

# **Nanostrukturen und Heterostrukturen zweidimensionaler Kohlenstoffmaterialien**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Physik  
der Universität Bielefeld

vorgelegt von  
**Andreas Winter**  
aus Lemgo

Februar 2015

## **Gutachter**

- 1. Prof. Dr. Andrey Turchanin**
- 2. Prof. Dr. Günter Reiss**

Fakultät für Physik  
Universität Bielefeld  
Universitätsstr. 25

D-33615 Bielefeld

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>4</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>Liste von Veröffentlichungen</b>	<b>8</b>
<b>1 Einführung</b>	<b>9</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen</b>	<b>11</b>
2.1 Selbstorganisierte Monolagen . . . . .	11
2.2 Elektronenstrahl-induzierte Prozesse in SAMs . . . . .	13
2.3 Kohlenstoff-Nanomembranen . . . . .	13
2.4 Graphen . . . . .	15
2.5 Quanten-Hall-Effekt . . . . .	17
2.6 Heterostrukturen zweidimensionaler Materialien . . . . .	19
<b>3 Experimentelle Grundlagen</b>	<b>21</b>
3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie . . . . .	21
3.1.1 Schichtdickenbestimmung mittels XPS . . . . .	23
3.2 Raman-Spektroskopie . . . . .	25
3.3 EUV-Interferenzlithographie . . . . .	27
3.4 Helium-Ionen-Mikroskopie . . . . .	31
3.5 Weitere experimentelle Methoden . . . . .	35
3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	35
3.5.2 Rasterkraftmikroskopie . . . . .	36
3.5.3 Lichtmikroskopie . . . . .	37
<b>4 Präparationsverfahren</b>	<b>38</b>
4.1 Präparation von CNMs . . . . .	38
4.2 CVD-Wachstum von Graphen . . . . .	38
4.2.1 Parameteranpassung für das CVD-Wachstum . . . . .	39
4.3 Transferprozess . . . . .	41
<b>5 Resultate und Diskussion</b>	<b>43</b>
5.1 Bestrahlung von SAMs bei tiefen Temperaturen . . . . .	43
5.1.1 Bestrahlung von NBPT-SAMs bei tiefen Temperaturen . . . . .	43
5.1.2 Bestrahlung von C <sub>16</sub> -EG <sub>3</sub> -SAMs bei tiefen Temperaturen . . . . .	47
5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie . . . . .	50
5.2.1 Direktstrukturierung von SAMs . . . . .	52

## *Inhaltsverzeichnis*

5.2.2	Nanostrukturierung von CNMs unter Verwendung von Photoresist . .	55
5.2.3	Nanostrukturierung von Graphen unter Verwendung von Photoresist .	72
5.3	Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen . . . . .	77
5.3.1	Präparation lateraler Heterostrukturen . . . . .	77
5.3.2	HIM-Charakterisierung lateraler Heterostrukturen . . . . .	77
5.3.3	Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen . . . . .	81
5.3.4	Übergang zwischen Graphen und CNM . . . . .	88
5.4	Vertikale van-der-Waals-Heterostrukturen aus CNM und Graphen . . . . .	94
5.4.1	Elektronische und spektroskopische Charakterisierung . . . . .	95
5.4.2	Ladungsträgerkonzentration und Quanten-Hall-Effekt in vertikalen He- terostrukturen . . . . .	99
5.4.3	Vertikale Heterostrukturen für Sensoranwendungen . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>114</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>115</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>116</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema und Beispiel einer selbstorganisierten Monolage . . . . .	12
2.2	Vernetzung eines SAMs . . . . .	13
2.3	Schema der Vernetzung eines aromatischen SAMs . . . . .	14
2.4	Schema einer NBPT-CNM . . . . .	14
2.5	Kristallstruktur von Graphen . . . . .	16
2.6	CVD-Präparation von Graphen . . . . .	17
2.7	Herstellung von van-der-Waals-Heterostrukturen . . . . .	19
3.1	Universalkurve der XPS . . . . .	21
3.2	Energieschema der XPS . . . . .	22
3.3	Beispiele für XP-Spektren . . . . .	24
3.4	Energieschema der Ramanspektroskopie . . . . .	25
3.5	Raman-Spektrum von Graphen . . . . .	26
3.6	Layout der XIL-II-Beamline . . . . .	29
3.7	Interferenzschema . . . . .	29
3.8	Schema der EUV-IL . . . . .	30
3.9	Schema der Maske M73 . . . . .	30
3.10	Ionisation in einer GFIS . . . . .	32
3.11	Schema Helium-Ionen-Mikroskop . . . . .	33
3.12	Wechselwirkungsvolumen für verschiedene Teilchenstrahlen . . . . .	33
4.1	Graphen nach unterschiedlicher Vorbehandlung des Substrats . . . . .	40
4.2	Lichtmikroskopaufnahmen von Graphenproben nach Transfer . . . . .	41
4.3	Schema des Transferprozesses . . . . .	42
5.1	NBPT und C <sub>16</sub> -EG <sub>3</sub> . . . . .	44
5.2	XP-Spektrum von NBPT . . . . .	45
5.3	C1s-Peaks bestrahlter NBPT-SAMs . . . . .	45
5.4	N1s-Peaks bestrahlter NBPT-SAMs . . . . .	46
5.5	S2p-Peaks bestrahlter NBPT-SAMs . . . . .	46
5.6	XP-Spektren von C <sub>16</sub> -EG <sub>3</sub> . . . . .	47
5.7	C1s-Peaks von bestrahlten C <sub>16</sub> -EG <sub>3</sub> -SAMs . . . . .	48
5.8	S2p-Peaks bestrahlter C <sub>16</sub> -EG <sub>3</sub> -SAMs . . . . .	48
5.9	Schema Direktstrukturierung von CNMs . . . . .	50
5.10	Strukturierte Vernetzung eines SAMs . . . . .	51
5.11	Chemischer Kontrast durch direkte Bestrahlung eines SAMs . . . . .	53
5.12	Transfer auf TEM-Netzchen . . . . .	54
5.13	Direktstrukturiertes Nanosieb auf TEM-Netzchen . . . . .	56
5.14	Direktstrukturierte Linien . . . . .	57

5.15	Dosisreihe direktstrukturierter Nanosiebe . . . . .	57
5.16	Schema des Strukturübertrags . . . . .	58
5.17	Muster in Photoresist . . . . .	59
5.18	Muster in Photoresist 2 . . . . .	60
5.19	Linienstrukturen in Photoresist auf CNM . . . . .	61
5.20	Abhängigkeit der Lochgröße von Nanosieben von der Belichtungsdosis . . . . .	62
5.21	Muster in Photoresist 3 . . . . .	62
5.22	Kontrastunterschied durch RIE . . . . .	63
5.23	Punkte aus CNM . . . . .	64
5.24	Linien in CNM . . . . .	65
5.25	Punkt- und Lochmuster in CNM . . . . .	66
5.26	Mechanisches Verhalten freistehender Membranstreifen . . . . .	67
5.27	Strukturen durch Überbelichtung einer 2D-Maske . . . . .	68
5.28	Verhalten von Nanofäden bei Schäden im unterstützenden Substrat . . . . .	69
5.29	Großflächiges Nanosieb mit Substratunterstützung . . . . .	70
5.30	Präparation von zweidimensionalen Nanostrukturen durch wiederholten Transfer . . . . .	70
5.31	Große freistehende Nanosiebe . . . . .	71
5.32	Strukturierter Photoresist auf Graphen . . . . .	72
5.33	Strukturübertrag in Graphen . . . . .	73
5.34	Kontrast zwischen Graphen und Substrat . . . . .	74
5.35	Freistehende Nanostrukturen aus Graphen . . . . .	75
5.36	Weitere freistehende Nanostrukturen aus Graphen . . . . .	76
5.37	Präparationsschema für strukturiertes Graphen . . . . .	78
5.38	Präparationsschema für Heterostrukturen aus Graphen und CNM . . . . .	79
5.39	HIM-Untersuchung von lateralen Heterostrukturen . . . . .	80
5.40	Strukturübertrag von Photoresist in Graphen . . . . .	81
5.41	Laterale Heterostrukturen unterschiedlicher Größe . . . . .	82
5.42	Laterale Heterostrukturen bei hoher Vergrößerung . . . . .	82
5.43	Lichtmikroskopaufnahme einer lateralen Heterostruktur . . . . .	83
5.44	Raman-Mapping einer lateralen Heterostruktur . . . . .	84
5.45	Raman-Spektren von Graphen-Proben . . . . .	85
5.46	Raman-Spektren von Graphen auf SiO <sub>2</sub> . . . . .	86
5.47	C1s-Peak der bestrahlten Graphen-Proben . . . . .	87
5.48	CNM in Bereichen zwischen Graphen . . . . .	88
5.49	Übergang zwischen Graphen und CNM . . . . .	89
5.50	TEM-Aufnahme des Übergangsbereichs einer lateralen Heterostruktur . . . . .	89
5.51	Doppellage einer lateralen Heterostruktur . . . . .	90
5.52	Laterale Heterostrukturen auf TEM-Netzchen . . . . .	91
5.53	Laterale Heterostrukturen bei hoher Vergrößerung . . . . .	92
5.54	Präparationsschema für Heterostrukturen . . . . .	94
5.55	Lichtmikroskopaufnahme und Raman-Spektren einer Heterostruktur . . . . .	95
5.56	Raman-Mapping einer Heterostruktur . . . . .	96
5.57	XP-Spektren von Heterostrukturen und Graphen . . . . .	97
5.58	Feldeffekt an einer Heterostruktur . . . . .	98
5.59	Ladungsträgermobilität von Graphen und Heterostrukturen . . . . .	98
5.60	Leitfähigkeit von Graphen und Heterostrukturen . . . . .	99

5.61	Transportmessungen an einer Heterostruktur bei tiefen Temperaturen . . . .	100
5.62	Feldeffekt einer Heterostruktur unter einem Wassertropfen . . . . .	101

## Liste von Veröffentlichungen

- [1] K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng und K. Müllen, Nitrogen-Doped Graphene and Its Iron-Based Composite As Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *ACS Nano* **6**, 9541 (2012)
- [2] Z. S. Wu, A. Winter, L. Cheng, Y. Sun, A. Turchanin, X. Feng und K. Müllen, Three-Dimensional Nitrogen and Boron Co-doped Graphene for High-Performance All-Solid-State Supercapacitors, *Adv. Mat.* **24**, 5130 (2012)
- [3] Z. S. Wu, K. Parvez, A. Winter, H. Vieker, X. Liu, S. Han, A. Turchanin, X. Feng und K. Müllen, Layer-by-Layer Assembled Heteroatom-Doped Graphene Films with Ultrahigh Volumetric Capacitance and Rate Capability for Micro-Supercapacitors, *Adv. Mat.* **26**, 4552 (2014)
- [4] M. Woszczyna, A. Winter, M. Grothe, A. Willunat, S. Wundrack, R. Stosch, T. Weimann, F. Ahlers und A. Turchanin, All-Carbon Vertical van der Waals Heterostructures: Non-destructive Functionalization of Graphene for Electronic Applications, *Adv. Mat.* **26**, 4831 (2014)
- [5] C. Brand, M. Scalfani, C. Knobloch, Y. Lilach, T. Juffmann, J. Kotakoski, C. Mangler, A. Winter, A. Turchanin, J. Meyer, O. Cheshnovsky, M. Arndt, An atomically thin matter-wave beam splitter, *Nature Nanotech.*, in Begutachtung

# 1 Einführung

Seit der erstmaligen Präparation von Graphen [1], stellt die Erforschung zweidimensionaler (2D) Materialien ein aktuelles Gebiet der Festkörperphysik und der Materialwissenschaften dar. Graphen und andere 2D-Kristalle wie hexagonales Bornitrid oder Molybdändisulfid bilden eine neue Klasse von Materialien mit technologisch relevanten Eigenschaften [2]. Neben 2D-Kristallen steht mit der Kohlenstoff-Nanomembran auch ein dielektrisches Material mit der Dicke einer einzelnen Molekülschicht zur Verfügung, dessen chemische und physikalische Eigenschaften wie Dicke, molekulare Zusammensetzung oder Struktur sich sehr genau kontrollieren lassen [3]. Das Anwendungspotential zweidimensionaler Materialien reicht dabei von chemischen und biologischen Sensoren [4, 5] über Nanofilter [6] und Energiespeicher [7] bis zu Hybridstrukturen, welche die unterschiedlichen Eigenschaften von 2D-Materialien kombinieren [8, 9]. Die Kombination der dielektrischen, chemisch funktionalen Kohlenstoff-Nanomembran und des leitfähigen Graphens, also von zwei komplementären Materialien aus Kohlenstoff, ist in diesem Zusammenhang besonders interessant.

Für Anwendungen werden insbesondere großflächige Nanostrukturen solcher Materialien benötigt. Dafür stellt die Extrem-UV-Interferenzlithographie eine neue Technik dar, die im Bereich der hohen Auflösungen bei gleichzeitig schneller Prozessierung sehr erfolgversprechend ist. Daher wird in dieser Arbeit untersucht, wie gut diese Technik geeignet ist Nanostrukturen in Kohlenstoff-Nanomembranen und Graphen herzustellen und diese Strukturen auch als freistehende Objekte im Hinblick auf Anwendungen etwa in der Nanobiotechnologie zu präparieren.

Darüber hinaus lassen sich die Eigenschaften von 2D-Materialien modifizieren, indem diese in sogenannten van-der-Waals-Heterostrukturen kombiniert werden [8]. Durch einfaches Stapeln verschiedener zweidimensionaler Schichten entstehen neue Materialien, die in der Ebene durch starke kovalente Bindungen verknüpft sind, in der Vertikalen jedoch von schwachen van-der-Waals-Kräften stabilisiert werden. Auf diese Weise lassen sich neue Kompositmaterialien schaffen, die durch etablierte Beschichtungsverfahren wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) so nicht hergestellt werden können. Die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung ist insbesondere bei der Kombination von Graphen mit chemisch funktionalen 2D-Materialien von Vorteil, da sie die elektronische Struktur des Graphens nur wenig beeinflusst, während kovalente Verbindungen von Graphen mit anderen Materialien die Transporteigenschaften des Graphens in der Regel deutlich verschlechtern. Als Beispiel einer van-der-Waals-Heterostruktur wird in dieser Arbeit die Kohlenstoff-Nanomembran auf Graphen untersucht und gezeigt, dass sich auf diese Weise die Ladungsträgermobilität in Graphen steigern lässt. Solche Strukturen könnten ebenfalls dazu dienen, die Anwendungsmöglichkeiten von Graphen zu erweitern, indem sie chemisch funktionale Gruppen an das Graphen heranbringen und somit z. B. eine biochemische Sensorik ermöglichen [10].

## 1 Einführung

Die Verbindung räumlich nanostrukturierter 2D-Materialien im Hinblick auf integrierte Schaltkreise mit der Möglichkeit, Graphen in dielektrische Materialien einzubetten, führt zu lateralen Heterostrukturen, die molekular dünne und kontinuierliche Verbundmaterialien ermöglichen. Durch verschiedene Präparationsmethoden wie optische, Elektronenstrahl- oder EUV-Interferenzlithographie, lassen sich Mikro- und Nanostrukturen unterschiedlicher Größe aus Graphen und Kohlenstoff-Nanomembranen miteinander verbinden. Bisher untersuchte laterale Heterostrukturen bestehen durchgängig aus Kombinationen zweidimensionaler Kristalle wie Bornitrid und Graphen [11]. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei den hier verwendeten Kohlenstoff-Nanomembranen und Graphen um vollständig aus Kohlenstoff gebildete, elektrisch heterogene, zweidimensionale Membranen. Indem sie von ihrem ursprünglichen Substrat abgelöst und auf andere Substrate übertragen oder als freistehende Strukturen präpariert werden, ergeben sich viele Möglichkeiten, die heterogenen elektrischen Eigenschaften zu nutzen.

Das folgende Kapitel beschreibt zunächst die Grundlagen zu Kohlenstoff-Nanomembranen und Graphen. Daran schließen sich eine Erläuterung der verwendeten Charakterisierungsmethoden (Kap. 3) und der Präparationsmethoden (Kap. 4) an. Die Bestrahlung organischer Lagen mit Elektronen oder EUV-Licht induziert chemische Reaktionen, die durch chemische Veränderungen und Verbindungen dieser Schichten die Präparation neuer Materialien ermöglichen. Daher wurde zunächst untersucht, wie sich solche Prozesse durch Elektronenbestrahlung bei tiefen Temperaturen beeinflussen lassen (Kap. 5.1). Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Nanostrukturierung mittels EUV-Interferenz-Lithographie sowohl von Kohlenstoff-Nanomembranen als auch von Graphen effizient und mit hoher Auflösung möglich ist (Kap. 5.2). Diese Ergebnisse konnten anschließend genutzt werden, solche Materialien in Heterostrukturen so zu kombinieren, dass ihre Eigenschaften gezielt beeinflusst werden können. Es konnte gezeigt werden, dass sich Graphen in molekular dünne dielektrische Schichten kontinuierlich einbetten lässt (Kap. 5.3). Darüber hinaus konnte eine vertikale Heterostruktur dieser Materialien genutzt werden, um Graphen chemisch zu funktionalisieren, ohne dessen elektronische Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Durch eine Kombination dieser Ansätze sollte sich in Zukunft eine Plattform für verschiedene zweidimensionale, strukturierte, elektronisch heterogene Bauteile für sensorische Anwendungen und nanoelektromechanische Systeme etablieren lassen.

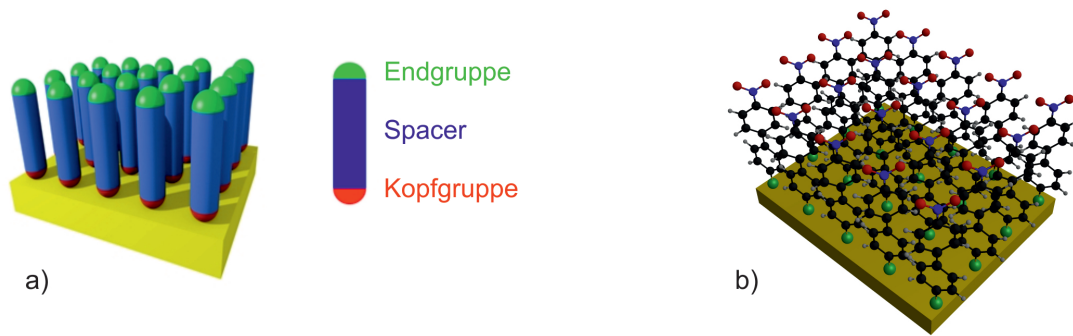
## 2 Physikalische Grundlagen

Zweidimensionale Materialien, die aus einer einzelnen Molekülschicht oder einer einzelnen Lage eines Kristalls bestehen, stellen physikalische Systeme dar, die auf Grund ihrer unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften und theoretisch beliebig großem Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis für Sensoranwendungen, Katalyseverfahren oder Energiespeicher neue Möglichkeiten bieten [12, 13, 14]. Die Existenz von Monolagen organischer Moleküle wurde zunächst an der Oberfläche von Flüssigkeiten entdeckt. Diese lassen sich durch Eintauchen und Herausziehen eines Substrats in die Flüssigkeit auf einer Oberfläche abscheiden. Solche Schichten werden nach den Entwicklern der Technik als *Langmuir-Blodgett-Schichten* bezeichnet [15, 16, 17]. Eine große biologische Relevanz haben darüber hinaus die *Lipiddoppelschichten*, die sich in polaren Lösungsmitteln aus amphiphilen Molekülen bilden [18], da sie für polare Moleküle undurchlässig sind, während kleinere neutrale Moleküle durch die Schicht diffundieren können. Diese Schichten wurden als selbstorganisierte Doppelschichten erkannt [19] und auf Grund ihrer hohen Flexibilität und Elastizität als physikalisches System untersucht [20]. Die Herstellung *Selbstorganisierter Monolagen* von Thiolaten auf Gold zu Beginn der 1980er Jahre [21, 22], markiert den Beginn bis heute andauernder Forschungen im Bereich der Nanotechnologie.

### 2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Organische Materialien lagern sich leicht auf Metallsubstraten an, da solche Schichten zu meist die Grenzflächenenergie zwischen Metall und Umgebung absenken [23]. Ein einfaches und flexibles System, um die Oberflächeneigenschaften von Metallen zu beeinflussen, bilden die *Selbstorganisierten Monolagen* (engl. *self-assembled-monolayers*, *SAMs*) [12]. Es handelt sich um organische Einzelmolekülschichten, die sich durch Adsorption aus einer Lösung oder aus Gasphase auf geeigneten Substraten bilden. Das Modellsystem für SAMs sind dabei Thiolate auf Gold, mit denen die Ausbildung eines SAMs von Sagiv, Nuzzo und Allara zuerst gezeigt werden konnte [21, 22]. Die dicht gepackten Monolagen formen sich dabei spontan in einem Zeitraum von wenigen Stunden bis zu 3 Tagen. Auf Grund dieses vergleichsweise einfachen Bildungsprinzips, hat sich Gold zum Standardsubstrat für die Präparation von SAMs entwickelt, auch da es darüber hinaus auf geeigneten Trägermaterialien bevorzugt in (111)-Richtung wächst und so auf Längenskalen von einigen 100 nm atomar flache Oberflächen ergibt [12]. Außerdem lässt es sich lithographisch leicht vorstrukturieren und reagiert chemisch nur mit sehr wenigen Stoffen, insbesondere nicht mit dem Luftsauerstoff. Bei der Bindung an der Oberfläche entstehen Goldthiolate (R-S-Au) und das Wasserstoffatom der Thiolbindung (R-S-H) wird frei [24, 25]. Es handelt sich also um ein kovalent gebundenes System aus Gold und Präkursormolekülen. Anschließend sorgen intermolekulare Wechselwirkungen für eine laterale Ordnung [26]. Auch dieses System ist wegen seiner großen Bedeutung

## 2 Physikalische Grundlagen

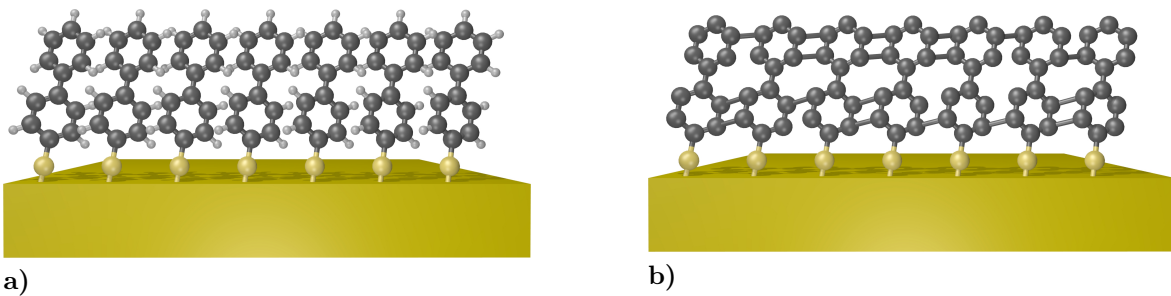


**Abbildung 2.1:** **a)** Schematische Darstellung einer selbstorganisierten Monolage mit Kopfgruppe, Spacer und Endgruppe. Übliche Substrate sind Au, Ag, Cu, Si, SiO<sub>2</sub>, übliche Kopfgruppen -OH, -SH oder -SiCl<sub>3</sub>, als Spacer dienen Alkyle, Alkane oder Ethylenglycol und typische Endgruppen sind z.B. -COOH, -OH, oder -NO<sub>2</sub> bzw. -NH<sub>2</sub>. **b)** Ein Beispiel für eine selbstorganisierte Monolage: Nitrobiphenyl auf Gold ist das in dieser Arbeit am meisten benutzte System. Die Kopfgruppen bilden Schwefelatome, die an die Goldoberfläche binden (grün). Der Spacer besteht in diesem Fall aus zwei Phenylringen (schwarz) und die funktionelle Endgruppe aus einer Nitrogruppe (NO<sub>2</sub>, blau und rot).

für die Nanotechnologie noch Gegenstand aktueller Untersuchungen insbesondere zur Chemie der Gold-Molekül-Grenzfläche und des Selbstorganisationsprozesses [27].

Die zur Herstellung von SAMs verwendeten Moleküle bestehen aus einer Kopfgruppe, die eine chemische Affinität zum benutzten Substrat zeigt, einem Abstandsstück (Spacer) und evtl. einer funktionellen Endgruppe (Abb. 2.1 a). Bei der Kopfgruppe handelt es sich bei allen in dieser Arbeit untersuchten Molekülen um eine Thiolgruppe, die eine hohe chemische Affinität zu allen Edelmetallen zeigt [26]. Der Spacer definiert die Dicke der entstehenden Schicht und durch die intermolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen ist er wesentlich für die Packungsdichte und Ordnung im entstehenden Film. In dieser Arbeit werden aromatische und aliphatische Spacer verwendet [28, 29]. Die Endgruppe des Moleküls bestimmt die Oberflächeneigenschaften, z. B. ob der SAM hydrophil oder hydrophob ist und kann zusätzlich noch eine chemisch funktionelle Gruppe wie z.B. eine *Nitrogruppe* (NO<sub>2</sub>) tragen. Das *4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol (NBPT)*, das diese Funktionalisierung trägt, stellt das in dieser Arbeit am häufigsten verwendete Molekül dar. Beim Aufbrechen der S-H-Bindung werden bei diesem Molekül die Nitrogruppen durch den freiwerdenden Wasserstoff zu *Aminogruppen* (NH<sub>2</sub>) reduziert, die im Gegensatz zu den inerten NO<sub>2</sub>-Gruppen spezifische Bindungen zu anderen Molekülen ermöglichen (Abb. 2.1 b) [24].

SAMs mit aromatischen Spacern haben für diese Arbeit die größte Bedeutung. Diese Monolagen sind bereits unter anderem durch Messungen mit Rastertunnelmikroskopen [29], Röntgenphotoelektronenspektroskopie [24] und Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) [30] sehr gut untersucht. Durch die verschiedenen Eigenschaften der Prekursormoleküle, lassen sich Parameter von SAMs wie Dicke, Packungsdichte und Struktur beeinflussen [31].



**Abbildung 2.2:** a) Ein SAM aus Biphenylthiolen auf Gold. b) Durch die Bestrahlung mit Elektronen bilden sich Bindungen zwischen den Molekülen aus und eine 1 nm dünne Kohlenstoffnanomembran entsteht.

## 2.2 Elektronenstrahl-induzierte Prozesse in SAMs

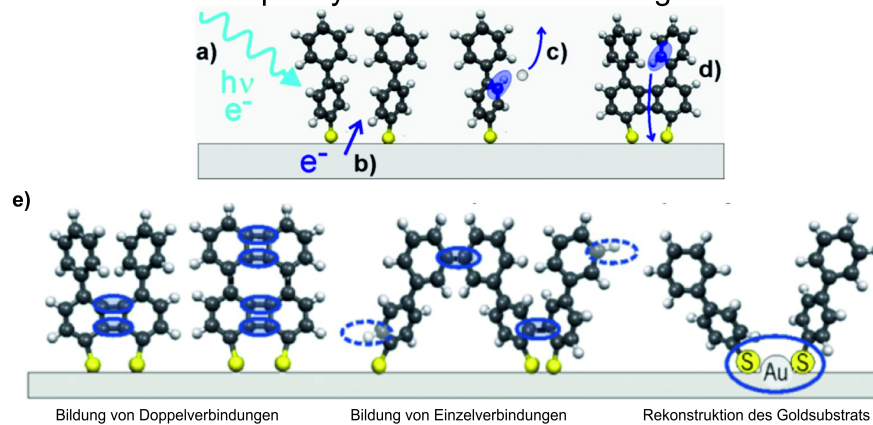
Durch Bestrahlung mit Photonen [32], Elektronen [33] oder Ionen [34], lassen sich SAMs lithographisch strukturieren. Eine Besonderheit der aromatischen SAMs ist es, dass diese sich durch solche Methoden auch thermisch und mechanisch stabilisieren lassen [35, 36]. Dabei bilden sich intermolekulare Bindungen zwischen den einzelnen SAM-Molekülen [37]. Hier spielen verschiedene Wechselwirkungen zwischen Elektronen und SAMs eine Rolle. Die stabilisierende Wirkung hängt dabei wesentlich vom Spacer ab:

In aliphatischen SAMs bricht die Strahlung kovalente Bindungen auf, wodurch die Molekülketten ungeordnet werden und große Teile des Kohlenstoffs desorbieren [38]. Typischerweise wird eine Elektronendosis von  $40 \text{ mC/cm}^2$  benötigt, damit etwa 50% des Kohlenstoffs desorbieren. Dagegen werden in aromatischen Molekülen zwar ebenfalls Bindungen durch die Strahlung aufgebrochen, hier bilden sich jedoch neue C-C-Bindungen zwischen den Phenylringen aus [24, 36, 39] und die Kohlenstoff-Desorptionsrate ist mit etwa 10% eher gering (Abb. 2.2). Trägt der SAM außerdem noch eine funktionelle Nitrogruppe ( $\text{NO}_2$ ), wird diese zu einer Aminogruppe ( $\text{NH}_2$ ) reduziert [40]. Dies ist die in dieser Arbeit ausschließlich verwendete chemische Funktionalisierung, die beispielsweise für die Ankopplung von *Nitrilotriessigsäure* (NTA) genutzt werden könnte; ein etablierter Ansatz, um Proteine spezifisch zu immobilisieren [41, 42]. Durch lokale Umwandlungen lassen sich so Oberflächen schaffen, die eine lokal selektive Immobilisation von Molekülen erlauben.

## 2.3 Kohlenstoff-Nanomembranen

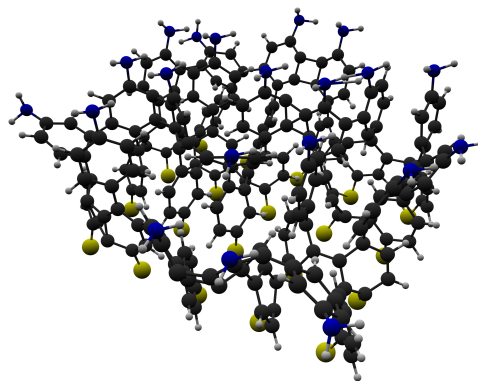
Die Vernetzung von SAMs durch Bestrahlung mit Elektronen führt zur Ausbildung einer *Kohlenstoff-Nanomembran* (engl. *carbon nanomembrane*, CNM). Die Eigenschaften des verwendeten SAMs sind für die Herstellung von CNMs besonders wichtig, da durch die definiert monomolekulare Schicht, die jedoch unterschiedliche Packungsdichten oder Moleküllängen aufweisen kann, die gleichmäßige Dicke der Membran sichergestellt und einstellbar ist. Auch die Porosität der Membran kann durch passende Wahl der Prekursoren beeinflusst werden [31]. Die anschließende Bestrahlung mit Elektronen illustriert Abb. 2.3. Es konnte gezeigt werden, dass zur Vernetzung des Materials hauptsächlich Sekundärelektronen aus dem Substrat verantwortlich sind [43].

Prozesse in Biphenylthiol durch Bestrahlung mit Elektronen



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Vernetzung eines aromatischen SAMs: a) Auftreffen eines primären Elektrons, b) Emission von Sekundärelektronen, c) Dissoziation von C-H-Bindungen, d) teilweise Ausbildung von neuen C-C-Bindungen und Vernetzung der Moleküle, e) Übersicht über die Struktur des vernetzten SAMs [3].

