



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Physikalische Chemie

Erzeugung von graphenbasierten Filmen und elektronentransparenten Membranen sowie ihre
Bedeutung für katalytische Systeme

Jürgen Kraus

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur
Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Prof. Dr. Michael Groll

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Sebastian Günther
2. Prof. Dr. Klaus Köhler
3. Prof. Dr. Joost Winterlin

Die Dissertation wurde am 09.08.2019 bei der Technischen Universität München eingereicht und
durch die Fakultät für Chemie am 05.11.2019 angenommen.

ERZEUGUNG VON GRAPHENBASIERTEN FILMEN UND ELEKTRONENTRASPARENTE
MEMBRANEN SOWIE IHRE BEDEUTUNG FÜR KATALYTISCHE SYSTEME

Jürgen Kraus

Doktorarbeit

Technische Universität München

Juli 2019

Das Geheimnis des Erfolgs liegt in der Beständigkeit des Ziels.

– Benjamin Disraeli –

Abstract

The current study reports on the fabrication of free standing graphene membranes, which can be used to seal so called ambient pressure cells. Due to the high electron transparency of graphene, photoelectron spectroscopy of vacuum incompatible samples through the sealing membrane can be realized. The required graphene films were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) on copper foils aiming for highest crystalline quality. A critical factor is to control the nucleation density of the graphene crystallites during CVD synthesis. By oxidative pretreatment of the copper foils at 950 °C in an Ar carrier gas flow containing 10 ppm O₂, the nucleation density during the following CVD step could be reduced to few graphene crystallites per mm².

A systematic parameter variation during CVD-growth provided an experimental data set from which a kinetic growth model for the graphene formation could be deduced. The kinetic model can be used to predict the growth velocity of synthesized graphene crystals during CVD-growth and it could be shown that graphene formation on copper takes place via a pre-equilibrium of C_{ad} on the surface. Using optimized parameters it is possible to grow mm-sized single crystalline graphene islands on the Cu-substrate within 1 hour.

Transferring grown films from their copper substrate onto prestructured support frames with defined holes leads to free-standing graphene membranes at high yield. However, even single crystalline layers of monolayer graphene still contain intrinsic defects in the form of wrinkles. These wrinkles turned out to be mechanically unstable preventing the construction of free standing graphene over holes with diameters larger than 10 μm. In contrast, thicker g-films with more than two layers show sufficient mechanical stability to realize free-standing graphene membranes with diameters up to 200 μm. Measurement of the transparency of supported and free-standing graphene showed the high transparency of graphene for electrons with kinetic energies between 200 and 1500 eV. Using spatially resolved X-ray photoelectron spectroscopy, it could be shown that Au-layers deposited on the backside of the membrane can be detected by means of photoelectrons emitted from the Au 4f core level. Due to the high electron transparency of 50–85 % of the membrane for Au 4f photoelectrons, coverages of 0.01 ML Au can be detected.

In addition to the existing hot wall reactor, a new cold wall reactor setup was designed using an inductive sample heating stage to anneal the used copper foils up to the required temperature. First test experiments showed that with this setup it is possible to optically image reactions on the copper surface during gas exposure. Thus, in future experiments insights into the mechanism of the graphene synthesis may be obtained, which will allow to further improve the graphene synthesis by chemical vapor deposition.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung freistehender Graphen-Membranen vorgestellt, die als elektronentransparente Fenster zur Abdichtung sogenannter Umgebungsdruckzellen dienen und aufgrund ihrer Elektronentransparenz Photoelektronenspektroskopie an vakuuminkompatiblen Proben im UHV ermöglichen. Die erforderlichen Filme aus Monolagengraphen wurden durch chemische Gasphasenabscheidung auf Cu-Folien erzeugt, wobei zunächst die kristalline Qualität der erhaltenen Graphenfilme optimiert wurde. Ein kritischer Faktor im Syntheseprozess ist die Kontrolle der Keimdichte der sich bildenden Graphenkriställchen, sogenannter Flakes. Durch eine oxidative Vorbehandlung der Cu-Folien bei 950 °C in einem Ar Trägergasstrom mit 10 ppm O₂-Anteil konnte die Keimdichte im darauffolgenden CVD-Wachstum auf wenige Graphenkriställchen pro mm² verringert werden. Aus einer systematischen Untersuchung der Syntheseparameter wurde anhand der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten separater Flakes ein kinetisches Modell für die Graphenbildung abgeleitet. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Bildung von Graphen auf Cu über ein vorgelagertes Gleichgewicht von C_{ad} auf der Oberfläche verläuft. Es lassen sich Wachstumsgeschwindigkeiten einstellen, mit denen mm-große einkristalline Grapheninseln innerhalb von 1 Stunde auf der Cu-Unterlage synthetisiert werden können.

Der Transfer gewachsener Graphenfilme vom Cu-Substrat auf bereits vorstrukturierte Träger ermöglichte den Aufbau von freitragenden Graphenmembranen mit hoher Ausbeute. Es zeigte sich allerdings, dass selbst einkristalline Schichten aus Monolagengraphen noch intrinsische Defekte in Form von Faltenwürfen aufweisen. Diese Faltenwürfe erwiesen sich als mechanische Schwachstellen im Film, welche das lückenlose Überspannen größerer Bereiche mit Graphen verhindern. Dickere Graphenfilme mit mehr als zwei Atomlagen sind hingegen ausreichend stabil, um damit einzelne freitragende Membranen mit Durchmesser von bis zu 200 µm zu realisieren. Transparenzmessungen an geträgerten Graphenfilmen auf Cu und an freistehenden Graphenmembranen zeigten eine hohe Durchlässigkeit von Graphen für Elektronen selbst im Bereich kinetischer Energien von 200–1500 eV. Es konnte mittels orts aufgelöster Röntgenphotoelektronenspektroskopie gezeigt werden, dass sich eine auf der Membranrückseite abgeschiedene Goldschicht anhand der aus dem Au 4f Rumpfniveau emittierten Photoelektronen nachweisen lässt. Aufgrund der hohen Elektronentransparenz der Membranen von 50–85 % lassen sich Bedeckungen von 0,01 ML Gold nachweisen.

Schließlich wurde zusätzlich zum aufgebauten Heißwandreaktor ein Kaltwandreaktor entworfen, bei dem die verwendeten Cu-Folien mittels einer neu entwickelten induktiven Probenheizung auf die zur Synthese erforderlichen Temperaturen erhitzt werden können. Erste Testexperimente zeigten, dass es mit diesem Aufbau möglich ist, Reaktionen auf der Kupferoberfläche während der Gasphasenabscheidung mittels optischer Mikroskopie zu verfolgen. In zukünftigen Experimenten können somit Einblicke in den Mechanismus der Graphen-Synthese gewonnen werden, anhand derer sich die Graphenherstellung mittels Gasphasenabscheidung weiter verbessern lässt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Struktur und Eigenschaften von Graphen	3
2.2	Mechanische Eigenschaften	5
2.3	Graphensynthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Metalloberflächen	8
2.3.1	Thermodynamik der Graphenbildung aus Methan	8
2.3.2	Kinetik der Graphenbildung	11
2.3.3	Wasserstoffadsorption auf Cu	11
2.3.4	Adsorption von CH ₄ auf Cu	12
2.3.5	Bedeckungen von H _{ad} und CH _{x,ad} unter Reaktionsbedingungen	14
2.3.6	Nukleation.....	18
2.3.7	Wachstumsmodell bestehender Grapheninseln.....	21
2.4	Analytische Methoden	23
2.4.1	Rasterelektronenmikroskopie (SEM).....	23
2.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	25
2.4.3	Raman-Spektroskopie.....	29
2.4.3.1	Deutung des Ramaneffektes	29
2.4.3.2	Normalmoden des Graphengitters	31
2.4.3.3	Beobachtete Ramanübergänge in Graphen	32
2.4.3.4	Ramanspektroskopie von Mehrfachlagengraphen.....	34
2.4.3.5	Einfluss der Unterlage	35
3	Experimentelle Techniken	37
3.1	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	37
3.2	Raster-Photoemissionsmikroskopie (SPEM).....	38
3.3	Ramanspektroskopie.....	38
3.4	Optische Mikroskopie.....	38
3.5	Graphenwachstum	38
3.6	Elektropolieren der Kupferfolien	40
3.7	Photolithographie	41
3.8	Nasschemisches Ätzen der Kupferfolien	42

3.9	Graphen-Transfer.....	43
4	Reduktion der Nukleationsdichte durch Vorbehandlung der Cu-Substrate.....	45
4.1	Vorbehandlung von Cu-Proben durch Heizen in Wasserstoff.....	45
4.1.1	Durchführung.....	46
4.1.2	Ergebnisse.....	47
4.2	Optimierte H ₂ -Vorbehandlungsprozedur.....	51
4.2.1	Durchführung.....	52
4.2.2	Ergebnisse.....	52
4.3	Potential der H ₂ -Vorbehandlung zur Kontrolle der Nukleationsdichte.....	54
4.4	Experimente mit schlagartigem Abkühlen der Cu-Proben durch Transfer aus der Heizzone.....	56
4.4.1	Realisierung unterschiedlicher Abkühlraten nach der Reaktorbehandlung.....	57
4.4.2	Effekt verschiedener Abkühlraten nach Reaktorvorbehandlung in H ₂	57
4.4.3	Variation der Temperatur während der Heizphase.....	60
4.4.4	Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffbedeckung.....	63
4.5	Reduktion der Nukleationsdichte durch oxidative Vorbehandlung der Cu-Folien.....	66
4.5.1	Oxidative Vorbehandlung durch Sauerstoffverunreinigungen.....	66
4.5.2	Experimente zur Vorbehandlung mit definiertem O ₂ -Partialdruck.....	68
4.6	Einfluss der O ₂ -Behandlung auf den C-Gehalt der Cu-Folien.....	73
4.6.1	Durchführung.....	73
4.6.2	Ergebnisse.....	73
4.6.3	Diskussion.....	77
4.7	Verhalten verschiedener Cu-Folien in Reaktorexperimenten.....	79
4.7.1	Durchführung.....	80
4.7.2	Ergebnisse.....	82
4.7.3	Diskussion.....	90
5	Optimierung der Wachstumsparameter für die CVD-Synthese von Graphen.....	95
5.1	Durchführung.....	96
5.2	Ergebnisse.....	98
5.2.1	Graphenwachstum bei 950 °C.....	98
5.2.2	Einfluss der Reaktionstemperatur bei konstanter Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre.....	104
5.2.3	Graphenwachstum bei einer Temperatur von 1075 °C.....	105

5.2.4	Reversibilität der G-Bildungsreaktion.....	112
5.2.5	Optimaler Parameterbereich zum Wachstum von MLG	117
6	Experimente zur C-Beladung der Cu-Unterlage	125
6.1	Experimente zur Segregation von im Probenvolumen befindlichem Kohlenstoff.....	125
6.1.1	Durchführung	126
6.1.2	Ergebnisse.....	126
6.2	Behandlung C-entleerter Cu-Substrate in reiner H ₂ -Atmosphäre	130
6.2.1	Durchführung	131
6.2.2	Ergebnisse.....	131
6.3	Diskussion	133
7	Herstellung von Membranen aus gewachsenen Graphenfilmen	137
7.1	Herstellung von G-Membranen durch lokales Ätzen des Cu-Substrates	137
7.1.1	Durchführung	137
7.1.2	Ergebnisse.....	138
7.1.3	Diskussion	140
7.2	Transfer von gewachsenen MLG-Filmen auf TEM-Gitter	140
7.2.1	Durchführung	140
7.2.2	Ergebnisse.....	141
7.2.3	Diskussion	151
7.3	Membranen aus Mehrfachlagengraphen.....	155
7.4	Herstellung einzelner Membranen aus Multilagen-G zur Konstruktion gasdichter Zellen	159
7.4.1	Fabrikation des Einzelloch-Trägers.....	160
7.4.2	Spezielle Techniken zur Erhöhung der Adhäsion zwischen G und TEM-Gitter	160
7.4.3	Ergebnisse.....	162
7.4.4	Diskussion	163
8	Elektronentransparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen.....	165
8.1	Bestimmung der Elektronentransparenz gewachsener G-Filme auf Cu	165
8.2	Durchführung von XPS-Messungen durch G-Membranen	169
8.3	Abschätzung des Detektionslimits	172
9	Entwurf und Anwendung einer Induktionsheizung für Cu-Folien	175
9.1	Prinzip einer Radiofrequenz(RF)-Heizung.....	175
9.2	Abschätzung der Heizleistung und Dimensionierung der Induktionsspule.....	176

9.3	Entwurf der Ansteuerelektronik	180
9.4	Weiterentwicklung des Schaltungsentwurfs	184
9.5	Anwendungen zur Verbesserung der CVD-Synthese von Graphen	185
9.5.1	Aufbau des neuen Reaktors.....	186
9.5.2	Erste Tests.....	189
10	Zusammenfassung und Ausblick	193
A	Anhang.....	197

Abkürzungen

BSE	Rückgestreute Elektronen
CF-Flansch	ConFlat®-Flansch
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
G	Graphen
IMFP	inelastische freie Weglänge
MFC	Massenflussregler
MLG	Monolagengraphen
MOSFET	Metalloxid-Halbleiter-Feldeffektransistor
NA	numerische Apertur
PES	Photoelektronenspektroskopie
PMMA	Polymethylmethacrylat
RF	Radiofrequenz
RT	Raumtemperatur
SEM	Rasterelektronenmikroskop
sccm	Standardkubikzentimeter
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

1 Einleitung

In der jüngsten Vergangenheit erlangten sogenannte 2D Materialien große Aufmerksamkeit, unter denen man allgemein Festkörper mit einer lateralen Ausdehnung in nur zwei Raumrichtungen versteht, während diese in der dritten Dimension nur aus einer einzelnen Atomlage bzw. bei Verbindungen aus einer Struktureinheit bestehen.^[1, 2] Aufgrund theoretischer Untersuchungen wurden solche Materialien allerdings für lange Zeit als instabil und daher als nicht existent angesehen.^[3] Das änderte sich jedoch schlagartig, als Geim und Novoselov 2004 den Nachweis von der Existenz monoatomarer Graphitschichten erbrachten, was ein großes wissenschaftliches Interesse an dieser Materialklasse nach sich zog.^[4, 5] Die prinzipielle Methode zur Erzeugung mikroskopischer Bruchstücke von monoatomaren Graphitschichten, im Folgenden als Graphen (G) bezeichnet, ist dabei vergleichsweise einfach. Hierfür kann man mechanisch einzelne Kohlenstoff-Lagen von einem Graphitstück ablösen, was vom Prinzip her derselbe Vorgang ist, der auch beim Schreiben mit einem Bleistift stattfindet.^[4, 5] Die Schwierigkeit ist jedoch, dass sich die abgelösten, mikroskopischen Graphitstückchen über einen relativ weiten Bereich verteilen und willkürlich in Größe und Dicke variieren, wodurch sich das Auffinden einzelner Graphenlagen als enorm schwierig erweist. Die besondere Leistung war es daher, eine Methode zu finden, um die erzeugten Flakes zu identifizieren. Hierfür lässt sich ein optischer Interferenzeffekt ausnutzen, durch den auf einem Si-Wafer mit einer 300 nm dicken Oxidschicht an der Oberfläche, selbst eine einzelne Lage Graphen optisch sichtbar wird.

Das besondere Interesse gilt dem Graphen hauptsächlich aufgrund seiner besonderen elektronischen Eigenschaften, die z.B. zum halbzahligen Quanten-Hall-Effekt führen und aufgrund der hohen freien Weglänge Bauelemente mit ballistischen Elektronentransport ermöglichen.^[6] Die zudem beobachtete, außerordentlich hohe Ladungsträgermobilität macht das Graphen u.a. zu einem sehr attraktiven Material für Anwendungen in der Halbleiterelektronik. Aufgrund der Fähigkeit des Kohlenstoffs, im Graphen mit sich selbst sehr stabile kovalente Einfach- und Mehrfachbindungen zu bilden, erhält das Graphen darüber hinaus noch eine außerordentlich hohe Zugfestigkeit.^[7] Diese Eigenschaft ermöglicht es, aus Graphen mikromechanische Bauteile in Form ultradünner Membranen herzustellen, welche dann z.B. als mechanische Resonatoren oder als Sensoren verwendet werden können.^[8] Abgesehen davon bietet sich eine weitere, interessante Anwendungsmöglichkeit derartiger Membranen in der Elektronenspektroskopie mit niederenergetischen Elektronen.

Eine Methode mit großer Bedeutung in der Oberflächenanalytik ist die Photoelektronenspektroskopie (PES), bei der durch Bestrahlung der Probe mit elektromagnetischer Strahlung im UV- bzw. Röntgenbereich die Emission von sogenannten Photoelektronen induziert wird. Aus der kinetischen Energie der emittierten Elektronen lässt sich die elementare Zusammensetzung der bestrahlten Probe qualitativ und aus den Signalintensitäten quantitativ bestimmen. Die hohe Oberflächensensitivität dieser Methode resultiert dabei aus der Tatsache, dass die Photoelektro-

nen mit kinetischen Energien < 1 keV im Festkörper nur sehr geringe Strecken zurücklegen, ohne dabei aufgrund von inelastischen Stoßprozessen Energie zu verlieren. Die typisch zurückgelegten Strecken der Elektronen, häufig auch als inelastische freie Weglänge (IMFP) bezeichnet, liegen im dabei Bereich von wenigen nm.^[9] Die starke Streuung niederenergetischer Elektronen in Materie erfordert entlang des Elektronenpfades von der Probe zum Detektor ein ausreichend gutes Vakuum, was die Anwendbarkeit auf Proben mit hohem Dampfdruck oder gasförmige Substanzen stark einschränkt. Allerdings sind gerade für technische Prozesse Untersuchungen an Oberflächen in flüssigen oder gasförmigen Reaktionsmedien von großem Interesse. Da solche Proben einer spektroskopischen Untersuchung im Hochvakuum nicht ohne weiteres zugänglich sind, führte dies zur Entwicklung von Photoelektronenspektrometern, die mittels differentieller Pumpstufen die Limitierung auf vakuumkompatible Proben aufheben. Mit derartigen, differentiell gepumpten Analysatoren können im Laborbetrieb Proben bei einem Umgebungsdruck im mbar-Bereich untersucht werden.^[10] Bei Verwendung fokussierter Röntgenstrahlung lässt sich der zugängliche Druckbereich sogar nochmals um einen Faktor 100 erhöhen.^[11] Das schließt dann aber die Verwendung von Laborapparaturen aus und beschränkt die Anwendung auf Experimente an Synchrotron-Strahlungsquellen.

Eine alternative und apparativ weitaus weniger aufwändige Methode stellt die Verwendung elektronentransparenter Fenster zur Separation von Probenvolumen und Analysatorraum dar.^[12-14] Hierfür werden ultradünne freitragende Filme verwendet, welche eine ausreichend mechanische Stabilität aufweisen, jedoch gleichzeitig durchlässig für die zur Analyse verwendeten Strahlungsteilchen sind. Solche Fenster existieren bereits für Röntgenlicht, wofür Membranen aus Siliziumnitrid verwendet werden, die mit minimalen Dicken von einigen 10 nm hergestellt werden können. Verglichen mit der mittleren freien Weglänge langsamer Elektronen im Bereich von wenigen nm, sind jedoch die Siliziumnitridmembranen nicht transparent genug für Photoelektronen. Auf der Suche nach einem besser geeigneten Membranmaterial gelangt man zum bereits erwähnten Graphen, welches die beiden geforderten Eigenschaften einer elektronentransparenten Membran ideal erfüllt: erstens ist Monolagengraphen (MLG) mit einer Dicke von nur einer Atomlage das dünnste realisierbare Material und sollte daher maximale Transparenz für Elektronen aufweisen. Zweitens gewährleistet die hohe Zugfestigkeit eine möglichst große mechanische Stabilität, um trotz der minimalen Dicke hohen Druckdifferenzen über einer Membran standzuhalten.

Auf dem Weg zu Membranen mit maximaler Stabilität ist der erste Schritt der Zugang zu qualitativ hochwertigen Graphenfilmen als Ausgangsmaterial. Der erste Teil dieser Arbeit konzentriert sich daher zunächst darauf, eine Synthesevorschrift für einkristalline, defektfreie Graphenschichten zu erarbeiten. Als Methode wurde hierfür die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf Kupfer gewählt. Anschließend werden Methoden vorgestellt, um aus den synthetisierten Graphenfilmen Membranen zu erzeugen, an welchen schließlich die prinzipielle Machbarkeit der Elektronenspektroskopie durch elektronentransparente Graphenschichten gezeigt werden kann.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Struktur und Eigenschaften von Graphen

Graphen kann anschaulich als eine einzelne Atomlage aus der Kristallstruktur des Graphits betrachtet werden, wobei es aus einem wabenförmigen Atomgitter von C-Atomen mit einer lateralen Ausdehnung in zwei Dimensionen besteht. Wie in Abb. 2.1 a) zu sehen, bildet jedes C-Atom in der Ebene in einem Winkel von immer 120° jeweils drei kovalente σ -Bindungen zu seinen nächsten Nachbarn aus. Am Kohlenstoffatom resultiert daraus eine sp^2 -Hybridisierung, sodass jeweils senkrecht zur Ebene noch ein p-Orbital befüllt mit einem Elektron übrig bleibt. Diese p-Orbitale können folglich ein delokalisiertes System aus π -Bindungen ausbilden, welches sich über den gesamten Kristall erstreckt und aus dem schließlich das Valenz- und das Leitungsband des Graphens hervorgeht. Eine weitere strukturelle Besonderheit des Graphengitters ist in Abb. 2.1 a) durch die zwei farblich unterschiedlich gekennzeichneten Atompositionen angedeutet, welche in der Einheitszelle des Graphens enthalten sind. Alternativ könnte man sich das Graphengitter auch aus zwei hexagonalen primitiven Untergittern (A und B) von C-Atomen zusammengesetzt vorstellen, welche aber nicht durch ein Symmetrieelement des primitiven hexagonalen Gitters ineinander überführbar sind.

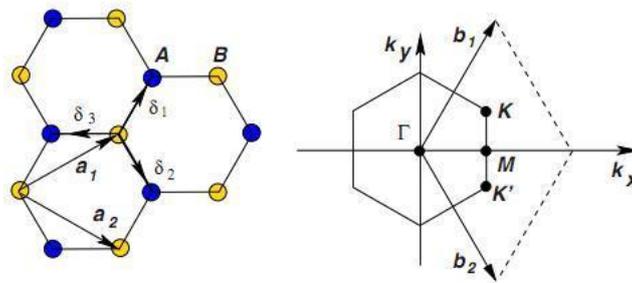


Abb. 2.1: Gitter einer einzelnen Graphenlage im Realraum mit den Einheitsvektoren a_1 und a_2 und der zugehörigen Einheitszelle im reziproken Raum, mit den entsprechenden Einheitsvektoren b_1 und b_2 und den Hochsymmetriepunkten der ersten Brillouinzone, Γ , K , K' und M .^[6]

Im reziproken Raum erhält man für die erste Brillouin-Zone ebenfalls eine hexagonale Fläche, in der die ausgezeichneten Punkte hoher Symmetrie mit den Symbolen Γ , K und M gekennzeichnet werden. Die Beschreibung der Valenz- und der Leitungsbandstruktur des Graphens erfolgt meist durch den sogenannten tight binding Ansatz, bei dem die Schrödingergleichung des Systems mittels einer Wellenfunktion gelöst wird, die sich aus lokalisierten p_z -Orbitalen zusammensetzt. Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen p-Orbitalen erfolgt über Hüpffparameter, welche anschaulich die Rate für den Übergang eines Elektrons vom p-Orbital an einer Position zu einer nächsten Position wiedergeben. Im Allgemeinen beschränkt sich die Betrachtung auf die

Wechselwirkung zwischen direkten Nachbarn und die übernächsten Atompositionen, was mit zwei Parametern t und t' beschrieben wird. Für die Energieniveaus der π -Elektronen resultiert diesem Modell die Dispersionsrelation:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(k)} - t' f(k)$$

mit

(2.1)

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

In dieser Gleichung bezeichnet k den Wellenvektor im reziproken Raum mit den beiden Komponenten k_x und k_y entlang der beiden Koordinatenachsen und a die Länge der G-Einheitszelle. In Abb. 2.2 ist der Verlauf dieser Funktion im Bereich der 1. Brillouin-Zone graphisch dargestellt. Der vergrößerte Ausschnitt rechts im Bild verdeutlicht eine Besonderheit der Bandstruktur an den Ecken der Brillouin-Zone, wo sich jeweils das Valenz- und das Leitungsband genau in einem Punkt berühren. In der näheren Umgebung um dieser Berührungspunkte ergibt sich aus der Dispersionsrelation ein näherungsweise linearer Zusammenhang zwischen dem k -Vektor und der kinetischen Energie der Elektronen, was sich in dem konischen Verlauf der Bänder um den K-Punkt äußert. In undotiertem Graphen sind die π -Bänder genau bis zur Hälfte befüllt. Damit findet sich das Fermineveau exakt an den Berührungspunkten am K-Punkt, und die Fermifläche entartet zu 6 Punkten im k -Raum. Wegen der fehlenden Zustandsdichte bei der Fermieenergie E_F , bei gleichzeitigem Übergang vom Valenz- zum Leitungsband, spricht man bei Graphen von einem Halbmetall.

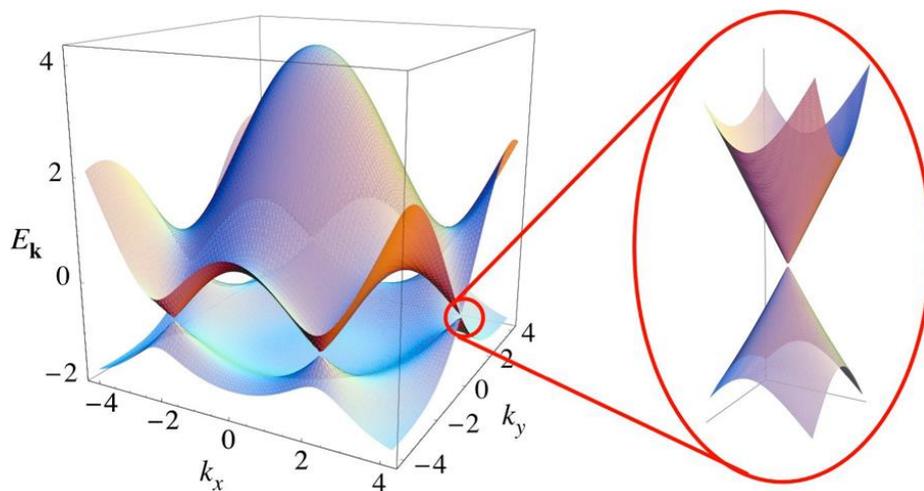


Abb. 2.2: a) Energetischer Verlauf von Valenz- und Leitungsband einer G-Schicht innerhalb der ersten Brillouin-Zone, welcher mit einem Tight-Binding-Ansatz (Gl. (2.1)) berechnet werden kann. b) Vergrößerter Ausschnitt der linearen Dispersion um den K-Punkt mit dem sich am K-Punkt berührenden Valenz- und Leitungsband (dem sogenannten Dirac-Konus).^[6]

Der lineare Zusammenhang zwischen Energie und Impuls der Elektronen in direkter Umgebung der Kreuzungspunkte der π -Bänder ahmt das Verhalten von masselosen, relativistischen Teilchen nach, mit dem Unterschied, dass an die Stelle der Lichtgeschwindigkeit c die Fermigeschwindigkeit v_F der Valenzelektronen tritt. Da relativistische Teilchen quantenmechanisch durch die Dirac-Gleichung beschrieben werden, bezeichnet man diese Punkte häufig auch als Dirac-Punkte.

Eine weitere interessante Konsequenz der fehlenden Bandlücke am K-Punkt äußert sich in der Leitfähigkeit und den optischen Eigenschaften von Graphen. So besitzt Graphen am Ladungsneutralitätspunkt, d.h. wenn das Fermineiveau exakt an den Dirac-Punkten liegt, noch eine endliche Leitfähigkeit $\sigma_{min} \approx 4e^2/h$, trotz einer gegen null laufenden Zustandsdichte des Valenz- bzw. des Leitungsbandes.^[15] Darüber hinaus besitzt Graphen aufgrund der Möglichkeit, durch die Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband über einen weiten Energiebereich Elektron-Loch-Paare zu erzeugen, eine nahezu konstante Transmission vom infraroten bis in den sichtbaren Spektralbereich. Dieser Wert der Transmission lässt sich alleine über Naturkonstanten beschreiben und beträgt für senkrechten Einfall des Lichtes:

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha, \quad (2.2)$$

wobei α die Feinstrukturkonstante $\alpha = e^2/\hbar c$ ist. Damit würde selbst eine einzelne Atomlage bereits eine signifikante Absorption von etwa 2,3 % besitzen, was im sichtbaren Spektralbereich an Membranen aus freistehendem Graphen auch experimentell durch Absorptionsmessungen bestätigt werden konnte.^[16]

2.2 Mechanische Eigenschaften

Bedingt durch das Kohlenstoffnetzwerk aus stabilen kovalenten Bindungen, erhält Graphen seine besonderen mechanischen Eigenschaften, charakterisiert durch ein großes Elastizitätsmodul sowie eine hohe Reißfestigkeit. Der Elastizitätsmodul E ist definiert als der Quotient aus der angelegten mechanischen Spannung σ und der daraus resultierenden Dehnung ε des Materials:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.3)$$

Dabei wird die mechanische Spannung σ als Kraft pro Flächenelement A angegeben

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.4)$$

Bei uniaxialem Zug, d.h. wenn die Kraft nur entlang einer Richtung wirkt, führt eine Längenexpansion in der Zugrichtung ε_{\parallel} gleichzeitig zu einer Kontraktion ε_{\perp} senkrecht dazu. Das Ausmaß dieses Effektes gibt das Poisson-Verhältnis wieder, welches die relative Längenänderung des Materials parallel bzw. senkrecht zur Krafrichtung beschreibt.

$$\nu = \frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{\parallel}} \quad (2.5)$$

Die Reißfestigkeit hingegen gibt an, bei welcher maximalen Zugspannung σ_{max} das Versagen des Materials stattfindet, wobei folglich auch die maximale Dehnung ε_{max} erreicht wird.

Für Graphen sind theoretisch berechnete Werte aus DFT-Rechnungen für die Zugspannung σ sowie das Poisson-Verhältnis ν gegen die Dehnung in Abb. 2.3 aufgetragen.^[17] Darin ist jeweils eine schwarze und eine blaue Kurve aufgetragen, die die Zugrichtung entlang der beiden verschiedenen Kristallorientierungen wiedergibt. Dabei lässt sich ablesen, dass für kleine und mittlere Dehnung $\varepsilon < 0,1$ sich das Elastizitätsmodul für verschiedene Zugrichtungen nicht erkennbar unterscheiden, wobei ein $E = 1050$ GPa angegeben wird. Erst bei starken Dehnungen beobachtet man eine zunehmende Abweichung, und es ergeben sich leicht voneinander verschiedene Reißfestigkeiten (als rote Punkte in den Graphen markiert) von 110 bzw. 120 GPa (für die Zick-Zack-Orientierung bzw. senkrecht dazu).

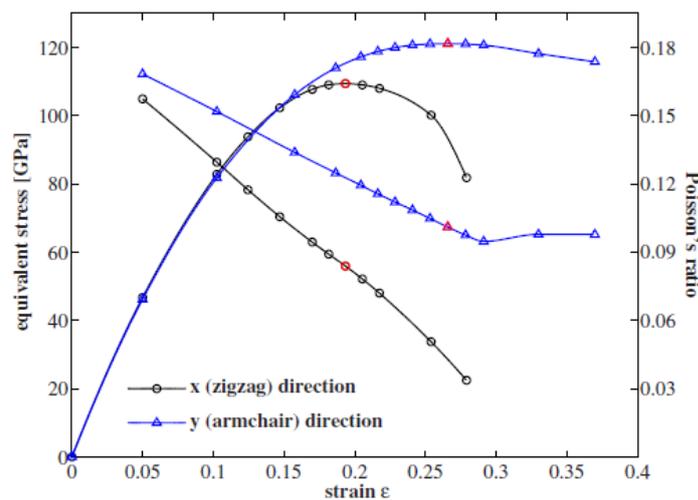


Abb. 2.3: Auftragung der theoretischen Werte für die mechanische Spannung und des Poisson-Verhältnisses gegen die Dehnung bei uniaxialer Zugkraft. Das Maximum bei der Zugspannung stellt die Reißfestigkeit einer Graphenlage dar, wobei ein geringer Unterschied besteht, je nachdem ob die Kraft entlang der Zick-Zack- bzw. der Armchair-Richtung des G-Gitters angelegt wird.^[17]

Aus diesen Größen lässt sich die Stabilität von freistehenden G-Filmen bestimmen, wobei das Interesse hauptsächlich auf sogenannten Membranen liegt. Als Membran wird im Folgenden ganz allgemein ein abgegrenzter Bereich eines freistehenden Materials bezeichnet, welches an den Rändern durch einen Träger fixiert ist und von diesen gehalten wird, wie die Seitenansicht in Abb. 2.4 skizziert. Beim Anlegen einer Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten einer Membran ergibt sich pro Flächenelement eine resultierende Kraft normal zur Fläche. Um dieser Kraft entgegenzuwirken, entsteht durch Wölbung der Membran eine mechanische Spannung im Membranmaterial, was folglich zu einer rückstellenden Kraft führt.

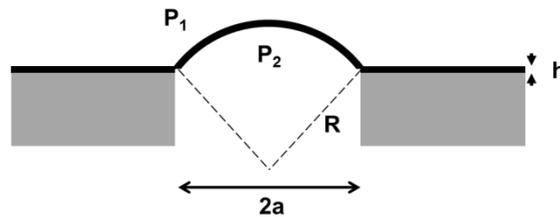


Abb. 2.4: Seitenansicht der idealisierten Geometrie einer kreisförmigen getragenen Membran, welche durch die anliegende Druckdifferenz $P_2 - P_1$ gewölbt wird.

Die Gleichgewichtsform ist erreicht, sobald sich diese rückstellende Kraft und die aus der Druckdifferenz resultierende Kraft an jedem Punkt auf der Membran aneinander angeglichen haben. Man erhält die maximale Druckdifferenz, welcher die Membran standhalten kann, sobald an einer Stelle die maximale Reißfestigkeit des Membranmaterials erreicht wird. Da die mechanische Spannung von der lokalen Krümmung der Membran und somit von der speziellen Geometrie des Randes abhängt, kann die Stabilität stark mit der Form der überspannten Öffnung variieren.

Für die einfache Form einer ideal kreisrunden Membran kann die maximale Druckdifferenz durch einen einfachen analytischen Ausdruck angegeben werden.^[18] Für diesen Spezialfall befindet sich die Position mit der größten Dehnung des Materials genau im Zentrum der Membran, wo die höchste Auslenkung aus der Ausgangslage erreicht wird. Dort gilt für die mechanische Spannung der Ausdruck:

$$\sigma = \frac{pR}{2h} \quad (2.6)$$

Neben der Druckdifferenz $p = p_1 - p_2$ gehen in diesen Ausdruck noch der Krümmungsradius der Wölbung R sowie die Dicke des Membranmaterials h mit ein. Der Krümmungsradius lässt sich durch einen weiteren Ausdruck ersetzen mit dem Elastizitätsmodul E , dem Poisson-Verhältnis ν und dem Radius der kreisförmigen Öffnung a :

$$\sigma = \frac{pR}{2h} = \frac{p}{2h} \left[\frac{a^2 h}{3p} \cdot \frac{E}{1 - \nu} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.7)$$

Die Druckstabilität der Membran über der kreisförmigen Öffnung erhält man schließlich durch Umstellen nach p :

$$p = \frac{h}{a} \sqrt[3]{24\sigma^3 \cdot \frac{1 - \nu}{E}} \quad (2.8)$$

Die maximale Druckdifferenz, welcher eine ideale Membran standhalten kann, ist mit diesem Zusammenhang indirekt proportional zur Membranfläche. D.h., je kleiner eine Membran ist, desto größer ist ihre Stabilität. Um eine Vorstellung von der damit möglichen Stabilität zu bekommen,

kann man in die obige Formel einen Membrandurchmesser von z.B. 1 mm einsetzen und die Dicke einer einzelnen Graphenlage als Membrandicke wählen (üblicherweise wird der Schichtabstand in Graphit von $3,35 \text{ \AA}$ angenommen). Mit den oben angegebenen Werten sollte die maximale Druckdifferenz einer einatomar dicken Membran also 30000 Pa bzw. 0,3 bar betragen.

Bei Membranen aus einem realen 2-dimensionalen Material wie z.B. Graphen kommt allerdings noch Defekten eine ganz wesentliche Rolle für die Stabilität makroskopischer Strukturen zu. Das kommt bei G besonders deswegen zum Tragen, da im Gegensatz zu 3-dimensionalen Materialien die Koordination der Atome nur in der Ebene stattfindet, während keine weiteren Bindungen aus der Ebene vorhanden sind um evtl. vorhandene Defekte überbrücken zu können. Während die Stabilität von Strukturen, deren Größe kleiner als die mittlere Länge zwischen zwei Defekten ist, nahe den idealen Wert liegen, wird mit zunehmender Größe der destabilisierende Einfluss von Defekten zunehmen. In den meisten Untersuchungen beschränken sich die Dimensionen erzeugter Membranen auf Größen $\leq 10 \text{ \mu m}$,^[7, 19-23] bei denen die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass damit tatsächlich die theoretisch errechneten Werte von idealem Graphen erreicht werden können.^[21] Um größere Flächen mit freistehendem Graphen zu bedecken, ist es daher zweckmäßig, sich auf Anordnungen einer Vielzahl mikroskopischen Öffnungen zu fokussieren, welche auf einer stabilen, makroskopischen Unterlage geträgert werden.

2.3 Graphensynthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) auf Metalloberflächen

Die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Graphen lassen sich prinzipiell in zwei Kategorien unterteilen. Bei der ersten Methode wird versucht, aus Graphit durch mechanische oder chemische Prozesse die Separation der einzelnen Graphitschichten voneinander zu erreichen.^[2] Hingegen erfolgt bei dem zweiten Prozess der Aufbau des Graphengitters aus molekularen Untereinheiten, bei denen es sich in der Regel um kohlenstoffhaltige Moleküle handelt. Besondere Relevanz erlangte hierbei die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) auf Metallen, bei der kleine Kohlenwasserstoffmoleküle, z.B. Methan oder Ethylen, unter der katalytischen Wirkung der Metalloberfläche zu Kohlenstoff zersetzt werden.^[24]

Da sich ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeit mit dem Nukleations- und Wachstumsverhalten von G auf Kupferoberflächen beschäftigt, soll an dieser Stelle kurz der theoretische Hintergrund der wesentlichen Reaktionsschritte für das Wachstum von G-Filmen auf Oberflächen beleuchtet werden.

2.3.1 Thermodynamik der Graphenbildung aus Methan

Die gesamte Reaktion, welcher der Abscheidung von Graphen durch die Zersetzung von Methan auf einer Cu-Oberfläche zugrunde liegt, lässt sich in Summe durch die Reaktionsgleichung



darstellen. Formal zerfällt ein Methanmolekül demnach zu jeweils zwei H₂-Molekülen und einem C-Atom, sodass für die Aktivitäten a der Reaktanden im thermodynamischen Gleichgewicht die Gleichung gilt:

$$K = \frac{a^2(\text{H}_2)a(\text{C})}{a(\text{CH}_4)} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G}{RT}\right) \quad (2.10)$$

In Gl. (2.10) gibt die rechte Seite die Beziehung der Gleichgewichtskonstanten K zur freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ wieder, wodurch sich K aus $\Delta_R H$ und $\Delta_R S$ bei gegebener Temperatur berechnen lässt. Für das spezielle System von Graphen auf Kupfer konnten allerdings für die thermodynamischen Größen bisher keine experimentellen Daten gefunden werden, in guter Näherung lassen sich aber anstatt der thermodynamischen Daten für Graphen, jene von Graphit verwenden. Diese Näherung ist deswegen gerechtfertigt, da Graphen auf Kupfer ein schwach wechselwirkendes System ist^[25] und damit seine Stabilität vorwiegend durch die Bindungen innerhalb der G-Schicht bestimmt wird. Die Reaktionsgleichung für die Graphenbildung wird damit gleich der umgekehrten Bildungsreaktion von Methan aus den Elementen. Für diese Reaktion lassen sich in der Literatur für einen weiten Temperaturbereich tabellierte Werte für die Bildungsenthalpie ΔH , die Entropie ΔS und die freie Bildungsenthalpie ΔG finden.^[26] Diese Werte sind im Diagramm von Abb. 2.5 a) in dem für die Graphenbildung wesentlichen Temperaturbereich aufgetragen.

Der energetische Aufwand zum Brechen der vier C-H-Bindungen im CH₄, wird nicht vollständig durch die nachfolgende Bildung der H-H und C-C-Bindungen bei der G-Bildung kompensiert. Dadurch zeichnet sich die Reaktion Gl. (2.9) durch eine deutlich endotherme Reaktionsenthalpie aus (grüne Kurve in Abb. 2.5 a)), gleichzeitig führt die Bildung zweier H₂-Moleküle pro CH₄ zu einer positiven Reaktionsentropie (rote Kurve). Die daraus resultierende freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ (blaue Kurve) ist bei RT ebenfalls deutlich positiv, nimmt allerdings mit zunehmender Temperatur stetig ab, sodass ab 500 °C unter Standardbedingungen $\Delta_R G$ negativ wird und ab dort die Graphenbildung thermodynamisch bereits möglich wird. Nimmt man für die gasförmigen Reaktanden ideales Verhalten an, so lassen sich deren Aktivitäten durch die Partialdrücke beschreiben, während die Aktivität von Kohlenstoff im Graphen $a_C = 1$ ist, da der Kohlenstoff als Reinform vorliegt. Damit wird Gl. (2.10) zu:

$$K = \frac{(p_{eq}(\text{H}_2)/p^\ominus)^2}{p_{eq}(\text{CH}_4)/p^\ominus} = w_{eq} \cdot p_{eq}(\text{H}_2)/p^\ominus \quad (2.11)$$

wobei für das Verhältnis $p(\text{H}_2)/p(\text{CH}_4)$ zur Abkürzung ein neuer Parameter w eingeführt wurde und p^\ominus der verwendete Standarddruck ($p^\ominus = 1 \text{ bar}$) ist. In Gl. (2.11) stellt p_{eq} die Partialdrücke von CH₄ bzw. H₂ dar, die sich genau am thermodynamischen Gleichgewicht bei einem gewissen Gesamtdruck einstellen würden. Für diesen Fall geben die Kurven in dem Diagramm von Abb. 2.5 b) die daraus resultierenden $w_{eq} = p_{eq}(\text{H}_2)/p_{eq}(\text{CH}_4)$ Werte für drei exemplarische Gesamtdrücke in

Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Daran lässt sich erkennen, dass aufgrund der zunehmenden Anzahl gasförmiger Reaktanden bei der Zersetzung von CH_4 die G-Bildung durch eine Druckverringerung begünstigt wird. D.h., die Graphensynthese bei verringerten Drücken im mbar-Bereich profitiert von einer weiteren Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes hin zur Graphenbildung.

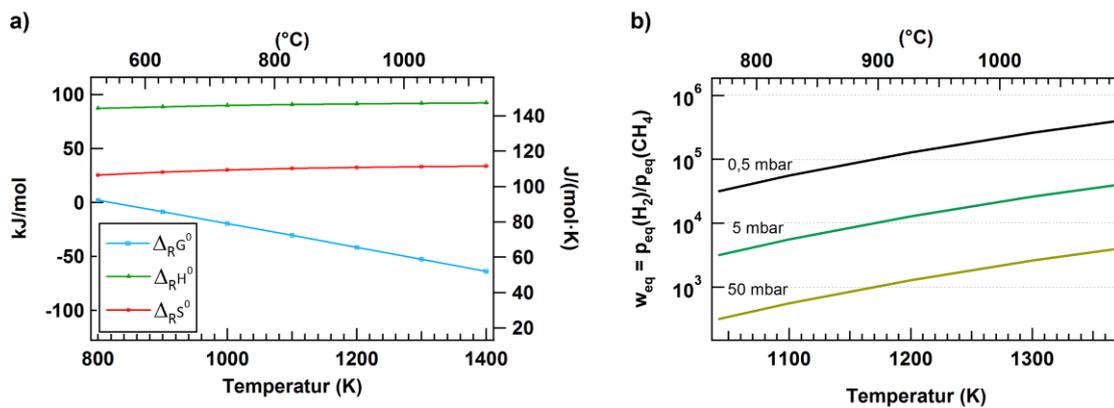


Abb. 2.5: a) Verlauf der thermodynamischen Größen $\Delta_R H$, $\Delta_R S$ und $\Delta_R G$ für die G-Bildung mit der Temperatur im für das CVD-Wachstum interessanten Temperaturbereich. b) Auftragung des $p(\text{H}_2)/p(\text{CH}_4)$ -Verhältnisses im thermodynamischen Gleichgewicht gegen die Temperatur, wobei die verschiedenen Kurven die Abhängigkeit vom Gesamtdruck widerspiegeln. Bei gegebenem Gesamtdruck ist die G-Bildung nur bei w -Werten unterhalb der jeweils dargestellten Gleichgewichtslinie möglich.

Durch Einstellen beliebiger Werte von $p(\text{H}_2)$ und $p(\text{CH}_4)$ lassen sich jedoch auch Bedingungen erzeugen, bei denen der Quotient $p^2(\text{H}_2)/p(\text{CH}_4)$ von K abweicht. Für die Beschreibung dieser Fälle wird ein neuer Parameter Q eingeführt, der als sogenannter Reaktionsquotient bezeichnet wird und definiert ist als:^[27]

$$Q = \frac{(p(\text{H}_2)/p^\ominus)^2}{p(\text{CH}_4)/p^\ominus} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)} \cdot \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} = w \cdot \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \quad (2.12)$$

Anhand der CVD-Parameter $w = p(\text{H}_2)/p(\text{CH}_4)$ und $p(\text{H}_2)$ lässt sich bei gegebener Wachstumstemperatur T der Reaktionsquotient Q berechnen und mit der Gleichgewichtskonstanten K aus Gl. (2.11) vergleichen. Wählt man $Q > K$, was dem Bereich oberhalb der jeweiligen Gleichgewichtslinie in Abb. 2.5 b) entspricht, so erzwingt man gemäß Gl. (2.9) die Auflösung von G. Hingegen ist unterhalb einer Gleichgewichtslinie, wo $Q < K$ gilt, die Bildung von G thermodynamisch begünstigt. Je kleiner Q gewählt wird, desto weiter entfernt man sich vom thermodynamischen Gleichgewicht der Graphenabscheidung und desto schneller sollte die G-Bildung stattfinden.

Was in dieser Betrachtung noch nicht mit einbezogen wurde, ist die Kinetik der G-Bildung. D.h., das Überschreiten der thermodynamischen Stabilitätsgrenze sagt noch nichts darüber aus, wie schnell tatsächlich die Nukleation und das Wachstum von Graphen stattfinden. Da bei der G-Synthese mittels CVD eine Metallunterlage als Katalysator fungiert, ist deren Aktivität hinsichtlich

CH₄-Aktivierung und C-C-Bindungsknüpfung noch ein wesentlicher Faktor, welcher an dieser Stelle ebenfalls kurz beleuchtet werden soll.

2.3.2 Kinetik der Graphenbildung

Bei genauerer Betrachtung lässt sich die Gesamtgleichung der Graphenbildung Gl. (2.9) aus Methangas auf Kupfer in die folgenden Schritte unterteilen:

1. Adsorption bzw. Desorption von gasförmigen CH₄ und H₂ auf der Oberfläche
2. Dehydrierung von adsorbierten Methan zur aktiven CH_x Spezies bzw. Dissoziation des H₂-Moleküls
3. Nukleation von G-Kristalliten auf der Cu-Oberfläche bzw. deren Auflösung
4. Wachstum des Graphenkriställchen (sogenannte Flakes) durch Diffusion der aktiven Spezies zur Flakekante und Einbau in das bestehende C-Gitter bzw. Ablösung von der Flakekante.

Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem weist Kupfer, wie auch die übrigen Metalle der 11. Gruppe (Cu, Ag, Au), eine besonders geringe katalytische Aktivität gegenüber der Aktivierung von CH-Bindungen auf. Das hat zur Folge, dass die dissoziative Adsorption von CH₄ ein stark aktivierter Prozess ist, der hohe Reaktionstemperaturen und -drücke erfordert. Es erweist sich daher als sehr schwierig, den Verlauf dieser Reaktion mittels *in situ* Methoden zu untersuchen, wie es z.B. auf anderen Metallen wie Ru gemacht werden konnte.^[28] Trotzdem wurde versucht, eine Beschreibung der einzelnen Teilreaktionen unter Reaktionsbedingungen wiederzugeben.

2.3.3 Wasserstoffadsorption auf Cu

Wie aus Abb. 2.5 b) zu entnehmen ist, besteht die Reaktionsatmosphäre unter Gleichgewichtsbedingungen fast ausschließlich aus H₂. Dabei kann der Wasserstoff aus der Gasphase dissoziativ auf der Cu-Fläche unter der Bildung von H_{ad} adsorbieren, wofür die Adsorptionsrate gilt:^[29]

$$r_{ad} = S \cdot Z_w = \sigma \cdot f(\theta) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.13)$$

In dieser Gleichung ist S der Haftkoeffizient von Gasteilchen auf der Oberfläche, der sich durch eine Haftwahrscheinlichkeit σ , eine Aktivierungsenergie der Adsorption E_A und einen bedeckungsabhängigen Term $f(\theta)$ ausdrücken lässt. Für die dissoziative Adsorption ist die Bedeckungsabhängigkeit durch $f(\theta) = (1 - \theta)^2$ gegeben. Die Auftreffrate Z_w von Gasteilchen auf eine Oberfläche bei einem Druck p wird allgemein durch die Gleichung:

$$Z_w = \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.14)$$

beschrieben, wobei M die molare Masse der Gasteilchen, R die Gaskonstante und T die Temperatur ist. Da man sich bei Reaktionstemperaturen der CVD-Prozedur bereits weit über der

Desorptionstemperatur von H_{ad} befindet, ^[30-32] wird ebenso die Rekombination und Desorption von H_2 stattfinden, sodass sich auf der Oberfläche eine Gleichgewichtsbedeckung entsprechend der Gleichung



einstellen sollte. Da bei den üblichen CVD-Bedingungen der Wasserstoff in sehr großem Überschuss vorliegt, kann man die Wasserstoffbedeckung im Gleichgewicht mit der Gasphase annehmen. D.h., es gilt $d\theta/dt = 0$, sodass die Raten der Adsorption und Desorption gleichgesetzt werden können $r_{ads} = r_{des}$:

$$k_{ad}p[N(1 - \theta)]^2 = k_{des}(N\theta)^2 \quad (2.16)$$

Darin bezeichnet p den Partialdruck, N die Anzahl verfügbarer Adsorptionsplätze pro Fläche, und θ die Bedeckung. Nach Auflösen der Gleichung nach θ gelangt man zur Langmuir-Isotherme für die dissoziative Adsorption:

$$\theta(H_{ad}) = \frac{\sqrt{Kp}}{1 + \sqrt{Kp}} \quad (2.17)$$

In diesem Ausdruck bedeutet K die Gleichgewichtskonstante für das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht und lässt sich auch ausdrücken durch:

$$K = \frac{k_{ad}}{k_{des}} = \frac{v_{ad}}{v_{des}} \exp\left(-\frac{E_{ads} - E_{des}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

Wobei v_{ads} und v_{des} die präexponentiellen Faktoren für die Adsorptions- bzw. Desorptionsreaktion sind und $E_{ads} - E_{des}$ der Adsorptionsenthalpie von H_2 entspricht. Mit den Werten für die zugehörigen Aktivierungsbarrieren E_{ads} und E_{des} und den präexponentiellen Faktoren ist so bei verschiedenen Drücken und Temperaturen die H-Bedeckung unter Reaktionsbedingungen bestimmbar.

2.3.4 Adsorption von CH_4 auf Cu

Der erste Schritt bei der Abscheidung von C aus der Gasphase ist die Adsorption von CH_4 auf der Cu-Oberfläche. Für intakte CH_4 Moleküle wird auf Cu eine sehr geringe Adsorptionsenergie angenommen, ^[33] weshalb die Beteiligung von physisorbiertem CH_4 an der G-Bildung bei den betrachteten Reaktionstemperaturen vernachlässigbar ist. Der erste Schritt für die Adsorption von CH_4 verläuft deswegen ähnlich wie bei H_2 dissoziativ, d.h. über die Dissoziation zu $CH_{3,ad}$ und H_{ad} auf der Cu-Oberfläche:



Die dabei gebildeten H-Atome gehen aufgrund des großen H_2 -Überschusses in die gleichgewichts-Bedeckung von H_{ad} mit ein, sodass dessen Bedeckung als unabhängig von der CH_4 -Adsorption betrachtet wird. Durch weitere H-Abspaltung können aus dem $CH_{3,ad}$ aber noch weitere Spezies

wie $\text{CH}_{2,ad}$, CH_{ad} und C_{ad} auf der Oberfläche gebildet werden, wie die Skizze der einzelnen Dehydrierungsschritte in Abb. 2.6 wiedergibt. Unter der Voraussetzung, dass davon zunächst keine Weiterreaktion in wesentlichem Maße stattfindet, wird sich so auf der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen adsorbierten CH_x -Spezies einstellen.

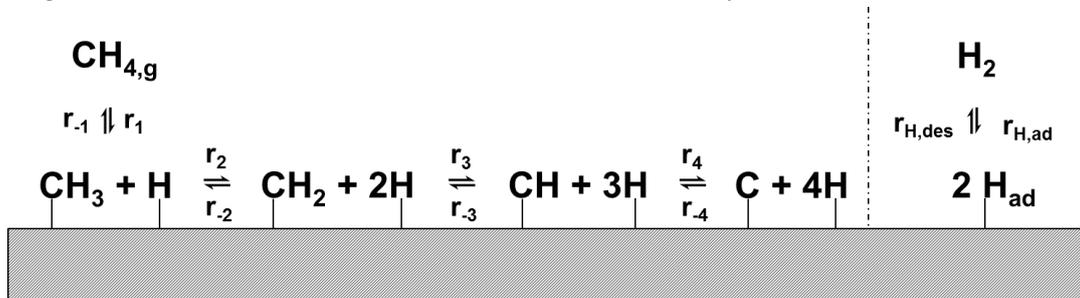


Abb. 2.6: Abfolge der einzelnen Dehydrierungsschritte adsorbierter CH_x -Spezies auf einer Metalloberfläche. Das dabei gebildete H_{ad} steht im Gleichgewicht mit ebenfalls vorhandenem H_2 aus der Gasphase.

Für die Raten der einzelnen Dehydrierungsschritte kann eine Reaktion erster Ordnung in Bezug auf die jeweilige adsorbierte CH_x -Spezies angenommen werden. Eine Ausnahme stellt der erste Dehydrierungsschritt dar, bei dem es sich um die dissoziative Adsorption von CH_4 handelt, weshalb r_1 der Adsorptionsrate r_{ad} von CH_4 entspricht. Mit Gl. (2.13) gilt:

$$r_1 = S \cdot Z_w = \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) \cdot \frac{p(\text{CH}_4)}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (2.20)$$

wobei vereinfachend $\sigma \approx 1$ und $f(\theta) \approx 1$ angenommen wird. Für die weiteren Reaktionschritte mit $n = 2, 3, 4$ kann man die allgemeine Ratengleichung aufstellen:

$$r_n = k_n \theta(\text{CH}_{(5-n),ad}) = v_n \exp\left(-\frac{E_n}{RT}\right) \theta(\text{CH}_{(5-n),ad}) \quad (2.21)$$

In dieser Gleichung ist E_n die Aktivierungsenergie und v_n der präexponentielle Faktor des jeweiligen Elementarschrittes. Im Gegensatz dazu ist die Hydrierung eine Reaktion 2. Ordnung, bei der sowohl die Bedeckung von $\text{CH}_{x,ad}$ als auch von H_{ad} eingehen, weshalb für die Rate der Hydrierungsreaktion für $n = 1, \dots, 4$ gilt:

$$r_{-n} = k_{-n} \theta(\text{CH}_{(4-n),ad}) \theta(\text{H}_{ad}) = v_{-n} \exp\left(-\frac{E_{-n}}{RT}\right) \theta(\text{CH}_{(4-n),ad}) \theta(\text{H}_{ad}) \quad (2.22)$$

wobei unter typischen Reaktionsbedingungen für $\theta(\text{H}_{ad})$ wieder die Gleichgewichtsbedeckung mit H_2 aus der Gasphase angenommen werden soll.

Die zeitliche Entwicklung der Bedeckungen für die einzelnen CH_x -Spezies ergibt sich aus den Raten der Teilreaktionen für die Bildung bzw. der Abreaktion für die jeweilige Spezies nach den folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(CH_{3,ad}) &= r_1 + r_{-2} - r_{-1} - r_2 \\
\frac{d}{dt}(CH_{2,ad}) &= r_2 + r_{-3} - r_{-2} - r_3 \\
\frac{d}{dt}(CH_{ad}) &= r_3 + r_{-4} - r_{-3} - r_4 \\
\frac{d}{dt}(C_{ad}) &= r_4 - r_{-4}
\end{aligned} \tag{2.23}$$

Im stationären Fall, d.h. unter der Annahme zeitlich konstanter Konzentrationen für die einzelnen CH_x -Spezies, muss für die einzelnen Reaktionsschritte gelten:

$$\frac{d}{dt}(CH_{3,ad}) = \frac{d}{dt}(CH_{2,ad}) = \frac{d}{dt}(CH_{ad}) = \frac{d}{dt}(C_{ad}) = 0 \tag{2.24}$$

Damit erhält man für die Reaktionsraten $r_n = r_{-n}$ und durch Einsetzen von Gl. (2.21) und Gl. (2.22) findet man als Ausdruck für die Bedeckung einer CH_x -Spezies im Gleichgewicht:

$$\begin{aligned}
\theta(CH_{n,ad}) &= \frac{k_1 \cdot \dots \cdot k_{4-n}}{k_{-1} \cdot \dots \cdot k_{-(4-n)}} \cdot \frac{1}{\theta^{4-n}(H_{ad})} = \\
&= \frac{v_1 \cdot \dots \cdot v_{4-n}}{v_{-1} \cdot \dots \cdot v_{-(4-n)}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_1 + \dots + E_{4-n}}{RT}\right) p(CH_4)}{\exp\left(-\frac{E_{-1} + \dots + E_{-(4-n)}}{RT}\right) \theta^{4-n}(H_{ad})}
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Für kleine H-Bedeckungen $\theta \ll 1$ kann man zudem als Näherung für Gl. (2.17) schreiben

$$\theta(H_{ad}) = \sqrt{Kp} \tag{2.26}$$

und man erhält so aus Gl. (2.25)

$$\theta(CH_{n,ad}) = v_{ges} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_R H}{RT}\right) \cdot \frac{p(CH_4)}{p^{2-n/2}(H_2)} \tag{2.27}$$

In diesem Ausdruck ist $\Delta_R H$ die Bildungsenthalpie der jeweiligen adsorbierten CH_x -Spezies und v_{ges} enthält die zusammengefassten Vorfaktoren. Man erkennt daran, dass sich die Bedeckungen der $CH_{x,ad}$ an der Oberfläche durch die Partialdrücke von H_2 und CH_4 ausdrücken lassen und nach dem aufgestellten Modell proportional zur Aktivität der jeweiligen CH_x -Spezies in der Gasphase sind.

2.3.5 Bedeckungen von H_{ad} und $CH_{x,ad}$ unter Reaktionsbedingungen

Aus der vorangegangenen Beschreibung der Reaktionskinetiken lassen sich im Prinzip bei gegebenen Partialdrücken zu den jeweiligen Teilreaktionen die Reaktionsraten und die Bedeckungen der zugehörigen Spezies berechnen. Hierfür werden allerdings für jeden der

einzelnen Zwischenschritte der jeweilige präexponentielle Faktor ν_n und die Aktivierungsbarriere E_n benötigt. Aufgrund der sehr geringen Reaktivität der Cu-Oberfläche gegenüber der Dissoziation von CH_4 stehen jedoch kaum experimentelle Daten zur Verfügung. Erschwerend kommt hinzu, dass die Adsorptionsenergien merklich von der betrachteten Kristallorientierung abhängen können.

Umfangreichere Literaturdaten zu den Reaktionen aus Abb. 2.6 existieren für die H_2 -Dissoziation, wofür die Werte aus verschiedenen gefundenen Quellen in Tab. 2.1 zusammengestellt sind. Dabei weisen diese eine merkliche Streuung auf. Man erhält z.B. mit den Zahlen von Wilmer *et al.* auf geträgerten Cu-Katalysatoren eine negative Adsorptionsenthalpie von 16–22 kJ/mol,^[32] während aus den Zahlen von Anger *et al.* für die Desorption^[30] zusammen mit jenen von Campbell^[34] auf einer Cu(110) Oberfläche eine leicht positive Adsorptionsenthalpie von ca. 10 kJ/mol resultiert.

Tab. 2.1: Literaturdaten für die Adsorptions-Desorptions-Reaktion von Wasserstoff auf Cu.

Ref.	ν_{ads}	E_{ads} (kJ/mol)	ν_{des}	E_{des} (kJ/mol)	System
a) Wilmer <i>et al.</i> ^[32]	$2 \cdot 10^3 \text{ 1/(Pa}\cdot\text{s)}$	50	$3 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$	72	Cu/ Al_2O_3
b) Anger <i>et al.</i> ^[30]	-	-	$6 \cdot 10^9 \text{ 1/s}$	50	Cu(110)*
c) Campbell <i>et al.</i> ^[34]	$1/\sqrt{2\pi MRT}$	60	-	-	Cu(110)
d) Chiang <i>et al.</i> ^[33]	$1/\sqrt{2\pi MRT}$	59	-	84	Cu(110)

*Bei $\theta < 0,1$

Ein vollständiger Satz an Zahlenwerten von Aktivierungsbarrieren und den exponentiellen Vorfaktoren konnte von Wilmer *et al.* erhalten werden, wobei die Aktivierungsenergien in guter Übereinstimmung mit jenen von Chiang *et al.* auf Cu(110) sind. Aufgrund der geringen Reaktionsenthalpie kann von einer geringen Temperaturabhängigkeit ausgegangen werden, sodass im Regime der G-Synthese die H_{ad} -Bedeckung im Gleichgewicht in erster Linie vom H_2 -Partialdruck bestimmt wird.

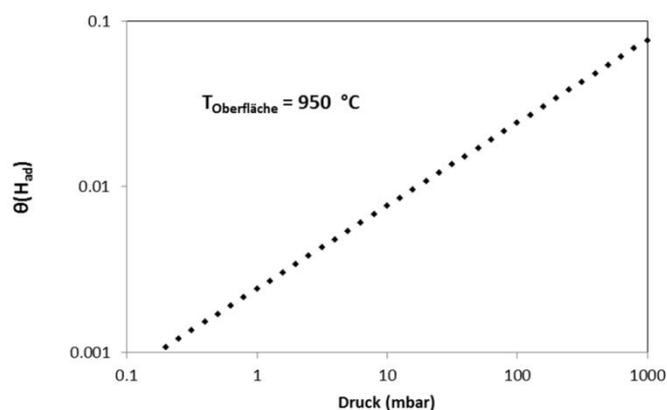


Abb. 2.7: Auftragung der berechneten H_{ad} -Bedeckung auf Cu nach den Zahlen von Wilmer *et al.* bei 950 °C in Abhängigkeit des H_2 -Druckes

Die Auftragung der Bedeckung gegen den H_2 -Druck im relevanten Druckbereich bei einer Temperatur von $950\text{ }^\circ\text{C}$, anhand der Daten von Wilmer *et al.* (Tab. 2.1 a)), ist im Diagramm von Abb. 2.7 dargestellt. Unter typischen Wachstumsbedingungen im Druckbereich von $1\text{--}10\text{ mbar}$ lässt sich aus dem Diagramm eine Bedeckung von $0,5\text{--}1\text{ }\%$ ablesen, was in guter Übereinstimmung mit den Zahlen aus Monte-Carlo-Simulationen ist.^[35] Unter Wachstumsbedingungen kann daher von einer H-Bedeckung im Bereich weniger Prozent ausgegangen werden, was zwar weit von einer Vollbedeckung entfernt ist, aber dennoch für Reaktionen an der Oberfläche eine relevante Menge darstellt.

Eine Untersuchung der dissoziativen Adsorption von CH_4 auf $Cu(100)$ wurde von Alstrup *et al.* durchgeführt. Dabei wurde bei einem Methandruck von 10 Torr im Temperaturbereich von 800 bis 1000 K die Abscheidung von Kohlenstoff auf der Cu -Oberfläche mittels XPS verfolgt und daraus jeweils der reaktive Anfangshaftkoeffizient S_0 abgeleitet. Bei einer Temperatur von 1000 K wurde dadurch ein S_0 von $8,6 \cdot 10^{-9}$ erhalten.^[36] Aus der Temperaturabhängigkeit wurde zudem eine Aktivierungsbarriere von 201 kJ/mol bestimmt. Allerdings fällt bei genauerer Betrachtung des Exponentialterms der Arrhenius-Gleichung auf, dass mit 201 kJ bei 1000 K ein maximales S_0 von $2,17 \cdot 10^{-11}$ möglich wäre. Da dieser Wert um fast drei Größenordnungen zu gering ausfällt, handelt es sich dabei möglicherweise nicht um die tatsächliche Aktivierungsbarriere der CH_4 -Adsorption. Um einen reaktiven Haftkoeffizienten bei den Temperaturen der G-Synthese zu erhalten, wurde deshalb eine lineare Extrapolation der experimentellen Datenpunkte von Alstrup *et al.* in einem Arrhenius-Plot vorgenommen wie Abb. 2.8 zeigt.

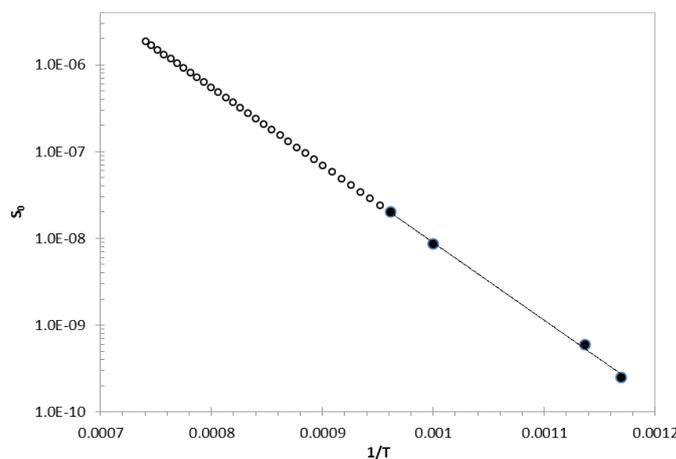


Abb. 2.8: Graphische Extrapolation der experimentellen Daten (dargestellt als gefüllte Kreise)^[36] für den Anfangshaftkoeffizienten von CH_4 auf Cu für die Temperaturen der CVD-Synthese des Graphens.

Die daraus ablesbare Aktivierungsenergie liefert einen etwas geringeren Wert von 166 kJ/mol , was auch gut mit dem Literaturwert von 167 kJ/mol von Chiang *et al.* übereinstimmt, welcher aus TDS-Experimenten bestimmt wurde.^[33] Ebenfalls von Chiang *et al.* wurden Aktivierungsenergie für die ersten beiden Teilreaktionen der CH_4 -Zersetzung aus Abb. 2.6 angegeben, welche in Tab. 2.2 aufgelistet sind.^[33]

Tab. 2.2: Experimentelle Literaturdaten für die Hydrierungs- und Dehydrierungsschritte von CH_x -Spezies auf Cu(110)-Flächen (entnommen aus [33]).

Reaktion	v_0	E_A (kJ/mol)
$\text{CH}_{4,g} + 2^* \rightarrow \text{CH}_{3,ad} + \text{H}_{(ad)}$	$1,8 \cdot 10^{18} \cdot \text{p[Pa]}$	167
$\text{CH}_{3,ad} + \text{H}_{(ad)} \rightarrow \text{CH}_{4,g} + 2^*$	-	84
$\text{CH}_{3,ad} + ^* \rightarrow \text{CH}_{2,ad} + \text{H}_{(ad)}$	10^{13} 1/s	130
$\text{CH}_{2,ad} + \text{H}_{(ad)} \rightarrow \text{CH}_{3,ad} + ^*$	-	75

Zum Vergleich existieren mehrere DFT-Studien zu den energetischen Verhältnissen adsorbierter CH_x -Spezies auf Cu. Obwohl auch hier Abweichungen zwischen verschiedenen Studien existieren, gibt es einige übereinstimmende Trends, welche beispielhaft anhand des Diagramms in Abb. 2.9 veranschaulicht werden. Als wesentlicher Punkt fällt dabei auf, dass auf Cu alle Dehydrierungsschritte von $\text{CH}_{3,ad}$ bis hin zu C_{ad} endotherm sind. Folglich werden die adsorbierten Spezies mit zunehmender Dehydrierung energetisch immer ungünstiger. Ausgehend von CH_4 muss auf einer Cu(111)-Fläche demnach bis zur vollständigen Dehydrierung zu C_{ad} ein Energiebetrag von 3,2–3,6 eV aufgebracht werden. [37, 38] Diese hohen Bildungsenergien lassen daher auf eine sehr geringe Bedeckung von CH-Spezies auf der Cu-Oberfläche erwarten. Die einzelnen Teilreaktionen sind zudem durch Energiebarrieren von 1–2 eV voneinander getrennt, wobei die Dehydrierung des CH_{ad} energetisch der aufwendigste Schritt ist.

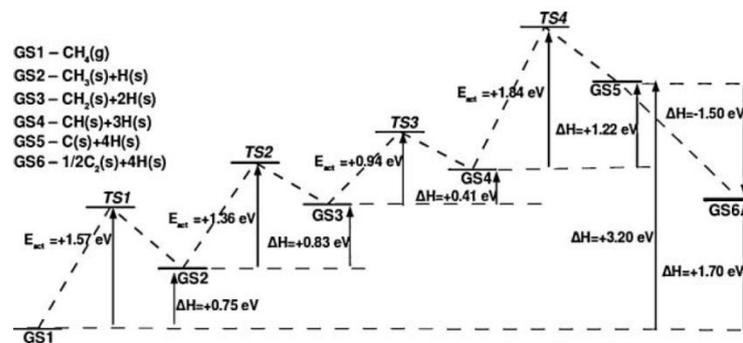


Abb. 2.9: Energetischer Verlauf aus DFT-Rechnungen für die schrittweise Dehydrierung von CH_4 auf einer Cu(111)-Fläche ergibt für alle Zwischenstufen zum C_{ad} eine positive Reaktionsenthalpie und lässt damit auf eine stark endotherme Reaktion schließen. [37]

Für typische G-Wachstumsbedingungen lassen sich zumindest für die ersten Reaktionschritte beispielhaft die Raten bzw. die Bedeckungen von $\text{CH}_{3,ad}$ berechnen. Während die Adsorptionsrate r_{ad} durch Gl. (2.20) gegeben ist, gilt für die Reaktionsrate der Desorption als eine bimolekulare Reaktion

$$r_{des} = k_{-1} \theta(\text{CH}_3) \theta(\text{H}) = v_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right) \theta(\text{CH}_3) \theta(\text{H}) \quad (2.28)$$

Im Gleichgewicht mit der Gasphase müssen die Raten für die Adsorption und Desorption von CH_4 gleich sein, weshalb man schreiben kann:

$$r_{des} = \nu_{-1} \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right) \theta(\text{CH}_3) \theta(\text{H}) = \exp\left(-\frac{E_{ad}}{RT}\right) \cdot \frac{p(\text{CH}_4)}{\sqrt{2\pi MRT}} = r_{ad} \quad (2.29)$$

Als noch unbekannte Größe existiert in Gl. (2.29) der Vorfaktor ν_{-1} der Hydrierungsreaktion von $\text{CH}_{3,ad}$. Aus TDS-Experimenten konnte jedoch eine vergleichbare Reaktionskonstante für die Reaktion $\text{CH}_{3,ad} + \text{H}_{ad} \rightarrow \text{CH}_4$ beobachtet werden wie für die assoziative Desorption von H_2 ($\text{H}_{ad} + \text{H}_{ad} \rightarrow \text{H}_2$),^[33] weshalb auch für den präexponentiellen Vorfaktor ein ähnlicher Wert von $\nu_{-1} = 3 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$ angenommen wird (s. Tab. 2.1 a)). Daraus resultiert unter typischen Wachstumsbedingungen bei 1348 K mit einem $w = 1000$ und 10 mbar eine außerordentlich kleine Bedeckung an $\text{CH}_{3,ad}$ von ca. $4 \cdot 10^{-10}$ ML. Die Weiterreaktion des $\text{CH}_{3,ad}$ unter den genannten Bedingungen ergibt mit einer Aktivierungsbarriere $E_2 = 130 \text{ kJ/mol}$ eine Rate von:

$$r_2 = 10^{13} \frac{1}{s} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \theta(\text{CH}_3) \approx 0,01 \text{ ML/s} \quad (2.30)$$

Im Vergleich dazu berechnet sich für die Geschwindigkeit der Hydrierungsreaktion zurück zu CH_4 mit $E_{-1} = 84 \text{ kJ/mol}$ und $\nu_{-1} = 3 \cdot 10^{11} \text{ 1/s}$ bei einer H-Bedeckung von 0,007 ML nach Gl. (2.28):

$$r_{-1} = 3 \cdot 10^{11} \frac{1}{s} \cdot \exp\left(-\frac{E_{-1}}{RT}\right) \theta(\text{CH}_3) \theta(\text{H}) \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ ML/s} \quad (2.31)$$

Die Abschätzung zeigt, dass die Hydrierung des CH_3 unter gegebenen Bedingungen also fast zwei Größenordnungen langsamer abläuft als die Weiterreaktion. Deshalb darf man annehmen, dass z.B. während der Initiierungsphase des CVD-Wachstums, oder auch bei sehr geringen CH_4 -Drücken der größte Anteil des $\text{CH}_{3,ad}$ unter Abspaltung von H-Atomen weiterreagieren wird, bevor wieder die Hydrierung zurück zu CH_4 stattfindet. Daher ist es unter diesen Umständen auch gerechtfertigt, die auf der Probe deponierte C-Menge näherungsweise jener der dissoziierten CH_4 -Moleküle gleichzusetzen.

Eine interessante Erkenntnis bei der Abschätzung der relativen Reaktionsraten ist, dass nach diesen Zahlen auch die Reaktionsrate der Hydrierung von $\text{CH}_{3,ad}$, absolut gesehen erstaunlich langsam abläuft. Bei einem Wasserstoffdruck von 10 mbar und würde es etwa 60 min dauern bis eine ML Kohlenstoff (bezogen auf eine Packungsdichte von 10^{15} Atomen/ cm^2 an der Oberfläche) durch die Reaktion mit H_2 von der Oberfläche abreagiert wäre. Das würde somit auch die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit darstellen, von weiteren Reaktionsbarrieren einmal abgesehen, um einmal gebildetes Graphen mit Hilfe von H_2 von der Cu-Oberfläche wieder zu entfernen.

2.3.6 Nukleation

Der Vorgang der Nukleation spielt bei allen Prozessen eine Rolle, bei denen eine Komponente A im Zustand 1 (z.B. gasförmig oder gelöst) beginnt, eine neue Phase 2 (z.B. flüssig oder kristallin) zu

bilden. Diese Transformation verläuft in der Regel über den Prozess der Keimbildung, d.h., die Bildung der neuen Phase startet lokal an vereinzelt Stellen, von denen aus anschließend das Wachstum der neuen Phase fortschreitet. Damit die Bildung einer neuen Phase 2 überhaupt möglich ist, muss zunächst das chemische Potential für die Komponente A in der neuen Phase energetisch günstiger oder zumindest gleich dem in der ursprünglichen Phase sein, d.h. es muss gelten:

$$\mu_A^2 \leq \mu_A^1 \quad (2.32)$$

wobei das Gleichheitszeichen genau am Gleichgewicht zwischen beiden Phase 1 und 2 gilt. Bei der Bildung der neuen Phase wird allerdings zwingend eine energetisch ungünstige Phasengrenzfläche erzeugt, weshalb zur Bildung eines mikroskopischen Keimes eine Energiebarriere überwunden werden muss. Der Energiebetrag, den die Bildung eines mikroskopischen Keims mit Durchmesser l aus Monomerteilchen erfordert, setzt sich zusammen aus der einerseits stabilisierenden Wechselwirkung ΔG_{vol} der Teilchen innerhalb der neuen Phase und andererseits einem destabilisierenden Beitrag ΔG_{Oberfl} der Grenzfläche des Keimes zur Umgebung:

$$\Delta G(l) = \Delta G_{vol} + \Delta G_{Oberfl} \quad (2.33)$$

Der erste Term von Gleichung (2.35) auf der rechten Seite ist proportional zum Volumen und liefert einen negativen Beitrag, während der zweite Term proportional zur Oberfläche ist und einen positiven Beitrag liefert. Daraus wird ersichtlich dass $\Delta G(l)$ in Abhängigkeit von der Keimgröße l durch ein Maximum läuft, wie der skizzierte Kurvenverlauf für $\Delta G(l)$ (durchgezogene Linie) in Abb. 2.10 veranschaulicht, wobei ΔG^* die freie Bildungsenthalpie eines kritischen Keimes mit Durchmesser l^* darstellt.

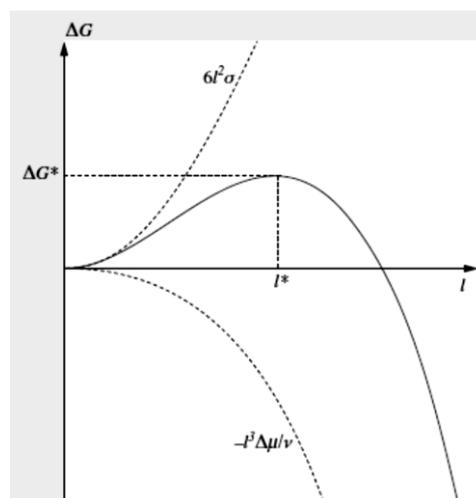


Abb. 2.10: Verlauf der freien Enthalpie für die Bildung eines Nukleus einer neuen Phase in Abhängigkeit vom Keimdurchmesser. Gestrichelt sind die energetischen Beiträge der Oberfläche (positiv) sowie des Volumens (negativ) angedeutet, aus deren Summe sich $\Delta G(l)$ zusammensetzt.^[39]

Um diese Energiebarriere überwinden zu können, ist eine thermodynamische Triebkraft $\Delta\mu$ nötig, die durch eine Übersättigung der Komponente A in der Phase 1 bereitgestellt wird. Stellt μ_A^∞ das chemische Potential der Komponente A in einer ausgedehnten Reinphase von A dar und ist μ_A^1 das chemische Potential der Komponente A in Phase 1, so ist $\Delta\mu$ gegeben durch:

$$\Delta\mu = \mu_A^1 - \mu_A^\infty = RT \ln \left(\frac{a_1}{a_\infty} \right) \quad (2.34)$$

Für die freie Bildungsenthalpie eines Keimes der Größe l (wobei der Einfachheit halber eine würfelförmige Geometrie mit Kantenlänge l angenommen wird) resultiert in Abhängigkeit von $\Delta\mu$ schließlich der Ausdruck

$$\Delta G(l) = -\frac{l^3}{v_c} \Delta\mu + 6l^2 \sigma \quad (2.35)$$

Darin stellt v_c das Volumen eines Monomers im Cluster dar und σ ist die Oberflächenenergie zwischen Cluster und umgebender Phase. Im Fall von sehr kleinen Keimen, bestehend aus nur wenigen Monomeren, ist es zweckmäßiger von dem Kontinuumsmodell zu einem diskreten Ausdruck für Gl. (2.35) überzugehen, bei der sich die Bildungsenergie für einen Keim, bestehend aus i Monomeren ausdrücken lässt durch

$$\Delta G(i) = -i\Delta\mu + \Phi \quad (2.36)$$

wobei Φ die Oberflächenenergie darstellt. Für die Herleitung der Nukleationsraten lässt sich die Bildung eines stabilen Keimes in elementare Schritte zerlegen, bei denen an einen bestehenden Cluster A_n jeweils ein weiteres Monomer A_1 addiert wird. In dem umgekehrten Prozess kann ein Cluster wiederum unter Abspaltung eines Monomers zerfallen, sodass sich die Kinetik der Keimbildung als Reihe von Folgereaktionen darstellen lässt:



Die Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung bzw. zum Zerfall von Clustern bestehend aus n Monomeren werden mit k_n bzw. k_{-n} bezeichnet. In diesem Modell wird allerdings die Aggregation zweier Cluster sowie die Abspaltung von größeren Einheiten von einem bestehenden Cluster vernachlässigt. Ganz allgemein gilt somit für die Konzentration eines Clusters aus n Monomeren:

$$\frac{dN_n(t)}{dt} = k_n N_{n-1}(t) - k_{-n} N_n(t) \quad (2.38)$$

Im stationären Zustand ist $dN(t)/dt = 0$ und damit gilt für die Anzahl an Clustern bestehend aus n Monomeren:

$$N_n = \frac{k_n}{k_{-n}} N_{n-1} = \frac{k_n}{k_{-n}} \frac{k_{n-1}}{k_{-(n-1)}} N_{n-2} \text{ usw.} \quad (2.39)$$

daraus folgt schließlich, sofern die kritische Keimgröße bei $n = i$ erreicht ist:

$$\frac{N_i}{N_1} = \prod_{n=2}^i \frac{k_n}{k_{-n}} = \exp\left(-\frac{\Delta G(i)}{RT}\right) \quad (2.40)$$

Da die Nukleationsrate proportional zur Anzahl solcher kritischer Keime ist, lässt sich die Nukleationsrate J_0 ausdrücken durch:

$$J_0 = \omega^* Z N_{i^*} = \omega^* Z N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.41)$$

In diesem Ausdruck gibt ω^* die Frequenz an, mit der ein weiteres Monomer an einem kritischen Keim angebaut wird. Der sogenannte Zeldovich-Faktor Z gibt daneben die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Nukleus nach dem Überschreiten der kritischen Größe tatsächlich zu einem makroskopischen Kristall weiterwächst.^[40] Ersetzt man in diesem Ausdruck ΔG^* durch Gl. (2.36), so erhält man die Formel

$$J_0 = \omega^* Z N_0 \exp\left(-\frac{\Phi}{RT}\right) \exp\left(i^* \frac{\Delta\mu}{RT}\right) \quad (2.42)$$

Daraus lässt sich ablesen, dass die Nukleationsrate sowohl von der Übersättigung $\Delta\mu$ als auch von der Größe der kritischen Keime abhängig ist. Die Rate für die homogene Nukleation nimmt dabei exponentiell mit der Übersättigung ab, sodass unterhalb einer kritischen Übersättigung die homogene Nukleation vernachlässigbar wird. Stattdessen werden dann in diesem Regime aber weitere Nukleationswege signifikant, bei denen Fremdpartikel die Rolle des kritischen Keimes übernehmen und daher allgemein als heterogene Nukleation bezeichnet werden. Die Fremdatome oder Defekte können durch eine stärkere Bindung von Monomeren die nötige Aktivierungsenergie für die Bildung eines kritischen Keimes erniedrigen und so bereits bei geringeren Übersättigungen das Einsetzen des Kristallwachstums bewirken.

2.3.7 Wachstumsmodell bestehender Grapheninseln

Nach der Bildung aktiver C-Spezies aus dem Precursor durch die Zersetzung von Methan und der Bildung stabiler Nukleationszentren an der Oberfläche erfolgt das Wachstum der bestehenden Grapheninseln. Zur Beschreibung dieses Inselwachstums wurde ein kinetisches Modell herangezogen, welches von dem Einbau aktiver C-Spezies an eine bestehende Graphenkante als limitierenden Reaktionsschritt ausgeht und in Abb. 2.11 skizziert ist.^[41, 42]

Die Grapheninsel wird durch ein reguläres Sechseck beschrieben, dessen Größe durch den Radius r des einbeschriebenen Kreises definiert wird. Als Wachstumsgeschwindigkeit v_{Growth} wird die zeitliche Änderung von r mit der Zeit gewählt, d.h.

$$v_{Growth} = \frac{dr}{dt} = \frac{r_{Flake}}{1 \text{ h}} \quad (2.43)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines G-Flakes setzt sich dabei zusammen aus der Differenz der pro Zeiteinheit eingebauten und abgelösten C-Atome an der G-Kante:

$$v_{Growth} = \xi_{att} - \xi_{det} \quad (2.44)$$

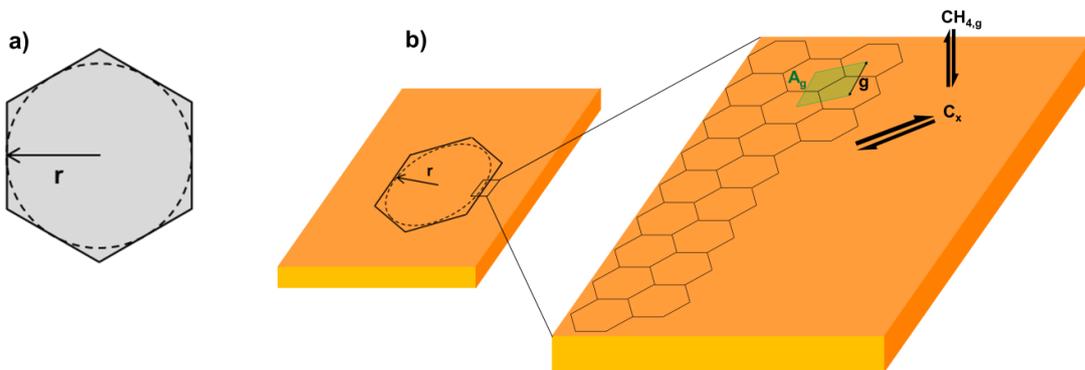


Abb. 2.11: a) Definition des Flakeradius für hexagonale G-Flakes durch einen in das Sechseck einbeschriebenen Innenkreis mit Radius r . b) Wachstumsmodell von G-Flakes auf der Cu-Oberfläche. Die vergrößerte Skizze zeigt das Graphengitter an einer bestehenden G-Kante, deren Zuwachs durch den Einbau einer C-Spezies im vorgelagerten Gleichgewicht mit dem CH_4 aus der Gasphase gegeben ist. Die Abmessungen einer G-Einheitszelle mit der Kantenlänge $g = 2,46 \text{ \AA}$ und Fläche $A_G = \sqrt{3}/2 \cdot (2,46 \text{ \AA})^2$ sind durch die grüne Raute hervorgehoben.

Für ein hexagonales G-Flake mit Innenradius r und der Fläche $A = 2\sqrt{3} \cdot r^2$ lässt sich entsprechend Abb. 2.11 die Wachstumsgeschwindigkeit $v_{Growth} = dr/dt$ durch den Zuwachs an C-Atomen pro Zeit dN/dt über den Einbau von C-Spezies an der Kante mit Länge $L = 4\sqrt{3} \cdot r$ folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2}{A_G} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{A_G} L \frac{dr}{dt} \quad (2.45)$$

wobei $A_G = \sqrt{3}/2 \cdot (2,46 \text{ \AA})^2$ die Fläche einer G-Einheitszelle ist. Für die beiden mikroskopischen Prozesse der Anlagerung bzw. der Ablösung von C-Spezies an der G-Kante wird angenommen, dass es sich dabei um aktivierte Prozesse mit den entsprechenden Aktivierungsbarrieren E_{att} und E_{det} handelt:

$$\frac{2}{A_G} L \frac{dr}{dt} = \frac{L}{A_{Cu}} \bar{v} \cdot \theta_C \cdot \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) - \frac{2L}{g} v_{det} \exp\left(-\frac{E_{det}}{RT}\right) \quad (2.46)$$

Der erste Term auf der rechten Seite in Gl. (2.46) beschreibt die Zuwachsrates durch den Einbau von C-Atomen, der von einer Adsorbatphase aktiver C-Spezies mit der Bedeckung θ_C und der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} ausgeht. Der zweite Term gibt die Ablöserate von C-Spezies von der G-Kante mit dem präexponentiellen Vorfaktor v_{det} wieder. $A_{Cu} = (2,55 \text{ \AA})^2$ steht für die Größe der Einheitszelle einer Cu(100)-Fläche und $g = 2,46 \text{ \AA}$ für die Kantenlänge der Graphen-Einheitszelle.

Die Beschreibung des Diffusionsprozesses einer adsorbierten Spezies auf der Oberfläche kann für den Fall mit $E_d \ll kT$ durch das Modell einer idealen 2D-Gasphase erfolgen, was aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen gerechtfertigt ist. Mit der maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für 2 Dimensionen ergibt sich für die mittlere Geschwindigkeit der Adsorbateilchen:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \int_0^{\infty} v \frac{m}{kT} v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv = \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} \quad (2.47)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer 2-dimensionalen Insel durch den Einbau von C-Atomen an der Flakekante berechnet sich damit zu:

$$v_{Growth} = \frac{dr}{dt} = \frac{A_G}{2A_{Cu}} \theta_C \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_C}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) - \frac{A_G}{g} v_{det} \exp\left(-\frac{E_{det}}{RT}\right) \quad (2.48)$$

Wird für die aktive C-Spezies auf der Cu-Oberfläche ein vorgelagertes Gleichgewicht mit dem CH_4 Gasphase angenommen, resultiert damit eine zeitlich konstante Bedeckung θ_C an aktiven C-Spezies und damit eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit v_{Growth} .

2.4 Analytische Methoden

2.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die häufigste Methode zur Abbildung von gewachsenen Graphenfilmen auf Metallflächen sowie der Topographie der Proben stellt die Rasterelektronenmikroskopie (SEM) dar. Dabei wird die Probenoberfläche von einem fokussierten Elektronenstrahl abgetastet. In Abb. 2.12 ist die Fokussierung mittels einer Elektronenoptik skizziert. Wird der Elektronenstrahl mithilfe der Ablenkspulen über die Probe gerastert und simultan die von der Probe ausgelösten Elektronen detektiert, lässt sich ein elektronenoptisches Bild der Probe erzeugen. Der Nachweis der emittierten Elektronen und Erzeugung des Intensitätssignals geschieht meist durch einen sogenannten Everhart-Thornley-Detektor.^[43] Bei diesem werden die vergleichsweise langsamen Elektronen zunächst auf einen Szintillator beschleunigt und lösen in diesem Lichtpulse aus. Diese Lichtpulse werden mittels Photomultiplier in ein elektrisches Signal umgewandelt, dessen Größe schließlich den Grauwert an der entsprechenden Position im Bild ergibt.

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe finden infolge der Wechselwirkung der Elektronen mit den Probenatomen zahlreiche Prozesse statt, die in Abb. 2.13 dargestellt sind.

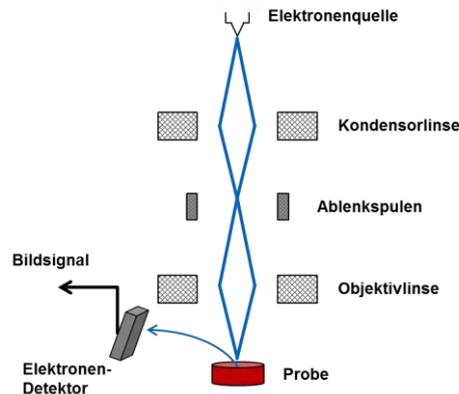


Abb. 2.12: Schematischer Aufbau eines SEM mit Anordnung der e⁻-Quelle, Elektronenoptik, Probe und des Detektors.

Neben der Emission von Photonen wie z.B. der charakteristischen Röntgenstrahlung sind für die Bildgebung bei der Rasterelektronenmikroskopie im Wesentlichen die von der Probe zurückgestreuten Elektronen relevant. Die elastisch rückgestreuten Elektronen, häufig nach ihrer englischen Bezeichnung „back scattered electrons“ (BSE) abgekürzt, besitzen noch den Großteil ihrer ursprünglichen kinetischen Energie. Da die Streuwahrscheinlichkeit mit der Kernladungszahl des streuenden Atoms zunimmt, erhält man durch die Abbildung dieser Elektronen vergleichsweise hohen elementspezifischen Kontrast. Am häufigsten werden zur Abbildung jedoch Sekundärelektronen verwendet, welche durch inelastische Streuprozesse in der Probe den Großteil ihrer kinetischen Energie verloren haben. Deshalb liegt deren Energie nur noch im Bereich von 0–50 eV, was eine geringe Ausdringtiefe zur Folge hat und damit eine hohe laterale Auflösung ermöglicht.

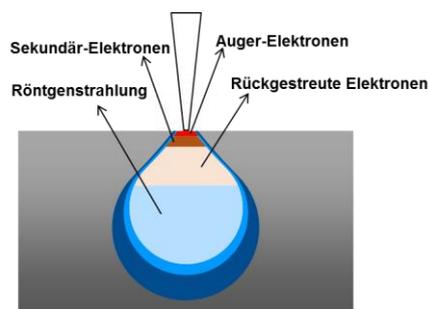


Abb. 2.13: Schematische Darstellung der wesentlichsten Prozesse, welche beim Auftreffen eines Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche stattfinden.

Der topographische Kontrast entsteht dadurch, dass die Menge der emittierten Elektronen davon abhängig ist, unter welchem Winkel der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche trifft. Bei senkrechtem Einfall werden die wenigsten Elektronen emittiert, während mit zunehmend steilerem Einfall die beleuchtete Fläche und somit auch die Intensität zunehmen. Scharfe Kanten

sowie spitze Strukturen erscheinen ebenfalls heller im Vergleich zur Umgebung, da in diesem Fall die Emission von Elektronen ebenfalls von mehreren Flächen stattfinden kann.

Durch die seitliche Positionierung des Detektors findet sich bei Proben mit deutlich von der ebenen Fläche herausragenden Strukturen zudem eine Schattenbildung, die vergleichbar mit optischen Abbildungen ist, bei denen die Beleuchtung der Probe unter schrägem Lichteinfall stattfindet. Das beruht darauf, dass von Stellen bei denen der direkte Weg zum Detektor durch Objekte verdeckt ist, weniger Elektronen den Detektor erreichen, wodurch diese Stellen im SEM-Bild gegenüber der umgebenden Fläche dunkel erscheinen.

2.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Grundlage der Photoelektronenspektroskopie ist der photoelektrische Effekt, bei dem ein Photon als Quantum des elektromagnetischen Feldes, seine gesamte Energie auf ein gebundenes Elektron in einem Molekül oder Festkörper überträgt. Bei ausreichend hoher Energie des Photons kann das Elektron die betrachtete Probe verlassen, wobei es zunächst die überschüssige Photonenenergie als kinetische Energie E_{kin}' mit sich führt.^[44] Für die Photoemission aus einem Festkörper lässt sich die Energieerhaltung folgendermaßen formulieren:

$$h\nu = E_{kin}' + E_b + \phi_{Probe} \quad (2.49)$$

Dabei ist E_b die Bindungsenergie des jeweiligen Elektrons im Festkörper und ϕ ist die Austrittsarbeit des Festkörpers, also die Energie, die das Elektron zusätzlich aufbringen muss, um die Grenzfläche Festkörper-Vakuum zu überwinden und das sogenannte Vakuumniveau E_{Vac} vor der Festkörperoberfläche zu erreichen.

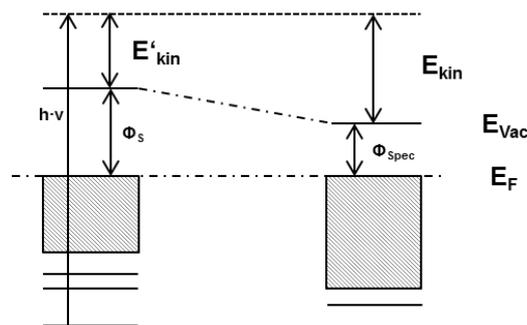


Abb. 2.14: Verlauf der Potentiale zwischen Probe und Analysator in einem XPS-Experiment.^[44] Durch elektrische Kontaktierung von Probe und Analysator liegen deren Fermi-Niveaus auf demselben Potential.

Die den Festkörper verlassenden Elektronen lassen sich anschließend mit einem Analysator nach ihrer kinetischen Energie separieren und detektieren. Um einen gemeinsamen Bezugspunkt der Energie zu erhalten, werden die Probe und Analysator elektrisch leitend miteinander verbunden, wodurch sich die Fermienergien E_F von Probe und Analysator auf dasselbe Niveau angleichen. Bei unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Probe und Analysator führt der Angleich der Fermienergie

gleichzeitig zu einem Potentialgefälle außerhalb des Festkörpers zwischen Probe und Analysator, was in Abb. 2.14 zu verschiedenen E_{vac} führt. Dieser Potentialunterschied führt zu einer leicht unterschiedlichen kinetischen Energie der Elektronen im Analysator wobei gilt:

$$E_{kin} + \phi_{Analytator} = E'_{kin} + \phi_{Probe} \quad (2.50)$$

Die Kombination von Gl. (2.49) und (2.50) ergibt schließlich den Zusammenhang zwischen der tatsächlich im Analysator gemessenen kinetischen Energie und der Bindungsenergie

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \phi_{Analytator} \quad (2.51)$$

Neben der Photonenenergie steckt in dieser Formel zur Bestimmung der Bindungsenergie noch die Austrittsarbeit des Analysators, welche eine gerätespezifische Größe darstellt.

