Graphen- und graphenartige Schichten: Präparation, Wachstum, Modifizierung

Dissertation

zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität des Saarlandes

von

Samuel P. R. Grandthyll

Saarbrücken 2016

Tag des Kolloquiums:	
----------------------	--

13.12.2016

Dekan:

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Guido Kickelbick

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender:	UnivProf. Dr Ing. Michael Vielhaber
Gutachter:	UnivProf. Dr. rer. nat. Karin Jacobs
	UnivProf. Dr. rer. nat. Roland Bennewitz
Akademischer Mitarbeiter:	Dr. rer. nat. J-B. Fleury

Kurzzusammenfassung

Seit dem ersten experimentellen Nachweis von Graphen im Jahre 2004 wurde dieses Material intensiv erforscht. Dabei wurden auch mögliche Anwendungs-Szenarien ausgelotet mit einer sehr großen Bandbreite von Reibungsminimierung bis hin zu elektronischen Bauteilen. Für diese Anwendungen sind zuverlässige und kostengünstige Syntheseverfahren notwendig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine alternative Synthesemethode – die Flüssigphasenabscheidung LPD – etabliert, mit der ein Graphenwachstum auf unterschiedlichsten Metalloberflächen nachgewiesen wurde. Für schwach wechselwirkende Systeme, hier Ag(001), ist diese Methode im Gegensatz zum Standardverfahren zur Graphensynthese, dem CVD-Prozess, ebenfalls erfolgreich. Dabei liegt ein isotroper Wachstumsprozess vor, wobei solche Oberflächen insbesondere für Transferprozesse auf Isolatoren von Interesse sind.

Zusätzlich wurde ein weiteres 2D-Material, Boronitren, untersucht, das ebenfalls eine interessante Rolle für die obigen Anwendungen einnimmt, insbesondere aber im Hinblick auf Stapelfolgen von 2D-Materialien, den sogenannten Van der Waals Heterostrukturen. Hier wurde das isotrope Wachstum von Boronitren auf Ag(001) nachgewiesen. Statt nur einer Funktionalisierung der Metalloberfläche durch Graphen, um wie oben vorgeschlagen eine Reduktion der Reibung auch durch Boronitren zu erreichen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Rh-Film annähernd vollständig boriert, um dessen mechanischen Abrieb zu reduzieren.

Abstract

The experimental proof of freestanding graphene in the year 2004 has lead to an ongoing research on this topic. Several applications of this material are under consideration, with a wide scope, leading e.g. from reduction of friction to electronic devices. However, for mass production and related applications reliable and cost-efficient preparation methods are needed.

In this thesis, an alternative preparation method has been established: the liquid precursor deposition LPD. This has been accomplished by performing this method on several different metal surfaces and proofing the formation of a graphene layer. A huge advantage of this method compared to the standard preparation method for graphene, the CVD process, is that it is also successful on weak interacting systems, here Ag(001), where the CVD process more or less fails. On these weakly interacting surfaces the graphene layer grows isotropic and these surfaces are of particular interest for transferring the graphene layer in a next step onto an isolator substrate.

Furthermore another 2D-material has been investigated: boronitrene. It is also of interest for the application listed above, especially for the engineering of the so-called van der Waals heterostructures. In this thesis, the isotropic growth of boronitrene on Ag(001) has been proved. Besides functionalizing a metal surface by a graphene or boronitrene layer, a complete boration of a Rh-layer could be achieved to reduce the mechanical wear.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	7
1.1 Publikationen dieser Arbeit	13
Literaturverzeichnis	16

2 Stand der Forschung	19
2.1 Historische Entwicklung	19
2.2 Nachweis einer Monolage Graphen	19
2.3 Syntheseverfahren für Graphen	21
2.5 Boronitren-Synthese	25
2.6 h-BN-Substrat-Wechselwirkungen	25
2.7 Metallborierung	28
Literaturverzeichnis	30

59
59
63
64
65
68
69
71
73
77
80
82
85

5 Zusammenfassung und Ausblick

Publikationen

1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das epitaktische Wachstum von zweidimensionalen Kristallen, Graphen und Boronitren, auf Übergangsmetallen untersucht.

Ein pyrolytischer Graphitkristall (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) lässt sich einfach entlang seiner Basalebenen spalten, und eine einzelne dieser Ebenen wird als Graphenlage bezeichnet. Die Kohlenstoffatome sind hexagonal im Graphen-Gitter angeordnet und bilden eine Honigwabenstruktur, siehe Abbildung 1.1 (a). Erst nach der Separierung und dem Transfer einer Graphenlage auf ein geeignetes Trägermaterial (z.B. Siliziumdioxid) offenbaren sich deren besondere Eigenschaften, die im Graphitverband meist verborgen bleiben, und erst im Jahr 2004 von Geim und Novoselov berichtet wurden [1.1]. Die Bandstruktur von sogenanntem freistehenden Graphen weist zwar keine Bandlücke auf [1.2], hat aber zur Besonderheit, dass sich Valenz- und Leitungsband an den K-Punkten der Brillouin-Zone bei der Fermi-Energie an den sogenannten Dirac-Punkten berühren, siehe Abbildung 1 (c).

Die lineare Dispersion im Bereich der Fermi-Energie bedeutet nicht etwa, dass keine Krümmung der Bänder vorliegt. Durch die konische Form der Bänder liegt im Gegenteil eine zum Dirac-Punkt immer stärker werdende Bandkrümmung vor, die im Dirac-Punkt schließlich unendlich groß wird. Wegen der Reziprozität zwischen effektiver Elektronenmasse und der Bandkrümmung (d.h. der zweiten k-Ableitung der $E(\vec{k})$ -Dispersion) treten die Elektronen als masselose Teilchen auf. So führt die Zweidimensionalität des Graphens bei gleichzeitig hoher Elektronenbeweglichkeit in dieser Ebene zu dem Vorliegen eines zweidimensionalen Elektronengases. Dadurch lässt sich beispielsweise der Quanten-Hall-Effekt bei Graphen sogar bei Raumtemperatur nachweisen [1.3]. Dieser ballistische Transport erlaubt Schaltgeschwindigkeiten von Graphen-Transistoren im Terahertzbereich [1.4], also drei Größenordnungen über denen der aktuellen Siliziumtechnologie.

Da die Dotierung bei Graphen nicht auf Fremdatomen basiert, sondern einfach durch das Verschieben des Dirac-Punktes bezüglich der Fermi-Energie durch eine äußere Steuerspannung erfolgen kann, sind wesentlich kleinere Abmessungen für Transistoren möglich [1.5]. Die hohe Anzahl von recht starken Bindungen innerhalb der Graphenebene führt zu einer hohen Festigkeit der Schicht [1.6], experimentell nachgewiesen reißen freistehende Graphen-Membranen erst bei Kräften über 5 µN bei einem Belastungsdurchmesser von 115 nm, dies entspricht einem Belastungszug von 30 N/m [1.7]. Theoretisch kann die nur eine Atomlage dicke Schicht mit einer Masse von 4 Kilogramm pro Quadratmeter [1.8] belastet werden, wobei von einer homogenen Verteilung von 40 N/m ausgegangen wird. Zur Illustration wird häufig das Bild einer Katze verwendet, die auf einer Graphenschicht liegt als wäre es eine Hängematte [1.8]. Experimentell liegt die Bruchfestigkeit einer defektfreien Graphenschicht bei 130 ± 10 GPa [1.9] und damit deutlich über der von Graphitkristallen, wobei deren Stabilität sehr schwankt, Werte zwischen 4 und 63 GPa [1.9] werden hierfür angegeben. Das Hochskalieren der Eigenschaften einer Graphenlage auf das Volumen zeigt im Vergleich mit Kupfer eine vergleichbare elektrische Leitfähigkeit, aber eine zehnfach höhere thermische Leitfähigkeit. Die Adsorption von weißem Licht durch eine Graphenlage beträgt 2.3% [1.10] und ist somit für nur eine Monolage beachtlich. Andererseits ist sie aber gering genug für die Verwendung als leitende Beschichtung, wie sie beispielsweise für LCD Bildschirme und Solarzellen benötigt wird [1.11].

Zu vielen Erscheinungsformen des Kohlenstoffs, von Graphit über Diamant zu Nano-Röhrchen (CNT, Carbon Nano Tubes), existiert ein isostrukturelles Gegenstück aus einer Bornitrit (BN) Verbindung [1.12]. Das Analogon zu Graphit stellt das hexagonale Bornitrit (*h*-BN) dar, dessen Monolage auch als Boronitren benannt wird [1.13], siehe Abbildung 1 (c). Bei ähnlicher Gittermetrik liegt lediglich eine Abweichung der Gitterkonstanten von 2% vor. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Graphen und Boronitren ist die beim Boronitren vorhandene Bandlücke von 5.5 eV [1.14], siehe Abbildung 1 (d). Daher ist Boronitren ein guter Isolator mit einer nominell ähnlich hohen Durchschlagsfestigkeit wie Siliziumdioxid [1.15]. Weiter ermöglicht die Bandlücke die Verwendung als UV-Filter und als UV-Emitter für die UV-Elektronik [1.16].

Monolagen von Molybdän(IV)-sulfid (MoS₂) als weiterem Vertreter zweidimensionaler Materialien weisen ebenfalls eine Bandlücke auf. Durch dessen langanhaltenden Polarisationszustand (mehr als eine Nanosekunde) ist eine Verwendung in der optischen Spintronik möglich [1.17].

Die speziellen Eigenschaften von zweidimensionalen Materialien werden im Folgenden an ausgewählten Beispielen näher betrachtet.

Bei Graphen treffen sich das Leitungs- und Valenzband in den Dirac-Punkten mit einer linearen Dispersion, siehe Abbildung 1.1 (c). Bei freistehendem Graphen ohne eine Wechselwirkung mit einem Substrat oder einem äußeren Feld liegt die Fermi-Energie genau im Dirac-Punkt und ein hoher Widerstand liegt wegen des Minimums der Zustandsdichte vor.

Bei dieser Betrachtung werden Temperaturfluktuationen nicht berücksichtigt. Bei Raumtemperatur hat die Fermi-Verteilung eine Breite von $4k_BT$ = 25 meV. Zusammen mit der nicht vorhandenen Bandlücke führt dies dazu, dass sich stets Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband befinden. Durch die nahezu verschwindende effektive Masse der Elektronen liegt eine hohe Ladungsbeweglichkeit vor. Diese beiden elektronischen Eigenschaften ergeben eine hohe Leitfähigkeit eines Graphenfilms bei Raumtemperatur.

Zur Bestimmung des Widerstands wird meist das System von der Graphenlage auf einem Siliziumwafer mit dicker Oxidschicht verwandt, wie in Abbildung 1.2 (a) skizziert. Das Graphen kann hierbei näherungsweise als freistehend betrachtet werden. Mittels einer Back-Gate Elektrode auf der anderen Seite des Silizium-Substrats kann durch Anlegen einer Spannung die Fermi-Energie bezüglich des Dirac-Punktes im Graphen verschoben werden (Abbildung 1.2 d). Das Vorzeichen der angelegten Spannung legt fest, ob durch Lochleitung (p-Dotierung) oder durch Elektronenleitung (n-Dotierung) der Widerstand des Graphens reduziert wird [1.5]. Dieser Aufbau fungiert als Verstärker und ist ein Transistor. Für Digitalanwendungen ist durch die Verwendung eines Schwellwerts der leitende Zustand als "1" zu identifizieren, der nicht leitende Zustand als "0".



Abbildung 1.1: Honigwabenstruktur von (a) Graphen, aufgebaut aus zwei identischen hexagonalen Kohlenstoff-Untergittern, und (b) Boronitren, aufgebaut aus je einem hexagonalen Stickstoff- und Bor-Untergitter. (c) Tight-Binding-Berechnung der Bandstruktur [1.2] von Graphen mit linearer Dispersion am Übergang zwischen Leitungs- und Valenzband (Dirac-Punkt). (d) Boronitren ist wegen seiner durch die verschiedenen Untergitter bedingten Bandlücke ein Isolator.

Auffällig ist, wie in Abbildung 1.2c gezeigt, dass der maximale Widerstand bei einer positiven Gatespannung angenommen wird und die Kennlinie dieses Transistors nicht symmetrisch zum Ursprung ist. Die Empfindlichkeit eines solchen Transistors lässt sich verbessern, indem zwischen Siliziumdioxid und Graphen eine Boronitrenlage eingebaut wird, siehe Abbildung 1.2 (b). Dadurch wird der Einfluss von der Rauigkeit und Wechselwirkung des Substrats SiO₂ auf den Graphentransistor reduziert [1.18].

Wie schon zuvor erwähnt sind bei Raumtemperatur stets Elektronen im Leitungsband zu erwarten, weshalb ein Graphentransistor stets leitend ist. Eine Sperrung des Transistors ist nur bei mehreren Graphenlagen möglich. Bereits bei einer Doppellagen-Graphenschicht liegt eine kleine Bandlücke und eine parabolische Krümmung der Bandstruktur vor [1.19]. Durch die Bandlücke werden die thermischen Anregungen von Elektronen in das Leitungsband erschwert. Die effektive Elektronenmasse ist proportional zur zweiten Ableitung dieser Krümmung und damit eine Konstante größer Null. Ein leitender Zustand bleibt durch diese gewollte Dispersion nicht unbeschränkt lange bestehen. Damit können schnelle Schaltzeiten erreicht werden.



Abbildung 1.2: (a) Skizze eines Graphen-Transistors mit Back-Gate Steuerelektrode auf einem Siliziumträger mit 285 nm Oxiddicke. (b) Skizze eines Graphen-Transistors mit einer zusätzlichen Boronitren-Lage zwischen Graphen und Siliziumdioxid. (c) Die Variation der Leitfähigkeit ergibt sich aus der durch die Steuerspannung U_{Gate} hervorgerufenen Verschiebung des Dirac-Punktes. Auf Siliziumdioxid als dielektrischem Trägermaterial liegt der maximale Widerstand bei einer positiven Steuerspannung vor, das Graphen ist p-dotiert. Weiter zeigt der spezifische Widerstand eine breite Verteilung in Abhängigkeit der Steuerspannung U_{Gate}=0) einen symmetrischen Verlauf und eine geringe Breite. Daher liegt eine geringe Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat vor. Der Binärzustand "aus" ("0"), liegt bei einem hohen Widerstand vor, nämlich dann, wenn die Fermi-Energie bei der Dirac-Energie liegt (grau hinterlegt). Darstellung der, Widerstandsdiagramme nach Referenz [1.18], Abbildung in Anlehnung an [1.20].

Eine weitere Methode zur Realisierung eines Transistors ist der *Confinement*-Effekt, der besagt, dass mit zunehmender Einschnürung einer 2D-Graphenlage entlang einer Dimension eine immer größer werdende Bandlücke entsteht [1.21-22]. Hierbei wird eine mehrere Nanometer breite Graphenleiterbahn an einer Stelle auf unter 8 nm verjüngt, wodurch diese bei Raumtemperatur eine genügend große Bandlücke aufweist, so dass kein Strom mehr fließt [1.21-22]. Mit einer seitlichen Steueranode (*side-gate*) kann eine Verbiegung der Bänder erfolgen. Wenn diese auf ein positives Potential gesetzt wird, schiebt sich das Leitungsband zu der Fermi-Energie und das Bauelement wird leitend. Für Transistoren unter 30 nm werden quantenmechanische Effekte dominant, die kontinuierliche Größe Strom muss durch die Betrachtung einzelner Elektronen ersetzt werden, dieses *"Dirac-Billard"* ermöglicht das Steuern einzelner Elektronen [1.23].



Abbildung 1.3: (a) Das Verschieben eines Objektes über Stufenkanten führt zu einer ruckartigen Bewegung durch inhomogene Zug- oder Schubkräfte. Dies zeigt sich in der ortsabhängigen Kraft, die zur Bewegung notwendig ist. (b) Durch einen Graphenfilm werden die Stufen geglättet und die Bewegung erfolgt gleichmäßiger. Die zur Verschiebung des Objektes notwendige Kraft ist annähernd konstant.

Graphen ist als Material jedoch nicht nur elektronisch, sondern auch mechanisch interessant: für die Mikromechanik (Micro- und Nano-Electro-Mechanical Systems, MEMS und NEMS) kann wegen der verringerten Baugröße im Vergleich zu makroskopischen Systemen die Reibungsreduktion nicht mehr durch die Zugabe von flüssigen Schmiermitteln erfolgen. Daher ist die Beschichtung der Oberflächen eine Möglichkeit, die Reibung zu reduzieren und durch den verringerten Abrieb die Lebensdauer des Bauelements zu erhöhen. Die Reduktion der Reibung um eine Größenordnung durch eine Graphenlage wurde zuerst von Filleter et al. auf dem Substrat Siliziumkarbid (SiC-6H(001)) gezeigt [1.24]. Dieser Effekt ist plakativ in Abbildung 1.3 illustriert. Desweiteren führt eine Doppellage Graphen zu einer Halbierung der Reibung [1.24]. Als Ursache für die Minderung der Reibung wird die Glättung von Stufenkanten des Substrats durch den Graphenfilm angeführt [1.25]. Dadurch werden ruckartige Bewegungen, *"Stick and Slip"*, die auf der unterschiedlichen Stärke von Gleit- und Haftreibung beruhen, minimiert.

Die während einer mechanischen Belastung, z.B. durch eine Reibungsmessung, hervorgerufenen Gitterschwingungen werden gedämpft, wenn sie ihre Energie durch eine vorhandene Elektron-Phonon-Kopplung in Form von elektromagnetischen Wellen (Wärmestrahlung) dissipieren können. Dies erklärt den bei einer Graphen-Monolage vorhandenen Reibungsverlust. Bei Multilagen (Bi- und Tri-Lagen Graphen) ist die Elektron-Phonon-Kopplung weitaus geringer ausgeprägt und damit nehmen auch die Reibungsverluste durch Gitterschwingungen ab [1.24]. Weiter führen die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Graphenlagen zu einer deutlich steiferen Gesamtschicht.

Den *"Stick and Slip"* Effekt zu reduzieren ist beispielsweise für die genaue Positionierung im Nanometerbereich notwendig. Für die Bestimmung der Reibung auf mikroskopischer Ebene wird häufig die mechanische Wechselwirkung zwischen einer Saphirkugel und der Probenoberfläche mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) betrachtet [1.25]. Diese Wechselwirkung äußert sich auch in einer Zerstörung der Graphenlagen, so dass deren Stabilität nicht von Dauer ist. Diese Ermüdungserscheinungen des Graphens auf Pt(111) lassen sich experimentell quantifizieren. Ein Vergleich mit Simulationen zeigt, dass eine Graphenlage auf Pt(111) mit einer fast doppelt so großen Normalkraft belastet werden kann wie das unbeschichtete Substrat [1.26]. Bei zu hohen Eindringtiefen des Testkörpers in die Probe reißt der Graphenfilm auf, wobei dieser wieder ausheilen kann, eine Beschädigung des Platinsubstrats bleibt jedoch bestehen, so dass die Reibung an dieser Stelle bei weiteren Messungen erhöht ist. Experimentell ist das Aufbrechen des Graphenfilms stark von dem verwendeten Spritzenradius abhängig [1.26].

Ein Ausweg, um mikromechanische Anwendungen zu ermöglichen ist folglich beide Bauteile mit einer Graphenschicht zu versehen [1.25]. Ebenfalls kann die Reibung auch mit anderen zweidimensionalen Schichten verringert werden. Als Beispiel seien *h*-BN Beschichtungen angeführt, bei denen ebenfalls eine Minimierung der Reibung festgestellt wurde [1.27].

Für Graphenfilme und *h*-BN-Schichten existieren eine große Anzahl an potentiellen Anwendungen, wobei in diesem Kapitel die Nanoelektronik und die Tribologie exemplarisch vorgestellt wurden. Für diese Anwendung ist es essentiell, dass die Synthese dieser dünnen Filme in guter Qualität und in einem möglichst einfachen, kostengünstigen und zuverlässigen Präparationsverfahren erfolgt.

Ziel dieser Arbeit war es, das Potential der Flüssigphasenabscheidung auszuloten und die Graphen- bzw. Boronitrenpräparation auf neue Oberflächen, wie beispielsweise solche mit schwachen Grenzflächenbindungen, auszuweiten.

Im Kapitel 2 wird ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Daran schließt sich Kapitel 3 über die verwendeten Messmethoden an. In Kapitel 4 werden die einzelnen Publikationen vorgestellt. Einen kurzen Ausblick wird in Kapitel 5 gegeben.

Diese Arbeit umfasst sechs Publikationen, die inhaltlich eng zusammenhängen. Hierbei werden nur die wesentlichen Zusammenhänge beschrieben. Für eine vollständige Diskussion der Inhalte sei auf Kapitel 4 verwiesen.

1.1 Publikationen dieser Arbeit

Ausgangspunkt stellte die Vorstellung des Verfahrens der Flüssigphasenabscheidung auf Rh(111) in Referenz [1.28] dar. Die Zielsetzung war, dieses Verfahren auf weiteren Substraten zu testen und einen Vergleich mit dem Standardverfahren CVD durchzuführen.

In diesem Zusammenhang entstand die Publikation

Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition
 F. Müller, S. Grandthyll, C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck
 Physical Review B 84 (2011) 75472

Hier wurde die Flüssigphasenabscheidung auf Ir(111) durchgeführt. Die erfolgreiche Präparation von Graphen konnte nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde der Ordnungsmechanismus für das Entstehen des Graphen-Gitters anhand temperaturabhängigen Experimenten untersucht.

Im Verlauf der Experimente stellte sich die Frage, welche Vorteile die Flüssigphasenabscheidung gegenüber dem CVD-Prozess bietet. Die Experimente in diesem Zusammenhang fasst die folgende Publikation zusammen:

- Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition
 - S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller
 - J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 314204

Hier wurde ein Graphenfilm auf der schwach wechselwirkenden Pt(111)-Oberfläche mittels der Flüssigphasenabscheidung präpariert und die Bevorzugung bestimmter Domänenorientierung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Mit der niederenergetischen Elektronenbeugung (LEED) wurde ein Vergleich zwischen zwei Graphenfilmen auf Rh(111) durchgeführt, die mit Hilfe eines CVD-Prozesses bzw. der Flüssigphasenabscheidung präpariert wurden. Dabei sind keine Unterschiede aufgetreten. Im Rahmen dieser Messung kann gefolgert werden, dass diese beiden Verfahren vergleichbare Qualitäten von Graphen produzieren. Es wurde weiter gezeigt, dass das Spülen mit Aceton im Rahmen der Flüssigphasenabscheidung zwingend erforderlich ist, um eine Graphenschicht zu erhalten. Daher konnte ausgeschlossen werden, dass das Graphenwachstum durch andere Kohlenstoffquellen – wie z.B. Adsorbate – hervorgerufen wird.

Die Flüssigphasenabscheidung hat sich als Präparationsmethode bewährt. Nun galt es die Grenzen auszuloten, was in folgender Publikation zusammengefasst wurde.

 Graphene from fingerprints: Exhausting the performance of liquid precursor deposition
 F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, K. Jacobs Langmuir 30 (2014) 6114

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Aufbringen von Kohlenstoffverbindungen durch die Berührung mit einem Finger auf eine saubere Ir(111)- bzw. Rh(111)-Oberfläche und dem damit verbundenen Hinterlassen eines Fingerabdrucks erreicht. Das anschließende Heizen dieser Probe im Vakuum führte zu einem Graphenfilm. Dieses Experiment zeigt die Robustheit der Flüssigphasenabscheidung: der verwendete Precursor muss keine besondere Reinheit aufweisen!

Somit war der Ausgangspunkt gelegt die Präparation von Graphen auch auf einer sehr schwach wechselwirkenden Oberfläche mittels der Flüssigphasenabscheidung zu versuchen. Die Resultate hierzu wurden publiziert unter:

Liquid-source growth of graphene on Ag(001)
 S.Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller
 Phys.Status Solidi B, 8 (2015) 1689

Dadurch scheint die Präparation von Graphen auf Silber nicht nur mit aufwendigen Verfahren möglich, wie mit dem direkten Aufdampfen von Kohlenstoff [1.29]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ein üblicher CVD-Prozess scheitert, aber die Flüssigphasenabscheidung ein erfolgreiches Graphenwachstum ermöglicht. Es findet keine Ausrichtung der einzelnen Graphendomänen zum Ag(001) Substrat statt, sondern diese sind durch einen isotropen Wachstumsprozess azimutale zufallsverteilt. Solche azimutalen Zufallsverteilungen für extrem schwach wechselwirkende Systeme sind von Boronitren auf Ag(111) bekannt [1.30].

Diese Resultate bestätigten unsere Studien von Boronitren auf Ag(001), die in der folgenden Publikation erschienen sind:

Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001)
 F. Müller, S. Grandthyll
 Surface Science 617 (2013) 207

Das bekannte isotrope Wachstum von Boronitren-Domänen auf Ag(111) ohne azimutale Ausrichtung zum Substrat [1.30] wird auch für Ag(001) beobachtet.

Sowohl Boronitren- und als auch Graphenschichten können als eine Oberflächenveredelung für mechanische Anwendungen angesehen werden, um beispielsweise die Reibung und den Abrieb zu verringern. Eine Alternative stellt die direkte Härtung des Substrats dar, wobei sich

Einleitung

hier auf das Einbringen von Bor-Atomen in den Werkstoff beschränkt wird. Diese Borierung wird in der nachfolgend genannten Publikation mit einem CVD-Prozess von Trimethylborat durchgeführt:

Increasing the wear resistance by interstitial alloying with boron via chemical vapor deposition
 F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck Langmuir 29 (2013) 4543

Die Borierung von Rh(111) mit einem CVD-Prozess von Trimethylborat wurde in Referenz [1.31] beschrieben, um in mehreren CVD-Schritten Boronitren zu präparieren. Weiter wurde dort die Hypothese aufgestellt, dass sich dieser Zwischenschritt als Härtung des Rhodiums eignet. Dies konnte in der vorliegenden Publikation bestätigt werden. Dafür wurde mit einer Diamantspitze (Radius unter 30 nm) eines Rasterkraftmikroskops (AFM) unter Kontrolle der Auflagekraft Gräben in ein boriertes und nicht boriertes Rhodiumsubstrate gezogen. Die ebenfalls mit Rasterkraftmikroskopie bestimmte Tiefe dient als Maß für den Abrieb. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass sich die Bor-Atome homogen im Material verteilt sind. Bei anderen Verfahren sind hierfür mehrere Einzelschritte notwendig.

Literaturverzeichnis

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306 (2004) 666
- [1.2] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71 (1947) 622
- K.S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, V. Grigorieva,
 S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene*, Nature 438 (2005) 197
- [1.4] P. Tassin, T. Koschny, C.M. Soukoulis, *Graphene for Terahertz Applications*, Science 341 (2013) 620
- [1.5] A.K. Geim, K. Novoselov, The Rise of Graphene, Nat. Mater. 6 (2007) 183
- [1.6] V. Berry, Impermeability of Graphene and its Applications, Carbon 62 (2013) 1
- [1.7] H. I. Rasool, C. Ophus, W. S. Klug, A. Zettl, J. K. Gimzewski, *Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene*, Nat. Commun. 4 (2013) 2811
- [1.8] R. Van Noorden, *The Trials of New Carbon*, Nature 469 (2011) 14
- [1.9] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science 321 (2008) 385
- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, Science 320 (2008) 1308
- [1.11] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A.C. Ferrari, *Graphene Photonics and Optoelectronics*, Nat. Photonics. 4 (2010) 611
- [1.12] R. Arenal, A. Lopez-Bezanilla, *Boron nitride materials: an overview from OD to 3D* (nano) structures, WIREs Comput Mol Sci 5 (2015)
- [1.13] H. Sachdev, F. Müller, S. Hüfner, BN analogues of graphene: On the formation mechanism of boronitrene layers - solids with extreme structural anisotropy, Diam. Relat. Mater. 19 (2010) 1027
- [1.14] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou,
 B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers*, Nano Lett. 10 (2010) 3209
- K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov,
 A. K. Geim, *Two Dimensional Atomic Crystals*, PNAS 102 (2005) 10451
- [1.16] R. Bourrellier, M. Amato, L. H. G. Tizei, C. Giorgetti, A. Gloter, M. I. Heggie, K. March, O. Stéphan, L. Reining, M. Kociak, A. Zobelli, Nanometric Resolved Luminescence in h-BN Flakes: Excitons and Stacking Order, ACS Photonics 1 (2014) 857
- [1.17] K. F. Mak, K. He, J. Shan, T. F. Heinz, *Control of valley polarization in monolayer MoS*₂ *by optical helicity*, Nat. Nanotechnol. 7 (2012) 494
- [1.18] C. R. Dean, A. F. Young, L. Wang, I. Meric, G.-H. Lee, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. Shepard, P. Kim, J. Hone, *Graphene Based Heterostructures*, Solid State Commun. 152 (2012) 1275
- [1.19] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y. R. Shen, F. Wang, Direct Observation of a Widely Tunable Bandgap in Bilayer Graphene, Nature 459 (2009) 820
- [1.32] F. Müller, Epitaktisches Wachstum von Graphen und Boronitren auf Übergangsmetallen, Habilitationsschrift 2014

Einleitung

- [1.21] S. Das, J. Appenzeller, On the Importance of Band Gap Formation in Graphene for Analog Device Application, IEEE Trans. Nanotechnol. 10 (2011) 1093
- [1.22] S. Das, J. Appenzeller, *An All Graphene Low Noise Amplifier*, Proceedings of IEEE RFIC 2011
- [1.23] L.A. Ponomarenko, F. Schedin, M.I. Katsnelson, R. Yang, E.W. Hill, K.S. Novoselov,
 A.K. Geim, *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*, Science 320 (2008) 356
- [1.24] T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. V. Emtsev, T. Seyller, K. Horn, R. Bennewitz, *Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films*, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 086102
- [1.25] F. Wählisch, J. Hoth, C. Held, T. Seyller, R. Bennewitz, *Friction and Atomic-Layer-Scale Wear of Graphitic Lubricants on SiC(001) in Dry Sliding*, Wear 300 (2013) 78
- [1.26] A. Klemenz, L. Pastewka, S. G. Balakrishna, A. Caron, R. Bennewitz, M. Moseler, Atomic Scale Mechanisms of Friction Reduction and Wear Protection by Graphene, Nano Letters, 14 (2014) 7145
- [1.27] C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone, *Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets*, Science 328 (2010) 76
- [1.28] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, A.J. Pollard, E.W. Perkins, J.C. Russell, P.H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker *How Does Graphene Grow? – An Easy Access to Well Ordered Graphene Films*, Small 5 (2009) 2291
- [1.29] B. Kiraly, E. V. Iski, A. J. Mannix, B. L. Fisher, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, Solidsource growth and atomic-scale characterization of graphene on Ag(111), Nat. Commun. 4 (2013) 2804
- [1.30] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, *Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride on Ag(111)*, Phys. Rev. B 82 (2010) 113406
- [1.31] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, Epitaxial Growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405

2 Stand der Forschung

2.1 Historische Entwicklung

Die Betrachtung von zweidimensionalen Kristallen findet seit der Begründung der Oberflächenphysik in den 1970er Jahren zur Beschreibung der Kristalloberflächen Anwendung [2.1]. Neben Metalloberflächen stellen Einkristalle aus Graphit (HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphite) ein viel verwendetes Substrat dar. Die Spaltung eines Graphitkristalls entlang seiner Basalebenen ist aufgrund der schwachen Van-der-Waals-Bindungen einfach möglich, so dass im Idealfall keine weiteren Reinigungsschritte notwendig sind (das Spalten der HOPG-Kristalle kann beispielsweise auch direkt im Vakuum durchgeführt werden). Bereits 1947 wurde die Bandstruktur einer einzelnen Graphitlage (heute würde dies als Graphenlage bezeichnet werden), im Rahmen eines Tight-Binding-Modells hergeleitet, um zunächst die gute Leitfähigkeit von Graphit zu begründen [2.2]. Die aus dieser Berechnung hervorgehenden Eigenschaften, wie z.B. das Vorliegen eines Halbleiters ohne Bandlücke, waren im Graphit experimentell nicht zugänglich. Diese Eigenschaften, wie z.B. auch der ballistische Transport der nahezu masselosen Ladungsträger, wurden erst durch den von Geim und Novoselov im Jahr 2004 durchgeführten Transfer einer Monolage Graphit auf einen Siliziumwafer nachweisbar [2.3]. Bei der Spaltung eines Graphiteinkristalls (HOPG) mittels Klebeband ist normalerweise nur die auf dem Graphitkristall verbleibende Struktur von Interesse und die wenigen Lagen Graphit an dem Klebeband werden verworfen. Aber für den Transfer von wenigen Graphitschichten auf ein anderes Trägermaterial sind die Graphitschichten am Klebeband gut geeignet. Der Transfer erfolgte auf Silizium mit einer Oxidschicht von 300 nm. Die Gesamtdicke aus der Oxidschicht und dem Graphitfilm führte zur Interferenz, wodurch bei Bestrahlung unter Weißlicht die Probe bläulich erschien; zusätzlich führte die starke Absorption des Graphits zu einem optischen Kontrast. Die Anzahl der vorliegenden Graphitschichten war so im Mikroskop bestimmbar und konnte durch erneute Spaltung mit dem Klebeband reduziert werden - bis im Idealfall nur noch eine einzelne Monolage verblieb. Die erste Anwendung einer Graphenschicht stellte der Aufbau eines Feldeffekttransistors dar [2.3]. Diese Anwendung gab Anlass dazu, die 2D-Kristalle als eigenständige Kategorie von Festkörpern zu etablieren und die Bezeichnung von Graphen für eine Monolage von Graphit zu verwenden. Durch Oxidation entsteht Graphenoxid und durch Fluorierung Graphenfluorid. Ebenfalls durch Spaltung entlang von Basalebenen lassen sich Monolagen von Bornitrid (*h*-BN), Molybdändisulfid (MoS₂) und Wolframdiselenid (WSe₂) gewinnen.

2.2 Nachweis einer Monolage Graphen

Die optische Interferenz einer Graphenlage auf einer 300 nm dicken Oxidschicht eines Siliziumwafers liefert bereits den Nachweis für eine Monolage. Dieser einfache Nachweis ist nur auf reflektierenden Substraten mit einer geeigneten Oxiddicke für die Interferenzbedingung möglich, weshalb im Folgenden ein kurzer Überblick über weitere Charakterisierungsmethoden für Graphenschichten gegeben wird.

Mit dem Rastertunnelmikroskop (STM, *Scanning Tunnelling Microscope*) kann, sofern atomare Ortsauflösung erreicht wird, die Honigwabenstruktur von Graphen abgebildet werden [2.4]. Bei niedrigeren Auflösungen ist – je nach Trägermaterial – das Vorliegen einer Moirée-Struktur ein erstes Indiz [2.4].

Aus der Moirée-Überstruktur lässt sich unter Verwendung der Substratgitterkonstanten die Gitterkonstante des Graphens bestimmen [2.5-6]. Diese Gitterkonstante spiegelt sich auch mit dem STM in einer atomaren Ortsauflösung gemessenen Honigwabenstruktur des Graphen-Gitters wider. In beiden Fällen sollte die Gitterkonstante nahe am Literaturwert von 2.46 Å liegen. Wegen der geringen Unterschiede, verbunden mit der relativ großen Messunsicherheit, genügt die Bestimmung der Gitterkonstanten allerdings oft nicht, um Graphen von weiteren 2D-Materialen zu unterscheiden.

Weitere Unterscheidungsmerkmale sind notwendig:

- a) Freistehendes Graphen hat keine Bandlücke, wo hingegen dotiertes Graphen eine sehr kleine Bandlücke aufweist. Diese Eigenschaft unterscheidet Graphen von allen anderen 2D-Materialen. Daher kann durch die Bestimmung der Bandlücke mittels spektroskopischer Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunnelling spectroscopy*, STS) Graphen beispielsweise von Boronitren unterschieden werden [2.7].
- b) Graphen weist charakteristische Ramanmoden auf. Da die Ramanspektroskopie eine weit verbreitete Methode ist und sich diese Methode durch einen relativ einfachen Meßaufbau auszeichnet, hat sie sich zum Nachweis von Graphen schnell etabliert. Basierend auf dem Raman Effekt, also der Energiedissipation einer elektromagnetischen Welle durch die Anregung von Schwingungen in Molekülen und damit eingehenden Frequenzverschiebungen, lässt sich aus den auftretenden frequenzabhängigen Intensitätsspitzen auf das vorliegende Material rückschließen. Für Graphen liegen diese in sehr charakteristischer Weise bei 1350, 1580 und 2700 cm⁻¹ und werden jeweils als D-, G- und 2D-Moden bezeichnet. Bei Graphit besteht die 2D-Mode aus zwei Komponenten, bezeichnet als $2D_1$ und $2D_2$, wobei die letztere ungefähr die doppelte Höhe der 2D₁ Komponente aufweist. Beide Komponenten sind kleiner als die G-Mode ist. Bei Graphen besteht die 2D-Mode aus einer Komponente, die fast viermal so hoch ist wie die G-Mode. Daher lässt sich anhand der 2D-Mode Graphit von Graphen gut unterscheiden [2.8]. Desweiteren sind anhand der D-Moden die Anzahl der Defekte und die Domänengröße der Randbereiche zugänglich [2.9].
- c) In dieser Arbeit erfolgte der Nachweis von Graphen mittels elektronenbasierter Methoden. Diese lassen sich unterteilen in spektroskopische Methoden – z.B. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) – und in Beugungsmethoden. Erstere werden insbesondere für die chemische Untersuchung im Sinne der Verteilung von Elementen und deren Bindungszustände angewandt. Beugungsmethoden, wie z.B. die niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) werden vorwiegend zur

Bestimmung der strukturellen Eigenschaften eingesetzt. Die Kombination aus dem Vorliegen einer zu Graphen passenden Gittermetrik im Beugungsexperiment und dem Vorhandensein des Elements Kohlenstoff in den spektroskopischen Daten sind erste Indikatoren für das Vorhandensein einer Graphenschicht. In weiteren Schritten können in der winkelaufgelösten Photoemission (ARUPS) durch die Messung der Fermi-Fläche bzw. durch die Vermessung der Bandstruktur die dort beobachteten Dirac-Punkte bzw. Dirac-Konen den Nachweis für Graphen erbringen [2.2,2.10]. Der Nachweis der Monolagenbedeckung erfolgt dann mittels der Photoelektronenbeugung (XPD) durch die Bestimmung des Dämpfungsgrades der Substratintensitäten. Der Nachweis für das Vorliegen einer (mittleren) Monolagenbedeckung ist nach Roth *et al.* auch mittels einzelner XPS Messungen möglich, d.h. ohne die Durchführung einer aufwändigen winkelabhängigen XPD Messung [2.11-12].

2.3 Syntheseverfahren für Graphen

Die Präparation von Graphen mittels Klebeband, wie von Geim durchgeführt, ist für die Herstellung von einzelnen Transistoren als Modellsystemen im Labormaßstab gut geeignet, weil für diese eine Graphenflocke mit einer Fläche von einigen Quadratmikrometern ausreicht. Für größere elektronische Bauteile, von einfachen Schaltungen bis zu Prozessoren, müssten sehr viele dieser Flocken aneinander gereiht werden, wobei dies technisch sehr schwierig ist bzw. auf Basis der Klebebandmethode ökonomisch nicht vertretbar wäre. Die Restriktion auf kleine Flächen und der hohe Zeitaufwand verhindern, dass diese Methode bisher und wahrscheinlich auch in der Zukunft eingesetzt werden kann. Epitaktisches Wachstum ist derzeit die vielversprechendste Möglichkeit unter kontrollierten Bedingungen genügend Fläche mit Graphen zu bedecken, so dass elektronische Anwendungen möglich werden [2.13]. Als Beispiel sei das Graphenwachstum auf Siliziumcarbid (SiC) angeführt. Heizen eines Siliziumcarbid (SiC)-Kristalls führt an dessen Oberfläche zu einer Zersetzung in seine Elemente. Übrig bleiben eine oder mehrere Graphenschichten auf dem SiC-Substrat. Die Tatsache, dass SiC ein Isolator ist, ermöglicht elektronische Anwendungen, sofern aktuelle Probleme (wie die noch geringe Domänengröße) gelöst sind und die Anzahl der präparierten Lagen besser kontrolliert werden kann [2.14].

Die Standardmethode für das Graphenwachstum auf metallischen Oberflächen stellt die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, *chemical vapor deposition*) dar. Die Probe befindet sich hierbei in einer Reaktionskammer, die entweder evakuiert oder mit einem Inertgas gefüllt wird, damit die Probe auf Temperaturen von einigen hundert Grad Celsius erwärmt werden kann, ohne dass eine chemische Reaktion (z.B. Oxidation) stattfindet. Bei der Zugabe eines kohlenstoffhaltigen Precursors findet zunächst eine Defragmentierung des Precursors an der metallischen Probenoberfläche statt, wobei deren katalytische Wirkung bevorzugt bei erhöhter Probentemperatur auftritt [2.15]. Die Probentemperatur ist auch für den anschließenden Ordnungsprozess verantwortlich, bei dem die Graphenmonolage entsteht, deren Kristallgitter – je nach Substrat – in definierter Weise zum Kristallgitter der einkristallinen Probenoberfläche orientiert ist [2.15]. Bei vielen Metallen stoppt der Prozess im

Rahmen eines selbstlimitierten Wachstums beim Erreichen einer Monolage bzw. fällt die Wachstumsrate nach dem Erreichen der Monolage um mehrere Größenordnungen ab. Diese Beschränkungen werden damit begründet, dass nach dem Bilden einer Monolage die katalytische Metalloberfläche nicht mehr im Kontakt zu dem Precursor steht und diesen nicht mehr spalten kann [2.16]. Für das Graphenwachstum auf Rhodium und Iridium konnte gezeigt werden, dass der Precursor auch sehr komplexer Natur sein kann und beispielsweise Sauerstoff enthalten darf [2.11,2.17].

Da für das Graphenwachstum auch im Substratgitter gelöster Kohlenstoff genutzt werden kann, kann dieser auch gezielt mittels eines CVD-Prozesses in das Metallgitter eingebracht werden. Beim Abkühlen der Probe führt die durch die Temperaturabhängigkeit der Kohlenstofflöslichkeit bedingte Oberflächensegregation zu einer Kohlenstoffanreicherung an der Probenoberfläche und schließlich zu einer Graphenlage [2.18-20].

Findet die Zugabe des Precursors schon dann statt, wenn sich die Probe noch bei Raumtemperatur befindet und wird anschließend die Probentemperatur entlang einer Temperaturrampe erhöht, so wird dieser Prozess als *"temperature programmed growth* (TPG)" bezeichnet [2.21]. Durch schrittweises Erhöhen der Probentemperatur kann ein Wachstum der Graphendomänen beobachtet werden [2.21].

Das Wachstum von Graphen auf schwach wechselwirkenden Metalloberflächen ist von besonderem Interesse, wenn ein Transfer des Graphens von dieser Oberfläche beispielsweise auf einen Isolator erfolgen soll. Durch die schwache Wechselwirkung zum Substrat sollte der Transfer nur wenige Fehlstellen im Graphen hinterlassen [2.16]. Jedoch zeichnen sich solche schwach wechselwirkenden Metalle gleichzeitig durch einen geringen Haftkoeffizienten für die aus der Gasphase aufzunehmenden Precursormoleküle aus. Bei dem Standard-CVD-Prozess wird der Kohlenstoff über die Gasphase geliefert, ein geringer Haftkoeffizient hat zur Folge, dass kein oder nur äußerst wenig Kohlenstoff an der Probenoberfläche adhäriert und sich damit auch kein Graphen bilden kann. Eine Möglichkeit auch bei einem sehr niedrigem Haftkoeffizient Kohlenstoff auf die Probenoberfläche zu bringen ist das direkte Aufdampfen eines Kohlenstofffilms durch Elektronenstrahlverdampfung eines Kohlenstoffstabs im UHV. Dieses Verfahren kommt für die Edelmetalle Silber Ag(111) [2.22] und Gold Au(111) [2.23] zum Einsatz und scheint auch auf Isolatoren wie Aluminiumoxid [2.24] erfolgreich zu sein. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwändig und eignet sich eher nicht für großflächige Präparation.

Bei der im Blickpunkt dieser Arbeit stehenden Flüssigphasenabscheidung (LPD, *Liquid Precursor Deposition*) erfolgt die Kohlenstoffzufuhr durch einen flüssigen Precursor; dieser kann im einfachen Fall ein Lösungsmittel sein. Die Zugabe durch Spülen der Probe erfolgt *ex situ*, d.h. bei normaler Laborumgebung insbesondere außerhalb eines Vakuums. Dieses Verfahren wurde im Jahr 2009 in Referenz [2.15] erstmals beschrieben. Für den Nachweis, dass mit dieser Methode ein Graphenwachstum erfolgt, besteht die Notwendigkeit weitere Kohlenstoffquellen auszuschließen. Daher ist eine Reinigung der Probe im Ultrahochvakuum zwingend erforderlich und das Fehlen von intrinsischem Kohlenstoff ist mittels geeigneter

Messmethoden zu überprüfen. Nachdem *ex situ* Spülen der Probe mit dem Precursor (Lösungsmittel Aceton, Acetaldehyd [2.15] oder Paraldehyd [2.25]) findet eine Ausgasphase im Vakuum statt. Das anschließende Heizen der Probe führt zu einer Fragmentierung des Precursors und anschließend zu einer Ordnung des in Form von :C=C: Dimeren verbleibenden Kohlenstoffs zum Graphen-Gitter [2.15]. Durch die beschriebene Trennung zwischen Precursor Zugabe und Heizen ermöglicht dieses Verfahren auch einen Einblick in die einzelnen Teilprozesse des im Rahmen eines selbstorganisierten Prozesses ablaufenden Graphenwachstums. Im Labormaßstab kann durch die Aufteilung in kleine Heizschritte und langsames Erhöhen der Probentemperatur, verbunden mit Unterbrechung des Heizens zur Vermessung der jeweils aktuellen Probenoberfläche, eine zeitliche Analyse des Graphenwachstums erfolgen [2.15]. Desweiteren muss kein Precursor in die Kammer zugeführt werden, in der das Heizen der Probe stattfindet, dies kann für spätere industrielle Anwendungen ein Vorteil sein.

Aufgrund der erfolgreichen Präparation von Graphen mit der Flüssigphasenabscheidung LPD auf Rh(111) [2.15], stellte sich die Frage, ob diese Verfahren der Standardpräparationsmethode für Graphen, dem CVD-Prozess, adäquat ist oder ihn sogar übertreffen könnte. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit die LPD Methode auf vielen Metallsubstraten getestet: Ir(111), Pt(111), Ni(111), Ag(001). Bei den Platin- und Silber-Substraten handelt es sich um Einkristalle (Matek©). Die Rhodium-, Iridium- und Nickel-Proben sind Mehrschichtproben, die an der Oberfläche ebenfalls einkristallin sind, und deren ausführliche Beschreibung in Abschnitt 3.2.1 erfolgt. Mit Ausnahme der Nickel-Probe, die wegen ihrer Sauerstoffaffinität nach der Reinigung sofort unter Atmosphärenbedingungen kontaminierte bzw. bei der neben dem Graphenwachstum eine verstärkte Carbid-Bildung zu beobachten war, konnte ein Graphenwachstum auf diesen Metalloberflächen mit der LPD Methode erreicht werden. Insbesondere die Graphen-Präparation auf dem schwach wechselwirkenden Substrat Silber mittels LPD ist hervorzuheben, weil ein CVD-Prozess auf diesem Substrat aufgrund mangelnder Haftkoeffizienten für die Precursoraufnahme aus der Gasphase scheitert. Desweiteren wurde explizit für eine Iridium Probe gezeigt, dass keine nennenswerten Kontaminationen mit Kohlenstoff durch das Aus- und Einschleusen und einem zehn Sekunden langen ex situ Aufenthalt auftreten. Auch ein Heizen dieser Probe führte zu keiner Kohlenstoffzunahme, z.B. durch das Ausgasen von Kohlenstoff aus dem Probenvolumen. Folglich konnte der Spülvorgang mit dem Lösungsmittel als alleinige Kohlenstoffquelle für das anschließende Graphenwachstum bestätigt werden [2.17].

In dem Anhang der Publikation [2.15] ist das folgende Experiment beschrieben: eine Rh(111) Probenoberfläche wurde durch einen Fingerabdruck, d.h. durch ein eher undefiniertes Gemisch aus Kohlenstoffverbindungen (z.B. Harn-, Fett- und Ascorbinsäuren), verunreinigt. Durch Heizen im UHV entsteht ein Graphenfilm, dessen Kohlenstoff aus dem Fingerabdruck stammen muss. Dass im Rahmen der LPD-Synthese solch ein Gemisch aus Kohlenstoffverbindungen tatsächlich einem synthetischen Precursor äquivalent ist, lässt sich das Fingerabdruck-Experiment als extremen Testfall für die Robustheit des LPD Verfahrens für das Graphenwachstum – zumindest auf inerten Metalloberflächen – ansehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Experiment für ein weiteres Substrat, Ir(111), erfolgreich durchgeführt, um die o.a. Stabilität des LPD-Verfahrens durch ein weiteres Beispiel zu untermauern.

Insbesondere für elektronische Anwendungen ist das Vorliegen des Graphenfilms auf einem Isolator von Interesse. Jedoch ist wegen der fehlenden katalytischen Eigenschaft von Isolatoren ein epitaktisches Graphenwachstum auf diesen nicht direkt möglich. Stattdessen wird Graphen auf einer Metalloberfläche präpariert und anschließend auf den Isolator transferiert. Das Standardverfahren verwendet dünne Kupferfolien für das epitaktisches Graphenwachstum. Auf diesem Graphenfilm wird ein Polymerfilm (meistens PMMA, Polymethylmethacrylat) zur Stabilisierung aufgebracht und anschließend das Kupfersubstrat nass-chemisch geätzt und somit komplett entfernt. Das auf der Ätzlösung schwimmende Graphen an dem Polymerfilm wird mit dem Isolatorsubstrat auf dieses abgeschöpft. Nach mehreren Wasserbädern zur Entfernung von Säureresten, wird das Polymer mittels eines organischen Lösungsmittel (Aceton) und anschließendem Heizen der Probe unter Schutzgas entfernt [2.26,2.16].

Eine Ätzung des Metallfilms kann auch durch eine, vermutlich nicht perfekt geschlossene, Graphenschicht erfolgen. Dies motivierte das Graphenwachstum auf Schichtsystemen; so verwendeten Sutter *et al.* einen dünnen Metallfilm aus Ruthenium auf einem Saphir (Aluminiumoxid), nach dem Ätzen des Metallfilms könnten 60 µm große Graphendomänen auf dem Isolator nachgewiesen werden [2.20]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde Graphen auf dem Schichtsystem Ni(111)/YSZ/Si(111)-Wafer im CVD-Verfahren mit dem Precursor Propen präpariert. Nach einem Ätzen mittel FeCl₃ konnte Graphen auf dem YSZ Isolator nachgewiesen werden.

2.4 BORONITREN

Das zweidimensionale Material Boronitren, das aus einer Monolage von hexagonalem Bornitrit (*h*-BN) besteht, kann als Analogon zum Graphen angesehen werden. Der entscheidende Unterschied zum Graphen besteht in dem Aufbau aus zwei verschiedenen Untergittern (N und B), was zur Folge hat, dass Boronitren eine Bandlücke von 5.5 eV [2.27] aufweist und somit als Isolator zu klassifizieren ist.

Die Präparation einer Boronitren Schicht ist bereits im Jahr 1995 von Nagashima *et al.* gezeigt worden, wobei die Fragestellung sich auf schwach wechselwirkende Substrate wie Ni(111), Pt(111) und Pd(111) beschränkte [2.28-30]. Fast ein Jahrzehnt später erfolgte von Corso *et al.* [2.31] die Herstellung von Boronitren auf Rh(111). Im Gegensatz zu einem Nickel-Substrat liegt bei Rhodium eine große Abweichung zu dem Boronitren Gitter vor, nämlich 6.7% [2.31]. Zusammen mit der starken Wechselwirkung von diesem System zeigt das Boronitren seine ausgeprägte Topographie und eine räumliche Variation der

Elektronenverteilung. Dessen Überstrukturzelle, deren Abbildung experimentell mittels der Rastertunnelmikroskopie erfolgte, prägte einen weiteren Namen für dieses Material, nämlich "*h*-BN *Nanomesh*" (Nanonetz) [2.31], der aber eigentlich von der anfänglichen Fehlinterpretation der *h*-BN/Rh(111)-Oberfläche als gewebeartiges Netzwerk stammt, sich aber als gebräuchliche Bezeichnung durchgesetzt hat.

2.5 Boronitren-Synthese

Das Standardverfahren zur Präparation von epitaktischem Boronitren ist der CVD-Prozess. Als Precursor wird meistens Borazin (HBNH)₃, selten auch B-Trichloroborazin (ClBNH)₃ [2.32], verwendet. Diese Verbindungen enthalten das B₃N₃-Hexagon bereits als die strukturelle Einheit, die auch den Grundbaustein des eigentlichen *h*-BN Gitters darstellt. Boronitren lässt sich auch durch drei einzelne CVD-Prozesse präparieren, wobei die Bor- und Stickstoff-Zugabe in getrennten Schritten erfolgt. Bei diesem Drei-Stufen-Verfahren kommen handelsübliche Chemikalien zum Einsatz: Trimethylborat B(OCH₃)₃, Sauerstoff und Ammoniak NH₃. Das Vorhandensein eines B₃N₃-Hexagons in der Precursorverbindung ist demnach nicht erforderlich. Auch wenn der CVD-Prozess mit Borazin im Laborbereich sehr gute Resultate erzielt, muss beachtet werden, dass alle Borazin-Verbindungen eine hohe Toxizität und hohe Herstellungskosten (derzeit 56 Euro/g [2.33]¹) aufweisen. Diese zwei Nachteile sind für eine industrielle Anwendung sehr hinderlich. Durch das beschriebene Drei-Stufen-Verfahren werden diese Probleme elegant umgangen [2.35].

2.6 h-BN-Substrat-Wechselwirkungen

Die ausgeprägte Topographie von Boronitren liegt nur bei einer starken Wechselwirkung zum Substrat vor. Die grobe Unterscheidung zwischen stark und schwach wechselwirkenden Substraten lässt sich mittels DFT (Dichtefunktionaltheorie) Berechnungen quantifizieren, wie sie von Laskowski *et al.* durchgeführt wurden [2.36-37]. Für Ruthenium, gefolgt von Rhodium, liegt die größte Bindungsenergie pro BN-Einheit vor. Dabei liegt stets eine Abstoßung des N-Untergitters zum Metallsubstrat vor, die abhängig vom Abstand Boronitren zur Metalloberfläche durch eine Anziehung des B-Untergitters kompensiert werden kann. Innerhalb der Überstrukturzelle werden verschiedene relative Position der einzelnen Borund Stickstoffatome bezüglich der Metallsubstratatome eingenommen, so dass auch die jeweils wirkenden Kräfte variieren. Befindet sich ein Atom des Boronitren über einer fccoder hcp-Lücke des Substrats, ist die Wechselwirkung meist geringer als wenn eine Top-Konfiguration vorliegt, d.h. über einem Substratatom. Für eine BN-Einheit ergeben sich sechs Konfigurationen, die einzeln zu betrachten sind [2.37]. Die stärkste Wechselwirkung und der damit verbundene geringste Grenzflächenabstand wird beispielsweise für die (N, B)=(top,

¹ Zum Vergleich der Goldpreis liegt aktuell (Stand 2.5.2016) bei ungefähr 36 Euro/g [2.34]. Zusätzlich sind die Verluste (Zuleitung zur Präparationskammer) bei einem CVD-Prozess wesentlich höher als bei einem Aufdampfen von Metallen.

fcc)-Konfiguration erreicht, siehe Abbildung 2.1 (a) [2.37]. Die Unterschiede in der Stärke der Kräfte äußert sich in einem räumlich variierenden Gleichgewichtsabstand zwischen Boronitren und Metallsubstrat, der die Topographie des *Nanomeshs* in Form einer korrugierten Überstruktur hervorruft, wie es in Abbildung 2.2 am Beispiel einer Boronitrenschicht auf einer Rh(111)-Oberfläche (~13×13/12×12 Überstruktur) dargestellt ist.



