- [65] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. Mcchesney, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).

- [66] J. Jobst, D. Waldmann, F. Speck, R. Hirner, D. K. Maude, T. Seyller, H. B. Weber, *Phys. Rev. B* **81**, 195434 (2010).
- [67] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, U. Starke, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [68] F. Speck, M. Ostler, J. Röhl, J. Jobst, D. Waldmann, M. Hundhausen, L. Ley, H. B. Weber, T. Seyller, *Mater. Sci. Forum* **645–648**, 629 (2010).
- [69] F. Speck, J. Jobst, F. Fromm, M. Ostler, D. Waldmann, M. Hundhausen, H. B. Weber, T. Seyller, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 97 (2011).
- [70] S. Forti, K. V. Emtsev, C. Coletti, A. A. Zakharov, C. Riedl, U. Starke, *Phys. Rev. B* **84**, 125449 (2011).
- [71] S. Mammadov, R. Yakimova, R. Vasiliauskas, M. Ostler, R. J. Koch, T. Seyller, J. Ristein, M. Wanke, C. Raidel, *2D Mater.* **1**, 035003 (2014).
- [72] S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, J. R. Osiecki, A. A. Zakharov, R. Yakimova, R. I. G. Uhrberg, L. I. Johansson, *Surf. Sci.* **605**, 1662 (2011).
- [73] I. Gierz, T. Suzuki, R. T. Weitz, D. S. Lee, B. Krauss, C. Riedl, U. Starke, H. Höchst, J. H. Smet, C. R. Ast, et al., *Phys. Rev. B* **81**, 235408 (2010).
- [74] B. Premlal, M. Cranney, F. Vonau, D. Aubel, D. Casterman, M. M. De Souza, L. Simon, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 263115 (2009).
- [75] K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, U. Starke, *Phys. Rev. B* **84**, 125423 (2011).
- [76] L. Kubler, K. Ait-Mansour, M. Diani, D. Dentel, J. L. Bischoff, M. Derivaz, *Phys. Rev. B* **72**, 115319 (2005).
- [77] C. Virojanadara, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, L. I. Johansson, *Phys. Rev. B* **82**, 205402 (2010).
- [78] S. Wolff, S. Roscher, F. Timmermann, M. V. Daniel, F. Speck, M. Wanke, M. Albrecht, T. Seyller, *Ann. Phys.* 1900199 (2019).
- [79] M. H. Oliveira, T. Schumann, F. Fromm, R. Koch, M. Ostler, M. Ramsteiner, T. Seyller, J. M. J. Lopes, H. Riechert, *Carbon* **52**, 83 (2013).
- [80] M. Ostler, F. Fromm, R. J. Koch, P. Wehrfritz, F. Speck, H. Vita, S. Böttcher, K. Horn, T. Seyller, *Carbon* **70**, 258 (2014).
- [81] S. Oida, F. R. McFeely, J. B. Hannon, R. M. Tromp, M. Copel, Z. Chen, Y. Sun, D. B. Farmer, J. Yurkas, *Phys. Rev. B* **82**, 041411 (2010).
- [82] H. Hibino, H. Kageshima, F. Maeda, M. Nagase, Y. Kobayashi, H. Yamaguchi, *Phys. Rev. B* **77**, 075413 (2008).
- [83] T. Ohta, F. El Gabaly, A. Bostwick, J. L. McChesney, K. V. Emtsev, A. K. Schmid, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *New J. Phys.* **10**, 023034 (2008).
- [84] C. Virojanadara, M. Syväjarvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, T. Balasubramanian, *Phys. Rev. B* **78**, 245403 (2008).