Solche vernetzten SAMs weisen eine thermische Stabilität bis etwa 1000 K auf, während unbestrahlte SAMs in der Regel bereits bei etwa 400 K von der Oberfläche desorbieren [44]. Die thermische und mechanische Stabilität steigt mit der Bestrahlungsdosis an, lässt sich ab einer Bestrahlungsdosis von  $50 \text{ mC/cm}^2$  jedoch nicht weiter steigern [45]. Die CNMs lassen sich vom Substrat trennen und auf nahezu beliebige andere Substrate übertragen, sowie als freistehende Membranen präparieren (vgl. Kap. 4.3) [35]. Durch Heizen auf 1200 K lassen sich diese Schichten außerdem in Graphen umwandeln, das einen Flächenwiderstand ähnlich einer undotierten Graphenschicht aufweist [46]. Im Fall von freistehenden Membranen erlauben sie es darüber hinaus, auf beiden Seiten unterschiedlich chemisch funktionalisiert zu werden. Eine schematische Darstellung einer NBPT-CNM, die auf der einen Seite Nitrogruppen und auf der anderen Seite Schwefelgruppen trägt, zeigt Abb. 2.4.



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung einer NBPT-CNM: Die Stickstoffatome der Nitrogruppen sind in blau und die Schwefelatome in gelb dargestellt. Beide Seiten können prinzipiell für spezifische chemische Bindungen genutzt werden. Daher wird eine solche Membran auch als Janus-Nanomembran bezeichnet.

Die spezifische und unabhängige Detektion von Molekülen auf beiden Seiten einer solchen Membran konnte bereits gezeigt werden [47]. Für diese Systeme hat sich der Begriff *Janus-Nanomembran* etabliert.

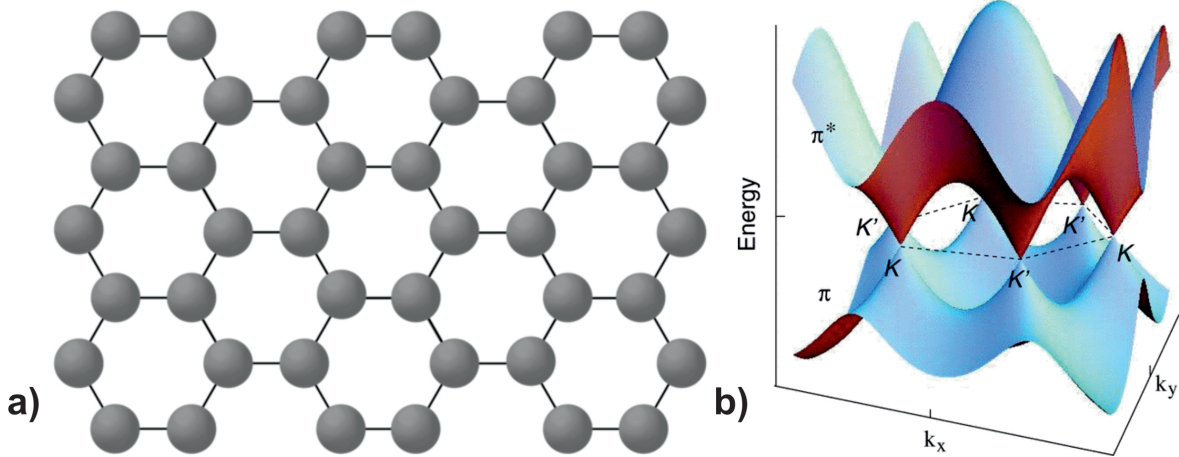
## 2.4 Graphen

Als Material, das mit der Dicke einer einzelnen Atomlage noch dünner ist als eine Kohlenstoffnanomembran, wurde in dieser Arbeit *Graphen* lithographisch strukturiert. Weiterhin wurden Heterostrukturen aus Graphen und CNMs mit dem Ziel präpariert, die Eigenschaften des Graphens zu verändern. Deshalb werden in diesem Abschnitt zunächst die Eigenschaften von Graphen beschrieben.

Bei Graphen handelt es sich um einen zweidimensionalen Kristall aus Benzol-Ringen, der in der Theorie als unendlich ausgedehnt betrachtet wird. Die Einheitszelle mit dreizähliger Symmetrie hat eine zweiatomige Basis, weshalb die Struktur auch als *Honigwabenstruktur* bezeichnet wird (Abb. 2.5 a). Die Atome im Graphen sind bei einer Bindungslänge von 142 pm  $sp^2$ -hybridisiert und die weiteren Orbitale bilden ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronen-Bindungssystem. Das hexagonale Gitter hat eine zweiatomige Einheitszelle, wobei die Gitterkonstante in Graphen 246 pm beträgt [48]. Als Dicke wird üblicherweise der Abstand zweier Lagen in Graphit von 0,34 nm angegeben. Graphen ist gegenüber mechanischen Spannungen in der Ebene sehr stabil, während es jedoch stark gegen diese Ebene verbogen werden kann. Es gibt theoretische Argumente wie das *Mermin-Wagner-Theorem*, die gegen die Existenz von zweidimensionalen Kristallen sprechen, wonach solche keine thermodynamische Stabilität besitzen [49]. Experimentell spielen diese Einschränkungen jedoch keine Rolle, da es selbst in defektfreiem Graphen immer Gitterschwingungen gibt, die so langwellig sind, dass Graphen keinen Widerspruch zum Mermin-Wagner-Theorem darstellt und das Material auf endlichen Längenskalen doch als zweidimensionaler Kristall mit quasi-langreichweitiger Ordnung betrachtet werden kann [50, 51]. Darüber hinaus führt die van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat zu einer messbaren Welligkeit in der Größenordnung von 1 nm, die bei der Beurteilung von Messergebnissen wie beispielsweise AFM-Messungen berücksichtigt werden sollte. Solche einschichtigen Graphenkristalle konnten erstmals 2004 durch Konstantin Novoselov, Andre Geim und Mitarbeiter präpariert werden [1].

Eine hohe Anwendungsrelevanz des Graphens ergibt sich aus seinen Materialeigenschaften: Es hat eine Elektronenmobilität von  $200.000 \frac{cm^2}{V \cdot s}$  [53], die eine Größenordnung höher ist als die üblicher Halbleiter, wobei für defektarmes, undotiertes Graphen bei Raumtemperatur ca. 10-20  $k\Omega/\square$  gemessen werden [48], ein Elastizitätsmodul von 1 TPa, gemessen durch die Schwingungsfrequenz des Materials unter Spannung [54] und eine thermische Leitfähigkeit von  $3000 \frac{W}{mK}$  [55]. Zu den Leitfähigkeitsmessungen an Graphen ist zu sagen, dass sie stark von der Ladungsträgerdichte im Material abhängen und daher nur bedingt vergleichbar sind. Als Ursache hierfür wird angenommen, dass Verunreinigungen lokale Ladungen (engl. *charged puddles*) verursachen, die die Leitfähigkeit herabsetzen [56].

Diese ungewöhnlichen Eigenschaften werden verständlich, wenn man die ungewöhnliche Bandstruktur von Graphen betrachtet. Sie weist bei  $\vec{K}$  und  $\vec{K}'$  je zwei lineare Energie-Impuls-Beziehungen mit der Fermi-Energie genau im Kreuzungspunkt dieser Funktionen auf (Abb. 2.5 b). Demnach wird das Graphen durch Verschiebung der Fermi-Energie durch ein elektrisches Feld

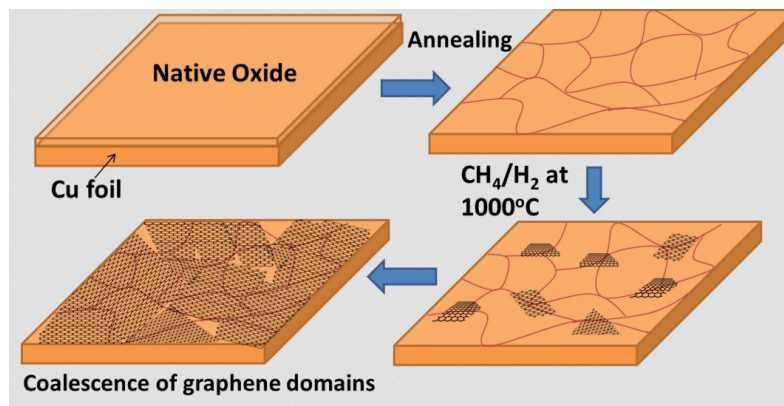


**Abbildung 2.5:** a) Das hexagonale Kristallgitter von Graphen. b) Die Dispersionsrelation von Graphen in zwei Dimensionen. Das Valenzband ( $\pi$ ) und das Leitungsband ( $\pi^*$ ) sind zu erkennen. Das Fermi-Niveau liegt dort, wo sich die beiden Bänder berühren. Hier verläuft die Dispersionsrelation linear [52].

oder allein durch thermische Anregung schon bei kleinsten Energien zu einem n-leitenden ( $E_F > 0$ ) bzw. p-leitenden ( $E_F < 0$ ) Material. Die Lage des Fermi-Niveaus lässt sich durch Dotierung verschieben, was in Kap. 5.3 als möglicher Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen genauer diskutiert wird. Außerdem wird sie zur Charakterisierung der vertikalen vdW-Heterostrukturen (Kap. 5.4) und für andere potenzielle Sensoranwendungen von Graphen genutzt [57, 58]. Die lineare Energie-Impuls-Beziehung stellt einen wesentlichen Unterschied zu üblichen Halbleitern wie Si oder GaAs dar, die quadratische Energie-Impuls-Beziehungen aufweisen. Auf Grund dieser Linearität werden die Elektronen in Graphen manchmal auch als „masselose“ Fermionen bezeichnet [59], was lediglich darin begründet ist, dass die speziell relativistische Energie-Impuls-Beziehung gerade im Grenzfall  $m = 0$  linear wird.

Zur Präparation von Graphen existieren 3 hauptsächliche Verfahren: mechanische und chemische Verfahren sowie das epitaktische oder katalytische Wachstum. Das mechanische, historisch erste Verfahren beruht auf dem Klebebandtest, bei dem Graphitstücke von einem Graphitblock abgelöst und auf einen Siliziumwafer aufgebracht werden. Nach Spülschritten mit Lösungsmitteln verbleiben anschließend hauptsächlich Graphen-Multilagen, an deren Rändern jedoch bei günstiger Wahl des Substrats Graphen-Monolagen im Lichtmikroskop identifiziert werden können [1]. Die entstehenden Graphenproben weisen Eigenschaften auf, die den theoretischen Eigenschaften von Graphen am nächsten kommen, jedoch ist das Verfahren sehr zeitaufwändig und die Größe des entstehenden Graphens ist begrenzt.

Bei den chemischen Verfahren ist hauptsächlich die *chemische Exfoliation* zu nennen. Dazu wird ein Graphitkristall mit Hilfe von Schwefelsäure, Natriumnitrat und Kaliumpermanganat oxidiert [61]. In diesem Prozess werden die meisten Graphenschichten oxidiert und sie trennen sich voneinander. Anschließend muss das entstehende Graphen wieder reduziert werden. Hierbei entstehen Graphenproben im Größenbereich von einigen  $\mu\text{m}$ . In größeren Proben ist zu beachten, dass sich immer auch Graphenmultilagen bilden [62]. Die Qualität aus chemischen Verfahren gewonnenen Graphens reicht für elektronische Anwendungen in der Regel



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung des angenommenen Wachstumsmechanismus von Graphen auf Kupfer: **a)** Kupferfolie mit nativer Oxidschicht. **b)** Das native Cu-Oxid wird reduziert, während die Kristallkörner des Kupfers unter Wasserstoffatmosphäre wachsen. **c)** Wenn die Kupferfolie einer  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Mischung bei ca.  $1000^\circ\text{C}$  ausgesetzt wird, bilden sich Grapheninseln an Nukleationskeimen. **d)** Die Graphen-Flakes werden größer und mehrere Graphen-Domänen mit unterschiedlicher Kristallorientierung wachsen zusammen [60].

nicht aus. Hierfür scheinen hingegen die gewachsenen Graphenschichten am ehesten geeignet zu sein [63].

Von den *epitaktischen Wachstumsmethoden* sind die Zersetzung von Ethen auf Iridium [64] und die Graphitisierung von SiC [65] die wichtigsten Verfahren. Die *chemische Gasphasenabscheidung (CVD)* auf Kupfer [60, 66], die in dieser Arbeit verwendet wurde, wird im Folgenden sowie im Kap. 4.2 genauer dargestellt. Der Vorgang kann als katalytische Zersetzung des Prekursor-gases (in diesem Fall Methan) an der schwach bindenden Kupferoberfläche beschrieben werden. Der Prozess ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Dabei wird ein kleiner Teil des Kohlenstoffs im Kupfer gelöst und ordnet sich bei sinkender Temperatur an der Oberfläche zu einem hexagonalen Kristall. Diese Technik erlaubt großflächige Graphenproben, obwohl die Kupferoberfläche eine hohe Rauigkeit aufweist [66]. Es ist zu beachten, dass es sich hierbei jedoch ausschließlich um polykristallines Graphen handelt, das ebenfalls Bereiche mit Graphen-Multilagen enthält. Als weiteres CVD-Verfahren wurde beschrieben, dass sich auf einem Germanium-Substrat defektarmes, einkristallines Graphen bildet [67].

Darüber hinaus ist als viertes Verfahren die Umwandlung der in dieser Arbeit behandelten CNMs in Graphen zu nennen. Wie sich kürzlich zeigen ließ, führt das Heizen von CNMs auf einkristallinem Cu(111) und auch auf polykristallinen Kupferfolien zu einer Umordnung der Moleküle auf der Oberfläche, wobei sich Graphen bildet [68].

## 2.5 Quanten-Hall-Effekt

Um die Transporteigenschaften von van-der-Waals-Heterostrukturen zu vermessen, wird der *Quanten-Hall-Effekt* genutzt, der in Graphen besonders ausgeprägt ist. Daher wird dieser Effekt im Folgenden kurz beschrieben:

## 2 Physikalische Grundlagen

Der Quanten-Hall-Effekt zeichnet sich dadurch aus, dass bei einem hinreichend starken äußeren Magnetfeld und tiefen Temperaturen die Hall-Spannung senkrecht zu Strom und Magnetfeld keine lineare Funktion des Magnetfelds mehr ist, sondern der Hall-Widerstand ganzzahlige Bruchteile von  $R_K = h/e^2$  annimmt [69]. Der Effekt tritt nur in einem vollständig quantisierten Elektronensystem auf und ist daher ein Indikator dafür, dass es sich um ein zweidimensionales System handelt. Die quantenmechanische Ursache ist, dass Elektronen in einem solchen System (bei vernachlässigbarem Impuls in Magnetfeldrichtung) nur die Energien  $E = (n + 1/2)\hbar\omega_c$  annehmen können. Diese werden als *Landau-Niveaus* bezeichnet [70].

In der Bohrschen Näherung lassen sich die konstanten Energieniveaus dadurch erklären, dass der Widerstand einer Streuung von Elektronen entspricht, die nur dann auftreten kann, wenn freie Zustände existieren, in die gestreut werden kann. Das ist in diesem Bild immer dann der Fall, wenn sich die Fermi-Energie innerhalb eines Landau-Niveaus befindet.

Eine weitere Folge der besonderen Disperion in Graphen ist ein Quanten-Hall-Effekt (vgl. Kap. 2.6), bei dem die Abstände zwischen den Widerstandsniveaus zwar ganzzahlig sind, der jedoch gerade um einen Faktor  $1/2$  gegenüber den gewöhnlichen Hall-Widerständen verschoben ist ( $R_H = \frac{R_K}{\nu+1/2}$ ). Dieser Effekt wird in dieser Arbeit zum Nachweis der intakten elektronischen Eigenschaften von Graphen gemessen. Die Landau-Niveaus ergeben sich zu [71]

$$E = \pm(2e\hbar v_F^2 B)^{1/2}$$

mit  $v_F$  der Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen und  $B$  der magnetischen Feldstärke. Die Hall-Widerstände ergeben sich daraus zu [72]

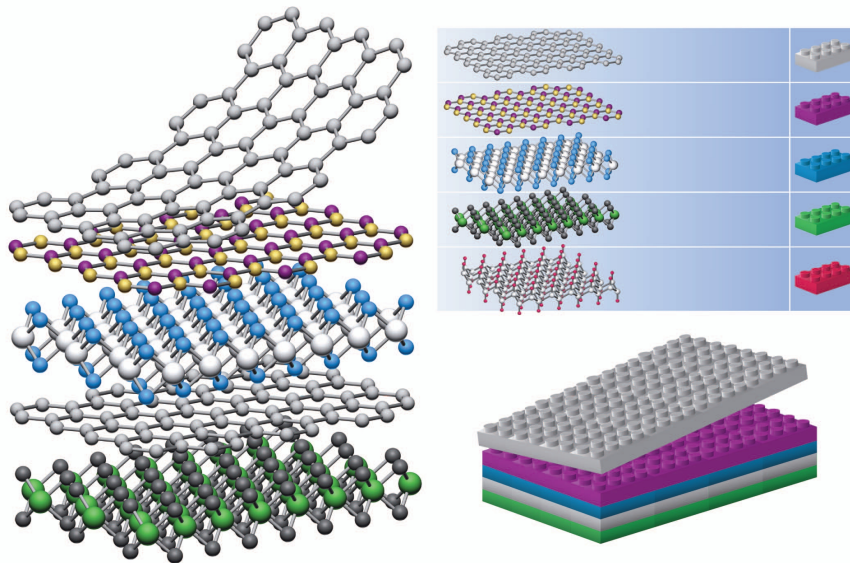
$$R_{xy}^{-1} = 4(n + 1/2)e^2/h$$

mit  $4(n + 1/2)$  dem sog. Füllfaktor  $\nu$ , aus dem sich über  $\nu = ne/hB$  die Ladungsträgerdichte  $n$  berechnen lässt. Die hohe Leitfähigkeit des Graphens erlaubt es, den Quanten-Hall-Effekt sogar bei Raumtemperatur zu beobachten [73].

Einen zusätzlichen Effekt bei ausreichend hohem Magnetfeld stellt der *Schubnikow-de-Haas-Effekt* dar, der eine Oszillation des Widerstands in Stromrichtung beschreibt. Die Ursache ist hier die gleiche wie beim Quanten-Hall-Effekt: Die Leitfähigkeit kann beschrieben werden als  $\sigma_{xx} = e^2 \cdot D \cdot g(E_F)$  mit  $g$  der Zustandsdichte an der Fermi-Kante, die je nach Lage der Landau-Levels zu- bzw. abnimmt [74].

### Durchführung der elektrischen Transportmessungen

Die elektrischen Transportmessungen wurden an der PTB-Arbeitsgruppe Elektrische Quantenmetrologie von Dr. Franz Ahlers durchgeführt. Dazu wurden sie in einem Helium-3-Kühler HelioxTL auf 0,3 K gekühlt. Strom und Backgate-Spannung wurden mit einem Keithley 2400 SourceMeter kontrolliert und mit einem Keithley 2182A Nanovoltmeter gemessen. Der Source-Drain-Strom betrug  $1 \mu\text{A}$ .



**Abbildung 2.7:** Aus 2D-Materialien lassen sich sehr viele verschiedene Heterostrukturen herstellen. Dieses Konzept ähnelt der Verwendung von Lego-Bausteinen auf atomarer Ebene [8].

## 2.6 Heterostrukturen zweidimensionaler Materialien

Ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit, neben der Nanostrukturierung der 2D-Materialien, ist ihre Integration in vertikale sowie zweidimensionale, laterale Heterostrukturen. Die Präparation solcher Strukturen und die zu erwartenden Materialeigenschaften sollen im Folgenden kurz beschrieben werden.

Graphen und CNMs sind beides zweidimensionale Materialien, die als Membranen präpariert werden können, sich jedoch darin unterscheiden, dass Graphen ein leitfähiges, kristallines Material mit sehr hoher Ladungsträgermobilität darstellt, während CNMs ein Dielektrikum mit unregelmäßiger Struktur sind. Wenn diese Materialien mit scharfen Übergängen mechanisch miteinander verbunden werden können, entstehen zweidimensionale Materialien mit räumlich definierter Leitfähigkeit für elektronische Anwendungen. Ein solches Material konnte mit Graphen und hexagonalem Bor-Nitrid bereits hergestellt werden [75] und wurde in dieser Arbeit mit Graphen und CNMs, also ausschließlich mit Kohlenstoffmaterialien, realisiert. Solche Materialien sollten dann auch wieder mit einem Transferprozess (Kap. 4.3) auf andere, beispielsweise auch löchrige Substrate übertragbar sein. Zunächst war die Verteilung der Materialien bei der Präparation von Heterostrukturen dieser Art rein zufällig [76]. Allerdings ist es vor allem im Hinblick auf elektronische Anwendungen notwendig, definierte Strukturen beispielsweise lithographisch herzustellen. Ein Ansatz dazu ist es, zunächst einen intakten Film (in diesem Fall den Graphenfilm) zu wachsen und in einem Ätzprozess teilweise wieder zu entfernen, um dann das zweite Material (hier die CNM) in den Zwischenräumen zu wachsen [77]. Ein Ansatz, um sehr kleine Strukturen im Nanometerbereich herzustellen, ist ein Bottom-Up-Ansatz mit einem mehrfachen CVD-Prozess. Hierbei ist die räumliche Kontrolle jedoch wieder stark eingeschränkt [11]. Die in dieser Arbeit genutzten Techniken der EUV-IL und der Verbindung von 2D-Materialien durch Polymerisierung unter Elektronenbestrahlung sind dagegen geeignet, definierte Heterostrukturen mit hoher Auflösung zu präparieren.

## 2 Physikalische Grundlagen

Eine andere Art der Herstellung von Heterostrukturen besteht in der Verbindung von schwach wechselwirkenden 2D-Materialien unterschiedlicher Eigenschaften durch einfaches Aufeinanderstapeln. Dadurch entstehen neue Materialien, die in den Ebenen durch starke kovalente Bindungen stabilisiert sind, während relativ schwache van-der-Waals-Kräfte den Stapel zusammenhalten [78, 79]. Daher werden solche Materialien auch als *van-der-Waals-Heterostrukturen* bezeichnet und auf Grund der Variabilität Analogien zu Legosteinen gezogen (Abb. 2.7) [8]. Diese Systeme bieten die Möglichkeit, die Eigenschaften von Graphen zu beeinflussen und daher handelt es sich bei den meisten untersuchten van-der-Waals-Heterostrukturen um vertikale Kombinationen von Graphen mit Bornitrid, Molybdädisulfid oder Wolframdisulfid [80]. Diese Strukturen werden häufig für Tunnelexperimente verwendet und erlauben es, *Feldeffekt-Tunnel-Transistoren* zu demonstrieren [81]. In diesen wird der Tunnelstrom durch kleine Variationen der Backgate-Spannung am Graphen kontrolliert. Die große Zahl an zweidimensionalen Materialien und beeinflussbaren Parametern erlaubt die Untersuchung sehr vieler van-der-Waals-Heterostrukturen, die Materialwissenschaft über die Verwendung einfachen Graphens hinaus möglich machen.

# 3 Experimentelle Grundlagen

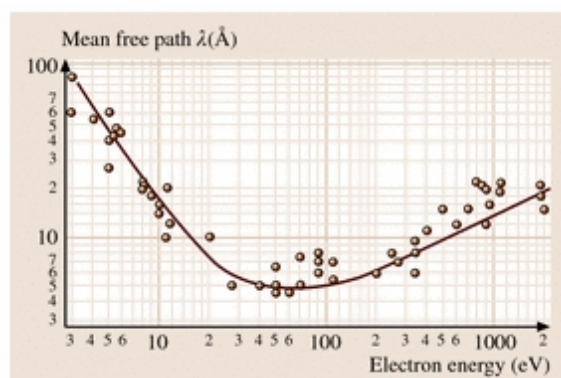
## 3.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die *Röntgenphotoelektronenspektroskopie* (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) ist in dieser Arbeit die wichtigste experimentelle Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Proben. Die Informationstiefe ist dabei durch die Austrittstiefe elastisch gestreuter Elektronen bestimmt und für fast alle Elemente ähnlich. Der Zusammenhang zwischen Austrittstiefe und Elektronenenergie wird daher oft als Universalkurve bezeichnet. Wichtig ist hierbei die *inelastische freie Weglänge*  $\lambda$ , also die durchschnittlich zwischen zwei inelastischen Stößen zurückgelegte Strecke. Bei den typischen Energien von einigen 100 bis über 1000 eV bei der XPS, beträgt die Informationstiefe etwa 0,5-2 nm (vgl. Abb. 3.1). Daher ist die XPS zur Charakterisierung nanometerdicker Membranen besonders gut geeignet.

Die XPS beruht auf dem äußeren photoelektrischen Effekt, bei dem Elektronen durch Röntgenstrahlung aus der Oberfläche ausgelöst werden. Er wurde erstmals von Heinrich Hertz und Wilhelm Hallwachs Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben und 1905 durch Albert Einstein interpretiert [83].

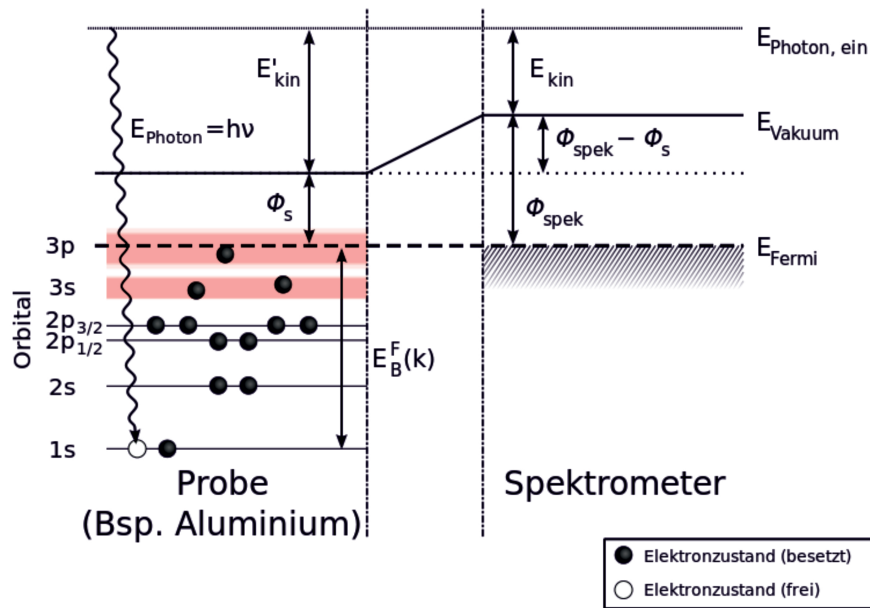
Das Ziel der Methode ist es, die Bindungsenergie der Elektronen  $E_B$  durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen zu bestimmen. Die Energieseparierung erfolgt in einem elektrischen Feld, das die Photoelektronen durchfliegen. Für eine leitfähige Probe in elektrischem Kontakt mit dem Spektrometer ergibt sich aus der Energieerhaltung

$$E_{kin} = h\nu - E_B^F - \phi_{spec}$$



**Abbildung 3.1:** Universalkurve der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  als Funktion der kinetischen Energie der Photoelektronen [82].

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.2:** Energieschema der XPS: Die Energie eines Photons geht auf ein Rumpfelektron über und wird in kinetische Energie des Photoelektrons umgewandelt. Hierbei sind die Austrittsarbeiten von Spektrometer und Probe sowie die Bindungsenergie des Elektrons zu subtrahieren. Nach [83].

mit der kinetischen Energie der Photoelektronen  $E_{kin}$ , der Röntgenphotonenenergie  $h\nu$ , der Bindungsenergie  $E_B^F$  bezogen auf das Fermi-niveau und der bekannten Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_{spec}$  (Abb. 3.2). Das Spektrum wird dabei üblicherweise direkt als Funktion der Bindungsenergie aufgenommen, da es sich hierbei um die interessierende Größe handelt. Für isolierende Proben ist  $\phi_{spec}$  kein nützlicher Bezugspunkt mehr, so dass hier eine bekannte Bezugsenergie im Spektrum gefunden werden muss, um Bindungsenergien bestimmen zu können [84].

Für diese Arbeit standen zwei nicht-monochromatische Quellen mit  $K_\alpha$ -Strahlung von Aluminium und Magnesium zur Verfügung. Die Röntgenstrahlung wird aus diesen durch Beschuss mit Elektronen einer Energie von 15 keV erzeugt. Als  $K_\alpha$ -Strahlung wird in der Spektroskopie die Strahlung des Übergangs  $2p \rightarrow 1s$  bezeichnet. Sie hat eine Energie von 1254 eV (Mg) bzw. 1487 eV (Al). Weiterhin stand noch eine Quelle monochromatischer Al- $K_\alpha$ -Strahlung zur Verfügung, bei der die Röntgenstrahlung zunächst an einem Quarz-Kristall gebeugt wird. Dies erlaubt eine Energieauflösung von ca. 0,3 eV und ein Spektrum ohne Satellitenlinien. Um isolierende Proben messen zu können, ist noch eine Elektronenkanone vorhanden, mit der die Probe mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt werden kann.

Die übliche Nomenklatur zur Bezeichnung der Linien im Spektrum ist  $nl_j$ , wobei  $n$  die Hauptquantenzahl,  $l$  die Drehimpulsquantenzahl und  $j = l + s$  den Gesamtdrehimpuls mit dem Spin  $s = \pm \frac{1}{2}$  bezeichnen. Damit sind  $s$ -Level-Linien Singulettts und alle anderen Linien Dublettts. Da ein ungepaartes Elektron einen Spin parallel oder antiparallel zum Drehimpulsvektor haben kann, unterscheiden sich diese Zustände in der Energie. Auch der Wirkungsquerschnitt hängt vom jeweiligen Drehimpuls ab und so ergeben sich feste Intensitätsverhältnisse zwi-

schen den Linien eines Dubletts, z.B. ein Verhältnis von 3:4 für die  $f$ -Schale. Die Breite der jeweiligen Linien ergibt sich aus der natürlichen Linienbreite  $\Delta E_n$ , der Breite der anregenden Röntgenquelle  $\Delta E_p$  und der Auflösung des Analysators, wobei man letztere in der Regel so wählt, dass sie nicht ins Gewicht fällt. Bei bekannter Breite der anregenden Strahlung von ca. 0,3 eV lässt sich die natürliche Linienbreite aus der gemessenen berechnen, indem man die beiden entsprechend

$$\Delta E = (\Delta E_n^2 + \Delta E_p^2)^{1/2}$$

addiert.

Da der Verlust eines kernnahen Elektrons auch eine Störung der Valenzelektronen bedeutet, entstehen teilweise elektronisch angeregte Zustände, deren Energie das primäre Photoelektron liefert, so dass sich teilweise diskrete Strukturen auf der Seite hoher Bindungsenergien von einigen Peaks bilden. Diese *shake-up Satelliten* werden in dieser Arbeit vor allem am C-Peak aromatischer Moleküle beobachtet.

Neben diesen Photoelektronenlinien werden im XP-Spektrum auch noch sog. *Auger-Linien* beobachtet. Sie entstehen durch ein photoionisiertes Energieniveau  $E_A$ , das durch ein Elektron eines Niveaus  $E_B$  wieder gefüllt wird, wodurch ein anderes Elektron aus einem Level  $E_C$  als *Auger-Elektron* emittiert wird. Damit ist seine Energie gegeben durch

$$E_{Auger} = E_A - E_B - E_C.$$

Typischerweise werden in einem Spektrum die sog. KLL-Serie, die LMM-Serie und die MNN-Serie beobachtet. Auf die Auger-Serien soll hier nicht weiter eingegangen werden, da sie im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Analyse der Spektren herangezogen wurden.