Abbildung 2.1: Besetzungskonfigurationen von (a) Boronitren und (b) Graphen auf Ruthenium Ru(0001). Die vorliegende Konfiguration legt die Wechselwirkung zum Substrat fest [2.38]. Nach [2.39].



Abbildung 2.2: Realraummodell einer korrugierten Boronitrenschicht auf einem Rh(111)-Substrat in 13x13/12x12-Überstruktur. Die Größe der Korrugationsamplitude (ca. 0.5 Å) ist nicht maßstäblich bzgl. der Gitterkonstanten von Boronitren (2.50 Å) bzw. der Rh-Oberfläche (3.80 Å/ $\sqrt{2}$ = 2.69 Å). Entnommen aus [2.40].

Gemäß Abbildung 2.3 liegt die größte Wechselwirkung zu 4d-Metallen vor und diese Bindungsenergie nimmt zu höheren Gruppen des Periodensystems ab [2.37].

Die obige Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen *h*-BN-Filmen und unterschiedlichen Substratoberflächen lässt sich auf Graphenfilme übertragen. Wie in Abbildung 2.1 (b) skizziert, existieren bei Graphen auf hexagonalen Oberflächen (wie hier am Beispiel des stark wechselwirkenden Ru(0001) dargestellt) nur drei symmetrische Besetzungskonfigurationen. Der Grund dafür ist, dass im Gegensatz zu Graphen bei *h*-BN die Permutation des Bor- und Stickstoffatoms in der Elementarzelle berücksichtig werden muss. Die Besetzungskonfiguration hat einen Einfluss auf die Graphen-Substrat-Wechselwirkung. Daraus ergeben sich unterschiedliche Grenzflächenabstände, wie in Abbildung 2.1 (b) für Graphen auf Ruthenium dargestellt. Diese Variation der atomaren Konfiguration innerhalb der Überstrukturzelle führt zu einer Korrugation des Graphenfilms. Die Gesamtheit aller Bindungen äußert sich im Abstand des Graphenfilms zum Substrat. Für Graphen ist die Wechselwirkung zum Substrat umso geringer je größer dessen Periode im Periodensystem ist und je größer die Zahl der d-Elektronen ist.



Abbildung 2.3: Bindungsenergie pro Boronitren-Einheitszelle für verschiedenen Übergangsmetall-Substrate. Rhodium stellt nach Ruthenium das am stärksten wechselwirkende Substrat dar. Die Werte (DFT-Berechnung) sind entnommen aus Referenz [2.37]. Die eingetragenen Werte und die gesamte Säule stammt von der LDA (*local-density approximation*) Methode und die zusätzlich rote Unterteilung ist die GDA-WC (*Wu-Cohen generalized gradient approximation*) [2.37].

Bei den stark wechselwirkenden Substraten ist das präparierte Boronitren stets deckungsgleich zu dem Gitter des einkristallinen Substrats ausgerichtet. Für Silber Ag(111), einem gemäß Abbildung 2.3 sehr schwach wechselwirkenden Substrat, ist dies nicht mehr der Fall. Für das Boronitren gilt, dass die Abstoßung durch das Stickstoffuntergitter

dominierend für alle Abstände zum Silber-Substrat gegenüber der Anziehung durch das Boruntergitter ist [2.41]. Somit wird die Boronitren-Schicht letztendlich nur durch die schwachen Van-der-Waals-Kräfte auf dem Substrat gehalten. Deren Reichweite ist groß im direkten Vergleich zu typischen Bindungslängen der kovalenten Bindungszustände und die räumliche Verteilung dieser Kräfte muss als eine Mittelung über mehrere Atomkonfigurationen gesehen werden. Somit ist es für die Van-der-Waals-Kräfte unerheblich, welche Konfiguration eine BN-Einheit bezüglich des Substrats einnimmt. Dies ermöglicht jede azimutale Ausrichtung einer BN-Einheit zum Silbereinkristall und damit auch der einzelnen Boronitrendomänen. Folglich ist die azimutale Orientierung der einzelnen Boronitrendomänen zufallsverteilt, d.h. es liegt ein isotropes Wachstum vor. Experimentell lässt sich diese isotrope Verteilung mittels niederenergetischer Elektronen-Beugung (LEED) nachweisen, wobei sich die azimutale Verteilung in Beugungsringen anstatt in diskreten Beugungsreflexen äußert [2.41].

2.7 Metallborierung

Im Rahmen der oben erwähnten Untersuchungen zur Boronitrensynthese durch ein alternatives Drei-Stufen-Verfahren hat sich herausgestellt, dass dieser Prozess nicht nur im Hinblick auf die zentrale Fragestellung der Boronitren-Synthese von Interesse ist, sondern dass speziell durch den ersten Schritt der Prozessführung auch eine anders geartete Materialvergütung in Form einer Oberflächenhärtung erreicht werden kann. In Referenz [2.35] wird ein Drei-Stufen-Prozess zur Boronitren-Synthese vorgestellt, der durch die drei einzelnen CVD-Prozesse eine Trennung zwischen Bor und Stickstoff-Zugabe ermöglicht. Nach dem ersten CVD-Prozessschritt mit dem Precursor Trimethylborat B(OCH₃)₃ bei 800 K wurde beobachtet, dass eine Zersetzung des Precursors stattfindet und praktisch kein Sauerstoff von diesem an die Probe abgegeben wird. Der Anstieg des Kohlenstoffs fällt moderater aus als von der Stöchiometrie des Precursors zu erwarten ist. Zusammen mit dem Anstieg des Bor Signals führte dies zu der Annahme, dass der Trimethylborat-Precursor lediglich elementares Bor dem Substratgitter zuführt, während die übrigen Bestandteile des Precursors in Form flüchtiger Verbindungen verschwinden. Somit kann eine Borierung eines Metallsubstrates (hier: Rh(111) als Modellsystem), d.h. eine Besetzung der Zwischengitterplätze durch B-Atome, durch einfaches Heizen in einer Trimethylborat-Atmosphäre erreicht werden.

Eine Anwendung für das Einbringen von Fremdatomen in metallische und keramische Werkstoffe stellt die Erhöhung der mechanischen Beständigkeit dar. Das älteste Verfahren ist das klassischen Aufkohlen von Stählen durch Einbringen von Kohlenstoff zur Härtung von Stählen. Bei einer Borierung wird Bor in das Werkstück eingebracht und dies führt beispielsweise zu einer mechanischen Härtung und Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren.

Die Erhöhung des Härtegrads von Stahl und Legierungen (beispielsweise WC-Co) ist Gegenstand aktueller Forschung (März 2016: [2.42] und [2.43]). Seit Jahrzehnten ist die Borierung von Stahl, auch wegen dessen Verbreitung als Standardwerkstoff und den damit verbundenen möglichen Anwendungen, von Interesse. Bei Stahl ist eine Verzehnfachung der mechanischen Beständigkeit möglich und die Borierung ist die kostengünstigste Möglichkeit, um Abrieb zu verringern. Dies gilt auch ohne Zugabe eines Schmiermittels, wobei die Oxidation von Bor an der Oberfläche ein trockenes Schmiermittel ist [2.44]. Die Borierung von Eisen führt zu zwei verschiedenen Verbindungen FeB und Fe₂B. Das Vorliegen einer Monolage von Fe₂B führt zur besseren Härtung als FeB, da letzteres eher spröde ist. Für die Präparation sind Temperaturen von 950 bis 1000 °C notwendig [2.45]. Borierung bei niedrigeren Temperaturen der Probe, nämlich 850 °C, gelingt unter der Anwendung eines Plasmas [2.46]. Unabhängig von dem eingebrachten Material gilt, dass die Tiefenverteilung des Bors von einer Vielzahl von Prozessparametern abhängig ist. So spielen die Aufheiz- und Abkühlraten, aber auch die probenspezifische Größen wie die Grünkörperdichte, eine Rolle [2.47]. Um sehr gezielt Fremdatome in ein Material einzubringen, bietet sich die Ionen-implantation an. Das Resultat sind gaußförmige Tiefenverteilungen. Bei einer Beschleunig-ungsenergie von 200 keV werden Tiefen von mehreren 100 nm erreicht. Annähernd homogene Verteilungen sind durch Mehrfachanwendung möglich [2.48-49].

In der Referenz [2.35] wurde bereits die Hypothese formuliert, dass die Borierung im CVD-Prozess mittels Trimethylborat eine Abriebfestigkeit des Rhodiums (als Modellsystem) bewirken könnte. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit der noch ausstehende experimentelle Nachweis erbracht. Im Vergleich zu anderen Verfahren wurde hier mit einfachen Mitteln eine homogene Verteilung der Bor-Atome in der Tiefe erreicht [2.50]. Insbesondere ist die hier verwendete Probentemperatur von 530 °C deutlich geringer als bei vielen anderen Verfahren, die zudem komplexer sind, und könnte so auch die Anwendung auf hitzeempfindlichen Substraten ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [2.1] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, B.G. Teubner (1994) Stuttgart, ISBN 978-3-519-13047-5
- [2.2] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71 (1947) 622
- [2.3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science 306 (2004) 666
- [2.4] H. Tetlow, J. de Boer, I. Ford, D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, *Growth of epitaxial graphene: theory and experiment*, Physics Reports 542 (2014) 195
- [2.5] K. Hermann, *Periodic overlayers and moiré patterns: theoretical studies of geometric properties*, J. Phys.-Condens. Mat. 24 (2012) 314210
- [2.6] P. Zeller, S. Günther, What are the possible moiré patterns of graphene on hexagonally packed surfaces? Universal solution for hexagonal coincidence lattices, derived by a geometric construction, New J. Phys. 16 (2014) 083028
- J. Park, J. Lee, L. Liu, K. W. Clark, C. Dur, C. Park, B. G. Sumpter, A. P. Baddorf, A. Mohsin, M. Yoon, G. Gu, A. Li, K. W. Clark, C. Durand, B. G. Sumpter, A. P. Baddorf, Spatially resolved one-dimensional boundary states in graphene-hexagonal boron nitride planar heterostructures, Nat. Commun. 5 (2014) 5403
- [2.8] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, *Raman spectrum of graphene and graphene layers*, Phys. Rev. 97 (2006) 187401
- [2.9] A. C. Ferrari, D. M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*, Nat. Nanotechnol. 8 (2013) 235
- [2.10] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. N'Diaye, T. Michely, *Dirac* cones and minigaps for graphene on Ir(111), Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 056808
- [2.11] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Synthesis of Epitaxial Graphene on Rhodium from 3-Pentanone*, Surf. Sci. 605 (2011) L17
- [2.12] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, Corrigendum to: "Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone (vol 605, pg L17, 2011)", Surf. Sci. 619 (2014) 119
- [2.13] A.K. Geim, K. Novoselov, The Rise of Graphene, Nat. Mater. 6 (2007) 183
- K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller, *Towards Wafer-Size Graphene Layers by Atmospheric Pressure Graphitization of Silicon Carbide*, Nat. Mater. 8 (2009) 203
- [2.15] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, A.J. Pollard, E.W. Perkins, J.C. Russell, P.H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker *How Does Graphene Grow? An Easy Access to Well Ordered Graphene Films*, Small 5 (2009) 2291
- S. Kataria, S. Wagner, J. Ruhkopf, A. Gahoi, H. Pandey, R. Bornemann, S. Vaziri, A.
 D. Smith, M. Ostling, M. C. Lemme, *Chemical vapor deposited graphene: From synthesis to applications*, Phys. Status Solidi A 211 (2014) 2439
- [2.17] S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller, Epitaxial Growth of Graphene on Transition Metal Surfaces: Chemical Vapor Deposition versus Liquid Phase Deposition, J. Phys-Condens. Mat. 24 (2012) 314204
- [2.18] P.W. Sutter, J.-I. Flege, E. Sutter, *Epitaxial Graphene on Ruthenium*, Nat. Mater. 7 (2008) 406
- [2.19] P.W. Sutter, J. T. Sadowski, E. Sutter, *Graphene on Pt(111): Growth and Substrate Interaction*, Phys. Rev. B 80 (2009) 245411

- [2.20] P.W. Sutter, P.M. Albrecht, E.A. Sutter, *Graphene Growth on Epitaxial Ru Thin Films on Sapphire*, Appl. Phys. Lett 97 (2010) 213101
- J. Coraux, A. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F. zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, T. Michely, *Growth of graphene on Ir(111)*, New J. Phys. 11 (2009) 023006
- [2.22] B. Kiraly, E. V. Iski, A. J. Mannix, E. V. Iski, B. L. Fisher, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, A. J. Mannix, B. L. Fisher, M. C. Hersam, N. P. Guisinger, *Solid-source growth and atomic-scale characterization of graphene on Ag(111)*, Nat. Commun. 4 (2013) 2804
- [2.23] S. Nie, N. Bartelt, J. Wofford, O. Dubon, K. McCarty, *Scanning tunneling microscopy study of graphene on Au (111): Growth mechanisms and substrate interactions*, Phys. Rev. B 85 (2012) 205406
- [2.24] M. H. Oliveira, T. Schumann, R. Gargallo-Caballero, F. Fromm, T. Seyller, M.
 Ramsteiner, A. Trampert, L. Geelhaar, J. M. J. Lopes, H. Riechert, *Mono- and few-layer nanocrystalline graphene grown on Al*₂O₃(0001) by molecular beam epitaxy, Carbon 56 (2013) 339
- [2.25] A.J. Pollard, E.W. Perkins, N.A. Smith, A. Saywell, G. Goretzki, A..G. Phillips, S.P. Argent, H. Sachdev, F. Müller, S. Hüfner, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Berner, N.R. Champness, P.H. Beton, *Supramolecular Assemblies Formed on an Epitaxial Graphene Superstructure*, Angew. Chem. 49 (2010) 1794
- [2.26] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.-S. Pei, Graphene Segregated on Ni Surfaces and Transferred to Insulators, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 113103
- [2.27] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou,
 B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers, Nano Lett. 10 (2010) 3209
- [2.28] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, Electronic Structure of Monolayer Hexagonal Boron-Nitride Physisorbed on Metal Surfaces, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3918
- [2.29] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, *Electronic Dispersion-Relations of Monolayer Hexagonal Boron-Nitride on the Ni(111) Surface*, Phys. Rev. B 51 (1995) 4606
- [2.30] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, Electronic States of Monolayer Hexagonal Boron Nitride Formed on the Metal Surfaces, Surf. Sci. 357-358 (1996) 307
- [2.31] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber and J. Osterwalder, Boron Nitride Nanomesh, Science 303 (2004) 217
- [2.32] W. Auwärter, H. U. Suter, H. Sachdev, T. Greber, Synthesis of One Monolayer of Hexagonal Boron Nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (ClBNH)₃, Chemistry of Materials 16 (2003) 343
- [2.33] https://s3.myesb.de/Chemical/web/chemicalpoint.eu/Home.aspx Abgerufen am 2.5.2016 gegen 11 Uhr
- [2.34] http://www.goldpreis-in-gramm.de Abgerufen am 2.5.2016 gegen 11 Uhr
- [2.35] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride Monolayers by a Three-Step Boration-Oxidation-Nitration process, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405

- [2.36] R. Laskowski, P. Blaha, T. Gallauner, K. Schwarz, Single-Layer Model of the hexagonal Boron Nitride Nanomesh on the Rh(111) Surface, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 106802
- [2.37] R. Laskowski, P. Blaha, und K. Schwarz, Bonding of hexagonal BN to transition metal surfaces: an ab initio density-functional theory study, Phys. Rev. B 78 (2008) 45409
- [2.38] T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. Dil, M. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, T. Greber, *Comparison of Electronic Structure and Template Function of Single-Layer Graphene and a Hexagonal Boron Nitride nanomesh on Ru(0001)*, Phys. Rev. B 79 (2009) 045407
- [2.39] F. Müller, Epitaktisches Wachstum von Graphen und Boronitren auf Übergangsmetallen, Habilitationsschrift 2014
- [2.40] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, *Epitaxial Growth of Boron Nitride on a Rh (111) Multilayer System: Formation and Fine Tuning of a BN-NanoMesh*, Surf. Sci. 603 (2009) 425
- [2.41] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, *Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride on Ag(111)*, Phys. Rev. B 82 (2010) 113406
- [2.42] I. Gunes, I. Yıldız, Investigation of Adhesion and Tribological Behavior of Borided AISI 310 Stainless Steel, Matéria (Rio de Janeiro) 21 (2016) 61
- [2.43] J. Johnston, S. Catledge, Metal-boride phase formation on tungsten carbide (WC-Co) during microwave plasma chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 315
- [2.44] R. Biddulph, *Boronizing For Erosion Resistance*, Thin Solid Films 45 (1977) 341
- [2.45] P. Yan, X. Zhang, J. Xu, Z. Wu, Q. Song, *High-Temperature Behavior Of The Boride Layer Of 45# Carbon Steel*, Mat. Chem. Phys. 71 (2001) 107
- [2.46] L. Yu, X. Chen, K. Khor, G. Sundararajan, *FeB/Fe₂B Phase Transformation during SPS Pack-Boriding: Boride Layer Growth Kinetics,* Acta Mater. 53 (2005) 2361
- [2.47] S.K. Mishra, L.C. Pathak, Self-Propagation High-Temperature Synthesis (SHS) of Advanced High-Temperature Ceramics, Key Eng. Mater. 395 (2009) 15
- [2.48] O. Popoola, P. Moine, J.P. Villain, Wear Resistance of NiTi Alloys after Implementation of Light Interstitial Species, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B 26 (1987) 532
- [2.49] T. Aizawa, A. Mitsuo, T. Akhadejdamrong, *Chemical Modification of Titanium Nitride Films via Ion Implantation*, Mater. Trans. 44 (2003) 1962
- [2.50] F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, Increasing the Wear Resistance by Interstitial Alloying with Boron via Chemical Vapor Deposition, Langmuir 29 (2013) 4543

3 Experimentelle Methoden

In diesem folgenden Kapitel werden zunächst der apparative Aufbau, die verwendeten Proben und die Präparationsverfahren von Graphen und Boronitren beschrieben. Die zur Probencharakterisierung verwendeten Messmethoden werden im Anschluss erläutert.

3.1 Aufbau

Die Messungen und die Präparationen erfolgten in einem Ultrahochvakuumsystem (UHV) des Typs *Vacuum Generators VG ESCA MkII* (Abbildung 3.1). Dieses bestand für die hier dargestellten Publikationen aus drei separaten Rezipienten, die über separate Pumpen und damit eigenständige Drücke verfügten. Inzwischen ist eine weitere Kammer für ein Raster-Tunnelmikroskop (STM) hinzugefügt worden.



Abbildung 3.1: Die modifizierte ESCA MKII UHV Rezipienten, wie diese im Zeitraum 2012 bis 2015 genutzt wurden. Die drei Kammern sind die Analysekammer (grün), Präparationskammer (blau) und die Einfuhrschleuse (orange). Skizze nach [3.1].

Die Einfuhrschleuse ES erreicht einen Druck von 10^{-7} mbar. Sie ist aber auch für Überdruck ausgelegt. An die ES schließt sich die Präparationskammer PK mit einem Druck von bis zu $5 \cdot 10^{-10}$ mbar an. Deren Möglichkeiten werden im Folgenden kurz beschrieben: mittels Ionenstrahlätzen (Sputtern) von Argon (Ar⁺) Ionen wird die Oberfläche der Probe abgetragen. Dieses Verfahren wird einerseits als Reinigungsschritt genutzt, aber auch zum Erstellen von Tiefenprofilen von Proben. Sofern der Probenhalter mit einer internen Heizung ausgestattet ist, kann dieser an der Heizposition geheizt werden, wobei die Temperatur über einem Thermoelementfühler bestimmt werden kann. Zusätzlich existiert ein kontrollierter Gaseinlass über ein Nadelventil, damit Precursoren für CVD-Prozesse dosiert hinzugegeben werden können. Desweiteren sind ein Elektronenstrahlverdampfer, eine weitere Heizposition für Probenhalter ohne internen Heizdraht und ein Massenspektrometer (Dycor LC-D 200) vorhanden.

In der Analysekammer AK findet die Durchführung der spektroskopischen Messungen und Beugungsmethoden statt: XPS, XPD, LEED und FSM. Diese Methoden werden ab Abschnitt 3.5 beschrieben. Damit die Probe während längerer Messungen nicht zu sehr durch Adsorbate kontaminiert wird, ist ein sehr geringer Druck notwendig, erreichbar sind hier bis zu $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

3.2 Metallsubstrate

Für das Wachstum der Graphenmonolagen sind metallische Substrate als Katalysator notwendig. Desweiteren liefern die Beugungsmethoden nur an einkristallinen Substraten Streuinformationen, die für den Nachweis der erfolgreichen Präparation des Graphens benötigt werden. Für die Dimension der Probe ist ein Durchmesser von 1 cm ideal. Bei kleineren Proben muss der laterale Messbereich eingeschränkt werden, wodurch die Intensität des Messsignals abnimmt und eine verlängerte Messdauer benötigt wird. Bei deutlich größeren Proben treten praktische Probleme auf, wie die Befestigung auf dem Probenhalter. Metallische Einkristalle in dieser Größe mit einer Dicke von beispielsweise zwei Millimetern werden u.a. von der Firma MaTeck© vertrieben und erfüllen die oben gestellten Anforderungen. Eine vorhandene Ringnut ermöglicht das einfache Befestigen mittels Tantal Drähten (Durchmesser 0.25 mm) auf einem Probenhalter durch Punktschweißen. In Rahmen dieser Arbeit wurden ein Ag(001)- und ein Pt(111)-Kristall für das Graphenwachstum verwendet. Auf diesen Substraten ist auch das Wachstum von Boronitren möglich und ein experimenteller Nachweis kann durch die Beugungsmethoden erfolgen. Die Nachteile dieser Einkristalle sind ihre mechanische Empfindlichkeit und ihr hoher Preis. Eine gute Alternative zu diesen Proben stellen die eptiaktischen TM(111)/YSZ/Si(111) Mehrschichtsysteme dar. Als Übergangsmetall (TM) kamen Ir(111), Rh(111) und Ni(111) zum Einsatz. Diese Proben wurden an der Universität Augsburg, Institut Experimentalphysik IV von Matthias Schreck, Stefan Gesell und Michael Weinl synthetisiert. Ausgangspunkt sind handelsübliche Siliziumwafer mit einem Durchmesser von 4 Zoll (ca. 10 cm), und einer Dicke von einem halben Millimeter. Die Reduktion der Siliziumoxidschicht und das Wachstum einer zirka 100 nm dicken YSZ-Pufferschicht (Yttria stabilisiertes Zirkonoxid) geschieht mittels gepulster Laser Abscheidung (PLD). Die Metallfilme (Rh, Ir oder Ni) werden mittels Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht, so dass eine Filmdicke von rund 150 nm vorliegt [3.2]. Für die zum Einsatz kommenden Oberflächenmethoden und die Präparation der dünnen Schichten Graphen und Boronitren spielt nur die obere Übergangsmetallschicht eine Rolle. Da die Gitterkonstanten dieser Schichten fast identisch mit den Gitterkonstanten der jeweiligen Einkristalle sind [3.2], werden diese Proben der Einfachheit im Folgenden als Rh(111), Ir(111) und Ni(111) bezeichnet. Die Wafer werden in Probenquadrate mit einer Seitenlänge von ungefähr 1 cm zerteilt. Die Befestigung auf den Probenhaltern geschieht mittels Tantaldrähten, die jeweils über eine Probenecke gelegt werden und auf dem unterliegenden Probenhalter punktgeschweißt werden.

35

Der erste Schritt ist im Allgemeinen die Reinigung der Proben von unerwünschten Adsorbaten mittels Argon Sputtern, die hierfür verwendete Ionenkanone (Hersteller Leybold +Hereus) ist fast baugleich mit einer Ion Source IQE 12/38 (Specs™ Berlin). Beim Sputtern werden die zunächst ionisierten Argon Ionen auf 3 kV beschleunigt und deren Strahl wird über die Probe gerastert. Zu Beginn der Arbeit war eine Beschleunigungsspannung von 4 kV verwendet worden. Das Auftreffen der positiven Argon Ionen auf der Probe führt bei deren Neutralisierung zu ein Strom in der Größenordnung von 2 µA und dieser kann nach einer Verstärkung (Keithley™ Current Amplifier) gemessen werden. Die zeitliche Integration dieses Stroms ist ein Maß für die Abtragung und kann bei Bedarf kalibriert werden¹. Zur Wiederherstellung einer geordneten Probenoberfläche und zum Reduzieren der in das Kristallgitter der Probe während des Sputtern eingebauten Argon Atome wird die Probe anschließend geheizt. Dafür befindet sich im Probenhalter eine ohmsche Heizung, wobei die Temperatur des Probenhalters über ein Thermoelement bestimmt wird. Nach der Montage einer Probe auf einen Probenhalter muss die Temperatur zunächst langsam erhöht werden, um ein Zerbrechen der Probe zu verhindern². Für die Reinigung ist ein iterierendes Sputtern und Heizen notwendig. In den letzten Zyklen ist ein Sputtern der noch heißen Probe sinnvoll, weil die erhöhte Probentemperatur zu einem gleichzeitiges Ausheilen der beim Oberflächenabtrag entstehenden Defekte führt. Zur Entfernung von geringen Kohlenstoffund Sauerstoffverunreinigungen bietet sich auch das Heizen mit geringer (10⁻⁸ mbar) Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-Zugabe an, wobei auf eine hohe Reinheit des verwendeten Gases zu achten ist. Der verwendete Reinheitsgrad dieser Gase war 5.0, dies entspricht einer Reinheit von 99,999 % (maximal 10 ppm Verunreinigung). Die Verunreinigung der Probenoberfläche lässt sich mit XPS Messungen, siehe Abschnitt 3.6, quantifizieren. Liegen die C-1s und O-1s Signale an der Detektionsgrenze, ist von einer atomar sauberen Probe auszugehen, dies ist der Ausgangspunkt für die folgenden Präparationsmethoden.

3.3 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Nachdem die Probe in einen definierten, atomar sauberen Zustand überführt wurde, können mittels der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) Graphen- bzw. Boronitren-Schichten präpariert werden. Während die Probe geheizt wird, findet über ein Nadelventil die Einleitung eines Precursors in die Präparationskammer PK statt, wobei ein Druck zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mbar eingestellt werden kann. Die Druckmessung erfolgt mittels einer Bayard-Apert-Röhre (AML Model NGC2D, Tectra). Die Abscheidung wird mit der Dosis, dem Produkt aus Zeit und Druck, abgeschätzt (Einheit Langmuir 1 L=1 torr · μ s = 1.33·10⁻⁶ mbar·s).

¹ Die Abtragrate ist probenspezifisch, d.h.: für jedes Probenmaterial muss eine eigene Kalibrierung durchgeführt werden. Dazu wird über der Probe eine Maske mit einem Loch von 1 mm Durchmesser platziert. Bei einer Sputterzeit von drei Tagen ist die entstehende Vertiefung im Probenmaterial mittels Weißlichtinterferometrie zu bestimmen. Die zeitliche Integration des Stroms kann damit einer Sputtertiefe zugeordnet werden. Details siehe Anhang von [3.3].

² Der Probenhalter besteht aus Edelstahl mit einem großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Vergleich zu den Tantal Drähten und dem Probensubstrat Silizium. Dies führt zu hohen Scherkräften bei schnellen Heizvorgängen.

Würden alle Atome auf der Probe anhaften, der Haftkoeffizient demnach eins betragen, wäre das Wachstum einer Monolage bei einem Langmuir erreicht. Diese Idealisierung entspricht nicht der Realität, der Haftkoeffizient ist deutlich kleiner eins, so dass die Dosis (Langmuir) um Größenordnungen höher gewählt sein muss, um eine Monolage zu erreichen. Für Boronitren genügen bei Rh(111), einem stark wechselwirkendem System, weniger als 50 L Borazin [3.4], wohingegen bei schwach wechselwirkenden Systemen, wie Ag(001), über 2000 L notwendig sind [3.5]. Für das Graphenwachstum mit einem CVD-Prozess wurde der Precursor Propen (C₃H₆) verwendet mit einem Reinheitsgrad von 2.3, dies entspricht einer Reinheit von 99.3%. In den sieben Promille Verunreinigung sind im Wesentlichen andere Kohlenwasserstoffe und Propan enthalten, dies lässt sich bei einem Flüssiggas nur schwer verhindern. Diese hohe Reinheit wurde auch gewählt, um auszuschließen, dass das Graphenwachstum von Verunreinigungen herrühren könnte. Um Verunreinigungen und Vermischungen von zugeführten Gasen zu verhindern, wird vor jedem CVD-Prozess die Zuleitung zwischen Gasflasche und Nadelventil evakuiert, dafür wird das Pumpsystem der Einfuhrschleuse verwendet (Turbomolekularpumpe).

Der CVD-Prozess lässt sich auch mit einem Precursor durchführen, der als Flüssigkeit vorliegt. Verwendet wurde hier Borazin für die Boronitren-Synthese und Aceton für das Graphenwachstum. Folgende Aspekte müssen bei dem Vorliegen des Precursors als Flüssigkeit berücksichtig werden. Eine Verfärbung bzw. Trübung der Flüssigkeit ist ein sicheres Anzeichen für eine Verunreinigung, die einen Austausch der Flüssigkeit erfordert. Auch muss vor einem CVD-Prozess sichergestellt werden, dass ausreichend (Rest-)Flüssigkeit vorhanden ist. Beides lässt sich optisch einfach realisieren, wenn die Flüssigkeit in einen Glaskolben (Schlenkrohr oder Rundkolben) eingefüllt wird. Ein solcher Auffangkolben mit Planflansch (witeg, Wertheim) war insbesondere wegen seinem großen Volumen von 100 ml überdimensioniert, da die typische Liefermenge von Borazin für die Boronitren-Synthese lediglich 10 ml betrug. Daher wurde eine Sonderanfertigung verwendet, bestehend aus einem Glas-Kleinflansch Übergang³, der sich durch sehr gute thermische und mechanische Stabilität auszeichnete und damit die HV Dichtigkeit erfülte, einem Büretten-Ventilhahn (witeg) und einem dünnwandigen Rundkolben mit weniger als 50 ml.

Das Einfüllen von zirka zehn Milliliter Aceton in den beschriebenen Glaskolben erfolgte durch die Kleinflanschöffnung und anschließend wurde der Büretten-Ventilhahn geschlossen. Der Kolben war folglich größtenteils mit Umgebungsluft gefüllt. Die Lieferung des Borazins erfolgt in einem Metallbehälter mit zwei Kleinflanschanschlüssen und Ventilen, an einem Anschluss wurde über ein T-Stück der Glaskolben angebracht. Nach dem Evakuieren des Glaskolbens fand durch Öffnen des Ventils das Umfüllen statt.

Mit dem Kleinflansch wurde der Glaskolben an den Gaseinlass der Präparationskammer montiert. Um im Folgenden den CVD-Prozess nur mit dem synthetischen Precursor durchzuführen, wurde zunächst der Glaskolben in flüssigen Stickstoff getaucht, so dass die jeweilige Flüssigkeit gefror und das Restgas im Kolben und in der Zuleitung abgepumpt

³ KF-Glas-Metall-Verbindung, DN16, GMA-KF16-KP-137-TD13, Vacom[®]
wurde. Nach dem Auftauen der Flüssigkeit wurde der Ventilhahn geschlossen und dieser Vorgang des Gefrierens und Evakuierens noch zwei Mal wiederholt. Zur Verwendung als Precursor musste die Flüssigkeit in die Gasphase übergehen, dazu wurde der Kolben in ein 75 °C heißes Wasserbad gestellt. Nach Öffnen des Ventils war stets ein Aufsteigen der Flüssigkeit aus dem Kolben in die Leitung zu beobachten. Desweiteren wurden die metallischen Zuleitungen bis zum Nadelventil auf ebenfalls zirka 75 °C erwärmt (geregelte Steuerung über ein Heizband), um eine Kondensation in der Zuleitung zu verhindern.

Aceton (C₃H₆O, Reinheit >99.9%, AnalaR Normapur, CAS Nr.: 67-34-1, VWR Prolabo) wurde als Precursor für das Graphenwachstum verwendet. Borazin (HBNH)₃ (ChemicalPoint, Deisenhofen) fand für das Wachstum der Borazinschicht auf Ag(001) Verwendung. Der Precursor Borsäuretrimethylester (Trimethylborat, B(OCH₃)₃, >99.5%, Aldrich) war zur Borierung einer Rh(111) Probe eingesetzt worden.

3.4 Flüssigphasenabscheidung (LPD)

Eine weitere Methode für das Wachstum von Graphen ist die Flüssigphasenabscheidung LPD (liquid precursor deposition), die 2009 von Müller et. al. [3.6] zum ersten Mal beschrieben wurde. Diese Präparationsmethode wurde im Rahmen dieser Arbeit weiterverfolgt und sah wie folgt aus: Ausgangspunkt war eine durch mehrere Zyklen von Argon Sputtern und Heizen gereinigte Rh(111)-, Pt(111)-, Ni(111)- oder Ir(111)-Probe, die dann aus der Vakuumapparatur ausgeschleust wurde, um ex situ mit Aceton bzw. Acetaldehyd gespült zu werden. Das Spülen erfolgte mit einer Plastik-Spritzflasche für mehrere Sekunden. Die Transfermimik der Einfuhrschleuse ES erlaubt durch die Viton gedichtete Öffnungsklappe ein schnelles Einund Ausschleusen der Probe, so dass diese nur wenige Sekunden länger als der eigentliche Spülvorgang außerhalb eines Vakuums war, d.h. Umgebungsdruck und -verunreinigungen ausgesetzt war. Beim Einschleusen war das Aceton auf der nach oben orientierten Probenoberfläche noch nicht verdunstet, sondern benetzte diese vollständig. Es folgte eine mehrstündige Ausgasphase bei Raumtemperatur im Hochvakuum der ES, die im UHV der PK fortgeführt wurde. Für die Zersetzung des Precursor muss zunächst Aktivierungsenergie in Form von Wärme zugeführt werden. In Referenz [3.6] wurde bei einer Probentemperatur von 450 K eine beginnende Zersetzung des Precursors auf Rh(111) beobachtet. Damit der Kohlenstoff sich zu Graphen formierte, waren Probentemperaturen von 700 K notwendig und bei 1000 K lag ein wohlgeordneter Graphenfilm vor [3.6].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Flüssigphasenabscheidung bei kontrolliertem Spülen der Probe stets der Precursor Aceton verwendet. Die Reinigung der Proben vor der Flüssigphasenabscheidung und die Minimierung der Exposition außerhalb des Vakuums während dieses Verfahrens waren notwendig, um sicherzustellen, dass kein weiterer Kohlenstofflieferant vorlag, beispielsweise intrinsisch (d.h. im Probenvolumen gelöster Kohlenstoff). So konnte ein Graphenwachstum aus diesen Quellen ausgeschlossen werden konnte.

3.5 Einsatzmöglichkeiten der verwendeten Messmethoden

Die Überprüfung für das Vorliegen einer atomar sauberen Probe und der Nachweis für die erfolgreiche Präparation einer Graphen- bzw. Boronitren-Schicht erfolgte durch elektronenbasierte Methoden der Oberflächenphysik. Bei den spektroskopischen Methoden findet eine Detektion der Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie statt. Die Darstellung erfolgt als Energiespektrum. Anhand der verwendeten Anregungsarten und -energien (Röntgenstrahlung, UV-Licht, Elektronen) werden die folgenden drei Methoden unterschieden: die Röntgenphotoelektronenemissionsspektroskopie (XPS), die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS).

Daneben existieren die strukturbestimmenden Beugungsmethoden. Bei diesen wird ein Energiebereich gewählt, indem die Elektronen gezählt werden, so dass diese streng genommen auch spektroskopische Methoden darstellen. Im Folgenden werden diese stets als Beugungsmethoden bezeichnet, um Verwechselungen mit den eigentlichen spektroskopischen Methoden zu vermeiden. Zu den Beugungsmethoden zählen: Röntgenphotoelektronendiffraktion (XPD), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und Fermi-Fläche Vermessung (FSM).

Die große Oberflächenempfindlichkeit aller Methoden ist auf die kleine freie Weglänge der Elektronen zurückzuführen.

3.6 Photoemissionsspektroskopie mittels Röntgenstrahlung

Die physikalische Grundlage der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) ist der Photoeffekt, der Ende des 19. Jahrhunderts von Hertz [3.7] und Hallwachs [3.8] entdeckt wurde. Die wesentliche Eigenschaft des Photoeffekts ist, dass bei einer mit Licht bestrahlten Probe nur die Wellenlänge des einfallenden Lichts die Energie der emittierten Elektronen bestimmt. Daher hat die Intensität des einfallenden Lichts keinen Einfluss auf die Energie der von der Probe emittierten Elektronen [3.9-10], sondern legt nur die Anzahl der emittierten Photoelektronen pro Zeitintervall fest. Die theoretische Erklärung ist die bekannte Arbeit von A. Einstein aus dem Jahr 1905 [3.11] und lässt sich wie folgt schreiben:

$$\hbar \cdot \omega = E_B + E_{kin} + \Phi$$

Die eingestrahlte Energie $\hbar\cdot \omega$ des Photons wird zunächst dafür aufgewendet die Bindungsenergie des Elektrons E_B (mit Bezug auf die Fermi-Energie) in der Probe zu überwinden. Zusätzlich muss noch eine Austrittsarbeit Φ verrichtet werden, damit die Elektronen durch die Probenoberfläche ins Vakuum gelangen. Die restliche Energie steht dem Elektron als Bewegungsenergie E_{Kin} zur Verfügung. Siehe hierzu Abbildung 3.2 (b). In der gleichen Abbildung (c) wird deutlich, dass in der Praxis bei der Detektion nicht die Austrittsarbeit der Probe, sondern die des Analysators $\Phi_{{\scriptscriptstyle Analysator}}$ maßgeblich ist. Letztere ist eine probenunabhängige Konstante und die eingestrahlte Energie ist bekannt (bei einer Aluminium Röntgenröhre liegt die Hauptintensität der K α -Strahlung bei $\hbar \cdot \omega$ =1486.6 eV). Folglich kann nach einmaliger Kalibrierung die Bindungsenergie mit der Messung der kinetischen Energie der emittierten Elektronen bestimmt werden. Für die Realisierung einer solchen Messung ist ein gut auflösender Energieanalysator notwendig, der mittels eines Energie Bandpassfilters realisiert wird (für den Nachweis des Photoeffekts genügt ein Hochpassfilter). Desweiteren gelingt die Messung nur unter Ultrahochvakuum Bedingungen, weil nur dann genügend Elektronen ohne Energieverlust den Detektor erreichen. Daher ist es nicht überraschend, dass erst nach einem halben Jahrhundert nach Entdeckung und Verstehen des Photoeffekts dieser für eine Messmethode durch Siegbahn et al. 1970 [3.12] Anwendung gefunden hat.



Abbildung 3.2: (a) Darstellung der gebundenen Elektronen am Beispiel eines Iridium Festkörpers. (b) Durch die Anregung eines Photons der Energie $\hbar \cdot \omega$ wird von der Probe beispielsweise ein Elektron aus dem 4d Orbital emittiert. Die Energiebilanz erfolgt nach Formel 3.1 mit Φ_{Probe} . (c) Bei der Detektion ist jedoch die probenunabhängige Größe $\Phi_{\text{Analysator}}$ maßgebend, so dass durch die Intensitätsmessung für verschiedene kinetische Energien sich das XPS Spektrum ergibt. Analog ist die Energiebilanz für ein Elektron des Ir-4p Orbitals aufgezeigt. (d) Für ein gemessenes Spektrum ergeben sich damit die eingezeichneten Intensitätspeaks. Darstellung nach [3.13] und [3.1].



Abbildung 3.3: (a) Aufbau eines Photoemissionsspektrometers mit den Komponenten: Röntgenröhre, Probe, Retardierungsfeld, Energieanalysator und Detektor. Der Weg der emittierten Elektronen ist gelb dargestellt. (b) Der Manipulator erlaubt eine Drehung der Probe um ihre Oberflächennormale (Azimutalwinkel φ) und eine Neigung der Oberflächennormalen zum Analysator (Polarwinkel ϑ). Die drei Translationsfreiheitsgrade sind nicht eingezeichnet.

Als Energieanalysator wird häufig ein sphärischer Plattenkondensator verwandt, weil dieser sich durch eine doppelfokussierende Eigenschaft auszeichnet [3.14], siehe Abbildung 3.3 (a). Liegt die Spannungsdifferenz U zwischen den Hemisphären an, so können Elektronen mit einer Energie E_{pass} den Analysator passieren [3.15]:

(3.2)
$$E_{pass} = U \cdot \left(\frac{R_a}{R_i} - \frac{R_i}{R_a}\right)$$

Der Klammerausdruck in obiger Formel enthält nur die geometrischen Radien der beiden Hemisphären und ist folglich während einer Messung konstant. Je größer die Spannungsdifferenz U bzw. die Energie E_{pass}, desto größer ist die Energieunschärfe. Um eine Energieverteilung der emittierten Elektronen I(E_{kin}) mit konstanter Energiebreite zu messen wird die Energie E_{pass} konstant gehalten und stattdessen die Energieauswahl über ein vorgeschaltetes Retardierungsfeld vorgenommen, das die Elektronen vor dem Eintritt in den Analysator entweder abbremst oder beschleunigt. Die eigentliche Messung besteht aus der Zählung der Elektronen, die den Analysator durch alle Blenden passiert haben und diese werden mittels eines Channeltrons detektiert und als einheitenlose Intensität aufgetragen [3.16]. Die Photoemission an Festkörpern wird häufig durch drei Einzelschritte beschrieben [3.16]:

- 1. Die Anregung des Elektrons im Festkörper. Hierbei geht ein N
 Elektronensystem in ein N-1 System über $|N\rangle \to |N-1\rangle$
- 2. Die Bewegung des Elektrons durch den Kristall zur Probenoberfläche, wobei dieses Energie abgeben kann.
- 3. Durchtritt durch die Probenoberfläche ins Vakuum, wobei nur der parallele Impulsanteil erhalten bleibt.

Dies ist aber nicht mehr als eine Näherung, weil sich die einzelnen Schritte gegenseitig beeinflussen. Beispielsweise wirkt im Schritt 2 auf das Elektron noch die in Schritt 1 beschriebene Ionisierung (N-1 statt N Zustand) des Festkörpers, die von dem Drei-Stufen-Modell nicht berücksichtigt wird [3.16].

Die von der Probe emittierten Elektronen lassen sich in zwei Kategorien einteilen, die lokalisierten und delokalisierten Elektronen, je nachdem, ob die Elektronen den Orbitalen um einen Atomkern zuzuordnen sind oder ob es sich um den gesamten Festkörper zuzuordnende Blochwellen handelt. Im Fall von lokalisierten Elektronen ist ihre Bindungsenergie größer und daher benötigen diese Elektronen, auch als Rumpfelektronen bezeichnet, eine hohe Anregungsenergie, um überhaupt aus der Probe emittiert zu werden. Diese erfüllt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) mit weicher Röntgenstrahlung von beispielsweise Al-K α (1486.6 eV) als Standardlaborquelle neben Mg-K α (1253.6 eV). Wird erhöhte Intensität bei einer Bindungsenergie gemessen, so lässt sich anhand dieser Energie mittels tabellierter Nachschlagewerke [3.17] das Element und Orbital identifizieren. Am Beispiel einer reinen Iridium Probenoberfläche wird die spektrale Zuordnung in Abbildung 3.2 (c) aufgezeigt. Aus diesem Spektrum ist ersichtlich, dass die verschiedene Orbitale unterschiedliche Intensitäten aufweisen, und dies lässt sich auf deren Wirkungsquerschnitte zurückführen, die Funktionen des jeweiligen Elements X, des Orbitals ℓ und der Anregungsenergie \hbar · ω sind. Die Wirkungsquerschnitte

(3.3)
$$\sigma(X, \ell, \hbar \cdot \omega)$$

sind beispielsweise von Yeh und Lindau [3.18] berechnet und tabelliert worden. Eine frühere Quelle ist Scofield [3.19]. Die Gewichtung der gemessen Intensitäten mit den Kehrwerten dieser Wirkungsquerschnitte ermöglicht die Stöchiometrie der Probenoberfläche näherungsweise zu bestimmen. Die für eine exaktere Berechnung notwendigen Korrekturfaktoren werden in Gleichung 3.5 diskutiert.

Die Vereinigung von Elementen zu komplexen chemischen Verbindungen beruht auf der damit einhergehenden Energieminimierung und dies hat Auswirkungen auf die gemessene Bindungsenergie der Elektronen. Je nach Änderung des Coulomb-Potentials für diese Elektronen kann die Bindungsenergie sich vergrößern oder verkleinern. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung (*chemical shift*) [3.16] bezeichnet und kann zur Identifizierung von

vorliegenden Verbindungen genutzt werden. Aber auch die Wechselwirkung zwischen einem Graphenfilm und dem Substrat zeigt sich in der chemischen Verschiebung (*chemical shift*) der C-1s Line. Mittels hochauflösenden Messungen mit Synchrotronstrahlung wurde beispielsweise für Graphen auf Rh(111), wegen der stark ausgeprägten Topographie des Graphenfilms, eine Aufspaltung der C-1s Line nachgewiesen [3.20]. Diese Energieaufspaltung rührt daher, dass im Rahmen der chemischen Verschiebung C-Atome mit größerem Grenzflächenabstand einer anderen Bindungssituation unterliegen als solche mit kleinerem Abstand.

Die eingangs erwähnte hohe Oberflächensensitivität dieser Messmethode lässt sich wie folgt erklären: Die Röntgenstrahlung durchdringt die Probenoberfläche vollständig, weil sich ihre Intensität erst in der Größenordnung von 100 nm Probentiefe halbiert⁴. Die Strahlung regt gleichmäßig Elektronenemission an. Gelangt ein solches Elektron ohne Energieverluste, d.h. ohne inelastische Prozesse im Probenmaterial, zum Detektor, so weist es die charakteristische Bindungsenergie auf und liegt im Primärsignal, siehe Abbildung 3.4 (b). Die kinetische Energie der Elektronen ist nach Gleichung 3.1 kleiner als die Anregungsenergie der (ultra) weichen Röntgenstrahlung (beispielsweise Al-K α 1486.6 eV) und deren kleine Energie führt dazu, dass bereits nach einer kurzen Wegstrecke durch die Probe ein Stoßprozess stattfindet, der die Elektronen abbremst. Quantitativ wird dies durch die mittlere freie Weglänge λ charakterisiert, die neben der kinetischen Energie der Elektronen zunächst auch als materialspezifische Größe anzusehen ist.

In Abbildung 3.4 (a) wird die mittlere freie Weglänge für einige Materialen aufgezeigt, wobei auffällig ist, dass sich alle Werte gut mit einer Universalkurve [3.24] beschreiben lassen. Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie liegen die kinetischen Energien der Elektronen höher als 200 eV und niedriger als die Anregungsenergie, hier Al-K α mit 1486.6 eV. Die mittlere freie Weglänge λ ist in diesem Bereich proportional zu der Wurzel ihrer kinetischen Energie und lässt sich mit maximal zwei Nanometern abschätzen. Bei einer Probentiefe von zwei Nanometern findet im Mittel ein Stoßprozess statt, wobei die kinetische Energie der Elektronen abnimmt, werden diese anschließend detektiert, dann werden sie einer höheren Bindungsenergie als die Primärsignale zugeordnet und liegen im Untergrund. Wird ein Elektron aus der Probentiefe d emittiert, so beträgt seine Wahrscheinlichkeit im Primärsignal zu liegen e^{-d}/λ .

42

⁴ Beispielrechnung für Al-K α und Iridium: Der Dämpfungskoeffizient beträgt μ/ρ =1900 cm²/g [3.21-22] und die Dichte von Iridium ist ρ =22.6 g/cm³ [3.23]. Die Intensität ist proportional zu *exp(-µ z)* und halbiert sich nach einer Weglänge von 0.16 µm.



Abbildung 3.4: (a) Die kinetische Energie der emittierten Elektronen bei Anregung mit weicher Röntgenstrahlung liefert nach der Universalkurve [3.24] eine mittlere freie Weglänge von unter zwei Nanometern in sehr vielen Materialien. (b) Dies bedeutet statisitisch gesehen, dass im Mittel nach zwei Nanometern ein Stoßprozess stattfindet, wodurch die kinetische Energie der Elektronen abnimmt. Diese treten dann nicht mehr im Primärsignal, sondern im Untergrund auf. Darstellung in Anlehnung an [3.1].

Wie in Abbildung 3.4 (b) gezeigt, muss ein Untergrundabzug der Messdaten erfolgen. Ein sehr einfaches Modell ist der hier gezeigte Shirley-Untergrund, der sich proportional zur Summe aller Intensitäten mit einer kleineren Bindungsenergie ergibt, d.h. im gewählten Untergrundintervall ist die Untergrundintensität an der Stelle $E_{B,0}$ proportional zur integralen Intensität des Energiebereichs E < $E_{B,0}$. Häufig genügt auch ein linearer Untergrund. Für die Verwendung des Tougaard-Untergrunds sei auf die Literatur verwiesen [3.16].

Wenn die Probennormale um den Polarwinkel ϑ zum Detektor gekippt wird, so durchlaufen die in der Tiefe z emittierten Elektronen nicht mehr die Strecke z sondern $\frac{z}{\cos(\vartheta)}$ und die Oberflächenempfindlichkeit nimmt zu. Durch die Messung bei verschiedenen Polarwinkeln lässt sich die Elementverteilung innerhalb der Probe bis zu einer Tiefe von wenigen mittleren freien Weglängen der Elektronen bestimmen, die erreichbare Probentiefe liegt demnach in der Größenordnung von wenigen Nanometern.

Die Intensität im Volumenelement A·**d**z beträgt für das Element X und das Orbital ℓ

(3.4)
$$dI(X,l) = \alpha \cdot T(E_{kin}) \cdot n(X) \cdot \sigma(X, \ell, \hbar \cdot \omega) \cdot e^{-\frac{Z}{\lambda(E_{kin}) \cdot \cos(\vartheta)}} \cdot A \cdot dZ$$

mit der Proportionalitätskonstanten α und Transmissionsfunktion T des Spektrometers. Die Volumendichte der Atome des Elements X, n(X), der Wirkungsquerschnitt σ und die Dämpfung durch die Exponentialfunktion beschreiben die eigentlichen Probenparameter. Durch Integration über die Probenhöhe z ergibt sich die Intensität zu

Experimentelle Methoden

(3.5)
$$I(X,l) = \int_0^\infty dI(X,l) dz$$
$$I(X,l) = \alpha \cdot T(E_{kin}) \cdot n(X) \cdot \sigma(X,\ell,\hbar\cdot\omega) \cdot \lambda(E_{kin}) \cdot \cos(\vartheta) \cdot A$$

Auflösen nach der Volumendichte n(X) liefert das atomare Verhältnis von zwei Elementen

$$\frac{n(X)}{n(Y)} = \frac{I(X, \ell_1)}{I(Y, \ell_2)} \cdot \frac{\sigma(Y, \ell_2, \hbar \cdot \omega)}{\sigma(X, \ell_1, \hbar \cdot \omega)} \cdot \frac{T(E_{kin, 2})}{T(E_{kin, 1})} \cdot \frac{\lambda(E_{kin, 2})}{\lambda(E_{kin, 1})}$$

Eine gute Näherung für Transmissionsfunktion T und die mittlere freie Weglänge lässt sich bei den hier verwendeten Energien als Potenzfunktionen der kinetischen Energie schreiben. Der Exponent für die Transmissionsfunktion des VG ESCA MkII Spektrometers liegt um die -0.7 [3.25] und der für die freie Weglänge bei +0.5 [3.24]. Damit vereinfacht sich die Formel zu

$$\frac{n(X)}{n(Y)} = \frac{I(X, \ell_1)}{I(Y, \ell_2)} \cdot \frac{\sigma(Y, \ell_2, \hbar \cdot \omega)}{\sigma(X, \ell_1, \hbar \cdot \omega)} \cdot \left(\frac{E_{kin, 1}}{E_{kin, 2}}\right)^{0.2}$$

Der Exponent von 0.2 ist jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet. Durch geschickte Wahl der vermessenden Orbitale lassen sich die beiden kinetischen Energien nahe beieinander legen und der Term (~1)^{0.2} kann vernachlässigt werden.

Um Information über die chemische Zusammensetzung der Probe in einer Tiefe von mehreren freien Weglängen (etwa über 5 Nanometer) zu erhalten, muss die Probenoberfläche gezielt entfernt werden. Dazu kann das Ionenätzen mit Argon Ionen (Sputtern) verwendet werden. Der hierbei auftretende Stromfluss wird als Maß für die Abtragsrate und deren zeitliche Integration wird als Maß für die Probentiefe angesehen. Durch das Abwechseln zwischen einer XPS-Messung und dem Abtragen der Probe kann ein Tiefenprofil erstellt werden. Das Argon Sputtern ist kein zerstörungsfreies Prüfverfahren, denn neben dem Einbau von Argon Atome in das Kristallgitter der Probe findet eine Veränderung der Probenoberfläche statt. Dies kann soweit führen, dass die Verbindungen aufbrechen, insbesondere bei Kohlenstoffverbindungen ist dies wahrscheinlich, und dann kann dieses Verfahren zur Probecharakterisierung nicht verwendet werden. In der Literatur wird dann auf ein Ionenätzen mit C60 verwiesen [3.26].

3.7 Röntgenphotoelektronendiffraktion (XPD)

Neben der Energieverteilung, auf der die im vorherigen Abschnitt beschriebene XPS Methode beruht, spiegeln die Photoelektronen durch die Anisotropie ihrer Impulsverteilung auch die Struktur der Kristalloberfläche wider. Daher ermöglicht die Messung der Intensität als Funktion der beiden Rotationsfreiheitsgrade (ϑ, φ) der Proben die Extraktion von Informationen über die Kristallstruktur der Probenoberfläche. Diese Methode wird als Röntgenphotoelektronendiffraktion (XPD, *X-Ray Photoelectron Diffraction*) oder Photoelektronenbeugung bezeichnet.

Bei XPD-Messungen an Kristallen sind entlang ihrer Achsen Intensitätsmaxima zu beobachten. Dieser Effekt lässt sich durch die Vorwärtsstreuung (forward focusing) [3.27] beschreiben. Wie bei Beugungsmethoden üblich wird nicht das einzelne emittierte Elektron betrachtet, sondern dessen Primärwelle. Durch die Anregung durch ein Röntgenquant geht von einem Emitteratom die Welle ϕ_0 aus. Diese Welle wird an dem Potential, hervorgerufen durch die benachbarten Gitteratome, elastisch gestreut, wobei die Winkelverteilung der gestreuten Wellen durch den Formfaktor $f_i(\Theta_i)$ charakterisiert werden [3.28], siehe Abbildung 3.5 (b). Ist die kinetische Energie der Elektronen größer als 100 eV zeigt der Formfaktor eine Vorzugsrichtung der Streuung entlang der Richtung von atomaren Ketten. Diese Vorwärtsstreuung führt zu einer Fokussierung der gestreuten Wellen entlang einer Kristallachse und die Interferenz aller gestreuten Wellen mit der ungestreuten Welle ϕ_0 ergibt die Intensitätsverteilung im Raum. Die geringe mittlere freie Weglänge führt dazu, dass nur die obersten Atomlagen des Kristalls zu dem Beugungsbild beitragen und die XPD-Methode sehr oberflächensensitiv ist. Wenn die Doppelstreuung von tiefer liegenden Schichten vernachlässigt werden kann, so liefert ein Clustermodell (SSC) relativ gut theoretische Vorhersagen [3.29].