Trägt man die detektierte Photoelektronenintensität gegen die Bindungsenergie auf, so erhält man das sogenannte Photoelektronenspektrum wie z.B. das Spektrum von einer Cu-Fläche in Abb. 2.15. Man erkennt scharfe Peaks, die von Elektronen herrühren, welche durch ein Photon in einen ungebundenen Zustand angeregt worden sind und den Festkörper ohne weiteren Energieverlust (inelastische Streuung) verlassen konnten. Anhand der charakteristischen Bindungsenergien lässt sich die Zuordnung zu dem jeweiligen atomaren Zustand des chemischen Elementes machen, aus dem sie hervorgegangen sind und nach dem sie gemäß der Orbitalnomenklatur benannt werden.

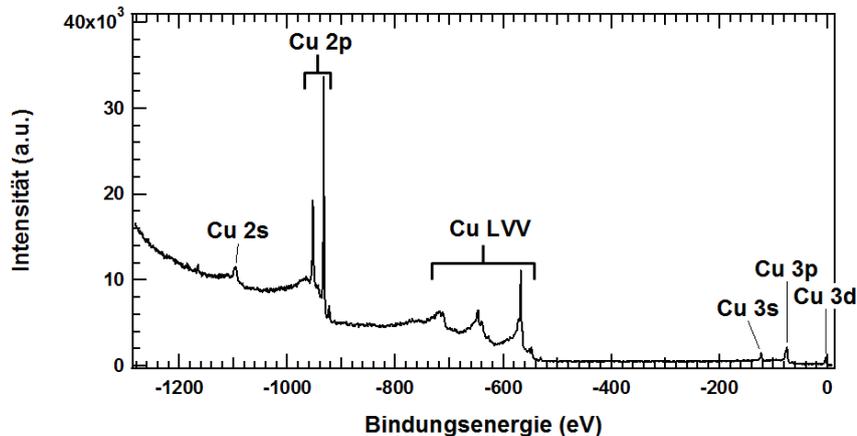


Abb. 2.15: XP-Übersichtsspektrum einer sauberen Cu-Oberfläche gemessen mit einer nicht-monochromatischen Al $K\alpha$ -Quelle.

Vereinzelte Signale, wie z.B. der Cu 2p-Peak, zeigen eine charakteristische Aufspaltung in zwei Komponenten, wenn diese experimentell aufgelöst wird. Dabei handelt es sich um die sogenannte Spin-Orbit Aufspaltung, welche bei allen Übergängen auftritt, die von einem Ausgangszustand mit der Drehimpulsquantenzahl $l \neq 0$ ausgehen, d.h. Übergänge, die nicht von einem s-Orbital starten. Bei der genauen Bestimmung der Bindungsenergie zeigen sich Abweichungen von der Bindungsenergie eines atomaren Bindungszustands je nach chemischer Umgebung, aus dem die Photoemission hervorgegangen ist. Aufgrund dieser chemischen Verschiebung lässt die Röntgen-

photoelektronenspektroskopie in vielen Fällen Rückschlüsse auf vorliegende Oxidationsstufen bzw. auf die chemische Umgebung der Elemente in der Probe zu.

Im XP-Spektrum kann man noch weitere Signale beobachten, deren Ursprung ein sogenannter Auger-Übergang ist. Dabei wird eine Elektronenleerstelle, welche durch Emission eines primären Photoelektrons entstanden ist, durch ein höherliegendes Elektron wiederbefüllt. Die bei der Befüllung frei werdende Energie kann dabei auf ein zweites Elektron übertragen werden, welches dadurch genügend Energie bekommt, um den Festkörper zu verlassen. Das wesentliche Merkmal von Auger-Übergängen ist die feste kinetische Energie der emittierten Elektronen, unabhängig von der Energie der verwendeten Röntgenstrahlung, welche das primäre Elektronenloch erzeugt hat. Da sich die kinetische Energie eines Photoelektrons gemäß Gl. (2.51) bei Änderung der Photonenenergie $h\nu$ verschiebt, lassen sich beide Arten der Elektronenemissionspeaks leicht voneinander unterscheiden. Zusätzlich zu den soeben beschriebenen Signalen, lässt sich im Spektrum immer auch ein zu größeren Bindungsenergien hin ansteigender Untergrund beobachten. Dieser wird durch Elektronen verursacht, welche auf ihren Weg durch den Festkörper aufgrund von inelastischen Streuprozessen bereits Energie verloren haben. Da dieser Energieverlust unspezifisch ist, verlieren die Elektronen auch ihre Information, aus welchem Zustand sie ursprünglich hervorgegangen sind und verteilen sich daher auf ein weites Energiespektrum, dem sogenannten Sekundärelektronenberg.

Neben der elementaren Zusammensetzung der Probe lassen sich durch Auswertung der Flächen unter den jeweiligen Peaks zudem Aussagen über die quantitative Zusammensetzung der Probe machen. Allgemein gilt für die Intensität eines Photoemissionsübergangs die Formel:^[44]

$$N_k(\theta) = I_0 \Omega_0(E_k) A_0(E_k) D_0(E_k) \rho \frac{d\sigma_k}{d\Omega} \lambda_e(E_k) \quad (2.52)$$

In die absolute Signalintensität gehen zahlreiche gerätespezifische Parameter ein, wie die Lichtintensität der Röntgenquelle I_0 , der Akzeptanzwinkel des Analysators Ω_0 und die Detektionseffizienz D_0 des Analysatorssystems. Zum anderen wird die Intensität von den Eigenschaften der Probe wie der beleuchteten und detektierten Fläche A_0 , der Atomdichte ρ , dem differentiellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ der jeweiligen Atomsorte und der Ausdringtiefe $\lambda_e(E_k)$ der Elektronen mit kinetischer Energie E_k aus dem Festkörper bestimmt. Um den Einfluss der gerätespezifischen Parameter wie z.B. der Intensität der Röntgenquelle zu eliminieren, werden die Peakintensitäten auf ein Referenzsignal normiert, dessen Intensität über alle Messungen als konstant angenommen werden kann. Außerdem wird die Probengröße so gewählt, dass sie den gesamten detektierten Bereich abdeckt.

Dadurch bleiben als unbekannte Größen noch die elementspezifischen Wirkungsquerschnitte die aus tabellierten Werten erhältlich sind^[45] und die Ausdringtiefen $\lambda_e(E_k)$ die sich für zahlreiche Festkörper empirisch bestimmen lassen.^[46] Je nach Betriebsmodus des Analysators (Detektion bei konstanter Passenergie oder konstanter proportionaler Abbremsung der Elektronen im Analysator), geht bei der Detektionseffizienz noch die Transmissionsfunktion T des Analysators, als energieabhängige Funktion in die Signalintensität mit ein. Für die Transmission oder auch

Transferfunktion T des verwendeten Halbkugelanalysators wurde die experimentell ermittelte Beziehung verwendet:

$$T \sim (E_{kin})^{-0,7} \quad (2.53)$$

Bisher wurde allerdings noch nicht beachtet, dass im detektierten Volumen eine inhomogene Verteilung der verschiedenen Komponenten vorliegen kann. Um deren Einfluss auf die Signalintensitäten zu behandeln, werden an dieser Stelle die zwei Spezialfälle einer komplett homogenen Verteilung sowie einer dünnen Deckschicht direkt an der Oberfläche der Probe betrachtet, wie dies die Skizze von Abb. 2.16 veranschaulicht.

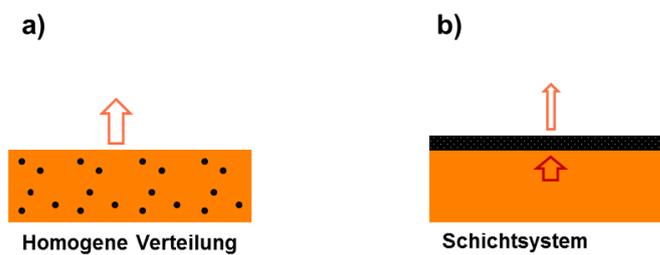


Abb. 2.16: Mögliche Verteilungen in einer Probe, bestehend aus zwei Komponenten A und B, welche bei der Vorgehensweise zur Quantifizierung betrachtet werden müssen.

Im einfachsten Fall einer homogenen Mischung aus zwei Komponenten gilt für die, auf das Referenz-Signal normierten Intensitäten:

$$\frac{I(x)}{I(Ref)} = \frac{\sigma(x) \cdot \lambda(x)}{\sigma(Ref) \cdot \lambda(Ref)} \cdot \left(\frac{E_{kin}(x)}{E_{kin}(Ref)} \right)^{-0,7} \cdot \frac{\rho(x)}{\rho(Ref)} \quad (2.54)$$

Die Intensitätsverhältnisse verhalten sich also wie das Verhältnis der Atomkonzentrationen ρ , korrigiert um die elementspezifischen Wirkungsquerschnitte σ , die Austrittslängen der Photoelektronen $\lambda(E)$ mit kinetischer Energie E , sowie die Transmissionsfunktion des Analysators für die zum jeweiligen Signal zugehörige kinetische Energie. Für den zweiten Fall einer dünnen Deckschicht mit Dicke d , im Unterschied zum Fall einer homogenen Elementverteilung, wird das Signal der Unterlage zudem beim Durchtritt durch die Deckschicht der Dicke d um den Faktor $\exp\left(-\frac{d}{\lambda_x(E_{Ref})}\right)$ gedämpft. Zugleich verringert sich das Signal einer dünnen Schicht gegenüber dem einer einseitig infinitesimalen Probe um den Faktor $1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda_x(E_x)}\right)$, wobei $\lambda_x(E)$ die jeweiligen freien Weglängen der Elektronen im Material x bei der jeweiligen kinetischen Energie sind.

Beim Vorliegen einer sehr dünnen Deckschicht mit einer Bedeckung $\vartheta \leq 1$ ML, bei der die zusätzliche Dämpfung aufgrund der Deckschicht der Komponente x innerhalb der Auflage vernachlässigt werden kann, ergibt sich ein Signalverhältnis

$$\frac{I(x)}{I(Ref)} = \frac{\sigma(x)}{\sigma(Ref) \cdot \lambda(Ref)} \cdot \frac{1}{\vartheta(x) \cdot \exp\left(-\frac{d(x)}{\lambda_x(E_{Ref})}\right)} \cdot \left(\frac{E_{kin}(x)}{E_{kin}(Ref)}\right)^{-0,7} \cdot \frac{\vartheta(x)}{\rho(Ref)} \quad (2.55)$$

welches nun direkt proportional zur Bedeckung von x an der Oberfläche ist. Im Fall von Graphen auf einer Cu-Unterlage verwendet man zweckmäßigerweise die C 1s-Intensität als Kohlenstoffsignal x sowie die Cu 3s-Intensität als Referenzsignal.

2.4.3 Raman-Spektroskopie

Zur Charakterisierung der gewachsenen Graphenfilme stellt die Ramanspektroskopie eine wichtige Analysemethode dar, da sie Informationen über die elektronische- sowie die Phononenbandstruktur liefert. Auf diese Weise lassen sich aus einem Ramanspektrum z.B. Aussagen über die kristalline Qualität, Wechselwirkung mit der Unterlage oder über vorhandene mechanische Spannungen treffen. Darüber hinaus kann unter gewissen Voraussetzungen eine Unterscheidung von MLG und Mehrfachlagengraphen sowie deren Orientierung zueinander gemacht werden.

2.4.3.1 Deutung des Ramaneffektes

Werden Atome oder Moleküle mit Licht bestrahlt, so induziert das elektrische Feld der elektromagnetischen Welle, aufgrund der Verschiebbarkeit der Elektronenhülle gegenüber den Atomkernen, ein Dipolmoment in dem Atom bzw. Molekül, welches in erster Näherung mit derselben Frequenz ν_L oszilliert wie das Feld des einfallenden Lichtes. Die Stärke dieses induzierten Dipols in Abhängigkeit von einem anliegenden elektrischen Feld wird als die Polarisierbarkeit α des jeweiligen Teilchens bezeichnet.

$$\vec{P}(t) = \alpha \cdot \vec{E}(t) \quad (2.56)$$

Erzeugen Schwingungen im Molekül eine Modulation der Polarisierbarkeit, lässt sich diese als Reihenentwicklung in Abhängigkeit von den Normalkoordinaten q schreiben

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0}\right) q + \text{Terme höherer Ordnung} \quad (2.57)$$

Für harmonische Schwingungsbewegungen mit $q = q_0 \cos(\omega_{vib} t)$ lässt Gl. (2.57) in Gl. (2.56) einsetzen. Bei Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung ergibt sich zusammen mit dem elektromagnetischen Feld für das resultierende Dipolmoment:

$$\vec{P}(t) = \left[\alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0}\right) q_0 \cdot \cos 2\pi\nu_{vib} t \right] \cdot E_0 \cos 2\pi\nu_L t \quad (2.58)$$

Der dadurch erzeugte oszillierende Dipol kann nun selbst elektromagnetische Wellen emittieren und das eingestrahlte Licht wird gestreut. Man kann durch Umformen dieses Ausdruckes mithilfe der Additionstheoreme für sin- und cos-Funktionen die erzeugten Frequenzen des Streulichtes den folgenden Ausdruck erhalten:

$$\vec{P}(t) = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_L t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) E_0 q_0 \cdot \cos 2\pi(\nu_L - \nu_{vib})t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_0} \right) E_0 q_0 \cdot \cos 2\pi(\nu_L + \nu_{vib})t \quad (2.59)$$

Aus der Gleichung (2.59) erkennt man, dass es neben Wellen mit der Frequenz ν_L des eingestrahlten Lichtes, der sogenannten Rayleigh Streuung, auch zur Bildung von Summen- und Differenzfrequenzen kommt. Gestreutes Licht mit der Differenz der beiden Frequenzen wird Stokesstrahlung genannt, während die Summe der beiden Frequenzen zu den sogenannten antistokes-Linien führt.^[47]

Die auftretenden Streuprozesse bei der Bestrahlung von Materie mit Licht lassen sich auch mithilfe einer quantenmechanischen Betrachtungsweise deuten, wie dies in Abb. 2.17 veranschaulicht ist. Durch die Absorption eines Photons wird das System zunächst in einen sogenannten virtuellen Zustand angeregt, der durch Emission eines Photons wieder in den Endzustand zurückkehrt. Bei der Rayleighstreuung stimmen End- und Anfangszustand überein, weshalb das gestreute Photon exakt dieselbe Energie wie das eingestrahlte Photon besitzt. Bei einem Stokesprozess befindet sich das System nach der Reemission des Photons in einem vibrationsangeregtem Zustand. Damit verliert das Photon beim Streuprozess den entsprechenden Energiebetrag der Vibrationsanregung. Bei der Anti-Stokes-Streuung hingegen startet die Anregung bereits von einem vibrationsangeregten Zustand, der in einen nicht angeregten Zustand zurückfällt. Folglich ist die Streustrahlung um den entsprechenden Energiebetrag energiereicher.

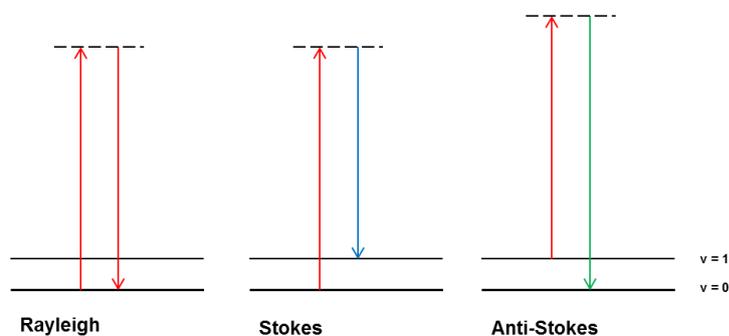


Abb. 2.17: Skizze der Übergänge zur Veranschaulichung für das Auftreten von Rayleigh- sowie Ramanstreuung.

Da bei üblichen Temperaturen nur ein sehr kleiner Anteil der Moleküle im schwingungsangeregten Zustand vorliegt, ist die Wahrscheinlichkeit für den Antistokes-Prozess deutlich kleiner als für den analogen Stokes-Übergang. Aus diesem Grund treten in einem Ramanspektrum besonders die Stokes-Übergänge auf.

Aufgrund der Energieerhaltung gilt für den gesamten Streuprozess nach Abb. 2.17 als Beziehung zwischen der eingestrahlten Photonenenergie E_L und der Energie des gestreuten Photons E_S :

$$E_L = E_{vib} + E_S, \quad (2.60)$$

wobei E_{vib} die Differenz zwischen dem schwingungsangeregten- und dem Schwingungsgrundzustand ist. Neben der Energieerhaltung gilt als weitere Auswahlregel für einen erlaubten Übergang zudem die Impulserhaltung, weshalb in diesem Fall für den gesamten Streuprozess die folgende Bedingung erfüllt sein muss:^[48]

$$p_{vib} = p_L - p_S \quad (2.61)$$

In einem kristallinen Festkörper ist der Impuls p_{vib} der Vibrationsanregung gemäß $p = \hbar k$ mit dem Wellenvektor des entsprechenden Quasiteilchens, dem Phonon, verknüpft, sodass $k_{vib} \approx k_L - k_S$ gilt. Da in dieser Gleichung die Wellenvektoren der Photonen k_L und k_S im Vergleich zu dem des Phonons k_{vib} als vernachlässigbar klein angenommen werden können, ist zumindest für Prozesse, bei denen nur ein einzelnes Streueignis stattfindet, die Streuung im Festkörper auf Phononen mit $k_{vib} \approx 0$ beschränkt.

2.4.3.2 Normalmoden des Graphengitters

Monolagengraphen besitzt zwei Atome pro Elementarzelle, daher resultieren mit drei Freiheitsgraden pro Atom insgesamt sechs Normalmoden. Die reduzierte Phononenbandstruktur aus Abb. 2.18 gibt die Energien der Normalmoden abhängig vom Wellenvektor k wieder.

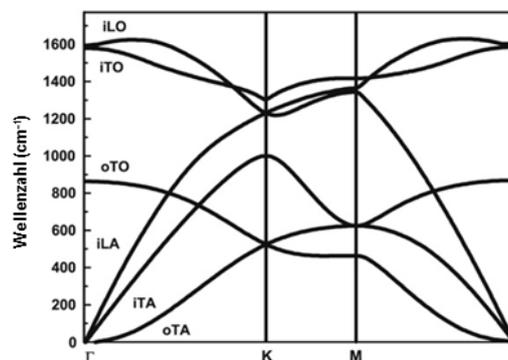


Abb. 2.18: Reduzierte Phononenbandstruktur für Graphen entlang der Hochsymmetriepunkte Γ , K und M innerhalb der ersten Brillouin-Zone.^[49]

Die Einteilung der Normalschwingungen, aus der sich anschließend auch die meist übliche Bezeichnung mit drei Buchstaben ergibt, erfolgt im Wesentlichen nach drei Kategorien und bezieht sich auf die Richtung der Auslenkungen der Atome aus ihrer Gleichgewichtslage. Die erste Unterscheidung wird bzgl. der Ebene der C-Atome gemacht, bei der Schwingungen in der Ebene an einem vorangestellten (i) und solche aus der Ebene heraus an einem (o) erkennbar sind. Im Weiteren werden Schwingungen als longitudinal (L) oder als transversal (T) bezeichnet, wenn die Auslenkung parallel bzw. senkrecht bezogen auf die Ausbreitungsrichtung der Welle stattfindet. Bedingt durch die Besonderheit, dass die Einheitszelle des Graphens zwei C-Atome enthält, unterteilen sich die Schwingungsmoden der Bandstruktur zudem in optische (O) und akustische (A) Moden. Wie in Abb. 2.19 veranschaulicht ist, stellen die akustischen Moden (Bezeichnung A)

Schwingungen dar, bei denen beide Atome der Einheitszelle mit gleicher Phase schwingen, während bei den optischen Moden hingegen die beiden Atome mit entgegengesetzter Phase schwingen.

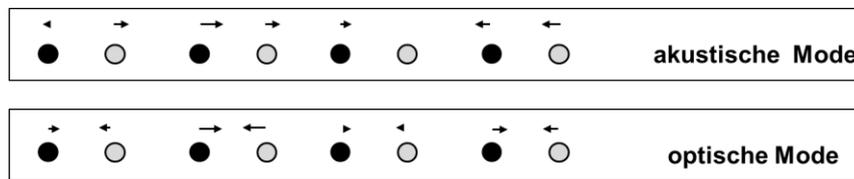


Abb. 2.19: Veranschaulichung zum Auftreten optischer und akustischer Schwingungsmoden für den einfachen Fall einer 1-dim Kette aus Atomen. Die unterschiedlich gefärbten Kugeln symbolisieren jeweils zwei unterscheidbare Atome pro Einheitszelle und die Pfeile deren Auslenkung bei der Schwingung.

Als Folge davon gehen die Energien aller akustischer Schwingungen am Γ -Punkt, mit $k = 0$, auch gegen 0, da dort alle Schwingungen in eine einfache Translation des gesamten Kristallgitters übergehen. Im Gegensatz dazu zu behalten die optischen Moden auch am Γ -Punkt den Charakter einer echten Schwingung.

2.4.3.3 Beobachtete Ramanübergänge in Graphen

Ein typisches Ramanspektrum von Monolagengraphen auf einem Glassubstrat zeigt Abb. 2.20. Im Wesentlichen sind darin zwei charakteristische Peaks zu sehen. Der Peak bei ca. 1600 cm^{-1} wird im Allgemeinen G-Peak genannt, da er charakteristisch für alle Materialien mit graphitischem sp^2 -Kohlenstoff ist. Der intensivste Peak taucht jedoch bei etwa 2650 cm^{-1} auf und wird mit G' oder auch 2D bezeichnet und resultiert aufgrund eines Prozesses höherer Ordnung.

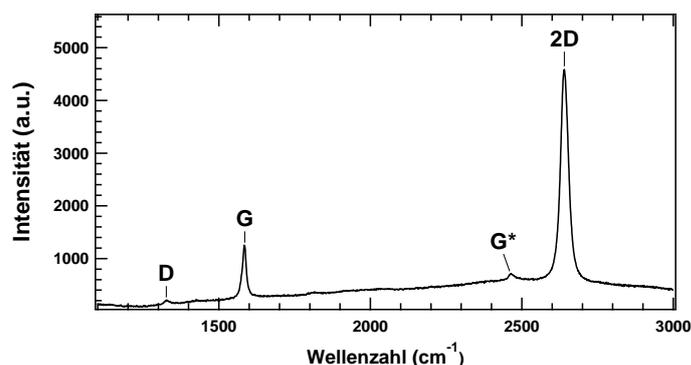


Abb. 2.20: Ein mit 633 nm Laserwellenlänge gemessenes Ramanspektrum von CVD gewachsenem G nach dem Transfer von Cu auf Glas. Die intensivsten Peaks sind mit der in der Literatur gebräuchlichen Nomenklatur bezeichnet.

Daneben existieren noch weitere Peaks mit allerdings wesentlich geringerer Intensität, deren Ursprung ebenfalls Prozesse höherer Ordnung sind, von denen in Abb. 2.20 der sogenannte G*-Peak bei 2430 cm^{-1} zu sehen ist. Von Bedeutung ist zudem noch die D-Bande mit variierender Intensität bei 1350 cm^{-1} , welche in einem perfekten Graphengitter aus Symmetriegründen

verboten ist, aber aufgrund von Streuprozessen an anwesenden Gitterdefekten möglich wird und deshalb als Indikator für die Qualität des Graphens gilt.

Zur Deutung des Ramanspektrums ist hauptsächlich der Bereich der Elektronenbandstruktur in der Umgebung der K-Punkte von Bedeutung, die in Abb. 2.21 durch sich überkreuzende Geraden symbolisiert werden. Der gesamte Prozess der Ramanstreuung an Graphen lässt sich vereinfacht durch drei zeitlich aufeinanderfolgende Teilprozesse beschreiben, die durch Pfeile dargestellt sind. Nach der Absorption eines Photons, die nahe am K-Punkt resonant zwischen Valenz- und Leitungsband erfolgen kann (grüner Pfeil), folgen ein oder mehrere Streueignisse mit der Kopplung an Phononen (schwarze Pfeile) bis letztlich die Reemission des gestreuten Photons stattfindet (roter Pfeil). Aufgrund des bereits erwähnten, vernachlässigbaren Photonenimpulses stellen Absorption wie auch Emission von Photonen immer vertikale Übergänge dar. Anhand der Übersicht kann die G-Bande (Abb. 2.21 a)) als einzig möglicher Prozess erster Ordnung im Graphenspektrum zugeordnet werden, bei dem genau ein Streuprozess mit einem Phonon beteiligt ist. Wegen der Impulserhaltung ist dies nur mit einem Phonon am Γ -Punkt möglich ($k = 0$), wobei sich die beobachtete Energie im Spektrum der energetisch entarteten iLO- und iTO-Mode am Γ -Punkt aus Abb. 2.18 zuordnen lässt.

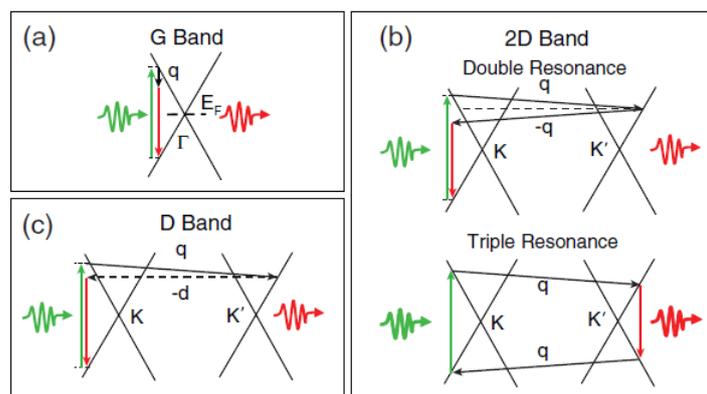


Abb. 2.21: Skizze der wichtigsten Prozesse erster und zweiter Ordnung, zur Erklärung der beobachtbaren Banden im Ramanspektrum von Graphen.^[50]

Die Prozesse zweiter Ordnung sind allgemein durch zwei Streuprozesse mit Phononen zwischen der Absorption und der Reemission des Photons charakterisiert. Als Folge der erlaubten Streuung an Phononen mit $k \neq 0$, ergeben sich zahlreiche mögliche Prozesse, wovon in b) und c) die intensivsten skizziert sind. Bei der 2D-Bande sind zwei optische Phononen nahe des K-Punktes (Abb. 2.18) am Streuprozess beteiligt, wodurch es zu einem Wechsel zwischen symmetrisch nichtäquivalenten K-Punkten kommt.

In einem nicht-idealen Graphengitter besteht die Möglichkeit, dass die Elektronenwellenfunktion von einem A-B-Gitter nach dem Streuprozess auf einem B-A-Gitter weiterläuft. Das entspricht der Aufnahme eines Impulses der den K- auf den K'-Punkt abbildet. Ein derartiger Vorgang ermöglicht den Prozess, der zur D-Bande im Ramanspektrum führt und der in Abb. 2.21 c) dargestellt ist. Nachdem das Elektron nach der Elektron-Loch-Paarerzeugung in der Nähe des K-Punktes gestreut

wurde, findet die Rückstreuung durch einen Kristalldefekt ohne weiteren Energieverlust statt. Wegen der elastischen Streuung an einem Gitterdefekt tauchen diese Signale im Spektrum bei der halben Energie der 2D-Bande auf, an deren Entstehung zwei Phononen beteiligt sind. Besonderes Merkmal des defektinduzierten D-Peaks ist seine variierende Intensität, welche von der Dichte an Defekten im Graphengitter abhängt und somit ein Maß für die Qualität des betrachteten Graphens ist. Aus dem Verhältnis der D/G-Intensitäten lässt sich eine quantitative Bestimmung der Defektdichte durchführen. Wenn Punktdefekte vorliegen, gilt die folgende Formel:^[51]

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = \frac{(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{22}}{\lambda_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (2.62)$$

Darin ist λ_L die Wellenlänge des Laserlichtes (in Nanometer), sodass die Intensität nicht nur von der Defektdichte n_D , sondern auch stark von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängt. Wie aus Gl. (2.62) ersichtlich steigt die Sensitivität für Defekte mit zunehmender Wellenlänge stark an.

2.4.3.4 Ramanspektroskopie von Mehrfachlagengraphen

Für den Spezialfall von Bilagen-G mit AB-Stapelfolge zwischen den beiden Lagen, resultiert aus der Wechselwirkung zwischen den Schichten eine geringfügige Aufspaltung von Valenz- und Leitungsband in jeweils zwei separate Bänder, wie dies Abb. 2.22 a) und b) zeigen. Im Falle der 2D-Bande erhöht sich dadurch die Anzahl an möglichen Übergängen, welche die Voraussetzungen für einen resonanten Prozess erfüllen. Von diesen tragen im Wesentlichen vier Prozesse zur Signalintensität bei, welche die Streuung an Phononen mit geringfügig verschiedenen k-Vektoren beinhalten. Dadurch wird in den gemessenen Spektren wie Abb. 2.22 c) eine Aufspaltung der 2D-Bande in 4 Komponenten mit leicht verschiedenen Energien beobachtbar.

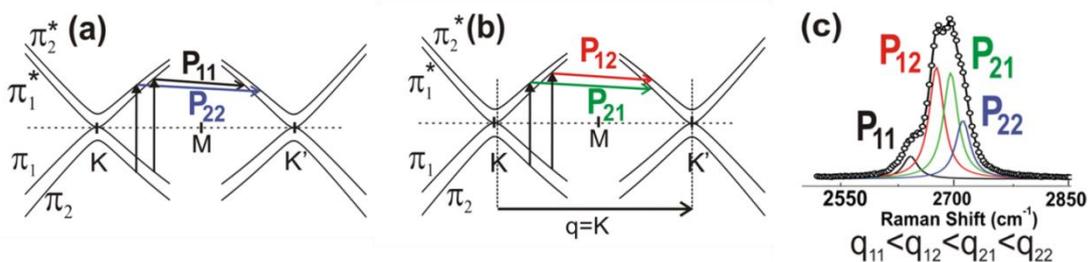


Abb. 2.22: a), b): Mögliche resonante Übergänge für die Ramanstreuung 2.Ordnung an AB-gestapelten Bilagengraphen durch die Aufspaltung der Bandstruktur. c) Daraus resultierende Aufspaltung der 2D-Bande in vier verschiedene Komponenten im Spektrum.^[52]

Aufgrund der relativ schwachen Wechselwirkung zwischen benachbarten Graphenschichten wird häufig aber eine Abweichung von der idealen AB-Stapelfolge in Form einer Verdrehung zwischen benachbarten Schichten um einen gewissen Winkel θ beobachtet. Dieser als turbostratische Fehlordnung bezeichnete Effekt führt zu einer kontinuierlichen Variation der elektronischen Struktur des Graphens, abhängig von dem Drehwinkel θ . Das macht sich ebenso in einer

fortlaufenden Veränderung der Graphensignale im Ramanspektrum bemerkbar und lässt so keine verallgemeinerte Beschreibung der Ramanspektren mehr zu.

Eine allgemeingültige Beobachtung ist aber, dass bei starken Verdrehungen das Verhalten dem zweier isolierter Monolagen ähnelt, wobei aufgrund der Symmetrie des Gitters nur Drehwinkel von 0–30° betrachtet werden müssen. In diesem hohen Winkelbereich von ca. 15–30° ist kaum eine Veränderung der elektronischen Struktur im für das Raman relevanten Energiebereich bemerkbar, sodass selbst Multilagen ein ähnliches Ramanspektrum zeigen wie isoliertes MLG. Abgesehen von absoluten Intensitäten, ist in diesem Fall eine Unterscheidung zwischen MLG und Mehrfachlagen-G anhand von Ramanspektroskopie alleine nicht möglich. Erst bei kleineren Drehwinkeln < 15° macht sich eine Veränderung der elektronische Bandstruktur auch im für die Ramanübergänge relevanten Energiebereich bemerkbar. In Folge dessen findet eine Verbreiterung der 2D-Bande statt, welche sich u.a. durch eine Aufspaltung in mehrere Komponenten bemerkbar macht, zusammen mit einer einhergehenden Abnahme der relativen 2D-Intensität.^[53, 54]

2.4.3.5 Einfluss der Unterlage

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde ausschließlich von isolierten Graphenschichten ausgegangen. Dagegen handelt es sich bei realen Proben, mit Ausnahme von Graphenmembranen, immer um Graphenfilme, die von einer Unterlage geträgert sind. Dabei kann die Unterlage, je nach Material, einen ganz entscheidenden Einfluss auf das Aussehen der Ramanspektren haben. Eine der häufigsten Trägersubstrate ist eine Metallunterlage, auf welcher die G-Filme mittels CVD gewachsen werden. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit reduziert sich die Feldstärke der einfallenden Strahlung an der Metalloberfläche, sodass sich an der Position des G-Films die Lichtintensität aus der Überlagerung von einfallender und reflektierter Intensität ergibt. Dieses Verhältnis kann nach der Fresnel-Gleichung durch die Brechungsindizes von Unterlage und umgebenden Medium ausgedrückt werden. In der Literatur wird damit ein Sensitivitäts-Faktor gemäß der Gl. (2.63) definiert,^[55] welcher gegeben ist durch das Verhältnis von E-Feld an der Oberfläche E_S zur eingestrahnten E-Feldstärke E_{in} .

$$S = \left| \frac{E_S}{E_{in}} \right|^4 = \left| \frac{E_{in} + E_r}{E_{in}} \right|^4 = \left| 1 + \frac{1 - n}{1 + n} \right|^4 = \left| \frac{2}{1 + n} \right|^4 \quad (2.63)$$

In Gl. (2.63) wird von einem Brechungsindex von Luft $n_L \approx 1$ als umgebendes Medium ausgegangen und für n der komplexe Brechungsindex der Unterlage bei der Wellenlänge des eingestrahnten Laserlichtes eingesetzt. Für G auf der Cu-Unterlage mit einem komplexen Brechungsindex $n_{Cu} = 0,88 + i \cdot 2,42$ ^[56, 57] bei 514 nm Laserwellenlänge berechnet man z.B. ein $S = 0,13$, sodass im Vergleich zu freistehendem G die Intensität auf Cu um einen Faktor von etwa 8 geringer sein sollte.

Neben dem elektrischen Einfluss kann auch eine elektronische Wechselwirkung der Unterlage mit der Bandstruktur des Graphens stattfinden. Bei stark wechselwirkenden Systemen kann durch Hybridisierung der π -Bänder des Graphens mit den d-Bändern des Metalls eine ausreichend große Bandlücke in der elektronischen Struktur des Graphens entstehen, um die resonante Anregung zu

unterdrücken.^[58] Da es sich bei Cu um ein schwach wechselwirkendes Metall handelt,^[59] kann man sich auf Dotierungseffekte durch Elektronenübertrag zwischen Metall und Graphen beschränken. Eine solche Dotierung macht sich im Wesentlichen in der Position sowie in der FWHM des G-Peaks bemerkbar.^[60]

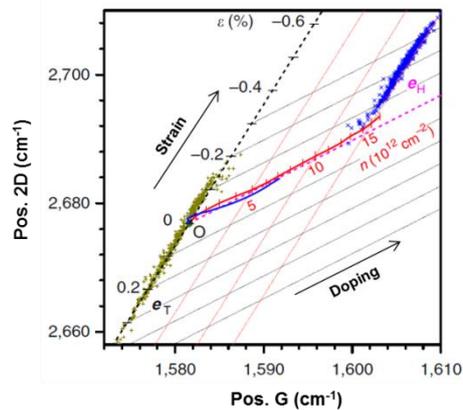


Abb. 2.23: Auftragung der 2D- gegen die G-Position der Ramanbanden von Graphen zur graphischen Unterscheidung zwischen Dotierungseffekten und dem Einfluss mechanischer Spannungen im Material.^[61]

Gleichzeitig führen aber auch durch die Unterlage verursachte mechanische Spannungen zu einer energetischen Verschiebung des G- und des 2D-Peaks. Für eine Unterscheidung bei gleichzeitigem Vorliegen beider Effekte wurde in der Literatur eine graphische Auswertung vorgeschlagen, bei der die Position der G-Bande gegen jene der 2D-Bande erfolgt. Eine solche Auftragung ist in dem Diagramm Abb. 2.23 gezeigt. Wie durch die schwarze gestrichelte Gerade angedeutet, machen sich mechanische Spannungen im Graphen durch die Verschiebung von $\omega(2D)/\omega(G)$ in einem konstanten Verhältnis von 2,2 bemerkbar. Hingegen wirkt sich eine Dotierung des Graphens deutlich stärker auf $\omega(G)$ mit einer Blauverschiebung aus, was zu einer Verschiebung der Geraden auf der x-Achse nach rechts stattfindet (s. rote gestrichelte Linie). Ausgehend von dem Ursprung (O), kann so aus einem Datenpunkt mit gleichzeitiger Beeinflussung durch Dotierung und mechanischer Spannung, mithilfe der Separation in zwei Vektorkomponenten der jeweilige Anteil der beiden Effekte zugeordnet werden.

3 Experimentelle Techniken

3.1 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Für die Messung der XP-Spektren wurde eine Labor-XPS-Apparatur in einer UHV-Kammer bei einem Basisdruck $< 10^{-8}$ mbar verwendet. Als Röntgenquelle diente eine nicht monochromatische Röntgenröhre mit Mg K α - und Al K α -Doppelanode, welche bei einer Zugspannung von 12 kV und 15 mA Emissionsstrom betrieben wurde. Zur Detektion der Photoelektronen diente ein Halbkugelanalysator von VSW, welcher bei einer konstanten Passenergie von 22 eV betrieben wurde. Standardmäßig wurden neben einem Übersichtsspektrum des gesamten Energiebereiches mit 1 eV Schrittweite zwischen den aufgenommenen Datenpunkten noch Detailspektren höherer Auflösung von den Cu 2p, Cu LMM, Cu 3s, O 1s sowie dem C 1s-Signalen aufgenommen. Diese sind in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1: Messparameter für die Aufnahme der einzelnen XP-Spektren (Angabe der Energiebereiche und der Schrittweite in eV)

Signal	Energiebereich (eV)	Schrittweite (eV)	Anzahl Scans
Übersicht	-8,45 - 1281,5	1,0	5
Cu 2p	911,6 - 961,6	0,2	5
Cu LMM	556,6 - 581,6	0,1	10
Cu 3s	111,6 - 131,6	0,1	10
O 1s	526,6 - 536,6	0,1	10
C 1s	280,6 - 291,6	0,1	10/90

Für die Auswertung der gemessenen Daten wurden die Photoelektronensignale durch eine sogenannte Doniach-Sunjic-Funktion angefitet.^[62] Diese stellt eine asymmetrische Lorentzfunktion dar, welche mit einer Gausskurve gefaltet wurde. Die Untergrundkorrektur erfolgte durch Subtraktion eines linearen Untergrundes im Energiebereich des betrachteten Signals. Die Signalintensitäten wurden durch Integration über die gefitteten Peakfunktionen erhalten und zur quantitativen Auswertung die jeweiligen Signalintensitäten auf das Cu 3s-Signal der Unterlage als Intensitätsreferenz skaliert.

Zur Reinigung der Probenoberfläche und zum Entfernen oberflächennaher Atomlagen durch Ar⁺-Ionenbeschuss befand sich an derselben Kammer eine Ionenkanone, welche bei einer Beschleunigungsspannung von 1 kV und einem Probenstrom von 5–10 μ A betrieben wurde.

3.2 Raster-Photoemissionsmikroskopie (SPEM)

Die Messungen wurden an der μ -ESCA Beamline der ELETTRA Synchrotroneinrichtung in Triest durchgeführt.^[63] Für diese wird ein monochromatischer Röntgenstrahlstrahl durch eine Fresnel-Zonenplatte auf der Probe bis auf einen Durchmesser von ca. 100 nm fokussiert. Die emittierten Photoelektronen werden mittels eines Halbkugelanalysators energiegefiltert und anschließend detektiert, sodass ein orts aufgelöstes Photoelektronenspektrum erhalten werden kann. Durch Rastern der Probe unter dem fokussierten Röntgenstrahl lässt sich zudem ein orts aufgelöstes 2D-Bild der Probe gewinnen, indem man das Photoelektronensignal bei festgehaltener Elektronenenergie als Grauwert eines xy-Rasterbildes darstellt. Des Weiteren lässt sich auch eine Abbildung der Probe in Transmission durchführen, wobei die transmittierte Lichtintensität mittels einer Photodiode hinter der durchleuchteten Probe gemessen wird.

3.3 Ramanspektroskopie

Zur Messung der Ramanspektren wurde ein HeNe-Laser (632,8 nm) mit einer Leistung von 17 mW verwendet, kombiniert mit einem Monochromator von HobinYvon mit einem Gitter mit 600 Linien/mm. Die Spektren von G auf Cu wurden mit einem 100x Objektiv (NA 0,95) aufgenommen, wobei über 15 Durchläufe gemittelt wurde mit einer Akkumulationszeit von jeweils 15 s. Bei freistehendem Graphen wurde die Laserleistung auf 10 % reduziert und nur über 5 Durchläufe mit je 5 s gemittelt.

3.4 Optische Mikroskopie

Für die optischen Mikroskopaufnahmen wurde ein BH-2 Mikroskop von Olympus mit einem 10x Okular verwendet, wobei zwischen einem 10x (NA 0,25) und einem 50x Objektiv gewählt werden konnte. Die resultierende Gesamtvergrößerung beträgt damit 100x und 500x. Für die Aufnahme von Bildern ist das Mikroskop mit einer CCD-Kamera mit 480 x 640 Pixel Auflösung ausgestattet.

3.5 Graphenwachstum

Alle der hier vorgestellten Graphensynthesen wurden in einem selbstgebauten Reaktorsetup durchgeführt. Dieses Setup lässt sich, wie in Abb. 3.1 skizziert, in drei Teile untergliedern. Der erste Teil ist das Gaszuleitungssystem, bestehend aus jeweils einer Druckgasflasche und einem Massenflussregler für jedes der verwendeten Reaktionsgase. Als Gase wurden Wasserstoff (Linde 5.0), Methan (Linde 5.0), Argon (Linde 5.0) und Sauerstoff (Linde 5.0) verwendet. Dieses Gaszuleitungssystem dient der Dosierung der Gasflüsse in den Reaktor, wodurch sowohl die Gaszusammensetzung als auch der Gesamtfluss kontrolliert werden können. Der zweite Teil ist der

Graphenreaktor selbst, welcher aus einem ca. 65 cm langem Quarzglasrohr mit 15 mm Innendurchmesser besteht an dessen beiden Enden jeweils ein vitongedichteter Glas-Metall-Übergang angebracht ist, um eine vakuumkompatible Verbindung an das übrige Leitungssystem zu ermöglichen (siehe Skizze rechts in Abb. 3.1). Zur Graphensynthese werden die Cu-Substrate mittig im Glasrohr positioniert, welches sich in einem Rohrofen befindet. Zwischen dem Keramikrohr des Rohrofens und dem Quarzglasreaktor befindet sich zur Temperaturmessung ein Thermoelement Typ K, welches mit einem PID-Regler verbunden ist, über den durch Leistungsregelung des Rohrofens die Temperaturregelung erfolgt.

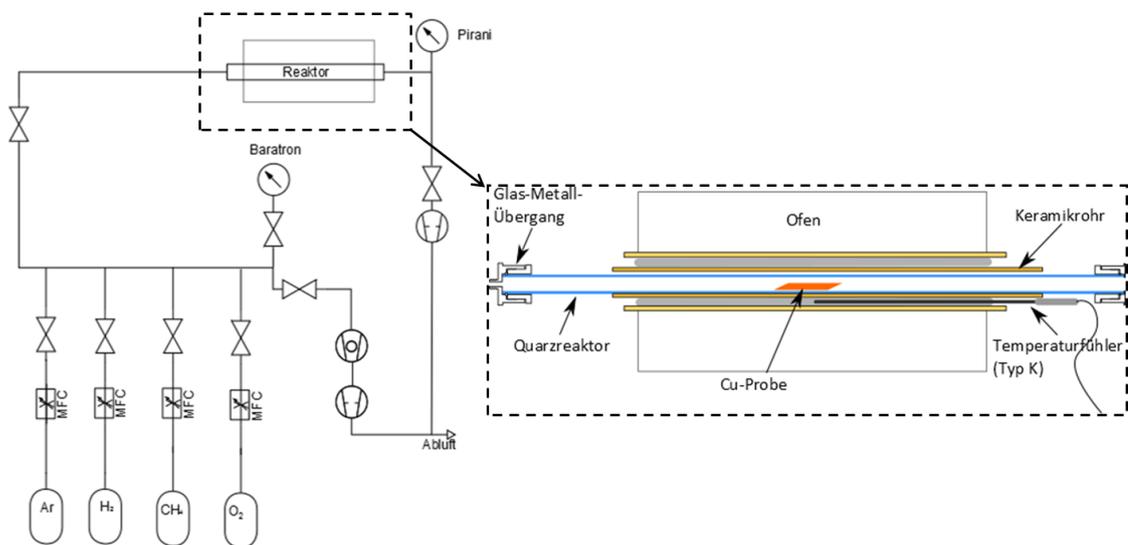


Abb. 3.1: Schema des gesamten Reaktoraufbaus zur CVD-Synthese von Graphen. Die Zeichnung rechts davon stellt den Reaktor im Detail dar, mit der Positionierung im Rohrofen und der Probenposition im Glasrohr.

Kurz hinter dem Glasrohrauslass befindet sich eine Pirani-Druckmessröhre für die Messung des Druckes. Der dritte Teil des Reaktorsystems besteht aus einer Abluftleitung, die von einer Drehschieberpumpe gepumpt wird. Vor der Drehschieberpumpe befindet sich ein Feinregelventil, mit dessen Hilfe die Pumprate präzise reguliert werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, abhängig von den jeweiligen Gasflüssen und der Stellung des Feinregelventiles, den Gesamtdruck im Reaktorsystem in einem Bereich von 0,1–500 mbar einzustellen. Ganz allgemein lässt sich das in dieser Arbeit vorgestellte Protokoll der Reaktorbehandlung in zeitlich vier aufeinander folgende Phasen unterteilen, die in der Abb. 3.2 farblich gekennzeichnet sind.

Die erste Phase besteht im Aufheizen des Ofens auf Reaktionstemperatur, wofür abhängig von der endgültigen Temperatur eine Zeitspanne von ca. 50 min benötigt wird. Im Anschluss daran folgt eine Vorbehandlungsphase, welche der Rekristallisation und insbesondere der Reinigung der Probe dient. Erst danach beginnt das eigentliche CVD-Wachstum von Graphen auf der Oberfläche durch die Zersetzung von CH_4 zu C und H_2 . Zum Abkühlen der Proben nach Abschluss einer

Syntheseprozedur wurde die Stromzufuhr zum Rohrofen gestoppt, wodurch die Temperatur in etwa 10 h von 1000 °C wieder auf RT fällt, was meistens über Nacht erfolgte.

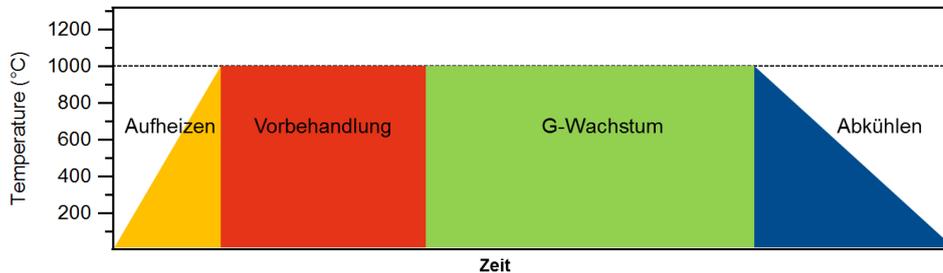


Abb. 3.2: Zeitliche Abfolge der verschiedenen Reaktorphasen in den hier vorgestellten CVD-Prozeduren.

3.6 Elektropolieren der Kupferfolien

Für diese Vorbehandlungsmethode wurde die in Abb. 3.3 dargestellte, selbstgebaute Apparatur verwendet, die nach einer Vorlage aus der Literatur konstruiert wurde.^[64] Die Probe P liegt dabei plan auf einer Bodenplatte A auf. Eine weitere Deckplatte mit Bohrung B presst einen Silikonring auf die Probe an, der die zu elektropolierende Fläche definiert und als Dichtung für den Elektrolyten dient. Die Gegenelektrode bildet ein Stück Kupferrohr C, an dessen unterem Ende sich ein weiterer passender Dichtring befindet. Diese Gegenelektrode mit Gummiring wird auf der Deckplatte zentrisch zur Bohrung platziert und auf dem Gummiring eine weitere Acrylglasscheibe mit passender Bohrung (D) gelegt. Anschließend wird mithilfe von drei Schrauben und eines Zentrierringes E, der zur besseren Kraftübertragung aus Edelstahl besteht, der ganze Aufbau verschraubt, sodass die Plastikscheiben die Gummiringe verpressen und den ganzen Aufbau nach außen hin abdichten.

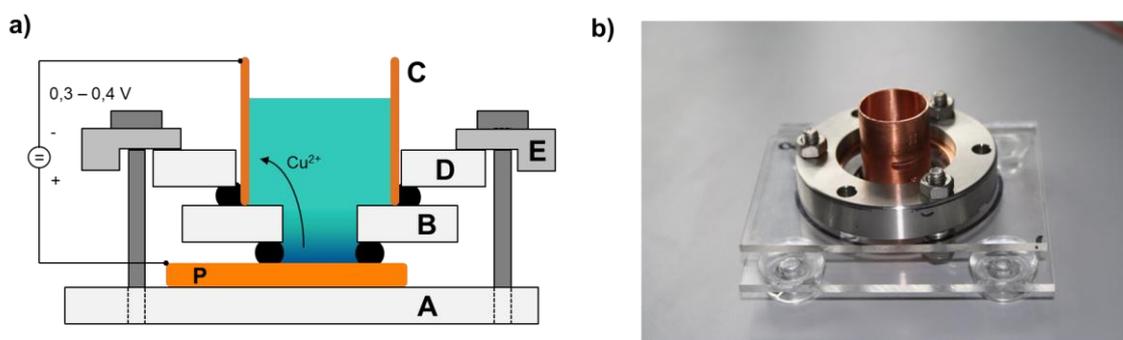


Abb. 3.3: a) Skizze der konstruierten Apparatur zum lokalen Elektropolieren der verwendeten Cu-Folien. Die Platten A, B und D wurden aus Acrylglas gefertigt. b) Foto der zusammengebauten Apparatur (noch ohne Stromzuleitungen).

Danach kann die Apparatur mit Elektrolytlösung befüllt werden, welche aus einer Mischung aus konzentrierter H_3PO_4 und Wasser im Verhältnis 4:1 besteht und zur Erhöhung der Leitfähigkeit dient etwas Kupfersulfat. Zum Starten des Elektropoliervorganges wird zwischen Probe und Gegenelektrode eine regelbare Gleichspannung von 0,35–0,4 V angelegt, wobei die Probe mit dem positiven Pol verbunden wird. Der Stromfluss variiert hierbei je nach der zu polierenden Fläche und fällt mit der Zeit, aufgrund der Ausbildung einer Diffusionsgrenzschicht über der Probe ab. Nach ca. 60 min wird der Vorgang gestoppt, und die Probe nach dem Zerlegen der Apparatur gründlich mit dest. Wasser gewaschen.

3.7 Photolithographie

Die Herstellung von freistehenden Graphenmembranen ohne einen Transferschritt wurde durch lokales Ätzen des Kupfersubstrates bewerkstelligt. Für die Erzeugung definierter Strukturen durch nasschemisches Ätzen ist in einem ersten Schritt die Erzeugung einer sogenannten Ätzmaske auf einer Seite des Cu-Blechtes nötig. Durch diese Maske wird definiert, an welchen Stellen während des Ätzvorgangs das Cu aufgelöst wird bzw. bestehen bleiben soll. Hierfür verwendete man einen photolithographischen Prozess, der in Abb. 3.4 skizziert ist. Im ersten Schritt wird auf einer Probenseite flächig ein lichtempfindlicher Photolack aufgetragen. Anschließend erfolgt im nächsten Schritt die Strukturierung durch Belichten und Entwickeln des Photoresists.

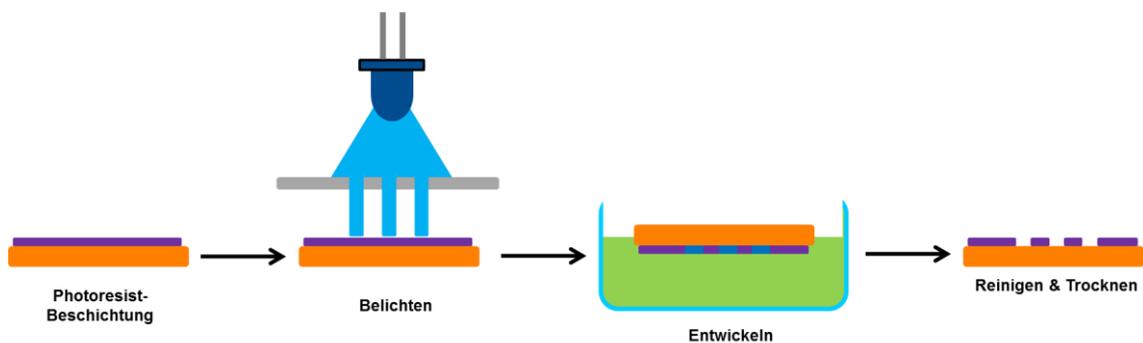


Abb. 3.4: Einzelne Schritte der Herstellungsprozedur einer Ätzmaske auf dünnen Cu-Folien mittels eines photolithographischen Prozesses

Der hier verwendete positiv Photoresist (POSITIV 20; CRC Industries) verändert bei Belichtung mit UV-Strahlung seine chemische Struktur so, dass beim Entwicklungsschritt durch Tauchen in verdünnte NaOH (7g/L), der Photolack an den belichteten Stellen wieder aufgelöst wird. Dadurch wird an den belichteten Stellen die Cu-Oberfläche wieder freigelegt, sodass man im anschließenden Ätzschritt ein positiv-Abbild der ursprünglichen Maske erhält.

3.8 Nasschemisches Ätzen der Kupferfolien

Für das Auflösen des metallischen Kupfers, wurden zwei verschiedene Methoden verwendet. Bei der elektrochemischen Ätzprozedur wird Probe kontaktiert und als Anode in einem Aufbau analog einer elektrochemischen Zelle verwendet. Die Kathode bestand ebenfalls aus Kupfer und als Elektrolyt wurde 0,1 M H_2SO_4 verwendet, welcher 0,1 M CuSO_4 zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugegeben wurde. Zum Ätzen des Kupfers wurde eine Spannung von 0,2–0,5 V zwischen der Probe und Gegenelektrode angelegt und eine Stromdichte von ca. 100 mA/cm^2 eingestellt. Die Besonderheit des hier verwendeten Aufbaus war, dass die Probe nicht vollständig in die Elektrolytlösung eintaucht, sondern die Cu-Folie durch parallele Ausrichtung zur Flüssigkeitsoberfläche nur einseitig auf dem Elektrolyten aufsetzt, wie dies in Abb. 3.5 skizziert ist. Damit wurde gewährleistet, dass nur eine Seite der Probe geätzt wird, wohingegen die andere Seite an Luft bleibt. Durch rückseitige Beleuchtung der Probe konnte zudem die Bildung geätzten Löcher optisch nachverfolgt werden und der Ätzprozess im geeigneten Moment abgebrochen werden. Dadurch konnten Lochgrößen geätzt werden, die erheblich kleiner als die vorstrukturierte Ätzmaske sind.

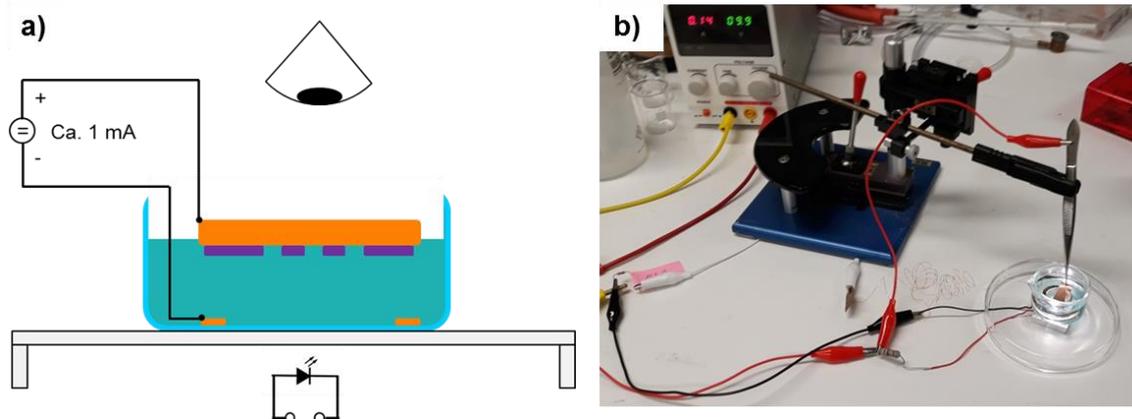


Abb. 3.5: a) Skizzierter Aufbau zum lokalen Ätzen von Cu-Folien unter Verwendung einer einseitig aufgetragenen Photomaske, wobei nur die zu ätzende Seite der Probe in Kontakt mit der Ätzlösung kommt. b) Foto des gesamten Aufbaus im Betrieb. Die Cu-Probe befindet sich rechts im Bild an einer Pinzette befestigt, die gleichzeitig der Kontaktierung dient.

Bei der zweiten Methode für das Auflösen des metallischen Kupfers kann auf die elektrische Kontaktierung der Probe verzichtet werden und anstelle der Elektrolytlösung wird die Probe mit der zu ätzenden Seite in Kontakt mit einer Lösung von $7 \text{ g Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ in $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ gebracht. Durch die ablaufende Redoxreaktion geht das Kupfer in Kontakt mit der Ätzlösung ebenfalls als Cu^{2+} in Lösung.

3.9 Graphen-Transfer

Für die Transfermethode mittels Polymerschutzfilm wird der gewachsene Graphenfilm zunächst durch Spincoaten einer 6%igen Lösung von PMMA in Anisol mit einer dünnen Polymerschicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) beschichtet. Nach dem Beschichten lässt man die Probe über Nacht bei RT bzw. 1 h bei 100 °C trocknen. Für das anschließende Ablösen des PMMA-beschichteten Graphenfilms von dem Cu-Substrat, wurden zwei verschiedene Methoden verfolgt. Beim chemischen Ätzen des Kupfers legt man die Probe mit der unbeschichteten Seite nach unten auf die Ätzlösung, welche aus einer Lösung von 7 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 0,05 M H_2SO_4 besteht. Aufgrund der Oberflächenspannung der Lösung schwimmt die Cu-Folie trotz ihrer höheren Dichte auf der Oberfläche, wodurch sich das Kupfer von der Unterseite her auflöst, während die PMMA-beschichtete Seite ohne Kontakt zur Ätzlösung bleibt. Nachdem sich das gesamte Kupfer aufgelöst hat, wird der PMMA-Graphen-Film mit einem Stück Si-Wafer aus der Ätzlösung herausgehoben und zum Reinigen von anhaftender Ätzlösung in ein Becherglas mit destilliertem Wasser transferiert.

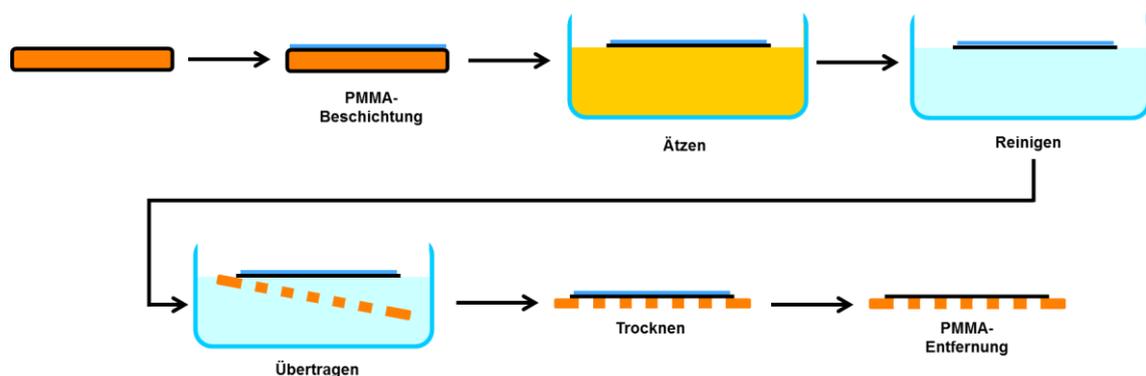


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des gesamten Transferprozesses durch Ablösen gewachsener Graphenfilme von der Cu-Unterlage und Übertragung auf beliebige, neue Substrate.

Der eigentliche Transfer auf das Zielsubstrat erfolgt nach dem Reinigen durch Herausfischen des PMMA-Graphen-Films, der noch auf dem dest. Wasser schwimmt, auf die neue Unterlage. Dazu wird das Zielsubstrat von Hand unter dem schwimmenden PMMA-Film im Wasser positioniert und anschließend langsam nach oben aus dem Wasser herausgezogen, wodurch das PMMA mit dem Graphen auf der Unterlage zum Liegen kommt. Das Entfernen des PMMA im letzten Schritt geschieht durch Auflösen in heißem Aceton, wozu die ganze Probe in Aceton eingetaucht wird. Das Trocknen der Probe geschieht zum Schluss einfach an Luft.

Eine Alternative zum Ätzen der Cu-Folie im dritten Prozessschritt, ist die elektrochemische Delamination des Graphens von der Unterlage, im Folgenden auch als „bubbling transfer“-Methode bezeichnet.^[65] Bei dieser wird die PMMA-beschichtete Probe elektrisch kontaktiert und ähnlich dem elektrochemischen Ätzen, als Elektrode in einer elektrochemischen Zelle geschaltet. Diese wird in Reihe mit einem 10 k Ω Vorwiderstand an einer 10 V Gleichspannungsquelle betrieben, sodass sich ein Strom von etwa 10 mA einstellt. In diesem Fall stellt die Probe jedoch

die Kathode dar und als Elektrolyt dient 7%ige NaOH-Lösung, wodurch beim Anlegen der Spannung an der Probe die H₂-Entwicklung einsetzt. Dies wird deutlich durch eine Gasentwicklung erkennbar, welche dazu führt, dass sich der PMMA-Graphen-Film von den Rändern beginnend anfängt von der Cu-Oberfläche abzulösen. Die Elektrolyse wird solange fortgeführt, bis sich der gesamte PMMA-Film vom Kupfer gelöst hat und schließlich auf der Elektrolytlösung schwimmt. Im Anschluss daran wird mit dem PMMA-Graphen-Film genauso weiter verfahren wie in Abb. 3.6 gezeigt. Vorteil dieser Methode ist das Vermeiden des Probenkontaktes mit eisenhaltiger Ätzlösung, wodurch eine weitere Verringerung an Kontaminationen auf dem G erreicht werden sollte.

4 Reduktion der Nukleationsdichte durch Vorbehandlung der Cu-Substrate

Kupfer stellt für die Synthese hochwertiger G-Filme mittels CVD im Prinzip ein ideales Substrat dar, da aufgrund seiner geringen Reaktivität und minimalen C-Löslichkeit selbst mit einfachen Verfahren geschlossene Filme aus fast ausschließlich MLG erhalten werden können.^[66-68] Dabei spielt die kristalline Orientierung der Cu-Unterlage für das Wachstum nur eine untergeordnete Rolle, was die Verwendung polykristalliner Kupferfolien ermöglicht. Aufgrund der geringen Wechselwirkung zwischen G und dem Cu-Substrat wird die Kristallinität des am Ende erhaltenen G-Films hauptsächlich durch die Nukleation und die Vielzahl der gebildeten Flakes bestimmt. Da auf Cu keine strikte Orientierung zwischen G und der Unterlage besteht, bilden die Flakes für sich zwar einkristalline Bereiche, hingegen besteht zwischen verschiedenen Flakes meist keine strikte Ausrichtung, was letztendlich in polykristallinen G-Filmen resultiert.

Für die erreichbare Kristallinität der G-Filme spielen neben der Wahl der Wachstumsparameter, deshalb heterogene Nukleationszentren eine ganz entscheidende Rolle, deren Dichte hauptsächlich vom Zustand der Cu-Unterlage abhängt. Neben morphologischen Eigenschaften der Oberfläche, wurde das Augenmerk besonders auf Verunreinigungen der Cu-Folien gerichtet, wie z.B. vorhandene Partikel aus Fremdatomen. Noch vor der CVD-Synthese von Graphen ist es daher notwendig die Cu-Proben einer geeigneten Vorbehandlung zu unterziehen, um die Anzahl an Nukleationszentren so weit wie möglich zu reduzieren. Aus diesem Grund wurden zunächst umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um die Nukleation von G durch geeignete Maßnahmen kontrollieren bzw. unterdrücken zu können.

4.1 Vorbehandlung von Cu-Proben durch Heizen in Wasserstoff

Ausgangspunkt für die Vorbehandlung der Cu-Folien vor der Graphensynthese war zunächst das Heizen der Proben in einer Wasserstoffatmosphäre. Der Reinigungseffekt des Wasserstoffs beruht im Wesentlichen auf seiner reduzierenden Wirkung, wodurch zunächst auf der Oberfläche vorhandene Kupferverbindungen, wie z.B. Kupferoxide, wieder zu elementarem Kupfer reduziert werden. Der Sauerstoff reagiert dabei zu Wasser, welches bei den erhöhten Temperaturen von der Oberfläche desorbiert und mit dem Reaktionsgasstrom aus dem Reaktor transportiert wird. Aufgrund des vergleichsweise edlen Charakters von Kupfer kann diese Reduktion bereits bei Temperaturen $< 400\text{ °C}$ beobachtet werden.^[69] In analoger Weise sollte es möglich sein, durch Reaktion mit Wasserstoff Kohlenstoffverunreinigungen von der Kupferoberfläche zu entfernen, indem der Kohlenstoff mit Wasserstoff in leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe überführt wird, wobei besonders die Bildung von CH_4 thermodynamisch begünstigt ist. Das obere Limit für die

Reaktionstemperatur stellt der Schmelzpunkt des Kupfers (1083 °C) dar, an dem Cu bereits einen merklichen Dampfdruck besitzt. Da die beobachtbare G-Bildung etwa ab 800 °C beginnt, wurde für die Vorbehandlung zunächst ein mittlerer Temperaturbereich bei 950–1000 °C gewählt, bei dem im Anschluss das G-Wachstum erfolgen sollte.

In vorangegangenen Untersuchungen konnte entgegen aller Erwartungen festgestellt werden, dass selbst das Heizen der Cu-Proben in reinem H₂ bei Drücken im unteren mbar-Bereich zur Bildung von G-Flakes oder sogar geschlossenen G-Filmen führt. Die dabei auftretenden Keimdichten variierten allerdings sehr stark und waren noch sehr hoch, was eine entsprechend schlechte Kristallinität des G-Films zur Folge hat. Daher wurde zunächst versucht, durch die Wahl der Parameter bei der H₂-Vorbehandlung möglichst geringe Keimdichten unter dem Aspekt einer möglichst hohen Reproduzierbarkeit zu erreichen.

4.1.1 Durchführung

Noch vor der Beladung in den Reaktor wurden die Proben zunächst einer nasschemischen Behandlung durch Tauchen in verdünnte H₂SO₄ unterzogen. Durch diesen Schritt sollte die in verdünnten Säuren leicht lösliche Schicht aus nativem Oxid, sowie evtl. durch Luftkontakt gebildete Carbonate, von der Oberfläche entfernt werden. Das Aufheizen auf 1000 °C erfolgte anschließend in derselben Wasserstoffatmosphäre wie die nachfolgende Vorbehandlung, sodass hier keine Veränderung der Gasatmosphäre nötig war. Die Experimente V1 bis V3 wurden bereits nach der Vorbehandlung gestoppt, um den Probenzustand direkt nach der Vorbehandlung untersuchen zu können. Für die übrigen Experimente wurde anschließend noch auf CVD Wachstumsbedingungen umgestellt, um das Wachstum von G-Flakes zu ermöglichen. Nach vollendeter Reaktorprozedur wurde der Ofen ausgeschaltet und die Probe langsam in Reaktionsgasatmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Die genauen Parameter zu den jeweiligen Experimenten sind in Tab. 4.1 zusammengestellt.

Tab. 4.1: Übersicht der Bedingungen für die H₂-Vorbehandlung und optional einer nachfolgenden CVD-Wachstumsphase.

Versuch	Vorbehandlung			Wachstum		
	p (mbar)	w	Dauer	p (mbar)	w	Dauer
V1	1	500 (Aufheizrate: 0,3 K/s)	1h	-	-	
V2	1	500 (Aufheizrate: 17 K/s)	1h	-	-	
V3	1	∞ (reines H ₂)	3h	-	-	
V4	1		30 min	0,5	100	2h
V5	50		60 min			
V6	50		30 min	0,5	500	1h

Bei V1 und V2 wurde noch eine Menge von 0,01 sccm Methan zugegeben, welche dem Leckfluss des verwendeten MFC entspricht. Damit wird die Situation von geringfügigen Verunreinigungen im

Gasstrom nachgestellt, welche in dem einfachen CVD-Setup nicht gänzlich ausgeschlossen werden konnte. Hingegen wurde bei den danach folgenden Versuchen speziell darauf geachtet, dass die Aufheizphase sowie die Vorbehandlung in reinem Wasserstoff erfolgten.

4.1.2 Ergebnisse

Das Heizen der Cu-Folien auf 1000 °C in einer H₂-Atmosphäre bei Drücken von ca. 1 mbar führt durchwegs zu einer sehr ausgeprägten Rekristallisierung der Folie, wodurch die Proben durchgehend eine makroskopische Kornstruktur mit bis zu mehreren millimetergroßen, einkristallinen Bereichen aufweisen. Die Cu-Unterlage im optischen Bild Abb. 4.1 a) zeigt eine Fläche von 190 x 200 µm² mit nur einem einzelnen einkristallinen Bereich, auf welchem nur noch schwach die verbliebenen Walzspuren als parallel zueinander verlaufende Linien erkennbar sind. Nur vereinzelt fallen in den optischen Bildern noch reguläre Korngrenzen auf wie z.B. die mittig in Abb. 4.1 b) verlaufende Linie. Daneben beobachtet man manchmal schmale, streifenförmige Strukturen, wie sie in Abb. 4.2 a) zu sehen sind, bei denen es sich um Zwillingkristalle handelt, welche in das umgebende, einkristalline Cu-Korn hineingewachsen sind.^[70] Um gebildete G-Flakes optisch sichtbar zu machen, wurden die abgebildeten Proben vorher kurz elektrochemisch angeätzt, wonach sich graphenbedeckte Bereiche gegenüber der umgebenden Fläche als helle Bereiche erkennen lassen.

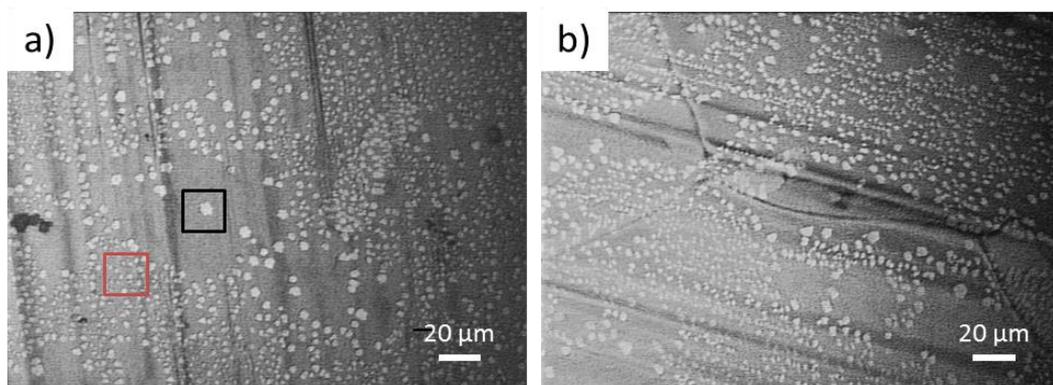


Abb. 4.1: Optische Bilder von Cu-Proben direkt nach der Vorbehandlungsprozedur durch Heizen auf 1000 °C in einer H₂/CH₄-Atmosphäre mit $w = 500$ bei 1 mbar entsprechend V1 in a) bzw. V2 in b). Die Bilder zeigen die Bildung von vielen kleinen G-Inseln (Flakes), die als helle Flecken im optischen Bild erscheinen. Der optische Kontrast zwischen G-bedeckter und unbedeckter Cu-Oberfläche wurde durch kurzzeitiges nasschemisches Anätzen der Proben erzeugt.

Wie die Bilder Abb. 4.1 a) und b) zeigen, ist nach dem Ätzen auf beiden Proben V1 und V2 die gesamte Fläche von 190 x 200 µm² noch mit einer sehr hohen Anzahl an G-Flakes bedeckt, sichtbar als helle Flächen. Gleichzeitig fällt jedoch eine starke Variation in der Verteilung der Flakes über die abgebildeten Ausschnitte auf. Diese Variation tritt auf einer Längenskala von 20–50 µm auf, auf der sich geringe Nukleationsdichten mit Bereichen sehr hoher Nukleationsdichten abwechseln. Eine Stelle mit einem besonders ausgeprägten Effekt ist in Abb. 4.1 a) durch ein schwarzes Quadrat markiert, bei der mittig in einem Bereich von 30 µm Durchmesser nur ein einzelnes Flake

gewachsen ist. In Keimdichten ausgedrückt entspricht das etwa 1000 Flakes/mm², wohingegen auf der übrigen Fläche (rotes Quadrat) alle 2–3 µm ein G-Keim zu sehen ist, sodass dort mit 10⁵ Flakes/mm² die Dichte um einen Faktor hundert höher ist. Diese Variation in den Flakedichten wiederholt sich in unregelmäßigen Abständen auf einer Größenskala von 50–100 µm, wodurch eine Art unregelmäßiges Muster auf der Oberfläche entsteht. Gleichzeitig kann man beobachten, dass in Gebieten mit höherer Flakedichte die Flakes deutlich kleiner bleiben, als in Bereichen mit geringerer Nukleationsdichte, weshalb immer ein sehr kleiner Freiraum zwischen den Flakes bestehen bleibt und kein geschlossener Film wächst. Um den Effekt der relativ langen Aufheizphase bei V1 zu minimieren, wurde die Probe bei V2 mit einer 60x höheren Heizrate auf Reaktionstemperatur gebracht. Das zugehörige Bild dieser Probe Abb. 4.1 b) zeigt ebenfalls wieder eine gleichermaßen gut rekristallisierte Cu-Unterlage. Die Nukleationsdichten bleiben ebenfalls nahezu unverändert und weisen wieder die auffälligen Variationen in der Dichte der G-Keime auf. Es lassen sich also zwischen den Proben V1 und V2 selbst bei der Anwendung der maximal unterschiedlichen Aufheizraten die Entstehung derselben Strukturen feststellen, wobei geringe Unterschiede mehr auf lokale Variationen innerhalb der Proben zurückzuführen sind als auf Unterschiede zwischen den Proben.

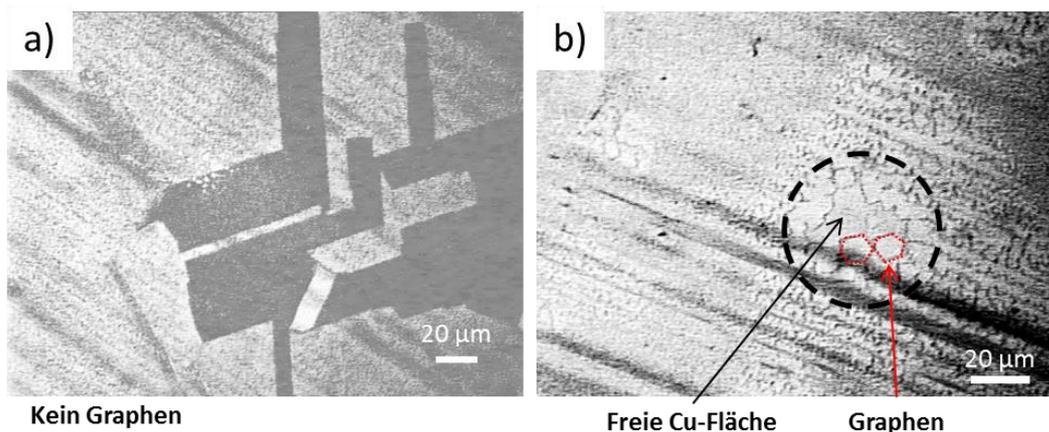


Abb. 4.2: G-Flakes auf Cu-Proben nach H₂-Vorbehandlung gemäß V3 a) und nach H₂-Vorbehandlung gefolgt von CVD-Wachstumsschritt gemäß V4 b). Der rote Pfeil deutet auf einen Bereich mit geringer G-Flake Nukleation. Der optische Kontrast zwischen G-bedeckter und freier Cu-Oberfläche wurde durch kurzzeitiges nasschemisches Anätzen der Proben erzeugt.

Wird eine Cu-Folie in reinem H₂ aufgeheizt wie in Abb. 4.2 a), so lässt sich im Anschluss keine signifikante Bedeckung mit gewachsenen G-Flakes mehr nachweisen. Vereinzelt finden sich noch kleine, wenige µm große Punkte deren Erscheinungsbild demjenigen von kleinen G-Keime ähnelt, es konnten auf der Probe anhand von Ramanspektroskopie aber keine Hinweise mehr auf vorhandenes G gefunden werden. Wird eine auf diese Weise in reinem H₂ vorbehandelte Probe gleich im Anschluss einem CVD-Wachstum unterworfen, so zeigt sich nach Sichtbarmachung der G-Strukturen durch Anätzen der Oberfläche wieder die Bildung von Grapheninseln, wie dies in Abb. 4.2 b), allerdings mit geringerem Kontrast zu sehen ist. Die oben beschriebene Variation der Nukleationsdichte der gebildeten G-Flakes ist wieder zu erkennen. Mittig in dem Bild befindet sich

ein Bereich von ca. 20 μm Größe ohne Graphen (hervorgehoben durch den schwarzen Kreis), in dessen direkter Umgebung einige separate G-Flakes mit 10 μm Durchmesser gewachsen sind. Die Ränder von zwei G-Flakes sind in Abb. 4.2 b) durch rote gestrichelte Linien angedeutet. Entfernt man sich von dem freien Bereich, so nimmt die Keimdichte innerhalb von ca. 20 μm rasch wieder zu, sodass sich auf den Bereichen mit der höchsten Keimdichte im optischen Bild keine separaten Flakes mehr unterscheiden lassen. Obwohl im optischen Bild keine Flakes auflösbar sind, beweist das Ramanspektrum von einer zufällig ausgewählten Stelle der Probe, dass die Oberfläche mit einem überwiegend geschlossenen G-Film bedeckt ist.

Aus dem Vergleich der Experimente V1 und V2 konnte gezeigt werden, dass die Exposition der Probe gegenüber dem CH_4 aus der Gasphase während der fast 1 h dauernden Aufheizperiode nicht die hohe Nukleationsdichte im darauffolgenden CVD Schritt verursacht. So führte die verkürzte Aufheizphase, die durch eine um den Faktor 100 höhere Aufheizrate erreicht wurde, zu keiner veränderten Keimdichte im späteren CVD-Schritt. Die Ergebnisse der Experimente V1 und V4 lassen außerdem erkennen, dass die mittlere Nukleationsdichte nach der CVD-Phase nicht wesentlich davon beeinflusst wird, ob während der Aufheizperiode oder bei der H_2 -Vorbehandlung ein minimaler CH_4 -Anteil anwesend ist oder nicht. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass die Adsorption von CH_4 unter den betrachteten Bedingungen der Experimente V1 und V2 wesentlich zu den beobachteten Nukleationsdichten beiträgt.

Hingegen konnten die beiden Experimente V1 und V2 zeigen, dass durch Anwendung einer H_2 -Vorbehandlung bei Drücken von ca. 1 mbar, bereits geringste Mengen an C-haltigen Verunreinigungen im Gasstrom genügen, um das vorzeitige Wachstum von G-Flakes noch vor dem eigentlichen CVD-Prozess einsetzen zu lassen. Mithilfe der Abschätzung aus Kapitel 2.3.1 folgt, dass bei einer Temperatur von 950 $^\circ\text{C}$ bereits CH_4 -Partialdrücke von $< 10^{-5}$ mbar genügen, um das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite der G-Bildung zu verschieben. Dabei stellt unter Reaktionsbedingungen CH_4 den stabilsten Kohlenwasserstoff dar, während höhere Homologe wie Ethan oder Propan in um mehrere Größenordnungen geringeren Konzentrationen ausreichen können, um das Gleichgewicht auf die Seite der G-Bildung zu verschieben. Bei einem Basisdruck des verwendeten Setups von ca. 10^{-3} mbar wird ersichtlich, dass eine solche Reinheit der Gasatmosphäre nicht gewährleistet werden kann. Hinzu kommt, dass zur Erzeugung des Vakuums im Reaktorsystem eine ölgedichtete Drehschieberpumpe verwendet wird, von der evtl. ein minimaler Anteil des Pumpenöldampfs die Zeolithfalle passiert und dann gegen den Abgasstrom in den Reaktor diffundiert. Des Weiteren besitzt der Reaktor selbst eine große Wandoberfläche, welche bei der Synthese auf Reaktionstemperatur geheizt wird. Durch Desorption von reaktiven C-Spezies könnte daher auch hier eine Quelle für kohlenstoffhaltige Verunreinigungen liegen.

Eine stärkere Triebkraft für die C-Hydrierung sollte sich durch Anwendung eines höheren H_2 -Druckes bei der Vorbehandlung erreichen lassen. Dieser Fragestellung wurde in Versuch V5 nachgegangen. Das Aufheizen und die Vorbehandlung einer frischen Cu-Folie unter 50 mbar H_2 führt zu einer auffallend veränderten Morphologie der Oberfläche, was in den optischen Aufnahmen in Abb. 4.3 a) deutlich sichtbar wird. Dunkel erscheinende Strukturen lassen sich unregelmäßigen Vertiefungen oder Erhebungen auf der Probe zuordnen, welche zufällig über die

gesamte Oberfläche verteilt sind. Die Probe von V5 zeigt keinen optischen Kontrast, der auf die Bildung von G schließen lässt. Zudem zeigen die C 1s-Spektren in Abb. 4.3 b), dass im Vergleich zu einer frischen Folie (Spektrum 1) nach der Vorbehandlung in H₂ (Spektrum 2) ein deutlicher Rückgang der C-Bedeckung beobachtet werden kann. Der Vergleich der normierten C 1s/Cu3s-Intensitäten zeigt noch eine nominelle Bedeckung von 20 % einer MLG.

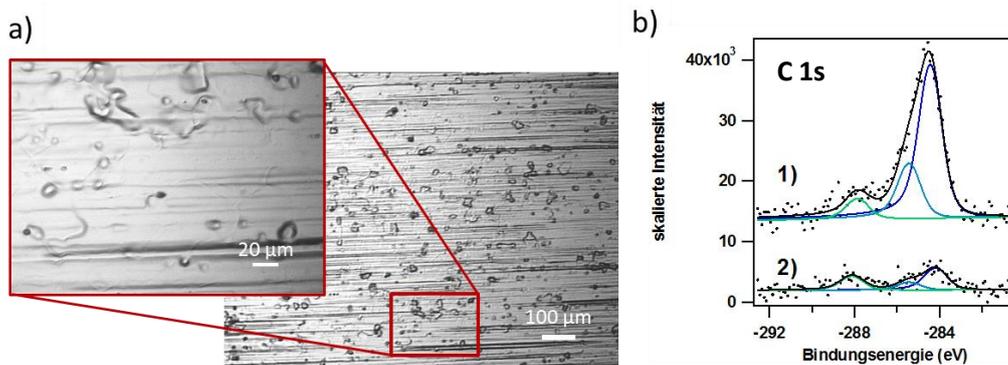


Abb. 4.3: a) Optische Mikroskopaufnahmen von Cu-Folien, welche in 50 mbar reinem H₂ bis 950 °C aufgeheizt wurden. b) Die XPS C 1s-Spektren zeigen zum Vergleich die C-Bedeckung einer unbehandelten Cu-Folie (Spektrum 1) und nach der H₂-Behandlung gemäß V5 (Spektrum 2)

Die SEM-Bilder aus Abb. 4.4 zeigen Probe V6, bei der nach einer H₂-Vorbehandlung wie in V5 noch eine CVD-Phase folgte, um aus verbliebenen Nukleationszentren kleine Flakes zu wachsen. Auf dem SEM-Übersichtsbild links in Abb. 4.4 erkennt man zunächst eine große Anzahl verschieden orientierter Cu-Körner mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 50 µm, die sich anhand unterschiedlicher Graustufen der Cu-Unterlage unterscheiden lassen und damit auf eine signifikant schlechtere Rekristallisation des Cu-Substrates hindeuten. Neben der Kornstruktur des Kupfers ist in den SEM-Bildern aber auch noch eine große Anzahl kleiner G-Flakes zu erkennen. Die G-bedeckten Flächen sind in der SEM-Abbildung anhand des deutlich dunkleren Kontrastes erkennbar. Die Form der Flakes ist überwiegend rechteckig mit einer ausgeprägten Vorzugsorientierung der Flakekanten, was auf eine bevorzugte Wachstumsrichtung entlang einer ausgezeichneten Kristallorientierung der Cu-Unterlage zurückgeführt werden kann. Sehr vereinzelt existieren aber auch Flakes mit der typisch hexagonalen Form (siehe roter Pfeil am unteren Bildrand des vergrößerten Bildausschnittes). Bei höherer Vergrößerung erkennt man unter dem Graphen zudem einen weiteren Kontrastunterschied, der in den meisten Fällen vom Rand her auszugehen scheint. Dieser langsame Kontrastwechsel der G-Flakes wurde bei einer Vielzahl von Proben gefunden, die unterschiedlich lange Luftkontakt vor der Abbildung mit dem SEM hatten. Daher lassen sich diese dunkleren Bereiche interkaliertem Sauerstoff zuordnen, der zwischen der G-Lage und der Cu-Oberfläche diffundiert ist.

Die auffälligen Vertiefungen bzw. Erhebungen der Cu-Unterlage, wie sie in optischer Mikroskopie Abb. 4.3 a) beobachtet werden konnten, sind im SEM-Bild in Abb. 4.4 aufgrund der weichen Konturen kaum zu erkennen. Trotzdem sind diese Unebenheiten auch auf der Probe von Versuch V6, also auch nach der CVD-Synthese noch anwesend. Bei der Auswertung des (240 x 160 µm²

großen) SEM-Bildes in Abb. 4.4 fällt besonders noch die hohe Flakedichte von durchschnittlich 10^4 Flakes/mm² auf. Gut zu erkennen ist auch noch eine Häufung von Flakes entlang paralleler Linien (angedeutet durch die rote Linie im vergrößerten Ausschnitt des SEM-Bildes), deren Orientierung parallel zu den Walzspuren des Kupfers verläuft.

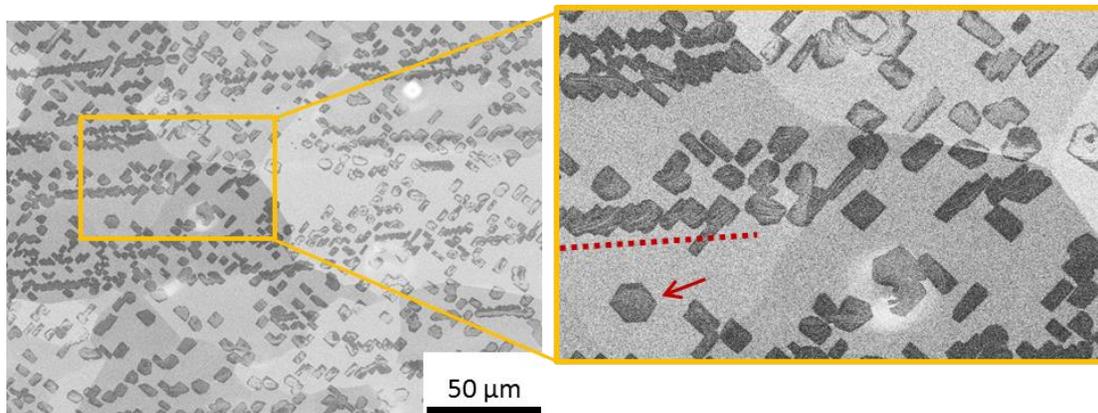


Abb. 4.4: SEM-Aufnahme einer Cu-Folie, bei welcher sowohl das Aufheizen als auch die Vorbehandlung in 50 mbar reinem H₂ durchgeführt wurde (V6). Die Wachstumsphase direkt im Anschluss erfolgte bei $p = 0,5$ mbar und einem $w = 500$. G-Flakes mit vorwiegend rechteckiger Form erscheinen mit dunklerem Kontrast. Vereinzelt finden sich hexagonale Flakes (siehe Pfeil im vergrößerten Bildausschnitt).

Die Experimente V5 und V6 mit Probenbehandlung in 50 mbar H₂ konnten zeigen, dass die Aufheizperiode in 0,5 mbar H₂ entsprechend V1-V4 die entscheidende Reaktionsphase ist, um eine möglichst gute Rekristallisation der Cu-Unterlage zu bewirken und eine glatte Probenoberfläche zu erhalten. Für die Reduktion der Nukleationsdichte in H₂-Atmosphäre stellte sich die Vorbehandlung mit 50 mbar H₂-Druck entsprechend den Bedingungen V5 bzw. V6 als nicht ausreichend heraus, um eine signifikante Verringerung der Flakedichte zu bewirken. Um die hohe Kristallinität des Cu-Substrates zu gewährleisten ist daher eine zweigeteilte Reaktorphase für das Aufheizen auf Reaktionstemperatur und für die eigentliche Vorbehandlung in H₂ notwendig.

4.2 Optimierte H₂-Vorbehandlungsprozedur

Aus den Erkenntnissen der vorangegangenen Experimente sollte nun eine verbesserte Vorbehandlungsprozedur erstellt werden. Dabei wurde versucht, eine möglichst glatte und gut rekristallisierte Cu-Folie zu generieren, indem die Proben zunächst in einer H₂-Atmosphäre bei niedrigem Druck aufgeheizt wurden. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur sollte durch eine Vorbehandlung bei hohem H₂-Druck die möglichst gute Reduktion der Keimdichte erreicht werden, was in den Flakedichten im anschließenden CVD-Schritt erkennbar gemacht werden sollte.

4.2.1 Durchführung

Das Aufheizen der Cu-Folien erfolgte entsprechend V1/V2 in 0,5 mbar H₂, wobei die vorzeitige Nukleation bzw. das Wachstum von Graphen verhindert werden sollte, indem die Niederdruck-Aufheizphase möglichst kurz gehalten und nur bis zu einer Temperatur von 840 °C durchgeführt wurde. Im Anschluss daran folgte die Erhöhung des H₂-Drucks auf 50 mbar und die Temperaturerhöhung auf 950 °C. An diese Vorbehandlung wurde das Wachstum von einkristallinen G-Flakes mit den CVD-Bedingungen aus Tab. 4.2 angeschlossen, indem der Gesamtdruck wieder auf 0,5 mbar reduziert und die Reaktionsgasatmosphäre auf das entsprechende H₂/CH₄-Gasgemisch umgestellt wurde.

Tab. 4.2: Liste der Bedingungen der verschiedenen untersuchten Wachstumsprotokolle zur Minimierung der Nukleationsdichte durch H₂-Behandlung, die sich an die Aufheizphase bis 840 °C in 0,5 mbar H₂ anschloss.

Versuch	Vorbehandlung			=>	Wachstum		
	p	Dauer	w^*		p	Dauer	w^*
V2_1	50 mbar	90 min	1000		0,5 mbar,	50min	50
V2_2	50 mbar	60 min	1000		0,5 mbar	90 min	100
V2_3	250 mbar	40 min	1000		0,5 mbar	120 min	200
V2_4	425 mbar	60 min	10000		0,5 mbar	180 min	250

*mit CH₄-Leckfluss von 0,01 sccm

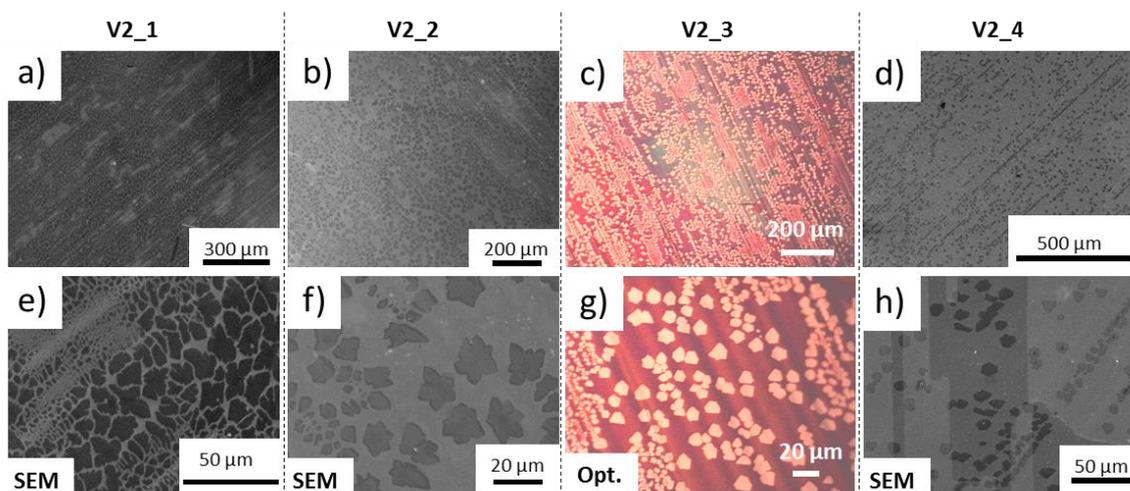
Zur Vermeidung plötzlicher Änderungen im Methanfluss beim Einstellen der CVD-Bedingungen, wurde bereits vor der Aufheiz- und Vorbehandlungsphase der minimale Fluss des Methan-MFC von 0,01 sccm gewählt. Dadurch musste nach der Vorbehandlung nur noch Druck und H₂-Fluss angepasst werden, sodass ein möglichst stetiger Wechsel der Gaszusammensetzung möglich wurde und zu jedem Zeitpunkt eine definierte Gleichgewichtslage der Gasatmosphäre gegeben war.

4.2.2 Ergebnisse

Der gleichmäßige Kontrast des Kupfersubstrates in den Übersichtsbildern von Abb. 4.5 a)–d) zeigt nach den Behandlungsprozeduren von V2_1 bis V2_4 bei allen vier Cu-Proben wieder eine durchgängig gute Rekristallisation der Cu-Unterlage. Außerdem lassen sich in den optischen Bildern c) und g) keinerlei Vertiefungen oder Erhöhungen auf der Oberfläche mehr erkennen, abgesehen von verbliebenen Walzspuren, welche sich manchmal als parallel verlaufende, helle bzw. dunkle Linien äußern. Damit kann durch diese verbesserte H₂-Vorbehandlungsprozedur, bei der die Aufheizphase unter verringertem H₂-Druck von 0,5 mbar stattfand, wieder eine glatte und durchgehend gut rekristallisierte Cu-Unterlage als Ausgangspunkt für das G-Wachstum generiert werden.

Aus den Bildern mit höherer Vergrößerung in Abb. 4.5 e)–h) kann man des Weiteren erkennen, dass sich bei der der CVD- Wachstumsperiode, die jeweils auf die H₂-Vorbehandlung folgte, auf

allen Proben noch eine hohe Dichte an separaten G-Flakes gebildet hat. Diese lassen sich in den SEM-Bildern in Abb. 4.5 als dunkle Flächen erkennen, während in den optischen Bildern c) und g) diese nach der Oxidation der Probe durch Heizen an Luft als helle Bereiche identifizierbar sind. Aus den Bildern lassen sich zwischen benachbarten Flakes Abstände von maximal 50 μm ablesen. Ebenso wie nach der Vorbehandlung bei niedrigen Drücken (V1 und V2), existieren bei den Ansätzen V2_1–V2_3 neben Bereichen mit bis zu 20 μm großen Flakes lokal noch Stellen, an denen eine stark erhöhte Dichte sehr kleiner Flakes mit nur 1-2 μm Durchmesser beobachtet werden kann. Nur die Vorbehandlung mit einem Gesamtdruck von 425 mbar bei V2_4, lässt in den zugehörigen SEM-Bildern Abb. 4.5 d) und h) eine verbesserte Homogenität in der Nukleationsdichte erkennbar werden. Nach dieser Vorbehandlung verbleiben nur noch entlang paralleler Linien vereinzelt Anhäufungen von Flakes, deren Orientierung mit der Richtung der Walzspuren zusammenfällt.