- [85] S. Nie, C. D. Lee, R. M. Feenstra, Y. Ke, R. P. Devaty, W. J. Choyke, *Surf. Sci.* **602**, 2936 (2008).
- [86] S. H. Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff, F. M. Ross, *Nat. Mater.* **11**, 114 (2012).
- [87] F. Giannazzo, I. Deretzis, A. La Magna, F. Roccaforte, R. Yakimova, *Phys. Rev. B* **86**, 2354227 (2012).
- [88] P. Willke, T. Kotzott, T. Pruschke, M. Wenderoth, *Nat. Commun.* **8**, 15283 (2017).
- [89] D. Momeni Pakdehi, J. Aprozanz, A. Sinterhauf, K. Pierz, M. Kruskopf, P. Willke, J. Baringhaus, J. P. Stöckmann, G. A. Traeger, F. Hohls, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 6039 (2018).
- [90] K. Kobayashi, S. Tanabe, T. Tao, T. Okumura, T. Nakashima, T. Aritsuki, R. S. O, M. Nagase, *Appl. Phys. Express* **8**, 036602 (2015).
- [91] M. Kruskopf, K. Pierz, *Eur. Pat.* **EP15172720** (2015).
- [92] M. Kruskopf, K. Pierz, D. M. Pakdehi, S. Wundrack, R. Stosch, A. Bakin, H. W. Schumacher, *Thin Solid Films* **659**, 7 (2018).
- [93] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **457**, 706 (2009).
- [94] Y. Yao, Z. Li, Z. Lin, K. S. Moon, J. Agar, C. Wong, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5232 (2011).
- [95] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, K. Jing, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- [96] M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, G. Bruno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20836 (2011).
- [97] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, C. Oshima, *Surf. Sci.* **374**, 61 (1997).
- [98] S. Nie, W. Wu, S. Xing, Q. Yu, J. Bao, S. S. Pei, K. F. McCarty, *New J. Phys.* **14** (2012).
- [99] J. M. Wofford, S. Nie, K. F. McCarty, N. C. Bartelt, O. D. Dubon, *Nano Lett.* **10**, 4890 (2010).
- [100] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [101] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, R. M. Tromp, J. B. Hannon, E. M. Vogel, L. Colombo, R. S. Ruoff, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2816 (2011).
- [102] X. Li, W. Cai, L. Colombo, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **9**, 4268 (2009).
- [103] I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, *ACS Nano* **5**, 6069 (2011).
- [104] Z. Sun, Z. Yan, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu, J. M. Tour, *Nature* **468**, 549 (2010).
- [105] A. Guermoune, T. Chari, F. Popescu, S. S. Sabri, J. Guillemette, H. S. Skulason, T. Szkopek, M. Siaz, *Carbon* **49**, 4204 (2011).
- [106] Z. Li, P. Wu, C. Wang, X. Fan, W. Zhang, X. Zhai, C. Zeng, Z. Li, J. Yang, J. Hou, *ACS Nano* **5**, 3385 (2011).

- [107] B. Zhang, W. H. Lee, R. Piner, I. Kholmanov, Y. Wu, H. Li, H. Ji, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **6**, 2471 (2012).
- [108] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, et al., *Science* **324**, 1312 (2009).
- [109] S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett.* **10**, 4128 (2010).
- [110] V. Miseikis, D. Convertino, N. Mishra, M. Gemmi, T. Mashoff, S. Heun, N. Haghighian, F. Bisio, M. Canepa, V. Piazza, et al., *2D Mater.* **2**, 014006 (2015).
- [111] X. Zhang, L. Wang, J. Xin, B. I. Yakobson, F. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3040 (2014).
- [112] G.-X. Ni, Y. Zheng, S. Bae, H. R. Kim, A. Pachoud, Y. S. Kim, C.-L. L. Tan, D. Im, J.-H. H. Ahn, B. H. Hong, et al., *ACS Nano* **6**, 1158 (2012).
- [113] X. Li, C. W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J. W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, et al., *Nano Lett.* **10**, 4328 (2010).
- [114] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colomba, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
- [115] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, 3. Auflage., Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2003.
- [116] M. Henzler, W. Göpel, C. Ziegler, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1991.
- [117] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- [118] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).
- [119] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **20**, 77 (1993).
- [120] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **21**, 165 (1994).
- [121] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Eds.: Chastain, J.; King Jr., R. C.), Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, 1995.
- [122] J. H. Scofield, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **8**, 129 (1976).
- [123] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B* **5**, 4709 (1972).
- [124] A. P. Grosvenor, M. C. Biesinger, R. S. C. Smart, N. S. McIntyre, *Surf. Sci.* **600**, 1771 (2006).
- [125] B. H. Armstrong, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **7**, 61 (1967).
- [126] R. Hesse, P. Streubel, R. Szargan, *Surf. Interface Anal.* **38**, 381 (2006).
- [127] J. W. Gadzuk, M. Sunjc, *Phys. Rev. B* **12**, 524 (1975).
- [128] S. Doniach, M. Sunjic, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **3**, 285 (1970).
- [129] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **11**, 4814 (1975).
- [130] S. Hüfner, G. K. Wertheim, *Phys. Lett.* **51A**, 301 (1975).
- [131] N. Martensson, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 482 (1980).
- [132] S. Peter, F. Speck, M. Lindner, T. Seyller, *Vacuum* **138**, 191 (2017).