Die experimentelle Erfassung über einen Bereich, der von zwei Winkelgrößen aufgespannt wird, erfordert eine große Anzahl an Winkelpaaren, typisch sind etwa 5000 Einzelmessungen. Um eine schnelle Erfassung der Einzelmessungen zu erreichen, ist die Verwendung einer geringen Energieauflösung geboten. Es genügt aber nicht, für alle Winkelkombinationen einfach die Intensität bei nur einer Bindungsenergie zu messen, da dabei das Untergrundsignal einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Intensitätsverteilung hätte. Daher muss eine lineare Untergrundkorrektur durchgeführt werden und somit ein Spektrum für jede Winkelkombination gemessen werden. Dafür kann die Energieauflösung mit ein bis zwei Elektronenvolt sehr grob gewählt werden, so dass die Kanalanzahl mit maximal 20 noch klein ausfällt und damit die zeitliche Messdauer pro Spektrum gering ist. Die Intensitäten $I(\mathcal{G}, \varphi)$ werden in stereographischer Projektion dargestellt [3.29], wobei der Radius proportional zu tan $(\frac{\vartheta}{2})$ ist. Dabei wird die notwendige Schrittweite in φ dem Polarwinkel angepasst. Ein mit geringer Winkelauflösung aufgenommener Halbraumscan von Cu(111) ist in Abbildung 3.5 (a) dargestellt. Deutlich sind die Intensitätsmaxima zu erkennen, die sich durch die Vorwärtsstreuung im Kristallgitter erklären lassen.



Abbildung 3.5: (a) XPD Halbraumscan von Cu- $2p_{3/2}$ an einer Cu(111)-Oberfläche in stereographischer Projektion (unten), Kugelprojektion (Mitte) und 3D-Darstellung (oben). Die Dichte der Messpunkte ist am Raster zu erkennen (vergrößerter Ausschnitt). Die Maxima sind durch die Vorwärtsstreuung im Kristall zu erklären. (b) Die von Emitteratom ausgehende Welle kann von weiteren Streuatomen R_i mit dem Streufaktor $f_i(\Theta_i)$ fokussiert werden [3.28]. Darstellung nach [3.1].

Die Fokussierung ist unabhängig davon, ob das Streuatom selbst im gesuchten Energieintervall Elektronen emittiert. Dies ermöglicht eine Untersuchung in Anlehnung an Referenz [3.30]. Für Boratome, die in einem Rh(111) Gitter eingebaut sind, wird der Energiebereich von B-1s (185 eV bis 195 eV) mit XPD vermessen. Da B-1s einen sehr kleinen Wirkungsquerschnitt von nur 0.0066 [3.18] hat, liegen nur sehr geringe Zählraten vor, wodurch längere Messzeiten notwendig sind. Statt eines Halbraumscans genügt hier ein Polarscan entlang der [112] Richtung, die durch einen festen Azimutalwinkel eingestellt wird. Durch die Reduktion der Messpunkte auf eine Richtung wird viel Messzeit eingespart und ermöglicht so eine hohe Punktdichte entlang dieser Achse und eine gute Auflösung. So kann festgestellt werden, ob die Fremdatome auf Zwischengitterplätzen oder vorwiegend an regulären Rhodium Gitterplätzen vorliegen.

Ein dünner Film auf einem Substrat führt zu einer Dämpfung der Photoelektronen des Substrats. Rückschlüsse auf die Filmdicke sind durch die Bestimmung der Dämpfung durch den Film möglich, dafür sind zwei XPD Halbraummessungen notwendig: einer für die atomar saubere Probe und einer für die Probe mit dem Film. Eine kristalline Eigenschaft der Probe ist hierbei hinderlich, weil durch die Vorwärtsstreuung sich im XPD einzelne Maxima ausbilden, die für die Film bedeckte Oberfläche andere Lagen aufweisen können als für die saubere Probe. Deren Einfluss kann durch eine azimutale Mittelung der Messwerte verringert werden, wobei die Verwendung einer geringen Winkelauflösung zusätzlich hilfreich ist. Bei der Wahl des zu messenden Orbitals ist weiter zu berücksichtigen, dass eine geringe kinetische Energie der emittierten Elektronen vorliegt, um die Vorwärtssteuung im Film zu minimieren. Die Halbraummessungen nach der azimutalen Mittelung liegen danach nur noch als ein XPD Polarscans vor. Die theoretische Beschreibung der Dämpfung eines Films der Dicke d, der eine mittlere freie Weglänge λ_{Film} aufweist, ist für polykristalline Substrate [3.16]:

(3.8)
$$I(d, \theta) = I_0 \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{d}{\lambda_{Film} \cdot \cos \theta}\right)$$

Durch einen Vergleich der XPD Daten der atomar sauberen Probe I(0, ϑ) und der Probe mit einem Film, kann die Exponentialfunktion bestimmt und damit der Quotient aus Filmdicke und freier Weglänge angegeben werden. Weiter ist es möglich auch eine mehrlagige Teilbedeckung der Probe von einer Monolage zu unterscheiden. Dafür werden die in Formel 3.8 dargestellte Exponentialterme mit den jeweiligen Filmdicken d_i berechnet und mit dem Anteil der bedeckten Probenoberfläche α_i gewichtet addiert.

(3.9)
$$\frac{I(d, \vartheta)}{I(0, \vartheta)} = \sum_{i} \alpha_{i} \exp\left(-\frac{d_{i}}{\lambda_{Film} \cdot \cos \vartheta}\right) \text{mit } 1 = \sum_{i} \alpha_{i}$$

3.8 Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Während bei einer XPS Messung für die Bestimmung der Stöchiometrie der Probenoberfläche die Rumpfelektronen im Vordergrund stehen, ist für die Analyse der Valenzelektronen die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) besser geeignet. Eine im Labor mögliche Anregungsquelle für UPS sind Gasentladungslampen, deren Photonenengie im UV-Bereich liegt; die Energie der hier verwendeten He-I Strahlung beträgt $\hbar\omega$ = 21.2 eV [3.31]. Allgemein weisen Spektrallinien eine geringe Linienbreite auf, so dass die Faltung dieser Breite mit der Energieverteilung der Valenzelektronen zu einer guten Energieauflösung führt. Für sehr hochauflösende Messungen wäre eine Monochromatisierung (VUV) notwendig, um nur den oben beschriebenen He-I- α Anteil zu erhalten und den He-I-β Anteil zu eliminieren. Ein weiterer Vorteil der UV-Anregung ist, dass die Wirkungsquerschnitte um Größenordnungen [3.18] höher liegen als bei Anregung mit Röntgenstrahlung. Daher können kleine Passenergien verwendet werden, um eine hohe Energieauflösung des Analysators zu erreichen. Die Trennung zwischen Röntgen und UV Anregung ist für Laborquellen sinnvoll, muss aber bei der Verwendung eines Synchrotrons aufgegeben werden, weil dort die Anregungsenergie praktisch frei wählbar ist und damit die beiden Methoden fließend ineinander übergehen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde UPS vorwiegend in seiner im folgenden Abschnitt beschriebenen winkelaufgelösten Form eingesetzt.

3.9 ARUPS und FSM

Durch die geringe Anregungsenergie liegen die kinetischen Energien der emittierten Elektronen unterhalb von 100 eV und damit ihre Wellenlänge bei unter 20 Nanometern. Durch die vergleichbare Größenordnung ist damit die Brillouin-Zone zugänglich. Aus der Messung von Spektren bei verschiedenen Polarwinkeln ϑ lässt sich die Dispersionsrelation $E_B(\vartheta)$ angeben. Nach Abbildung 3.6 ist die parallele Impulskomponente aus dem Polarwinkel ϑ bestimmbar [3.16,3.32]

(3.10)
$$k_{\parallel}[\text{\AA}^{-1}] = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \cdot \sqrt{E_{kin}} \sin(\vartheta) = 0.512 \sqrt{E_{kin}[eV]} \sin(\vartheta)$$

und die Dispersionsrelation $E_{B}(\vartheta)$ kann auch als $E_{B}(k_{\parallel})$ geschrieben werden.

Für die senkrechte Komponente gilt:

(3.11)
$$k_{\perp}[Å^{-1}] = 0.512 \sqrt{E_{kin}[eV]} \cos^2(\vartheta) + V_{inner}$$

mit dem inneren Potential des Festkörpers V_{inner} , so dass die senkrechte Komponente des Impulses nur schwer (z.B. Triangulationsmethoden) zu bestimmen ist [3.16].



Abbildung 3.6: Beim Übergang vom Festkörper zum Vakuum tritt eine Brechung des Elektronenimpulses auf. Der parallele Anteil bleibt erhalten, der senkrechte Anteil wird durch das innere Potential V_{inner} der Probe festgelegt.

Die Betrachtung der parallelen Impulskomponente, die sich direkt nach Formel 3.10 aus dem Polarwinkel bestimmen lässt, erlaubt Rückschlüsse auf die Bandstruktur. Die Messung mehrerer Spektren entlang einer Hochsymmetrierichtung, also bei einem festen Azimutalwinkel, ist ein häufig eingesetztes Verfahren um die Valenzbandstruktur aufzulösen [3.33]. Elektrische, magnetische und thermische Eigenschaften spiegeln sich in diesen Spektren wider. Solche Messungen sind sehr zeitaufwändig und eine Alternative stellt die bei einer Energie aufgenommene Intensitätsverteilung über den gesamten Halbraum dar [3.34]. Aus dieser lassen sich nach Formel 3.10 die Intensität bei dem jeweiligen parallelen Impulsanteil ablesen. Zur einfachen Darstellung wird die Parallelprojektion verwendet, da der sin(ϑ) Term hierbei kompensiert wird. Die Aufnahme einer solchen Karte bei der Fermikante ist die *Fermi Surface Map* (FSM), die die Fermi-Fläche von Metallen darstellt. Die Methode wurde 1991 zum ersten Mal vorgestellt [3.35].



Abbildung 3.7: Skizze zum Prinzip der *Fermi Surface Map* FSM. (a) Fermi-Fläche von Cu(001) (fcc Kristallstruktur, *"ab intio"* Bandstruktur aus [3.36]) mit Darstellung der ersten Brillouin-Zone und (b) des erweiterten Zonenschemas. (c) Kugelsektor mit dem Radius k_{final} . (d) Der Schnitt des Zonenschemas mit diesem Kugelsektor ergibt die experimentell zugänglichen Messwerte der Fermi-Fläche. (e) Zusätzlich muss die Bindung des Elektrons im Kristall, beschrieben durch das Potential V_{inner}, überwunden werden, wodurch sich der Impuls verringert zu k_{det} , es liegt eine Halbkugel mit diesem Radius vor. (f) Die experimentellen Messdaten aus [3.37] auf eine Kugeloberfläche projiziert (bzw. in Paralleldarstellung) zeigt eine gute Übereinstimmung mit obiger Schnittmenge. Gesamte Darstellung nach [3.1].

Anhand von Abbildung 3.7 wird diese Methode an einer Cu(001) Oberfläche vorgestellt. Ausgangspunkt ist die "ab initio" Bandstrukturberechung einer dreidimensionalen Fermi-Fläche in Abbildung 3.7 (a) für das reduzierte Zonenschema, entnommen aus Referenz [3.36]. Die erweiterte Zonendarstellung in Abbildung 3.7 (b) wird durch die Aneinanderreihung dieser erreicht. Die UV-Anregung $\hbar\omega$ führt zusammen mit dem inneren Potential V_{innen} zu einem inneren Impuls k_{final}.

(3.12)
$$k_{final} = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \cdot \sqrt{E_{kin} + V_{inner}}$$

Diese spannt einen Kugelsektor (c) auf, dessen Öffnungswinkel neben dem inneren Potential auch von der Austrittsarbeit der Probe abhängt. Dieser Kugelsektor wird durch einen

Experimentelle Methoden

Experimentelle

Halbraumscan abgedeckt und ist damit experimentell zugänglich. Die Schnittmenge von diesem Kugelsektor mit der dreidimensionalen Fermi-Fläche ist in (d) farblich hervorgehoben. Beim Austritt aus dem Festkörper führt die Überwindung des inneren Potentials zu einer Verringerung des Impulsvektors zu k_{det}, der eine Halbkugel aufspannt (e). Der Radius der Halbkugel entspricht gerade dem Grundkreisradius des Kugelsegments aus (c+d). Die Parallelprojektion einer gemessenen Fermi-Fläche an Cu(001) mit einer He-I Anregung ($\hbar \omega$ = 21.2 eV) aus Referenz [3.37] ist in Abbildung 3.7 (f) dargestellt. Diese zeigt deutliche Maxima entlang der Schnittmenge von der berechneten dreidimensionalen Fermi-Fläche und der Halbkugel, siehe Abbildung 3.7 (e). FSM für weitere Kristallorientierungen, wie Cu(111) [3.38], können analog gewonnen werden.

Der Radius des Kugelsektors kann durch die Wahl einer Spektrallinie (überwiegender Anteil der He-I oder He-II Spektralline durch geeignete Wahl des He Drucks) eingestellt werden. Für das kontinuierliche Einstellen, um durch die jeweiligen Schnitte eine dreidimensionale Fermi-Fläche komplett zu rekonstruieren, ist Synchrotronstrahlung notwendig. Ein alternatives Verfahren mit denen indirekt auch die Fermi-Fläche bestimmt werden kann ist der Haas-van Alphen Effekt [3.39], die jedoch im Gegensatz zu FSM kein direktes Abbild der Fermi-Fläche bereits in den Rohdaten liefern.

Die detaillierte Interpretation der FSM Daten von 3D-Festkörpern, hier die Substrate Ir(111) und Ni(111), spielt für die Fragestellung dieser Arbeit keine Rolle. Interessanter ist die Fermi-Fläche eines 2D-Gitters wie Graphen. Zweidimensionale Gitter lassen sich im Realraum durch zwei Gitterkonstanten beschreiben, die dritte kann auf unendlich gesetzt werden, da sich das Gitter in der Höhe nicht wiederholt. Die Transformation in den reziproken Raum liefert in der dritten reziproken Dimension eine Gitterkonstante von Null, daher sind diese beliebig dicht gestapelt und ein solches Gitter wird mit Stangen dargestellt. In Abbildung 3.8 (a) werden die Fermi-Fläche fiktiv als Kreise symbolisiert, die sich in der dreidimensionalen Darstellung in Abbildung 3.8 (b) dementsprechend zu Zylindern ausdehnen. Auch hier wird der experimentell zugängliche Bereich durch einen Schnitt mit einem Kugelsektor beschrieben. Die Schnittmenge ist bei zwei dimensionalen Gittern deutlich einfacher, weil keine Formänderung in Abhängigkeit der dritten Dimension vorliegt. Die Energie des Impulses, gegeben unter anderem durch die Anregungsenergie, legt nur die Anzahl der geschnittenen Zylinder fest. Dies verändert nur den Ausschnitt des Reziproken Raums, aber nicht die eigentliche Form der Fermi-Fläche wie im 3D Fall. Wenn der Impulskonus in Abbildung 3.8 (b) die Anregung mit He-I ($\hbar \omega$ = 21.2 eV) symbolisiert, so führt eine höhere Anregungsenergie, wie He-II ($\hbar\omega$ = 40.8 eV) zu einem größeren Impulskonus (c), der dadurch mehr Zylinder schneidet und folglich können diese auch experimentell durch einen Halbraumscan abgebildet werden.

50

Freistehendes bzw. undotiertes Graphen als zweidimensionales Gitter weist an den Ecken der Brillouin-Zone, den K Punkten, in der Fermi-Fläche Stangen auf. Interessant ist hierbei, dass die ersten FSM Messungen 1991 an Graphit erfolgt sind [3.35], wobei dort die Dirac-Punkte erkennbar waren, sofern die Probe genügend kristallin war. Eine detaillierte Betrachtung ist mit der Berechnung der Bandstruktur von freistehendem Graphen möglich. Dies erfolgt mittels des *Tight Binding* Ansatz von P. Wallace [3.40], die zu folgender Energiedispersion führt

(3.13)
$$E(k_x, k_y) = E_0 \pm \gamma_{AB} \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{1}{2}k_ya\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_xa\right) \cdot \cos\left(\frac{1}{2}k_ya\right)}$$

wobei die Graphen Gitterkonstante a=2.45 Å beträgt. Eine Herleitung obiger Formel erfolgt beispielsweise in Referenz [3.1]. Das Leitungs- und Valenzband berühren einander in den K Punkten. Der Abstand dieser Punkte zum Ursprung Γ beträgt

(3.14)
$$|\Gamma K| = \frac{4}{3}\pi \frac{1}{a} = 1.703 \text{ Å}^{-1}$$

wie in Abbildung 3.8 (e) in der Bandstruktur eingezeichnet. Im Folgenden wird der Vergleich mit experimentellen Daten gezogen, wobei kurz auf die Präparation eingegangen werden muss. Freistehendes Graphen kann bisweilen nicht direkt hergestellt werden, sondern bedarf eines Transfers von einem katalytischen Metallsubstrat. Hier wurde ein mittels CVD auf Ni(111)/YSZ/Si(111) gewachsener Graphenfilm durch Ätzen des Nickelfilms auf das unterliegende YSZ/Si(111) Probensystem transferiert. Das mit He-I Anregung gemessene FSM in Abbildung 3.8 (e) weist sechs deutliche Maxima auf. Die separat gemessene Austrittarbeit der Probe wird berücksichtigt, dies führt zu einer Skalierung des Polarwinkels vor der Transformation in die $k_{||}$ Komponente nach Gleichung 3.10. Ein azimutaler Offset bezüglich der Drehung wurde frei gewählt.



Abbildung 3.8: (a) Die Fermi-Flächen (blaue Kreise) eines 2D Gitters sind durch zwei Gittervektoren beschreibbar und sind in der 3. Dimension unendlich dicht gestapelt. Dies lässt sich mit einer Darstellung als Zylinder (b) illustrieren. Der Schnitt dieser mit einer vom Impuls aufgespannten Kugelsektor führt wieder auf die Kreisdarstellung (a). Der Impuls liegt bei 2D Gittern nur den im Experiment sichtbaren Ausschnitt aus dem reziproken Raum fest, Vergleiche (b) und (c). Die Fermi-Fläche von Graphen (d) als Stangengitter an den K Punkten (Ecken der Brillouin-Zone). Die Berechnung der Bandstruktur (e) erfolgt mittels eines Tight-Bonding Ansatzes [3.40]. Vergleich mit experimentellen Daten (f) von freistehendem Graphen auf YSZ/Si(111).

Zusammengefasst lässt sich erkennen, dass die experimentellen Maxima an den K-Punkten liegen und diese Dirac-Punkte als eindeutiger Nachweis für Graphen anzusehen sind. Bei nicht freistehendem Graphen, wenn also das Graphen auf einer Metallschicht gebunden ist, muss die Fermi-Fläche als Überlagerung von der 2D-Fermi-Fläche von Graphen mit einem Schnitt durch die 3D-Fermi-Fläche des Substrats gesehen werden.

Desweiteren führt eine Wechselwirkung des Graphens mit dem Substrat zu einer Dotierung. Dies verschiebt die Fermi-Energie entlang des Dirac-Kegels; in der FSM Darstellung wird aus dem Dirac-Punkt ein Ring. Die hier gezeigten FSM Daten weisen eine schlechte Winkel- und Energieauflösung auf. Letzteres ist auch durch die nicht monochromatische He-I Anregung zurückzuführen. Daher muss im Rahmen dieser Arbeit auf die Bestimmung der Dotierung des Graphens verzichtet werden.

Sind die Graphendomänen bezüglich des Substratgitters nicht ausgerichtet, sondern liegt eine statistische Verteilung der azimutalen Orientierungen der Graphendomänen vor, so wird bei der FSM Messung eine Mittelung über diese vorgenommen. Dies bedeutet, dass die in Abbildung 3.8 (e) gezeigte Bandstruktur um die z-Achse gedreht und aufsummiert werden muss, wobei alle azimutalen Informationen verloren gehen und sich die Dirac-Punkte zu einem Dirac-Ring bei 1.703 Å⁻¹ überlagern. Folglich kann der experimentelle Nachweis eines Rings mit entsprechendem Radius den Nachweis für Graphen erbringen.

3.10 Beugung niederenergetischer Elektronen – LEED

Die niederenergetische Elektronenbeugung (*Low-Energie Electron Diffraction*, LEED) eignet sich besonders um die Kristallinität der Probenoberfläche zu untersuchen. Hierbei wird die Probe von einer Elektronenkanone beschossen und die gestreuten Elektronen detektiert. Die klassischen LEED Optik besteht neben einer im Zentrum befindlichen Elektronenkanone aus einem fluoreszierenden Schirm. Mehrere feinmaschige Gitter vor dem Schirm werden als Hochpassfilter und zum nachträglichen Beschleunigen verwendet. Der Hochpassfilter, realisiert durch ein elektrisches Gegenfeld, sorgt dafür, dass nur elastisch an der Probe gestreute Elektronen passieren können [3.13].

In dieser Arbeit wird ein alternativer Aufbau verwendet, der die AREEL-Spektroskopie ausnutzt. Ähnlich wie bei XPD Messung findet eine Rasterung in stereographischer Projektion des Halbraums über der Probe durch Durchlaufen des Polar- und Azimutalwinkels statt. Hierbei findet eine Intensitätbestimmung des Maximums der elastischen Linie statt, die zuvor durch die Messung eines EELSpektrum zu bestimmen ist. Eine Vereinfachung im Vergleich zu einer XPD Messung ist, dass kein Untergrund bestimmt werden muss. Vorteilhaft bei dieser Messmethode ist im Vergleich zu einem klassischen LEED Aufbau, die Möglichkeit entlang von Polar- und Azimutalachsen zumessen. Auch liegt eine höhere Auflösung bei einem Halbraumscan vor, jedoch hat dieser eine lange Messzeit von mehreren Stunden. Der im klassischen Aufbau, im Allgemeinen durch die Verdeckung der Elektronenkanone, nicht sichtbare (00) Reflex, ist mit dieser Methode messbar. Desweiteren zeichnet die hier verwendete AREELS Methode sich durch ein sehr hohes Signal-zu-Untergrund-Verhältnis von Reflex-Signalen zu dem Untergrund aus, beispielsweise 250:1 für Graphen auf Rh(111) (nach Referenz [3.6]). Dieses hohe Verhältnis wird wohl von kommerziellen LEED-Instrumenten nicht erreicht, so liegt beispielsweise das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis bei Roth et al., ebenfalls für Graphen auf Rh(111), bei lediglich 5:1 $[3.41]^5$.

⁵ siehe Abbildung 3 in Referenz [3.41]: Maximum bei 5, Minimum zwischen den Reflexen bei etwa 1.

Die geringe Anregungsenergie unterhalb von 100 eV führt zu einer sehr kleinen mittleren freien Weglänge im Kristall, so dass nur etwa die obersten zwei Nanometer vermessen werden. Die LEED Methode ist folglich eine extrem oberflächendominierte Beugungsmethode und hat eine deutlich geringere Detektionstiefe als XPD. Wie bei allen Beugungsmethoden lässt sich das Beugungsbild mit der Ewaldkugel konstruieren. Bei zwei dimensionalen Gittern ist wieder das Stangen Modell anzuwenden, wie im vorangegangen Abschnitt für die Methode der Fermi Surface Map beschrieben. Durch den speziellen Aufbau, wobei die Probe gekippt und die Elektronenkanone und der Analysator ruhend sind, bleibt der Winkel zwischen einfallenden und gestreuten Impulsvektor gleich, siehe Abbildung 3.9 (a). Beträgt der parallele Anteil des Impulsübertrags, d.h. $|\Delta \underline{\mathbf{q}}| = |\underline{\mathbf{k}}_{s} \cdot \underline{\mathbf{k}}_{0}|$, ein ganzzahliges Vielfaches eines reziproken Gittervektors (bildlich: einem Vielfachen des Stangengitterabstandes) der Probenoberfläche, so liegt ein Reflex vor. Durch das Kippen der Probennormale um den Polarwinkel verändern sich die Winkel zwischen den Impulsvektoren und dem Stangengitter. Zur besseren Veranschaulichung wird stattdessen in Abbildung 3.9 (b-d), die in (a) dargestellte Kugel zusammen mit den Impulsvektoren gedreht, dabei bleibt die Probe mit ihrem Stangengitter stationär. In der Abbildung findet diese Drehung um den Punkt statt, an dem der einfallende Impulsvektor an einer Stange des Stangengitters liegt. Endet der gestreute Impulsvektor an einer Stange, so liegt ein Reflex vor. Bei dem (0,0)-Reflex enden der gestreute Impulsvektor und der einfallende Impulsvektor an der gleichen Stange. Damit ist die Parallelkomponente des Impulsübertrages Null, so dass bei diesem Reflex die azimutale Orientierung keinen Einfluss hat. Daher ist diese Beugungsbedingung bei jeder azimutalen Orientierung der Probe erfüllt und der (0,0)-Reflex ist zu einem Ring entartet. Dieser ist in Abbildung 3.9 (b) durch den roten Ring symbolisiert [3.32,3.1].



Abbildung 3.9: (a) Darstellung der Anregungs- und Streuimpulse. (b) Ewaldkugel, für den (0,0)-Reflex ergibt sich ein azimutaler Ring. (c) Konstruktion des (1,0) Reflex. (d) (2,0)-Reflex. Nach [3.42] und [3.1].

Die Position des (00) Reflexrings ist nur von dem Winkel der Elektronenkanone bezüglich des Analysators ϑ_0 abhängig. Alle weiteren Reflexe ändern ihre Lage, wenn die Anregungsenergie E₀ variiert wird, und weitere Reflexe werden beispielsweise bei einer Erhöhung der Primärenergie erfasst. Insbesondere für die Bestimmung von Gitterkonstanten und der Position von Überstrukturreflexen muss der gemessenen Polarwinkeln in eine Länge im reziproken Raum überführt werden, dies ist mit folgender Formel möglich [3.32]:

(3.15)
$$q_{\parallel}[\mathring{A}^{-1}] = 2 \cdot 0.512 \cdot \sqrt{E_0[eV]} \cos\left(\frac{\vartheta_0}{2}\right) \sin\left(\frac{\vartheta - \vartheta_0}{2}\right)$$

Wenn q als Linearkombination der beiden reziproken Gittervektoren b_1 und b_2 mit natürlichen Skalaren darstellbar ist, so kann an dieser Stelle ein Reflex vorliegen.

Literaturverzeichnis

- [3.1] F. Müller, Epitaktisches Wachstum von Graphen und Boronitren auf Übergangsmetallen, Habilitationsschrift 2014
- [3.2] S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker, *Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111), J. Cryst. Growth 311 (2009) 3731*
- [3.3] F. Müller, C. Zeitz, H. Mantz, K.-H. Ehses, F. Soldera, J. Schmauch, M. Hannig, S. Hüfner, K. Jacobs, *Elemental depth profiling of fluoridated hydroxyapatite: Saving your dentition by the skin of your teeth?, Langmuir* 26 (2010) 18750
- [3.4] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, *Epitaxial growth of boron nitride on a Rh(111) multilayer system: Formation and fine tuning of a BN-nanomesh*, Surf. Sci. 603 (2009) 425
- [3.5] F. Müller, S. Grandthyll, *Monolayer Formation of Hexagonal Boron Nitride on Ag(001)*, Surf. Sci. 617 (2013) 207
- [3.6] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, A.J. Pollard, E.W. Perkins, J.C. Russell, P.H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker, *How Does Graphene Grow? An Easy Access to Well Ordered Graphene Films*, Small 5 (2009) 2291
- [3.7] H. Hertz, Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung, Annalen der Physik 31 (1887) 983
- [3.8] W. Hallwachs, Ueber den Zusammenhang des Electricitätsverlustes durch Beleuchtung mit der Lichtadsorption, Annalen der Physik 37 (1889) 666
- [3.9] P. Lenard, *Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultravioletten Lichtes*, Annalen der Physik 2 (1900) 359
- [3.10] P. Lenard, Ueber die lichtelektrische Wirkung, Annalen der Physik 8 (1902) 149
- [3.11] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, Annalen der Physik 17 (1905) 132
- [3.12] K. Siegbahn, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 268 (1970) 33
- [3.13] M. Henzel, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, Teubner (Stuttgart), ISBN 3-519-13047-5
- [3.14] K. Sevier, *low energy electron spectroscopy*, Wiley (1972)
- [3.15] E. M. Purcell, *The Focusing of Charged Particles by a Spherical Condenser*, Phys. Rev. 54 (1938) 818
- [3.16] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Springer 2003, Heidelberg
- [3.17] J. F. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data, Eden Prairie, MA USA, ISBN: 0-9648124-1-x
- [3.18]J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry
Parameters: $1 \le Z \le 103$, Atom. Data. Nucl. Data. 32 (1985) 1
- [3.19] J.H. Scofield, *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8 (1976) 129
- [3.20] K. Gotterbarm, W. Zhao, O. Höfert, C. Gleichweit, C. Papp, H.-P. Steinrück, *Growth and Oxidation of Graphene on Rh(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 19625
- [3.21] http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z77.html (Stand 13.3.2016)

- [3.22] S.M. Seltzer, Calculation of Photon Mass Energy-Transfer and Mass Energy-Absorption Coefficients, Rad. Res. 136 (1993) 147
- [3.23] J. W. Arblaster, *Densities of Osmium and Iridium*, Platinum Metals Review 33 (1989) 14
- [3.24] M. P. Seah, W. A Dench, Qantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Database for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, Surf. Interf. Anal. 1 (1979) 2
- [3.25] O. Flament, E. Druet, *Calibration of VG ESCALAB MKII Spectrometer for XPS Quantitative Analysis*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 53 (1990) 141
- [3.26] J.B. Gilbert, M. Lua, C.K. Shelton, M.F. Rubner, R.E. Cohen, T.H. Epps, Determination of Lithium-Ion Distributions in Nanostructured Block Polymer Electrolyte Thin Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling, ACS Nano, 9 (2015) 512
- [3.27] H. C. Poon, S. Y. Tong, *Focusing and diffraction effects in angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B 30 (1984) 6211
- [3.28] C.S. Fadley, *The Study of Surface Structures by Photoelectron Diffraction and Auger Electron Diffraction*, Advances in Surface Science, Vol. 1, Techniques, Ed. R.Z. Bachrach, Plenum Press 1992, New York, London
- [3.29] J. Osterwalder, P. Aebi, R. Fasel, D. Naumovic, P. Schwaller, T. Kreutz, L. Schlapbach, T. Abukawa, S. Kono, *Photoelectron Diffraction and Fermi Surface Mapping*, Surf. Sci 331-333 B (1995) 1002
- [3.30] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, *Epitaxial Growth of Hexagonal Boron Nitride Monolayers by a Three-Step Boration-Oxidation*-*Nitration process*, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405
- [3.31] P. Baltzer, L. Karlsson, M. Lundqvist, B. Wannberg, Resolution and signal-to-background enhancement in gas-phase electron spectroscopy, Review of Scientific Instruments 64 (1993)2179
- [3.32] F. Müller, Winkelaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie an epitaktischen Übergangsmetalloxidfilmen: Über das Streuverhalten niederenergetischer Elektronen bei der Anregung spinverbotener und spin-erlaubter Kristallfeldübergänge in NiO(001) und MnO(001), Dissertationsschrift, Shaker (2002) ISBN 3-8322-0435-0
- [3.33] F. Reinert, S. Hüfner, *Photoemission spectroscopy—from early days to recent*, New Journal of Physics, 7 (2005) 97
- [3.34] T. Greber, O. Raetzo, T. J. Kreutz, P. Schwaller, W. Deichmann, E. Wetli, J. Osterwalder, *A photoelectron spectrometer for k -space mapping above the Fermi level*, Review of Scientific Instruments 68 (1997) 4549
- [3.35] A. Santoni, L. J. Terminello, F. J. Himpsel, T. Takahashi, *Mapping the fermi surface* of graphite with a display-type photoelectron spectrometer, Solids And Materials Applied Physics A, 52 (1991) 229
- [3.36] T.-S. Choy, J. Naset, J. Chen, S. Hershfield, C. Stanton, A Database of Fermi Surface in Virtual Reality Modeling Language (vrml). Bulletin of The American Physical Society, 45(1) L36 (2000) 42; http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/ (Stand 2015)
- [3.37] Messdaten von Cu(001) mit He-I Anregung, Dateiname: CuCr1408.H09, Messdatum: 14.08.1996, mit freundlicher Genehmigung von F. Müller

- [3.38] F. Baumberger, T. Greber, J. Osterwalder, *Fermi surfaces of the two-dimensional surface states on vicinal Cu(111)*, PRB 64 (2001) 195411
- [3.39] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College (1976)
- [3.40] P.R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. 71 (1947) 622
- [3.41] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Synthesis of Epitaxial Graphene on Rhodium from 3-Pentanone*, Surf. Sci. 605 (2011) L17
- [3.42] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, K. Stöwe, *Epitaxial Growth of MnO/Ag(001) Films*, Surf. Sci. 520 (2002) 158

4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wie im Kapitel Stand der Forschung beschrieben, ist der CVD-Prozess das Standardverfahren für die Herstellung von Graphen. Die Entwicklung einer alternativen Präparationsmethode im Jahr 2009 [4.1], ist der Ausgangspunkt für den ersten Teil der hier vorliegenden Arbeit. Die Kohlenstoffzufuhr erfolgt hier durch eine ex situ Spülung der Probe mittels Aceton (oder anderen flüssigen Kohlenstoffverbindungen) und wird im Folgenden als Flüssigphasenabscheidung (LPD) bezeichnet, siehe Abschnitt 3.4. Die Abkürzung LPD entstammt den folgenden englischsprachigen Publikationen und steht dort gleichbedeutend für "liquid phase deposition" oder auch "liquid precursor deposition". Die Methode erlaubt im Vergleich zum CVD-Prozess eine vereinfachte Prozessführung. Bei beiden Syntheseverfahren wird die Probe bei mindestens 600 °C getempert, wobei sich die neue Methode dadurch auszeichnet, dass im Gegensatz zum CVD-Prozess die Precursorzugabe, d.h. die Zufuhr des Kohlenstoffs, vor dem Heizen erfolgt. Dies ist eine Vereinfachung, weil kein Precursor in das Vakuum während des Tempern also während der Phase zum selbstorganisierten Ordnens des Kohlenstoffs, eingebracht werden muss. Durch die Trennung der beider Prozessschritte ist es möglich, das Heizen beliebig zu unterbrechen und somit die Probe in verschiedenen Phasen des selbstorganisierten Wachstums zu untersuchen, um dadurch Einblicke in die Kinetik des Graphenwachstums zu erhalten.

4.1 Epitaktisches Graphenwachstum auf Ir(111) mittels LPD

Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition
F. Müller, S. Grandthyll, C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck
Physical Review B 84 (2011) 75472
APPENDIX A.1

Nach der erfolgreichen Präparation einer Graphenmonolage durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung (LPD) im Jahre 2009 war das erste Ziel der Arbeit *"Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition"* dieses vereinfachte Syntheseverfahren auf einem weiteren Übergangsmetall zu testen. Dieses Syntheseverfahren trennte die Kohlenstoffzugabe, die durch das *ex situ* Spülen der Substratoberfläche durchgeführt wurde, von dem eigentlichen Graphenwachstum, welches erst durch das *in situ* Heizen der Probe einsetzte. Diese Trennung ermöglichte die einzelnen Phasen der Selbstorganisation von Kohlenstoff zu Graphen in Abhängigkeit von der Probentemperatur und der Heizdauer zu analysieren.

Zunächst wurde die Probenoberfläche durch Zyklen von Argon Sputtern und Heizen in einen atomar sauberen Zustand überführt, der dadurch charakterisiert war, dass mit dem XPS-Verfahren sowohl das C-1s als auch das O-1s Signal am Detektionslimit lagen. Dieser Schritt

war notwendig, um ein Graphenwachstum durch intrinsischen Kohlenstoff auszuschließen. Daran schloss sich der eigentliche Präparationsschritt – die Flüssigphasenabscheidung – an, wobei ein sowohl kohlenstoff- als auch sauerstoffhaltiger Precursors (hier: Aceton: CH₃COCH₃) verwendet wurde. Mit einer XPS Messung wurde das Sauerstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis bestimmt, und da dieses nahezu der Stöchiometrie von Aceton entsprach, ist davon auszugehen, dass keine starke Zersetzung des Precursors bei Raumtemperatur stattfindet. Durch ein Tempern der Probe auf über 480 K wurde erreicht, dass die Probenoberfläche nahezu frei von Sauerstoff wurde. Im Gegensatz zum Sauerstoff blieb bei allen Heizschritten bis zu einer Endtemperatur von 978 K der Kohlenstoffgehalt erhalten. Dies lässt die Folgerung zu, dass das Aceton schon bei relativ geringen Temperaturen in flüchtige Bestandteile fragmentiert und der verbleibende Kohlenstoff unabhängig von der Temperatur an der Probenoberfläche anhaftet [4.2].



Abbildung 4.1: (a) LEED (E_0 =45 eV) in Halbraumdarstellung von 1 ML Graphen auf Ir(111) nach Heizen auf 978 K. Die inneren Reflexe stammen von dem Ir(111)-Substrat, die äußeren weichen um 10% ab, so dass ein Gitter mit einer Gitterkonstanten in der Größenordnung von Graphen vorliegen muss. Nur um den (00)-Reflex sind Satellitenreflexe erkennbar. Entlang der eingezeichneten [$\overline{112}$] Achse (gelb) sind in (b) und (c) die temperaturabhängigen LEED Polarverteilung aufgetragen. Die ersten Reflexe des Graphens sind bei einer relativ niedrigen Temperatur von 583 K zu beobachten. Daten der Abbildung entnommen aus [4.2].

Der Nachweis, dass es sich um ein graphen-artiges Gitter handelte, wurde mittels LEED durchgeführt. Neben dem (0,0)-Hauptreflex waren für die saubere Referenzoberfläche im LEED-Beugungsbild lediglich die sechs hexagonalen Reflexe des Ir(111)-Substratgitters vorhanden. Diese sind wegen der dreizähligen Symmetrie der fcc-Struktur von Ir(111) zu erwarten. Nach der Graphenbildung waren sechs Zusatzreflexe erkennbar, deren Position bei 90% der Reflexe des Substrats lagen, siehe Abbildung 4.1 (a). Diese 10% ige Abweichung entspricht gerade der 10.5% igen Gitterabweichung von Iridium und Graphen (Gitterkonstanten 2.715 Å und 2.46 Å) und ließ zusammen mit dem XPS Ergebnis, dass nur

Kohlenstoff und Iridium detektiert wurden, die Schlussfolgerung zu, dass der Kohlenstoff in Form von Graphen angeordnet vorlag [4.2].

Im Vergleich zum Graphenwachstum auf Rhodium waren die Satellitenreflexe sehr schwach ausgeprägt. Dies ist auf die schwache Wechselwirkung [4.3-4] zwischen Iridium und Graphen zurückzuführen, so dass das Graphen fast als quasi freistehend angesehen werden kann. Dennoch sind in den Polarscans Satelliten vorhanden, so dass von einer schwachen Korrugation von 0.5 Å [4.4] auszugehen ist und gemäß der o.a. Unterschiede in den Gitterkonstanten eine Überstrukturzelle von 10x10/9x9 vorliegt. Die deutlich reduzierten Intensitäten der Satellitenreflexe sind gleichbedeutend mit einer nur schwach ausgeprägten Korrugation innerhalb der Überstrukturzelle.

Da die Zugabe des Kohlenstoffs *ex situ* durch Spülen der Probenoberfläche mit Aceton erfolgte, lag eine unkontrollierte Dosierung des Precursors vor. Trotzdem ergaben die XPD Messungen, dass eine Graphenschicht von einer Monolage vorlag. Dazu wurden zunächst die Halbraumscans des Ir-4f Peaks der sauberen und der mit Graphen präparierten Iridium Probe gemessen, wie in Abbildung 3 in Referenz [4.2] dargestellt. Diese Halbraumscans wurden azimutal gemittelt, so dass zwei Intensitätskurven als Funktion des Polarwinkels vorlagen, die als Polarscans bezeichnet werden. Anhand des Quotienten der beiden Polarscans wurde die Dämpfung der Substratsignale durch den Graphenfilm bestimmt. Diese gemessenen Werte lagen in Übereinstimmung zu der nach Formel (3.8) bestimmten Dämpfung einer Graphen Monolage.

Desweiteren wurden für die einzelnen Temperaturbereiche jeweils ein LEED-Profil gemessen. Das Ergebnis war, dass mit steigender Temperatur die Graphen-Reflexe intensiver wurden und der Untergrund abnahm, d.h. ein zunehmender Ordnungsgrad beobachtet werden konnte. Um diese Ordnung zu quantifizieren wurde der Quotient aus dem Haupt-Graphen-Reflex bei $\left(\frac{10}{9}, 0\right)$ – bezogen auf die reziproke Metrik des Ir(111)-Substratgitters – und dem Graphen-Satelliten-Reflex $\left(\frac{1}{9}, 0\right)$ gebildet, wobei festgestellt wurde, dass dieser Quotient sich mit steigender Temperatur vergrößerte. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 10 in Referenz [4.2] dargestellt. Mittels verschiedener Wachstumssimulationen konnte ein homogenes Ordnen des Kohlenstoffes zum Graphen-Gitter innerhalb der einzelnen Überstrukturzelle ausgeschlossen werden. Stattdessen fand ein anisotroper Wachstumsprozess statt. Dabei ist es wahrscheinlich, dass die einzelnen Nukleationen an den Positionen stattfinden, wo eine stärkere Substrat-Graphen-Wechselwirkung vorliegt, also vorzugsweise an den fcc- und hcp-Positionen innerhalb der Überstrukturzelle. Von diesen Nukleationszentren breitet sich die Ordnung dann über die gesamte Überstrukturzelle aus.

Das Vorliegen einer Graphen-Monolage nach einer Präparation mit der Methode der Flüssigphasenabscheidung erfolgte bisher stets indirekt, d.h. die Ergebnisse der Photonenelektronenspektroskopie und der LEED-Beugungsbilder wurden kombiniert, wie oben beschrieben. Durch die für Graphen einmalige Eigenschaft, dass sich das Leitungs- und Valenzband bei der Fermi-Energie an den Dirac-Punkten berühren, genügt es auch diese Eigenart zu beobachten, um Graphen nachzuweisen. So wurde eine Fermi-Fläche des präparierten Graphen auf Ir(111) gemessen, siehe Abbildung 13 in Referenz [4.2]. Diese Fläche zeigte an den sechs Dirac-Punkten ein Maximum auf. Somit war dies ein direkter Nachweis für Graphen. Durch die Substrat-Wechselwirkung existiert kein vollständig freistehendes Graphen und damit liegt eine schwache Dotierung des Graphen vor. Eine Dotierung bedeutet, dass sich die Bänder nicht exakt bei der Fermi-Energie treffen, somit liegen in der Fermi-Fläche auch keine Maxima an den Dirac-Punkten. Diese Problematik konnte durch eine geringe Energieauflösung der Messung behoben werden, so dass trotz einer möglichen Dotierung die Intensitäten in der Nähe der Dirac-Punkte zu erkennen waren.

Nachdem die Graphenpräparation mittels der Flüssigphasenabscheidung LPD erfolgreich auf einem Iridium Substrat durchgeführt wurde, stellte sich die besonders für künftige Anwendungen relevante Frage, ob dieser Graphenfilm, wenn er längere Zeit Atmosphärenbedingungen ausgesetzt ist, intakt bleibt. Die in der Luft stets vorhandenen Kohlenwasserstoffverbindungen führen zwangsläufig zu einer Verunreinigung der Probenoberfläche durch Adsorbate. Zusätzlich könnte das Graphen auch oxidieren und sich auf der Probenoberfläche bilden. So Graphenoxid zeigten die Röntgen-Photoelektronenspektren einer Probe, die für mehrere Wochen unter Normalbedingungen gelagert wurden, einen erhöhten Kohlenstoff- und Sauerstoff-Gehalt. Da der LEED-Halbraumscan lediglich aus einer sehr diffusen Beugungsverteilung bestand und keine Reflexe zeigte, lag keine Ordnung an der Probenoberfläche vor. Dies könnte durch eine deutliche Bedeckung durch Adsorbate hervorgerufen worden sein. Jedoch wurde mit einem einzigen Heizschritt bei 973 K im UHV die Probe vollständig regeneriert, d.h. LEED- und XPS-Daten ließen keinen wesentlichen Unterschied zur vorher präparierten Monolagenbedeckung von Graphen erkennen. Eine Regeneration des Graphenfilms ist demnach durch einfaches Heizen möglich.

Die Ergebnisse der vorliegenden Studie lassen sich derart zusammenfassen, dass die Synthese von Graphenfilmen durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung nicht nur auf Rh-Substrate beschränkt ist, sondern auch auf Ir-Substrate erfolgreich ist, d.h ein im Allgemeinen praktikables Verfahren darstellt. Die Flüssigphasenabscheidung zeichnet sich im Vergleich zu einem CVD-Prozess durch die einfache Kohlenstoffzugabe aus; dieser Vorteil wird mit dem Nachteil der unkontrollierten Dosierbarkeit erkauft. Jedoch scheint dies kein wirklicher Nachteil zu sein, denn nach einem Tempern mit einem geeigneten Temperaturprofil liegt ein Graphenfilm von einer Monolage vor. Demnach muss die Selbstorganisation von Kohlenstoff zu einem Graphen-Gitter ein äußert robuster Prozess sein; so ergaben die temperaturabhängige Analysen, dass im Falle eines Ir(111)-Substrats bereits bei geringen Temperaturen von 600 K dieser Ordnungs-Prozess einsetzt, aber 1000 K notwendig sind, damit ein wohl geordneter Graphenfilm vorliegt. Aufgrund dieser Ergebnisse lag es nahe, das Verfahren der Flüssigphasenabscheidung auf weiteren Übergangsmetall-Substraten zu testen.

4.2 Epitaktisches Wachstum auf Übergangsmetallen: CVD-Prozess gegen LPD-Methode

• Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition

S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller

J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 314204

Die Arbeit "Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition" fasst die Präparation von Graphenmonolagen durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung (LPD) auf den Substraten Rh(111) und Ir(111) zusammen. Für Rhodium wurde zudem erstmalig das etablierte Standardverfahren der CVD-Synthese dem neuen Verfahren der Flüssigphasenabscheidung unter Verwendung desselben Precursors (hier: Aceton) direkt gegenübergestellt. Desweiteren konnten am Beispiel des Graphenwachstums auf Ir(111) eventuelle Beiträge anderer Kohlenstoffquellen (z.B. atmosphären-basierte Adsorbate) ausgeschlossen werden und damit der Spülvorgang der Flüssigphasenabscheidung als einzige Kohlenstoffquelle für das Graphenwachstum bestätigt werden. Zusätzlich wurde die Flüssigphasenabscheidung auf den Übergangsmetallen Ni(111) und Pt(111) getestet. Für Graphen auf Pt(111) wurden das Graphenwachstum und die Orientierung des Graphen-Gitters bezüglich des Substratgitters im Hinblick auf Probentemperatur und Heizdauer untersucht. Die dabei festgestellte Eliminierung von Graphen-Domänen bestimmter Orientierung bei hohen Temperaturen (1050 K) ist auch für tribologische Anwendungen von Interesse. So wurde im Rahmen des BMBF-Projekts "TIGeR" durch die Projektpartner u.a. die extreme Reibminderung durch einen Graphenfilm auf Pt(111)-Einkristallen sowohl experimentell untersucht als auch theoretisch modelliert. Der angestrebte Effekt der Reibungsminderung war durch eine geringe Stabilität des Graphenfilms nicht von Dauer, weil der Film aufriss und damit das Substrat freilegte. Diese Stabilitätsproblematik motivierte die in dieser Arbeit durchgeführte

APPENDIX A.2

Analyse der Wachstumskinetik von Graphen auf Pt(111), um möglicherweise ein Verständnis der beobachteten Anisotropien in Reibungsexperimenten zu liefern.

Anhand einer Ni(111)-Oberfläche wurde gezeigt, dass das LPD-Verfahren auf sauerstoffaffinen Substratoberflächen nicht zu einer geschlossenen Graphen-Schicht, sondern zusätzlich zu einer Oxid- und Carbid-Bildung des Substrats führte. Daher ist das LPD-Verfahren für solche Substrate eher ungeeignet, jedoch konnte diese Problematik unter Verwendung des Standardverfahrens – der CVD-Methode – umgangen werden und damit Graphenmonolagen auf der Ni(111)-Oberfläche präpariert werden.

Rh(111)

Das Substrat auf dem mittels der LPD-Methode ein Graphenwachstum erstmalig nachgewiesen wurde, war eine Rhodium-Oberfläche [4.1]. Der Nachweis der Graphen-Schicht erfolgte dort durch die Kombination von XPS-, XPD-, LEED- und STM-Daten. Das Standard-Verfahren für die Graphen Synthese ist der CVD-Prozess, der auch für Rh-Substrate angewendet wird. Ein direkter Vergleich von Graphenschichen, die mittels CVD bzw. LPD präpariert wurden, fand in Referenz [4.1] nicht statt und wurde daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

Um den Vergleich der beiden Präparationsmethoden LPD und CVD unter möglichst identischen Voraussetzungen durchzuführen, wurde der gleiche Precursor (Aceton) in beiden Verfahren eingesetzt. Da die Messungen am selben Gerät durchgeführt wurden, konnten auch die gleichen Parameter für die Messungen verwendet werden und so die Ergebnisse für die CVD-Präparation direkt mit der von der LPD-Methode in der Hinsicht verglichen werden, dass einzig die Art und Weise der Kohlenstoffzufuhr in beiden Fällen unterschiedlich war. Für die LPD-Methode wurden die Messdaten der Publikation [4.1] verwendet.

Wie auch bei der LPD-Methode erfolgte vor dem CVD-Prozess zunächst eine Reinigungsprozedur einer Rh(111)/YSZ/Si(111)-Probe durch abwechselndes Argon-Sputtern und Heizen, bis die mittels XPS bestimmte Kohlenstoff- und Sauerstoffsignale an der Detektionsgrenze lagen. Dann wurde die Probe auf etwa 1000 K geheizt und im Rahmen eines klassischen CVD-Prozesses gasförmigem Aceton ausgesetzt. Die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche wurde anschließend mittels XPS bestimmt, neben den Rh-Signalen des Substrats wurde lediglich Kohlenstoff auf der Probenoberfläche detektiert, siehe Abbildung 8 in [4.5]. Der LEED-Halbraumscan und die zugehörige Polarverteilung entlang der [$\overline{112}$]-Symmetrieachse zeigten eine deutliche Überstrukturbildung, siehe Abbildung 10 in [4.5]. Diese ausgeprägten Satellitenstrukturen waren aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Rh-Substrat und der Reflexe spiegelte die zu erwartende 12x12/11x11 Überstruktur wider. Diese vorhandene

Ordnung an der Oberfläche in Kombination mit der chemischen Analyse durch XPS (d.h. ausschließlich Kohlenstoff und Rhodium), ergab den Nachweis für Graphen [4.5]. Da die Probenoberfläche frei von Sauerstoff war, wurde die Beobachtung von Roth *et al.* [4.6] gestützt, dass auch eine sauerstoffhaltige Verbindung (3-Pentanone in Referenz Roth *et al.*) als Precursor für den CVD-Prozess verwendet werden kann.

Bei dem Vergleich der beiden Proben, die durch den CVD-Prozess bzw. durch die LPD-Methode präpariert wurden, stimmten in den LEED-Polarscans entlang der $[\overline{11}2]$ -Symmetrieachse die Reflexe sowohl hinsichtlich der Position als auch hinsichtlich der relativen Intensitätsverteilung nahezu überein. Die Intensitäten hängen durch I-V Effekte z.B. auch wesentlich von dem Graphen-Substrat-Abstand und der Korrugation ab. Die starke Ähnlichkeit der gemessenen Intensitätsverteilungen bei beiden Proben lässt darauf schließen, dass die vorliegenden Graphenfilme nahezu identisch sind, und die beiden Verfahren – LPD und CVD – zu Graphenschichten gleicher Qualität führen.

Mit XPD wurde die Dämpfung des Rh-MVV Signals durch die Graphenschicht, die mittels des CVD-Prozesses präpariert wurde, bestimmt. Dies ergab eine Graphenschichtdicke von 0.9 Monolagen, siehe Abbildung 9 in [4.5]. Zusätzlich wurde auch das durch die Wirkungsquerschnitte [4.7] normierte Intensitätsverhältnis C-1s zu Rh-3d berechnet, dieses beträgt 0.41. In einer Studie von Roth *et al.* [4.6] wurde für eine Monolage (genauer: 96% einer Monolage) Graphen auf Rhodium ein Wert von 0.40 ermittelt [4.5-6, 4.8], so dass die Graphenbedeckung auf Grundlage dieser beiden komplementären Verfahren zwischen 0.90 und 1.03 ML, im Mittel also zu 0.97 ML, abgeschätzt werden konnte. Da auch die Graphenprobe, die mittels LPD präpariert wurde, eine Monolagenbedeckung zeigte [4.1], sind auch hinsichtlich der Filmdicke keine merklichen Unterschiede zwischen den beiden Präparationsmethoden erkennbar.

Am Beispiel der Graphen-Synthese auf Rh(111) konnte demnach gezeigt werden, dass die Methode der Flüssigphasenabscheidung ebenso gut geeignet ist wie der Standard CVD-Prozess. Der Vorteil der Flüssigphasenabscheidung liegt darin, dass kein Precursor in die Prozesskammer, in der das spätere Tempern stattfindet, eingebracht wird und diese Kammer dadurch auch weniger kontaminiert wird. Dies weckt besonders für künftige industrielle Anwendungen großes Interesse. Da es sich bei dem Graphenwachstum auf Rh(111) um ein stark wechselwirkendes System handelt, stellte sich die Frage, wie die Graphensynthese mittels der Flüssigphasenabscheidung bei schwacher Substrat-Wechselwirkung sein wird.

Pt(111)

Durch die im Vergleich zu Rhodium deutlich schwächere Wechselwirkung zwischen Graphen und einer Pt(111)-Oberfläche wurde die Stabilität der einzelnen Graphen-Domänen in Abhängigkeit von ihrer Orientierung zum Substratgitter und in Abhängigkeit von der Probentemperatur untersucht.

Graphen auf Platin Pt(111) ist ein bereits sehr extensiv untersuchtes System [4.9], wobei für die Synthese in der Regel das CVD-Standardverfahren zum Einsatz kommt. Bereits 1992 wurde eine Monolage von Graphit (heute würde dies als Graphen bezeichnet werden) auf

Pt(111) präpariert und das Wachstum mittels STM ortsaufgelöst untersucht [4.10]. Wegen der vorliegenden Gittermetrik, dem Quotienten der Gitterkonstanen von Graphen und Platin¹ (2.46 Å bzw. 2.77 Å), ist die Bildung einer Überstrukturzelle von 9x9/8x8 möglich. Da hierfür keine Verdrehung der Gitter zueinander auftritt, wird diese als R0° Domäne bezeichnet. Durch die geringe Wechselwirkung des Graphens mit dem Platin liegt einerseits ein großer Grenzflächenabstand zwischen Graphen und Substrat vor, und andererseits ermöglicht diese geringe Wechselwirkung das Ausbilden von gedrehten Graphen-Domänen. Von Sutter *et al.* wurden unter anderem folgende Rotationen des Graphen-Gitters beobachtet: $\sqrt{44} \times \sqrt{44}$ R15°, 3x3R0° und $\sqrt{52} \times \sqrt{52}$ R14° [4.11].