Versuch	V2_1	V2_2	V2_3	V2_4
$p(\text{H}_2)$ (Vorbehandlung)	50 mbar	50 mbar	250 mbar	450 mbar
CVD-Bedingungen	50 min /w = 50	90 min /w = 100	120 min /w = 200	180 min /w = 250
G-Wachstumsrate	24 $\mu\text{m}/\text{h}$	13 $\mu\text{m}/\text{h}$	8 $\mu\text{m}/\text{h}$	3 $\mu\text{m}/\text{h}$

Abb. 4.5: Abbildungen der Proben mit optimiertem Protokoll für die H_2 -Vorbehandlung und darauffolgender CVD-Synthese nach den Bedingungen aus Tab. 4.2. Die obere Bildreihe a) bis d) zeigt die Übersichtsbilder mit kleiner Vergrößerung. In der unteren Bildreihe e) bis f) sind nochmals vergrößerte Ausschnitte der Übersichtsbilder abgebildet. Die optischen Bilder c) und g) wurden nach sichtbarmachen g-bedeckter Oberfläche durch Heizen an Luft aufgenommen. Die Tabelle unter den Bildern listet nochmals die Bedingungen für die Vorbehandlung sowie das G-Wachstum zu den Versuchen V2_1 bis V2_4 mit den beobachteten G-Wachstumsraten auf.

Die optischen Aufnahmen bzw. die SEM-Bilder e) bis h) mit höherer Vergrößerung lassen in Abhängigkeit von dem verwendeten H_2/CH_4 -Verhältnis zudem eine signifikante Veränderung der gebildeten Flakeformen erkennen. Das SEM-Bild der Probe von V2_1 in Abb. 4.5 e), welche mit dem höchsten CH_4 -Anteil im Gasstrom gewachsen wurde, zeigt eine fast vollkommen mit G-Flakes

bedeckte Oberfläche. Die Ausnahme bilden die Grenzen zwischen benachbarten Flakes, wo noch schmale Bereiche von unbedeckter Cu-Fläche vorhanden sind. Anhand dieser Randbereiche, welche die verschiedenen Flakes voneinander trennen, lässt sich die Bildung von G-Flakes mit einer stark ausgeprägten, dendritischen Form erkennen. Die Halbierung des CH₄-Anteils bei V2_2 führt zu einer deutlich regelmäßigeren Form, sodass die sterförmigen G-Flakes bereits die hexagonale Symmetrie des G-Gitters erkennen lassen. Diese Tendenz zur Ausbildung regelmäßiger Flakeformen mit größer werdendem H₂/CH₄-Verhältnis setzt sich auch bei den Bedingungen V2_3 und V2_4 fort, sodass in dem optischen Bild in Abb. 4.5 g) bereits G-Flakes mit geraden Kanten beobachtet werden können. Das SEM-Bild in Abb. 4.5 h) zeigt schließlich, dass unter den Bedingungen V2_4 zunehmend G-Flakes in Form von regelmäßigen Sechsecken wachsen, was auf die Bildung von Graphen mit einer hohen kristallinen Qualität schließen lässt.

Aus den Durchmessern der Flakes bezogen auf die Dauer der CVD-Phase, konnten außerdem die Wachstumsraten bei den jeweiligen Bedingungen abgeleitet werden (s. Tabelle in Abb. 4.5). Daraus lässt sich für den untersuchten Parameterbereich eine rasche Abnahme der Wachstumsraten von ca. 24 μm/h hin zu 3 μm/h mit größer werdendem H₂/CH₄-Verhältnis ablesen. Mit einer abnehmenden Wachstumsgeschwindigkeit wird allerdings eine längere Wachstumsdauer erforderlich, um G-Flakes vergleichbarer Größe zu wachsen, was dem Vorteil der besser werdenden kristallinen Qualität gegenübersteht. Auf der anderen Seite erzeugt ein zu kleines H₂/CH₄-Verhältnis unregelmäßige G-Flakes, die bereits nach kurzen CVD-Phasen die gesamte Cu-Probe bedecken, sodass auch die Bildung weiterer Nukleationszentren während der G-Wachstumsperiode nicht ausgeschlossen ist. Um nach einer Vorbehandlungsprozedur nur die verbliebenen Nukleationszentren zu Flakes weiterzuwachsen, stellen sich daher die Bedingungen gemäß V2_3 bzw. V3_4 als am besten geeignet heraus.

4.3 Potential der H₂-Vorbehandlung zur Kontrolle der Nukleationsdichte

Die H₂-Vorbehandlung bei Gesamtdrücken von 1 mbar, wie sie bei Versuchen V1–V4 angewendet wurde, konnte keine Verringerung der Flakedichten auf unter 1000 Flakes/mm² bei der anschließenden CVD-Prozedur erzielen. Die lokale Variation in den Keimdichten auf einer Längenskala von ca. 50 μm bei gibt zudem einen Hinweis darauf, dass die Höhe der Keimdichte bei dieser Vorbehandlung nicht wesentlich durch die Abreaktion von C mit dem Wasserstoff in Gasphase bedingt wird. So betragen die mittleren freien Weglängen der Gasteilchen bei 0,5 mbar etwa 200 μm, weshalb ein Gradient in der Gasphase über der Probe als Begründung für lokal unterschiedliche Nukleationsdichten ausgeschlossen werden kann. Folglich sind die beobachteten Flakedichten der Experimente V1–V4 in erster Linie auf den lokalen Ausgangszustand der Cu-Folien zurückzuführen. Generell werden als Ursache für die hohen Keimdichten Kohlenstoffverunreinigungen angesehen, welche auf den verwendeten, unbehandelten Folien mittels XPS-Messungen wie in Abb. 4.3 b), nachgewiesen werden konnten. Deren Menge überschreitet dabei die Menge an Kohlenstoff, welche zur Bildung eines geschlossenen G-Films benötigt wird. In Kapitel 6 wird gezeigt, dass derartig große Bedeckungen nicht mit im Cu-Volumen gelöstem

Kohlenstoff vereinbar sind, so dass es naheliegt von Kohlenstoffpartikeln im Cu auszugehen, die effektive heterogene Nukleationszentren darstellen sollten. Das macht deren Beteiligung an der Nukleation von G-Flakes sehr wahrscheinlich, sofern diese nach dem Aufheizen noch eine gewisse Zeit auf der Oberfläche verbleiben.

Um die starke lokale Beeinflussung der Flakedichte bei der CVD-Prozedur durch das Cu-Substrat zu erklären, sind in Abb. 4.6 zwei mögliche Ursachen veranschaulicht. Aufgrund des Produktionsprozesses könnten auf dem Cu-Träger zum einen lokal Variationen in der Kohlenstoffkonzentration vorhanden sein, was die Situation in Abb. 4.6 (1) skizziert, und schließlich nach der Vorbehandlung in einer unterschiedlichen Dichte an heterogenen Nukleationszentren resultiert. Bei der zweiten Möglichkeit, die in Abb. 4.6 (2) dargestellt wird, könnte eine lokale Anhäufung an reaktiven Verunreinigungen im Volumen der Proben vorliegen, die im heißen Zustand der Proben mobil werden und an der Oberfläche zu einer lokal verstärkten Abreaktion von C-Verunreinigungen führen könnten. Dadurch könnten im späteren CVD-Prozess die lokal unterschiedlichen Keimdichten erzeugt werden.

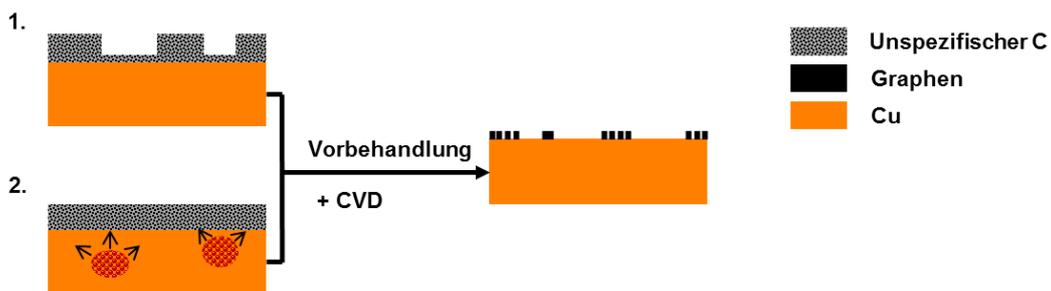


Abb. 4.6: Mögliche Ursachen für die Entstehung der lokal ungleichen Verteilung der Keimdichten bei der G-CVD im Ausgangszustand der Cu-Proben. Die beiden wahrscheinlichsten Faktoren sind a) eine lateral variierende C-Menge an der Oberfläche und b) lokale Anhäufung gelöster Verunreinigungen (z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff) im Cu-Volumen, welche bei den Reaktionstemperaturen an die Oberfläche diffundieren.

Die Vorbehandlung der Cu-Folien in reinem Wasserstoff bei deutlich höheren Drücken von $p(\text{H}_2) = 50$ mbar lieferte keine signifikante Verbesserung der Nukleationsdichten im anschließenden CVD-Prozess (siehe Ergebnisse von Experiment V6). Dabei sollte eine Erhöhung des H_2 -Druckes nach der Reaktionsgleichung $\text{C}_x + 2x \text{H}_2 \rightleftharpoons x \text{CH}_4$ eigentlich zu einer stark erhöhten Reaktionsrate für die Abreaktion von C-Verunreinigungen mit H_2 führen. Vergleich man die mittlere Nukleationsdichte bei V6 (etwa 10^4 Flakes/ mm^2) mit der kleinsten beobachteten Keimdichten nach der Vorbehandlung in 0,5 mbar H_2 (Bereich um das schwarze Quadrat in Abb. 4.1 a)) mit ca. 1000 Flakes/ mm^2 , so stellt man sogar wieder einen leichten Anstieg fest. Die höheren H_2 -Drücke lassen daher auf keine effektivere Abreaktion von C-Verunreinigungen von der Probenoberfläche während der Vorbehandlung schließen, was durch eine reduzierte Keimdichte bei V6 gegenüber den Bedingungen nach V1 und V2 erkennbar werden sollte. Allerdings erscheint im Experiment V6 die Verteilung der gebildeten Flakes auf der Cu-Unterlage homogener. Man erkennt jedoch auch im Experiment V6 eine lokale Anhäufung von Nukleationszentren entlang der Walzspuren. Dies deutet immer noch auf lokale C-Verunreinigungen als Nukleationszentren hin. So konnte in der

Literatur gezeigt werden, dass sich besonders entlang von Walzspuren Anhäufungen von Kohlenstoff im Cu-Blech befinden,^[71] welche dort durch die mechanische Bearbeitung eingebracht wurden.

Das wichtigste Ergebnis der verschiedenen untersuchten H₂-Vorbehandlungen ist daher, dass auch mit optimierten Bedingungen für die H₂-Vorbehandlung die damit erreichbaren Nukleationsdichten in einem darauffolgenden CVD-Schritt nicht unter etwa 1500 Flakes/mm² verringert werden konnten. Anhand dessen wurde gefolgert, dass selbst bei H₂-Drücken von bis zu 425 mbar keine ausreichende Abreaktion der C-Verunreinigungen stattfindet, um die Nukleationszentren für G-Flakes zu entfernen. Dabei ist von Untersuchungen an geträgerten Kupferkatalysatoren aus der Literatur bekannt, dass auf Kupfer abgeschiedener, graphitischer Kohlenstoff gegenüber 1 bar Wasserstoff selbst bei Temperaturen von 1000 °C kaum Reaktivität zeigt.^[72] Das ist darauf zurückzuführen, dass das sp² Netzwerk des graphitischen Kohlenstoffs sehr stabil ist und gleichzeitig die Wechselwirkung der Kupferoberfläche mit Kohlenstoff vergleichsweise schwach ist. Das bedingt für die Reaktion mit Wasserstoff eine sehr hohe Aktivierungsbarriere, was selbst bei den erhöhten Temperaturen der Vorbehandlung extrem kleine Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hat. Diese geringe Reaktivität von C auf Cu gegenüber H₂ erklärt auch die drastischen Bedingungen von Zheng *et al.*^[73], um mit einer H₂-Vorbehandlung eine wesentliche Verringerung der Keimdichte zu erzielen. Bei den verwendeten hohen Drücken von etwa 2 bar H₂ können allerdings bereits minimale Verunreinigungen im Gasstrom signifikant werden und damit wesentlich zur Reaktivität beitragen. Das erschwert letztendlich auch die Zuordnung eines beobachteten Effekts zur Anwesenheit von H₂ alleine, was schließlich die H₂-Vorbehandlung nur zu einer bedingt geeigneten Methode zur Kontrolle der Keimdichte macht.

4.4 Experimente mit schlagartigem Abkühlen der Cu-Proben durch Transfer aus der Heizzone

Die Beobachtung, dass eine Vorbehandlung mit Wasserstoff alleine mit den hier untersuchten Bedingungen keine ausreichende Verringerung in der Nukleationsdichte von G-Flakes während des CVD Wachstums ermöglichte, könnte damit zusammenhängen, dass auf den unbehandelten Cu-Folien mittels XPS ein hoher Kohlenstoffgehalt nachgewiesen wurde, der durch die H₂-Behandlung nicht vollständig entfernt wurde. Zwar wurde auf den Proben nach der H₂-Vorbehandlung mittels XPS nur eine geringe C-Konzentration nachgewiesen, trotzdem ist der Zustand der Cu-Folie während der Reaktionsphase im Reaktor noch unbekannt. Besonders stellte sich die Frage, inwiefern sich der Zustand der Probe während der langen Abkühlphase von ca. 10 h nach den jeweiligen Präparationsschritten noch verändert und dieser Umstand überhaupt Aussagen über die Probe während der Reaktion zulässt. Um die Entfernung der C-Verunreinigungen mit H₂ durch Reaktion zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen nachverfolgen zu können, sollte deshalb im Unterschied zu den vorherigen Experimenten die Probe von den

eingestellten Reaktionsbedingungen so schnell wie möglich auf Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss der C-Gehalt an der Oberfläche durch XPS bestimmt werden.

4.4.1 Realisierung unterschiedlicher Abkühlraten nach der Reaktorbehandlung

Die Abkühlexperimente wurden im selben Reaktorsetup mit Quarzglasreaktor durchgeführt. Um jedoch hohe Abkühlraten zu erreichen, wurde ein Zugmechanismus im Inneren des Reaktorrohres aufgebaut, (siehe Abb. 4.7), der es ermöglichte, einzelne Proben aus der Heizzone des Rohrofens in der Mitte des Glasrohres in den Glasrohrbereich außerhalb der Ofens bei etwa Raumtemperatur zu befördern. Die Konstruktion besteht aus einem kettenartigen Zugmechanismus, an dessen vorderen Ende ein kleiner Schlitten befestigt ist, auf dem die Probe liegt. Das hintere Ende der Zugkette im kalten Bereich des Glasrohres hängt an einem Magneten der von einem zweiten Magneten außerhalb des Quarzrohres bewegt werden kann.

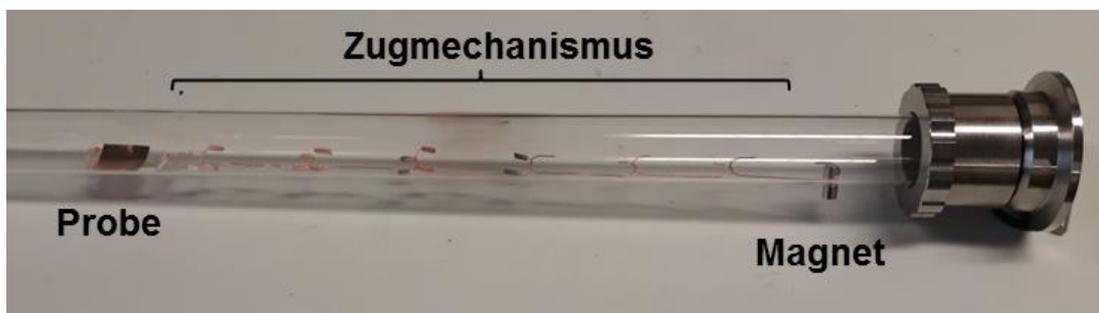


Abb. 4.7: Foto des ausgebauten Reaktorrohres, in dem der Zugmechanismus zum schnellen Abkühlen der Cu-Probe liegt. Ganz links befindet sich das Probenschiffchen mit der Cu-Folie, an dem eine Kette aus sechs C-förmigen Drahtelementen befestigt ist. Am hinteren rechten Kettenende befindet sich ein kleiner Magnet außerhalb des Glasrohres mit dem der magnetische Haken innerhalb des Glasrohres zum Zurückziehen der Kettenglieder bewegt werden kann.

Durch sukzessives Zurückziehen der einzelnen Kettenglieder wird der Probenschlitten innerhalb von weniger als 1 Minute aus dem Heizbereich gezogen. Aufgrund der Wärmeleitfähigkeit der Gasatmosphäre wird die Probe auf dem Weg aus dem Ofen sehr effektiv auf Raumtemperatur gekühlt. Durch das schlagartige Abkühlen der Probe wird verhindert, dass langsame Umwandlungsprozesse die Cu-Folie während der Abkühlphase verändern.

4.4.2 Effekt verschiedener Abkühlraten nach Reaktorvorbehandlung in H₂

Unter Verwendung der Zugvorrichtung wurde von zwei Proben nach derselben Behandlungsprozedur jeweils eine schnell aus dem Heizbereich gezogen und damit schlagartig abgekühlt (Kühlrate ≈ 20 K/s), während die im Ofen verbliebene Probe auf einer 10 h Zeitskala langsam abkühlte, wobei sich die Probe im für das Wachstum relevanten Temperaturbereich von 1000 °C mit einer Kühlrate von ca. 0,1 K/s auf etwa 700 °C abkühlt. Tab. 4.3 listet die Präparationsbedingungen der Experimente V_I und V_s auf, mit denen der Einfluss der Abkühlrate auf die

Verteilung von C auf der Cu-Folie nach Heizen in einer wasserstoffreichen Atmosphäre untersucht wurde.

Tab. 4.3: Bedingungen der optimierten H₂-Vorbehandlung analog zu denen von Kap. 4.2 mit Anwendung unterschiedlicher Abkühlraten.

Versuch		Aufheizphase		⇒		Vorbehandlung		Abkühlrate
	p	Dauer	w		p	Dauer	w	
V _I	0,5 mbar	40min	1000		50 mbar	30 min	1000	0,1 K/s
V _S				20 K/s				

Zunächst erfolgte das Aufheizen bis 840 °C in 0,5 mbar H₂ und einem $w = 1000$. Nach 40 min wurde der Druck auf 50 mbar sowie die Temperatur auf 950 °C erhöht und die Proben unter diesen Bedingungen 30 min geheizt. Schließlich wurden die Proben mit verschiedenen Kühlraten abgekühlt (bis 600 °C in der angegebenen Reaktionsatmosphäre und von 600 °C bis Raumtemperatur unter 10 mbar statischem H₂-Druck).

Ein Vergleich der optischen Mikroskopaufnahmen in Abb. 4.8 zwischen der langsam und einer schnell abgekühlten Probe V_I und V_S zeigt zunächst keinerlei erkennbare Unterschiede. So sind beide Cu-Folien gleichermaßen gut rekristallisiert, sodass in den abgebildeten Ausschnitten der Proben im Wesentlichen nur ein einziges Cu-Korn zu sehen ist. Abgesehen von den Walzspuren, welche als schwache Wellung zu erkennen sind, weisen beide Oberflächen eine sehr glatte Morphologie auf.

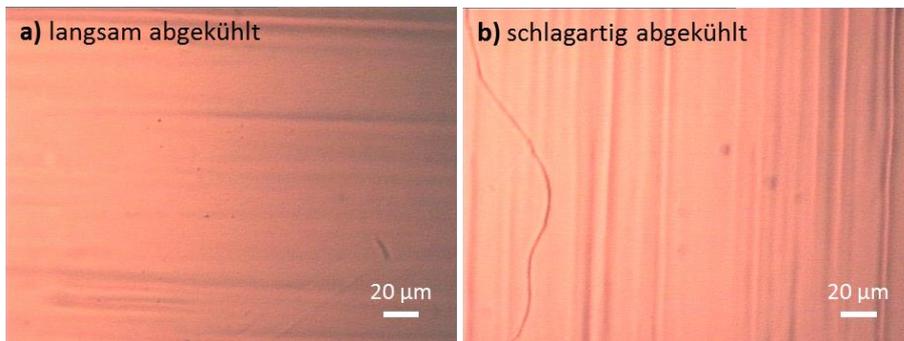


Abb. 4.8: Optische Mikroskopaufnahmen von zwei Proben, welche entsprechend den Bedingungen V_I und V_S derselben Vorbehandlung unterzogen wurden, aber in a) schlagartig abgekühlt und in b) langsam abgekühlt wurden.

Ein deutlicher Unterschied findet sich hingegen in den C 1s-Spektren der beiden Proben. Im Gegensatz zu der langsam abgekühlten Probe, bei der eine C 1s-Intensität von etwa 1/3 einer ML Graphen beobachtet wird, zeigt das C 1s-Spektrum der schlagartig abgekühlten Probe (Abb. 4.9 a)) noch ein intensives C-Signal, das dem einer Bilage G entspricht. Während das C 1s-Signal der langsam abgekühlten Probe eine deutliche Verbreiterung und Abflachung am Maximum zeigt, findet sich bei der schlagartig abgekühlten Probe noch ein scharfes Maximum bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV, das aufgrund der Bindungsenergie jedoch nicht von jener des

graphitischen Kohlenstoffs zu unterscheiden ist. Der Graph in Abb. 4.9 b) zeigt die auf den Cu 3s-Peak skalierten C 1s-Intensitäten.

Im unteren Diagramm Abb. 4.9 c) sind die zu den beiden Proben zugehörigen Ramanspektren abgebildet. Das schwarze Spektrum der langsam abgekühlten Probe zeigt keinerlei Banden, was übereinstimmend mit der geringen, im XPS detektierten C-Menge ist. Allerdings ist auch bei der schlagartig abgekühlten Probe mit einer nominellen C-Bedeckung von fast 2 MLG weder eine 2D Bande von Graphen noch ein Hinweis auf amorphen sp^2 -C zu erkennen, welcher anhand breiter D- und G-Banden im Bereich von $1100\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ zu identifizieren sein sollte.^[74] Übereinstimmend konnten nach Untersuchung im optischen Mikroskop auch in beiden Fällen keine Hinweise auf gewachsene G-Flakes an der Oberfläche gefunden werden.

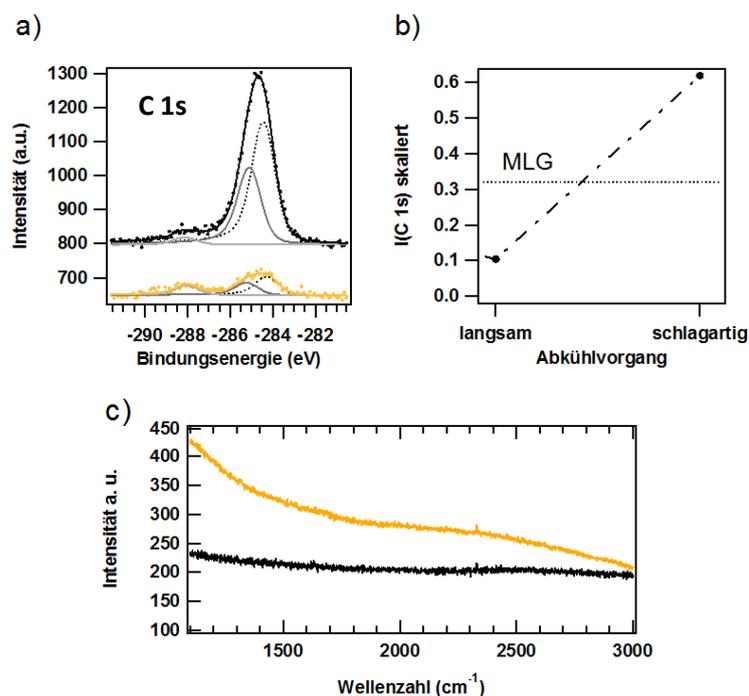


Abb. 4.9: Ergebnisse der XPS- sowie Ramanuntersuchungen von zwei Cu-Proben nach Reaktorbehandlung gemäß den Bedingungen V_I und V_s. a) zeigt die C 1s-Spektren zusammen mit den Fits zur Bestimmung der Peakflächen. b) auf das Cu 3s-Signal skalierte C 1s-Intensitäten, wobei die gestrichelte Linie das äquivalent zu einer MLG anzeigt. Die Ramanspektren sind in c) aufgetragen. Die schwarzen Spektren zeigen jeweils die schlagartig und gelb die langsam abgekühlte Probe.

Der Vergleich der beiden Proben V_s und V_I beweist, dass während der langen Abkühlphase entscheidende Veränderungen auf der Oberfläche stattfinden, die zur Abnahme der C 1s-Intensität um einen Faktor 6 führen. Dabei kann man davon ausgehen, dass sich beide Proben im heißen Zustand zunächst nicht unterscheiden und nach derselben Reaktorbehandlung noch eine vergleichbare Menge an Kohlenstoff enthalten, die mindestens dem Gehalt von 2 MLG entspricht der auf der schlagartig abgekühlten Probe nachgewiesen wurde. Die deutlich reduzierte C 1s-Intensität nach Anwendung der geringen Kühlrate (bei der die Temperaturerniedrigung von 950 °C bis 50 °C insgesamt ca. 6 h benötigt), lässt also auf eine langsam fortschreitende Reaktion des

Kohlenstoffs an der Oberfläche schließen. Anscheinend verteilt sich der Kohlenstoff an der Oberfläche entweder auf 3D-Inseln, was die Detektierbarkeit mittels XPS verringert, oder er verlässt die Oberfläche z.B. durch die Reaktion mit Wasserstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen oder durch die Reaktion mit Sauerstoff, der im Reaktoraufbau nicht ausgeschlossen werden kann. Beide mögliche Prozesse setzen evtl. nicht ein, wenn schnell genug gekühlt wird. Folglich können Cu-Proben, die nach einer langsamen Abkühlphase in einer H₂-Atmosphäre auf C-Verunreinigungen an der Oberfläche untersucht werden, nicht als repräsentativ für den Probenzustand während der Heizphase im Reaktor betrachtet werden.

4.4.3 Variation der Temperatur während der Heizphase

Unter Ausnutzung der beschriebenen Möglichkeit, die Proben von Reaktionstemperatur schlagartig auf RT abzukühlen, wurde eine weitere Versuchsreihe in einer Gasatmosphäre mit konstantem H₂/CH₄-Verhältnis w und konstanter Reaktionsdauer, jedoch mit schrittweiser Erhöhung der Reaktionstemperatur entsprechend Tab. 4.4 durchgeführt.

Tab. 4.4: Reaktionsbedingungen einer Versuchsreihe mit identischer H₂/CH₄-Gasatmosphäre der Zusammensetzung $p(\text{H}_2)/p(\text{CH}_4) = 1000$ unter Variation der Reaktionstemperaturen bei gleichbleibender Reaktionsdauer.

Versuch	P_{ges} (mbar)	H ₂ -Fluss	w	T (°C)	Dauer (min)
V_T_400	0,5	10 sccm	1000	400	90
V_T_600				600	
V_T_700				700	
V_T_800				800	
V_T_900				900	

Der Zustand der Probenoberfläche wurde direkt im Anschluss nach schlagartigem Abkühlen durch *ex situ* XPS auf verbliebene C-Verunreinigungen untersucht. Vereinzelt wurden zudem lokal von einer zufälligen Stelle der Probenoberfläche Ramanspektren aufgenommen.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchung von den schlagartig abgekühlten Proben V_T_400 bis V_T_900 sind in Abb. 4.10 zu sehen. Die auf die Cu 3s-Peakintensität skalierten C 1s-Spektren in a) lassen zunächst auf allen Proben noch Kohlenstoff an der Oberfläche erkennen, wobei die Bindungsenergien unverändert mit jener von graphitischem C zusammenfallen. Die auf den Cu 3s-Peak skalierten C 1s-Peakintensitäten in c) zeigen jedoch eine signifikante, temperaturabhängige Variation der C-Konzentration in den obersten 8 Lagen der Cu-Folie. Beginnend bei 400 und 600 °C findet man noch eine C-Menge äquivalent zu 1,5 ML Graphen auf der Probenoberfläche. Verglichen mit der äquivalenten Menge von 2 MLG einer unbehandelten Cu-Folie findet also bis zu dieser Temperatur eine kleine Verringerung des C-Gehaltes um ca. 25 % statt. Eine rasche Abnahme des C 1s-Signals um fast 50 % kann man jedoch beobachten, sobald die Probenoberfläche über 700 °C ansteigt. Interessanterweise läuft die Kohlenstoffbedeckung bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C durch ein Minimum, bei dem allerdings noch immer eine C-

Menge von 80 % einer MLG auf der Probe detektierbar ist. In V_T_900 mit der höchsten Reaktionstemperatur von 900 °C erkennt man schließlich wieder einen Anstieg der C 1s-Intensität über jene von den Versuchen V_T_700 und V_T_800.

Die zugehörigen O 1s-Spektren der Experimente V_T_400 bis V_T_900 sind in Abb. 4.10 b) dargestellt. Anhand der O 1s-Signale lassen sich zwei Komponenten unterscheiden, von denen die Komponente bei der kleineren Bindungsenergie von 530 eV Cu₂O zugeordnet werden kann.^[69] Zugleich taucht eine Schulter bei höheren Bindungsenergien im Bereich 531–532 eV auf, die nicht eindeutig einer einzelnen Spezies zugeordnet werden kann, deren Bindungsenergie jedoch mit der von adsorbierten OH- bzw. C-O-Spezies übereinstimmt.^[75, 76] Die auf das Cu 3s-Signal skalierten O 1s-Peakflächen (rote Kurve in Abb. 4.10 c)) lassen bei zunehmender Reaktionstemperatur von 400 °C nach 700 °C eine stetige Intensitätszunahme beobachten, während bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 900 °C das Sauerstoffsignal wieder leicht abnimmt. Da der Sauerstoffgehalt der Proben auf den kurzen Luftkontakt beim Transfer vom Reaktor in die XPS-Apparatur zurückzuführen ist, lässt sich anhand der Komponente bei einer Bindungsenergie von 530 eV auf eine unterschiedliche Zugänglichkeit der Probenoberfläche gegenüber dem Luftsauerstoff schließen. Bis auf den Datenpunkt bei 800 °C ist die Sauerstoffbedeckung der Proben genau gegenläufig zur im XPS detektierten Menge an Kohlenstoff.

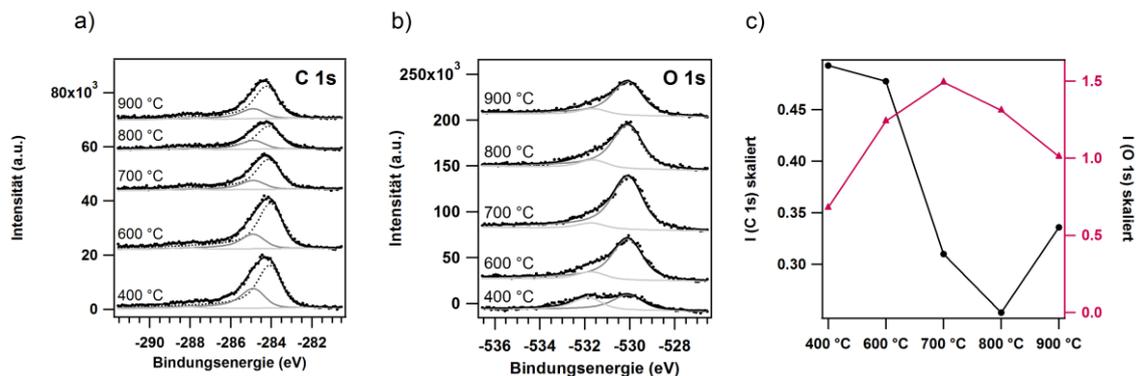


Abb. 4.10: Untersuchung von Cu-Folien mittels *ex situ* XPS nach 1,5 h Reaktorbehandlung in einer H₂/CH₄-Reaktionsgasmischung bei 0,5 mbar und verschiedenen Temperaturen gemäß den Bedingungen aus Tab. 4.4. a) C 1s-Spektren und b) O 1s-Spektren in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur. c) zeigt die auf das Cu 3s-Signal skalierten C 1s- bzw. O 1s-Peakflächen.

Die Ramanspektren zu den Experimenten V_T_400 bis V_T_800 zusammen mit dem Spektrum einer unbehandelten Cu-Folie sind in Abb. 4.11 aufgetragen. Die unbehandelte Probe (schwarzes Spektrum) zeigt nur ein schwaches Signal von amorphen sp²-C um 1600 cm⁻¹. Dabei ist anzumerken, dass die Signalintensität während der Messung rasch abnimmt, was auf eine Reaktion unter dem intensiven Laserstrahl hindeutet. Das gemittelte Spektrum der unbehandelten Probe lässt neben dem Rauschen daher kaum noch Banden erkennen. Die auf 400 °C in einer H₂-Atmosphäre geheizte Probe zeigt eine deutlich angestiegene Intensität der Banden, welche amorphen sp²-C zugeordnet werden können (rotes Spektrum). Bei geheizten Proben wurde keine Veränderung des Spektrums im Verlauf der Messung beobachtet, sodass in diesem Fall

strahlungsinduzierte Effekte ausgeschlossen werden können. Durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 600 °C findet bei der Probe V_T_600 ein weiterer Anstieg der Intensität des Peaks bei 1600 cm⁻¹ statt. Da die C 1s-Signalintensität der Proben V_T_400 und V_T_600 nahezu identisch ist, weisen die Ramandaten auf eine Umverteilung der vorhandenen C-Verunreinigungen auf der Oberfläche in Richtung amorphem Kohlenstoff hin. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 700 °C führt dann allerdings zum Verschwinden des amorphen sp²-C-Signals bei 1600 cm⁻¹, was mit der Abnahme der C 1s-Intensität im XP-Spektrum zusammenfällt. Auch im weiteren Verlauf bis 800 °C taucht kein Signal von amorphem sp²-C mehr auf. Bei keinem der Ramanspektren wird die für Graphen typische 2D-Bande bei etwa 2600 cm⁻¹ detektiert, sodass die CVD-Experimente V_T_400 bis V_T_800 offensichtlich nicht zur Bildung von Graphen führten, obwohl dies aufgrund der Thermodynamik zu erwarten gewesen wäre (siehe Abb. 2.5).

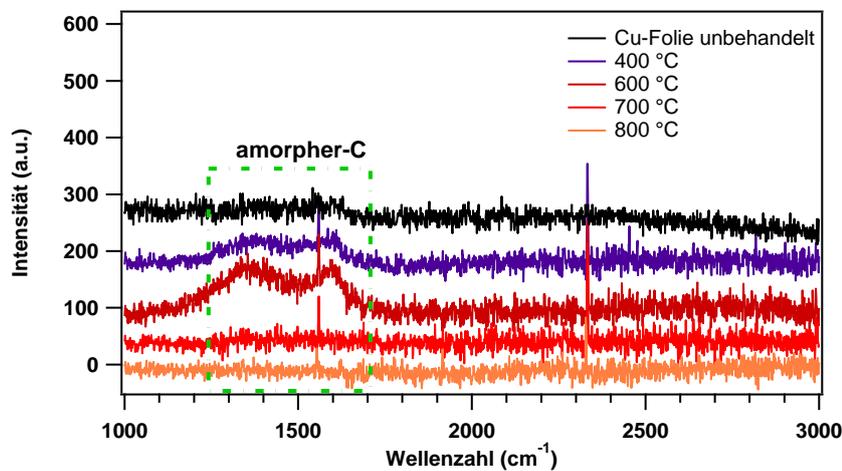


Abb. 4.11: Ramanspektren einer unbehandelten Cu-Folie (schwarzes Spektrum) und nach Reaktorbehandlung in H₂/CH₄-Atmosphäre bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (siehe Legende) entsprechend den Bedingungen V_T_400 bis V_T_800. Das gestrichelte Rechteck deutet die Lage der Banden von amorphem sp²-Kohlenstoff an.

Anhand der XPS- sowie der Ramandaten zu den Experimenten bei variabler Reaktionstemperatur V_T_400–900 kann also anstatt der gezielten Graphenbildung im CVD-Prozess nur auf eine temperaturabhängige Veränderung der bereits zu Beginn vorliegenden C-Verunreinigungen auf der Cu-Folie geschlossen werden, wie dies in Abb. 4.12 veranschaulicht ist. Ausgehend von einer unbehandelten Folie befindet sich zum Beginn eines Reaktorexperiments eine C-Menge äquivalent zu etwa 2 MLG auf der Oberfläche. Entsprechend der Ramanspektren handelt es sich dabei um undefinierte C-Verunreinigungen mit einem kaum detektierbarem Anteil an amorphem sp²-C. Beim Heizen der Cu-Folien in einer H₂-Atmosphäre entsprechend V_T_400 bis V_T_600 findet man in den XP-Spektren bis ≤ 600 °C nur eine geringe Abnahme der Kohlenstoffmenge an der Oberfläche. Anhand der Ramansignatur (Abb. 4.11) kann allerdings eine strukturelle Veränderung der C-Verunreinigungen in Richtung amorphem sp²-C beobachtet werden. Diese Veränderung bei zunehmenden Reaktionstemperaturen wird daher als eine Art Kristallisationsprozess interpretiert, wobei die Größe der kristallinen Bereiche wegen der hohen Stabilität der C-C-Bindungen noch auf wenige nm beschränkt bleibt.

Die rasche Abnahme der C 1s-Intensität und das Verschwinden der Ramanbanden des amorphen sp^2 -C im Raman im Temperaturbereich von 600 bis 700 °C weist auf eine einsetzende Abreaktion der C-Verunreinigungen oder auf ihre Diffusion ins Cu-Volumen hin, wodurch der Kohlenstoff von der Cu-Oberfläche entfernt zu werden scheint, und insbesondere der Anteil an amorpher sp^2 -Spezies nahezu vollständig verschwindet (siehe Skizze in Abb. 4.12).

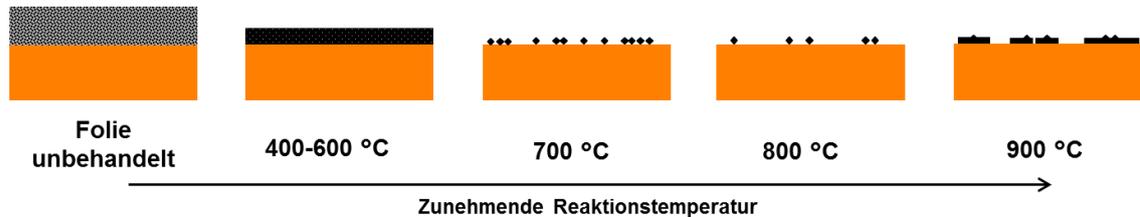


Abb. 4.12: Skizze der Veränderung in der C-Bedeckung (schwarze Flächen) auf Cu-Folien (orange Flächen), nach einer Reaktorbehandlung für 1,5 h in 0,5 mbar H_2 Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen gemäß V_T_400-900.

Das Minimum in der C-Bedeckung bei 800 °C lässt sich mit einer zunehmend schneller ablaufenden Abreaktion des Kohlenstoffs alleine nicht erklären. Die erneute Zunahme der C-Bedeckung bei weiterer Temperaturerhöhung deutet hingegen entweder auf eine gleichzeitige, zunehmend schneller verlaufende C-Abscheidung auf der Probe hin oder auf eine erhöhte Rückdiffusion des evtl. im Volumen gelösten C an die Oberfläche während des Abkühlvorgangs. Eine mögliche Erklärung für eine einsetzende Abscheidungsreaktion würde die dissoziative Adsorption von Methan auf Cu liefern, welche auf Cu in Kap. 2.3.4 als stark aktiviert beschrieben wurde.

4.4.4 Zeitlicher Verlauf der Kohlenstoffbedeckung

In einer weiteren Versuchsreihe bei konstanter Reaktionstemperatur und Gaszusammensetzung sollte die zeitliche Entwicklung der C-Bedeckung auf den Proben nachverfolgt werden. In dieser Versuchsreihe wurden wieder die jeweiligen Proben nach verschiedenen Behandlungsdauern schlagartig auf RT abgekühlt. In Tab. 4.5 sind die gewählten Reaktionszeiten aufgelistet, gemessen von Beginn der Aufheizphase an. Direkt im Anschluss wurden die verbliebenen C-Verunreinigungen auf der Probenoberfläche mittels *ex situ* XPS quantifiziert.

Tab. 4.5: Übersicht über die Versuchsreihe, bei der Cu-Proben jeweils unterschiedlich lange in einer H_2/CH_4 -Gasatmosphäre bei 0,5 mbar geheizt wurden. Der C-Gehalt an der Oberfläche wurde nach schlagartigem Abkühlen mittels *ex situ* XPS bestimmt.

Versuch	P_{ges} (mbar)	H_2 -Fluss	w	T (°C)	Dauer (min)
V_t_30	0,5	10 sccm	1000	800	30
V_t_40					40
V_t_60					60
V_t_120					120
V_t_210					210

Die XP-Spektren zu dieser Versuchsreihe in Abb. 4.13 lassen in der C-Bedeckung ebenfalls einen sichtbaren Trend erkennen. Der erste Messpunkt einer frischen Folie (unterstes Spektrum in a)) soll zum Vergleich die bereits vor der Behandlung im Reaktor vorhandene Menge Kohlenstoff auf der Oberfläche verdeutlichen. Diese entspricht der Menge von 2–2,5 MLG, wobei der genaue Wert je nach gewählter Cu-Folie leicht variiert. Bei einer Behandlungsdauer von 30 min befindet sich der Reaktor noch in der Aufheizphase, in der die Proben temperatur auf 600–700 °C angestiegen ist. Das dazugehörige C 1s-Spektrum zeigt noch keine wesentliche Veränderung im C 1s-Signal. Innerhalb der nächsten 10 min erreicht die Probe die Solltemperatur von 800 °C und man beobachtet auf Proben, die einer Heizdauer von 40 min ausgesetzt waren, eine rasche Abnahme der C-Menge an der Oberfläche um fast die Hälfte der ursprünglichen Menge. Eine weitere Verlängerung der Heizphase auf 1 h führt noch zu einer weiteren geringfügigen Abnahme im C 1s-Signal, allerdings lässt sich anhand des Verlaufs in Abb. 4.13 b) eine Annäherung an eine minimale C 1s-Intensität feststellen, welche nach einer Heizdauer von etwa 2 h nicht weiter abnimmt. Der letzte Datenpunkt mit einer Behandlungsdauer von 3 h zeigt schließlich einen erneuten Anstieg der C-Menge, sodass die beobachtete C-Bedeckung, vergleichbar mit den Heizexperimenten bei verschiedenen Temperaturen, durch ein Minimum läuft.

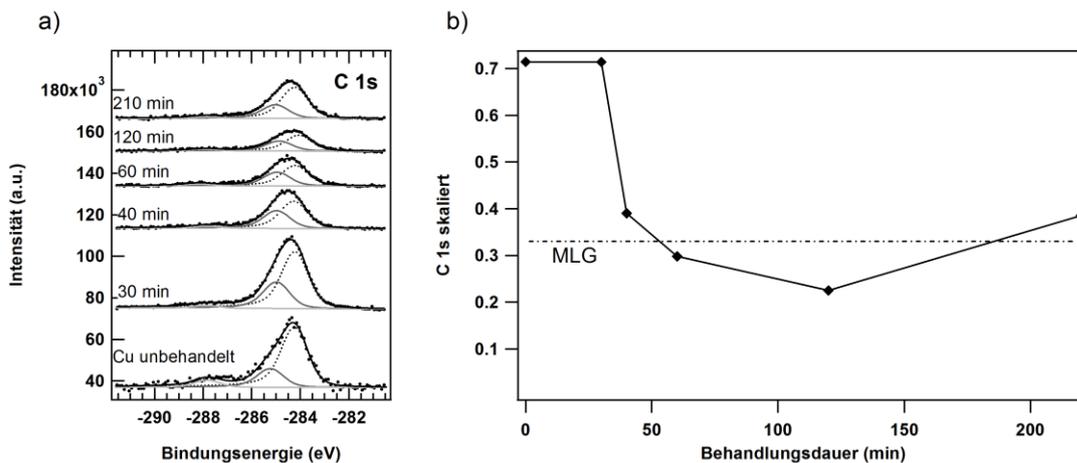


Abb. 4.13: a) Gefittete C 1s-Peaks deren Intensität auf die jeweils ebenfalls aufgenommene Cu 3s Signalintensität skaliert wurde. b) Skalierte Signalintensitäten der schlagartig abgekühlten Cu-Proben nach der Reaktorbehandlung aus der Versuchsreihe V_t_30 bis V_t_210 (siehe Tab. 4.5). Ausgangspunkt der Experimente war jeweils eine unbehandelte Cu-Folie, deren C-Gehalt durch den ersten Datenpunkt bei 0 min wiedergegeben wird.

Die zeitliche Entwicklung der C-Bedeckung auf Cu-Proben, die entsprechend der Versuche V_t_30 bis V_t_210 unterschiedlich lange bei 800 °C geheizt wurden, wird in Abb. 4.14 wiedergegeben. Besonders fällt der ähnliche Verlauf im Vergleich zu den Experimenten V_T_400–900 auf. Demnach findet innerhalb der ersten 30 min, also während der Aufheizphase, noch keine sichtbare Veränderung der C-Bedeckung statt. Im weiteren Verlauf setzt nach 40 bis 60 min dann eine rasche Reaktion ein, die zu einer Verringerung der C-Bedeckung innerhalb einer Heizperiode von 2 h auf einen minimalen Wert von knapp unter 1 MLG führt. Da die in Kap. 4.1 beschriebenen Reaktorvorbehandlungen typischerweise in dieser Zeitspanne stattgefunden haben, könnte dieser

Entwicklung des C 1s-Signals den entscheidenden Faktor darstellen, welcher die Keimdichten im späteren CVD-Wachstum von G-Flakes bestimmt. Aus dem Diagramm Abb. 4.13 b) kann man zudem ableiten, dass es sich nicht um eine kontinuierlich fortschreitende Abreaktion der C-Verunreinigungen handelt, wie man es z.B. bei der Reaktion mit Wasserstoff erwarten würde. Stattdessen scheint sich die Abreaktion des C zeitlich zu erschöpfen, sodass eine minimale C-Bedeckung auch durch längere Heizphasen nicht unterschritten werden kann.

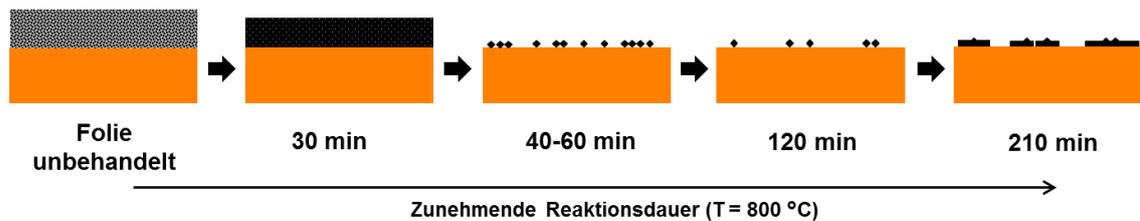


Abb. 4.14: Skizze zur zeitlichen Entwicklung der C-Bedeckung auf Cu-Folien während der Behandlung in einer H_2/CH_4 -Atmosphäre bei 800 °C , die anhand der Versuchsreihe V_t_30 bis V_t_210 abgeleitet wurde.

Um eine solche zeitlich limitierte Reaktion zu erklären, wird das Volumen der Cu-Folie als Ursache betrachtet. Zum einen könnte bei einer ausreichenden Proben temperatur die Diffusion von Kohlenstoff ins Volumen einsetzen, wie dies anhand von abgedehntem C auf Cu(410)-Flächen beobachtet werden konnte.^[77] Die berichtete Temperatur für das Einsetzen der Kohlenstoff-Diffusion ins Volumen liegt bei etwa 900 K (625 °C) und fällt mit dem hier beobachteten Temperaturintervall zusammen. Zum anderen enthalten die verwendeten Cu-Folien z.B. durch den Kontakt mit Luft noch signifikante Mengen an Sauerstoffverunreinigungen, die bei der ersten Aufheizphase noch einige Zeit auf der Probe verbleiben können. Aus der Aktivierungsbarriere für die Diffusivität von O_{sol} in Cu von $67,3\text{ kJ/mol}$ ^[78] resultiert mit einem $D_0 = 0,012\text{ cm}^2/\text{s}$ bereits bei 400 °C ein Diffusionskoeffizient von $D = 0,012\text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp(-12,03) = 7 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$. Diese Mobilität ist ausreichend, damit sich der Sauerstoff über die Dicke der Folie ($d = 25\text{ }\mu\text{m}$) gemäß $\tau = x^2/2D = 45\text{ s}$ in ca. 1 min auch im Volumen der Proben verteilen kann. Gelöster Sauerstoff könnte auf diese Weise noch für eine gewisse Zeit mit dem Kohlenstoff an der Oberfläche abreagieren und so zur Reduktion der C-Bedeckung an der Oberfläche als auch zur Abnahme der Keimdichte im anschließenden CVD-Prozess beitragen.

Eine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden möglichen Volumeneffekten ist aus den vorliegenden Ergebnissen nicht möglich, da beide Fälle erwarten lassen würden, dass mit längerer Zeitdauer die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt und schließlich zum Erliegen kommt, wie Abb. 4.13 b) zeigt. Der Grund hierfür wäre im ersteren Fall die Sättigung des Volumens mit C und im letzteren Fall, dass der Sauerstoff aufgebraucht ist. Die Rolle des Sauerstoffs für die gezielte Reduktion der Nukleationsdichte wird daher im folgenden Kapitel genauer untersucht, indem ein Vorbehandlungsschritt unter oxidierenden Reaktionsbedingungen vor der CVD-Wachstumsphase eingefügt wird.

4.5 Reduktion der Nukleationsdichte durch oxidative Vorbehandlung der Cu-Folien

Wie sich bei den vorangegangenen Experimenten herausstellte, lässt sich durch Vorbehandlung in Wasserstoff selbst mit optimierten Prozessparametern nur eine minimale Keimdichte von ca. 1000 Flakes/mm² erzielen. Damit ist die maximal erreichbare Größe der einkristallinen gewachsenen Kristallite noch immer auf ca. 50 µm begrenzt. Ausserdem hat sich bei H₂-vorbehandelten und schlagartig abgekühlten Cu-Folien mittels XPS immer noch Kohlenstoff mit einer nominellen Oberflächenbedeckung von etwa einer ML Graphen nachweisen lassen. Dieser Kohlenstoff könnte eine mögliche Quelle für die hohe Keimdichte während einer auf die Vorbehandlung folgenden CVD-Wachstumsphase sein. Deswegen wurde als weitere Möglichkeit die Vorbehandlung der Kupfersubstrate in einer oxidierenden Reaktionsumgebung untersucht. Anstelle der Reduktion mit H₂ zu Kohlenwasserstoffen, sollten hierbei die Kohlenstoffverunreinigungen bei den hohen Reaktionstemperaturen durch Oxidation zu ebenfalls flüchtigem CO₂ bzw. CO von der Probe entfernt werden.

4.5.1 Oxidative Vorbehandlung durch Sauerstoffverunreinigungen

Zur Bereitstellung der oxidierenden Reaktionsbedingungen sollten zunächst die bereits vorhandenen sauerstoffhaltigen Verunreinigungen auf der Probe bzw. in der Gasatmosphäre genutzt werden. Zu diesem Zweck wurde bei den Versuchen V_o_1 und V_o_2 aus Tab. 4.6 eine „oxidative“ Heizphase in reinem Ar eingeführt, wobei das Ar an sich als Inertgas keine relevanten Reaktionen mit der Cu-Probe eingehen kann. Die Cu-Folien enthalten allerdings aufgrund des Kontakts mit Luftsauerstoff eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche von wenigen nm Dicke. Indem bei V_o_1 die Aufheizphase nicht wie üblich in 0,5 mbar H₂ sondern in einer Ar-Atmosphäre durchgeführt wurde, sollte diese Oxidschicht an der Oberfläche zunächst bestehen bleiben und so als Sauerstoff-Quelle fungieren. Außerdem beinhaltet selbst das verwendete Ar-Gas der Reinheit 5.0 noch geringe Mengen von Verunreinigungen, von denen besonders O₂ von Bedeutung ist. Aus dem Datenblatt von Ar 5.0 lässt sich entnehmen, dass u.a. bis zu 2 ppm O₂ enthalten sein können, was in einer Atmosphäre von 0,5 bar Gesamtdruck einen O₂-Partialdruck von 10⁻³ mbar ergibt. Die Relevanz solcher Partialdrücke für Oberflächenprozesse lässt sich anhand der Auftreffrate veranschaulichen, wobei mit der Näherung von 1 ML/s = 10⁻⁶ mbar bis zu 1000 ML/s an Sauerstoff resultieren. Zusammen mit dem hohen Haftkoeffizienten von Sauerstoff auf Cu bei den betrachteten Temperaturen $S_0 > 0,2$ ^[79] könnten also bis zu 2000 ML/s an O-Atome auf der Probe adsorbieren. Unter diesen Bedingungen ist der limitierende Faktor allerdings die vom Ar-Strom mitgeführte Sauerstoffmenge, welche bei einem Gesamtfluss von 30 sccm Ar mit 2 ppm O₂ nur $6 \cdot 10^{-5}$ sccm beträgt. Das entspricht $1,6 \cdot 10^{15}$ O₂-Molekülen/min oder ca. 1 ML/min bezogen auf die Anzahl der Cu-Atome einer Probenoberfläche von 1 cm². Geht man von einer Oberfläche mit einer Menge an C-Verunreinigungen von 2 ML aus, so sollten bereits wenige Minuten Behandlung in einer Ar-Atmosphäre bei 0,5 bar genügend Sauerstoff bereitstellen, um den vorhandenen Kohlenstoff zu CO abzureagieren. Durch das Aufheizen in 0,5 mbar H₂ bei V_o_2 im Gegensatz zu

V_o_1 wird die native Oxidschicht reduziert, sodass dieser Sauerstoff nicht mehr für die Abreaktion mit C-Verunreinigungen während der Aufheizphase zur Verfügung steht. Auf diese Weise können die unterschiedlichen Beiträge der beiden möglichen Sauerstoffquellen von der Probe und aus dem Gasstrom unterschieden werden.

Nach der jeweiligen Vorbehandlungsprozedur folgte noch eine CVD-Wachstumsphase bei 0,5 mbar und einem $w = 250$ für 3 h. Während dieser Phase sollten verbliebene Nukleations-zentren zu kleinen Flakes weitergewachsen werden, damit sie mit optischer Mikroskopie bzw. SEM sichtbar gemacht werden können. Anschließend sollte anhand der Flakedichte der Effekt der jeweiligen Vorbehandlung quantifiziert werden. Bei V_o_2 wurde noch vor der Behandlung im Reaktor die Cu-Folie nach der Prozedur in Kap. 3.6 an einer Stelle lokal electropoliert. Mit dieser Methode wurde Material an der Oberfläche abgetragen, um so eine möglichst glatte Cu-Oberfläche zu generieren, frei von den sonst allgegenwärtigen Walzspuren, um den möglichen Einfluss der Morphologie der Cu-Oberfläche auf die Nukleation von G-Flakes zu zeigen.

Tab. 4.6: Bedingungen zu den Experimenten mit oxidativer Vorbehandlung in H₂-freier Atmosphäre. An die Vorbehandlung schloss sich ein CVD-Prozess bei 0,5 mbar Gesamtdruck mit $w = 250$ für 3 h an.

Versuch	Aufheizen ⇨	Vorbehandlung in H ₂ ⇨		Oxidative Vorbehandlung ⇨		CVD			T (°C)
		$p(\text{H}_2)$	Dauer	$p(\text{Ar})$	Dauer	$p(\text{H}_2)$ (mbar)	w	Dauer	
V_o_1	550 mbar Ar	-	-	550 mbar	0,5 h	0,5	250	3 h	950
V_o_2	0,5 mbar H ₂	420 mbar	0,5 h	550 mbar	0,5 h	0,5	250	3 h	

Den Einfluss der Heizperioden in Ar entsprechend der Präparationsbedingungen V_o_1 und V_o_2 zeigen die SEM-Bilder in Abb. 4.15 auf einen jeweils 1 mm² großen Ausschnitt der Probenoberfläche. Nach der Vorbehandlung gemäß V_o_1 erkennt man im Übersichtsbild Abb. 4.15 a) zunächst anhand der unterschiedlichen Graustufen im Bild, dass die gesamte Kupferfolie aus vielen kleineren Kristalliten von 50–100 μm besteht, was auf eine schlechte Rekristallisation der Cu-Folie während der Aufheizphase in Ar hinweist. Daneben finden sich vereinzelt kleine, deutlich dunklere Bereiche, welche als Graphenflakes identifiziert werden können. Ein einzelnes dieser Flakes mit einem Durchmesser von ca. 30 μm ist in dem stark vergrößerten Ausschnitt gezeigt. Die stark unregelmäßige Form deutet auf eine deutliche Abweichung von der idealerweise hexagonalen Form der Flakes hin. Die ausgeprägte Verzerrung der Flakeform hin zu einer eher quadratischen Geometrie deutet darauf hin, dass das G-Wachstum von der Cu-Unterlage beeinflusst wird, da die Cu-Folien laut Literatur vorwiegend Cu(100) orientierte Cu-Körner aufweisen. Auszählen der Flakes ergibt etwa 10 Keime/mm², was im Vergleich zu Proben mit der alleinigen H₂-Vorbehandlung von V2_4 einer Verringerung der Nukleationsdichte um mehr als einen Faktor 100 entspricht.

Die Probe mit der Vorbehandlung nach V_o_2, bei der eine H₂-Vorbehandlung der Heizphase in 500 mbar Ar vorausgegangen ist, zeigt das SEM-Bild in Abb. 4.15 b). In der linken Bildhälfte ist ein

Bereich der Probenoberfläche zu sehen (gekennzeichnet durch die gestrichelte Linie), bei dem die Cu-Folie lokal elektropoliert wurde, um einen eventuellen Einfluss der Probenmorphologie auf die Graphenkeimbildung während des CVD-Prozesses zu erkennen. Die Probenfläche im rechten Bildbereich ohne Elektropolitur zeigt ein einzelnes, großes Cu-Korn, was nach dem Aufheizen in H₂-Atmosphäre wieder auf eine gute Rekristallisation der Cu-Folie hinweist. Die elektropolierte Fläche zeigt hingegen auch nach dem Aufheizen in H₂-Atmosphäre eine schlechtere Rekristallisation, erkennbar an vielen kleinen Cu-Kristalliten mit einer Größe von ca. 50 µm.

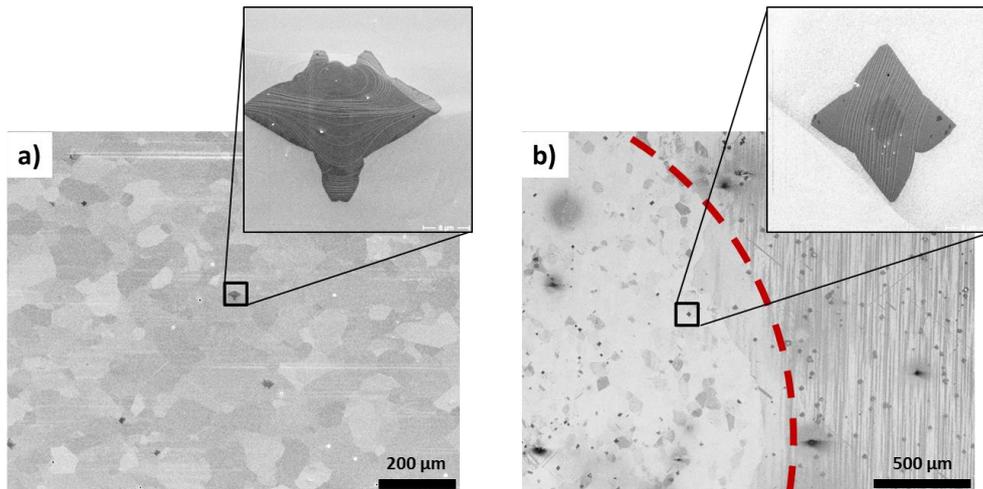


Abb. 4.15: SEM-Aufnahmen einer Cu-Probe mit gewachsenen G-Flakes nach unterschiedlichen Vorbehandlungen in H₂-freier Atmosphäre. In a) wurde die Aufheizphase als auch die vorausgehende Heizperiode zur CVD-Phase in 500 mbar Ar durchgeführt (V_o_1) wohingegen in b) die Cu-Folie in H₂-Atmosphäre aufgewärmt wurde und erst anschließend die Heizphase in 500 bar Ar folgte (V_o_2). Der Probenbereich in der linken Bildhälfte von Abb. 4.15 b) wurde vor der Reaktorbehandlung noch lokal elektropoliert. Die Grenze zwischen polierter und unpolierter Probenoberfläche wird durch die rote gestrichelte Linie markiert

Neben der Kristallinität der Cu-Unterlage sind auf der gesamten Bild in Abb. 4.15 b) noch Graphenflakes zu erkennen, welche als dunklere, meist rechteckige Bereiche erscheinen (s. vergrößerter Bildausschnitt). Die absoluten Flakedichten zeigen mit durchschnittlich 50 Flakes/mm² wieder einen leichten Anstieg in den Nukleationsdichten um einen Faktor 5 an. Dagegen ist hinsichtlich der Nukleationsdichte kein Unterschied zwischen der elektropolierten und unbehandelten Oberfläche erkennbar, sodass mit der Vorbehandlung von V_o_2 die Morphologie der Probe keinen signifikanten Einfluss auf die Nukleation von G-Flakes hat.

4.5.2 Experimente zur Vorbehandlung mit definiertem O₂-Partialdruck

Für die Experimente mit Vorbehandlung in einer definierten O₂-Atmosphäre wurden zunächst die Aufheizphase in 0,5 mbar H₂-Atmosphäre sowie eine Behandlungsperiode in 420 mbar Wasserstoff für 30 min beibehalten, um eine möglichst gute Rekristallisation der Cu-Unterlage zu erreichen. Zugleich sollte so die beste Vergleichbarkeit mit den Präparationsbedingungen mit H₂-Behandlungsphase alleine (V2_4) gegeben sein, um den Effekt der O₂-Behandlungen zu zeigen. Im

Anschluss an die H₂-Behandlung wurde direkt die O₂-Behandlungsphase angeschlossen mit Ar als Trägergas, dem ein definierter Anteil an O₂ zugegeben wurde. Die genauen Bedingungen zu den einzelnen Reaktionsperioden sind in Tab. 4.7 angeführt.

Tab. 4.7: Bedingungen zu den Experimenten mit oxidativer Vorbehandlung unter definiertem O₂-Partialdruck in der Reaktionsgasatmosphäre.

Versuch	Vorbehandlung in H ₂		⇒	Oxidative Vorbehandlung			⇒	CVD			T (°C)
	p(H ₂) (mbar)	Dauer		p(Ar) (mbar)	p(O ₂) (mbar)	Dauer		p (H ₂) (mbar)	w	Dauer	
V_o_3a	420	0,5 h		1	10 ⁻³	1 h		-	-	-	950
V_o_3b	420	0,5 h		1	10 ⁻³	1 h		0,5	250	3 h	
V_o_4	420	0,5 h		1	10 ⁻⁵	0,5 h		0,5	250	3 h	
V_o_5	420	0,5 h		1	10 ⁻⁵ + 3·10 ⁻³ H ₂	0,5 h		0,5	250	3 h	

Die optischen Mikroskopaufnahmen in Abb. 4.16 zeigen die Cu-Proben der Experimente V_O_3a und V_O_3b nach Behandlung mit einem definierten O₂-Partialdruck von 10⁻³ mbar für 30 min bei 950 °C, wobei die Probe aus Bild a) direkt nach der Vorbehandlung durch Herausziehen aus der Heizzone schnell abgekühlt wurde, wohingegen Probe b) anschließend noch einer CVD-Prozedur unterworfen wurde. Wie die Abb. 4.16 a) leicht erkennen lässt, hat sich die gesamte Oberfläche rubinrot verfärbt. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass die Oberfläche aus ebenen Flächen besteht, welche durch die unterschiedliche Verkippung zueinander den hell-dunkel-Kontrast im optischen Mikroskop erzeugen. Anhand der Rotfärbung kann diese Veränderung der Probenoberfläche der Bildung von Cu₂O zugeordnet werden. Aufgrund der hohen Mobilität der Cu-Atome bei diesen Temperaturen beschränkt sich die Bildung von Cu₂O nicht auf eine dünne passivierende Oxidschicht an der Oberfläche, sondern es findet eine rasch fortschreitende Oxidation auch tief in das Volumen hinein statt, was schließlich bis zur vollständigen Umwandlung der 25 µm dicken Folie zu Cu₂O führen kann.

Nach der G-Wachstumsphase liegt wieder eine metallische Cu-Oberfläche mit dem charakteristisch hell glänzenden Aussehen vor, da in einer H₂-Atmosphäre das Cu-Oxid rasch wieder zu elementarem Cu reduziert wird. Allerdings bleiben auch nach der Reduktion noch lokal Unebenheiten auf der Cu-Oberfläche zurück, was die auffälligen Farbunterschiede in Abb. 4.16 b) nach Oxidation der Probe an Luft erzeugt. Während die langsam oxidierenden Flächen noch nahezu die unveränderte helle Farbe des blanken Cu zeigt, haben sich dazu leicht verkippte Flächen durch die Bildung einer Oxidschicht deutlich rot-orange verfärbt. Die Mobilität des Kupfers bei den Reaktionstemperaturen genügt daher nicht, um die Unebenheiten an der Oberfläche wieder vollständig zurückzubilden. Abgesehen von den optischen Kontrastunterschieden, hervorgerufen durch die unebene Cu-Oberfläche, gibt die Untersuchung mehrerer 230 x 190 µm² großer Ausschnitte ähnlich wie dasjenige von Abb. 4.16 b) keine Hinweise auf das Wachstum von G-Flakes. Damit lässt sich keine exakte Keimdichte nach der O₂-Behandlung von

V_o_3 bei der darauffolgenden, zweistündigen Wachstumsphase angeben, die Keimdichte muss jedoch deutlich unter Flake/mm² liegen.

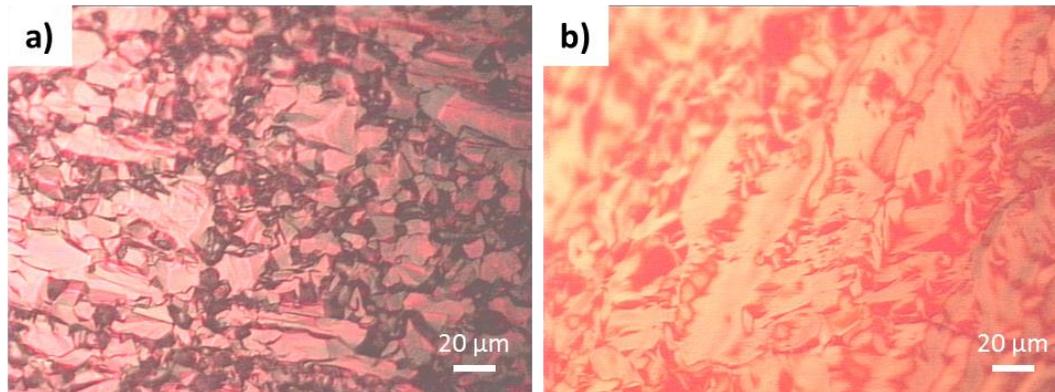


Abb. 4.16: Optische Mikroskopie der Cu-Oberfläche a) direkt nach der Behandlung entsprechend V_o_3a mit 10^{-3} mbar O_2 bei $950^\circ C$ und b) nach derselben O_2 -Behandlung mit anschließendem CVD-Wachstumsschritt (V_o_3b). Um mögliche G-Flakes sichtbar zu machen wurde die Probe bei b) noch an Luft anoxidiert.

Nach einer 70 minütigen Vorbehandlung bei einem O_2 -Partialdruck von 10^{-5} mbar entsprechend V_o_4 kann man zunächst beobachten, dass die glatte Cu-Oberfläche erhalten bleibt und im Gegensatz zu V_o_3 auch direkt nach der O_2 -Behandlung keine Bildung von Volumenoxid zu beobachten ist. Gleichzeitig ergibt sich bei der moderateren O_2 -Behandlung eine ähnlich effektive Reduktion der Keimdichte, sodass sich auf der gesamten Probe während des CVD-Schrittes nur vereinzelt kleine Graphenflakes bilden. Die optische Mikroskopaufnahme Abb. 4.17 a) zeigt einen Ausschnitt von 190×230 mm² vom Randbereich der Probe, an dem ein vereinzelt G-Flake mit einem Durchmesser von etwa $10 \mu m$ gefunden wurde (hervorgehoben durch den schwarzen Kreis).

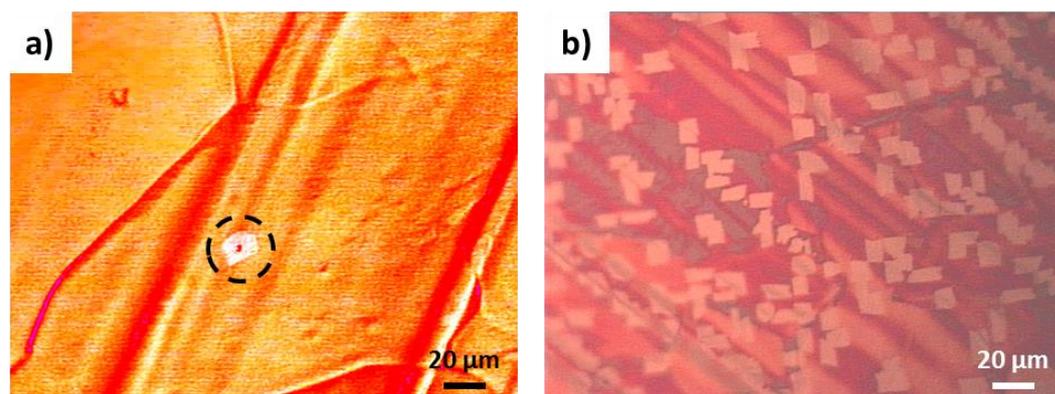


Abb. 4.17: Optische Mikroskopie von Cu-Folien nach 3 h CVD-Wachstum mit: a) 70 min O_2 -Vorbehandlung entsprechend V_o_4 und b) 70 min O_2 -Vorbehandlung bei denselben Ar- und O_2 -Partialdrücken wie in a) allerdings mit zusätzlich zur Gasatmosphäre hinzugefügtem H_2 -Partialdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar gemäß V_o_5.

Im Zentrum dieses Flakes ist ein dunkler Punkt zu erkennen, der auf ein Partikel innerhalb des Flakes hindeutet. Da die heterogene Nukleation an Fremdkörpern generell leichter stattfindet als die homogene Nukleation, zeigen die vereinzelt Flakes nach dem CVD-Wachstum sehr wahrscheinlich heterogene Nukleationszentren an, welche nach der O₂-Vorbehandlung noch auf der Oberfläche verblieben sind.

Das zweite optische Bild aus Abb. 4.17 b) zeigt den Einfluss auf die Flakedichte nach dem CVD-Wachstum, wenn parallel zu den 10⁻⁵ mbar O₂ während der Vorbehandlung im Ar-Strom noch ein geringer H₂-Partialdruck von 3 · 10⁻³ mbar anwesend ist. Dieser H₂-Partialdruck wurde durch den Leckfluss des H₂-MFC von ca. 0,1 sccm zugeführt. Nach dem Anoxidieren der Probe an Luft beobachtet man wieder eine hohe Keimdichte vergleichbar mit jener ohne O₂-Behandlung. Zudem kann man am oberen rechten Bildrand wieder lokal die Anhäufung von G-Flakes entlang von Walzspuren erkennen, wie dies bisher nur bei Proben mit H₂-Vorbehandlung alleine, z.B. bei Experiment V2_4, beobachtet werden konnte. Die Bedingungen gemäß V_o_5 lassen anhand der Flakedichten nach der CVD-Prozedur daher keinen Effekt der O₂-Vorbehandlung erkennen.

Diskussion

Die Experimente V_o_1 bis V_o_4 zeigen, dass die Vorbehandlung unter oxidierenden Reaktionsbedingungen den ausschlaggebenden Präparationsschritt für die Reduktion der Nukleationsdichte im anschließenden CVD-Wachstum von G darstellt. Dabei genügen bereits geringe Mengen Sauerstoff, die durch sauerstoffhaltige Verunreinigungen bereitgestellt werden (siehe V_o_1 und V_o_2). Durch Heizen in einem verdünntem O₂-Fluss in Ar-Trägergas konnte gezeigt werden, dass die Reduktion der Nukleationsdichte auch durch gezieltes Aussetzen der Probe gegenüber einer sauerstoffhaltigen Reaktionsgasatmosphäre bei 950 °C erreicht werden kann. Bei dem verwendeten O₂-Partialdruck ist die Einstellung eines genau definierten Wertes entscheidend, um die Oxidation der Cu-Unterlage zu vermeiden und nur die Reaktion von Sauerstoff mit den C-Verunreinigungen stattfinden zu lassen.

Anhand des Cu-O-Phasendiagramms in Abb. 4.18 lassen sich bei einer Reaktionstemperatur von 950 °C (1223 K) abhängig vom O₂-Partialdruck drei verschiedene Stabilitätsbereiche ablesen. Bei hohen O₂-Partialdrücken ≥ 50 mbar stellt das schwarze CuO die thermodynamisch stabile Form dar. Bei kleineren O₂-Partialdrücken im Bereich von 50 mbar bis $2 \cdot 10^{-4}$ mbar befindet man sich im Stabilitätsbereich von rotem Cu₂O, in den auch die Präparationsbedingung von V_o_3 mit $p(\text{O}_2) = 10^{-3}$ mbar fällt. Das erklärt die beobachtete Bildung eines geschlossenen Films aus Cu₂O an der Oberfläche. Wie man aus dem Phasendiagramm weiter ablesen kann, existiert oberhalb von ca. 1150 K zudem am linken Rand ein Bereich, in dem nur elementares Kupfer vorliegen sollte. Der O₂-Partialdruck liegt bei Probe V_o_4 mit 10⁻⁵ mbar einen Faktor 10 unter der Stabilitätslinie für Cu₂O, weshalb kein Volumenoxid gebildet werden kann. Trotzdem sind die O₂-Drücke in diesem Bereich noch ausreichend, um eine Adsorbatphase von Sauerstoff auf der Oberfläche zu ermöglichen.^[80] Aufgrund der hohen Diffusivität von Sauerstoff in Cu sollte bei 1150 K die O_{ad}-Phase im Gleichgewicht mit volumengelöstem Sauerstoff sein. Wird ein CVD-Prozess nach der O₂-Vorbehandlung durchgeführt, dann ist die starke Reduktion der Keimdichte damit zu erklären, dass

adsorbierter Sauerstoff mit dem C auf der Probe abreagieren kann, allerdings ohne dass unter den Präparationsbedingungen die Bildung von Volumenoxid auf der Probe begünstigt wird.

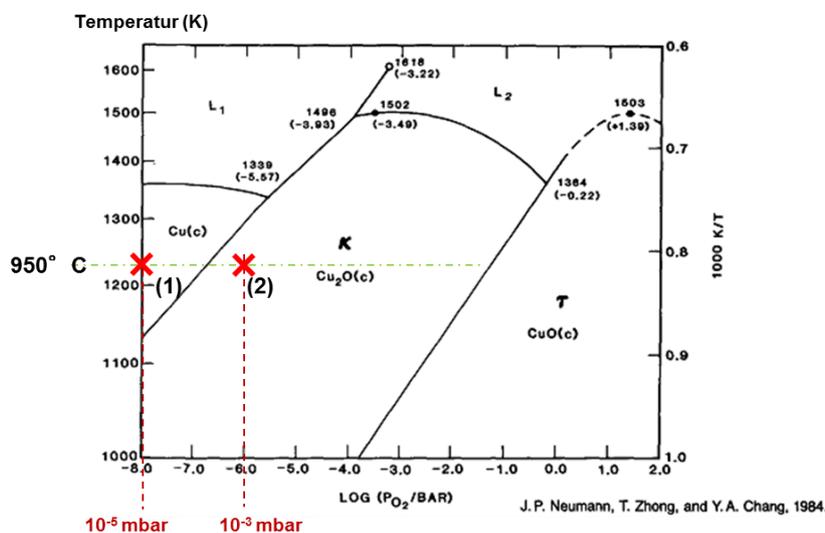


Abb. 4.18: Phasendiagramm für das System Cu-O.^[81] Die Lage der verwendeten O₂-Partialdrücke der Experimente V_o_3 (2) und V_o_4 (1) sind im Diagramm durch rote Kreuze gekennzeichnet.

Die Notwendigkeit einer insgesamt oxidierenden Reaktionsatmosphäre zeigt die im Experiment V_o_5 gewählte Präparationsbedingung, bei der während der O₂-Vorbehandlung mit $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar gleichzeitig ein H₂-Partialdruck von $3 \cdot 10^{-3}$ mbar im Gasstrom anwesend war. Aus der Aktivierungsbarriere von 58 kJ/mol für die dissoziative Adsorption von H₂ auf Cu(110)^[34] resultiert bei 1223 K ein reaktiver Haftkoeffizient $S_0 = \exp\left(-\frac{58 \text{ kJ/mol}}{8,314 \text{ J/(Kmol)} \cdot 1223 \text{ K}}\right) = 0,003$. Für die Adsorptionsrate erhält man bei $p(\text{H}_2) = 3 \cdot 10^{-3}$ mbar:

$$r_{ad} = 0,003 \cdot Z_w = 0,003 \frac{0,3 \text{ Pa}}{\sqrt{2\pi MRT}} = 3 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{ min}}$$

Bezogen auf eine Cu(100)-Fläche entspricht das ca. 230 ML/min, was ein Vielfaches der angebotenen O-Menge von 8 ML/min ist. Dabei ist aus der Literatur bekannt, dass auf Kupfer adsorbierter Sauerstoff bei erhöhten Temperaturen sehr effektiv mit Wasserstoff abreagiert wird.^[34] Es ist daher anzunehmen, dass bei dem gleichzeitigem Angebot von C und H als reduzierende Spezies auf der Oberfläche eine bevorzugte Reaktion von O_{ad} mit H_{ad} stattfindet, was folglich die Abreaktion des C mit O_{ad} verhindert. Damit lässt sich die hohe Effektivität der O₂-Behandlung für die Reduktion der Keimdichte auf die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs zurückführen.

4.6 Einfluss der O₂-Behandlung auf den C-Gehalt der Cu-Folien

4.6.1 Durchführung

Für die Versuchsreihe zur O₂-Vorbehandlung aus Tab. 4.8 wurde jeweils eine frische Kupferfolie zunächst in 1 mbar Wasserstoff auf 950 °C aufgeheizt. Nachdem sich die Ofentemperatur stabilisiert hatte, wurde der H₂-Fluss gestoppt, der Reaktor evakuiert und danach ein Gasstrom aus 2·10⁻⁴ sccm O₂ verdünnt in 30 sccm Ar durch den Reaktor geleitet. Dabei stellte sich im Reaktor ein Gesamtdruck von etwa 1 mbar ein, woraus ein Sauerstoffpartialdruck von ca. 10⁻⁵ mbar resultiert. Nach verschiedenen Behandlungszeiten in dieser Reaktionsatmosphäre, wurde die Probe durch Herausziehen aus der Heizzone des Rohrofens rapide abgekühlt und die Probe direkt im Anschluss mittels *ex situ* XPS untersucht.

Tab. 4.8: Übersicht der Experimente mit Niederdruck-O₂-Vorbehandlung

Versuch	O ₂ -Vorbehandlung			⇒	CVD-Wachstum		
	T (°C)	Dauer	p(O ₂)		p	Dauer	w
V_O2_1	950	0 min	10 ⁻⁵ mbar		-	-	-
V_O2_2		5 min			-	-	-
V_O2_3		60 min			-	-	-
V_O2_4		360 min			-	-	-
V_O2_5		540 min			-	-	-
V_O2_6	950	0 min	10 ⁻⁵ mbar		0,5 mbar	180 min	250
V_O2_7		5 min					
V_O2_8		30 min					
V_O2_9		70 min					

Im zweiten Teil der Experimente V_O2_6 bis V_O2_7 wurde der Einfluss dieser Sauerstoffvorbehandlung auf die G-Keimbildung untersucht, indem direkt an die jeweilige O₂-Vorbehandlung bei gleicher Temperatur eine CVD-Wachstumsphase angeschlossen wurde. Hierfür wurden jedes Mal dieselben Wachstumsbedingungen bei einem Gesamtdruck von 0,5 mbar und einem w = 250 für 3 h angewendet. Unter der Voraussetzung, dass jeder Nukleationskeim während der CVD-Phase zu einem Flake heranwächst, konnte anschließend aus den optischen Mikroskopaufnahmen die Anzahl an verbliebenen Nukleationszentren ermittelt werden, indem man an zufällig ausgewählten Stellen der Probenoberfläche die gebildeten G-Flakes abzählt. Um die Flakes optisch sichtbar zu machen, wurde die jeweilige Cu-Probe wieder an Luft anoxidiert.

4.6.2 Ergebnisse

Das Diagramm Abb. 4.19 a) zeigt die auf die Cu 3s-Peakintensität skalierten C 1s-Spektren nach den jeweils unterschiedlich langen O₂-Vorbehandlungen V_O2_1 bis V_O2_5, wobei die Zeitangaben bei den Spektren jeweils die Dauer der oxidativen Vorbehandlung angeben. Das rote

Spektrum bei 0 min zeigt das C-Signal einer Probe, die direkt nach dem Aufheizen der Probe in H₂-Atmosphäre auf 950 °C abgekühlt wurde. Nach 5 min O₂-Behandlung findet man ein nahezu unverändertes C 1s Signal bei einer Bindungsenergie von 284,5 eV. Die ermittelten C 1s/Cu 3s Intensitätsverhältnisse sind in Abb. 4.19 b) gegen die Zeit darstellt, wobei sich für eine Sauerstoffdosierung von 0 min und 5 min eine Kohlenstoffmenge äquivalent zu 1 ML Graphen auf der Probe findet.

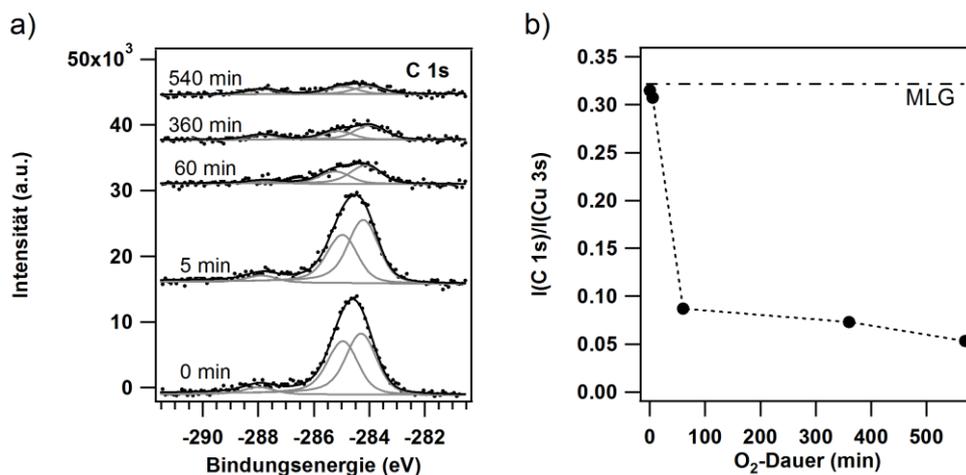


Abb. 4.19: Ergebnisse der XPS-Untersuchungen von Cu-Proben nach verschiedenen langen Behandlungsperioden in einer Ar/O₂-Atmosphäre entsprechend der Experimente V_O₂_1-5. In a) sind die jeweiligen auf die Cu 3s-Peakintensität skalierten C 1s Spektren dargestellt, während der Graph in b) die zugehörigen skalierten C 1s-Intensitäten zeigt.

Eine deutliche Verringerung des C 1s-Signals konnte erstmals nach Verlängerung der Behandlungsperiode in O₂ auf 60 min beobachtet werden (blaues Spektrum), was hauptsächlich auf eine reduzierte Intensität des Peaks bei 284,5 eV zurückgeht. Die skalierte Peakfläche weist dabei noch eine verbliebene C-Menge von nominell knapp unter 30 % einer MLG auf. Noch längere Sauerstoffbehandlungen von 6 h und 9 h führen nur noch zu einer vergleichsweise geringen Reduktion des verbleibenden C 1s-Signals. Selbst nach 9 h verbleibt noch eine minimale Kohlenstoffmenge äquivalent zu 15 % einer MLG auf der Oberfläche. Die Proben müssen zum Transfer vom Reaktor in die Probenschleuse der *ex situ* XPS-Kammer, kurz durch Luft transportiert werden, sodass eine eventuelle Kontamination der Probe bei Luftkontakt nicht ausgeschlossen werden kann. Eine weitere Reduzierung der C 1s-Intensität durch noch längere Vorbehandlungen wurde daher nicht untersucht. In der Tat ist zumindest die C 1s-Komponente bei ca. 288 eV auf eine Karbonat-Kontamination der Cu-Oberfläche zurückzuführen.^[82]

Von der Probe V_O₂_5 mit der längsten O₂-Vorbehandlung sind optische Mikroskopaufnahmen und SEM-Bilder in Abb. 4.20 zu sehen. Unter dem optischen Mikroskop zeigen die Proben keine Bildung von Volumen-Cu₂O, was an der einheitlich kupferfarbenen Oberfläche zu erkennen ist. Stattdessen werden auf der gesamten Oberfläche auffällige Linien erkennbar, welche in regelmäßigen Abständen von wenigen µm auftreten. Die Entstehung dieses optischen hell-dunkel Kontrastes ist auf zueinander verkippte Kristallflächen zurückzuführen, welche die Lichtreflektion

bezüglich des senkrecht einfallenden Lichtstrahls verändert. Das wellenförmige Muster folgt dabei den verbliebenen Unebenheiten der Walzspuren auf der Probe, was besonders deutlich in dem SEM-Bild in Abb. 4.20 b) zu sehen ist. Die wesentliche Eigenschaft dieser Strukturen ist ihre Abhängigkeit von der Orientierung gegenüber der Cu-Unterlage, was sich in der abrupten Änderung dieser Streifung an Cu-Korngrenzen äussert. Das lässt sich z.B. anhand der beiden Zwillingskristallite in Abb. 4.20 a) erkennen, welche schräg als schmale Streifen durch das Bild verlaufen und deren Grenzen sich anhand der veränderten Orientierung des Linienmusters deutlich erkennen lassen.

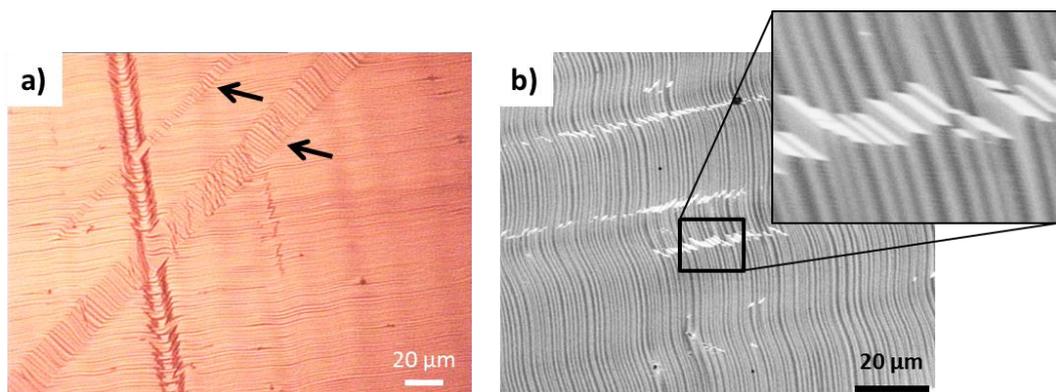


Abb. 4.20: a) Optische Mikroskopie sowie b) SEM-Aufnahmen der Oberfläche einer schnell abgekühlten Cu-Probe nach 9 h Sauerstoffbehandlung bei $p(\text{O}_2) = 10^{-5}$ mbar und 950 °C (V_O2_5). Die Entstehung eines parallel verlaufenden Linienmusters zeigt die Ausbildung zueinander verkippter Flächen auf der vormals glatten Oberfläche an.

Neben dem gewellten Verlauf dieser Linien beobachtet man entlang von stark ausgeprägten Walzspuren vereinzelt die Ausbildung weiterer verkippter Flächen. Diese zeichnen sich wieder als ebene Flächen mit völlig geraden Kanten aus, die im vergrößerten Ausschnitt des SEM-Bildes der Abb. 4.20 b) zu erkennen sind. Dabei zeigt sich besonders gut die ideal parallele Orientierung dieser Flächen zueinander, sodass es sich bei Parallelogrammen mit gleichem Grauwert höchstwahrscheinlich um dieselbe Cu-Kristallfläche handelt.

Bei der Untersuchung der Flakedichten der Versuche V_O2_6 bis V_O2_9 wurde nach der O₂-Vorbehandlung ein CVD-Schritt angeschlossen, bei dem G-Flakes wachsen konnten. Die O₂-Behandlung hat einen deutlichen Effekt auf die Nukleation von G-Flakes. Dies erkennt man in Abb. 4.21 a) anhand der optischen Bilder von Probe V_O2_6, die aufeinander abfolgend entlang der Richtung des Gasflusses über Probenoberfläche aufgenommen wurden. Die dargestellte Abfolge von direkt aneinander anschließender, $0,9 \times 1,1\text{ mm}^2$ großer Probenausschnitte zeigen einen 6 mm langen Ausschnitt aus dem mittleren Bereich der Probe, wie dies die Skizze in Abb. 4.21 b) andeutet. Die nachträgliche Oxidation der Cu-Oberfläche an Luft lässt die im CVD-Prozess gewachsenen G-Flakes als helle Punkte in der optischen Mikroskopie erscheinen. Abzählen der Flakes erlaubt die Bestimmung der Flakedichte, die im Diagramm Abb. 4.21 c) aufgetragen ist. In den optischen Bildern kann man beobachten, dass der Teil der Probe von Abschnitt 4 bis 7, welcher als erstes vom Ar/O₂-Gasstrom angeströmt wurde, bereits einen starken Rückgang der

Keimdichte im CVD-Prozess auf Werte < 100 Flakes/mm² aufweist. Hingegen zeigt der hintere Probenabschnitt, der später vom Reaktionsgas erreicht wurde, die Flakedichte einer Cu-Probe, die keiner O₂-Behandlung ausgesetzt war. Dazwischen findet etwa bei Bild 8 in einem Bereich von 1–2 mm ein rascher Anstieg der G-Flakedichte statt. Die Reduktion der Keimdichte beginnt folglich dort, wo der Gasstrom die Probe als erstes erreicht und setzt sich dann stromabwärts bis zum hinteren Teil der Probe fort. Ab einer O₂-Vorbehandlungsdauer von 30 min oder länger lässt sich nicht mehr ein vergleichbarer Konzentrationsgradient der Flakedichte entlang der Strömungsrichtung des Gases beobachten.

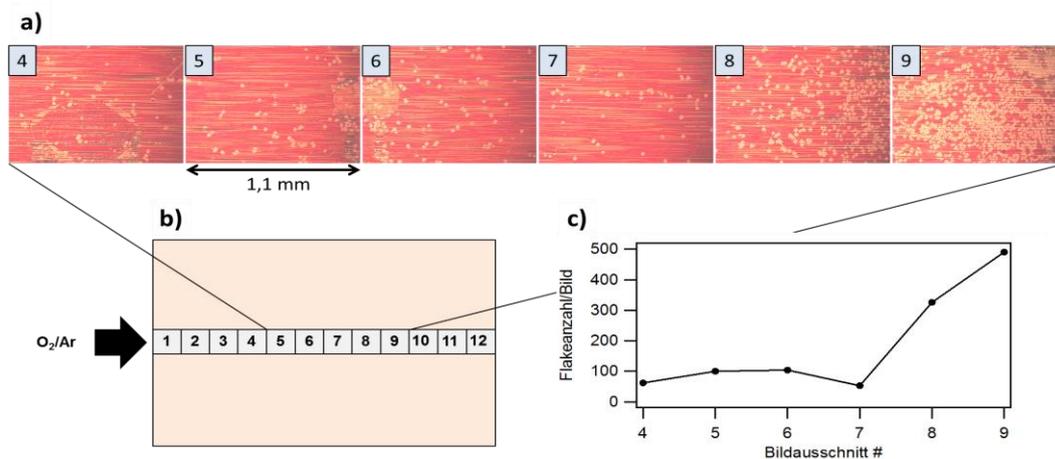


Abb. 4.21: Nukleationsverhalten von G-Flakes auf Cu-Folien nach 5 min O₂-Vorbehandlung und anschließendem CVD-Prozess bei 950 °C (V_O₂_2). a) Abfolge von optischen Mikroskopaufnahmen entlang der Richtung des Gasflusses. Die Probe wurde vor der optischen Mikroskopie an Luft oxidiert, um die G-Flakes sichtbar zu machen, welche als helle Flecken erscheinen. b) skizzierte Lage der Bilder im Vergleich zur gesamten Probe. c) Auftragung der beobachteten Flakeanzahl pro Bild in Abhängigkeit der Position auf der Probe.

Jedoch findet im Laufe der weiteren Vorbehandlungsdauern von 35 min und 70 min in Sauerstoff noch ein weiterer globaler Rückgang in der Nukleationsdichte der G-Flakes während des sich anschließenden CVD-Prozesses statt. Als Übersicht sind in Abb. 4.22 die Dichten der gewachsenen G-Flakes in Abhängigkeit der Dauer der O₂-Vorbehandlung nach 5 min, 35 min und 70 min aufgetragen. Der erste Datenpunkt im Graph stellt zum Vergleich die Nukleationsdichte von ca. 1500 Flakes/mm² auf einer Cu-Folie nach dem CVD-Schritt dar, bei dem die Cu-Folie nur H₂-vorbehandelt jedoch keinem oxidativen Prozessschritt ausgesetzt war (siehe V2_4). Nach O₂-Dosierung von 5 min wurde der Mittelwert der Keimdichten aus Abb. 4.21 a) bestimmt und im Graph der Abb. 4.22 eingetragen. Im dargestellten Diagramm fällt besonders auf, dass während der ersten 5 min der stärkste Rückgang in der Nukleationsdichte von > 1000 Flakes/mm² auf unter 200 Flakes/mm² stattfindet. In den darauffolgenden 30 min der O₂-Behandlung ist noch ein weiterer merklicher Rückgang der Flakedichte zu beobachten, allerdings strebt diese Dichte gegen einen Wert von ≤ 1 Flake/mm² nach einer O₂-Behandlung von 70 min bei V_O₂_9.

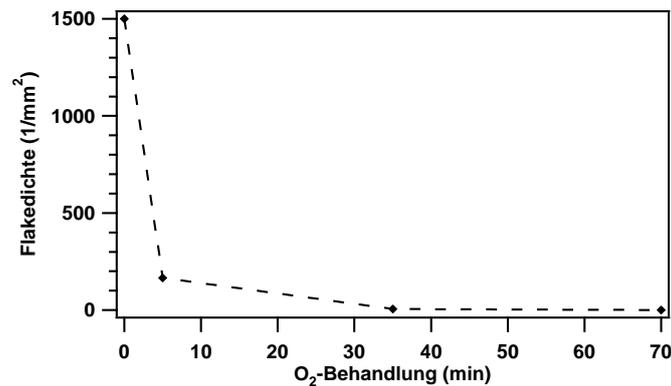


Abb. 4.22: Veränderung der beobachteten Flakedichte in Abhängigkeit der Dauer einer O₂-Vorbehandlung, welche einer CVD-Wachstumsprozedur bei 950 °C vorausgegangen ist (V_O2_6 bis V_O2_9).

Der Effekt einer kurzen O₂-Behandlungsdauer von 5 min (V_O2_6) auf die G-Nukleation korreliert zunächst nicht mit der Intensität des C 1s-Signals, welche nach wie vor die Intensität einer geschlossenen ML Graphen aufweist. Bei längeren Sauerstoffbehandlungen ist die korrelierte Abnahme von C 1s-Intensität und G-Flake Nukleationsrate jedoch deutlich erkennbar.