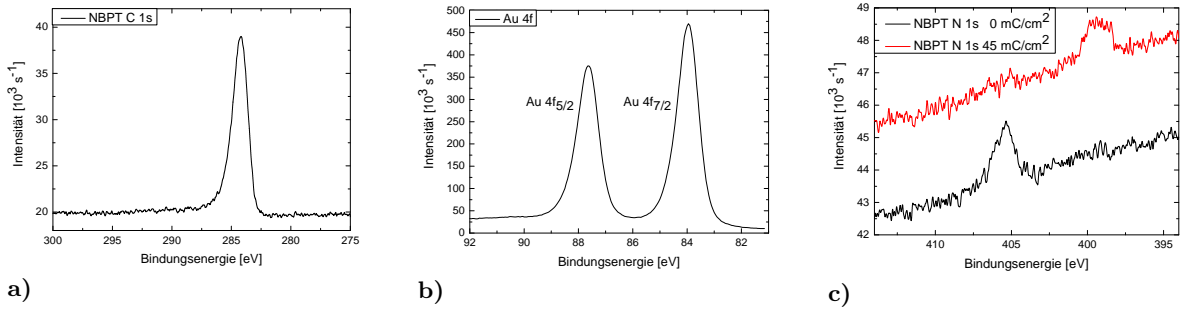
Mit der XPS lassen sich auch die Häufigkeiten chemischer Elemente in der Probe quantitativ erfassen, da die Intensität einer Linie direkt proportional zur Dichte der zugehörigen Atome im vermessenen Volumen ist. Dabei ist allerdings zu beachten, dass Photoelektronen schon vor dem Verlassen des Festkörpers Energie verlieren können und bei der Detektion nur noch zum Untergrund des Spektrums beitragen. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit ein Photoelektron auszulösen von der Energie, vom betrachteten Element und vom Orbital des Elektrons abhängig. Diese Einflüsse können mit unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Weiterhin sind die Spektren der einzelnen Elemente auch von der chemischen Umgebung des betrachteten Materials abhängig. Die Bindungsenergien sind bei dieser *chemischen Verschiebung* (engl. *chemical shift*) um bis zu einige eV verändert. Typische XP-Spektren mit einem Beispiel für chemische Verschiebung zeigt Abb. 3.3.

#### 3.1.1 Schichtdickenbestimmung mittels XPS

Durch die geringe Austrittswahrscheinlichkeit in größerer Tiefe erzeugter Elektronen, hat die XPS eine hohe Oberflächensensitivität. Die Elektronen werden vor allem durch inelastische

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.3:** Beispiele für XP-Spektren. Alle Spektren wurden an der gleichen Probe eines NBPT-SAMs auf Gold aufgenommen: **a)** Der C1s Peak ist die charakteristische Linie des Kohlenstoffs und ein typisches Singulett. **b)** Der Au4f-Peak besteht aus den Linien Au4f<sub>5/2</sub> und Au4f<sub>7/2</sub> und ist ein typisches Dublett. Durch Vergleich mit einer Referenzprobe kann aus diesem Signal auf die Schichtdicke der Probe geschlossen werden. **c)** Das Stickstoffsignal (N1s) ist ein Beispiel für eine chemische Verschiebung. Vor der Bestrahlung (schwarze Kurve) handelt es sich um Stickstoff in Nitrogruppen, der gegenüber Stickstoff in den Aminogruppen zu etwa 404 eV verschoben ist. Nach der Bestrahlung (rote Kurve) mit einer Dosis von 45 mC/cm<sup>2</sup> sind die Nitrogruppen reduziert und das N1s-Signal erscheint bei ca. 399 eV.

Stöße gebremst und die Intensitätsverteilung der an der Oberfläche austretenden Elektronen folgt in erster Näherung dem *Beer-Lambert-Gesetz*

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-z/\lambda}$$

mit der Intensität des Signals  $I(z)$  aus der Emissionstiefe  $z$  und  $I_0$  der Emissionsintensität der Oberflächenatome. Wenn eine Referenzprobe mit unendlicher Substratdicke (in der Praxis genügen einige 100 nm) zur Verfügung steht, lässt sich auf diese Weise die Schichtdicke einer Probe bestimmen. Dazu wird bei den hier betrachteten Proben eine atomar saubere Gold-Referenzprobe verwendet. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass bei der Messung der beiden Proben Fehler in der Position oder dem Winkel zum Analysator auftreten können. Diese Nachteile umgeht ein Verfahren, bei dem die Hill-Gleichung angenähert wird [85]:

$$\ln\left(\frac{I_o/s_o}{I_s/s_s}\right) - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_s} - \frac{1}{2}\right)\frac{t}{\lambda_o} - \ln(2) = \ln\left[\sinh\left(\frac{t}{2\lambda_o}\right)\right]$$

$I_o$  und  $I_s$  bezeichnen die Intensität von zu messender Schicht und Substrat,  $s_o$  und  $s_s$  die zugehörigen Wirkungsquerschnitte und  $\lambda_o$  und  $\lambda_s$  die mittleren freien Weglängen. Die Dicke der als homogen angenommenen Schicht  $t$  (in dieser Arbeit ausschließlich Kohlenstoffschichten) wird nun aus dieser Gleichung angenähert. Das Verhältnis der mittleren freien Weglängen wird hierbei aus dem Verhältnis der kinetischen Energien der entsprechenden Photoelektronen gemäß  $\frac{\lambda_o}{\lambda_s} = \left(\frac{E_o}{E_s}\right)^{0,75}$  abgeschätzt [84].

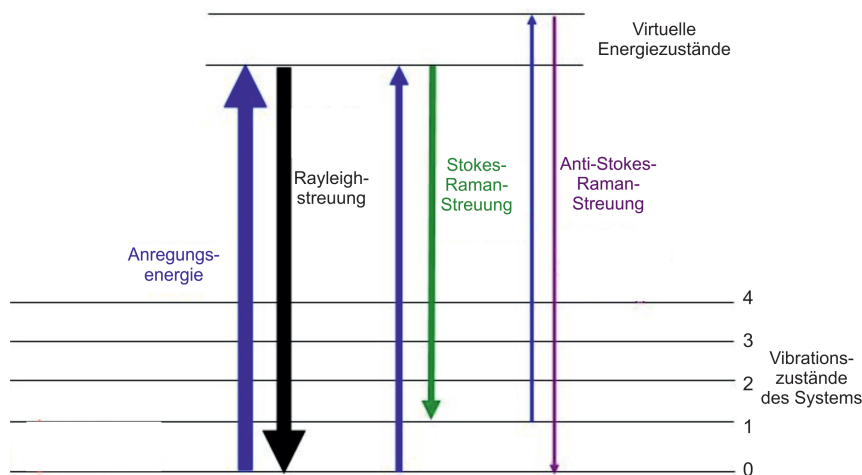
Bei den in dieser Arbeit diskutierten Ergebnissen zum Einfluss von Strahlung auf selbstorganisierte Monolagen ist zu beachten, dass auch die Röntgenstrahlung bei der XPS und insbesondere die entstehenden Sekundärelektronen Schäden an der Probe hervorrufen. Diese sind jedoch bei der Verwendung einer monochromatischen Quelle deutlich reduziert.

## Durchführung der XPS

Für die XPS-Messungen wurde in dieser Arbeit ein Multiprobe-System der Firma Omicron verwendet. Die Messungen erfolgten unter UHV-Bedingungen bei einem Druck  $< 10^{-9}$  mbar. Die Kombination aus dem vorhandenen Monochromator und einer Passenergie von 25 eV am Analysator erlauben eine Energieauflösung von 0,9 eV, wobei für Bindungsenergiekorrekturen das Niveau  $\text{Au}4f_{7/2}$  mit 84,0 eV als exakt angenommen wurde. Für Hintergrundkorrekturen wurden Shirley-Hintergründe und für Schichtdickenbestimmungen eine mittlere freie Weglänge für hohe kinetische Energien ( $E_{kin}(\text{Au}4f) = 1403$  eV) in Kohlenstoff von 3,6 nm und eine mittlere freie Weglänge in Gold von 3,2 nm angenommen [45]. Zur Reinigung der Proben vor den Messungen wurden teilweise ein Widerstandsheizter und eine Ar-Sputterionenquelle bei 1000 eV verwendet, die in einer UHV-Präparationskammer zur Verfügung standen.

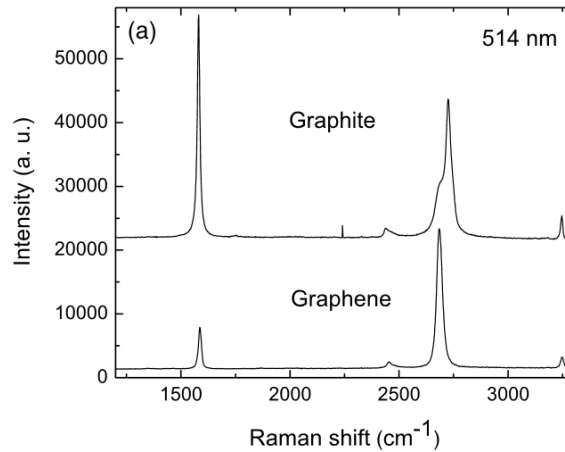
## 3.2 Raman-Spektroskopie

Die *Raman-Spektroskopie* ist eine Spektroskopiertechnik, mit der quantenmechanische Zustände niedriger Energie in einem System, wie beispielsweise einem Molekül, beobachtet werden. Sie beruht auf inelastischer Streuung von monochromatischem und meist sichtbarem Licht an einer Oberfläche [86]. Dazu wird die Probe mit Laserstrahlung beleuchtet, die mit Phononen des untersuchten Systems wechselwirkt, wodurch sich die Energie der rückgestreuten Photonen ändert [87]. Hierbei wird zwischen *Stokes-Streuung* (Energieeintrag in die Probe) und *Anti-Stokes-Streuung* (Energieabgabe der Probe) unterschieden (Abb. 3.4) [88]. Das rückgestreute Laserlicht wird durch eine Linse fokussiert und Licht der Laserwellenlänge, das von elastisch gestreuten Photonen stammt, wird herausgefiltert. Diese *Raman-Streuung* ist im Vergleich zur elastischen *Rayleigh-Streuung* sehr schwach, wodurch der effektiven Filterung der Laserwellenlänge technisch eine hohe Bedeutung zukommt.



**Abbildung 3.4:** Energieschema der Ramanspektroskopie: Die für die Spektroskopie relevanten Übergänge sind die Stokes- und die Anti-Stokes-Streuung, die im Vergleich zur Rayleigh-Streuung wesentlich schwächer sind. Nach [89].

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.5:** Vergleich der Raman-Spektren von Graphen und Graphit bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm. Der Unterschied ist im Intensitätsverhältnis  $I(2D)/I(G)$  am deutlichsten [90].

Die Raman-Spektroskopie wird in dieser Arbeit benutzt, um die Qualität von Graphenschichten zu untersuchen. Bei der Raman-Spektroskopie an Graphen lassen sich die Zahl der Graphen-Lagen, strukturelle Schäden und chemische Veränderungen des Materials identifizieren [90, 91]. Die Raman-Streuung wird im Wesentlichen durch die elektronischen Eigenschaften des Materials bestimmt, so dass Änderungen wie Defekte, Domänengrenzen oder Dotierung das Spektrum verändern.

Das Raman-Spektrum von Graphen wurde zuerst 2006 bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm aufgenommen (Abb. 3.5) [90]. Hierbei zeigten sich 3 typische Linien: Eine bei  $1560\text{ cm}^{-1}$  wird als G-Peak bezeichnet und durch ein Raman-aktives Phonon nahe dem  $\Gamma$ -Punkt erzeugt [92, 93]. Es entspricht der Mode  $E_{2g}$ , bei der die nicht-äquivalenten Atome des Gitters Schwingungen in der Graphenebene gegeneinander ausführen. Der D-Peak bei  $1360\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch eine transversal optische Mode am K-Punkt, den sog. *breathing-mode* der Kohlenstoffsechsringe, der an Rändern und Korngrenzen des Graphens entsteht. In defektfreiem Graphen ist diese Mode unterdrückt [94, 95]. Damit wird der D-Peak zu einem sehr wichtigen Merkmal, um die Qualität des Graphens zu beurteilen. Es ist zu beachten, dass die Intensität dieser Mode stark von der Anregungsenergie abhängt. Außerdem tritt noch die 2D-Linie bei  $2690\text{ cm}^{-1}$  auf. Ihre Frequenz ist etwa doppelt so groß wie die der D-Bande, da hier zwei transversal-optische Phononen beteiligt sind. Diese Phononen tragen Impuls entgegengesetzten Vorzeichens, so dass die Impulserhaltung gegeben ist und für die Aktivierung dieser Mode keine Defekte notwendig sind.

Neben der Beurteilung der Defektdichte anhand der D-Bande eignet sich die Raman-Spektroskopie auch sehr gut, um Graphen-Monolagen von Doppellagen zu unterscheiden. Die 2D-Bande einer Doppellage ist deutlich verbreitert, während sie für eine Monolage mit einer einzigen Lorentz-Funktion angepasst werden kann. Außerdem ist das  $I(2D)/I(G)$ -Verhältnis für die Doppellage kleiner (ca. 2) als für die Monolage (ca. 4) [90]. Hierbei ist zu beachten, dass die Intensitätsverhältnisse jedoch nur für undotiertes Graphen so erwartet werden können, weshalb bevorzugt die Form der 2D-Bande genutzt werden sollte, um die Zahl der Graphenschichten zu beurteilen.

Weiterhin kann mit der Raman-Spektroskopie die Dotierung von Graphen beurteilt werden, die einen großen Einfluss auf das Spektrum hat [96, 97, 98, 99]. Durch Dotierung wird der G-Peak um etwa  $25\text{-}30\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben und seine Breite verringert. Diese Änderungen sind unabhängig davon, ob es sich um Elektronen- oder Lochdotierung handelt [100]. Außerdem werden sowohl I(2D) als auch I(G) bei Dotierung geringer, wobei der Einfluss auf die 2D-Mode deutlich stärker ist und somit das Verhältnis I(2D)/I(G) mit zunehmender Dotierung sinkt [96, 101]. Für eine sonst ideale oder die jeweils identische Graphenprobe, lässt sich das Vorzeichen der Dotierung aus der Position der 2D-Bande bestimmen. Sie wird für n-Dotierung leicht zu höheren Wellenzahlen und für p-Dotierung stärker zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben [96].

#### Durchführung der Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Marke Labram ARAMIS im Rückstreumodus aufgenommen. Zur Anregung wurde ein blauer Diodenlaser mit 473 nm Wellenlänge mit einem 100x-Mikroskopobjektiv und einer Blende von  $300\text{ }\mu\text{m}$  verwendet. Die Kalibrierung erfolgte jeweils auf die charakteristische Raman-Mode von Silizium bei  $521,5\text{ cm}^{-1}$ . Es wurden jeweils das Stokes-verschobene Spektrum aufgenommen, das bei Graphen wesentlich intensiver ist als das anti-Stokes-verschobene Spektrum. Einzelne Messungen von Raman-Spektren und die Raman-Mapping-Analyse wurden in der PTB-Arbeitsgruppe Anorganische Analytik von Dr. Rainer Stosch und Stefan Wundrack mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm und einem ansonsten identischen Gerät durchgeführt.

### 3.3 EUV-Interferenzlithographie

Die *EUV-Interferenzlithographie* ist eine neue Methode der Nanolithographie, bei der hohe Auflösungen bei gleichzeitig hohem Durchsatz erreicht werden [102]. Die Technologie ermöglicht eine Nanostrukturierung von Proben mit einer Auflösung, wie sie sonst nur mit Elektronenstrahlolithographie oder anderen Rastertechniken erreicht wird; bei für die Photolithographie üblichen Belichtungszeiten. Die Auflösung wird dabei in der Regel als  $d = \frac{\lambda}{NA}$  angegeben, mit  $\lambda$  der Wellenlänge des verwendeten Lichts und  $NA$  der numerischen Apertur des abbildenden Systems. Heute werden für die Lithographie im industriellen Maßstab Laserquellen mit immer kleinerer Wellenlänge verwendet. Für die aktuelle 45 nm-Technologie werden Laser bei einer Wellenlänge von 193 nm eingesetzt. Die höhere Auflösung wird dabei durch eine Erhöhung der numerischen Apertur durch den Einsatz von Immersionsflüssigkeiten mit hoher Brechzahl erreicht [103].

Bei den bestehenden EUV-IL-Anlagen werden entweder Synchrotron- [104, 105] oder Laserstrahlung [106] verwendet. Das hier benutzte EUV-IL-System an der Beamline XIL-II der *Swiss Light Source (SLS)* des Paul Scherrer Instituts verwendet Synchrotronstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 13,5\text{ nm}$  entsprechend einer Elektronenenergie von 92,5 eV. Für diese Wellenlänge stehen EUV-Laser zur Verfügung, die industriell nutzbar gemacht werden sollen. Daher gelten EUV-Techniken bei 13,5 nm als Kandidat für die nächste Generation der Lithographie. Die Auflösung wird dabei jeweils als *Periode* (engl. *pitch, p*) oder der halben

### 3 Experimentelle Grundlagen

Periode entsprechend der entstehenden *Strukturgröße* (engl. *half-pitch*, *hp*) angegeben. Mit dem hier betrachteten EUV-IL-System wurden Auflösungen von 7 nm erreicht [107, 108], wobei die maximale Auflösung gemäß [109]

$$hp = \frac{\lambda}{4 \cdot \sin(\theta/2)}$$

mit  $\theta$  dem Winkel zwischen zwei gebeugten Strahlen, weniger als 4 nm betragen kann.

Die Verwendung von Synchrotronstrahlung hat den Vorteil, kohärente EUV-Strahlung hoher Intensität nutzen zu können. Bei der SLS handelt es sich um ein sog. Synchrotron der 3. Generation, das mit *insertion devices* für sehr hohe Brillanz optimiert ist [110]. An dieser Beamline kommt ein 44-poliger *Undulator* mit einer Periode von 70 mm zum Einsatz. An einem Undulator entstehen mehrere Strahlungsfelder, die miteinander interferieren. Dadurch wird ein Spektrum diskreter Energien generiert. Diese Strahlung wird dann über drei Spiegel auf ein Pinhole gelenkt, um auch eine ausreichend hohe räumliche Kohärenz der EUV-Strahlung zu erhalten. Das Pinhole stellt eine virtuelle Quelle dar, deren Größe  $\Delta x$  so klein gewählt werden muss dass  $\Delta x \cdot \sigma_x \ll \frac{\lambda}{2}$ , mit der Divergenz des Strahls  $\sigma_x$  [111]. Die Spiegel dienen hierbei als Filter, welche die höheren Harmonischen der Synchrotronquelle unterdrücken. Das Layout der Beamline zeigt Abb. 3.6. Im speziellen Fall der Interferenzlithographie werden mehrere Paare von Wellenfronten aus diesem Primärstrahl gebildet.

Die Interferenz wird durch Transmissionsgitter auf Belichtungsmasken hervorgerufen. Sie bestehen aus nur 100 nm dünnen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Membranen, da die Absorption bei EUV-Wellenlängen sehr groß ist. Auf diesen Membranen ist eine Chromschicht aufgetragen, die mittels Elektronenstrahlolithographie und nasschemischem Ätzen strukturiert wird. Für die Erzeugung von Linien werden Masken mit zwei Gittern verwendet (Abb. 3.7) [112]. Um Punkt- oder Lochmuster zu erzeugen, nutzt man Masken mit vier Gittern, von denen je zwei senkrecht zueinander stehen, so dass sie ein Kreuz aus fünf Quadraten bilden. Im Bereich des mittleren Quadrats, wo der Primärstrahl geblockt wird, findet sich auf der Probe das Interferenzmuster. Eine Skizze der Zweistrahl- und Vierstrahlinterferenz zeigt Abb. 3.8. Die entstehenden gebeugten Strahlen erster Ordnung interferieren in einem bestimmten Abstand vom Gitter, in dem der Probenort gewählt werden muss. Dabei ist die Periode des Interferenzmusters auf der Probe kleiner als die Periode der Maske. Der genaue Faktor hängt von der relativen Phase der interferierenden Strahlen ab und ist in der Regel 2 oder  $\sqrt{2}$  [113, 114]. Daher müssen die Orte der Gitter so gewählt sein, dass die gebeugten Strahlen phasenrichtig überlappen. Die belichteten Felder haben je nach Maske unterschiedliche Größen; typisch sind etwa 1 x 1 mm. Darüber hinaus gibt es Masken auf denen mehrere Beugungsmuster kombiniert sind (Abb. 3.9). Auch Sechs- und Achtstrahlinterferenzen, sowie quasiperiodische Masken können genutzt werden [115]. In dieser Arbeit wurde jedoch hauptsächlich mit Zwei- und Vierstrahlinterferenz gearbeitet und die weiteren Typen sollen hier nicht im Detail diskutiert werden. Da die Masken unterschiedliche Transmissionen aufweisen, ist es notwendig, jeweils die passende Belichtungsdosis zu wählen. In der Praxis wird der Fluss vor und nach der Bestrahlung mit Hilfe einer Photodiode vor dem Maskentisch gemessen und eine ganze Serie von Belichtungen mit unterschiedlichen Dosen durchgeführt. Die Dosis wird dabei durch einen Shutter kontrolliert, dessen Öffnungszeit anhand der gewünschten Dosis und des gemessenen Flusses zu berechnen ist.

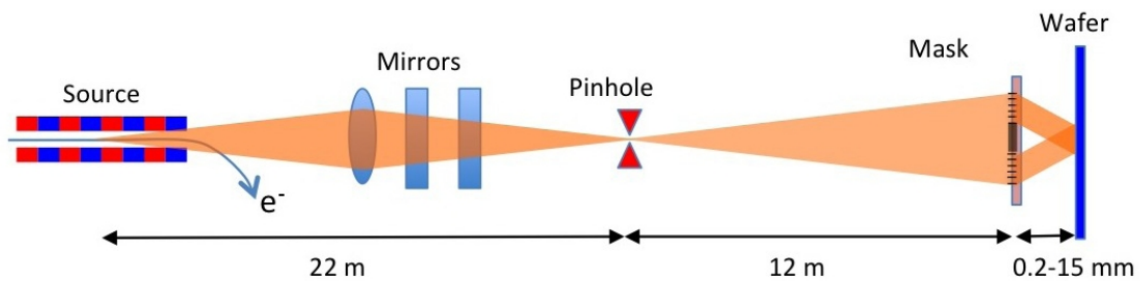


Abbildung 3.6: Layout der Beamline XIL-II an der SLS. Die Funktion der einzelnen Komponenten ist im Text erklärt [116].

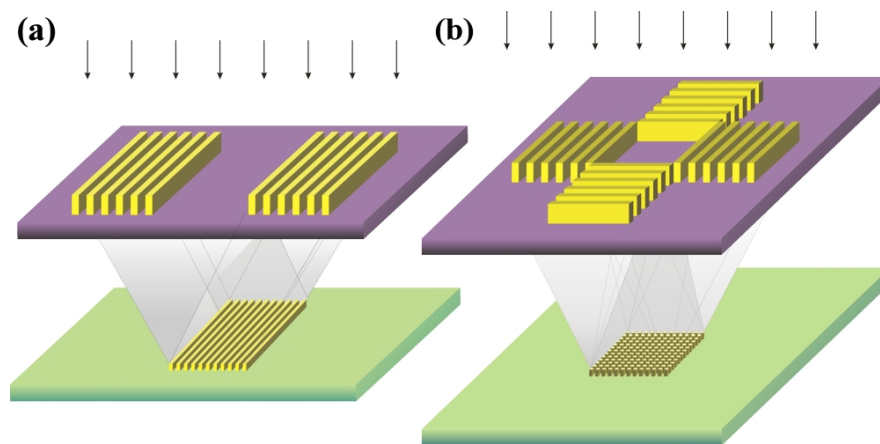
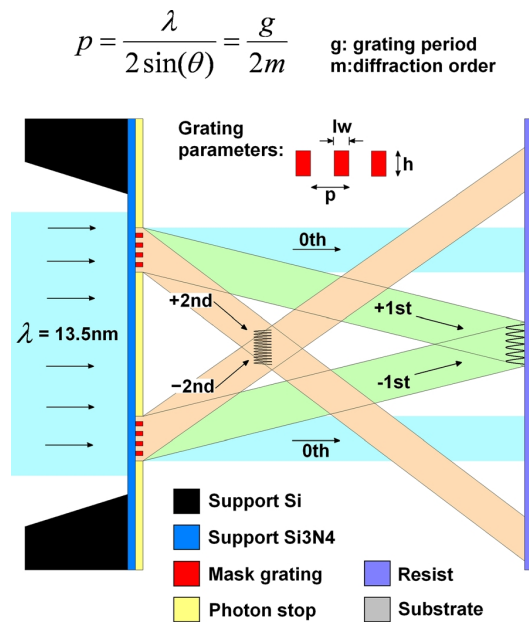
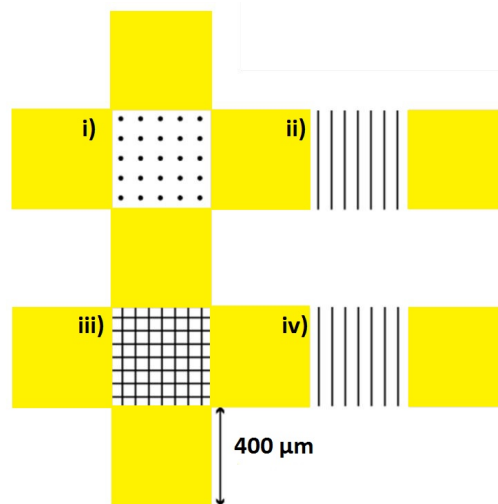


Abbildung 3.7: Die beiden hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten Interferenzschemata: **a)** Zweistrahlinterferenz, um Linienstrukturen zu erzeugen und **b)** Vierstrahlinterferenz, um Löcher bzw. Punkte zu erzeugen [102].

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.8:** Schematische Übersicht der EUV-IL: Kohärentes Licht wird durch mehrere Beugungsgitter geleitet. Die gebeugten Strahlen 1. Ordnung interferieren und bilden ein Muster auf der Probe. Der zwischen den Gittern einfallende Teil des Lichts wird von der Maske absorbiert. [117]



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung einer typischen Belichtungsmaske (hier M73), die aus Chromstrukturen auf einer Siliziumnitridmembran besteht. In dieser Maske sind vier Belichtungsfelder kombiniert: i) Punktmuster (Periode 280 nm), ii) Linien (Periode 200 nm), iii) Gitterstruktur (Periode 200 nm), iv) Linien (Periode 200 nm).

Die Auflösung einer bestimmten Lithographiemethode hängt unter anderem auch von der bestrahlten Probe ab. In der Regel werden hier Photoresistschichten aus Polymeren verwendet, deren Muster anschließend in die darunterliegende Probe übertragen werden kann. Die Bestrahlung von aromatischen SAMs kann deshalb auch als Belichtung eines Negativ-Resists aufgefasst werden. Grundsätzlich begrenzt die Molekülgröße die lithographisch erreichbare Auflösung, so dass Polymere mit immer kleineren Molekulargewichten und immer dünnere Photoresistschichten verwendet werden. SAMs aus vergleichsweise kleinen Molekülen erlauben hier ebenfalls hohe Auflösungen in der Größenordnung von 10 nm [33], auch wenn in dieser Arbeit bei der Direktstrukturierung von SAMs die Auflösung aus technischen Gründen auf etwa 40 nm begrenzt war (vgl. Kap. 3.3). Dabei ist zu beachten, dass die etablierten Photoresiste für ihre Empfindlichkeit gegenüber EUV-Strahlung optimiert sind, während dies für die betrachteten SAM-Schichten nicht gilt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich auch die Photosensitivität der SAM-Schichten durch geeignete Wahl der Moleküle steigern ließe. Ein Beispiel für einen solchen Photoresist, der in dieser Arbeit verwendet wurde ist der Negativresist *Silsesquioxan* und als Beispiel für Moleküle, die den SAM-Molekülen dieser Arbeit ähnlich sind, können Polyphenole dienen [118].

#### Durchführung der EUV-Interferenzlithographie

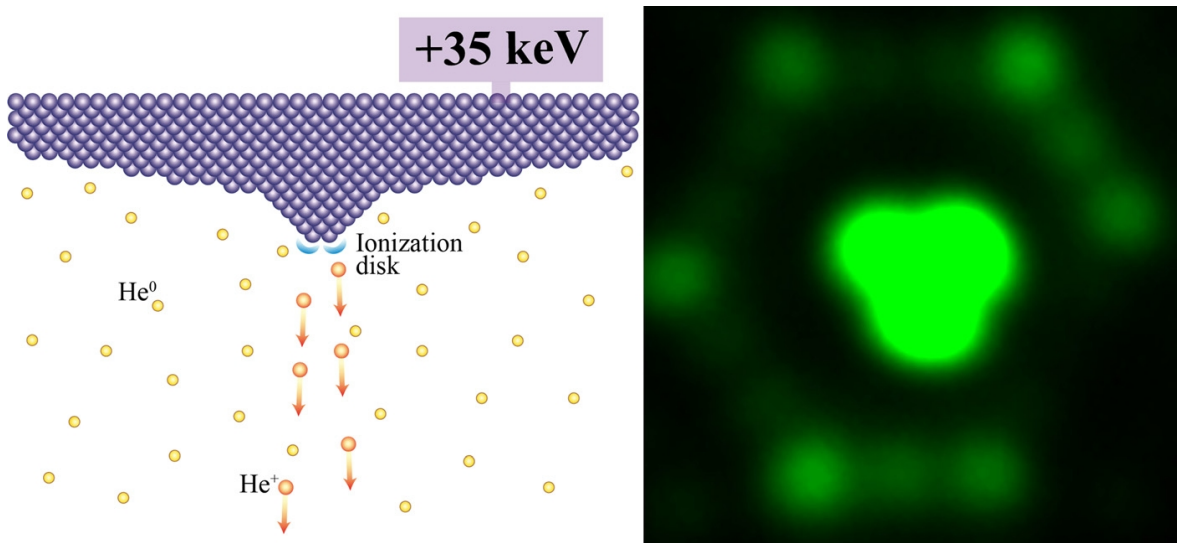
Die EUV-IL wurde an der Beamline XIL II der SLS durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung an der SLS entsteht aus einem Ringstrom von 400 mA bei einer Elektronenenergie von 2,4 GeV und einer Brillanz von etwa  $4 \cdot 10^{19}$  ph/s · mrad<sup>2</sup> · mm<sup>2</sup>. Die Größe des Pinholes im Strahlengang kann von 10 – 100  $\mu\text{m}$  gewählt werden, es wurde in dieser Arbeit jedoch immer ein Pinhole von 70  $\mu\text{m}$  verwendet. Am Interferometer entsteht dadurch ein Strahl von etwa 3 mm FWHM. Durch den Top-Up-Betrieb an der SLS ergibt sich dort ein konstanter Photonenfluss mit einer Leistung von typischerweise 35 mW/cm<sup>2</sup>.

### 3.4 Helium-Ionen-Mikroskopie

Für die Untersuchung von Nanostrukturen hat sich das *Rasterelektronenmikroskop (REM)* zu einem Standardinstrument entwickelt. Eine Weiterentwicklung dieses Instruments stellt das *Heliumionenmikroskop (HIM)* dar, das in dieser Arbeit genutzt wurde. Es bietet dabei den Vorteil, auch isolierende Proben bei höchster Auflösung, mit größerem Materialkontrast und höherer Tiefenschärfe abbilden zu können. Techniken mit noch höherer Auflösung, wie etwa die *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*, sind als durchstrahlende Technik im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie eines HIM auf sehr dünne Proben beschränkt.

In einem HIM wird zunächst Heliumgas ionisiert und beschleunigt. Die He<sup>+</sup>-Ionen werden kontrolliert über die Probe gerastert und die Strahl-Probe-Wechselwirkung erzeugt Sekundärelektronen (SE) sowie rückgestreute He-Ionen, die als Messsignal dienen. Der Ionisationsprozess und die Strahlkontrolle sollen hier nur kurz beschrieben werden. Den wesentlichen Vorteil für diese Arbeit stellt die Art der Strahl-Probe-Wechselwirkung dar, die daher etwas genauer betrachtet wird.