Gegenüber einem CVD-Prozess hat die hier durchgeführte Flüssigphasenabscheidung LPD den bereits erwähnten Vorteil, dass sich die Präparation in mehrere Heizschritte aufteilen lässt und so die temperaturabhängige Formierung des Graphenfilms beobachtet werden kann.

Zunächst wurde durch mehrfaches Argon-Sputtern des Kristalls und anschließendem Heizen (u.a. auch in Sauerstoffatmosphäre von 10^{-7} mbar O₂), wiederum eine atomar saubere Referenzoberfläche erreicht, wobei das Kriterium erneut war, dass die C-1s- und O-1s-Signale nahe an der Detektionsgrenze im XPS lagen. Auf das ex situ-Spülen der Probe mit Aceton als Precursor folgten mehrere Heizschritte, wobei die Temperatur kontinuierlich erhöht wurde. Da ab einer Temperatur von 900 K mittels XPS kein Sauerstoff mehr detektiert wurde, stellte sich die Frage, in welcher Ordnung der gemessene Kohlenstoff vorliege. In einem LEED-Halbraumscan hob sich neben den Pt(111)-Reflexen eine Ringstruktur aus dem Untergrund hervor, siehe Abbildung 6 (b) in Referenz [4.5]. Der Radius der Ringstruktur passt – in Relation zu den Pt(111)-Reflexen wegen der Gittermetrik – zu dem reziproken Gitter von Graphen. Da keine diskreten Graphen-Reflexe, sondern eine Ringstruktur auftrat, ist ein Vorliegen von einzelnen Graphen-Domänen mit jeweils beliebiger azimutaler Orientierung zum Substrat abzuleiten. Wie aus Abbildung 6 (c) [4.5] ersichtlich, führte ein zeitlich ausgedehntes Tempern bei einer um ~90 K höheren Temperatur dazu, dass im LEED-Beugungsbild der Ring sich in einzelne Segmente aufteilte. Diese Segmente zeigten mehr Intensität und gleichzeitig nahm das Untergrundrauschen deutlich ab. Eine Betrachtung der Azimutalverteilung der Ringsegmente wies auf das Ausbilden von Graphen-Domänen mit einer Rotation von ± 23° und 0° bezüglich des Pt(111)-Substrats hin. Das Heizen auf über 1050 K führte schließlich zu einem Verschwinden der 0°-Domänen und nur die ± 23°-Domänen blieben bestehen, vergleiche Abbildung 6 (d) [4.5]. Für eine quantitative Analyse wurden aus den LEED Messungen die jeweiligen Intensitäten für die Reflexe der R0°- und R±23°-Domänen extrahiert und deren Quotienten gebildet, siehe Abbildung 4.2 (c). Über einen Vergleich dieses Quotienten mit dem Temperaturverlauf des C-Gehalts, dargestellt in Abbildung 4.2 (b), lässt sich entscheiden, ob die R0° Domänen desorbieren oder sich in ± 23°-Domänen umordnen. Dafür muss allerdings zunächst die Filmdicke der Graphenschicht erörtert werden.

Die Dicke der Graphen-Schicht lässt sich durch Dämpfung mittels Pt-4f-XPD und durch einen Vergleich mit der Formel

$$\frac{I_{Graphen}(\vartheta)}{I_{Referenz}(\vartheta)} = \exp\left(-\frac{d}{\lambda\cos\vartheta}\right)$$

¹ Gitterkonstante von Platin: 3.92 Å; Gitterkonstante von Pt(111)-Oberfläche: 3.92 Å/ $\sqrt{2}$ = 2.77 Å

bestimmen. Für die Anwendung dieser Formel wird die freie Weglänge λ in Graphen benötigt. Für Graphit ergibt sich für die kinetische Energie der emittierten Elektronen aus einem Pt-4f-Orbital bei Al-K α Anregung eine freie Weglänge von $\lambda(1412 \text{ eV})=27.8$ Å [4.12]. Für Graphen wird näherungsweise die gleiche freie Weglänge angenommen und, ebenfalls näherungsweise, die nominelle Dicke einer Monolage als der c-Achsenabstand der Basalebenen in Graphit definiert, d.h. d=3.35 Å [4.13]. Abbildung 4.2 (a) zeigt die Winkelabhängigkeit der durch den Graphenfilm verursachten Dämpfung des Pt-4f-Signals nach dem Heizen der Probe auf etwa 1000 K. Die Übereinstimmung zu der berechneten Dämpfung lässt auf das Vorliegen einer Monolagenbedeckung für Graphen schließen.

Um bei jedem Heizschritt die Veränderung der Filmdicke zu bestimmen, wurde im Folgenden der Quotient aus Kohlenstoff- zu Substratsignal (C-1s zu Pt-4f) betrachtet, siehe Abbildung 4.2 (b). Innerhalb des Temperaturintervalls von 930 K bis 990 K, den Heizschritten 10 bis 19 in Abbildung 4.2 (b), lag dieses Verhältnis konstant bei 0.4. Die in Abbildung 4.2 (a) diskutierte XPD-Messung bei etwa 1000 K gehörte auch zu diesem Temperaturintervall und daher lag in diesem Bereich die Graphenmonolage vor. Für niedrigere Temperaturen war das atomare C:Pt Verhältnis größer, damit lag eine größere Filmdicke vor. Bei Temperaturen oberhalb von 1050 K reduzierte sich das Verhältnis, dabei unterschritt die mittlere Filmdicke eine Monolage und damit konnte der Graphenfilm nicht mehr vollständig deckend sein [4.5].



Abbildung 4.2: a) Bestimmung der Graphenschichtdicke: Quotient der XPD-Intensitäten von Pt-4f der Graphenprobe nach dem Heizen bei etwa 1000 K und der XPD-Intensitäten der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Zum Vergleich die theoretische Dämpfung durch eine Graphen Monolage. b) Das Kohlenstoff- zu Substratsignal als Abschätzung für die Dicke des Graphenfilmes. c) Verhältnis der R0°-Domänen zu den R±23° Domänen (siehe Text). Nach Referenz [4.5].

Aus den LEED-Daten wurde das Verhältnis der R0°- zu R±23°-Domänen bestimmt, siehe Abbildung 4.2 (c). Im Temperaturintervall 930 K bis 990 K, in dem eine Monolagenbedeckung vorlag, war die Intensität von den R0°-Domänen etwa doppelt so groß wie von den R±23° gedrehten Domänen. Beim Erreichen von Temperaturen oberhalb von 1050 K nahm die Graphenbedeckung sprunghaft ab und die nicht-gedrehten Graphen-Domänen (R0°) waren verschwunden. Daher ließ sich folgern, dass die nicht-gedrehten Domänen weniger stabil bei hohen Temperaturen sind. Das Heizen auf ~1050 K – siehe Heizschritt 21 in Abbildung 4.2 (b) und (c) – führte zu einem Verschwinden der R0° Domänen, denn gleichzeitig fand eine

Reduktion des C-1s:Pt-4f Verhältnisses statt. Da eine Verringerung der Filmdicke bei einer Monolage nicht möglich ist, musste mit der Veränderung des C-1s:Pt-4f Verhältnisses die Bedeckung der Probenoberfläche mit Graphen verringert haben. Demnach passt die Vorstellung, dass sich die R0° Domänen von der Probe desorbieren eher als eine Umorientierung dieser zu R±23° Domänen, da im letzten Fall das C-1s:Pt-4f Verhältnis in Abbildung 4.2 (b) konstant bleiben müsste [4.5]. In weiteren Studien wäre mit raumauflösenden Methoden wie STM eine detailliertere Analysen der Domänenverteilung möglich.

Die Stabilität der einzelnen Domänen ließ sich in einem einfachen Modell durch die Orbital-Überlappung zwischen Substrat und Kohlenstoff, wie in Abbildung 7 in Referenz [4.5] dargestellt, zumindest in qualitativer Weise begründen. Bei dem Pt-Substrat wechselwirkt jeweils ein 5d_{z²} Orbital mit dem 2p_z Orbital eines Kohlenstoffatoms. Der Grad des Überlapps ist dabei ein Maß für die Stärke der kovalenten Bindung. Durch die schwache Wechselwirkung zum Substrat und dem großen Graphen-Substrat-Abstand ergibt sich, dass die Pt 5d_{z²} und C 2p_z Orbital nur überlappen, wenn die C-Atome direkt über einem Pt-Atom liegen. Dies tritt genau an sogenannten Top-Positionen in der Überstrukturzelle ein. Demnach liegt auch nur für die Top-Positionen eine kovalente Bindung zum Substrat vor und die Anhaftung der Domäne findet hauptsächlich über diese statt. Für die R0°-Domäne gibt es vier Top-Positionen bei einer Überstrukturzelle von 64 Atomen. Da bei der R±23°-Domäne auch vier Top-Positionen bei nur 19 Atomen vorliegen, existieren pro Fläche mehr Bindungen zum Substrat, und dies führt wahrscheinlich zu einer größeren Temperaturstabilität dieser Domänen [4.5].

Zwischen einem Graphenfilm und einem Pt(111)-Substrat liegt eine schwache Wechselwirkung vor, trotzdem konnte mit der Flüssigphasenabscheidung eine erfolgreiche Graphensynthese auf diesem Substrat erreicht werden. Wegen der schwachen Wechselwirkung war jedoch eine lange Heizzeit und eine hohe Temperatur notwendig; die CVD-Prozesse werden bei höheren Temperaturen durchgeführt, so dass eine kleine Dosis genügt, die bei hohem Druck in wenigen Sekunden erreicht ist [4.9]. Würde nach der Flüssigphasenabscheidung direkt bei ~1000 K getempert, wäre wohl auch diese Methode deutlich schneller und effektiver, wobei hier explizit darauf verzichtet wurde, um die Temperaturabhängigkeit der Domänenverteilung zu untersuchen.

Ni(111)

Das Graphenwachstum wurde auf Ni(111)-Oberflächen des Schichtsystems Ni(111)/YSZ/Si(111) untersucht. Auch hier wurde ähnlich wie im Fall des Rh(111) der CVD-Prozess mit dem LPD-Verfahren verglichen, wobei als Precursoren Propen bzw. Aceton verwendet wurden.

Nach dem CVD-Verfahren ergab die XPS-Messung ein Verhältnis von atomarem Kohlenstoff zu Nickel von 0.77 (C-1s : Ni-2p). Dieser Wert war fast doppelt so groß wie bei Graphen auf Rhodium (C-1s : Rh-3d = 0.41) [4.5]. Jedoch resultierte dieser hohe Wert von der geringeren

und nicht etwa von einem deutlich höheren Kohlenstoffgehalt an der Probenoberfläche. Ein weiteres Resultat war, dass die Probenoberfläche – im Rahmen der Messgenauigkeit – frei von Sauerstoff war. Bei einer Fermi-Fläche (FSM) lagen an den sechs Dirac-Punkten bei 1.703 Å⁻¹ Intensitätsmaxima vor. Der Nachweis von Graphen war damit erfolgt. Allerdings konnte wiederum die energetische Auflösung des vorhandenen Aufbaus keinen Rückschluss auf die Dotierung des Graphens liefern [4.5].

Mit LEED wurden Beugungsbilder vor und nach der CVD-Synthese gemessen und diese waren bezüglich der Reflexlage aufgrund der nahezu identischen Gitterkonstanten der Ni(111)-Oberfläche und des Graphens nicht voneinander zu unterscheiden. Das Vorliegen eines Graphenfilmes auf dem Ni(111) Substrat zeigte sich nur durch eine Umkehrung des Intensitätsverhältnisses zwischen den (0,0) und (1,0) Reflexen. Das Fehlen von Satelliten-Reflexen, wie sie bei dem Vorliegen von Graphen auf den anderen bereits diskutierten Substraten auftraten, konnte durch das Vorliegen einer 1x1 Überstruktur (wegen nahezu gleichen Gitterkonstanten) erklärt werden.

Abbildung 14 in Referenz [4.5] zeigt die XPD-basierte winkelabhängige Dämpfung des Ni-2p Signals durch den Graphenfilm. Die Modellierung der gemessenen Dämpfung ergab entweder eine homogene Filmdicke von 1.25 Monolagen Graphen oder inhomogene Filme, z.B. eine halbe Bedeckung der Ni-Probenoberfläche mit 2.5 Monolagen. Bei den inhomogenen Filmen standen die gemessenen und modellierten Dämpfungswerte für große θ -Winkel im Widerspruch, daher ist von einem relativ homogenen Graphenfilm von etwa einer Monolage und einer großflächigen Substratbedeckung auszugehen. [4.5].

Zusätzlich wurde die Graphenpräparation auf Ni(111) auch mit der Flüssigphasenabscheidung LPD getestet. Dabei lag auch nach dem Tempern der Probe auf etwa 1000 K noch Sauerstoff vor. Auch wenn dessen Konzentration gering war (auf ein Sauerstoffatom kamen 7 bis 10 Kohlenstoffatome) genügte diese Verunreinigung, um ein reines Graphenwachstum zu verhindern. Die LEED-Darstellungen zeigten mitunter Überstrukturen von Sauerstoff und/oder eine Carbid-Phase, siehe Abbildung 12 in [4.5]. Durch die 1x1 Überstruktur lagen bei den LEED-Daten die Ni(111) und Graphene Reflexe übereinander und ein Nachweis von Graphen war nicht direkt möglich. Trotz der Überstrukturen von Sauerstoff und/oder Carbid-Phase könnten in diesen Fällen auch Graphen-Strukturen vorgelegen haben. Bei einer Probe war der Nachweis von Graphen gelungen, dieser wird am Ende des folgenden Exkurses dargestellt.

Exkurs: Transfer von Graphen auf einen Isolator

Das erfolgreiche Graphenwachstum auf Nickel durch eine CVD-Synthese fand auf einer lediglich 150 nm dicken Ni(111) Schicht statt, unter der sich ein dünner Isolator Film befand. Dieser Isolator-Film war Yttria stabilisiertes Zirkonoxid und wird im Folgenden als YSZ-Film bezeichnet. Die Schichtenabfolge der Probe kann demnach als Graphen/Ni(111)/YSZ/Si(111) beschrieben werden. Durch das Ätzen dieser Probe mit FeCl₃ wurde die Nickel-Schicht

aufgelöst und der Graphenfilm blieb auf der YSZ-Schicht liegen. Da YSZ ein Isolator ist, wurde durch das Ätzen ein Transfer des Graphens auf einen Isolator durchgeführt.



Abbildung 4.3: Fermi-Fläche (He-I, $\hbar \omega$ = 21.2 eV) von (a) Ni(111) und Graphen auf (b) Ni(111) und (c) nach dem Transfer auf YSZ. Die Synthese erfolgte mittels des CVD-Prozesses. Nach [4.14].



Abbildung 4.4: Graphen auf YSZ. (a) Ausschnitt der Fermi-Fläche (He-I, $\hbar \omega = 21.2 \text{ eV}$) und (b) LEED-Halbraumscan von Graphen auf YSZ. Die Präparation des Graphens erfolgte zunächst mittels Flüssigphasenabscheidung auf einem Nickelfilm mit anschließendem Transfer auf YSZ. Die Beugungsmaxima bzw. die Anteile der Dirac-Punkte von R0° und R±24°-Graphen-Domänen sind durch Pfeile (grün bzw. rot) hervorgehoben. Daten entnommen aus [4.14,4.15].

Der Nickel-Film wurde durch das Ätzen vollständig entfernt, da mit XPS der atomare Nickel-Anteil bei nur einem Promille und damit nahe der an Detektionsgrenze lag. Desweiteren wurden mit XPS Kohlenstoff und die Elemente O, Zr, Y nachgewiesen, wobei letztere die Bestandteile der YSZ-Schicht sind. Ein Graphenfilm lag offensichtlich vor, da bei der Fermi-Fläche Intensitätsmaxima an den Dirac-Punkten zu erkennen waren, siehe in Abbildung 4.3 (c). Im Gegensatz zu den Fermi-Flächen von Graphen auf Übergangsmetallen, waren diese Fermi-Fläche untergrundsfrei, d.h. es lagen keine Intensitätsbeiträge vom Substrat vor, da YSZ als Isolator keine Zustandsdichten bei der Fermi-Energie aufweist. Die auf YSZ liegende Graphenschicht kann somit als freistehend angesehen werden. Es liegt also eine Situation vor, wie sie für Anwendungen in der Nanoelektronik benötigt wird.

Eine Nickel-Probe, auf der mittels der LPD-Methode versucht wurde eine Graphen-Schicht zu präparieren, wurde ebenfalls geätzt und so die Nickel-Schicht entfernt. Das LEED-Beugungsbild vor dem Ätzen zeigte Reflexe vom Nickel-Substrat und zusätzliche R±24°-Domänen von Graphen. Desweiteren konnte das Vorliegen von R0°-Graphendomänen alleine auf Basis der LEED-Daten nicht ausgeschlossen werden, da deren Reflex mit dem Substratreflex übereinstimmt. Nach dem Ätzen wurden im LEED-Beugungsbild, siehe Abbildung 4.4 (b), weitere Reflexe sichtbar, die durch die größere Einheitszelle der YSZ-Schicht bedingt waren. Da weiterhin die R0° und R±24°-Reflexe erkennbar waren, obwohl kein Nickel mehr vorhanden war, konnten diese Reflexe dem Graphen zugeordnet werden. Die Existenz von R0°-Graphendomänen wird auch zweifelsfrei durch die Beobachtung der entsprechenden Dirac-Punkte im FSM belegt, siehe Abbildung 4.4 (a).

Mit der Flüssigphasenabscheidung ist somit auch ein Graphenwachstum auf Nickel möglich. Hier wurden allerdings im Gegensatz zum CVD-Prozess mehrere Domänenorientierungen beobachtet, daher war der Graphenfilm nicht ausschließlich zum Substratgitter ausgerichtet. Da nach jeder durchgeführten Flüssigphasenabscheidung auf Nickel die LEED-Beugungsbilder sehr unterschiedlich aussahen und sich durch die unerwünschten Überstrukturen von Sauerstoff und/oder zusätzlichen Carbid-Phasen auszeichneten, ist bei dem sauerstoffaffinen Nickel Substrat die Flüssigphasenabscheidung nicht bzw. nur bedingt zu empfehlen. Der CVD-Prozess liefert hier bessere und vor allem reproduzierbare Ergebnisse. Der gezeigte Transferprozess auf der Basis von CVD-präpariertem Graphen auf Ni(111) ist ideal für elektronische Anwendungen.

Ir(111)

Desweiteren umfasst diese Publikation [4.5] das Graphenwachstum auf Iridium mittels der Flüssigphasenabscheidung, für Details sei auf die vorangehende Publikation [4.2] verwiesen. Zusätzlich wurde in Referenz [4.5] die Frage untersucht, ob es bei dem LPD-Verfahren außer dem Spülvorgang mit dem Precursor Aceton eine weitere Kohlenstoffquelle geben könnte. Dazu wurden alle Schritte analog zu einem LPD-Verfahren durchgeführt mit dem Unterschied, dass die Probe nicht mit einem Precursor gespült wurde. Dies wurde an einem Ir-Substrat als Modellsystem durchgeführt. Ausgangspunkt war eine atomar saubere Ir-Probe. Nachdem die Probe zehn Sekunden *ex situ* war, d.h. eine Zeitspanne, die sonst für das Spülen mit dem Precursor benötigt wird, ergab eine XPS Messung einen hohen Sauerstoff-Gehalt von 20%, wobei sich das Kohlenstoff-Signal allerdings nur marginal um 1% erhöhte. Daher bildete sich während der zehn Sekunden in *ex situ* wahrscheinlich ein Wasserfilm auf 72

der Probenoberfläche. Ein Tempern der Probe bei 925 K reduzierte den vorliegenden Sauerstoff-Gehalt; sowohl der Sauerstoff- als auch der Kohlenstoff-Gehalt lagen anschließend bei 5 at-%. Da für eine Graphen-Monolage 35 at-% Kohlenstoff notwendig ist, die z.B. mit der LPD-Methode und dem Precursor Aceton erreicht wurde, fehlte ohne den Precursor die eigentliche Kohlenstoffquelle. Auch im LEED-Beugungsbild fehlten die für Graphen typischen Reflexe. Die quantitative Analyse der LEED-Intensitäten ergab eine Obergrenze von 0.01-0.02 Monolagen Graphen für diesen "*Carbon from elsewhere"*-Test.

Somit konnte ein Graphenwachstum durch weitere Kohlenstoffquellen ausgeschlossen werden, insbesondere gilt dies für intrinsischen Kohlenstoff (d.h. in dem Probenvolumen gelöster Kohlenstoff) [4.5].

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse der Arbeit [4.5] derart einordnen, dass die Flüssigphasenabscheidung ein erfolgreiches Syntheseverfahren für Graphen auf einer Vielzahl von Substraten (Rh(111), Ir(111), Pt(111)) darstellt. Durch die Metalloberfläche als Katalysator findet eine Zersetzung des Precursors beim Tempern im UHV statt. Nach Referenz [4.1] sind in Abhängigkeit der Tempertemperatur mehrere Wachstumsphasen zu unterscheiden, so genügen bei Rh(111) bereits ~600 K, um eine vollständige Desorption von Sauerstoffverbindungen herbeizurufen und erst bei 900 bis 1000 K formiert sich der Kohlenstoff zu einem Graphen-Gitter. Ein direkter Vergleich der Graphenfilme auf Rh(111), die mittels des CVD-Prozesses bzw. der Flüssigphasenabscheidung synthetisiert wurden, offenbarte keine wesentlichen Unterschiede. Auch für die Flüssigphasenabscheidung von Graphen auf Ir(111) und Pt(111) sind die Beugungsbilder in Übereinstimmung mit den Graphenfilmen, die von anderen Gruppen mit dem CVD-Prozess hergestellt wurden [4.5]. Daher stellt die Flüssigphasenabscheidung eine Alternative zum CVD-Prozess dar, deren Vorteile u.a. im abschließenden Kapitel skizziert werden.
4.3 Graphenwachstum durch Kohlenstoffzufuhr mittels eines Fingerabdrucks

Graphene from fingerprints: Exhausting the performance of liquid precursor deposition
 F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, K. Jacobs
 Langmuir 30 (2014) 6114
 APPENDIX A.3

Ausgangspunkt für diese Publikation war die erfolgreiche Graphen-Synthese durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung auf einer Vielzahl von Metallsubstraten wie Rhodium [4.1], Iridium [4.2] und Platin [4.5]. Bei dieser Präparationsmethode wurden als Precursoren Lösungsmittel mit dem üblichen Laborstandard bzgl. der chemischen Reinheit verwendet. Da für den CVD-Prozess bereits bekannt war, dass dieser auch durch das Verdampfen von sehr "exotischen" Kohlenstoffquellen, wie z.B. Kunststoffe, Gras, Schokolade oder anderen Abfall- oder Alltagsprodukten, zu einem Graphenwachstum führt [4.16], stellte sich die Frage, ob auch bei der Methode der Flüssigphasenabscheidung auf beliebige Kohlenstoffquellen zurückgegriffen werden kann. Um die Flüssigphasenabscheidung unter sehr extremen Ausgangsbedingungen zu testen, wurde in der vorliegenden Arbeit "Graphene from fingerprints: Exhausting the performance of liquid precursor deposition" ein Precursor verwendet, der in üblichen Experimenten (vor allem in der Oberflächenphysik) eher ein Tabu darstellt, nämlich ein menschlicher Fingerabdruck. Durch leichtes Berühren der Probenoberfläche wird somit ein Gemisch aus einer Vielzahl von unterschiedlichen biochemischen Kohlenstoffverbindungen (Fettsäuren, Ascorbinsäure, Harnsäure usw.) sowie im Schweiß enthaltene Salze und Wasser auf die Probe aufgebracht.

Das Graphenwachstum mittels des LPD-Verfahrens unter Verwendung des Fingerabdrucks als Kohlenstoffquelle wurde auf zwei unterschiedlichen Substraten, Rh(111) und Ir(111), durchgeführt und mit entsprechenden Referenzmessungen unter Verwendung der synthetischen Precursoren Acetaldehyd und Aceton verglichen. Die Tatsache, dass nahezu deckungsgleiches Datenmaterial vorliegt, lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Wahl des Precursors und damit insbesondere die chemische Reinheit des verwendeten Lösungsmittels für die Flüssigphasenabscheidung nur eine untergeordnete Rolle spielt, d.h. die primäre Aufgabe des Precursor besteht lediglich darin, Kohlenstoff zur Verfügung zu stellen [4.17].

Die Daten für die Flüssigphasenabscheidung auf Rhodium auf Basis des Precursors Acetaldehyd und die Graphen-Synthese durch einen Fingerabdruck wurden der Referenz [4.1] entnommen. Desweiteren wurde das Graphenwachstum durch einen Fingerabdruck auch für das Substrat Iridium Ir(111) gezeigt und mit dem Resultat der Flüssigphasenabscheidung mit dem synthetischen Precursor Aceton verglichen [4.18].



Abbildung 4.5: (a) XPS Übersichtsspektrum einer atomar sauberen Ir(111)/YSZ/Si(111)-Probe bzw. nach der Graphen-Synthese durch einen Fingerabdruck. (b) Die Sauerstoff- und (c) die Kohlenstoff-Spektren für die Präparation mittels Flüssigphasenabscheidung des Precursors Aceton (oben) und des Fingerabdrucks (unten), jeweils nach einem Tempern auf 1000 K. Nach [4.5,4.14,4.18].

In Referenz [4.1] wurde nach dem Aufbringen des Fingerabdrucks auf der Rh(111)/YSZ/Si(111)-Probe und kurzem Ausgasen diese auf eine Temperatur von etwa

1000 K geheizt. Danach zeigten die XPS Daten keine Signale von O, Na, Cl oder N; siehe Abbildung 2 in [4.18]. Das Fehlen dieser für biologische Verbindungen typischen Elemente ist ein Hinweis auf eine Zersetzung der biologischen Verbindungen. Die chemische Zusammensetzung dieser Probe glich der Graphen Probe, die mittels des synthetischen Precursors Acetaldehyd im LPD-Verfahren synthetisiert wurde.

Ebenso wurde ein Fingerabdruck auf Iridium untersucht. Hier jedoch wurde zunächst die Ir(111)/YSZ/Si(111)-Probe im UHV durch Zyklen von Argon-Sputtern und Heizen gereinigt, um ein späteres Graphenwachstum durch intrinsischen Kohlenstoff auszuschließen. Nach der Dekorierung der Probenoberfläche mit einem Fingerabdruck folgte eine zwölfstündige Ausgasphase im Vakuum. Daran schloss sich ein Heizprozess an, dazu wurde die Probentemperatur in Schritten von 50 bis 100 K auf etwa 1000 K erhöht [4.18]. Eine XPS Messung ergab, dass auch hier die Elemente Na, Cl und N unterhalb der Detektionsgrenze lagen, siehe Abbildung 4.5 (a). Analog zur Flüssigphasenabscheidung mit Aceton lag auch bei dem Fingerabdruck nach dem Tempern auf ungefähr 1000 K kein Sauerstoff mehr vor, wie in Abbildung 4.5 (b) gezeigt. Der C-1s Peak hatte eine vergleichbare Intensität wie das C-1s Signal einer Probe, die mit der Flüssigphasenabscheidung durch Aceton präpariert wurde und ebenfalls getempert wurde.

Um Graphen nachzuweisen wurde die Ordnung an der Probenoberfläche mittels LEED-Beugung untersucht. So wurde in Referenz [4.1] anhand der beobachteten Überstrukturreflexe nachgewiesen, dass das Tempern nach dem Aufbringen eines menschlichen Fingerabdrucks auf eine Rhodium Oberfläche zu Graphen führte. Analog wurde für den Fingerabdruck auf einem Iridium Substrat verfahren und nach dem Tempern zeigten die Satelliten-Reflexe das Vorliegen von Graphen [4.18].

Unabhängig, ob der Kohlenstoff mittels Flüssigphasenabscheidung mit dem Precursor Aceton oder mit dem Fingerabdruck erfolgte, ergab sich nach dem Tempern auf etwa 1000 K Satellitenreflexe und aus deren Position ließ sich auf das Vorliegen von Graphen schließen. Es lag eine 10x10/9x9-Überstrukturzelle vor. In beiden Fällen sind die Beugungsdaten sehr ähnlich, insbesondere stimmen die Positionen der Reflexe überein, dies ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Zusätzlich wurde eine Differenzenbildung der beiden Messungen durchgeführt; da unterschiedliche Schrittweiten verwendet wurden, fand hierfür zunächst eine Mittelung über drei Kanäle ($\Delta q/b_{10}$ Positionen) statt. Unterschiede in der Qualität und Größe der Graphen-Domänen, sowie deren Bedeckungsgrand spiegeln sich nur in den Intensitäten wider [4.19]. Da die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden Proben – und damit den beiden Verfahren – sehr gering ausfallen, ist von einer ähnlichen Qualität des Graphenfilms in beiden Fällen auszugehen.



Abbildung 4.6: LEED-Profile (E_0 =45 eV) für Graphen auf Ir(111)/YSZ/Si(111) entlang der [$\overline{1}\overline{1}2$]-Richtung. Geringe Unterschiede liegen bei den betrachteten Fällen vor: Aceton bzw. Fingerabdruck als Precursor. Differenz über drei Kanäle gemittelt, wobei die *Aceton*-Kurve mit 0.9 skaliert wurde. Nach [4.18].

Für das Rhodium- und Iridiumsubstrat ergaben die XPD-Messungen der Substratsignale eine Dämpfung durch die Graphenschicht, die etwa einer Monolagen-Bedeckung entsprach, siehe Abbildung 4 in [4.18]. Zusätzlich wurde für Graphen auf Iridium auch die Fermi-Fläche gemessen, siehe Abbildung 5 in [4.18]. Da in dieser Fermi-Fläche Intensitätsmaxima an den sechs Dirac-Punkten deutlich erkennbar waren, diente diese Messung als weiterer Nachweis für das Vorliegen von Graphen [4.18].

In der vorliegenden Publikation wurde das Wachstum von Graphen durch eine Kontamination der Probenoberfläche mit einem Fingerabdruck durchgeführt. Bereits in der Referenz [4.16] wurde ein Graphenwachstum aus ungewöhnlichen Kohlenstoffquellen (z.B. Schokolade, Insekt) gezeigt, aber diese befanden sich auf der Probenrückseite während das Graphenwachstum auf der Vorderseite der Probe untersucht wurde. Hier wurde die Kontamination durch einen Fingerabdruck direkt auf der Seite der Probe aufgebracht, auf der anschließend das Graphen detektiert wurde. Die Erkenntnis von den Experimenten zum Fingerabdruck war, dass das Graphen nicht nur durch Kohlenstoffquellen jeglicher Art wächst, sondern sich auch – hier für einen Fingerabdruck nachgewiesen – aus einer Kontamination auf der Probenoberfläche selbst organisiert [4.18].

Da anhand des Datenmaterials nicht zu erkennen war, durch welchen Precursor – Fingerabdruck oder Aceton bzw. Acetaldehyd – ein Graphenfilm entsteht, muss die Selbstorganisation zu einem Graphenfilm sehr unempfindlich bezüglich der Wahl des eingesetzten Precursors sein. Für die Graphen-Synthese mittels der Flüssigphasenabscheidung wurde bereits oben diskutiert, dass ein kohlenstoffhaltiger Precursor notwendig ist. Diese Extremtests mit den Fingerabdrücken demonstrieren die Robustheit der Methode der Flüssigphasenabscheidung. Daher lässt sich folgern, dass eine chemische Reinheit des synthetischen Precursors bei Flüssigphasenabscheidung keine zwingende Randbedingung darstellt.

4.4 Graphenwachstum auf Ag(001) mit der LPD Methode

Liquid-source growth of graphene on Ag(001)
 S.Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller
 Phys.Status Solidi B, 8 (2015) 1689
 APPENDIX A.4

Nachdem in den vorangegangenen Arbeiten dargelegt wurde, dass das Graphenwachstum durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung (LPD) nahezu gleichwertige Ergebnisse liefert wie im Falle des klassischen CVD-Verfahrens [4.2,4.5], stellte sich die Frage, inwieweit die Notwendigkeit für das alternative LPD-Verfahren bestehe, zumal das LPD-Verfahren für sauerstoffaffine Oberflächen wie Ni(111) eher ungeeignet ist. In der Arbeit *"Liquid-source growth of graphene on Ag(001)"* konnte gezeigt werden, dass das LPD-Verfahren dem CVD-Verfahren genau dann überlegen ist, wenn ein Graphenwachstum auf Oberflächen mit der geringsten Graphen-Metall-Wechselwirkung (d.h. kaum kovalente, sondern hauptsächlich Van-der-Waals-artige Grenzflächenbindungen) angestrebt wird. Solche Systeme sind besonders für Transferprozesse auf z.B. Isolatoroberflächen von großem Interesse, da weniger starke Grenzflächenbindungen die Gefahr einer transfer-induzierter Defektbildung mindern. In der vorliegenden Studie wurde die Ag(001)-Oberfläche als Modellsystem gewählt, um das Graphenwachstum mittels LPD (Precursor: Aceton) und mittels CVD (Precursor: Propen) direkt zu vergleichen.

Die hierbei erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Silber stellt ein sehr schwach wechselwirkendes Substrat für Graphen dar. Dies bedingt auch mittelbar einen sehr geringen Haftkoeffizient. Daher wurde nur eine marginale Kohlenstoffaufnahme während eines CVD-Prozesses erwartet. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst CVD-Prozesse mit dem Precursor Propen auf einer Ag(001)-Oberfläche durchgeführt. In einem ersten Schritt wurde eine Dosis von 450 L zugeführt, dieser Wert war bereits doppelt bzw. vier Mal so hoch wie die notwendigen Dosen für eine Graphen-Synthese auf Rh(111) bzw. Ni(111). Nach diesem Schritt waren jedoch keine Spuren von abgeschiedenem Kohlenstoff zu erkennen. Da sich auch nach einer Zugabe des Precursors von insgesamt 7100 L kein Kohlenstoff auf der Probenoberfläche abschied, war kein Graphenwachstum möglich. Damit musste der CVD-Prozess als ungeeignet für die Präparation von Graphen auf Ag(001) angesehen werden.

Eine aufwendige Alternative, um Kohlenstoff gezielt auf die Probenoberfläche aufzubringen, stellt das direkte Aufdampfen von Kohlenstoff dar. Mittels Elektronenstrahlverdampfen eines Kohlenstoffstabes im UHV konnten Kiraly *et al.* ein Graphenwachstum auf Ag(111) realisieren [4.20].

Als Alternativmethode zur Graphensynthese auf Ag (hier in (001)-Orientierung) wurde die Flüssigphasenabscheidung LPD getestet. Mit XPS wurde das atomare Kohlenstoff zu Silber-Verhältnis nach den Flüssigphasenabscheidungen und jedem darauffolgenden Heizschritt bestimmt, siehe Abbildung 2 in [4.21]. Dieses Verhältnis sollte bei 0.36 für eine Monolage Graphen liegen. Nach einem ersten Spülen mit Aceton wurden Sauerstoff und Kohlenstoff auf der Probenoberfläche nachgewiesen. Hätte der Kohlenstoff vollständig zu Graphen geordnet werden können, hätte dies vier Monolagen entsprochen. Durch ein moderates Tempern bei etwa 660 K konnte der Sauerstoff eliminiert werden, dabei reduzierte sich auch der Kohlenstoff. In der Art, dass nur noch weniger als eine halbe Monolage vorlag. Um eine vollständige Bedeckung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff wieder herzustellen, wurde ein zweites Spülen mit Aceton durchgeführt. Bei diesem Vorgang erhöhte sich der Kohlenstoff-Anteil merklich, so dass dieser für etwa 25 Monolagen Graphen ausgereicht hätte. Durch Tempern der Probe bis auf 830 K wurde der Kohlenstoff wieder reduziert, wobei die verbleibende Menge dann fast einer Monolagenbedeckung entsprach. Nach diesem Tempern lag wie zuvor kein Sauerstoff mehr vor [4.21]. Die Probentemperatur wurde im Vergleich zu den Substraten Rhodium und Iridium so niedrig gewählt, weil Silber im Vakuum einen sehr geringen Dampfdruck hat und bereits bei moderaten Temperaturen verdampft.

Der Nachweis, dass der Kohlenstoff geordnet als Graphen vorlag, wurde mit einer LEED-Halbraum-Messung durchgeführt. Die beschriebene Präparation durch die zweifache Flüssigphasenabscheidung resultierte in einer Ringstruktur, siehe Abbildung 3 (b) in [4.21]. Der Radius dieses Ringes bezüglich der Lage der Substrat-Spots passte zur Gitterkonstanten von Graphen. Zusammen mit dem Vorliegen von nur Kohlenstoff an der Probenoberfläche war durch dieses Beugungsbild ein zumindest indirekter Nachweis von Graphen erfolgt.

Das Vorliegen eines Ringes im Gegensatz zu diskreten Spots, wie bei den Substraten Rhodium und Iridium, war eine Besonderheit dieses extrem schwach wechselwirkenden Substrats. Durch die geringe Graphen-Ag(001)-Wechselwirkung fand ein von unterschiedlichen lokalen atomaren Konfigurationen hinsichtlich der relativen C-Ag Positionen unabhängiger Wachstumsprozess des Graphens statt, so dass die einzelnen Graphen-Domänen keine einheitliche azimutale Orientierung bezüglich des Substratgitters aufwiesen.

Für Boronitren *h*-BN auf Ag(111) wurden solche Ring-Strukturen in den LEED-Beugungsbildern beobachtet, bekanntermaßen werden diese durch die beliebige azimutale Verteilung der einzelnen Domänen erzeugt [4.22]. Das Auftreten dieser Verteilung wird mit einer Abstoßung des *h*-BN vom Ag(111)-Substrat begründet, so dass der *h*-BN Film nur durch Van-der-Waals artige Wechselwirkungen auf der Probenoberfläche haftet. Aus dem Fehlen von kovalenten Bindungen zum Substrat folgt, dass die einzelnen *h*-BN Domänen sich nicht an dem Ag(111)-Substratgitter ausrichten, sondern als azimutale Verteilung vorliegen [4.22]. Diese Erklärung wurde für Graphen auf Ag(001) übernommen: Eine sehr schwache Wechselwirkung zwischen dem Graphen und dem Ag(001)-Substrat führte zu einem isotropen Graphenwachstum, das durch die zufällig azimutal ausgerichteten Domänen beobachtet wurde.

Auch die Fermi-Fläche der Graphen-Probe zeigten demzufolge eine Ringstruktur, siehe Abbildung 4 in [4.21]. Der Abstand der Dirac-Punkte zum Zentrum der Brillouin-Zone beträgt $|\overline{\Gamma K}| = \frac{4\pi}{3a_{Graphen}}$ und entspricht 1.703 Å⁻¹. Der beobachtete Ring stimmte im Radius mit diesem Wert überein. Daher bestand der Ring aus den Maxima der Dirac-Punkte, die wegen der azimutalen Verteilung der einzelnen Domänen nicht als Punkte sondern als Ring ausgeschmiert vorlagen. Die beobachteten Intensitätsmaxima der Ringstruktur zeigten ein Berühren des Leitungs- und Valenzbandes nahe der Fermi-Energie. Das Vorliegen dieser elektronischen Struktur bei diesem Radius ist charakteristisch für Graphen und bestätigte das Vorhanden des Graphenfilms [4.21].

Die Ergebnisse der Arbeit [4.21] lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das Wachstum von Graphen auf Ag(001) ist mit einem CVD-Prozess nicht möglich. Die Synthese durch die Methode der Flüssigphasenabscheidung liefert jedoch eine Graphen-Monolage. Dabei tritt durch die schwache Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Substrat ein isotropes Wachstum auf, d.h. die einzelnen Graphen-Domänen haben keine Vorzugsorientierung zum Substrat-Gitter. Desweiteren sind keine Verunreinigungen vorhanden, so ist der Graphenfilm frei von Sauerstoff. Dieses System ist geeignet, um zunächst Graphenfilme durch die katalytische Wirkung des Substrats auf dessen Oberfläche unter Umgehung der geringen Haftungskoeffizienten für die Kohlenstoffaufnahme aus der Gasphase wachsen zu lassen, um sie anschließend von diesem zu lösen und auf einen Isolator zu transferieren. Durch die sehr schwache Wechselwirkung zwischen Ag(001)-Oberfläche und Graphen sind dabei deutlich weniger Transfer-induzierte Defekte zu erwarten als bei stark wechselwirkenden Übergangsmetalloberflächen.

Die Flüssigphasenabscheidung ist demnach eine Methode, um erfolgreich Graphen auf vielen Übergangsmetallen zu präparieren und sie liefert nicht nur gleichwertige Ergebnisse wie ein CVD-Prozess, sondern sie ist besonders bei schwach-wechselwirkenden Systemen – wie hier für Graphen auf Ag(001) gezeigt – einem CVD-Prozess überlegen.

4.5 Boronitren auf Ag(001)

Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001)
 F. Müller, S. Grandthyll
 Surface Science 617 (2013) 207
 APPENDIX A.5

Nachdem die Graphen-Synthese auf Ag(001) – im Gegensatz zu stärker wechselwirkenden Substraten – eine besondere Eigenschaft zeigte, nämlich ein isotropes Wachstum, das sich durch das Fehlen einer Ausrichtung der einzelnen Graphen-Domänen zum Substratgitter äußerte, stellte sich die Frage, ob dieses Phänomen neben Graphen auch für Boronitren eintreten würde. Diese Fragestellung ist besonders vor dem Hintergrund von Interesse, dass bereits Boronitren auf Ag(111) ein isotropes Wachstum mit einer statistischen Verteilung der azimutalen Ausrichtung der einzelnen Boronitren-Domänen gezeigt worden war [4.22]. Der in [4.22] postulierte fehlende Einfluss der Kristallorientierung des Silber-Substrats auf die azimutale Orientierung des Boronitren-Films wurde durch die Präparation von Boronitren auf Ag(001) im Rahmen der Arbeit *"Monolayer formation of hexagonal boron nitride on* Ag(001)" bestätigt.

Dabei wurde analog zur Ag(111)-Oberfläche ein isotropes Wachstum festgestellt, dass sich in einer statistisch verteilten Azimutal-Richtung der einzelnen Boronitren-Domänen äußerte, wobei der Nachweis durch eine ringartige Struktur in den LEED-Beugungsdaten erfolgte, siehe Abbildung 5 in Referenz [4.23]. Damit wurde die Hypothese bestätigt, dass die schwache Wechselwirkung zwischen Silber-Substrat und einem Boronitren-Film die Ursache des vorliegenden isotropen Wachstums des Films ist, demnach spielt die Kristallorientierung des Silber-Substrats nur eine untergeordnete Rolle für die vorliegende Domänenverteilung.

Der Boronitren-Film auf Ag(001) wurde wie folgt präpariert:

Zunächst wurde ein Ag(001) Einkristall durch Zyklen von Argon Sputtern und Heizen in einen atomar sauberen Zustand überführt, der durch eine XPS-Messung verifiziert wurde. In fünfzehn CVD-Prozessen wurden insgesamt 10 000 L Borazin auf dieser Probenoberfläche abgeschieden und nach jedem CVD-Prozess die chemische Zusammensetzung mittels XPS bestimmt. Demnach blieb die Probenoberfläche frei von Sauerstoff und Kohlenstoff. Die Borund Stickstoff-Signale lagen bei Bindungsenergien von 190.8 eV bzw. 398.4 eV und die Unterschiede zu bereits veröffentlichten Bindungsenergien von Boronitren auf anderen Übergangsmetallen [4.24-26] betrugen somit lediglich einen Messkanal (0.2 eV). Jedoch war das Verhältnis von Stickstoff- zu Bor-Atomen im Mittel bei 1.1 (N:B=11:10), siehe Abbildung 2 in Referenz [4.23]. Bei Boronitren liegt ein 1:1 Verhältnis vor und die beobachtete Diskrepanz wurde auf eine Überschätzung des gemessenen N-1s Signals aufgrund einer Überlagerung mit Untergrundbeiträgen des Ag-3d Dubletts zurückgeführt. Während der ersten CVD-Prozesse wuchs der Bor- und Stickstoff-Gehalt, um ab einer Gesamt-Dosis von 2100 L in eine Sättigung überzugehen. Ein LEED-Beugungsbild (E₀=45 eV) nach 2500 L zeigte eine Ringstruktur, deren Radius zu der Gitterkonstanten von *h*-BN passte, siehe Abbildung 5 in Referenz [4.23]. Durch Erhöhung der primären Energie auf 60 eV zeigte das LEED-Beugungsbild weitere Ag-Reflexe und einen zweiten Ring, siehe Abbildung 6 in Referenz [4.23]. Der Quotient der Radien der beiden Ringe betrug 1.75; mit einer Abweichung von einem Prozent lag dieser Wert bei $\sqrt{3} \approx 1.73$, der nur bei 2D-hexagonalen Gittern – als Faktor zwischen den Positionen der (11)- und (10)-Reflexe – vorkommt. Somit ergaben die LEED-Daten, dass ein hexagonales Gitter mit der *h*-BN Gitterkonstante vorlag. Zusammen mit dem XPS Ergebnis, dass sich nur Bor und Stickstoff an der Probenoberfläche befanden, erfolgte der Nachweis von *h*-BN auf Ag(001).

Roth *et al.* hatten für das Vorliegen einer Boronitren-Monolage auf einem Rh(111)-Substrat mit XPS nach Normierung der Photoemissionsintensitäten mit entsprechenden Wirkungsquerschnitten [4.7] – also bezogen auf Atomprozent – gemessen, dass die Summe von Bor- und Stickstoff in einer Relation von 0.43 zu einem Rh(111)-Substrat stand [4.6]. Wenn diese Relation vorliegt, lässt dass auf eine Monolage schließen.

Dieser Wert ist spezifisch für ein Rh(111)-Substrat. Bei anderen Substraten bleiben im Falle einer Monolage nur die absoluten Intensitätssignale für Bor und Stickstoff gleich. Aber die Intensität von einem Substrat-Peak ist neben dem Wirkungsquerschnitt auch von der Anzahl der Elektronen-Emitter abhängig, die u.a. von der Atomdichte bestimmt werden. Daher führen unterschiedliche Gitterkonstanten und Oberflächen-Symmetrien, wie hier beim Übergang von einem Rh(111)- zu einem Ag(001)-Substrat, zu einem nicht berechenbaren Einfluss der Intensität eines Substrat-Peaks. Unberechenbare Einflüsse schließen z.B. Unsicherheiten in der mittleren freien Weglänge ein, da solche Unsicherheiten auch einen erheblichen Einfluss darauf haben, welche Photoemissionsintensitäten von einem bestimmten Orbital eines Substrats ausgehen. Jedoch können solche Einflüsse relativ einfach experimentell bestimmt werden, indem diese beiden Proben zuvor in einem atomar sauberen Zustand (durch Argon Sputtern) unter identischen Bedingungen (z.B. gleiche Probenfläche) gemessen werden.

Nach der Normierung mit den Wirkungsquerschnitten [4.7] lag bei dem Ag-3d Peak die 1.22 fache Intensität des Rh-3d Peaks vor, siehe Abbildung 3 in Referenz [4.23]. Die 0.43 Relation von der Summe von Bor- und Stickstoff zu einem Rh(111)-Substrat wurde durch diesen 1.22 Faktor dividiert, um die neue Relation von 0.352 bezüglich des Ag(001)-Substrats zu erhalten. Dieser Wert stimmte mit dem Sättigungswert überein, der ab der oben angeführten Dosis von 2100 L beobachtet wurde. Demnach lag auf dem Ag(001)-Substrat ein *h*-BN Film mit einer Monolage vor, der als Boronitren bezeichnet wird.

Die Ergebnisse dieser Studie bestätigen somit die in [4.22] formulierten Hauptthesen:

Ein CVD-Prozess mit Borazin führte zu einer Boronitren-Schicht auf Ag(001), dabei nahmen die einzelnen *h*-BN Domänen keine bevorzugte Orientierung zum Silber-Substrat ein, sondern diese wuchsen isotop; d.h. es lag das gleiche Verhalten vor wie für das Boronitren-Wachstum auf Ag(111). Ähnlich wie im Falle des Ag(111) musste hier auch auf Ag(001) eine hohe Precursor Dosis verwendet werden. Diese beiden Effekte, die hohe Dosis und die fehlende Vorzugsrichtung der Domänen, sind auf das Fehlen von kovalenten Bindungen zwischen *h*-BN und Silbersubstrat zurückzuführen, so dass das Boronitren lediglich durch die schwachen Van-der-Waals Kräfte auf dem Substrat gehalten wird. Das Fehlen von starken Bindungen des Boronitren zum Substrat lässt einen Transfer-Prozess plausibel erscheinen, so dass eine Monolage frei stehendes *h*-BN einfach zu präparieren wäre.

4.6 Verringerung des Abriebs durch Borierung

• Increasing the wear resistance by interstitial alloying with boron via chemical vapor deposition

F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck *Langmuir 29 (2013) 4543*

Nachdem in den vorherigen Arbeiten die Synthese und Analyse von Graphen- und Boronitren-Schichten im Vordergrund stand, wodurch eine Beschichtung der Probenoberfläche im Ångström Bereich erreicht wird, fand in der Arbeit *"Increasing the wear resistance by interstitial alloying with boron via chemical vapor deposition"* eine Modifizierung der gesamten obersten Substratschicht (hier Rh, Filmdicke: 150 nm) durch eine Borierung statt.

Die Parameter für die Borierung einer Rh(111)-Schicht eines Rh(111)/YSZ/Si(111) Substrats durch einen CVD-Prozess unter Verwendung des Precursors Trimethylborat wurden der Referenz [4.27] entnommen. In jener Referenz stellte die Borierung (lediglich) den ersten Präparationsschritt eines Drei-Stufen-Prozesses dar, der eine alternative Boronitren-Synthese ohne die sonst übliche Verwendung toxischer Chemikalien wie Borazin ermöglichte. Diese Referenz enthielt die Hypothese, dass die beschriebene Borierung zu einer Härtung des Rhodiums führen könnte. Diese Fragestellung wurde in der vorliegenden Arbeit "Increasing the wear resistance by interstitial alloying with boron via chemical vapor deposition" aufgegriffen und mittels Abriebexperimenten im Detail untersucht. Die Borierung des Rhodiums führte tatsächlich zu einer Verringerung der Abtragsrate um 75%, d.h. die abriebbedingte Erosion ist demnach auf ein Viertel im Vergleich zu der unbehandelten Rhodium Probe gefallen. Würden bei der Borierung die B-Atome nur bis zu einer gewissen Tiefe eingebracht werden, so würde nach Erosion dieser Schicht die durch die Härtung bedingte Schutzwirkung erlöschen. Jedoch konnte nachgewiesen werden, dass praktisch die gesamte Rh-Schicht boriert wurde und demnach ein langewährender Erosionsschutz vorliegt.

Die Synthese der borierten Rh-Probe erfolgte im UHV. Eine Rh(111)/YSZ/Si(111)-Probe – wurde mehreren Zyklen von Argon Sputtern und Heizen unterzogen, dabei wurde ein intrinsischer Kohlenstoff-Gehalt von 6.5% festgestellt, der als Carbid vorlag, und nicht reduziert werden konnte. In Anlehnung an Referenz [4.27] erfolgte ein CVD-Prozess unter Verwendung des Precursors Trimethylborat bei 800 K Probentemperatur und 4.4×10^{-7} mbar für 450 Sekunden (dies entspricht einer Dosis von 150 L). Mit einer XPS-Messung wurde das Vorliegen von Bor (bei gleichzeitigen Fehlen von Sauerstoff) an der Probenoberfläche überprüft und es lag eine Borierung der Rh-Probe vor, siehe Abbildung 2 in Referenz [4.28].

Sowohl zur Erzeugung von Gräben in der Probenoberfläche als auch zur Vermessung der die Abriebfestigkeit charakterisierenden Grabentiefe, wurde ein ex situ AFM verwendet. Es wurde ein Federbalken (Cantilever) mit Diamantspitze benutzt (ND-DTIRS, Nanosciencies, Phoenix, AZ USA), deren Radius unter 30 nm lag. Durch den polykristallinen Diamanten war eine hohe Härte vorhanden, die einen Abrieb der Spitze verhinderte. Die Untersuchung der borierten und unborierten Rh-Proben erfolgte nacheinander. Dafür wurde die Spitze mit geringer Wechselwirkung (d.h. kleiner set-point) über die jeweilige Probenoberfläche gerastert und fortlaufend ein Abbild an der gleichen Probenposition gemessen. Dabei blieb die Probenoberfläche erhalten, wie durch aufeinanderfolgende Messungen zu erkennen war. Erst durch eine wesentlich größere Kraft (d.h. großer set-point) fand eine Modifikation der Probenoberfläche statt: Bei einer Normalkraft von 26(5) μ N wurde die Probenoberfläche durch die Diamantspitze gekratzt und es entstanden Gräben, deren Tiefe sich mit jedem Kratzen, d.h. Überfahren mit der Diamantspitze, erhöhte. Für die unbehandelte Rh-Probe lag im Mittel ein Aushub des Grabens von etwa 9 Å pro Kratzvorgang vor. Die zweite, borierte Rh-Probe zeigte in diesem Zusammenhang nur eine mittlere Vertiefung von 2 Å, d.h. die Borierung führte zu einer Verringerung des Abtrags um 75%, siehe Abbildung 7 in Referenz [4.28]. Die in Referenz [4.27] aufgestellte Hypothese, dass dieses Präparationsverfahren zur Härtung der Rh-Probe dienen kann, wurde bestätigt.

Eine Extrapolation auf längere Belastungen bedeutet auch einen größeren Abrieb. Würden die B-Atome bei der Borierung nur bis zu einer bestimmten Tiefe in das Rh-Gitter eingebaut, dann würde, sobald diese Schicht abgerieben wäre, der Schutz durch die Borierung erlöschen. Ab dieser Tiefe würde kein verminderter Abrieb mehr vorliegen und die Erosion würde mit der viel höheren Rate von unbehandeltem Rhodium fortschreiten. Jedoch ergab ein Tiefenprofil einen relativ konstanten B-Anteil von etwa einem Prozent bis zu einer Tiefe von mindestens 80 nm, siehe Abbildung 4 in Referenz [4.28]. Demzufolge sollte eine

Verminderung des Abriebs bestehen bleiben, auch wenn die Probenoberfläche abgetragen würde, wie dies ja bei einer länger andauernden Belastung zu erwarten wäre.

Nachdem gezeigt wurde, dass die Borierung von Rhodium zu einer Verringerung des Abriebs führte, stellte sich die Frage der Bor-Verteilung im Rh-Gitter. Da die XPD Messung des B-1s Signals nur eine vernachlässigbare Anisotropie zeigte, wie in Abbildung 5 (c) in Referenz [4.28] dargestellt, ist davon auszugehen, dass die B-Atome keine bevorzugten Plätze im Rh-Gitter einnehmen. Dieses Resultat widerspricht der in Referenz [4.27] beobachteten Verteilung, dass die B-Atome bevorzugt auf den Tetraeder Plätze des Rh-Gitters zu finden sind. Jedoch lässt sich dieser Widerspruch leicht auflösen, wenn berücksichtigt wird, dass in Referenz [4.27] für den Nachweis der Bor-Atome auf den Tetraeder Plätzen eine wesentlich längere Messzeit in Kauf genommen wurde und damit eine bessere Statistik vorlag. Desweiteren enthielten die Rh-Proben, die in dieser Arbeit untersucht wurden, mehr Kohlenstoff als die in Referenz [4.27]. Da diese C-Atome mit den B-Atomen um Positionen im Rh-Gitter konkurrierten, führte dies wohl zu einer geringeren Ordnung der B-Atome im Kristallgitter.