4.6.3 Diskussion

Die nun erstmals beobachtbare Reduktion der C-Menge in den *ex situ* XP-Spektren (Abb. 4.19) kann als Abreaktion von adsorbiertem Sauerstoff mit den vorhandenen C-Verunreinigungen auf der Probe gedeutet werden. Während die Bildung von Volumenoxid bei O₂-Partialdrücken von 10⁻⁵ mbar (s. Abb. 4.18) nicht mehr möglich ist, kann unter diesen Partialdrücken noch von der Bildung einer O_{ad} Phase bis über 1000 K ausgegangen werden.^[80] Ein experimentelles Indiz für die stattfindende O₂-Adsorption und die Bildung einer O_{ad}-Phase ist die auftretende Facettierung der Probenoberfläche, welche sowohl mittels optischer Mikroskopie als auch in den SEM-Bildern beobachtet werden konnte (Abb. 4.20). Eine solche O_{ad}-induzierte Facettierung auf fehlgeschrittenen Cu-Flächen wurde bereits von Taglauer *et al.* berichtet, wobei sich bevorzugt (410) und (100)-orientierte Kristallflächen ausbilden.^[83]

Zur Abschätzung der Adsorptionsrate von O₂ kann zunächst die effektive Auftreffrate aufgrund des O₂-Partialdrucks berechnet werden, welche nach Gl. (2.13) bei 950 °C und 10⁻⁵ mbar ca. 6 ML/sek oder 360 ML/min beträgt. Der Haftkoeffizient für die dissoziative Adsorption von O₂ auf Cu ist stark abhängig von der jeweiligen Cu-Fläche,^[84] wobei auf einer polykristallinen Cu-Folie die Orientierungen der Cu-Körner nicht bekannt sind. Allerdings wurde anhand von EBSD Messungen an geheizten Cu-Folien in der Literatur an vergleichbaren Folien die Ausbildung einer (100)-artigen Textur beschrieben.^[85] Bei 720 K konnte auf Cu(100) ein Anfangshaftkoeffizient S_0 von 0,2^[79] gemessen werden und auf Cu(115) weist S_0 bereits bei Raumtemperatur Werte bis zu 0,3^[86] auf. Es ist daher gerechtfertigt bei einer Reaktionstemperatur von 950 °C einen Haftkoeffizient von > 0,2 anzunehmen, sodass ein O₂-Molekül spätestens nach wenigen Stößen mit der Oberfläche dissoziativ adsorbiert wird. Im Gegensatz dazu führt der Reaktionsgasstrom, bestehend aus

$2 \cdot 10^{-4}$ sccm O₂ in 30 sccm Ar nur $5,4 \cdot 10^{15}$ O₂-Moleküle/min oder 4 ML/min mit sich, was in O_{ad}-Atomen ausgedrückt 8 ML/min bezogen auf eine Cu(100)-Oberfläche sind. Damit ist der angebotene O₂-Fluss etwa 100-mal kleiner als die Auftreffrate an O₂ auf der Oberfläche, weshalb man davon ausgehen kann, dass aller angebotene Sauerstoff auf der Cu-Oberfläche dissoziiert, jedoch die angebotene Menge an O-Atomen 8 ML/min nicht überschreitet

Der Gradient in der Nukleationsdichte entlang der Flussrichtung bei V_O2_2 nach einer 5 minütigen O₂-Behandlung lässt sich daher anhand der geringen, absolut vorhandenen O₂-Menge während der Vorbehandlung erklären. Wenn der O₂-Gasstrom die Probe erreicht und die angebotenen Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche dissoziieren und mit dem vorhandenen Kohlenstoff abreagieren, führt dies zu einer Verarmung des Gasstroms an O₂ bis schließlich der gesamte Sauerstoff im Gasstrom verbraucht ist. Der eingestellte, gesamte Gasfluss von 30 sccm entspricht bei 1 mbar und 1223 K einem Volumen von etwa 2,24 L, das pro Sekunde durch das Reaktorrohr mit 1,77 cm² Querschnittsfläche strömt. Daraus resultiert eine Gasgeschwindigkeit im Reaktorrohr von ca. 14 m/s, womit die Verweilzeit des Reaktionsgases über der Probenoberfläche mit 1 cm Länge etwa 0,7 ms beträgt. In dem Reaktorrohr mit 7,5 mm Innenradius ist die maximale Entfernung eines Teilchens senkrecht zur Oberfläche beim Vorbeiströmen an der Probe < 0,75 cm, wobei der Selbstdiffusionskoeffizient von O₂ in Ar bei Reaktionsbedingungen 2200 cm²/s beträgt.^[87] Nach der Einstein-Smoluchowski Beziehung $\sqrt{x^2} = \sqrt{2D\tau}$ benötigt damit ein O₂-Molekül im Schnitt nur $\tau = \frac{(0,75 \text{ cm})^2}{2 \cdot 2200 \text{ cm}^2/\text{s}} = 0,1 \text{ ms}$, um die Probenoberfläche zu erreichen. Spätestens nach 1,4 mm, nachdem der Gasstrom den Anfang der Probe erreicht hat, sollte jedes O₂-Molekül in der Gasphase mindestens einmal die Oberfläche getroffen haben.

Parallel hierzu beträgt die Löslichkeit von O in Cu bei 1223 K $1,1 \cdot 10^{-2}$ at. %, ^[78] womit sich in 1 cm² einer 25 µm dicken Folie $2,4 \cdot 10^{16}$ O-Atome lösen. Ausgedrückt in Bedeckungen einer Cu(100)-Fläche ($1,52 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²) entspricht das 22 ML. Aus der Diffusivität von gelöstem O in Cu bei 950 °C von $1,4 \cdot 10^{-5}$ cm²/s ergibt sich nach der kürzesten O₂-Behandlung von 5 min in Experiment V_O2_2 eine mittlere zurückgelegte Wegstrecke der O-Atome im Cu-Volumen von ca. 1 mm. Während sich nach diesen Zahlen entlang der Dicke der Folie ($d = 25 \mu\text{m}$) eine Gleichverteilung von gelöstem Sauerstoff einstellen sollte, reicht die Sauerstoffmobilität für die laterale Gleichverteilung über die Probe nicht aus, was den beobachteten Gradienten erklären würde. Durch den Gasstrom, bestehend aus $2 \cdot 10^{-4}$ sccm O₂ verdünnt in 30 sccm Ar, werden in 5 min 40 ML O_{ad} auf der Probe deponiert, sodass das gesamte Volumen der Folie nach 2–3 min mit gelöstem O gesättigt sein sollte, wenn sich der angebotene Sauerstoff im Volumen der Cu-Folie löst. Die Tatsache, dass nach 5 min O₂-Dosierung noch ein Gradient etwa in der Mitte der Probe zu erkennen ist, weist jedoch auf einen um den Faktor vier höheren Sauerstoffverbrauch über der Probe hin als erwartet. Neben Unsicherheiten in den Zahlen für die gemachte Abschätzung deutet dies auf eine rasche Reaktion des adsorbierten O_{ad} mit reduzierenden Verunreinigungen, wie z.B. Kohlenstoff hin.

Auch die beobachtete Verringerung des C 1s-Signals im weiteren Verlauf der O₂-Behandlung V_O2_2 bis V_O2_5 fällt im Vergleich zur dosierten Menge an O₂ deutlich zu gering aus. So

beobachtet man die erste Abnahme im C 1s Signal nach 60 min bei V_O2_3, wo auf der Probe aber bereits 480 ML O-Atome adsorbiert wurden. Neben der anfänglichen C-Bedeckung äquivalent zu etwa 1 MLG auf der Oberfläche beträgt die Löslichkeit von C in Cu bei der Reaktionstemperatur 6,3 at. ppm, was auf die 25 µm dicke Cu-Folie $1,33 \cdot 10^{15}$ Atome/cm² oder 0,875 ML C entspricht. Damit ist die C-Löslichkeit im Gleichgewicht mit Graphen im Vergleich zur dosierten O₂-Menge praktisch vernachlässigbar. Es ist allerdings bekannt, dass durch mechanische Bearbeitung deutlich mehr C in das Volumen in Form von C-Partikeln eingebracht werden kann. In einer SIMS-Studie an kommerziell erhältlichen Cu-Folien konnte in der Literatur gezeigt werden, dass Kohlenstoff in den obersten 100 bis 200 nm unter der Oberfläche und dort besonders entlang der Walzspuren akkumuliert ist.^[71] Diese lokalen C-Anreicherungen könnten im heißen Zustand der Probe über lange Zeit als C-Quelle fungieren und so über einen langen Zeitraum die C-Sättigung der Probe aufrecht erhalten.

Im Gegensatz zu der relativ langsam ablaufenden Verringerung der mittels XPS gemessenen C 1s-Intensität mit zunehmender O₂-Vorbehandlungsdauer findet ein signifikanter Effekt in der Reduktion der Keimdichte bereits nach 5 min Sauerstoffbehandlung statt. Diese Tatsache gibt einen Hinweis darauf, dass möglicherweise mehrere verschiedene Formen an C auf der Probe vorliegen, z.B. gelöst im Volumen und als Partikel, welche nicht dieselbe Detektierbarkeit durch *ex situ* XPS aufweisen und einen unterschiedlichen Einfluss bei der Nukleation von G-Inseln im CVD-Schritt haben. Es ist ausserdem möglich, dass die Reaktion des Kohlenstoffs mit Sauerstoff nicht alleine durch das Angebot von O₂ aus der Gasphase limitiert ist, sondern dass die Reaktion adsorbierter Spezies auf der Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend ist. So könnte es sich auch bei der sehr geringen Abnahme des C 1s-Signals von ca. 0,1 MLG zwischen einer und acht Stunden O₂-Behandlung noch um eine sehr langsam fortschreitende Reaktion handeln. Es ist wahrscheinlich, dass C in Form von kompakten Partikeln eine geringere Reaktivität gegenüber adsorbierten O_{ad} zeigt als adsorbierte C_{ad}-Spezies oder gelöster Kohlenstoff. Da O₂-Behandlungen über einer Stunde keinen beobachtbaren Effekt mehr auf die Dichte beobachtbarer G-Flakes zeigten, scheint dieser postulierte unreaktivere Kohlenstoff jedoch keinen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Nukleationsdichte während des CVD-Prozesses zu liefern. Für die weiteren Wachstumsexperimente wurde deshalb als Standard-Vorbehandlung eine Behandlungsdauer mit 10⁻⁵ mbar O₂ von 1 h für festgelegt.

4.7 Verhalten verschiedener Cu-Folien in Reaktorexperimenten

Bisher wurde der Einfluss von verschiedenen Methoden zur Vorbehandlung der Proben auf die Nukleation und das Wachstum des Graphens untersucht. Dabei wurden mögliche Unterschiede im Ausgangszustand der verwendeten Cu-Substrate außer Acht gelassen und angenommen, dass man immer von einem frischen Folienstück derselben Qualität startet. Der folgende Vergleich zweier unterschiedlicher Chargen von Cu-Folien sollte den Einfluss verschiedener Ausgangssituationen des Substrates auf Nukleation und Wachstum von Graphen auf vorbehandelten Cu-Folien beleuchten.

4.7.1 Durchführung

a) Spezifikation und Ausgangszustand der verwendeten Folientypen

Die beiden betrachteten Folien für diese Untersuchung waren beide nominell 99,8% reines Kupfer mit einer Dicke von 25 μm , welche von Alfa Aesar bezogen wurden. Eine genauere Betrachtung des Analysenzertifikats zur jeweiligen Charge zeigt, dass die Folie (#13382) mit 99,97 % eine geringere Reinheit aufweist, als die Folie (#46986) deren Cu-Anteil 99,997 % beträgt. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Folien für die Graphensynthese liegt jedoch in der Oberflächenbehandlung. Laut Hersteller wird die Folie (#13382) durch Tauchen in eine chromhaltige Lösung mit einer Beschichtung versehen, was bei der Folie (#46986) nicht stattfindet. Zur Zuordnung im weiteren Text sind die beiden Folienchargen gemäß Tab. 4.9 als Folientyp A und Folientyp B bezeichnet.

Tab. 4.9: Herstellerangaben zu den zwei verschiedenen Typen verwendeter Cu-Folien

Folie	Hersteller	Stock Nr.	Reinheit (lt. Analysenzertifikat)	Sonstige Anmerkung
A	Alfa Aesar	13382	99,97 % Cu	Annealed, beschichtet
B	Alfa Aesar	46986	99,997 % Cu	Annealed, unbeschichtet

Für den Vergleich des Probenzustandes vor Reaktorbehandlung wurden zunächst von beiden Folientypen jeweils ein 1 cm^2 großes Stück kurz durch Tauchen in verdünnte H_2SO_4 von der nativen Oxidschicht und den größten Verunreinigungen befreit und anschließend mittels XPS und Ramanspektroskopie untersucht. Danach wurden folgende Experimente zur Vorbehandlung und zum G-Wachstum sowohl mit Folientyp A als auch mit Typ B durchgeführt und die Ergebnisse dann miteinander verglichen.

b) Verhalten gegenüber optimierter H_2 -Vorbehandlung bei 950 °C

Für die ersten beiden Vergleichsexperimente mit Reaktorprozedur Vgl_1 und Vgl_2 wurden bereits bekannte Bedingungen aus Kap 4.2 gewählt. In beiden Experimenten wurden die Cu-Proben zunächst in 0,5 mbar H_2 -Atmosphäre bis 840 °C aufgeheizt und daraufhin zur H_2 -Vorbehandlung der Druck auf 50 mbar und die Temperatur auf 950 °C erhöht.

Tab. 4.10: Bedingungen zur optimierten H_2 -Vorbehandlung zum Vergleich des Verhaltens der verschiedenen Cu-Folien aus Tab. 4.9. Sowohl die H_2 -Vorbehandlung als auch die CVD Synthese wurde bei der angegebenen Temperatur durchgeführt.

Versuch	H_2 -Vorbehandlung			\Rightarrow	CVD-Wachstum			T (°C)	Untersuchte Folientypen
	p (mbar)	Dauer	w		p (mbar)	Dauer	w		
Vgl_1	50	30 min	1000		-	-	-	950 °C	A + B
Vgl_2	50	30 min	1000		0,5	90 min	100		

Bei Vgl_2 wurde direkt an die H₂-Vorbehandlung ebenfalls bei 950 °C eine CVD-Prozedur angeschlossen (nach den Bedingungen von Tab. 4.10), um Nukleationszentren zu G-Flakes weiterzuwachsen. Im Anschluss an die Reaktorbehandlung wurden bei beiden Versuchen die Proben langsam in einer H₂-Atmosphäre auf RT abgekühlt.

c) H₂-Vorbehandlung unter erhöhten Drücken und Temperaturen

Die Aufheizphase erfolgte bei allen Proben jeweils in 0,5 mbar H₂ direkt bis zur Zieltemperatur. Nach der Stabilisierung der Ofentemperatur wurde der Druck auf den Endwert entsprechend der Angaben von Tab. 4.11 erhöht. Bei Vgl_6 folgte auf die H₂-Vorbehandlung noch eine CVD-Phase zum Wachstum von G-Flakes bei gleichbleibender Temperatur. Nach Abschluss der Reaktorprozedur wurden die Proben bei Vgl_3 bis Vgl_6 schnell in der jeweiligen Reaktionsatmosphäre abgekühlt.

Tab. 4.11: Bedingungen zur H₂-Vorbehandlung unter erhöhten Drücken und Temperaturen der Cu-Folientypen A bzw. B aus Tab. 4.9. Sowohl die H₂-Vorbehandlung als auch die CVD Synthese wurde bei den jeweils angegebenen Temperaturen durchgeführt.

Versuch	H ₂ -Vorbehandlung			⇒	CVD-Wachstum			T (°C)	Untersuchte Folientypen
	p (mbar)	Dauer	w		p (mbar)	Dauer	w		
Vgl_3	50	30 min	-		-	-	-	1080	B
Vgl_4	150	30 min	625		-	-	-	1075	B
Vgl_5	300	60 min	-		-	-	-	1075	B
Vgl_6	450	60 min	10000		20	30 min	1000	1075	A + B

d) Vergleich bei O₂-Vorbehandlung und CVD-Wachstum

Für das letzte Vergleichsexperiment Vgl_7 wurde jeweils eine Probe vom Folientyp A oder B zunächst in 0,5 mbar H₂-Atmosphäre bis 840 °C aufgeheizt. Anschließend wurde der H₂-Druck auf 370 mbar und die Temperatur auf 950 °C erhöht und die Probe für 30 min einer H₂-Vorbehandlung unterzogen. Direkt im Anschluss folgte eine Standard O₂-Vorbehandlung für 20 min gefolgt von einer CVD-Phase für 180 min (zu den genauen Bedingungen siehe Tab. 4.12).

Tab. 4.12: CVD-Bedingungen zum Vergleich des Nukleationsverhaltens von G-Flakes auf den Cu-Folientypen A und B nach einer O₂-Vorbehandlung.

Versuch	H ₂ -Vorbehandlung			⇒	O ₂ -Vorbehandlung		⇒	CVD-Wachstum			Folientyp
	p (mbar)	Dauer (min)	w		Dauer (min)	p(O ₂) (mbar)		p (mbar)	Dauer (min)	w	
Vgl_7	370	30	10000		20	10 ⁻⁵		20	180	250	A + B

4.7.2 Ergebnisse

Den Ausgangszustand der Probenoberfläche der beiden Folientypen zeigen die XP-Spektren in Abb. 4.23. In den Übersichtsspektren Diagramm a) können bereits unterschiedliche Intensitäten der Cu-Signale im Vergleich zum Untergrund festgestellt werden, was besonders deutlich an den Cu 2p-Peaks bei einer Bindungsenergie von 932 eV zu erkennen ist.

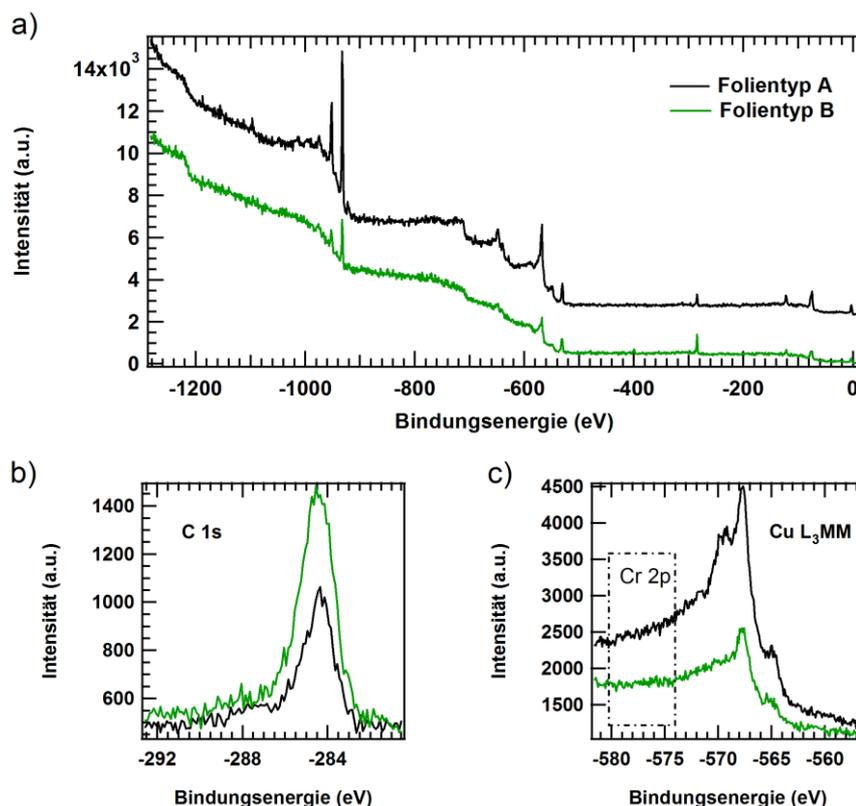


Abb. 4.23: XP-Spektren der zwei verschiedenen Cu-Folientypen A und B nach Tauchen in verdünnter H₂SO₄. a) stellt das Übersichtsspektrum gemessen mit Al K α -Strahlung dar. b) Detailspektrum des C 1s-Peaks zeigt bei beiden Folientypen Kohlenstoff an der Oberfläche an. c) Detailspektrum des Cu L₃MM-Übergangs. Das gestrichelte Rechteck deutet die Position an, bei der ein Cr 2p-Signal erwartet werden würde.

Neben den Kupfersignalen wurden auf beiden Proben als einzige Verunreinigungen noch Sauerstoff und Kohlenstoff an der Oberfläche vorgefunden. Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Folientypen ist der C-Gehalt auf der Oberfläche, welcher bei Folientyp B etwa einen Faktor 2 größer ist als bei Folientyp A. Auf die Differenz im C 1s-Signal lässt sich auch die erhöhte Dämpfung der Cu Signale bei Folientyp B zurückführen. In dem Diagramm c) aus Abb. 4.23, ist darüber hinaus noch der Energiebereich von 578–550 eV abgebildet, in dem nur der Cu L₃MM Übergang von Cu auftaucht, jedoch kein Hinweis auf Chrom auf der Probenoberfläche zu erkennen ist. Im linken Teil, der durch das Rechteck hervorgehoben ist, würde im Bereich von 575 bis 580 eV der zugehörige Cr 2p-Peak erwartet werden, sofern Verunreinigungen mit Chrom an der Oberfläche der Proben vorhanden wären. Von Chrom besitzt das 2p-Signal den größten

Wirkungsquerschnitt ($\sigma^{\text{Cr } 2p} = 0,17$ im Vergleich zu $\sigma^{\text{Cu } 2p} = 0,34$ für Al K α ^[45]) und sollte damit bereits ab einer Menge von $\leq 0,1$ ML ein beobachtbares Cr-Signal zeigen. Offensichtlich wurde durch das Tauchen in eine chromhaltige Lösung kein Cr auf Folientyp A deponiert, das nach dem Tauchen in verdünnte H₂SO₄ noch nachzuweisen war. Allerdings lässt sich aus den XP-Spektren erkennen, dass Folientyp A deutlich weniger Kohlenstoff als Folientyp B enthält.

Da die Oberfläche, der XPS-Messung zufolge, bereits signifikante Mengen an Kohlenstoff aufweist, wurden beide Folientypen noch mittels Ramanspektroskopie untersucht. Das Spektrum von Folientyp B (grüne Kurve) lässt zwei sehr breite Banden erkennen, die aufgrund der Position und der Halbwertsbreite jenen von amorphem sp²-C zugeordnet werden können.^[74, 88] Bei Folientyp A ist hingegen, neben dem Untergrund einer sauberen Cu-Folie, nur noch ein schwacher Anstieg des Untergrundsignals bei 1600 cm⁻¹ als Hinweis auf ein schwaches Signal von amorphem sp²-C zu sehen. Allerdings zeigte sich besonders bei dieser Probe eine deutliche Veränderung durch die Einwirkung des fokussierten Laserstrahls, was sich im Verlauf der Messung in einer raschen Abnahme der Signalintensität äußerte. Zudem konnte nach der Messung auch optisch eine lokale Veränderung der Probenoberfläche beobachtet werden. Als Folge hiervon geben die Spektren aus Abb. 4.24 nur die gemittelten Signalintensitäten über die gesamte Akkumulationsdauer der Ramanspektren wieder, qualitativ lässt sich bei Folientyp B im Vergleich zu Folientyp A bereits vor der Reaktorbehandlung eine erheblich größere Menge an amorphen sp²-C an der Probenoberfläche.

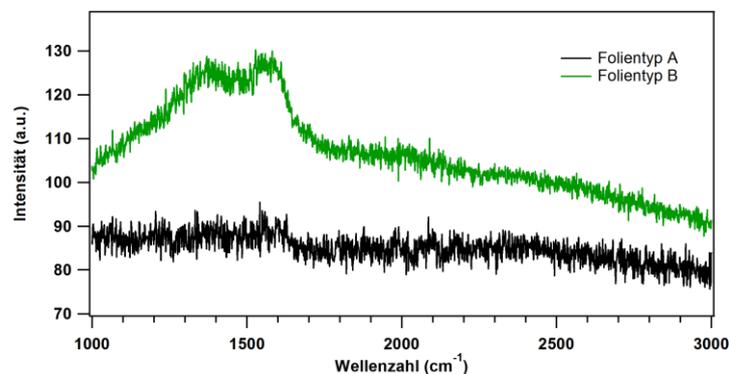


Abb. 4.24: Ramanspektren der zwei verschiedenen Typen A und B kommerziell erhältlicher Kupferfolien noch vor einer Reaktorbehandlung.

Nach einer H₂-Vorbehandlung entsprechend Vgl_1 sind bereits in den optischen Mikroskopiebildern in Abb. 4.25 a) deutliche Unterschiede zwischen den beiden Proben zu erkennen. Die optische Untersuchung von Folientyp A zeigt wieder eine sehr homogene Oberflächenstruktur mit einem gut rekristallisiertem Kupfersubstrat, sodass in Abb. 4.25 a) nur ein einzelnes Korn auf einer Fläche von ca. 1 mm² abgebildet ist. Die horizontale Streifung darauf zeigt lediglich eine schwache verbliebene Welligkeit der zerlaufenen Walzspuren an. Bei Folientyp B sind die Walzspuren ebenfalls noch erhalten, im Vergleich zu Folientyp A lassen sich aber noch wesentlich feinere Strukturen erkennen, die der Oberflächenmorphologie einer nicht geheizten Folie ähneln. Zudem lassen sich neben den Walzspuren noch feine, unregelmäßige Linien erkennen (angedeutet durch

die gestrichelten Linien in Abb. 4.25 b)), welche als Korngrenzen des Kupfers identifiziert werden können. Die Größe der Cu-Körner auf dem gesamten abgebildeten Bereich lässt sich im Mittel auf etwa 50 μm abschätzen, Folientyp B ist also deutlich schlechter rekristallisiert als Folientyp A.

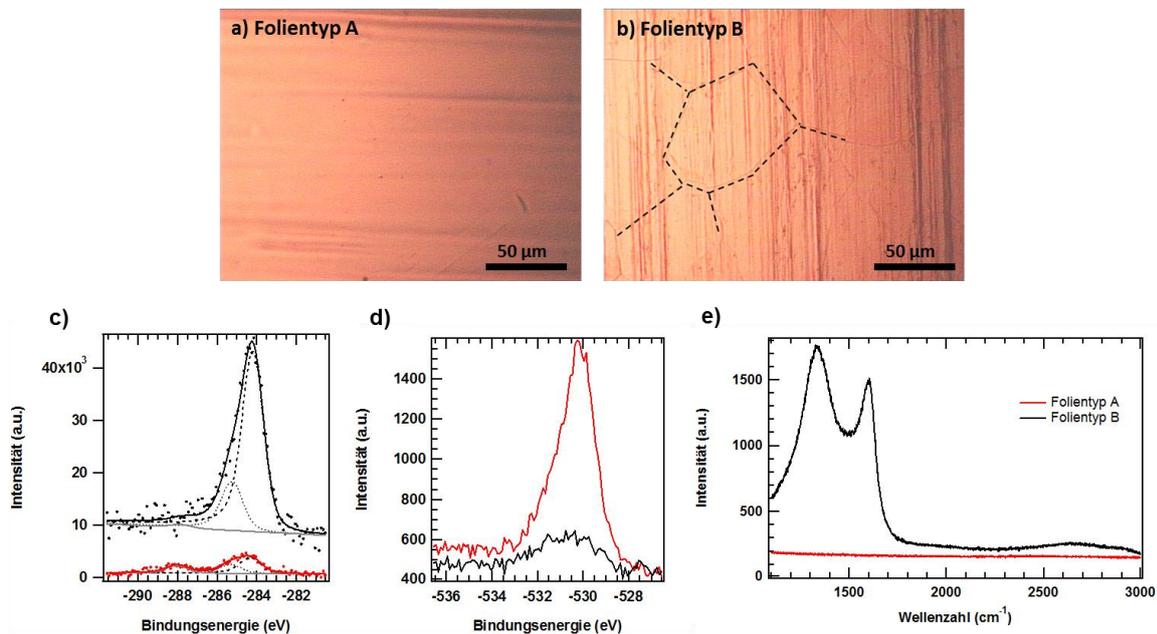


Abb. 4.25: a) und b): Optische Mikroskopaufnahmen der zwei verschiedenen Cu-Folientypen nach der Vorbehandlung durch Heizen in Wasserstoff auf 950 °C gemäß Vgl_1. Die gestrichelten Linien in b) deuten noch vorhandene Cu-Korngrenzen bei Folientyp B an. c) C 1s- und d) O 1s-Spektren zu den beiden Proben der optischen Bilder a) bzw. b), wobei die roten Spektren zu Folientyp A und die schwarzen zu Folie B gehören. e) zeigt die entsprechenden Ramanspektren, die bei Folientyp B noch intensive Banden von amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ im Bereich von 1100-1600 cm^{-1} aufweisen.

Ebenso wie die optischen Bilder lassen sowohl die XP- als auch die Ramanspektren in Abb. 4.25 c) bis e) nach der H_2 -Vorbehandlung noch stärker ausgeprägte Unterschiede zwischen den beiden Folientypen erkennen als vor dem Heizen. Nach dem langsamen Abkühlen in H_2 -Atmosphäre lässt sich im C 1s-Spektrum bei Folientyp A nur noch eine sehr geringe Menge Kohlenstoff äquivalent zu $< 0,5$ MLG nachweisen (rotes Spektrum), wohingegen bei Folientyp B ein intensiver Peak von Kohlenstoff, äquivalent zu ca. 2,5 MLG vorhanden ist (schwarzes Spektrum). Einen entgegengesetzten Trend zeigen die O 1s-Spektren, bei denen im Fall von Folie A ein deutlicher Peak bei 530 eV die Bildung von Cu_2O infolge des Luftkontaktes anzeigt. Hingegen ist bei Folie B nur ein kleiner O 1s-Peak zu beobachten, was auf eine minimale Oxidbildung hindeutet. Ein Vergleich der Ramanspektren von der Probenoberfläche nach der H_2 -Behandlung zeigt bei Folientyp A lediglich einen flachen Untergrund ohne erkennbare Banden, hingegen sind bei Folientyp B die Peaks von amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ im Bereich von 1100–1600 cm^{-1} noch deutlich intensiver geworden als vor der Behandlung im Reaktor. Zusammen mit den XP-Spektren kann auf Folie B daher ein durchgängiger Film aus graphitischem Kohlenstoff auf der Oberfläche der Proben nachgewiesen werden.

Wird im Anschluss an die Vorbehandlung in H_2 -Atmosphäre von Vgl_1 eine CVD-Wachstumsphase angeschlossen (Vgl_2), so zeigen die beiden Folien A und B ebenfalls ein völlig verschiedenes

Verhalten gegenüber dem Wachstum von Graphen. Abb. 4.26 zeigt die optischen Mikroskopie- und Ramandaten der Folientypen A und B nach dem CVD-Schritt von Experiment Vgl_2. Um gewachsenes Graphen in optischer Mikroskopie sichtbar zu machen, wurden die Folien an Luft oxidiert. Die gezeigten Ramandaten wurden an den mit Kreisen markierten Stellen aufgenommen. Auf Folientyp A zeigen sich typische Graphenflakes mit sternförmigem Aussehen, welche als helle Bereiche auf der dunkleren, oxidierten Kupferoberfläche erkennbar werden. Im zugehörigen Ramanspektrum Abb. 4.26 b) von einem dieser Flakes zeigen sich scharfe G- und 2D-Peaks von Graphen mit einer kaum detektierbaren D-Bande.

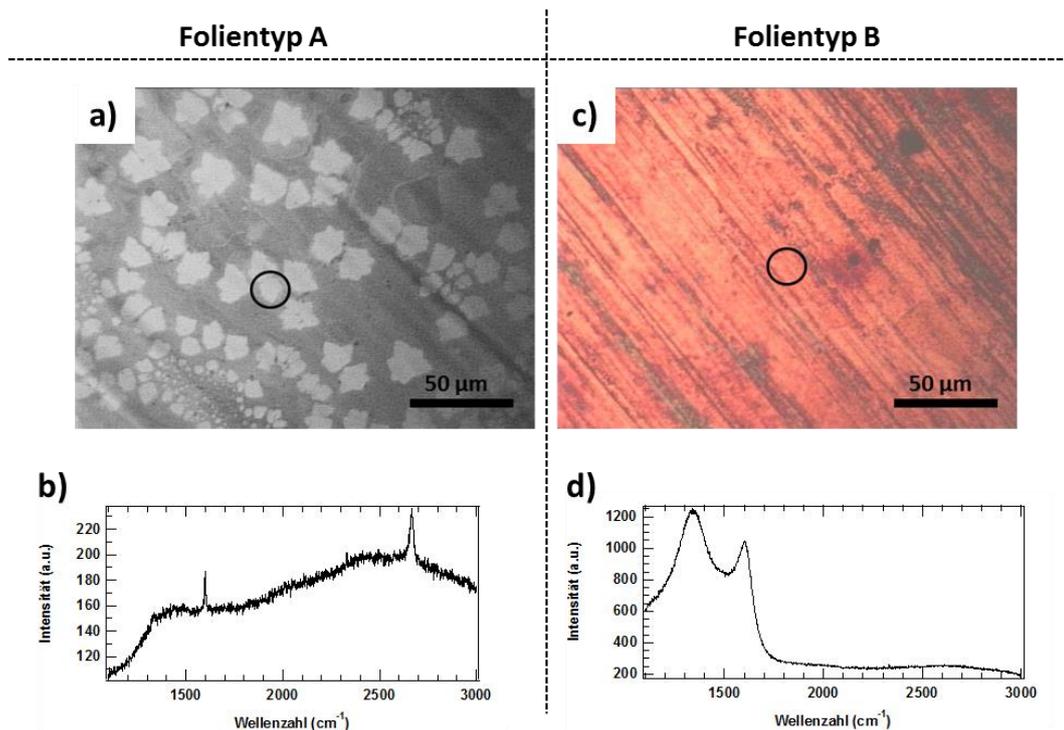


Abb. 4.26: Vergleich des G-Wachstums auf verschiedenen Cu-Folien nach H_2 -Vorbehandlung in 50 mbar bei $950\text{ }^\circ\text{C}$. Dazu wurde Folientyp A und B der Präparation der Experimente Vgl_2 ausgesetzt. Linke Bildhälfte: optische Mikroskopaufnahme (a) und Ramanspektrum (b) zu Folientyp A; rechte Bildhälfte: optische Mikroskopaufnahme (c) und Ramanspektrum (d) zu Folientyp B.

Auf der Folie B sind nach derselben Reaktorprozedur hingegen keinerlei Merkmale zu finden, welche auf die Bildung von G-Flakes schließen lassen würden. Stattdessen zeigt die gesamte Oberfläche nach dem Heizen an Luft zur Kontrasterzeugung nur unregelmäßige hellere und dunklere Flecken auf der Oberfläche, wie die Mikroskopaufnahme in Abb. 4.26 c) zeigt. Das Ramanspektrum auf einem der helleren Gebiete weist nach wie vor die breiten D- und G-Banden von amorphem sp^2 -C bei $1100\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ auf, deren Intensitäten im Vergleich zu Vgl_1 nahezu unverändert geblieben sind. Die Abwesenheit einer 2D-Bande bei 2650 cm^{-1} schließt dagegen die Bildung von Graphen parallel zum amorphem C aus.

Eine besonders auffällige Veränderung der Probenoberfläche von Folientyp B tritt nach der Behandlung von Vgl_3 in Erscheinung, wofür die Reaktionstemperatur mit $1080\text{ }^\circ\text{C}$ möglichst nahe

an den Schmelzpunkt des Kupfers (1083 °C) angehoben wurde. Nach der üblichen Prozedur zur Kontrasterzeugung durch Heizen an Luft zeigen die optischen Bilder wie in Abb. 4.27 a) auffällige kreisrunde Strukturen mit Durchmessern von 50–100 µm. Diese Kreise werden anhand einer rotviolettten Färbung an der Oberfläche sichtbar, welche auf die Oxidation der Cu-Oberfläche beim Heizen innerhalb der runden Bereiche zurückzuführen ist. Dagegen hat die übrige Cu-Oberfläche noch ihre ursprüngliche hellgelbe Farbe behalten. Anscheinend war der überwiegende Anteil der Oberfläche noch gegen Oxidation durch den Luftsauerstoff geschützt, was auf das Vorhandensein einer schützenden graphitischen Schicht auf Folientyp B schließen lässt. Ein ähnliches Verhalten lässt sich anhand von Abb. 4.27 b) auf Folientyp B nach der Behandlung bei höherem H₂-Druck gemäß der Präparation Vgl_4 auf der Probe beobachten. Allerdings hat sich nun der Kontrast gegenüber Abb. 4.27 a) umgedreht. Es erscheinen nicht rote Kreise auf Cu-farbenem Untergrund (Abb. 4.27 a)) sondern Cu-farbene Flecken auf rotem Untergrund (Abb. 4.27 b)). Am unteren Bildrand von Abb. 4.27 b) befindet sich ein weiteres Cu-Korn, auf dem sich der Kontrast umgekehrt hat, wodurch die runden Strukturen als violette Flecken auf hellrotem Hintergrund erscheinen.

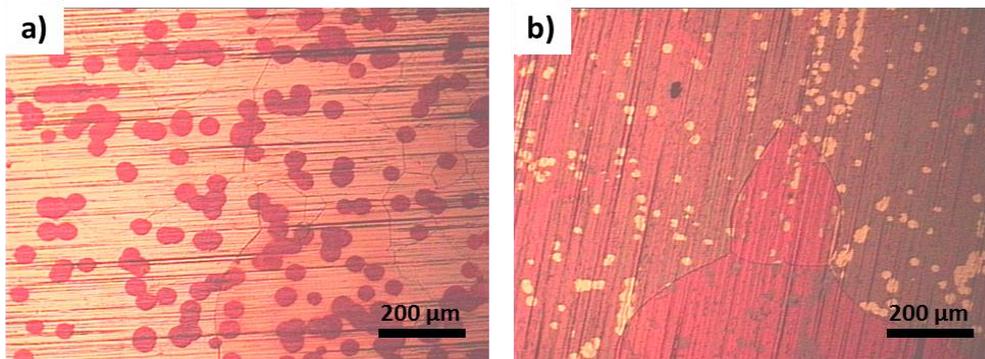


Abb. 4.27: Zwei Proben von Folientyp B nach dem Heizen für 30 min auf a) 1080 °C in 50 mbar reinem H₂ (Vgl_3) und b) nach Heizen bei 1075 °C in einer H₂/CH₄-Mischung mit $w = 625$ bei 150 mbar knapp oberhalb der Stabilitätsgrenze für die G-Bildung (Vgl_4). Der optische Kontrast wurde durch Anoxidieren der Proben an Luft erzeugt.

Zwei vergrößerte Ausschnitte der optischen Bilder mit runden Löchern bzw. Inseln sind in Abb. 4.28 zusammen mit Ramandaten dargestellt, die an den durch Kreise markierten Stellen aufgenommen wurden. Auf dem hellen Bereich von Folie B nach der Präparation gemäß Vgl_3 sind nach wie vor die Signale von amorphem sp²-C erkennbar, allerdings kann jetzt eine geringfügig verringerte Peakbreite im Vergleich zur Cu-Folie B nach Behandlung von Vgl_2 bei 950 °C (Abb. 4.26 d)) beobachtet werden. Außerdem wird bei 2650 cm⁻¹ jetzt ansatzweise ein sehr breites 2D-Signal erkennbar, was einen Hinweis auf ein zunehmend besser geordnetes Netzwerk aus sp²-Kohlenstoff gibt. Das innerhalb eines der runden oxidierten Bereiche gemessene Ramanspektrum, weist bereits separate D- und G-Signale auf, deren Halbwertsbreite und Intensität stark zurückgegangen sind. Gleichzeitig kann jetzt ein schmales und zudem intensives 2D-Signal beobachtet werden, was im Gegensatz zum umgebenden Film defektreichem Graphen zugeordnet werden kann. Da die 2D-Bande ein Vielfaches höher ist als der Untergrund des mit amorphem sp²-C bedeckten Bereiches, kann man ausschließen, dass bereits unter dem Kohlenstofffilm das Graphen vorhanden war.

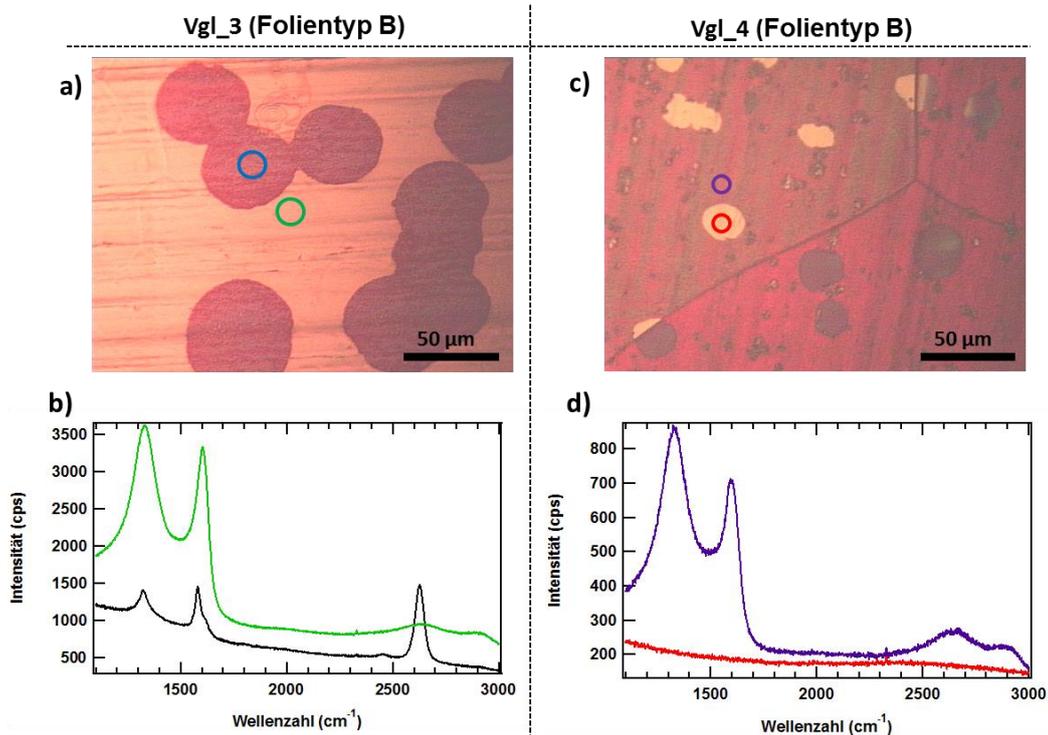


Abb 4.28: a) und c): Vergrößerte optische Mikroskopaufnahmen der beiden Proben aus Abb. 4.27. Durch farbige Kreise sind darin die Stellen markiert, von denen die Ramanspektren in b) und d) aufgenommen wurden.

Das optische Bild Abb 4.28 c) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Abb. 4.27 b) mit einer schräg durch das Bild verlaufenden Korngrenze der Cu-Unterlage. Während in der oberen Bildhälfte die runden Strukturen gegenüber der umgebenden roten Cu-Fläche eine helle Cu-Farbe zeigen, ändert sich der Kontrast auf dem unteren Cu-Korn zu einer violetten Färbung der runden Flecken gegenüber der hellroten umgebenden Fläche. Ein runder Bereich an der linken unteren Ecke von Abb 4.28 c) zeigt, dass dieser Kontrastwechsel schlagartig an der Korngrenze stattfindet. Die Entstehung dieses Kontrastwechsels beruht auf der unterschiedlich schnellen Oxidbildung auf der verschieden orientierten Cu-Kristallfläche, sodass sich die Oberfläche innerhalb der runden Flecke gegenüber der Oxidation an Luft wie eine saubere Cu-Oberfläche verhält. Die Ramanspektren in Abb 4.28 d) nach der Behandlung von Folientyp B gemäß Vgl_4 weisen zunächst auf der oxidierten Fläche, ausserhalb der runden Bereiche, nach wie vor die Banden von amorphem sp^2 -C auf, im Vergleich mit dem grünen Spektrum aus b) ist die Höhe der Signale nun aber auf knapp 25 % zurückgegangen. Relativ dazu ist die breite Bande bei 2650 cm^{-1} wesentlich größer geworden, was bereits auf einen abnehmenden Anteil an amorphem sp^2 -C im Vergleich zu graphitischem C hinweist. Bei Betrachtung des roten Spektrums Abb 4.28 d) sind hingegen weder Banden von Graphen noch von amorphem sp^2 -C vorhanden, was dem Verhalten der Cu-Oberfläche von Folientyp A nach einer standard H_2 -Behandlung gleicht.

Die weitere Druckerhöhung auf 300 mbar H_2 -Druck in der Vorbehandlung von Folientyp B gemäß Vgl_5 zeigt, dass auf dieser Probe nach Oxidation an Luft die kreisförmigen Strukturen auf den Cu-

Folien der Experimente Vgl_3 und Vgl_4, nun gänzlich verschwunden sind. In Abb. 4.29 a) ist ein optisches Bild von der Probenoberfläche gezeigt, in dem eine Kupferkorngrenze als dunkle, vertikale Linie zu sehen ist. Daneben erscheint die Cu-Oberfläche insgesamt sehr glatt und homogen zu sein. Bei genauerer Betrachtung fallen lediglich noch feine, unregelmäßige Strukturen mit einem sehr schwachen, dunkleren Kontrast auf. Diese Strukturen ähneln agglomerierten Partikeln, die ganz offensichtlich entlang von Linien aufgereiht sind (s. Pfeil). Dabei fällt die Richtung, entlang derer diese Partikel bevorzugt auftreten, wieder mit der Richtung der Walzspuren zusammen. Um mehr über den Ursprung dieser Partikel herauszufinden, wurde lokal auf und neben einem dieser Partikel jeweils ein Ramanspektrum aufgenommen. Beide Spektren sind in Abb. 4.29 b) dargestellt. Während auf der freien Cu-Fläche um die Partikel nur das Untergrundsignal von sauberem Kupfer zu sehen ist (rotes Spektrum), zeigt das Ramanspektrum der Partikel (schwarz) deutlich die breiten D- und G-Banden, die typisch für amorphen sp^2 -Kohlenstoff sind. Im Unterschied zum Spektrum von flächigem amorphen Kohlenstoff aus den Experimenten Vgl_3 und Vgl_4 ist die Intensität der Ramanbanden allerdings nun um fast einen Faktor 10 gesunken.

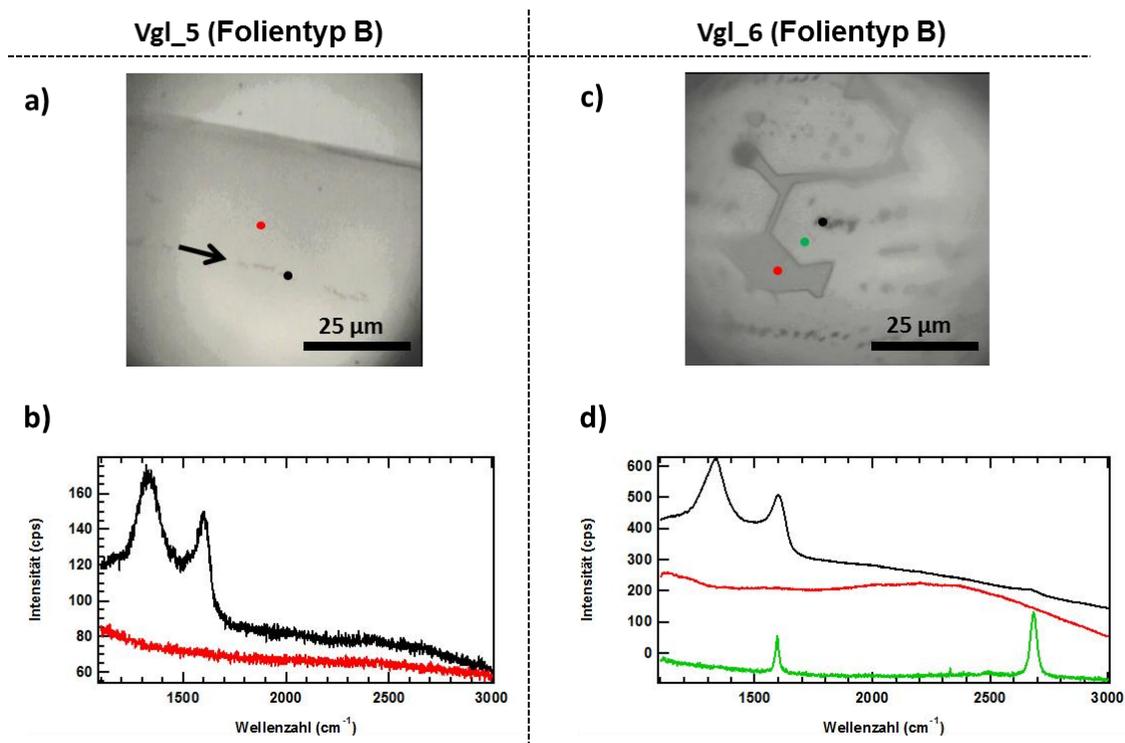


Abb. 4.29: Optische Mikroskopaufnahmen von Folientyp B nach a) Hochdruck H_2 -Vorbehandlung (Vgl_5) und b) mit derselben H_2 -Vorbehandlung aus a) und danach angeschlossenem G-Wachstum (Vgl_6). b) und d): Ramanspektren zu den jeweiligen markierten Positionen auf den Cu-Proben: rot - freie Cu Fläche, schwarz - Partikel und grün - Graphen.

In Experiment Vgl_6 wird nach der H_2 -Vorbehandlung bei Folientyp B entsprechend Vgl_5 noch ein CVD-Schritt angeschlossen. Bei dieser Probe zeigen sich im optischen Bild nach wie vor die dunklen Partikel mit der Vorzugsorientierung entlang der Walzspuren. Nachdem die Probe an Luft oxidiert

wurde, werden um diese Partikel herum jedoch noch hellere Bereiche wie in Abb. 4.29 c) sichtbar, an denen das Kupfer nicht oxidiert wurde. Wegen der hohen Anzahl an Partikeln bilden diese hellen Bereiche an viele Stellen bereits einen durchgehenden Film, nur an vereinzelt Stellen, wie z.B. in der Mitte von Abb. 4.29 c), erkennt man die typisch hexagonale Form von G-Flakes. Das Ramanspektrum direkt von einem der dunklen Partikel (schwarzer Graph) lässt zwischen $1100\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, wie nach der H_2 -Behandlung alleine, die typischen Banden von amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ erkennen. Ramanspektren von den hellen Flächen, welche typischerweise diese Partikel umgeben, zeigen eine schmale G- und 2D-Bande die Graphen zugeordnet werden können (roter Graph). Zudem ist die D-Bande unter der Nachweisgrenze, somit handelt sich bei diesen hellen Flächen also um hochwertige Graphenflakes, welche um die Partikel herum gewachsen sind. Die oxidierten Bereiche der Probe zeigen im Ramanspektrum keine charakteristischen Peaks, sodass es sich hierbei um unbedeckte Cu-Oberfläche ohne Bedeckung mit amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ handeln muss. Das Wachstum der G-Flakes geht also von den Partikeln aus amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ aus, welche nach der Vorbehandlung nur mit H_2 noch auf der Oberfläche vorhanden waren, und beim Wachstum die Nukleationszentren darstellen, während auf der übrigen Cu-Fläche ohne Partikel keine signifikante Nukleation feststellbar ist.

Einen Vergleich der Keimdichten zwischen den Folientypen A und B nach Vorbehandlung und CVD-Synthese gemäß der Bedingung Vgl_6 zeigen die optischen Mikroskopaufnahmen Abb. 4.30, bei denen die G-Flakes wieder durch Oxidation der Cu-Folien an Luft sichtbar gemacht wurden. Im Falle von Folientyp A erkennt man mehrere einzelne Flakes mit einer Flakedichte von ca. 700 Flakes/mm^2 die etwa zweimal kleiner ist als die der Folie A mit Präparation Vgl_2.

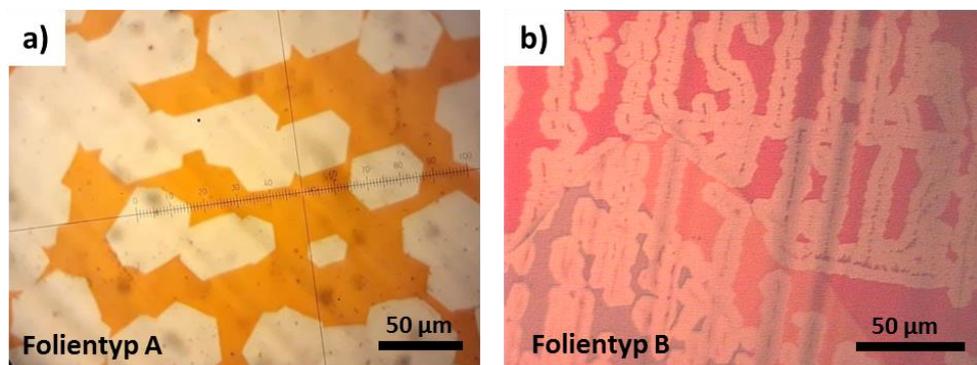


Abb. 4.30: Vergleich der Flakedichten und-verteilung im optischen Mikroskop zwischen Folie A (a) und Folie B (b) nach der Vorbehandlung und CVD-Phase entsprechend dem Experiment Vgl_6, wobei G-bedeckte Fläche durch Heizen an Luft sichtbar gemacht wurde.

Ein vollkommen anderes Verhalten zeigt dagegen das optische Bild von Folie B (Abb. 4.30 b)), auf der praktisch keine separaten Flakes erkennbar sind. Stattdessen reihen sich die Flächen mit gewachsenem G entlang von Linien auf, welche durch dunkle Punkte dekoriert sind. Da es sich um einen größeren Ausschnitt der Probe von Abb. 4.29 c) handelt, sind diese dunklen Punkte ebenfalls den Partikeln aus amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ zuzuordnen. Aufgrund der hohen Dichte der Punkte kann bei Folie B allerdings keine mittlere Nukleationsdichte angegeben werden. Da jedoch zwischen den

Partikeln keine zusätzliche Bildung von Flakes beobachtet wird, kann man wieder darauf schließen, dass die Anzahl der verbliebenen Partikel mit amorphem sp^2 -C auf Folie B die Nukleationszentren für das Flakewachstum darstellen und somit die erreichbare Flakedichte festlegen.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Folientypen A und B wird aufgehoben, sobald auf die H_2 -Vorbehandlung noch eine O_2 -Vorbehandlung für 20 min wie im Experiment Vgl_7 folgt. Als einziger signifikanter Unterschied ist jedoch eine unterschiedliche Rekristallisation der Cu-Unterlage zu beobachten. Im Gegensatz zu Folientyp A mit mm-großen kristallinen Bereichen, sind bei Folientyp B im abgebildeten Bereich von Abb. 4.31 b) noch mehrere kleinere Cu-Körner im Größenbereich von 50 bis 100 μm zu erkennen. Anscheinend verhindert also das Vorliegen der dicken Schicht aus amorphem sp^2 -C an der Oberfläche von Folientyp B eine effektive Rekristallisation der Cu-Folie während der Aufheizphase.

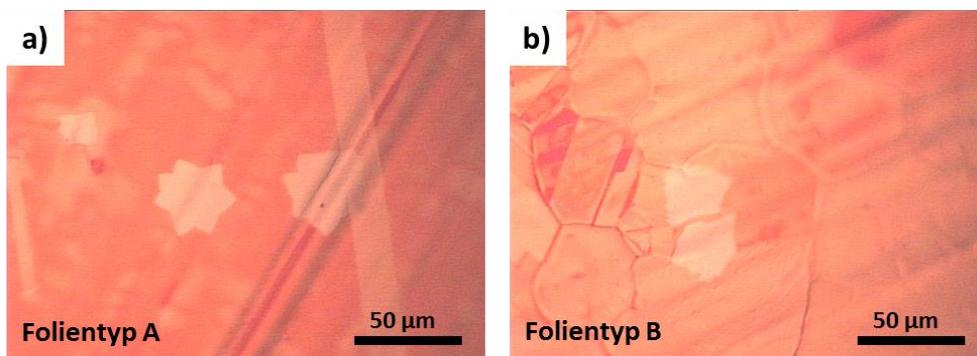


Abb. 4.31: Vergleich der optischen Bilder zwischen den beiden Folientypen A und B mit O_2 -Vorbehandlung und nachfolgendem CVD-Wachstum von einzelnen G-Flakes entsprechend Vgl_7.

Ansonsten verhalten sich nach der Präparation gemäß Vgl_7 beide Folientypen gleich, insbesondere bei der Nukleation von G-Flakes. In den optischen Bildern Abb. 4.31 nach dem CVD-Wachstum ist bei beiden Folien auf einem Probenausschnitt von $230 \times 190 \mu m^2$ die Bildung von 2 bzw. 3 einzelnen Flakes erkennbar. Während bei Folientyp A das Wachstum von einzelnen G-Flakes mit verringerter Keimdichte bereits aus Kap. 4.5 bekannt ist, kann bei Folie B erst durch Anwendung einer O_2 -Vorbehandlung in Vgl_7 eine vergleichbar effektive Reduktion der Keimdichte beobachtet werden. Aus dem Vergleich der Flakeanzahl der beiden optischen Bilder kann man bei beiden Proben sogar von identischen Nukleationsdichten sprechen. Das wichtigste Resultat ist jedoch, dass nach der O_2 -Behandlung von Vgl_7 bei $950 \text{ }^\circ C$ auch auf dem Folientyp B kein amorpher sp^2 -Kohlenstoff mehr nachgewiesen werden konnte, der weder als kompakter Film noch in Form einzelner Partikel auf der Probe verblieben ist.

4.7.3 Diskussion

Die Resultate aus den Vergleichsexperimenten Vgl_1 bis Vgl_6 zwischen den beiden betrachteten Folientypen lassen einen entscheidenden Einfluss des Ausgangszustandes der verwendeten Folien auf das Resultat der H_2 -Vorbehandlung erkennen. Im Gegensatz zur angegebenen Reinheit des Volumens, die sich auf den metallischen Anteil im Folienmaterial bezieht, scheinen die dabei nicht

erfassten Verunreinigungen von Kohlenstoff und Sauerstoff einen wesentlich größeren Einfluss für das G-Wachstum zu haben. Das scheint insbesondere für die C-Verunreinigungen zuzutreffen, welche durchgängig auf der Oberfläche der frischen Folien anhand der C 1s-Intensitäten (Abb. 4.23) nachgewiesen werden können. Als geeigneter Indikator für die C-Verunreinigungen hat sich das charakteristische Signal von amorphem sp^2 -C im Ramanspektrum herausgestellt, welches bei Folientyp A mit dem geringeren C-Gehalt an der Oberfläche bereits beim ersten Aufheizen auf ca. 700 °C verschwindet und beim anschließenden Heizen in H_2/CH_4 -Atmosphäre nicht von neuem beobachtet werden konnte (s. Kap. 4.4). Die Beobachtung der Ramanbanden von amorphem sp^2 -C lässt bei Folientyp B daher im Vergleich mit Folientyp A die schrittweise Veränderung der ursprünglich vorhandenen C-Verunreinigungen an der Oberfläche mit veränderten Reaktionsbedingungen nachverfolgen. Diese Veränderungen des Kohlenstoffes an der Oberfläche bei Folientyp B, die aus den experimentellen Ergebnissen abgeleitet wurden, sind anhand von Abb. 4.32 veranschaulicht.

Der Ausgangszustand der Proben lässt zunächst bei der unbehandelten Probe (1.) noch große Mengen an nicht genauer spezifizierten C-Verunreinigungen an der Oberfläche nachweisen. Der Ursprung dieser Verunreinigungen wird bei beiden Proben auf die maschinelle Bearbeitung beim Herstellungsprozess bzw. das lange Lagern der Folien an Luft zurückgeführt. Der wesentliche Unterschied der XP-Messungen (Abb. 4.23) zwischen Folientypen A und B ist im unbehandelten Zustand die bereits deutlich höhere C-Bedeckung auf der Oberfläche, welche auch im Ramanspektrum Abb. 4.24 bereits die Signatur von amorphem sp^2 -C aufweist.

Den Effekt einer H_2 -Behandlung bei 50 mbar und 950 °C ist in der nächsten Zeile unter 2. skizziert, wonach die geringere Menge an amorphem sp^2 -C bei Folientyp A soweit abreagiert ist, wie dies bereits in Kap. 4.2 diskutiert wurde. Eventuell verbleiben nach der H_2 -Behandlung noch Nukleationszentren auf der Oberfläche, es kann jedoch kein geschlossener Film aus amorphem sp^2 -C mehr nachgewiesen werden. Die merklich höhere C-Bedeckung an der Oberfläche von Folientyp B hingegen lässt nach dem Aufheizen in einer H_2 -Atmosphäre (Vgl_1) ausreichend C auf der Oberfläche zurück, sodass anschließend ein geschlossener Film aus amorphem sp^2 -C nachgewiesen werden kann (Abb. 4.25 e)). Im Gegensatz zur abnehmenden C-Intensität im XPS, kann bei Folientyp B anhand der stark zunehmenden Intensität der Ramanbanden ein größer werdender sp^2 -Anteil nachgewiesen werden, was die thermisch bedingte Bildung eines sp^2 -Netzwerkes des Kohlenstoffs anzeigt, welches sich mit höherer Temperatur zunehmend in geordnetes Graphen schlechter Qualität umordnet. Dass der Kohlenstoffbelag von anfänglichen C-Verunreinigungen an der Oberfläche stammt, beweisen die optischen Bilder und Ramandaten von Folientyp B in Abb. 4.25. Die Walzspuren sind im Gegensatz zu Probe A noch in allen Details erhalten und lassen demnach auf eine merklich reduzierte Mobilität der Cu-Atome schließen. Im Gegensatz zu einer freien Oberfläche wie bei Folientyp A, muss also bei Folientyp B während der gesamten Heizphase etwas die Morphologie der Oberfläche stabilisieren, wofür ein stabiles Netzwerk aus amorphem sp^2 -C in Frage kommen würde. Der nachgewiesene unreaktive C-Film verhindert das Wachstum von G-Flakes auf Folientyp B (Vgl_2) und könnte ebenfalls für die deutlich schlechtere Rekristallisation der Cu-Unterlage bei Folientyp B verantwortlich sein.

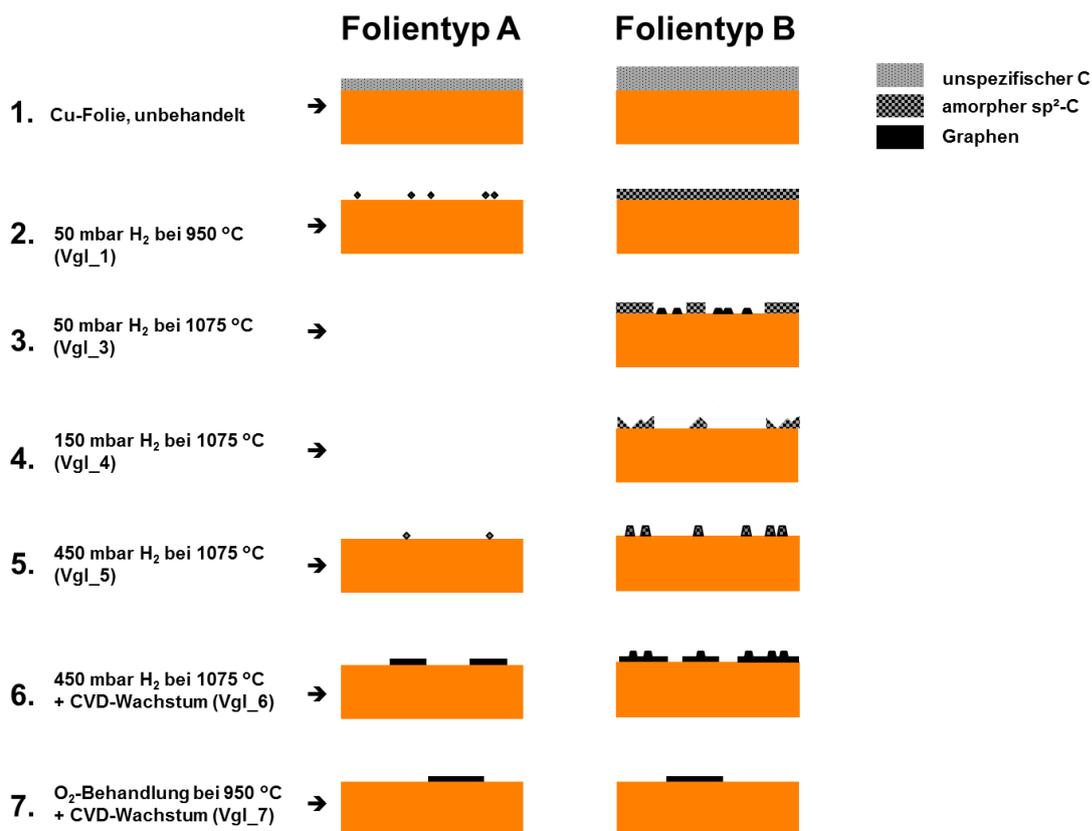


Abb. 4.32: Veranschaulichung des Verhaltens der beiden verwendeten Cu-Folientypen A und B, ausgehend vom unbehandelten Zustand, gegenüber verschiedenen Vorbehandlungsprozeduren. Die grauen bzw. schwarzen Flächen sollen die Veränderungen der Kohlenstoffbedeckung auf der Probenoberfläche symbolisieren. Punkt 6 und 7 zeigt die Auswirkung auf die G-Nukleation bei einer CVD-Phase, die sich direkt an die Vorbehandlung anschließt.

Unter Punkt 3 aus Abb. 4.32 ist das Verhalten von Folientyp B bei Temperaturerhöhung während der H₂-Behandlung bis nahe unter dem Schmelzpunkt des Kupfers veranschaulicht, bei welcher der Film aus amorphem sp²-C noch fast unverändert auf der Oberfläche erhalten bleibt. Die hohe Stabilität des amorphen C-Films beweist auch das Ramanspektrum in Abb. 4.28 b), anhand der die minimal schmaler werdende D- und G-Bande lediglich eine zunehmend bessere Ordnung des C-Films anzeigt. Bedingt durch die höhere Reaktionstemperatur kann das auf eine langsam einsetzende Rekristallisation des C-Films zurückgeführt werden. Zum Vergleich wurde auch in der Literatur berichtet, dass die Kristallitgröße L_a von C-Filmen bei Temperaturbehandlung selbst bis 1500 °C nicht über 10 nm anwächst und erst oberhalb von 2000 °C eine merkliche thermische Rekristallisation einsetzt.^[89] Daneben ist aus der Literatur bekannt, dass graphitischer-C auf Cu bis 1000 °C eine kaum beobachtbare Reaktivität gegenüber H₂ selbst bei Drücken von 1 bar zeigt.^[72] Die runden Löcher im C-Film mit einer nahezu perfekten Kreisform, welche nach der Oxidation an Luft sichtbar werden, lassen an vereinzelt Stellen der Cu-Oberfläche aber auf eine beginnende Abreaktion des Kohlenstoffs durch H₂ schließen. Bei diesen Startpunkten könnte es sich z.B. um Partikel aus reaktiven Verunreinigungen an der Oberfläche handeln, welche zu Beginn die Reaktion des C mit H₂ stark beschleunigen und so kleine Löcher als Startpunkte in dem C-Film erzeugen. Die

gleichmäßig fortschreitende Ablösung adsorbierter C-Spezies von den Rändern des Kohlenstofffilms aus, gefolgt von der Hydrierung adsorbierter C-Spezies auf den freien Cu-Flächen zu CH_4 würde so auch die ideale Kreisform der gebildeten Flächen erklären.

Erstaunlich erscheint allerdings der Nachweis von gebildetem Graphen innerhalb der Löcher bei Vgl_3. Hier bietet sich die Folgerung an, dass für die Umwandlung von amorphem C in Graphen eine zumindest teilweise freie Metallfläche benötigt wird und daher die Graphenbildung nur in den von amorphen sp^2 -C befreiten Bereich stattfinden kann. Auf atomarer Skala wurde dieser Umordnungsvorgang für G-Ru(0001) mittels STM nachgewiesen.^[90] Man kann also annehmen, dass die G-Bildung über eine Adsorbatphase von C-Spezies verläuft, könnte man im ersten Schritt der Zersetzung des C-Films zunächst die Bildung von C-Spezies auf der freien Cu-Fläche postulieren, von wo aus entweder die weitere Hydrierung mit H_{ad} oder die Bildung von Graphen stattfinden kann. Auf diese Weise könnten die entstandenen Löcher, ähnlich wie dies bei der Bildung von G auf Ruthenium beobachtet wurde, die Umwandlung stark erleichtern. Da für die Reaktion von $\text{CH}_{3,\text{ad}}$ mit H_{ad} , wie in Kap. 2.3.5 dargelegt, nur eine vergleichsweise langsame Rate erwartet wird, wäre die Ausbildung einer ausreichenden C-Übersättigung auf der freien Cu-Fläche selbst in einer reinen H_2 -Atmosphäre möglich, sofern sich C-Spezies mit ausreichender Geschwindigkeit vom Rand des C-Films ablösen. Die nötige thermodynamische Triebkraft für die beobachtete Transformation könnte durch eine etwas geringere Stabilität von amorphem-C gegenüber geordnetem Graphen erklärt werden.

Die Limitierung der Abreaktion adsorbierter C-Spezies auf der Cu-Oberfläche durch die Hydrierungsreaktion lässt sich mit einer weiteren Erhöhung des H_2 -Druckes auf 150 mbar (Vgl_4) aufheben, sodass bei diesem Versuch keine G-Bildung mehr in den gebildeten Löchern des amorphen C-Films nachgewiesen werden konnte (Punkt 4 in Abb. 4.32). Da in die Hydrierreaktion von adsorbierten C-Spezies auch die H_{ad} -Bedeckung $\theta(\text{H})$ mit eingeht, würde man mit einem höheren $p(\text{H}_2)$ auch eine schnellere Hydrierungsreaktion erwarten. Wie schon bei Vgl_4 die abnehmende Intensität der Ramanbanden des amorphen sp^2 -C in Abb 4.28 c) und d) erkennen lässt, beginnt neben der Entstehung der Löcher parallel eine flächige Abreaktion des amorphen C-Films mit zunehmendem H_2 -Druck. Das würde auch das Verschwinden des zusammenhängenden C-Films in Vgl_5 nach einer weiteren Erhöhung des H_2 -Druckes auf 450 mbar erklären. Nur an Stellen mit einer massiven Anhäufung von C entlang der Walzspuren, deuten verbleibende Partikel auf der Cu-Oberfläche (in Abb. 4.32 unter 5. skizziert) anhand ihrer Signatur im Raman-Spektrum darauf hin, dass die Reaktivität noch nicht ausreicht, um auch solche C-Verunreinigungen von der Oberfläche zu entfernen. Die daraus abgeleitete Vermutung einer Anhäufung von C-Verunreinigungen im Cu wird von Weimer *et al.* auch durch ortsaufgelöste SIMS-Untersuchungen an vergleichbaren Cu-Folien bestätigt. Darin konnten ebenfalls lokale Anhäufungen von Kohlenstoff mit einer ausgeprägten Ausrichtung entlang von Walzspuren dem mechanisch in das Cu eingebrachten Kohlenstoff zugeordnet werden, welcher bis in eine Tiefe von ca. 200 nm reicht.^[71]

Den entscheidenden Einfluss dieser C-Partikel für das Nukleationsverhalten von G-Flakes kann nach einer direkt angeschlossenen CVD-Phase (Vgl_6) beobachtet werden. Die optischen Bilder

zeigen ausnahmslos die Nukleation von G-Flakes an den Stellen, wo Partikel aus amorphem sp^2 -C auf der Oberfläche verblieben sind, was sie als sehr effektive Nukleationszentren für das Wachstum von G-Flakes identifiziert, wie dies unter Punkt 6. in Abb. 4.32 skizziert ist. Damit könnten ähnliche C-Partikel auch bei Folientyp A als Nukleationskeim dienen, selbst wenn diese in diesem Fall nach den H_2 -Behandlungen optisch nicht mehr erkennbar sind. Das würde auch eine Erklärung liefern, weshalb mit alleiniger H_2 -Vorbehandlung bei Folientyp A keine ausreichende Reduktion der Keimdichte erreicht werden konnte. Hingegen kann ein sehr rascher Angleich der Keimdichten bei beiden Folientypen A und B nach der Standard-Vorbehandlung mit O_2 erreicht werden (Punkt 7. in Abb. 4.32), während gleichzeitig die optisch beobachteten C-Partikel aus Vgl_5 und 6 verschwinden. Neben der allgemeinen Verringerung des C-Gehaltes der Cu-Folien, die in Kap. 4.6 gezeigt wurde, wäre damit der entscheidende Effekt für die überaus effektive Reduktion der Keimdichte durch die O_2 -Behandlung die Abreaktion der Partikel aus amorphem sp^2 -C von der Oberfläche.

5 Optimierung der Wachstumsparameter für die CVD-Synthese von Graphen

Die Vorbehandlung der Cu-Folien mit 10^{-5} mbar O_2 bei $950^\circ C$ aus dem vorherigen Abschnitt lieferte eine Methode, mit welcher es reproduzierbar möglich wurde im darauffolgenden CVD-Wachstum Nukleationsdichten von etwa 1 Flake/ mm^2 zu erreichen. Mit dieser Vorbehandlung war es nun möglich, eine systematische Variation der Wachstumsparameter durchzuführen und die dabei auftretenden Wachstumsgeschwindigkeiten einzelner Flakes zu untersuchen. Das sollte in erster Linie dazu dienen, den Nachteil der geringen Wachstumsraten bei den bisher angewendeten Wachstumsbedingungen zu beheben, welche die Synthese von mm-großen G-Flakes unpraktikabel lang werden lassen. Daher sollten nun die bestmöglichen Bedingungen zum Wachstum einkristalliner G-Flakes durch Variation von Temperatur, Gesamtdruck sowie des H_2/CH_4 -Verhältnisses w gefunden werden. Der experimentell untersuchte Bereich an H_2/CH_4 -Verhältnissen und Gesamtdrücken ist anhand des Diagramms Abb. 5.1 dargestellt.

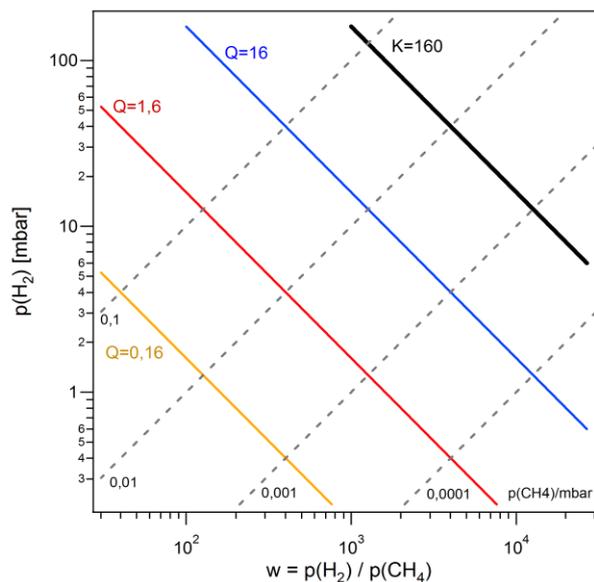


Abb. 5.1: Diagramm zur Darstellung der untersuchten Wachstumsbedingungen durch Auftragung des Gesamtdruckes p gegen die Gaszusammensetzung $w = p(H_2)/p(CH_4)$. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen im Diagramm den Verlauf von Bedingungen mit gleicher Gleichgewichtslage, wohingegen durch die gestrichelten Linien senkrecht dazu konstante $p(CH_4)$ gekennzeichnet werden.

Anhand der CVD-Parameter $w = p(H_2)/p(CH_4)$ und $p(H_2)$ lässt sich der Reaktionsquotient $Q = w \cdot p(H_2)/p^\ominus$ berechnen und mit der Gleichgewichtskonstante K bei gegebener Temperatur aus Gl. (2.11) vergleichen. Wählt man $Q > K$, so erzwingt man gemäß Gl. (2.9) die Auflösung von G,

während $Q < K$ die Bildung von Graphen begünstigen sollte. Je kleiner Q gewählt wird, desto weiter entfernt man sich vom thermodynamischen Gleichgewicht der Graphenabscheidung und desto schneller sollte sich G bilden. Dieses Verhalten wird mittels der in Kap. 5.1 beschriebenen Experimente systematisch untersucht. Dazu wird die Größe der gewachsenen Flakes anhand des Radius r des in ein reguläres Sechseck einbeschriebenen Kreises definiert, wie dies in Abb. 2.11 skizziert ist. Die zeitliche Änderung von r mit der Wachstumszeit wird gemäß Gl. (2.43) als Wachstumsgeschwindigkeit v_{Growth} definiert. In Kapitel 2.3.7 wurde gezeigt, dass G-Flakes, die weit entfernt von anderen Flakes gebildet werden, eine zeitlich konstante Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen sollten. Daher kann man anhand der Flakegröße r und der Wachstumsdauer im CVD-Prozess auf die Wachstumsgeschwindigkeit schließen und diese mit dem gewählten Reaktionsquotienten $Q = w \cdot p(\text{H}_2)/p^\ominus$ quantitativ in Beziehung setzen.

5.1 Durchführung

Alle Proben wurden vor dem G-Wachstum der gleichen Vorbehandlung unterzogen, um vergleichbare Ausgangsbedingungen zu schaffen. Diese Vorbehandlung bestand zunächst aus einer ca. 50 minütigen Aufheizphase auf 950 °C in einem H₂-Fluss von 5 sccm bei einem Druck von 0,5 mbar. Anschließend folgte für 1 h eine Sauerstoff-Behandlung mit einem Gasgemisch aus 30 sccm Ar + $2 \cdot 10^{-4}$ sccm O₂ bei 1 mbar Gesamtdruck, um die Probe von Kohlenstoffverunreinigungen zu befreien. Zwischen dem Abstellen des Ar/O₂-Flusses und dem Start des CVD-Wachstums wurde der Reaktor statisch mit 100 mbar reinem Wasserstoff befüllt. Danach wurde über einen Bypass (am Reaktor vorbei) ein stabiler Gasfluss für die H₂/CH₄-Reaktionsgasmischung eingestellt und daraufhin erst, unter langsamen Abpumpen des Wasserstoffs, die H₂/CH₄-Mischung in den Reaktor umgeleitet. Soweit nicht anders vermerkt, wurde nach einer Stunde das G-Wachstum durch Herausziehen der Probe aus der heißen Ofenzone gestoppt. Nach beendeten Reaktorexperiment wurden die Proben standardmäßig zur Bestimmung der Flakegrößen sowie der Nukleationsdichten durch Heizen für wenige Minuten an Luft auf 250 °C anoxidiert und die Probenoberflächen anschließend mittels optischer Mikroskopie untersucht. Ausgewählte Proben wurden zudem mittels SEM und lokaler Ramanspektroskopie untersucht.

Ausgangspunkt für die Optimierungsexperimente waren die bereits in Kap. 4.6 beschriebenen Wachstumsbedingungen, welche wie die Vorbehandlung bei einer Temperatur von 950 °C durchgeführt wurden. Zunächst wurde die Variation der H₂/CH₄-Verhältnisse w bei einem konstanten Gesamtdruck von 0,5 mbar untersucht und in Tab. 5.1 unter Opt_0 bis Opt_4 aufgelistet. Im zweiten Teil, bei Opt_5 bis Opt_9, wurden die G-Wachstumsparameter sukzessive in Richtung der thermodynamischen Gleichgewichtslinie verschoben, bei der Graphen- und CH₄-Bildung sich die Waage halten. Eine Übersicht aller Bedingungen für das G-Wachstum bei 950 °C ist in Tab. 5.1 wiedergegeben.

Tab. 5.1: CVD-Experimente unter Wachstumsbedingungen bei 950 °C

Versuch	w	p (mbar)	Dauer
Opt_0	0,24	0,5	20 min
Opt_1	25	0,5	1 h
Opt_2	75	0,5	1 h
Opt_3	125	0,5	1 h
Opt_4	250	0,5	3 h
Opt_5	500	2	1 h
Opt_6	250	15	1 h
Opt_7	100	50	1 h
Opt_8	250	75	1 h
Opt_9	250	150	1 h

Für das CVD-Wachstum bei höheren Temperaturen wurde die Vorbehandlung unverändert gelassen, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Nach einer einstündigen O₂-Vorbehandlung wurde die Temperatur von 950 °C auf die endgültige Wachstumstemperatur angehoben und nochmals 15–20 min gewartet, bis sich eine stabile Temperatur eingestellt hatte. Anschließend wurde die Gaszusammensetzung auf Wachstumsbedingungen umgestellt und eine Stunde gewachsen worauf die Probe mittels des Transfermechanismus im Reaktionsgas schlagartig abgekühlt wurde.

Tab. 5.2: Bedingungen für das G-Wachstum bei Temperaturen von 975–1025 °C

Versuch	w	p (mbar)	Dauer	T (°C)
Opt_10	250	15	1h	975
Opt_11	250	15	1h	1000
Opt_12	250	15	1h	1025
Opt_13	500	25	1h	1025
Opt_14	500	35	1h	1025
Opt_15	500	70	1h	1025
Opt_16	190	150	1h	1025
Opt_17	250	150	1h	1025

Die Variation der Wachstumsparameter bei 1075 °C sind in Tab. 5.3 zusammengestellt, wobei wieder eine reguläre Wachstumsdauer von 1 h verwendet wurde. Davon abweichend wurde nur bei Opt_36 die Wachstumsdauer halbiert, um die Bildung eines geschlossenen G-Filmes zu verhindern.

Tab. 5.3: Bedingungen für das G-Wachstum bei 1075 °C

Versuch	w	p (mbar)	Dauer
Opt_18	625	150	1 h
Opt_19	300	150	1 h
Opt_20	1333	50	1 h
Opt_21	1000	50	1 h
Opt_22	750	50	1 h
Opt_23	667	50	1 h
Opt_24	500	50	1 h
Opt_25	667	35	1 h
Opt_26	1000	25	1 h
Opt_27	2000	20	1 h
Opt_28	1000	20	1 h
Opt_29	667	20	1 h
Opt_30	5000	10	1 h
Opt_31	2000	10	1 h
Opt_32	2000	4	1 h
Opt_33	5000	5	1 h
Opt_34	1000	2	1 h
Opt_35	1000	0,3	1 h
Opt_36	1000	15	30 min

5.2 Ergebnisse

5.2.1 Graphenwachstum bei 950 °C

Die SEM-Bilder in Abb. 5.2 zeigen die Probe nach der G-Synthese gemäß den Bedingungen Opt_0. Die gesamte Oberfläche erscheint einheitlich glatt, lediglich im unteren Bildteil verläuft horizontal eine einzelne Korngrenze der Cu-Unterlage. Es findet also unter den reduzierenden Bedingungen von Opt_0 eine rasche Rückbildung der sauerstoffinduzierten Facettierung statt, die direkt nach der O₂-Vorbehandlung beobachtet werden konnte (Kap. 4.6). Bei genauerer Betrachtung fällt allerdings eine feine netzartige Strukturierung aus hellen Linien auf, welche sich über die gesamte Oberfläche erstreckt. Ein vergrößerter Ausschnitt zeigt, dass diese Struktur von kleinen Inseln mit 5–10 µm Durchmesser hervorgerufen wird, zwischen denen schmale Zwischenräume vorhanden sind. Das Ramanspektrum in Abb. 5.2 b) weist die Bildung von defektreichem G nach, was die Inseln als G-Flakes ausweist. Aus der mittleren Flakegröße lässt sich eine G-Keimdichte von 10000 Flakes/mm² abschätzen. Offensichtlich führt das Wachstum unter diesen hohen Methananteilen zu hohen Keimdichten, die im Vergleich selbst jene der CVD-Experimente ohne Sauerstoffvor-

behandlung übersteigen (Kap. 4.2). Anhand der Zwischenräume zwischen den Flakes lassen sich sehr unregelmäßige Flakeformen erkennen, die unter diese Wachstumsbedingungen mit hohem CH_4 -Anteil entstehen. Im Vergleich zu MLG nochmals dunkler erscheinende Bereiche mit wenigen μm Größe zeigen vereinzelt parallel das Wachstum von BLG an, wobei dessen Anteil an der gesamten Fläche nicht mehr als etwa 5 % beträgt.

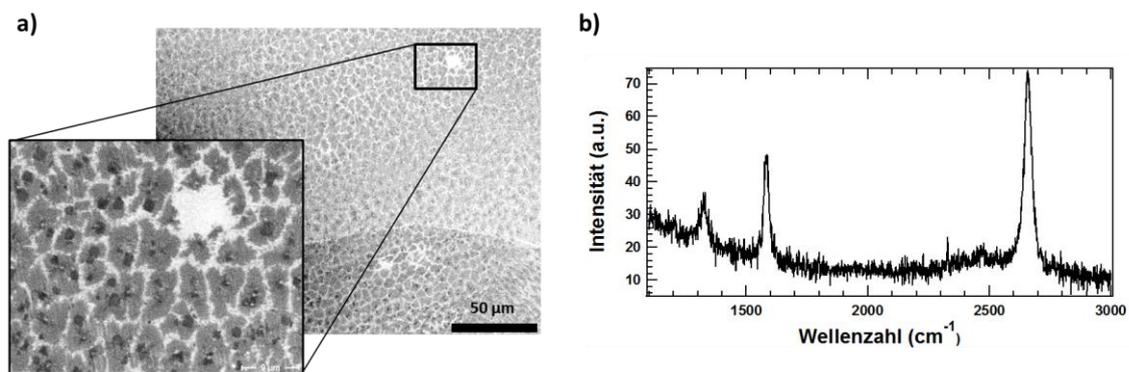


Abb. 5.2: a) SEM-Aufnahme einer Cu-Folie nach dem CVD-Wachstum von Graphen bei 950 °C gemäß den Bedingungen Opt_0 ($p = 0,5$ mbar und $w = 0,24$). Die gebildeten G-Flakes lassen sich anhand des dunkleren Kontrastes gegenüber der noch freien Cu-Fläche erkennen. b) Das Ramanspektrum zeigt neben der G- und 2D-Bande noch einen merklichen D-Peak bei 1350 cm^{-1} .

Die optischen Bilder der Proben Opt_1 bis Opt_4 machen den Effekt einer schrittweisen Verringerung des CH_4 -Partialdruckes deutlich. Nach der CVD-Prozedur Opt_1 ist in Abb. 5.3 a) und b) noch immer ein geschlossener Film gewachsen, wobei die Korngrenzen zwischen einzelnen G-Flakes nach dem Heizen an Luft als feine dunkle Linien in Erscheinung treten und so die Größen der Flakes sichtbar machen. Diese lassen sich aus dem Abstand der dunklen Linien auf 10–20 μm abschätzen. Im Vergleich zu Versuch Opt_0 ergab das Wachstum gemäß Opt_1 bereits eine viermal kleinere Nukleationsdichte von 2500 Flakes/ mm^2 . Die Größe der Flakes wird in beiden Experimenten aufgrund der hohen Nukleationsdichte noch durch den Abstand zwischen den einzelnen Nukleationszentren bestimmt, weshalb die Größe der Flakes nicht als Maß für die Wachstums-raten verwendet werden kann.

Erst eine weitere Vergrößerung des w -Verhältnisses auf 75 bei Opt_2 lässt nach einer Stunde Wachstum separate Flakes entstehen, die in den optischen Bildern Abb. 5.3 c) und d) als helle Bereiche erscheinen. Hier werden nun auch die dendritischen Ansätze gut sichtbar, die den Flakes ihre sternähnliche Form verleihen. Der Trend einer abnehmenden Keimdichte mit größer werdendem w setzt sich in Opt_3 weiter fort. Abb. 5.3 e) und f) machen eine Keimdichte von 200–300 Flakes/ mm^2 sichtbar. Anhand der Flakegröße lässt sich nun auf eine Wachstumsrate von 20 $\mu\text{m}/\text{h}$ schließen. Ein weiterer Effekt der ausreichend freien Cu-Fläche ist, dass neben den größten Flakes mit einem Durchmesser von ca. 40 μm gleichzeitig die Bildung kleinerer Flakes mit Größen bis hinunter zu ca. 2 μm erkennbar wird. Nimmt man eine konstante Wachstumsrate während des CVD-Prozesses an, kann aus dem Vorliegen unterschiedlicher Flakegrößen darauf geschlossen werden, dass die G-Nukleation zu verschiedenen Zeitpunkten der CVD-Phase einsetzt. Durch eine weitere Erhöhung von w auf 250 bei Opt_4, gelangt man zu den Standardwachstumsbedingungen

aus Kap. 4.6, welche nach Sauerstoffvorbehandlung zur Untersuchung des Nukleationsverhaltens verwendet wurden. Unter vergleichbaren Bedingungen mit 70 min O₂-Vorbehandlung ist ein Rückgang der Keimdichte auf < 1/mm² zu verzeichnen wie Abb. 5.3 g) und h) verdeutlicht, wo auf einem Bereich von 1 mm² noch ein einzelnes Flake zu erkennen ist. Das abgebildete Flake des Experimentes Opt_4, hat einen Radius von 18 μm, sodass man bei einer 3-stündigen CVD-Wachstumsprozedur auf eine G-Wachstumsrate von ca. 6 μm/h schließen kann.

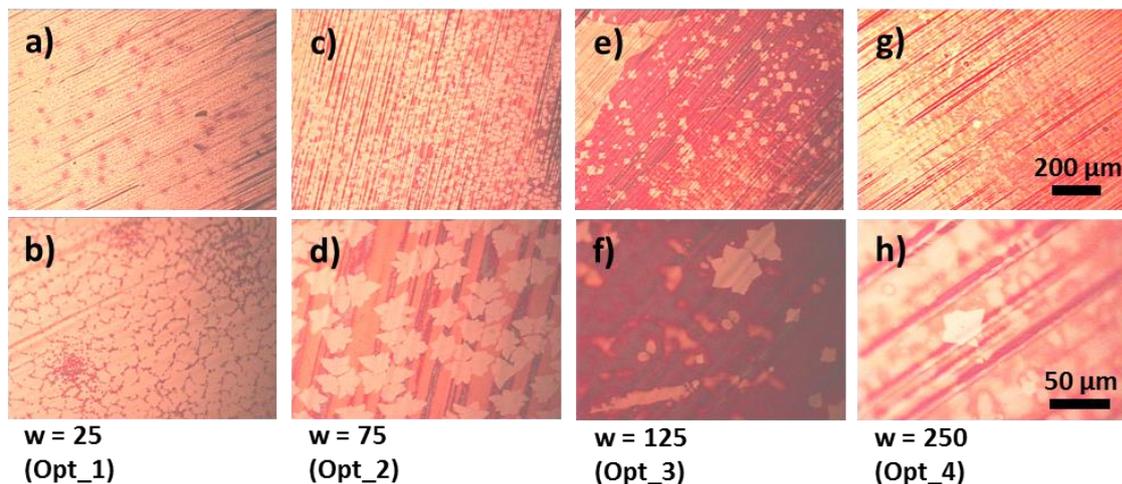


Abb. 5.3: Untersuchung des Graphenwachstums in Abhängigkeit des w-Verhältnisses bei 950 °C und einem konstanten Gesamtdruck von 0,5 mbar. Die obere Bildreihe stellt optische Mikroskopaufnahmen der Probenoberflächen mit einer Vergrößerung von 100x dar. Die Bilder mit 500-facher Vergrößerung lassen Form und Größe der gebildeten G-Flakes erkennen. Die graphenbedeckten Bereiche wurden durch Anoxidieren der Probenoberfläche an Luft bei 250 °C sichtbar gemacht

Zu den Experimenten Opt_0 bis Opt_4 aus Abb. 5.3 bei 0,5 mbar Gesamtdruck wurden die ermittelten Flakedichten in dem Diagramm in Abb. 5.4 gegen die angewendeten H₂/CH₄-Verhältnisse w aufgetragen. Ausgehend von den Bedingungen Opt_0 mit dem größten Methananteil im Gastrom, beobachtet man eine schnelle Abnahme in der Nukleationsdichte bis schließlich bei den Bedingungen Opt_4 ein minimaler Wert von < 1 mm² erreicht wird. Bemerkenswert ist, dass bei Anwendung von CVD-Wachstumsparametern gemäß Opt_0 oder Opt_1 (die beiden linken Datenpunkte in dem Diagramm Abb. 5.3) selbst die Flakedichten beim CVD-Wachstum ohne Anwendung einer O₂-Behandlung (V2_4) mit etwa 1500 Flakes/mm² überschritten werden. Diese Beobachtung lässt bei den Wachstumsexperimenten Opt_0 und Opt_1 auf das Vorliegen homogener Keimbildung schließen. Aus Gl. (2.42) geht zudem hervor, dass ab einer kritischen Übersättigung an C-Spezies ein rascher Anstieg in der homogenen Nukleationsrate stattfinden sollte, was anhand von Abb. 5.4 etwa in dem Parameterbereich zwischen den Bedingungen Opt_1 bis Opt_2 fällt. Beim CVD-Wachstum von G unter einem Gesamtdruck von 0,5 mbar bedeutet dies, dass ab einem H₂/CH₄-Verhältniss von 75 die homogene Keimbildung einsetzt. Zum Vergleich kann man aus der Gleichgewichtskonstanten bei 950 °C gemäß Gl. (2.10) $K = 70$ den w-Wert bestimmen, der sich im Gleichgewicht mit Graphit einstellen sollte. Dieser beträgt $w_{eq} = K \cdot p^{\ominus} / p(\text{H}_2) = 70 \cdot 1 \text{ bar} / 0,0005 \text{ bar} = 140000$, sodass in der Gasphase

gemäß den Bedingungen Opt_2 bereits ein Faktor 2000 höherer CH_4 -Anteil anwesend ist, als dies im Gleichgewicht mit Graphit der Fall wäre. Bei diesen Bedingungen findet also das Graphenwachstum mit starker Übersättigung der Gasphase statt, so dass man sich vorstellen kann, dass auch die Übersättigung zur homogenen Keimbildung überschritten wird, wenn zur Bildung eines kritischen Keimes eine hohe freie Enthalpie aufgewendet werden muss. In Kapitel 2.3.5 wurde abgeschätzt, dass im Gleichgewicht eine geringe Konzentration von $\text{CH}_{3,\text{ad}}$ vorliegt. Da entsprechend dem Modell der homogenen Nukleation Gl. (2.37), die Bildung eines stabilen Keims die Reaktion von mehreren Monomeren miteinander voraussetzt, sollte unterhalb einer gewissen Bedeckung an C-Spezies eine vernachlässigbare Nukleationsrate zu erwarten sein, wie es bei den Wachstumsbedingungen von Opt_4 bei $w = 250$ beobachtet wird. Der in Abb.5.4 gezeigte starke Anstieg der Flakedichte wäre dann auf die oben genannte starke Übersättigung der Gasphase zurückzuführen.

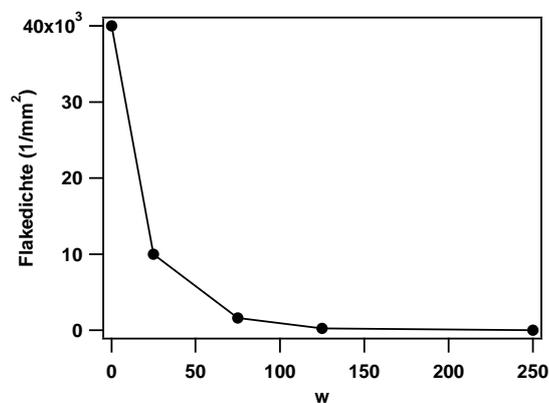


Abb. 5.4: Auftragung der aus den Versuchen Opt_0 bis Opt_4 beobachteten Flakedichten gegen das H_2/CH_4 -Verhältnis w der Reaktionsgasatmosphäre.

Alternativ könnten allerdings auch die Nukleation und das Wachstum von Graphenflakes unter der kinetischen Limitierung des Kohlenstoffantransportes stattfinden, worauf auch die dendritische bzw. unregelmäßige Form der gewachsenen Flakes in Abb.5.3 hinweist. Da die O_2 -Vorbehandlung der Cu-Folien O_{ad} und gelösten Sauerstoff auf der Unterlage hinterlässt, der bei geringem Totaldruck nicht sofort abreagiert wird, wäre es auch möglich, dass die hohe Nukleationsrate von G-Inseln auf eine beschleunigte CH_4 -Zersetzung zurückzuführen ist, die in Gegenwart von O_{ad} katalysiert wird. Da es in diesem Falle auch zu einer starken Erhöhung der Flakedichte käme, sind beide obigen Erklärungen für die beobachteten Flakedichten in den Experimenten bei 0.5 mbar (Opt_0 bis Opt_4) denkbar.

Die optischen Bilder aus Abb. 5.5 zeigen das Flakewachstum unter den Bedingungen Opt_5–Opt_9, bei denen parallel zur Variation des w -Werts der Gesamtdruck p vergrößert wurde. Dies führt zu einer wesentlichen Veränderung der Wachstumsform der G-Flakes (siehe Abb. 5.5 a) und b)), welche sich von der sternförmigen nun zu einer überwiegend gleichmäßig hexagonalen Form entwickelt. Im Vergleich zu Opt_4 ist allerdings bei der Nukleationsdichte wieder ein leichter Anstieg mit steigendem Totaldruck auf Werte bis zu 10–50 Flakes/ mm^2 zu beobachten.

Gleichzeitig lässt der einheitliche Durchmesser der Flakes auf denselben Zeitpunkt der Nukleation schließen. Die Wachstumsrate bei Opt_5 bleibt im Vergleich zu Opt_4 mit $5 \mu\text{m/h}$ zunächst unverändert, steigt aber bei Opt_6 mit Erhöhung des Gesamtdruckes auf 15 mbar erneut auf das doppelte an. Im Verlauf einer noch weiteren Druckerhöhung (Opt_7) beobachtet man allerdings keine weitere Verbesserung des Wachstumsverhaltens der G-Flakes. Es lässt sich hingegen ab Opt_7 erneut ein leichter Anstieg in der Keimdichte beobachten. Bei Opt_7 führt die Druckerhöhung, im Vergleich zu Opt_6 zu deutlich unregelmäßigeren Flakeformen, welche zwar noch gerade Kanten und Ecken aufweisen, allerdings nur noch vereinzelt tatsächlich regelmäßige Sechsecke bilden. Im Vergleich zu idealen Sechsecken finden sich in Abb. 5.5 f) zusätzliche Ecken und Kanten aus, was auf verschieden orientierte Kristalle hinweist, die zu einem Flake zusammengewachsen sind. G-Wachstum gemäß der CVD-Parameter von Opt_8 verschiebt die reaktive Abscheidungsreaktion in Richtung Gleichgewicht zwischen Graphen- und CH_4 -Bildung. Folglich nimmt die G-Wachstumsgeschwindigkeit ab. Gleichzeitig bleibt aber die Dichte an Flakes unverändert. Nach Einstellen von CVD-Parametern $w = 250$ und einem Gesamtdruck von $p = 150$ mbar lässt sich schließlich auf der Probe Opt_9 kein G-Wachstum mehr beobachten.