- [133] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J. A. Yarmoff, G. Hollinger, *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- [134] W. Telieps, E. Bauer, *Ultramicroscopy* **17**, 57 (1985).
- [135] E. Bauer, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1275 (1998).
- [136] E. Bauer, In *Science of Microscopy* (Eds.: Hawkes, P.; Spence, J.), Kluwer/Springer Academic Publishers, 2007, pp. 605–656.
- [137] R. M. Tromp, M. C. Reuter, *Ultramicroscopy* **50**, 171 (1993).
- [138] R. M. Tromp, M. Mankos, M. C. Reuter, A. W. Ellis, M. Copel, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 1189 (1998).
- [139] Manual: FE-LEEM P90, Version 1., SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, 2013.
- [140] R. M. Tromp, Y. Fujikawa, J. B. Hannon, A. W. Ellis, A. Berghaus, O. Schaff, *J. Phys. Condens. Matter* **21** (2009).
- [141] M. Ostler, Quasi-free-standing Graphene on Silicon Carbide. Dissertation, Erlangen, 2014.
- [142] D. P. Gopalan, P. C. Mende, S. C. De La Barrera, S. Dhingra, J. Li, K. Zhang, N. A. Simonson, J. A. Robinson, N. Lu, Q. Wang, et al., *J. Mater. Res.* **31**, 945 (2016).
- [143] W. F. Chung, M. S. Altman, *Ultramicroscopy* **74**, 237 (1998).
- [144] M. S. Altman, W. F. Chung, Z. Q. He, H. C. Poon, S. Y. Tong, *Appl. Surf. Sci.* **169–170**, 82 (2001).
- [145] R. M. Feenstra, M. Widom, *Ultramicroscopy* **130**, 101 (2013).
- [146] N. Srivastava, Q. Gao, M. Widom, R. M. Feenstra, S. Nie, K. F. McCarty, I. V. Vlassiuk, *Phys. Rev. B* **87**, 245414 (2013).
- [147] J. Jobst, J. Kautz, D. Geelen, R. M. Tromp, S. J. Van Der Molen, *Nat. Commun.* **6**, 8926 (2015).
- [148] R. M. Feenstra, N. Srivastava, Q. Gao, M. Widom, B. Diaconescu, T. Ohta, G. L. Kellogg, J. T. Robinson, I. V. Vlassiuk, *Phys. Rev. B* **87**, 041406 (2013).
- [149] B. T. Jonker, N. C. Bartelt, L. Park, *Surf. Sci.* **127**, 183 (1983).
- [150] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, 2. Auflage., Cambridge University Press, 2017.
- [151] F. Speck, M. Ostler, S. Besendörfer, J. Krone, M. Wanke, T. Seyller, *Ann. Phys.* **529**, 1700046 (2017).
- [152] M. Posternak, A. Baldereschi, A. J. Freeman, E. Wimmer, M. Weinert, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 761 (1983).
- [153] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science - An introduction*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [154] M. S. Altman, *J. Phys. Condens. Matter* **22** (2010).
- [155] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).