Da der Kohlenstoffgehalt in den hier betrachteten Rh-Proben annähernd gleich war, wurde die Verringerung des Abriebs eindeutig auf den unterschiedlichen B-Gehalt zurückgeführt. Die geringe Präparationstemperatur des CVD-Prozesses von 800 K ermöglicht auch temperaturempfindliche Proben und Bauteile – ohne deren Form und Strukturen an den Oberflächen dabei zu verändern – zu borieren und damit zu härten. Daher ist die vorgestellte Borierung eine einfach anzuwendende Methode um sehr effektiv eine deutliche Reduktion des mechanischen Abriebs ohne das Aufbringen zusätzlicher Schmierfilme zu erreichen. Analog zur Härtung von Stählen durch Carburieren könnte die Borierung von Edelmetallen in der hier vorgestellten Form mittels eines einfachen CVD-Prozesses zu einer erhöhten Haltbarkeit von mikro- und nanoelektromechanischen Systemen (MEMS bzw. NEMS) beitragen [4.28].

Literaturverzeichnis

- [4.1] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, A.J. Pollard, E.W. Perkins, J.C. Russell, P.H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker, *How Does Graphene Grow? An Easy Access to Well Ordered Graphene Films*, Small 5 (2009) 2291
- [4.2] F. Müller, S. Grandthyll. C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck, *Epitaxial Growth of Graphene on Ir(111) by Liquid Precursor Deposition*, Phys. Rev. B 84 (2011) 075472
- [4.3] A.T. N'Diaye, S. Bleikamp, P.J. Feibelman, T. Michely, *Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111)*, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 215501
- [4.4] C. Busse, P. Lazic, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresei, V. Caciuc, R. Brako, A.T. N´Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen, T. Michely, *Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation*, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 036101
- [4.5] S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller, *Epitaxial Growth of Graphene on Transition Metal Surfaces: Chemical Vapor Deposition vs Liquid Phase Deposition*, J. Phys-Condens. Mat. 24 (2012) 314204
- [4.6] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Synthesis of Epitaxial Graphene on Rhodium from 3-Pentanone*, Surf. Sci. 605 (2011) L17
- [4.7]J.J. Yeh, I. Lindau, Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry
Parameters: $1 \le Z \le 103$, Atom. Data. Nucl. Data. 32 (1985) 1
- [4.8] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, *Corrigendum to: "Synthesis of epitaxial graphene on rhodium from 3-pentanone" (Surf. Sci 605(2011) L17)*, Surf. Sci. 619 (2014) 119
- [4.9] T. Fujita, W. Kobayashi, und C. Oshima, *Novel structures of carbon layers on a Pt(111) surface*, Surface and interface 37 (2005) 120
- [4.10] T. Land, T. Michely, R. Behm, J. Hemminger, G. Comsa, *STM investigation of* single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition, Surf. Sci. 264 (1992) 261
- [4.11] P. Sutter, J. T. Sadowski, E. Sutter, *Graphene on Pt(111): Growth and Substrate Interaction*, Phys. Rev. B 80 (2009) 245411
- [4.12] B. Lesiak, A. Jablonski, Z. Prussak, P. Mrozek, *Inelastic Mean Free Path of Electrons in Solids*, Surf. Sci. 223 (1989) 213
- [4.13] G.E. Bacon, *The Interlayer Spacing of Graphite*, Acta Crystallogr. 4 (1951) 558
- [4.14] F. Müller, Epitaktisches Wachstum von Graphen und Boronitren auf Übergangsmetallen, Habilitationsschrift 2014
- [4.15] Samuel Grandthyll, Stefan Gsell, Michael Weinl, Matthias Schreck, Stefan Hüfner, Frank Müller, Karin Jacobs, *Transfer of Ni grown graphene onto an insulating YSZ substrate*, DPG Frühjahrtagung (2013) Regensburg O 35.83 (Poster)
- [4.16] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, J.M. Tour, *Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste*, ACS Nano 5 (2011) 7601
- [4.17] E. Loginova, N.C. Bartelt, P.J. Feibelman, K.F. McCarty, *Factors influencing* graphene growth on metal surfaces, N. J.Phys. 11 (2009) 063046
- [4.18] F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, K. Jacobs, *Graphene from fingerprints: Exhausting the performance of liquid precursor deposition,* Langmuir 30 (2014) 6114
- [4.19] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, Springer 2003, Heidelberg

- [4.20] B. Kiraly, E. Iski, A. Mannix, B. Fisher, M. Hersam, N. Gusinger, *Solid-Source Growth and Atomic-Scale Characterization of Graphene on Ag(111)*, Nat. Commun. 4 (2013) 2804
- [4.21] S.Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller, *Liquid-source growth of graphene on Ag(001), Phys.Status Solidi B* 8 (2015) 1689
- [4.22] F. Müller, S. Hüfner, H.Sachdev, P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, *Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ag(111)*, Phys. Rev. B 82 (2010) 113406
- [4.23] F. Müller, S. Grandthyll, *Monolayer Formation of Hexagonal Boron Nitride on Ag(001)*, Surf. Sci. 617 (2013) 207
- [4.24] A. Goriachko, Y. He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J.
 Osterwalder, T. Greber, *Self-Assembly of a Hexagonal Boron Nitride nanomesh* on Ru(0001), Langmuir 23 (2007) 2928
- [4.25] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, One-Dimensional Structure of Boron Nitride on Chromium (110) – a Study of the Growth of Boron Nitride by Chemical Vapour Deposition of Borazine, Surf. Sci. 602 (2008) 3467
- [4.26] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, *Epitaxial Growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process*, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405
- [4.27] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, *Epitaxial Growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process*, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405
- [4.28] F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl, M.
 Schreck, Increasing the Wear Resistance by Interstitial Alloying with Boron via Chemical Vapor Deposition, Langmuir 29 (2013) 4543

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Material Graphen hat seit seinem experimentellen Nachweis im Jahr 2004 zu einem großen Forschungsgebiet der 2D-Materialien innerhalb der Festkörperphysik geführt.

Im Rahmen dieser Arbeit stand das epitaktische Wachstum von Graphenfilmen durch die Flüssigphasenabscheidung LPD als alternative Synthesemethode im Vordergrund. Dieses Verfahren wurde erstmals im Jahr 2009 [5.1] beschrieben. Um von diesem Spezialfall – die Anwendbarkeit dieser Methode war zunächst nur für eine Rh-Oberfläche gezeigt worden – zu einer allgemein gültigen und etablierten Präparationsmethode zu gelangen, wurden hier mehrere Aspekte untersucht.

Zunächst wurde eine Graphensynthese mit der Flüssigphasenabscheidung auf unterschiedlichen Metalloberflächen (Rh, Ir, Pt und Ag) durchgeführt und gezeigt, dass eine wohlgeordnete Monolage vorliegt. Für stark wechselwirkende Systeme wurde am Beispiel von Graphen auf Rh(111) gezeigt, dass die spektroskopischen Messdaten kein Unterscheidungsmerkmal liefern, ob der Graphenfilme durch einen CVD-Prozess oder durch die Flüssigphasenabscheidung präpariert wurden. Die Wahl der Präparationsmethode sollte demnach keinen Einfluss auf die Qualität des resultierenden Films haben. Insbesondere im Fall für Graphen auf Ag(001) übertrifft die Flüssigphasenabscheidung das Standardverfahren des CVD-Prozesses. Da für die schwach wechselwirkende Silberoberfläche nur ein geringer Haftungskoeffizient für die Kohlenstoffaufnahme aus der Gasphase vorliegt, ist das Standardverfahren für die Graphensynthese – der CVD-Prozess – nur bedingt geeignet. Experimentell wurde gezeigt, dass der CVD-Prozess mit dem Precursor Propen auf Ag(001) zu keinem messbaren Graphenwachstum führt. Durch die schwache Wechselwirkung von Graphen auf Ag(001) eignet sich dieses Substrat insbesondere als Zwischenprodukt für einen möglichst defektfreien Transfer auf Isolatoren.

Bei der Flüssigphasenabscheidung wird die Metalloberfläche *ex situ* mit einem flüssigen Precursor in Kontakt gebracht. Im Vergleich zu einem CVD-Prozess stellt dies eine Vereinfachung des Prozesses dar, da das Zuführen des Precursors während des Temperns und somit die damit verbundene Kontamination der Reaktionskammer entfällt.

In zukünftigen Anwendungen könnte mit der Methode der Flüssigphasenabscheidung der große Vorteil genutzt werden, dass der Precursor im Gegensatz zur Gasphasenabscheidung in sehr lokalisierter Weise auf die Probenoberfläche aufgebracht werden kann, so dass nach dem anschließenden Tempern nur definierte Bereiche der Substratoberfläche mit Graphen bedeckt sind. Insbesondere das Aufbringen von kleinen Strukturen, wie sie für die elektronische Anwendung zum Bau beispielsweise von Graphen-Transistoren von Interesse sind, könnten mit Hilfe eines kommerziellen Fluid-AFM als Aneinanderreihung von Flüssigkeitstropfen realisiert werden. Damit könnte auf die übliche und komplexe Masken-Techniken verzichtet werden.



Abbildung 1: Arbeitshypothese für ein Graphenwachstum mit begrenzenden Strukturen: (a) Die Flüssigphasenabscheidung findet lokal beschränkt statt, beispielsweise durch eine Hohlspitzes eines Fluid-AFMs. (b) Tempern der Probe führ nach einem Ordnungsprozess zu Graphen. (c) Die Struktur des Graphenfilms entspricht der in (a) aufgetragenen benetzten Fläche. Darstellung nach [5.2].

Der zweite Teil dieser Arbeit konzentrierte sich auf Boronitren, das als 2D-Material viele Eigenschaften mit Graphen teilt, aber mit dem großen Unterschied, dass Boronitren ein guter Isolator ist. Das Standardverfahren um Boronitren auf Übergangsmetallen zu präparieren ist der CVD-Prozess mit einem Precursor wie Borazin oder 2,4,6-Trichlorbarazin [5.3], wobei die Boronitren-Substrat-Wechselwirkung sich stark auf die Korrugation auswirkt. Aus Referenz [5.4] war bekannt, dass sich durch die schwache Wechselwirkung zwischen Boronitren und Ag(111) ein isotropes Wachstum einstellt. Hier wurde gezeigt, dass auch auf Ag(001) ein solches Wachstum vorliegt und daher die Kristallsymmetrie für extrem schwach wechselwirkende Oberflächen nur eine untergeordnete Rolle spielt. In Analogie zu Graphen auf diesem Substrat könnte auch Boronitren auf Ag(001) als Zwischenprodukt für einen Transferprozess von Interesse sein.

Das epitaktische Wachstum von Graphen bzw. Boronitren auf Metalloberflächen kann auch als extrem dünne Beschichtung aufgefasst werden, wodurch eine Funktionalisierung der Oberflächen stattfindet. Die Literatur nennt für solche Systeme zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, so auch eine Reduktion der Reibung [5.5-6]. Der CVD-Prozess, der zur Präparation der 2D-Materialien verwendet wird, kann aber auch zur Modifikation der Probenoberfläche bis in mehrere Nanometer Tiefe eingesetzt werden. So wurde in dieser Arbeit der erste Schritt der Drei-Stufen-Synthese für eine Boronitren-Schicht [5.7] zur Borierung einer Rh-Oberfläche genutzt und die daraus resultierende Abriebfestigkeit untersucht. Dabei wurde eine Abriebresistenz von etwa 400% im Vergleich zu einer unbehandelten Probe festgestellt. Mit einer hohen Eindringtiefe und eine für Metalle moderate Temperatur überzeugte der durchgeführte CVD-Prozess als einfach anzuwendende Borierungsmethode.

Literaturverzeichnis

- [5.1] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, A.J. Pollard, E.W. Perkins, J.C. Russell, P.H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, B. Stritzker, *How Does Graphene Grow? An Easy Access to Well Ordered Graphene Films*, Small 5 (2009) 2291
- [5.2] F. Müller, Graphen-Synthese jenseits der Standardmethoden, Vorlesung 17.12.2015
- [5.3] S. Bernard, C. Salameh, P. Miele, *Boron nitride ceramics from molecular* precursors: synthesis, properties and applications, Dalton Trans. 45 (2016) 861
- [5.4] F. Müller, S. Hüfner, H.Sachdev, P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, *Epitaxial* growth of hexagonal boron nitride on Ag(111), Phys. Rev. B 82 (2010) 113406
- [5.5] T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. V. Emtsev, T. Seyller, K.
 Horn, R. Bennewitz, *Friction and Dissipation in Epitaxial Graphene Films*, Phys.
 Rev. Lett. 102 (2009) 086102
- [5.6] C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone, *Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets*, Science 328 (2010) 76
- [5.7] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, S. Gsell, M. Schreck, Epitaxial Growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405

6 Liste der Publikationen

- 1. F. Müller, **S. Grandthyll**, C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck, *Epitaxial growth* of graphene on *Ir*(111) by liquid precursor deposition, Phys. Rev. B 84 (2011) 075472
- 2. J. Heinrich, R. Busch, F. Müller, **S. Grandthyll**, S. Hüfner, *Role of aluminum as an oxygen*scavenger in zirconium based bulk metallic glasses, Appl. Phys. Lett. 100 (2012) 071909
- 3. P. Loskill, H. Hähl, T. Faidt, **S. Grandthyll**, F. Müller, K. Jacobs, *Is adhesion superficial? Silicon wafers as a model system to study van der Waals interactions,* Adv. Coll. Interf. Sci. 179-182 (2012) 107
- H. Hähl, F. Evers, S. Grandthyll, M. Paulus, C. Sternemann, P. Loskill, M. Lessel, A. K. Hüsecken, T. Brenner, M. Tolan and K. Jacobs, Subsurface influence on the structure of protein adsorbates revealed by in situ X-ray reflectivity, Langmuir 28 (2012) 7747–7756
- 5. **S. Grandthyll**, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller, *Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition*, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 314204
- 6. B. Raillard, L. Gouton, E. Ramos-Moore, **S. Grandthyll**, F. Müller, F. Mücklich, *Ablation effects* of femtosecond laser functionalization on steel surfaces, Surf. Coat. Tech 207 (2012) 102-109
- 7. M. Hans, F. Müller, **S. Grandthyll**, S. Hüfner, F. Mücklich, *Anisotropic wetting of copper alloys induced by one-step laser micro-patterning*, Appl. Surf. Sci. 263 (2012) 416
- F. Müller, S. Grandthyll, M. Lessel, S. Hüfner, Comment on 'SEM/EDX and XPS Studies of Niobium after Electropolishing' by T.Hryniewicz, K. Rokosz, H.R. Zschommler Sandim (Appl. Surf. Sci. 263 (2012)357-361), Appl. Surf. Sci. 265 (2013) 686
- 9. F. Müller, M. Lessel, **S. Grandthyll**, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl and M. Schreck, *Increasing the Wear Resistance by Interstitial Alloying with Boron via Chemical Vapor Deposition,* Langmuir 29 (2013) 4543
- F. Müller, S. Grandthyll, M. Lessel, S. Hüfner, Comment on "Electrochemical behavior of different structural states of the alloy Ti60Ni40" by S. Mathur et al. and related works, J. Non-Crystalline Solids 376 (2013) 229
- 11. F. Müller, **S. Grandthyll**, *Monolayer Formation of Hexagonal Boron Nitride on Ag(001)*, Surf. Sci. 617 (2013) 207
- F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, K. Jacobs, *Graphene from Fingerprints: Exhausting the Performance of Liquid Precursor Deposition*, Langmuir 30 (2014) 6114
- Rosenkranz, L. Reinert, C. Gachot, H. Aboufadl, S. Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller, F. Mücklich, Oxide Formation, Morphology, and Nanohardness of Laser-Patterned Steel Surfaces, Adv. Eng. Mater 17 (2015) 1234
- 14. **S. Grandthyll**, K. Jacobs, F. Müller, *Liquid-source growth of graphene on Ag(001)*; Phys. Status Solidi B 8 (2015) 1689
- L. E. Delle, C. Huck, M. Bäcker, F. Müller, S. Grandthyll, K. Jacobs, R. Lilischkis, X. T. Vu, M. J. Schöning, P. Wagner, R. Thoelen, M. Weil, S. Ingebrandt, *Impedimetric immunosensor for the detection of histamine based on reduced graphene oxide*, Phys. Status Solidi A 212 (2015) 1327

Anhang: Publikationen

Appendix A.1

Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition

Authors: F. Müller, S. Grandthyll, C. Zeitz, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck

Physical Review B 84 (2011) 75472

Reprinted with permission from F. Müller et al. Physical Review B 84, 075472 (2011). Copyright (2011) by the American Physical Society. <u>http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075472</u>

Author contributions:

Experiments were conceived and designed by F. Müller and S.Hüfner. The Ir substrates were synthesized by S. Gsell using recipes developed by S. Gsell and M. Schreck. Experiments were performed by F. Müller, S. Grandthyll, C. Zeitz. Data was analyzed by F. Müller and S. Grandthyll. The article was written by F. Müller. Research was directed by F. Müller, K. Jacobs, M. Schreck and S. Hüfner.

Reprinted with permission from F. Müller et al. Physical Review B 84, 075472 (2011). PHYSICAL REVIEW B 84, 075472 (2011) Copyright (2011) by the American Physical Society. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075472

Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition

Frank Müller,^{1,*} Samuel Grandthyll,¹ Christian Zeitz,¹ Karin Jacobs,¹ Stefan Hüfner,¹ Stefan Gsell,² and Matthias Schreck²

¹Experimental Physics, Saarland University, D-66123 Saarbrücken, Germany

²Institute of Physics, University of Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany

(Received 6 May 2011; published 12 August 2011)

The epitaxial growth of graphene on the surface of an Ir/YSZ/Si(111) multilayer substrate via the deposition of a liquid carbon precursor (acetone) was investigated by x-ray photoelectron spectroscopy, x-ray photoelectron diffraction, low-energy electron diffraction (LEED), and Fermi surface mapping. It is shown that the onset of graphene formation starts in a low temperature range around 600 K and that subsequent annealing up to 1000 K finally results in well-ordered graphene monolayers. Comparison of temperature-dependent LEED data with model calculations suggests that the growth of graphene takes place via a backbonelike growth by the formation of a hexagonal network connecting the hcp and fcc configuration sites within the $\sim 10 \times 10/9 \times 9$ supercell. In LEED, the low intensities of the superstructure related satellite spots give evidence for only small corrugations of the graphene layer due to weak interaction with the Ir(111) surface, making graphene on Ir(111) similar to free-standing graphene with the Fermi surface providing distinct spots at the K points.

DOI: 10.1103/PhysRevB.84.075472

PACS number(s): 68.65.Pq, 61.46.-w, 68.55.A-, 81.16.Dn

I. INTRODUCTION

In an early study by Wallace¹ the band structure of a "single hexagonal layer" of graphite (nowadays known as graphene) was calculated in the tight-binding ansatz, revealing a linear energy dispersion close to the so-called Dirac point at the corners of the Brillouin zone and predicting nearly massless electrons close to the Fermi energy. More than half a century later, the "rise of graphene"² started when it became possible to extract single layers from graphite by successive cleavage of highly oriented pyrolytic graphite crystals³ and, soon afterward, graphene-based nanotransistors were demonstrated.⁴ Properties, such as a very high mobility of the charge carriers and ballistic transport in the range of several hundred nanometers or larger,² qualify graphene as a promising material to replace silicon in future nanoelectronic devices. To reach this aim, the development of a technique for controlled preparation of graphene layers over large areas represents one of the most crucial steps. Currently, epitaxial graphene layers on single crystal surfaces provide the most promising concept.² One intensively studied example is based on the selective desorption of silicon from a SiC surface.⁵ This system profits from the fact that the carbon layer is automatically placed on top of an insulator when a highly resistive SiC substrate is used for the experiments.

Apart from electronic aspects, there are also other fields of application for which epitaxial graphene even on a metal surface is of particular interest, as, e.g., in nanotribology. The precision of micromechanical devices, such as positioning systems, will increase as friction decreases. Compared to the bare substrate surface, the presence of single-layer graphene leads to a strong reduction of friction, as recently shown for epitaxial graphene on a SiC surface.⁶ However, single-layer graphene is not the optimum choice as a lubricant since friction can be further reduced by bilayer graphene⁶ or even multilayer graphene.⁷ The outperforming of multilayer graphene is explained by the larger stiffness compared to single layers making multilayer films less able to adapt the topography of the surface.⁸ Apart from the overall reduction of friction, even frictional anisotropies, as reported for graphite,⁹

offer some potential with respect to a kind of self-alignment in case that friction is small along the direction of movement but larger perpendicular to it.

A second route towards epitaxial graphene is based on epitaxial growth on metal surfaces. It is typically done by chemical vapour deposition (CVD) using carbon-containing precursors, such as ethene (ethylene) (C_2H_4) , ^{10–12} acetylene (C_2H_2) ,¹³ or methane (CH_4) .¹⁴ In an even simpler way carbon dissolved as an impurity in the metal lattice segregates to the surface and forms graphene.¹⁵ A thorough review of epitaxial graphene on transition metal (TM) surfaces was published by Wintterlin and Bocquet.¹⁶ In a former study, we have shown that even an ex situ rinsing by liquid carbon precursors on a Rh(111) surface results in well-ordered graphene layers provided that the decay of the precursor as well as the agglomeration of the remaining building blocks of carbon are controlled via an appropriate temperate ramping.¹⁷ In case of Rh(111), this recipe results in the formation of a well-ordered $12 \times 12/11 \times 11$ superstructure that has been successfully used as a template for the buildup of hierarchical superstructures.¹⁸

In this study, we report on the epitaxial growth of graphene on a Ir/YSZ/Si(111) surface (here YSZ denotes a buffer layer of yttria-stabilized zirconium oxide) via the deposition of acetone, $(CH_3)_2CO$. It is shown that this route of synthesis also results in exactly one monolayer of graphene. Together with the results from our previous study concerning graphene formation on a Rh(111) surface,¹⁷ the present results give strong evidence that (large-scale) graphene formation on transition metal surfaces by liquid carbon precursors represents a viable and easily controllable route that benefits from the lack of any apparative effort for carbon dosing.

II. EXPERIMENTAL

A. Experimental setup

The experiments were performed with a VG ESCA Mk II spectrometer that is described in detail in previous studies.^{17,19–26} For photoelectron spectroscopy, Al- K_{α}



FIG. 1. (Color online) (a) Schematic drawing of the experimental setup. For angular resolved experiments, such as XPD, LEED, and FSM, the sample can be rotated by the polar angle ϑ and the azimuthal angle φ for mapping the whole 2π hemisphere above the surface of the sample by a fixed energy analyzer. (b) Schematic drawing of the Ir/YSZ/Si(111) multilayer substrates. (c) Unit cells of the Ir(111) topmost layer and of graphene.

radiation with $\hbar \omega = 1486.6$ eV (XPS) and He-I radiation with $\hbar \omega = 21.2$ eV (UPS) were used. For angle-resolved experiments, i.e., x-ray photoelectron diffraction (XPD), Fermi surface mapping (FSM), and low-energy electron diffraction (LEED), the whole $2\pi k$ space above the sample is probed by using a manipulator with two rotational degrees of freedom (polar angle ϑ and azimuthal angle φ). In contrast to commercial LEED systems, the reciprocal surface lattice is mapped by angular-resolved electron-energy-loss spectroscopy (AREELS). Here, the intensity of the elastically scattered electrons at $\Delta E = 0$ is recorded for varying the angular setting (ϑ , φ) by running the angular part and the spectroscopic part of the setup in the XPD and EELS mode (primary energy $E_0 = 45$ eV), respectively, i.e., $I(\Delta E = 0)$ is recorded for varying angular settings (ϑ , φ), cf. Fig. 1(a).

B. Ir/YSZ/Si(111) substrates

Epitaxial YSZ films on 4-in. Si(111) wafers were prepared by pulsed laser deposition (PLD) using a KrF excimer laser



FIG. 2. (Color online) XPS data (Al- K_{α} , $\hbar\omega = 1486.6$ eV, normal emission $\vartheta = 0^{\circ}$) for several stages of graphene formation on the Ir/YSZ/Si(111) substrate. (a) Survey spectrum, (b) O-1s spectra, and (c) C-1s spectra. (From bottom to top) Clean Ir surface, after deposition of acetone precursor, after first annealing for 15 h at 483 K, after several steps of annealing (cf. temperature ramping in Fig. 7) with final annealing at 978 K. Satellites from Ir-4 $d_{5/2}$ (~295 eV) by Al- $K_{\alpha3}$ and Al- $K_{\alpha4}$ contributions (due to non-monochromatic x rays) in the range of C-1s (~284.5 eV) have been eliminated numerically by shifting/weighting the spectra by 9.8 eV/6.4% and 11.8 eV/3.2%, respectively, and subtracting them from the raw data. In case of the O-1s binding energy range, the intensities displayed in the spectra for the clean sample and after graphene formation represent rather contributions from the energy loss background (e.g., plasmons) of the Ir-4 $p_{3/2}$ line than contributions from O-1s. In the survey spectra, the absence of oxygen was also cross-checked by the missing O-KVV Auger intensities.

(pulse duration: 25 ns; pulse energy: 850 mJ) and a cylindrical ablation target.²⁷ For the fabrication of the target we used a mixture of Y₂O₃ and ZrO₂ powder (21.4 mol% YO_{1.5}) which was compressed at 1.5 kbar and then sintered for 25 h at 1773–1923 K. Ablation was done at a substrate temperature of 1023 K. To reduce the native oxide of the Si(111) substrate, the first 500–1000 pulses were performed in high vacuum. For the further growth the oxygen background pressure was increased to 5×10^{-4} mbar. The typical film thickness was 100 nm.

In the next step, 150-nm-thick iridium films were deposited on the oxide-buffered silicon by e-beam evaporation at 923 K. The first 20 nm were grown with a low deposition rate of 0.004 nm/s. For the rest of the film a rate of 0.02 nm/s was applied.

Figure 1(b) schematically shows the stacking of the multilayer substrates. Figure 1(c) shows the unit cells of the hexagonal Ir(111) surface and graphene with the $[\bar{1}\bar{1}2]$ direction of the substrate and the armchair direction of graphene in real space referring to the symmetry axis of the first-order spots in reciprocal space.

C. Preparation of the graphene films

The preparation of epitaxial graphene on the Ir/YSZ/Si(111) multilayer substrates was similar to the procedure described in Refs. 17, 18. First, the samples are cleaned by cycles of Ar ion etching (3 kV, 1 μ A/cm² for a few minutes) and annealing at 900–1000 K until no O-1s and C-1s intensities are detected in XPS and a sharp LEED



FIG. 3. (Color online) Estimation of the thickness of the carbon layer by attenuation of the Ir-4f photoelectron intensity in XPD. (a) Angular Ir-4f intensity distribution for clean Ir/YSZ/Si(111) substrate (Al-K_{α} radiation, $\hbar \omega = 1486.6$ eV); (b) same as (a) after deposition of acetone precursor; (c) same as (a) after graphene formation at 978 K; (d) azimuthally averaged Ir-4f polar intensity distribution $\langle I(\vartheta,d) \rangle$ for the clean Ir/YSZ/Si(111) surface (black, $\langle I(\vartheta) \rangle_0$), after deposition of acetone precursor (blue) and after graphene formation (red), as extracted from (a)-(c); (e) intensity ratio $\langle I(\vartheta,d) \rangle / \langle I(\vartheta) \rangle_0$ as extracted from (d) after deposition (blue) and after graphene formation (red). The gray solid lines represent the ratio $\sim \exp(-d/\lambda\cos\vartheta)$ for $d/\lambda = 0$ to $d/\lambda = 1$ (from outside to inside in steps of $d/\lambda = 0.1$). After graphene formation, the experimental data are very close to the red line that represents the intensity ratio for one monolayer graphene with $d/\lambda = 0.137$ for electron mean free path $\lambda = 2.44$ nm³⁰ and a monolayer thickness of d = 0.335 nm, as given by the interlayer spacing of graphite.

pattern with nearly no background intensity is observed. In a second step, the clean surface of the sample is rinsed *ex situ* with acetone for a few seconds and transferred to UHV. After degassing for 12 h at room temperature, the samples were annealed by increasing the temperature stepwise up to 1000 K.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Elemental composition of the surface by XPS

For the clean Ir/YSZ/Ir(111) sample, the XPS data in Fig. 2 exhibit intensities only from the Ir(111) surface without any significant signals from oxygen or carbon [cf. bottom row in Figs. 2(b)–2(c)]. After the *ex situ* deposition of the acetone precursor and degassing in UHV, distinct O-1s and C-1s signals are visible. In Figs. 2(b)–2(c), second row, the O-1s and C-1s intensities (as weighted with the cross sections by Yeh and Lindau)²⁸ provide a C:O = 3:0.85 ratio that is close to the 3:1 stoichiometry of the precursor [acetone = (CH₃)₂CO].



FIG. 4. (Color online) LEED patterns ($E_0 = 45 \text{ eV}$) for (a) a clean Ir/YSZ/Si(111) surface and (b) after graphene formation. In (b), satellite spots just appear around the (0,0) spot. The weak satellite intensities around the (1,0) spots are not visible in this representation (see text).



FIG. 5. (Color online) Polar intensity plots (LEED, $E_0 = 45 \text{ eV}$) along the [$\overline{112}$] symmetry axis of the substrate for one monolayer graphene on (a) a weakly interacting Ir/YSZ/Si(111) surface and on (b) a strongly interacting Rh/YSZ/Si(111) surface from Ref. 17. Peaks are labeled in fractions of reciprocal lattice units according to the size of the supercell. Satellite intensities depend on the corrugation of the epitaxial layer (cf. Appendix). The insets schematically show for a linear 4/3 chain the local variation of orbital overlap for large and small interface spacing. For large distances, as in (a), variation of overlap is small, resulting in small corrugation and small satellite intensities, and vice versa in (b).

Therefore, it can be excluded that a distinct decay of the precursor starts at room temperature, at least on the Ir(111) surface. Although the conservation of the precursor-like C:O ratio after liquid precursor deposition was also observed for the growth of graphene on a Rh(111) surface (with acetone or acetaldehyde acting as precursors),¹⁷ there is evidence that the onset of precursor decay depends on the catalytic properties of the particular substrate. On a Pt(111) surface, e.g., precursor decay starts immediately after deposition even at room temperature.²⁹

After annealing at 483 K for a few hours, the O-1s intensity in Fig. 2(b), third row, has nearly dropped to the background values for the clean sample. Further annealing finally results in a complete vanishing of the O-1s signal. Thus, in spite of iridium's affinity to oxygen, apparently no stable oxide is formed during the decomposition of the acetone precursor. After annealing at 978 K, i.e., after the formation of single layer graphene (as derived from the XPD, LEED, and FSM data discussed below), the C-1s signal in Fig. 2(c), fourth row, displays nearly the same intensity as after deposition, indicating that during annealing nearly all the carbon that remains after degassing is finally transformed into graphene.

B. Thickness of the carbon layer by XPD

After final annealing at 978 K, the thickness of the carbon layer was determined by the attenuation of the Ir-4f photoelectron intensity in XPD. The angular intensity distribution of photoelectrons, as emitted from a crystalline target, is determined by the forward focusing due to the scattering from the atoms surrounding an emitting atom. The presence of an additional crystalline carbon layer can affect the angular intensity distribution from the substrate in two ways: In general, there is an attenuation by the new layer, but for particular directions, intensity from the substrate can also increase by additional forward focusing from the scattering at the atoms of the new layer. In order to reduce the latter effect, the Ir-4f intensity was recorded within the full hemisphere above the sample for several stages of graphene formation, cf. Figs. 3(a)-3(c). The mean polar intensity distribution was determined by averaging over all azimuthal directions for each polar angle, as depicted in Fig. 3(d). The thickness d of an epitaxial film can be estimated via the attenuated substrate intensity $\langle I(\vartheta) \rangle$ by the polar intensity ratio

$$\langle I(\vartheta) \rangle / \langle I(\vartheta) \rangle_0 = \exp\left(-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}\right)$$

with $\langle I(\vartheta) \rangle_0$ and λ describing the polar intensity distribution for the clean substrate (here Ir-4f) and the electron mean free path, respectively. In Fig. 3(e), the experimental intensity ratio after graphene formation at 978 K is compared to the calculated intensity ratios for one monolayer. Assuming that the thickness of single-layer graphene is represented by the interlayer spacing of graphite along the *c* axis (d = 3.35 Å) and that the electron mean free path for the graphene layer is similar to that of graphite ($\lambda = 24.4$ Å),³⁰ one gets $d/\lambda = 0.137$, as represented by the red curve in Fig. 3(e). Since the experimental data points are quite close to this curve, the estimation of the film thickness by XPD (together with the



FIG. 6. (Color online) The surface structure of graphene on Ir(111) can be approximated by a commensurate $10 \times 10/9 \times 9$ supercell with a corrugation of about 0.45 Å,¹² as caused by the enhanced bonding strength at fcc and hcp sites and the reduced bonding strength at top sites [note that the terms "fcc," "hcp," and "top," (cf. red circles), refer to the positions of the centers of the honeycomb, not to the positions of the carbon atoms].



FIG. 7. Temperature-dependent LEED profiles ($E_0 = 45$ eV) along the [$\overline{112}$] direction. The first graphene-related intensities are observed at 583 K. For details, see text.



FIG. 8. (Color online) Schematic representation of the growth models for graphene on Ir(111). In (a), disorder is uniformly distributed throughout the supercell. The displacement of the carbon atoms from the positions of the ideal corrugated graphene layer¹² is described by a displacement amplitude $|\delta \underline{r}|$ that is weighted with a random number in the range $(-1 \dots 1)$. The displacement amplitude does not depend on the position within the supercell. In (b), the displacement amplitude depends on the position within the supercell, i.e., $|\delta \underline{r}(x,y)|$, and decreases when going from the less stable top sites to the stable fcc or hcp sites. In both cases, the displacement amplitudes decrease with increasing order (i.e., increasing temperature in experiment) and drop to zero for the perfectly ordered graphene layer with a corrugation according to Ref. 12.

data discussed below) gives strong evidence for the formation of single-layer graphene.

C. Surface structure by LEED

For the clean Ir(111) surface the LEED data in Fig. 4(a) display a sharp hexagon of threefold symmetry due to the fcc stacking along the [111] axis. After the formation of a monolayer graphene, the LEED pattern in Fig. 4(b) just exhibits a second hexagon that is expanded by about 10%, according to the 10.5% lattice mismatch [2.72 Å for Ir(111) surface lattice vs. 2.46 Å for graphene]. In addition, the (0,0) spot is surrounded by a hexagonal halolike intensity distribution, but, in contrast to epitaxial graphene on other surfaces, such as Rh(111),^{15,17,31} Ru(0001),^{31–34} or SiC(0001),⁵ this halolike structure, which is assigned to the formation of a $n \times n/m \times m$ Moiré pattern, is not observed around the (1,0) spots. However, when inspected in detail, the polar intensity plot along the [$\overline{112}$] symmetry axis in Fig. 5(a) also exhibits very weak satellite contributions around the (1,0) spots.

In terms of the strength of the satellite spots, the present LEED data are similar but not in full accordance to those observed for epitaxial graphene on Ir(111) by CVD of ethylene³⁵ or propene.³¹ In both studies, the satellite spots are clearly visible, even around the Ir (1,0) spots, but compared to other substrates, such as Rh(111), they appear less distinct.³¹ However, since these LEED patterns were recorded at different primary energies (60 eV in Ref. 31, 80.4 eV in Ref. 35, 45 eV in the present study) it is difficult to compare intensity distributions without taking I-V effects and apparatus specific



FIG. 9. (Color online) Simulation of LEED profiles along $[\bar{1}\bar{1}2]$ for different stages of order according to the growth model from Fig. 8(a) with disorder distributed uniformly throughout the supercell. With increasing order (i.e., temperature) the displacement amplitude decreases from (a)–(e). The surface models also represent the finite clusters with which the simulation was calculated. Intensities are normalized to (0,0) intensity.



FIG. 10. (Color online) Intensity ratios $I_{(10/9,0)}$: $I_{(1/9,0)}$ from (a) the experimental LEED data (Fig. 7) and from the LEED simulations for (b) homogeneous ordering (Fig. 9) and for (c) backbonelike ordering (Fig. 11). The experimental intensity ratios in (a) follow the data in (c) rather than the data in (b).

parameters into account. In Fig. 5(b), we therefore refer to the LEED data for epitaxial graphene on a similar Rh/YSZ/Si(111) substrate with the graphene monolayer being prepared by the same recipe and probed by the same experimental setup with the same primary energy.¹⁷ Compared to graphene on the weakly interacting (see below) Ir(111) surface, the contributions from the satellite spots are much more enhanced for graphene on the strongly interacting Rh(111) surface.

What is the main reason for the appearance of such satellite spots (that are also observed for epitaxial monolayers of boron nitride^{24,36,37}) in a LEED experiment? The lattice mismatch of graphene and the surface of a particular substrate results in a spatial variation of the local atomic configuration throughout the $m \times m/n \times n$ supercell $[m \sim 10, n = 9$ for graphene on Ir(111); see Fig. 6]. Depending on the position within the supercell, the centers of the honeycombs are placed on top, on fcc or hcp sites of the substrate (cf. circles in Fig. 6), or in between, resulting in a spatial variation of the interaction between the carbon atoms and the atoms of the substrate, with the overall degree of interaction depending on the distance between graphene and the substrate surface. Therefore, a spatial modulation of electron density (as represented by the scattering factors in a LEED experiment) as well as corrugation may occur, both leading to different weights with which the partial waves that are scattered from the epitaxial layer contribute to the interference pattern.

According to LEED simulations (see Appendix), satellite intensities are much more sensitive to corrugation than to



FIG. 11. (Color online) Simulation of LEED profiles along [$\overline{112}$] for different stages of order according to the growth model from Fig. 8(b) with disorder depending on the position within the supercell. Ordering starts with a narrow network along the fcc and hcp sites, as in (a), and with increasing order or temperature, [(b)–(e)], this network is expanded over the whole supercell. Here, disordered areas are represented by white circles. The surface models also represent the finite clusters with which the simulation was calculated. Intensities are normalized to (0,0) intensity.

modulations of the scattering factors. Therefore, the satellite spots that are often assigned to the presence of a Moiré pattern in literature do not represent a Moiré pattern just in terms of a coincidence lattice by the superposition of two lattices. They rather represent the interaction throughout the Moiré pattern in terms of corrugation (it is worth noting that the LEED simulations for commensurate and incommensurate lattices exhibit only marginal differences that would be hardly detectable by a usual LEED setup). Therefore, the different satellite intensities in Fig. 5 predict the corrugation to be much larger for graphene on Rh(111) than for graphene on Ir(111). This LEED-based assumption of small corrugation for graphene on Ir(111) is supported by the study of Preobrajenski et al.³¹ where for the series Pt(111), Ir(111), Rh(111), Ru(0001) an increasing degree of corrugation for graphene is derived from the C-1s NEXAFS and C-1s photoelectron spectra. The same tendency for corrugation is confirmed also by other studies using complementary methods. The small corrugation of graphene on the weakly interacting Ir(111) surface is further supported experimentally by STM, 0.2–0.3 Å,³⁸ and theoretically by DFT calculations, 0.27 Å¹¹–0.45 Å.¹² For graphene on the strongly interacting Ru(0001) surface, a larger corrugation of 1 Å is found by STM³⁹ which is also in the same range as the calculated value of about 1.5 Å.^{10,33} Similarly, the corrugation for graphene on Rh(111) was found to be up to 1.5 Å in STM.40

For epitaxial graphene on TM surfaces the bonding strength decreases from the 3d to the 5d row and it also decreases within one row with increasing number of d electrons,¹⁶ resulting in an enhanced equilibrium distance between graphene and the metal surface for weak bonding systems, as predicted by van der Waals density-functional theory.⁴¹ A similar behavior was also predicted for epitaxial layers of boron nitride on TM surfaces^{42,43} (although for BN, one has to consider the competing interactions of the TM surface with two different sublattices). As a rule of thumb, the smaller the (mean) distance between graphene and the substrate, the larger the corrugation since covalent bonding by the overlap of the d_z^2 orbitals of the substrate and the p_z orbitals of the carbon atoms strongly varies throughout the supercell, as schematically sketched in the insets in Fig. 5 (for a quantitative description of this phenomenon, cf. Ref. 12).

D. Growth mode of graphene formation

The onset of graphene formation and growth kinetics for graphene on Ir(111) have been investigated by temperature dependent LEED experiments, as shown in Fig. 7. Compared to the clean Ir(111) surface, the polar intensity profiles along $[\bar{1}\bar{1}2]$ after deposition at room temperature and after first annealing at 483 K just exhibit only weak specular (0,0) spots on large background intensities, indicating a strongly disordered surface. At further annealing, graphene formation starts quite early in the range of 583 K, as indicated by the appearance of the (1,0) principal spot of graphene (i.e., the (10/9, 0) spot in terms of the superstructure) and the (1/9, 0) satellite spot (black arrows). With increasing temperature, the disordered fragments from precursor decay (probably :C = C: units according to Ref. 17) agglomerate to increasing graphene domains as indicated by the increased peak-to-background



FIG. 12. (Color online) LEED pattern of (a) an *in situ* prepared (978 K) monolayer of graphene on Ir(111), (b) after storage for several weeks under ambient conditions (with diffuse LEED spots still visible), and (c) after regeneration in UHV by annealing at 973 K for several hours.

ratios and the smaller peak widths. In principle, the LEED profile after annealing at 670 K exhibits all characteristics (with different degree of order) as the profile after final annealing at 978 K, i.e., after formation of a well-ordered graphene monolayer. The most prominent feature in the temperature series in Fig. 7 concerns the relative intensity variations of the graphene-related (1/9,0) and the (10/9,0) spots. At 670 K, i.e., after the onset of graphene formation, the intensity of the (1/9,0) superstructure spot is larger than the intensity of the (10/9,0) spot but with increasing temperature (i.e., with increasing order), the intensity ratio of both spots then becomes reversed.

In order to assign this behavior to a particular growth mode, LEED simulations have been performed for two different scenarios. In both cases, disorder is described by a random displacement of the carbon atoms out of the positions for an ideal corrugated graphene monolayer with the amplitude of displacement decreasing with increasing order. In the first case, disorder is distributed homogeneously throughout the supercell, i.e., the displacement amplitude does not depend on the position of a carbon atom within the supercell, cf. Fig. 8(a). In the second case, disorder is distributed not homogeneously with the displacement amplitude depending on the position of a particular carbon atom within the supercell. Here, displacement correlates with the distance from the stable hcp and fcc configuration sites, i.e., random displacement increases while approaching the less stable on-top configuration sites. The second scenario therefore describes a kind of backbone growth by forming a network of increased order along the hcp and fcc sites, cf. Fig. 8(b). For both growth models, the corrugation of the ideal graphene monolayer (zero displacement for all carbon atoms) is given by the values proposed by the recent vdW-DFT results of Busse *et al.*,¹² i.e., z = 3.20 Å for hcp and fcc configuration and z = 3.65 Å for on-top configuration.

Figure 9 shows the simulations of LEED profiles along the $[\bar{1}\bar{1}2]$ direction for the case of homogeneous disorder according to Fig. 8(a). The degree of order increases from Figs. 9(a) to 9(e), as depicted by the corresponding clusters that also represent the lattice input for simulation. Apart from the missing background intensities (that cannot be simulated in an appropriate way for such small clusters), the simulations are not in accordance with the experimental data in Fig. 7 in terms of the intensity ratio $I_{(10/9,0)}$: $I_{(1/9,0)}$. If (dis-)order of the carbon atoms is distributed homogeneously, this intensity ratio decreases with increasing order [cf. Fig. 10(b)], in contrast to the experimental intensity ratio from Fig. 7 that exhibits the reversed temperature (i.e., order) dependence in Fig. 10(a).

Figure 11 shows LEED simulations according to the growth model from Fig. 8(b), starting with the nucleation of narrow ribbons connecting the hcp and fcc configuration sites. With increasing order, these ribbons become extended and finally cover the whole supercell. For this growth model, the $I_{(10/9,0)}$: $I_{(1/9,0)}$ intensity ratio in Fig. 10(c) increases with increasing order similar to the temperature dependence of the experimental intensity ratio in Fig. 10(a).

According to these results, it can be assumed that the growth of graphene on Ir(111) takes place via a nucleation at the most stable configuration sites for which the number of carbon atoms being on top of the substrate atoms is largest.

E. Stability of the graphene layers

The stability of the graphene monolayer, as derived after final annealing at 978 K, was tested in terms of reactivity under ambient conditions by an *ex situ* storage of the sample on a laboratory bench for several weeks. Compared to the LEED pattern in Fig. 12(a) for freshly prepared graphene, *ex situ* storage leads to diffuse LEED pattern in Fig. 12(b) but with the hexagonal scattering anisotropy still present. Since annealing in UHV at 973 K restores the LEED pattern of the graphene monolayer in Fig. 12(c), it is obvious that *ex situ* storage just results in additional layers of physisorbed species that can be simply degassed by appropriate temperatures in UHV.

F. Electronic structure by FSM

In contrast to free-standing graphene, the electronic properties of epitaxial graphene on TM surfaces can be affected by the interaction with the substrate, leading to a *p*-type or *n*-type doping with the Fermi energy being shifted below or



FIG. 13. (Color online) (a) Band structure of graphene as derived from the most simple tight-binding ansatz¹ with the Dirac cones meeting at the *K* points of the Brillouin zone; (b) Fermi surface mapping (He I radiation) for one monolayer graphene on Ir(111) with distinct intensities at k^{||} ~ 1.7 Å⁻¹ at the corners of the Brillouin zone [cf. *K* points in (a) are at $4\pi/3a = 1.703$ Å⁻¹ for a = 2.46 Å]; (c) Fermi surface mapping of the clean Ir/YSZ/Si(111) surface as a reference. The smaller hexagon corresponds to the surface Brilluoin zone of the substrate.

above the Dirac point, respectively.⁴¹ However, due to the predictions of small corrugation at large overall distances for graphene on $Ir(111)^{11,12}$ it can be expected that the electronic properties of such a weakly interacting graphene layer are close to those of free-standing two dimensional graphene. Indeed, the band structure of graphene on Ir(111), as prepared by CVD of ethene, remains nearly unchanged according to the ARUPS data by Pletikosic *et al.*⁴⁴ with the Fermi energy slightly shifting about 100 meV below the Dirac point.

For epitaxial graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition of acetone, a similar behavior is observed. In

Fig. 13, the band structure of graphene, as derived in first-order approximation in the tight-binding ansatz by Wallace,¹ is compared to the Fermi surface mapping (FSM, $\hbar\omega = 21.22 \text{ eV}$ by He-I radiation) for the clean Ir(111) surface and after formation of a graphene monolayer. In contrast to the part of the 3D Fermi surface that is probed by the particular photon energy for clean Ir(111) in Fig. 13(c), the FSM data in Fig. 13(b) for one monolayer graphene on Ir(111) exhibit six additional spots. These spots appear exactly at the K points of the Brillouin zone of graphene at $4\pi/3a = 1.703$ Å⁻¹. Due to the poor energy resolution of about 200 meV used in this experiment, it is not possible to determine the exact position of the Dirac cone with respect to the Fermi energy. However, the appearance of distinct intensities at the K points rather confirm than contradict the presence of one monolayer graphene on Ir(111), as derived from the LEED and XPD data.

IV. SUMMARY

During the past few years, the literature has reported on a large variety of experimental studies on the epitaxial growth of graphene on Ir(111) revealing a weak interaction between the Ir(111) surface and the graphene lattice so the latter can be considered as quasi-free-standing graphene.^{11,12,31,35,38,44} All of these studies have in common that carbon is provided via CVD of gaseous precursors that are decomposed at high temperatures in the range of 1000 K or above.

In the present study, it is shown that the method of liquid phase deposition that had turned out to be successful for epitaxial growth of graphene on $Rh(111)^{17,18}$ is also a viable alternative method to grow epitaxial graphene monolayers on Ir(111). Although carbon is provided in the most simple and rather uncontrolled way, the observation of an ordered graphene monolayer after an appropriate temperature ramping clearly indicates that the self-assembly mechanism represents the crucial factor in the graphene formation process. The temperature-dependent experiments show that immediately after the completion of the precursor decay the formation of graphene starts at quite low temperatures of about 600 K. For the transformation to well-ordered graphene monolayers an increase of the temperature to about 1000 K is required. We suppose that self-assembly takes place via a backbonelike growth mechanism along the hcp and fcc sites of the supercell since nucleation at these sites is favored due to the largest (but compared to other TM surfaces still small) interaction. First, this growth mechanism derived from experimental data in reciprocal space should be confirmed by real space data, i.e., STM experiments. Moreover, it suggests growth of networks of graphene nanoribbons of tuneable width, as, e.g., by temperature-dependent selective desorption of the weaker bonded disordered carbon species.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the framework program "Materials Innovations for Industry and Society—WING" of the German Federal Ministry of Education and Research (Project No. $03 \times 0107B$) within the project "TIGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction." M.S. and S.G. acknowledge support of this work by

the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Priority Program 1459 "Graphene."

APPENDIX

The objective of our LEED simulations is to assign tendencies of the experimental data to a particular surface structure than to achieve a 1:1 correspondence between the experimental data and simulation by using a large variety of parameters. Therefore, we restrict our approach to the most simple, i.e., kinematic, ansatz, in which the diffraction pattern as resulting from the single scattering from a crystalline target represents the superposition of the scattered waves via⁴⁵

$$I(\vartheta,\phi) \propto \left| \sum_{\text{Cluster}} f_j e^{i\Delta \underline{q}\underline{R}_j} \right|^2 = \left| \sum_{\text{Cluster}} f_j e^{i\Delta \underline{q}^{\parallel}\underline{R}_j^{\parallel}} e^{i\Delta \underline{q}^{\perp}\underline{R}_j^{\perp}} \right|^2$$
(A1)

with $\Delta q = \underline{k}_s - \underline{k}_0$ being the transfer of momentum, \underline{k}_0 and \underline{k}_s being the wave vectors of the primary and scattered electron beam, respectively $(k_0(\text{\AA}^{-1}) = k_s(\text{\AA}^{-1}) = 0.512\sqrt{E_0(\text{eV})}$ for elastic scattering). Apart from the scattering factors [for which



no k dependence is assumed, i.e., $f_j(\underline{k}_0, \underline{k}_s) \equiv f_j$], the LEED pattern is then determined only by the geometry of the applied lattice clusters within this approximation.

In the simplest case, the interface just consists of the topmost layer of the substrate at z = 0 and a flat epitaxial layer at $z = z_0$:

$$I(\vartheta,\phi) \propto \left| F \sum_{\text{substrate}} e^{i\Delta \underline{q}^{\parallel} \underline{R}_{j}^{\parallel}} + f e^{i\Delta q^{\perp} z_{0}} \sum_{\text{layer}} e^{i\Delta \underline{q}^{\parallel} \underline{R}_{j}^{\parallel}} \right|^{2}$$
(A2)

The spatial modulation of the layer-substrate interaction throughout an $m \times m/n \times n$ supercell (or a $\sim m \times \sim m/n \times n$ Moiré period), as caused by the variation of local atomic configuration, can have a double impact.

First, there may be a spatial variation of electron density that is displayed by a modulation of the scattering factors. For a linear chain along the *x* direction (as discussed below), the scattering factors are then given by, e.g., a cosine-like modulation with the period $x_0 = n \cdot a_{substrate}$

$$f(x_j) = f_0 + \Delta f(x_j) = f_0 + \Delta f \cos\left(\frac{2\pi x_j}{x_0}\right).$$



FIG. 14. (Color online) LEED simulation for a linear chain with a commensurate (blue) and an incommensurate (red) epitaxial layer for different corrugations. In the model structure, the full dots and open circles in the corrugated layer represent the positions for the commensurate and incommensurate case, respectively.

FIG. 15. (Color online) LEED simulation for a linear chain with a commensurate (blue) and an incommensurate (red) flat epitaxial layer for spatial variation of the scattering factors, as represented by the size of the atoms in the model structure.

For simplicity, only a modulation of the scattering factors of the atoms within the epitaxial layer is considered (taking also the substrate into account would not change the results). For a linear chain with f modulation but no corrugation of the layer, Eq. (A2) then reads:

$$I(\vartheta,\phi) \propto \left| F \sum_{\text{substrate}} e^{i\Delta q_x x_j} + e^{i\Delta q_z z_0} \right| \\ \times \sum_{\text{layer}} [f + \Delta f(x_j)] e^{i\Delta q_x x_j} \right|^2.$$
(A3)

Second, the spatial modulation of the layer-substrate interaction can also cause a variation of the *z* positions for the atoms of the epitaxial layer, as, e.g.,

$$z_j(x_j) = z_0 + \Delta z(x_j) = z_0 + \Delta z \cos\left(\frac{2\pi x_j}{x_0}\right).$$

For a corrugation of the layer but constant scattering factors f, Eq. (A2) then reads:

$$I(\vartheta,\phi) \propto \left| F \sum_{\text{substrate}} e^{i\Delta q_x x_j} + f e^{i\Delta q_z z_0} \sum_{\text{layer}} e^{i\Delta q_x x_j} e^{i\Delta q_z \Delta z(x_j)} \right|^2.$$
(A4)

In order to reveal the impact of modulations of both, i.e., scattering factors and corrugation, LEED profiles as calculated by Eqs. (A3) and (A4) are compared for a model system that consists of a linear chain of 80 substrate periods and an epitaxial layer forming a commensurate m/n = 11/10 superstructure or an incommensurate m/n = 11.032.../10 Moiré pattern. For both cases, corrugation is varied at fixed

*Corresponding author: f.mueller@mx.uni-saarland.de

- ¹P. R. Wallace, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- ²A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater. 6, 183 (2007).
- ³K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- ⁴C. Stampfer, E. Schurtenberger, F. Molitor, J. Güttinger, T. Ihn, and K. Ensslin, Nano Lett. **8**, 2378 (2008).
- ⁵K. V. Emtsev *et al.*, Nat. Mater. **8**, 203 (2009).
- ⁶T. Filleter, J. L. McChesney, A. Bostwick, E. Rotenberg, K. V. Emtsev, Th. Seyller, K. Horn, and R. Bennewitz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 086102 (2009).
- ⁷C. Lee, Q. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, and J. Hone, Science **328**, 76 (2010).
- ⁸M. Müser and D. Shakhvorostov, Science **328**, 52 (2010).
- ⁹M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, J. A. Heimberg, and H. W. Zandbergen, Phys. Rev. Lett. **92**, 126101 (2004).
- ¹⁰T. Brugger, S. Günther, B. Wang, J. H. Dil, M. L. Bocquet, J. Osterwalder, J. Wintterlin, and T. Greber, Phys. Rev. B **79**, 045407 (2009).
- ¹¹A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman, and Th. Michely, Phys. Rev. Lett. **97**, 215501 (2006).
- ¹²C. Busse et al., Phys. Rev. Lett. 107, 036101 (2011).

scattering factors, Eq. (A4) and, conversely, Eq. (A3). Since 80 periods result in nearly δ -like peaks, the calculated LEED profiles are additionally convoluted with a Gaussian response function of about 0.1 Å⁻¹ (comparable to the angular resolution in the experiment).

Figure 14 shows the calculated LEED profiles for the corrugation $2\Delta z/x_0$ (with $x_0 = 10a_{substrate}$) increasing from 0 to 1.70%. For no corrugation (0%), the LEED profile corresponds to a superposition of two separate lattices while for increasing corrugation the satellite intensities increase systematically until they become comparable to the principal spot intensities of the substrate and the epitaxial layer (e.g., at 1.70%). For each corrugation, there are only marginal differences between the commensurate and the incommensurate case. In a usual LEED setup these differences are hard to observe.

In Fig. 15 the scattering factors for a flat epitaxial layer are varied from 0 to 140%. Even for large variations of the scattering factors the satellite spots exhibit only weak intensities. Again, there are nearly no differences between the commensurate and incommensurate growth.