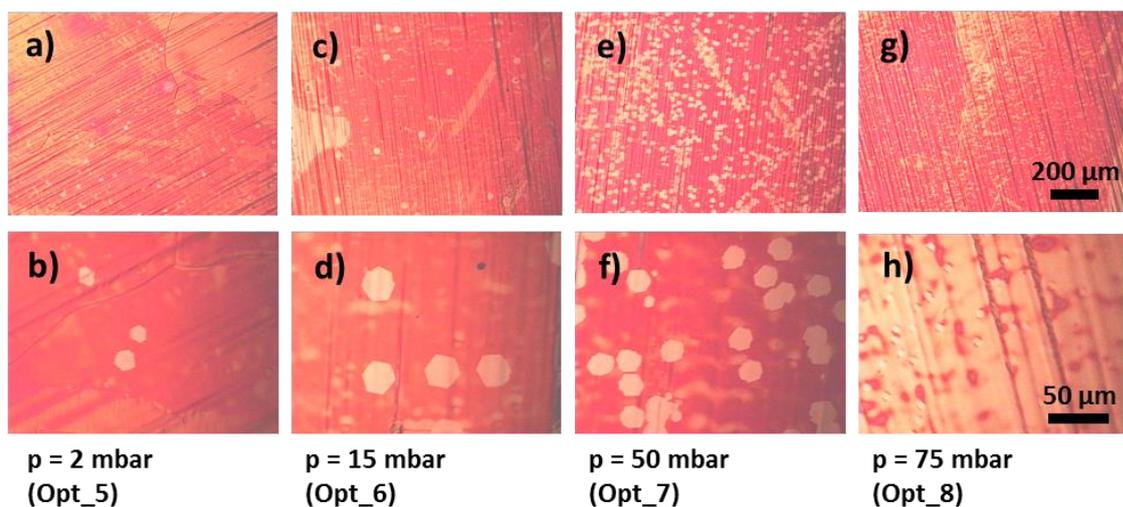


Abb. 5.5: Entwicklung des Wachstumsverhaltens einzelner G-Flakes mit größer werdendem p bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Die graphenbedeckten Bereiche wurden im optischen Mikroskop durch anoxidieren der Probenoberfläche an Luft bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ sichtbar gemacht. Obere Bildreihe: $100\times$ Vergrößerung; untere Bildreihe: $500\times$ Vergrößerung.

Aus den optischen Bildern von Abb. 5.5 lassen sich die Wachstumsgeschwindigkeiten der Graphenflakes bestimmen (siehe Definition gemäß Gl. (2.43)) und gegen den Wert des Reaktionsquotienten $Q = w \cdot p(\text{H}_2)/p^\ominus$ des zugehörigen CVD-Experiments auftragen. Die Auftragung in Abb. 5.6 zeigt, dass die erreichbare Wachstumsgeschwindigkeit bei Opt_6 mit $v = 10 \mu\text{m/h}$ durch ein Maximum läuft. Bewegt man sich ausgehend von Experiment Opt_6 zu größeren Q -Werten hin, nähert man sich bei den gewählten Wachstumsbedingungen dem thermodynamischen Gleichgewicht an und die Wachstumsraten nehmen bis Opt_8 schnell ab, bis schließlich bei Opt_9 gar kein G-Wachstum mehr stattfindet. Zugleich findet bei den Versuchen Opt_5 bis 8 eine Veränderung der Flakeformen hin zu regelmäßigen Sechsecken statt, was auf die zunehmende

Ausbildung der stabilsten Kanten hindeutet, die bei CVD-gewachsenem G auf Cu im allgemeinen die Zick-Zack Konfiguration darstellt.^[85] Entfernt man sich jedoch ausgehend von Opt_6 weiter vom Gleichgewicht, wie dies bei Versuch Opt_5 der Fall ist, so beobachtet man in Abb. 5.6 ebenfalls eine Abnahme der Wachstumsrate auf einen Wert von ca. 5 $\mu\text{m}/\text{h}$. Die genaue Betrachtung der Wachstumsparameter zeigt, dass dieser Übergang kinetischen Ursprungs ist. Bei den Wachstumsbedingungen des Experiments Opt_6 und Opt_5 wurde der CH_4 -Partialdruck von 0,06 mbar auf $4 \cdot 10^{-3}$ mbar reduziert. Die Auftreffrate Z_w von CH_4 -Molekülen auf der Cu-Oberfläche berechnet sich für den Druck von $4 \cdot 10^{-3}$ mbar mit $m(\text{CH}_4) = 16 \cdot 1,667 \cdot 10^{-27}$ kg und der Boltzmannkonstante $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K nach Gl. (2.14):

$$Z_w = \frac{0,4 \text{ Pa}}{\sqrt{2\pi \cdot 16 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot 1223 \text{ K}}} = 7,5 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{cm}^2 \text{ s}}$$

Nach 1 h CH_4 -Dosierung bei $4 \cdot 10^{-3}$ mbar haben folglich $2,7 \cdot 10^{21}$ Moleküle/ cm^2 die Oberfläche getroffen. Die Extrapolation der Literaturdaten zur CH_4 -Zersetzung auf Cu (s. Kap. 2.3.4) ergibt für den reaktiven Haftkoeffizienten bei 950 °C einen Wert von $3,7 \cdot 10^{-7}$, woraus sich für die auf der Probe abgeschiedene Menge an Kohlenstoff ein Wert von ca. $1 \cdot 10^{15}$ C-Atome/ cm^2 ergibt. Bei Opt_5 wurde während der gesamten Wachstumsphase daher nur eine C-Menge äquivalent zu etwa 26 % einer MLG abgeschieden, was auf eine Limitierung der Wachstumsraten durch das begrenzte Angebot von C aus der Gasphase schließen lässt. Im Gegensatz dazu wurde bei dem Experiment Opt_6 ein um den Faktor 15 höherer CH_4 -Partialdruck angewendet. Damit beläuft sich die Menge des durch dissoziative Adsorption auf der Oberfläche deponierten Kohlenstoffs auf ≈ 5 MLG, wodurch das G-Wachstum gemäß Opt_6 nicht mehr von der Menge des deponierten C limitiert sein sollte.

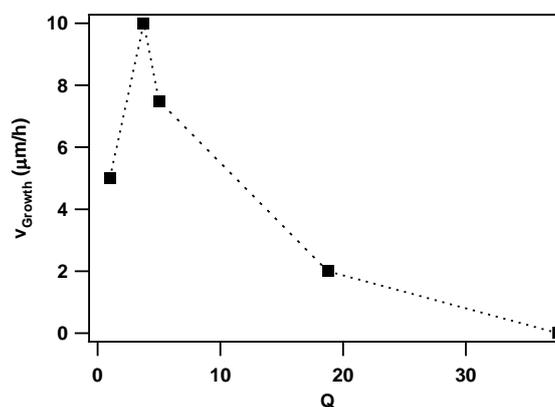


Abb. 5.6: Auftragung der ermittelten Wachstumsgeschwindigkeiten v_{Growth} der Experimente Opt_5 bis Opt_9 gegen den jeweiligen Reaktionsquotienten $Q = w \cdot p(\text{H}_2)/p^\ominus$ der gewählten CVD-Parameter.

Zum Auffinden der optimalen Wachstumsbedingungen bei einer gegebenen Temperatur sind daher drei verschiedene Aspekte zu beachten. Zum einen lassen sich ausreichend hohe Wachstumsgeschwindigkeiten nur erreichen, wenn die eingestellten CVD-Bedingungen sich genügend weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt auf der Seite der G-Bildung

befinden, d.h. ein Reaktionsquotient $Q < K$ gewählt wird. Auf der anderen Seite dürfen die Bedingungen allerdings nicht erneut hohe Flakedichten generieren, was bei zu geringen Q -Werten bzw. hohen Methananteilen im Reaktionsgasstrom der Fall ist. Schließlich ist bei den CVD-Bedingungen ein ausreichend hoher CH_4 -Partialdruck ($p \geq 0,01$ mbar) nötig, um eine Limitierung des C-Angebotes aus der Gasphase zu vermeiden. Die erreichbaren Wachstumsgeschwindigkeiten bleiben allerdings selbst unter den besten Bedingungen (in diesem Fall von Opt_6) auf wenige $10 \mu\text{m/h}$ limitiert, was die erreichbaren Größen der Flakes stark einschränkt oder die Zeitdauer für das Wachstum großer Flakes unpraktikabel lang werden lässt. Für wesentlich höhere Wachstumsgeschwindigkeiten wurde daher die Möglichkeit betrachtet, zusätzlich die Reaktionstemperatur zu erhöhen.

5.2.2 Einfluss der Reaktionstemperatur bei konstanter Zusammensetzung der Reaktionsatmosphäre

Ausgehend von den Wachstumsbedingungen Opt_6 bei $Q = 3,75$ und $950 \text{ }^\circ\text{C}$, wurde die Temperatur in Schritten von 25 K erhöht und der Einfluss auf das Wachstumsverhalten des Graphens beobachtet (siehe Opt_10, Opt_11, Opt_12 in Tab. 5.2). Das Ergebnis nach einer einstündigen Wachstumsperiode ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die optischen Bilder von Abb. 5.7 a) bis c) zeigen Ausschnitte der Probenoberfläche, auf welchen jeweils wenige separate Flakes als helle Sechsecke erkennbar sind, nachdem die G-bedeckten Bereiche durch Heizen der Probe an Luft sichtbar gemacht wurde. Anhand der Durchmesser der Flakes sieht man eine rasch zunehmende Wachstumsgeschwindigkeit, welche sich im Temperaturbereich von $950\text{--}1000 \text{ }^\circ\text{C}$ alle 25 K fast verdoppelt. Die Auftragung der Wachstumsraten aus den optischen Bildern Abb. 5.7 a) bis c) gegen $1/T$ in einem Arrhenius-Plot ergibt einen linearen Verlauf, der in Diagramm Abb. 5.7 e) gezeigt wird. Aus der Steigung lässt sich eine Aktivierungsenergie von 452 kJ/mol für die Bildungsreaktion von G auf Cu bestimmen.

In Abb. 5.7 d) ist von der Probe nach der CVD-Prozedur bei $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ ein SEM-Bild dargestellt, welches anhand des gleichmäßigen Kontrastes und der auftretenden Faltenwürfe des Graphens (helle Linien) die Bildung eines vollständigen G-Films nachweist. Neben der ersten G-Lage kann man außerdem vereinzelt Bilagen-Bereiche mit leicht dunklerem Kontrast im SEM-Bild erkennen. Nachdem sich bei $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits ein geschlossener Film gebildet hat, lässt sich die genaue Wachstumsrate nicht bestimmen. Man kann allerdings ableiten, dass die Flakegröße den mittleren Abstand zwischen den einzelnen Nukleationszentren deutlich überschritten haben muss. Da der Flake-zu-Flake Abstand bei $1000 \text{ }^\circ\text{C} < 200 \mu\text{m}$ beträgt, kann man daher auf eine Wachstumsrate bei $1025 \text{ }^\circ\text{C}$ von $> 100 \mu\text{m/h}$ schließen, was auch aus der Extrapolation der Daten erwartet werden würde. Dieser Datenpunkt ist links in Diagramm Abb. 5.7 e) zusätzlich als leeres Quadrat aufgetragen.

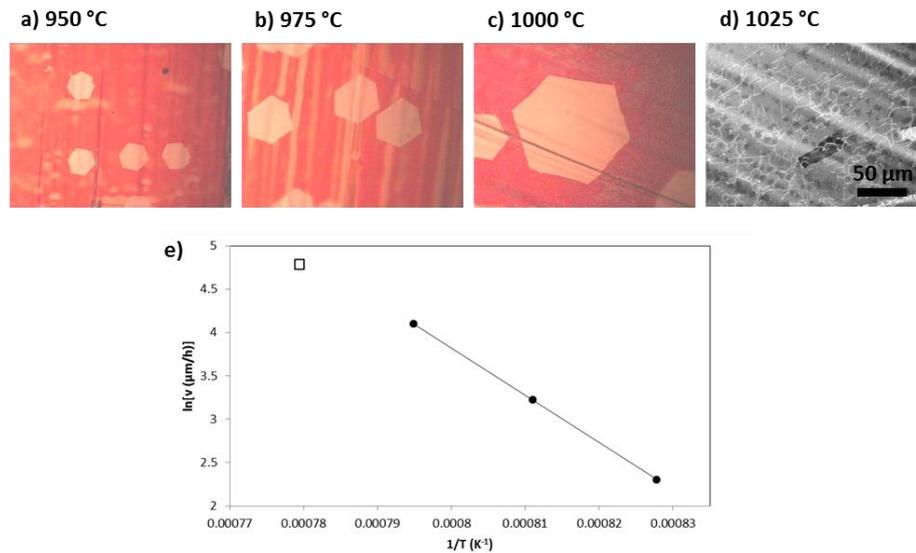


Abb. 5.7: G-Wachstum auf Cu-Folien in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur bei einer Wachstumsdauer von 1 h und einer festen Gaszusammensetzung ($Q = 3,75$). Die optischen Bilder a) bis c) zeigen separate Flakes nach Oxidation der Proben an Luft. Das SEM-Bild in d) zeigt bereits die Bildung eines geschlossenen G-Filmes bei 1025 °C. e) Auftragung der nach $v_{\text{Growth}} = r_{\text{Flake}}/1 \text{ h}$ bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten für die Temperaturen 950 °C, 975 °C und 1000 °C in einem Arrhenius-Plot (gefüllte Kreise). Da bei 1025 °C bereits ein geschlossener Film vorliegt, kann auf eine Wachstumsrate $> 100 \mu\text{m/h}$ geschlossen werden. Der zugehörige Datenpunkt zu Bild d) findet sich im Diagramm e) als leeres Quadrat.

Die Variation der Flakegröße mit der Wachstumstemperatur bei konstanter Gaszusammensetzung gemäß Abb. 5.7 mit einer Verdopplung der Wachstumsraten alle 25 K zeigt die starke Aktivierung des G-Wachstums auf Cu an. Für das schnelle Wachstum einkristalliner G-Filme sollten daher möglichst hohe Temperaturen angewendet werden, wobei der Schmelzpunkt von Cu (1083 °C) bei der Verwendung von Cu-Folien als Metallunterlage das obere Limit darstellt. Die Extrapolation der Wachstumsgeschwindigkeiten aus Abb. 5.7 bis zu $T = 1075 \text{ °C}$ lässt das Wachstum von Flakes mit bis zu 1 mm Durchmesser innerhalb 1 h erwarten.

5.2.3 Graphenwachstum bei einer Temperatur von 1075 °C

Für die übersichtliche Darstellung aller Wachstumsversuche aus Tab. 5.3 bei der Temperatur von 1075 °C wurden diese als Punkte in einem p-w-Diagramm aufgetragen, das in Abb. 5.8 abgebildet ist. Die Achsen wurden so gewählt, dass der Gesamtdruck auf der Ordinate und das H_2/CH_4 -Verhältnis w auf der Abszisse verlaufen. Durch die Wahl einer doppelt-logarithmischen Skala verlaufen alle Punkte mit konstantem Q entlang einer Geraden diagonal von links oben nach rechts unten während senkrecht dazu Linien mit konstanten CH_4 -Partialdrücken verlaufen. Zur besseren Orientierung sind zu einigen ausgewählten Q -Werten (farbige Linien) sowie zu einigen $p(\text{CH}_4)$ -Werten (gestrichelte Linien) die Geraden im Diagramm Abb. 5.8 a) eingezeichnet. Die Gleichgewichtlinie für die Graphitbildung aus einer Methan-Wasserstoff-Atmosphäre ist durch die schwarze, durchgezogene Linie bei $K = 160$ gekennzeichnet. Ein Wachstumsexperiment bei einem

bestimmten Gesamtdruck p und H_2/CH_4 -Verhältnis w lässt sich jeweils einem Punkt im Diagramm zuordnen, wobei die Größe der gewachsenen Flakes nach einer Wachstumszeit von 1 h (und damit der Wert v_{growth}) durch die Größe des jeweiligen Punktes wiedergegeben wird. Parameter, bei denen keinerlei G-Wachstum stattfand, sind hingegen durch schraffierte Kreise gekennzeichnet.

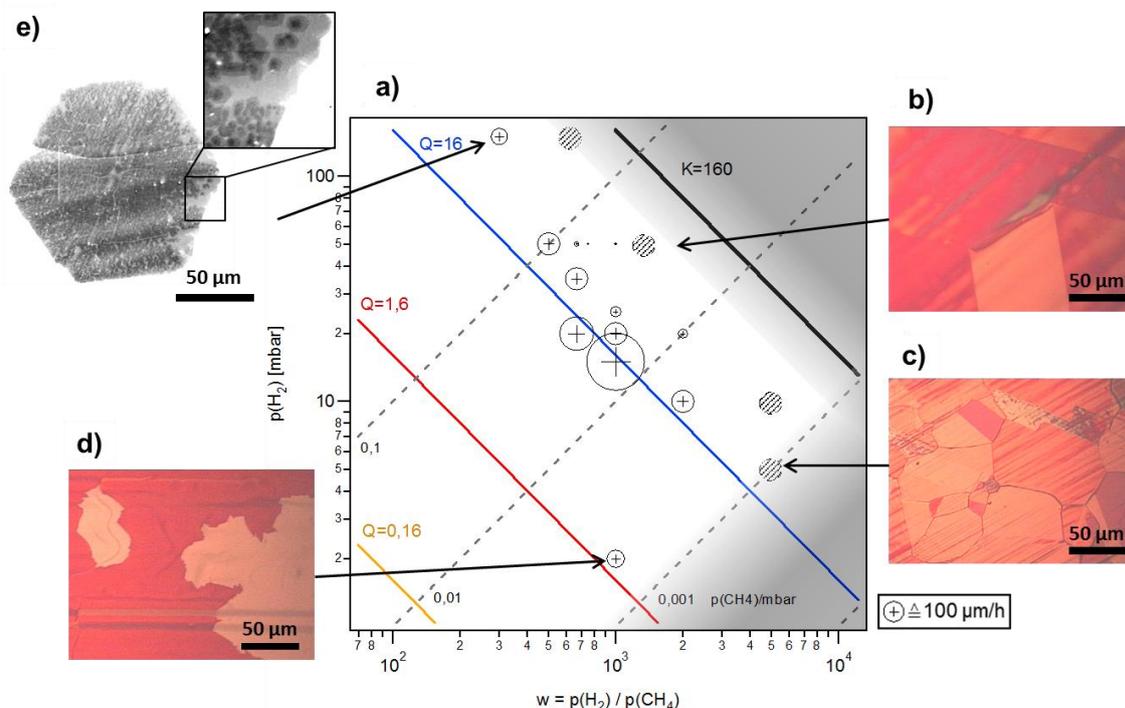


Abb. 5.8: a) Darstellung der untersuchten Wachstumsbedingungen als Punkte im Parameterdiagramm aus Abb. 5.1. Jedes CVD-Experiment entspricht einem Datenpunkt, wobei die Größe jeweils die beobachteten Flakegrößen nach 1 h Wachstumsdauer wiedergibt. Die grauen Flächen kennzeichnen Parameterbereiche, unter welchen kein G-Wachstum beobachtet wird, was durch die optischen Bilder b) und c) belegt wird. d) unregelmäßige G-Flakes gewachsen unter Bedingungen weitab von der thermodynamischen Gleichgewichtslinie ($K = 160$) bei geringem CH_4 -Partialdruck. Die Cu-Proben in b) bis d) wurden durch Heizen an Luft anoxidiert, um g-bedeckte Bereiche der Probe optisch sichtbar zu machen. e) SEM-Aufnahme eines G-Flakes, gewachsen unter CVD-Bedingungen mit $p = 150$ mbar nahe der Gleichgewichtslinie. Lokale Bereiche mit deutlich dunklerem Kontrast zeigen die vermehrte Bildung von Mutilagen-G innerhalb der gebildeten G-Flakes an.

Anhand der Abbildungen einzelner Cu-Proben in Abb. 5.8 b) bis e) kann eine Einteilung des untersuchten Parameterraumes in prinzipiell verschiedene Regime vorgenommen werden. In der oberen rechten Ecke des Diagramms befindet man sich oberhalb der Linie $K = 160$ ausserhalb des thermodynamischen Stabilitätsbereiches für Graphit, weshalb hier aufgrund der Thermodynamik keine G-Bildung stattfinden kann. Wie das optische Bild Abb. 5.8 b) zeigt, kann man experimentell aber bereits in einem schmalen Bereich links davon keine G-Bildung mehr beobachten. Parallel konnte ebenso kein G-Wachstum in der unteren rechten Ecke des Diagramms bei CH_4 -Partialdrücken $< 10^{-3}$ mbar beobachtet werden. Während der Dauer eines CVD-Experimentes von 1 h treffen bei 10^{-3} mbar CH_4 -Partialdruck $6,4 \cdot 10^{20}$ CH_4 -Moleküle/cm² die Oberfläche. Zusammen mit dem Haftkoeffizienten für CH_4 auf Cu bei 1075 °C von $2 \cdot 10^{-6}$, der sich aus der Extrapolation

der Daten von Alstrup in Kapitel 2.3.4 ergibt, beträgt die Menge an dissoziativ adsorbierten CH_4 -Molekülen nur etwa $1,3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ in 1 h, was etwa einem Drittel der benötigten Menge von $3,8 \cdot 10^{15}$ Atomen/ cm^2 Kohlenstoff entspricht, um eine vollständige Lage Graphen zu bilden. Das Ausbleiben der G-Bildung im unteren rechten Bereich des Diagramms lässt sich damit auf ein limitiertes Angebot von C aus der Gasphase zurückführen. Entfernt man sich merklich von der Linie des thermodynamischen Gleichgewichtes zur unteren linken Ecke des Diagramms hin, so beobachtet man wie in Abb. 5.8 d) die Bildung zunehmend unregelmäßigerer Flakes und die nachträgliche Nukleation von G-Flakes während der CVD-Phase. Die Bildung dendritischer Kanten zeigt an, dass das Graphenwachstum diffusionslimitiert ist, im Einklang mit dem Wachstum fern des Gleichgewichtes bei Ratenlimitierung der Kohlenstoffzufuhr. Bewegt man sich in dem Diagramm Abb. 5.8 a) entlang der roten Linie zu höheren Drücken hin, so findet bereits nach 1 h die Bildung geschlossener G-Filme statt. Eine weitere Veränderung im Wachstumsverhalten des Graphens lässt sich im linken oberen Bereich des Parameterdiagramms beobachten, zu dem das SEM-Bild aus Abb. 5.8 e) gehört, welches ein einzelnes G-Flake mit ca. $100 \mu\text{m}$ Radius und regulärer hexagonaler Form zeigt. In einem vergrößerten Ausschnitt des SEM-Bildes kann anhand der Kontrastabstufungen jedoch die zunehmende Bildung von Mehrfachlagen-G beobachtet werden, welche in Form kleiner dunkler Inseln erkennbar sind.

Das beste Wachstumsverhalten von MLG findet sich hingegen im zentralen Bereich des Diagramms Abb. 5.8 a), aus dem zunächst zwei Reihen an Experimenten ausgewählt wurden, um das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von nur einem der beiden Parameter p oder w aufzuzeigen. Aus diesem Parameterraum sind in Abb. 5.9 b) und c) die zugehörigen optischen Bilder der entsprechenden CVD-Experimente abgebildet, welche jeweils einen $190 \times 230 \mu\text{m}^2$ großen repräsentativen Ausschnitt der Probe zeigen. In der oberen Bilderreihe Abb. 5.9 b) ist zunächst der Effekt einer kontinuierlichen Veränderung des H_2/CH_4 -Verhältnisses w bei konstantem Gesamtdruck zu sehen, während die zweite Bildserie aus Abb. 5.9 c) den Einfluss einer Veränderung des Gesamtdruckes bei konstantem w auf das Wachstumsverhalten zeigt. Unter den Wachstumsbedingungen mit $p = 50 \text{ mbar}$ und einem $w = 1333$ (in der oberen Bildreihe b) ganz rechts), konnte keinerlei G-Wachstum beobachtet werden. Von diesen Bedingungen ausgehend lies sich bei der Erhöhung des CH_4 -Anteils ab $w = 1000$ erstmals die Bildung kleiner, hexagonaler G-Flakes beobachten. Im weiteren Verlauf findet ein schneller Anstieg der Wachstumsrate statt, sodass bereits bei einem $w = 500$ Flakes mit knapp $90 \mu\text{m}$ Radius nach 1 h CVD-Wachstum beobachtet werden konnten. Einen ähnlichen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit findet man bei Verringerung des Druckes von 50 mbar auf 10 mbar , wobei im letzten Fall eine maximale Wachstumsrate von $250 \mu\text{m}/\text{h}$ resultiert. Trotz der stark variierenden Wachstumsgeschwindigkeit bleiben die geringe Keimdichte und die hexagonale Form der Flakes während des Wachstums erhalten. Qualitativ lässt sich bereits anhand der Größe der Punkte aus dem p - w -Diagramm ablesen, dass die Wachstumsgeschwindigkeit stetig zunimmt, wenn sich der Reaktionsquotient Q der gewählten CVD-Parameter w und p von der Gleichgewichtslinie im Diagramm Abb. 5.9 zu kleineren Werten hin entfernt.

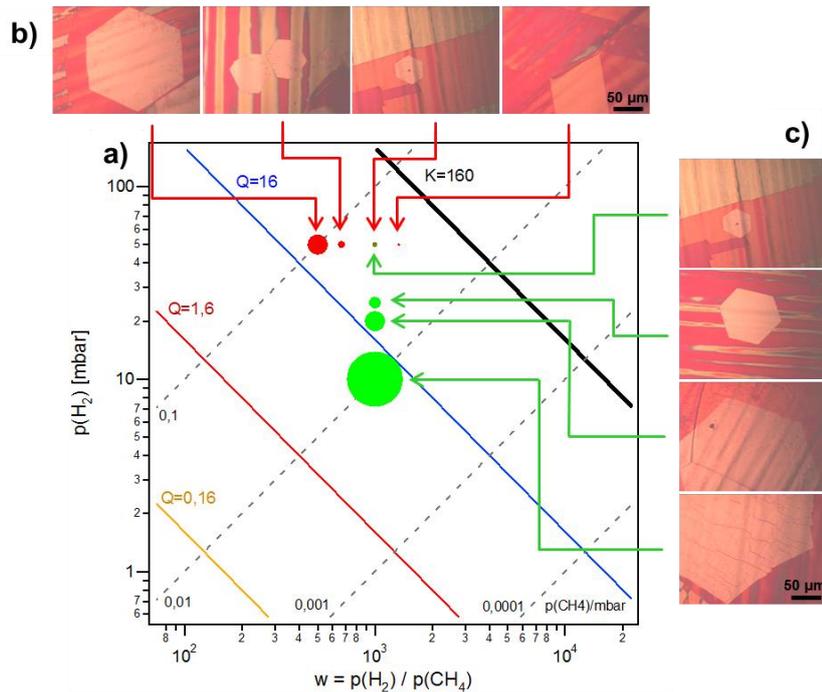


Abb. 5.9: a) Variation der Wachstumsbedingungen unter gleichbleibenden p (rote Punkte) oder w (grüne Punkte) bei 1075 °C und dessen Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeiten v_G . Die optischen Mikroskopaufnahmen aus b) und c) zeigen zu den jeweiligen Parametern repräsentative Ausschnitte der Cu-Oberfläche nachdem G-Flakes durch Oxidation an Luft sichtbar gemacht wurden.

Unter der Annahme einer zeitlich konstanten Wachstumsgeschwindigkeit lässt sich aus Diagramm v_{Growth} bestimmen und gegen die Wachstumsparameter w und p geeignet auftragen. Abb. 5.10 zeigt derartige Plots, welche das zu erwartende Parameterverhalten widerspiegeln, wenn die Graphenabscheidung aus einem sogenannten vorgelagerten Gleichgewicht gemäß Gl. (5.1) stattfinden würde.



Anhand der Überlegungen aus Kap. 2.3.5 lässt sich mithilfe von Gl. (2.27), durch Ersetzen von n durch x , die Bedeckung der CH_x -Spezies im vorgelagerten Gleichgewicht berechnen:

$$\theta(\text{CH}_x) \sim \frac{p(\text{CH}_4)}{p(\text{H}_2)^{(2-x/2)}} \quad (5.2)$$

Bei der schrittweisen Dehydrogenierung von Methan wird G formal aus einer der möglichen Spezies C_{ad} , CH_{ad} , $\text{CH}_{2,ad}$ oder $\text{CH}_{3,ad}$ gebildet. Liegt ein vorgelagertes Gleichgewicht bei CH_x vor, mit $x = 0 \dots 3$, ist der Reaktionsschritt $\text{CH}_{x,ad} \rightarrow \text{C}_{gr} + x\text{H}_2$ geschwindigkeitsbestimmend und die Wachstumsgeschwindigkeit sollte proportional zu $\theta(\text{CH}_x)$ sein:

$$v_{growth} \sim \theta(\text{CH}_x) \sim \frac{p(\text{CH}_4)}{p(\text{H}_2)^{(2-x/2)}} \quad (5.3)$$

Die Auftragung der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten gegen die Größe $\frac{p(\text{CH}_4)}{p(\text{H}_2)^{(2-x/2)}}$ sollte daher für den korrekten Wert von x die beste Korrelation mit einer Geraden ergeben. Für die ganzzahligen Werte $x = 0, 1$ und 2 ist jeweils eine derartige Auftragung in den Diagrammen von Abb. 5.10 gezeigt.

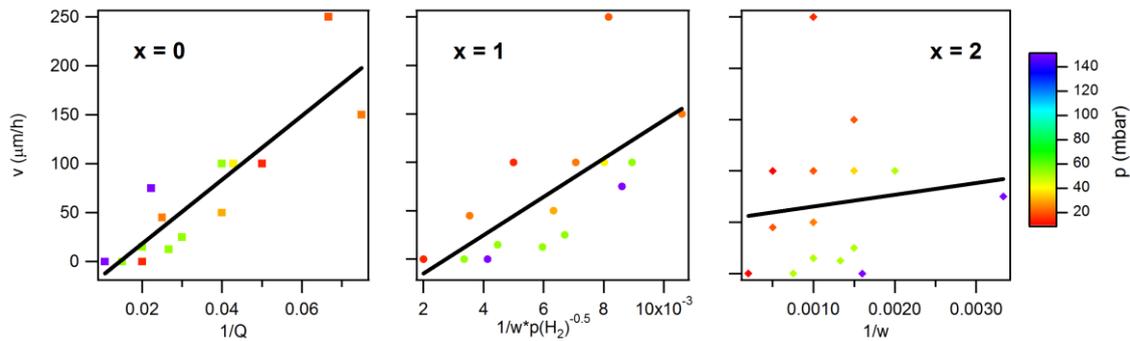


Abb. 5.10: Auftragung der Wachstumsrate v gegen die Größe $\frac{p(\text{CH}_4)}{p(\text{H}_2)^{(2-x/2)}}$ für verschiedene Werte von x . Für die Zuordnung der Datenpunkte zu den Bedingungen wurde der Gesamtdruck entsprechend der Skala auf der rechten Seite farblich kodiert. Die drei Diagramme zeigen die Ergebnisse für x -Werte von 0, 1 und 2, wobei die durchgezogenen Linien die Fitgeraden zu den Datenpunkten darstellen.

Anhand des rechten Diagramms lässt sich für $x = 2$ praktisch keine Korrelation mit einem linearen Zusammenhang erkennen, anhand der Farbe der Punkte kann aber ein eindeutiger Einfluss des Gesamtdruckes auf die Streuung der Punkte festgestellt werden. Die Auftragung der Wachstumsraten gegen $1/w$ bezieht daher den Einfluss des $p(\text{H}_2)$ nicht ausreichend mit ein. Das mittlere Diagramm für $x = 1$, lässt hingegen bereits eine engere Verteilung der Datenpunkte erkennen, es tritt aber noch immer eine merkliche Streuung der Punkte auf. Eine wirklich gute Übereinstimmung mit einem linearen Verlauf wird erst für $x = 0$ erhalten, wobei eine ganz wesentliche Beobachtung ist, dass keine systematische Abweichung der Punkte abhängig vom verwendeten $p(\text{H}_2)$ mehr gefunden wird. Die gefundene Korrelation bestätigt den linearen Zusammenhang von den beobachteten Wachstumsgeschwindigkeit einzelner G-Flakes mit der Aktivität von C in der Gasphase $v_{\text{Growth}} \sim 1/(p \cdot w) = 1/Q$, was übertragen auf die Reaktion Gl. (5.1) mit $x = 0$ an der Cu-Oberfläche die Beteiligung eines vorgelagerten Gleichgewichtes mit C_{ad} erkennbar macht. Mit diesem Ergebnis kann man die Bedeckung θ_{C} der C-Spezies in Gl. (2.48) durch folgenden Ausdruck ersetzen:

$$\theta_{\text{C}} = v_{\text{dec}} \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{dec}}H}{RT}\right) \frac{1}{Q} \quad (5.4)$$

Der Energiebetrag $\Delta_{\text{dec}}H$ stellt in dieser Gleichung die Zersetzungsenthalpie von $\text{CH}_{4(\text{g})}$ zu C_{ad} auf der Cu-Oberfläche dar, und v_{dec} ist der präexponentielle Faktor der Zersetzungsreaktion. Einsetzen in Gl. (2.48) liefert den Ausdruck für die Wachstumsgeschwindigkeit eines einzelnen G-Flakes:

$$v_{Growth} = \frac{A_G}{2A_{Cu}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_C}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) v_{dec} \exp\left(-\frac{\Delta_{dec}H}{RT}\right) \frac{1}{Q} - \frac{A_G}{g} v_{det} \exp\left(-\frac{E_{det}}{RT}\right) \quad (5.5)$$

Analog zur Auftragung der Wachstumsraten gegen $1/Q$ bei 1075 °C wurde dieselbe Auswertung bei den Temperaturen von 950 °C und 1025 °C durchgeführt. Die Wachstumsgeschwindigkeiten wurden ebenfalls aus optischen Bildern von gewachsenen Flakes nach jeweils 1 h Wachstum bei den jeweiligen Q-Werten erhalten. In Abb. 5.11 a) sind die Graphen für die drei Temperaturen zusammen mit den linearen Fits dargestellt. Aus diesen kann man für 1025 °C und 950 °C ebenfalls eine gute lineare Korrelation der Wachstumsraten mit $1/Q$ erkennen, was eine gleichbleibende Kinetik des G-Wachstums mit einem vorgelagerten Gleichgewicht von C_{ad} auf der Cu-Unterlage im Temperaturbereich bis 950 °C zeigt. Wie der Vergleich der verschiedenen Temperaturen zeigt, nehmen die Steigungen der linearen Fits mit Temperaturabnahme rasch ab, was auf eine stark aktivierte Reaktion hindeutet, wie bereits die Variation der Reaktionstemperatur bei konstantem Q zeigen konnte (siehe Abb. 5.7).

Die ermittelten Steigungen lassen sich anhand von Gl.(5.5) als Ableitung der Wachstumsraten v_{Growth} nach $1/Q$ interpretieren. Auf diese Weise erhält man bei einer Temperatur T als Ausdruck für die Steigung:

$$\frac{\partial v_{Growth}}{\partial 1/Q} = \frac{A_G}{2A_{Cu}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_C}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) \frac{\partial \theta_C}{\partial \frac{1}{Q}} = \frac{A_G}{2A_{Cu}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_C}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) v_{dec} \exp\left(-\frac{\Delta_{dec}H}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Die Rückreaktion als Ganzes entfällt, weil die Rate für das Ablösen von C-Atomen von der G-Kante unabhängig von Q ist, sodass sich anhand der Steigung der Wachstumsgeschwindigkeit gegen $1/Q$ die Parameter von Gl. (5.6) extrahieren lassen, wenn diese als Funktion der Temperatur betrachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit ist daher nur durch die Zuwachsreaktion bestimmt. Vernachlässigt man die Temperaturabhängigkeit des Wurzelterms gegenüber jener des Exponentialterms, erhält man aus dem Arrheniusplot der Steigungen die apparente Aktivierungsenergie $E_{app} = E_{att} + \Delta_{dec}H$. Dieser Arrhenius-Plot, der mit den Steigungen der gefitteten Geraden für die drei Temperaturen von 950 °C, 1025 °C und 1075 °C aus Abb. 5.11 a) erstellt wurde, ist in Abb. 5.11 b) gezeigt. Daraus lässt sich eine apparente Aktivierungsenergie von 470 ± 20 kJ/mol für die Graphenbildung bestimmen. Unter Wachstumsbedingungen, bei denen die Rückreaktion vernachlässigbar ist, wird die Temperaturabhängigkeit von v_{growth} in Gl. (5.5) ebenfalls nur durch den ersten Term bestimmt. Bei der Analyse der Aktivierungsbarriere von Abb. 5.7 e) bestimmt man in diesem Fall dieselbe Barriere als mit der Auswertung gemäß Abb. 5.11 b), was die gute Übereinstimmung der mit den beiden Methoden erhaltenen Aktivierungsenergien im Rahmen der Fehlergrenzen erklärt.

Eine weitere wichtige Größe, welche für jede der Versuchsreihen bei einer Temperatur bestimmt werden kann, ist der Q-Wert, an dem das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist, d.h. der Parameterbereich, bei dem $Q=K$ wird. Definitionsgemäß ergibt sich in diesem Fall eine

Wachstumsgeschwindigkeit $v_{growth} = 0$ (siehe Gl. (5.5)). Aus Abb. 5.11 a) kann dieser Wert von $1/Q$ aus dem Schnittpunkt der gefitteten Geraden mit der x-Achse abgelesen werden.

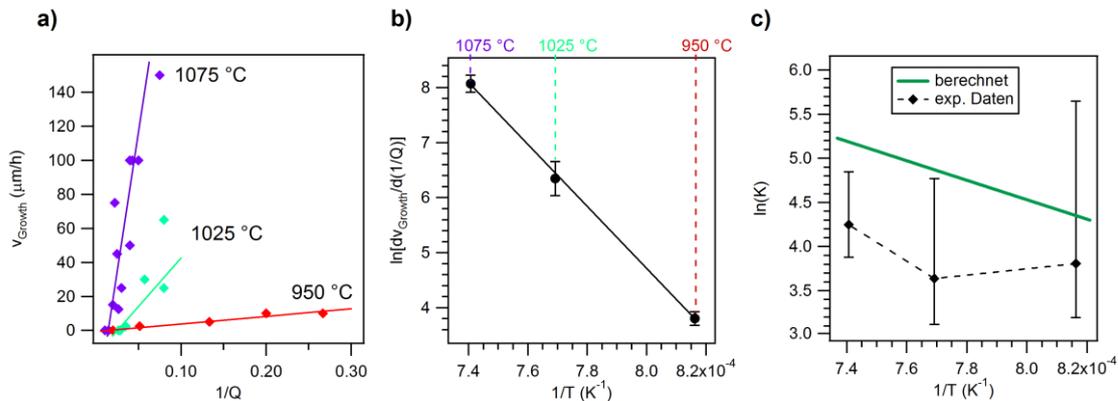


Abb. 5.11: a) Auftragung der beobachteten Wachstumsgeschwindigkeiten gegen $1/Q$ bei verschiedenen Temperaturen. b) Arrhenius Plot der Steigungen aus den gefitteten Geraden von a) ergibt eine apparente Aktivierungsenergie die G-Bildung auf Cu von 470 ± 20 kJ/mol. c) Auftragung der Gleichgewichtskonstanten K gemäß Gl. (5.7), wobei K aus den y-Achsenabschnitten der Geraden in a) experimentell bestimmt wurde. Zum Vergleich stellt die grüne Gerade K -Werte aus tabellierten NIST-Daten für Graphit dar.

Trägt man den erhaltenen Wert für K gegen $1/T$ auf, ergibt sich die Änderung des chemischen Potentials $\Delta_R G$ gegenüber $1/T$. Unter Zuhilfenahme der Gibbs-Helmholtz-Beziehung und der Annahme einer temperaturunabhängigen Reaktionsenthalpie erhält man die van't Hoff'schen Reaktionsisobare:

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta_R H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.7)$$

Für die drei untersuchten Temperaturen wurde in Abb. 5.11 c) dementsprechend $\ln K$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Fehlerbalken der Datenpunkte für 1025 °C und 950 °C (mittlerer bzw. rechter Punkt im Diagramm) weisen gegenüber dem der Versuchsreihe bei 1075 °C auf eine erhebliche Streuung hin, bedingt durch die geringere zur Verfügung stehende Anzahl an Datenpunkten. Die grüne, durchgezogene Linie im selben Diagramm stellt berechnete K -Werte von tabellierten thermodynamischen Daten aus Kap. 2.3.1 für Graphit dar. Die experimentell bestimmten Punkte folgen im Wesentlichen der grünen Linie, allerdings sind die experimentellen Werte für K um etwa einen Faktor 2 zu kleineren Werten hin verschoben. Da $\Delta_R G = -RT \ln(K)$ gilt, deutet das gegenüber der Volumenphase von Graphit auf eine etwas geringere Stabilität von Graphen auf Cu hin. Bei 1075 °C folgt aus dieser Abweichung der Werte von K um den Faktor 2 eine Stabilitätsdifferenz von $d\Delta_R G = -8,314 \text{ J}/(\text{Kmol}) \cdot 1348 \text{ K} \cdot \ln(2) = 10 \text{ kJ/mol}$, um die Graphen auf Cu weniger stabil ist als die Volumenphase von Graphit.

Um diese Abweichung durch einen experimentellen Fehler zu erklären, würde für den Gesamtdruck p und das H_2/CH_4 -Verhältnis der Gasatmosphäre eine Abweichung auch um den Faktor 2 erfordern. Bei 50 mbar müsste der tatsächliche Druck im System z.B. 100 mbar betragen,

was aufgrund des Aufbaus ausgeschlossen werden kann. Da es sich bei Graphen nur um eine einzelne Atomlage aus dem Graphitgitter handelt muss für die Graphenbildung prinzipiell noch die Oberflächenenergie betrachtet werden, die für HOPG $0,39 \text{ J/m}^2$ ^[91] oder etwa 5 kJ/mol beträgt. Experimentell wurde für G auf Cu jedoch eine Adhäsionsenergie von $0,72 \text{ J/m}^2$ ^[92] bestimmt, sodass sich insgesamt für G auf Cu ein geringfügiger Stabilitätsgewinn gegenüber G auf Graphit ergeben sollte. Gleichzeitig sind unter den Reaktionsbedingungen auch noch Verunreinigungen wie z.B. Sauerstoff oder Wasser vorhanden, welche durch eine parallele Ätzreaktion (siehe Kap. 5.2.4) möglicherweise geringere Wachstumsgeschwindigkeiten verursachen als erwartet.

Zur Veranschaulichung der Energiebeträge E_{att} , $\Delta_{dec}H$ und $\Delta_R H$ wurden diese in das Energieschema Abb. 5.12 eingezeichnet. Darin stellt $\Delta_{dec}H$ die Zersetzungsenthalpie eines CH_4 -Moleküls zu einem auf Cu adsorbierten C_{ad} und 2 H_2 -Molekülen dar und $\Delta_R H$ ist die Reaktionsenthalpie für die gesamte Bildungsreaktion von Graphen aus CH_4 . Die zusätzliche Aktivierungsbarriere E_{att} ist schließlich durch die Weiterreaktion des C_{ad} gegeben, wobei es sich z.B. um den Einbau in die G-Kante handeln kann. Zusammen ergeben diese beiden Energiebeträge schließlich die beobachtete Aktivierungsenergie $E_{app} = 460 \text{ kJ/mol}$.

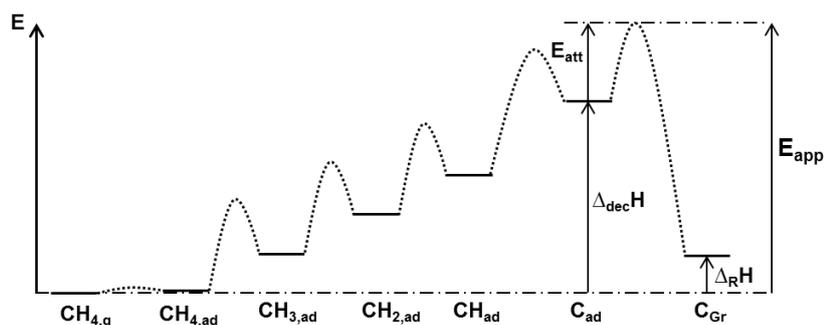


Abb. 5.12: Energetischer Verlauf der G-Bildung auf Cu über die schrittweise Zersetzung von CH_4 .

Theoretische Untersuchungen ergaben für die Zersetzungsenthalpie $\Delta_{dec}H$ von CH_4 auf Cu(111) einen Wert im Bereich von $320\text{--}360 \text{ kJ/mol}$,^[37, 38] womit für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine Aktivierungsbarriere E_{att} von $100\text{--}140 \text{ kJ/mol}$ resultiert. Die vorliegenden Ergebnisse lassen über den weiteren Reaktionsschritt des C_{ad} keine direkten Schlüsse zu. Das experimentell ermittelte E_{att} stimmt allerdings gut mit der Aktivierungsbarriere von etwa 1 eV überein, welche anhand von first principles Untersuchungen für den Einbau eines C-Atoms an eine Zick-Zack-Kante des Graphens auf Cu vorhergesagt wird.^[93]

5.2.4 Reversibilität der G-Bildungsreaktion

Um die Zersetzungsreaktion von G auf Cu zu untersuchen, wurden zunächst auf einer O_2 -vorbehandelten Probe (1 h bei 10^{-5} mbar O_2 in 1 mbar Ar) einzelne G-Flakes per CVD-Wachstum für 2 h synthetisiert. Im Anschluss wurden die CVD-Parameter bei gleicher Temperatur in den Bereich verschoben, in dem Graphen thermodynamisch instabil ist, um damit die Zersetzung der gewachsenen Flakes zu begünstigen. Der Effekt der Zersetzungsreaktion wurde dann per optischer

Mikroskopie untersucht. Als Reaktionstemperaturen wurden 950 °C und 1075 °C gewählt, um die Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Bei 950 °C wurden Flakes bei 15 mbar und einem $w = 250$ gewachsen, während für das Wachstum bei 1075 °C ein Druck von 25 mbar bei einem $w = 1000$ verwendet wurde. Nach der Wachstumsperiode bei 950 °C bzw. 1075 °C wurde direkt die Ätzprozedur eingeleitet, indem der Druck auf $p = 60$ mbar und das auf $w = 3000$ erhöht wurden. Daraus resultiert ein $Q = 3000 \cdot 60 \text{ mbar}/1000 \text{ mbar} = 180$, welches deutlich über dem berechneten Stabilitätslimit für Graphit von $K = 70$ bei 950 °C und dem $K = 160$ bei 1075 °C liegt. Nach 30 min unter diesen Bedingungen wurde die Reaktion durch rapides Abkühlen der Probe im Reaktionsgas gestoppt und die Probe mittels optischer Mikroskopie untersucht.

Die optischen Bilder in Abb. 5.13 a) und b) zeigen gewachsene G-Flakes nach der Ätzprozedur in der beschriebenen H_2 -reichen Atmosphäre für 30 min bei 950 °C und 1075 °C. Bei 950 °C lassen die verwendeten Wachstumsparameter nach 2 h CVD-Wachstum anhand des Wachstumsexperimentes Opt_6 Flakedurchmesser von 40–50 μm erwarten. In Abb. 5.13 a) kann man zwei solcher Flakes als weiße Bereiche erkennen, wobei sich am unteren Bildrand ein unregelmäßiges Flake mit ca. 40 μm Durchmesser befindet, während am oberen Bildrand ein etwas kleineres hexagonales Flake mit 20 μm Durchmesser zu sehen ist. Die Ränder der Flakes zeigen noch deutlich Ecken und gerade Kanten, wie sie auch direkt nach dem Wachstum beobachtet werden können. Allein aus dem optischen Bild in Abb. 5.13 a) ist also im Vergleich zu einer Probe direkt nach der CVD-Synthese keine Veränderung der G-Flakes erkennbar. Nach 2 h CVD-Wachstum bei 1075 °C liegt der erwartete Flakedurchmesser anhand von Opt_26 bei etwa 200 μm . In Abb. 5.13 b) ist in Übereinstimmung damit ein einziges Flake mit einem Durchmesser von 200 μm zu sehen. Nach der Ätzprozedur zeigt das Flake allerdings eine deutlich Abrundung der Flakeränder, im Unterschied zur meist hexagonalen Form direkt nach dem CVD-Wachstum. Ausserdem tauchen innerhalb der Flakes hexagonale Löcher auf, die im Gegensatz zu den äußeren Rändern klar definierte Ecken und Kanten aufweisen. Mittels Ramanspektroskopie (Abb. 5.13 c)) konnte bestätigt werden, dass es sich bei diesen Löchern um die unbedeckte Cu-Fläche handelt (siehe schwarzes Spektrum). Das verbliebene Graphen zeigt das perfekte Ramansignal mit schmalen G und 2D-Peaks (blaues Spektrum) von CVD-gewachsenem Graphen ohne Ätzschritt. Das zeigt, dass die Auflösung des Graphens ausschließlich von den Rändern bzw. im Falle der geätzten Löcher von Defektstellen innerhalb des G-Films ausgeht.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Auflösung des Graphens von den G-Inselkanten aufgrund der Umkehr der Abscheidungsreaktion in der H_2/CH_4 -Atmosphäre stattfindet oder ob eventuelle Sauerstoffverunreinigungen im H_2 (im ppm-Bereich) oder die Verunreinigung der Reaktionsatmosphäre durch Luftsauerstoff aufgrund der unvermeidbaren Undichtigkeit des Reaktoraufbaus für die beobachtete Ätzreaktion verantwortlich ist. Zur Klärung dieser Frage wurde ein CVD-gewachsener G-Film bei 1075 °C im evakuierten Reaktor für 15 min dem eindringenden Luftsauerstoff ausgesetzt. Dadurch wurde der G-Film ebenfalls stellenweise abreagiert, wie man anhand des rotgefärbten Bereichs zentral im optischen Bild in Abb. 5.13 c) nach Heizen an Luft erkennt. Im Gegensatz zu den geraden G-Kanten in den Bildern a) und b), welche in der Ätzreaktion im H_2/CH_4 -Gemisch eingesetzt hat, sind die Ränder der entstandenen Löcher in diesem

Fall jedoch nicht gerade, sondern bilden sehr unregelmäßige und verästelte Strukturen. Die sauerstoffinduzierte Ätzreaktion ist außerdem auch bei tieferen Temperaturen bis unter 950 °C noch zu beobachten. Damit unterscheidet sie sich also deutlich von dem Ätzverhalten in der H₂-reichen H₂/CH₄-Atmosphäre.

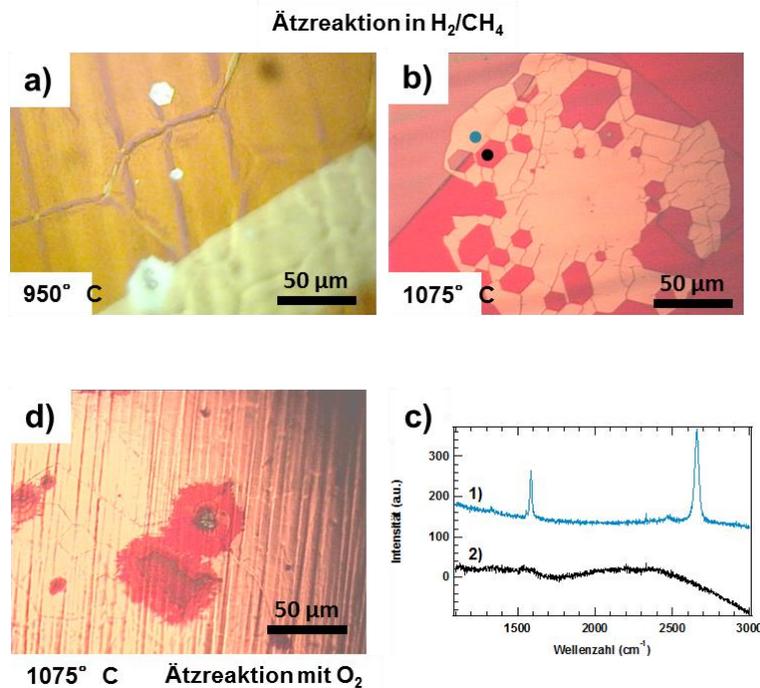


Abb. 5.13: a) und b) optische Bilder von gewachsenen G-Flakes, welche direkt nach dem CVD-Wachstum für 30 min noch einer Ätzperiode in einer H₂/CH₄-Atmosphäre bei $Q > K$ unterworfen wurden, in der Graphen thermodynamisch nicht mehr stabil ist. An zwei Stellen aus Bild b) wurden lokal Raman Spektren aufgenommen (durch schwarze und blaue Punkte gekennzeichnet) die in c) dargestellt sind. Zum Vergleich zeigt d) einen gewachsenen G-Film mit direkt im Anschluss stattgefundenener Ätzreaktion bei 1075 °C, verursacht durch eindringenden Luftsauerstoff in den evakuierten Reaktor. Die G-bedeckten Bereiche in a), b) und d) wurden jeweils durch Heizen der Probe an Luft sichtbar gemacht.

Dieser Befund legt also nahe, dass der Grund für die beobachtete Ätzreaktion in Abb. 5.13 a) und b) nicht eine oxidative Verunreinigung sondern ein H₂/CH₄-Gemisch jenseits der thermodynamischen Stabilitätsgrenze für die G-Bildung ist. In der Literatur wurde allerdings eine ähnliche Ätzreaktion von G auf Cu mit H₂ berichtet,^[94] bei der sich aber in späteren Untersuchungen herausgestellt hat, dass die Ätzreaktion auf Verunreinigungen im H₂-Gas zurückzuführen ist und bei Verwendung von speziell nachgereinigtem H₂ nicht mehr stattfindet.^[95] Die genauere Betrachtung der Reinheiten der verwendeten Gase macht zunächst deutlich, dass auch in den hier gezeigten Experimenten Verunreinigungen eine wesentliche Rolle spielen könnten. So kann der verwendete Wasserstoff (Reinheit 5.0) bis zu 2 ppm O₂ enthalten, was bei 60 mbar Gesamtdruck einem O₂-Partialdruck von etwa 10⁻⁴ mbar entspricht. Da für Sauerstoff auf Cu ein hoher Haftkoeffizient zu erwarten ist, würden bereits 10⁻⁶ mbar O₂ einer Dosis von einer ML/s entsprechen oder auf die 30 min Behandlungsdauer gerechnet resultieren damit ca. 2 · 10⁵

Monolagen Sauerstoff, was eine Ätzreaktion mit O_2 durchaus möglich erscheinen lässt. Auf der anderen Seite ist H_2 in einem großen Überschuss vorhanden und reagiert effektiv mit O_{ad} zu Wasser ab,^[34] sodass die Bedeckung von O_{ad} gering gehalten wird.

Aus diesem Grund ist die Zuordnung der beobachteten Ätzreaktion in Abb. 5.13 a) und b) zu der Umkehrung der Bildungsreaktion nach



nicht ohne weiteres möglich, besonders da die geringe katalytische Aktivität von Cu zusammen mit der hohen Stabilität des G-Gitters eine stark gehemmte Reaktion bedingt. Das wesentliche Argument für die Reversibilität der Bildungsreaktion lässt sich jedoch aus einer genaueren Analyse der Wachstumskinetik ableiten. Für die Abschätzung der zu erwartenden Ätzgeschwindigkeiten kann man genau bei $Q = K$ das Vorliegen eines dynamischen Gleichgewichtes an der G-Kante annehmen. Da an dem Punkt die makroskopische Wachstumsrate v_{Growth} gleich null sein muss, lässt sich für die Raten für den Einbau und das Ablösen von C-Atomen an der G-Kante schreiben

$$\xi_{att} = \xi_{det} \quad (5.9)$$

Damit ergibt sich mit Gl. (5.5) genau am thermodynamischen Gleichgewicht die Formel:

$$\frac{A_G}{2A_{Cu}} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_C}} \exp\left(-\frac{E_{att}}{RT}\right) v_{dec} \exp\left(-\frac{\Delta_{dec}H}{RT}\right) \frac{1}{K} = \frac{A_G}{g} v_0 \exp\left(-\frac{E_{det}}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Vergleich mit Gl. (5.6) zeigt, dass der linke Term von Gl. (5.10) durch die experimentell bestimmte Steigung von v_{Growth} gegen $1/Q$ und K ausgedrückt werden kann:

$$\frac{\partial v_{Growth}}{\partial 1/Q} \frac{1}{K} = \frac{A_G}{g} v_0 \exp\left(-\frac{E_{det}}{RT}\right) \quad (5.11)$$

Für beliebige Werte von Q kann Gl. (5.5) damit ausgedrückt werden als:

$$v_{Growth} = \frac{\partial v_{Growth}}{\partial 1/Q} \left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{K}\right) \quad (5.12)$$

Daraus wird ersichtlich, dass sich bei Bedingungen mit $Q > K$ negative Wachstumsgeschwindigkeiten ergeben, was gleichbedeutend mit einer Zersetzung von bereits gebildetem G ist. Die erwarteten Ätzgeschwindigkeiten lassen sich mit Gl. (5.12) aus der experimentell bestimmten Steigung $\frac{\partial v_{Growth}}{\partial 1/Q}$ und dem K am Gleichgewichtspunkt (Schnittpunkt mit

der x-Achse) berechnen oder aus einer Extrapolation der linearen Fits aus Abb. 5.11 für $1/Q \rightarrow 0$ (Schnittpunkt mit der y-Achse) erhalten. Diese Extrapolation ist in Abb. 5.14 zu sehen, welche einen vergrößerten Ausschnitt des Graphen für $1/Q = 0-0,05$ zeigt, wobei der Schnittpunkt der Geraden bei $1/Q = 0$ mit der y-Achse den Wert für ξ_{det} wiedergibt.

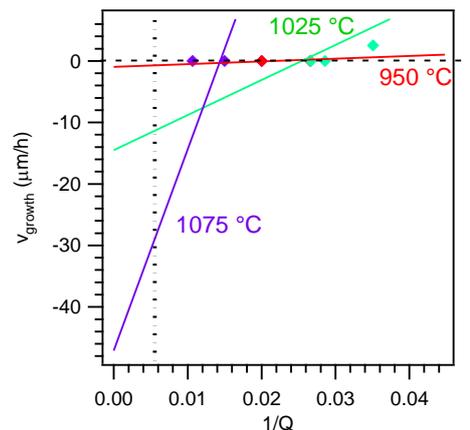


Abb. 5.14: Extrapolation der gefitteten Geraden zu den experimentellen Wachstumsraten bis hin zu $1/Q = 0$ für die Temperaturen von 950 °C, 1025 °C und 1075 °C. Aus dem y-Achsenabschnitt der Geraden lassen sich graphisch die Raten für das Ablösen von C-Atomen von der G-Kante ξ_{det} ablesen. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die angewendeten Bedingungen für die Ätzreaktion in H_2/CH_4 -Atmosphäre mit $Q = 180$. Die Schnittpunkte mit den gefitteten Wachstumsraten bei $1/Q = 1/180$ lassen die erwarteten Ätzgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur ablesen.

Die Daten zeigen, dass sich die Schnittpunkte mit dem gewählten Q-Wert von 180 nur unwesentlich von der maximalen Zersetzungsrate von 30 μm bei 1075 °C, 20 μm bei 1025 °C bzw. $\sim 1 \mu\text{m}$ bei 950 °C unterscheiden. Anhand der Abbildung kann man ablesen, dass bei 950 °C nach 30 min eine Ätzrate $< 1 \mu\text{m}$ zu erwarten ist, während bei 1075 °C bereits signifikante Ätzraten von ca. 10 μm nach 30 min erwartet werden. Diese starke Temperaturabhängigkeit spiegelt die hohe Aktivierungsbarriere wieder, welche aus Abb. 5.12 zu erwarten ist, zeigt aber gleichzeitig, dass die Rückreaktion ab 950 °C nicht zu vernachlässigen ist. Vor allem zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen von Abb. 5.13 a) und b). Auch wenn aus den Experimenten die exakten Ätzgeschwindigkeiten nicht ermittelt werden können, so stimmen die Beobachtungen qualitativ sehr gut mit den berechneten Werten überein. Damit lässt sich zwar nicht die Beteiligung von möglichen oxidierenden Verunreinigungen an der Ätzreaktion ausschließen, jedoch deuten die konkreten Ätzgeschwindigkeiten auf einen geringen Effekt von oxidierenden Verunreinigungen hin. Zudem konnte bei der direkten Reaktion von gewachsenem Graphen mit Sauerstoff in H_2 -freier Atmosphäre zwar eine Ätzreaktion beobachtet werden, allerdings führte diese Reaktion ausschließlich zur Bildung sehr unregelmäßiger Kanten (siehe Abb. 5.13 d)). Beide experimentellen Resultate deuten darauf hin, dass eine Verunreinigung von H_2 mit O_2 oder H_2O die Experimente nicht beeinflussen.

Als Erklärung, weshalb sich innerhalb der Flakes hexagonale Löcher bilden, während die äußeren Ränder des Graphens eine abgerundete Form annehmen, ergeben sich mehrere Möglichkeiten. In der Literatur wurde ein ähnlicher Effekt bei dem CVD G-Wachstum auf Pt-Folien beobachtet, auf der gewachsene Flakes ebenfalls wieder geätzt werden, sobald man sich mit den Parametern aus dem thermodynamischen Stabilitätsbereich der G-Bildung hinausbewegt.^[96] Dabei ändert sich die Form der G-Flakes auf Platin von Sechsecken hin zu einer zwölfseitigen Geometrie, wie dies Abb.

5.15 veranschaulicht. Als Erklärung wurden hierbei unterschiedlich große Ätzraten entlang verschiedener Kristallrichtungen angegeben, welche mit der Dichte an Stufenkanten der G-Kante korreliert. Kanten nahe der Sessel-Konfiguration sollten daher am schnellsten geätzt werden, während Kanten mit Zick-Zack-Konfiguration die geringste Ätzgeschwindigkeit aufweisen. Dieses Verhalten eines hexagonalen G-Flakes bei einer Ätzprozedur ist in Abb. 5.15 veranschaulicht, wobei die unterschiedlichen Pfeillängen die anisotropen Ätzgeschwindigkeiten symbolisieren.

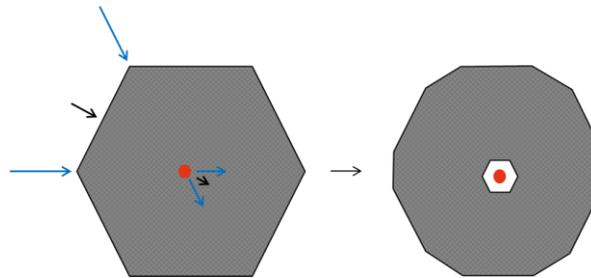


Abb. 5.15: Entwicklung der beobachteten Flakeformen bzw. Lochformen während des Ätzprozesses von gewachsenem Graphen in H_2 -Atmosphäre. Die Längen der Pfeile sollen dabei die unterschiedlichen Ätzgeschwindigkeiten andeuten, welche senkrecht zur Zick-Zack-Richtung (schwarz) am geringsten ist, während die Kanten mit Sessel-Konfiguration (blau) am schnellsten geätzt werden sollten.

Auf Pt führt dies zur Ausbildung gerader Kanten mit Sessel-Konfiguration, während auf Cu möglicherweise weniger stark richtungsabhängige Ätzgeschwindigkeiten nur zu einer Verrundung der äußeren Kanten führen. Eine Erklärung für die Bildung der hexagonalen Löcher innerhalb der G-Flakes könnte neben den anisotropen Ätzgeschwindigkeiten eine langsame Hydrierung von C_{ad} auf der Cu-Fläche sein, nachdem die Ablösung von der Flakekante stattgefunden hat. Die Löcher im Graphen besitzen im Vergleich zu den äußeren Kanten ein größeres Verhältnis von Graphenkante zu freier Cu-Fläche, wobei die Voraussetzung für die Hydrierungsreaktion von C_{ad} mit H_{ad} ist, dass ausreichend freie Cu-Fläche vorhanden ist auf der die Reaktion stattfinden kann. In Kap. 2.3.5 wurde für die Hydrierung von $CH_{3,ad}$ mit H_{ad} eine außerordentlich geringe Reaktionsgeschwindigkeit abgeschätzt, weshalb die Entstehung eines Gleichgewichts zwischen G und C_{ad} -Phase in diesen Löchern wahrscheinlich ist. Unter diesen Umständen sollte sich die energetisch die stabilste Konfiguration der G-Kante ausbilden, was bei G auf Cu die Zick-Zack-Kante darstellt.^[97] Für die äußeren Kanten der Flakes steht hingegen wesentlich mehr freie Cu-Fläche für die Hydrierung von C_{ad} zur Verfügung, sodass hier die Ätzgeschwindigkeit durch die Ablöserate von C_{ad} bestimmt ist und sich deshalb die unterschiedlichen Geometrien ausbilden.

5.2.5 Optimaler Parameterbereich zum Wachstum von MLG

Im letzten Schritt zur Optimierung der G-Synthese wurden aus der Untersuchung des Parameter-raumes bei einer Reaktionstemperatur von 1075 °C (Kap. 5.2.3) die idealen Bedingungen zur Synthese von geschlossenen MLG-Filmen ausgewählt. Die Gesichtspunkte dafür waren zunächst eine möglichst hohe Kristallinität des erhaltenen Graphens. Unter den Wachstumsbedingungen sollten deswegen die wenigen, nach der O_2 -Vorbehandlung verbliebenen Nukleationszentren zu

einkristallinen Flakes weiterwachsen, ohne dabei weitere Nukleationszentren entstehen zu lassen. Gleichzeitig sollten die Wachstumsgeschwindigkeiten groß genug sein, damit sich in wenigen Stunden ein geschlossener Film bildet, der überwiegend aus MLG besteht. Als optimale Bedingungen für die Synthese geschlossener G-Filme bei 1075 °C wurden daher die Parameter aus dem zentralen Bereich von Diagramm Abb. 5.8 a) entsprechend dem Wachstumsexperiment Opt_28 mit einem CH₄/H₂-Verhältnis $w = 1000$ und 20 mbar Gesamtdruck festgelegt. Um unter diesen Bedingungen die Bildung eines geschlossenen Filmes zu erreichen, wurde die Wachstumsphase von 1 h auf 2,5 h verlängert.

Die Homogenität und Qualität eines nach diesen Bedingungen gewachsenen G-Films zeigen exemplarisch die SEM-Übersichtsbilder in Abb. 5.16. Auf den Probenausschnitten von 1,5 x 2 mm lassen sich anhand der Kontrastunterschiede, neben den bereits beschriebenen Cu-Korngrenzen, vereinzelt noch Stellen mit deutlich hellerem Kontrast erkennen. Diese lassen sich als verbliebene Löcher im gewachsenen G-Film identifizieren, anhand derer manchmal noch die Ränder von G-Flakes erkennbar werden. Der Durchmesser der einkristallinen Bereiche im G-Film kann dadurch auf $\geq 500 \mu\text{m}$ geschätzt werden. Das ansonsten sehr gleichmäßige Aussehen des G-Films (Abb. 5.16 a) und b)) innerhalb eines Cu-Korns zeigt einen hohen Anteil von MLG an. Wie das letzte Bild Abb. 5.16 c) verdeutlicht, existieren jedoch auch vereinzelte Gebiete von meist wenigen mm² Fläche, auf denen eine ausgeprägte Anhäufung von Multilagen-G auftreten. Diese Bereiche erscheinen in SEM-Bildern mit dunklerem Kontrast (blaues Rechteck).

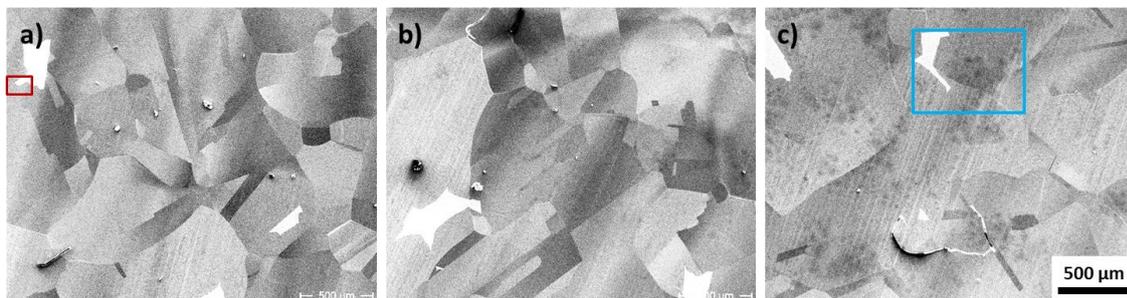


Abb. 5.16: SEM-Übersichtsbilder von verschiedenen Stellen eines fast geschlossenem MLG-Filmes auf Cu, gewachsen bei 1075 °C unter den Bedingungen von Versuch Opt_28 mit $w = 1000$ und 20 mbar.

Weitere morphologische Details der MLG-Filme offenbaren die SEM-Bilder in Abb. 5.17, die den rot markierten Bereich aus Abb. 5.16 a) darstellen. Im rechten unteren Bildrand ist wieder ein Teil des unbedeckten Bereiches auf der Cu-Oberfläche abgebildet, der im Bild völlig weiß erscheint. Daneben erzeugt eine mittig durch das Bild verlaufende Korngrenze zwischen zwei unterschiedlich orientierten Cu-Körnern noch den deutlichen hell-dunkel Kontrast im Bild. Zusätzlich lassen sich feine Linien auf dem gesamten G-Film erkennen, die Faltenwürfen (sogenannten Wrinkles) im G-Film zugeordnet werden können. Die auftretende Faltenbildung kann auf die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Cu und Graphen zurückgeführt werden, und bildet sich beim Abkühlen der Cu-Probe nach der CVD-Prozedur.^[98, 99] Der Ausschnitt zeigt einen vergrößerten Bereich um die Cu-Korngrenze, auf dem mehrere der linienförmigen Faltenwürfe vorhanden sind. Besonders im oberen linken Bildbereich fallen 3 vertikal verlaufende linienförmige Faltenwürfe

auf, die quer zum Faltenwurf einen dunkleren Kontrast im SEM-Bild aufweisen. Bedingt durch den Luftkontakt wird der dunklere Kontrast wahrscheinlich durch interkalierte Spezies (z.B. Sauerstoff oder Wasser) hervorgerufen, die entlang der Falten zwischen G und Cu-Unterlage diffundieren können. Dunkle Inseln direkt an den Falten weisen auf eine einsetzende Oxidbildung des Kupfers hin. Von der homogenen Fläche zwischen den Wrinkles (durch den grünen Kreis markiert) zeigt das Ramanspektrum nur eine schmale G- sowie 2D-Bande, sodass zusammen mit den SEM-Bildern die Zuordnung zu MLG gemacht werden kann, welches an den Faltenwürfen durch interkalierte Spezies von der Cu-Unterlage getrennt wird.

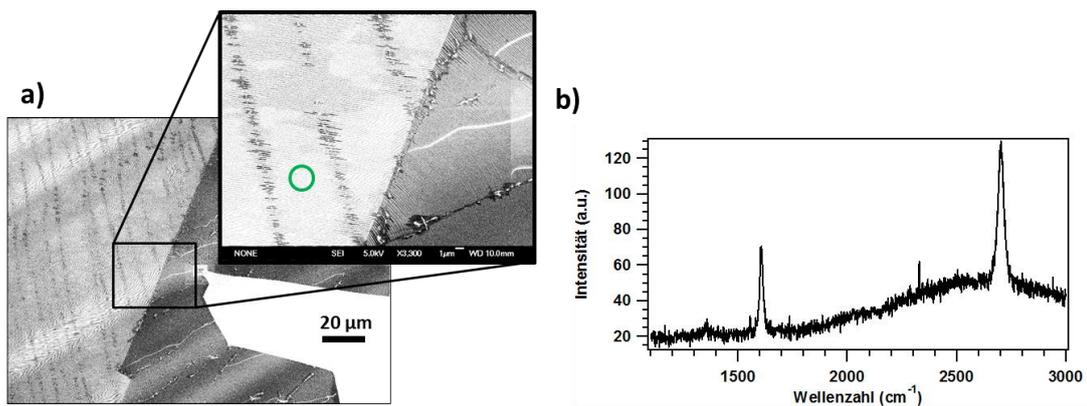


Abb. 5.17: Stark vergrößerte Aufnahme des rot gekennzeichneten Stelle aus Abb. 5.16 a), welche zusätzliche Struktur im geschlossenen G-Film erkennbar werden lässt. b) Ramanspektrum von dem durch einen grünen Kreis markierten Bereich in a) zeigt die typischen Banden von MLG.

Der blau markierte Multilagen-Bereich aus Abb. 5.16 c) ist ebenfalls nochmals vergrößert in Abb. 5.18 a) dargestellt. Der zentrale Bereich mit der großflächigen Anhäufung von Multilagen-G konnte in optischer Mikroskopie identifiziert werden. Das im Multilagenbereich aufgenommene Ramanspektrum (schwarze Linie in Abb. 5.18 b)) zeigt jedoch überraschenderweise ebenfalls die Merkmale von MLG. Allerdings zeigt die 2D-Bande bei genauerer Betrachtung zusätzlich zum großen und scharfen Hauptpeak wie er bei MLG auftritt eine Schulter bei höheren und eine bei kleineren Wellenzahlen. Beide Schultern können dem für Bilagen-G typischen Ramanspektrum mit einer AB-Stapelfolge zugeordnet werden (siehe Pfeile in Abb. 5.18 b)). Zufällig konnte an einer Stelle in der direkten Umgebung des ersten Messpunktes ein Faltenwurf in dem Multilagen-Bereich entdeckt werden, welcher sich opt. bei hoher Vergrößerung als sehr feine, dunkle Linie äußert. Auf dieser Falte wurde das rote Spektrum aufgenommen, welches praktisch identisch zu dem des faltenfreien Bereichs ist. Einzig die Intensität ist etwa um das doppelte angestiegen. Im Gegensatz zu den Intensitäten der G und 2D-Banden ist die Intensität der D-Bande hingegen unverändert (s. vergrößerter Ausschnitt Abb. 5.18 b)), wobei die Peakhöhe in beiden Spektren nur knapp über der Intensität des Rauschens liegt. Zumindest bei Multilagen-G kann daher kein negativer Einfluss auf die Defektkonzentration des Graphens bei der Faltenbildung nachgewiesen werden.

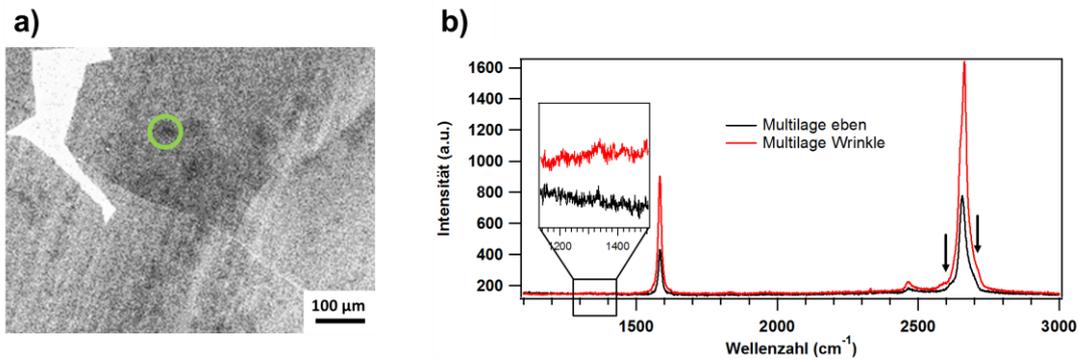


Abb. 5.18: Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.16 c), der anhand eines dunkleren Kontrastes in der Mitte des Bildes eine Multilagen-Insel erkennen lässt. Daneben sind zwei Ramanspektren dieser Stelle gezeigt, von denen das schwarze Spektrum von einem glatten Bereich stammt, während das rote Spektrum auf einem Faltenwurf (Wrinkle) gemessen wurde.

Neben der Abbildung der Proben mittels SEM wurde eine zweite Möglichkeit zur optischen Sichtbarmachung der G-Multilagen gefunden. Dabei wurde eine Cu-Probe mit vollständig CVD-gewachsenem G-Film in eine UHV-Kammer eingeschleust und dort für 5 min mit Ar^+ -Ionen bei einer Ionenenergie von 1 keV und ca. $10 \mu\text{A}$ Probenstrom beschossen. Aus dem Probenstrom resultiert bezogen auf 1 cm^2 ein Ionenstrom von $3,7 \cdot 10^{15}$ Ionen/min was einer nominellen Abtragsrate von etwa 1 Atomlage Graphen pro min entspricht, wenn jedes auftreffende Ar^+ -Ion ein C-Atom abträgt. Nach der Behandlung wurde die ionengeätzte Probe ausgeschleust und bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft auf einer Heizplatte geheizt, um das freigelegte Cu oberflächlich anzuoxidierten. Die Probenoberfläche nach dieser Behandlung ist in optischer Mikroskopie in Abb. 5.19 gezeigt, wobei zwei $0,9 \times 1,1 \text{ mm}^2$ große repräsentative Ausschnitte mit charakteristischen Merkmalen ausgewählt wurden. Die Bilder zeigen anhand der Färbung auf der gesamten Probe die oberflächliche Oxidation an, wie es für Cu-Proben ohne G-Belag typisch ist. Abgesehen von den verschiedenen Körnern der Cu-Folie in Abb. 5.19 a) kann eine einheitliche Färbung der Fläche beobachtet werden. Daneben gibt es auf der gesamten Fläche verteilt jedoch vereinzelt Stellen wie in Abb. 5.19 b), auf denen charakteristisch geformte Flächen mit farblich unterschiedlichem Kontrast auftauchen, was auf ein lokal unterschiedliches Oxidationsverhalten der Cu-Oberfläche hindeutet. Diese Flächen mit unterschiedlicher Färbung weisen oft hexagonale Formen auf, wie der vergrößerte Bildausschnitt in Abb. 5.19 b) zeigt. Diese sind typisch für gewachsene G-Multilageninseln. Der Anteil der Bereiche im Vergleich zur übrigen Fläche des MLG-Films beträgt nur etwa 1–5 %. Ähnlich wie in den SEM-Aufnahmen von Abb. 5.16 c) und Abb. 5.17 a) zeigt sich auch in Abb. 5.19 b) eine stark inhomogene Verteilung mit einer Häufung mehrerer Multilagenflakes von 50–100 μm Durchmesser an vereinzelt Stellen, wobei sich vereinzelt größere Inseln von bis zu 0,5 mm Durchmesser bilden können. Lokal wächst damit der Anteil an Multilagen-G wie im Bildausschnitt von Abb. 5.19 b) auf nahezu 50 % an. Der vergrößerte Bildausschnitt in Abb. 5.19 b) zeigt hexagonale Inseln in einzelnen Farbabstufungen. Die im Ausschnitt angedeutete Zuordnung der Farbabstufungen zu unterschiedlichen G-Lagen in Multilageninseln kann bis zu einer Dicke von sieben Lagen durchgeführt werden. Mittels optischer

Mikroskopie konnte keine Ursache festgestellt werden, weshalb gerade an speziellen Stellen auf der Probe diese Anhäufung von Multilagen auftritt.

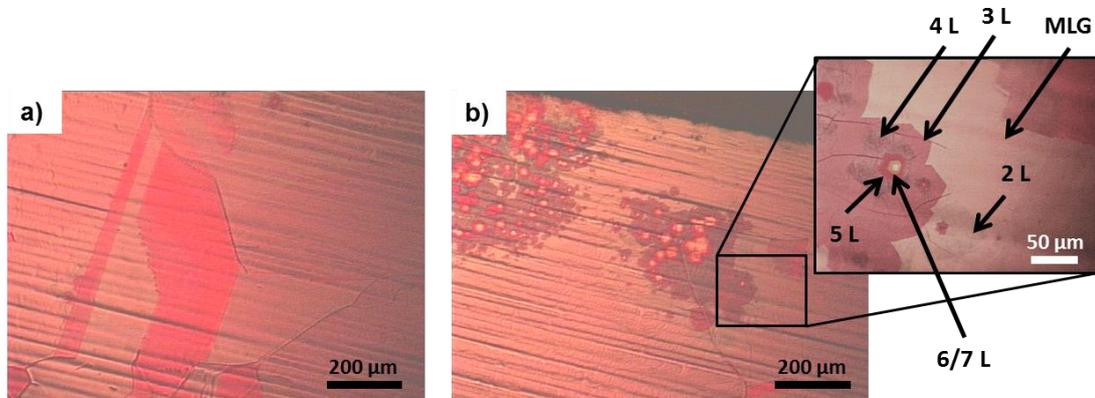


Abb. 5.19: Optische Bilder eines vollständigen G-Films auf Cu nach Behandlung durch Ar^+ -Beschuss und Kontrasterzeugung durch Heizen der Probe an Luft. Die Farbunterschiede lassen deutlich das lokal unterschiedliche Oxidationsverhalten der Oberfläche erkennen: Neben dem Kontrast aufgrund der Kornstruktur der Cu-Unterlage in a) werden in b) vereinzelt Inseln aus ursprünglich anwesenden Multilagen-G sichtbar. Anhand der Kontrastabstufungen lässt sich auf die ursprüngliche Anzahl an G-Lagen schließen (Vergrößerter Ausschnitt von b)).

Unklar war zunächst auch, weshalb nach der nominellen Entfernung der G-Monolage die Ausbildung eines solch starken Kontrastes beobachtet werden kann. Zur Klärung der Ursache für den beobachteten Kontrastunterschied wurde zunächst eine weitere Probe mit nur einzelnen gewachsenen G-Flakes derselben Prozedur mit 5 minütigem Ar^+ -Beschuss (1 keV, 10 μA) und Heizen an Luft unterworfen. In Abb. 5.20 a) ist ein optisches Bild von dieser Probe gezeigt. Man erkennt anhand der Färbung, dass wieder die gesamte Cu-Oberfläche oxidiert worden ist, jedoch variiert das Ausmaß der Oxidbildung lokal wieder sehr stark, wie dies an den verschiedenen Farbtönen erkennbar ist. Neben den Farbunterschieden bedingt durch die verschiedenen Cu-Körner, tritt in der Mitte des Bildes eine weitere auffällige Struktur mit hexagonaler Form hervor. Dieser Bereich hat die Form eines regulären Sechsecks mit weiteren, ineinander geschachtelten Sechsecken, wobei alle sich verkleinernden Sechsecke dieselbe Orientierung aufweisen. Aufgrund dieser Struktur lässt sich der Bereich einem G-Flake mit Multilagen zuordnen, welches sich vor dem Sputtern an dieser Stelle befunden hatte.

An den Stellen, die durch farbige Punkte in dem optischen Bild markiert sind, wurden nun lokal die in Abb. 5.20 b) dargestellten Ramanspektren aufgenommen. Außerhalb der hexagonalen Flächen, d.h. auf der ursprünglich nicht mit Graphen bedeckten Fläche, ist in dem violetten Spektrum nur ein Untergrund der Cu-Unterlage ohne charakteristische Banden vorhanden. Innerhalb der hexagonalen Struktur erkennt man sofort, dass in keinem der Spektren mehr die für Graphen typische 2D-Bande auftaucht. Stattdessen sind bei allen Spektren von Stellen innerhalb des hexagonalen Bereiches Ramanbanden im Bereich von $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ mit variierender Intensität anwesend, was ein Indiz für amorphem $\text{sp}^2\text{-C}$ ist. Dieser Befund gibt einen Hinweis, dass selbst nach der nominellen Abtragung der obersten Atomlagen der Probenoberfläche auf den vorher G-

bedeckten Bereichen noch eine kleine Menge an Kohlenstoff mit sp^2 -Charakter verblieben ist und das Oxidationsverhalten der Cu-Unterlage beim Heizen der Probe an Luft beeinflusst.

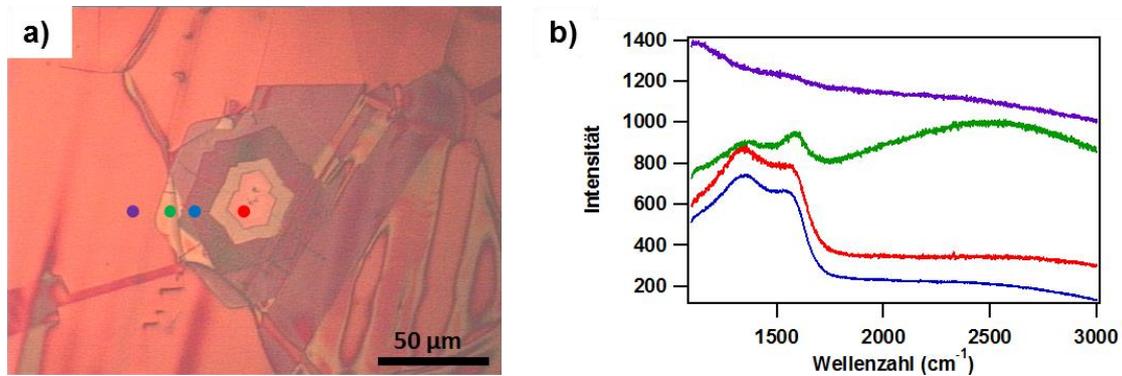


Abb. 5.20: Optische Mikroskopaufnahmen von einem G-Flake auf Cu nach Behandlung durch Ar^+ -Beschuss und Kontrasterzeugung durch Heizen der Probe an Luft. Die farblich gekennzeichneten Punkte markieren die Stellen auf der Probe, von denen die zugehörigen Ramanspektren aus b) gemessen wurden. In diesen Spektren weist eine breite Bande bei $1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ auf verbliebenem amorphem sp^2 -Kohlenstoff hin.

Die Versuche zum Wachstum geschlossener Filme zeigen anhand der SEM-Messungen (Abb. 5.16), dass durch genügend lange CVD-Behandlung einzelne Flakes zu einem zusammen hängenden, qualitativ hochwertigen MLG-Film gewachsen werden können. Indem die wenigen verbliebenen Flakes ohne verbleibende Zwischenräume zusammenwachsen, sollten diese Filme eine ähnlich hohe Kristallinität wie Proben mit einzelnen isolierten Flakes besitzen. Die ausgedehnten Multilagen-Inseln in Abb. 5.16 c) deuten allerdings darauf hin, dass mit zunehmender Reaktionsdauer die Tendenz zur Entwicklung eines signifikanten Anteils an Mehrfachlagen im Film besteht. Die Beobachtung von bis zu 7 G-Lagen in Abb. 5.19 b) zeigt, dass auf Cu die Bildung von Monolagen-Graphen aufgrund einer kinetischen Hemmung und nicht aufgrund einer thermodynamischen Begünstigung gebildet wird. Aus diesem Grund scheint das System bei ausreichender Wachstumszeit Multilagen zu bilden, was bei der hohen Lagenanzahl thermodynamisch bereits ähnlich wie Graphit ist.

Anhand von LEEM-Untersuchungen konnte von Nie *et al.*^[100] zeigen, dass Multilagengraphen, abweichend vom sonst üblichen Inselwachstum (Abb. 5.21 a)), unterhalb der obersten G-Lage an der Grenzfläche zur Cu-Unterlage entsteht, wie (Abb. 5.21 b)). Als Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten wurde als Mechanismus die Bildung der weiteren G-Lagen in c) die Diffusion von aktiver C-Spezies zwischen Cu und der G-Auflage angesehen. Eine wesentliche Erkenntnis aus Versuch Opt_19 ist, dass der Gesamtdruck in der Gasphase ein ausschlaggebender Faktor für das Verhältnis von gebildetem MLG zu Multilagen-G ist. So scheint bei zunehmenden Druck ab etwa 100 mbar die bevorzugte Bildung von Mehrfachlagen-G stattzufinden. Dabei konnte aus den Experimenten nicht geklärt werden, ob der ansteigende CH_4 - oder der größere H_2 -Partialdruck der ausschlaggebende Faktor ist.

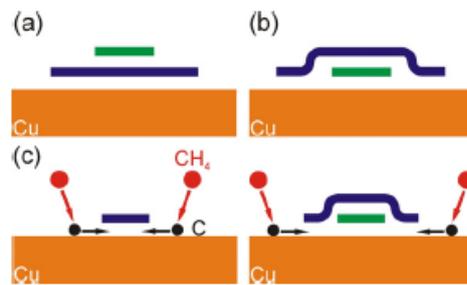


Abb. 5.21: a) Typisches Inselwachstum auf Oberflächen wie es z.B. bei Metallen beobachtet wird. b) Umgekehrtes Wachstumsverhalten wie es für Multilagen-G beobachtet werden kann. c) Erklärung zur Bildung weiterer G-Lagen unter der der ersten, bereits bestehenden ML durch Diffusion von C-Spezies zwischen G und die Cu-Oberfläche (entnommen aus^[100]).

Als Erklärung für die begünstigende Wirkung eines ansteigenden H_2 -Drucks auf die Bildung von Mehrfachlagen-G wird in der Literatur die zunehmende Absättigung der G-Kante mit H- anstelle von Cu-Atomen gegeben.^[101] Dies könnte den Durchtritt der C-Spezies unterhalb der G-Inselkante erleichtern und damit das Wachstum der Multilagen begünstigen. Ein ansteigender CH_4 -Partialdruck würde andererseits das Angebot an C durch die dissoziative Adsorption von CH_4 erhöhen, wodurch evtl. weitere Prozesse z.B. unter Beteiligung des Volumens der Cu-Folie denkbar wären. Allgemein scheint die stark bevorzugte Bildung von MLG gegenüber Multilagen-G damit in erster Linie ein kinetisch kontrollierter Prozess zu sein, bei dem das Wachstum der Monolage ausreichend schnell stattfindet, um die Oberfläche zu bedecken und damit zu passivieren bevor sich weitere G-Lagen bilden können.

6 Experimente zur C-Beladung der Cu-Unterlage

Für die CVD-Synthese von Graphen auf Cu wird das Volumen des Metallsubstrates aufgrund der außerordentlich kleinen Löslichkeit von C in Cu in der Regel nicht beachtet. Außerdem werden in der Literatur CVD-Experimente mit isotonenmarkiertem Methan beschrieben werden, bei denen bei zeitlich periodischem Wechsel zwischen isotonenreinem $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_4$ keine Durchmischung der C-Isotope im gebildeten G beobachtet wird.^[102, 103] Daraus wurde abgeleitet, dass die G-Bildung nicht über das Volumen stattfindet, sondern ein rein über die Oberfläche verlaufender Prozess ist.

Aber selbst wenige ppm an gelöstem Kohlenstoff im Cu-Volumen können für Oberflächenprozesse noch eine signifikante Menge darstellen. So enthält eine 25 μm dicke Cu-Folie ca. 10^5 Atomlagen Cu (mit einem Lagenabstand $d = 1,8 \text{ \AA}$), was bei 10 ppm gelöstem C einer Menge entspricht, die für eine Vollbedeckung der Oberfläche mit C ausreicht. Selbst wenn dieser Kohlenstoff unter stationären Wachstumsbedingungen nicht an der G-Bildung beteiligt ist, könnte im Cu-Volumen befindlicher Kohlenstoff unter gewissen Bedingungen z.B. am Beginn der CVD-Wachstumsphase, einen entscheidenden Faktor darstellen. Die im Folgenden gezeigten Experimente wurden daher mit dem Zweck konzipiert, um im Cu Volumen eine definierte Menge Kohlenstoff zu deponieren, diesen nachzuweisen und um danach mögliche Einflüsse auf die Nukleation sowie das Wachstum von Graphen während des CVD-Prozesses zu finden.

6.1 Experimente zur Segregation von im Probenvolumen befindlichem Kohlenstoff

Nachdem in Kap. 4.6 gezeigt werden konnte, dass durch eine Vorbehandlung mit Sauerstoff der Kohlenstoff aus den Cu-Folien effektiv entfernt werden kann, wurde nun versucht, das Volumen zunächst wieder bewusst mit C zu befüllen. Dafür wurde eine Zusammensetzung der H_2/CH_4 -Atmosphäre gewählt, unter welchen thermodynamisch keine G-Bildung stattfinden kann und damit die G-Bedeckung an der Oberfläche ausgeschlossen ist. Durch Anwendung hoher CH_4 -Partialdrücke sollte dabei eine Adsorptionslimitierung des CH_4 ausgeschlossen werden, um die Sättigung des Volumens bis zum thermodynamischen Gleichgewicht mit gelöstem C zu gewährleisten. Da an der Oberfläche der Proben mittels XPS C im Submonolagenbereich nachgewiesen werden kann, führte das zu der Idee, die im Volumen gelöste Menge an Kohlenstoff an die Oberfläche segregieren zu lassen und dort mittels XPS nachzuweisen. Die gelöste Kohlenstoffmenge im Volumen wurde durch Heizen in einer H_2/CH_4 -Atmosphäre eingestellt. Durch langsames Abkühlen einer Probe sollte möglichst viel des gelösten C an die Oberfläche segregiert werden, wie die rechte Seite in Abb. 6.1 veranschaulicht, im Gegensatz zu einer schnell abgekühlten Probe (Situation links im Bild), bei der erwartet wurde, dass der gelöste Kohlenstoff

im Volumen eingeschlossen bleibt. Die unterschiedlich generierten Gleichgewichts-Befüllungen mit C sollten anschließend mittels *ex situ* XPS quantifiziert werden.

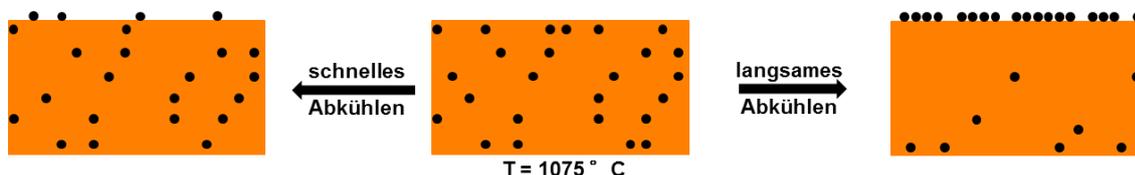


Abb. 6.1: Schema zur Vorgehensweise, durch die mittels XPS eine Bestimmung der Volumenlöslichkeit von C in Cu durch Anwendung verschiedener Abkühlraten erreicht werden sollte.

6.1.1 Durchführung

Durch Dosieren von Sauerstoff mit einem Partialdruck von 10^{-5} mbar bei $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 1 h wurden jeweils zwei Cu-Proben im gleichen Reaktorexperiment zunächst C-entleert (s. Kap. 4.6). Nach Temperaturerhöhung auf $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ folgte eine ebenfalls für beide Proben gleiche C-Beladungsphase in einem H_2/CH_4 -Gemisch durch 3 h Heizen der Proben bei 150 mbar Gesamtdruck mit variablen Mischungsverhältnissen, die aus Tab. 6.1 entnommen werden können. Bei $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ sollte die G-Bildung bei $K = 160$ einsetzen, wodurch man in den Versuchen Seg_1 die G-Bildung erwarten könnte, in Seg_2 diese jedoch aus thermodynamischer Sicht nicht möglich ist.

Tab. 6.1: Bedingungen für die Beladung von Cu-Folien durch Heizen in einer H_2/CH_4 -Mischung bei $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$

Versuch	$w = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)}$	p (mbar)	Dauer (min)	$Q = \frac{p^2(\text{H}_2)}{p(\text{CH}_4)}$	Abkühlrate (K/s)
Seg_1_s	625	150	180	94	20
Seg_1_l	625	150	180	94	0,1
Seg_2_s	4400	150	180	560	20
Seg_2_l	4400	150	180	560	0,1

Anschließend wurde jeweils die erste der beiden Proben noch in der Reaktionsgasatmosphäre durch Herausziehen aus der heißen Reaktorzone schlagartig abgekühlt, während die zweite Probe im Ofen verblieb und nach Ausschalten des Gasflusses im evakuierten Reaktor langsam abgekühlte.