- [156] Y. Seo, W. Jhe, Reports Prog. Phys. **71**, 016101 (2008).
- [157] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007).
- [158] D. Momeni Pakdehi, K. Pierz, S. Wundrack, J. Aprojanz, T. T. N. Nguyen, T. Dziomba, F. Hohls, A. Bakin, R. Stosch, C. Tegenkamp, et al., ACS Appl. Nano Mater. **2**, 844 (2019).
- [159] M. Kruskopf, K. Pierz, S. Wundrack, R. Stosch, T. Dziomba, C. C. Kalmbach, A. Müller, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, F. J. Ahlers, et al., J. Phys. Condens. Matter **27**, 185303 (2015).
- [160] N. Sieber, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, M. RP, P. Hoffmann, D. Batchelor, D. Schmeisser, Mater. Sci. Forum **389–393**, 717 (2002).
- [161] S. Wundrack, D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, F. Speck, K. Pierz, T. Seyller, H. W. Schumacher, A. Bakin, R. Stosch, Phys. Rev. B **99**, 045443 (2019).
- [162] J. B. Hannon, R. M. Tromp, Phys. Rev. B **77**, 241404 (2008).
- [163] J. S. Alden, A. W. Tsen, P. Y. Huang, R. Hovden, L. Brown, J. Park, D. A. Muller, P. L. McEuen, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **110**, 11256 (2013).
- [164] H. Hibino, S. Mizuno, H. Kageshima, M. Nagase, H. Yamaguchi, Phys. Rev. B **80**, 085406 (2009).
- [165] B. Butz, C. Dolle, F. Niekietel, K. Weber, D. Waldmann, H. B. Weber, B. Meyer, E. Spiecker, Nature **505**, 533 (2014).
- [166] T. Schumann, M. Dubslaff, M. H. Oliveira, M. Hanke, J. M. J. Lopes, H. Riechert, Phys. Rev. B **90**, 041403 (2014).
- [167] N. Ferralis, R. Maboudian, C. Carraro, Phys. Rev. Lett. **101**, 156801 (2008).
- [168] F. Kisslinger, C. Ott, C. Heide, E. Kampert, B. Butz, E. Spiecker, S. Shallcross, H. B. Weber, Nat. Phys. **11**, 650 (2015).
- [169] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, U. Starke, Mater. Sci. Forum **645–648**, 623 (2010).
- [170] S. Forti, U. Starke, J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 094013 (2014).
- [171] G. K. Wertheim, P. T. T. M. Van Attekum, S. Basu, Solid State Commun. **33**, 1127 (1980).
- [172] S. Mammadov, F. Speck, J. Krone, V. Wiesmann, J. Ristein, T. Seyller, C. Raidel, M. Wanke, 2D Mater. **4**, 015043 (2017).
- [173] W. Świąch, B. Rausenberger, W. Engel, A. M. Bradshaw, E. Zeitler, Surf. Sci. **294**, 297 (1993).
- [174] F. J. Fromm, Raman-Spektroskopie an epitaktischem Graphen auf Siliziumkarbid (0001). Dissertation, Chemnitz, 2014.
- [175] J. Baringhaus, A. Stöhr, S. Forti, U. Starke, C. Tegenkamp, Sci. Rep. **5**, 9955 (2015).
- [176] F. R. Chien, S. R. Nutt, W. S. Yoo, T. Kimoto, H. Matsunami, J. Mater. Res. **9**, 940 (1994).