From Figs. 14 and 15 it is evident that even small corrugations have a much stronger impact on the appearance of satellite intensities than large modulations of the scattering factors (as representing spatial variation of electron density). For example, the strong 140% modulation of the scattering factors in Fig. 15 results in nearly the same weak satellite intensities as the small 0.8% corrugation in Fig. 14.

The LEED profiles in Figs. 9 and 11 have been calculated by expanding Eq. (A4) for a three-dimensional cluster with the cosinelike corrugation being replaced by a Gaussian-like corrugation that approaches the values by Busse *et al.*¹² for perfect order.

- ¹³G. Nandamuri, S. Roumimov, and R. Solanki, Nanotechnology 21, 145604 (2010).
- ¹⁴H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, and S. Yamamoto, Surf. Sci. 560, 183 (2004).
- ¹⁵P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter, Nat. Mater. 7, 406 (2008).
- ¹⁶J. Wintterlin and M. L. Bocquet, Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
- ¹⁷F. Müller et al., Small 5, 2291 (2009).
- ¹⁸A.J. Pollard *et al.*, Angew. Chem. **122**, 1838 (2010).
- ¹⁹F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, and K. Stöwe, Surf. Sci. **520**, 158 (2002).
- ²⁰F. Müller, P. Steiner, Th. Straub, D. Reinicke, S. Palm, R. de Masi, and S. Hüfner, Surf. Sci. 442, 485 (1999).
- ²¹F. Müller, R. de Masi, P. Steiner, D. Reinicke, M. Stadtfeld, and S. Hüfner, Surf. Sci. **459**, 161 (2000).
- ²²F. Müller, K. Stöwe, and H. Sachdev, Chem. Mater. **17**, 3464 (2005).
- ²³F. Müller, S. Hüfner, and H. Sachdev, Surf. Sci. **602**, 3467 (2008).
- ²⁴F. Müller, S. Hüfner, and H. Sachdev, Surf. Sci. **603**, 425 (2009).
- ²⁵R. de Masi, D. Reinicke, F. Müller, P. Steiner, and S. Hüfner, Surf. Sci. 515, 523 (2002).
- ²⁶R. de Masi, D. Reinicke, F. Müller, P. Steiner, and S. Hüfner, Surf. Sci. **516**, L515 (2002).
- ²⁷S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and B. Stritzker, J. Cryst. Growth **311**, 3731 (2009).

- ²⁸J. J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985).
- ²⁹S. Grandthyll, S. Hüfner, and F. Müller, unpuplished data.
- ³⁰B. Lesiak, A. Jablonski, Z. Prussak, and P. Mrozek, Surf. Sci. 223, 213 (1989).
- ³¹A. B. Preobrajenski, May Ling Ng, A. S. Vinogradov, and N. Mårtensson, Phys. Rev. B **78**, 073401 (2008).
- ³²W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Günther, Phys. Rev. Lett. **104**, 136102 (2010).
- ³³D. Martoccia et al., Phys. Rev. Lett. **101**, 126102 (2008).
- ³⁴S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin, Phys. Rev. B 76, 075429 (2007).
- ³⁵A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, New J. Phys. **10**, 043033 (2008).
- ³⁶F. Müller, H. Sachdev, S. Hüfner, S. Gsell, and M. Schreck, Phys. Rev. B 82, 075405 (2010).
- ³⁷M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, and J. Osterwalder, Science **303**, 217 (2004).

- ³⁸S. Barja, M. Garnica, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, N. Martín, and R. Miranda, Chem. Commun. 46, 8198 (2010).
- ³⁹B. Borca, F. Calleja, J. J. Hinarejos, A. L. Vázquez de Parga, and R. Miranda, J. Phys. Condens. Matter **21**, 134002 (2009).
- ⁴⁰M. Fonin, M. Sicot, O. Zander, S. Bouvron, Ph. Leicht, U. Rüdiger, M. Weser, Yu. S. Dedkov, and K. Horn, e-print arXiv:1010.1389v1 [cond-mat.mtrl-sci].
- ⁴¹I. Hamada and M. Otani, Phys. Rev. B 82, 153412 (2010).
- ⁴²R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B 78, 045409 (2008).
- ⁴³R. Laskowski and P. Blaha, Phys. Rev. B **81**, 075418 (2010).
- ⁴⁴I. Pletikosic, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely, Phys. Rev. Lett. **102**, 056808 (2009).
- ⁴⁵G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, 2nd ed. (VCH, Weinheim, 1985), chap. 9, formula (9.26), p. 228.

Appendix A.2

Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition

Authors: S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, F. Müller

J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 314204

© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved <u>http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/24/31/314204</u>

Author contributions:

Experiments were conceived and designed by F. Müller, S.Hüfner and S. Grandthyll. The substrates were synthesized and characterized by S. Gsell and M. Weinl under supervision by M. Schreck. The graphene experiments were performed by F. Müller and S. Grandthyll. Data was analyzed by F. Müller and S. Grandthyll. The article was written by S. Grandthyll, F. Müller, and M. Schreck . Research was directed by F. Müller, M. Schreck and S. Hüfner.



Home Search Collections Journals About Contact us My IOPscience

> Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text. 2012 J. Phys.: Condens. Matter 24 314204 (http://iopscience.iop.org/0953-8984/24/31/314204) View the table of contents for this issue, or go to the journal homepage for more

Download details: This content was downloaded by: samuel81 IP Address: 91.50.17.224 This content was downloaded on 01/09/2016 at 16:55

Please note that terms and conditions apply.

You may also be interested in:

Synthesis and electronic properties of chemically functionalized graphene on metal surfaces
Alexander Grüneis
The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene
J Hass, W A de Heer and E H Conrad
Low energy electron microscopy and photoemission electron microscopy investigation of graphene
K L Man and M S Altman
Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000bar1): from surface reconstructions to carbonelectronics
U Starke and C Riedl
Graphene growth and properties on metal substrates
Yuriy Dedkov and Elena Voloshina
Epitaxial cobalt oxide films on Ir(100)—the importance of crystallographic analyses
K Heinz and L Hammer
Graphene growth and stability at nickel surfaces
Jayeeta Lahiri, Travis S Miller, Andrew J Ross et al.

J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 314204 (15pp)

Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition

Samuel Grandthyll¹, Stefan Gsell², Michael Weinl², Matthias Schreck², Stefan Hüfner¹ and Frank Müller¹

¹ Experimental Physics, Saarland University, D-66123 Saarbrücken, Germany
 ² Institute of Physics, University of Augsburg, D-86135 Augsburg, Germany

E-mail: f.mueller@mx.uni-saarland.de

Received 23 December 2011, in final form 5 March 2012 Published 20 July 2012 Online at stacks.iop.org/JPhysCM/24/314204

Abstract

The epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces by *ex situ* deposition of liquid precursors (LPD, liquid phase deposition) is compared to the standard method of chemical vapor deposition (CVD). The performance of LPD strongly depends on the particular transition metal surface. For Pt(111), Ir(111) and Rh(111), the formation of a graphene monolayer is hardly affected by the way the precursor is provided. In the case of Ni(111), the growth of graphene strongly depends on the applied synthesis method. For CVD of propene on Ni(111), a 1×1 structure as expected from the vanishing lattice mismatch is observed. However, in spite of the nearly perfect lattice match, a multi-domain structure with 1×1 and two additional rotated domains is obtained when an oxygen-containing precursor (acetone) is provided *ex situ*.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Graphene (G), a single layer of graphitic carbon, is one of the most interesting materials of current research. Its status as the new prodigy in solid state physics and material science is mainly based on its exceptional electronic and mechanical properties, such as the linear band dispersion of nearly massless electrons close to the Fermi energy and the large stiffness due to the strong sp^2 bonds [1, 2]. Soon after its first 'synthesis' via the successive cleavage of pyrolytic graphite in 2004 [1, 3], different prototypes of graphene transistors were successfully demonstrated [4, 5] either using the node in the density of states at the Dirac point or using the bandgap opening when going from the 2D to the nearly 1D material. Despite all the euphoria over its unique potential as the possible successor of silicon, it was a matter of course that real applications of graphene would require a robust and controllable route for the synthesis of large-area samples.

Therefore, the synthesis of graphene soon focused on epitaxial growth on single-crystal metal surfaces or on insulating/semiconducting carbide single crystals. As a basic difference of various concepts the carbon for the graphene formation was either released as atomic carbon from the bulk of the substrate or provided in molecular form via external sources.

The most prominent representative for graphene growth by intrinsic carbon is the selective desorption of Si from a SiC surface [6, 7]. This method is currently one of the most promising concepts to grow wafer-size graphene for nano-electronic applications, especially since graphene is grown directly on top of an insulator. For metals, graphene can be obtained also from atomic carbon, e.g. from carbon dissolved in the bulk lattice, when surface segregation takes place during annealing of the sample [8]. Epitaxial growth of graphene by external carbon sources rapidly developed into a field difficult to survey comprehensively and currently it appears that nearly any carbon-containing compound can act as an appropriate source for graphene formation. In the 'early' days, graphene formation by external carbon was obtained mainly by chemical vapor deposition (CVD)
Table 1. Lattice parameters, lattice misfit and texture data for the transition metals (TM) and substrate materials used in this work. Crystal data were taken from the International Centre for Diffraction Data (ICDD) 'Powder Diffraction File'. The lattice misfit is defined as $\varepsilon = (a_{\text{film}} - a_{\text{substrate}})/a_{\text{substrate}}$. In the calculation of the misfit graphene-TM $\vec{a}_{\text{substrate}}$ equals $\frac{a}{2}$ [110] for TM.

TM/substrate		Ir	Ni	Rh	Pt	Si	Cub. YSZ	Graphite
ICDD—	PDF pattern	6-598	4-850	5-685	4-802	27-1402	77-2286	25-284
Lattice parameter	<i>a</i> (pm) <i>b</i> (pm) <i>c</i> (pm)	383.94 383.94 383.94	352.38 352.38 352.38	380.31 380.31 380.31	392.31 392.31 392.31	543.09 543.09 543.09	514.82 514.82 514.82	245.60 245.60 669.60
Lattice misfit ε (%)	Graphene–metal Metal–YSZ YSZ–Si	-9.54 -25.42 -5.21	-1.43 -31.55 -5.21	-8.67 -26.13 -5.21	-11.47			
Texture data for TM/YSZ/Si(111)	Tilt (FWHM in deg) Twist (FWHM in deg) Twinning ratio (%)	0.14 0.14 < 0.02	0.24 0.17 <0.02	0.24 0.12 <0.7	single crystal			

using simple, high-purity hydrocarbons, such as ethylene, C_2H_4 [9–11], acetylene, C_2H_2 [12], propene, C_3H_6 [13] or methane, CH₄ [14]. In a later stage, CVD was performed also with more complex precursors, as, for example, 3-pentanone, CH₃CH₂COCH₂CH₃ [15], and the presence of oxygen did not deteriorate the quality of the graphene layers. In contrast, in a further step, it was also possible to leave the *in situ* standards of typical surface science experiments when replacing CVD by LPD (liquid phase deposition)—a method that provides carbon in the most simple way, namely by an *ex situ* rinsing/dipping of the TM surface with/in a carbon-containing liquid, such as acetone, CH₃COCH₃, [16–18], acetaldehyde, CH₃COH [16] or paraldehyde, C₆H₁₂O₃ [18]. Very recently, also the growth of graphene from 'waste' (cookies, chocolate, grass, plastics, etc) was reported [19].

All these recipes beyond the *in situ* use of highpurity hydrocarbon single-source precursors demonstrate that self-assembly during graphene formation on metals is apparently controlled by a very robust mechanism of high reliability. However, this mechanism requires the presence of the transition metal (TM) as a catalyst, at least for the decomposition or fragmentation of the precursors, since the nearly foolproof growth of graphene on TM surfaces cannot be readily applied to an insulator's surface.

Epitaxial growth of graphene by decomposition of an insulating or semiconducting carbide single crystal provides the option of device patterning and direct electrical measurement of the as-grown films. In contrast, graphene attached to a metal substrate is nearly useless for nanoelectronic applications. However, it was shown in the meantime that metal sheets or thin metal films, grown on an insulator, can act as intermediate substrates to transfer graphene to an insulating surface simply by etching the metal film [20–23].

In the field of nanotribology applications emerge where graphene as a coating of a metal surface could directly deploy its effect. It was recently shown that especially multilayer graphene represents a solid lubricant of high performance in reducing friction by bridging small gaps or smoothing step edges [24–26]. With respect to micro-mechanical applications, it would be more favorable to grow such a lubricant directly on a device with filigree structure, such as, for example, a micro-gear, instead of wrapping it in a graphene foil that has been extracted before from a 30 inch cylinder [27].

In addition, the antibacterial activity of (reduced) graphene oxide in terms of inhibiting the growth of bacteria makes graphene on metals interesting also for everyday life applications, such as antibacterial coatings of sanitarian fittings or clinical instrumentation [28].

In the present study, we compare the epitaxial growth of graphene by LPD for several transition metal surfaces. For Rh(111), Pt(111) and Ir(111), the data give evidence that there is no difference whether the precursor is provided *ex situ* by LPD or *in situ* via a CVD synthesis. In the case of Ni(111), the situation is different. While *in situ* CVD using an oxygen-free precursor results in the formation of the expected 1×1 structure, the *ex situ* synthesis via LPD using an oxygen-containing precursor (acetone) provides a multi-domain structure with two additional, azimuthally rotated domain orientations.

2. Experimental details

All the deposition experiments of the present study were performed on (111)-oriented surfaces of TM crystals. In the case of Pt(111), a bulk single-crystal (thickness ~ 2 mm, diameter 12 mm) was used. For Rh(111), Ir(111) and Ni(111), epitaxial TM films (thickness ~ 150 nm) were grown on 4 inch Si(111) wafers via yttria-stabilized zirconium oxide buffer layers (YSZ, thickness ~ 100 nm) by e-beam evaporation. The YSZ buffer layers were prepared by pulsed-laser deposition (PLD). For graphene growth pieces of 10×10 mm² were used. All details of the deposition process for Rh and Ir are described in [30]. For Ni we applied identical procedures with substrate temperatures of 823 K and 623 K for the first and second metal deposition step, respectively.

Table 1 summarizes lattice parameters, misfits and texture data for the multilayer substrates relevant in this work. In figure 1 the pole figures of the {111} reflections of the different films making up the Rh/YSZ/Si(111) multilayer stack are directly compared. Relative to the subjacent silicon substrate, the YSZ lattice is rotated by 60° around the surface normal.



Figure 1. Si{111}, YSZ{111} and Rh{111} pole figures of a 150 nm thick Rh layer on YSZ/Si(111).

The epitaxial relationship for the Rh/YSZ/Si multilayer stack can be written as Rh(111) $[1\overline{10}] \parallel YSZ(111) [1\overline{10}] \parallel$ Si(111) $[0\overline{11}]$. Twinning is a common phenomenon for growth on (111) surfaces. Crystals in twin orientation relationship would produce three additional maxima rotated azimuthally by 60° at the same polar angle of 70.2° as the peaks of the epitaxial texture component. By high resolution azimuthal scans their contribution was determined to <0.1% for the present film.

Graphene growth was studied in a UHV chamber equipped with an ESCA-MkII photoelectron spectrometer (by Vacuum Generators) that was described in detail previously [16, 17, 29, 31]. Before preparation of graphene, either by LPD or CVD, all TM surfaces were cleaned by several cycles of Ar ion etching (3–4 keV, ~2 μ A ion current) and subsequent annealing up to 1000 K, followed by final annealing in 10⁻⁷ mbar O₂ (for Rh, Ir and Pt) or in 10⁻⁷ mbar H₂ atmosphere (for Ni) to get atomically clean surfaces (with C 1s and O 1s signals in x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) close to the detection limit).

The preparation of graphene by LPD started by an *ex* situ rinsing with acetone, CH₃COCH₃, at room temperature, followed by degassing in UHV for several hours and temperature ramping up to 1000 K via direct current heating (heating rate ~ 100 K h⁻¹, base pressure ~5 × 10^{-9} – 10^{-8} mbar). While only short annealing periods of a few hours were sufficient for Rh(111), Ir(111) and Ni(111), graphene growth on Pt(111) required annealing procedures of several days until no further changes in the surface structures could be observed any more.

For CVD growth on Rh(111) and Ni(111), acetone and propene were provided at 900 K for 300 s at a pressure of 5×10^{-7} mbar and for 240 s at 10^{-6} mbar, resulting in nominal doses of 110 L and 180 L, respectively.

3. Results and discussion

Depending on the lattice mismatch of graphene and the particular TM surface, the atomic configuration changes throughout the supercell, causing a spatial modulation of the interaction between the carbon atoms and the atoms of the TM surface. As a consequence, the graphene becomes corrugated with the size of corrugation depending on the strength of the interaction between the carbon layer and the TM surface. As a rule of thumb, the interaction of epitaxial graphene and a TM(111) surface decreases with increasing the number of d electrons and increasing the period in the periodic table. Therefore, G/Ir(111) and G/Pt(111) represent two weakly interacting systems with high interface spacing of the physisorbed graphene (d = 3.4 Å [11] for G/Ir(111) and d = 3.3 Å [32] - 3.7 Å [33] for G/Pt(111)). For the stronger interacting systems G/Ni(111) and G/Rh(111), the interface spacing is reduced (d = 2.05 Å [32]) for G/Ni(111) and $d_{\min} - d_{\max} = 2.08 - 3.15$ Å for the corrugated G/Rh(111) [34]). Figure 2 schematically represents the expected superstructures for epitaxial graphene on Ni(111), Rh(111), Ir(111) and Pt(111) for graphene being aligned parallel to the surface lattice, i.e. with the armchair direction of the graphene lattice along the $[\bar{1}\bar{1}2]$ symmetry axis of the substrates. However, it will be shown that deviations from these structures will occur in the case of Pt(111) and Ni(111)in terms of rotated graphene domains. Table 2 compares domain orientation, corrugation and interface spacing for graphene on the TM surfaces used in this study.

3.1. Epitaxial graphene on Ir(111) and Pt(111) by LPD

Figure 3 shows the XPS data for G/Ir(111) and G/Pt(111) as prepared by LPD of acetone and annealing up to ~ 1000 K. Although oxygen and carbon is provided simultaneously by the acetone precursor, only distinct C 1s signals are observed besides the TM-related signals for both substrates. In spite of iridium's high affinity to oxygen, the lack of any O 1s signal indicates that the formation of volatile oxygen-containing species is favored compared with the formation of stable oxides during the decomposition of the precursor in the lower temperature range [16, 17]. In terms of precursor decay, the initial growth of graphene on Pt(111) strongly differs from the corresponding processes on Ir(111). On Ir(111), graphene growth via LPD of acetone starts in the lower temperature range around 600 K [17] while for Pt(111) prolonged annealing at temperatures above 900 K is required before the first graphene-related structures in low energy electron diffraction (LEED) become visible (see below). This difference in the growth kinetics may be ascribed to the presence of oxygen that could act as a surface active agent (surfactant) at least for the initial steps of graphene formation. For Ir(111), it was observed that the C:O ratio from the precursor is conserved after deposition and degassing in UHV while for Pt(111) this C:O ratio is strongly reduced during degassing.

Table 2. Domain orientation, corrugation, interface spacing and synthesis method for epitaxial graphene on Pt(111), Ir(111), Rh(111) and Ni(111) surface (due to different nomenclature used by different authors, only the domain orientation, but not the size of the domain, is listed. Here, the reader may refer to the original literature).

Substrate	Domain orientation	Corrugation (Å)	Interface spacing (Å)	Method	Reference
Pt(111) 0°, 23°		_	_	LPD	This work
	14°	0.4	3.31	CVD	[51]
	14°, 15°	_	_	Segregation	[39]
	8°, 19°, 23°	_	_	CVD	[40]
	0°	0.8	_	CVD	[52]
	0°, 30°	—	3.30	DFT	[32]
Ir(111)	0°	_	_	LPD	[17], this work
	0°	0.3	3.8	CVD	[<mark>9</mark>]
	0°	0.35	3.4	CVD	[11]
	0°	0.2-0.3	3.7-3.8	CVD	[37]
Rh(111)	0°	—		LPD, CVD	[16], this work
	0°	1.6	2.2-3.8	CVD	[47]
	0°	0.6	_	CVD	[48]
	0°	1.2	_	CVD	[15]
	0°	_	_	LPD	[18]
	0°	1.07	2.08 (min)	DFT	[34]
Ni(111)	0°, 23°	_		LPD, CVD	This work
	0°	0.1-0.15	2.1	CVD	[53]
	0°	_	2.0	CVD	[51]
	6°, 23°	_	_	Segregation	[49]
	0°, 30°	_	2.05	DFT	[32]
	0°	0.07	2.11	CVD	[54]

The thickness of the graphene layers was estimated by comparing the photoelectron intensities from the clean substrates with the attenuated substrate signals after graphene formation. In order to minimize the impact of intensity modulations by forward scattering along a particular direction, the angular-dependent attenuation factor $\exp(-d/\lambda)$ $1/\cos\vartheta$) was determined in x-ray photoelectron diffraction (XPD) by averaging over the whole azimuthal range, as depicted in figure 4. With the energy dependence of the electron mean free path λ from [35], i.e. $\lambda \sim 28$ Å for Pt 4f and Ir 4f electrons (when excited with Al K α) and the *c*-axis interlayer spacing of graphite as a measure for the thickness of one monolayer (as an auxiliary parameter representing the attenuating material contained in one monolayer), we obtain values of 1.0 and 1.2 ML for the thickness of the graphene films on Pt(111) and Ir(111), respectively (see figures 4(d) and (h)). Although the precursor was provided in a rather uncontrolled way, the self-assembly mechanism during graphene formation finally resulted in approximately one monolayer in both cases.

In spite of the similar XPS and XPD data, the surface structure of both systems is completely different.

For G/Ir(111), synthesized by LPD of acetone, the LEED data show the characteristics of a $10 \times 10/9 \times 9$ superstructure (according to the ratio of lattice constants of about 1.11, 2.72 Å for Ir(111) in-plane lattice versus 2.46 Å for graphene) with small corrugation [36], as described in detail in [17]. Due to the enhanced distance between the carbon layer and the Ir(111) surface, interaction is weak. The spatial variation of the atomic configuration throughout the supercell has therefore only little impact on both the modulation of scattering factors (as representing the electronic

density) and the modulation of vertical displacement of the carbon atoms (corrugation [36]). As a consequence, the LEED profile along the [$\overline{112}$] symmetry axis in figure 5(a) mainly displays the principal spots. It is typical for scattering from two separate flat lattices. The satellite spots from the supercell, which result from the interaction between graphene and the substrate surface, appear only as weak structures. In general, the observation of a $10 \times 10/9 \times 9$ superstructure for G/Ir(111) by LPD is in accordance with previous studies on CVD synthesis from ethylene [9, 11, 36–38]. Due to the weak interaction, epitaxial graphene on Ir(111) can be regarded as quasi-free-standing graphene. This interpretation is supported by the 2D electronic structure (i.e. conservation of the Dirac point close to the Fermi energy) as deduced from band structure mapping [38] and Fermi surface mapping [17].

For G/Pt(111), the ratio of lattice constants of 1.13 (2.77 Å for Pt(111) in-plane lattice constant versus 2.46 Å for graphene) suggests a $9 \times 9/8 \times 8$ superstructure. Similar to the LEED analysis of G/Ir(111) the large interface spacing and the weak interaction cause the satellite spots to appear only as small shoulders in figure 5(b). Due to the smaller unit cell in *k*-space the shoulders appear at a slightly higher transfer of momentum. However, the full LEED pattern (inset) displays also additional graphene-related spots that are rotated by about $\pm 23^{\circ}$. They represent a superposition of $9 \times 9/8 \times 8$ R0° and $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R $\pm 23.4^{\circ}$ domains.

The phenomenon of domain rotation has already been described before for CVD grown graphene on Pt(111). In a recent study Sutter *et al* [39] found a large variety of superstructures such as, for example, $\sqrt{44} \times \sqrt{44}$ R15°, 3×3 R0°, $\sqrt{52} \times \sqrt{52}$ R14° etc. They observed similar nucleation rates but different growth rates for the individual



Figure 2. Schematic drawing for epitaxial graphene on different transition metal surfaces in R0° orientation (armchair direction of graphene along the $[\bar{1}\bar{1}2]$ axis of the substrate). For strongly interacting systems, such as (a) G/Ni(111) and (b) G/Rh(111) the average interface spacing is small. In combination with a large lattice mismatch a strong corrugation can occur. For weakly interacting systems, like (c) G/Ir(111) and (d) G/Pt(111), the interface spacing is increased and corrugation is generally small.

domain types. According to other studies, the $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° is the dominating domain [13, 33, 40]. Graphene synthesis by LPD on Pt(111) yields the same characteristic as



Figure 3. Normal emission XPS data (Al K α , $\hbar\omega = 1486.6$ eV) for epitaxial graphene on (a) Ir(111) and (b) Pt(111) after LPD of acetone and annealing in UHV up to ~1000 K. For both substrates, no elements besides C and TM (=Pt or Ir) are observed once the monolayer graphene has formed.

growth by CVD using ethylene [33, 40–42], methane [14] or benzene [33, 43].

The LEED pattern of LPD-grown graphene on Pt(111) in figure 5(b) just represents a snapshot during the formation process with nearly identical contributions of $9 \times 9/8 \times 8 \text{ R0}^{\circ}$ and $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19} \text{ R} \pm 23.4^{\circ}$ domains. In the final stage the $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19} \text{ R} \pm 23.4^{\circ}$ domains dominate.

Figure 6 compares the LEED data of clean Pt(111) with those obtained during three characteristic stages of graphene formation. In contrast to the growth of graphene on Ir(111) by LPD for which the first graphene-related reflections can be observed in the lower temperature range of about 600 K (cf figure 7 in [17]), the formation of graphene on Pt(111) requires temperatures \geq 900 K. In the beginning, the LEED pattern in figure 6(b) displays rather a ring-like structure than distinct spots (cf azimuthal distribution at 1.13 r.l.u.). The LEED pattern resembles that of hexagonal boron nitride (h-BN) monolayers on Ag(111) [44], a system for which a weak covalent bonding was predicted by DFT calculations, too [45, 46]. Van der Waals (VdW) forces controlled the bonding between h-BN and the silver



Figure 4. Estimation of film thickness of epitaxial graphene via attenuation of substrate intensities in XPD. (a) Angular intensity distribution of Pt 4f photoelectrons (Al K α radiation, $\hbar\omega = 1486.6$ eV) in stereographic projection (radius ~ tan $\vartheta/2$ with ϑ describing the polar angle) for a clean Pt(111) surface. (b) Same as in (a) after graphene formation by LPD of acetone. (c) Azimuthally averaged polar distributions from (a) black dots and (b) red dots. (d) Ratio between the two angular distributions of (c) in direct comparison with the attenuation factor exp[$-n(d/\lambda)_{1 \text{ ML}} \cdot 1/\cos \vartheta$] calculated for n = 0-5 ML. The attenuation length $(d/\lambda)_{1 \text{ ML}}$ was calculated from the electron mean free path according to [35] and the *c*-axis interlayer spacing of graphite. For graphene on Pt(111), the data predict a film thickness close to 1 ML. (e)–(h) Same as (a)–(d) for epitaxial graphene on Ir(111), resulting in a film thickness of about 1.2 ML.

surface [44]. Contributions from VdW interaction were also suggested for epitaxial graphene on weakly interacting TM substrates, such as graphene on Ir(111) [11].

For h-BN/Ag(111) the ring-like structure remains unchanged even after prolonged annealing. In contrast, the

graphene ring in figure 6(b) slowly transforms into spot-like patterns. They are correlated with $9 \times 9/8 \times 8$ R0° and $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R ± 23.4° domains (figures 5(c) and (d)). At the end of the process the spots of the $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° domains prevail. Figure 6(e) summarizes the



Figure 5. LEED data for epitaxial graphene on Ir(111) and Pt(111), as obtained by LPD of acetone. For both substrates, only weak satellite peaks from the G/Ir(111) $10 \times 10/9 \times 9$ and the G/Pt(111) $9 \times 9/8 \times 8$ supercells can be observed, indicating a small corrugation of the graphene film. This behavior is in agreement with the small interaction between graphene and the metals. Polar intensity distribution along the [112] axis for G/Ir(111) around (a) the (00) spot and (b) around the (10) spot and for G/Pt(111) around (c) the (00) spot and (d) around the (10) spot. The red lines represent the expected peak positions for the $(n + 1) \times (n + 1)/n \times n$ superstructures (n = 8 for Pt, n = 9 for Ir). The full LEED patterns show that G/Ir(111) just forms R0° domains while G/Pt(111) also forms additional R $\pm 23.4^{\circ}$ domains.

LEED data by comparing the ratio of the intensities of the R23.4° and the R0° domains for different stages of graphene formation. Below 930 K, only the R0° domains appear on a ring background. In the temperature range of 930 K < T < 990 K, both domains coexist. Above 1050 K (the limit of the applied set-up), R23.4° progressively dominates over R0°. At the same time the C 1s:Pt 4f intensity ratio (from XPS) decreases. As will be discussed below the loss in carbon can be attributed to desorption or dissolution of the weaker bonded R0° domains.

In order to explain the obvious preference of the $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° domains, we refer to the decrease in overlap of the Pt $5d_{z^2}$ and C $2p_z$ orbitals with increasing distance between graphene and the Pt(111) surface (see schema in figure 7(a)). For large interface spacing, only the 'tips' of the orbitals can overlap and covalent bonding exclusively occurs when carbon is close to the on-top position.



Figure 6. Formation of ~ 1 ML graphene on Pt(111) with different domain orientations after deposition of acetone. (a) LEED pattern for clean Pt(111) surface with azimuthal intensity distribution at $\Delta q^{\parallel} = 1.00$ r.l.u. (reciprocal lattice unit of substrate). (b) After *ex* situ deposition of acetone and annealing at \sim 900 K for three days. The ring-like structure at $\Delta q^{\parallel} \sim 1.13$ r.l.u. results from graphene domains with arbitrary rotation angles. (c) After further annealing at 930–990 K for four days with additional $\pm 23^{\circ}$ domains. (d) After further annealing at ~ 1050 K for one week with the $\pm 23^{\circ}$ domains dominating. (e) Variation of the R23.4°: R0° intensity ratio with progressive annealing. Below 930 K, the pattern is composed of spots from R0° domains on a ring background. In the range 930 K < T < 990 K both domain types coexist. At ~1050 K, the signal of the R23.4° strongly increases (note the axis break). Note that in (a)-(d) the full LEED patterns represent the raw data while the corresponding azimuthal scans are averaged with threefold symmetry within the range of the polar angle that is spanned by the misalignment of the sample.



Figure 7. (a) Schematic drawing of orbital overlap between Pt $5d_{z^2}$ and C $2p_z$ and its variation with the interface spacing Δz and the lateral displacement Δr from the exact on-top position. With increasing Δz covalent bonding gets focused to the exact on-top positions. (b) $9 \times 9/8 \times 8$ R0° and $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° supercells with the carbon atoms close to the on-top position highlighted in color and size. For the smaller R23.4° supercell, the number of on-top sites per surface area is larger than for the larger R0° supercell. (c) Ratio of LEED peak intensities of the R0° and R23.4° domains and C 1s to Pt 4f intensity ratio from XPS versus number of annealing steps. The similar shape of both curves indicates that the disappearance of R0° is caused rather by a desorption or dissolution process than by transformation of R0° into R23.4° domains.

For smaller spacing the overlap of the broad lobes permits bonding also for carbon atoms laterally displaced from the on-top position. In figure 7(b) the $9 \times 9/8 \times 8 \text{ R0}^{\circ}$ and $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° supercells are approximated by commensurate periodicities with the on-top positions at the corners of the supercell. The schema assumes that covalent bonding is restricted to carbon atoms in the exact on-top positions. The smaller $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° supercell with 4 exact on-top site per 19 substrate cells should be stronger bonded than the $9 \times 9/8 \times 8 \text{ R0}^{\circ}$ supercell with 4 exact on-top site per 64 substrate cells. Our simple model can also elucidate the absence of domain rotation for G/Ir(111) although the interface spacing is nearly as large as for G/Pt(111). For the $5d^9$ configuration of Pt, one can refer to a $5d_{z^2}$ orbital as a one-particle wavefunction representing the single hole in the 5d shell while for the 5d⁷ configuration of Ir one has to refer to additional $5d_{xz}$ and $5d_{yz}$ orbitals that cause overlap also off the on-top position.

Our consideration may also explain the transition from the coexistence of the R0° and the R23.4° domains to the R23.4°-dominated surface after prolonged annealing (for example, the transition from the LEED pattern in figure 6(c) to the LEED pattern in figure 6(d) required annealing at 1050 K for several days). For the relative increase of R23.4° intensity in LEED we suggest two alternative scenarios. First, the R23.4° domains grow at the expense of the R0° domains or, second, due to the weaker bonding strength carbon atoms from the R0° domains disappear. They may either desorb via the formation of volatile species when reaction with molecules from the residual gas takes place or they could diffuse into the bulk of the Pt metal. The comparison of the LEED amplitude ratio of both domains with C 1s:Pt 4f XPS intensity ratio in figure 7(c) favors the second scenario: both ratios display a simultaneous decrease after 19 annealing steps.

3.2. Epitaxial growth of graphene on Rh(111) by LPD and CVD

The epitaxial growth of well-ordered graphene monolayers on Rh(111) surfaces via CVD was demonstrated for hydrocarbons, such as ethylene [13, 47] and propene [48], but also for a more complex, even oxygen-containing precursor, namely 3-pentanone [15]. In all cases, the formation of a distinct $12 \times 12/11 \times 11$ superstructure was observed. Compared to the VdW bonded graphene monolayers with weak modulation on Pt(111) and Ir(111), the chemisorption of graphene on the Rh(111) surface results in an enhanced corrugation, as deduced from C 1s core level XPS data [13] and STM [15] (~1.2 Å [15] versus 1.6 Å [47]). These experimental observations are in excellent agreement with theoretical predictions from DFT calculations [47].

For Rh(111), the growth of epitaxial graphene by *ex situ* LPD using acetone and acetaldehyde as precursors was recently reported [16, 18]. The experiments revealed that LPD is again an appropriate synthesis route to obtain well-ordered monolayers of graphene [16]. LPD-synthesized graphene layers have been used as templates to grow hierarchical superstructures [18].



Figure 8. Normal emission XPS data (Al K α , $\hbar\omega = 1486.6$ eV) for epitaxial graphene on Rh(111) after LPD (red) of acetone and annealing in UHV up to ~1000 K and after CVD (blue) of acetone at ~1000 K. In both cases, a distinct C 1s signal but only a negligible O 1s signal is observed (the spectra in the insets are shifted for clarity).

In a comparative study of the LPD and CVD route we provided acetone as the precursor for graphene synthesis in the liquid and alternatively in the gas phase. Figure 8 compares the XPS data for G/Rh(111) prepared by the two different recipes. Both spectra display exclusively signals from carbon and the metal substrate. No traces of oxygen signal can be found on the energy loss background of the Rh 3p doublet, regardless of whether the precursor was provided via LPD or via CVD. Since G/Rh(111) provides a surface with large corrugation, regions with small and large interface spacing cause a distinct chemical shift of C 1s binding energy, as demonstrated by Preobrajenski et al [13]. The limited energy resolution in our C 1s spectra prevents an observation of this splitting. However, the chemical shift due to bonding with oxygen could be easily resolved. The single C 1s peak comparable with the data by Roth et al [15] give an additional proof for the disappearance of all the oxygen contained in the original precursor molecule.

In [15], the authors derive a thickness of 0.96 monolayers of graphene from a C 1s:Rh 3d XPS intensity ratio of 0.40 using intensities normalized with the specific cross sections. Following this analysis, we find an intensity ratio of 0.37 for graphene on Rh(111) synthesized by LPD and a ratio of 0.41 for CVD synthesis corresponding to a graphene thickness between 0.9 and 1.0 ML. These values compare well with the film thickness of 0.9 ML deduced from the attenuation of the substrate intensity in XPD for the CVD-prepared layer on Rh(111), as depicted in figure 9. In this context, it is worth noting that the atomic C:TM ratios as derived from normal emission XPS are quite similar for the $\sim 1 \text{ ML/TM}(111)$ systems. Compared to the above ratio of 0.37-0.41 for \sim 0.9–1.0 ML G/Rh(111) the ratio is 0.49 for \sim 1.2 ML G/Ir(111) and 0.39 for \sim 1.0 ML G/Pt(111). Only in the case of G/Ni(111), there is a distinct increase of this ratio,



Figure 9. Estimation of film thickness of CVD-grown graphene on Rh(111) from XPD intensities. The procedure is similar to that in figure 4. (a) Angular intensity distribution of Rh-MVV Auger electrons (Al K α radiation, $\hbar\omega = 1486.6$ eV) in stereographic projection (radius ~ tan $\vartheta/2$ with ϑ describing the polar angle) for the clean Rh(111) surface. (b) Same as in (a) after graphene formation by CVD of acetone. (c) Azimuthally averaged polar distributions from (a), black dots, and (b), red dots. (d) Ratio between the two angular distributions of (c) in direct comparison with the attenuation factor exp $[-n(d/\lambda)_{1}$ ML $\cdot 1/\cos \vartheta]$ calculated for different numbers of monolayers. The data predict a film thickness of about 0.9 ML compared to 1 ML when estimated by normal emission XPS intensities (see text).

i.e. C:Ni = 0.73 and 0.77 for LPD and CVD synthesis, respectively (cf next section).

We would like to highlight the similarity of graphene formation on Rh(111) via LPD and CVD by comparing



Figure 10. LEED data for epitaxial graphene on Rh(111). (a) LEED pattern ($E_0 = 45 \text{ eV}$) after CVD of acetone and annealing up to 1000 K with the characteristic non-integral satellite spots displaying the $12 \times 12/11 \times 11$ superstructure. (b) Polar intensity plots with enhanced angular resolution along the [$\overline{112}$] axis around the (00) spot after graphene synthesis by LPD (red dots) and CVD (black squares) of acetone. (c) Same as (b) around the (10) spot.

the LEED data in figure 10. The pronounced corrugation of the graphene layer on this TM surface causes very distinct satellite spots that can serve as sensitive experimental fingerprints. Figure 10(a) shows the LEED pattern of graphene on Rh(111) prepared by CVD of acetone The 12 \times $12/11 \times 11$ superstructure displays satellite spots up to the third order. The pattern compares well to the LEED data of graphene on Rh(111) formed by CVD of 3-pentanone [15] or CVD graphene formed by decomposition of ethylene [47]. In figures 10(b) and (c), the polar intensity plots around the (00) and (10) spots for graphene from CVD and from LPD are compared directly. In both cases, the LEED profiles display quantitatively the expected $12 \times 12/11 \times 11$ superstructure and, more importantly, the relative intensity distribution although very sensitive to I-V effects via interference from the third dimension is nearly the same. The latter result gives strong evidence that CVD and LPD provides the same graphene, at least in terms of I-V determining properties, such as interface spacing and corrugation.

S Grandthyll et al



Figure 11. Normal emission XPS data (Al K α , $\hbar\omega = 1486.6$ eV) for epitaxial graphene on Ni(111) after LPD (red) of acetone and annealing in UHV up to ~1000 K and after CVD (blue) of acetone at ~1000 K. For CVD, a distinct C 1s signal but nearly no O 1s signal is observed. LPD yields an atomic carbon-to-oxygen ratio typically ranging from 7 to 10.

3.3. Epitaxial growth of graphene on Ni(111) by LPD and CVD

For Ir(111), Pt(111) and Rh(111) no distinct differences in graphene formation by CVD and LPD could be observed. For G/Ni(111), the situation is completely different.

Figure 11 shows the XPS data for LPD- and CVDgrown graphene on Ni(111), using acetone and propene as precursors, respectively. In the LPD process, a distinct O 1s signal is observed after graphene formation, while for CVD-prepared graphene the O 1s intensity is below the detection limit. In both cases, the atomic C:Ni ranges from 0.73 (LPD) to 0.77 (CVD) and is therefore larger as for the G/Rh(111), G/Ir(111) and G/Pt(111) monolayer systems described in the previous sections. However, the decrease of the nickel signal must be related rather to the reduced electron mean free paths of the Ni 2p electrons (from [35]: $\lambda_{Ni 2p} =$ 14.7 Å, $\lambda_{Pt} 4_{f} = 27.8$ Å, $\lambda_{Ir} 4_{f} = 27.9$ Å and $\lambda_{Rh} 3_{d} = 24.1$ Å, all for Al K α excitation) than to an increase of the thickness of the carbon films.

For the LPD-prepared sample, the measured oxygen can result basically from the precursor itself or from additional molecules adsorbed before or during the *ex situ* preparation step. Due to the enhanced oxygen affinity of Ni, oxidation of the Ni surface could occur instead of the formation of volatile oxygen as for the other TM substrates.

The adsorbed oxygen critically controls the specific surface structure of G/Ni(111). Figure 12 shows four characteristic LEED patterns for samples with different C:O ratio. For the lowest oxygen content (C:O ~ 10:1), the LEED pattern in figure 12(a) displays a superposition of R0° and R24° domains. The latter domain type is in accordance with the 23° Moiré pattern that was recently reported by Murata *et al* [49]. With decreasing C:O ratio, the



Figure 12. LEED patterns ($E_0 = 45 \text{ eV}$) for G/Ni(111) by LPD of acetone for different C:O ratios, without any systematic dependence on annealing time and temperature. (a) 13 h at 734 K, (b) 16 h at 666 K, (c) 18 h at 609 K and (d) 13 h at 780 K. Especially in (c) and (d) the additional spots besides the principal graphene and Ni spots may be assigned to various superstructures from oxygen and/or carbide formation.

LEED patterns in figures 12(b)–(d) become more complex, indicating the growth of additional domains. The clear correlation between increasing intensities of the additional spots and the increasing amount of oxygen suggest a crucial role of oxygen in the domain formation process. First, oxygen atoms may be present as ordered adsorbates that act as nucleation centers during graphene formation. Second, the Ni(111) surface may be partially oxidized, forming, for example, NiO(110) domains. Ni 2p core level spectra in XPS (not shown) display the metallic line shape with no satellites that could be attributed to NiO. This results contradicts the presence of extended NiO(110) domains which could act as growth substrate of graphene domains of different orientation. However, we cannot exclude tiny spots of local oxidation that induce the nucleation of misoriented domains.

Additionally, it cannot be excluded that oxygen also acts as a surfactant that supports reaction of carbon atoms with the Ni surface. In contrast to the XPS data from G/Ni(111) prepared by CVD the C 1s binding energy is slightly shifted towards lower binding energies in the case of LPD synthesis, cf figure 11.

Finally, the formation of surface carbides has to be considered. According to [55] carbide formation on Ni (i.e. Ni₃C) starts already at room temperature and the C 1s binding energy is only slightly shifted by 0.7 eV. Lahiri *et al* [56] found Ni₂C after exposing a clean Ni(111) surface to ethylene at temperatures similar to those used in our LPD synthesis. Both could influence the development of rotational domains in graphene deposition on Ni.

In order to correlate the complexity of the LEED pattern in figure 12 with contributions from oxygen, G/Ni(111) was also prepared by *in situ* CVD of propene so that the impact of oxygen could be eliminated or at least strongly reduced.

Indeed, no distinct intensity from O 1s photoelectrons is observed in the XPS data of figure 11. Simultaneously, the LEED pattern for G/Ni(111) in figure 13(b) displays the same sharp 1×1 intensity distribution as for the clean Ni(111) surface in figure 13(a). Due to the negligible lattice mismatch, the formation of graphene cannot be observed directly, e.g. by additional spots. However, the inverted intensity ratio of the (00) and (10) spots in the polar intensity plots in figure 13 indicate a profound change in the surface structure. In particular, I-V effects result from variations in the scattering contributions along the z-axis dimension.



Figure 13. (a) LEED pattern ($E_0 = 45 \text{ eV}$) of a clean Ni(111) film surface and the corresponding polar intensity distribution along the $[\bar{1}\bar{1}2]$ axis. (b) Same as (a) after CVD of propene and annealing up to 1000 K. Due to the vanishing lattice mismatch ($\sim 1\%$), no additional spots are observed, but the inverted intensity ratio for the (00) and the (10) spots indicates the formation of a new surface structure (see text).

In order to derive the thickness of the carbon layer, i.e. to distinguish between monolayer and multilayer graphene formation, we studied again the attenuation of the Ni 2p signal in XPD. The data shown in figure 14 reveal rather a full coverage by 1.25 ML than, for example, a composition of 50% bare Ni(111) and 50% 2.5 ML G/Ni(111).



Figure 14. Estimation of film thickness of CVD-grown graphene on Ni(111) from XPD intensities. The procedure is similar to that in figure 4. (a) Angular intensity distribution of Ni 2p electrons (Al K α radiation, $\hbar \omega = 1486.6 \text{ eV}$) in stereographic projection (radius ~ tan $\vartheta/2$ with ϑ describing the polar angle) for the clean Ni(111) surface. (b) Same as in (a) after graphene formation by CVD of propene. (c) Azimuthally averaged polar distributions from (a), black dots, and (b), red dots. (d) Ratio between the two angular distributions of (c) in direct comparison with the attenuation factor exp[$-n(d/\lambda)_{1 \text{ ML}} \cdot 1/\cos \vartheta$] calculated for different numbers of monolayers. The data predict rather a film thickness of about 1.25 ML at full coverage than a 2.5 ML film at 50% coverage (dashed line).

Fermi surface mapping (FSM) via angular-resolved photoemission provides an additional sensitive tool for the confirmation of successful graphene formation. Figure 15



Figure 15. Fermi surface mapping (FSM, $\hbar \omega = 21.2 \text{ eV}$ by He–I radiation) for (a) clean Ni(111) surface and (b) after graphene formation by CVD of propene with distinct intensities appearing at the edges of the Brillouin zone (*K*-points at 1.7 Å⁻¹). (c) Carbon $2p_z$ -related part from the band structure of G/Ni(111), as extracted from [32]. Within the experimental energy resolution (red area) characteristic for the measurements shown in (a) and (b) the occupied band (black) touches the Fermi energy at the *K*-point.

compares the FSM for clean Ni(111) and G/Ni(111), with the latter providing distinct intensity at the K-points of the Brillouin zone at about 1.7 \AA^{-1} . The data resemble the FSM for G/Ir(111) in [17]. For G/Ir(111), the observation of Dirac points in FSM was in accordance with the weak interaction between the graphene and the Ir(111), which results in a band structure characteristic for free-standing graphene [38]. At first glance, the result from figure 15(b)seems to contradict the fact that the strong interaction between graphene and Ni(111) should cause a bandgap opening [32, 50]. Indeed, band structure mapping by angular-resolved UV photoemission (ARUPS) reveals a bandgap at the K-point [57]. However, FSM is expected to provide distinct differences in the band structure of Ni(111) and G/Ni(111). For bare Ni(111), the band structure, as calculated in [58], reveals the highest occupied state at the K-point at about 0.8 eV below $E_{\rm F}$, while for G/Ni(111) a Dirac-like cone at \sim 0.3 eV below $E_{\rm F}$ is predicted. Similar results for G/Ni(111) have been obtained by the DFT calculations by Khomyakov *et al* [32] with the occupied carbon p_z band, as schematically sketched in figure 15(c) still touching the Fermi energy within the experimental resolution of our measurements. At this stage, it cannot be excluded that Dirac-like contributions to the Fermi surface may also result from the fraction of bilayer graphene that is expected for a 1.25 ML film. However, the aim of the FSM data in figure 15 is rather to give an experimental proof for the presence of graphene-like structures (that cannot be displayed directly in LEED) than to reveal the electronic structure of G/Ni(111).

4. Conclusion

Liquid phase deposition of carbon-containing precursors has been demonstrated as a viable method [16-18] for graphene synthesis on several transition metal surfaces, such as Pt(111), Ir(111) and Rh(111), cf the appendix. For these substrates, the presence of the metal surface catalytically assists the decay of the precursors. A conclusive scenario comprises several steps [16], starting with the formation of volatile oxygen species that are desorbed in the lower temperature range, ~600 K, and carbon (dimers) that agglomerate to graphene in the temperature regime 900-1000 K. The data from graphene on Ir(111) and Pt(111) obtained by LPD are in full accordance with data from literature on CVD with hydrocarbon precursors. A direct comparison of CVD and LPD synthesis of graphene on Rh(111) using an identical precursor (acetone) does not provide any distinct difference in the data.

For G/Ir(111) and G/Rh(111), parallel alignment of the lattices is preferred (i.e. the armchair direction of graphene is along the [$\overline{112}$] axis of the substrate), while the dominating graphene domain is rotated with respect to the Pt(111) lattice. The latter is attributed to the increase of bonding energy per surface area when a quasi-commensurate lock-in at smaller periodicity is obtained by rotating the graphene lattice. This assumption is supported by the observed disappearance of the weakly bonded $9 \times 9/8 \times 8$ R0° domains at prolonged annealing. Desorption or dissolution of these domains rather than a transformation into $5 \times 5/\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ R23.4° domains yields the most plausible explanation.

In our experiments on Ni(111), single-domain graphene formation by LPD failed. Here, oxygen provided from the precursor or provided by adsorbates during the *ex situ* preparation has a strong impact on the growth of 'graphene'. Depending on the amount of oxygen, a large variety of domains can appear. Excluding (or at least reducing) the impact of oxygen by *in situ* CVD synthesis of graphene on Ni(111) via an oxygen-free precursor again results in a well-defined single-domain structure as for the other TM metals.

Basically, LPD of graphene on metal surfaces provides an interesting alternative synthesis method for applications where misalignment of the graphene domains just plays a minor role. In nanotribology, for example, the primary task of graphene is to reduce friction by smoothing steps and bridging gaps. In the field of antibacterial coatings simply the presence of graphene (oxide) is required without the necessity for a well-ordered monolayer of uniform alignment.

Acknowledgments

SG, SH and FM acknowledge support from the framework program 'Materials Innovations for Industry and Society—WING' of the German Federal Ministry of Education and Research (project no. 03X0107B) within the project '*TIGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction*'. MS, MW and SG acknowledge support by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Priority Program 1459 '*Graphene*'.

Appendix

In order to confirm that acetone as a precursor in LPD is really the dominant carbon source for graphene synthesis on TM metals like Pt, Rh and Ir we did control experiments in which we compared the data for graphene formation by acetone on Ir(111) with the XPS and LEED obtained after a simple air exposure of a clean Ir surface.

According to the XPS data in figure A.1, the stoichiometry of an acetone-rinsed sample (10 s) is completely different from that of a contaminated sample, as, for example, after long-term storage under ambient conditions. After 10 s air exposure (i.e. the same time used for LPD) of an atomically clean Ir(111) surface there are only a marginal change in C 1s intensity while the O 1s intensity strongly increases, indicating the deposition of a thin film of probably water/water vapor. After annealing this sample similar to the LPD-prepared sample, oxygen (water) nearly vanishes and there is only a slight increase of carbon that may result from the degassing of the heating facility. In any case, the XPS data of an air-prepared sample display rather an atomically clean sample than the 1.2 ML graphene sample obtained by LPD of acetone. (Note that the atomic ratios for C and O just represent upper values. For O 1s there is an overlap with the energy loss envelope from the Ir $4p_{3/2}$ core level, while in the C 1s regime there may be residuals from the Ir 4d doublet caused by satellite contributions from Al $K\alpha_{3,4}$ excitation. For the numerical procedure to extract the latter contributions, see [17].)

With respect to the surface structure, the LEED data in figure A.2 also predict that there is no graphene formation on Ir(111) after air exposure and annealing. Compared to the data of the atomically clean sample in figure A.2(a), the LEED pattern in figure A.2(b) does not display any distinct graphene-related spots after air exposure and subsequent annealing. However, when the angular range around the Ir(10) spot is inspected in detail, there is an additional 'dip' in figure A.2(c) for the air-exposure-prepared sample. For the LPD-prepared 1.2 ML graphene, the intensity ratio of the Ir(10) and the G(10) spot is in the range of 2:1, while for the sample by air exposure this ratio is just in the range of 100:1. Assigning the 'dip' to G(10), the performance of graphene



Figure A.1. XPS data for O 1s (left) and C 1s (right) core level emission for Ir(111) after air exposure and subsequent annealing and after 1.2 ML graphene formation by LPD of acetone. According to the atomic Ir:O:C ratios, air exposure does not provide sufficient carbon for graphene formation. Note that the \sim 50 K difference in annealing must not be related to the failure of graphene formation in the case of air exposure since for Ir(111) graphene formation by LPD already starts in the range of about 600 K (cf figure 7 in [17]).



Figure A.2. LEED data ($E_0 = 45 \text{ eV}$) of (a) a clean Ir(111) surface and (b) an Ir(111) surface after 10 s air exposure and annealing up to 925 K, similar to LPD synthesis procedure with no distinct G-(10) as in figure 5(a). (c) Comparison of the polar intensity plots around the Ir-(10) spot just provides a small dip, representing 0.01–0.02 monolayer graphene for the 'carbon-from-elsewhere'-prepared sample.

formation by 'carbon-from-elsewhere' should be therefore in the range of 1%-2% of a monolayer.