6.1.2 Ergebnisse

Die im Reaktionsgas schlagartig abgekühlten Proben Abb. 6.2 a) und d) zeigen bei beiden Versuchen nach der Oxidation an Luft unter dem optischen Mikroskop nur die typische Kornstruktur der Cu-Unterlage, während die Oberfläche ansonsten sehr glatt und ohne weitere Strukturen erscheint. Die dreistündige Heizperiode in einem H_2/CH_4 -Gemisch bei sowohl $Q = 94$ als auch bei $Q = 560$ hat also zu keiner erkennbaren Graphenbildung geführt. Im Gegensatz dazu sind bei der langsam im Vakuum abgekühlten Probe in Abb. 6.2 b) mit $Q = 94$ nach dem Heizen an Luft

auf der kompletten Oberfläche unregelmäßige Strukturen im Größenbereich von 10–20 μm sichtbar. Der Kontrast entstand dabei dadurch, dass die Cu-Fläche innerhalb der unregelmäßigen Strukturen ihr helles Aussehen behielt, während sie sich an den Rändern beim Heizen an Luft deutlich dunkel verfärbt hat. Der vergrößerte Ausschnitt verdeutlicht die dendritische Form der Inseln, die an vielen Stellen stark derjenigen von Eisblumen ähnelt.

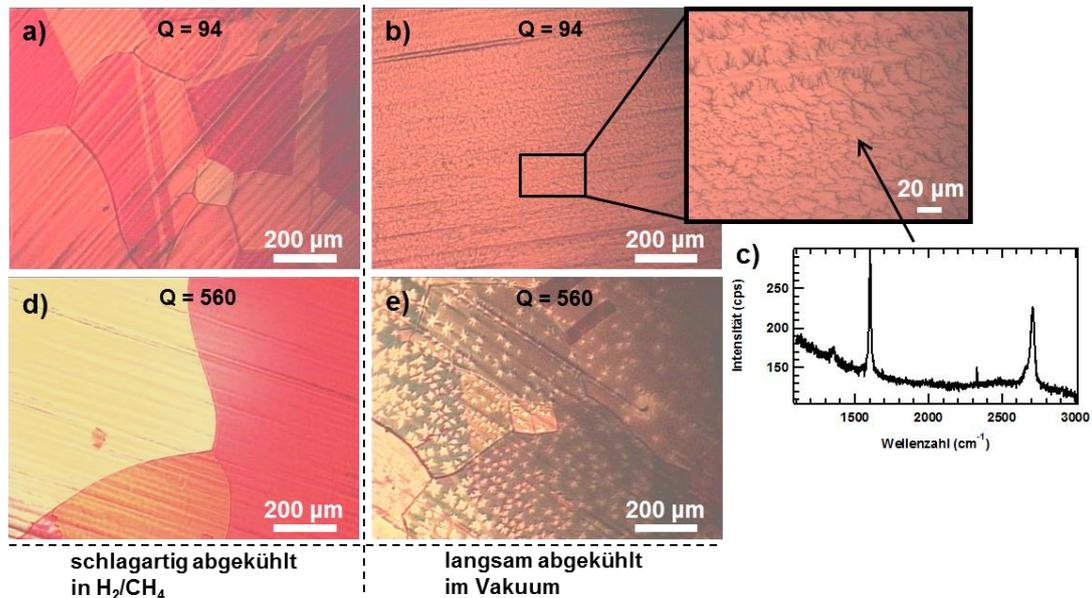


Abb. 6.2: Optische Mikroskopaufnahmen von vier Cu-Folien nach dem Anoxidieren an Luft, die den Einfluss unterschiedlicher C-Beladung und des Abkühlvorgangs auf die G-Bildung zeigen. Die Proben in der oberen Reihe a) und b) wurden durch Heizen in einem H_2/CH_4 -Gemisch mit $Q = 94$ beladen, während in der unteren Bildreihe d) und e) ein $Q = 560$ angewendet wurde. Die Proben in den linken Bildern wurden im Anschluss an die C-Beladung schlagartig unter Reaktionsgasatmosphäre abgekühlt, während die Proben rechts langsam im Vakuum abgekühlt wurden. c) Das Ramanspektrum einer der hellen Strukturen zeigt die typischen Banden von Graphen.

Anhand des Ramanspektrums, das von einer der dendritischen Inseln in b) aufgenommen wurde und in Abb. 6.2 c) dargestellt ist, können diese eindeutig als Graphen identifiziert werden. Das hohe G/2D-Intensitätsverhältnis, sowie die unsymmetrische Form des 2D-Peaks zeigen allerdings, dass es sich dabei um Mehrlagengraphen handelt. Zugleich deutet das Auftreten einer D-Bande auf eine erhöhte Defektkonzentration hin. Die langsam abgekühlte Probe Seg_2_l, die mit einem kleineren CH_4 -Anteil im Reaktionsgasstrom mit C beladen wurde, zeigt hingegen eine überwiegend freie Cu-Oberfläche, die nach dem Heizen an Luft oxidiert wird und nun dunkel erscheint. Im vergrößerten Bild aus Abb. 6.2 e) tauchen jedoch vereinzelt helle Strukturen mit 20–40 μm Durchmesser auf, die aufgrund ihrer sternförmigen Form ebenfalls gebildeten G-Flakes zugeordnet werden können. Damit zeigen beide langsam abgekühlten Proben zumindest lokal die Bildung von Graphen, obwohl diese während der Reaktorbehandlung nicht stattgefunden haben kann und in den Experimenten mit schneller Abkühlrate auch nicht gefunden wurde.

Zu den vier Proben aus Abb. 6.2 wurden jeweils C 1s-Spektren gemessen, welche in Abb. 6.3 a) dargestellt sind. Zur Bestimmung der C-Bedeckung wurden die auf das Cu 3s-Signal skalierten C 1s-Intensitäten in Abb. 6.3 b) aufgetragen. Dabei weisen die beiden schlagartig abgekühlten Proben Seg_1_s und Seg_2_s (schwarze Spektren in Abb. 6.3 a)) ein intensives C-Signal mit ähnlicher Intensität auf. Die zugehörigen skalierten Signalintensitäten (schwarzer Graph aus Abb. 6.3 b)) geben bei beiden Proben eine Kohlenstoffbedeckung wieder, die der von Bilagengraphen entspricht. Die Positionen der Peakmaxima bei einer Bindungsenergie von etwa 284,7 eV lassen sich aufgrund der Peakbreite nicht zweifelsfrei von jener von Graphit-Kohlenstoff (284,5 eV) unterscheiden.

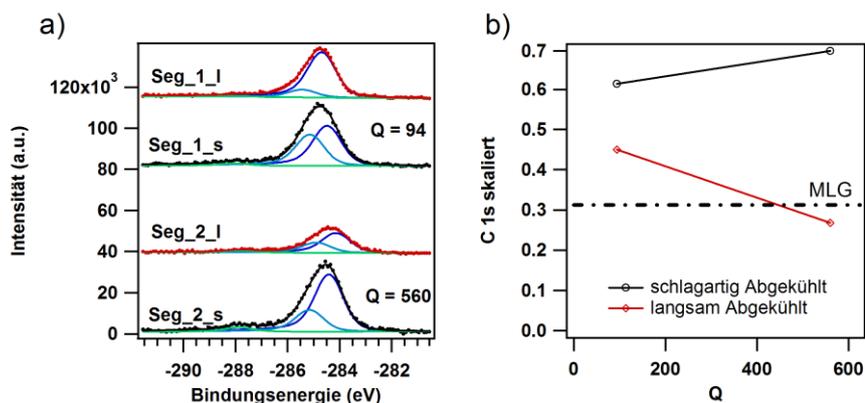


Abb. 6.3: a) C 1s-Spektren zu den Proben aus Tab. 6.1 nach 3 h C-Beladung bei 1075 °C in einer H₂/CH₄-Atmosphäre von 150 mbar Gesamtdruck mit unterschiedlichen Gaszusammensetzungen (Q = 94 und Q = 560). Die schwarzen Spektren gehören jeweils zu den schnell abgekühlten Proben bzw. die roten Spektren zu den langsam im Vakuum abgekühlten Proben. In Graph b) sind die auf das Cu 3s-Signal skalierten Signalintensitäten gegen das verwendete Q während der C-Beladung aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt die zu erwartende skalierte C 1s-Intensität einer Monolage Graphen wieder.

Bei den langsam abgekühlten Proben lässt sich anhand der C 1s-Spektren (rote Spektren in Abb. 6.3 a)) in beiden Fällen eine signifikante Abnahme der C-Bedeckung beobachten, was besonders bei der langsam abgekühlten Probe nach der C-Beladung bei Q = 560 deutlich wird. Die skalierten Intensitäten in Abb. 6.3 b) weisen bei den langsam abgekühlten Proben im Vergleich zu den schlagartig abgekühlten Proben eine wesentlich geringere C-Bedeckung an der Oberfläche auf. Die langsam abgekühlte Probe, die unter dem größeren Q-Wert beladen wurde, weist dabei eine signifikant kleinere C-Bedeckung gegenüber der bei einem Q = 94 befüllten Probe auf. Dieser Trend ist konsistent mit den optisch beobachteten G-Inseln in Abb. 6.2 b) und d). Warum jedoch eine hohe Kohlenstoffbeladung an der Oberfläche entsprechend einer Graphenbilage bei den schnell abgekühlten Proben vorliegt, bleibt ungeklärt.

Für eine einfache Abschätzung der durch Segregation aus dem Cu-Volumen zu erwartenden C-Mengen, lässt sich anhand der Literaturdaten von Lopez *et al.* die Löslichkeit von C in Cu im Gleichgewicht mit Graphit berechnen. Demnach sollte die absolute Menge an gelöstem C in einer 25 µm dicken Cu Folie (7,4 at. ppm bei 1293 K) einer Menge von $1,56 \cdot 10^{15}$ C Atomen pro cm²

entsprechen, was äquivalent zu einer Oberflächenbedeckung von 40 % mit MLG wäre. Diese Löslichkeit sollte sich nominell einstellen, wenn in der Gasatmosphäre genau das $p(\text{H}_2)$ und der w -Wert eingestellt werden, welches einer Massenwirkungskonstante Q gleich der Gleichgewichtskonstante K bei der jeweiligen Temperatur entspricht. Wird die Beladung mit C hingegen in einer CH_4/H_2 -Mischung mit $Q > K$ durchgeführt, so sollte die Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend kleiner werden.^[104] Unter der Annahme, dass die chemischen Potentiale für Kohlenstoff im Cu-Volumen und der Gasphase gleich sind, d.h. $\mu_{\text{Cu}}^{\text{C}} = \mu_{\text{Gas}}^{\text{C}}$, gilt zwischen dem Stoffmengenanteil x_{C} von C im Cu und dem eingestellten Q der Gasphase

$$x_{\text{C}} \sim \frac{1}{Q}$$

Entsprechend sollte sich bei einem $Q = 560$ nur ein sechstel der C-Menge im Cu lösen wie bei C-Beladung mit Einstellen von $Q = 94$. Wie aus den C 1s Intensitäten der XP-Messungen Abb. 6.3 ersichtlich wird, zeigen die schlagartig abgekühlten Proben keinen solchen beobachtbaren Einfluss der Befüllungsbedingungen. Beachtet man außerdem, dass sich bei der Segregation der gelöste Kohlenstoff auf die beiden Seiten der Probe verteilt, so kann die berechnete Menge an gelöstem Material (ca. 0,2 MLG/Seite) im Vergleich zu den 2 MLG aus den XP-Spektren bei Seg_1_s und Seg_2_s nur etwa 10 % der C-Bedeckung erklären. Dabei ist noch nicht beachtet worden, dass mit abnehmender Probentemperatur die Diffusivität von C abnimmt, sodass ein Anteil des gelösten Kohlenstoffs im Volumen verbleiben sollte.

Zumindest einen qualitativ richtigen Trend bei der C 1s-Intensität mit der Gleichgewichtslage in der Gasphase zeigen die langsam im Vakuum abgekühlten Proben. Allerdings ist aus dem Vergleich der C-Bedeckungen zwischen den langsam und den schlagartig abgekühlten Proben kein Effekt zu beobachten, der auf die langsame Segregation von C an die Oberfläche zurückzuführen wäre wie dies in Abb. 6.1 skizziert wurde. Stattdessen findet man einen genau gegenläufigen Trend bei den C-Bedeckungen der schnell und langsam abgekühlten Proben (Abb. 6.3). Um die widersprüchlichen Ergebnisse zu erklären, könnte man annehmen, dass ausreichend schnelle Diffusion der segregierenden C-Atome aus dem Volumen vorliegt, sodass bereits während des schnellen Abkühlens der größte Teil des gelösten C an die Oberfläche segregieren kann. Dadurch würde auch bei einer kleinen Abkühlrate nur noch unwesentlich mehr C an die Oberfläche gelangen können. Allerdings hätte der C beim langsamen Abkühlen länger Zeit, um weitere Reaktionen an der Oberfläche einzugehen. Während der mehrstündigen Abkühlphase könnte z.B. die Reorganisation des C zu kompakteren Partikeln stattfinden, was die Detektierbarkeit im XPS verringern und so eine kleinere C-Bedeckung vortäuschen würde. Besonders könnten aber auch oxidierende Verunreinigungen aus der Gasphase langsam mit dem C abreagieren und diesen so von der Oberfläche entfernen, wie dies in Abb. 6.4 veranschaulicht wird.

Einen wichtigen Hinweis auf noch weiter stattfindende Prozesse während der langsamen Abkühlphase im Vakuum von Seg_1_l und Seg_2_l gibt besonders die optisch beobachtbare Bildung von G-Flakes (Abb. 6.2 b) und d)). Die Größe und Form der gebildeten Flakes lässt darauf schließen, dass nach dem Evakuieren des Reaktors innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne eine

hohe Übersättigung an C_{ad} auf der Cu-Oberfläche erzeugt wurde, die zur Bildung von Graphen führte. Aus dem Vergleich der gebildeten Flakegrößen und -formen mit Wachstumsexperimenten (Opt_1-4) lässt sich außerdem ableiten, dass die G-Bildung bei Temperaturen ≥ 900 °C stattgefunden hat. Diese könnte auf die abnehmende C-Löslichkeit im Cu-Volumen bei Temperaturenniedrigung zurückgeführt werden, die eine Segregation von C an die Oberfläche erwarten lässt.

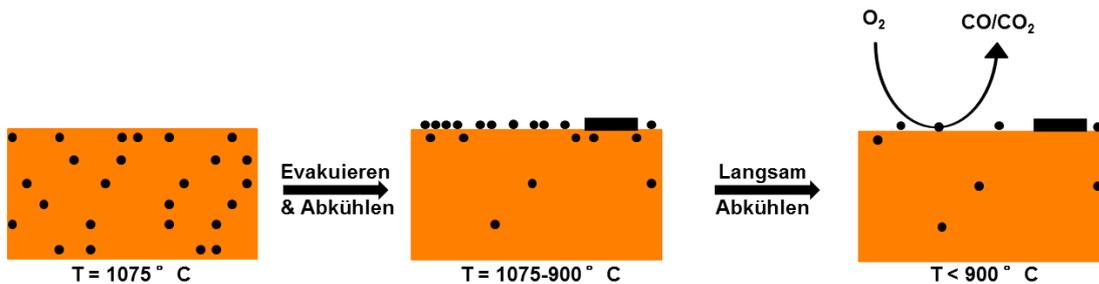


Abb. 6.4: Links: Befüllung des Cu-Volumens bis zur Sättigung im Gleichgewicht mit der CH₄/H₂-Gasatmosphäre. Mitte: Segregation von C und daraus resultierende G-Bildung am Beginn der Abkühlphase bis auf 900 °C. Rechts: oxidative Abreaktion oder Reorganisation des an der Oberfläche verteilten Kohlenstoffs während der anschließenden langen Abkühlphase bis RT, wodurch die mittels XPS detektierte Abnahme der C-Bedeckung verursacht werden kann.

Parallel zur Quantifizierung der C 1s-Signale der Proben Seg_1_s und Seg_2_s, zeigt besonders die Bildung einer geschlossenen G-Bedeckung bei Seg_1_l, dass der C-Gehalt der Probe die Abschätzung von ca. 0,2 MLG/Seite aus den Literaturdaten mindestens einen Faktor 5 übersteigt. Das bedeutet, dass entweder die tatsächliche Volumenlöslichkeit um denselben Faktor höher ist, oder sich in der Probe noch weiterer C befindet, der nicht auf gelösten Volumenkohlenstoff zurückzuführen ist.

6.2 Behandlung C-entleerter Cu-Substrate in reiner H₂-Atmosphäre

Die Experimente mit einer C-Beladung der Proben durch Heizen in einer H₂/CH₄-Atmosphäre zeigte, dass sich nach dem schlagartigen Abkühlen eine sehr hohe Menge an C auf der Probe befindet, die nicht mit dem CH₄-Anteil in der Atmosphäre korreliert und sich auch nicht mit der Bildung von Graphen in Zusammenhang bringen lässt. Deswegen sollte schließlich noch das Verhalten während des Heizens in reiner H₂-Atmosphäre getestet werden, nachdem mithilfe einer ausgedehnten O₂-Dosierung bei 950 °C (siehe Kap. 4.6) eine C-entleerte Probe erzeugt wurde. Damit sollte geklärt werden, wie lange sich der C-freie Zustand der Cu-Probe in einer reinen H₂-Atmosphäre (Reinheit 6.0 mit < 0,1 ppm Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen) aufrechterhalten lässt, oder ob sich nach der H₂-Dosierung bei 950 °C eine ähnlich hohe C-Bedeckung ausbildet, wie sie in Kap. 6.1 beschrieben wurde.

6.2.1 Durchführung

Die möglichst vollständige Entleerung des Volumens von Kohlenstoff sollte zunächst durch eine Sauerstoffbehandlung von > 9 h bei 950 °C sichergestellt werden. Anschließend wurde bei derselben Temperatur das Reaktionsgas auf 100 sccm reinen Wasserstoff gewechselt, wobei sich im Reaktor ein Druck von ca. 2 mbar einstellte. Nach einer Zeitspanne von 1 min bzw. 10 min im H₂-Strom wurde die Probe schlagartig abgekühlt, nach dem Öffnen des Reaktors entnommen und sofort für die XPS-Messung ins UHV eingeschleust.

Tab. 6.2: Bedingungen für die Nachbehandlung einer Cu-Probe in 2 mbar reinem H₂ bei 950 °C, nachdem der Volumenkohlenstoff des Cu-Blechs durch mehrstündiges O₂-Dosieren bei 950 °C entfernt worden ist.

Probe	O ₂ -Behandlung			H ₂ -Behandlung	
	T (°C)	Dauer	p(O ₂)	Dauer (min)	p(H ₂)
H2_0min	950	9 h	10 ⁻⁵ mbar	0	2 mbar
H2_1min		12 h		1	
H2_10min		12 h		10	

Tab. 6.2 listet die Präparationsbedingungen der entsprechenden Experimente auf, bei denen H2_0min als Referenzmessung einer C-entleerten Probe ohne anschließende H₂-Dosierung dient. Die Probe H2_10min aus der Reihe mit 10-minütiger H₂-Nachbehandlung wurde im Anschluss an die erste XPS-Messung noch einer vereinfachten Tiefenprofilierung des C-Gehaltes unterzogen. Hierfür wurden von den obersten Atomlagen der Probe jeweils zweimal durch Ar⁺-Ionenbeschuss für 30 sek (6 µA, 1 keV) Material abgetragen und danach jeweils erneut das C 1s-Signal gemessen.

6.2.2 Ergebnisse

Das oberste Spektrum links in dem Diagramm von Abb. 6.5 ist das Referenzspektrum der Probe H2_0min nach 9 h Sauerstoffbehandlung. Die nachgewiesene Minimierung des Kohlenstoffgehaltes durch die Vorbehandlung wird in der Diskussion der Spektren H2_1min und H2_10min als reproduziert angenommen und soll als Ausgangspunkt der nachfolgenden H₂-Dosierexperimente gelten. Anhand der skalierten Peakflächen des C 1s-Signals sieht man, dass auf der Referenzprobe direkt nach der O₂-Vorbehandlung noch eine C-Menge nachweisbar ist, die knapp 20 % einer ML Graphen entspricht. Bereits nach einer Minute, nachdem der Ar/O₂-Fluss bei 950 °C auf H₂ umgestellt wurde, beobachtet man wieder einen erneuten Anstieg des C 1s-Signals auf das Doppelte der Intensität. Wird die H₂-Behandlung auf 10 min ausgedehnt, so hat die Kohlenstoffmenge wieder den äquivalenten Wert von etwas über 1 MLG erreicht. Die Bindungsenergie des C 1s-Signals liegt dabei wieder bei 284,5 eV, somit fällt die mit dem XPS nachgewiesene C 1s-Peakposition des neu entstandenen Kohlenstoffs anhand der XP-Spektren genau mit der von Graphen zusammen, wie dies Abb. 6.5 c) verdeutlicht. Die Überlagerung der C 1s-Signale der Probe H2_10min und der eines gewachsenen G-Films zeigt allerdings eine minimal größere

Halbwertsbreite bei H₂_10min, was auf einen kleinen Anteil einer weiteren C 1s-Komponente bei kleineren Bindungsenergien (siehe Pfeil) hinweist.

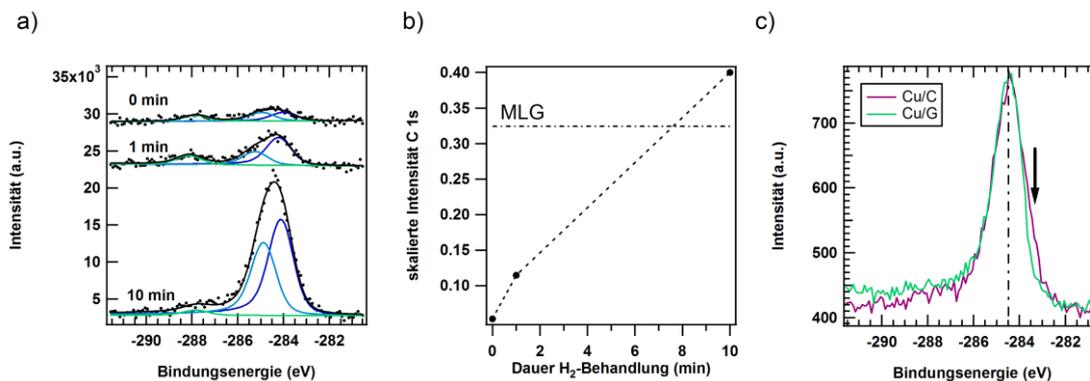


Abb. 6.5: a) Zeitliche Entwicklung des C 1s-Signals mit der Dauer der Behandlungsphase in 2 mbar reinem H₂ einer durch O₂-Behandlung C-entleerten Cu-Folie bei 950 °C. b) Zunahme der skalierten C 1s-Peakintensitäten im Vergleich zur skalierten C 1s-Intensität von MLG (horizontale Linie) c) Direkter Vergleich des C 1s-Signals von Probe H₂_10min (violetttes Spektrum) mit dem C 1s-Spektrum von CVD-gewachsenem MLG (grünes Spektrum).

Trotz der hohen C-Menge konnte auf keiner der Proben nach Oxidation an Luft die Bildung von Graphen nachgewiesen werden und auch das Ramanspektrum von H₂_10min weist keinerlei Banden von Graphen oder amorphem sp²-C auf. Damit lässt sich anhand der Raman- oder XP-Spektren die Probenoberfläche bereits nach 10 min in der H₂-Atmosphäre bei 950 °C nicht mehr von der Probenoberfläche unterscheiden, die keiner O₂-Vorbehandlung ausgesetzt war.

In Abb. 6.6 a) sind die C 1s-Spektren der Probe H₂_10min nach unterschiedlich langer Behandlung durch Ar⁺-Beschuss dargestellt. Das Diagramm in Abb. 6.6 b) zeigt die auf das Cu 3s-Signal skalierte C 1s-Intensität gegen die Abtragsdauer durch Ionenbeschuss. Bereits anhand der Spektren lässt sich eine rasche Abnahme des C 1s-Signals nach einer Minute Ar⁺-Beschuss erkennen. Neben der Intensitätsabnahme findet mit zunehmender Dauer der Ar⁺-Behandlung außerdem eine Veränderung in der Peakform des C 1s-Signals statt, erkennbar anhand einer deutlichen Abflachung des Peakmaximums. Im dargestellten Fit wurden zwei Komponenten bei 284,0 eV und 285,0 eV gewählt, um die Fläche unter den Peaks möglichst gut zu erfassen. Die geringfügige Veränderung dieser Komponenten relativ zueinander gibt einen Hinweis darauf, dass durch Ar⁺-Beschuss eine Veränderung der Zusammensetzung vorhandener C-Spezies auf der Probe stattfindet.

Die Auftragung der skalierten C 1s-Intensität zeigt, dass im Vergleich zur ursprünglichen Kohlenstoffmenge von nominell einer MLG, bereits nach 30 s Ar⁺-Beschuss die Signalintensität um 60 % zurückgegangen ist. Nach weiteren 30 s Abtrag durch Ionenätzen ist eine weitere Intensitätsabnahme um 20 % erkennbar, sodass nach einer Gesamtdauer von 1 min Ar⁺-Beschuss die Abnahme auf etwa 80 % im C 1s Signal beobachtet werden kann. Im Vergleich zu den ersten 30 s fällt die Abnahme jedoch bereits deutlich geringer aus. Zum Vergleich ist noch das C 1s-

Spektrum nach 30 min durch Ar⁺-Behandlung gezeigt, bei der das C 1s-Signal unter die Nachweisgrenze von ca. 0,1 ML Kohlenstoff gefallen ist.

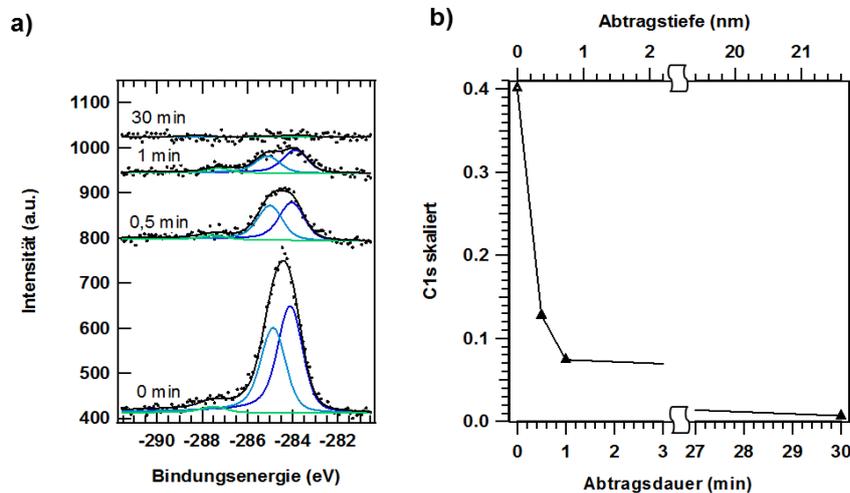


Abb. 6.6: Tiefenprofil der C-Bedeckung auf einer Cu-Folie nach vollständiger Entleerung durch O₂-Behandlung und anschließendem Heizen in reiner H₂-Atmosphäre. In a) sind die C 1s-Spektren nach 0 min, 0,5 min, 1 min und 30 min Ar⁺-Beschuss (6 μA, 1 keV) aufgetragen. Das Diagramm in b) stellt die auf die Cu 3s-Peakintensitäten skalierten C 1s Intensitäten in Abhängigkeit von der Abtragsdauer dar.

Unter der Annahme, dass der gemessene Probenstrom (6 μA) von den auftreffenden Ar⁺-Ionen herrührt und sich dieser Strom idealerweise auf die Probenfläche von 1 cm² verteilt, entspricht dieser Probenstrom $2,3 \cdot 10^{15}$ Ionen/min. Berücksichtigt man die Ausbeute für den Abtrag von 2,3 Cu-Atomen und 0,26 C-Atomen pro Ar⁺-Ion,^[105] so erhält man für Graphit eine Rate von etwa 0,16 ML/min, wohingegen für Cu eine Abtragsrate von 4 ML/min resultiert. Nach der ersten Abtragsperiode von 30 s sollten von einer Cu-Probe die obersten 2 Lagen abgetragen worden sein. In diesen obersten 2 Lagen befinden sich entsprechend Abb. 6.6 b) über die Hälfte des beobachteten C. In den zwei weiteren Lagen darunter beträgt der C-Anteil daher nur noch 1/3 von jenem in der Schicht darüber, also ca. 0,23 MLG. Nach insgesamt 30 min Ar⁺-Behandlung beträgt der Cu-Abtrag 120 Lagen oder, mit einem Abstand zwischen Cu(100)-Schichten $d = 1,8 \text{ \AA}$, etwa $120 \cdot d = 22 \text{ nm}$, wonach das C 1s-Signal unter die Nachweisgrenze von etwa 10 % einer MLG gefallen ist. Folglich beschränkt sich Bereich mit der hohen C-Anreicherung auf die obersten nm der Cu-Folie.

6.3 Diskussion

Die erneute, rasche Zunahme des C 1s-Signals, die beim Heizen von Cu-Proben selbst in einer reinen Wasserstoffatmosphäre beobachtet wird, liefert einen Beweis für die Anwesenheit einer undefinierten C-Quelle während der Heizphase im Reaktor. So würde man eigentlich erwarten, dass nach der oxidativen C-Entleerung der Cu-Probe sowohl die Oberfläche als auch das Volumen

frei von C bleiben, wenn die Probe in reinem H_2 geheizt wird. Das erneut ansteigende C-Signal deutet daher auf kohlenstoffhaltige Verunreinigungen aus der Gasphase, von der Reaktorwand oder aus dem Volumen des Cu-Blechs hin. Die kontinuierliche Segregation aus dem Volumen erscheint hierbei unwahrscheinlich, angesichts der jeweils vorangegangenen O_2 -Behandlung von 12 h. Hingegen sind für die Adsorption einer ML einer reaktiven C-Spezies auf der Oberfläche (z.B. der Adsorption von ungesättigten Kohlenwasserstoffen) nur sehr geringe Partialdrücke an Verunreinigungen nötig, was in dem verwendeten Setup nicht gänzlich auszuschließen ist. Nimmt man an, dass es sich bei der Kohlenstoffquelle um sehr reaktive Spezies aus der Gasphase mit einem hohen Haftkoeffizienten nahe 1 handelt, so würde bereits ein Partialdruck von ca. 10^{-8} mbar genügen, um innerhalb von 5 min eine ML Kohlenstoff auf der sauberen Kupferoberfläche zu deponieren. Bei einem Wasserstoffdruck von 2 mbar entspräche dieser Menge einer Verunreinigung von weniger als 0,01 ppm. Dagegen kann der verwendete Wasserstoff (Reinheit 6.0) laut Herstellerangaben noch bis zu 0,1 ppm an Kohlenwasserstoffen enthalten, was einen Faktor 10 über dem nötigen Anteil liegt, um die erneute Verschmutzung der Probe zu erklären. Eine weitere Quelle für den Kohlenstoff könnte auch die Apparatur selbst sein, insbesondere das heiße Glasrohr, welches bei der Reaktion die Probe umgibt. So könnten während der Heizphase Adsorbate von der Glasoberfläche desorbieren, mit denen reaktive C-Spezies auf die Probe gelangen könnten. Die Tatsache, dass die hohen C-Bedeckungen schlagartig abgekühlter Proben ihren Ursprung in der Adsorption geringster Mengen reaktiver Verunreinigungen haben, könnte auch erklären, weshalb bei der C-Beladung der Cu-Proben in CH_4 -haltiger Atmosphäre kein direkter Zusammenhang zwischen der beobachteten C-Bedeckung und dem eingestellten CH_4 -Partialdruck erkennbar war.

Unklar ist jedoch, in welcher Form der Kohlenstoff auf der Probe vorliegt, da anhand der Ramanuntersuchungen das Vorliegen von Graphen oder amorphem sp^2 -C ausgeschlossen werden kann. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung von C-Atomen auf die Zwischengitterplätze im Cu innerhalb der obersten zwei Atomlagen der Cu-Probe, resultiert aus der Abnahme des detektierten C 1s-Signals nach 30 s des Ar^+ -Beschusses aus den Abtragsexperimenten (Abb. 6.6), ein Atomzahlverhältnis Cu:C von etwa 2:1. Das entspricht nominell der Stöchiometrie eines hypothetischen Carbides Cu_2C . Allerdings sind von Cu besonders bei den hohen Reaktionstemperaturen keine stabilen Carbide bekannt. Auch das C 1s-Signal aus den XP-Spektren (Abb. 6.5 c)) lässt anhand der Bindungsenergie im Vergleich zu Graphen keine veränderte C-Spezies erkennen. Zum Vergleich wurden in der Literatur für direkt an der Oberfläche gebundenes C_{ad} auf Cu deutlich kleinere Bindungsenergien von 283,2–283,6 eV berichtet,^[106, 107] weshalb auch für ein Kupfercarbid eine Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien zu erwarten wäre. Ein Indiz für die Anwesenheit eines kleinen Anteils von stärker an das Cu gebundener C-Spezies ist die minimale Verbreiterung des C 1s-Signals bei H_2 _10min zu kleineren Bindungsenergien hin. In Übereinstimmung wurde auch in der Literatur bereits beobachtet, dass unter gewissen Umständen nach der CVD-Behandlung von Cu-Folien eine leichte Aufweitung der Atomabstände des Cu-Substrates beobachtet werden konnte, was als Inkorporation von C in das Cu-Gitter gedeutet wurde.^[108]

Als weitere Erklärungsmöglichkeit werden in der Literatur STM-Experimente beschrieben, bei denen unter UHV-Bedingungen nach der Exposition von Cu-Oberflächen gegenüber Kohlenwasserstoffen die Akkumulation von Kohlenstoff direkt auf der Oberfläche beobachtet werden konnte.^[109, 110] Dieser Kohlenstoff bildete zunächst noch kein Graphen, stattdessen wurde auf der Oberfläche nahezu eine Vollbedeckung mit C-Clustern bzw. adsorbierten Molekülen von ca. 1 nm Größe beobachtet, welche sich schließlich bei erhöhten Temperaturen $> 800\text{ °C}$ in Graphen umwandeln ließen. Besonders bei den Reaktorexperimenten in reiner H_2 -Atmosphäre sollten C-Cluster thermodynamisch allerdings nicht stabil sein, da die Reaktion zu CH_4 klar begünstigt ist. Da es sich bei der C-Quelle aber eindeutig um Verunreinigungen handelt, könnte auch ein kinetischer Effekt als Grund für die große C-Akkumulation sein, da für die Hydrierung von adsorbiertem $\text{CH}_{3,ad}$ auf Cu in Kap. 2.3.5 eine sehr kleine Reaktionsrate von ca. 1 ML/h abgeschätzt werden konnte. Die beobachtete Zunahme der C-Bedeckung einer C-entleerten Probe beim Heizen in H_2 weist mit einer Rate für die nominelle Kohlenstoffzunahme von 1 ML/10 min auf eine wesentlich größere Geschwindigkeit für die Deponierung von C auf der Probe hin. Interessanterweise ergaben theoretische Untersuchungen, dass sehr kleine Partikel aus sp^3 -Kohlenstoff mit Durchmessern $< 3\text{ nm}$, deren äußere Bindungen durch H-Atome abgesättigt sind, energetisch günstiger sind als Graphitflakes derselben Größe.^[111] Damit wäre es zumindest denkbar, dass sich unter H_2 -reichen Bedingungen C-Cluster noch vor Graphenflakes bilden. Da bei den durchgeführten Experimenten offensichtlich keine Gleichgewichtsreaktionen vorliegen, wäre die damit resultierende C-Bedeckung auch nicht direkt abhängig von dem eingestellten CH_4/H_2 -Verhältnis der Gasphase, sondern im Wesentlichen durch die Größe und die Dichte der unter den Reaktionsbedingungen gebildeten C-Cluster auf der Oberfläche bestimmt.

7 Herstellung von Membranen aus gewachsenen Graphenfilmen

Parallel zu den vorangegangenen Optimierungsversuchen zur Synthese hochwertiger einkristalliner Graphenfilme wurden Herstellungsprozesse zur Erzeugung von Membranen aus freistehendem Graphen untersucht. Insbesondere lag der Fokus der Studien auf der Herstellung ultradünner Graphenmembranen mit großer Ausbeute, wofür zwei verschiedene experimentelle Ansätze verfolgt wurden. Bei der ersten Methode wurde das für die Graphenabscheidung verwendete Cu-Substrat nach der CVD-Synthese unter der gewachsenen G-Schicht lokal durch Ätzen entfernt. Als Ergebnis liegt bei dieser Methode freitragendes G vor, welches noch vom umgebenden Cu geträgert wird. Der zweite Ansatz hingegen bestand darin, nasschemisch zunächst den Graphenfilm vollständig vom Cu abzulösen, um ihn anschließend auf eine neue Unterlage mit bereits vorstrukturierten Löchern zu übertragen.

7.1 Herstellung von G-Membranen durch lokales Ätzen des Cu-Substrates

Die Praktikabilität der Herstellung von freistehendem G-Membranen, indem das Cu-Substrat lokal unter einem gewachsenen G-Film geätzt wird, konnte bereits im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit gezeigt werden.^[112] Die bis dahin erarbeitete Strukturierungsmethode lieferte allerdings relativ zufällige Größen sowie Verteilungen der erhaltenen Löcher über der Probe, sodass nun durch einen verbesserten photolithographischen Prozess Cu-Folien mit einer regelmäßigen Abfolge von 10–20 µm großen Löchern erzeugt werden sollten. Eine wesentliche Hürde bei diesem nasschemischen Verfahren ist das isotrope Ätzverhalten von Cu, was die minimal strukturierbaren Lochdurchmesser aufgrund der Dicke der verwendeten Cu-Folien von 25 µm limitiert.

7.1.1 Durchführung

Der gesamte Prozess zur Fabrikation von G-Membranen ist schematisch in Abb. 7.1 dargestellt. Der erste Schritt der Probenvorbereitung bestand darin, auf der 1 x 1 cm² großen Probe durch eine ausgedehnte Elektropolitur-Behandlung auf einer mittigen Kreisfläche mit ca. 5 mm Durchmesser die Dicke der Folie auf 5–10 µm auszudünnen. Dieser vorgeschaltete Schritt sollte durch die Verringerung der Foliendicke die Erzeugung kleinerer, lateral definierter Strukturen ermöglichen. Der Materialabtrag wurde während des Elektropolierens anhand der Stromstärke und der Dauer bestimmt und nach erfolgter Behandlung aus der Differenzwägung der Probe auf einer Analysenwaage kontrolliert. Auf die derart vorbereitete Probe wurde mittels CVD-Prozess im

Reaktor ganzflächig ein G-Film aufgewachsen (2. Schritt). Hierfür wurde die Probe zunächst bei 800 °C für 1 h einer Vorbehandlung in 1 mbar H₂ unterzogen und anschließend bei 1000 °C für 30 min ein geschlossener G-Film gewachsen, indem dem H₂-Strom CH₄ mit einem H₂/CH₄-Verhältnis von 3:1 zugegeben wurde. Nach der CVD-Prozedur wurde die Probe langsam im Reaktionsgas abgekühlt.

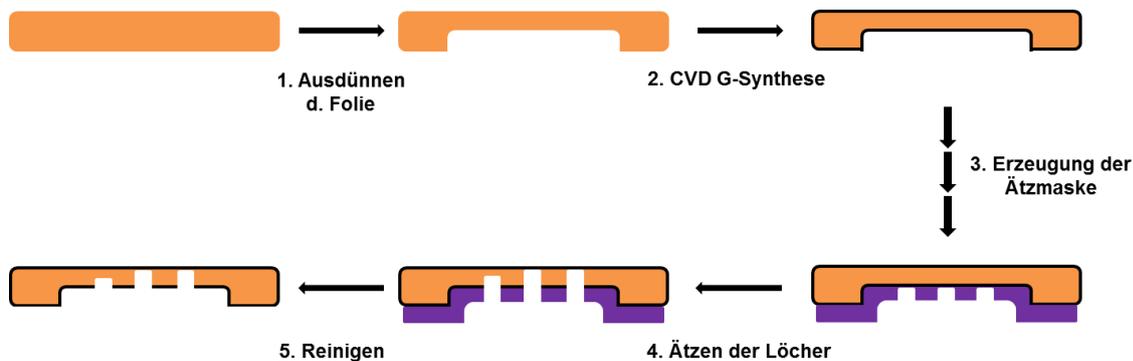


Abb. 7.1: Skizze der Prozedur zur Erzeugung von mit Graphen überspannten Löchern mittels Photolithographie auf Cu-Folien.

Im Anschluss folgte die Erzeugung der Ätzmaske (3.) entsprechend der in Kap. 3.7 beschriebenen Prozedur mithilfe einer Lochmaske aus einer Druckerpatrone (HP 901), welche eine optimale Struktur von zwei Reihen mit 20 µm großen Löchern im Abstand von 80 µm aufweist. Der belichtete Photolack stellte nach der Entwicklung ein genaues Abbild der Belichtungsmaske dar, durch den das Cu-Substrat im 4. Schritt lokal unter dem G-Film elektrolytisch weggeätzt wurde. Der Ätzvorgang wurde mit rückseitiger Beleuchtung optisch verfolgt, wodurch erkennbar wurde, wann die Löcher durchgeätzt waren und der Ätzvorgang gestoppt werden konnte. Die Proben wurden zum Schluss mit destilliertem Wasser von Resten der Elektrolytlösung gereinigt (5.) und an Luft getrocknet.

7.1.2 Ergebnisse

In einem ersten Versuch wurde die Praktikabilität der Methode entsprechend der in Abb. 7.1 skizzierten Prozedur getestet, bei der alle Schritte ausgenommen der CVD-Synthese des G-Films durchgeführt wurden, um zunächst die Eignung der Belichtungsmaske zu überprüfen. Das Ergebnis der Strukturierung des vorher ausgedünnten Bereichs einer Cu-Folie mithilfe der beschriebenen Lochmaske zeigen die optischen Bilder in Abb. 7.2. Bei Betrachtung der geätzten Seite in Abb. 7.2 a) erkennt man sehr genau die Form und Anordnung der Lochreihen. Im zweiten Bild in Abb. 7.2 b) lassen sich mit Beleuchtung von der Rückseite die tatsächlich durchgängigen Löcher von den lediglich angeätzten Gräben in der Probe unterscheiden, wobei erstere nun vor dem schwarzen Hintergrund hell erscheinen. In der unteren Reihe findet man eine ganze Reihe nahezu perfekt strukturierter Löcher mit einem Durchmesser von ziemlich genau 20 µm. Die Reihe darüber zeigt dagegen ein prinzipielles Problem der Methode. Abgesehen von wenigen, sehr kleinen hellen Punkten erscheinen die meisten durch grüne Kreise markierten Positionen angeätzten „Löcher“

dunkel. Das bedeutet, dass an diesen Stellen das Cu zwar angeätzt wurde, jedoch keine durchgängigen Löcher erzielt wurden.

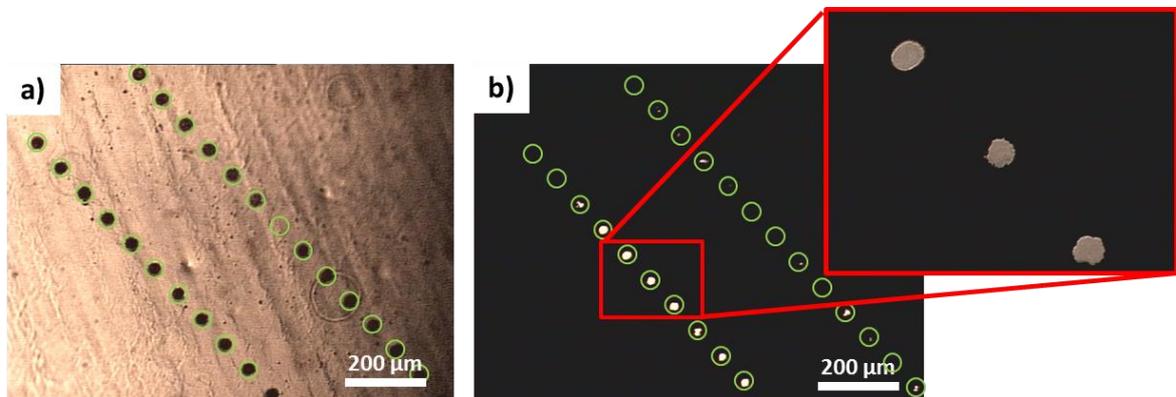


Abb. 7.2: Ergebnis zum Test der Strukturierungsprozedur auf einer frischen Cu-Folie nach dem Schema aus Abb. 7.1, jedoch ohne CVD-Synthese. a) Zeigt eine Mikroskopaufnahme des strukturierten Bereiches von der geätzte Seite. In b) ist dieselbe Stelle mit Beleuchtung von der Rückseite der Probe gezeigt, bei der die durchgeätzten Löcher hell erscheinen.

Im zweiten Versuch wurde der gesamte Prozess mit derselben Lochmaske inklusive des CVD-Wachstumsschrittes wiederholt. In den optischen Bildern von der nicht geätzten Seite der Probe lassen sich auffällige, dunkle Bereiche erkennen, welche durch die Oxidbildung unter dem G-Film durch Lagern der Proben an Luft hervorgerufen werden. Die hellgrünen Kreise deuten die Positionen an, wo die Löcher der Lochmaske auftauchen sollten. Die tatsächlich erhaltenen Löcher werden in Abb. 7.3 b) bei Betrachtung der Probe mit rückseitiger Beleuchtung als helle Punkte vor dem dunklen Hintergrund erkennbar. Wie leicht zu erkennen ist, weisen die Löcher ebenfalls eine breite Größenverteilung auf. So ist das durchgeätzte Loch am rechten Rand bereits größer als die Strukturierung der Ätzmaske, wohingegen in der Reihe darunter mehrere Löcher wesentlich kleiner sind.

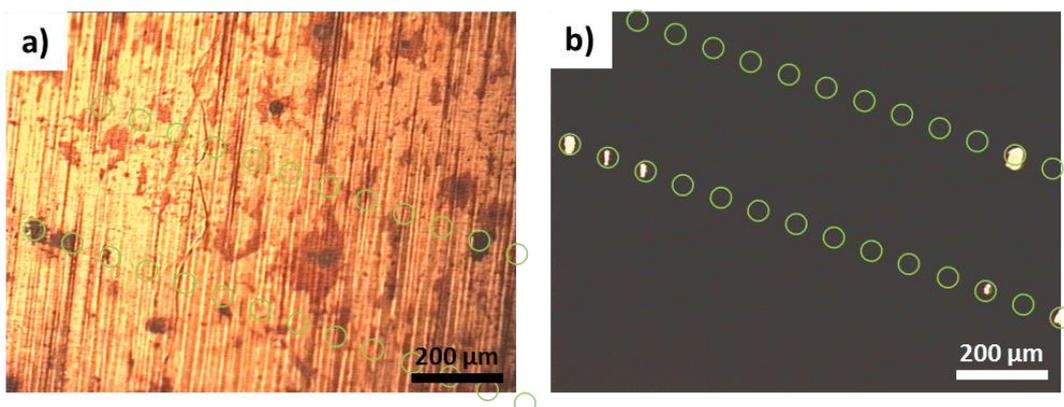


Abb. 7.3: Optische Bilder einer Cu-Probe mit einem durchgängig gewachsenen G-Film nach der Strukturierung mittels des beschriebenen photolithographischen Prozesses. a) Abbildung der Probenoberseite; b) derselbe Probenausschnitt mit Beleuchtung von unten.

Aus der Abb. 7.3 b) kann man abzählen, dass von den möglichen 27 Löchern im abgebildeten Ausschnitt nur etwa 6 tatsächlich durchgehend geätzt wurden. Das bereits beobachtete Problem der variierenden Ätzgeschwindigkeiten aus Abb. 7.2 hat sich also für Cu-Proben mit CVD gewachsenem Graphen noch weiter verstärkt. Von den wenigen erhaltenen Löchern war bei der gezeigten Probe keine intakte Membran über den erzeugten Löchern nachweisbar.

7.1.3 Diskussion

Die Vorversuche zur Machbarkeit des photolithographischen Prozesses konnten zeigen, dass selbst mit einfachsten Materialien die Erzeugung mikroskopischer Strukturen mit einer Auflösung von wenigen μm prinzipiell möglich ist. Limitierender Faktor für die am Ende erzeugbaren Strukturen ist dabei der auf die Photolithographie folgende Ätzprozess, die im Wesentlichen isotrop die Cu-Unterlage auflöst. Man erhält dadurch eine halbkugelförmige Ätzstruktur, deren Radius in etwa der geätzten Tiefe entspricht. Durch die lokale Verringerung der Foliendicke konnte die mögliche Strukturgröße auf ca. $10\ \mu\text{m}$ reduziert werden. Nach dem Heizen der Cu-Folien verändert sich die Kristallinität der Cu-Folien dahin, dass sich im Cu bis zu mm-große Kristallite bilden, welche deutlich unterschiedliche Ätzgeschwindigkeiten entlang der verschiedenen Kristallachsen besitzen. Daraus entsteht die Komplikation, dass der Erfolg des Ätzprozesses je nach Orientierung des vorliegenden Cu-Korns stark abweichen kann. Das könnte neben geringen Inhomogenitäten in der Dicke eine Erklärung dafür liefern, dass einige wenige Löcher bereits vollständig geätzt wurden, während andere noch komplett geschlossen blieben. Eine Möglichkeit könnte eine verlängerte Ätzdauer sein, wobei jedoch das Risiko besteht, dass nach gewisser Zeit durch Unterätzen des Photolacks die gesamte Strukturierung verloren geht. Die Methode der Strukturierung der Unterlage erscheint deswegen optimal zur Erzeugung vereinzelter, sehr sauberer G-Membranen, die in idealem Kontakt mit der umgebenden Cu-Folie verankert sind. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass für einen geschlossenen G-Film auf einem Gittermuster stabilere G-Filme benötigt werden, welche zuverlässig das Überspannen der großen Öffnungen erlauben.

7.2 Transfer von gewachsenen MLG-Filmen auf TEM-Gitter

7.2.1 Durchführung

Die Synthese aller Graphenproben erfolgte mit der Standard O_2 -Vorbehandlung bei $950\ \text{°C}$ zur Reinigung der Proben und Minimierung der Nukleationsdichte. Hierfür wurden die Cu-Folien im Reaktor zunächst in $0,5\ \text{mbar}$ H_2 -Atmosphäre auf die Temperatur von $950\ \text{°C}$ aufgeheizt und im Anschluss $1\ \text{h}$ in einem Ar/O_2 -Strom geheizt, bevor der Reaktor auf die Wachstumstemperatur für die CVD-Phase gebracht wurde. Abhängig von der Art der G-Probe, welche transferiert werden sollte, wurden unterschiedliche G-Wachstumsbedingungen entsprechend der in Tab. 7.1 aufgelisteten Parameter angewendet. Im Anschluss an den CVD-Prozess wurden die Proben aus

der heißen Zone des Reaktors gezogen und unter Reaktionsgasatmosphäre schlagartig auf RT abgekühlt.

Der Transferprozess der gewachsenen Graphenschichten erfolgte nach verschiedenen Vorgehensweisen, die bereits in Kap. 3.9 beschrieben wurden, entweder mit Verwendung eines dünnen PMMA-Schutzfilms oder durch Transfer der G-Schichten ohne Schutzschicht, wobei entweder die Cu-Unterlage in einer wässrigen Eisen(III)nitrat-Lösung aufgelöst wurde, oder der Transfer mittels „bubbling transfer“ durchgeführt wurde.

Tab. 7.1: Übersicht der CVD-Präparationsbedingungen zu den verschiedenen, für den Transfer verwendeten G-Proben.

CVD-Prozedur	erzeugtes Graphen	w	p (mbar)	T (°C)	Dauer
1)	MLG-Film	250	15	1025	1h
2)	MLG-Film	1000	20	1075	2,5 h
3)	MLG-Flakes	1000	20	1075	1h

Als kommerziell erhältliche Trägersubstrate dienten sogenannte TEM-Gitter, welche auf einer Kreisfläche von ca. 2 mm ein dichtes Netz aus vorstrukturierten Löchern besitzen. Diese Gitter sind mit variablen Lochgrößen erhältlich, wovon in der vorliegenden Arbeit Gitter mit Lochgrößen von 10 μm , 20 μm , 45 μm , 90 μm und 200 μm untersucht wurden.

Tab. 7.2: Präparationsmethoden zur Herstellung von G-Membranen aus MLG

Versuch	CVD-Prozedur (s. Tab. 7.1)	Cu-Ablösen	Transfer	Substrat	Strukturgröße
T1	1)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	PMMA		20 μm
T2	1)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	o. PMMA	TEM-	20 μm
T3	2)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	PMMA	Gitter	50 μm
T4	3)	bubbling transfer	PMMA		10 μm

7.2.2 Ergebnisse

Nach dem Transfer eines gewachsenen und durch PMMA geschützten G-Films auf ein TEM-Gitter (T1) und dem Entfernen des PMMA in Aceton wurde die Ausbeute an freistehenden G-Membranen auf dem TEM-Gitter mittels SEM untersucht. Das Übersichtsbild in Abb. 7.4 a) zeigt zunächst fast den gesamten vorstrukturierten Bereich des TEM-Gitters mit einer Größe von 2 mm Durchmesser, auf dem die durchgängigen Löcher zwischen den Metallstegen des Gitters als dunkle Quadrate erscheinen. Während der Aufbewahrung an Luft bzw. während des Transferprozesses ist das Gitter vereinzelt mit Schmutzpartikeln verunreinigt worden, welche im Bild als dunkle Flecken sichtbar werden. Auf dem überwiegenden Teil der Fläche sind keine Hinweise auf einen intakten, transferierten G-Film zu finden. Nur im unteren linken Rand des Übersichtsbildes weisen die

Löcher einen deutlich helleren Kontrast auf. Unter höherer Vergrößerung eines Ausschnittes lässt sich erkennen, dass dort die Löcher von einem dünnen Film bedeckt sind, was besonders gut im direkten Vergleich mit den unbedeckten Löchern im rechten oberen Bildrand von Abb. 7.4 b) erkennbar wird. Die Ramanspektren drei solcher bedeckter Löcher sind in Abb. 7.6 a) dargestellt und beweisen anhand der typischen G- und 2D-Banden, dass es sich bei den Membranen um freistehendes Graphen handelt. Der vergrößerte Bereich des TEM-Gitters aus Abb. 7.4 b) zeigt eine zusammenhängende Fläche von ca. 30 vollständig intakten Graphenmembranen, mit einer insgesamt bedeckten Fläche von 0,012 mm². Einzelne Membranen weisen feine helle Linien auf, was auf Faltenwürfe im G hindeutet, die während der CVD-Synthese oder während des Transferprozesses entstanden sind. Der Großteil der Membranen weist jedoch einen völlig einheitlichen Kontrast auf. Damit wird die hohe Homogenität der gewachsenen G-Filme nachgewiesen, mit denen es möglich ist, selbst größere Flächen mit freistehendem Graphen lückenlos zu bedecken.

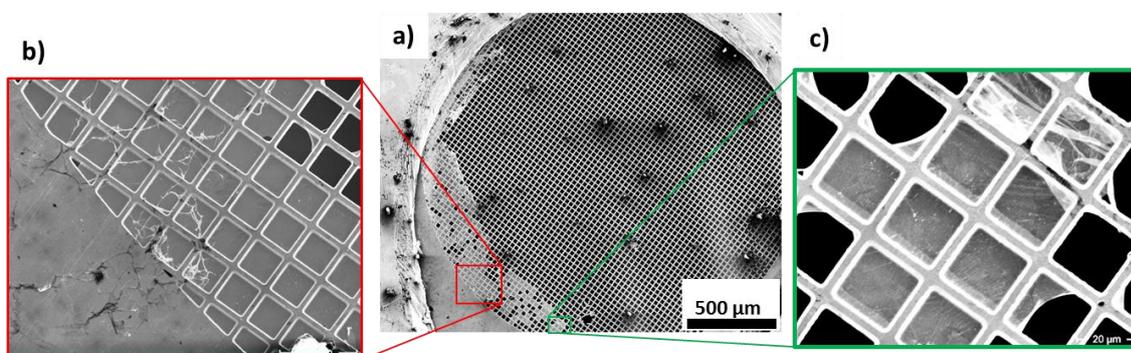


Abb. 7.4: SEM-Bilder von G nach dem Transfer gemäß T1 auf ein TEM-Gitter bei dem der transferierte G-Film mittels einer PMMA-Schicht geschützt wurde.

Betrachtet man jedoch das gesamte TEM-Gitter, so liegt die Ausbeute an überdeckten Löchern bei 240 intakten Membranen auf 5000 Löchern insgesamt gesehen lediglich bei etwa 5 %. Eine mögliche Ursache hierfür findet sich bei genauerer Betrachtung des Randbereiches der bedeckten Fläche in Abb. 7.4 c). Dort sind in der rechten oberen Ecke helle unregelmäßige Streifenmuster auf den Membranen zu sehen, welche durch überlappende Graphenschichten hervorgerufen werden. Diese überlappenden Bereiche deuten darauf hin, dass während des Transfers lose Bereiche des Graphenfilms mit sich selbst in Kontakt gekommen sind und so lokal Mehrfachlagen gebildet haben. Diese überlappenden G-Lagen können dabei vorwiegend am Rand des zusammenhängenden Membranbereiches beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass sich das übertragene G beim Ablösen der PMMA-Schutzschicht großflächig vom TEM-Gitter abgelöst haben muss.

Das Ergebnis eines Transfers auf ein TEM-Grid mit 20 µm Löchern ohne die Verwendung einer PMMA-Schutzschicht (T2) ist in den SEM-Bildern von Abb. 7.5 zu sehen. Man erkennt am hellen Kontrast, dass der G-Film nur das obere rechte Viertel des TEM-Gitters überspannt. Dies liegt an der Schwierigkeit, beim Transfer den auf der Wasseroberfläche schwimmenden G-Film nach Auflösen der Cu-Folie in der Eisen(III)nitrat-Lösung verlässlich auf dem TEM-Gitter zu positionieren.

Abgesehen davon sind im überspannten Bereich auf dem TEM-Gitter in etwa 60 % der Löcher mit freitragendem Graphen bedeckt. Bei höherer Vergrößerung werden jedoch bei vielen der „intakten“ Membranen noch kleine Löcher sichtbar. Gleichzeitig sind die meisten Membranen mit zahlreichen dünnen, hellen Linien überzogen, welche sich als Falten im Graphenfilm identifizieren lassen.

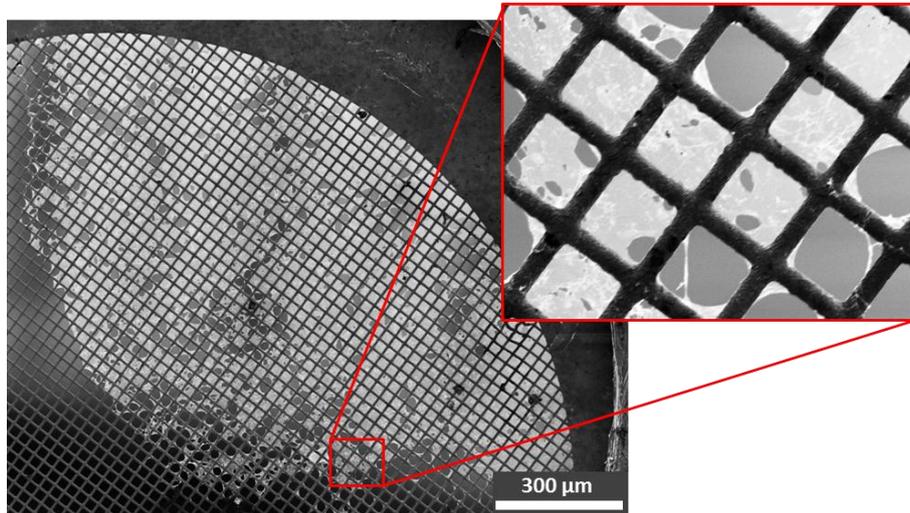


Abb. 7.5: SEM Bilder von einem G-Film nach dem Transfer auf ein TEM-Gitter ohne Verwendung einer PMMA-Schutzschicht entsprechend der Transfermethode T2.

Von beiden Transferproben T1 und T2 wurden von mehreren, zufällig ausgewählten Membranen Ramanspektren aufgenommen, die in Abb. 7.6 gezeigt sind. Allen Spektren gemeinsam ist eine kaum detektierbare D-Bande, was eine geringe Defektdichte der G-Filme nach den erfolgten Transferprozeduren belegt. Es zeigen sich aber auffällige Unterschiede hinsichtlich der Intensität des G-Peaks und des Intensitätsverhältnisses der 2D/G-Bande zwischen einzelnen Spektren selbst bei verschiedenen Membranpositionen innerhalb ein- und derselben Probe. Von dem mit PMMA-Schutzfilm transferierten G-Film sind in Abb. 7.6 a) von zwei verschiedenen Graphenmembranen die Spektren gezeigt. Spektrum (1) zeigt ein großes 2D/G-Intensitätsverhältnis und eine scharfe 2D-Bande mit einer Peakbreite von 32 cm^{-1} , was ein Indiz für MLG ist. Das Spektrum (2) hingegen unterscheidet sich von dem ersten durch eine höhere Gesamtintensität, einem bereiteren 2D-Peak ($\text{FWHM} = 44 \text{ cm}^{-1}$) und eine wesentlich kleinere 2D/G-Peakhöhe < 1 , was ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen von Bilagen- bzw. Multilagen-G ist. Diese Zuordnung erklärt auch, dass Spektrum (2) gegenüber Spektrum (1) ein erheblich intensiveres Ramanspektrum aufweist. In Abb. 7.6 b) sind von der ohne PMMA-Film transferierten Membranprobe drei Ramanspektren dargestellt, bei denen wieder eine besonders große Variation der 2D/G-Peakhöhen auffällt. Das unterste Spektrum (1) ist ähnlich wie das entsprechende in Diagramm Abb. 7.6 a) typisch für MLG mit vergleichbaren Signalintensitäten. Das Spektrum (3) weist neben einer größeren Gesamtintensität auch ein verringertes 2D/G-Verhältnis auf, was wieder auf Mehrfachlagen-G hindeutet.

Eine besondere Situation ergibt sich allerdings bei Spektrum (2) in welchem sowohl eine kleine Intensität der G-Bande als auch eine schmale FWHM des 2D-Peaks ähnlich der von MLG

beobachtet werden. Überraschend ist jedoch die Gesamtintensitätszunahme des 2D-Peaks gegenüber Spektrum (1) um mehr als das Doppelte, was darauf hindeutet, dass das Graphen zu Spektrum (2) in Abb. 7.6 b) kein MLG ist, obwohl die G- und 2D-Bandensignatur derjenigen von MLG entspricht. Derartige Ramanspektren wurden jedoch für sogenanntes turbostratisch fehlgeordnetes Bilagen-G mit großen Drehwinkeln von 20–30° zwischen den Schichten beschrieben, was die Intensitätserhöhung der Ramanbanden um den Faktor zwei erklärt.^[113] Aus diesem Grund kann Spektrum (2) aus Abb. 7.6 b) dieser Form des Graphens zugeordnet werden.

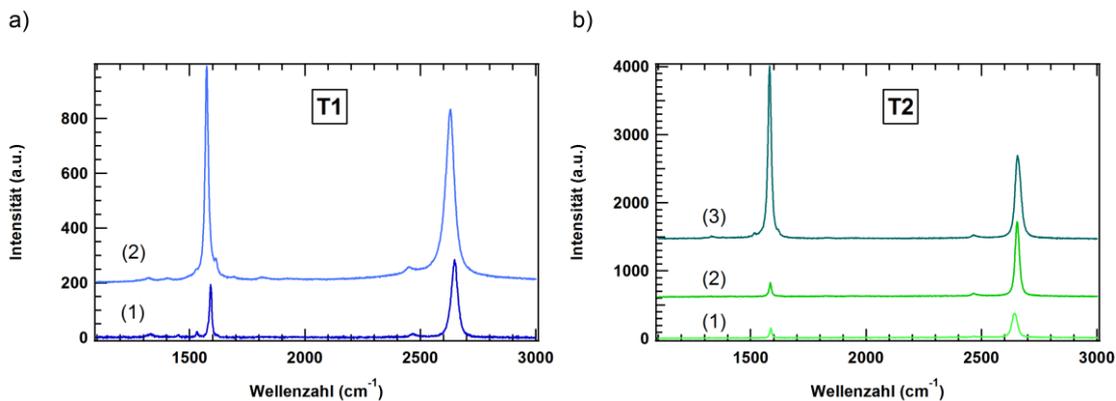


Abb. 7.6: Raman-Spektren von zufällig ausgewählten, intakten G-Membranen hergestellt aus gewachsenen G-Filmen durch Transfer auf TEM-Gitter unter a) Verwendung einer PMMA-Schicht (T1) und b) ohne PMMA-Schutzfilm (T2).

Die Verwendung von TEM-Gittern mit größeren Löchern von 50 μm Kantenlänge bei Versuch T3, zeigt bei der optischen Untersuchung in Abb. 7.7 nach dem Transfer eine sehr geringe Ausbeute an intakten Membranen. Anhand vorhandener Partikel oder kleiner Risse konnten die Membranen bei diesen größeren Strukturen optisch identifiziert werden, wodurch sich etwa 10 überspannte Löcher verteilt auf einem Viertel des gesamten Gitters finden lassen. Diese sind in Abb. 7.7 durch weiß gestrichelte Quadrate hervorgehoben. Im Gegensatz zu den Transferansätzen auf 20 μm große Löcher (T1 und T2) findet man bei T3 keine ausgedehnte, mit Graphen überspannte zusammenhängende Bereiche. Eine weitere Beobachtung konnte in den optischen Bildern mit starker Vergrößerung bei allen Membranen gemacht werden, die exemplarisch für eine einzelne vergrößerte Membran in Abb. 7.7 gezeigt ist. Neben einem partiellen Loch in der linken oberen Ecke sind schwache Kontrastunterschiede auf dem freistehenden G erkennbar, die auffällige Inseln aus helleren Bereichen bilden.

Um diese Strukturen besser sichtbar zu machen, wurde in Abb. 7.8 a) der Kontrast nachträglich erhöht und die Grauskala invertiert, sodass die hellen Bereiche nun dunkel erscheinen. Dadurch wird unterhalb der eingerissenen Stelle auf der Membran deutlich eine dunkle Insel mit hexagonaler bzw. sternförmiger Form erkennbar. Diese Insel ist umgeben von einem ausgedehnten Membranbereich mit gleichmäßigem Grauwert, auf dem vereinzelte Faltenwürfe des Graphens in Form dünner Linien verlaufen. In diesem Bereich ist bei genauerer Betrachtung zudem noch eine kleine dreieckige Struktur in der Mitte der optischen Mikroskopaufnahme der

Membran in Abb. 7.8 a) mit noch leicht hellerem optischem Kontrast zu sehen. Diese Stelle wird durch den schwarzen Pfeil angedeutet.

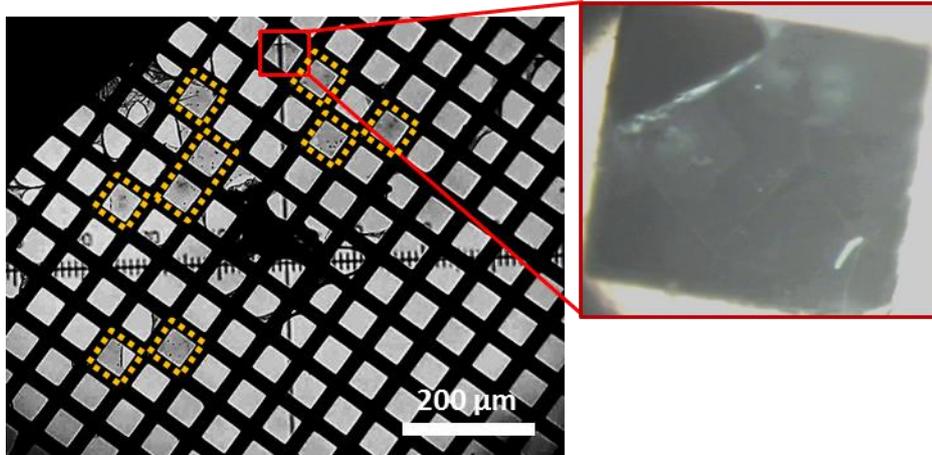


Abb. 7.7: Optische Mikroskopieaufnahmen nach Transfer eines gewachsenen G-Filmes auf ein TEM-Gitter mit quadratischen Löchern von 50 µm Kantenlänge (Versuch T3). Es lassen sich ca. 10 überspannte Löcher identifizieren (siehe weiß gestrichelte Quadrate), auf denen sich in der vergrößerten Aufnahme Kontrastvariationen nachweisen lassen.

Zur Klärung des Ursprungs dieser Kontrastunterschiede wurden von der gezeigten Membran an den farblich gekennzeichneten Punkten lokal Ramanspektren aufgenommen, die in den Diagrammen Abb. 7.8 b) und c) dargestellt sind. Der schwarze Kreis befindet sich auf dem dreieckigen Bereich mit dem hellsten Grauwert und lieferte das Ramansignal von Spektrum 1 in Abb. 7.8 b) mit zwei schmalen G- und 2D-Banden. Diese Signatur lässt die Zuordnung dieses Bereiches zu MLG zu. Der dreieckige Bereich ist vollständig umgeben von einer Fläche mit geringfügig stärkerem optischem Kontrast (Stellen 2, 4 und 5), sodass diese als Bilagen-G identifiziert werden konnten. Die Spektren zu diesen drei Stellen (rote, grüne und blaue Kurven) unterscheiden sich deutlich sowohl von jenem des MLG-Bereiches als auch untereinander. So weisen die Spektren 2 und 4 bezogen auf die Intensität der G-Bande eine höhere Intensität der 2D-Bande auf, bei einer gleichzeitigen deutlichen Abnahme in der 2D-Peakbreite von 30 cm⁻¹ auf etwa 22 cm⁻¹.

Spektrum 4 weist hingegen völlig andere Intensitäten bei der G- als auch der 2D-Bande auf, obwohl diese Stelle der Membran anhand des Kontrastes ebenfalls Bilagen-G zugeordnet werden kann. Neben einer geringen Abnahme der 2D-Intensität gegenüber dem MLG-Spektrum (1), weist die G-Bande eine etwa 30-fach angestiegene Intensität gegenüber dem von MLG auf. Das führt schließlich auch zu dem stark verminderten 2D/G-Intensitätsverhältnis in Abb. 7.8 c) bei Position 5. Aus der Literatur ist bekannt, dass ein solcher Verstärkungseffekt der G-Bande bei turbostratisch fehlgeordnetem Bilagen-G innerhalb eines kleinen Winkelbereiches auftritt, bei dem die Photonenenergie des eingestrahlenen Laserlichtes einen resonanten Übergang zwischen zwei van-Hove-Singularitäten des Valenz- und Leitungsbandes im Graphen anregen kann. Mit dem hier verwendeten Laserlicht mit 633 nm lässt sich dadurch der Drehwinkel zwischen den beiden G-Lagen an Stelle 5 relativ genau zu 11° bestimmen.^[54, 114] Mithilfe dieses Wertes konnte durch

Untersuchung der geraden Kanten und Winkel um den Bereich 1 außerdem an den Punkten 2 und 4 die relative Orientierung der beiden G-Gitter zueinander bestimmt werden wie in Abb. 7.8 e) skizziert ist. So findet man zwischen Kanten bei Bereich 2 und 4 einen Winkel von ca. 20° und es ergibt sich für den Bereich 2 eine Verdrehung zwischen den beiden G-Lagen von $20^\circ + 11^\circ \approx 30^\circ$. Die Kante des Bereichs von dem Messpunkt 4 schließt mit dem des Messpunktes 2 einen Winkel von 120° ein, daher müssen diese beiden G-Gitter eine nahezu gleiche Orientierung aufweisen. Das stimmt auch mit den nahezu identischen Ramanspektren überein. Daher zeigen die jeweiligen Ramansignale von Messpunkt 2 und 4 die Signatur von turbostratisch rotierten Bilagen-G mit dem typischen 2D/G-Peakverhältnis von MLG.

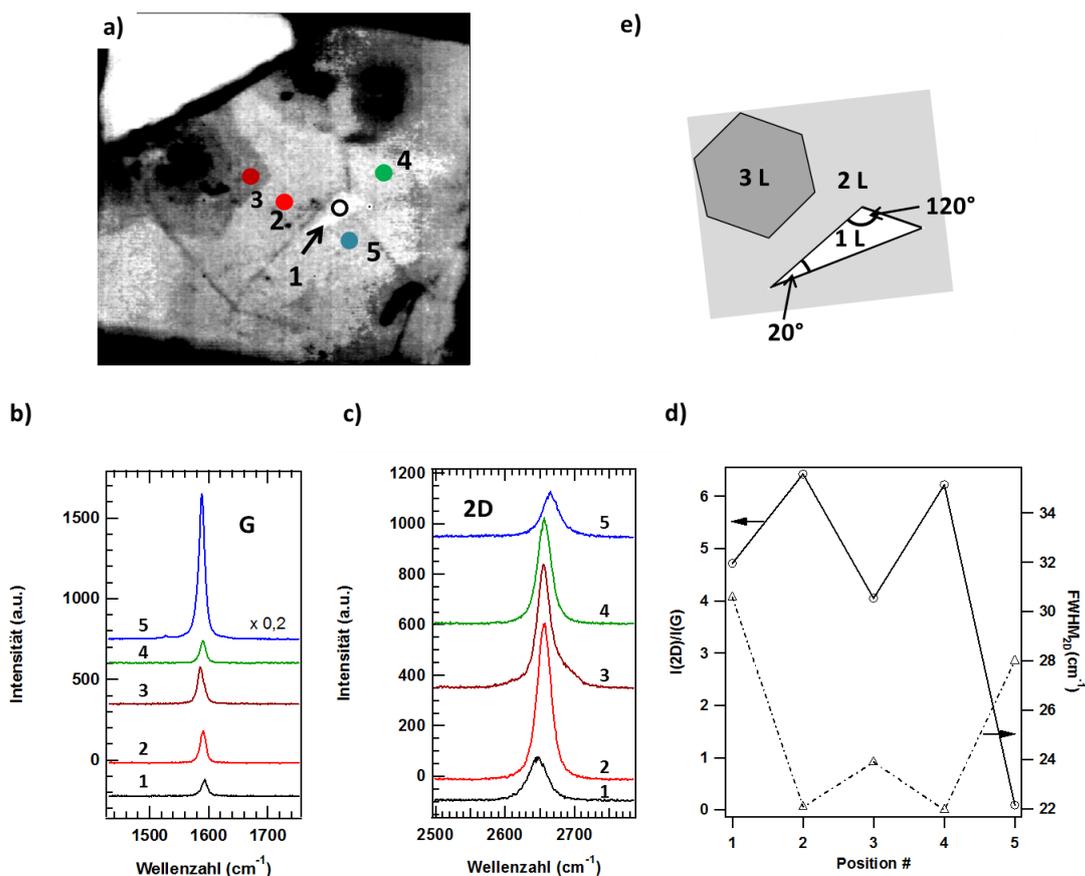


Abb. 7.8: a) Optisches Bild ($50 \times 50 \mu\text{m}$) der G-Membran aus Abb. 7.7 (T3) mit stark erhöhtem Kontrast und invertierter Grauskala, um die Helligkeitsabstufungen des Graphens sichtbar zu machen. Die farbigen Punkte kennzeichnen die Stellen, an denen die Ramanspektren von b) und c) aufgenommen wurden. Das blaue Spektrum von Position 5 (blau) wurde zur besseren Darstellung mit den übrigen Spektren mit dem Faktor 0,2 multipliziert. d) Aus den Ramanspektren ermittelte 2D/G-Intensitätsverhältnisse (durchgezogene Kurve) sowie die 2D-Halbwertsbreiten (gestrichelte Kurve). e) Skizze der relativen Orientierung der in a) beobachteten G-Lagen.

Bei Punkt 3 findet man schließlich eine weitere Abstufung in der Helligkeit des optischen Bildes, was auf eine dritte G-Lage hinweist. Aufgrund der hexagonalen Form dieser dritten Abstufung im Grauwert, lässt sich die Orientierung der dritten Lage im Vergleich zur zweiten als AB-Stapelfolge bestimmen. Tatsächlich zeigt sich im Ramanspektrum der 2D-Bande neben einer schmalen

Hauptkomponente bei ca. 2650 cm^{-1} zudem eine kleine Schulter bei etwa 2700 cm^{-1} die typisch für geordnetes Bilagen-G ist. Das Ramanspektrum einer solchen G-Dreifachlage lässt sich somit additiv durch das einer geordneten Bilage und dem einer verdreht orientierten G-Monolage beschreiben. Diese Ergebnisse bestätigen, dass es durch optische Mikroskopie möglich ist, auf einer Membran eine unterschiedliche Anzahl an G-Lagen unterscheiden zu können, wenn diese nahe genug nebeneinander vorliegen. Bei wenigen intakten Membranen aus Abb. 7.7 muss es sich um zufällig gebildete Inseln aus Mehrfachlagen-G handeln, welche sich parallel zur G-Monolage während der CVD-Synthese gebildet haben. Es ist dann wahrscheinlich, dass aufgrund ihrer höheren mechanischen Stabilität nur die Mehrfachlagen den Transfer auf die Löcher mit $50\text{ }\mu\text{m}$ Kantenlänge überlebt haben.

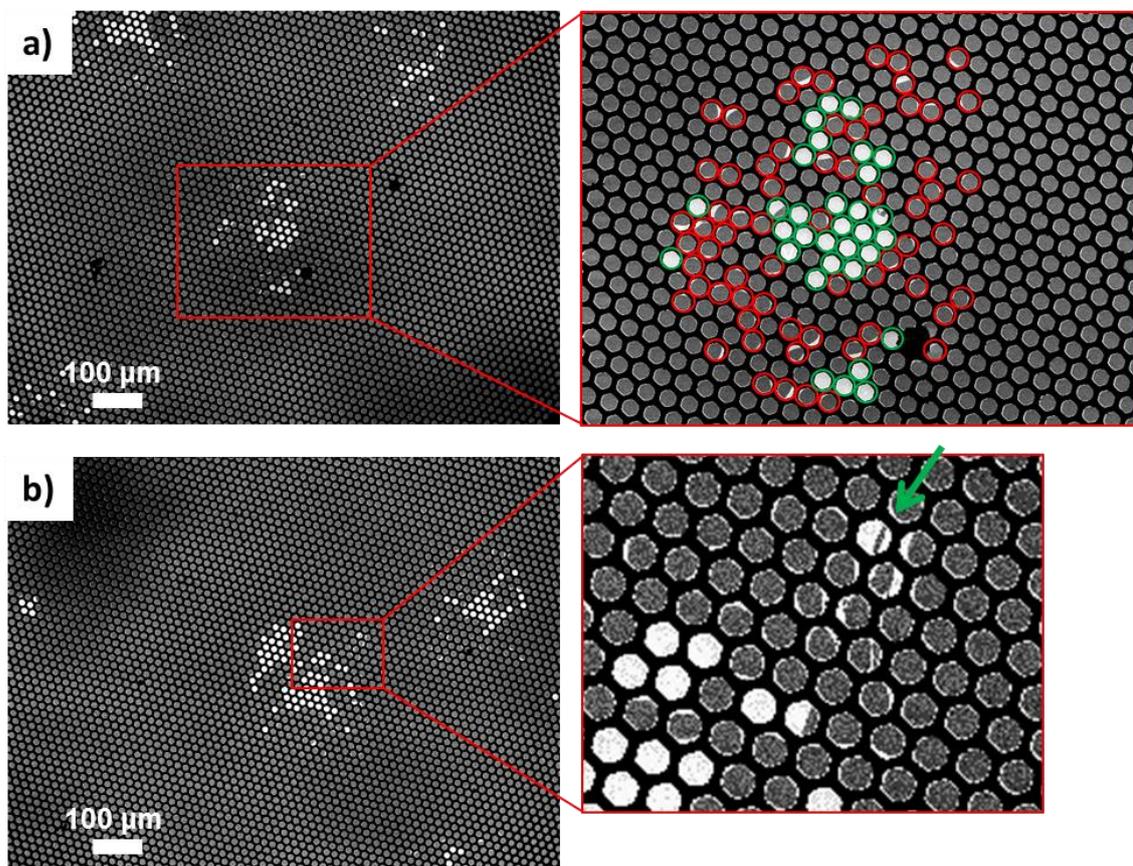


Abb. 7.9: a), b) SEM-Übersichtsbilder einiger einzelner G-Flakes nach Transfer auf ein TEM-Gitter mittels PMMA-Schutzschicht entsprechend der Transfervorschrift T4. Die hellen Bereiche stellen graphenbedeckte Löcher dar, während offene Löcher des TEM-Gitters dunkel erscheinen. Vergrößerte Ausschnitte der Übersichtsbilder zeigen neben intakten Membranen und völlig unbedeckten Löchern eine große Anzahl an Öffnungen, die mit Resten von teilweise zerstörten G-Membranen umgeben sind.

Während in den Experimenten T1-T3 vollständige G-Filme übertragen wurden, fand in Experiment T4 der Transfer von einzelnen einkristallinen G-Flakes auf ein TEM-Gitter mit $10\text{ }\mu\text{m}$ großen, hexagonalen Löchern statt. Zu diesem Zweck wurden einzeln gewachsene Flakes mit einer PMMA-Schutzschicht versehen und dann mittels der in Kap. 3.9 beschriebenen „bubbling transfer“-

Methode von der Unterlage abgelöst und auf das TEM-Gitter übertragen. Das Resultat des Transfers ist in den SEM-Bildern aus Abb. 7.9 zu sehen. Auf den beiden Übersichtsbildern in Abb. 7.9 a) und b) ist vorwiegend nur das freie hexagonale TEM-Gitter zu erkennen. An wenigen Stellen erscheinen jedoch die Löcher des Gitters hell und deuten damit auf Bereiche hin, die von G überspannt sind. In Bereichen mit Durchmesser von 200–300 μm erkennt man markante Anhäufungen von intakten Membranen, während um diese Bereiche herum keinerlei G-bedeckte Löcher zu beobachten sind. Diese Beobachtungen sind ein Indiz dafür, dass beim Transfer vereinzelt G-Flakes auf dem TEM-Gitter zum Liegen gekommen sind, welche dann die Löcher des Gitters überspannt haben.

Vergleicht man jedoch die lose Verteilung der überspannten Löcher mit der kompakten Form ursprünglich gewachsener Flakes (s. Abb. 5.9), so wird klar dass viele der Löcher, welche zunächst vom Graphen bedeckt worden sind, nach der Transferprozedur keine intakten Membranen ergeben haben. Im vergrößerten Ausschnitt von Abb. 7.9 a) lassen sich bei genauerer Betrachtung neben völlig intakten Membranen (durch grüne Kreise hervorgehoben) eine etwa doppelt so große Anzahl an Löchern identifizieren (rote Kreise), an denen noch Reste von zerrissenen Membranen vorhanden sind. Solche teilweise angerissene Membranen sind auch in der Vergrößerung von Abb. 7.9 b) gut zu erkennen, wobei besonders am oberen Bildrand eine Membran auffällt, in der sich ein feiner Riss gebildet hat (markiert durch einen grünen Pfeil), während der Rest der Membran noch völlig intakt erscheint. Die lokale Anhäufung intakter Membranen nahe des Zentrums der Flakes fällt mit der häufigen Beobachtung von Mehrfachlagen-G im Zentrum von G-Flakes zusammen. Aus diesem Grund erscheint es wahrscheinlich, dass es sich bei den intakten Membranen um freistehendes Mehrfachlagen-G handelt.

Um diese Vermutung zu belegen, wurde eine teilweise zerrissene G-Membran mit starker Vergrößerung im SEM untersucht und in Abb. 7.10 dargestellt. Neben dem intakten Teil der Membran, der im SEM-Bild hell erscheint, findet sich an der rechten Ecke der Membran ein Loch, welches allerdings nicht zu einer kompletten Zerstörung der gesamten Membran geführt hat, sondern dessen Risslinie bei ca. $1/3$ des Membrandurchmessers endet. Bei der hellen trapezförmigen Fläche unterhalb des Loches handelt es sich um einen Teil des aufgerissenen G-Films, der umgeklappt ist und sich auf der verbliebenen Membran angelegt hat. Man erkennt wieder dünne helle Linien, welche sich über die gesamte Membran erstrecken und den Faltenwürfen (Wrinkles) im Graphenfilm zugeordnet werden können. Eine stark ausgeprägte Falte verläuft schräg von links unten nach rechts oben über die Membran (siehe grüner Pfeil) und endet am aufgerissenen Loch. Diese Falte weist eine weitere Struktur auf, worauf der grüne Pfeil im vergrößerten Ausschnitt hinweist. Die abgebildete Mehrfachstruktur des freistehenden Graphens kann einem sogenannten kollabierten Wrinkle zugeordnet werden,^[115] bei dem sich die aufgeworfene G-Falte wieder auf dem Film anlegt. Im Übersichtsbild zeigt die Membran noch einen sehr schwachen Kontrastunterschied zwischen dem linken und dem ganz rechten Teil. Die Grenzlinie ist mit roten Pfeilen markiert und verläuft dabei zickzackförmig von oben nach unten, wobei die geraden Abschnitte der Grenze Winkel von ungefähr 120° zueinander einschließen. Bei dem Bereich mit dem helleren Kontrast handelt es sich höchstwahrscheinlich um eine zweite

Graphenlage, welche bei dem CVD-Wachstum des Graphens zufällig an dieser Stelle gewachsen ist. Da der aufgerissene Bereich in dem überspannten Graphen genau bis zu der Grenze mit dem Kontrastwechsel verläuft, könnte die dort beginnende Bilage auch erklären, warum ein beginnender Riss im Graphenfilm plötzlich stoppt. Abschließend sei noch auf den rechteckigen hellen Bereich im SEM-Bild hingewiesen, der den Bilagenkontrast der G-Membran überlagert. Dieser Kontrast spiegelt einen vorher abgebildeten Bildbereich wieder und rührt von der Wechselwirkung des abbildenden Elektronenstrahls her, ist also kein inhärentes morphologisches Detail der G-Membran.

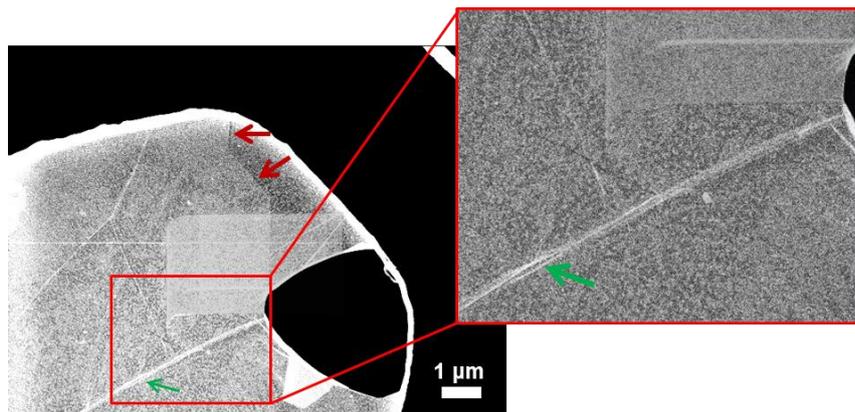


Abb. 7.10: SEM-Bild eines einzigen überdeckten Loches mit teilweise gerissener G-Membran aus Transferexperiment T4. Das seitliche Loch in der Membran fällt dabei mit einer hellen Linie zusammen, welche schräg über die Membran verläuft. In dem vergrößerten Ausschnitt zeigt sich diese Linie (s. grüner Pfeil) als kollabierter Faltenwurf des Graphens. Die Risslinie im Graphen endet mit dem Beginn einer G-Bilageninsel (angedeutet durch die roten Pfeile).

Die beschriebenen Faltenwürfe sind kein alleiniges Merkmal von freistehendem Graphen, sondern existieren bereits nach der Synthese auf den noch geträgerten G-Filmen auf Cu. Damit ist a priori nicht klar, ob diese Faltenwürfe in freitragendem G bereits während der G-Synthese oder während des G-Transfers entstanden sind. Das SEM-Bild in Abb. 7.11 a) zeigt nochmals den Ausschnitt von einem gewachsenen MLG-Film vor dem G-Transfer, der bereits in Abb. 5.17 (Kap. 5.2.5) dargestellt worden ist. Der helle Bereich in der rechten unteren Ecke des großen Bildes stellt die Cu-Oberfläche ohne G-Bedeckung dar. Gleichzeitig verläuft eine Cu-Korngrenze schräg von oben nach unten durch das Bild, erkennbar an dem Wechsel der Grauwerte. Auf der gesamten G-bedeckten Fläche beobachtet man noch weitere Strukturen in Form von feinen Linien, die im vergrößerten Bildausschnitt deutlich erscheinen. Nachdem die Probe an Luft geheizt wurde, hat sich der von Graphen unbedeckte Bereich im unteren rechten Bildrand von Abb. 7.11 b) auffällig rot-violett bis grünlich verfärbt, was die Bildung von Cu-Oxid auf der Oberfläche anzeigt. Die übrige G-bedeckte Cu-Oberfläche behält nahezu unverändert das helle, kupferfarbene Aussehen. Die Ausnahme bilden feine dunkle Linien, die sich wie ein Netz unregelmäßig im Abstand von 5–20 µm über den gesamten Film erstrecken. Da diese Linien ausschließlich auf der graphenbedeckten Oberfläche erscheinen, muss es sich hierbei um ein Merkmal des Graphens handeln. Wie die SEM-Aufnahmen vor dem Heizen eines G-Films an Luft zeigen, treten diese Linien mit großer Präferenz dort auf, wo bereits Wrinkles im Graphen vorhanden sind. Es muss also dort für den Luftsauerstoff an gewissen

Stellen die Möglichkeit geben, durch den G-Film hindurchzutreten, was nur an Defekten oder Löchern passieren kann. Damit würden die dunklen Linien in der optischen Mikroskopie die Schwachstellen im G-Film sichtbar machen. Eine nicht auszuschließende Möglichkeit ist dabei jedoch, dass Luftsauerstoff unter den Faltenwürfen die Cu-Unterlage erreicht, da diese den atomaren Kontakt mit dem Substrat verloren haben. Während des Heizens an Luft bei 250 °C fände dann dort die Zerstörung des Graphens statt, da sich während der Oxidbildung die Cu-Unterlage ausdehnt, oder das Graphen evtl. selbst an geknickten Stellen des Faltenwurfs oxidiert werden kann.

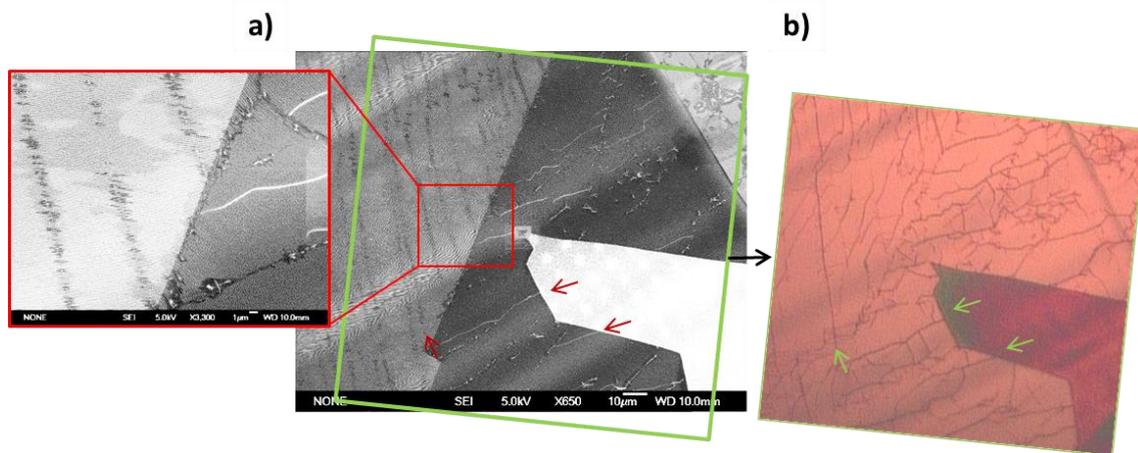


Abb. 7.11: Links: SEM-Bild des MLG-Films auf Cu wie bereits in Abb. 5.17 (Kap. 5.2.5) gezeigt. Rote Pfeile weisen auf die Lage von drei exemplarischen Faltenwürfen im G hin. Der vergrößerte Ausschnitt verdeutlicht den Verlauf der Faltenwürfe im G-Film, die als dunkle oder helle Linien zu sehen sind. Rechts: derselbe Ausschnitt der Probe abgebildet im optischen Mikroskop nach dem Heizen an Luft bei 250 °C für 5 min. Durch die Oxidation an Luft erscheinen auf dem G-bedeckten Bereich zusätzlich feine dunkle Linien. Die grünen Pfeile weisen auf dunkle Linien hin, die genau mit der Position der abgebildeten Falten im SEM-Bild (rote Pfeile) zusammenfallen.

Um zu überprüfen, ob Heizen die beobachteten Liniendefekte entlang der Wrinkles entstehen lässt, wurde eine weitere Methode eingesetzt, um die Wrinkles optisch sichtbar zu machen, welche auf das Erhitzen der Probe verzichtet. Hierfür wurde ein anderer Ausschnitt einer Flakeprobe kurz durch Eintauchen in eine Eisen(III)nitrat-Lösung angeätzt, welche sonst auch zum nasschemischen Auflösen des Cu-Substrates verwendet wird. An Stellen, wo die Eisen(III)nitrat-Lösung die ungeschützte Cu-Oberfläche erreicht, wird diese leicht angeätzt und die Bereiche erscheinen anschließend im optischen Mikroskop dunkel, während G-bedeckte Stellen ihr helles, glänzendes Aussehen behalten. Die Abb. 7.12 zeigt den Randbereich eines derart behandelten G-Flakes, wobei am linken Bildrand die unbehandelte Cu-Oberfläche neben dem G-Flake rötlich erscheint, während das G-Flake rechts anhand des deutlich helleren Kontrastes zu erkennen ist.

Es lassen sich nach der nasschemischen Ätzprozedur auch auf dem G-Film kleine Punkte und unregelmäßig verlaufende dunkle Linien erkennen, welche über das gesamte G-Flake verlaufen. Zwischen diesen geätzten Linien erscheint die Cu-Oberfläche völlig ohne Ätzspuren, sodass der Graphenfilm prinzipiell nicht von der Ätzlösung angegriffen wird und so effektiv das Auflösen des

Kupfers unterbinden kann. Die Daten zeigen wieder, dass am Ort der Faltenwürfe die Ätzlösung die Cu-Unterlage erreicht. Es bleibt allerdings offen, ob das Graphen im Laufe des Ätzens angegriffen wird oder bereits vorher großflächige Defekte enthalten hat.

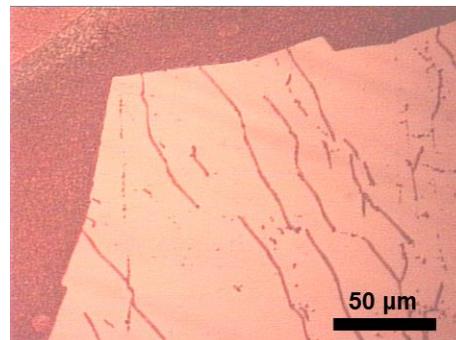


Abb. 7.12: Ausschnitt vom Rand eines G-Flakes, nachdem die Probenoberfläche für ca. 30 s mittels Eisen(III)nitrat-Ätzlösung angeätzt wurde. Geätzte Stellen erscheinen durch die Aufrauhung der Oberfläche im optischen Mikroskop dunkel. Der abgebildete Bereich zeigt den optischen Kontrast eines G-Flakes (hell) neben der unbedeckten Cu-Fläche (dunkel). Auf dem G-Flake erscheinen wieder die Faltenwürfe als dunkle Linien ähnlich wie nach der Heizprozedur an Luft.

7.2.3 Diskussion

Aus den Ergebnissen der Transferexperimente T1 bis T4 konnten zwei mögliche Ursachen für den hohen Anteil an Löchern im TEM-Gitter mit nicht überspannten Membranen identifiziert werden, wie dies in Abb. 7.13 skizziert ist. Zum einen findet auf großflächigen Bereichen die Delamination des G-Films beim Entfernen der PMMA-Schicht im heißen Aceton statt. Da das Graphen nur durch kurzreichweitige Van-der-Waals-Wechselwirkungen an die Unterlage gebunden sein muss, kann man annehmen, dass ein ungenügender Kontakt zwischen Film und dem TEM-Gitter die Ursache für die Delamination ist. Besonders entlang von Falten kann durch die erhöhte Steifigkeit der PMMA-Schicht der Film von der Unterlage abgehoben werden, sodass zunächst Lösemittel zwischen das G und die Unterlage eindringen kann.

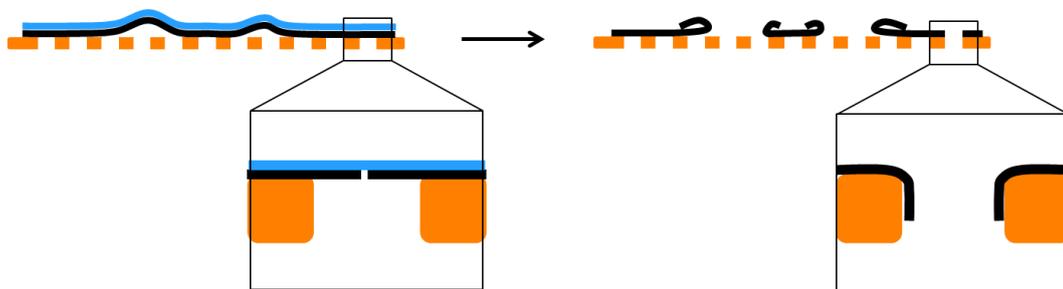


Abb. 7.13: Mögliche Mechanismen zur Entstehung lokal nicht überspannter Löcher. Oben: Ungenügender Kontakt zwischen dem G-PMMA-Film und der Unterlage kann zur Delamination des G-Films während des Entferns der PMMA-Schutzschicht in Aceton führen. Vergrößerte Ausschnitte unten: Defekte im Film können zudem zum Zerreißen einzelner Membranen führen.