- [177] A. Nakajima, H. Yokoya, Y. Furukawa, H. Yonezu, J. Appl. Phys. **97**, 104919 (2005).
- [178] C. Cheng, R. J. Needs, V. Heine, J. Phys. C: Solid State Phys. **21**, 1049 (1988).
- [179] D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, T. T. N. Nguyen, A. A. Zakharov, S. Wundrack, E. Najafidehaghani, F. Speck, K. Pierz, T. Seyller, C. Tegenkamp, et al., Adv. Funct. Mater. 2004695 (2020).
- [180] M. C. Righi, C. A. Pignedoli, G. Borghi, R. Di Felice, C. M. Bertoni, A. Catellani, Phys. Rev. B **66**, 453201 (2002).
- [181] G. R. Yazdi, R. Vasiliauskas, T. Iakimov, A. Zakharov, M. Syväjärvi, R. Yakimova, Carbon **57**, 477 (2013).
- [182] D. A. Siegel, S. Y. Zhou, F. El Gabaly, A. K. Schmid, K. F. McCarty, A. Lanzara, Phys. Rev. B **80**, 241407 (2009).
- [183] G. Held, A. Wander, D. A. King, Phys. Rev. B **51**, 17856 (1995).
- [184] M. K. Debe, D. A. King, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 2257 (1982).
- [185] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J. Y. Veuillen, Phys. Rev. B **76**, 041403 (2007).
- [186] C. Berger, E. H. Conrad, W. A. De Heer, In *Physics of Solid Surfaces, Subvolume B* (Eds.: Chiarotti, G.; Chiaradia, P.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2017.
- [187] M. Posternak, A. Baldereschi, A. Catellani, R. Resta, Phys. Rev. Lett. **64**, 1777 (1990).
- [188] A. Qteish, V. Heine, R. J. Needs, Phys. Rev. B **45**, 6534 (1992).
- [189] A. Qteish, V. Heine, R. J. Needs, Phys. B **185**, 366 (1993).
- [190] C. H. Park, B.-H. Cheong, K.-H. Lee, K. J. Chang, Phys. Rev. B **49**, 4485 (1993).
- [191] S. V. Kopylov, A. Tzalenchuk, S. Kubatkin, V. I. Fal'ko, Appl. Phys. Lett. **97**, 112109 (2010).
- [192] C. Virojanadara, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. I. Johansson, Surf. Sci. **604**, L4 (2010).
- [193] C. Virojanadara, R. Yakimova, A. A. Zakharov, L. I. Johansson, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 374010 (2010).
- [194] J. Sławińska, H. Aramberri, M. C. Muñoz, J. I. Cerdá, Carbon **93**, 88 (2015).
- [195] Z. R. Robinson, P. Tyagi, T. R. Mowll, C. A. Ventrice, J. B. Hannon, Phys. Rev. B **86**, 235413 (2012).
- [196] X. Fan, S. Wagner, P. Schädlich, F. Speck, S. Kataria, T. Haraldsson, T. Seyller, M. C. Lemme, F. Niklaus, Sci. Adv. **4**, eaar5170 (2018).
- [197] C. Bouhafs, S. Pezzini, F. R. Geisenhof, N. Mishra, V. Mišeikis, Y. Niu, C. Struzzi, R. T. Weitz, A. A. Zakharov, S. Forti, et al., Carbon **177**, 282 (2020).
- [198] W. Wu, Q. Yu, P. Peng, Z. Liu, J. Bao, S. S. Pei, Nanotechnology **23** (2012).
- [199] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, et al., Nat. Mater. **10**, 443 (2011).
- [200] K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, A. Zettl, ACS Nano **5**, 2142

- (2011).
- [201] O. V Yazyev, S. G. Louie, Nat. Mater. **9**, 806 (2010).
- [202] A. W. Tsen, L. Brown, M. P. Levendorf, F. Ghahari, P. Y. Huang, R. W. Havener, C. S. Ruiz-Vargas, D. A. Muller, P. Kim, J. Park, Science **336**, 1143 (2012).
- [203] W. X. Tang, K. L. Man, H. Huang, C. H. Woo, M. S. Altman, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2492 (2002).
- [204] T. Yasue, T. Koshikawa, M. Jalochowski, E. Bauer, Surf. Sci. **493**, 381 (2001).
- [205] T. Seyller, R. D. Diehl, J. Vac. Sci. Technol. A **17**, 1635 (1999).
- [206] G. He, N. Srivastava, R. M. Feenstra, J. Electron. Mater. **43**, 819 (2014).
- [207] L. Brown, R. Hovden, P. Huang, M. Wojcik, D. A. Muller, J. Park, Nano Lett. **12**, 1609 (2012).
- [208] M. S. Bronsgeest, N. Bendiab, S. Mathur, A. Kimouche, H. T. Johnson, J. Coraux, P. Pochet, Nano Lett. **15**, 5098 (2015).
- [209] P. Schädlich, F. Speck, C. Bouhafs, N. Mishra, S. Forti, C. Coletti, T. Seyller, Adv. Mater. Interfaces **8**, 2002025 (2021).
- [210] X. Liu, C. Z. Wang, Y. X. Yao, W. C. Lu, M. Hupalo, M. C. Tringides, K. M. Ho, Phys. Rev. B **83**, 235411 (2011).
- [211] K. T. Chan, J. B. Neaton, M. L. Cohen, Phys. Rev. B **77**, 235430 (2008).
- [212] D. Geelen, J. Jobst, E. E. Krasovskii, S. J. van der Molen, R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **123**, 086802 (2019).
- [213] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer, Berlin u.a., 1993.
- [214] S. Å. Lindgren, L. Walldén, Phys. Rev. B **22**, 5967 (1980).
- [215] J. C. Shelton, H. R. Patil, J. M. Blakely, Surf. Sci. **43**, 493 (1974).
- [216] Instruction Manual - UHV Evaporator, Omicron NanoTechnology, Taunusstein, 2008.
- [217] K. Momma, F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei jenen bedanken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben und auf deren Unterstützung stets zu zählen war. Dabei gilt mein Dank insbesondere:

- Prof. Dr. Thomas Seyller für das mir entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit, auf einem interessanten und aktuellen Gebiet mit internationaler Relevanz zu arbeiten. Darüber hinaus möchte ich ihm für viele Diskussionen, die diese Arbeit auf den richtigen Weg gebracht haben, sowie für das angenehme Arbeitsumfeld am Lehrstuhl danken.
- Prof. Dr. Christoph Tegenkamp für die Erstellung eines Zweitgutachtens.
- Dr. Florian Speck, der trotz seiner knapp bemessenen Zeit immer für Fragen und Diskussionen offen war und der mit seiner Liebe zum Detail ein Vorbild ist.
- unseren aktuellen und ehemaligen technischen Mitarbeitern und insbesondere Andreas Müller, der für jede Situation die richtigen Werkzeuge parat hat.
- Grit Rauscher für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die Bewältigung sämtlicher bürokratischer Angelegenheiten.
- allen Studenten der Technischen Physik, die an der Optimierung des PASG-Prozesses mitgewirkt haben und besonders Peter Richter, der unermüdlich am Graphenreaktor gearbeitet hat.
- Davood Momeni Pakdehi für eine Vielzahl von Diskussionen rund um das PASG-Graphen.
- allen weiteren ehemaligen und aktuellen Gefährten an der Professur, besonders Adrian Schütze, Fabian Göhler, Susanne Wolff, Holger Schwarz und Niels Rösch, für die erfrischende Zusammenarbeit in einem einzigartigen Team.
- all jenen außerhalb der Arbeitsgruppe und der Universität, mit denen wir auf eine erfolgreiche Zusammenarbeit zurückblicken dürfen.
- meiner Freundin Isabelle, die mir immer den Rücken freigehalten hat, für ihren andauernden Frohsinn und ihre liebevolle Unterstützung.
- meiner Familie, besonders meinen Eltern Skadi und Tino und meiner Schwester Sophie, die mir stets ein Zuhause waren und diese Arbeit erst ermöglicht haben. Auch über die letzten Jahre hinaus bin ich für eure ausdauernde Unterstützung sehr dankbar.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht und diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt habe.

Chemnitz, 10.03.2022

Philip Schädlich

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Philip Schädlich (geb. Tretner)

Promotion

29.11.2016 - 10.03.2022 **Technische Universität Chemnitz**

Institut für Physik, Professur Experimentalphysik mit dem Schwerpunkt Technische Physik

Studium

01.10.2013 - 10.11.2016 **Technische Universität Chemnitz**

Masterstudium Physik (Abschluss: Master of Science)
Masterarbeit an der Professur für Experimentalphysik mit dem Schwerpunkt Technische Physik
Thema: Mikroskopische Untersuchungen an Graphen auf Kupferfolie
Betreuer: Prof. Dr. Thomas Seyller, Dr. Florian Speck

01.09.2015 - 23.12.2015 **University of Oregon**

Auslandssemester
Betreuer: Prof. David C. Johnson

01.10.2010 – 02.01.2014 **Technische Universität Chemnitz**

Bachelorstudium Physik (Abschluss: Bachelor of Science)
Bachelorarbeit an der Professur für Oberflächen- und Grenzflächenphysik
Thema: Herstellung und Charakterisierung magnetischer Vortexstrukturen
Betreuer: Prof. Dr. Manfred Albrecht, Dipl. Phys. Dennis Nissen