### 3 Experimentelle Grundlagen



**Abbildung 3.10:** a) Zeichnung einer Gas Field Ion Source: Die meiste Ionisation geschieht an den hervorstechendsten oder an Ecken gelegenen Atomen. b) SFIM-Bild einer solchen Quelle. Der Trimer in der Mitte und die Ecken der nächsten Kristallebene sind zu erkennen [122]

Der Ionenstrahl wird in einem HIM durch eine *gas field ion source (GFIS)* erzeugt [119]. Die Idee basiert auf dem ursprünglichen Design eines *Feldionenmikroskops (FIM)* [120]. Allerdings ist es erst in letzter Zeit möglich geworden, eine stabile Ionenquelle mit ausreichender Intensität zu präparieren [121, 122]. Im HIM wird nun durch einen *Source Build* genannten Prozess, bei dem ein Draht erwärmt wird, eine an der Spitze möglichst kristalline Quelle erzeugt. Eine Hochspannung zwischen Spitze und einer beschleunigenden Elektrode, die im *Scanning Field Ion Microscope (SFIM)*-Modus des Gerätes angelegt wird, erzeugt anschließend sehr hohe Feldstärken von einigen 100 MV/cm nahe der Metallspitze, wodurch die Form der Spitze durch Feldverdampfung geändert wird. Hierbei ist eine Konfiguration erwünscht, bei der in der obersten Atomlage nur noch ein Dreieck aus drei Atomen besteht, über denen die Feldstärke besonders groß ist, so dass hier besonders viele der eingeleiteten Gasatome ionisiert werden. Diese Konfiguration sorgt für eine Quelle an He-Ionen, die stabil, intensiv und von schmaler Energieverteilung ist. Durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff wird die Spitze dabei auf einer Temperatur von etwa 70 K gehalten, wodurch die Quelle thermisch stabil bleibt und bei der auch der Emissionsstrom ein Maximum aufweist. Die virtuelle Quellgröße wird dabei zu 0,25 nm geschätzt, von der ein Strahl mit einer Intensität von etwa  $10^9$  A/cm<sup>2</sup>·sr ausgeht [123]. Durch die sehr kleine Quellgröße und kleine Wellenlänge der Heliumionen, lässt sich diese Quelle durch eine Apertur und eine Optik aus elektrostatischen Linsen mit geringen Aberrationen auf die Probe abbilden. Da der Emissionsstrom im HIM stark von der Hochspannung an der Spitze abhängt, wird neben dieser Extraktionsspannung noch eine Beschleunigungsspannung verwendet, die es ermöglicht, die Energie der Ionen auf der Probe zu wählen. Die wesentlichen Teile des Orion HIM zeigt Abb. 3.11.

Die Information im aufgenommenen HIM-Bild ergibt sich nun aus der Wechselwirkung der He-Ionen mit der Probe. Wenn der Ionenstrahl die Probe trifft, treten verschiedene Prozesse auf, die für die erreichbare Auflösung besonders wichtig sind. Abb. 3.12 vergleicht Monte-Carlo-Simulationen für verschiedene Strahlen geladener Teilchen. Entscheidend ist, dass SE

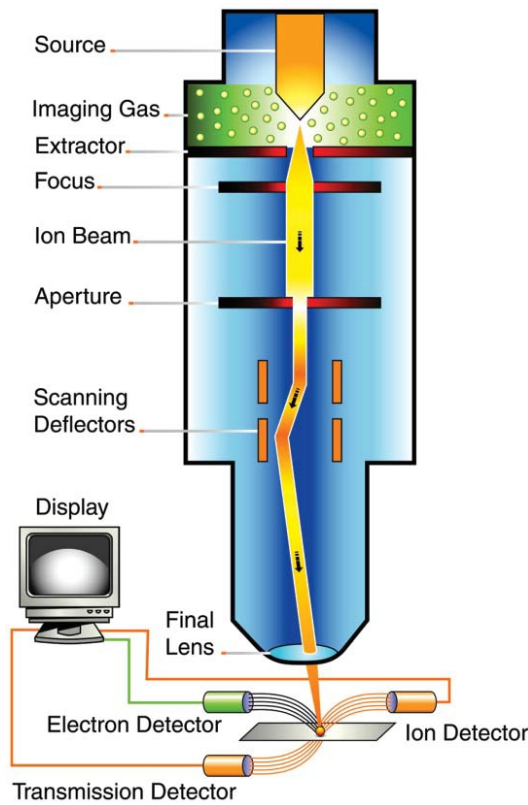


Abbildung 3.11: Eine Querschnittsdarstellung des verwendeten Helium-Ionen-Mikroskops mit den wesentlichen Komponenten [124].

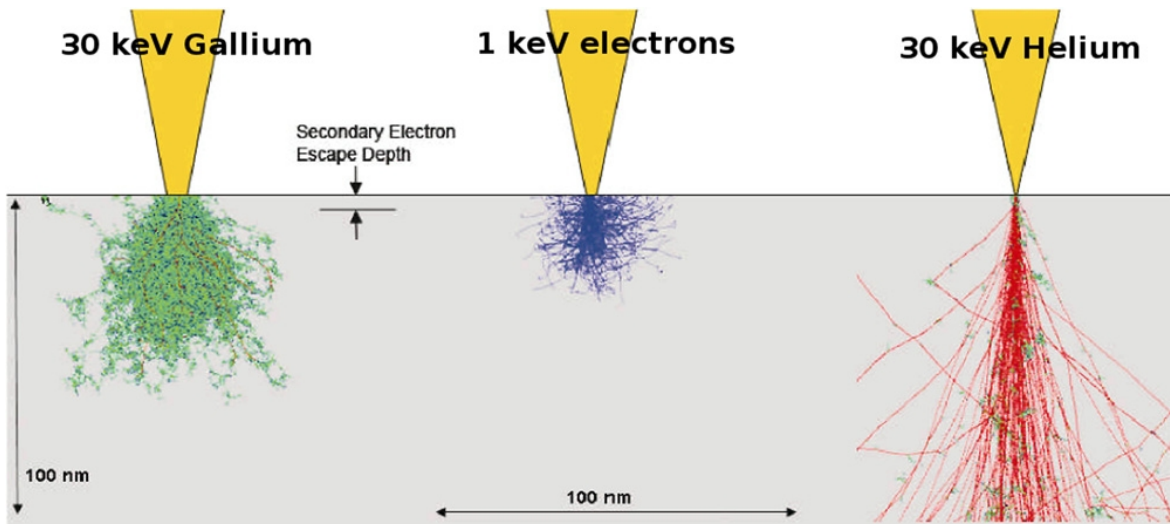


Abbildung 3.12: Vergleich des Wechselwirkungsvolumens verschiedener Teilchenstrahlen: Als Substrat wird Silizium angenommen. Die typische Austrittstiefe für SE ist oben im Substrat angedeutet. Links ist das Wechselwirkungsvolumen eines 30 keV Galliumstrahls gezeigt, wie er in einem FIB verwendet wird. In der Mitte ist ein Elektronenstrahl bei 1 keV zu sehen. Die Energie ist ein Kompromiss für Auflösung und Oberflächensensitivität in einem REM. Rechts ein 30 keV Heliumstrahl, wie er in einem HIM verwendet wird. Die Trajektorien wurden mit Monte-Carlo-Methoden berechnet [125].

### 3 Experimentelle Grundlagen

die Probe nur aus den oberen etwa 2 nm verlassen können. Offenbar ist dieses für die Signal-erzeugung entscheidende Wechselwirkungsvolumen für den Heliumstrahl deutlich kleiner als für die anderen beiden. Hier ist ein Elektronenstrahl von 1 keV gezeigt, da ein REM in diesem Energiebereich vergleichbar oberflächensensitiv ist. Er weitet sich bereits in einer Tiefe von wenigen nm stark auf, was die erreichbare Auflösung begrenzt. Die Streuung von He-Ionen ist in den oberen 2 nm auf Grund ihres größeren Impulses dagegen wenig effizient, so dass der Strahl zunächst relativ gerade in die Probe eintritt und SE nur aus einem sehr kleinen Volumen den Detektor erreichen [126]. Abhängig von verschiedenen Parametern wird das Signal auf einer Fläche von nur 0,3 nm Durchmesser erzeugt [119]. Gerade für diese Arbeit liegt der größere Vorteil des Geräts allerdings in seiner hohen Oberflächensensitivität, die es erlaubt, einen Großteil des Signals selbst bei einer nur 1 nm dünnen Probe innerhalb der untersuchten Membran zu erzeugen [127].

Der dritte Vorteil des HIM neben der hohen Auflösung und der günstigen Ion-Probe-Wechselwirkung liegt in der Möglichkeit, Aufladungseffekte deutlich zu reduzieren: In einem REM ist dies für isolierende Proben nur bedingt möglich. Bei einem Ionenstrahl ist die Aufladung der Probe immer positiv. Isolierende Probenbereiche emittieren damit nach kurzer Zeit keine SE mehr und erscheinen im Bild immer dunkel. Diese Aufladung kann durch eine Elektronenkanone in der Probenkammer weitgehend neutralisiert werden, indem die Probe wiederholt mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt wird.

Auch wenn in einem HIM durchaus verschiedene Größen als Messsignal genutzt werden können, wurde in dieser Arbeit ausschließlich das SE-Signal verwendet, da es für die betrachteten sehr dünnen Proben auf Grund der Oberflächensensitivität ein besonders kontrastreiches Bild ermöglicht. Für die Messung der SE-Intensität ist entscheidend, dass die erzeugten Elektronen durch das Probenmaterial transportiert werden und die Oberfläche erreichen müssen, um detektiert zu werden. Es wird angenommen, dass dabei im Wesentlichen Ion-Elektron-Wechselwirkungen eine Rolle spielen [128]. Durch Übertrag der kinetischen Energie auf Elektronen entstehen dabei die sog. SE1. Sekundärelektronen, die durch andere Sekundärelektronen ausgelöst wurden, spielen im HIM auf Grund der kleinen Energien der SE1 nur eine geringe Rolle [129]. Weiterhin ist die Austrittstiefe der Elektronen aus der Probe in fast allen Materialien auf etwa 1 nm begrenzt. Somit stammen nahezu alle SE aus einem Zylinder mit etwa 1 nm Durchmesser und 1 nm Tiefe, woraus sich die hohe Auflösung und Oberflächensensitivität des Geräts ergeben [130].

Weiterhin steht im HIM noch eine Mikrokanalplatte (MCP) als Detektor für rückgestreutes Helium (BSHe) zur Verfügung. Bei dieser Bildgebung wird die Topographie der Probe in der Regel nicht so kontrastreich wiedergegeben. Da der Rückstreumodus in dieser Arbeit nicht genutzt wurde, soll auf weitere Details hier nicht eingegangen werden.

#### **Durchführung der Helium-Ionen-Mikroskopie**

Es wurde ein ORION plus der Firma Carl Zeiss verwendet. Die Ionenquelle besteht aus einem Einkristall-Wolframdraht von ca. 0,25 mm Durchmesser. Die Extraktionsspannung wird zunächst so eingestellt, dass der Emissionsstrom maximal ist. Diese wird als *Best Imaging Voltage* bezeichnet. In der Regel wurde in dieser Arbeit die maximal mögliche Beschleunigungsspannung gewählt, da die Sekundärelektronenausbeute hier am höchsten ist. Dies sind

typischerweise etwa 35 kV. Es wurde ein Heliumarbeitsdruck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar und eine Apertur von 10  $\mu\text{m}$ , selten auch 20  $\mu\text{m}$  Durchmesser verwendet. Damit ergaben sich Strahlströme von typischerweise 1-10 pA. Die Aufnahmeparameter sind in den gezeigten HIM-Bildern angegeben. Für die meisten Bilder wurde *Spot Control 4* bei einer Integrationszeit von 1  $\mu\text{s}$  und einem typischen Arbeitsabstand von ca. 20 mm und Linien-Mittelung verwendet. Einige Bilder wurden auch ohne Mittelung mit einer Integrationszeit von 50  $\mu\text{s}$  pro Pixel aufgenommen. Die Elektronenkanone wurde im Rahmen dieser Arbeit nur bei einigen speziellen Proben verwendet. Die Aufladung auf den hauptsächlich verwendeten Substraten ( $\text{SiO}_2$  oder TEM-Netzchen) war nicht so groß, dass die Bildaufnahme dadurch beeinträchtigt wurde.

## 3.5 Weitere experimentelle Methoden

### 3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)* ist eine Mikroskopiemethode, bei der eine ausreichend dünne Probe mit Elektronen durchstrahlt wird. Die mögliche Dicke hängt von der Beschleunigungsspannung und der gewünschten Auflösung ab, jedoch wurden in dieser Arbeit nur Monolagen oder Bilagen von Graphen und CNMs untersucht.

Die von der Elektronenquelle gelieferten Elektronen werden von einem Kondensor-Linsensystem parallel auf den gesamten zu untersuchenden Bereich ausgerichtet, so dass er von einer ebenen Welle getroffen wird. Im Probenmaterial findet dann eine Rutherford-Streuung statt, wobei der elastisch gestreute Anteil in einer Ebene hinter der Probe fokussiert wird. Mit Hilfe der sogenannten Objektivblende können in diesem Bereich die ungestreuten Elektronen separiert werden. Da diese Streuwahrscheinlichkeit von der Ordnungszahl und der Dicke der Probe abhängt, entsteht auf diese Weise der sogenannte Massendickenkontrast. Er spielt bei amorphen Proben wie den CNMs eine große Rolle. An kristallinen Proben wie Graphen ergibt sich bei Durchstrahlung mit Elektronen ein definiertes Beugungsmuster. Ein Beugungskontrast ist auf Änderungen in der kristallinen Ausrichtung oder Periodizität z. B. durch Defekte oder Spannungen im Gitter besonders empfindlich. In der letzten Brennebene kann mit Hilfe einer Objektivblende die Zahl der Beugungsordnungen, die zum Bild beitragen sollen, gewählt werden. Ohne Selektion aufgenommene Bilder und Bilder mit Massendickenkontrast bezeichnet man als Hellfeld-Aufnahmen. Wenn die Objektivblende hingegen auf einen bestimmten gebeugten Strahl ausgerichtet wird, spricht man von einem Dunkelfeld-Bild. Hier variiert der Kontrast je nach vorliegender Beugungsbedingung. Auf diese Weise lässt sich die Kristallstruktur einer Probe rekonstruieren [131].

Das Bild der Probe wird im weiteren Strahlengang durch das Projektions-Linsensystem auf ein CCD-Array abgebildet. In der Regel werden die Elektronen hier zunächst durch einen Szintillator in Licht umgesetzt, da ihre Energie für die direkte Bestrahlung der CCD-Elemente zu hoch ist. Die Auflösung der Technik reicht dabei bis auf die atomare Skala. Um diese Auflösung zu erreichen, werden meistens Phasenkontrastbilder aufgenommen. Hier interferieren die ungestreuten Elektronen aus der Probe mit den gestreuten Elektronen. Dabei ist zu beachten, dass auch durch das Linsensystem Phasenmodulationen auftreten, die durch die *contrast transfer function* beschrieben werden.

#### Durchführung der Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Messungen wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Ute Kaiser durch Dr. Johannes Biskupek an der Universität Ulm durchgeführt. Hier kam ein aberrationskorrigiertes FEI Titan 80-300 Mikroskop mit einer Beschleunigungsspannung von 80 kV zur Anwendung. Die Bilder wurden im Phasenkontrast mit einem CCD-Array (Gatan Ultrascan 1000 XP slow scan CCD) aufgenommen. Die Dunkelfeldbilder sind durch geometrische Phasenanalyse entstanden. Dabei handelt es sich um eine lokale Fourier-Filterung, die durch Vergleich mit dem Graphengitter die Kristallinität im Ortsraum widerspiegelt.

#### 3.5.2 Rasterkraftmikroskopie

Die *Rasterkraftmikroskopie* (engl. *atomic force microscopy, AFM*) ist eine Rastersondentechnik bei der eine Nadel mit einem typischen Krümmungsradius von ca. 10 nm mit Hilfe eines Federbalkens (engl. *Cantilever*) über die Probe gerastert wird. Die Oberflächenstruktur der Probe übt über die Nadel Kräfte auf diesen Federbalken aus, die optisch mit Hilfe eines Lasers und dem Lichtzeigerprinzip ausgemessen werden. In der Regel handelt es sich hier um ein Kräftegleichgewicht zwischen den attraktiven van-der-Waals-Kräften und der Pauli-Abstoßung zwischen Probe und Nadel. Die Auflösung ist in der Ebene dabei durch den Krümmungsradius der Nadel und die Rauigkeit der Oberfläche bestimmt und liegt im Nanometerbereich.

Im *Kontaktmodus* steht die Nadel dabei in mechanischem Kontakt mit der Probe. Die Position der Probe wird mit Hilfe eines Piezostellelements so geregelt, dass die Kraft zwischen Spitze und Probe etwa gleich bleibt. Auf diese Weise wird direkt die Topographie der Probe abgebildet.

Der *Nicht-Kontakt-Modus* beschreibt dagegen eine dynamische Anregung bei der der Federbalken von außen zu Schwingungen angeregt wird. Dabei wird das Schwingungssignal der Feder direkt als Anregungssignal verwendet, wodurch sie immer in ihrer Resonanzfrequenz schwingt. Die Resonanzfrequenz ändert sich weitgehend proportional zu den Kräften zwischen der Nadel und der Probe, was als Messsignal genutzt wird.

#### Durchführung der Rasterkraftmikroskopie

Die in dieser Arbeit gezeigten Bilder wurden mit einem NT-MDT Ntegra PNL im Nicht-Kontakt-Modus mit Cantilevern aus Siliziumnitrid der Firma Veeco mit einer Federkonstanten von 0,05 N/m aufgenommen.

### 3.5.3 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben wurden mit einem Olympus BX 51 Mikroskop mit angeschlossener Olympus C5060 Digitalkamera gemacht. Sowohl CNMs als auch Graphen sind in solchen Aufnahmen sichtbar, wenn sie auf einem SiO<sub>2</sub>-Substrat mit geeigneter Oxidschichtdicke im Bereich von 100-300 nm aufgebracht sind, für die sich ein starker Absorptionskontrast ergibt [98, 132]

## 4 Präparationsverfahren

Im Folgenden werden die experimentellen Bedingungen zur Präparation der CNM- und Graphenschichten dargestellt. Da diese für die CNMs in vorhergehenden Arbeiten bereits ausführlich untersucht wurden [45], sind im nächsten Abschnitt nur die in dieser Arbeit verwendeten Parameter kurz dargestellt. Die Bedingungen für das Wachstum von CVD-Graphen wurden jedoch variiert und ihr Einfluss auf die Qualität der Proben genauer untersucht. Diese Ergebnisse sind im Anschluss etwas detaillierter ausgeführt. Zuletzt wird der Transferprozess auf verschiedene feste sowie löchrige Substrate beschrieben, der ebenfalls gut etabliert ist [35].

### 4.1 Präparation von CNMs

Grundlage für die Bildung einer CNM ist zunächst die Ausbildung eines SAMs. Als Substrat diente eine thermisch auf Glimmer aufgedampfte Goldoberfläche von 300 nm Dicke (Georg Albert PVD-Coatings). Die Substrate wurden in einem UV/Ozon-Reiniger (FHR) gereinigt, mit Ethanol gespült und mit Argon trocken geblasen. Anschließend bildet sich der SAM nach Einlegen in eine Lösung (ca. 1 mM) der gewünschten Moleküle (Taros, Reinheit 99%) in *Dimethylformamid* (DMF). Für alle Proben in dieser Arbeit wurde bis auf wenige Ausnahmen NBPT verwendet (vgl. Kap. 2.1). Die Anwesenheit von Sauerstoff während der Präparation wird hierbei durch Ausgasen des Lösungsmittels mit Stickstoff verhindert. Nach 72 h wurden die Proben aus der Lösung entnommen, mehrfach mit DMF und Ethanol abgespült, um physisorbierte Moleküle zu entfernen und anschließend mit Argon getrocknet. Die Präparation von SAMs aus *Hexadecanethiol-(Triethylenglycol)-Ester* ( $C_{16}-EG_3$ ) unterschied sich hiervon darin, dass die Moleküle in Ethanol gelöst wurden und die Substrate für nur 24 h in der Lösung verblieben. Die weiteren Präparationsschritte wurden genau gleich durchgeführt.

So präparierte NBPT-SAMs wurden anschließend durch Vernetzung mit Elektronen zu CNMs weiterverarbeitet. Die Vernetzung der Moleküllagen erfolgte bei einem Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-7}$  mbar mit einer Elektronenkanone (Specs) bei einer Energie von 100 eV. Die Dosis wird durch Kalibration mit Faraday-Bechern im Probenhalter bestimmt, wobei eine Dosis von  $50 \text{ mC/cm}^2$  innerhalb von 10 Minuten erreicht wurde. Alle Proben wurden mit einer Dosis von 45 bis  $60 \text{ mC/cm}^2$  vernetzt.

### 4.2 CVD-Wachstum von Graphen

Für die Graphen-CVD auf Kupfer wurden in dieser Arbeit Kupferfolien unter Wasserstofffluss auf  $1015^\circ\text{C}$  geheizt. Anschließend wurde für 15 Minuten ein Gemisch aus Wasserstoff und Methan in den Ofen eingelassen. Durch Zersetzung des Methans bildet sich nun eine Graphenschicht auf der Oberfläche. Hierbei spielt eine katalytische Aktivität des Kupfers eine

Rolle, die mit zunehmender Oberflächenbedeckung abnimmt, so dass das Graphenwachstum selbstlimitiert ist und überwiegend Graphen-Monolagen entstehen. Der Einfluss der Temperatur, des Methan-Gasflusses und des Methan/Wasserstoff-Verhältnisses wurde bereits in einer vorhergehenden Arbeit ausführlich untersucht [133]. Die dort gefundenen Parameter dienen als Ausgangspunkt und wurden im Rahmen dieser Arbeit überprüft und angepasst.

### 4.2.1 Parameteranpassung für das CVD-Wachstum

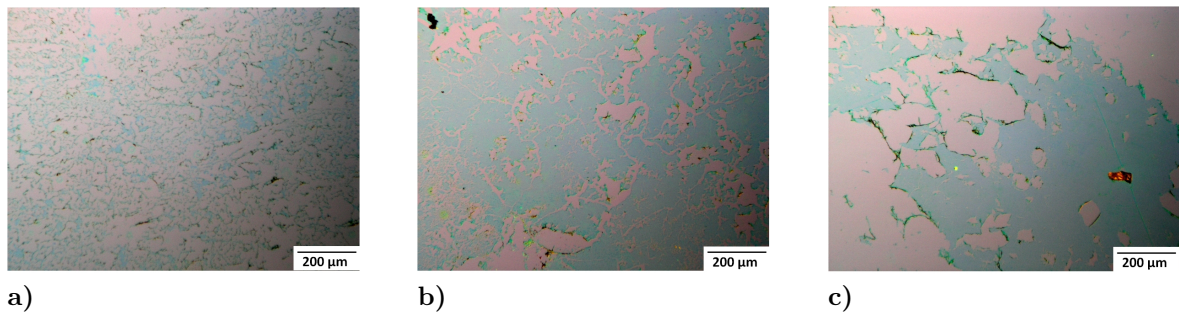
Zunächst wurde eine Wachstumstemperatur von 1015°C (Rohröfen Gero F40-200, Basisdruck  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar) entsprechend [133] gewählt und beibehalten, während die anderen Parameter des Prozesses variiert wurden. Hierbei ist zu beachten, dass der Schmelzpunkt von Kupfer bei 1085°C liegt. Als Substrat wurde eine gewalzte Kupferfolie (Alfa Aesar) mit einer Dicke von 25  $\mu\text{m}$  und einer Reinheit von 99,8% verwendet. Diese Folien wurden zu Beginn der Arbeit für 15 min in Essigsäure und anschließend mit Aceton und Isopropanol gereinigt. Die Prekursor gases waren Wasserstoff (Reinheit 5.3) und Methan (Reinheit 4.5). Der Fluss wurde durch Massenflussregler kontrolliert, die bei Vordrücken zwischen 0,5 und 1 bar nach Herstellerangaben eine hohe Genauigkeit aufweisen. Zur Kontrolle der Qualität des hergestellten Graphens wurden einige Proben auf  $\text{SiO}_2$  übertragen (vgl. Kap. 4.3) und im Lichtmikroskop untersucht. Bei diesem Prozess sind viele Präparationsparameter wählbar und nach der bereits geleisteten Vorarbeit wurden zur Verringerung von Schwankungen der Probenqualität nicht mehr alle Parameter variiert. Dabei muss gesagt werden, dass zwar Tendenzen für die unterschiedlichen Einstellungen erkennbar, die Ergebnisse jedoch nicht immer völlig reproduzierbar waren. Während des Aufheizens, bei einer Rate von zunächst 500 K/h bzw. vor Erreichen der Zieltemperatur mit einer Rate von 100 K/h, wurde ein Gasfluss von 50 sccm  $\text{H}_2$  eingestellt. Anschließend wurde die Kupferfolie für mindestens 30 min. bei der Zieltemperatur gehalten, um evtl. Oxide zu entfernen und die durchschnittliche Korngröße des Materials zu erhöhen. Während des Graphen-Wachstums wurde ein  $\text{H}_2$ -Fluss von 10 sccm und ein  $\text{CH}_4$ -Fluss von 70 sccm eingestellt. Dieses Gasgemisch durchströmte den Ofen für 15 min. Anschließend wurden die Proben durch ein Verschieben des Rohröfens rasch abgekühlt. Der Gasfluss wurde dabei noch für weitere 3 min. aufrecht erhalten.

Die so präparierten Graphen-Proben wiesen nach dem Transfer häufig zwei wesentliche Nachteile auf: Bei einigen Proben ist das Graphen sehr inhomogen, wobei sich ein gestreiftes Muster im Material abzeichnet. Hier führt offenbar die stark gewellte Oberfläche der Kupferfolien zu einem ungenügenden Transfer. Zum anderen gab es viele Proben, bei denen überhaupt nur wenig Graphen auf das Zielsubstrat übertragen werden konnte.

Um diese Probleme zu verringern, wurde im Laufe der Arbeit der  $\text{CH}_4$ -Gasfluss von 70 sccm auf 80 sccm erhöht. Trotz Schwierigkeiten mit der Reproduzierbarkeit ergaben sich bei Proben, die mit dem erhöhten Gasfluss gewachsen wurden, tendenziell größere erfolgreich transferierte Graphenbereiche.

Zur Verringerung der Inhomogenitäten durch die raue Oberfläche der Kupferfolien wurde weiterhin versucht, zur Reinigung der Folien eine andere Ätzlösung zu verwenden. Dazu wurde zunächst empirisch untersucht, nach welcher Zeit in der Ätzlösung sich die Oberflächenstruktur der Folie sichtbar verändert. Deutlich längere Zeiten kommen hierbei nicht in Betracht, da die Kupferfolie dann sichtbar in dem Sinn angegriffen wird, dass das Material inhomogen

#### 4 Präparationsverfahren

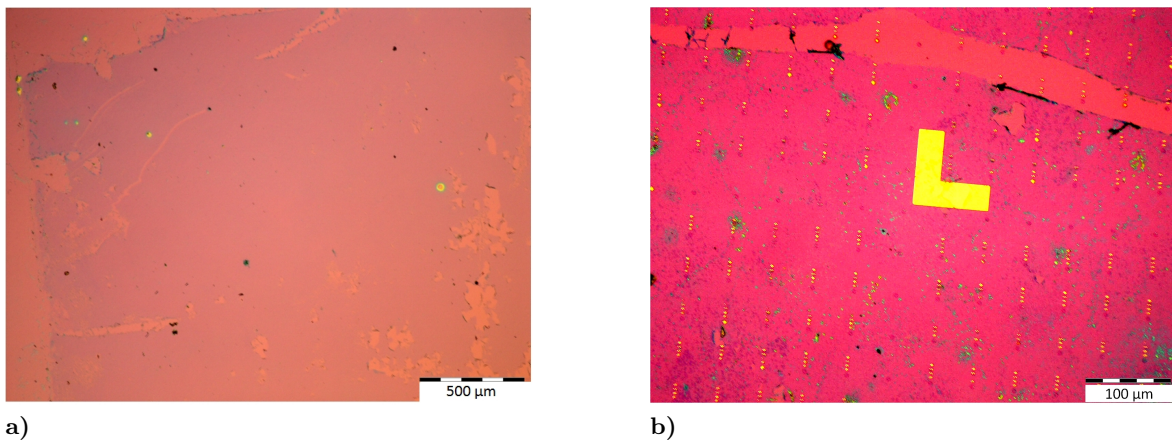


**Abbildung 4.1:** Lichtmikroskopaufnahmen von Graphen nach dem Transfer auf SiO<sub>2</sub>. Die Proben unterscheiden sich durch unterschiedliche Vorbehandlungen der Kupferfolie, auf der das Graphen mittels CVD gewachsen wurde. Dadurch werden unterschiedliche Oberflächenstrukturen der Kupferfolie erreicht. **a)** Die Kupferfolie wurde 15 min. Essigsäure ausgesetzt. **b)** Die Kupferfolie wurde 30 s mit Ammoniumpersulfat behandelt. **c)** Eine Probe bei der die Folie 10 s in Salpetersäure eingelegt wurde. Alle anderen Präparationsparameter sind für die Proben identisch. Die beste Bedeckung auf dem Zielsubstrat erreicht die Probe, die mit Salpetersäure behandelt wurde.

gen aufgelöst wird, wobei sich auch verschiedenste makroskopische Verunreinigungen mit Reaktionsprodukten auf der Oberfläche bilden. Für diese Versuche wurden Ätzlösungen mit Essigsäure (100%), Ammoniumpersulfat (3,5%) und Salpetersäure (4%) verwendet. In den zuerst durchgeführten Tests haben sich durch optische Kontrolle Ätzzeiten von 15 min. für Essigsäure, 30 s für Ammoniumpersulfat und 10 s für Salpetersäure ergeben. Alle Folien wurden anschließend mit Reinstwasser gespült, um die Ätzlösung zu entfernen und danach mit Aceton, Isopropanol und Stickstoff gereinigt. Entsprechend präparierte Folien wurden dann gleichzeitig für einen Wachstumsprozess verwendet und unter möglichst gleichen Bedingungen auf SiO<sub>2</sub> transferiert. Die größte und homogenste Bedeckung ergab sich bei der Probe, die mit Salpetersäure behandelt wurde (Abb. 4.1). Als Ursache lässt sich vermuten, dass sich bei dieser Behandlung eine etwas glattere Oberfläche der Kupferfolie ergeben hat und das Graphen dadurch nach dem Transfer auch glatter am Zielsubstrat anliegt. Dies wird dadurch gestützt, dass sich der Transfer auch durch nachträgliches Heizen der PMMA-Hilfsschicht verbessern lässt (siehe unten).

Darüber hinaus wurde der Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Qualität der Graphenschichten untersucht. Sie wurde von zunächst 1015°C auf 900°C reduziert. An Hand der Beurteilung im Lichtmikroskop konnte hier kein Unterschied festgestellt werden. Insbesondere wiesen diese Proben die gleichen Haftungsprobleme auf wie Proben, die bei 1015°C hergestellt wurden. Deshalb wurde die Präparation wieder auf eine Wachstumstemperatur von 1015°C umgestellt. Dies schließt jedoch nicht aus, dass eine genauere Untersuchung auch einen Einfluss der Wachstumstemperatur auf die Probenqualität ergeben könnte.