Nachdem sich das PMMA gänzlich aufgelöst hat, reißt das Graphen an diesen Stellen, und es entstehen an den Rändern die typischen Bereiche aus übereinander gefaltetem Multilagen-G. Vereinzelt konnte auch mit dem Auge beobachtet werden, dass sich im Aceton sehr kleine dunkle Partikel von dem TEM-Gitter ablösen, wobei es sich wahrscheinlich um große delaminierte Bereiche des G-Films gehandelt hat, die in der Lösung zu Partikeln verklumpen, wenn sich die Schutzschicht aufgelöst hat und der G-Film seine durch die Schutzschicht erzeugte Vorspannung verliert.

Die zusammenhängenden Bereiche aus erfolgreich transferiertem G zeugen neben der Delamination noch von einer weiteren Ursache, die zum Reißen der übertragenen G-Filme führen kann. In der Literatur wird häufig die hohe Oberflächenspannung des Lösemittels (z.B. Wasser) als Ursache diskutiert, welche beim Trocknen der Probe eine zu hohe Belastung des freistehenden Graphens verursacht. Für die Beurteilung dieses Effektes wird im Folgenden eine einfache Abschätzung der auftretenden Kräfte diskutiert. Beim Trocknen des Lösemittels spielen für das Entstehen einer mechanischen Belastung des Graphens im Wesentlichen zwei Faktoren eine Rolle. Diese sind in Abb. 7.14 veranschaulicht. Einerseits übt die Kapillarkraft in einer flüssigkeitsgefüllten Kavität eine Kraft auf das freitragende Graphen aus. Andererseits entsteht aufgrund der Adhäsionsarbeit beim Entnetzen des Flüssigkeitsfilms auf der G-Membran eine Kraft in Form einer Zugspannung innerhalb des G-Films.

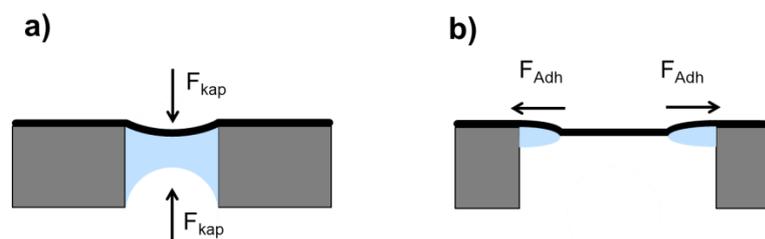


Abb. 7.14: Veranschaulichung der beiden Arten von mechanischen Kräften beim Trocknen von Membranproben, welche zur Zerstörung freistehender G-Filme beitragen können. Hierzu gehören a) die Kapillarkräfte, verursacht durch die flüssigkeitsgefüllte Kavität unter der G-Membran, und b) die Grenzflächenspannung zwischen G und Lösemittel, die beim Entnetzen des Flüssigkeitsfilms überwunden werden muss.

Für den Kapillardruck in einer flüssigkeitsgefüllten, zylinderförmigen Kapillare mit Radius r (was der Situation Abb. 7.14 a) entspricht) gilt zunächst:^[116]

$$p = \frac{2\sigma_{fg}}{r} \cos\theta \quad (7.1)$$

In dieser Gleichung ist σ_{fg} die Grenzflächenspannung Flüssigkeit-Luft und θ der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und den Kapillarwänden. Für die Abschätzung der maximalen Kraft lässt sich ein minimaler Kontaktwinkel zwischen dem Lösemittel und der Metalloberfläche des TEM-Gitters von $\theta = 0^\circ$ annehmen, sodass $\cos\theta = 1$ wird. Für eine mit Wasser gefüllte Kavität ($\sigma_{H_2O} = 0,073 \text{ N/m}$) vom Radius $r = 5 \mu\text{m}$ würde daraus ein $p = 0,29 \text{ bar}$ resultieren. Dieser Wert

erscheint zunächst als eine hohe Druckbelastung für die Membran, berechnet man allerdings die damit resultierende Spannung für ideales Graphen nach Gleichung (2.7), so erhält man einen Wert von 2 GPa. Für eine ideale G-Schicht mit einer maximalen Zugfestigkeit von ca. 100 GPa (siehe Kap. 2.2) sollten die zu erwartenden Kapillarkräfte beim Trocknen der Probe also einen Faktor 50 unter der maximalen Belastbarkeit der G-Membran bleiben. Auf einer ausgedehnten G-Schicht, d.h. bei vernachlässigbaren Kapillarkräften, ergibt sich die Adhäsionsarbeit aus der Oberflächenspannung des Lösemittels nach

$$W_{ad}/A = \sigma_{fg}(1 + \cos\theta) \quad (7.2)$$

Dabei ist die Adhäsionsarbeit der Energiebetrag der frei wird, wenn eine Fläche A durch das Lösemittel benetzt wird. Bei einer ebenen Flüssigkeitsfront der Länge l , die sich um die Strecke x bewegt, ist die auf die Membran ausgeübte Kraft pro Länge l mit der Adhäsionsarbeit verknüpft durch:

$$\frac{F_{ad}}{l} = \frac{W_{ad}}{x \cdot l} = \sigma_{fg}(1 + \cos\theta) \quad (7.3)$$

Der Kontaktwinkel von Wasser auf HOPG ist in der Literatur mit ca. 68° angegeben,^[117] sodass von einem entnetzenden Wasserfilm eine Kraft von 0,1 N/m auf einen G-Film ausgehen sollte. Dividiert durch die Dicke $d = 3,35 \text{ \AA}$ der Graphen-ML erhält man daraus eine mechanische Zugspannung von 0,3 GPa. Das Limit für ideales Graphen von ca. 100 GPa liegt also mehr als einen Faktor 100 über der abgeschätzten Krafteinwirkung. Beide Effekte liefern also einen ähnlich großen Beitrag, der aber ca. 2 Größenordnungen unter der maximalen Belastbarkeit intakter G-Schichten liegt. Beim Trocknen des G-Films aus einem Lösemittel mit geringerer Oberflächenspannung wie Aceton, sollte sich die Belastung auf die Membran entsprechend verringern. Bei den zerstörten Membranen der Experimente T1 bis T4 müssen daher Defekte im Graphen selbst für die Zerstörung verantwortlich sein. Das zeigt ganz besonders der Transfer ohne die Verwendung einer PMMA-Schicht, bei dem die Delamination des Films ausgeschlossen werden kann, da die Kapillarkräfte beim Trocknen das G immer auf das TEM-Gitter hinziehen. In diesem Fall könnte die mechanische Belastung während der Ätz- und Waschschriffe, welche hier nicht von der PMMA-Schutzschicht aufgenommen wird, noch vor dem Transfer zur Beschädigung des Graphenfilms geführt haben. Die Membranen weisen aber eine zu hohe Dichte an kleinen Löchern im Bereich weniger μm auf, bei denen eine makroskopische Belastung als Erklärung unwahrscheinlich ist.

Die Raman-Spektren mit einer kaum detektierbaren D-Bande beweisen jedoch die äußerst geringe Defektkonzentration der gefertigten Membranen aus freistehendem G, weshalb der Ätzprozess und Transfer des Graphens prinzipiell keine Defekte in intaktem G zu erzeugen scheint. Aus den stichprobenartig gemessenen Ramanspektren ist jedoch der hohe Anteil an Multilagen-G auffallend, der selbst bei den $20 \mu\text{m}$ TEM-Gittern etwa 50 % beträgt, während beim Wechsel zu $50 \mu\text{m}$ Strukturen keine reinen MLG-Membranen mehr gefunden werden konnten. Während es unwahrscheinlich erscheint, dass die unter den bekannten Standardbedingungen hergestellten Filme plötzlich zum Großteil aus Multilagen-G bestehen, könnte bei den intakten Membranen nach dem Transfer eine Selektion zugunsten von Multilagen-G stattgefunden haben. Diese Tendenz

wäre noch stärker ausgeprägt bei der Verwendung größerer Lochstrukturen (T3), sodass in diesem Fall nur Multilagen-G-Bereiche nach dem Transfer intakte Membranen ergeben würden, was auch beobachtet wurde. Das bestärkt die bereits gemachte Vermutung, dass CVD-gewachsenes Monolagengraphen aufgrund von Defekten nicht in der Lage ist, Bereiche mit Durchmessern $> 20 \mu\text{m}$ zu überspannen. Damit sollte dies dem mittleren Abstand zwischen den Defekten im Graphen entsprechen, durch die das Versagen der Membranen während des Transfers verursacht wird. Bei Mehrfachlagen-G stabilisieren sich hingegen mehrere Lagen übereinander, wodurch im Falle eines Defekts in einer Lage, die darüberliegende Graphenschicht die mechanische Schwachstelle ausgleichen und so das Zerreißen der Membran verhindern kann.

Die hohe Anzahl an teilweise zerstörten Membranen im Falle der Experimente mit transferierten G-Flakes (T4) schließt zunächst die unzureichende Adhäsion mit einhergehender Delamination des Graphens beim Entfernen der PMMA-Schutzschicht aus. Zugleich findet bei der Vorschrift T4 der Transfer von einkristallinen G-Flakes statt, sodass mögliche Korngrenzen zwischen rotierten Flakes nicht vorliegen. Bei der Verwendung von Graphen mit der größtmöglichen Kristallinität sollten für den kritischen Schritt des Trocknens der Membranproben die vorher gemachten Abschätzungen für ideales G gelten. Diese zeigen, dass die maximale Stabilität des Graphens beim Transfer nicht überschritten wird, was durch die Vielzahl der völlig intakten Membranen auf den TEM-Gittern belegt wird. Es kann also vermutet werden, dass Defektstellen den G-Film geschwächt und zur Zerstörung der Membranen beim Transfer geführt haben. Korngrenzen als Defekte in den einkristallinen Flakes können, wie bereits erwähnt, ausgeschlossen werden. Punktdefekte z.B. in Form von Fehlstellen, die beim Wachstum zufällig in das Gitter eingebaut worden sein könnten, lassen sich ebenfalls als Ursache ausschließen, da Untersuchungen in der Literatur ergeben haben, dass diese erst in einer relativ hohen Dichte die mechanische Stabilität des Graphens wesentlich verringern.^[118] So zeigte sich nach der O_2 -Plasmabehandlung von G-Membranen, dass selbst bei vergleichsweise hohen Defektkonzentrationen noch der Großteil der ursprünglichen Stabilität der Graphens vorhanden war. Zu diesem Zeitpunkt ist im Ramanspektrum allerdings bereits eine große D-Bande erkennbar, was bei den hier transferierten G-Filmen nicht beobachtet wurde.

Die Beobachtung von Rissen in vereinzelt Membranen deutet auch vielmehr auf Liniendefekte hin, welche in einem 2D-Material wie MLG eine dramatische Reduktion in der Stabilität verursachen würde. Solche Liniendefekte können sowohl durch das Heizen an Luft (Abb. 7.11) als auch durch nasschemisches Anätzen (Abb. 7.12) von gewachsenen G-Filmen sichtbar gemacht werden, wobei ein Zusammenhang mit dem Faltenwurf in gewachsenem G auf Cu beobachtet wird. Das beobachtete Verhalten der Wrinkles scheint der Vorstellung zu widersprechen, dass es sich um einfache Faltenwürfe im G-Film handelt, bei denen das G ähnlich einem Teppich zusammengeschoben wird. Vielmehr handelt es sich um eine irreversible Veränderung der Struktur des Graphens an dieser Stelle, was lokal zu einer stark geschwächten mechanischen Stabilität führt. Um eine so starke Veränderung zu erklären, wäre es denkbar, dass durch die Krümmung und die damit einhergehende Veränderung der Bindungswinkel die Reaktivität der C-Bindungen soweit erhöht wird, dass bereits bei RT das gekrümmte Graphen mit Sauerstoff oder Wasser aus der Luft eine Reaktion eingehen kann. Ein solcher Mechanismus wurde bereits in der

Literatur diskutiert und ein möglicher Mechanismus postuliert. Dieser ist in Abb. 7.15 a) - c) veranschaulicht.

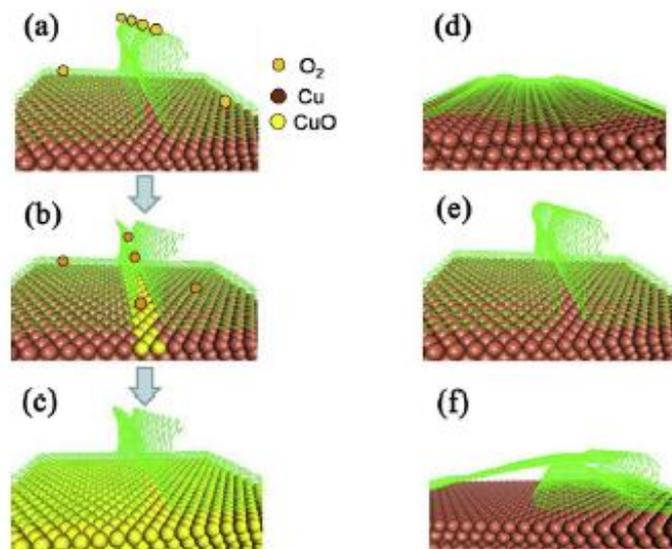


Abb. 7.15: a) - c): Skizze zur Reaktion von Wrinkles mit oxidierenden Spezies als mögliche Ursache für die Öffnung der Wrinkles, welche den Zugang von Luftsauerstoff an die Probenoberfläche ermöglicht. d) - f) Die Entstehung sogenannter kollabierter Faltenwürfe aus einem ebenen G-Film.^[115]

Daneben könnte man sich ebenfalls vorstellen, dass beim Abkühlen die Krümmung so stark wird, bis die C-C Bindungen selbst instabil werden und dadurch eine lokale Zerstörung des Graphengitters stattfindet. Für die Stabilität von gewachsenen G-Filmen auf Cu-Folien bringt diese Faltenbildung daher eine große Limitierung mit sich, da die unterschiedliche thermische Längenausdehnung zwischen Cu und G ein intrinsisches Problem darstellt, welche als Hauptursache für Faltenwürfe gilt. Die Vermeidung solcher Defekte durch Faltenbildung ist somit nicht ohne weiteres möglich und limitiert damit die Anwendung von CVD-gewachsenem MLG auf Cu, um große Bereiche mit freistehendem Graphen zu überdecken.

7.3 Membranen aus Mehrfachlagengraphen

Die Ergebnisse aus Kap. 7.2 mit MLG-Proben deuten darauf hin, dass aufgrund von Defekten im Graphen die Monolagenschichten geschwächt werden. Aus diesem Grund erscheint es nicht möglich, mit den hier verwendeten Transfermethoden Bereiche mit Durchmessern größer als 20 µm ohne zusätzliche Stützstrukturen zu überspannen. Hingegen konnte anhand von zufällig gewachsenen Inseln aus Multilagen-G bereits beobachtet werden, dass mit diesem Material bis zu 50 µm große Bereiche freistehend überbrückt werden können. Wie in Kap. 4.7 bereits erläutert, ist es durch die gezielte Wahl der Wachstumsparameter (Tab. 7.3) während des CVD-Prozesses möglich, Graphenfilme auf Cu mit überwiegendem Multilagenanteil zu wachsen. Damit ist es

möglich, die mechanische Stabilität von freistehendem Multilagen-G im Vergleich zu MLG zu untersuchen.

Tab. 7.3: CVD-Präparationsbedingungen für das Wachstum von Multilagen-Graphen.

CVD-Prozedur	erzeugtes Graphen	w	p (mbar)	T (°C)	Dauer
4)	Multilagen-G-Flakes	625	150	1075	1h
5)	Multilagen-G-Film	625	150	1075	2,5 h

Als Transferschritte zur Herstellung von Membranen aus Multilagen-G wurden dann dieselben Verfahren wie bei MLG verwendet. Eine Ausnahme bei den verwendeten Trägersubstraten stellt die Transfervorschrift T8 dar, wo anstelle des TEM-Gitters ein Trägerblech mit nur einem einzelnen fabrizierten Loch verwendet wurde. Die Präparationsmethode wird in Kap. 7.4.1 genauer erläutert.

Tab. 7.4: Untersuchte Präparationsmethoden zur Herstellung von G-Membranen aus Multilagen-Graphen.

Versuch	CVD-Prozedur (s. Tab. 7.3)	Cu-Abösen	Transfer- methode	Substrat	Strukturgröße
T5	4)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	o. PMMA	TEM-Gitter	20 μm
T6	5)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	o. PMMA	TEM-Gitter	90 μm
T7	5)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	o. PMMA	TEM-Gitter	200 μm
T8	5)	bubbling Transfer	PMMA	Einzelloch	150 μm

Im Gegensatz zu MLG kann bei Multilagen-Filmen ein deutlicher optischer Kontrast bemerkt werden, während die Filme nach der Auflösung der Cu-Unterlage auf dem Wasser schwimmen. Abb. 7.16 zeigt ein Beispiel, bei dem ein abgerissenes Stück einer G-Multilageninsel mittels optischer Mikroskopie auf der Wasseroberfläche abgebildet werden konnte, nachdem die Ätzlösung durch destilliertes Wasser ausgetauscht worden war. Man erkennt im Bild horizontal einen Streifen mit geringfügig dunklerem Kontrast, auf welchem sich aber noch zahlreiche dunklere Flächen finden, die je nach Kontrast verschiedenen Graphenlagen zugeordnet werden können. Eine wichtige Eigenschaft der Multilagen ist, dass diese auch ohne PMMA-Schutzfilm auf der Wasseroberfläche stabil sind und selbst nach den Waschschrinen meist intakt bleiben.

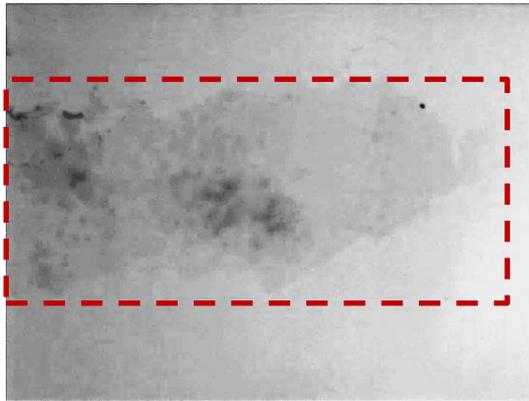


Abb. 7.16: Optische Aufnahme (2 x 1 mm) einer Multilagen-G-Insel, (hervorgehoben durch das gestrichelte Rechteck), die nach dem Ätzen des Cu-Substates und dem Austausch der Ätzlösung durch destilliertes Wasser auf der Flüssigkeit schwimmt.

Auf diese Weise war es möglich, bei dem Transferexperiment T5 einzelne Multilagen-G-Flakes von der Cu-Unterlage abzulösen und ohne PMMA-Film auf ein TEM-Gitter mit 20 μm Lochgröße zu transferieren. Das Ergebnis des Transfers zeigen die SEM-Bilder in Abb. 7.17. Auf dem Übersichtsbild in Abb. 7.17 a) finden sich neben dem überwiegenden Anteil an unbedeckten Löchern mehrere Stellen, an denen die Löcher heller erscheinen. Ein vergrößerter Ausschnitt von einem dieser Bereiche lässt deutlich überspannte Löcher erkennen, wobei in der Verteilung der Membranen auffällt, dass diese relativ kompakte, zusammenhängende Bereiche bilden, die ähnlich groß wie die ursprünglichen G-Flakes (80–100 μm) sind. Die mittig gelegenen Membranen sind überwiegend vollständig intakt, während an den Randbereichen häufig gerissene Membranen identifiziert werden können.

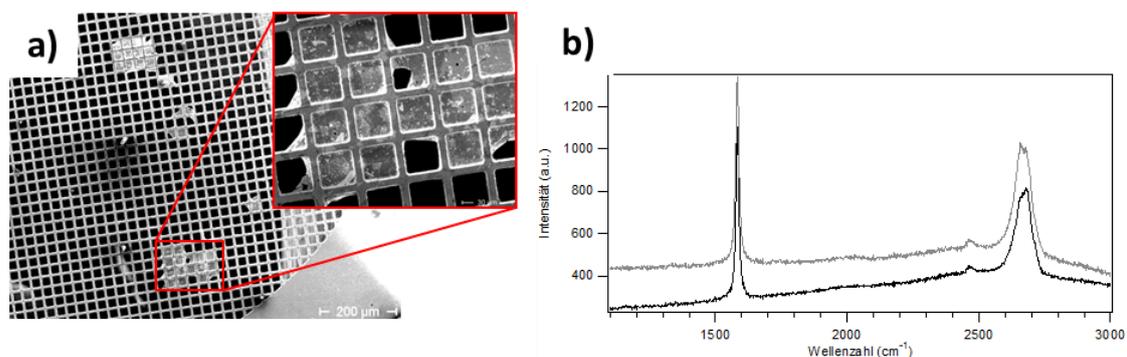


Abb. 7.17: a) SEM-Aufnahmen von einzelnen Multilagen-G-Flakes, nach Entfernen der Cu-Unterlage durch Ätzen in Eisen(III)nitrat-Lösung und Transfer auf ein TEM-Gitter (gemäß Versuch T5). b) Die Ramanspektren von zwei zufällig ausgewählten Membranen zeigen, dass es sich hierbei um Multilagen-G handelt.

Die Ramanspektren von zwei der Membranen aus dem vergrößerten Bildausschnitt sind im Diagramm Abb. 7.17 b) dargestellt. Beide Spektren zeigen sehr ähnliche Signale, wobei ein im Vergleich zur 2D-Bande intensiver G-Peak auf die Anwesenheit von geordnetem Multilagen-G hinweist. Die Zuordnung von Multilagen-G ist ebenfalls konsistent mit der beobachteten breiten

2D-Bande, bei welcher die Aufspaltung in mehrere Komponenten zu erkennen ist. Im Bereich der D-Bande bei 1350 cm^{-1} lässt sich hingegen kein Signal erkennen, was einen nahezu defektfreien G-Film belegt.

Anhand des optischen Kontrastes konnten bei dem Experiment T6 ebenfalls gewachsene Multilagen-G-Filme ohne PMMA-Schutzschicht auf einem TEM-Gitter platziert werden. Um die verbesserte Stabilität der Multilagen zu zeigen, wurde eine Lochgröße des TEM-Gitters von $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Das Ergebnis dieses Transfers ist in Abb. 7.18 zu sehen. Im Übersichtsbild in a) ist das quadratische Muster der Cu-Stege zu erkennen, wobei die meisten Löcher mit Ausnahme einzelner Schmutzpartikel noch keinen eindeutigen Kontrast erkennen lassen. Dieser wird in optischer Mikroskopie bei höherer Vergrößerung erkennbar. Abb. 7.18 b) zeigt einen ca. $400\text{ }\mu\text{m} \times 400\text{ }\mu\text{m}$ großen Ausschnitt des TEM-Gitters von Abb. 7.18 a) mit neun Löchern.

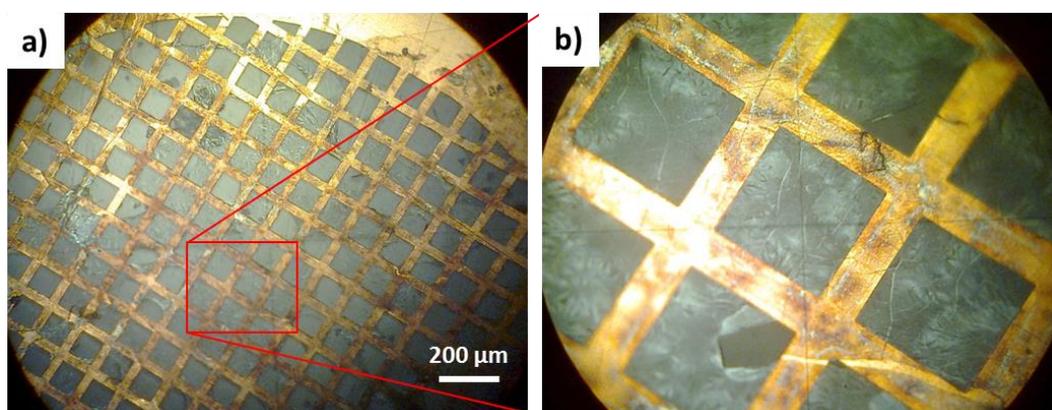


Abb. 7.18: Optische Mikroskopaufnahmen eines TEM-Gitters mit $100 \times 100\text{ }\mu\text{m}^2$ großen Löchern nach dem Transfer von Multilagen-G ohne PMMA-Schutzfilm gemäß Versuch T6.

In diesem Bild fällt sofort auf, dass alle der 9 sichtbaren Löcher sehr deutlichen optischen Kontrast aufweisen, was auf überdeckte Löcher hindeutet. Den Kontrastunterschied zu einem nicht überspannten Bereich kann man am unteren Bildrand erkennen, wo sich ein schmaler Riss durch den G-Film zieht, der in einem Loch mit umgeklappter Membran endet. Die deutlich erkennbaren, lokalen Variationen im Kontrast des freistehenden Graphens lassen auf eine unterschiedlich große Anzahl an Lagen im G-Film schließen. Dabei bedeutet, je heller die jeweilige Stelle im Bild erscheint, desto größer ist dort die Lagenanzahl. Aus dem Vergleich mit Multilageninseln auf Cu (siehe Abb. 5.19 b)) konnte festgestellt werden, dass die gewachsenen Filme gemäß der CVD-Prozedur 5) Multilageninseln mit bis zu 7 Lagen aufweisen können, wobei der Großteil der Fläche allerdings aus 3–4 Lagen besteht.

Um noch weiter die Grenzen von Multilagen-G auszutesten, wurde ein weiterer Transfer auf Gitter mit $200\text{ }\mu\text{m}$ Lochdurchmesser durchgeführt. Abb. 7.19 a) und b) zeigt die optischen Bilder von zwei gleichen Transferversuchen nach erfolgreichem Transfer von Multilagengraphen mittels der PMMA-freien Methode (T7). Neben dem überwiegenden Anteil der abgebildeten Löcher ohne

erkennbaren Kontrast, lassen sich im zentralen Bereich der optischen Bilder über mehreren Löchern deutliche Strukturen erkennen, welche mit dunklem Kontrast erscheinen.

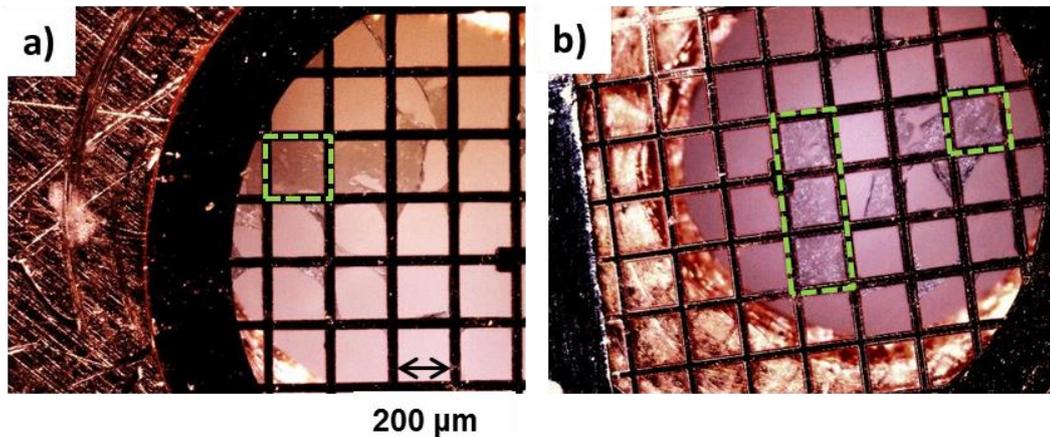


Abb. 7.19: Optische Bilder von transferiertem Multilagen-Graphen auf zwei großmaschige TEM-Gitter mit Löchern von 200 μm Kantenlänge (Experiment T7). Die farblich hervorgehobenen Rahmen kennzeichnen Löcher, die mit intakten G-Membranen überspannt sind.

Insgesamt wurden in beiden Transferexperimenten fünf vollständig überspannte Öffnungen erzielt, die durch einen grünen Rahmen farblich hervorgehoben sind. Hiervon ist besonders die zusammenhängende Reihe von 3 intakten Membranen in Abb. 7.19 b) erwähnenswert. Rechts davon sind noch weitere teilweise mit G bedeckte Löcher zu sehen, bei denen die Membranen beim Transfer aus der Lösung und dem Trocknen jedoch gerissen sind. Am rechten Bildrand ist schließlich noch eine weitere intakte Membran zu erkennen, sodass auf dem gesamten TEM-Gitter von Abb. 7.19 b) durch die 4 intakten Membranen eine gesamte Fläche von 0,16 mm^2 mit Graphen bedeckt werden konnte.

7.4 Herstellung einzelner Membranen aus Multilagen-G zur Konstruktion gasdichter Zellen

Die vorangegangenen Experimente zeigen deutlich, dass es durch die Verwendung von Multilagen-G möglich ist, selbst mit einfachen Transfermethoden überdurchschnittlich große Membranen mit einem Durchmesser von bis zu 0,2 mm zu erzeugen. Das verbleibende Problem ist allerdings nach wie vor eine zu geringe Ausbeute an überspannten Löchern auf der gesamten Fläche eines TEM-Gitters. Die Idee war deshalb, denselben Transfer von Multilagen-G auf einen Träger mit nur einem einzelnen Loch von 0,1–0,2 mm Durchmesser durchzuführen, um dieses mit G gasdicht zu verschließen. Dieser Einzelloch-Träger sollte außerdem bezüglich Stabilität und Geometrie bereits so konstruiert sein, dass er zur Montage in einen Probenhalter geeignet ist, um erste Tests hinsichtlich der Stabilität und Dichtigkeit der G-Membran durchführen zu können.

7.4.1 Fabrikation des Einelloch-Trägers

Da zunächst nur eine geringe Ausbeute an intakten Membranen erwartet wurde, sollten die Träger billig und einfach herzustellen sein. Deshalb entschieden wir uns dafür, aus einem Cu-Blech mit 0,25 mm Dicke auf mechanischem Wege kreisrunde Stücke mit 10 mm Durchmesser zu fertigen. In diese Bleche wurde anschließend zentrisch eine Kerbe gebohrt ohne das Blech dabei vollständig zu durchstoßen. Im letzten Schritt wurde an der dünnsten Stelle der Kerbe mit einer feinen Nadel das Kupfer ganz durchstochen, wodurch eine einzelne definierte Öffnung mit einem Durchmesser von 0,05–0,2 mm entstand. Die Schritte sind in Abb. 7.20 a)–c) nochmals zur Veranschaulichung skizziert, während d) optische Bilder des fertigen Probenträgers von der glatten Seite zeigt, auf die anschließend der G-Transfer erfolgen kann.

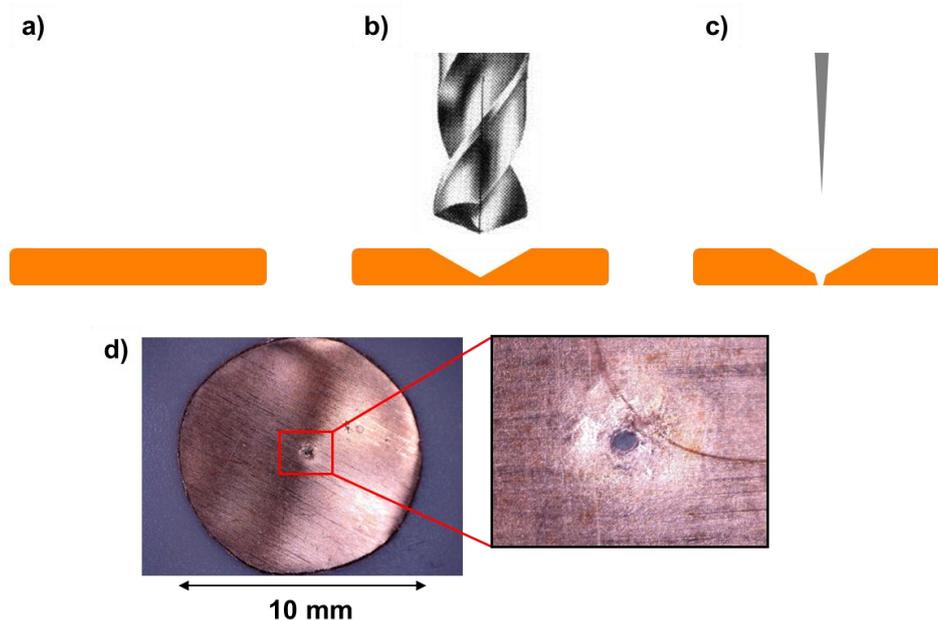


Abb. 7.20: a)–c) Arbeitsschritte zur mechanischen Herstellung selbstgefertigter Einelloch-Träger-substrate aus dünnen Cu-Blechen. Das Foto in d) zeigt die Oberseite des fertigen Trägerplättchens mit dem Einelloch in der Mitte.

7.4.2 Spezielle Techniken zur Erhöhung der Adhäsion zwischen G und TEM-Gitter

Der Transfer eines G-Films auf ein TEM-Gitter oder eine Unterlage mit nur einem einzelnen Loch erfordert besonders im Bereich um die Öffnung einen möglichst guten Kontakt zwischen Graphen und Unterlage. Aus diesem Grund wurde eine Apparatur entworfen, mit welcher die Adhäsion des Graphens noch vor dem Ablösen der PMMA Schicht verbessert werden kann. Zu diesem Zweck wurde die Probe über die Glasstemperatur T_g des PMMA-Schutzfilms erhitzt und gleichzeitig die Polymer-G-Probe mit geringer Kraft auf die Unterlage anpresst. Um eine möglichst definierte und gleichmäßige Kraft über die gesamte Fläche des Membranbereiches wirken zu lassen, wird eine Druckdifferenz über den beiden Seiten des Probenträgerplättchens angelegt. Hierfür wurde der in Abb. 7.21 skizzierte Aufbau entwickelt, mit welchem auf einer Seite des geträgerten TEM-Gitters

ein geringer Unterdruck erzeugt werden kann, durch den der PMMA-G-Film auf die Unterlage angedrückt wird. Ein elektrisches Heizelement ermöglicht es, die Probe bis ca. 150 °C zu erhitzen. Sobald sich der PMMA-Film beim Erreichen der Erweichungstemperatur (ca. 140 °C) sichtbar auf die Trägerunterlage angelegt hat, wird die Probenheizung ausgeschaltet.

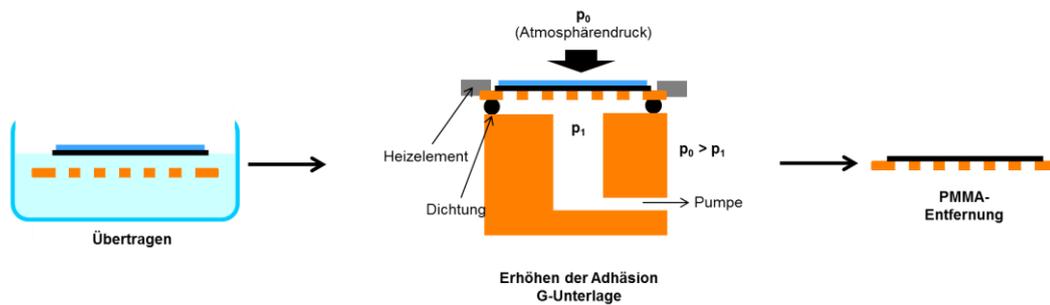


Abb. 7.21: Transferprozess mit Verbesserung der Adhäsion zwischen Unterlage und dem G-PMMA-Film. Im mittleren Bild ist der eigens entworfene Aufbau skizziert. Durch das Anlegen einer kleinen Druckdifferenz ($p_0 - p_1 \approx 50$ mbar) über der Probe wird der G-PMMA-Film auf das TEM-Gitter gedrückt. Gleichzeitiges Erhitzen über die Glasstemperatur T_g des PMMA-Polymerfilms ermöglicht einen guten mechanischen Kontakt.

Der gesamte Transferprozess zur Herstellung von Proben mit individuellem Loch, ist in Abb. 7.22 skizziert. Hierzu wird zunächst auf einem Stück Cu-Folie nach den bereits beschriebenen Bedingungen ganzflächig ein Multilagengraphenfilm aufgewachsen. Im zweiten Schritt wird das Graphen auf einer Seite durch Beschuss mit Ar^+ -Ionen entfernt, um das nasschemische Ätzen der Cu-Unterlage zu erleichtern. Nach dem Auftragen einer PMMA-Schutzschicht wird das Kupfer in einer Eisen(III)nitrat-Lösung geätzt, bis das gesamte Kupfer aufgelöst ist.

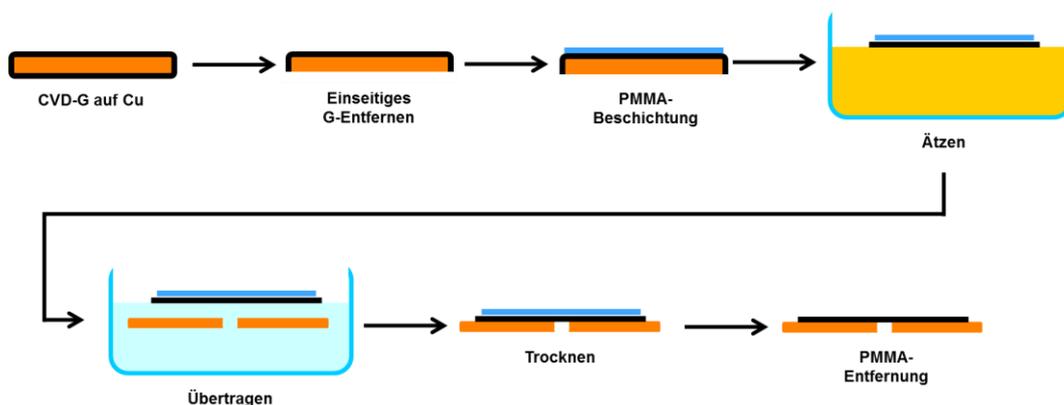


Abb. 7.22: Gesamtprozess zur Herstellung von Proben mit einem einzelnen, durch Multilagengraphen überspannten Loch.

Zum Reinigen des G-Filmes wird die Ätzlösung gegen destilliertes Wasser ausgetauscht und im vorletzten Schritt der Graphenfilm auf das neue Substrat übertragen. Im Anschluss an den Transfer wird die in Abb. 7.21 skizzierte Prozedur zur Erhöhung der Adhäsion des übertragenen Films

durchgeführt. Im letzten Schritt wird schließlich mittels heißen Aceton die PMMA-Schutzschicht entfernt.

7.4.3 Ergebnisse

Das optische Bild in Abb. 7.23 a) zeigt etwa die Hälfte eines einzelnen, mechanisch erzeugten Loches mit ca. 150 μm Durchmesser in einem 0,25 mm dicken Cu-Blech, nach dem Transfer von gewachsenem Multilagen-G mittels der in den Abbildungen Abb. 7.20 bis Abb. 7.22 skizzierten Methode. Der Lochdurchmesser ist größer als der Bildausschnitt von Abb. 7.23 a), weshalb nur ein Teil der gesamten, kreisförmigen Membran zu sehen ist. Im oberen Bereich erscheint der Rand des Kupferblechs mit halbkreisförmiger Rundung des Loches. Der untere Bildausschnitt zeigt das überspannte Loch, auf dem deutliche optische Kontrastunterschiede zu erkennen sind. Hierzu gehören besonders zahlreiche helle Linien, welche in unregelmäßigen Abständen von ca. 20 μm über das gesamte Loch verlaufen und aufgrund ihrer Gestalt dem Faltenwurf von gewachsenen G-Filmen zugeordnet werden können. Neben den Falten des Graphens sind noch weitere, lokal variierende Graustufen auf der Membran zu erkennen. Besonders auffällig sind die mittig im Bild auftretenden hellen Inseln. Diese verschiedenen Kontrastabstufungen konnten bereits in den Experimenten T3 auf die lokal variierende Dicke des Graphenfilms zurückgeführt werden, wobei sich die dunkelsten Bereiche den Stellen des G-Films mit der geringsten Anzahl an Lagen zuordnen lassen, während die helleren Bereiche einer größeren Lagenanzahl entsprechen.

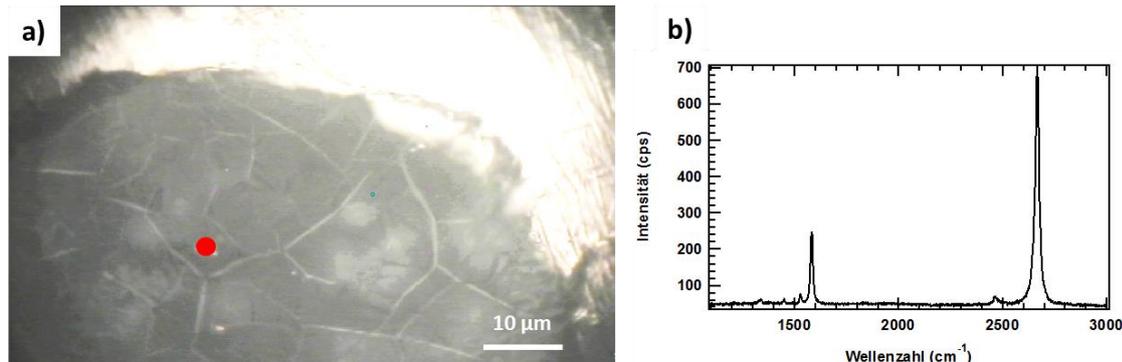


Abb. 7.23: a) Optisches Bild eines mechanisch in einen Cu-Träger fabrizierten Einzeloches mit 150 μm Durchmesser (T8), welches vollständig von Multilagen-G überspannt ist. b) Ramanspektrum der freistehenden Graphenmembran, aufgenommen an der in a) mit einem roten Punkt gekennzeichneten Stelle.

Das Ramanspektrum einer zufällig ausgewählten Stelle auf dieser Membran wird durch den roten Punkt markiert und ist in der Abb. 7.23 b) gezeigt. Dieses Spektrum zeigt intensive G- und 2D-Banden mit kleinen Halbwertsbreiten und einem großen 2D/G-Intensitätsverhältnis, wie es für MLG typisch ist. Aufgrund des optischen Kontrastes in Abb. 7.23 a) kann das Spektrum jedoch eindeutig turbostratisch fehlgeordnetem Mehrfachlagen-G zugeordnet werden. Abgesehen davon deutet die verschwindend kleine D-Bande auf eine fast defektfreie G-Membran hin.

7.4.4 Diskussion

Die Ergebnisse aus Kap. 7.3 und 7.4 verdeutlichen, dass bei Verwendung von G-Filmen mit mehr als einer Lage selbst unter Verwendung einfacher Transfermethoden die Erzeugung überdurchschnittlich großer, freistehender G-Membranen möglich ist. Selbst der Transfer einzelner Multilagen-Flakes (siehe Experiment T5) ergab bereits eine erstaunlich hohe Ausbeute an intakten Membranen, im Gegensatz zu den Experimenten unter Verwendung einkristalliner MLG-Flakes. Die Beobachtung von häufig an den Rändern gerissenen Membranen lässt sich auf die geringere Lagenanzahl am Rand von Multilagen-G-Flakes zurückführen, wie dies durch SEM-Untersuchungen bestätigt wurde. Daher kann angenommen werden, dass an den Rändern von Multilagen-G-Flakes noch vermehrt MLG angetroffen wird. Die vollständige Bedeckung eines Bereiches von 3×3 Löchern mit einem Lochdurchmesser von $90 \mu\text{m}$ sowie die erfolgreiche Bedeckung von $200 \mu\text{m}$ großen Löchern zeigt, dass die mechanische Stabilität von Multilagen-G ausreicht, um Membranen mit Durchmessern weit größer als $20 \mu\text{m}$ herzustellen.

Dabei ist zu beachten, dass die Fläche einer Membran quadratisch mit ihrem Durchmesser skaliert, sodass die größten Bereiche mit $200 \mu\text{m}$ Kantenlänge bereits die 100-fache Fläche einer $20 \mu\text{m}$ Membran überdecken. Dabei nimmt der Kapillardruck auf eine G-Membran, welcher beim Trocknen des Lösemittels entsteht, mit zunehmendem Membranradius proportional zu $1/r$ ab, während die Membranfläche mit r^2 größer wird, sodass die Zugbelastung in der Membran linear mit r zunimmt. Verglichen mit der durchschnittlichen Lagenanzahl von 4–5 Lagen, sollte demnach die effektive Belastung pro G-Lage bei einem Membrandurchmesser von $200 \mu\text{m}$ im Vergleich zu $20 \mu\text{m}$ ansteigen. Bei sehr flachen Vertiefungen mit einer Tiefe $d \ll r$ sollte aber aufgrund der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche frühzeitig die Entnetzung des Flüssigkeitsfilmes stattfinden, lange bevor die maximale Kapillarkraft erreicht wird und dadurch die wirkende Kraft unabhängig von der Membrangröße werden. Als Folge würde man erwarten, dass ab einer bestimmten Membrangröße die verursachten Belastungen durch das Trocknen des Graphenfilms nicht mehr wesentlich ansteigen. Die Adhäsionsarbeit beim Entnetzen des Flüssigkeitsfilmes muss jedoch nach wie vor überwunden werden, sodass die höhere Ausbeute eindeutig mit der größeren Stabilität von Multilagen-G in Verbindung gebracht werden kann. Ein möglicher Grund für die erhöhte Stabilität wäre, dass zufällig vorhandene Liniendefekte in einer Lage von einer weiteren G-Schicht überbrückt werden können, sofern diese in verschiedenen Schichten nicht miteinander korreliert sind.

Die Limitierung bei der maximal erreichbaren Größe von Membranen aus Mehrfachlagen muss also vielmehr darin liegen, auf einer entsprechenden Fläche Filme aus Multilagen-G gleichmäßig wachsen zu lassen, ohne dabei zwischendurch auftretende Unterbrechungen durch MLG-Bereiche oder Korngrenzen zu erhalten. Würde es daher gelingen, gleichmäßige G-Filme mit 3–4 Lagen auf mm-Skala zu wachsen, so sollten damit auch Löcher mit Durchmessern $\geq 0,5 \text{ mm}$ ohne weitere Stützstruktur überspannt werden können. Auf diese Weise könnte auch der wesentliche Nachteil bei der Verwendung von Multilagen-G ausgeglichen werden, indem die verminderte Elektronentransparenz des Multilagen-Graphens durch den größeren Durchmesser des Elektronenfensters kompensiert wird. Es kann daher gefolgert werden, dass Membranen aus Multilagen-G mit ca. 3–5

Lagen das größte Potential zukommt, um in Zukunft vakuumdichte Zellen für praktische Anwendungen zu erzeugen.

8 Elektronentransparenz von Graphen für niederenergetische Elektronen

Die vorgestellte Synthese von G-Filmen mittels CVD auf Cu-Folien soll zur Herstellung elektronentransparenter Membranen aus freistehendem Graphen dienen. Dabei ergibt sich die Frage, welche Transparenz die gewachsenen Graphenfilme für langsame Elektronen im Energiebereich bis zu wenigen keV besitzen. Anhand von Literaturdaten für Graphit kann man zwar eine Abschätzung vornehmen,^[46] allerdings bleibt unklar, inwieweit diese Werte auf geträgertes ML-Graphen bzw. auf die daraus erzeugten freistehenden Graphenmembranen übertragbar sind. Im Folgenden wurde daher eine experimentelle Bestimmung der Elektronentransparenz von gewachsenen G-Filmen auf Kupfer und von freistehendem Graphen durchgeführt.

8.1 Bestimmung der Elektronentransparenz gewachsener G-Filme auf Cu

Die Synthese eines möglichst hochwertigen MLG-Films auf Cu erfolgte nach der Prozedur aus Kap. 4.2 mit optimierter H₂-Vorbehandlung. Eine frische Cu-Folie wurde hierfür in 0,3 mbar H₂-Atmosphäre zunächst bis 840 °C aufgeheizt. Direkt danach wurde der Druck auf 50 mbar und die Temperatur auf 950 °C erhöht. Nach 90 min Vorbehandlung bei diesen Bedingungen wurde der Druck wieder auf 0,5 mbar verringert und danach in einem Gemisch von 5 sccm H₂ und 1 sccm CH₄ für weitere 90 min Graphen gewachsen. Die Probe mit G-Film wurde mittels Ramanspektroskopie und SEM charakterisiert. Anschließend wurden XP-Spektren der Probe aufgenommen. Nach der Charakterisierung mittels XPS wurde das Graphen mittels Ar⁺-Beschuss entfernt, wofür das XP-Spektrometer und die Röntgenquelle ausgeschaltet werden mussten. Um nach der Entfernung des G-Films die Änderung der XP-Signalintensitäten absolut messen zu können und damit auf die Signaldämpfung des G-Films zu schließen, muss dazu das Spektrometer und die Röntgenquelle wieder derart in Betrieb genommen werden, dass sich dieselbe Beleuchtungsstärke und Detektorempfindlichkeit für die Photoelektronen ergeben. Damit wird gewährleistet, dass die gemessene Änderung der absoluten Signalintensitäten ausschließlich auf das Vorliegen bzw. das Fehlen des G-Films zurückzuführen ist. Die Reproduzierbarkeit der XP-Messungen wurde durch eine separate Messreihe aus drei nacheinander aufgenommenen Spektren an derselben Probe überprüft, wobei die XP-Anlage nacheinander an- und ausgeschaltet wurde und jeweils dieselbe Emission des Elektronenstrahls auf die Röntgenanode, dieselben Linsenspannungen sowie dieselbe Zugspannung des Channeltrons für die Elektronendetektion eingestellt wurden. Die Abweichung der absoluten Intensitäten ergab eine Streuung von < 5 % innerhalb der Messreihe, die bei der wiederholten Bestimmung der aufgenommenen Peakintensitäten auftrat. Um eine möglichst große Anzahl an Datenpunkten zu erhalten, wurden die Messungen vor und nach Abtragen des

MLG-Films jeweils mit den beiden verfügbaren Röntgenenergien der Al K α (1486,6 eV) und Mg K α (1253,6 eV) Strahlung durchgeführt.

Abb. 8.1 a) zeigt das SEM-Bild der Cu-Probe nach dem Wachstum des G-Films. Auf der Fläche sind lediglich die durch unterschiedliche Körner der Cu-Unterlage bedingten Kontrastunterschiede zu erkennen, wohingegen der G-Film vollkommen homogen erscheint. Es konnten keine Inseln aus Mehrfachlagen-G gefunden werden, die im SEM-Bild mit dunklem Kontrast erscheinen würden und damit den überwiegenden Anteil an MLG im gewachsenen G-Film belegen. Vereinzelt auftretende dunkle Bereiche wie z.B. mittig in dem durch das rote Rechteck hervorgehobenem Bereich lassen sich dem zwischen G und Cu interkaliertem Sauerstoff zuordnen, welcher auf mehrtägigen Luftkontakt der Probe zwischen der Synthese und der SEM-Messung zurückzuführen ist. Im SEM-Bild mit höherer Vergrößerung zeigt die Cu-Unterlage außerdem die typische Facettierung für graphenbedecktes Kupfer, erkennbar an der parallel orientierten Streifung. Daneben erkennt man auf den helleren Cu-Körnern sehr feine dunkel erscheinende Linien, welche Falten im G-Film zugeordnet werden können. Das Ramanspektrum von einer zufällig ausgewählten Stelle des Films, weist lediglich die Merkmale von MLG mit einer schmalen 2D-Bande und einem großen G/2D-Intensitätsverhältnis auf, während kein erkennbarer D-Peak bei 1350 cm $^{-1}$ auftaucht.

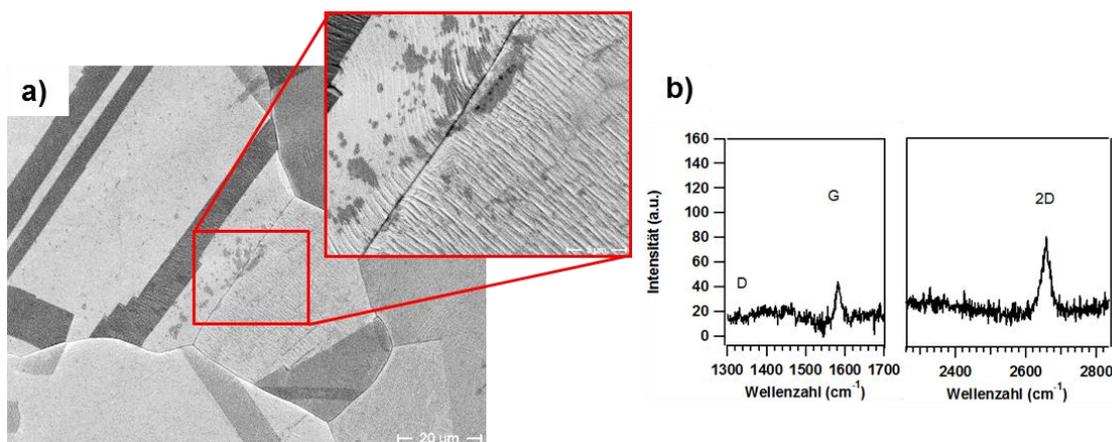


Abb. 8.1: a) SEM Aufnahmen einer Cu-Probe mit darauf gewachsenem MLG-Film, an welchem die Bestimmung der Elektronentransparenz durchgeführt wurde. b) Ramanspektrum von einer zufällig ausgewählten Stelle des MLG-Films.

Der Graph in Abb. 8.2 zeigt die mit Mg K α Strahlung gemessenen XP-Spektren von der Probe zunächst direkt nach der CVD-Synthese mit dem gewachsenen G-Film an der Oberfläche (schwarzes Spektrum). Neben den Cu-Signalen ist daher auch ein sichtbarer C 1s-Peak bei 284,5 eV vorhanden. Nach dem Entfernen des G-Films mittels Ar $^{+}$ -Ionenbeschuss wurde das rote Spektrum von der Probe aufgenommen, bei dem das Fehlen des C 1s-Peaks die erfolgreiche Entfernung der Graphenschicht belegt. Die vergrößerten Ausschnitte aus dem Übersichtsspektrum zeigen Detailspektren der indizierten Cu-Signale (Cu 2p, Cu L $_3$ MM, Cu 3s, Cu 3p). Die Photoelektronenemission aus den jeweiligen Rumpfniveaus führt zu Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie. Vergleich der schwarzen und roten Spektren zeigt, dass die Dämpfung der emittierten Photoelektronen durch die MLG-Schicht für geringe kinetische Energien am größten ist. Durch

Auswertung der Flächenverhältnisse der jeweiligen Cu-Peaks, lässt sich für jeweils eine kinetische Energie der emittierten Photoelektronen die zugehörige Dämpfung erhalten. Durch Wechsel der Anregungsenergie (Al K α (1486,6 eV) und Mg K α (1253,6 eV)) lässt sich die kinetische Energie der emittierten Photoelektronen verschieben, sodass insgesamt für sieben verschiedene kinetische Energien die Dämpfung der MLG-Schicht bestimmt werden kann. Die Werte sind in Tab. 8.1 aufgelistet.

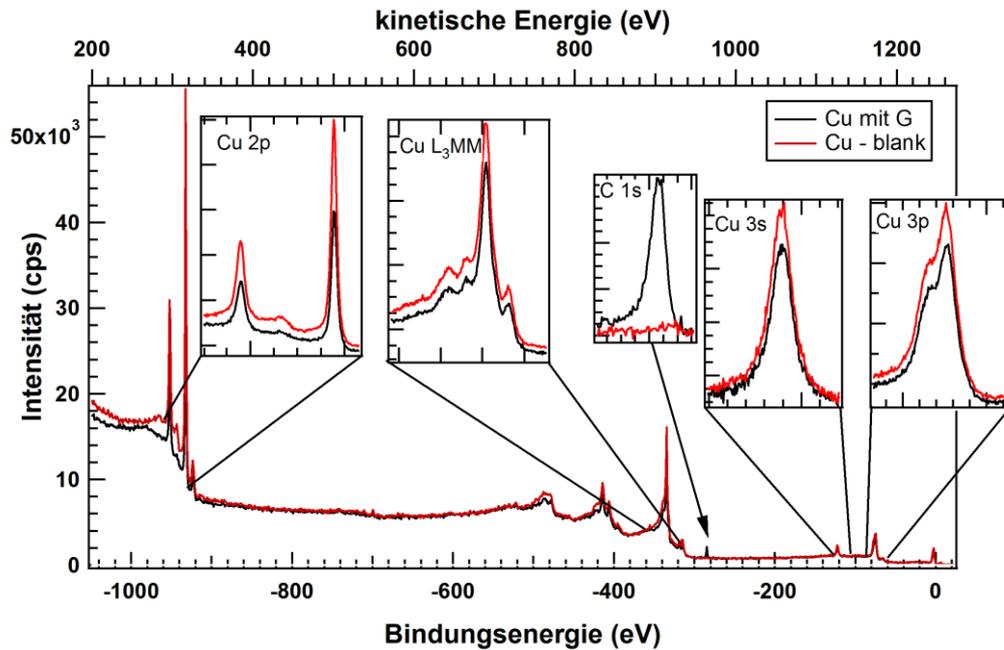


Abb. 8.2: XP-Übersichtsspektren einer Cu-Folie mit darauf gewachsenem G-Film, gemessen mit Mg K α -Strahlung einmal vor und einmal nach dem Entfernen der G-Schicht mittels Ar⁺-Ionenätzen. Die vergrößerten Ausschnitte zeigen die Detailspektren der Cu-Signale, mit deren Hilfe die Dämpfungsbestimmung durchgeführt wurde. Die C 1s-Signale bestätigen, dass im Fall der roten Spektren die C-Bedeckung des Graphens vollständig entfernt wurde.

Die Signaldämpfung durch einen flächigen Film skaliert annähernd exponentiell mit der dämpfenden Schichtdicke und lässt sich über die Formel

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\frac{d}{\lambda}} \quad (8.1)$$

berechnen, wobei für die Dicke einer einzelnen Graphenschicht der Lagenabstand in Graphit von 3,35 Å angenommen wird und sich die sogenannte mittlere freie Weglänge λ als Parameter ergibt. Für die Bewertung der gewonnenen experimentellen Daten lässt sich die sogenannte Bethe-Gleichung heranziehen,^[46] nach der für die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge von der kinetischen Energie der Elektronen gilt:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \beta \ln(\gamma E)} \quad (8.2)$$

Darin ist E_p die Plasmonenergie des freien Elektrons im Festkörper und β und γ sind experimentell bestimmte Fitparameter. Durch Umstellen der Gleichung erhält man die Beziehung:

$$\frac{E}{\lambda} = E_p^2 \beta \ln(\gamma E) \quad (8.3)$$

Aus der Auftragung von E/λ gegen $\ln(E)$ in einem sogenannten Fano-Plot, sollte nach dieser Gleichung eine Gerade resultieren, aus deren Steigung $E_p^2 \beta$ und aus deren γ -Achsenabschnitt γ erhalten werden kann. Zum Vergleich wurden theoretische Werte für die Elektronentransparenz einer einzelnen G-Lage in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_{kin} der Elektronen berechnet. Hierfür wurde die erweiterte Bethe-Gleichung nach Tanuma, Powell und Penn (TPP-2M)^[119] verwendet:

$$\frac{E}{\lambda} = E_p^2 \beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \quad (8.4)$$

Für die darin auftauchenden Parameter wurden Literaturdaten von Graphit herangezogen. Mit den Werten $E_p = 24,9$ eV, $\beta = 0,0188$ (eV·Å)⁻¹, $\gamma = 0,117$ eV⁻¹, $C = 0,9$ Å⁻¹ und $D = 18$ eV/Å erhält man die in Tab. 8.1 aufgeführten Zahlen für $I/I_{0,theo}$ und E_{kin}/λ_{theo} .

Tab. 8.1: Zusammenstellung der experimentell bestimmten Werte für die Elektronentransparenz der geträgerten G-Filme auf Kupfer. Die Werte für λ wurden aus I/I_0 gemäß Gl. (8.1) erhalten. Dazu sind in den rechten drei Spalten die theoretisch berechneten Werte für $I/I_{0,theo}$, λ_{theo} und E_{kin}/λ_{theo} aufgeführt, die mit Hilfe von Gl. (8.4) und Gl. (8.1) erhalten wurden.

Peak	E_{kin} (eV)	I/I_0	λ (Å)	E_{kin}/λ (eV/Å)	$I/I_{0,theo}$	λ_{theo} (Å)	E_{kin}/λ_{theo} (eV/Å)
Cu 2p _{3/2} (Mg Kα)	316	0,621	7,04	44,88	0,639	7,49	42,2
Cu 2p _{3/2} (Al Kα)	550	0,707	9,67	56,85	0,744	11,3	48,7
Cu L ₃ VV	914	0,800	15,0	60,88	0,819	16,7	54,6
Cu 3s (Mg Kα)	1126	0,822	17,1	65,76	0,844	19,7	57,0
Cu 3p (Mg Kα)	1172	0,837	18,8	62,34	0,848	20,4	57,5
Cu 3s (Al Kα)	1359	0,847	20,1	67,54	0,864	22,9	59,2
Cu 3p (Al Kα)	1410	0,846	20,1	70,16	0,868	23,6	59,6

Aus der Auftragung von I/I_0 in dem Diagramm Abb. 8.3 a) kann man entnehmen, dass die Transmission, ausgehend von einem minimalen Wert von 61,4 % bei einer kinetischen Energie von 316 eV im Energiebereich von 300 eV bis 1400 eV mit der kinetischen Energie der Elektronen stetig zunimmt. Verglichen mit den theoretischen Werten aus Tab. 8.1 (grüne Linie) weisen die gemessenen Datenpunkte allerdings eine geringe systematische Abweichung hin zu kleineren Werten für die Transmission auf. Die experimentell bestimmten Werte von für λ der CVD-gewachsenen G-Schicht sind damit 10–15 % kleiner als theoretisch erwartet. In Abb. 8.3 b) erfolgte die Auftragung der Messwerte entsprechend der Gleichung (8.3) mit einem dazugehörigen linearen Fit (rote Gerade), aus dem man entnehmen kann, dass die Datenpunkte innerhalb der Fehler-

grenzen einem linearen Verlauf folgen. Aus dem Fit konnten mit $E_p = 24,9$ eV aus Gleichung (8.3) Werte für die Parameter $\beta = 0,024$ und $\gamma = 0,070$ erhalten werden. Gegenüber den Zahlen mit welchen die theoretischen Werte für E/λ berechnet wurden, fällt bei γ eine maximale Abweichung des experimentellen Wertes um bis zu 40 % auf.

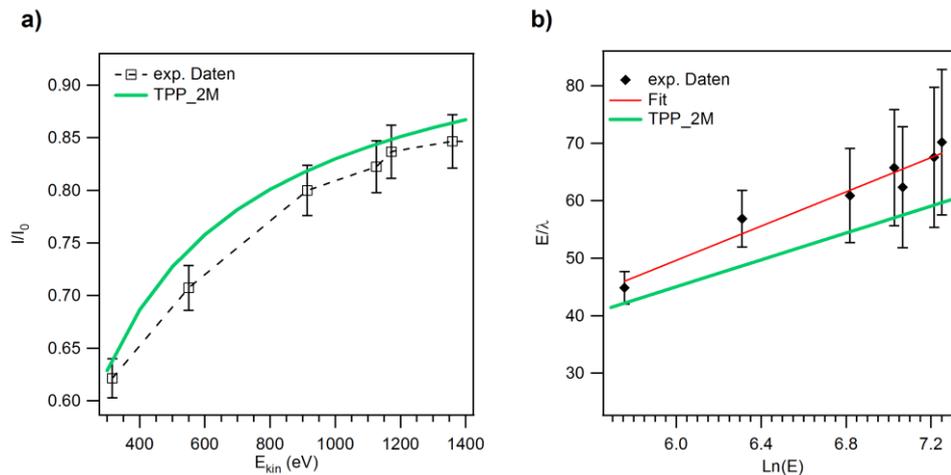


Abb. 8.3: a) Auftragung der experimentell bestimmten Transmission einer gewachsenen G-Schicht auf Cu für Elektronen in Abhängigkeit von deren kinetischen Energien. b) Auftragung der experimentellen der Daten aus a) in einem Fano-Plot mit zugehörigem linearem Fit gemäß Gl. (8.3). Die grünen Kurven in a) und b) stellen zum Vergleich berechnete Werte für Graphit nach Gl. (8.4) (TPP-2M) dar.

Als Quelle für die geringfügig zu hohe Dämpfung lässt sich die angenommene, hypothetische Dicke einer G-Schicht ansehen, die gleich dem Schichtabstand in Graphit ($d = 3,35$ Å) gesetzt wurde. Damit könnte für eine G-Schicht auf Cu möglicherweise eine abweichende Schichtdicke gelten, welche effektiv in die Dämpfung der Elektronen eingeht. Zudem wird beim Vergleich berechneter IMFPs mit den effektiven Weglängen von Elektronen im Graphen der Beitrag der elastischen Streuung vernachlässigt. Ausserdem könnten möglicherweise neben dem Graphen noch weitere Adsorbate wie z.B. Sauerstoff oder Kohlenstoff auf der G-Schicht bzw. interkaliert zwischen G und der Cu-Oberfläche vorhanden sein, die ebenfalls zu einer zusätzlichen Dämpfung beitragen würden. Trotzdem lassen diese Messungen erkennen, dass selbst für die kleinsten untersuchten Elektronenenergien eine Membran aus einer solchen G-Schicht noch mehr als die Hälfte der Intensität eines Photoelektronensignals durchlassen würde.

8.2 Durchführung von XPS-Messungen durch G-Membranen

Für die Transparenzmessung von Graphenmembranen für niederenergetische Elektronen, wurden einzelne Graphenmembranen durch einen transferfreien, nasschemischen Ätzprozess erzeugt. Dieser wurde speziell zur Herstellung möglichst kontaminationsfreier G-Membranen entwickelt und bereits in Kap. 3.8 beschrieben. Hierfür wurden auf einer Seite einer frischen Cu-Folie mittels einer PMMA-Ätzmaske, nach der elektrochemischen Methode von Kap. 3.8, kleine Vertiefungen

vorstrukturiert, ohne dabei die Folie komplett durchzuätzen. Nach dem Entfernen der Ätzmaske und Reinigen der Cu-Folie wurde auf diese ein geschlossener G-Film gewachsen. Dafür wurde die Cu-Probe in einer H_2 -Atmosphäre von 0,3 mbar bei einem Fluss von 1,5 sccm auf 1000 °C aufgeheizt und für weitere 60 min bei denselben Bedingungen gehalten. Das G-Wachstum wurde anschließend durch Zugabe von 0,15 sccm CH_4 für 30 min initiiert. Anschließend wurde für weitere 30 min der CH_4 -Fluss auf 0,3 sccm erhöht, um das Wachstum eines geschlossenen Films zu erreichen. Nach dem Aufwachsen des G-Films wurden die zu Beginn vorstrukturierten Vertiefungen elektrochemisch ohne Ätzmaske weitergeätzt, bis lokal durchgehende Löcher entstanden. Dabei wurde der Vortschritt des Ätzvorgangs optisch im Mikroskop mit einer Beleuchtungsquelle unterhalb der Probe verfolgt. Der Ätzprozess wurde sofort angehalten, als Licht von der Probenunterseite im Mikroskop sichtbar wurde. Abb. 8.4 fasst die einzelnen Schritte der Präparation zusammen.

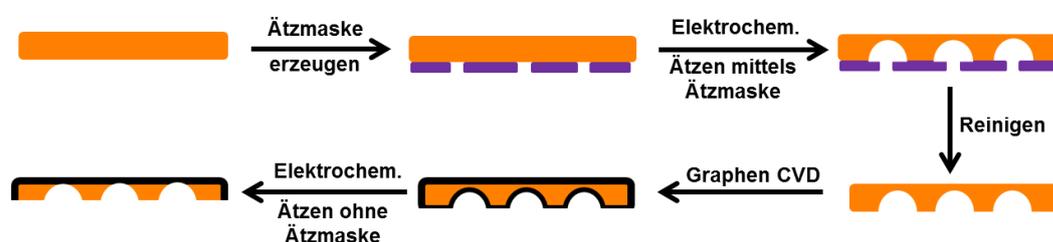


Abb. 8.4: Skizze der verschiedenen Arbeitsschritte zur Erzeugung einzelner G-Membranen an denen anschließend die Transparenzmessung mittels SPEM durchgeführt wurden.

Die folgenden Messungen mit dem Raster-Photoelektronenmikroskop (SPEM) wurden an der Escamicroscopy Beamline der Synchrotroneinrichtung ELETTRA in Triest durchgeführt. Zunächst wurden intakte Membranen im SPEM lokalisiert und abgebildet. Danach wurde die Probe ausgeschleust und in einer Verdampfungsapparatur auf der Probenrückseite großflächig Gold aufgedampft. Dabei wurde auch Au auf der G-Membranrückseite abgeschieden, das sich in Form von kleinen Inseln auf dem freitragenden Graphen anordnen sollte.^[120]

Abb. 8.5 a) zeigt das SEM-Bild des lokalisierten Bereichs auf der Probe, auf dem vor dem Bedampfen mit Gold drei intakte Membranen vorhanden waren, erkennbar an dem helleren Kontrast gegenüber der dunklen Cu-Unterlage. Zur Unterscheidung wurden die Membranen durch die Symbole I, II und III im Bild gekennzeichnet. Ganz am oberen Bildrand ist zudem ein Loch im Cu erkennbar, an dem der G-Film bereits vor der Messung gerissen war. Die Abb. 8.5 b) und c) stellen zu demselben Probenbereich die SPEM-Abbildungen des C 1s-Signals und des Cu L_3VV -Augersignals dar. In diesen tritt besonders eine Korngrenze der Cu-Unterlage als helle Linie im Bild auf. Der Kontrast der Korngrenzen wird durch die Neigung der Fläche zum einfallenden Röntgenstrahl verursacht. Dagegen werden das Loch am oberen Bildrand, wie auch Membran III als dunkle Fläche sichtbar. Bei einer nachträglichen Untersuchung zeigte sich, dass bei den Präparationsschritten auch Membran III zerstört worden war. Für die folgenden SPEM-Untersuchungen sind daher nur die Ergebnisse von Membran I und II gezeigt.

An drei einzelnen Positionen, bei Membran I und II und auf der Cu-Fläche bei Position IV, wurden Detailspektren aufgenommen, die in Abb. 8.5 e) dargestellt sind. An allen drei Stellen ist C vorhanden, dabei zeigt Membran I ein vergleichbar hohes C 1s-Signal wie der G-Film auf der Cu-Oberfläche (IV). Da in beiden Fällen MLG in derselben Ausrichtung bezüglich Beleuchtung und Analysatorgeometrie des SPEM vorliegt, sollte man auch dieselbe C-Intensität des getragenen sowie des freitragenden Graphens erwarten. Dies wird tatsächlich beobachtet und beweist, dass während der einzelnen Präparationsschritte des Experiments keine merklichen C-Verunreinigungen auf den Membranen abgeschieden wurden. Gegenüber der C 1s-Intensität an den Positionen I und IV detektiert man auf Membran II ein etwa doppelt so intensives C 1s-Signal, was allerdings nicht auf einen dickeren G-Film, sondern auf einen geometrischen Effekt zurückzuführen ist, der topographischer Kontrast genannt wird und in Abb. 8.5 e) skizziert ist.

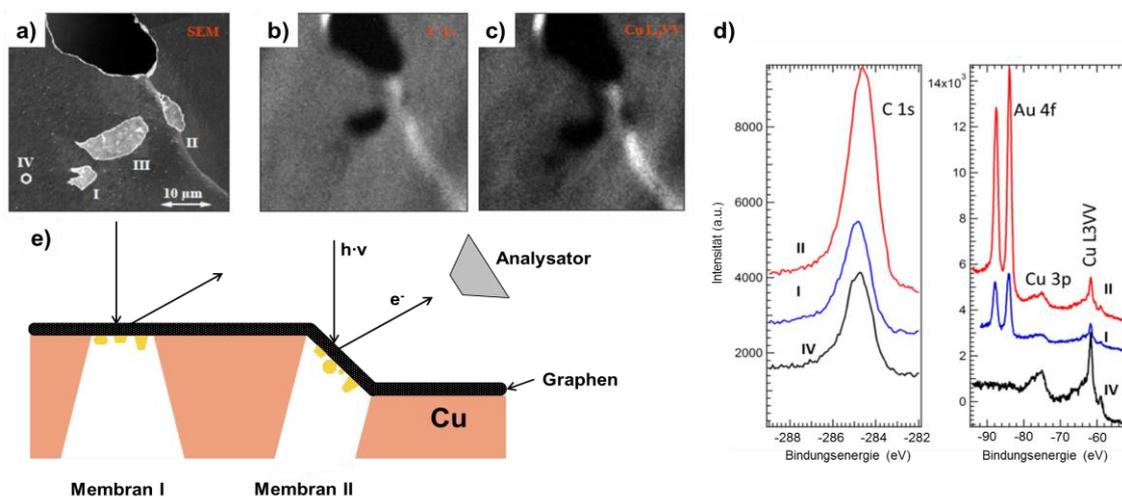


Abb. 8.5: a) SEM-Bilde eines 40 x 40 μm großen Ausschnittes der Probenoberfläche mit 3 G-Membranen; b) und c) zugehörige SPEM-Bilder des C 1s- und Cu-L₃VV-Signals. d) Photoelektron-Spektren des C 1s- und des Au 4f-Signals an den Probenpositionen I, III und IV; e) Skizzierte Geometrie der Membran I und II zur Erklärung der unterschiedlichen Signalintensitäten.

Durch die Lage an der Korngrenze ist Membran II gegenüber der übrigen Fläche verkippt, sodass vom einfallenden Lichtstrahl mehr Atome beleuchtet werden und so eine höhere Photoelektronenemission generiert wird. Die Intensitätszunahme korreliert mit dem Winkel θ gemäß $1/\cos\theta$, womit man eine Neigung zur übrigen Fläche von ca. 60° erhält. Auf den Membranen I und II detektiert man ein intensives Duplett des Au 4f-Signals (rechtes Spektrum in Abb. 8.5 d)), wobei Membran II aufgrund der Verkipfung im Vergleich zu Membran I wieder eine deutlich höhere Intensität aufweist. Neben den Au-Signalen taucht bei kleineren Bindungsenergien noch eine Gruppe schwächerer Signale auf, welche dem Cu 3p und Cu L₃VV Augerübergang zugeordnet werden können. Auf der G-bedeckten Cu-Oberfläche ist hingegen kein Au-Signal detektierbar, stattdessen ist nun ein intensives Cu-Signal von der Unterlage zu sehen. Die Au-Signale kommen also ausschließlich von der Rückseite der Membranen und werden durch das Graphen hindurch detektiert. Die aus den Flächen unter den jeweiligen Peaks ermittelten Intensitäten zu Membran I

und II, sowie zu Position IV auf der Cu-Fläche sind in Tab. 8.2 zusammengestellt. Die Intensität des Au 4f-Signals an Position IV (*) entspricht dabei der Amplitude des Rauschens im Spektrum.

Tab. 8.2: Integralflächen der C 1s, Au 4f und Cu 3p-Signale aus den jeweiligen Spektren der Probenpositionen aus Abb. 8.5.

Signal	I(Mem_I)	I(Mem_II)	I(g-Cu /Pos_IV)
C 1s	5724	12157	5323
Au 4f	8753	32333	30*
Cu 3p	1495	2456	5900

*Rauschamplitude der Grundlinie

8.3 Abschätzung des Detektionslimits

Für die Berechnung der PE-Intensitäten soll zunächst die Au-Bedeckung der Membran I bestimmt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass aufgedampftes Gold auf Graphen Partikel von $\sim 100 \text{ \AA}$ Größe bilden.^[120] Damit kann für die Partikelgröße ein Vielfaches der Ausdringtiefe der Au 4f Photoelektronen ($12,9 \text{ \AA}$) angenommen werden, sodass die Partikel für die weitere Berechnung wie ein einseitig unbegrenztes Volumen betrachtet werden können. Aus dem Intensitätsverhältnis $I(\text{Au 4f})/I(\text{Cu 3p})$ lässt sich damit die Bedeckung x der Membran mit Au-Partikeln nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{I_{\text{Cu 3p}}(g - \text{Cu})}{I_{\text{Au 4f}}(\text{Mem}_I)} = \frac{1}{x} \cdot \frac{\rho(\text{Cu})}{\rho(\text{Au})} \cdot \frac{\sigma(\text{Cu 3p})}{\sigma(\text{Au 4f})} \cdot \frac{1 + 0,625 \cdot \beta_{\text{Cu 3p}}}{1 + 0,625 \cdot \beta_{\text{Au 4f}}} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{Au}}}{\lambda_{\text{Au}} \cos(60^\circ)}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{Cu}}}{\lambda_{\text{Cu}} \cos(60^\circ)}\right)} \quad (8.5)$$

Der erste Faktor enthält den Anteil x der mit Au-Partikeln bedeckten Membran, als relative Bedeckung einer äquivalenten Cu-Fläche. Der zweite Faktor beschreibt die unterschiedlichen Packungsdichten ρ , wobei diese auf eine Cu(100) bzw. eine Au(111) Fläche bezogen sind. Die hierfür verwendeten Gitterkonstanten von $2,55 \text{ \AA}$ für Cu und $2,88 \text{ \AA}$ für Au liefern einen Faktor von 1,11. Hinzu kommt noch ein Korrekturfaktor für jeweils die Wirkungsquerschnitte σ und ihre Asymmetriefaktoren β .

Tab. 8.3: Tabellierte Werte für die Ausdringtiefen der Photoelektronen bei den jeweiligen kinetischen Energien für eine Anregungsenergie von 978 eV des Au 4f- und des Cu 3p-Signals, sowie die zugehörigen Wirkungsquerschnitte σ und Asymmetrie-Faktoren β .^[45, 119]

Signal	E_{kin} (eV)	λ_G (in Graphit)	λ_{Cu} (in Cu)	λ_{Au} (in Au)	σ (Mbarn)	β
Au 4f	894	27 \AA		$12,9 \text{ \AA}$	0,8	0,959
Cu 3p	903	27 \AA	$16,3 \text{ \AA}$		0,08	1,582

Der letzte Term bezieht sich auf die unterschiedlichen Photoemissionsbeiträge aus dem Cu- bzw. Au-Volumen, bedingt durch verschiedene Ausdringtiefen λ , wobei $\cos(60^\circ)$ die Neigung des

Analysators gegenüber der Flächennormale der Probe um 60° mit einbezieht. Einsetzen der Werte aus Tab. 8.3 liefert schließlich eine Bedeckung $x = 32\%$ für Membran I.

Die Membran II zeigt im Vergleich zu Membran I deutlich höhere Intensitäten sowohl im C 1s- als auch beim Au 4f-Signal. Die etwa doppelt so große C 1s-Intensität von Membran II wird, wie vorne beschrieben, durch die geneigte Beleuchtung hervorgerufen. Bei der Au 4f-Intensität von Membran II kommt noch aufgrund der Neigung gegenüber dem Elektronenanalysator ein erhöhter Volumenbeitrag durch Au 4f-Photoemission aus tieferen Schichten der Au-Partikel dazu. Beim C 1s-Signal der Graphenmembran kommt nur der Beleuchtungseffekt zum Tragen, da Monolagen-graphen nur aus einer Atomschicht besteht. Mit dem aus der C 1s-Intensität bestimmten Kippwinkel von 60° lässt sich der Volumenbeitrag mit den in Tab. 8.3 aufgelisteten Werten berechnen und die relative Au 4f-Intensität von Membran II zu Membran I gemäß Gl. (8.6) bestimmen:

$$\frac{I_{Au\ 4f}(Mem_II)}{I_{Au\ 4f}(Mem_I)} = \frac{1}{\cos(60^\circ)} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{d_C}{\lambda_C}\right)}{\exp\left(-\frac{d_C}{\lambda_C \cos(60^\circ)}\right)} \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{d_{Au}}{\lambda_{Au} \cos(60^\circ)}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d_{Au}}{\lambda_{Au}}\right)} \quad (8.6)$$

Das Ergebnis von Gl. (8.6) ergibt einen Faktor 4, was gut mit dem beobachteten Au 4f-Intensitätsverhältnis der beiden Membranen von 3,7 übereinstimmt.

Schließlich lässt sich aus der absoluten Au 4f-Intensität im Vergleich mit dem Rauschen des Signaluntergrunds (8753 : 30) eine theoretisch minimale noch detektierbare Bedeckung ermitteln. Dafür soll angenommen werden, dass ein Signal noch sicher detektierbar ist, sobald seine Intensität das Dreifache des Untergrundrauschens übersteigt. Bei sehr geringen Bedeckungen < 1 ML muss zudem beachtet werden, dass der Volumenbeitrag $\frac{1}{\left[1 - \exp\left(-\frac{d_{Au}}{\lambda_{Au} \cos(60^\circ)}\right)\right]} = 3,3$ entfällt,

sodass man zu $32\% \cdot 100/8753 \cdot 3,3 = 1\%$ gelangt. Dieser Wert stellt nur eine grobe Abschätzung der garantiert detektierbaren Menge an Au dar. Diese Detektionsgrenze für Au lässt sich leicht noch weiter erniedrigen, indem man Spektren mit höherer Zählrate und somit geringerem Rauschen aufnimmt (die Aufnahme der Au 4f-Spektren dauerte 90 Sekunden) und lässt das Potential der Photoelektronenspektroskopie durch abdichtende Membranen erkennen. Allerdings sei abschließend darauf hingewiesen, dass bei der gewählten Photonenenergie des Experimentes die Photoemissionsquerschnitte vieler Elemente erheblich kleiner sind als derjenige von Au 4f. In diesem Fall erniedrigt sich die Nachweiswahrscheinlichkeit, was allerdings für jedes XPS-Experiment in gleichem Maße gilt.

9 Entwurf und Anwendung einer Induktionsheizung für Cu-Folien

Bei den bisherigen CVD-Experimenten wird zur Erzeugung der für das CVD-Verfahren benötigten hohen Temperaturen ein Rohrofen verwendet, in welchem ein Glasreaktor samt Probe erhitzt wird (Heißwandreaktor). Diese Methode zeichnet sich besonders durch den einfachen Aufbau und eine gute Kontrolle der Probentemperatur aus. Nachteilig ist allerdings, dass aufgrund der hohen Wärmekapazität des gesamten Systems vergleichsweise langsame Aufheiz- bzw. Abkühlraten resultieren. Ausserdem ist im Rohrofen die Probe nicht sichtbar, sodass keine direkte Beobachtung der Probe während des CVD-Prozesses möglich ist. Alternativ lassen sich mit Hilfe hochfrequenter Magnetfelder Wechselströme direkt in der Cu-Folie induzieren und diese damit lokal erwärmen, was aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit von Cu sehr effektiv möglich ist. Bei dem induktiven Heizverfahren bleibt die Reaktorwand kalt und die Probe lässt sich während des CVD-Prozesses beobachten.

9.1 Prinzip einer Radiofrequenz(RF)-Heizung

Das Induktionsgesetz als Grundlage der Induktionsheizung basiert auf den maxwellschen Gleichungen. Der folgende maxwellsche Satz beschreibt, wie ein sich zeitlich änderndes magnetisches B-Feld ein elektrisches E-Feld hervorruft.^[121]

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (9.1)$$

Bildung des Flächenintegrals führt unter Verwendung des stokeschen Satzes zu:

$$\oint \vec{E} \, dr = -\frac{\partial}{\partial t} \int \vec{B} \, dS \quad (9.2)$$

Demnach ist die induzierte Spannung entlang einer geschlossenen Kurve gleich der zeitlichen Änderung des magnetischen Flusses durch die Fläche S , welche von der Kurve umschlossen wird. Führt man den magnetischen Fluss Φ als Integral des B-Feldes über die Fläche A ein, so folgt daraus schließlich das Faradaysche Induktionsgesetz:

$$U_{ind} = -\frac{d}{dt} \Phi(t) = -A \frac{d}{dt} B(t) \quad (9.3)$$

Bringt man ein leitfähiges Material in ein magnetisches Wechselfeld, so ruft die induzierte Spannung einen Stromfluss hervor, welcher in dem Material zu einer Umwandlung von elektrischer Leistung in Wärme führt. Diese Wärmeleistung ist gegeben durch

$$P = U \cdot I = \frac{U^2}{R} \quad (9.4)$$

Zur Generierung einer kontinuierlichen Heizleistung in der Probe nutzt man ein sich periodisch änderndes Magnetfeld, wobei für die Zeitabhängigkeit des B-Feldes vereinfacht als harmonische Schwingung angenommen werden soll

$$B(t) = B_0 \sin(\omega t) \quad (9.5)$$

Die daraus resultierende Induktionsspannung nach Gl. (9.3) berechnet sich damit nach der Formel:

$$U_{ind} = -A \cdot B_0 \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (9.6)$$

Die induzierte Spannung ist also neben der Fläche der Leiterschleife A und der Magnetfeldstärke B_0 abhängig von der Frequenz $f = \omega/2\pi$. Für die Amplitude der induzierte Spannung gilt:

$$U_0 = A \cdot B_0 \cdot \omega \quad (9.7)$$

Die Heizleistung einer Wechselspannung mit der Amplitude U_0 wird allerdings durch ihren Effektivwert bestimmt, welcher bei einer harmonischen Schwingung gegeben ist durch:

$$U_{eff} = \frac{1}{\sqrt{2}} U_0 \quad (9.8)$$

$$P = \frac{U_0^2}{2R} = \frac{1}{2} R I_0^2$$

Eine sinusförmige Wechselspannung bewirkt also eine um den Faktor 2 geringere Heizleistung im Vergleich mit einer Gleichspannung derselben Amplitude (siehe Gl. (9.4)), was bei der folgenden Dimensionierung noch beachtet werden muss.

9.2 Abschätzung der Heizleistung und Dimensionierung der Induktionsspule

Zur Abschätzung der benötigten Heizleistung einer Probe im Vakuum wurde zunächst vereinfacht nur die Strahlungsleistung eines schwarzen Strahlers (Emissivität $\varepsilon = 1$) herangezogen, für die gemäß des Stefan-Boltzmann-Gesetzes gilt:^[116]

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (9.9)$$

Mit der Strahlungskonstante $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$ erhält man für den Energieverlust der Probe über Strahlung bei 950 °C eine Leistung von etwa 13 W/cm². Die Tatsache, dass metallisches Cu eine viel geringeren Emissivität besitzt ($\varepsilon \approx 0,02$), ist für die Abschätzung zunächst nicht

berücksichtigt worden, trotzdem erscheint der Wert von 25 W für eine Probe mit 2 cm² Fläche (Vorder- und Rückseite) eine realistische Annahme zu sein, um die nötigen Probenströme bzw. die induzierten Spannungen zu bestimmen. Der Kreisstrom, der von einer gegebenen Induktionsspannung in der Probe hervorgerufen wird, ist durch den elektrischen Widerstand der Cu-Folie entlang des Strompfades bestimmt. Für die Berechnung des Widerstandes, den die Probe dem Kreisstrom entgegensetzt, wurde eine vereinfachte Probengeometrie in Form einer dünnen Leiterschleife angenommen, die in Abb. 9.1 skizziert ist.

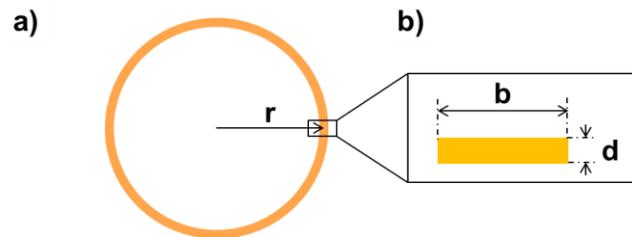


Abb. 9.1: Vereinfachte Probengeometrie (a) in Form einer einfachen Leiterschleife zur Berechnung der Heizleistung eines kreisförmigen Cu-Blechs mit $r = 5$ mm. b) Angenommener Querschnitt der Leiterschleife mit $b = 1$ mm und $d = 25$ μ m.

Die Probe lässt sich so als ein zu einem Kreis geformter Draht mit der Querschnittsfläche A_Q und der Länge l betrachten. Für die kreisförmige Leiterschleife aus Abb. 9.1 mit $l = 2\pi r$ und $A_Q = b \cdot d$ erhält man schließlich als Formel für den elektrischen Widerstand der Probe:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A_Q} = \rho \cdot \frac{2\pi l}{b \cdot d} \quad (9.10)$$

Setzt man für ρ den spezifischen Widerstand von Cu ($\rho = 0,017 \cdot 10^{-6}$ Ω m) ein, dann ergibt sich ein Widerstand bei RT von $R = 0,02$ Ω . Für die angestrebten 25 W benötigt man nach Gleichung (9.8) ein $U_0 = 1$ V was in der Probe einen Strom I_0 von 50 A erzeugt.

Der induzierte Strom in der Leiterschleife erzeugt allerdings ebenfalls ein Magnetfeld, welches dem erzeugenden Feld entgegengerichtet ist. Daher muss das Erregerfeld eine minimale Feldstärke besitzen, um dieses induzierte Feld der Probe zu überwinden. Für das Magnetfeld einer einzelnen, stromdurchflossenen Leiterschleife mit Radius r gilt (siehe Anhang A1):

$$B = \frac{\mu_0 I}{2r} \quad (9.11)$$

Mit der magnetischen Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/(Am) und $r = 5$ mm erhält man bei einem $I_0 = 50$ A eine magnetische Flussdichte $B = 6$ mT die mindestens nötig ist, um 25 W Wärmeleistung in der Probe zu erzeugen. Die Formel (9.7) kann damit nach der Frequenz aufgelöst werden, wobei man B_0 durch Gl. (9.11) ersetzen kann. Ausserdem lässt sich $U_0/I_0 = R$ mit Gl. (9.10) ausdrücken, sodass man zusammengefasst den Ausdruck für die Frequenz des magnetischen Wechselfeldes erhält:

$$f = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\rho}{\mu_0} \cdot \frac{1}{b \cdot d} \quad (9.12)$$

Mit den Werten $b = 1 \text{ mm}$, $d = 25 \text{ }\mu\text{m}$, $\rho = 0,017 \cdot 10^{-6} \text{ }\Omega\text{m}$ und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$ resultiert eine Frequenz von $f = 345 \text{ kHz}$. Mit diesen Werten sind so bereits die Kenngrößen des benötigten Magnetfeldes bekannt und es ist nun möglich die Dimensionierung der Spule vorzunehmen.

Die Erzeugung des Magnetfeldes an der Probe sollte mittels einer Helmholtz-Spulenengeometrie realisiert werden, was den Vorteil einer maximal homogenen Magnetfeldverteilung am Ort der Probe mit sich bringt. Dies ist wichtig, da in einem starken Feldgradienten eine Kraft in Richtung der kleinsten Feldstärke auf die Probe wirkt. Da die verwendeten Cu Folien sehr leicht und im Reaktor nicht fixiert sind, könnten sich die Proben beim induktiven Heizen bewegen wenn das Magnetfeld nicht mit einer sogenannten Helmholtz-Spule eingekoppelt wird. Die Spulengeometrie besteht aus zwei kurzen Zylinderspulen mit Radius R und der Höhe h , welche ebenfalls im Abstand R parallel zueinander angeordnet werden, wie dies in Abb. 9.2 skizziert ist.

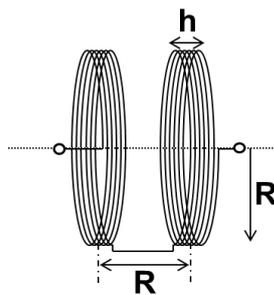


Abb. 9.2: Abmessungen sowie Anordnung der beiden Zylinderspulen-Hälften einer Helmholtz-Spule

Eine Helmholtz-Spule mit N Windungen pro Spulenhälfte erzeugt im Zentrum zwischen den beiden Spulen ein ideal homogenes Magnetfeld für dessen Betrag mit $R \gg h$ die Formel gilt (siehe Anhang A1):

$$B = \mu_0 \frac{8 \cdot I \cdot N}{\sqrt{125} \cdot R} \quad (9.13)$$

Zum Erreichen des benötigten Magnetfeldes kann nun entweder die Stromstärke I oder die Windungszahl N variiert werden, wenn der Parameter R aufgrund Durchmessers des Reaktorrohres festgelegt ist. Für die optimale Auslegung der Spule ist als weiterer wichtiger Gesichtspunkt deren Induktivität zu betrachten, welche für die Geometrie aus Abb. 9.2 gegeben ist durch (siehe Anhang A2):

$$L = 2\mu_0 RN^2 \left(\frac{\pi R}{h + 0,9R} + \frac{4,94}{4\pi} \right) \quad (9.14)$$

Vergleicht man Gl. (9.13) und Gl. (9.14), erkennt man, dass die Feldstärke B linear mit der Windungszahl N ansteigt, während die Induktivität mit N^2 größer wird. Soll ein großes Magnetfeld

erreicht werden, kann man einerseits bei kleiner Windungszahl den Strom I groß wählen, was allerdings zu großen ohmschen Verlusten (Widerstand des Spulendrahtes) führt. Steigert man hingegen die Windungszahl N , so wächst die Induktivität der Spule quadratisch, die in einem Wechselstromkreis einen großen Blindwiderstand $Z_L = i\omega L$ hervorruft, wenn man eine ideale Spule annimmt. Der Blindwiderstand bestimmt die nötige Spannung, um einen bestimmten Strom durch die Spule fließen zu lassen. Die sich ergebende Blindleistungen muss von der Stromquelle aufgebracht werden. Eine Möglichkeit zur Kompensation des Blindwiderstandes einer Induktivität bei gegebenen ω besteht in der Kombination mit einer Kapazität C , die für einen Wechselstromkreis ein Blindwiderstand $Z_C = 1/i\omega C$ darstellt. Die komplexe Schreibweise für Z_C und Z_L gibt an, dass zwischen U und I eine Phasenverschiebung existiert, wobei der Strom bei rein kapazitivem Widerstand der Spannung um 90° vorrauseilt, während er bei einer Induktivität der Spannung um 90° hinterher eilt. Kombiniert man Spule und Kapazität hintereinander, addieren sich die Blindwiderstände und es ergibt sich eine Serienresonanz, bei der sich beide Blindwiderstände gegenseitig aufheben:

$$Z_L + Z_C = i\omega L + \frac{1}{i\omega C} = \frac{1 - \omega^2 LC}{i\omega C} = 0 \quad (9.15)$$

Bei der Parallelschaltung von Spule und Kondensator addieren sich die entsprechenden Leitwerte:

$$\frac{1}{Z_L} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{i\omega L} + i\omega C = \frac{1 - \omega^2 LC}{i\omega L} = 0 \quad (9.16)$$

und es ergibt sich in der sogenannten Parallelresonanz ein Leitwert von 0. Mit der Bedingung $\omega^2 = 1/(LC)$ resultiert sowohl aus der Reihenschaltung als auch aus der Parallelschaltung von L und C eine Resonanzfrequenz f_0 , welche durch die Größen von L und C bestimmt ist nach der Formel:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (9.17)$$

Durch die Parallelschaltung von L und C gelangt man zu einem sogenannten LC-Schwingkreis, der bei Versorgung mit elektrischer Energie von sich aus eine harmonische Schwingung ausführt. Die Energie wechselt während einer Schwingung periodisch vom Kondensator in die Spule und wieder zurück, indem die im magnetischen und elektrischen Feld gespeicherten Energien ineinander umgewandelt werden, sodass gilt:

$$\frac{1}{2} CU_0^2 = \frac{1}{2} LI_0^2 \quad (9.18)$$

wodurch das Amplitudenverhältnis von Spannung zu Strom mit dem Verhältnis von L/C verknüpft ist nach:

$$\frac{U_0}{I_0} = \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (9.19)$$

Mit der Resonanzfrequenz f_0 Gl. (9.17) ergibt sich zusammen mit Gl. (9.19) die Spannungsamplitude U_0 im Schwingkreis zu:

$$U_0 = 2\pi f_0 L I_0 \quad (9.20)$$

Auflösen von Gl. (9.13) nach I_0 und einsetzen in Gl. (9.20) sowie Ersetzen der Induktivität L mit Hilfe von Gl. (9.14) ergibt einen Zusammenhang zwischen der erreichten Spannungsamplitude im Schwingkreis und den Spulenparametern:

$$U_0 = \frac{1}{2} \pi f_0 N R^2 \left(\frac{\pi R}{h + 0,9R} + \frac{4,94}{4\pi} \right) B_0 \sqrt{125} \quad (9.21)$$

Da das Reaktorrohr ($d_{\text{ausser}} = 19 \text{ mm}$) mit der Probe zwischen den Hälften der Helmholtzspule positioniert werden soll, wird $R = 2 \text{ cm}$ gesetzt und für h , das jeweils die Höhe eines der Spulenpaare angibt, wird ca. 1 cm angenommen. Da $f_0 = 345 \text{ kHz}$ und $B_0 = 0,006 \text{ T}$ bereits von vorherigen Überlegungen als gegeben betrachtet werden können, vereinfacht sich die Formel (9.21) zu $U_0 = 40 \text{ V} \cdot N$. Aus dieser Gleichung lässt sich ablesen, dass die optimale Windungszahl proportional zur Spannung im LC-Schwingkreis ist, welche durch die maximal zulässige Spannung der Versorgungselektronik begrenzt ist. Die Aufgabe der Versorgungs-elektronik ist es, den Schwingkreis auf dessen Resonanzfrequenz periodisch mit ausreichend elektrischer Leistung zu versorgen und dadurch eine ungedämpfte Schwingung aufrecht zu erhalten. Der Entwurf dieser Elektronikschaltung wird im folgenden Kapitel erläutert.