References

- [1] Geim A K and Novoselov K S 2007 Nature Mater. 6 183
- [2] Geim A K and MacDonald A H 2007 Phys. Today 60 35
- [3] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 Science 306 666
- [4] Stampfer C, Schurtenberger E, Molitor F, Güttinger J, Ihn T and Ensslin K 2008 Nano Lett. 8 2378
- [5] Molitor F, Güttinger J, Stampfer C, Graf D, Ihn T and Ensslin K 2007 Phys. Rev. B 76 245426
- [6] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, Jobst J, Kellogg G L, Ley L, McChesney J L, Ohta T, Reshanov S A, Röhrl J,

Rotenberg E, Schmid A K, Waldmann D, Weber H B and Seyller T 2009 *Nature Mater.* **8** 203

- [7] de Heer W A et al 2007 Solid State Commun. 143 92
- [8] Sutter P W, Flege J I and Sutter E A 2008 Nature Mater. 7 406
- [9] N'Diaye A T, Bleikamp S, Feibelman P J and Michely T 2006 *Phys. Rev. Lett.* 97 215501
- [10] Brugger T *et al* 2009 *Phys. Rev.* B **79** 045407
- [11] Busse C *et al* 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 036101
- [12] Nandamuri G, Roumimov S and Solanki R 2010 Nanotechnology 21 145604
- [13] Preobrajenski A B, Ng M L, Vinogradov A S and Mårtensson N 2008 Phys. Rev. B 78 073401
- [14] Ueta H, Saida M, Nakai C, Yamada Y, Sasaki M and Yamamoto S 2004 Surf. Sci. 560 183
- [15] Roth S, Osterwalder J and Greber T 2011 Surf. Sci. 605 L17
- [16] Müller F et al 2009 Small 5 2291
- [17] Müller F et al 2011 Phys. Rev. B 84 075472
- [18] Pollard A J et al 2010 Angew. Chem. 122 1838

- [19] Ruan G, Sun Z, Peng Z and Tour J M 2011 ACS Nano 5 7601
- [20] Reina A, Jia X, Ho J, Nezich D, Son H, Bulovic V, Dresselhaus M S and Kong J 2009 Nano Lett. 9 30
- [21] Li X, Zhu Y, Cai W, Borysiak M, Han B, Chen D, Piner R D, Colombo L and Ruoff R S 2009 Nano Lett. 9 4359
- [22] Sutter P W, Albrecht P M and Sutter E A 2010 Appl. Phys. Lett. 97 213101
- [23] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J-H, Kim P, Choi J-Y and Hong B H 2009 Nature 457 706
- [24] Filleter T, McChesney J L, Bostwick A, Rotenberg E, Emtsev K V, Seyller Th, Horn K and Bennewitz R 2009 Phys. Rev. Lett. 102 086102
- [25] Lee C, Li Q, Kalb W, Liu X Z, Berger H, Carpick R W and Hone J 2010 Science 328 76
- [26] Müser M and Shakhvorostov D 2010 Science 328 52
- [27] Bae S et al 2010 Nature Nanotechnol. 5 574
- [28] Hu W et al 2010 ACS Nano 4 4317
- [29] Müller F, Hüfner S, Sachdev H, Gsell S and Schreck M 2010 Phys. Rev. B 82 075405
- [30] Gsell S, Fischer M, Schreck M and Stritzker B 2009 J. Cryst. Growth 311 3731
- [31] Müller F, Hüfner S and Sachdev H 2008 Surf. Sci. 602 3467
- [32] Khomyakov P A, Giovannetti G, Rusu P C, Brocks G,
- van den Brink J and Kelly P J 2009 *Phys. Rev.* B **79** 195425 [33] Hu Z, Ogletree D, Hove M V and Somorjai G 1987 *Surf. Sci.* **180** 433
- [34] Iannuzzi M and Hutter J 2011 Surf. Sci. 605 1360
- [35] Lesiak B, Jablonski A, Prussak Z and Mrozek P 1989 Surf. Sci. 223 213
- [36] Lacovig P, Pozzo M, Alfè D, Vilmercati P, Baraldi A and Lizzit S 2009 Phys. Rev. Lett. 103 166101
- [37] Barja S, Garnica M, Hinarejos J J, Vázquez de Parga A L, Martín N and Miranda R 2010 Chem. Commun. 46 8198
- [38] Pletikosic I, Kralj M, Pervan P, Brako R, Coraux J, N'Diaye A T, Busse C and Michely T 2009 *Phys. Rev. Lett.* 102 056808

- [39] Sutter P, Sadowski J T and Sutter E 2009 *Phys. Rev.* B 80 245411
- [40] Enachescu M, Schleef D, Ogletree D F and Salmeron M 1999 Phys. Rev. B 60 16913
- [41] Lang B 1975 Surf. Sci. 53 317
- [42] Aizawa T, Hwang Y, Hayami W, Souda R, Otani S and Ishizawa Y 1992 Surf. Sci. 260 311
- [43] Fujida T, Kobayashi W and Oshima C 2005 Surf. Interface Anal. 37 120
- [44] Müller F, Hüfner S, Sachdev H, Laskowski R, Blaha P and Schwarz K 2010 Phys. Rev. B 82 113406
- [45] Laskowski R, Blaha P, Gallauner T and Schwarz K 2007 Phys. Rev. Lett. 98 106802
- [46] Laskowski R, Blaha P and Schwarz K 2008 Phys. Rev. B 78 045409
- [47] Wang B, Caffio M, Bromley C, Früchtl H and Schaub R 2010 ACS Nano 4 5773
- [48] Sicot M, Bouvron S, Zander O, Rüdiger U, Dedkov Y S and Fonin M 2010 Appl. Phys. Lett. 96 093115
- [49] Murata Y, Petrova V, Kappes B B, Ebnonnasir A, Petrov I, Xie Y-H, Ciobanu C V and Kodambaka S 2010 ACS Nano 4 6509
- [50] Hamada I and Otani M 2010 Phys. Rev. B 82 153412
- [51] Gao M et al 2010 Appl. Phys. Lett. 96 053109
- [52] Land T A, Michely T, Behm R J, Hemminger J C and Comsa G 1991 *Appl. Phys.* A **53** 414
- [53] Dzemiantsova L V et al 2011 Phys. Rev. B 84 205431
- [54] Gamo Y, Nagashima A, Wakabayashi M, Terai M and Oshima C 1997 Surf. Sci. 374 61
- [55] Wiltner A and Linsmeier C 2004 Phys. Status Solidi 201 881
- [56] Lahiri J, Miller T, Adamska L, Oleynik I and Batzill M 2011 Nano Lett. 11 518
- [57] Varykhalov A, Sánchez-Barriga J, Shikin A M, Biswas C, Vescovo E, Rybkin A, Marchenko D and Rader O 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 157601
- [58] Bertoni G, Calmels L, Altibelli A and Serin V 2004 Phys. Rev. B 71 075402

Appendix A.3

Graphene from fingerprints: Exhausting the performance of liquid precursor deposition

Authors: F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, K. Jacobs

Langmuir 30 (2014) 6114

Reprinted with permission from F. Müller et al. Langmuir, 2014, 30 (21), 6114-6119. Copyright (2014) American Chemical Society. <u>http://dx.doi.org/10.1021/la500633n</u>

Author contributions:

The substrates were synthesized and characterized by S. Gsell, M. Weinl under supervision by M. Schreck. Experiments were performed by F. Müller M. Lessel and S. Grandthyll. Data was analyzed by F. Müller, M. Lessel and S. Grandthyll. The article was written by F. Müller, S. Grandthyll and M. Lessel . Research was directed by F. Müller, K. Jacobs and S. Hüfner.

Langmuir

Graphene from Fingerprints: Exhausting the Performance of Liquid Precursor Deposition

Frank Müller,*^{,†} Samuel Grandthyll,[†] Stefan Gsell,[‡] Michael Weinl,[‡] Matthias Schreck,[‡] and Karin Jacobs[†]

[†]Experimental Physics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany [‡]Experimental Physics 4, University of Augsburg, 86135 Augsburg, Germany

ABSTRACT: Epitaxial graphene is expected to be the only way to obtain large-area sheets of this two-dimensional material for applications on an industrial scale. So far, there are different recipes for epitaxial growth of graphene, using either intrinsic carbon, such as the selective desorption of silicon from a SiC surface, or extrinsic carbon, as via the chemical vapor deposition (CVD) of simple hydrocarbons on transition metal surfaces. In addition, even liquid precursor deposition (LPD) provides wellordered graphene monolayers. It will be shown that graphene formation on transition metal surfaces by LPD synthesis is a very



robust mechanism that even works if carbon is provided in a quite undefined way, namely by using a human fingerprint as a liquid precursor. Graphene growth from fingerprints provides well-ordered monolayers with the same quality as LPD grown graphene using ultrapure synthetic single precursors. The reliability of the self-assembly process of graphene growth on transition metals by LPD therefore offers a simple and extremely robust synthesis route for epitaxial graphene and may give access to production pathways for substrates for which the CVD method fails.

INTRODUCTION

In 1947, P. R. Wallace predicted some striking properties of a "single hexagonal layer of graphite",1 and more than half a century later, "the rise of graphene"² reached its interim zenith when the Nobel Prize was awarded to A. Geim and K. Novoselov in 2010. Today, graphene is classified as one of the most interesting materials, and its status as a "magic material" is mainly based on its exceptional electronic structure. Properties such as the linear band dispersion with the Dirac point near the Fermi energy, a very high mobility of nearly massless charge carriers, and ballistic transport over macroscopic distances predict graphene as a promising candidate to replace silicon in future nanoelectronic devices.^{2–4} However, graphene also excels in regard to its mechanical stability⁵ due to the strong sp^2 bonds of its honeycomb lattice. While the 1 m^2 graphene hammock that could carry the famous 4 kg cat $^{\circ}$ simply represents a catchy illustration, real applications are expected in other fields of mechanics, such as nanotribology^{7,8} or high-performance composite materials.^{9,10} Optoelectronics,¹¹ bi-onics,¹² or energy storage¹³ just represent a few other examples of the wide range of graphene-related topics.

Now, 10 years after the first experiments on this material had been reported, it is believed that nearly everything is known about pure graphene and that future efforts will focus on the next level in the hierarchy of two-dimensional materials, namely the so-called van der Waals heterostructures.¹⁴ VdW heterostructures are formed by stacking graphene and other twodimensional atomic sheets, such as boronitrene (i.e., monolayers from *h*-BN¹⁵), MoS₂, WSe₂, etc., to create a new class of materials with tunable properties.¹⁴ However, any graphenebased application requires the availability of this material on an industrial scale, since otherwise all achievements of the past decade will not be beyond the scope of academic exercises. Therefore, the graphene flagship project that was recently launched by the European Union is deeply loaded with aspects of synthesis and handling of these two-dimensional materials.¹⁶

Since the original method of preparing graphene by successive cleavage of graphite⁴ is not appropriate for producing large-area graphene, research on graphene synthesis soon focused on epitaxial growth. Currently, there exist many recipes to grow graphene on insulators or on metals,¹⁷ either using intrinsic carbon, e.g., by selective desorption of Si out of a SiC surface,^{18,19} by surface segregation of dissolved carbon in a metal lattice,²⁰ or by using external carbon sources either in chemical vapor deposition on metal surfaces (CVD, cf. ref 21 and references therein) or in molecular beam epitaxy.²² Even the use of organic carbon sources, such as sugar²³ or crumbs from cookies or chocolate,²⁴ is possible!

Hereby it was demonstrated that graphene formation on metals by CVD can be achieved for a large variety of different precursors, mainly hydrocarbons, such as ethylene, $C_2H_{4,}^{25-27}$ acetylene, $C_2H_{2,}^{28}$ propene, $C_3H_{6,}^{29}$ or methane, $CH_{4,}^{30}$ and it seems that growing graphene is not a question of choosing the right precursor. The primary task of the precursor is to provide carbon, as supported by recent studies in which even more complex, i.e., also oxygen-containing precursors, such as

Received:
 February 17, 2014

 Revised:
 April 15, 2014

 Published:
 May 7, 2014



Figure 1. Graphene synthesis via LPD. (a) *Ex situ* deposition by rinsing a transition metal surface (here: Rh or Ir) with a synthetic precursor (here: acetone or acetaldehyde) is followed by degassing and appropriate temperature ramping up to \sim 1000 K in ultrahigh vacuum. (b) Same synthesis route starting with the decoration of the same surfaces with a human fingerprint.

acetone, $(CH_3)_2CO_7^{31-33}$ acetaldehyde, $CH_3COH_7^{31}$ or 3-pentanone, $CH_3CH_2COCH_2CH_3^{34}$ were used.

Even if carbon is supplied rather simply *ex situ* by liquid precursor deposition (LPD), an epitaxial growth of graphene is achieved, as demonstrated for Rh(111),^{31,33,35} Pt(111),³⁵ and Ir(111) surfaces.^{32,35} The performance of LPD can possibly outpace the CVD method if the substrate has too small or even vanishing sticking coefficients for gas phase provided precursor molecules.³⁶ In the present study, we explore the performance of self-assembly in graphene formation via LPD synthesis by using a liquid that contains a large variety of complex carbon compounds, such as proteins, amino acids, and lipids—namely a human fingerprint. It will be shown that graphene formation is indeed possible. Although a fingerprint provides carbon in a very uncontrolled way during this initial stage of the LPD process, the resulting graphene monolayers are comparable to those obtained by LPD synthesis using pure synthetic precursors.

EXPERIMENTAL SECTION

The experiments were performed with an ESCA Mk II spectrometer (by Vacuum Generators) that is equipped with XPS, XPD, UPS, ARUPS, and EELS. The LEED data and the Fermi surface maps (FSM) were recorded by a home-built setup which involves a manipulator with two rotational axes to scan the whole 2π hemisphere above the sample. In both techniques, either the intensity of the elastically scattered electrons (LEED, primary energy $E_0 = 45$ eV) or the intensity of the photoelectrons at the Fermi energy (FSM, He I excitation, $\hbar\omega = 21.2$ eV) is probed for varying the angular setting (ϑ , φ), with ϑ and φ describing the polar angle and the azimuthal angle, respectively. Graphene was grown on multilayer substrates TM/YSZ/ Si(111) with TM describing thin films from Rh and Ir (thickness 150 nm) epitaxially grown on yttria-stabilized zirconia, YSZ, by e⁻-beam evaporation (YSZ, thickness ~100 nm, grown on Si(111) wafers by pulsed laser deposition). For details of substrate preparation, cf. ref 37.

The *ex situ* deposition of the precursors was done by rinsing the substrates by acetone, $(CH_3)_2CO$, or by acetaldehyde, CH_3COH , in the case of synthetic precursors (cf. Figure 1a) or by softly touching the substrate with the fingertip in the case of graphene growth from fingerprints (cf. Figure 1b). After deposition, the samples were

degassed for about 12 h in UHV. Finally, the samples were annealed *in* situ (UHV, ~10⁻¹⁰-10⁻⁹ mbar, depending on temperature) by ramping the temperature in steps of 50–100 K from room temperature to ~1000 K, with each temperature applied for several hours (cf. Figure 1). In order to exclude any other carbon sources, the *ex situ* deposition was done on Ir(111) and Rh(111) surfaces that have been cleaned in UHV by several cycles of Ar⁺ ion etching (ion energy 4 keV, ion current density ~2 μ A/cm²) and annealing (~1000 K) until in XPS the C-1s and O-1s signals dropped below the detection limit. During the ~10 s *ex situ* period of precursor deposition, additional carbon from atmospheric adsorbates, such as hydrocarbons or carbon oxides, can be excluded. In former experiments (cf. appendix in ref 35), it was tested that the overall amount of carbon, as resulting from ~10 s exposition in air, is marginal and just corresponds to approximately 0.01–0.02 monolayers.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2a shows the XPS data for the initial and final state of graphene monolayer formation on the surface of a Rh/YSZ/ Si(111) sample via LPD synthesis using acetaldehyde, CH₃COH, as precursor. After deposition of the precursor and after degassing in UHV at room temperature, the spectra exhibit distinct C-1s and O-1s signals with the normalized intensities displaying approximately the C:O = 2:1 ratio of the precursor stoichiometry; i.e., at room temperature, no decomposition of the precursors takes place.³¹ For this kind of synthesis, it was suggested in a previous study that the selfassembly mechanism can be regarded as a two-step process:³¹ In the first step, the precursor molecules decay in the lower temperature range around 400-500 K with the decay being catalytically assisted by the metal surface, e.g., by shifting the equilibrium from the keto form with oxygen double bonds to the enol form with single oxygen bonds to facilitate the formation of volatile $C_x O_y H_z$ species. In the second step, the remaining carbon (probably :C=C: dimers) agglomerates to the honeycomb network with the size and order of the graphene domains increasing when surface diffusion is enhanced by means of increasing the temperature up to 1000 K or above. Indeed, after the final step of graphene monolayer



Figure 2. XPS data (Al-K α excitation, $\hbar\omega = 1486.6$ eV, normal emission) after graphene formation on a Rh(111) surface via LPD synthesis. (a) Survey spectrum after deposition of a cetaldehyde and degassing. (b) Survey spectrum after deposition of a human fingerprint and degassing. The insets show the C-1s and O-1s detailed spectra after deposition and degassing of the precursor (blue) and after graphene monolayer formation, i.e., after final annealing of the sample at 1000 K (red).

formation (discussion of thickness, see below), the XPS data in Figure 2a display no longer an O-1s signal.

In Figure 2b, the XPS data exhibit the same characteristics when the synthetic precursor is replaced by a fingerprint, i.e., by an aqueous solution of a large variety of carbon containing molecules, such as fatty, ascorbic, uric, and lactic acids, as well as different inorganic salts.³⁸

After decorating the surface with the fingerprint and degassing (i.e., before annealing), the XPS data in Figure 2b are similar to those obtained by synthetic precursors. Again, the spectra display only signals from C, O, and the TM substrate, with the C:O ratio now being reduced due to the adsorption of water as the main ingredient of this bioprecursor.

Signals from other elements, such as N (e.g., from amino acids, uric acid), Na, or Cl, are below the detection limit. Therefore, the presence of the noble metal surface strongly supports the decay of these precursors and the formation of volatile species even at room temperature, at least under UHV conditions (for non-noble metals, such as Cu, the situation is different, since a fingerprint provides distinct N, Na, and Cl signals in XPS). After annealing, also oxygen drops below the detection limit, and the remaining carbon agglomerates to the graphene network.

Even with respect to the surface structure, graphene growth from fingerprints resembles graphene formation by LPD of synthetic precursors, irrespective of the particular substrate. In order to show this in a more general way, graphene growth from fingerprints is compared to LPD synthesis using acetaldehyde on Rh(111) and using acetone on Ir(111). Figure 3 depicts the LEED data (polar intensity plots along the [112]axis, i.e., [10] axis of the surface lattice) after the final annealing



Figure 3. (a) LEED ($E_0 = 45$ eV) profiles along the [$\overline{112}$] symmetry axis of the Ir(111) substrate after formation of epitaxial graphene for the (00) spot (left) and the (10) spot (right). (b) Same as (a), for a Rh(111) surface. Data shown in red are obtained by liquid precursor deposition (acetone for Ir and acetaldehyde for Rh) and subsequent annealing at 1000 K in UHV; data depicted in blue are obtained by decoration with a fingerprint and subsequent annealing at 1000 K in UHV. For the weakly interacting Ir(111) surface, the $10 \times 10/9 \times 9$ supercell is displayed only by weak satellite intensities, while for the strongly interacting Rh(111) surface the $12 \times 12/11 \times 11$ superstructure is displayed by strong satellite intensities. The insets schematically depict the different corrugations of the graphene layer.

step at 1000 K. For both recipes, the diffraction data are identical. In the case of Ir(111), which is a weakly interacting surface with enhanced interface spacing and small electronic coupling,³⁹ the weak satellite intensities in Figure 3a display the small corrugation of the $10 \times 10/9 \times 9$ supercell.³² In the case of Rh(111), as a strongly interacting surface with small interface spacing, enhanced corrugation of the $\sim 12 \times 12/11 \times 11$ supercell is displayed by the increased satellite intensities³¹ in Figure 3b. For both substrates, the diffraction patterns are not only identical with respect to the positions of the reflections but also in terms of the relative intensity distributions. The intensities of the satellite peaks strongly depend on the impact of scattering contributions from the third dimension (as determined by interface spacing, corrugation; cf. appendix in ref 32) as well as on the spatial modulation of the scattering factors (as representing the electronic interaction throughout the supercell; cf. appendix in ref 32). Therefore, the conformity of the LEED data gives strong evidence that the choice of the precursor has no distinct impact on the graphene monolayer, even when carbon is provided in the most uncontrolled way, i.e., via a fingerprint. At this stage, one might argue that the data resulting from the synthetic precursors do not represent an adequate measure for the quality of the graphene monolayers: Are the fingerprint data as good as the LPD data or, to the contrary, are the LPD data as poor as the fingerprint data?



Figure 4. (a) Angular intensity distribution of Ir-4f photoelectrons for clean Ir(111) surface in dependence on the polar angle ϑ and the azimuthal angle φ . (b) Comparison of Ir-4f intensity of clean surface (gray) and after deposition/degassing of the bioprecursor fingerprint (blue). (c) Same as (b), after graphene formation at ~1000 K (red). (d) Azimuthally averaged intensity ratio from (b) (blue dots) and (c) (red dots) for graphene formation by a fingerprint. The solid lines represent the angular attenuation of Ir-4f intensity according to eq 1 for n = 0-5 monolayers (see text). After annealing, the experimental data exactly match with the attenuation from n = 1 monolayer (red solid line). (e) Same as (d), for graphene formation via LPD synthesis using acetone. Again, the experimental data match with the curve for one monolayer graphene. Both precursors just affect the initial thickness after deposition.



Figure 5. (a) First-order approximation of the band structure for free-standing single layer graphene with the Fermi energy intersecting the nodes of the Dirac cones at the K points of the Brillouin zone (BZ). (b) FSM of graphene on Ir(111) prepared by liquid precursor deposition (acetone), as recorded with He I radiation ($\hbar\omega = 21.2 \text{ eV}$) and normalized with the angular transmission of the setup (as determined with a polycrystalline Cu sample). Six distinct points are separated from the attenuated substrate contributions, matching exactly the K points at about $k_{\parallel} = 1.7 \text{ Å}^{-1}$. The inset shows the azimuthal cross section at $k_{\parallel} = 1.7 \text{ Å}^{-1}$ with distinct intensity enhancement at the K points. (c) Same as (b) for graphene formation using a fingerprint.

However, in Figure 10 of ref 35 it was shown that after graphene formation on Rh(111) via CVD and LPD (in both cases, acetone was used as a precursor) the LEED data are as matching as the LPD data and fingerprint data in Figure 3b.

Since LEED data provide no direct measure for the thickness of the films, the thickness was estimated in direct space via the angular dependence of the attenuation of photoelectron intensities from the substrate by X-ray photoelectron diffraction (XPD). In a previous study, this method was also used to estimate the monolayer thickness of epitaxial boronitrene layers.⁴⁰ Based on the angular distributions $I_0(\vartheta)$ and $I(\vartheta)$ of

photoemission intensity (as provided by a specific core level) from an atomically clean substrate and after formation of an adlayer of uniform thickness $d = nd_{ML}$, the attenuation factor is given by

$$\frac{I(\vartheta)}{I_0(\vartheta)} = \exp\left(-\frac{nd_{\rm ML}}{\lambda\cos\vartheta}\right) \tag{1}$$

with d_{ML} , λ , and ϑ describing the thickness of one monolayer, the electron mean free path, and the polar angle, respectively. The estimation of the film thickness is demonstrated by taking the example of graphene formation on Ir(111).

Figures 4a-c show the angular distribution of Ir-4f photoemission intensity, as taken from an atomically clean surface of an Ir/YSZ/Si(111) multilayer sample, after deposition of the fingerprint, and after formation of the graphene film, respectively. In order to minimize effects from forward scattering (for details, see ref 40), the angular distributions $I(\vartheta,\varphi)$ are azimuthally averaged to obtain the mean polar distributions $\langle I(\vartheta) \rangle$.

Figure 4d compares the experimental ratios $\langle I(\vartheta) \rangle / \langle I_0(\vartheta) \rangle$ as obtained after the initial deposition of the fingerprint and after final graphene formation with the angular distributions according to eq 1. The latter are calculated when taking the *c*axis interlayer spacing ($d_{\rm ML} = 3.35$ Å⁴¹) and the electron mean free path of graphite ($\lambda \sim 28$ Å⁴² for Ir-4f with Al K α excitation, i.e., $E_{\rm kin} = 1426$ eV) as a reference. The experimental data exactly match the red curve that represents the attenuation by *n* = 1 monolayer graphene. In Figure 4e, the same procedure is applied for graphene growth on Ir(111) via LPD synthesis of acetone, also revealing the formation of exactly one monolayer.

For Ir(111), one can get an unambiguous proof for the presence of graphene via the peculiarities of its electronic structure. Because of the weak interaction with the Ir(111)surface, epitaxial graphene can be considered to be quasi-freestanding with the Dirac point very close to the Fermi energy. Angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) experiments on epitaxial graphene on Ir(111) revealed that the carbon π bands are only slightly shifted, with the Dirac point separated by about 100 meV from the Fermi energy.³⁹ As a consequence, Fermi surface mapping (FSM) by ARUPS is expected to provide distinct spots at the K points of the Brillouin zone. The FSM data for epitaxial graphene on Ir(111), as prepared by liquid acetone and by a fingerprint, are compared in Figure 5b,c. Again, the data are very similar and display the characteristics of graphene's band structure; i.e., six distinct spots appear exactly at the K points at $4\pi/3 \cdot 1/a_{\text{Graphene}} \sim 1.7 \text{ Å}^{-1}$ (with $a_{\text{Graphene}} = 2.46 \text{ Å}$), cf. also insets in Figure 5.

In all experiments, LPD synthesis by using synthetic precursors and by using fingerprints provides the same results in terms of graphene monolayer formation. The precursors just affect the initial amount of material that is provided after deposition. Since the fingerprint contains a broad mixture of different chemicals, its excellent performance for graphene formation is an interesting result in terms of suitable or unsuitable precursors: On {111} surfaces of transition metals (and perhaps also on surfaces with different orientation³⁶) the driving forces for the self-assembly of a graphene monolayer apparently overbalance the formation of any alternative deposit even for very complex starting mixtures as long as sufficient carbon is provided. Within this context, our fingerprint experiments can be considered an extreme test case that proves the suggestions made by Loginova et al.⁴³ In their study, the authors propose that in terms of the formation of high quality graphene "the growth mechanism does not change with the C source".⁴³ Different precursors just lead to different growth rates, as caused, e.g., by different sticking, decomposition, and diffusion on the bare metal surface and the already formed graphene sheets. At the first sight, our experiment also resembles the study by Ruan et al., in which the growth of graphene by organic "waste" was demonstrated.²⁴ However, in Ruan's study, the "waste" was deposited on one side of the substrate while the graphene growth took place on the other side so that the synthesis can be regarded as a simple CVD

experiment, just using some "unusual" precursors. In the present study we demonstrate that the high performance of self-assembly during graphene formation goes one step further: graphene does not only grow from "waste" but also selfassembles directly out of the "waste", showing that the synthesis of monolayer graphene on transition metals is an extremely robust process.

CONCLUSIONS

On first sight, graphene formation by a fingerprint may seems like a useless experiment. Nobody would seriously consider the application of this synthesis route in a technological production step. However, the current experiments prove the reliability of LPD synthesis because graphene growth from fingerprints, although starting with a higly uncontrolled way to deposit carbon, achieves the same results as the LPD synthesis route using pure synthetic precursors. In addition, the results from LPD synthesis in general³⁵ show that the synthesis of other two-dimensional materials, such as the graphene analogue boronitrene (h-BN monolayers), requires perfectly clean, i.e., carbon-free, surfaces to get these materials in high quality.⁴⁴ Otherwise, there is a high risk that carbon-containing residues form unintended heterostructures, as recently pointed out by Hemmi et al.⁴⁴

Currently, mass production of graphene on an industrial scale lacks robust processes to transfer CVD grown graphene from metals to other substrates. Transferring graphene is still difficult to handle, and therefore, aspects related to transfer mechanisms or even growing graphene on nonmetal substrates by controllable technologies are the most important issues to elevate graphene to the rank of an everyday-life material. LPD synthesis may help to get access to a wider class of substrate materials, especially such materials for which epitaxial growth of graphene by the standard CVD synthesis fails (as, e.g., due to vanishing sticking coefficients when providing the precursor via the gas phase). Possibly, further sophistication of the LPD technique may provide direct access to epitaxial graphene even on insulators, disposing all the problems in handling the current transfer techniques. Direct growth of graphene on insulators or any other materials would be a welcome improvement that may help to cope with the problem of economic thresholds that currently prevent graphene-based devices to be ready for the market.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail f.mueller@mx.uni-saarland.de; tel + 49 (0) 681 302 71744; fax + 49 (0) 681 302 71700 (F.M.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

F.M., Sa.G., and K.J. acknowledge support from the framework program "Materials Innovations for Industry and Society – WING" of the German Federal Ministry of Education and Research (Project No. 03X0107B) within the project "TIGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction" and from the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Collaborative Research Centre SFB 1027 "Physical modeling of nonequilibrium processes in biological systems". M.S., M.W., and St.G. acknowledge support by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Priority Program 1459 "Graphene".

REFERENCES

(1) Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 1947, 71, 622–634.

(2) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007, *6*, 183–191.

(3) Geim, A. K.; MacDonald, A. H. Graphene: Exploring carbon flatland. *Phys. Today* 2007, *60*, 35–41.

(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* **2004**, *306*, 666–669.

(5) Lee, G. H.; Cooper, R. C.; An, S. J.; Lee, S.; van der Zande, A.; Petrone, N.; Hammerberg, A. G.; Lee, C.; Crawford, B.; Oliver, W.; Kysar, J. W.; Hone, J. High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries. *Science* **2013**, *340*, 1073–1076.

(6) Van Noorden, R. The trials of new carbon. Nature 2011, 469, 14–16.

(7) Filleter, T.; McChesney, J. L.; Bostwick, A.; Rotenberg, E.; Emtsev, K. V.; Seyller, T.; Horn, K.; Bennewitz, R. Friction and dissipation in epitaxial graphene films. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (086102), 1–4.

(8) Lee, C.; Li, Q. Y.; Kalb, W.; Liu, X. Z.; Berger, H.; Carpick, R. W.; Hone, J. Frictional characteristics of atomically thin sheets. *Science* **2010**, *328*, 76–80.

(9) Dikin, D. A.; Stankovitch, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **2007**, 448, 457–460.

(10) Y. Kim, Y.; Lee, J.; Yeom, M. S.; Shin, J. W.; Kim, H.; Cui, Y.; Kysar, J. W.; Hone, J.; Jung, Y.; Jeon, S.; Han, S. M. Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2114.

(11) Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. Graphene photonics and optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4*, 611–622.

(12) Chung, C.; Kim, Y.-K.; Shin, D.; Ryoo, S.-R.; Hee Hong, B.; Min, D.-H. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2211–2224.

(13) Yang, X.; Cheng, C.; Wang, Y.; Qui, L.; Li, D. Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. *Science* **2013**, *341*, 534–537.

(14) Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **2013**, 499, 419–425.

(15) Sachdev, H.; Müller, F.; Hüfner, S. BN analogues of graphene: On the formation mechanism of boronitrene layers - solids with extreme structural anisotropy. *Diamond Relat. Mater.* **2010**, *19*, 1027– 1033.

(16) Peplow, M. The quest for super carbon. *Nature* **2013**, 503, 327–329.

(17) Batzill, M. The surface science of graphene: metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects. *Surf. Sci. Rep.* **2012**, *67*, 83–115.

(18) Berger, C.; Song, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* **2006**, *312*, 1191–1196.

(19) Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; Ohta, T.; Reshanov, S. A.; Rohrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A. K.; Waldmann, D.; Weber, H. B.; Seyller, T. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 203–207.

(20) Sutter, P. W.; Flege, J. I.; Sutter, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 406–411.

(21) Wintterlin, J.; Bocquet, M. L. Graphene on metal surfaces. *Surf. Sci.* 2009, 603, 1841–1852.

(22) Kiraly, B.; Iski, E. V.; Mannix, A. J.; Fisher, B. L.; Hersam, M. C.; Gusinger, N. P. Solid-source growth and atomic-scale characterization of graphene on Ag(111). *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2804.

(23) Sun, Z.; Yan, Z.; Yao, J.; Beitler, E.; Zhu, Y.; Tour, J. M. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* **2010**, *468*, 549–552.

(24) Ruan, G.; Sun, Z.; Peng, Z.; Tour, J. M. Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7601–7607.

(25) N'Diaye, A. T.; Bleikamp, S.; Feibelman, P. J.; Michely, T. Twodimensional Ir cluster lattice on a graphene Moiré on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97 (215501), 1–4.

(26) Brugger, T.; Gunther, S.; Wang, B.; Dil, J. H.; Bocquet, M. L.; Osterwalder, J.; Wintterlin, J.; Greber, T. Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001). *Phys. Rev. B* **2009**, 79 (045407), 1–6.

(27) Busse, C.; Lazic, P.; Djemour, R.; Coraux, J.; Gerber, T.; Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Brako, R.; N'Diaye, A. T.; Blugel, S.; Zegenhagen, J.; Michely, T. Graphene on Ir(111): Physisorption with chemical modulation. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (036101), 1–4.

(28) Nandamuri, G.; Roumimov, S.; Solanki, R. Chemical vapor deposition of graphene films. *Nanotechnology* 2010, 21 (145604), 1–4.
(29) Preobrajenski, A. B.; May Ling, Ng; Vinogradov, A. S.; Mårtensson, N. Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates. *Phys. Rev. B* 2008, 78 (073401), 1–4.

(30) Ueta, H.; Saida, M.; Nakai, C.; Yamada, Y.; Sasaki, M.; Yamamoto, S. Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surf. Sci.* **2004**, *560*, 183–190. (31) Müller, F.; et al. How does graphene grow? Easy access to wellordered graphene films. *Small* **2009**, *5*, 2291–2296.

(32) Müller, F.; Grandthyll, S.; Zeitz, C.; Jacobs, K.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Schreck, M. Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (075472), 1–12.

(33) Pollard, A. J.; Perkins, E. W.; Smith, N. A.; Saywell, A.; Gortzki, G.; Phillips, A. G.; Argent, S. P.; Sachdev, H.; Müller, F.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Fischer, M.; Osterwalder, J.; Greber, T.; Berner, S.; Champness, N. R.; Beton, P. H. Supramolecular assemblies formed on an epitaxial graphene superstructure. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1794–1799.

(34) Roth, S.; Osterwalder, J.; Greber, T. Synthesis of epitaxial graphene on rhodium form 3-pentanone. *Surf. Sci.* **2011**, 605, L17–L19.

(35) Grandthyll, S.; Gsell, S.; Weinl, M.; Schreck, M.; Hüfner, S.; Müller, F. Epitaxial growth of graphene on metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24* (314204), 1–15.

(36) Grandthyll, S.; Müller, F. Epitaxial growth of graphene on Ag(001) by liquid precursor deposition. To be published.

(37) Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B. Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111). *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 3731–3736.

(38) Mosher, H. H. Simultaneous study of constituents of urine and perspiration. J. Biol. Chem. **1933**, 99, 781–790.

(39) Pletikosic, I.; Kralj, M.; Pervan, P.; Brako, R.; Coraux, J.; N'Diaye, A. T.; Busse, C.; Michely, T. Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111). *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102* (056808), 1–4.

(40) Müller, F.; Hüfner, S.; Sachdev, H.; Gsell, S.; Schreck, M. Epitaxial growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (075405), 1–11.

(41) Bacon, G. E. The interlayer spacing of graphite. *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 558–561.

(42) Lesiak, B.; Jablonski, A.; Prussak, Z.; Mrozek, P. Experimental determination of the inelastic mean free path of electrons in solids. *Surf. Sci.* **1989**, 223, 213–232.

(43) Loginova, E.; Bartelt, N. C.; Feibelman, P. J.; McCarty, K. F. Factors influencing graphene growth on metal surfaces. *New J. Phys.* **2009**, *11* (063046), 1–20.

(44) Hemmi, A.; Bernardt, C.; Cun, H.; Roth, S.; Klöckner, M.; Kälin, T.; Weinl, M.; Gsell, S.; Schreck, M.; Osterwalder, J.; Greber, T. High quality single atomic layer deposition of hexagonal boron nitride on single crystalline Rh(111) four-inch wafers. *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, 85 (035101), 1–4.

Appendix A.4

Liquid-source growth of graphene on Ag(001)

Authors: S.Grandthyll, K. Jacobs, F. Müller

Phys.Status Solidi B, 8 (2015) 1689

Reprinted with permission from Phys.Status Solidi B, 8 (2015) 1689. Copyright (2015) by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. <u>http://dx.doi.org/10.1002/pssb.201552048</u>

Author contributions:

Experiments were designed and performed by S. Grandthyll and F. Müller. Data was analyzed by F. Müller and S. Grandthyll. The article was written by F. Müller.

Liquid-source growth of graphene on Ag(001)

Samuel Grandthyll, Karin Jacobs, and Frank Müller*

Experimental Physics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

Received 23 January 2015, revised 19 February 2015, accepted 20 February 2015 Published online 2 April 2015

Keywords Fermi surface mapping, graphene, growth, LEED, silver, X-ray photoelectron spectroscopy

* Corresponding author: e-mail f.mueller@mx.uni-saarland.de, Phone: +49 681 302717 44, Fax: +49 681 302 717 00

The epitaxial growth of graphene on the Ag(001) surface via chemical vapor deposition (CVD) of propene and via liquid precursor deposition (LPD) by *ex situ* rinsing with acetone is investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), low energy electron diffraction (LEED), and Fermi surface mapping (FSM). In case of LPD, the growth of graphene is quite similar to that previously obtained for h-BN monolayers on the same surface. The weak interaction between the graphene layer and the Ag(001) surface prevents a preferred alignment of the graphene lattice, leading to graphene domains with statistically distributed azimuthal orientations. In contrast to the LPD method, it is not possible to provide any carbon via the standard CVD technique. The present results give evidence that LPD represents a promising alternative for the growth of graphene, especially on weakly interacting surfaces.

1 Introduction Since the first experimental reports on

graphene in 2004 [1], this material, as built from a 2D

honeycomb lattice of sp²-bonded carbon atoms, has drawn

interest in many research fields. Especially its extraordinary

electronic properties, including high carrier mobility [2]

and linear band gap dispersion close to the Fermi energy,

provides the possibility to build two-dimensional electronic

switches without doping [3], emerging graphene as a

candidate for future nanoelectronic devices. In terms of

mechanical properties, the sp² bonds result in a very strong

stability with tensile strengths up to 1 TPa [4]. High-quality

graphene layers on nearly all materials can be archived by

the exfoliation technique [1] but the size of graphene sheets

does not exceed several tens of microns. Large-scale

synthesis of graphene can be obtained by epitaxial growth

on metal surfaces via chemical vapor deposition (CVD) [5].

This technique, which represents the current standard, can be

considered as a very reliable method, especially since the

choice of precursors seems to play a minor role. The growth

high-purity hydrocarbons (e.g., propene C_3H_6) as well as by using other carbon-containing sources, such as chocolate, cookies [6], or a human fingerprint [7]. However, CVD growth of graphene seems only possible as long as the substrate acts as a catalyst for the decomposition of the precursor molecules [8] – a constraint that favors metals over insulators. For applications in future nano-electronic devices, the growth of large-scale graphene on insulating surfaces is the mandatory task. To overcome the abovementioned problem in CVD growth on insulators, current strategies use thin metal films as auxiliary tools in a wet chemical transfer process. First, graphene is grown on a thin metal film with the latter previously grown on an insulating substrate. Then, the metal film is etched and graphene can be transferred to the insulator [9] (usually the graphene layer is stabilized by adding a polymer film of PMMA or PDMS [10] before etching). However, the larger the interaction between the graphene layer and the metal surface the larger the risk of inducing defects to the graphene layer during the transfer process. Since the strength of graphene metal interaction

© 2015 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim



Ag(001)



Editor's Choice



decreases within the 3d, 4d, and 5d transition metal rows [11], Ag-films may be good candidates as intermediate films.

However, silver is an inert metal and has a very small sticking coefficient for uptake of carbon (or precursor fragments in general) from the gas phase. Consequently, graphene growth by CVD fails (as shown below) and therefore different synthesis routes are required. On



Samuel Grandthyll is pursuing his PhD under the supervision of Karin Jacobs and Frank Müller at Saarland University (Germany). He received the Dipl.-Phys. degree (MSc) in physics from Saarland University in 2009 with the thesis of studying the protein adsorption by ellipsometry. In his PhD thesis, he is focusing on solid-

state physics and surface analysis by photoelectron spectroscopy and his main research interests include graphene and boronitrene (h-BN) on transition metals. He is also specialized in developing software for controlling experiments and data analysis.



Karin Jacobs received her PhD at Konstanz University (Germany). After a postdoc position at Max-Planck-Institute of Colloid and Interfaces in Berlin she became research assistant at Ulm University, followed by a project leadership at Bayer AG and several abroad stays in Israel and Australia. Since 2003, she is a full

professor at Saarland University (Germany), leading the research group of soft condensed matter physics. In 2014, she became Fellow of the Leibniz Institute of New Materials in Saarbrücken (Germany). She was coordinator of the Priority Program SPP 1064 and is currently member of the graduate school GRK 1276 and the Collaborative Research Center SFB 1027.



Frank Müller is a senior scientist at the Department of Experimental Physics at Saarland University (Germany) where he is currently completing his habilitation. His research covers the range of solid-state physics and material science with special focus on surface analysis by photoelectron spectroscopy and relat-

ed techniques. The research topics span a broad spectrum of various issues, ranging from the synthesis of graphene and boronitrene ("white graphene") on various transition metals to the investigation of fluorine induced mechanisms of caries prophylaxis. Ag(111), e.g., Kiraly et al. [12] obtained dendritic graphene by e^- -beam evaporation from an elemental carbon rod.

In this paper, the growth of graphene on a Ag(001)single crystal via the liquid precursor deposition technique (LPD) using acetone as solvent is presented. For strongly interacting surfaces, such as Rh(111), it was shown that the LPD method provides graphene of the same quality as the CVD method [8, 13], but in the present case of Ag(001) the LPD method will outpace the CVD technique. The weak interaction between Ag(001) surface and graphene prevents a preferred alignment of the graphene lattice with respect to the lattice of the substrate surface, resulting in graphene domains with nearly statistically distributed rotation angles. The same features were previously observed for the growth of boronitrene (i.e., monolayers (ML) from hexagonal boron nitride, h-BN, also called white graphene) grown on Ag(001) and Ag(111) surfaces [14, 15].

2 Experimental The experiments have been performed with a ESCA MK II spectrometer by Vacuum Generators. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data have been recorded in normal emission mode with an unmonochromatized Al K α X-ray source ($\hbar\omega = 1486.6 \text{ eV}$). For a quantitative analysis of the stoichiometry, the C-1s, Ag-3d, O-1s intensities were scaled with the photoemission cross sections taken from Yeh and Lindau [16]. In low energy electron diffraction (LEED) and Fermi surface mapping (FSM), data were obtained by rotating (azimuthal angle φ) and tilting (polar angle ϑ) the sample and thus probing the 2π hemisphere above the sample for several thousand angular settings. For LEED, the elastic intensity (electron energy loss spectroscopy, primary energy $E_0 = 45 \text{ eV}$) has been recorded for each angular setting, while in FSM the photoemission intensity at the Fermi energy (He I excitation, $\hbar\omega = 21.2 \text{ eV}$) has been recorded.

The Ag(001) substrate was cleaned by several cycles of Ar^+ sputtering and annealing in UHV up to 840 K, until in XPS the C-1s and O-1s signals were at the detection limit. Two different synthesis routes were applied for the growth of graphene on Ag(001): the standard CVD using propene and the LPD using acetone. In the latter case, the substrate is *ex situ* rinsed with the solvent for several seconds, followed by degassing in UHV and several annealing steps (for details, see Ref. [13]).

3 Results

3.1 Growth monitored by XPS Figure 1 compares the XPS data after graphene synthesis on Ag(001) via LPD and via CVD. For CVD, neither a distinct O-1s signal nor a distinct C-1s signal can be observed even after prolonged deposition of about 7100 L propene. The ratio of cross-section normalized C-1s and Ag-3d intensities results in a surface coverage of about 0.02 ML graphene (cf. Eq. (1)). For comparison: the formation of about 1 ML graphene on Ni(111) can be obtained for about 180 L propene when using



Figure 1 XPS data (Al K α , $\hbar\omega = 1486.6 \text{ eV}$, normal emission) after CVD of 7100 L propene (red) and after LPD of acetone and annealing (blue). The principles of the CVD technique (providing carbon via the gas phase) and the LPD technique (providing carbon via the liquid phase by rinsing the sample) are sketched in the lower and upper schemes, respectively.



For LPD, the situation is completely different. In Fig. 1, a distinct C-1s signal at 284.0 eV (as typical for the C–C bonds in graphene) can be observed while the O-1s signal is still missing. For a monolayer coverage, the atomic C:Ag ratio of the XPS-probed volume of the sample can be estimated via the cross-section normalized C-1s:Ag-3d intensity ratio when taking reference to the growth of h-BN monolayers on Ag(001). In the latter case, the cross-section normalized ratio of the combined B-1s and N-1s intensities to Ag-3d intensity is found to be 0.352 [14]. This value has been derived from [17] (for details, see Ref. [14]). Due to the different lattice constants of h-BN and graphene (2.50 and 2.46 Å, respectively), this value changes to

$$\left(\frac{n(C)}{n(Ag)}\right)_{1 \text{ ML}} = 0.352 \times \left(\frac{2.50 \text{ Å}}{2.46 \text{ Å}}\right) = 0.367$$
 (1)

as long as no additional effects, such as different electron mean free paths for graphene and h-BN monolayers are taken into account [18].

Figure 2 compares the film thickness (as derived from Eq. (1) via the XPS-probed atomic C:Ag ratio) for CVD and LPD. While CVD provides carbon only for a negligible fraction of a ML, the first *ex situ* rinsing in LPD results in an initial C content of nominally 4.5 ML that drops to about 0.42–0.46 ML after two annealing steps at 659 and 807 K. Second rinsing then results in a strong increase of C (\sim 25 ML) that finally drops to an average value of about 0.93 ML after several steps of extended annealing around 800 K. The stepwise formation of the \sim 1 ML graphene on



Figure 2 Comparison of atomic C:Ag ratios for different steps of preparation: CVD (red, propene) and LPD (blue, acetone). The right axis refers to the left axis via Eq. (1).

Ag(001) may result from the balance of desorption kinetics and the kinetics of lattice formation: In the first step (after first rinsing) carbon adsorbs on the bare Ag(001) surface with poor sticking and nucleation of first graphene domains takes place. In the second step (after second rinsing), an enhanced sticking of the precursor on the already formed graphene domains is likely and thus an extended growth can proceed. The ~7% deviation from the full 1 ML coverage then results from the grain boundaries between the rotated graphene domains (see discussion on LEED data in the next section).

The absence of any O-1s signals in Fig. 1 indicates that even in case that graphene grows from an oxygen-containing precursor (acetone C:O = 3:1) oxygen is completely eliminated by the formation of volatile oxygen species [7]. This observation gives an indirect proof that the O-1s peaks as observed in Ref. [12] after the growth of graphene on Ag(111) via e⁻-beam evaporation result rather from the *ex situ* XPS than from preparation-induced oxygen.

Since LPD is an *ex situ* technique one can think that also the air exposure may affect the initial state of the sample (e.g., by oxidation or by taking carbon from atmospheric hydrocarbons or carbon oxides). However, air exposure without applying LPD just provides a small fraction of the amount of carbon needed to form a monolayer (for details, see Appendix in Ref. [13]).

3.2 Surface structure by LEED Figure 3 compares the LEED patterns ($E_0 = 45 \text{ eV}$) of a clean Ag(001) surface (Fig. 3a) and a ~0.93 ML graphene/Ag(001) surface (Fig. 3b). Upon graphene formation additional features do not appear in terms of distinct spots but in terms of a ring-like intensity distribution. The radius of the ring is about 1.34 times the reciprocal lattice parameter of the Ag(001) surface and therefore matches the reciprocal graphene lattice

 $(b_{\text{Graphene}} \cong 2.95 \text{ Å}^{-1} \text{ vs. } b_{\text{Ag}(001)} \cong 2.17 \text{ Å}^{-1})$. A similar LEED pattern was previously observed for the growth of boronitrene (i.e., h-BN monolayers) on the Ag(001) surface in Ref. [14] where the appearance of a ring was explained by the nearly vanishing covalent bonding strength between the Ag surface and the h-BN layer [15]. For graphene, one can argue along the same line since DFT calculations predict an increasing energy separation between late transition metal d-bands and the Dirac point of graphene, resulting in a reduced interaction with increasing the atomic number within a transition metals row [11]. In case of Ag, which terminates the 4d row, distinct covalent bonding can be excluded, and therefore the covalent bonding strength per area cannot be increased by aligning the lattices along particular directions. Since the bonding between Ag(001) surface and graphene layer is finally caused only by weak van der Waals forces the observed ring pattern in the LEED data results from graphene domains of arbitrary azimuthal orientation (cf. Refs. [14, 15]).

3.3 Electronic structure by FSM Since XPS data can only give evidence of the presence of about 1 ML of carbon with a graphene-like in-plane binding energy, and by LEED, only the existence of ordered domains with a graphene-like lattice constant can be confirmed, a further, unambiguous proof for the formation of graphene is needed: the confirmation of the Dirac points, the electronic fingerprint of graphene. In FSM, as based on angular resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, the angular distribution of photoemission intensity is expected to display the Dirac points in the same way as the reciprocal graphene lattice is displayed in the LEED data – namely as a ring-like intensity distribution. The existence of Dirac points can be assumed due to the weak interaction with the Ag(001) surface, i.e., the electronic structure of pristine graphene is



Figure 3 LEED pattern ($E_0 = 45 \text{ eV}$) of (a) an atomically clean Ag(001) surface. (b) After ~1 ML graphene formation via LPD and annealing up to 829 K a ring structure is visible, caused by a distribution of arbitrarily oriented graphene domains. (c) 1 ML h-BN on Ag(001) from Ref. [14].

1699



preserved. For the growth of graphene on the Ag(111) surface, it was shown there is just a weak electronic coupling between graphene and the Ag substrate [12].

Figure 4 compares the FSM data of the clean Ag(001) crystal with the data obtained from a 0.93 ML graphene/Ag(001) surface. Indeed, the expected ring-like structure can be observed with the radius matching with the Γ K distance, i.e.

$$\overline{\Gamma K} = \frac{4\pi}{3a_{\rm G}} = 1.703\,\text{\AA}^{-1}.$$
(2)

4 Conclusions The aim of the present study is to give a proof-of-concept that the method of LPD provides a synthesis route to grow graphene even on such surfaces for which the standard CVD technique fails. For inert transition metal surfaces, such as Ag(001), the growth of graphene via LPD provides ~1 ML of arbitrarily rotated graphene domains with no impurities, such as, e.g., oxygen. The growth is similar to that observed for h-BN monolayers on Ag(001) and Ag(111), but in the present case of graphene, the ring-like structure in LEED is not as sharp as for the h-BN monolayers, indicating that the average size of the graphene domains is smaller than those of h-BN. However, compared to the overwhelming number of literature reports on CVD growth of graphene, LPD is still in the early stage of development, giving reason to hope that a systematic optimization of preparation parameters, such as temperature ramping, annealing time, pressure of additional inert gas atmosphere, etc. may increase the performance.

Acknowledgements The authors acknowledge support from the framework program "Materials Innovations for Industry and Society–WING" of the German Federal Ministry of Education and Research (Project No. 03X0107B) within the project "TiGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction" and from the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Collaborative Research Centre SFB 1027 "Physical modelling of nonequilibrium processes in biological systems".

References

- K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [2] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Solid State Commun. 146, 351 (2008).
- [3] A. K. Geim and A. H. MacDonald, Phys. Today **60**, 35 (2007).
- [4] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science 321, 385 (2008).
- [5] S. Kataria, S. Wagner, J. Ruhkopf, A. Gahoi, H. Pandey, R. Bornemann, S. Vaziri, A. D. Smith, M. Ostling, and M. C. Lemme, Phys. Status Solidi A 211, 2439 (2014).
- [6] G. Ruan, Z. Sun, Z. Peng, and J. M. Tour, ACS Nano 5, 7601 (2011).
- [7] F. Müller, S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, and K. Jacobs, Langmuir 30, 6114 (2014).
- [8] F. Müller, H. Sachdev, S. Hüfner, A. J. Pollard, E. W. Perkins, J. C. Russell, P. H. Beton, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, and B. Stritzker, Small 5, 2291 (2009).
- Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. Zhu, S. H. Sim, Y. Il Song,
 B. H. Hong, and J. Ahn, Nano Lett. 10, 490 (2010).
- [10] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y. P. Chen, and S. Pei, Appl. Phys. Lett. 93, 113103 (2008).
- [11] K. Toyoda, K. Nozawa, N. Matsukawa, and S. Yoshii, J. Phys. Chem. C 117, 8156 (2013).
- [12] B. Kiraly, E. V. Iski, A. J. Mannix Br, B. L. Fisher, O. L. Fisher, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, Nature Commun. 4, 2804 (2013).
- [13] S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hüfner, and F. Müller, J. Phys.: Condens. Matter 24, 314204 (2012).
- [14] F. Müller and S. Grandthyll, Surf. Sci. 617, 207 (2013).
- [15] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B 82, 113406 (2010).
- [16] J. Yeh and I. Lindau, Atom. Data Nucl. Data 32, 1 (1985).
- [17] S. Roth, J. Osterwalder, and T. Greber, Surf. Sci. 605, L17 (2011).
- [18] S. Roth, J. Osterwalder, and T. Greber, Surf. Sci. 619, 119 (2014).

Appendix A.5

Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001)

Authors: F. Müller, S. Grandthyll

Surface Science 617 (2013) 207

Reprinted from Surface Science, 617 Frank Müller and Samuel Grandthyll Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001) 207-210, Copyright (2013), with permission from Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.07.024

Author contributions:

The substrates were synthesized by S. Gsell, M. Weinl under supervision by M. Schreck. The graphene experiments were designed and performed by F. Müller and S. Grandthyll. Data was analyzed by F. Müller and S. Grandthyll. The article was written by F. Müller. Research was directed by F. Müller and K. Jacobs.

Contents lists available at ScienceDirect

Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/susc

Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001)

Frank Müller *, Samuel Grandthyll

Experimental Physics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

ARTICLE INFO

Article history: Received 30 May 2013 Accepted 20 July 2013 Available online 2 August 2013

Keywords:

Hexagonal boron nitride monolayers (h-BN) Silver Ag(001) Chemical vapor deposition (CVD) Borazine X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) Low energy electron diffraction (LEED)

1. Introduction

Monolayers of hexagonal boron nitride, *h*-BN, also called *boronitrene* [1] or *white graphene* [2], represent isostructural analogues of graphene. In contrast to graphene, the *h*-BN honeycomb structure is built by two different sublattices (one from nitrogen and one from boron), causing the *h*-BN monolayer to be an insulator with a band gap of about 5.5 eV [2]. According to the nearly vanishing lattice mismatch, heterostructures of graphene and *h*-BN monolayers may offer a large potential for the engineering of future nanoelectronic devices [3–5].

In the last decade, the epitaxial growth of *h*-BN monolayers was investigated for a large variety of transition metal surfaces, such as Rh(111) [6–11], Ru(0001) [12,13], Ni(111) [14–17], Pt(111) [6,16,18], Pd(111) [16,19], Cr(110) [20], Mo(110) [21], Ni(110) [22], Fe(110) [23] and Cu(111) [24]. In each of these cases, the symmetry of the observed Moiré patterns or superstructures (as, e.g., probed in reciprocal and real space by LEED and STM, respectively) was related to the symmetry of the surface of the substrate, i.e., 3-fold symmetry for hexagonal surfaces and two-fold symmetry for rectangular (or pseudo-hexagonal) surfaces. For *h*-BN monolayer formation on strongly interacting substrates, such as Rh(111) or Ru(0001), *ab initio* density-functional (DFT) studies [26–28] relate the appearance of Moiré patterns/superstructures (in terms of their topography/corrugation) to spatial variations of the covalent bonding strength as caused by lattice mismatch-related variations of the local atomic configuration throughout the supercell.

In a previous study on the growth of h-BN on Ag(111), a different scenario was observed [29]. In contrast to the transition metal surfaces listed above, the alignment of the h-BN domains does not display the

* Corresponding author. E-mail address: f.mueller@mx.uni-saarland.de (F. Müller).

0039-6028/\$ - see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.07.024

ABSTRACT

The formation of monolayers from hexagonal boron nitride, *h*-BN, on the square Bravais lattice of a Ag(001) surface via chemical vapor deposition of borazine (HBNH)₃ was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). Due to the weak interaction between the *h*-BN monolayer and the Ag surface, there is no preferred orientation of the *h*-BN lattice. The *h*-BN-related hexagonal distributions of LEED spots transform into nearly homogeneous rings. The growth of *h*-BN on Ag(001) is the same as previously demonstrated for Ag(111), giving evidence that for weakly interacting transition metal surfaces the surface symmetry has no distinct impact on the *h*-BN growth.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

symmetry of the Ag(111) surface [29]. This behaviour is also in accordance with DFT calculations which predict vanishing (or at least very weak) bonding forces for transition metals of the later groups in the 3d, 4d and 5d row, such as Cu(111), Ag(111) and Au(111) [27]. The vanishing bonding strength eliminates any reasons for an alignment of the *h*-BN lattice with respect to a particular direction of the surface lattice of the substrate because no preferred direction with strongest bonding exists.

In the present study, the formation of monolayers from *h*-BN on the square lattice of a Ag(001) surface via chemical vapor deposition (CVD) of borazine is investigated. Similar to the growth of *h*-BN monolayers on the hexagonal Ag(111) surface [29], the *h*-BN layer is formed by coexisting domains that are randomly distributed with respect to their azimuthal orientations relative to the substrate lattice. These results confirm the previous assumption that for weakly interacting systems substrate symmetry has no impact on *h*-BN monolayer formation [29], as (at least implicitly) predicted by DFT [26–28].