Eine weitere getestete Veränderung ist ein zweiter Heizschritt, bei dem das Graphen zusammen mit der Polymer-Hilfsschicht nach dem Transfer noch einmal auf 150°C geheizt wird. Dies verbessert die entstehenden Graphen-Schichten, da das Graphen der Oberflächenstruktur der Kupferfolien folgt und dadurch nach dem Transfer nicht glatt auf dem Zielsubstrat aufliegt. Hierdurch entstehen nach dem Auflösen des PMMA Risse im Graphen. Das Heizen des PMMA-Graphen-Stapels bringt die Polymerschicht über ihre Glastemperatur, wodurch sie weicher wird und sich die Adhäsion zwischen Graphen und Substrat verbessert. Dar-



**Abbildung 4.2:** Lichtmikroskopaufnahmen weiterer Graphenproben, die nach dem Transfer einen hohen Bedeckungsgrad aufwiesen und mit unterschiedlichen Parametern präpariert wurden. **a)** Eine Probe, die bei einem  $\text{CH}_4$ -Fluss von 80 sccm bei  $1015^\circ\text{C}$  wurde. **b)** Eine Probe, die bei einem  $\text{CH}_4$ -Fluss von 70 sccm bei  $950^\circ\text{C}$  gewachsen wurde. Bei Beurteilung aller präparierten Proben lässt sich ein positiver Effekt des Wachstums bei 80 sccm bezogen auf den Bedeckungsgrad nach dem Transfer feststellen. Die Variation der Wachstumstemperatur hatte keinen im Lichtmikroskop feststellbaren Einfluss.

über hinaus ist davon auszugehen, dass auch zwischen Graphen und Substrat eingeschlossene Wassertropfen in diesem Schritt verdampft werden, die andernfalls das Graphen nach dem Entfernen des PMMA schädigen könnten.

Insgesamt konnte durch die Variation der Präparationsparameter des CVD-Graphens festgestellt werden, dass die Verbesserung der Oberflächeneigenschaften der Kupferfolien durch Vorbehandlung mit Salpetersäure und ein zweiter Heizschritt nach dem Transfer auf das Zielsubstrat den größten Einfluss auf die Qualität der Proben haben. Der Einfluss der weiteren Parameter sollte im Detail in Zukunft noch genauer untersucht werden.

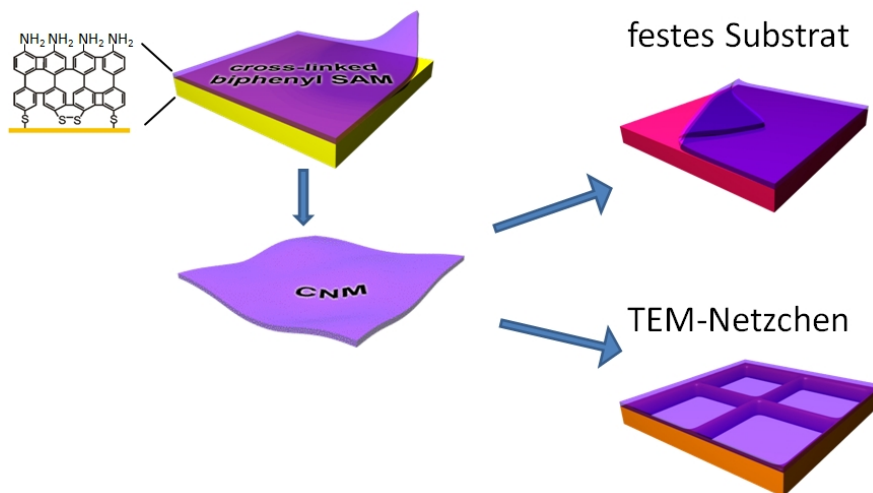
Das auf Kupfer gewachsene Graphen kann anschließend durch einen Transferprozess (vgl. Kap. 4.3) auf ein glattes Substrat wie Silizium oder auf ein löchriges Substrat wie ein TEM-Netzchen übertragen werden. Genauso wie die CNMs ist es auf diesem Substrat durch eine Amplitudenmodulation an den Grenzflächen reflektierten Lichts besonders gut sichtbar [134].

### 4.3 Transferprozess

Die in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffmaterialien (CNMs und Graphen) wurden auf Metallsubstraten präpariert. Um freistehende Proben oder solche auf nahezu atomar glatten Oberflächen herstellen zu können (die verwendeten Kupferfolien weisen eine hohe Rauigkeit auf), müssen die Materialien auf Si-Substrate oder TEM-Netzchen transferiert werden. Der großflächige Transfer dieser Schichten wird durch Stabilisierung der Probe mit einer Polymerdoppellage und anschließendem Ätzen der unterliegenden Metallschicht ermöglicht [135, 136]. Dieser Arbeitsablauf ist in Abb. 4.3 skizziert.

Zuerst wird durch *Rotationsbeschichtung* ( $30\text{ s}$  bei  $4000\text{ min}^{-1}$ ) eine Schicht kurzkettiges ( $50\text{ kDa}$ ) *Polymethylmethacrylat* (PMMA,  $100\text{ nm}$ , All Resist, AR-P 671.04) auf die Probe

#### 4 Präparationsverfahren



**Abbildung 4.3:** Schema des Transferprozesses: Ein vernetzter SAM aus BPT oder NBPT wird durch eine Polymerschicht stabilisiert und von seinem Goldsubstrat abgelöst. Anschließend kann er auf einem anderen festen Substrat oder einem TEM-Netzchen positioniert werden. Die Polymerschicht wird im letzten Schritt wieder aufgelöst [137].

aufgebracht und bei 90°C auf einer Heizplatte ausgehärtet. Darauf folgt eine Schicht langkettiges PMMA (950 K, 300 nm, All Resist AR-P 679.04), die ebenfalls bei 90°C ausgehärtet wird. Die Proben auf Gold auf Glimmer werden nun für 30 Minuten in Flusssäure (48%) eingelegt. Dadurch wird das Glimmer leicht angeätzt und das Gold lässt sich leicht vom Glimmer lösen. Im Falle von Gold-Proben wird nun das Gold in einer  $I_2/KI/H_2O$ -Lösung (1:4:10) innerhalb von ca. 15 Minuten aufgelöst. Die Proben auf Kupfer werden über Nacht in eine Ammoniumpersulfatlösung (2,5%) eingelegt, worin das Kupfer gelöst wird. Anschließend folgen zwei Spülschritte in Wasser und zuletzt wird die Probe mit der Polymerschicht auf das Zielsubstrat transferiert. Das Wasser zwischen Probe und Substrat wird mit Stickstoff hervorgeblasen und abschließend die Probe bei 90°C ausgeheizt. Für die Graphen-Proben hat sich eine höhere Temperatur von 150°C im Laufe der Arbeit als sicherer in Bezug auf die Probenhaftung herausgestellt. Zuletzt wird die Polymerschicht für mind. 3 Stunden in Aceton aufgelöst, das Aceton durch Spülen gegen Isopropanol ausgetauscht und die Probe mit Stickstoff trockengeblasen [137].

Für freistehende Proben auf TEM-Netzchen wird ein Kritisch-Punkt-Trockner (Autosamdri-815, Firma Tousimis) verwendet, wo sie für 60 Minuten in die mit Aceton gefüllte Kammer des Geräts eingelegt werden. Anschließend wird das Aceton bei erhöhtem Druck und niedriger Temperatur gegen CO<sub>2</sub> ausgetauscht, welches danach über den kritischen Punkt geheizt wird. So werden Phasenübergänge und somit mechanische Spannungen an der Probe zu vermeiden.

## 5 Resultate und Diskussion

In diesem Abschnitt werden nun die wesentlichen Resultate der Arbeit dargestellt. In Kapitel 5.1 wird untersucht, wie die Veränderung organischer Schichten unter Elektronenbestrahlung durch tiefe Temperaturen beeinflusst werden kann. Daran schließen sich Untersuchungen zur Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-IL an (Kap. 5.2). Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnten zwei verschiedene Heterostrukturen aus diesen Materialien präpariert werden. Das Kap. 5.3 beschäftigt sich mit der lateralen Verknüpfung von CNMs und Graphen zu einer elektrisch heterogenen und molekular dünnen Schicht und in Kap. 5.4 werden die Präparation und Charakterisierung einer van-der-Waals-Heterostruktur aus diesen 2D-Schichten beschrieben.

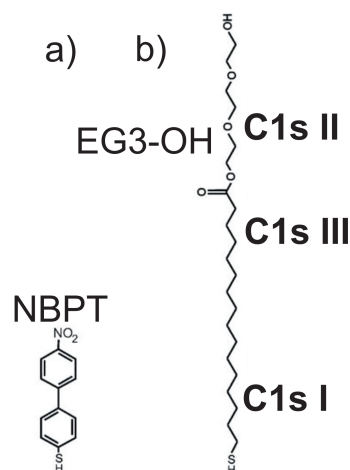
### 5.1 Bestrahlung von SAMs bei tiefen Temperaturen

Im Folgenden wird zunächst untersucht, inwieweit Elektronenstrahl- und EUV-/Röntgeninduzierte Prozesse in SAMs (vgl. Kap. 2.2) temperaturabhängig sind. Dies ist für XPS-Untersuchungen interessant, da die zur Untersuchung eingesetzte Röntgenstrahlung vor allem bei aliphatischen SAMs ausreicht, Veränderungen in der Probe hervorzurufen. Darüber hinaus ist es auch für den Vernetzungsprozess von Interesse, da hier unter anderem Desorption von Kohlenstoff als unerwünschte Begleiterscheinung auftritt. Die Verringerung der Auswirkungen ionisierender Strahlung auf organische Materialien durch Kühlung, wird dabei zumeist durch verringerten Transport der Reaktionsprodukte erklärt [138].

Für diese Messungen wurde eine am Omicron Multiprobe-System vorhandene Durchflusskühlung verwendet, die es ermöglicht, die Proben mit flüssigem Stickstoff im UHV zu kühlen. Bei moderatem Stickstofffluss wurden hier Temperaturen von ca. 130 K erreicht, so dass die Bestrahlungen bei dieser Temperatur und bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Als aliphatisches Modellsystem diente *Hexadecanthal-(Triethylenglycol)-Ester* ( $C_{16}-EG_3$ ) und als aromatisches Modellsystem wurde das bereits eingeführte NBPT verwendet.

#### 5.1.1 Bestrahlung von NBPT-SAMs bei tiefen Temperaturen

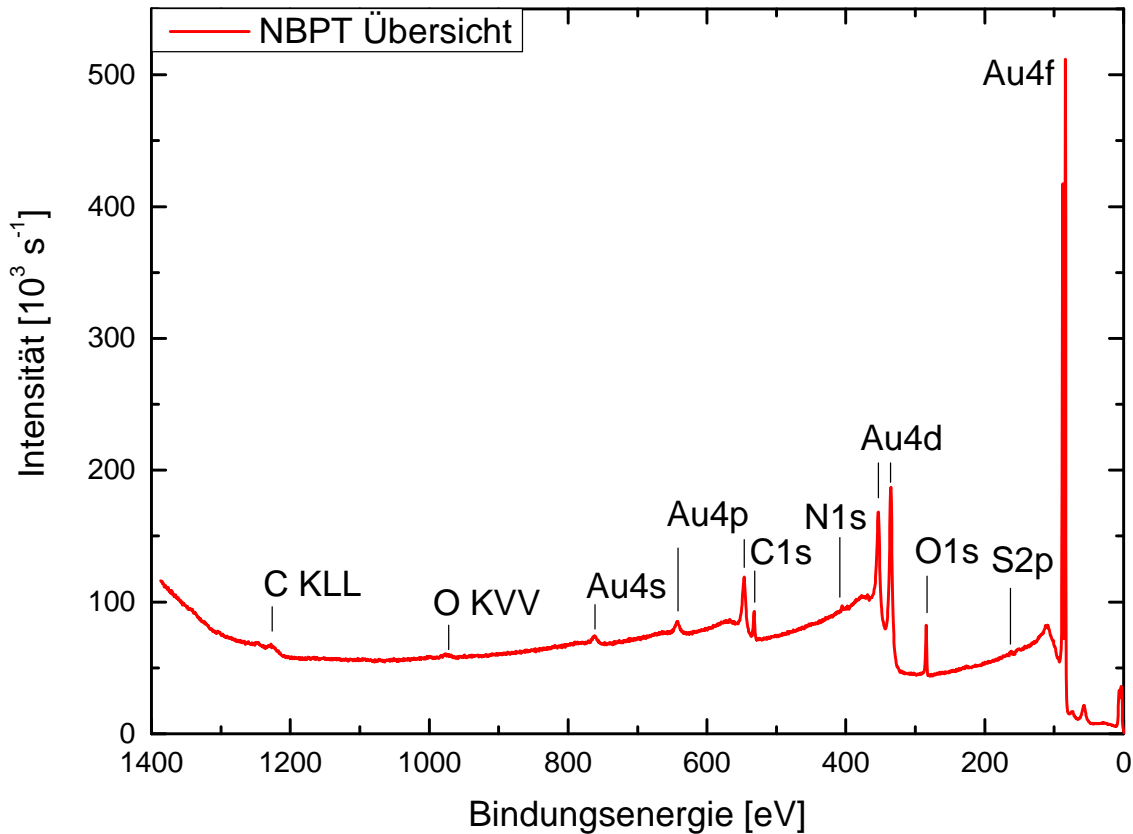
SAMs aus 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol wurden in dieser Arbeit als ein Modellsystem für die Modifikation durch Elektronenbestrahlung gewählt (Abb. 5.1 a) [47]. Darüber hinaus kann die Umwandlung der Nitro- in Aminogruppen in diesem Molekül im Rahmen von chemischer Lithographie ausgenutzt werden [42]. Solche SAMs wurden durch die Aufnahme von XP-Spektren untersucht, anschließend mit Elektronen bestrahlt und wiederum mittels XPS vermessen.



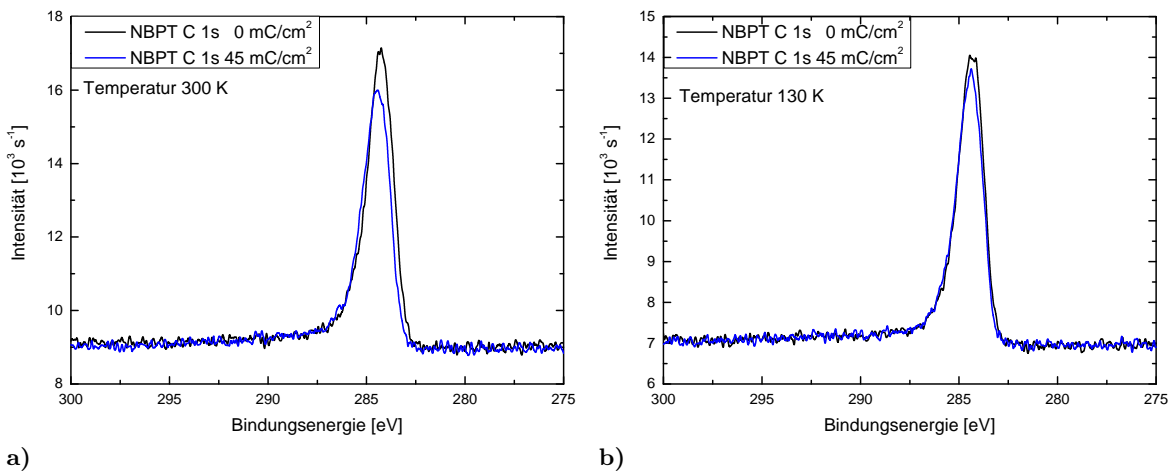
**Abbildung 5.1:** Die bei dieser Untersuchung verwendeten Moleküle: **a)** Darstellung von 4'-Nitro-1,1'-Biphenyl-4-Thiol (NBPT). **b)** Darstellung von Hexadecanethiol-(Triethylglycol)-Ester ( $C_{16}$ -EG<sub>3</sub>) [36].

Ein typisches XP-Spektrum von NBPT zeigt Abb. 5.2. Darin lassen sich mit Gold, Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff alle Peaks der im SAM vorhandenen Elemente sowie des Substrats identifizieren. Die Schichtdicke wurde jeweils durch Annäherung der Hill-Gleichung bestimmt. Als Mittelwert aller 8 untersuchten Proben ergibt sich eine Dicke von  $13,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Durch Bestrahlung bei 300 K mit einer Elektronendosis von  $50 \text{ mC/cm}^2$  verringert sich diese Dicke auf  $10,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Wenn die Bestrahlung dagegen bei 130 K erfolgte, verringerte sich die effektive Schichtdicke nur auf  $12,1 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . Hierbei wurden alle XPS-Messungen bei Raumtemperatur vorgenommen. Nur die Elektronenbestrahlung erfolgte bei unterschiedlichen Temperaturen. Der C1s-Peak erscheint für diese Proben mit Abweichungen von max. 0,2 eV immer bei 284,4 eV.

Der Vernetzungsprozess scheint bei niedrigerer Temperatur trotz des geringeren Kohlenstoffverlusts nicht langsamer abzulaufen: Als Indikator hierfür wurde das N1s-Signal betrachtet, das eine chemische Verschiebung von ca. 405 eV für die unbestrahlten Proben zu ca. 399 eV aufweist, wobei diese dem Stickstoff in Nitro-Gruppen (405 eV) bzw. Amino-Gruppen (399 eV) zugeordnet werden können. Diese Umwandlung ist unabhängig von der Temperatur immer bei ca.  $45 \text{ mC/cm}^2$  abgeschlossen. Eine Überprüfung der vollständigen Vernetzung z. B. durch Transfer auf ein löchriges Substrat ist im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgt. Weiterhin ist noch eine Veränderung des S2p-Signals unter Bestrahlung zu erkennen: Hier bildet sich ein zweites Dublett bei höheren Bindungsenergien, das mit der Bildung von Sulfiden erklärt werden kann [45]. Das Thiol-Dublett wird bei 162,1 eV bzw. 163,3 eV beobachtet, während das Sulfid-Dublett um 1,2 eV höhere Bindungsenergien aufweist. Auch dieser Prozess scheint bei niedrigen Temperaturen langsamer abzulaufen. Dies ist jedoch auf Grund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses beim S2p-Signal sehr schlecht quantitativ zu belegen. Um den Unterschied trotzdem deutlich zu machen, wurden für die Dubletts numerische Anpassungen mit jeweils gleichen Parametern durchgeführt, die weniger Sulfide für die Proben ausweisen, die bei 130 K bestrahlt wurden (vgl. Abb. 5.5).

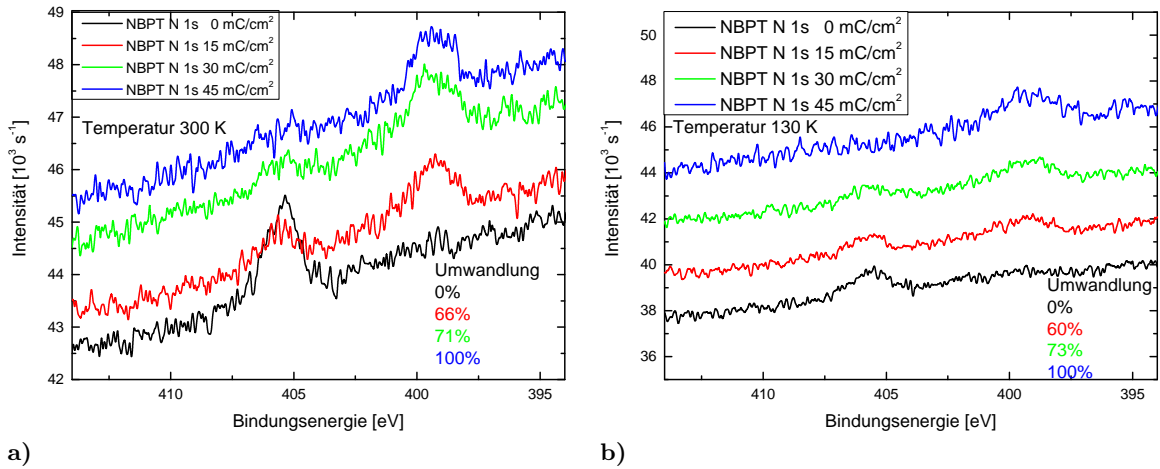


**Abbildung 5.2:** Ein typisches XP-Spektrum eines NBPT-SAMs. Es lassen sich die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel nachweisen. Die Schichtdicke ergibt sich aus der Messung der Abschwächung des Substratsignals zu  $13,0 \pm 0,5 \text{ \AA}$ .

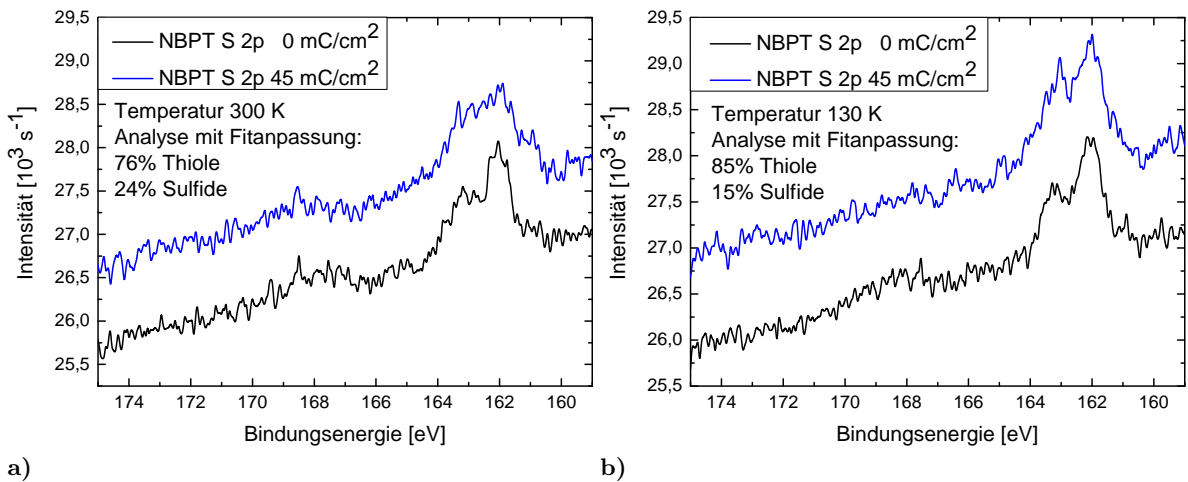


**Abbildung 5.3:** **a)** Das C1s-Signal eines NBPT-SAMs vor und nach der Elektronenbestrahlung bei Raumtemperatur. Die Schichtdicke sinkt von  $13 \pm 0,5 \text{ \AA}$  auf  $10 \pm 0,5 \text{ \AA}$ . **b)** Die gleichen Spektren für eine Elektronenbestrahlung bei ca. 130 K. Die Schichtdicke sinkt von  $13 \pm 0,5 \text{ \AA}$  auf  $12 \pm 0,5 \text{ \AA}$ .

## 5 Resultate und Diskussion

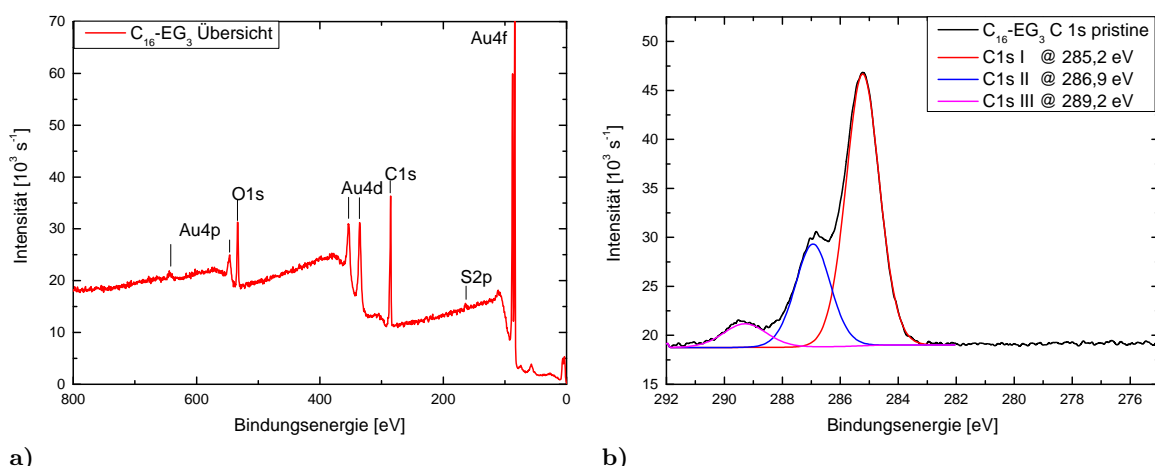


**Abbildung 5.4:** a) Das N1s-Signal eines bei Raumtemperatur bestrahlten NBPT-SAMs als Funktion der Bestrahlungsdosis. Die Umwandlung von Nitro- in Aminogruppen ist bei einer Dosis von ca.  $45 \text{ mC/cm}^2$  abgeschlossen. b) Das N1s-Signal bei ca. 130 K bestrahlter NBPT-SAMs als Funktion der Bestrahlungsdosis. Die Umwandlung verläuft hier in etwa genauso schnell ab wie bei Raumtemperatur.



**Abbildung 5.5:** a) Das Schwefelsignal S2p eines NBPT-SAMs vor und nach der Bestrahlung bei Raumtemperatur. Durch die Elektronenbestrahlung bildet sich ein zweites Dublett bei höheren Bindungsenergien aus, das der Bildung von Sulfiden zugeschrieben wird. b) Das S2p-Signal bei ca. 130 K bestrahlter NBPT-SAMs. Auch hier bildet sich durch Sulfid-Bildung ein zweites Dublett aus. Der Prozess scheint gegenüber den bei RT bestrahlten Proben langsamer abzulaufen. Die quantitative Analyse erfolgte durch numerische Anpassungen mit den gleichen Parametern und ergab einen Sulfidanteil von 24% (RT) bzw. 15% (130 K). Die Analyse ist auf Grund des geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses jedoch sehr ungenau.

## 5.1 Bestrahlung von SAMs bei tiefen Temperaturen



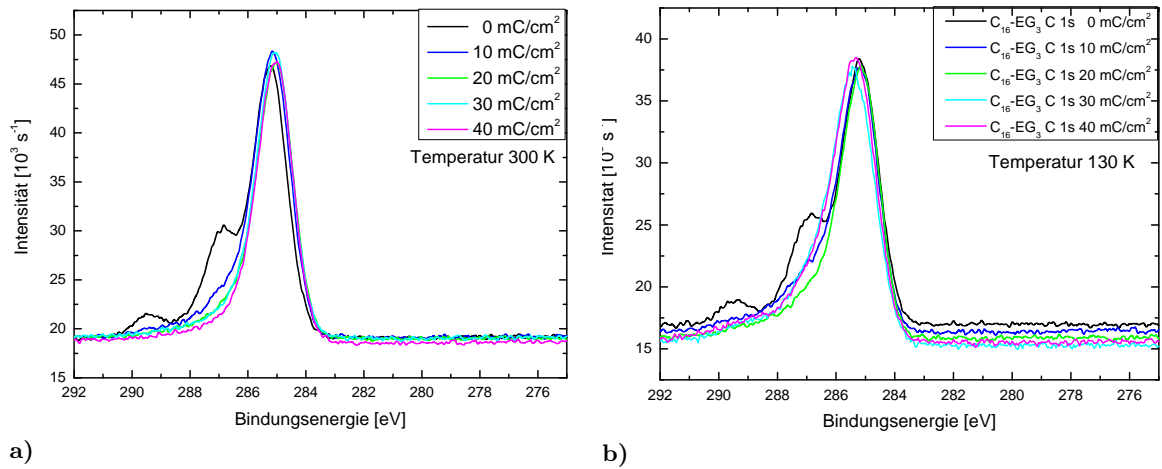
**Abbildung 5.6:** a) Ein typisches Übersichtsspektrum eines C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>-SAMs. Hier können die Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel und das Gold des Substrats identifiziert werden. Die Schichtdicke ergibt sich zu 26,0 Å. b) C1s-Peaks eines intakten C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>-SAMs. Es zeigen sich Kohlenstoffspezies bei 285,2 eV (aliphatisch) sowie bei 286,9 eV und 289,3 eV (Triethylenglycol).

### 5.1.2 Bestrahlung von C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>-SAMs bei tiefen Temperaturen

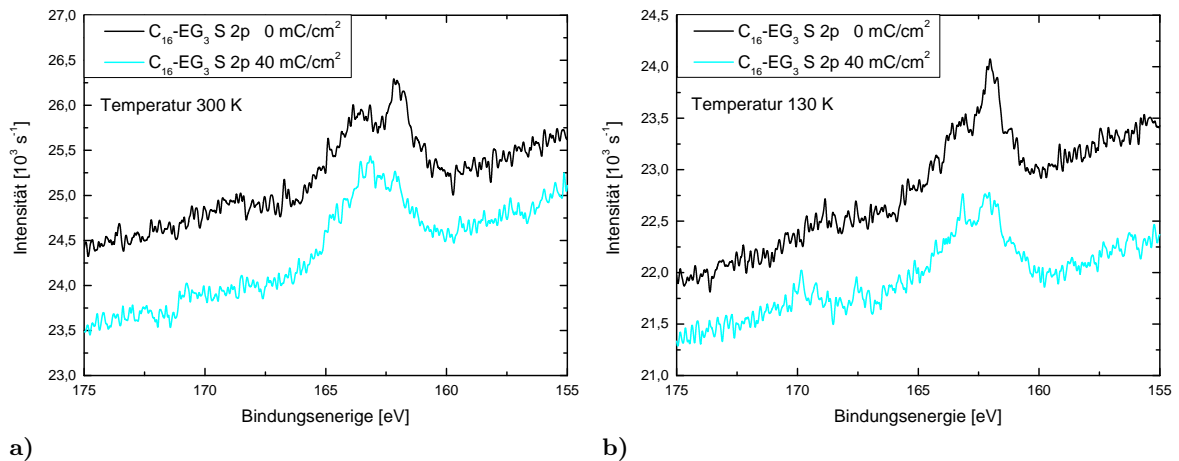
In den XP-Spektren der Hexadecanthiol-(Triethylenglycol)-Ester-SAMs (C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>) (vgl. Abb. 5.1) lassen sich die Signaturen von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel sowie die Gold-Linien des Substrats identifizieren (Abb. 5.6). Die Schichtdicke wurde analog zu den NBPT-Proben zu  $26 \pm 1$  Å bestimmt. Auch diese Schichtdicke verringert sich mit zunehmender Bestrahlungsdosis, allerdings vollzieht sich dieser Prozess wesentlich schneller, wie es für einen aliphatischen SAM auch zu erwarten ist. Bei einer Dosis von  $40 \text{ mC/cm}^2$  ist die Schichtdicke auf  $19 \pm 1$  Å gesunken. Die bei 130 K bestrahlte Probe weist einen deutlich geringeren Verlust an Kohlenstoffintensität auf. Die Schichtdicke sinkt hier von  $24 \pm 1$  Å auf  $21 \pm 1$  Å. Der Kohlenstoffpeak zeigt drei verschiedene Spezies bei 285,2 eV, 286,9 eV und 289,2 eV, die den Bindungen in aliphatischem Kohlenstoff (C1s I, Anteil 66%) und im C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub> (C1s II, Anteil 26% und C1s III, Anteil 7%) zugeordnet werden können (Abb. 5.6). Die Zuordnung der verschiedenen Kohlenstoffspezies ist in Abb. 5.1 gezeigt. Das Ergebnis entspricht recht gut den quantitativen Verhältnissen im Molekül mit 16:6:1 Atomen der jeweiligen Spezies entsprechend 70%, 26% und 4%. Während der C(III)-Peak bereits bei  $10 \text{ mC/cm}^2$  vollständig verschwunden ist und auch der C(II)-Peak bei dieser Dosis stark reduziert ist (Anteil 11%), wird die Spezies C(I) bei 130 K kaum reduziert (Abb. 5.7). Dies deutet darauf hin, dass das Triethylenglycol auch bei dieser Temperatur schnell desorbiert, die Veränderung der aliphatischen Ketten jedoch langsamer verläuft. Die Veränderung des S2p-Dubletts ist ebenfalls sehr deutlich von der Temperatur abhängig: Hier bildet sich ein zweites Dublett bei höheren Bindungsenergien aus, das wie zuvor Sulfiden zugeordnet werden kann und dieser Prozess läuft bei 130 K deutlich langsamer ab (Abb. 5.8).