9.3 Entwurf der Ansteuerelektronik

Das Ziel der zu entwickelnden Ansteuerelektronik ist die Versorgung der Spule mit der nötigen Versorgungsspannung bzw. dem nötigen Strom. Bei der Realisierung wurde ein möglichst geringer schaltungstechnischer Aufwand bei gleichzeitig möglichst hoher Effizienz angestrebt. Der Vorteil in der Verwendung des beschriebenen Schwingkreises aus Kap. 9.2 liegt darin, dass er bei Zuführung von elektrischer Energie von sich aus eine harmonische Schwingung ausführt. Dadurch entfällt die Anforderung an die Elektronik, ein sinusförmiges Ausgangssignal erzeugen zu müssen. Stattdessen genügt es, dass die Elektronik den LC-Kreis auf seiner Resonanzfrequenz periodisch mit ausreichend elektrischer Energie versorgt, um eine ungedämpfte Oszillation zu erhalten.

Die prinzipielle Konfiguration der angestrebten Schaltung ist in Abb. 9.3 a) zu sehen. Diese besteht im Wesentlichen aus einem Verstärker, der die Spannung am Eingang um einen Faktor $A(\omega)$ verstärkt und diese wieder am Ausgang ausgibt. Über einen Spannungsteiler, bestehend aus einem ohmschen Widerstand und dem LC-Schwingkreis, wird das verstärkte Spannungssignal wieder auf den Eingang zurückgekoppelt, wobei seine Amplitude um den Faktor $\beta(\omega)$ verringert (gedämpft) wird. Bei den beiden Größen $A(\omega)$ als auch $\beta(\omega)$ handelt es sich in der Regel um komplexe Zahlen, da neben dem Betrag der Spannungen sich auch die Phase φ des Signals beim Durchlauf durch die jeweilige Schaltungskomponente ändert. Das ω deutet ausserdem an, dass es sich bei

beiden Größen um eine Funktion der Signalfrequenz handelt, die zudem abhängig von den verwendeten Bauelementen ist.

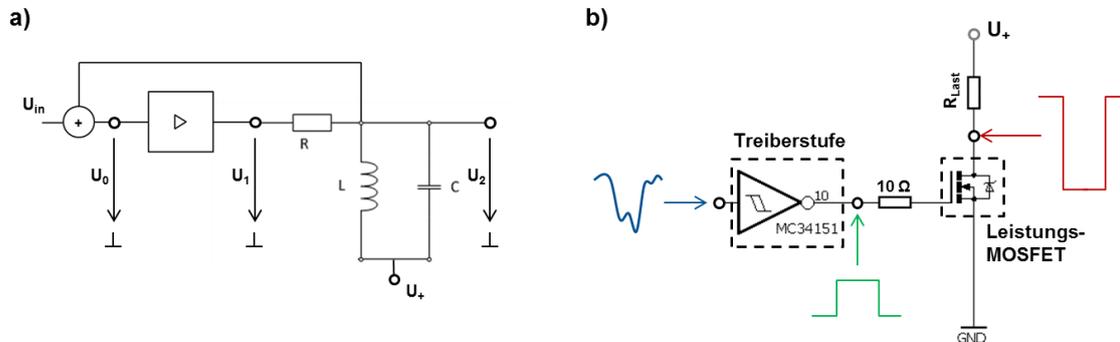


Abb. 9.3: a) Prinzip der Oszillatorschaltung mit einem LC-Glied als frequenzbestimmende Komponente. b) Praktische Realisierung eines einfachen Verstärkers durch einen MOSFET-Transistor in Source-Schaltung.^[122] Dem MOSFET vorgeschaltet ist eine invertierende Treiberstufe mit Schmitt-Trigger-Funktion (dreieckiges Symbol), um den Transistor nur im An/Aus-Zustand zu betreiben. Die skizzierten Signalverläufe (farbige Linien) am Ein- bzw. Ausgang sollen die verursachte Invertierung des Signals während der Verstärkung verdeutlichen.

Aus einer einfachen Überlegung wird ersichtlich, dass ohne ein von außen zugeführtes Signal (U_{in}) eine stabile Oszillation nur erhalten wird, wenn eine Wechselfspannung U_0 nach einem Umlauf durch die gesamte Schaltung mit gleicher Amplitude und Phase wieder am Ausgang (U_2) anliegt. Diese Voraussetzung ist genau dann erfüllt, wenn für die Größen $A(\omega)$ und $\beta(\omega)$ die Bedingungen erfüllt sind:^[123]

$$|A(\omega) * \beta(\omega)| = 1$$

$$\varphi(\omega) = \arg[A(\omega) * \beta(\omega)] = n * 360^\circ$$

Diese auch als Barkhausen- oder Nyquist-Kriterium bezeichneten Bedingungen besagen im Prinzip, dass über die gesamte Schleife die Verstärkung vom Betrag her gleich 1 sein muss, wobei zugleich eine Phasenverschiebung φ von insgesamt einem Vielfachen von 360° gefordert wird. Betrachtet man die Schaltung aus Abb. 9.3 für einen idealen Verstärker mit Verstärkung 1, zunächst nur mit der Rückkopplung über R alleine, so sind die Schwingungskriterien im Prinzip für alle Frequenzen gleichermaßen erfüllt, sodass sich keine stabile Oszillation einstellt. Durch Einfügen des LC-Schwingkreises erhält man jedoch einen Spannungsteiler aus einem ohmschen Widerstand R und einem frequenzabhängigen Scheinwiderstand Z , für den nach Gl. (9.16) gilt:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_L} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{i\omega L} + i\omega C \quad (9.22)$$

Bei sehr hohen Frequenzen gleicht dessen Verhalten näherungsweise einer Kapazität C , damit resultiert eine Phasenverschiebung $\varphi = -90^\circ$. Hingegen gleicht das Verhalten bei sehr niedrigen Frequenzen einer Induktivität mit $\varphi = +90^\circ$. Nur genau bei f_0 heben sich die Phasenverschiebungen

der beiden Imaginärteile von der Induktivität und der Kapazität auf, sodass die Phasenbedingung für eine positive Rückkopplung mit $\varphi = 0^\circ$ genau dort erfüllt wird (siehe Anhang A3).

Die Realisierung des Verstärkers sollte durch einen Leistungstransistor erfolgen, wie dies die Schaltung in Abb. 9.3 b) zeigt. Als Transistortyp erschienen sogenannte Leistungs-MOSFETS am besten geeignet, da diese in der Lage sind, bei Frequenzen bis zu mehreren hundert Kilohertz Spannungen von 500 V oder Ströme über 100 A zu steuern. Für eine möglichst hohe Leistungsverstärkung wird der MOSFET in Sourceschaltung betrieben, in der die Last als einfacher Widerstand R_{Last} zwischen MOSFET und Versorgungsspannung U_+ dargestellt ist. Um die Verlustleistung zu minimieren und so die Effizienz der Schaltung zu verbessern, wurde ein Schaltbetrieb des MOSFETS angestrebt. Eine Besonderheit von MOSFETs allgemein ist eine vergleichsweise hohe Eingangskapazität im Bereich von einigen wenigen nF, welche bei jedem Schaltvorgang Auf- bzw. Entladen werden muss. Die Dauer des Schaltvorgangs ist daher im Wesentlichen durch die Zeit beschränkt, wie schnell diese Eingangskapazität umgeladen werden kann.

Für möglichst kurze Schaltzeiten ist zur Ansteuerung eines MOSFETs daher eine Treiber-Stufe notwendig (dreieckiges Symbol in Abb. 9.3 b)), welche zumindest für einen kurzen Moment hohe Ströme von wenigen Ampere bereitstellen kann. Die praktische Umsetzung dieser Treiberstufe erfolgte durch die integrierte Schaltung vom Typ MC34151, die neben einer Endstufe noch einen vorgeschalteten Schmitt-Trigger enthält, der unabhängig von der Eingangsspannung einen eindeutigen Zustand Ein = 0 V oder Aus = U_+ am Ausgang liefert. Der Kreis an der rechten Spitze des Verstärkersymbols zeigt an, dass eine Invertierung des Signals von Eingang zum Ausgang der Treiberstufe stattfindet. Aus dem Datenblatt kann man entnehmen, dass die Endstufe in der Lage ist, bei Schaltzeiten von 50 ns Ströme bis zu 1 A zu liefern. Der optionale Widerstand zwischen dem Ausgang der Treiberstufe und dem MOSFET-Eingang (ca. 10Ω) dient der Strombegrenzung während des Schaltvorganges. Die farbigen Linien in Abb. 9.3 b) deuten beispielhaft die Spannungspegel an den verschiedenen Punkten der Verstärkerschaltung an, welche den Einfluss der einzelnen Schaltungskomponenten auf das elektrische Signal veranschaulichen sollen. Wichtig für die Funktion des Oszillators ist die zweifache Invertierung des Signals durch den Transistor sowie die Treiberstufe, was bei einem Sinussignal gleichbedeutend mit einer insgesamt Phasenverschiebung von 0° ist.

Der Schaltplan des vollständigen Schaltungsentwurfs ist in Abb. 9.4 a) gezeigt. Zentrales Element ist die Verstärkerschaltung aus Abb. 9.3 b) bestehend aus der Treiberstufe (dreieckiges Symbol), deren Ausgang über einen Widerstand den Eingang des MOSFETs ansteuert. Anstelle des Lastwiderstandes befindet sich nun das Netzwerk aus Widerstand und dem LC-Schwingkreis in der Sourceschaltung des MOSFETs. Die Rückkopplung erfolgt über die am Schwingkreis anliegende Spannung, die über einen Spannungsteiler direkt auf den Eingang der Treiberstufe gegeben wird. Die Spannungsversorgung der Endstufe mit LC-Schwingkreis erfolgt mit einem regelbaren Netzteil, welches Spannungen von 0–60 V ausgeben kann, wodurch gleichzeitig die Ausgangsleistung geregelt wird. Die Treiberstufe (MC34151) wird separat aus einer 9 V Batterie gespeist, damit eine möglichst gute Entkopplung des Signalgenerators von Störsignalen der Leistungsseite gewährleistet ist.

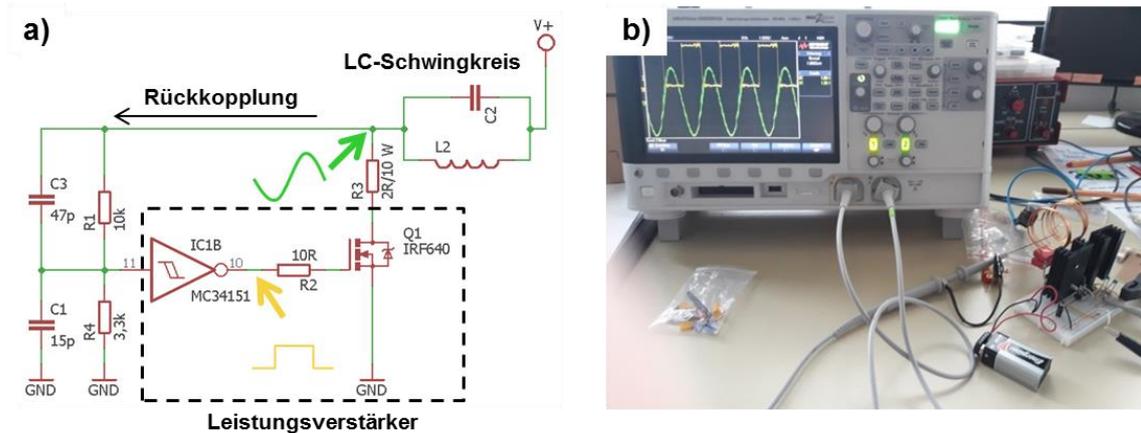


Abb. 9.4: a) Schaltplan einer ersten Ansterelektronik zur Anregung eines LC-Schwingkreises mittels Leistungs-MOSFET. Die farbigen Linien deuten die Spannungsverläufe am Schwingkreis (grün) bzw. am Eingang des Leistungs-MOSFETs (gelb) an. b) Erster Aufbau auf einem Steckboard und Testlauf mit Darstellung der Wechselspannungen am Oszilloskop.

Die wichtigsten Kenngrößen des für die Ansterelektronik verwendeten Leistungs-MOSFETS, die aus dem Datenblatt entnommen werden können, sind in der folgenden Tabelle Tab. 9.1 aufgelistet.

Tab. 9.1: Wichtige Kenngrößen des Leistungs-MOSFETS, welcher für die Ansteuerung des LC-Schwingkreises verwendet wurde.^[124]

Bezeichnung	$U_{(BR)DS}$	I_D	$R_{DS(on)}$
IRF 640	200 V	18 A	180 m Ω

Mit dem MOSFET vom Typ IRF640 beträgt $U_{max} = 200$ V, somit ergibt sich eine maximale Windungsanzahl der Helmholtzspule von ca. 5 Windungen. Mit $N = 5$ beträgt die Induktivität der Helmholtzspule nach Gl. (9.14) $L = 3,3$ μ H, weshalb man um die angestrebte Resonanzfrequenz von 345 kHz zu erreichen, eine Parallelkapazität von ca. 60 nF benötigt. Für diesen Zweck wurden impulsfeste Polypropylen-Folienkondensatoren ausgewählt, welche kommerziell erhältlich sind. Mit diesen Parametern für den LC-Schwingkreis konnte ein Testaufbau angefertigt werden, um die Heizleistung an einer realen Cu-Probe zu testen.

Die Schaltung im laufenden Betrieb zeigt die Abb. 9.4 b) Der erste Kanal (gelbe Kurve) des Oszillogramms zeigt das Ausgangssignal der Treiberstufe, während das magnetische Wechselfeld mittels einer Drahtschleife im Zentrum der Helmholtz-Spule erfasst und auf den zweiten Kanal des Oszilloskops gegeben wurde. Wie erwartet erhält man am Ausgang der Treiberstufe ein Rechtecksignal mit einem Tastverhältnis von nahezu 50 %. In der Spule liegt hingegen eine relativ saubere Sinusschwingung vor, welche lediglich von einem kleinen Anteil von hochfrequenten Schwingungen aus den Schaltvorgängen überlagert ist. Aus dem Oszillogramm konnte eine Periodendauer einer Schwingung von etwa 3 μ s abgelesen werden, was einer Frequenz entspricht,

die gut mit der angestrebten Frequenz $f_0 = 345 \text{ kHz}$ übereinstimmt und damit die vorne skizzierten Randbedingungen der elektrischen Schaltung erfüllt.

9.4 Weiterentwicklung des Schaltungsentwurfs

In dem nächsten Schritt sollte die Schaltung dahingehend verbessert werden, um eine höhere Ausgangsleistung und einen besseren Wirkungsgrad zu erreichen. Das sollte durch Hinzufügen einer weiteren Verstärkerstufe erreicht werden. Abb. 9.5 a) zeigt zwei Endstufen im Schaltplan, die nun im Gegentakt arbeiten, d.h. jeweils einer der beiden Leistungs-MOSFETs befindet sich im leitenden Zustand, während der zweite gesperrt ist.

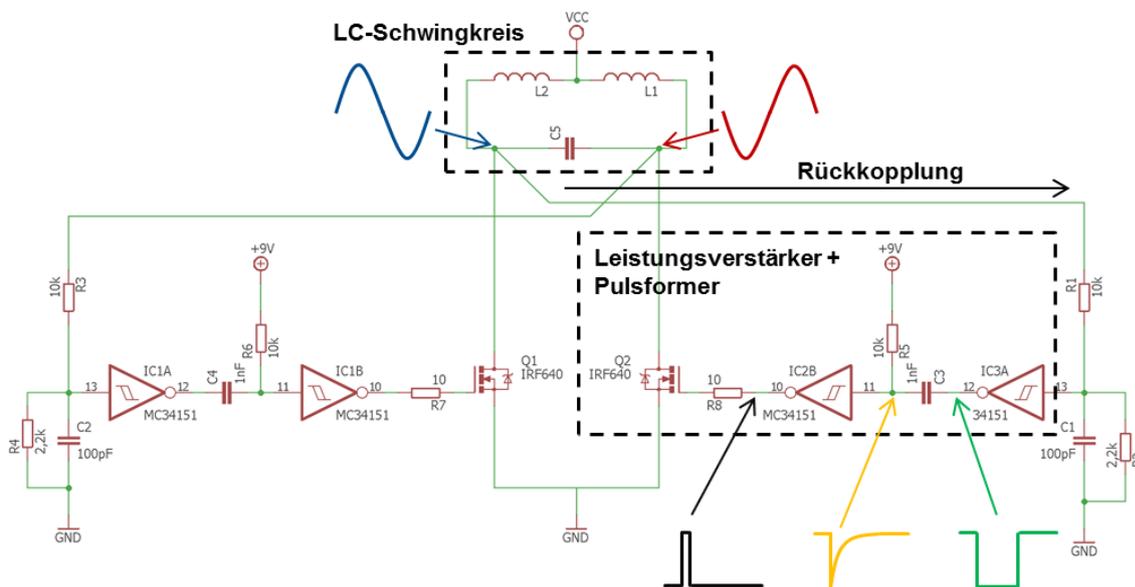


Abb. 9.5: Schaltplan des fertigen RF-Leistungoszillators bestehend aus zwei Leistungsendstufen (symmetrisch zueinander in der linken und rechten Bildhälfte dargestellt), die jeweils im Gegentaktbetrieb eine Hälfte eines Helmholtzspulenpaares im LC-Schwingkreis (oben im Bild) mit Leistung versorgen. Die farbigen Linien skizzieren die Erzeugung definierter Pulse aus der rückgekoppelten Sinusschwingung zur Ansteuerung der Leistungstransistoren.

Die Helmholtzspule wurde für den geänderten Aufbau mit einer Mittelanzapfung versehen, wodurch jeweils eine Hälfte von einem der zwei MOSFETs mit Leistung versorgt wird. Die Rückkopplung der Spannung erfolgt nach wie vor direkt über die Spannung am Schwingkreis über die Spannungsteiler R1/R2 bzw. R3/R4 auf die Eingänge der Treiberstufen. Die Kondensatoren C1 bzw. C2 bilden zusammen mit den Widerständen des Spannungsteilers einen Tiefpass, um hochfrequente Anteile der Schaltvorgänge zu filtern. Für einen synchronisierten Gegentaktbetrieb der beiden Verstärkerstufen muss die Rückkopplung aber von dem gegenüberliegenden Teil der Spule stattfinden, woraus sich eine zusätzliche Phasenverschiebung von weiteren 180° ergibt. Diese Phasenverschiebung wird durch hinzufügen einer weiteren invertierenden Treiberstufe in

die Rückkopplungsschleife kompensiert, sodass wieder die erforderliche Phasenbedingung $\varphi = n \cdot 360^\circ$ erfüllt ist.

Die Widerstände R5 bzw. R6 bilden zusammen mit den Kondensatoren C3 bzw. C4 und der zusätzlichen Treiberstufen einen Pulsformer, wodurch Pulse mit einer definierten Länge generiert werden. Die Einschaltzeiten der Leistungstransistoren können dadurch unabhängig von der Resonanzfrequenz f_0 eingestellt werden, um Verlustleistung noch weiter zu minimieren. Beim Anlegen der Versorgungsspannung setzt eine ungedämpfte Oszillation ein, sobald am Spannungsteiler die Schaltschwelle für den Triggereingang der ersten Treiberstufe überschritten wird. Beim praktischen Aufbau der gesamten Schaltung stellte es sich als unbedingt nötig heraus, möglichst kurze Leitungslängen zwischen den MOSFETs und dem LC-Schwingkreis zu gewährleisten, um die parasitären Induktivitäten und Kapazitäten so gering wie möglich zu halten. Aus diesem Grund wurde der endgültige Aufbau der Elektronik auf einer Lochrasterplatine realisiert, an welcher direkt die Anschlüsse des LC-Kreises angelötet wurden (siehe Abb. 9.6 a)). Auf dem Foto ist auch bereits die Positionierung der Spule um das Glasrohr der Reaktorsetups zu sehen, in dem sich mittig eine Cu-Folie befindet, die als Substrat für die G-Synthese verwendet wird.

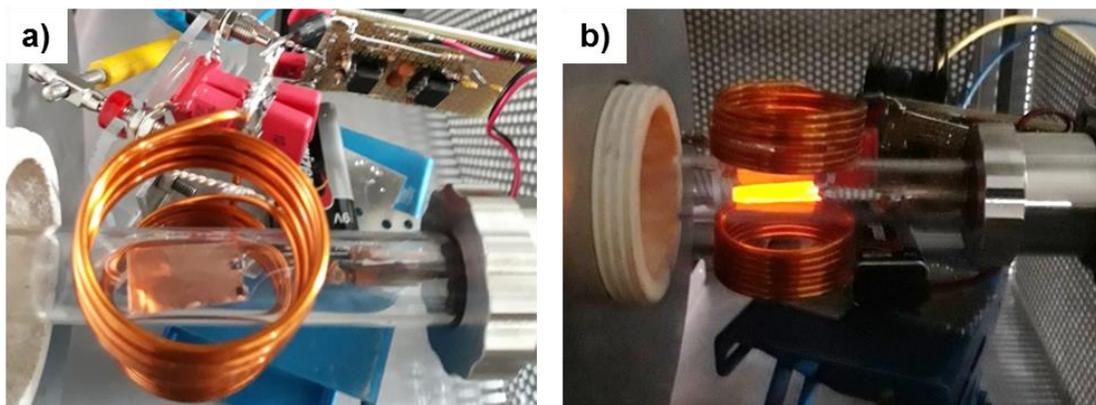


Abb. 9.6: a) Fertiger Testaufbaus der Schaltung auf einer Lochrasterplatine und Positionierung am Reaktor mit Probe b). Aufbau im laufenden Betrieb. Deutlich zu erkennen ist die gelb glühende Cu-Folie (ca. 900 °C) mittig in der Helmholtzspule.

Nach dem Evakuieren des Reaktors mit der darin befindlichen Cu-Folie und dem Anlegen der Versorgungsspannung kann ab ca. 30 V ein Glühen der Probe beobachtet werden (siehe Abb. 9.6 b)). Bei weiterer Erhöhung der Versorgungsspannung lässt sich eine Probertemperatur von bis zu 1000 °C erreichen, was mit einer Typ K Thermodrahttemperaturmessung bestätigt wurde.

9.5 Anwendungen zur Verbesserung der CVD-Synthese von Graphen

Eine Idee für den Aufbau einer induktiven Heizung von Cu-Folien war, den Dampfdruck des Kupfers auszunutzen, um direkt im Reaktor eine frische Cu-Oberfläche zu erzeugen. Hierfür sollten dünne Cu-Filme auf einem Trägersubstrat z.B. auf Quarzglas aufgedampft werden, um eine sehr glatte und saubere Unterlage für die Graphensynthese zu erzeugen. Da bei dieser Methode

ausschließlich das zu verdampfende Cu-Target erhitzt wird, sollten die so erzeugten Cu-Filme sehr rein sein. Ein weiterer positiver Effekt, der durch eine Unterlage wie Quarzglas oder Korund vorstellbar wäre, ist die Verringerung der thermischen Ausdehnung des Kupfers, welche als Ursache für die Faltenwurfbildung des synthetisierten Graphens während der Abkühlphase als wahrscheinlichste Quelle für Defekte im G-Film angesehen wird.

Die induktive Heizung von Cu-Folien eröffnet darüber hinaus die neue Möglichkeit, den bisherigen Reaktoraufbau aus Glasrohr und Heizung im Rohrfen zu verändern. So lassen sich durch einen Reaktoraufbau, bei dem das Reaktorgefäß nicht mit erhitzt wird, störende Effekte der heißen Wände verhindern, wie z.B. die Desorption von Verunreinigungen oder Undichtigkeiten der Glas-Metall-Übergänge. Zudem wären bei induktiver Heizung der Cu-Folien *in situ* Untersuchungen während verschiedener Behandlungsphasen durch die direkte optische Beobachtung der heißen Proben möglich. Solche beobachtbare Veränderungen der Probe könnten z.B. die Rekristallisation der Cu-Folien oder die Oxidbildung bei Sauerstoffbehandlung unter hohen O₂-Drücken sein. Aus diesem Grund wurde ein neues Reaktorsetup entworfen, mit dem die genannten Anforderungen erfüllt werden können.

9.5.1 Aufbau des neuen Reaktors

Das Gefäß für den neuen Reaktoraufbau wurde, im Gegensatz zum früheren Quarzglasreaktor, in Form einer Edelstahlapparatur realisiert. Zentrales Element des in Abb. 9.7 skizzierten Aufbaus ist die innerhalb der Apparatur platzierte Induktionsspule, mit der die Cu-Probe auf Reaktionstemperatur erhitzt werden kann. Für die Stromversorgung der Spule sind deren Anschlüsse durch einen DN64CF-Flansch mit eigens konstruierten Rohrdurchführungen von der Kammer herausgeführt, wo die übrigen elektronischen Komponenten angeschlossen werden. Die Spule mit 7 Windungen wurde aus 1/8" Cu-Rohr hergestellt, damit auch im Vakuum die erzeugte Wärme durch ohmsche Verluste mittels Wasserkühlung durch das Rohr abgeführt werden kann. Gegenüberliegend zur Spule ist am zweiten DN64CF-Flansch die Probenhalterung montiert, welche aus vier dünnen Korundstäben besteht, an deren jeweiligen Enden sich auf gleicher Höhe jeweils eine Aussparung zur Aufnahme der Cu-Folie befindet. Für die Temperaturmessung gibt es im selben Flansch noch zwei elektrische Durchführungen für ein Typ-K Thermoelement. Die Thermoelement-Drähte sind durch die hohlen Korundrohre bis zur Probe geführt. Die beiden Flanschbauteile sind auf gegenüberliegenden Seiten an einem Doppelkreuz montiert, damit die Probe mittig in der Spule positioniert werden kann. In Abb. 9.7 ist weiterhin skizziert, dass die Probengröße sowie der Spulendurchmesser möglichst genau aufeinander abgestimmt sind, um eine möglichst hohe Effizienz der RF-Leistung zu erreichen.

Durch Verwendung eines Doppelkreuzes stehen noch weitere Anschlüsse zur Verfügung, u.a. für die Pumpe sowie für Gasleitungen, die in Abb. 9.7 nicht separat eingezeichnet sind. In der Abbildung ist jedoch auf der linken Seite noch das Fenster skizziert, durch welches mit einer Stereolupe von außerhalb der Apparatur die optische *in situ* Beobachtung der Probe ermöglicht werden soll.

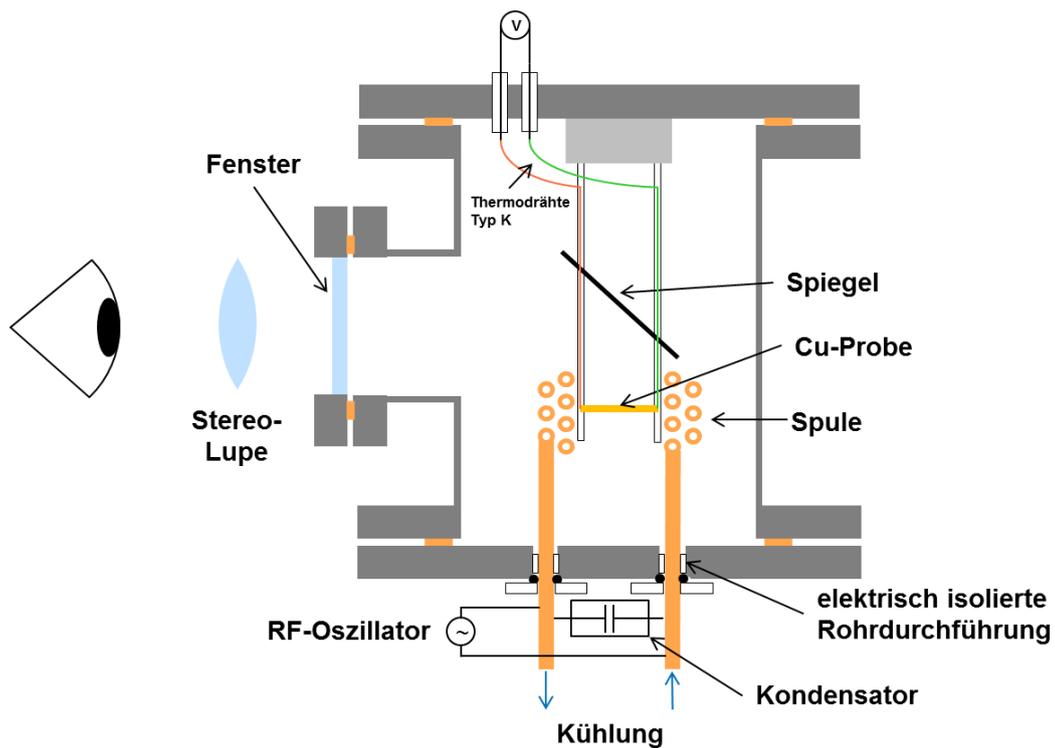


Abb. 9.7: Skizzierter Aufbau eines neuen CVD-Reaktors als Edelstahl-Apparatur unter Verwendung der RF-Heizung als neues Konzept zum Erhitzen der Probe. Das links an der Apparatur angebrachte Fenster in Kombination mit einem Spiegel im 45°-Winkel zur Probe soll eine direkte optische Beobachtung der Probe während der Heizphase möglich machen.

Allerdings ergibt sich durch die Verwendung von Cu-Folien als Substrate bei hohen Reaktionstemperaturen nahe 1000 °C die besondere Situation, dass durch den hohen Cu-Dampfdruck bereits eine merkliche Abdampftrate von der Probe resultiert. Das führt dazu, dass die der Probe direkt gegenüberliegende Flächen schon nach kurzer Zeit mit Cu bedampft werden. Zum Schutz des Fensters wurde aus diesem Grund in den optischen Strahlengang zwischen Probe und Lupe ein Spiegel im 45° Winkel eingefügt, was im vorliegenden Aufbau durch ein passend zugeschnittenes Stück eines Si-Wafers realisiert wurde. Wie auf dem Foto in Abb. 9.8 a) zu sehen ist, wurde dieser Spiegel durch passend positionierte Bohrungen in die Keramikhalterungen der Probe eingepasst. Abb. 9.8 b) zeigt den fertig montierten CF-Flansch mit der Induktionsspule für die Probenheizung. Die Enden der Spule werden mittels elektrisch isolierter Rohrdurchführungen aus dem Edelstahlflansch herausgeführt, wo sie mit der Ansteuerelektronik verbunden werden können.

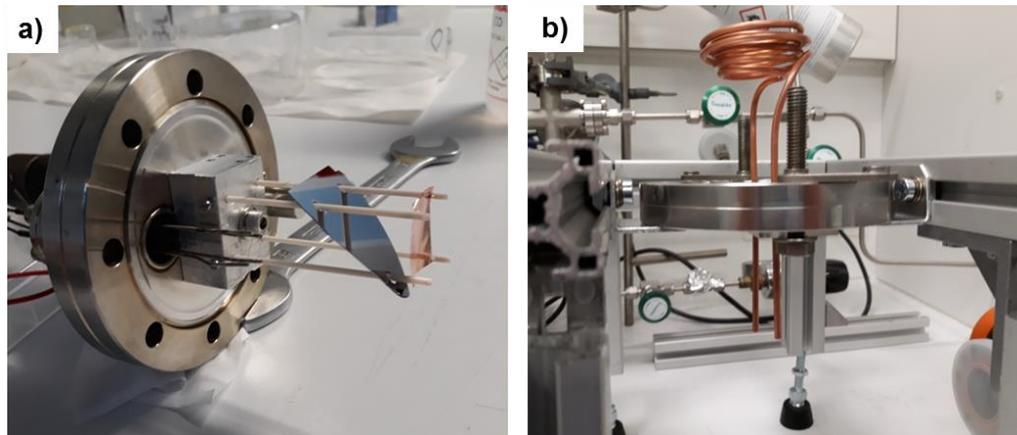


Abb. 9.8: Fotos der speziell präparierten DN64CF-Flansche mit a) dem fertigen Aufbau zur Probenhalterung und Spiegel sowie b) der eigens entworfenen elektrisch isolierten Rohrdurchführung für die Induktionsspule.

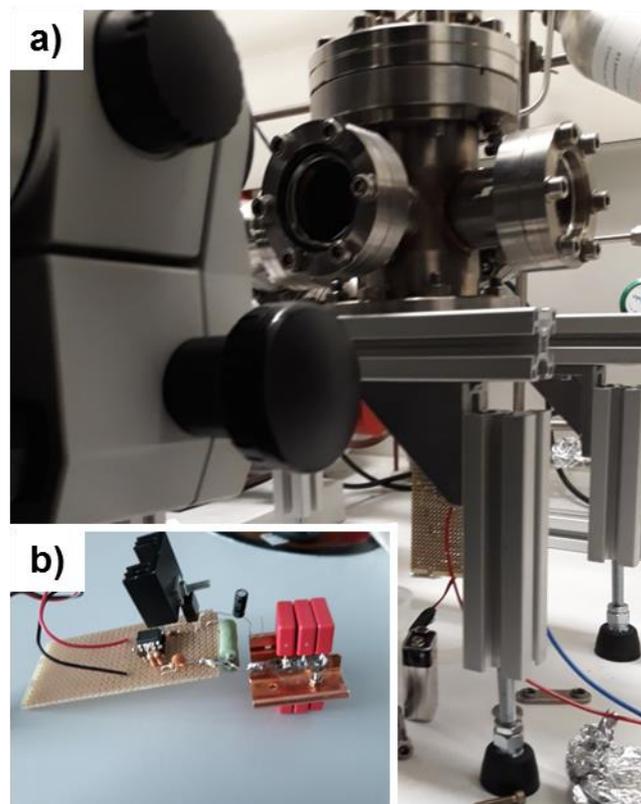


Abb. 9.9: a) Foto vom fertigen Aufbau der neuen Apparatur. Die Durchführung für die Induktionsspule befindet sich am unteren Flansch, während der Probenhalter von oben in die Kammer hineinragt. Nach vorne hin ist das Fenster angebracht, durch das man mit Hilfe einer Stereolupe (links im Bild) die Probe beobachten kann. b) Foto der Ansteuerelektronik auf einer Lochrasterplatine mit Kondensatoren und Klemmanschlüssen zur Verbindung mit der Induktions-spule.

Das Foto in Abb. 9.9 a) zeigt den fertigen Aufbau, der auf einem kleinen Tisch aus Alu-Profilen montiert wurde, damit unter den Anschlüssen der Induktionsspule noch Platz für die Kondensatoren und die Ansteuerelektronik bleibt. Da die Rohrdurchführung nur zwei Kontaktierungen der Spule erlaubt, wurde für den RF-Oszillator das Konzept aus Abb. 9.4 verwendet, dessen fertiger Aufbau auf einer Lochrasterplatine separat im Foto Abb. 9.9 b) gezeigt ist. Die elektrische Kontaktierung der Cu-Rohrenden erfolgt über schraubbare Klemmen (rechts im Bild), die gleichzeitig einen möglichst guten elektrischen Kontakt garantieren und gleichzeitig eine einfache, abnehmbare Montage der Elektronik an der Kammer erlauben. Die Doppelkreuzkammer ist rückseitig mit einer Drehschieberpumpe und einer Druckmessung verbunden, die in Abb. 9.9 a) nicht zu erkennen ist. Die gesamte Apparatur kann bis zu einem Basisdruck von $< 10^{-2}$ mbar evakuiert werden. Über zwei Absperrventile können während des Heizvorganges geringe Mengen an Luft bzw. H_2 in die Apparatur eingelassen werden.

9.5.2 Erste Tests

Nach dem Evakuieren der Kammer lässt sich eine darin befindliche Cu-Folie mit $1,5 \times 2 \text{ cm}^2$ durch Hochregeln der Spannungsversorgung des RF-Oszillators schnell bis auf Gelbglut erhitzen, wobei anhand des Thermoelements eine Proben temperatur von ca. $950 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurde. In Abb. 9.10 a) kann man ein Foto der heißen Probe durch die Lupe mit der kleinsten Vergrößerung (6x) sehen. Die Probe wird nicht von einer externen Lichtquelle beleuchtet, sondern erscheint im Bild ausschließlich aufgrund der thermisch emittierten Strahlung. Anhand der Helligkeit der Probe lässt sich eine leicht ansteigende Temperatur zum Rand der Probe feststellen, was dem Umstand geschuldet ist, dass in einem homogenen Magnetfeld die erzeugte Leistung mit dem Abstand zur Probenmitte überproportional zunimmt.

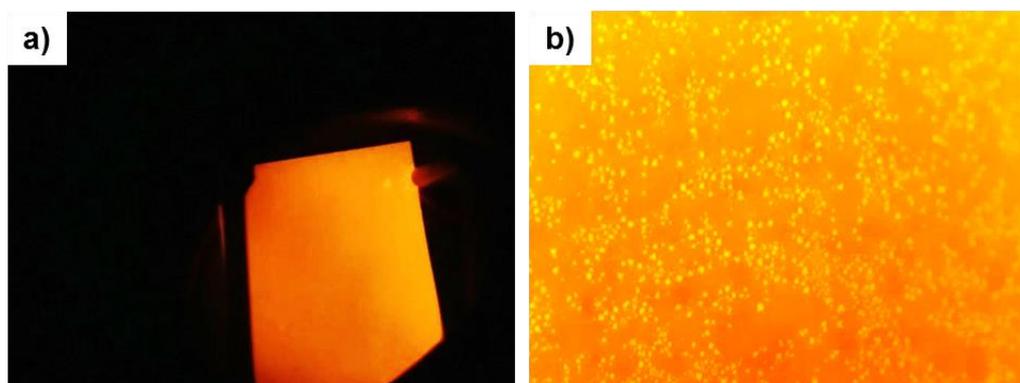


Abb. 9.10: a) Optische Beobachtung des emittierten Lichtes der heißen Probe ($1,5 \times 2 \text{ cm}$) in der evakuierten Kammer b) vergrößerter Ausschnitt ($3 \times 4 \text{ mm}$) nach dem Einlassen von $0,5 \text{ mbar}$ Luft.

Um eine direkt durch Reaktionsparameter bedingte Änderung der Probe zu erzeugen, wurde in die Kammer im heißen Probenzustand einmalig $0,5 \text{ mbar}$ Luft eingelassen. Dieser Schritt verursachte nahezu augenblicklich eine Veränderung der Probenoberfläche die in Abb. 9.10 b) gezeigt ist. Im Gegensatz zum Zustand im Vakuum zeigt die gesamte Oberfläche nach dem Einlassen von Luft auffällige Bereiche mit ca. $25 \text{ } \mu\text{m}$ Durchmesser, an denen die Probe deutlich heller erscheint.

Nachdem die Dosierung von Luft gestoppt und die Kammer evakuiert wurde, veränderten sich diese hellen Punkte über einen Zeitraum von einigen Minuten nicht weiter. Anschließendes Einlassen von 0,5 mbar H_2 in die Kammer führte jedoch zum raschen Verschwinden dieser Strukturen, sodass nach weniger als 1 min das ursprüngliche Aussehen der Probe im heißen Zustand wiederhergestellt war. Durch Wiederholen der Gasdosierung ließen sich die beschriebenen Veränderungen der Proben-Oberfläche mehrmals wiederholen, was auf eine Reversibilität der stattfindenden Reaktion hindeutet.

Um die beobachteten lokalen Veränderungen auf der Probe zu erklären, kann man annehmen, dass beim Einlassen von 0,5 mbar Luft in die Kammer im ersten Moment ein O_2 -Partialdruck von 0,1 mbar erreicht wird, sofern man von einem O_2 -Anteil in Luft von etwa 20 Volumenprozent ausgeht. In Kap. 4.5.2 wurde aus dem Phasendiagramm Cu-O abgelesen, dass bei 950 °C ab einem O_2 -Partialdruck $> 10^{-4}$ mbar Cu_2O thermodynamisch stabil ist. Damit sollte der Gleichgewichtspartialdruck für die Bildung von Cu_2O um mehr als einen Faktor 100 überschritten werden, was die spontane Bildung einer Oxidschicht auf der Cu-Oberfläche erwarten lässt. Da die Dosierung im heißen Zustand der Probe erfolgte, sind die Mobilitäten von O und Cu ausreichend hoch, um Cu_2O -Kristalle zu nukleieren und wachsen zu lassen, weshalb sich die hellen Punkte in Abb. 9.10 b) solchen gebildeten Oxidkristalliten zuordnen lassen. Der starke Kontrastunterschied lässt sich dabei durch die verschiedenen Emissivitäten zwischen Cu-Oxid und blankem Cu erklären. So besitzt eine oxidierte Cu-Oberfläche eine Emissivität von $\epsilon = 0,8$, während poliertes Cu eine sehr viel kleinere Emissivität von $\epsilon = 0,02$ besitzt.^[125] Deshalb emittiert das Oxid bei derselben Temperatur eine höhere Strahlungsleistung als die umgebende, blanke Cu-Oberfläche und erscheint heller.

Die gesamte Menge an gebildetem Oxid wird natürlich von der im Reaktorvolumen zur Verfügung stehenden O_2 -Menge bestimmt. Das Reaktorvolumen von ca. 1 L enthält bei 0,1 mbar O_2 -Partialdruck etwa $1 \text{ L} \cdot 10^{-4} \text{ bar} / 22,4 \text{ L/mol} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ O_2 -Moleküle in der Gasatmosphäre. Demgegenüber sind in der gesamten Cu-Folie etwa $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Cu-Atome enthalten. Das genügt, um 1,4 % des vorhandenen Kupfers der Folie in Cu_2O zu überführen bis der gesamte Sauerstoff verbraucht ist. Das entspräche einer vollständigen Oxidschicht von ca. 250 nm auf beiden Seiten der Probe. Bei einer angenommenen Partikelhöhe von einigen μm ergibt sich eine entsprechend geringere Bedeckung an Oxidpartikeln, was das Auftreten der hellen Punkte erklärt.

Neben der Machbarkeitsstudie zur prinzipiellen *in situ* Beobachtung einer Reaktion auf der Probe, konnte auf diese Weise zugleich ein alternativer Weg für die O_2 -Vorbehandlung der Cu-Proben gefunden werden, da das gebildete Oxid eine definierte Sauerstoffquelle für die Entfernung von Kohlenstoff aus dem Volumen der Cu-Folien darstellt (siehe Kap. 4.5.2). Damit sollte im Anschluss an die O_2 -Dosierung das Wachstum separater G-Flakes mit geringen Nukleationsdichten möglich sein, vergleichbar mit den Experimenten im Quarzglasreaktor. Die einzige Einschränkung stellt dabei die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsgase dar, wodurch bei Drücken > 1 mbar zu hohe Wärmeverluste durch Leitung an die kalten Kammerwänden auftreten und die Probe sich erheblich abkühlt. Terasawa *et. al* konnte mit einem ähnlichen Aufbau jedoch bereits zeigen, dass auch das Wachstum von Graphenflakes optisch verfolgt werden kann, indem man die leicht

unterschiedlichen Emissivitäten zwischen einer G-bedeckten und einer unbedeckten Cu-Oberfläche ausnutzt.^[126] Damit würde es möglich werden, optisch die Nukleation und das Wachstum von G-Flakes direkt zu beobachten.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Syntheseverfahren zur Graphenherstellung mittels reaktiver Gasphasenabscheidung untersucht. Dabei dienten Kupferfolien als katalytischer Träger. Die erzeugten Graphenschichten wurden mittels verschiedener Verfahren von der Kupferunterlage abgelöst, um freitragende Membranen herzustellen. Es ist gelungen, einatomar dicke Membranen zu erzeugen, die sich aufgrund ihrer Elektronentransparenz zur Abdichtung sogenannter Umgebungsdruckzellen eignen und es erlauben, vakuuminkompatible Proben wie Flüssigkeiten ins Ultrahochvakuum einzuschleusen und dort mittels PES zu charakterisieren.

Bei den Optimierungsversuchen zur Graphensynthese zeigte sich zunächst die wesentliche Rolle der Probenvorbehandlung im Reaktor noch vor der eigentlichen Graphensynthese. Die zuerst angewendete Vorbehandlung in einer H_2 -Atmosphäre erwies sich als wichtig für die Umstrukturierung der Cu-Folie. Es zeigte sich, dass die Nukleationsrate von Grapheninseln während des CVD-Prozesses durch die Vorbehandlung in einer H_2 -Atmosphäre zunächst erniedrigt wird, dass die erreichbare Inseldichte jedoch bei einem Wert von ca. 1000 Inseln/ mm^2 stagniert. Da man zur Erzeugung eines hochstabilen Films möglichst einkristallines Graphen wachsen muss, sollte im Idealfall nur eine einzige Insel nukleiert werden, aus der dann der gesamte Film entsteht. Die erforderliche, drastische Erniedrigung der Nukleationsdichte während des CVD-Wachstums lies sich nicht mit der H_2 -Behandlung der Cu-Träger erreichen. Als Ursache hierfür konnten vorhandene C-Verunreinigungen der verwendeten Cu-Folien identifiziert werden, welche mittels Wasserstoff nicht von den Cu-Folien abreagiert werden. Erst die Vorbehandlung in einer oxidierenden Reaktionsumgebung zeigte in der darauffolgenden CVD-Prozedur eine starke Reduktion der Keimdichte. Um die erforderliche oxidierende Umgebung zu schaffen, genügte bereits das Aufrechterhalten geringster O_2 -Partialdrücke im Ar-Strom, während bei Anwendung von zu hohen O_2 -Drücken die Bildung von oberflächennahem Kupferoxid bis hin zur vollständigen Oxidation des Cu-Volumens beobachtet werden konnte. Durch Verdünnen eines minimalen O_2 -Flusses im Ar-Überschuss konnten Bedingungen realisiert werden, bei welchen noch keine Bildung von Volumenoxid möglich ist, aber bereits die oxidative Abreaktion der C-Verunreinigungen der Cu-Folien stattfindet. Die Verarmung der Cu-Folien an Kohlenstoff während der O_2 -Behandlung konnte dabei mittels *ex situ* Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) bestätigt werden. Um die erforderliche Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, wurde in einer Reihe von Experimenten der im Volumen gelöste Kohlenstoff an die Oberfläche segregiert und dort fixiert. Die Nachweisgrenze mittels XPS von etwa 10 % einer Monolage erlaubt es damit, C-Konzentrationen von 10^{-4} Atomprozent im Volumen zu detektieren. Das skizzierte Verfahren ermöglicht es, die Abreicherung der Cu-Folien vom Volumenkohlenstoff zu kontrollieren und den Einfluss auf die Graphennukleation während des CVD-Wachstums zu untersuchen. Hier konnte gezeigt werden, dass der Volumenkohlenstoff die Nukleationsrate der G-Inseln im CVD signifikant beeinflusst. Während sich auf unbehandelten Cu-Folien unter gleichen CVD-Parametern etwa

> 1000 Inseln/mm² bilden, sinkt die Inseldichte nach Kohlenstoffabreaktion auf unter 1 Insel/mm². Dadurch lassen sich einerseits mm-große einkristalline Domänen im Graphenfilm wachsen. Andererseits wird eine definierte Wachstumsgeometrie einer einzelnen isolierten Grapheninsel auf der Cu-Unterlage erreicht, wodurch die systematische Untersuchung der Wachstumsparameter während der CVD-Synthese ermöglicht wird.

Die quantitative Analyse der Wachstumskinetik einer einzelnen Grapheninsel in Abhängigkeit der gewählten CVD-Parameter zeigt, dass Graphen aus einem vorgelagerten Gleichgewicht von C_{ad} gebildet wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der katalytischen Reaktion ist dabei die Anlagerung der C-Atome an das sp²-Netzwerk der Grapheninsel. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit konnte eine apparente Aktivierungsbarriere für die Bildungsreaktion von 470 ± 20 kJ/mol bestimmt werden. Anhand eines entworfenen Wachstumsmodells lässt sich dieser Energiebetrag aufteilen in die Bildungsenthalpie der C_{ad}-Spezies, welche im Gleichgewicht vorliegen und die tatsächliche Aktivierungsbarriere des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Zugleich konnte aus der errechneten Massenwirkungskonstante, bei der das Einsetzen des Graphenwachstums experimentell beobachtet wird, die Stabilitätsgrenze für die Graphenbildung bestimmt werden. Diese ist im Einklang mit den tabellierten Werten für die freie Bildungsenthalpie von Graphit. Eine genaue Betrachtung zeigt, dass die Verwendung thermodynamischer Daten für die Bildung von Graphit anstelle von Graphen einen Fehler ≤ 10 kJ/mol beinhaltet und daher gute Näherungswerte liefert.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Membranen aus freistehendem Graphen. Hierfür wurden Graphenfilme verwendet, die mittels der im ersten Teil der Arbeit beschriebenen CVD-Synthese auf Cu-Substraten erzeugt wurden. In einer neu entwickelten Methode wurde das Cu-Substrat unter dem Graphen durch nasschemisches Ätzen lokal entfernt, wodurch einzelne qualitativ hochwertige Membranen erzeugt werden konnten. Mittels lokaler Photoelektronenspektroskopie konnte die hohe Transparenz dieser Membranen für langsame Elektronen nachgewiesen werden. So wurde gezeigt, dass sich auf der Membranrückseite aufgebracht Gold durch die Graphenmembran hindurch mit einer Nachweisgrenze < 1 % einer Monolage detektieren lässt. Mit Hilfe der lokalen Ätzmethode ist es allerdings nicht möglich, regelmäßige Strukturen aus einer Vielzahl von intakten Graphenmembranen reproduzierbar zu erzeugen. Da dies jedoch das Ziel für die Konstruktion eines Elektronenfensters für eine gasdichte Zelle ist, wurde ebenfalls der Transfer von Graphenfilmen auf bereits vorstrukturierte Substrate untersucht. Mittels der Transfermethode konnte die Erzeugung einer großen Anzahl qualitativ hochwertiger Membranen auf kleinen zusammenhängenden Bereichen erreicht werden. Insgesamt war die Ausbeute allerdings noch immer nicht ausreichend, um damit vakuumdichte Zellen zu ermöglichen, in denen sich vakuuminkompatible Proben einschließen lassen. Als Ursache für die unzureichende mechanische Stabilität der freitragenden Graphenfilme konnten Liniendefekte in den gewachsenen Filmen im Abstand von einigen 10 µm identifiziert werden, die selbst bei einkristallinen Grapheninseln vorhanden sind. Daraus wurde auf einen Zusammenhang mit dem Faltenwurf von CVD-synthetisiertem Graphen geschlossen, der während der Abkühlphase nach der CVD-Synthese aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Graphen

und der Unterlage entsteht. Diese grundlegende Einschränkung bei der Verwendung von Monolagengraphen konnte allerdings durch die Verwendung von Graphenfilmen mit einer Dicke von mehreren Lagen umgangen werden. So war es mittels freitragendem Mehrfachlagengraphen möglich, Membranen mit maximalen Durchmessern von bis zu 200 μm zu erzeugen. Dabei gelang es, einzelne Öffnungen mit vergleichsweise großer Fläche auf einem Probenträger zu verschließen, womit der Aufbau einer vakuumdichten Probenzelle bereits möglich erscheint. Ziel weiterer Untersuchungen könnte es daher sein, die Herstellung von definiertem Mehrfachlagengraphen zu optimieren. Dies könnte entweder direkt durch Anpassung der Wachstumsbedingungen geschehen, um selektiv Filme mit einer Dicke von 2–3 Lagen zu wachsen, oder es könnte versucht werden, zwei Monolagengraphen-Filme aufeinander zu transferieren. Ein weiterer Lösungsansatz könnte auch darin bestehen, dünne geträgerte Cu-Filme als Substrat für das Graphenwachstum zu verwenden. Durch die Verwendung von Trägermaterialien mit einem wesentlich kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (z.B. Quarzglas) könnte so möglicherweise die thermische Ausdehnung der Cu-Unterlage verringert werden und dadurch die Faltenbildung reduziert oder sogar vollkommen unterdrückt werden. Auf diese Weise könnte die mechanische Stabilität der gewachsenen Monolagengraphen-Schichten soweit verbessert werden, sodass sich auch größere Flächen vollständig verschließen lassen.

Im Rahmen der Arbeit wurde eine induktive Heizung für die verwendeten Cu-Folien entworfen und konstruiert. Diese ermöglicht einen alternativen Aufbau für die Durchführung der CVD-Experimente, der abweichend von dem bisher verwendeten Glasreaktor mit Rohrofen eingesetzt werden kann. Abgesehen von dem Vorteil, dass die Probe nun nicht mehr von heißen Glaswänden umgeben ist, konnte ein erster Versuch bereits zeigen, dass mit Hilfe der induktiven Heizung die optische *in situ* Beobachtung der Probenoberfläche während der CVD-Synthese möglich ist. In einer Machbarkeitsstudie wurde die Oxidbildung auf der Cu-Probe unter Reaktionstemperaturen untersucht, wobei die unterschiedliche Emissivität von metallischem und oxidiertem Kupfer ausgenutzt wurde, um das Wachstum mikroskopischer Cu_2O -Kristalle zu beobachten. Der optische Kontrast aufgrund von Unterschieden in der Emissivität lässt sich auch zur Beobachtung des Graphenwachstums auf Cu ausnutzen. Der neu entwickelte Aufbau sollte damit weiterführende Experimente zum Nukleations- und Wachstumsverhalten während der Graphensynthese ermöglichen.

A Anhang

A.1 Magnetische Flussdichte B im Zentrum einer kreisförmigen Leiterschleife bzw. Helmholtzspule

Die erzeugte magnetische Flussdichte B , die durch eine gegebene Stromdichte $j(r)$ an einem Punkt P im Raum erzeugt wird, kann allgemein durch das Gesetz von Biot-Savart bestimmt werden:^[121]

$$\vec{B}(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} I \int_L \frac{d\vec{s} \times \vec{e}_{12}}{r_{12}^2} \quad (\text{A. 1})$$

Darin ist r_{12} der Abstand zwischen dem Punkt P und dem Stromelement $I \cdot d\vec{s}$, \vec{e}_{12} der Richtungsvektor von P zum betrachteten Stromelement und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am}$. Betrachtet man das Magnetfeld entlang der Symmetrieachse einer kreisförmigen Leiterschleife wie in Abb. A1.1 skizziert ist mit dem Radius R und dem Abstand d zum Mittelpunkt, so gilt $r_{12}^2 = R^2 + d^2$.

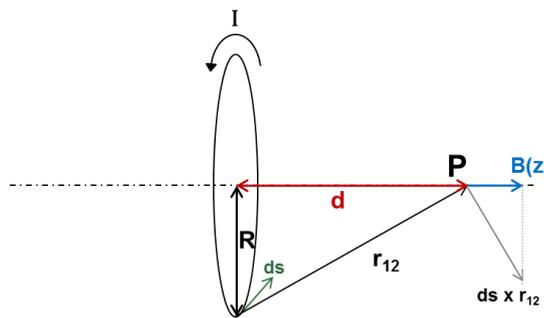


Abb. A1.1: Skizze der Größen zur Berechnung des Magnetfeldes einer stromdurchflossenen Leiterschleife im Punkt P auf der Symmetrieachse.

Beachtet man zudem, dass die Komponente von $d\vec{s} \times \vec{e}_{12}$ entlang der Symmetrieachse (z) gleich $R/\sqrt{R^2 + d^2}$ ist, so vereinfacht sich das Integral über die gesamte Leiterschleife zu:

$$B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} I \frac{1}{R^2 + d^2} \oint d\vec{s} \times \vec{e}_{12} = \frac{\mu_0}{2} I \frac{R^2}{(R^2 + d^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{A. 2})$$

Genau im Zentrum einer einzelnen Leiterschleife, die vom Strom I durchflossen wird, gilt mit $d = 0$ für die Stärke des B-Feldes:

$$B_z = \frac{\mu_0 I}{2R} \quad (\text{A. 3})$$

Im Falle einer Helmholtzspule ergibt sich die Stärke der magnetischen Flussdichte B_z entlang der Rotationsachse durch Überlagerung der Beiträge der beiden Spulenhälften im Abstand $R/2$ zum Zentrum:

$$B_z = \mu_0 IN \frac{R^2}{\left(\frac{5}{4}R^2\right)^{\frac{3}{2}}} = \mu_0 \frac{8IN}{\sqrt{125}R} \quad (\text{A. 4})$$

Darin ist N die Windungszahl der Spule und I der Strom, der durch die Spule fließt.

A.2 Induktivität einer Helmholtzspule

Für die gegenseitige Induktivität zwischen zwei Stromkreisen 1 und 2 gilt allgemein die Gleichung:^[121]

$$L_{12} = \frac{\mu_0}{4\pi} \oint_1 \oint_2 \frac{d\vec{s}_1 \cdot d\vec{s}_2}{r_{12}} \quad (\text{A. 5})$$

Die Induktivität der Helmholtzspule setzt sich zusammen aus der Selbstinduktivität der beiden Zylinderspulen L_{11} und L_{22} und der Gegeninduktivität zwischen den beiden Halbspulen L_{12} bzw. L_{21} . Aufgrund der Symmetrie gilt dabei $L_{11} = L_{22}$ und $L_{12} = L_{21}$, weshalb man schreiben kann

$$L = 2L_{11} + 2L_{12} \quad (\text{A. 6})$$

Zur Berechnung von L_{12} soll die Helmholtz-Spule zunächst als konzentrische Anordnung zweier planparalleler Leiterschleifen betrachtet werden, für deren gegenseitige Induktivität bereits von Maxwell die allgemeine Formel angegeben wurde:^[127]

$$L_{12} = \mu_0 \frac{RN^2}{4\pi} \left[\left(\frac{2}{k} - k \right) F(k) - \frac{2}{k} E(k) \right] \quad (\text{A. 7})$$

Darin sind $F(k)$ und $E(k)$ die vollständigen elliptischen Integrale erster und zweiter Art zum Modul k und N die Windungszahl. Das Modul k ist abhängig von der Geometrie der Leiterschleifen entsprechend der Formel:

$$k^2 = \frac{4aA}{(a+A)^2 + d^2} \quad (\text{A. 8})$$

wobei a und A die Radien der beiden Leiterschleifen sind und d der Abstand zwischen den Leiterschleifen. Für den Fall zweier gleich großer Leiterschleifen deren Radius und gegenseitiger Abstand R beträgt, ist $k^2 = 4/5$ und die obige Formel ergibt:

$$L_{12} \approx \mu_0 RN^2 \frac{4,94}{4\pi} \quad (\text{A. 9})$$

Für die Eigeninduktivität der einzelnen Spulenhälften wurde die Induktivität einer kurzen Zylinderspule mit Radius R und Länge h angenommen, wofür eine Näherungsformel von Wheeler verwendet wurde:^[128]

$$L_{11} = \mu_0 \pi R^2 N^2 \frac{1}{h + \frac{8}{3\pi}R} \approx \mu_0 R N^2 \frac{\pi R}{h + 0,9R} \quad (\text{A. 10})$$

Damit ergibt sich für die Gesamtinduktivität einer Helmholtzspule näherungsweise:

$$L = 2L_{11} + 2L_{12} = 2\mu_0 R N^2 \left(\frac{\pi R}{h + 0,9R} + \frac{4,94}{4\pi} \right) \quad (\text{A. 11})$$

A.3 Übertragungsfunktion eines RLC-Netzwerks

In diesem Abschnitt soll das Verhalten des in Abb. A3.1 a) skizzierten Netzwerks aus ohmschen Widerstand R , Induktivität L und Kapazität C in einem Wechselstromkreis hergeleitet werden. Die charakteristische Größe hierbei ist die Übertragungsfunktion $\beta(\omega)$, die das Verhältnis U_2/U_1 in Abhängigkeit der Frequenz angibt, wobei für $U(t)$ eine Wechselspannung der Form $U(t) = U_0 e^{i\omega t}$ angenommen wird. Die Ströme I_L bzw. I_C , welche sich entsprechend Abb. A3.1 a) durch die Induktivität bzw. die Kapazität ergeben, lassen sich allgemein durch die Beziehung von Strom und Spannung angeben. Für eine Kapazität gilt:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU(t)}{dt} = i\omega C \cdot U(t) \quad (\text{A. 12})$$

Für eine Induktivität gilt:

$$U(t) = L \frac{dI_L}{dt} \quad \Rightarrow \quad I_L = \int \frac{1}{L} U(t) dt = \frac{1}{i\omega L} U(t) \quad (\text{A. 13})$$

Der jeweilige imaginäre Proportionalitätsfaktor zwischen Strom und Spannung, der meist als Blindwiderstand oder Impedanz bezeichnet wird, spiegelt die auftretende Phasenverschiebung zwischen I und U wieder. Dieses Verhalten wird in Abb. A3.1 b) anhand des sogenannten Zeigerdiagrammes dargestellt. Man erkennt, dass bei der Kapazität der Strom der Spannung um 90° vorseilt, während er bei der Induktivität der Spannung um 90° hinterherläuft.

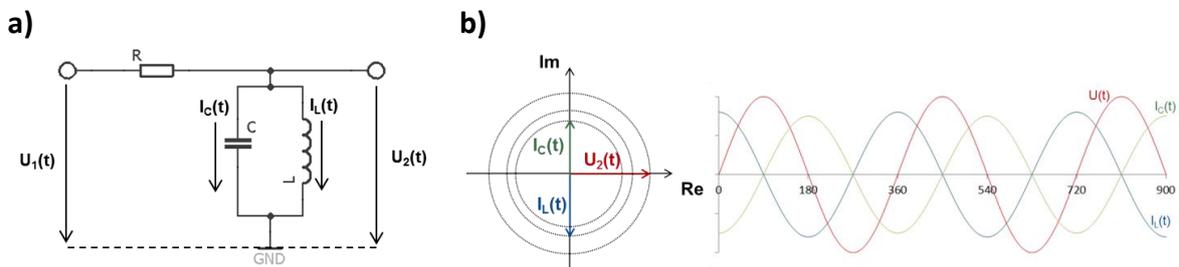


Abb. A3.1: a) Skizze der Parallelschaltung von R , L und C zusammen mit den wesentlichen Spannungen und Strömen im Wechselstromkreis. b) Zeigerdiagramm mit den zugehörigen zeitlichen Spannungs- und Stromverläufen bei Anlegen einer Wechselspannung der Form $U(t) = U_0 e^{i\omega t}$ an Kondensator und Spule.

Für die Parallelschaltung von Induktivität und Kapazität addieren sich die Leitwerte, sodass sich für die Gesamtimpedanz ergibt:

$$Z_L \parallel Z_C = \frac{i\omega L}{1 - \omega^2 LC} \quad (\text{A. 14})$$

Für den Zusammenhang zwischen der Eingangs- und der Ausgangsspannung einer Reihenschaltung bestehend aus ohmschen Widerstand R und dem LC-Schwingkreis mit Blindwiderstand Z ergibt sich:

$$\beta(\omega) = \frac{U_2}{U_1} = \frac{Z}{R + Z} = \frac{Z_L \parallel Z_C}{R + Z_L \parallel Z_C} \quad (\text{A. 15})$$

Durch Einsetzen von Gl. (A. 14) und Umformen erhält man so für den Frequenzverlauf der Übertragungsfunktion $\beta(\omega)$:

$$\begin{aligned} \beta(\omega) &= \frac{U_2}{U_1} = \frac{\frac{i\omega L}{1 - \omega^2 LC}}{R + \frac{i\omega L}{1 - \omega^2 LC}} = \frac{\frac{i\omega L}{1 - \omega^2 LC}}{\frac{R - \omega^2 RLC + i\omega L}{1 - \omega^2 LC}} = \frac{i\omega L}{R - \omega^2 RLC + i\omega L} = \\ &= \frac{[-i\omega L + R(1 - \omega^2 LC)]i\omega L}{R^2(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 L^2} = \frac{\omega^2 L^2}{R^2(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 L^2} + i \frac{\omega LR(1 - \omega^2 LC)}{R^2(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 L^2} \end{aligned} \quad (\text{A. 16})$$

Daraus lassen sich der Betrag von β sowie die hervorgerufene Phasenverschiebung φ zwischen U_1 und U_2 in Abhängigkeit von ω bestimmen. Ihr Verlauf ist in dem Diagramm Abb. A3.2 aufgetragen.

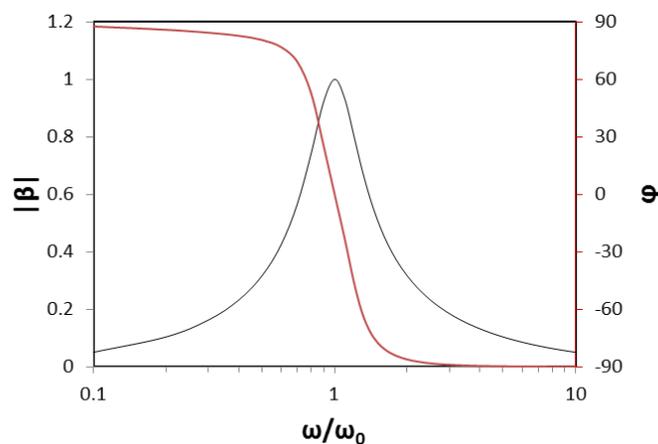


Abb. A3.2: Auftragung der Übertragungsfunktion $\beta(\omega)$ einer Reihenschaltung aus ohmschen Widerstand R und einem LC-Parallelschwingkreis gegen die relative Frequenz ω/ω_0 nach Gl. (A. 16). Die schwarze Kurve gibt den Betrag und die rote Kurve den Phasenverlauf von β wieder. Für die Berechnung der Kurven wurde ein Gütefaktor $\frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} = 0,5$ verwendet.

Daraus lässt sich ablesen, dass bei der Resonanzfrequenz $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$ der Imaginärteil und damit die Phasenverschiebung φ genau 0 wird, während der Betrag der Übertragungsfunktion den

Wert 1 erreicht, sodass sich an diesem Punkt die Parallelschaltung von L und C wie ein Ohmscher Widerstand mit $R = \infty$ verhält.

Literaturverzeichnis

1. Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V.V.; Morozov, S.V.; Geim, A.K. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451-10453 (2005).
2. Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A. Graphen, das neue zweidimensionale Nanomaterial. *Angewandte Chemie* **121**, 7890-7916 (2009).
3. Mermin, N.D. Crystalline Order in Two Dimensions. *Physical Review* **176**, 250-254 (1968).
4. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666 (2004).
5. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183-191 (2007).
6. Castro Neto, A.H.; Guinea, F.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109-162 (2009).
7. Bunch, J.S.; Verbridge, S.S.; Alden, J.S.; van der Zande, A.M.; Parpia, J.M.; Craighead, H.G.; McEuen, P.L. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters* **8**, 2458-2462 (2008).
8. Bunch, J.S.; van der Zande, A.M.; Verbridge, S.S.; Frank, I.W.; Tanenbaum, D.M.; Parpia, J.M.; Craighead, H.G.; McEuen, P.L. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **315**, 490 (2007).
9. Powell, C.J. Attenuation lengths of low-energy electrons in solids. *Surface Science* **44**, 29-46 (1974).
10. Roy, K.; Vinod, C.P.; Gopinath, C.S. Design and Performance Aspects of a Custom-Built Ambient Pressure Photoelectron Spectrometer toward Bridging the Pressure Gap: Oxidation of Cu, Ag, and Au Surfaces at 1 mbar O₂ Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 4717-4726 (2013).
11. Starr, D.E.; Liu, Z.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Bluhm, H. Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Society Reviews* **42**, 5833-5857 (2013).
12. Kraus, J.; Reichelt, R.; Günther, S.; Gregoratti, L.; Amati, M.; Kiskinova, M.; Yulaev, A.; Vlassioun, I.; Kolmakov, A. Photoelectron spectroscopy of wet and gaseous samples through graphene membranes. *Nanoscale* **6**, 14394-14403 (2014).
13. Kolmakov, A.; Dikin, D.A.; Cote, L.J.; Huang, J.; Abyaneh, M.K.; Amati, M.; Gregoratti, L.; Günther, S.; Kiskinova, M. Graphene oxide windows for in situ environmental cell photoelectron spectroscopy. *Nature Nanotechnology* **6**, 651-657 (2011).
14. Joshua, D.S.; Andrei, K. Electron transparent graphene windows for environmental scanning electron microscopy in liquids and dense gases. *Nanotechnology* **23**, 505704 (2012).
15. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; Dubonos, S.V.; Firsov, A.A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197 (2005).
16. Nair, R.R.; Blake, P.; Grigorenko, A.N.; Novoselov, K.S.; Booth, T.J.; Stauber, T.; Peres, N.M.R.; Geim, A.K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **320**, 1308 (2008).

17. Liu, F.; Ming, P.; Li, J. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Physical Review B* **76**, 064120 (2007).
18. Wan, K.-T.; Mai, Y.-W. Fracture mechanics of a new blister test with stable crack growth. *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 4109-4115 (1995).
19. Kidambi, P.R.; Terry, R.A.; Wang, L.; Boutilier, M.S.H.; Jang, D.; Kong, J.; Karnik, R. Assessment and control of the impermeability of graphene for atomically thin membranes and barriers. *Nanoscale* **9**, 8496-8507 (2017).
20. Koenig, S.P.; Boddeti, N.G.; Dunn, M.L.; Bunch, J.S. Ultrastrong adhesion of graphene membranes. *Nature Nanotechnology* **6**, 543-546 (2011).
21. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science* **321**, 385-388 (2008).
22. Ruiz-Vargas, C.S.; Zhuang, H.L.; Huang, P.Y.; van der Zande, A.M.; Garg, S.; McEuen, P.L.; Muller, D.A.; Hennig, R.G.; Park, J. Softened Elastic Response and Unzipping in Chemical Vapor Deposition Graphene Membranes. *Nano Letters* **11**, 2259-2263 (2011).
23. Wang, L.; Williams, C.M.; Boutilier, M.S.H.; Kidambi, P.R.; Karnik, R. Single-Layer Graphene Membranes Withstand Ultrahigh Applied Pressure. *Nano Letters* **17**, 3081-3088 (2017).
24. Seah, C.-M.; Chai, S.-P.; Mohamed, A.R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon* **70**, 1-21 (2014).
25. Giovannetti, G.; Khomyakov, P.A.; Brocks, G.; Karpan, V.M.; van den Brink, J.; Kelly, P.J. Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters* **101**, 026803 (2008).
26. Malcolm, W.J.C. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Part I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data Monograph No. 9* (1998).
27. Atkins, P.W.; de Paula, J.; Bär, M.; Schleitzer, A.; Heinisch, C. *Physikalische Chemie* Wiley, (2006).
28. Loginova, E.; Bartelt, N.C.; Feibelman, P.J.; McCarty, K.F. Evidence for graphene growth by C cluster attachment. *New Journal of Physics* **10**, 093026 (2008).
29. Martin Henzler; Göpel, W. *Oberflächenphysik des Festkörpers* Teubner Verlag, (1994).
30. Anger, G.; Winkler, A.; Rendulic, K.D. Adsorption and desorption kinetics in the systems H₂/Cu(111), H₂/Cu(110) and H₂/Cu(100). *Surface Science* **220**, 1-17 (1989).
31. Genger, T.; Hinrichsen, O.; Muhler, M. The temperature-programmed desorption of hydrogen from copper surfaces. *Catalysis Letters* **59**, 137-141 (1999).
32. Wilmer, H.; Genger, T.; Hinrichsen, O. The interaction of hydrogen with alumina-supported copper catalysts: a temperature-programmed adsorption/temperature-programmed desorption/isotopic exchange reaction study. *Journal of Catalysis* **215**, 188-198 (2003).
33. Chiang, C.M.; Wentzlaff, T.H.; Bent, B.E. Iodomethane decomposition on copper(110): surface reactions of C1 fragments. *The Journal of Physical Chemistry* **96**, 1836-1848 (1992).
34. Campbell, J.M.; Campbell, C.T. The dissociative adsorption of H₂ and D₂ on Cu(110): activation barriers and dynamics. *Surface Science* **259**, 1-17 (1991).
35. Li, P.; Li, Z.; Yang, J. Dominant Kinetic Pathways of Graphene Growth in Chemical Vapor Deposition: The Role of Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 25949-25955 (2017).
36. Alstrup, I.; Chorkendorff, I.; Ullmann, S. The interaction of CH₄ at high temperatures with clean and oxygen precovered Cu(100). *Surface Science* **264**, 95-102 (1992).
37. Gajewski, G.; Pao, C.-W. Ab initio calculations of the reaction pathways for methane decomposition over the Cu (111) surface. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 064707 (2011).
38. Zhang, W.; Wu, P.; Li, Z.; Yang, J. First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17782-17787 (2011).

39. Markov, I.V. Nucleation at Surfaces (eds. Dhanaraj, G., Byrappa, K., Prasad, V. & Dudley, M.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2010).
40. Frankl, D.R.; Venables, J.A. Nucleation on substrates from the vapour phase. *Advances in Physics* **19**, 409-456 (1970).
41. Kim, H.; Mattevi, C.; Calvo, M.R.; Oberg, J.C.; Artiglia, L.; Agnoli, S.; Hirjibehedin, C.F.; Chhowalla, M.; Saiz, E. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu. *ACS Nano* **6**, 3614-3623 (2012).
42. HoKwon, K.; Eduardo, S.; Manish, C.; Cecilia, M. Modeling of the self-limited growth in catalytic chemical vapor deposition of graphene. *New Journal of Physics* **15**, 053012 (2013).
43. Everhart, T.E.; Thornley, R.F.M. Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. *Journal of Scientific Instruments* **37**, 246-248 (1960).
44. Brundle, C.R.; Baker, A.D. *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* Academic Press, Inc., London—New York, (1978).
45. Yeh, J.J.; Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1-155 (1985).
46. Tanuma, S.; Shiratori, T.; Kimura, T.; Goto, K.; Ichimura, S.; Powell, C.J. Experimental determination of electron inelastic mean free paths in 13 elemental solids in the 50 to 5000 eV energy range by elastic-peak electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis* **37**, 833-845 (2005).
47. Banwell, C.N.; MacCash, E.M. *Molekülspektroskopie Oldenbourg*, (1999).
48. Merlin, R.; Pinczuk, A.; Weber, W.H. Overview of Phonon Raman Scattering in Solids (eds. Weber, W.H. & Merlin, R.), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, (2000).
49. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports* **473**, 51-87 (2009).
50. Ryan, B.; Luiz Gustavo, C.; Lukas, N. Raman characterization of defects and dopants in graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 083002 (2015).
51. Cançado, L.G.; Jorio, A.; Ferreira, E.H.M.; Stavale, F.; Achete, C.A.; Capaz, R.B.; Moutinho, M.V.O.; Lombardo, A.; Kulmala, T.S.; Ferrari, A.C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Letters* **11**, 3190-3196 (2011).
52. Mafra, D.L.; Kong, J.; Sato, K.; Saito, R.; Dresselhaus, M.S.; Araujo, P.T. Using the G' Raman Cross-Section To Understand the Phonon Dynamics in Bilayer Graphene Systems. *Nano Letters* **12**, 2883-2887 (2012).
53. Coh, S.; Tan, L.Z.; Louie, S.G.; Cohen, M.L. Theory of the Raman spectrum of rotated double-layer graphene. *Physical Review B* **88**, 165431 (2013).
54. Kim, K.; Coh, S.; Tan, L.Z.; Regan, W.; Yuk, J.M.; Chatterjee, E.; Crommie, M.F.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Zettl, A. Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure. *Physical Review Letters* **108**, 246103 (2012).
55. Zhou, Q.; Coh, S.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Zettl, A. Imprint of transition metal d-orbitals on a graphene Dirac cone. *Physical Review B* **88**, 235431 (2013).
56. Schulz, L.G. The Optical Constants of Silver, Gold, Copper, and Aluminum. I. The Absorption Coefficient k . *Journal of the Optical Society of America* **44**, 357-362 (1954).
57. Schulz, L.G.; Tangherlini, F.R. Optical Constants of Silver, Gold, Copper, and Aluminum. II. The Index of Refraction n . *Journal of the Optical Society of America* **44**, 362-368 (1954).
58. Allard, A.; Wirtz, L. Graphene on Metallic Substrates: Suppression of the Kohn Anomalies in the Phonon Dispersion. *Nano Letters* **10**, 4335-4340 (2010).

59. Amjad Al, T.; Daniel, F. Phonon dynamics of graphene on metals. *Journal of Physics: Condensed Matter* **28**, 103005 (2016).
60. Pisana, S.; Lazzeri, M.; Casiraghi, C.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Ferrari, A.C.; Mauri, F. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials* **6**, 198-201 (2007).
61. Lee, J.E.; Ahn, G.; Shim, J.; Lee, Y.S.; Ryu, S. Optical separation of mechanical strain from charge doping in graphene. *Nature Communications* **3**, 1024 (2012).
62. Doniach, S.; Sunjic, M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 285 (1970).
63. Casalis, L.; Jark, W.; Kiskinova, M.; Lonza, D.; Melpignano, P.; Morris, D.; Rosei, R.; Savoia, A.; Abrami, A.; Fava, C.; Furlan, P.; Pugliese, R.; Vivoda, D.; Sandrin, G.; Wei, F.Q.; Contarini, S.; DeAngelis, L.; Gariazzo, C.; Nataletti, P.; Morrison, G.R. ESCA microscopy beamline at ELETTRA. *Review of Scientific Instruments* **66**, 4870-4875 (1995).
64. Elmore, W.C. Electrolytic Polishing. *Journal of Applied Physics* **10**, 724-727 (1939).
65. Wang, Y.; Zheng, Y.; Xu, X.; Dubuisson, E.; Bao, Q.; Lu, J.; Loh, K.P. Electrochemical Delamination of CVD-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalyst. *ACS Nano* **5**, 9927-9933 (2011).
66. Guermoune, A.; Chari, T.; Popescu, F.; Sabri, S.S.; Guillemette, J.; Skulason, H.S.; Szkopek, T.; Siaj, M. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon* **49**, 4204-4210 (2011).
67. Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S.K.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* **324**, 1312-1314 (2009).
68. Li, X.; Magnuson, C.W.; Venugopal, A.; An, J.; Suk, J.W.; Han, B.; Borysiak, M.; Cai, W.; Velamakanni, A.; Zhu, Y.; Fu, L.; Vogel, E.M.; Voelkl, E.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process. *Nano Letters* **10**, 4328-4334 (2010).
69. Poulston, S.; Parlett, P.M.; Stone, P.; Bowker, M. Surface Oxidation and Reduction of CuO and Cu₂O Studied Using XPS and XAES. *Surface and Interface Analysis* **24**, 811-820 (1996).
70. Randle, V.; Rohrer, G.S.; Miller, H.M.; Coleman, M.; Owen, G.T. Five-parameter grain boundary distribution of commercially grain boundary engineered nickel and copper. *Acta Materialia* **56**, 2363-2373 (2008).
71. Braeuninger-Weimer, P.; Brennan, B.; Pollard, A.J.; Hofmann, S. Understanding and Controlling Cu-Catalyzed Graphene Nucleation: The Role of Impurities, Roughness, and Oxygen Scavenging. *Chemistry of Materials* **28**, 8905-8915 (2016).
72. Tavares, M.T.; Bernardo, C.A.; Alstrup, I.; Rostrup-Nielsen, J.R. Reactivity of carbon deposited on nickel-copper alloy catalysts from the decomposition of methane. *Journal of Catalysis* **100**, 545-548 (1986).
73. Yan, Z.; Lin, J.; Peng, Z.; Sun, Z.; Zhu, Y.; Li, L.; Xiang, C.; Samuel, E.L.; Kittrell, C.; Tour, J.M. Toward the Synthesis of Wafer-Scale Single-Crystal Graphene on Copper Foils. *ACS Nano* **6**, 9110-9117 (2012).
74. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* **61**, 14095-14107 (2000).
75. Platzman, I.; Brener, R.; Haick, H.; Tannenbaum, R. Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 1101-1108 (2008).
76. Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R.D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D.A.; Ventrice, C.A.; Ruoff, R.S. Chemical analysis of graphene oxide films

- after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* **47**, 145-152 (2009).
77. Kravchuk, T.; Venugopal, V.; Vattuone, L.; Burkholder, L.; Tysoe, W.T.; Smerieri, M.; Rocca, M. Ethene Adsorption and Decomposition on the Cu(410) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20881-20889 (2009).
 78. Narula, M.L.; Tare, V.B.; Worrell, W.L. Diffusivity and solubility of oxygen in solid copper using potentiostatic and potentiometric techniques. *Metallurgical Transactions B* **14**, 673-677 (1983).
 79. Hofmann, P.; Unwin, R.; Wyrobisch, W.; Bradshaw, A.M. The adsorption and incorporation of oxygen on Cu(100) at $T \geq 300$ K. *Surface Science* **72**, 635-644 (1978).
 80. Iddir, H.; Fong, D.D.; Zapol, P.; Fuoss, P.H.; Curtiss, L.A.; Zhou, G.W.; Eastman, J.A. Order-disorder phase transition of the Cu(001) surface under equilibrium oxygen pressure. *Physical Review B* **76**, 241404 (2007).
 81. Neumann, J.P.; Zhong, T.; Chang, Y.A. The Cu-O (Copper-Oxygen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **5**, 136-140 (1984).
 82. Deng, X.; Verdaguier, A.; Herranz, T.; Weis, C.; Bluhm, H.; Salmeron, M. Surface Chemistry of Cu in the Presence of CO₂ and H₂O. *Langmuir* **24**, 9474-9478 (2008).
 83. Reinecke, N.; Taglauer, E. The kinetics of oxygen-induced faceting of Cu(115) and Cu(119) surfaces. *Surface Science* **454-456**, 94-100 (2000).
 84. Simmons, G.W.; Mitchell, D.F.; Lawless, K.R. Leed and heed studies of the interaction of oxygen with single crystal surfaces of copper. *Surface Science* **8**, 130-164 (1967).
 85. Murdock, A.T.; Koos, A.; Britton, T.B.; Houben, L.; Batten, T.; Zhang, T.; Wilkinson, A.J.; Dunin-Borkowski, R.E.; Lekka, C.E.; Grobert, N. Controlling the Orientation, Edge Geometry, and Thickness of Chemical Vapor Deposition Graphene. *ACS Nano* **7**, 1351-1359 (2013).
 86. Reiter, S.; Taglauer, E. Oxygen-induced faceting on Cu(115). *Surface Science* **367**, 33-39 (1996).
 87. Marrero, T.R.; Mason, E.A. Gaseous Diffusion Coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1**, 3-118 (1972).
 88. Ferrari, A.C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **64**, 075414 (2001).
 89. Ribeiro-Soares, J.; Oliveros, M.E.; Garin, C.; David, M.V.; Martins, L.G.P.; Almeida, C.A.; Martins-Ferreira, E.H.; Takai, K.; Enoki, T.; Magalhães-Paniago, R.; Malachias, A.; Jorio, A.; Archanjo, B.S.; Achete, C.A.; Cançado, L.G. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy. *Carbon* **95**, 646-652 (2015).
 90. Günther, S.; Dänhardt, S.; Ehrensperger, M.; Zeller, P.; Schmitt, S.; Wintterlin, J. High-Temperature Scanning Tunneling Microscopy Study of the Ordering Transition of an Amorphous Carbon Layer into Graphene on Ruthenium(0001). *ACS Nano* **7**, 154-164 (2012).
 91. Wang, W.; Dai, S.; Li, X.; Yang, J.; Srolovitz, D.J.; Zheng, Q. Measurement of the cleavage energy of graphite. *Nature Communications* **6**, 7853 (2015).
 92. Yoon, T.; Shin, W.C.; Kim, T.Y.; Mun, J.H.; Kim, T.-S.; Cho, B.J. Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process. *Nano Letters* **12**, 1448-1452 (2012).
 93. Tajima, N.; Kaneko, T.; Nara, J.; Ohno, T. A first principles study on the CVD graphene growth on copper surfaces: A carbon atom incorporation to graphene edges. *Surface Science* **653**, 123-129 (2016).

94. Zhang, Y.; Li, Z.; Kim, P.; Zhang, L.; Zhou, C. Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Graphene. *ACS Nano* **6**, 126-132 (2011).
95. Choubak, S.; Biron, M.; Levesque, P.L.; Martel, R.; Desjardins, P. No Graphene Etching in Purified Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **4**, 1100-1103 (2013).
96. Ma, T.; Ren, W.; Zhang, X.; Liu, Z.; Gao, Y.; Yin, L.-C.; Ma, X.-L.; Ding, F.; Cheng, H.-M. Edge-controlled growth and kinetics of single-crystal graphene domains by chemical vapor deposition. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **110**, 20386 (2013).
97. Artyukhov, V.I.; Liu, Y.; Yakobson, B.I. Equilibrium at the edge and atomistic mechanisms of graphene growth. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **109**, 15136-15140 (2012).
98. Hattab, H.; N'Diaye, A.T.; Wall, D.; Klein, C.; Jnawali, G.; Coraux, J.; Busse, C.; van Gastel, R.; Poelsema, B.; Michely, T.; Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Horn-von Hoegen, M. Interplay of Wrinkles, Strain, and Lattice Parameter in Graphene on Iridium. *Nano Letters* **12**, 678-682 (2012).
99. Zhang, Y.; Gao, T.; Gao, Y.; Xie, S.; Ji, Q.; Yan, K.; Peng, H.; Liu, Z. Defect-like Structures of Graphene on Copper Foils for Strain Relief Investigated by High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. *ACS Nano* **5**, 4014-4022 (2011).
100. Shu, N.; Wei, W.; Shirui, X.; Qingkai, Y.; Jiming, B.; Shin-shem, P.; Kevin, F.M. Growth from below: bilayer graphene on copper by chemical vapor deposition. *New Journal of Physics* **14**, 093028 (2012).
101. Zhang, X.; Wang, L.; Xin, J.; Yakobson, B.I.; Ding, F. Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 3040-3047 (2014).
102. Li, Q.; Chou, H.; Zhong, J.-H.; Liu, J.-Y.; Dolocan, A.; Zhang, J.; Zhou, Y.; Ruoff, R.S.; Chen, S.; Cai, W. Growth of Adlayer Graphene on Cu Studied by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters* **13**, 486-490 (2013).
103. Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R.S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Letters* **9**, 4268-4272 (2009).
104. Yang, R.T.; Goethel, P.J.; Schwartz, J.M.; Lund, C.R.F. Solubility and diffusivity of carbon in metals. *Journal of Catalysis* **122**, 206-210 (1990).
105. W. Eckstein, C.G.-R., J. Roth, W. Ottenberger. Sputtering Data. *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Report IPP 9/82*, 51-59 (1993).
106. Lai, Y.-H.; Yeh, C.-T.; Cheng, S.-H.; Liao, P.; Hung, W.-H. Adsorption and Thermal Decomposition of Alkanethiols on Cu(110). *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 5438-5446 (2002).
107. Lai, Y.-H.; Yeh, C.-T.; Lin, H.-J.; Chen, C.-T.; Hung, W.-H. Thermal Reaction of Trimethylphosphine and Triethylphosphine on Cu(110). *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 1722-1727 (2002).
108. Song, W.; Jeon, C.; Youn Kim, S.; Kim, Y.; Hwan Kim, S.; Lee, S.-I.; Jung, D.S.; Jung, M.W.; An, K.-S.; Park, C.-Y. Two selective growth modes for graphene on a Cu substrate using thermal chemical vapor deposition. *Carbon* **68**, 87-94 (2014).
109. Niu, T.; Zhou, M.; Zhang, J.; Feng, Y.; Chen, W. Growth Intermediates for CVD Graphene on Cu(111): Carbon Clusters and Defective Graphene. *Journal of the American Chemical Society* **135**, 8409-8414 (2013).
110. Zhang, J.; Wang, Z.; Niu, T.; Wang, S.; Li, Z.; Chen, W. Elementary Process for CVD Graphene on Cu(110): Size-selective Carbon Clusters. *Scientific Reports* **4** (2014).
111. Badziag, P.; Verwoerd, W.S.; Ellis, W.P.; Greiner, N.R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature* **343**, 244 (1990).

112. Kraus, J., Masterarbeit, TU München, (2012)
113. Yanan, W.; Zhihua, S.; Wei, W.; Shu, N.; Xinghua, L.; Haiyan, W.; Kevin, M.; Shin-shem, P.; Francisco, R.-H.; Viktor, G.H.; Jiming, B. Four-fold Raman enhancement of 2D band in twisted bilayer graphene: evidence for a doubly degenerate Dirac band and quantum interference. *Nanotechnology* **25**, 335201 (2014).
114. Havener, R.W.; Zhuang, H.; Brown, L.; Hennig, R.G.; Park, J. Angle-Resolved Raman Imaging of Interlayer Rotations and Interactions in Twisted Bilayer Graphene. *Nano Letters* **12**, 3162-3167 (2012).
115. Zhang, Y.H.; Wang, B.; Zhang, H.R.; Chen, Z.Y.; Zhang, Y.Q.; Wang, B.; Sui, Y.P.; Li, X.L.; Xie, X.M.; Yu, G.H.; Jin, Z.; Liu, X.Y. The distribution of wrinkles and their effects on the oxidation resistance of chemical vapor deposition graphene. *Carbon* **70**, 81-86 (2014).
116. Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie WILEY-VCH Verlag GmbH, (2004).
117. Kozbial, A.; Trouba, C.; Liu, H.; Li, L. Characterization of the Intrinsic Water Wettability of Graphite Using Contact Angle Measurements: Effect of Defects on Static and Dynamic Contact Angles. *Langmuir* **33**, 959-967 (2017).
118. Zandiatashbar, A.; Lee, G.-H.; An, S.J.; Lee, S.; Mathew, N.; Terrones, M.; Hayashi, T.; Picu, C.R.; Hone, J.; Koratkar, N. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nature Communications* **5**, 3186 (2014).
119. Tanuma, S.; Powell, C.J.; Penn, D.R. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range. *Surface and Interface Analysis* **17**, 911-926 (1991).
120. Hövel, H.; Barke, I. Morphology and electronic structure of gold clusters on graphite: Scanning-tunneling techniques and photoemission. *Progress in Surface Science* **81**, 53-111 (2006).
121. Feynman, R.P.; Leighton, R., B.; Sands, M.; Gottlieb, M.A.; Leighton, R. Feynman-Vorlesungen über Physik Oldenburg Wissenschaftsverlag GmbH, (2007).
122. Tietze, U.; Schenk, C.; Gamm, E. Halbleiter-Schaltungstechnik Springer Vieweg, (2016).
123. Wangenheim, L. Analoge Signalverarbeitung: Systemtheorie, Elektronik, Filter, Oszillatoren, Simulationstechnik Vieweg+Teubner Verlag, (2010).
124. <https://www.infineon.com/cms/en/product/power/mosfet/20v-300v-n-channel-power-mosfet/120v-300v-n-channel-power-mosfet>, 12/05/2018
125. John R. Howell; M. Pinar Menguc; Siegel, R. Thermal Radiation Heat Transfer CRC Press, (2010).
126. Terasawa, T.-o.; Saiki, K. Radiation-mode optical microscopy on the growth of graphene. *Nature Communications* **6**, 6834 (2015).
127. Maxwell, J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism Dover Publications, (1876).
128. Wheeler, H.A. Inductance formulas for circular and square coils. *Proceedings of the IEEE* **70**, 1449-1450 (1982).

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zunächst bei Prof. Wintterlin an der LMU für die Bereitstellung eines Büro- sowie eines Laborarbeitsplatzes und dem Zugang zur XPS-Apparatur während meiner gesamten praktischen Arbeit bedanken. Einen herzlichen Dank auch an den gesamten AK Wintterlin für die sehr freundliche Aufnahme und die allzeitige Hilfe bei Fragen und Problemen. Speziell möchte ich hierbei Patrick Zeller erwähnen, für den langjährigen wissenschaftlichen Austausch auf dem Gebiet der Graphensynthese und für unzählige Igor-Tipps.

Einen herzlichen Dank auch an den AK Heiz für die stets gute Zusammenarbeit, besonders an Daniela Reicheneder, die mit Rat und Tat bei jeglichen Verwaltungsangelegenheiten eine große Hilfe war. Vielen Dank auch an die Mechanik- und Elektronikwerkstätten der Chemie Departments der TUM und der LMU, für die Fertigung zahlreicher Bauteile für den Reaktoraufbau sowie für das Ausleihen von Werkzeugen und Geräten.

Ich möchte mich außerdem bei Prof. Garrido vom Walter-Schottky-Institut für den Zugang zu einem Elektronenmikroskop und bei Prof. Bein von der LMU für die Erlaubnis zur uneingeschränkten Benutzung des optischen Mikroskops und des Ramanspektrometers bedanken, ohne die diese Arbeit in diesem Umfang nicht möglich gewesen wäre. Für die Unterstützung während meines Aufenthaltes am Synchrotron Elettra in Triest möchte ich mich ganz besonders bei Luca Gregoratti, Matteo Amati, Tefvik Omur Montes, Andrea Locatelli und Maya Kiskinova bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Lena Böbel, Gregor Zwaschka und Paul Leidinger, welche ein F-Praktikum bzw. ihre Masterarbeit auf diesem Projekt angefertigt haben und mit ihrer Arbeit einen wertvollen Beitrag geleistet haben. Ebenso meinem Kollegen Tim Kratky ein großes Dankeschön für Auger- und Dichtigkeitsmessungen an Graphen-Membranproben und die moralische Unterstützung während der Schreibphase meiner Arbeit.

Schließlich möchte ich mich bei Prof. Günther bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, auf diesem spannenden und vielseitigen Thema meine Promotion anzufertigen, wobei ich die Freiheit bekommen habe zahlreiche eigene Ideen umsetzen zu können. Besonders schätzte ich die Zeit ausgiebiger und lehrreicher Diskussionen sowie die großartige Zusammenarbeit und die vielfältige Unterstützung, die ich während der gesamten Promotion erhalten habe.

Liste der Veröffentlichungen

Publikationen in Fachzeitschriften

- 2018 *Coca-Lopez, N.; Hartmann, N. F.; Mancabelli, T.; Kraus, J.; Günther, S.; Comin, A.; Hartschuh, A. Remote excitation and detection of surface-enhanced raman scattering from graphene, Nanoscale* **10**, 10498-10504, (2018)
- 2017 *Kraus, J.; Böbel, L.; Zwaschka, G.; Günther, S. Understanding the reaction kinetics to optimize graphene growth on Cu by chemical vapour deposition, Ann. Phys.* **529**, 1700029 (2017)
- 2016 *Kraus, J.; Böbel, L.; Günther, S. Suppressing graphene nucleation during CVD on polycrystalline Cu by controlling the carbon content of the support foils, Carbon* **96**, 153-165, (2016)
- 2016 *Zeller, P.; Henß, A.-K.; Weinl, M.; Diehl, L.; Keefer, D.; Lippmann, J.; Schulz, A.; Kraus, J.; Schreck, M.; Wintterlin, J. Detachment of CVD-grown graphene from single crystalline Ni films by a pure gas phase reaction, Surface Science* **653**, 143-152, (2016)
- 2014 *Kraus, J.; Reichelt, R.; Günther, S.; Gregoratti, L.; Amati, M.; Kiskinova, M.; Yualev, A.; Vlasiouk, I.; Kolmakov, A. Photoelectron spectroscopy of wet and gaseous samples through graphene membranes, Nanoscale* **6**, 14394-14403, (2014)
- 2013 *Kraus, J.; Böcklein, S.; Reichelt, R.; Günther, S.; Santos, B.; Mentis, T. O.; Locatelli, A. Towards the perfect graphene membrane? – Improvement and limits during formation of high quality graphene grown on Cu-foils, Carbon* **64**, 377-390, (2013)

Vorträge

- 2016 Kraus, J.; Reichelt, R.; Günther, S.; Gregoratti, L.; Amati, M.; Kiskinova, M.; Yualev, A.; Vlasiouk, I.; Kolmakov, A.
Catalysis Research Center Graduate Academy, 5.–8. Juni 2016, Raitenhaslach
Graphene membranes as electron transparent windows for photoelectron spectroscopy
- 2015 Kraus, J.; Reichelt, R.; Günther, S.; Gregoratti, L.; Amati, M.; Kiskinova, M.; Yualev, A.; Vlasiouk, I.; Kolmakov, A.
DPG-Frühjahrstagung, 15.–20. März 2015
Graphene membranes as electron transparent windows for photoelectron spectroscopy
- 2013 Kraus, J.; Böcklein, S.; Reichelt, R.; Santos, B.; Mentis, T. O.; Locatelli, A.; Günther, S.
DPG-Frühjahrstagung, 10.–15. März 2013
Support restructuring during graphene growth on Cu foils triggers the formation of non flat membranes

Posterpräsentationen

- 2015 Jürgen Kraus, Magdalene Böbel, Sebastian Günther
3. DFG-Schwerpunktprogramm-Workshop Graphen, Mai 2015, Kremen
Chemical Vapour Deposition (CVD) growth of high quality graphene
- 2015 Jürgen Kraus, Sebastian Günther
Colloquium and Workshop in Honour of Dietrich Menzel, 23. April 2015, Garching
Electron transparent graphene membranes