2. Experimental

The experiments were performed with the same experimental setup and by following the same synthesis routes as described previously for the growth of *h*-BN monolayers on Ag(111) [29]. XPS data (VG ESCA Lab Mk II, Al-K_{α} excitation, $\hbar\omega = 1486.6$ eV) were obtained in normal emission mode with an emission angle of 0° with respect to the surface normal. For quantitative analysis, the N-1s, B-1s and Ag-3d core level intensities were scaled with the photoemission cross sections by Yeh and Lindau [30]. Since the kinetic energies of the photoelectrons used for analysis differ maximally by ~18%, further corrections due to the energy dependence of the analyzer transmission (~E^{-0.7}_{kin}[31]) and the energy dependence of the inelastic mean free path (~E^{+0.5}_{kin}[32]) were not





CrossMark

surface science

taken into account because they nearly cancel each other (maximal error: $1.18^{0.2} \sim 1.03$).

LEED data were recorded by operating the XPD (X-ray photoelectron diffraction) setup in the elastic EELS mode (electron energy loss spectroscopy, primary energies $E_0 = 45$ eV and 60 eV), i.e., the intensity of the elastically scattered electrons was recorded by varying the angular setting (polar angle ϑ , azimuthal angle φ) for probing the ~2 π hemisphere above the sample [33].

For the preparation of the *h*-BN monolayers, borazine, (HBNH)₃, was cleaned by several cycles of LN₂ freezing and subsequent evacuation of the Schlenck tube down to $\sim 4 \times 10^{-5}$ mbar. During CVD of the borazine precursor, all inlet lines were kept at ~340 K. The deposition of the precursor was performed at 4×10^{-7} mbar for periods ranging from 300 s to 80 min., resulting in nominal exposures ranging from ~91 L to ~1460 L for the individual preparation steps. Due to the high vapor pressure of Ag, the temperature of the sample was chosen to be only ~850 K during deposition.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the XPS data after the deposition of about 2150 L borazine, as representing the exposure when the *h*-BN monolayer formation is nearly completed. The survey spectrum displays only signals from the Ag substrate and from boron and nitrogen, but no distinct amounts of oxygen and carbon are detected. In the monolayer range (see below), the average stoichiometry of the XPS probed surface range is Ag:N:B:O:C ~ 73:13:12:1:1, as determined from the Ag-3d, N-1s, B-1s, O-1s and C-1s intensities after scaling with the photoemission cross sections [30]. The N-1s and B-1s binding energies are observed at 398.4 eV and 190.8 eV, respectively. Within an error of ± 200 meV, these values are the same as previously reported for the formation of *h*-BN on other transition metal surfaces, such as Rh(111) [9], Cr(110) [20] or Ru(0001) [12]. With respect to the atomic N:B ratio, a slight enrichment of nitrogen is observed in Fig. 2, independent on the overall deposition dose. The experimental N:B ~ 1.08:1 ratio can be explained by intensities from the energy loss background arising from the Ag-3d doublet that matches with the N-1s binding energy range (cf. inset in Fig. 2).

In order to find out whether the *h*-BN coverage saturates in the monolayer regime when increasing the overall exposure from borazine, we refer to the atomic $(n_{\rm B} + n_{\rm N})$: $n_{\rm Rh}$ ratio of about 0.43 that was determined for the growth of one monolayer of *h*-BN on a Rh(111) surface [34]. For the comparison of two substrates of different surface symmetry and different lattice constants, i.e., Ag(001) and Rh(111), the decreased number of electron emitters in a (001) plane can be overcompensated by an increased inelastic mean free path when passing (001) planes instead of closed-packed (111) planes. When comparing the normalized



Fig. 1. XPS data (Al-K_{α}, $\hbar\omega$ = 1486.6 eV, normal emission) from a Ag(001) surface after formation of one monolayer *h*-BN with no distinct amount of carbon or oxygen. The N-1s (398.4 eV) and the B-1s (190.8 eV) binding energies are characteristic for *h*-BN (398.2 eV vs. 190.6 eV in refs. [9,20]).



Fig. 2. Atomic N:B ratio (~1.08:1, red dashed line), as determined in XPS from the N-1s and B-1s core level intensities. The deviation from the nominal 1:1 (black line) ratio is caused by intensity from the energy loss envelope from the Ag-3d doublet that contributes to the binding energy range of the N-1s photoemission (cf. inset).

3d photoemission intensities, as obtained from clean Ag(001) and Rh(111) surfaces that are probed with the same experimental parameters (i.e., same surface area, same X-ray intensity), the Ag-3d intensity is 1.22 times larger than the Rh-3d intensity, as depicted in Fig. 3. For one monolayer *h*-BN on Ag(001), the atomic $(n_{\rm B} + n_{\rm N}):n_{\rm Ag}$ ratio can be therefore approximated as $(n_{\rm B} + n_{\rm N}):n_{\rm Ag} = (n_{\rm B} + n_{\rm N}):(1.22 \times n_{\rm Rh}) = 0.352$. In Fig. 4, the $(n_{\rm B} + n_{\rm N}):n_{\rm Ag}$ ratio is plotted versus the overall exposure from borazine, finally saturating at a value of 0.355, giving evidence that



Fig. 3. Comparison of photoelectron intensity from Rh-3d and Ag-3d after normalization with photoemission cross sections [30] and Shirley background correction for normal emission from a clean Rh(111) surface (top) and a clean Ag(001) surface (bottom) of same spot area (63.6 mm²). For details, see text.

Reprinted from Surface Science, 617, Frank Müller and Samuel Grandthyll, Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001), 207-210, Copyright (2013), with permission from Elsevier.



Fig. 4. Atomic $(n_B + n_N):n_{Ag}$ ratio vs. deposition dose of borazine (HBNH)₃ at $p \sim 4 \times 10^{-7}$ mbar, as obtained in XPS (Al-K_{\alpha}, $\hbar\omega = 1486.6$ eV, normal emission) via the core level intensities from N-1s, B-1s and Ag-3d after normalization with the photoemission cross sections. The red full line at 0.352 gives the expected value for 1 monolayer *h*-BN/Ag(001) after dividing the 0.43 value for *h*-BN/Rh(111) from ref. [34] by the I_{Ag-3d}:I_{Rh-3d} = 1.22 intensity ratio from Fig. 3. The black dots refer to the experimentally obtained N:B = 1.08:1 ratio, while the blue squares refer to the nominal N:B = 1:1 ratio. In the latter case, the coverage is 0.97 monolayers.

a *h*-BN layer has formed on Ag(001) with a coverage of about 1.01 monolayers. However, due to the overestimation of the experimentally obtained N-1s intensity (cf. Fig. 2), the $(n_{\rm B} + n_{\rm N}):n_{\rm Ag}$ ratio should be calculated more precisely from the B-1s intensity and the nominal N:B = 1:1 ratio, which results in a coverage of 0.97 monolayers. However, this value is expected to overestimate the real coverage since *h*-BN domains of different orientation necessarily require the presence of grain boundaries.

In contrast to the growth of *h*-BN on strongly interacting transition metal surfaces, such as Rh(111) or Ru(0001), where an exposure of about 40–50 L [7,8,12] is sufficient to obtain one monolayer *h*-BN, the overall deposition dose of the precursor has to be increased by about two orders magnitude (~2500–3000 L in the present case) to obtain a *h*-BN monolayer on Ag(001). For the growth of *h*-BN on the hexagonal Ag(111) surface, a similar behaviour was observed, which was explained by the very low sticking coefficients [29]. For the weakly interacting Ag surface the bonding energies per BN unit are very low.

Depending on the applied functional DFT calculations provide values ranging from 0.01 eV to 0.19 eV, [27] whereas for the strongly interacting Ru(0001) surface energies ranging from 0.64 eV to 0.98 eV [27] are predicted. Therefore, one can expect that on Ag surfaces the adsorption rate of the (fragments from the) borazine precursor is only slightly larger than the desorption rate during formation of the monolayer, resulting in a growth rate smaller than that for strongly interacting substrates, such as Rh [7,8].

For Cu(111), which is also a weakly interacting substrate (bonding strength per BN unit is nearly the same as for Ag [27]), also enhanced exposures of about 800 L [24] or 2000 L [25] are needed to obtain one monolayer h-BN.

However, irrespective of the overall exposure to obtain one monolayer h-BN on Ag(001), Fig. 4 gives evidence that the growth is selflimited after the first layer has formed, as observed for other transition metal surfaces.

Fig. 5 compares the LEED data ($E_0 = 45 \text{ eV}$) as taken on the clean Ag(001) surface and after deposition of about 2500 L borazine (~1 monolayer). While the clean sample displays the square unit cell of the (001) surface, a nearly homogeneous ring appears as an additional feature upon h-BN formation. The radius of the ring is about 1.33 times the reciprocal lattice parameter of the Ag(001) surface, which equals to the reciprocal lattice parameter of the *h*-BN layer ($a_{h-BN} \sim 2.50$ Å, $a_{Ag(001)} \sim 2.89$ Å $\rightarrow b_{h-BN} \sim 2.90$ Å⁻¹, $b_{A\sigma(001)} \sim 2.17$ Å⁻¹, $b_{h-BN}/b_{Ag} = 1.336$). The azimuthal smearing of the h-BN-related spots to a homogeneous (10) ring is caused by the individual h-BN domains being randomly distributed with respect to the Ag(001) surface lattice. Although the observed ratio of the reciprocal lattice parameters gives evidence for the formation of *h*-BN, the ring-like structure just gives information about the metrics of the lattice but it does not unambiguously prove that there is a superposition of randomly orientated domains of hexagonal symmetry. However, when increasing the primary energy to $E_0 = 60$ eV, a second ring is observed in the LEED pattern in Fig. 6. The diameter of this (11)-related ring is 1.75 times the diameter of the (10)-related ring, which represents (within an error of ~1%) the scaling factor for a hexagonal lattice, i.e., $b_{(11)} =$ $\sqrt{3} \times b_{(10)}$, giving evidence that *h*-BN has formed. So far, *h*-BN rings were observed for the systems *h*-BN/Ag(111) [29] and *h*-BN/Pd(111) [19]. While for *h*-BN/Ag(111), all *h*-BN-related LEED reflections are displayed only by a ring [29], the LEED pattern of *h*-BN/Pd(111) displays a superposition of a ring, a regular 10×10 superstructure and a rotated $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30° superstructure [19], i.e., in case of *h*-BN/Pd(111) there are still preferred directions for aligning the *h*-BN domains.



Fig. 5. LEED patterns ($E_0 = 45 \text{ eV}$) for a clean Ag(001) surface (left) and after formation of one monolayer *h*-BN (right) via CVD of ~2500 L borazine, (HBNH)₃. Similar to the growth on Ag(111) in Ref. [29], the presence of one monolayer *h*-BN provides a nearly homogeneous (10) ring, indicating a distribution of *h*-BN domains with arbitrary azimuthal orientation. In the polar intensity plot (as averaged over the (10) directions), the *h*-BN ring is at 1.33 times the reciprocal lattice parameter b₁₀ of the Ag(001) substrate (from lattice parameters: $b_{h-BN}/b_{Ag} = 1.336$).

Reprinted from Surface Science, 617, Frank Müller and Samuel Grandthyll, Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001), 207-210, Copyright (2013), with permission from Elsevier.



Fig. 6. LEED pattern ($E_0 = 60$ eV) after formation of one monolayer *h*-BN via CVD of about 2500 L borazine, (HBNH)₃. In the polar intensity plot (as averaged over the (10) directions), the separation of both *h*-BN-related rings displays the $b_{(11)} = \sqrt{3} \times b_{(10)}$ relation for a hexagonal lattice.

The absence of preferred directions (or in general, their reduced impact on *h*-BN alignment) can be explained by the results from DFT calculations. In general, the bonding of *h*-BN on a transition metal surface is caused by the interplay between the attracting forces on the B sublattice and the repelling forces on the N sublattice [27]. The most stable configuration was found for N sitting on top of a transition metal atom while B occupies an fcc hollow site [26-28]. However, with increasing the number of electrons (i.e., for the late groups in the transition metal periods), the repelling force on the N sublattice always outweighs the attracting force on the B sublattice, even in case of the most stable (B,N) = (fcc,top) configuration [27]. For substrates such as Cu(111), Ag(111) or Au(111), the repelling covalent net force on each BN cell then causes the interface distance to increase until the overall repulsion is balanced by attracting van der Waals forces [29]. In a simple picture, the BN unit is repelled from the surface beyond the range of typical covalent bonding lengths [29], and the long range van der Waals forces that are affected from the subsurface range of the substrate [35] cause the substrate's surface to appear more "homogeneously."

For the weakly interacting material Ag, the surface structure, i.e., hexagonal symmetry in case of Ag(111) as in ref. [29] or square symmetry in case of Ag(001) as in the present study, has no impact on the alignment of the *h*-BN domains. Similar observations were recently made for the weakly interacting *h*-BN/Cu(111) system for which the formation of *h*-BN domains of different orientations was reported [24]. However, in another study on the growth of graphene/*h*-BN/Cu(111), it was reported that the orientation of the *h*-BN layer "is guided by the Cu surface during the growth procedure" [36].

4. Conclusion

In the present study, the formation of h-BN on a Ag(001) surface was investigated. Similar to the growth of h-BN on the isosymmetrical

Ag(111) surface [29], there is no preferred orientation of the *h*-BN domains. Also similar to Ag(111) [29] and Cu(111) [24,25], the overall exposure from borazine has to be increased strongly to get one monolayer *h*-BN. Both phenomena can be attributed to the weak bonding forces that are caused rather by van der Waals interactions than by covalent bonding, as predicted by DFT calculations [27]. Since the surface symmetry seems to have no impact on the formation of *h*-BN (at least in case of Ag substrates), one can therefore think of similar *h*-BN growth on polycrystalline Ag surfaces. In any case, the lack of any distinct covalent interaction between the *h*-BN monolayer and the Ag surface offers the possibility to get pristine, free-standing like *h*-BN layers via a simple CVD process.

Acknowledgement

This work was supported by the framework program "Materials Innovations for Industry and Society—WING" of the German Federal Ministry of Education and Research (project no. 03X0107B) within the project "TIGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction" and by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Collaborative Research Centre SFB 1027 "Physical modelling of non-equilibrium processes in biological systems."

References

- [1] H. Sachdev, F. Müller, S. Hüfner, Diam. Relat. Mater. 19 (2010) 1027.
- [2] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, Nano Lett. 10 (2010) 3209.
- [3] P. Sutter, R. Cortes, J. Lahiri, E. Sutter, Nano Lett. 12 (2012) 4869.
- [4] M.S. Bresnehan, M.J. Hollander, M. Wetherington, M. LaBella, K.A. Trumbull, R. Cavalero, D.W. Snyder, J.A. Robinson, ACS Nano 6 (2012) 5234.
- [5] N. Jain, T. Bansal, C.A. Durcan, Y. Xu, B. Yu, Carbon 54 (2013) 396.
- [6] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, May Ling Ng, E. Cavar, R. Westerström, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Mårtensson, Phys. Rev. B 75 (2007) 245412.
- [7] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, Surf. Sci. 603 (2009) 425.
- [8] M. Corso, W. Auwärter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder, Science 303 (2004) 217.
- [9] F. Müller, H. Sachdev, S. Hüfner, S. Gsell, M. Schreck, Phys. Rev. B 82 (2010) 075405.
- [10] H. Sachdev, F. Müller, S. Hüfner, Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 3701.
- [11] H. Dil, J. Lobo-Checa, R. Laskowski, P. Blaha, S. Berner, J. Osterwalder, T. Greber, Science 319 (2008) 1824.
- [12] A. Goriachko, Y. He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J. Osterwalder, T. Greber, Langmuir 23 (2007) 2928.
- [13] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, E. Sutter, ACS Nano 5 (2011) 7303.
- [14] W. Auwärter, T.J. Kreutz, T. Greber, J. Osterwalder, Surf. Sci. 429 (1999) 229.
- [15] W. Auwärter, M. Muntwiler, J. Osterwalder, T. Greber, Surf. Sci. 545 (2003) L735.
- [16] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 3918
- [17] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima, Phys. Rev. B 51 (1995) 4606.
- [18] F. Müller, K. Stöwe, H. Sachdev, Chem. Mater. 17 (2005) 3464.
- [19] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder, Surf. Sci. 600 (2006) 3280.
- [20] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, Surf. Sci. 602 (2008) 3467.
- [21] M.P. Allan, S. Berner, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder, Nanoscale Res. Lett. 2 (2007) 94.
- [22] T. Greber, L. Brandenberger, M. Corso, A. Tamai, J. Osterwalder, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 4 (2006) 410.
- [23] N.A. Vinogradov, A.A. Zakharov, M.L. Ng, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, Langmuir 28 (2012) 1775.
- [24] S. Joshi, D. Ecija, R. Koitz, M. Iannuzzi, A.P. Seitsonen, J. Hutter, H. Sachdev, S. Vijayaraghavan, F. Bischoff, K. Seufert, J.V. Barth, W. Auwärter, Nano Lett. 12 (2012) 5821.
- [25] A.B. Preobrajenski, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson, Surf. Sci. 582 (2005) 21.
- [26] R. Laskowski, P. Blaha, T. Gallauner, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 106802.
- [27] R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 78 (2008) 045409.
- [28] R. Laskowski, P. Blaha, Phys. Rev. B 81 (2010) 075418.
- [29] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev, R. Laskowski, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. B 82 (2010) 113406.
- [30] J.J. Yeh, I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables 32 (1985) 1.
- [31] O. Flament, E. Druet, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. Surf. Interface Anal. 53 (1990) 141.
- [32] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. Interface Anal. 1 (1979) 1.
- [33] F. Müller, R. de Masi, D. Reinicke, P. Steiner, S. Hüfner, K. Stöwe, Surf. Sci. 520 (2002) 158.
- [34] S. Roth, J. Osterwalder, T. Greber, Surf. Sci. 605 (2011) L17.
- [35] P. Loskill, H. Hähl, T. Faidt, S. Grandthyll, F. Müller, K. Jacobs, Adv. Colloid Interface Sci. 107 (2012) 179182.
- [36] S. Roth, F. Matsui, T. Greber, J. Osterwalder, Nano Lett. 13 (2013) 2668.

Reprinted from Surface Science, 617, Frank Müller and Samuel Grandthyll, Monolayer formation of hexagonal boron nitride on Ag(001), 207-210, Copyright (2013), with permission from Elsevier.
Appendix A.6

Increasing the wear resistance by interstitial alloying with boron via chemical vapor deposition

Authors: F. Müller, M. Lessel, S. Grandthyll, K. Jacobs, S. Hüfner, S. Gsell, M. Weinl and M. Schreck

Langmuir 29 (2013) 4543

Reprinted with permission from F. Müller et al. Langmuir, 2013, 29 (14), 4543-4500. Copyright (2013) American Chemical Society. <u>http://dx.doi.org/10.1021/la400148h</u>

Author contributions:

Experiments were designed and performed by S. Grandthyll and F. Müller. Data was analyzed by S. Grandthyll and F. Müller. The article was written by S. Grandthyll and F. Müller. Research was directed by F.Müller and K. Jacobs.

Article

Increasing the Wear Resistance by Interstitial Alloying with Boron via Chemical Vapor Deposition

Frank Müller,^{*,†} Matthias Lessel,[†] Samuel Grandthyll,[†] Karin Jacobs,[†] Stefan Hüfner,[†] Stefan Gsell,[‡] Michael Weinl,[‡] and Matthias Schreck[‡]

[†]Experimental Physics, Saarland University, 66123 Saarbrücken, Germany

[‡]Institute of Physics, University of Augsburg, 86135 Augsburg, Germany

ABSTRACT: The wear resistance of a Rh(111) surface can be strongly increased by interstitial alloying with boron atoms via chemical vapor deposition of trimethylborate $[B(OCH_3)_3]$ at moderate temperatures of about 800 K. The fragmentation of the precursor results in single boron atoms that are incorporated in the fcc lattice of the substrate, as displayed by X-ray photoelectron diffraction. The penetration depth of the boron atoms is in the range of at least 100 nm with the boron distribution displaying a nearly homogeneous depth profile, as examined by combined X-ray photoelectron spectroscopy and



Ar ion etching experiments. Compared to the bare Rh(111) surface, the wear resistance of the boron-doped Rh surface is increased to about 400%, as probed by the scratching experiments with atomic force microscopy. The presented synthesis route provides an easy method for case hardening of micro- or nanoelectromechanical devices (MEMS and NEMS, respectively) at moderate temperatures.

INTRODUCTION

With progressing miniaturization in technology, the performance of many devices is increasingly controlled by surface properties. Particularly in the field of micromechanics, the surface hardness is of paramount importance for wear and lifetime of the central components. At the same time, conservation of the toughness of the bulk material is beneficial for a high fracture-strength. In micromechanics or future nanomechanics, the thickness of a hardened surface layer in absolute values scales down with the size of the device. As a consequence, for a micro gear of, for example, 10 μ m in diameter and 1 μ m in height (i.e., a typical size that can be manufactured today),¹ surface hardening which affects about 25% of the whole material corresponds to a nominal thickness of 100 nm. Thus, efficient concepts for a controlled modification of nanometers-deep regions below the surface are required.

Case hardening of alloys or intermetallic compounds is often obtained by interstitial alloying. Here, the interstitial sites of the host lattice are occupied by small atoms, such as carbon, oxygen, nitrogen, boron or even noble gases like helium or neon.^{2–6} From the art of ancient blacksmithing to the modern engineering of high-performance materials, there is a long list of surface hardening techniques, ranging from simple carburization of iron swords in B.C. times⁷ to current laser sintering of ultrahard materials.⁸

Ion implantation represents one technique which basically allows the placement of atoms in a highly controlled way in a certain depth within a solid. For a fixed typical energy in the range up to 200 keV, implantation generates a Gaussian-shaped profile in a depth of several hundred nanometers. Its width is caused by energy straggling effects. Achievement of approximately box-shaped profiles requires multiple implantation steps which makes the already complex technique even more costly.^{4,9–11}

Technologically less complex concepts are based on the diffusion of species from the surface into the solid. Diffusion may be accompanied by a chemical reaction as in self-propagating high-temperature synthesis (SHS), where alloying takes place via a reaction wave that propagates throughout a powder of reactants. This process benefits from short processing times and the high purity of obtained materials because high temperatures usually cause contaminants to vaporize as volatile species.^{12,13} However, the overall performance of SHS strongly depends on a large variety of process parameters, such as size and shape of particles, composition, heating and/or cooling rates, green density, etc.¹³

In a previous work, we have investigated the formation of monolayers from hexagonal boron nitride [boronitrene (*h*-BN), also called "white graphene"] on a Rh(111) surface by a three-step mechanism consisting of boration, oxidation, and nitration.¹⁴ In the first step, trimethylborate $[B(OCH_3)_3]$ is provided via chemical vapor deposition (CVD) at 800 K. A nearly complete decay of the precursor was observed resulting in single boron atoms that are embedded in the Rh lattice. Oxygen and carbon are mainly released due to the formation of volatile species.¹⁴ It was already speculated that doping the Rh(111) with small boron atoms may result in surface hardening.¹⁴ In order to prove this

```
Received: January 14, 2013
Revised: February 22, 2013
Published: March 12, 2013
```

ACS Publications © 2013 American Chemical Society

assumption, the Rh-B alloying of this first step was investigated in detail in the present study.

We will show that chemical vapor boration of Rh by precursor decomposition at moderate temperatures (800 K, as compared to, for example, SHS working at ~2000 K¹⁵) increases the wear resistance of the metal surface to about 400%. The process provides a rather homogeneous depth distribution of the boron atoms, down to a depth of about 100 nm and allows a very precise dosing of the reagents, even for 3D geometries.



Figure 1. Schematics of the wear measurements by scratching with an AFM cantilever. For a given load, 26.2 (\pm 4.8) μ N and 25.7 (\pm 3.6) μ N, grooves of about 4 μ m in length and 400–500 nm in width were prepared by bidirectional scanning of 50 lines in each direction.

EXPERIMENTAL SECTION

Characterization. Atomic Force Microscopy and Scratching Experiments. The wear resistance was investigated by an atomic force microscope (AFM) with a Bruker AXS, Dimension Icon and Dimension Fastscan, Santa Barbara, CA. For the scratching tests, the AFM was operated in contact mode. As probes, diamond tips (ND-DTIRS, Nanosciences, Phoenix, AZ) with tip radii smaller than 30 nm were used. The used AFM tips consist of polycrystalline diamond, which ensures scratching into surfaces instead of blunting the tips (Mohs hardness Rh vs diamond ~6:10). Each experimental series was done with one tip, which was checked for changes due to blunting or accumulation of material from the surface by force distance measurements and thermal tunes (with the latter also used to calculate the spring constant of the cantilever). These checks were done before and after every scratching series. During each experiment, which consists of several scratching series, all system parameters, such as slow direction of the scan axis during scratching and deflection set points, were kept constant, in order to facilitate a meaningful comparison between the two different surfaces. The scratching of the samples is schematically drawn in Figure 1. After scratching the tips were checked by SEM and no blunting was observed compared to new tips.

X-ray Photoelectron Spectroscopy/Diffraction. For chemical analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with an ESCA MkII spectrometer by Vacuum Generators, which is described in detail in previous studies.^{14,16,17} Depth



Figure 2. (a) Preparation scheme for the interstitial alloying of a Rh(111) surface with B atoms. 150 L of the trimethylborate precursor, B(OCH₃)₃, are provided at 800 K under a high vacuum ($p = 4.4 \times 10^{-7}$ mbar) for 450 s. (b) XPS core level spectra (Al K α radiation, $\hbar\omega = 1486.6$ eV, normal emission) of Rh-3d, B-1s, O-1s, and C-1s (from top to bottom), with intensities normalized to photon flux and photoemission cross sections.¹⁸ The spectra on the left side are taken from of a "clean sample" with 6 at. % carbon and 1 at. % oxygen. The column on the right side shows the spectra after the deposition of the precursor and after removing residuals of the precursor by Ar ion sputtering (removal <0.5 nm). The column in the center shows the increase of intensity upon deposition (O). Taking the increase of B-1s intensity as a reference, the full lines represent the expected increase of intensity if C and O would be provided, according to precursor stoichiometry.



Figure 3. B-1s binding energy for different boron compounds. (a) B metal bonding in the Rh–B alloy of the present study. (b) B metal bonding in the Rh–B alloy from ref 14. In both cases, the observed binding energies (188.5 and 188.2 eV) correspond to the values observed for boron segregation in a Rh foil from ref 24. (c) B–N bonding in a h-BN monolayer (boronitrene) on Rh(111) from ref 14. (d) B–O bonding in boron–oxygen compounds, such as orthoboronacid or metaboronacid.^{14,25,26}.

profiling was obtained by subsequent Ar ion etching (3.8 keV, ion current ~1 μ A/cm² at the sample, ablation rate ~1 Å/min). The depth dependence of the atomic ratios was obtained by recording the XPS core level signals (i.e., Rh-3d, C-1s, O-1s, B-1s, Zr-3d, Y-3d, and Si-2p) and scaling their intensities with the corresponding photoemission cross sections by Yeh and Lindau¹⁸ (scaling with the cross sections by Scofield¹⁹ provides the same results). The procedure for calibration of the etching rate was the same as described in a previous study.²⁰ For structural analysis, X-ray photoelectron diffraction (XPD) was applied within the [$\overline{112}$]-[111]-[$11\overline{2}$] symmetry plane by probing the angular intensity distributions of the Rh-3d, C-1s, and B-1s core level intensities (for details on the XPD setup, see ref 21).

Materials. As samples, we used Rh/YSZ/Si(111) multilayer substrates with a 150 nm Rh film grown epitaxially on a 30 nm YSZ (yttria-stabilized zirconia) buffer layer by electron beam evaporation. The YSZ layer was deposited on a Si(111) wafer by pulsed laser deposition (for details on substrate synthesis, see refs 22 and 23). In order to simulate conditions which are typical for technical samples, the substrates used in this study have been stored under ambient conditions for several months. Similarly, the scratching experiments were repeated in an interval of several months to ensure the endurance of the borated surfaces. The deposition of boron was done by chemical vapor deposition (CVD) of trimethylborate, B(OCH₃)₃, at 800 K and 4.4×10^{-7} mbar for about 450 s, resulting in a nominal dose of about 150 L, as described in ref 14 and schematically sketched in Figure 2a.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical Surface Analysis. For a clean Rh(111)/YSZ/ Si(111) sample (as prepared by cycles of Ar ion etching and annealing), the XPS data in Figure 2b (left column) contain only signals from rhodium and carbon. Nearly no oxygen is detected since the small signal in Figure 2b must be assigned to the energy loss envelope of the Rh- $3p_{1/2}$ peak rather than the O-1s emission. The overall amount of carbon strongly depends on the sample. The XPS data reveal that the stoichiometry for "clean" samples ranges typically from Rh:C ~ 99:1 to Rh:C ~ 95:5.¹⁴

After CVD of 150 L trimethylborate $[B(OCH_3)_3]$ at 800 K, only a distinct increase in the B-1s intensity is observed in Figure 2b.



Figure 4. (a) Schematic cross section of the Rh/YSZ/Si(111) samples with 150 nm Rh and 30 nm YSZ on a 500 μ m thick Si(111) wafer (film thicknesses are not scaled due to different sputter rates for different materials). The first 38 nm of the Rh film were removed during analysis of the stoichiometry of the as-grown substrate. Trimethylborate was then provided to the sputter-cleaned surface (dashed vertical line). (b) Carbon distribution (via C-1s XPS) with ~6 at. % for the untreated Rh film and ~4 at. % after deposition of trimethylborate. (c) Boron distribution (via B-1s XPS) at 1 at. % throughout the Rh film. (d) Rhodium and silicon distribution (via Rh-3d and Si-2p XPS). (e) Zirconium, yttrium, and oxygen distribution (via Zr-3d, Y-3d, and O-1s XPS).

Although the carbon, as well as the oxygen content of the precursor molecule is three times as high as its boron content, there is nearly no change in the O-1s and C-1s intensity. As depicted in Figure 2b (middle row), mainly boron is deposited on the sample during the CVD process. Taking the increase of B-1s intensity as a reference, the CVD process transfers a B:C:O ratio of about 1:0.7:0.2 to the sample. From the comparison with the 1:3:3 stoichiometry of the precursor, we calculate upper limits of 23% and 7% for the carbon and oxygen transfer, respectively. Since the increase in C-1s intensity in Figure 2b (middle row) affects only the lower binding energy contribution at about 283.6 eV, it is evident that the carbon, provided via the precursor, forms a rather "carbidelike" bonding in the Rh lattice than an adsorbate at the surface, such as CO or CO₂.

Similar to the case of carbon, the observed B-1s binding energy at about 188.2 eV suggests the formation of B-metal



Figure 5. Angular intensity distribution in X-ray photoelectron diffraction (XPD) within the $[\overline{112}]$ -[111]- $[11\overline{2}]$ symmetry plane for (a) Rh-3d photoelectrons, (b) C-1s photoelectrons (only energy range for carbide), and (c) B-1s photoelectrons. For intensity reasons, a larger aperture was chosen to record the carbon and boron patterns. The upper row highlights the energy range that has been selected for the generation of the XPD patterns in the middle row. The lower row shows the cross section of the crystal plane with the principal directions for forward scattering marked by arrows. In accordance with this scheme, occupation of octahedral sites by carbon results in (essentially the same) angles bisecting the distances between the C emitter and the neighboring Rh scatterers. For the purpose of a direct comparison, the figure with the C-1s XPD pattern also contains the Rh-3d XPD pattern (black solid line) now taken with the same low angular resolution. In (c), the B-1s XPD displays no distinct anisotropy and the shape of the intensity distribution is close to that of the angular transmission (red solid line).

bonds in the Rh lattice. Figure 3 compares the B-1s binding energies for different boron compounds. In Figure 3a, the B-1s energy at 188.2 eV is very close to the value of 187.9 eV, as reported for segregation of B in a Rh foil.²⁴ B-1s binding energies for other boron compounds, such as boronitrene or boron–oxygen compounds, are expected above 190 eV.^{14,25,26}

The present findings are in agreement with a previous study where the enrichment with boron was suggested to be the result of the formation of volatile carbon and oxygen species during CVD of trimethylborate.¹⁴ In a parallel study focusing on the chemistry of the precursor decay, this behavior was explained by a dehydroboration mechanism via a stepwise release of formaldehyde, finally resulting in borane [i.e., $B(OCH_3)_3 \rightarrow BH_3 + 3 CH_2O$].²⁷

Elemental Depth Profiles. In accordance with the so-called "universal curve" by Seah and Dench,²⁸ the electron mean free path in the core level XPS is typically in the range of 1-2 nm, depending on the kinetic energy of the photoelectrons. Therefore, XPS excels by its extreme surface sensitivity with the drawback that XPS data provide only information about the topmost layers of a sample. In order to obtain information about the bulk distribution of the various elements, depth profiling experiments were performed by XPS combined with Ar ion etching. If typical sputtering steps are set in the range of about 1 nm (i.e., the same order of magnitude as the electron mean free paths), the elemental composition of the sample can be probed layer by layer. The results are summarized in Figure 4.

Figure 4a shows a schematic drawing of the Rh/YSZ/Si(111) multilayer sample. Before providing the trimethylborate precursor, the upper 25% part of the 150 nm Rh film were used to check its intrinsic stoichiometry. For the untreated sample, only signals from carbon (normalized C-1s intensity in Figure 4b) and rhodium (normalized Rh-3d intensity in Figure 4d) are observed. For the oxygen content (Figure 4e), the broad peak in the O-1s regime was taken as an upper limit (cf. O-1s discussion in previous

section), resulting in a mean stoichiometry of Rh:C:O \sim 93:6:1. In Figure 4b, the steep rise of C-1s intensity at the initial surface just results from adsorbates, such as CO, CO₂, and hydrocarbons.

After CVD of trimethylborate (cf. vertical dashed line in Figure 4), the boron distribution (normalized B-1s intensity in Figure 4c) starts with a contribution of about 3-4 at. % that decreases within a few nanometers to a nearly constant value of about 1 at. %. Similar to carbon in Figure 4b, the peak in the boron distribution may result from precursor fragments adsorbed at the surface. Interestingly, the constant depth profile of boron indicates that the deposition of the boron via CVD at 800 K generates a nearly homogeneous distribution throughout the whole Rh film.

The reliability of these XPS depth profiling experiments is nicely demonstrated by comparing the profiles for Rh and Si in Figure 4d with those for oxygen, yttrium, and zirconium in Figure 4e, since the distributions of the elements contained in the YSZ buffer layer exactly display the "inverted" gap between the Rh film and the Si wafer. However, it has to be noted that the YSZ/Si interface seems to be enriched with Zr. In accordance with the observed chemical shift of the Zr-3d binding energy upon approaching the interface (not shown), the formation of silicides, such as ZrSi₂, cannot be ruled out.

Interstitial Alloying. X-ray photoelectron diffraction (XPD) was applied to reveal the atomic positions of carbon and boron. In contrast to other techniques such as the Rietveld analysis in X-ray diffraction (XRD),²⁹ XPD also benefits from its high surface sensitivity and, therefore, signals from variations of lattice structures in the subsurface range are not super-imposed by signals from nonaltered bulk structures.

In order to demonstrate the performance of XPD in terms of its basic mechanism, namely the forward scattering,^{30,31} Figure 5a shows the angular distribution of the Rh-3d photoelectrons within the $[\overline{112}]$ -[111]- $[11\overline{2}]$ symmetry plane with the maxima



Figure 6. (a) AFM topography map of a 29 nm groove on an untreated Rh(111) surface after 30 scratching cycles with a diamond tip at a load of 26.2 (\pm 4.8) μ N. (b) 6 nm groove on a boron-doped Rh(111) for the same parameters as before. In (b), surface defects of the initial surface, such as holes, for example, have disappeared probably due to the additional annealing of the sample during the boration at 800 K.

distributed along the chains of neighboring atoms (cf. red arrows in Figure 5a).

Due to their small cross sections¹⁸, as well as the much lower overall amount of both elements, the scattering in B-1s and C-1s photoemission had to be recorded with reduced angular resolution. Instead of representing a particular surface, the XPD data presented in Figure 5 (panels b and c) are averaged from individual XPD patterns, as recorded for ablation depths in the range of 0-10 nm. For carbon, the overall angular shape of the C-1s intensity distribution in Figure 5b (only the carbide part at 283.6 eV, cf. Chemical Surface Analysis) is much broader. In order to appreciate an impact by the reduced angular resolution, a Rh-3d XPD reference pattern (black line in Figure 5b) was taken with the same low angular resolution. Similar angular width of the structures in both patterns indicates that the peak width in the C-1s measurement may be rather limited by the instrumental settings than by disorder. Increased intensity for higher polar angles can be explained by an enrichment of carbon in the subsurface layer. For example, for carbon located 1-2 layers below the surface, forward scattering can appear only for larger angles, since the forward scattering toward normal emission is suppressed due to missing scattering atoms above the surface. Surface enrichment by carbon is in accordance with the low solubility of carbon within the Rh lattice.³²

Despite the lower fine structure in Figure 5b, the C-1s XPD pattern provides nearly the same angles as the Rh-3d pattern. Therefore, it is not possible to decide whether the carbon



Figure 7. Average depth of groove vs number of scratching cycles for two different diamond tips used on the same sample. (a) At a load of 25.7 (\pm 3.6) μ N, the wear rate of the boron-doped Rh(111) surface is reduced to about 25% of that on an untreated sample (i.e., the wear resistance increases to about 400%). (b) At a load of 26.2 (\pm 4.8) μ N, the wear rate of the boron -doped Rh(111) surface is about 24% of that from an untreated sample (i.e., the wear resistance increases to about 420%). Full lines represent linear fits. In (b), the fit includes both series. For details, see the text.

atoms occupy regular sites from the Rh lattice or whether they occupy octahedral interstitial sites (i.e., substitutional and interstitial alloying cannot be distinguished). However, the appearance of a distinct anisotropy that is comparable to that of the Rh bulk lattice suggests an ordered arrangement of the carbon atoms within the Rh lattice.

The situation is different for the boron atoms. In Figure 5c, negligible anisotropy is observed for the B-1s XPD pattern. The angular shape of the B-1s intensity distribution is very close to the angular transmission of the setup, as obtained for polycrystalline or amorphous samples (cf. solid line in Figure 5c that also fits the background in the Rh distribution in Figure 5b, cf. dashed line). The necessity to choose a lower angular resolution for the acquisition of the B-1s XPD data was owed to the poor signal intensity. As a consequence, the insignificant anisotropy in the pattern clearly indicates a lower degree of order than for the carbon atoms but it does not completely exclude any preferred lattice sites for the B atoms (for a further discussion of this issue, see the Appendix).

Wear Resistance. The wear resistance of the sample was probed by atomic force microscopy (AFM). Grooves of about 4 μ m in length and 400–500 nm in width were scratched with a diamond tip, as sketched in Figure 1. After each two sweeps, the topography was probed with the same cantilever. Figure 6 compares qualitatively the topography of an untreated Rh surface with that of a boron-doped Rh surface, both after applying



Figure 8. Depth dependence of B-1s photoelectron diffraction within the $[\overline{112}]$ -[111]- $[11\overline{2}]$ symmetry plane. (a) After deposition of the precursor. (b) After ablation of ~3 substrate layers. (c) After ablation of ~6 substrate layers.

30 scratches at a load of 26.2 (\pm 4.8) μ N. While for the bare Rh surface, the averaged wear rate is about 10 Å per scratch, it strongly decreases to about 2 Å per scratch for the boron-doped surface.

For quantitative analysis, Figure 7 shows the depth of the grooves (as averaged over at least 200 scan lines with a length of 4 μ m) versus the number of scratches for different experiments. In Figure 7a, a load of 25.7(±3.6) μ N was applied, which is nearly the same as the 26.2 (±4.8) μ N load used in Figure 7b. Within an error of about 5%, the ratios of the average wear rate of the bare Rh surface and the wear rate after boration are identical (i.e., 1.487 nm/scratch:0.370 nm/scratch is ~4.0 and 0.903 nm/scratch:0.215 nm/scratch is ~4.2. Since wear is crucially controlled by the effective contact area, different wear for identical applied loads points to different tip radii in the two experiments (for the radii, the manufacturer gives an upper limit of about 30 nm).

For both load conditions, the relative increase of wear resistance upon boron doping is nearly the same (i.e., compared to the untreated Rh surface, the wear rate decreases to about 25% after boration). However, the term "untreated Rh surface" must not be confused with the term "clean Rh surface". The present results display an increase of wear resistance to ~400% for a $Rh_{95}C_{<5}B_{<1}$ surface when compared to an untreated $Rh_{95}C_5$ surface. Since interstitial alloying with carbon may also increase the wear resistance, the performance of the $Rh_{95}C_{<5}B_{<1}$ surface may even be higher, when compared to an absolutely carbon-free Rh film.

In Figure 4c, the depth profile for boron displays a slight decrease with increasing depth. Therefore, one may also expect a decrease of wear resistance with increasing depth, in case the presence of boron is indeed the key factor for wear resistance. However, the statistics of the data in Figure 7 are too poor to reveal such a behavior. For example, in a range of 30 nm, as representing the depth of the groove in Figure 6a, the amount of boron decreases by about 10% in Figure 4c. This rather small difference may be overbalanced by other effects, such as tip modification upon scratching.

In order to explore the impact of the B-doped Rh surface on the diamond tip during scratching in terms of blunting, Figure 7b compares the wear rates for different runs with the same tip. Comparing the first and the last use of the tip (i.e., first run vs fourth run), there is a systematic difference in the data. For prolonged use of the tip, the wear rate decreases. A decreased wear rate implies a smaller pressure and since the applied load was the same, it cannot be excluded that the tip radius may have increased upon scratching on the B-doped surface. However, by investigating the tips by scanning electron microscopy, significant modifications could not be observed directly.

CONCLUSIONS

Boron atoms were incorporated in a Rh(111) lattice via a simple CVD procedure using trimethylborate, $B(OCH_3)_3$, at 800 K. The decay of the precursor results in volatile H-C-O species, and mainly boron is assimilated by the sample. In XPS, elemental depth profiling reveals a nearly homogeneous distribution of the metal-bonded boron atoms, at least in a subsurface range of about 100 nm. The XPD data of the B-1s signal, which display rather the angular transmission of the measuring setup (as typical for polycrystalline samples) than a distinct anisotropy, suggest that the boron atoms are distributed with low order within the Rh lattice. For carbon, there is an ordered distribution in the Rh lattice by occupying either regular lattice sites or octahedral interstitial sites.

In spite of the small amount of boron in the range of 1 at. %, there is a strong increase of wear resistance for the borated Rh samples. AFM experiments with diamond tips reveal a drop in the wear rate by about 75%. The use of single crystal Rh layers was necessary in the present experiments in order to have experimental access to the lattice sites of the incorporated boron atoms. Due to the high technological relevance of wear reduction, further experiments are planned to see how the present observations can be transferred to polycrystalline samples and other metals. However, the present study shows that, in principle, surface hardening is possible upon boration via a simple CVD process. Similar to surface hardening by carborization of, for example, macroscopic steel products, boration may become a standard process for surface finishing of noblemetal based micro- or nanoelectromechanical systems (MEMS and NEMS, respectively).

APPENDIX

In a previous study,¹⁴ we reported on the formation of boronitrene monolayers by a three-step boration—oxidation nitration mechanism based on the same CVD process as applied in this study. In ref 14, the B-1s XPD data display distinct forward scattering peaks that are characteristic for the occupation of mainly tetrahedral sites. In contrast, the B-1s XPD data in Figure 5c display mainly the angular transmission of the setup. This difference may have three reasons: (1) In ref

14, the B-1s XPD data were recorded with much higher angular resolution and much better statistics than in the present experiments. Since the B-1s XPD peaks from ref 14 are much broader than the Rh-3d XPD peaks (at same high angular resolution), the use of lower angular resolution would smear the B-1s XPD peaks to a larger extent than the Rh-3d XPD peaks are smeared, when going from panel a to panel b in Figure 5. However, this effect would not completely explain the disappearance of any anisotropy for the present B-1s XPD data in Figure 5c. (2) Since the B-1s XPD data from Figure 5c represent the average as taken for surface ablation between 0 and 10 nm, a direct comparison with the data from Figure 3 in ref 14 is not possible. In Figure 8, the B-1s XPD data are therefore displayed for three different depths. Despite the poor statistics (25 times less data recording time than in ref 14), there is some evidence that after the deposition of the precursor, the B-1s XPD exhibit a slight forward scattering maximum along the normal emission (cf. red arrow) similar to the data from Figure 3 in ref 14. After ablation of 3 and 6 layers of the substrate, the overall shape then rapidly turns into an angular distribution similar to that from the depth-averaged data shown in Figure 5c. (3) In the present study, the overall amount of intrinsic carbon in the as-grown metal films was approximately 3 times higher than for the samples used in ref 14. We, therefore, speculate that the boron dissolution in the Rh crystal lattice may sensitively depend on the presence of some percent of carbon. Further experiments would be required to substantiate this explanation.

With respect to the central finding of this study, namely the increase of wear resistance upon boron incorporation, a hypothetical depth dependence of an ordered/disordered boron distribution plays only a minor role. Any differences seem to be restricted to the topmost layers and therefore correspond to a range that approximately affects only the very first scratch in Figure 7.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: f.mueller@mx.uni-saarland.de. Tel: + 49 (0) 681 302 71744. Fax: + 49 (0) 681 302 71700.

Notes

The authors declare no competing financial interests.

ACKNOWLEDGMENTS

F.M. Sa.G. and K.J. acknowledge support from the framework program "Materials Innovations for Industry and Society – WING" of the German Federal Ministry of Education and Research (Project No. 03 × 0107B) within the project "TIGeR: Tribological Innovation with Graphene: Extreme Reduction of Friction". F.M. and K.J. acknowledge support from the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Collaborative Research Centre SFB 1027 "Physical modeling of nonequilibrium processes in biological systems". M.L. was supported by the DFG under grant JA905/3 within the priority program 1164 "Micro- and Nanofluidics", graduate school GRK 1276 and Saarland University and Saarland Ministry of Economy. M.S., M.W. and St.G. acknowledge support by the German Research Foundation (DFG) in the framework of the Priority Program 1459 "Graphene".

DEDICATION

In memoriam to Professor Stefan Hüfner who passed away on January 17th, 2013 at the age of 77. We gratefully acknowledge many years of successful cooperation with a great scientist and teacher who managed to create a pleasant and trusting working atmosphere.

REFERENCES

(1) Ito, K.; Frusawa, H.; Kimura, M. Precise switching control of liquid crystalline microgears driven by circularly polarized light. *Opt. Express* **2012**, *20*, 4254–4259.

(2) Shurin, A. K.; Panarin, V. E. Increasing the abrasive wear resistance of steel 120G13. *Met. Sci. Heat Treat.* **1985**, *27*, 462–464.

(3) Wendler, B. G.; Pawlak, W. Low friction and wear resistant coating systems on Ti6Al4V alloy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2008**, *26*, 207–210.

(4) Popoola, O.; Moine, P.; Villain, J. P. Wear resistance of NiTi alloys after implantation of light interstitial species. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 1987, *26*, 532–538.

(5) Tan, L.; Crone, W. C. Effect of methane plasma ion implantation on the microstructure and wear resistance of NiTi shape memory alloys. *Thin Solid Films* **2005**, *472*, 282–290.

(6) Itoh, Y.; Azuma, H.; Itoh, A.; Hioki, T. Improving the wear resistance of Al-Si alloy by ion implantation. *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 3246–3249.

(7) Tylecote, R. F. *History of Metallurgy*, 2nd ed.; London Institute of Materials: London, U.K., 1992.

(8) Cherukuri, R.; Womack, M.; Molian, P.; Russell, A.; Tian, Y. Pulsed laser deposition of $AlMgB_{14}$ on carbide inserts for metal cutting. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *155*, 112–120.

(9) Aizawa, T.; Mitsuo, A.; Akhadejdamrong, T. Chemical modification of titanium nitride films via ion implantation. *Mater. Trans.* **2003**, *44*, 1962–1970.

(10) Bolster, R. N.; Singer, I. L. Surface hardness and abrasive wear resistance of nitrogen implanted steels. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 208–209.

(11) Tian, X.; Kwok, D. T. K.; Chu, P. K.; Chan, C. Nitrogen depth profiles of plasma implanted stainless steel. *Phys. Lett. A* 2002, 299, 577–580.

(12) Yi, H. C.; Moore, J. J. Self-propagating high-temperature (combustion) synthesis (SHS) of powder-compacted materials. *J. Mater. Sci.* **1990**, 25, 1159–1168.

(13) Mishra, S. K.; Pathak, L. C. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of advanced high-temperature ceramics. *Key Eng. Mater.* **2009**, *395*, 15–38.

(14) Müller, F.; Sachdev, H.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Schreck, M. Epitaxial growth of hexagonal boron nitride monolayers by a three-step boration-oxidation-nitration process. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (075405), 1–11.

(15) Pogozhev, Y. S.; Potanin, A. Y.; Levashov, E. A.; Kochetov, N. A.; Kovalev, D. Y.; Rogachev, A. S. SHS of TiC-TiNi composites: Effect of initial temperature and nanosized refractory additives. *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* **2012**, *21*, 202–211.

(16) Müller, F.; Hüfner, S.; Sachdev, H. One dimensional structure of boron nitride on chromium (110): A study of the growth of boron nitride by chemical vapor deposition of borazine. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3467–3476.

(17) De Masi, R.; Reinicke, D.; Müller, F.; Steiner, P.; Hüfner, S. The suppression of NiO reduction in Fe/NiO systems by use of an ultrathin MgO buffer layer, investigated by photoemission and low energy electron diffraction. *Surf. Sci.* **2002**, *516*, L515–L521.

(18) Yeh, J. J.; Lindau, I. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \le Z \le 103$. At. Data Nucl. Data Tables 1985, 32, 1–155.

(19) Scofield, J. H. Hartree-Slater subshell photoionization crosssections at 1254 and 1487 eV. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1976**, 8, 129–137.

(20) Müller, F.; Zeitz, C.; Mantz, H.; Ehses, K. H.; Soldera, F.; Schmauch, J.; Hannig, M.; Hüfner, S.; Jacobs, K. Elemental depth profiling of fluoridated hydroxyapatite: Saving your dentition by the skin of your teeth? *Langmuir* **2010**, *26*, 18750–18759.

(21) Chassé, A.; Langheinrich, C.; Müller, F.; Hüfner, S. Growth and structure of thin MnO films on Ag(001) in dependence on film thickness. *Surf. Sci.* 2008, 602, 597–606.

(22) Müller, F.; Grandthyll, S.; Zeitz, C.; Jacobs, K.; Hüfner, S.; Gsell, S.; Schreck, M. Epitaxial growth of graphene on Ir(111) by liquid precursor deposition. *Phys. Rev. B* **2011**, *84* (075472), 1–12.

(23) Gsell, S.; Fischer, M.; Schreck, M.; Stritzker, B. Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111). *J. Cryst. Growth* **2009**, *311*, 3731–3736.

(24) Kiss, J.; Révész, K.; Solymosi, F. Segregation of boron and its reaction with oxygen on Rh. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *37*, 95–110.

(25) Hendrickson, D. N.; Hollander, J. M.; Jolly, W. L. Core-electron binding energies for compounds of boron, carbon, and chromium. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 612–615.

(26) Schreifels, J. A.; Maybury, P. C.; Swartz, W. E. X-ray photoelectron spectroscopy of nickel boride catalysts: Correlation of surface states with reaction products in the hydrogenation of acrylonitrile. *J. Catal.* **1980**, *65*, 195–206.

(27) Sachdev, H.; Müller, F.; Hüfner, S. Formation of boron-based films and boron nitride layers by CVD of a boron ester. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 3701–3705.

(28) Seah, M. P.; Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2–11.

(29) Warren, B. E. X-ray diffraction; Dover Publisher: New York, 1990.

(30) Fadley, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2010, 178–179, 2–32.

(31) Fadley, C. S.; Thevuthasan, S.; Kaduwela, A. P.; Westphal, C.; Kim, Y. J.; Ynzunza, R.; Len, P.; Tober, E.; Zhang, F.; Wang, Z.; Ruebush, S.; Budge, A.; Van Hove, M. A. Photoelectron diffraction and holography: Present status and future prospects. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1994**, *68*, 19–47.

(32) Arnoult, W. J.; McLellan, R. B. The solubility of carbon in rhodium, ruthenium, iridium and rhenium. *Scr. Metall.* **1972**, *6*, 1013–1018.

Article

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt und begleitet haben.

Ganz besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Karin Jacobs dafür, dass ich meine Doktorarbeit in ihrer Gruppe erstellen durfte. Ich danke ihr für die vielen fruchtbaren Diskussionen, für die Geduld und die vielen Freiräume, die sie mir ermöglichte. Ihr Interesse an meiner Arbeit und ihre Unterstützung waren mir wertvoll und für mich motivierend.

Danke an PD Dr. Frank Müller, der meine Arbeit begleitet hatte und mich immer wieder anspornte, mein Bestes zu geben. Die stets gute Zusammenarbeit mit ihm, die praktische Arbeit im Labor und seine Bereitschaft, sich immer Zeit für mich zu nehmen, machen mich dankbar. Sein Wissen und seine Erfahrungen haben mich bereichert und führten zu vielen gemeinsamen Publikationen.

Prof. Dr. Bennewitz danke ich für das Lesen dieser Arbeit als Gutachter und für seine jahrelange Zusammenarbeit.

Ich schulde Dank allen Autorinnen und Autoren für die gemeinsamen Publikationen. Insbesondere ein großes Dankeschön nach Augsburg an Dr. Matthias Schreck, Dr. Stefan Gsell und Michael Weinl für die Präparationen der vielen Substrate, für die guten Diskussionen und für die Problemlösungen per Telefon.

In der Arbeitsgruppe Jacobs fühlte ich mich wohl und verstanden. Wir hatten stets eine gute Atmosphäre und konnten in "konzertierten" bzw. gemeinsamen Aktionen einiges bewegen. Besonderen Dank an Judith Rech und Monika Schuck für und ihre Unterstützung und das Übernehmen von administrativen Angelegenheiten. Unsere gemeinsamen Treffen mit Dr. Oliver Bäumchen, Dr. Hendrik Hähl, Dr. Matthias Lessel, Dr. Peter Loskill, Dr. Ludovic Marquant, Dr. Joshua McGraw, Dr. Christian Zeitz werden mir in guter Erinnerung bleiben. Danke an alle Beteiligten vom Lab-in-a-box.de Projekt, ihr brachtet mir viel Abwechslung in den Forschungsalltag. Um mich weiterhin mit der Ellipsometrie und der Proteinadsorption, das Thema meiner Diplomarbeit war, beschäftigen zu dürfen, danke ich Dr. Hendrik Hähl, Yvonne Schmitt, Almuth Hoffmann und Jonas Heppe. Danke an die beiden Sysadmin Dr. Christian Zeitz und Dr. Mischa Klos. Wegen der unkonventionellen Alltagsthesen von Dr. Nic Thewes und Christian Spengler wurde es nie langweilig. Danke sage ich auch an Dr. Sabrina Haefner und Friederike Nolle. Nicht zuletzt ein großes Dankeschön an Dr. Christian Zeitz, Thomas Faidt, Jens Neurohr für die Unterstützung im Labor.

Desweiteren möchte ich die gute Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Seemann und seiner Arbeitsgruppe, hier sei insbesondere Dr. Michael Hein erwähnt, hervorheben.

Für die Hilfe beim STM Aufbau und Einweisung bedanke ich mich bei Anne Holtsch und Bernd Uder.

Für die zahlreichen Arbeiten, um das ESCA Spektrometer am Laufen zu halten, danke ich allen Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanik Werkstätten, insbesondere Jürgen Pohla, Stefan Löw und Michael Schmidt.

Meine Hochachtung gilt dem verstorbenen Prof. em. Stefan Hüfner, der wegweisende Entscheidungen in der Forschung getroffen hat. Auch für die gemeinsamen Publikationen danke ich ihm.

Ganz herzlich möchte ich auch meiner Familie und meinem Freundeskreis danken.

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den

Samuel Grandthyll