Durch Kühlung auf ca. 130 K konnte die Abnahme der effektiven Schichtdicke von SAMs unter Elektronenbestrahlung signifikant verringert werden. Auch die Bildung von Sulfid-Spezies aus den Thiolen läuft hier langsamer ab, während die Nitro-Amino-Umwandlung in NBPT eher nicht betroffen zu sein scheint. Auch bei den C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>-SAMs erschien die Bestrahlung

## 5 Resultate und Diskussion



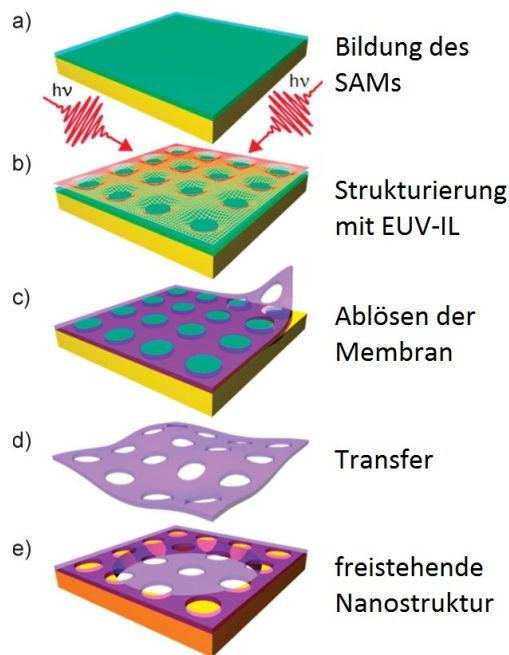
**Abbildung 5.7:** a) C1s-Peaks eines bei Raumtemperatur bestrahlten  $\text{C}_{16}\text{-EG}_3\text{-SAMs}$ . Der C(III)-Peak verschwindet bereits bei einer Dosis von  $10 \text{ mC}/\text{cm}^2$ , während die C(I)-Spezies nur wenig reduziert wird. b) C1s-Signal eines bei 130 K bestrahlten  $\text{C}_{16}\text{-EG}_3\text{-SAMs}$ . Auch hier verschwindet der C(III)-Peak bei der kleinsten Dosis. Der C(I)-Peak ändert sich nicht messbar.



**Abbildung 5.8:** a) Die S2p-Peaks eines bei Raumtemperatur bestrahlten  $\text{C}_{16}\text{-EG}_3\text{-SAMs}$  zeigen nach Bestrahlung S-Spezies höherer Bindungsenergie, die Sulfiden zugeschrieben werden können. b) Bei den S2p-Peaks eines bei 130 K bestrahlten  $\text{C}_{16}\text{-EG}_3\text{-SAMs}$  ist dieser Effekt schwächer ausgeprägt.

### 5.1 Bestrahlung von SAMs bei tiefen Temperaturen

bei tiefen Temperaturen selektiver die Ethylenglycol-Gruppen zu beeinflussen, als dies bei Raumtemperatur der Fall war. Mit diesen unterschiedlichen Auswirkungen der Probenkühlung könnte sich die Möglichkeit ergeben, durch Vernetzung bei niedrigen Temperaturen unerwünschte Prozesse, wie die Desorption von Kohlenstoff, gegenüber erwünschten Prozessen, wie der chemischen Umwandlung von Nitrogruppen in Aminogruppen, zu unterdrücken. Diese Ergebnisse legen nahe, dass die Temperaturabhängigkeit strahlungsinduzierter Prozesse in organischen Materialien nicht nur durch die reduzierte Kinetik auf molekularer Ebene zu erklären ist, sondern dass manche Umwandlungsprozesse bereits bei Temperaturen um 130 K stärker unterdrückt werden als andere.

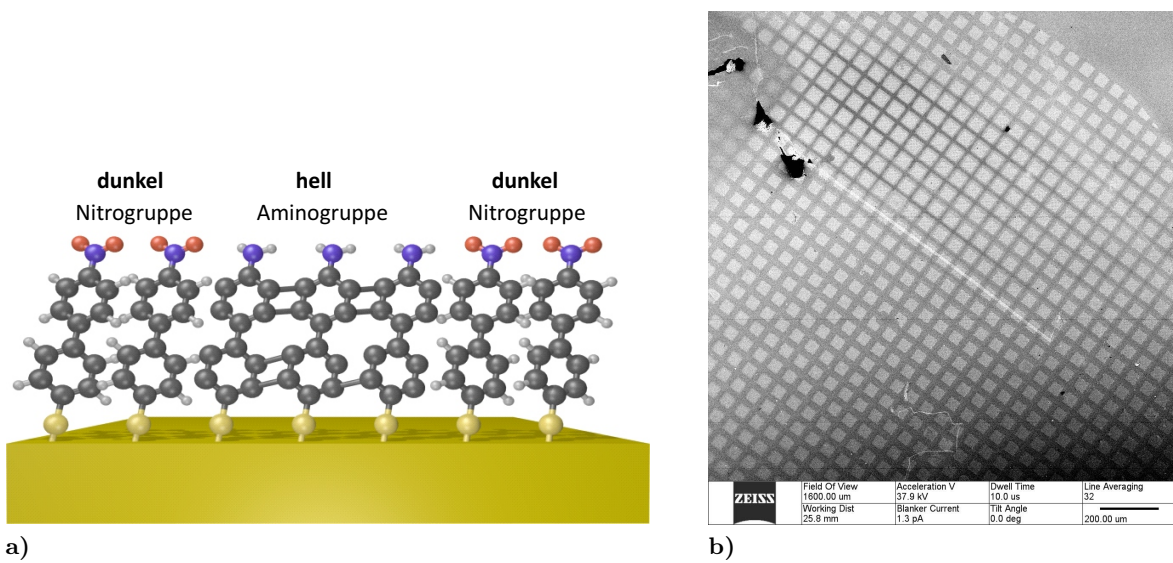


**Abbildung 5.9:** Präparationsschema für die direkte Strukturierung einer Nanomembran. **a)** NBPT-SAM auf Gold. **b)** Erzeugung vernetzter Bereiche im SAM durch EUV-IL. **c)** Stabilisierung der Probe mit einer PMMA-Schicht und Auflösen des Goldsubstrats. **d)** Transfer des Siebs auf ein TEM-Netzchen. **e)** Auflösen der PMMA-Schicht auf dem Zielsubstrat ergibt das Nanosieb [141].

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie

Anwendungen für Kohlenstoff-Nanomembranen und Graphen, wie die Bereiche der Nanofiltration und der Sensorik, erfordern in vielen Fällen eine Nanostrukturierung der hier untersuchten 2D-Materialien. Die EUV-Interferenzlithographie stellt eine neue Möglichkeit dar, Nanostrukturen solcher Materialien herzustellen, die hohe Auflösungen bei gleichzeitig schneller Prozessierung verspricht (vgl. Kap. 3.3). Ein wichtiges Beispiel für freistehende, strukturierte CNMs sind dabei Nanosiebe, also perforierte Membranen mit einer Dicke im Bereich von wenigen Nanometern. Zukünftige Anwendungsgebiete von Nanosieben könnten auch in der chemischen und biochemischen Sensorik liegen, bei der verschiedene Moleküle in Mikrofluidiksystemen separiert werden sollen [6, 139]. Sowohl in der Mikroskopie als auch bei der Filtration sind besonders dünne Nanosiebe etwa aus CNMs von Vorteil. Auch für Interferenzexperimente mit Materiewellen von Molekülen sind besonders dünne Beugungsobjekte von Vorteil, da sie van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den zu beugenden Objekten verringern. Zu diesem Zweck wurden bereits Phthalocyanin-Moleküle (514,54 g/mol) an mit einem fokussierten Ionenstrahl periodisch strukturierten CNMs und Graphen (Periode 88 pm) erfolgreich gebeugt [140]. Bei diesen Experimenten hat sich die Beugung an strukturierter CNM als besonders kontrastreich herausgestellt. Dies wird als Hinweis gewertet, dass die mechanische Wechselwirkung zwischen den Molekülen und solch dünnen Membranen vernachlässigbar klein ist.

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



**Abbildung 5.10:** a) Schema der strukturierten Vernetzung eines SAMs. Im bestrahlten Bereich in der Mitte ist der SAM vernetzt und die Nitrogruppen sind in Aminogruppen umgewandelt. b) HIM-Aufnahme eines bestrahlten SAMs. Als Maske diente ein TEM-Netzchen. Die vernetzten Bereiche erscheinen hier heller als die unvernetzten Bereiche.

Um nanostrukturierte CNMs herzustellen, wurden bereits in einer früheren Arbeit SAMs mit Hilfe der EUV-IL strukturiert bestrahlt [141]. Die Technik der EUV-IL ist im Kapitel 3.3 beschrieben. Durch Bestrahlung von SAMs mit dieser Technik bildet sich zunächst ein Muster vernetzter und unvernetzter Bereiche. Außerdem entstehen durch die Umwandlung der Nitro- in Aminogruppen Bereiche unterschiedlicher chemischer Funktionalisierung, die für spezifische chemische Bindungen in analytischen Anwendungen genutzt werden können [142]. Ein Schema der Vernetzung und Präparation freistehender Nanostrukturen zeigt Abb. 5.9.

Die Charakterisierung erfolgt anschließend an Hand von Aufnahmen in einem Helium-Ionen-Mikroskop, da die Abbildung vernetzter und unvernetzter Bereiche eines SAMs die Vorteile des HIMs besonders gut ausnutzt: Die Oberflächensensitivität sorgt dafür, dass ein Großteil des Signals aus der zu untersuchenden Schicht stammt und der chemische Kontrast zwischen nitro- und aminofunktionalisierter CNM lässt sich im HIM besonders deutlich nachweisen. Um die Art des Kontrasts zu verstehen, wurde in einem Vorexperiment ein SAM unter Verwendung eines TEM-Netzchens als Maske direkt mit Elektronen bestrahlt. Es zeigt sich, dass die vernetzten Bereiche hell und die unvernetzten Bereiche dunkler erscheinen (Abb. 5.10). Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Erkenntnissen aus [143]. Da die Packungsdichte der Atome in der CNM gegenüber dem SAM herabgesetzt ist, ist hier auch eine geringere Streuung der SE aus dem Substrat zu erwarten. Weiterhin wird auch die Nitrogruppe zu einer Aminogruppe reduziert, die pro Molekül ebenfalls weniger Masse besitzt, so dass noch weniger SE diffus gestreut werden. Diese Erklärungen machen den beobachteten Kontrast qualitativ plausibel.

Im Folgenden schließen sich zunächst die Strukturen an, die durch Direktbelichtung in NBPT-SAMs entstanden sind. Dabei wird der SAM direkt durch die einfallende EUV-Strahlung lokal vernetzt. Dadurch ist kein zusätzlicher Prozessschritt notwendig, in dem ein Photoresist aufge-

## 5 Resultate und Diskussion

Name	Beschreibung	Strukturgröße (hp auf Probe)	Dosis Direktstrukturierung	Dosis Photoresist
Maske 71	Punkte, Gitter und Linien	1D 100 nm, 2D 140 x 145 nm	1D 200 J, 2D 80 J	1D 200 mJ, 2D 80 mJ
Maske 73	Punkte, Gitter und Linien	1D 100 nm, 2D 140 x 145 nm	1D 200 J, 2D 80 J	1D 200 mJ, 2D 80 mJ
Maske 314	Punkte	45 x 50 nm	150 J	100 mJ
Maske 355	Punkte und Linien	2D 350 x 354 nm und 177 x 180 nm 1D 250 nm und 125 nm	80 J	1D 50 mJ, 2D 20 mJ
Maske 402	Punkte	200 x 225 nm	50 J	30 mJ
Maske 461d	Linien	12,5 - 50 nm	nicht erfolgreich	1300 mJ in HSQ
Maske 472	Punkte	45 x 50 nm	150 J	180 mJ

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die verwendeten Interferenzmasken mit empirisch bestimmten Belichtungsdosen.

bracht und strukturiert wird, dessen Struktur dann in eine darunterliegende CNM übertragen werden soll. Allerdings sind für diese Direktstrukturierung hohe Belichtungsdosen notwendig, die entsprechend lange Belichtungszeiten erforderlich machen. Im darauf folgenden Kapitel sind die Strukturierung von CNMs und Graphen unter Verwendung von Photoresist beschrieben. Auf Grund kürzerer Belichtungszeiten sollten mit dieser Methode höhere Auflösung bzw. genauer definierte Strukturen erreichbar sein.

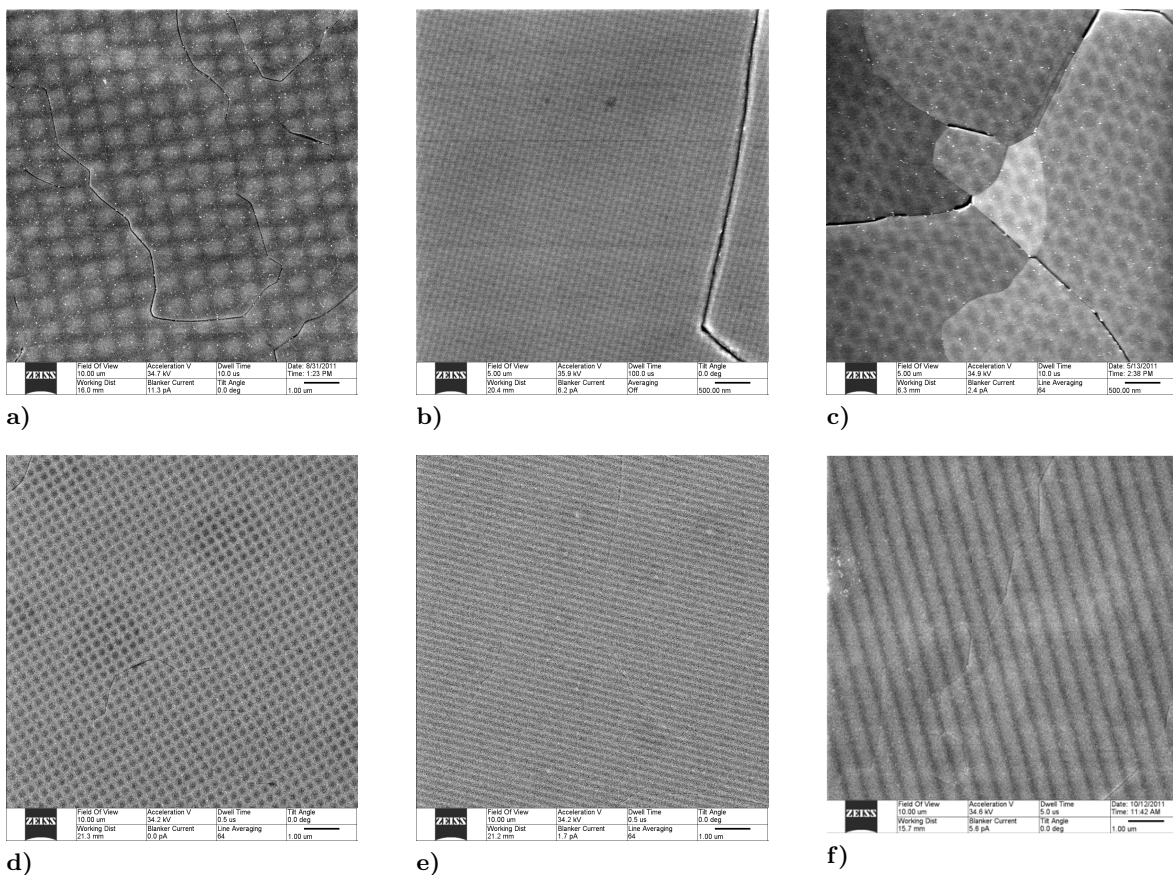
Die bei der direkten Strukturierung erreichbare Auflösung ist auf etwa 40 nm beschränkt, da, abhängig von der Effizienz der verwendeten Maske, Bestrahlungsdosen von etwa  $100 \text{ J/cm}^2$  notwendig sind. Die Auflösungsbeschränkung ergibt sich dann durch die notwendige Bestrahlungszeit von bis zu 60 Minuten und die mechanische Stabilität der Probenaufnahme. Die höchsten Auflösungen von 40 nm wurden hierbei durch eine Kontaktbelichtung erreicht, bei welcher der Maskenträger gegen die Probe gedrückt wird. Die Größen werden mit den Abkürzungen  $p$  (engl. *pitch* = *Periode*) und  $hp$  (engl. *half-pitch* = *Strukturgröße*) bezeichnet. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse dieser direkten Strukturierung vorgestellt. Hauptsächliches Ziel der Arbeit war es jedoch, durch die Verwendung von etablierten Photoresisten höhere Auflösungen im Bereich der maximalen Auflösung der EUV-IL (unter 10 nm) und definiertere Strukturen bei kürzerer Belichtungszeit zu erhalten. Diese Ergebnisse werden im Anschluss an die Direktstrukturierung diskutiert.

### 5.2.1 Direktstrukturierung von SAMs

Die Abb. 5.9 zeigt schematisch die Strukturierung eines SAMs und die Präparation eines Nanosiebs durch anschließenden Transfer auf ein TEM-Netzchen und die Abb. 5.10 a illustriert die Entstehung des doppelten Kontrasts durch Vernetzung und chemische Veränderung.

Die Verwendung von Zwei-, Vier- und Sechsstrahlmasken sowie von Kombinationen erlaubte es, Muster aus Punkten, Gittern und Linien mit Strukturgrößen von 40 - 350 nm mit dieser Technik zu erzeugen. Die verwendeten Masken sind in der Tabelle 5.1 aufgeführt. Um die korrekte Bestrahlungsdosis für die jeweiligen Masken zu finden, wurden jeweils Dosisreihen angefertigt und die Strukturgröße im HIM durch ein Linienprofil in den HIM-Bildern be-

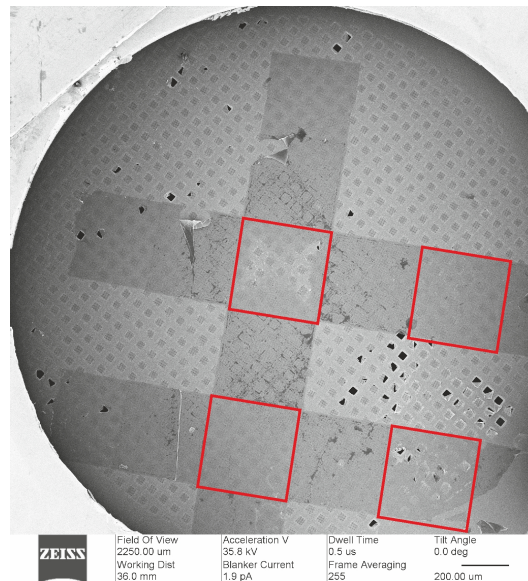
## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



**Abbildung 5.11:** HIM-Aufnahmen von chemischem Kontrast in durch EUV-IL direkt strukturierten NBPT-SAMs. In manchen Aufnahmen (b-c) zeigen sich Korngrenzen des Goldsubstrats als tiefe, dunkle Linien. Die begrenzte Genauigkeit dieser Vernetzungsmethode wird in allen Aufnahmen durch unscharfe Übergänge deutlich. Es wurden Punktmuster a)-b), Gitter c)-d) und Linienstrukturen e) direkt in NBPT geschrieben: a) hp nominell 350 x 354 nm, hp gemessen  $355 \pm 5$  nm b) hp nominell 45 x 50 nm, hp gemessen  $58 \pm 5$  nm c) hp nominell 140 x 145 nm, hp gemessen  $140 \pm 5$  nm d) hp nominell 140 x 145 nm, hp gemessen  $150 \pm 5$  nm e) hp nominell 100 nm, hp gemessen  $90 \pm 10$  nm, f) Linien, hp nominell 250 nm, hp gemessen  $250 \pm 10$  nm, Bestrahlungsdosen von 60-300 J/cm<sup>2</sup>

stimmt. In einigen Fällen, insbesondere bei schwächerem Kontrast in den Aufnahmen, hat es sich auch als hilfreich erwiesen, Fouriertransformierte der Bilder zu betrachten und die Periode daraus zu bestimmen. Die Bestimmung der Strukturgröße war für die Direktstrukturierung auf Grund der höheren notwendigen Dosen und der dadurch wesentlich unschärferen Muster schwieriger als für die in Photoresist erzeugten Strukturen, weshalb ein Beispiel für eine Dosisreihe im anschließenden Abschnitt über die Muster in Photoresist gezeigt wird. Die Abb. 5.11 zeigt Beispiele für Punktmuster, Gitter und Linien die auf diese Weise direkt in SAMs geschrieben wurden.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die SAM-Schichten direkt als eine Art negativer Photoresist genutzt werden können und es erlauben, strukturierte Membranen zu präparieren ohne einen weiteren Photoresist zu verwenden. Der Nachteil liegt hierbei in den notwendigen hohen Bestrahlungsdosen von einigen 10 J/cm<sup>2</sup>, die bei der EUV-Interferenzlithographie auf Grund der



**Abbildung 5.12:** Übertrag des Designs der Maske 73 auf TEM-Netzchen. Die mit CNM bedeckten Bereiche sind deutlich zu erkennen und der Transfer gelingt praktisch vollständig. Das Layout beinhaltet Nanostrukturen aus Punkten, Linien und gekreuzten Linien. Die strukturierten Bereiche sind rot hervorgehoben.

begrenzten mechanischen Stabilität Auflösungen von minimal etwa 40 nm bei Belichtungszeiten von typischerweise 30-45 min. erlauben. Darüber hinaus sind die erzeugten Strukturen mit einer technisch bisher unumgänglichen Unschärfe behaftet. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, dass die Vernetzung des SAMs an den Rändern unvollständig erfolgt. Die einfallende EUV-Strahlung weist eine sinusförmige Intensitätsverteilung auf und somit fällt die Dosis an den Rändern der Struktur graduell ab. Dies zeigt sich auch darin, dass die Unschärfe der erzeugten Strukturen, abgesehen von den kleinsten Strukturen, von ihrer Strukturgröße weitgehend unabhängig ist. Photoresiste sind hingegen für eine bestimmte Belichtungs-dosis optimiert und sollten daher deutlich schärfere Übergänge ermöglichen, was im Kap. 5.2.2 genauer untersucht wird.

### Präparation freistehender Nanostrukturen in CNMs durch Direktstrukturierung von SAMs

Die hohe mechanische Stabilität der quervernetzten Monolagen kann jetzt ausgenutzt werden, um sie vom ursprünglichen Goldsubstrat abzulösen und auf ein löchriges Substrat, wie etwa ein TEM-Netzchen, zu transferieren. Die Belichtung mit einem Muster aus gekreuzten Linien durch EUV-IL kann zur Herstellung einer perforierten Membran (Nanosieb) genutzt werden (vgl. Kap. 4.3). Als TEM-Netzchen werden solche mit regulären Löchern von 1  $\mu\text{m}$  oder 2  $\mu\text{m}$  Durchmesser und Netzchen mit irregulären Löchern (sog. *lacey carbon*) verwendet. Ein Schema dieser Technik zeigt Abb. 5.9. Mit dieser Technik ist es möglich, die komplette Membran in der Form, wie sie sich durch das Layout der Maske ergibt, zu transferieren. Als Beispiel ist in Abb. 5.12 der erfolgreiche Transfer des Layouts von Maske 73 gezeigt. Diese Maske kombiniert Punkte, Linien und gekreuzte Linien in einer Maske und ihr Layout wurde

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie

in Abb. 3.9 dargestellt. Dementsprechend konnten hier drei Streifen aus CNM auf das TEM-Netzchen übertragen werden, die vier quadratische, nanostrukturierte Flächen beinhalten. Diese Flächen sind in Abb. 5.12 hervorgehoben.

Nanosiebe mit nominellen Strukturgrößen von 45 x 50 nm und 100 x 113 nm zeigt Abb. 5.13. Diese Proben sind aus strukturierter CNM auf Gold entstanden, wie sie in Abb. 5.11 b und Abb. 5.11 d gezeigt sind. Sie sind mit Masken erzeugt worden, mit denen gekreuzte Linien belichtet werden. Die Nanostrukturen von 45 x 50 nm nomineller Strukturgröße sind die kleinsten, die durch die direkte Belichtung entstanden sind. Hier ist bereits zu erkennen, dass die Periodizität auf Grund der langen notwendigen Belichtungszeiten nicht perfekt ausgeprägt ist. Die Löcher weisen unterschiedliche Größen auf und die Membran trennt sich in einer Richtung bevorzugt auf, wodurch Löcher von bis zu 150 nm Breite entstehen (roter Pfeil in Abb. 5.13). Die Ursache für diese Anisotropie ist dabei darin zu sehen, dass die verwendeten Masken beim Ätzen der Chromschicht eine Vorzugsrichtung erhalten. Die Größe der intakten Löcher wurde vermessen und beträgt  $50 \pm 15$  nm. Hier zeigt sich, dass die nominelle Lochgröße zwar erreicht wird, jedoch eine deutliche Streuung um den Mittelwert besteht.

Freistehend präparierte Linienstrukturen sind in Abb. 5.14 zu sehen. Hier ist die Breite im freistehenden Bereich mit  $25 \pm 5$  nm deutlich gegenüber der Breite auf dem Substrat von  $100 \pm 10$  nm reduziert. Daran lässt sich erkennen, dass die Membran unter einer großen internen Spannung steht. Diese Spannung kann zum einen während des Vernetzungsprozesses entstehen, da die Moleküle dabei ungeordnet werden. Zum anderen ist die Membran während des Transfers mit einer PMMA-Schicht verbunden, die sich beim notwendigen Heizschritt und beim Transfer mechanisch anders verhält als die unterliegende CNM und somit ebenfalls Spannungen in der Membran erzeugen kann. Weiterhin zeigt Abb. 5.14 b ein Beispiel für einen Nanofaden, der vom bilderzeugenden He-Strahl zerrissen wurde und während der Bildaufnahme hin und her schwingt. Dies ist ein weiterer Beleg für die interne Spannung in solch einem Nanofaden.

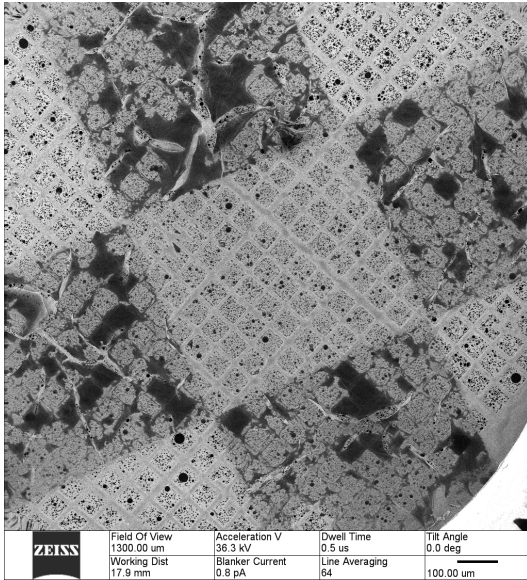
Bei dem Prozess der Direktstrukturierung ist es besonders gut möglich, durch passende Wahl der Belichtungszeit im Rahmen einer Dosisreihe Einfluss auf die Porengröße in den Sieben zu nehmen. Abb. 5.15 zeigt ein Beispiel für eine Dosisreihe, bei der die Porengröße von Sieben, die alle mit der gleichen Maske belichtet wurden, schrittweise verringert wurde. In Abb. 5.15 a erzeugt eine Dosis von  $50 \text{ J/cm}^2$  Löcher mit einer durchschnittlichen Größe von 200 nm. Bei der höheren Dosis von  $100 \text{ J/cm}^2$  in Abb. 5.15 b ist sie bereits auf durchschnittlich 75 nm und in der Abb. 5.15 c bei  $150 \text{ J/cm}^2$  schließlich auf 25 nm verkleinert. Hierbei ist zu beachten, dass bei der Direktstrukturierung diese durchschnittlichen Porengrößen starke Streuungen um den angegebenen Mittelwert aufweisen.

### 5.2.2 Nanostrukturierung von CNMs unter Verwendung von Photoresist

Da für die direkte Strukturierung von SAMs hohe Belichtungs Dosen notwendig sind und der Strukturübertrag dadurch sowohl unvermeidliche Unschärfen aufweist, als auch in der Auflösung auf etwa 40 nm begrenzt ist, wird im Folgenden untersucht, wie sich Photoresiste eignen, um CNMs zu strukturieren. Mit den dadurch kürzeren notwendigen Belichtungszeiten sollten sich Strukturen mit präziserer Periodizität und Auflösung erzeugen lassen.

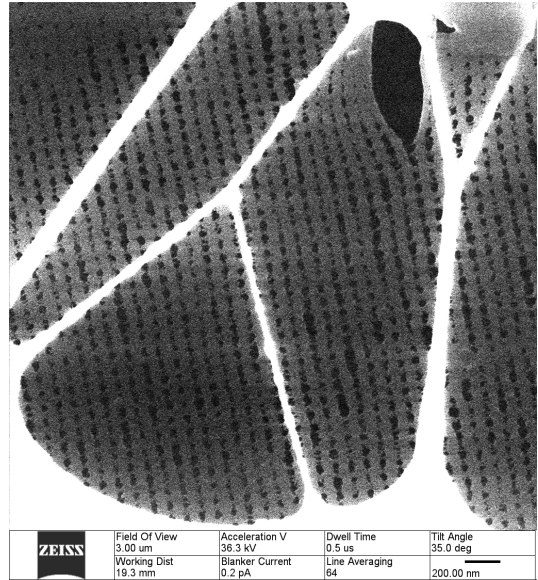
Die notwendigen Prozessschritte für die Nanostrukturierung mit Photoresist zeigt Abb. 5.16.