12 Publikationsliste

1. **G. Mitchson, S. R. Bauers, P. Schädlich, J. Ditto und D. C. Johnson:** *Correlation of Reduced Interlayer Charge Transfer with Antiphase Boundary Formation in $\text{Bi}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}-\text{NbSe}_2$ Heterostructures*, *European Journal of Inorganic Chemistry* **5**, 950 (2017).
2. **X. Fan, S. Wagner, P. Schädlich, F. Speck, S. Kataria, T. Haraldsson, Th. Seyller, M. C. Lemme und F. Niklaus,** *Direct Observation of grain boundaries in graphene through vapor hydrofluoric acid (VHF) exposure*, *Science Advances* **4**, eaar5170 (2018).
3. **S. Wundrack, D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, F. Speck, K. Pierz, T. Seyller, H. W. Schumacher, A. Bakin und R. Stosch:** *Probing the structural transition from buffer layer to quasifreestanding monolayer graphene by Raman spectroscopy*, *Physical Review B* **99**, 045443 (2019).
4. **A. Sinterhauf, G. A. Traeger, D. Momeni Pakdehi, P. Schädlich, P. Willke, F. Speck, T. Seyller, C. Tegenkamp, K. Pierz, H. W. Schumacher und M. Wenderoth:** *Substrate induced nanoscale resistance variation in epitaxial graphene*, *Nature Communications* **11**, 555 (2020).
5. **D. M. Pakdehi, P. Schädlich, T. T. N. Nguyen, A. A. Zakharov, S. Wundrack, E. Najafidehaghani, F. Speck, K. Pierz, Th. Seyller, C. Tegenkamp und H. W. Schumacher:** *Silicon Carbide Stacking-Order-Induced Doping Variation in Epitaxial Graphene*, *Advanced Functional Materials* **30**, 2004695 (2020).
6. **P. Schädlich, F. Speck, C. Bouhafs, N. Mishra, S. Forti, C. Coletti und Th. Seyller:** *Stacking Relations and Substrate Interactions of Graphene on Copper Foil*, *Advanced Materials Interfaces* **8**, 2002025 (2021).

13 Konferenzbeiträge

P. Schädlich, F. Speck, J. Krone, M. Wanke und Th. Seyller: *Microscopic investigations of graphene grown on copper foil*, Vortrag, Flagship Graphene (WP3), Teneriffa (2017).

P. Schädlich, F. Speck, J. Krone, M. Wanke und Th. Seyller: *Microscopic investigations of graphene grown on copper foil*, Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden (2017).

P. Schädlich, F. Speck, A. Schütze, M. Zeißig und Th. Seyller: *Microscopic investigations of graphene-metal interactions*, Vortrag, Flagship Graphene (WP3), Fuerteventura (2018).

P. Schädlich, F. Speck, A. Schütze, M. Zeißig und Th. Seyller: *Microscopic investigations of graphene-metal interactions*, Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2018).

P. Schädlich, F. Speck, G. Traeger, A. Sinterhauf, D. M. Pakdehi, K. Pierz, M. Wenderoth und Th. Seyller: *LEEM Investigations of Polymer-Assisted Sublimation Grown Graphene on SiC*, Poster, 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston (2018).

P. Schädlich, F. Speck, A. Sinterhauf, D. M. Pakdehi, K. Pierz, M. Wenderoth und Th. Seyller: *Properties of epi-graphene grown by polymer-assisted sublimation growth on SiC(0001) investigated by low-energy electron microscopy (LEEM)*, Vortrag, ISEG 2019: International Symposium on Epi-Graphene, Chemnitz (2019).

P. Schädlich, F. Speck, S. Forti, C. Coletti und Th. Seyller: *Stacking Relations and Substrate Interaction of Graphene on Copper Foil*, Vortrag, Flagship Graphene (WP3), Lanzarote (2020).

P. Schädlich, F. Speck, C. Bouhafs, N. Mishra, S. Forti, C. Coletti und Th. Seyller: *Graphene on Copper Foil: Stacking Relations and Substrate Interaction*, Poster, AOFKA 2021: Conference on Surface and Solid State Analytics, Freiberg (2021).