Direktstrukturierung



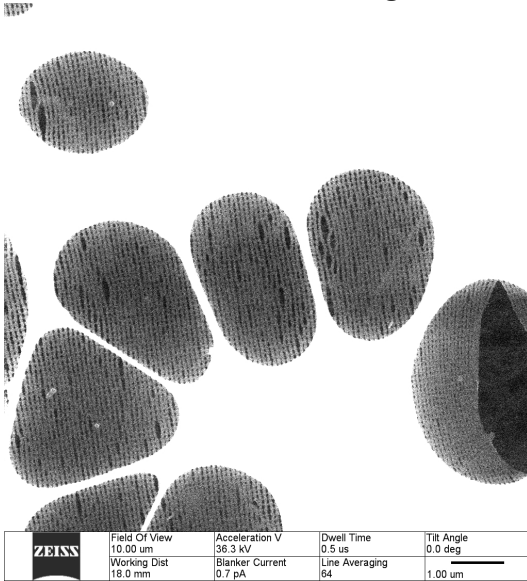
a) 2D-Nanostruktur, hp 100 x 113 nm,  
Maske 73, Belichtungs-dosis 280 J/cm<sup>2</sup>

Direktstrukturierung



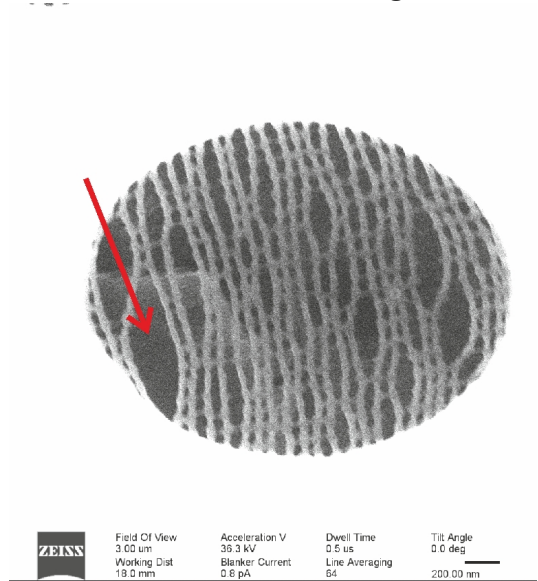
b) Vergrößerung von a)

Direktstrukturierung



c) 2D-Nanostruktur, hp 45 x 50 nm, Maske 472,  
Belichtungs-dosis 150 J/cm<sup>2</sup>

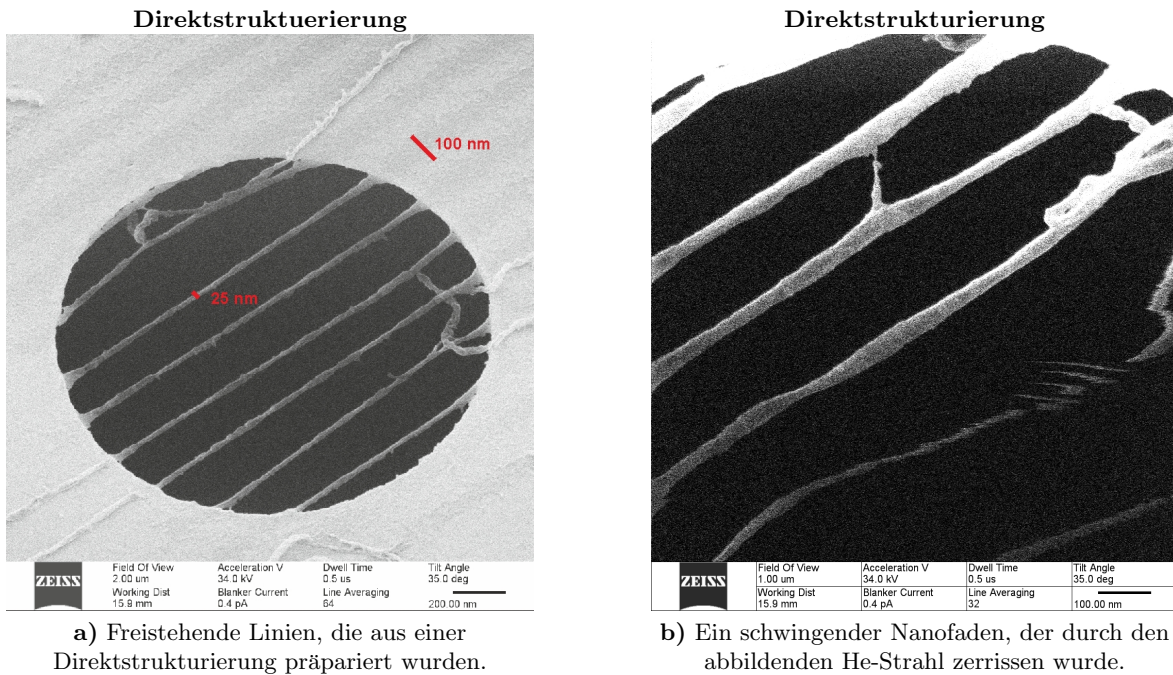
Direktstrukturierung



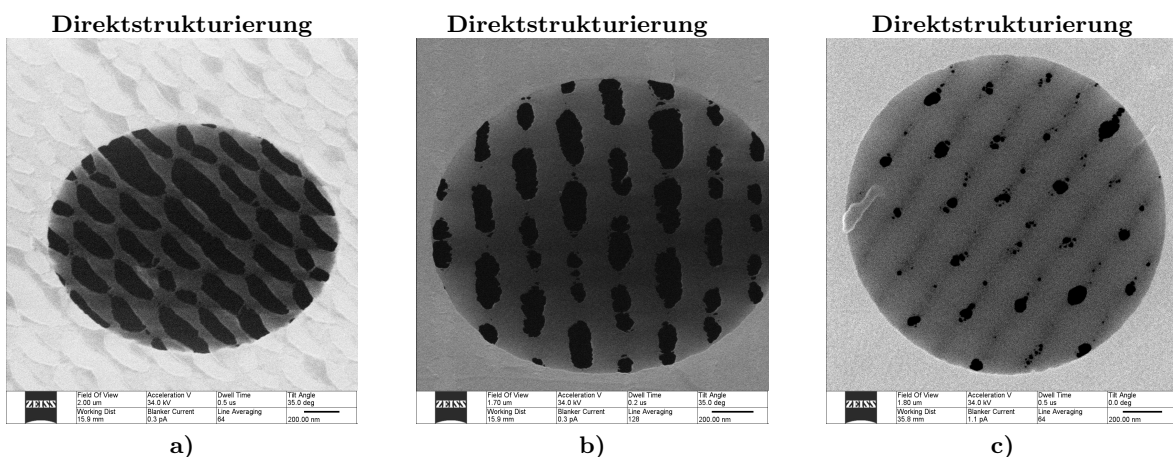
d) Vergrößerung von c)

**Abbildung 5.13:** Strukturierte CNM auf TEM-Netzchen mit nomineller Größe von 100 x 113 nm (a-b) und weitere Nanosiebe mit nominellen Lochgrößen von 45 x 50 nm (c-d). Die langen Belichtungszeiten führen zu einer unregelmäßigen Periodizität und stellenweise sind die Strukturen auch so verletzt, dass größere Poren von bis zu 150 nm Breite entstehen (roter Pfeil).

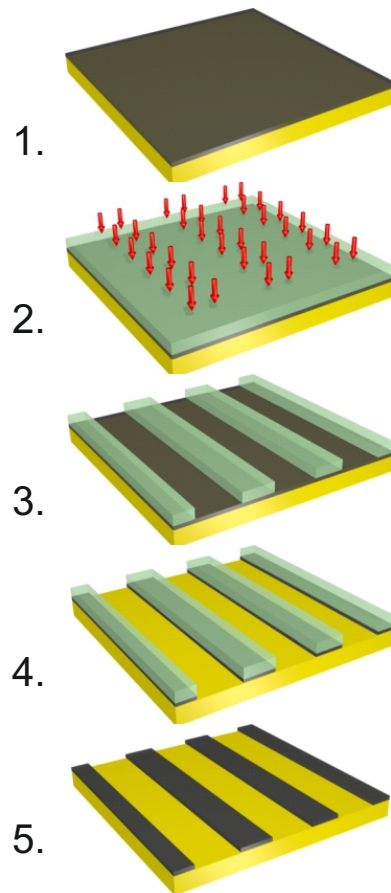
## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



**Abbildung 5.14:** a) Freistehende, durch Direktstrukturierung präparierte Linienstrukturen. Die Linien sind durch mechanische Spannung im Material als freistehende Membran deutlich schmäler als auf dem Substrat. Breite nominell 100 nm, Breite gemessen auf Substrat  $100 \pm 10$  nm, Breite freistehend  $25 \pm 5$  nm (Maske 71, Belichtungs-dosis  $50 \text{ J/cm}^2$ ). b) Die Bestrahlung mit den bildgebenden He-Ionen reicht aus, um einen Nanofaden zu zerreissen, der anschließend während der Abbildung schwingt. Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf eine interne Spannung im Faden.

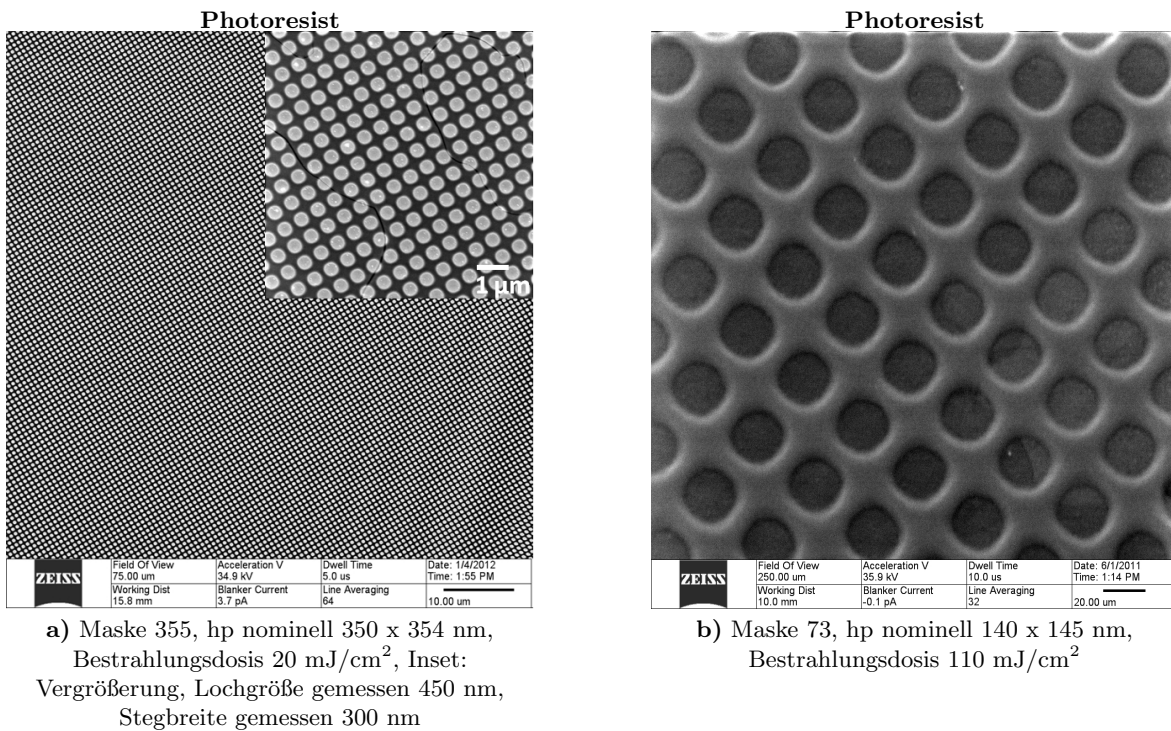


**Abbildung 5.15:** Siebe, die mit der gleichen Maske mit Dosen von a)  $50 \text{ J/cm}^2$ , b)  $100 \text{ J/cm}^2$  und c)  $150 \text{ J/cm}^2$  belichtet wurden. Die Porengröße ist dadurch in einem bestimmten Bereich wählbar. Hier sinkt sie von durchschnittlich 200 nm auf durchschnittlich 25 nm (Maske 71, nominell  $140 \times 145 \text{ nm}$ ).



**Abbildung 5.16:** Schematische Darstellung des Strukturübertrags: Auf die Membran bzw. das Graphen (schwarz) auf einem Substrat (Gold) wird Photoresist (grün) durch Rotationsbeschichtung aufgebracht und mit dem Interferenzmuster belichtet (1-2). Anschließend wird der Photoresist entwickelt (3) und die Struktur durch Reaktives Ionenätzen in die darunterliegende Schicht übertragen (4). Im letzten Schritt wird der Photoresist schließlich aufgelöst (5).

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie

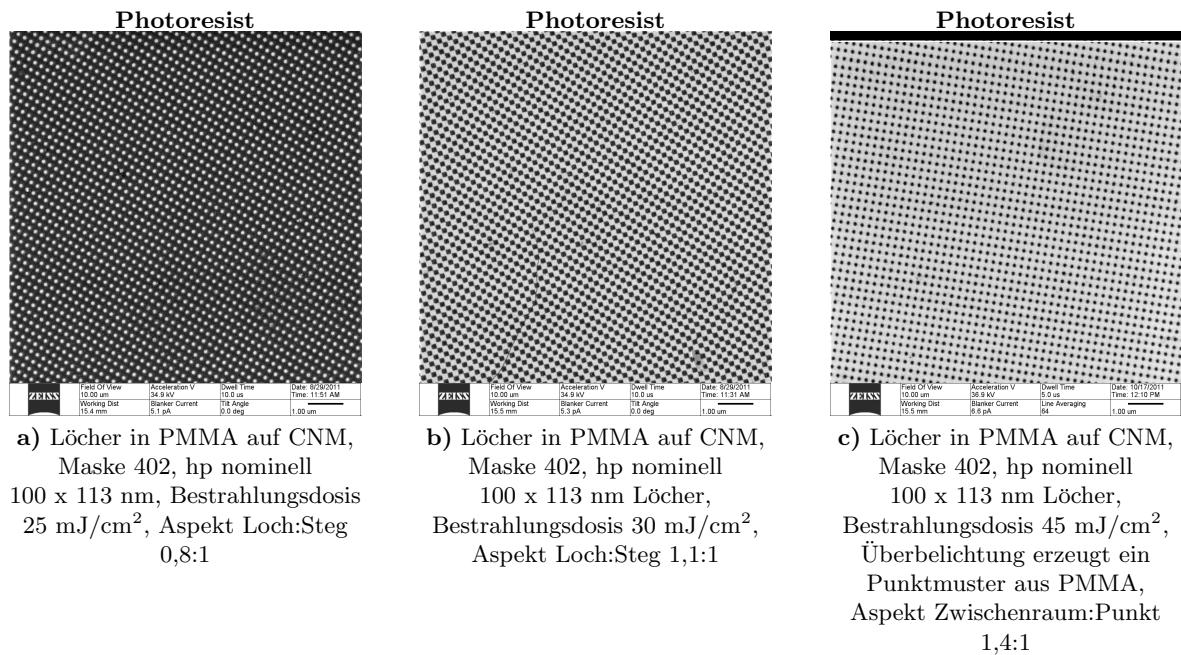


**Abbildung 5.17:** Lochmuster in PMMA auf CNM. Es lassen sich große Flächen defektfrei entwickeln (a).

Zuerst wird ein Photoresist durch Rotationsbeschichtung auf die Probe gebracht und anschließend auf der Probe mit dem Interferenzmuster bestrahlt. Danach wird der Photoresist entwickelt und die Struktur durch Reaktives Ionenätzen in die darunterliegende Schicht übertragen. Im letzten Schritt wird der Photoresist aufgelöst. Verschiedene Beispiele für Strukturen in Photoresist zeigen Abb. 5.17 und 5.18.

Als Photoresiste wurden *Polymethylmethacrylat* (PMMA) (ein sog. Positivlack, bei dem die belichteten Bereiche zersetzt werden) oder *hydrogen silsesquioxane* (HSQ) (ein Negativlack, bei dem die belichteten Bereiche erhalten bleiben) verwendet. Das PMMA hatte ein Molekulargewicht von 600 kDa (Alresist, AR-P 661.09, 1:6 verdünnt mit Chlorbenzol) und wurde nach der Beschichtung bei 3000 min<sup>-1</sup> für 60 s bei 150°C geheizt. Das HSQ (XR-1541, Dow Croning) wurde durch Rotationsbeschichtung bei 5000 min<sup>-1</sup> aufgebracht, nicht geheizt und ergibt bei dieser Präparation eine etwa 35 nm dicke Schicht. Diese Photoresiste sind für geringe Bestrahlungsdosen im Bereich von etwa 20 mJ (PMMA, effiziente Maske) bis 2000 mJ (HSQ, wenig effiziente Maske) optimiert. Dosen in diesem Bereich können mit Belichtungszeiten von ca. 1-100 s erreicht werden. Mittels EUV-IL und ähnlichen Photoresisten wurden bereits Proben mit Strukturgrößen von 7 nm hergestellt [107, 108].

Die Entwicklung des Photoresists erfolgt anschließend durch Einlegen in eine Entwicklerlösung. Bei PMMA wird dafür *Methylisobutylketon* (MIBK) bei einer Entwicklungszeit von 45 s verwendet. Die HSQ-Schichten werden in einer Lösung von 25% *Tetramethylammoniumhydroxid* (TMAH) entwickelt, die mit ihrer stark basischen Eigenschaft unbestrahltes HSQ in 60 s in einem Ätzprozess entfernt. Für einzelne Proben wurde auch der kommerziell erhältliche, auf Natriumtetraborat basierende Entwickler *Microposit 351* (Shipley) ebenfalls bei 60 s



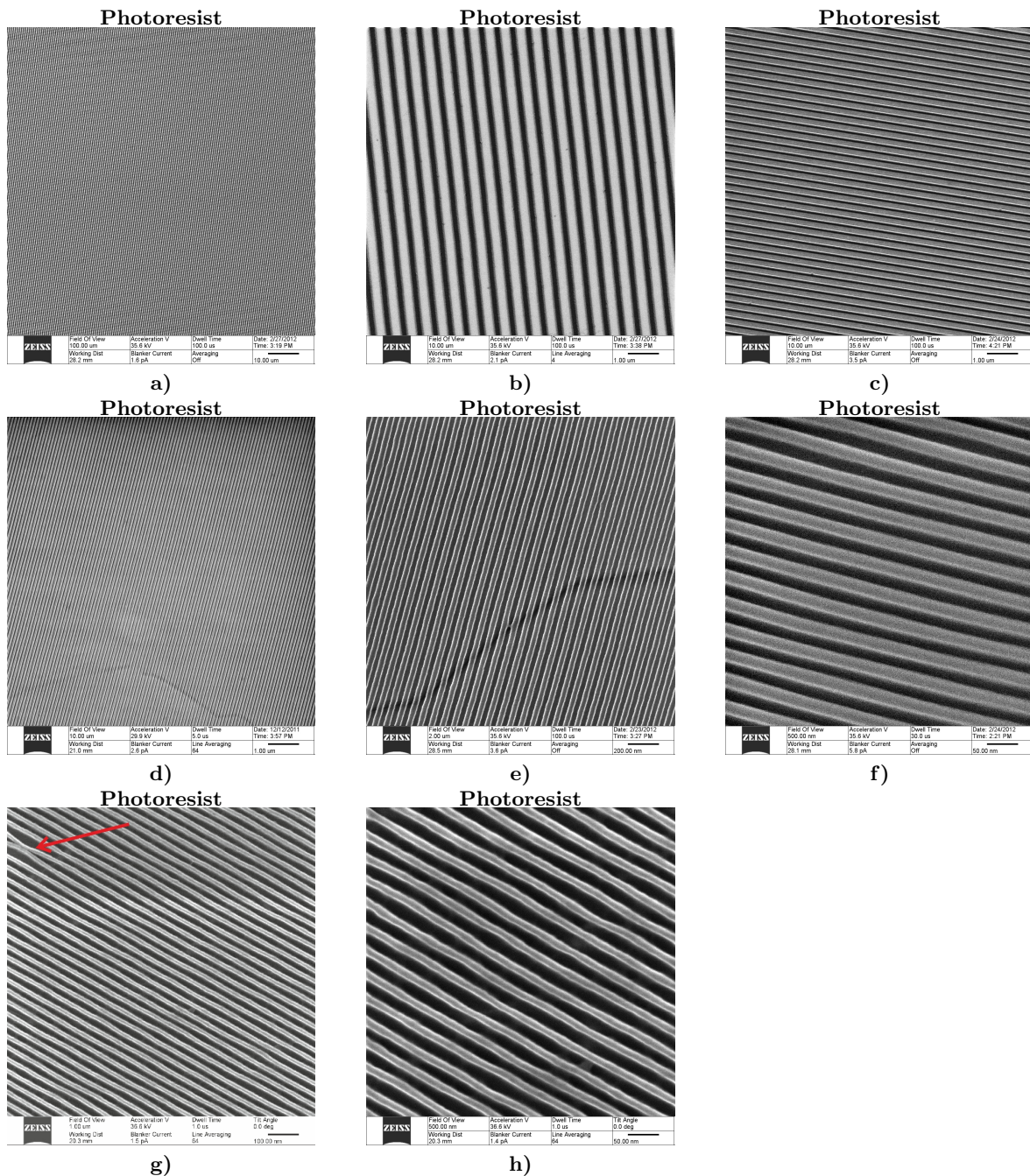
**Abbildung 5.18:** Weitere Loch- und Punktmuster in Photoresist: Mit Belichtung einer Dosisreihe lässt sich das Aspektverhältnis zwischen Loch und Steg bzw. Punkt und Zwischenraum einstellen und die optimalen Dosen für beide Muster bestimmen. Alle Muster wurden hier mit der gleichen Maske erzeugt. Durch Verwendung höherer Bestrahlungsdosen lässt sich eine Kontrastumkehr erreichen.

Entwicklungszeit verwendet. Eine Serie verschiedener Auflösungen bei diversen Linienstrukturen zeigt Abb. 5.19. 35 nm, 20 nm und 16 nm Strukturgröße wurden hier in HSQ, alle anderen Strukturgrößen in PMMA geschrieben, wobei die nominelle Linienbreite von 16 nm der höchsten Auflösung entspricht, die im Rahmen dieser Arbeit realisiert wurde. Höhere Auflösungen würden eine aufwändigere Vorbereitung der Photoresistschichten erfordern, die mechanische Ungenauigkeiten wie beispielsweise *pattern collapse* vermeiden. Solche Versuche wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen.

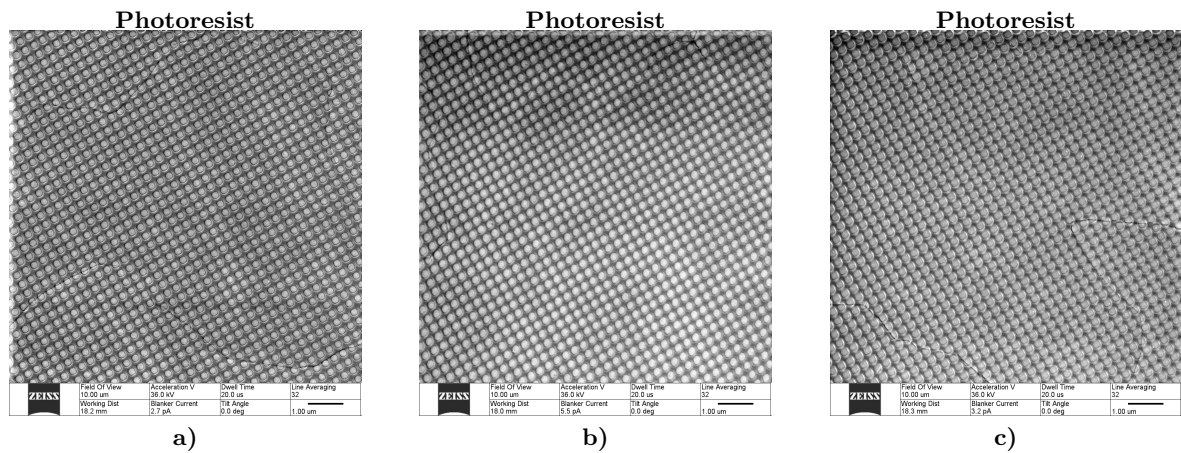
Auch bei den Belichtungen mit Photoresist ist es notwendig, durch Herstellung und Abbildung einer Dosisreihe die jeweilige Dosis mit einer optimierten mittleren Strukturgröße zu bestimmen. Ein Beispiel für eine solche Dosisreihe zeigt Abb. 5.20 und eine Übersicht über die notwendigen Dosen für alle verwendeten Masken gibt Tab. 5.1. Hieran lässt sich der Gewinn an Belichtungszeit ablesen, der zur erreichbaren Auflösung und Schärfe der erzeugten Strukturen maßgeblich beiträgt. Beispiele für auf diese Weise erzeugte Punkt- und Lochmuster zeigen Abb. 5.17-5.18. Dabei lassen sich die Aspektverhältnisse durch die Belichtungs-dosis einstellen und eine optimale Dosis für jedes Muster bestimmen. Mit geeigneten Masken ist es außerdem möglich, durch Änderung der Dosis, mit der gleichen Maske eine Kontrastumkehr in dem Sinn zu erreichen, dass bei geringer Dosis Löcher im Photoresist entstehen, während bei höherer Dosis Punkte bestehen bleiben (Abb. 5.18).

Auch der im HIM-Bild entstehende Kontrast ist nicht immer gleich, sondern von den Aufnahmebedingungen, insbesondere von der He-Ionendosis, abhängig. Abb. 5.21 zeigt zwei Bilder der gleichen Probe, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden. Lediglich die Grö-

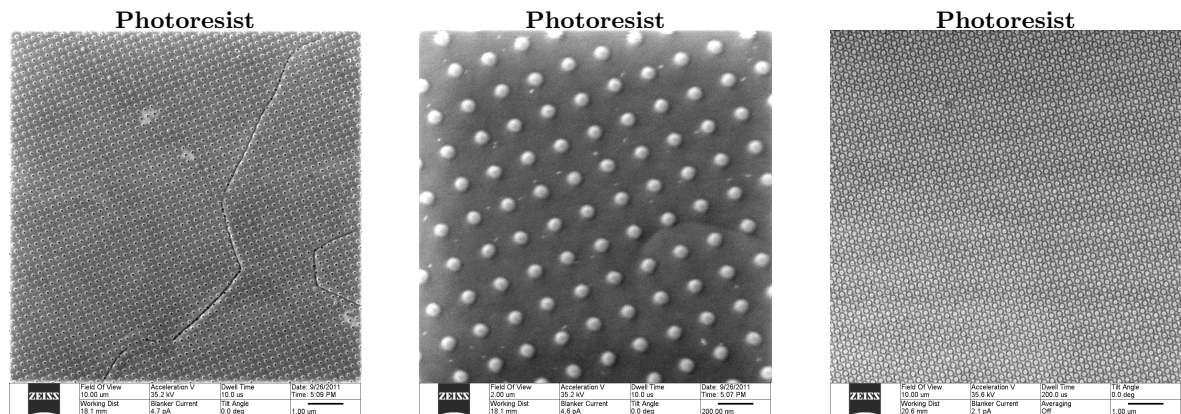
## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



**Abbildung 5.19:** Linien in Photoresist auf CNM: a) Linien in PMMA auf CNM, hp nominell 250 nm, Maske 355, Bildgröße 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ , Bestrahlungsdosis 100  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Es lassen sich große Flächen defektfrei entwickeln. b) Vergrößerung von a), Aspekt Resist:CNM 0,9:1 c) Linien in PMMA auf CNM, hp nominell 125 nm, Maske 355, Belichtungsdosis 70 mJ, Aspekt Resist:CNM 0,8:1. d) Linien in HSQ auf CNM, hp nominell 50 nm, Maske 461d, Belichtungsdosis 900 mJ, Aspekt Resist:CNM 0,7:1. e) Linien in HSQ auf CNM, hp nominell 35 nm, Maske 461d, Belichtungsdosis 3000 mJ, Aspekt Resist:CNM 1,1:1. f) Linien in HSQ auf CNM, hp nominell 20 nm, Maske 491, Belichtungsdosis 5100 mJ, Aspekt Resist:CNM 1:1. g)-h) Linien in HSQ auf CNM, hp nominell 16 nm, Maske 491, Belichtungsdosis 6200 mJ, Aspekt Resist:CNM 1:1. Die kleinsten realisierten Linienmuster haben eine Strukturgröße von 16 nm und wurden in HSQ geschrieben. Hierbei fällt ein Kontrastumkehr zu den vorhergehenden Proben auf. Bei diesen höchsten Auflösungen ist ein beginnender *pattern collapse* (roter Pfeil in g) zu erkennen.



**Abbildung 5.20:** Abhängigkeit der Lochgröße von der Belichtungs dosis: a)  $80 \text{ mJ/cm}^2$ , Aspekt Loch:Steg 1:1 b)  $100 \text{ mJ/cm}^2$ , Aspekt Loch:Steg 1:1,4 c)  $120 \text{ mJ/cm}^2$ , Aspekt Loch:Steg 1,9:1

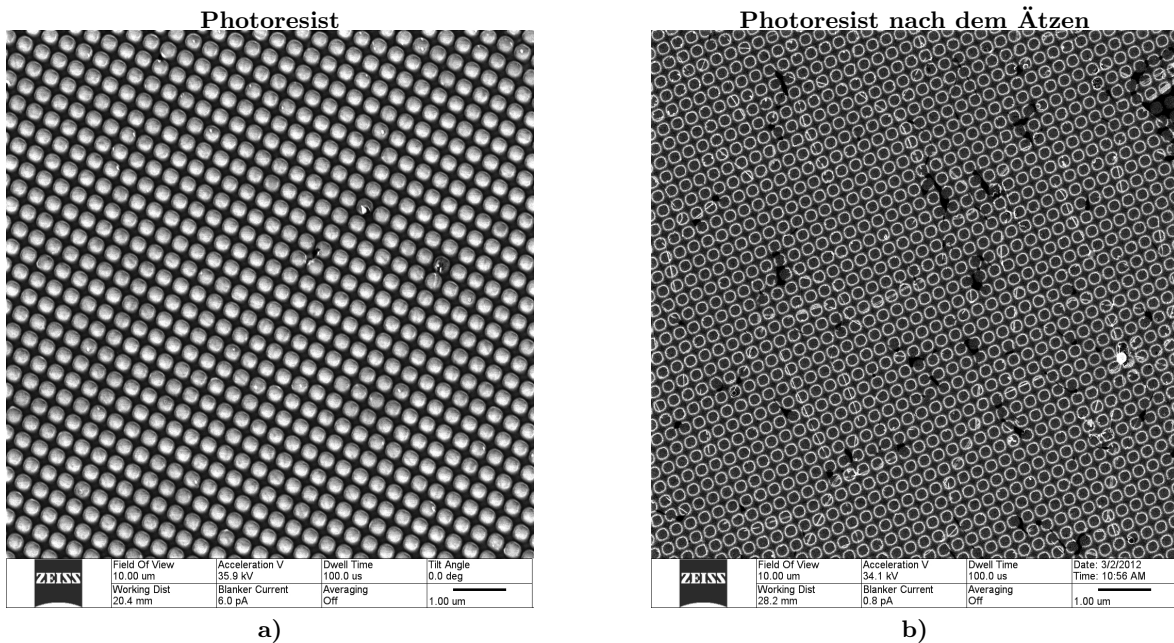


**a)** Punktmuster aus PMMA auf CNM, hp nominell  $45 \times 50 \text{ nm}$ , Bestrahlungsdosis  $120 \text{ mJ/cm}^2$ , Aspekt Zwischenraum:Punkt 1,5:1, Punkte mit dunklem Kontrast

**b)** Vergrößerung von a), Punkte mit hellem Kontrast

**c)** hexagonales Muster in HSQ, hp nominell  $100 \text{ nm}$ , Bestrahlungsdosis  $2000 \text{ mJ/cm}^2$

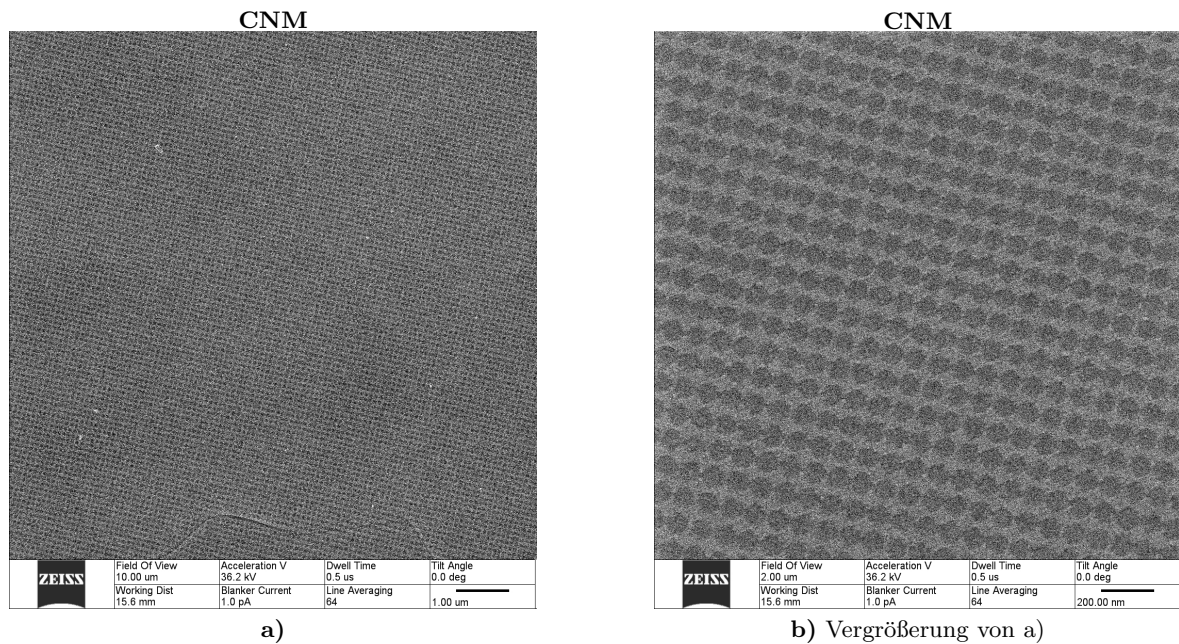
**Abbildung 5.21:** a)-b) Punktmuster in PMMA auf CNM und c) ein hexagonales Muster in PMMA auf CNM. Obwohl die verwendeten Photoresiste in den HIM-Aufnahmen auf Grund ihrer isolierenden Eigenschaft in der Regel dunkel erscheinen, hängt der genaue Kontrast von den Aufnahmeparametern ab. a)-b) zeigen zwei Aufnahmen der gleichen Probe mit unterschiedlicher Vergrößerung, bei der der Resist einmal dunkel und einmal hell erscheint.



**Abbildung 5.22:** Deutlicher Kontrastunterschied im HIM durch das Ionenätzen an einer Graphenprobe: **a)** Vor dem Ätzen erscheint das Graphen auf Siliziumdioxid hell und die PMMA-Schicht dunkel. **b)** Danach ist der Kontrast zwischen Photoresist und Substrat wesentlich geringer. Die Übergänge sind jedoch durch helle ringförmige Bereiche zu erkennen, in denen das Graphen bestehen geblieben ist. Außerdem sind Defekte und Doppellagen im Graphen hier als unregelmäßige Strukturen deutlich zu erkennen.

ße des Bildausschnitts wurde geändert. Bei  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  Bildgröße erscheinen die Punkte dunkler als das Substrat, während sie bei  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  Bildgröße hell erscheinen. Die Ursache hierfür ist darin zu sehen, dass die He-Ionen-Dosis pro Struktur bei geringerer Bildgröße deutlich ansteigt und sich der Grad der Aufladung gegenüber dem Substrat somit verändert.

Die Strukturen im Photoresist werden anschließend durch *Reaktives Ionenätzen (RIE)* in die darunterliegende CNM übertragen. Dazu werden die Proben 60 s einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Durch Testen der Ätzrate mit Kontrollen im Lichtmikroskop wurde sichergestellt, dass die Struktur nach dieser Zeit sicher in die Membran übertragen, aber nur ein geringer Teil der Photoresistschicht abgelöst ist. Im letzten Schritt wird der Photoresist aufgelöst. Für PMMA geschieht dies für 3 Stunden in Aceton, für HSQ für 60 s in Flußsäure. Um die Ätzrate herunterzusetzen, ist die Flußsäure hierbei mit Ammoniumfluorid gepuffert (Verhältnis 1:5 HF:NH<sub>4</sub>F). Dass auch der Strukturübertrag durch RIE im HIM abgebildet werden kann, zeigt Abb. 5.22. Wegen des deutlich besseren Kontrasts ist hier ein Beispiel des Ätzens einer Graphenprobe gezeigt. In Abb. 5.22 a sieht man Graphen auf Siliziumdioxid (hell) und darauf die PMMA-Schicht (dunkel). Nach dem Ätzen (Abb. 5.22 b) sind die Bereiche, in denen zuvor Graphen zu sehen war, ebenfalls dunkel. Es handelt sich also um den Kontrast zwischen PMMA auf Graphen und dem Siliziumsubstrat. Der Übergang ist jeweils durch helle Ringe gekennzeichnet, in denen das Graphen durch einen Abschattungseffekt nicht geätzt wurde. Darüber hinaus sind die Defekte in der Graphenschicht hier deutlich zu erkennen. Die weiteren Ergebnisse zur Strukturierung von Graphen werden im anschließenden Kapitel diskutiert.

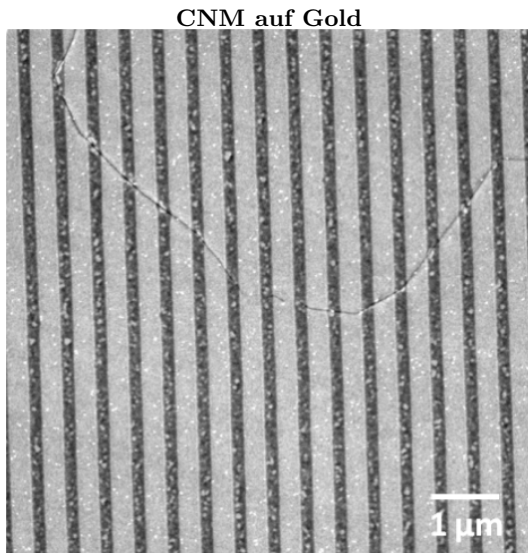


**Abbildung 5.23:** Eine strukturierte Probe aus CNM nach dem Liftoff des Photoresists. Die Probe weist ein Punktmuster der Periode  $45 \times 50 \text{ nm}$  auf, wobei die CNM dunkler als das umliegende Goldsubstrat erscheint.

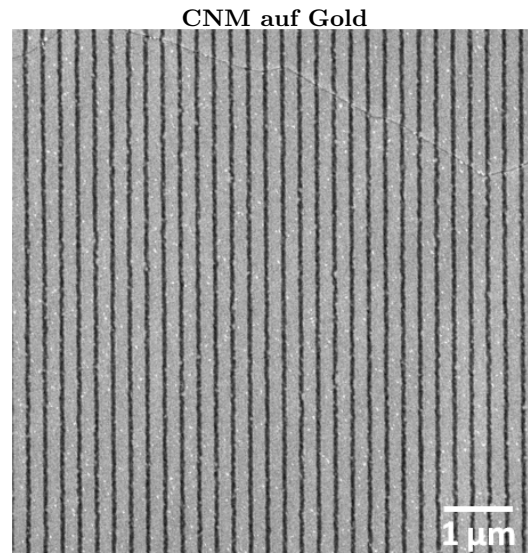
Nach der Entfernung des Photoresists lässt sich der Übertrag der Struktur in die CNM erkennen. Abb. 5.23 zeigt ein Beispiel für Punkte aus CNM mit einer Periode von  $45 \times 50 \text{ nm}$ , während Abb. 5.24 Beispiele für Linienstrukturen mit unterschiedlichen Auflösungen bis hinunter zu  $22 \text{ nm}$  aus CNM darstellt. Die beiden ersten Auflösungen wurden dabei mit PMMA und die höheren Auflösungen mit HSQ realisiert. Die Erzeugung unterschiedlicher Muster mit der gleichen Maske lässt sich auch für die Strukturierung von CNMs zeigen. Abb. 5.25 illustriert die Erzeugung von Löchern und Punkten von  $100 \text{ nm}$  nomineller Strukturgröße, die mit  $20 \text{ mJ/cm}^2$  bzw.  $40 \text{ mJ/cm}^2$  Belichtungs-dosis unter Verwendung der selben Maske erzeugt wurden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Strukturierung von CNMs mit Hilfe von Photoresist mehrere Vorteile aufweist: Zum einen sind die CNM-Nanostrukturen durch die kürzeren notwendigen Belichtungszeiten wesentlich exakter definiert und zum anderen konnte die Auflösung mit dieser Technik auf ca.  $20 \text{ nm}$  gesteigert werden. Es konnten Punktmuster, Lochmuster und Linien sowie hexagonale Muster präpariert werden, wobei durch die Wahl der Dosis in begrenztem Maße Einfluss auf die jeweilige Strukturgröße genommen werden konnte. Verunreinigungen durch Photoresistrückstände konnten dabei durch ausreichende Spülschritte gering gehalten werden [137], so dass diese Methode eine sehr gute Möglichkeit darstellt, periodische Nanostrukturen in CNMs mit hoher Auflösung zu erzeugen.

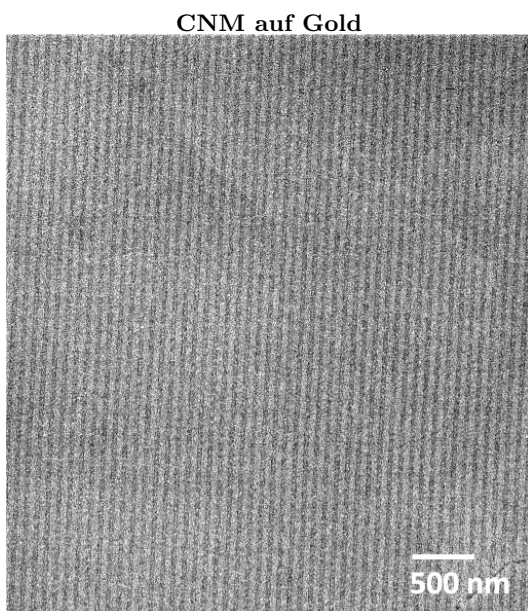
## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



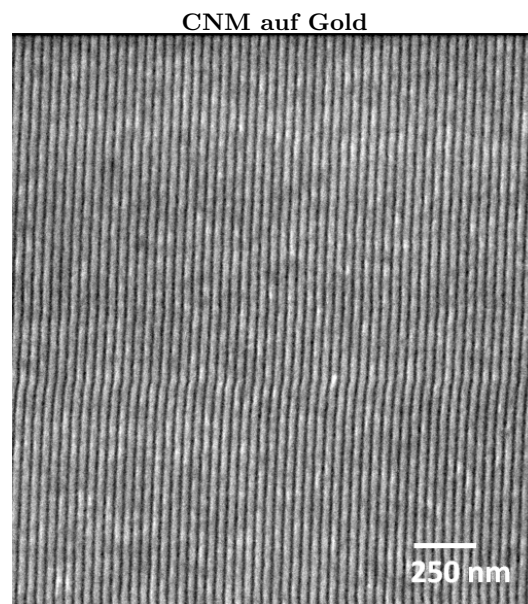
a) 250 nm Linien in CNM auf Gold auf Glimmer, erzeugt mit PMMA



b) 125 nm Linien in CNM auf Gold auf Glimmer, erzeugt mit PMMA

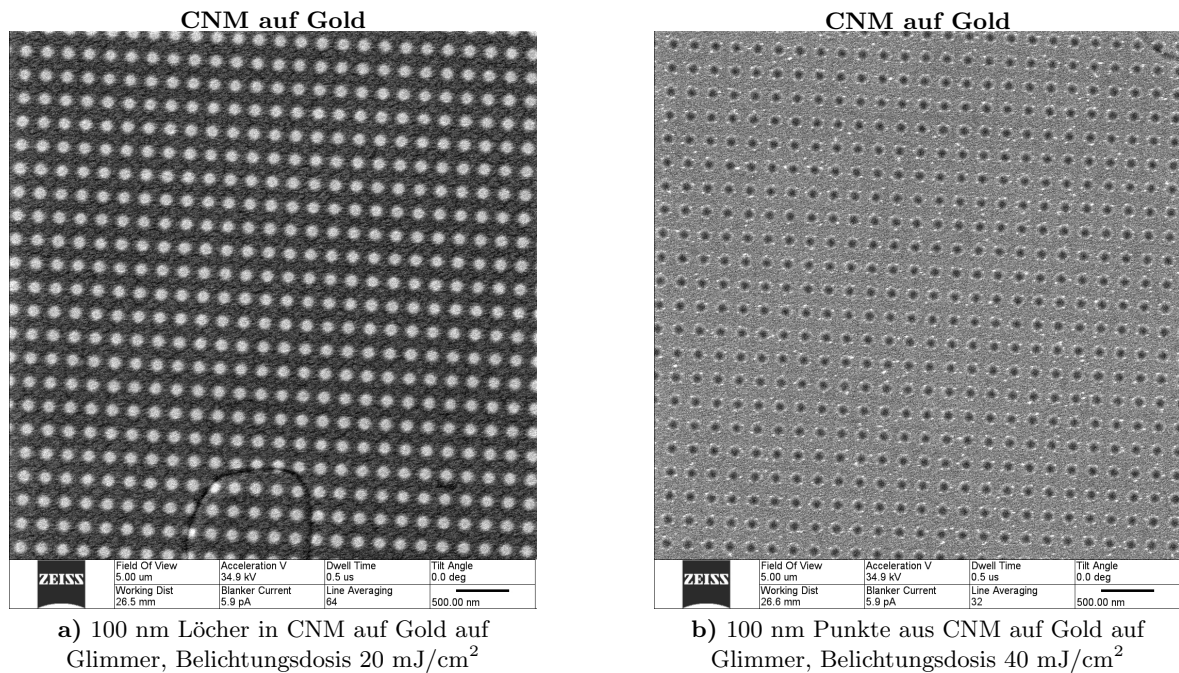


c) 50 nm Linien in CNM auf Gold auf Glimmer, erzeugt mit HSQ



d) 22 nm Linien in CNM auf Gold auf Glimmer, erzeugt mit HSQ

**Abbildung 5.24:** Verschiedene Linienstrukturen in CNM nach dem Lift-off des Photoresists mit Strukturgrößen von 250 nm (a) bis 22 nm (d).



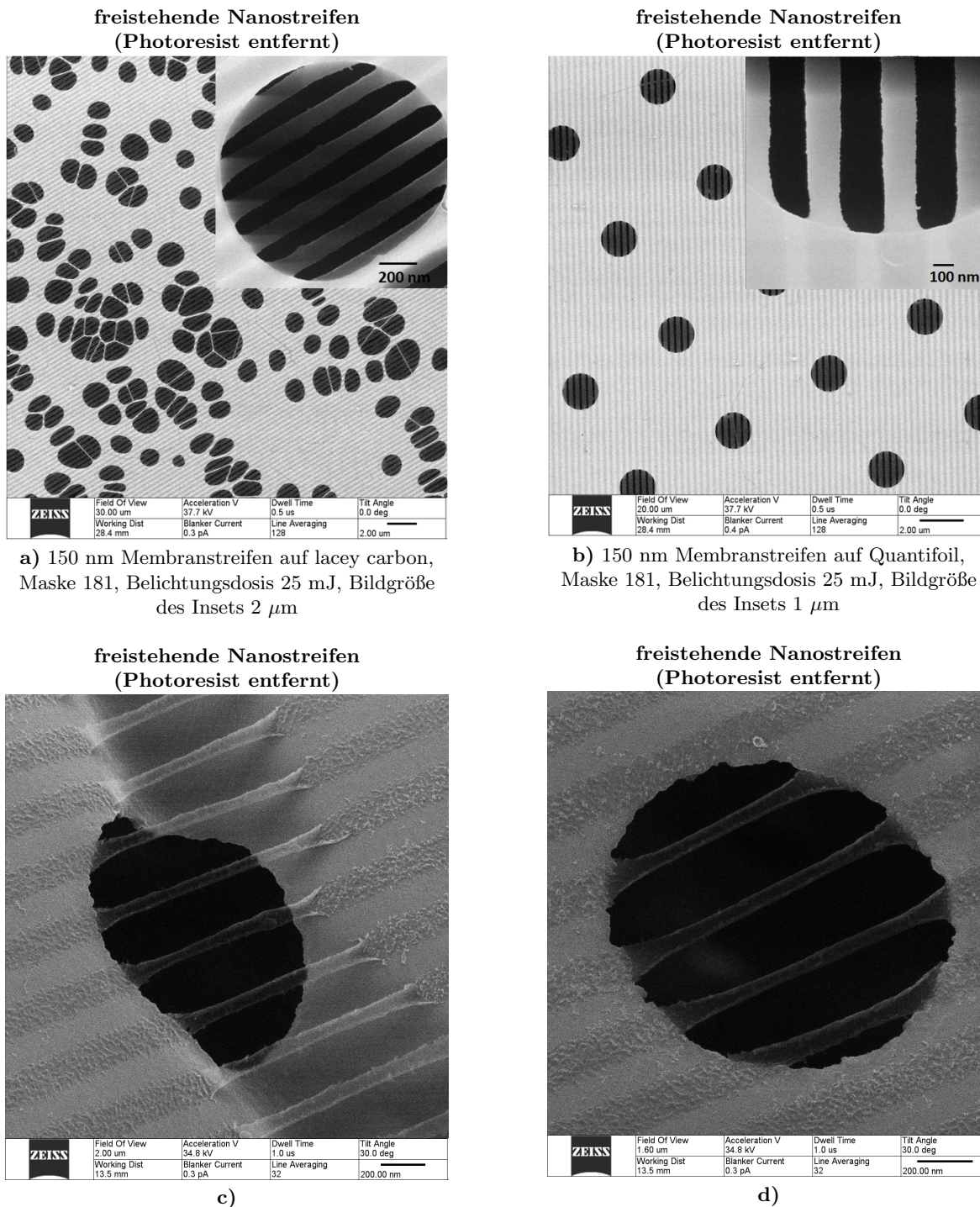
**Abbildung 5.25:** Mit Photoresist und der gleichen Maske erzeugte Lochmuster (a) und Punktmuster aus CNM (b)). Durch Veränderung der Dosis von 20  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  zu 40  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  lässt sich eine Kontrastumkehr erreichen.

### Präparation von freistehenden Nanostrukturen aus CNMs unter Verwendung von Photoresist

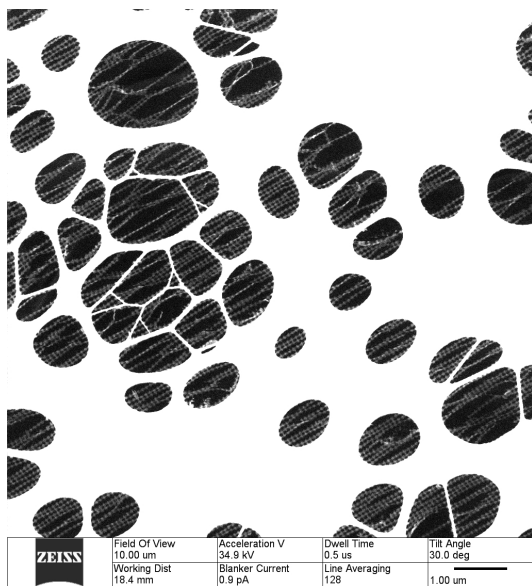
Auf die gleiche Weise wie strukturierte Nanomembranen aus der Direktstrukturierung als freistehende Strukturen auf TEM-Netzchen präpariert wurden, ist dies für die mittels Photoresist hergestellten Strukturen untersucht worden. Hier ergeben sich auf Grund der wesentlich geringeren Bestrahlungsdosen besser definierte Strukturen und Unregelmäßigkeiten in der Periodizität lassen sich deutlich verringern. Gut definierte Membranstreifen mit einer Breite von 150 nm zeigt Abb. 5.26. Die Belichtungs-dosis beträgt hier 25  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (a-b) bzw. 45  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (c-d). Auch hier lässt sich erkennen, dass die Breite der Streifen durch interne Spannungen in der Membran im freistehenden Bereich verringert ist. Auf dem Substrat wird eine Breite von  $150 \pm 5$  nm und im freistehenden Bereich eine Breite von  $135 \pm 5$  nm gemessen (a-b) und bei der höheren Dosis ist das Verhalten noch deutlicher ausgeprägt. Die Breite verringert sich von  $120 \pm 5$  nm auf  $60 \pm 5$  nm. Hieran zeigt sich, dass freistehende, strukturierte CNMs sehr gut geeignete Objekte sind, um die hohe Oberflächensensitivität eines Helium-Ionen-Mikroskops zu testen und auszunutzen. Man erhält bei ihrer Abbildung sehr genaue Informationen über das mechanische Verhalten der untersuchten Strukturen.

Durch die präzisere Abhängigkeit der Strukturgröße von der Belichtungs-dosis bei diesen mit Photoresist strukturierten Proben, konnten auch einige besondere Nanostrukturen aus CNMs abgebildet werden. Überbelichtung sorgt bei den meisten 2D-Masken für Strukturen, die nur noch in einer Richtung mechanisch verbunden sind. Die Ursache hierfür ist, dass die verwendeten Chrommasken aus technischen Gründen eine Vorzugsrichtung aufweisen. Abb. 5.27 zeigt ein Beispiel für girlandenartige Strukturen, die an den dünnen Stellen nur etwa

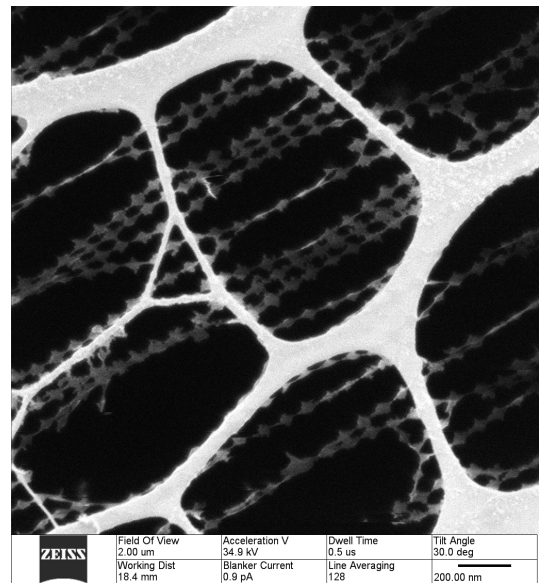
## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



**Abbildung 5.26:** a)-b) Gut definierte Membranstreifen mit einer nominellen Breite von 150 nm (Maske 181, Belichtungs-dosis 25 mJ/cm<sup>2</sup>, Photoresist PMMA). In Bereichen mit freistehenden Streifen verringert sich die Breite auf Grund von internen Spannungen in der Membran um etwa 10% auf 135±5 nm. c)-d) Weitere Membranstreifen von 150 nm Breite, die durch interne Spannungen an den Seiten aufgerollt sind, vermitteln einen Eindruck des mechanischen Verhaltens solcher Stege (Maske 181, Dosis 45 mJ/cm<sup>2</sup>). Die Breite ist im freistehenden Bereich auf etwa 60±5 nm reduziert.



a) Girlandenförmige Muster von ca. 10 nm Breite



b) Vergrößerung von a)

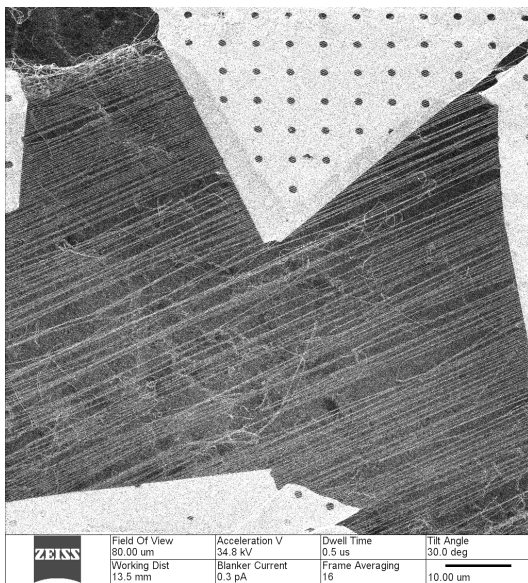
**Abbildung 5.27:** Strukturen, die nur noch in einer Richtung mechanisch stabil sind, lassen sich durch Überbelichtung von 2D-Masken erzeugen. Das Material ist dabei etwa 1 nm dick und an den dünnsten Stellen ca. 10 nm breit.

1 x 10 nm ausgedehnt sind. Trotzdem erweisen sich diese Strukturen als mechanisch stabil. Außerdem zeigt sich bei ausgedehnten Schäden am unterstützenden Substrat, dass sich sehr lange CNM-Nanofäden aneinanderlagern. Dies ist ein Hinweis darauf, dass zwischen solchen Nanofäden über den Abstand von 100 nm hinweg eine van-der-Waals-Kraft wirkt, die groß genug ist, die einzelnen Fäden aneinanderzulagern. Eine quantitative Analyse ist hier ohne die Kenntnis der Materialparameter, die die Hamaker-Konstante definieren, nicht möglich. Es zeigt sich jedoch empirisch, dass solche Bündel von Nanofäden mechanisch stabil genug sind, Öffnungen von über 80  $\mu\text{m}$  Breite überspannen zu können (Abb. 5.28).

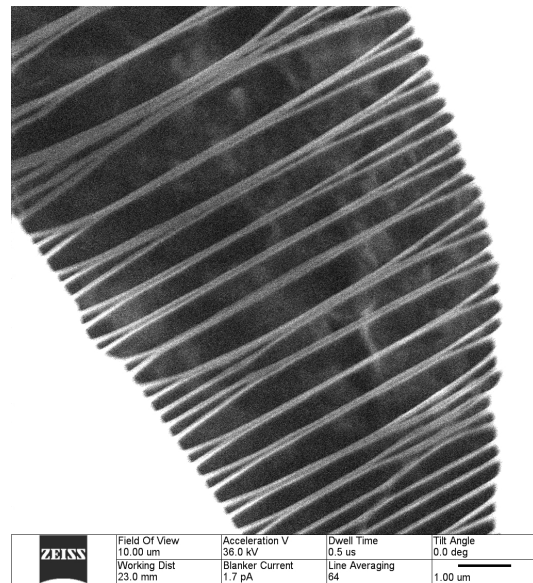
Auch die mit Photoresist strukturierten CNMs ließen sich durch Transfer auf TEM-Netzchen als freistehende Nanostrukturen präparieren. Im Allgemeinen wurden mit dieser Methode größere intakte Strukturen gefunden, als bei der Direktstrukturierung. Wenn sie Defekte aufweisen, liegen diese in der Regel an Stellen, an denen auch das Substrat einen Defekt aufweist. Ein Beispiel für ein solches Nanosieb auf 50  $\mu\text{m}$  TEM-Netz zeigt Abb. 5.29 a. Das Inset dieser Abbildung zeigt ein weiteres Nanosieb, das auf die gleiche Weise präpariert wurde. Auch hier besteht eine interne Spannung in der Membran, die die Struktur lokal verändert hat. Weiterhin lassen sich durch mehrfachen Transfer von Membranstreifen ebenfalls netzartige zweidimensionale Strukturen präparieren (Abb. 5.30).

Solange eine entsprechende unterstützende Unterlage (z.B. lacey carbon) vorhanden ist, können mit dieser Methode größere Bereiche defektarm mit freistehenden Nanostrukturen bedeckt werden, als dies bei der Direktstrukturierung der Fall ist. Ein überdurchschnittlich großes Nanosieb ist in Abb. 5.31 a und ein von Nanosieb überspannter Bereich von 100 x 100  $\mu\text{m}^2$  Größe in Abb. 5.31 b gezeigt. Die Form, in der das Sieb zerreißt, ist wieder ein deutlicher Hinweis auf interne Spannungen in der Membran. Die größten Siebe, die auf diese Weise prä-

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



a) Nanofäden überspannen ein über 80  $\mu\text{m}$  breites Loch

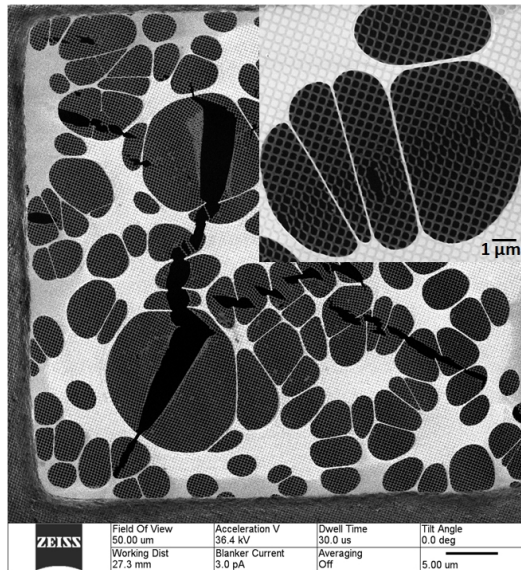


b) Durch van-der-Waals-Wechselwirkung lagern sich je zwei bis drei Nanofäden aneinander

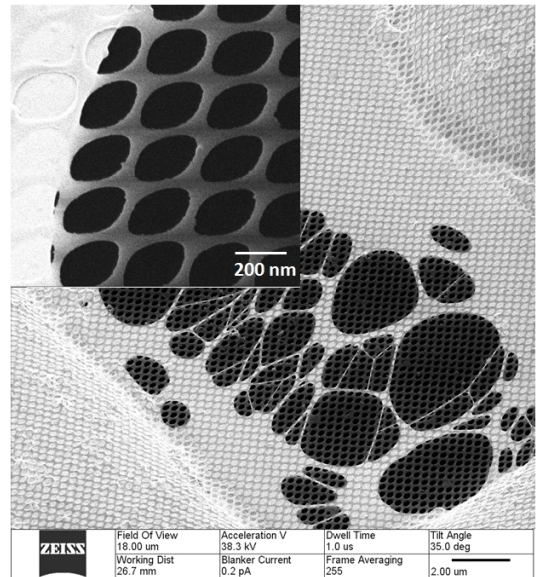
**Abbildung 5.28:** HIM-Aufnahme von CNM-Nanofäden, die einen größeren Defekt in der unterstützenden Substratschicht überspannen. Hier lagern sich jeweils zwei bis drei CNM-Nanofäden ausreichender Länge auf Grund von van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Fäden aneinander. Dabei reicht die mechanische Stabilität aus, um Öffnungen von über 80  $\mu\text{m}$  Breite zu überspannen.

pariert werden konnten, überspannen Öffnungen im Substrat von ca.  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  (Abb. 5.31 c-d).

Insgesamt ergab die Präparation von freistehenden Nanostrukturen aus CNMs mit einer photoresist-basierten Methode mehrere Vorteile: Die größten freistehend präparierten Nanostrukturen überspannten Flächen von ca.  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . Dies ist bei der Direktstrukturierung nur bis zu einer Größe von ca.  $10 \mu\text{m}$  gelungen. Die Auflösung war bei beiden Methoden auf etwa  $40 \text{ nm}$  begrenzt, wobei für die Präparation mit Photoresist angenommen werden kann, dass sich die Auflösung durch weitere Verbesserung der Präparationstechnik erhöhen lässt, da auf festen Substraten bereits Auflösungen von ca.  $20 \text{ nm}$  dargestellt werden konnten. Der größte Vorteil liegt jedoch darin, dass die nominellen Strukturgrößen bei der Präparation mit Photoresist bis auf einige nm mit den gemessenen Strukturgrößen übereinstimmen, während die Direktstrukturierung Schwankungen in der Strukturgröße von etwa  $\pm 25\%$  aufweist. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die verwendeten Photoresiste für die Belichtung mit EUV-Strahlung optimiert sind.

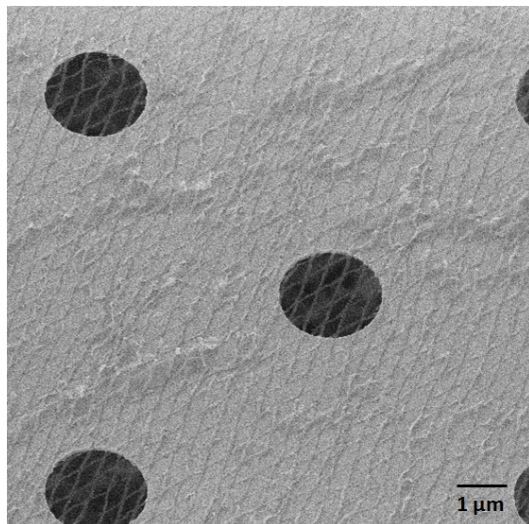


a) Nanosieb auf 50  $\mu\text{m}$  TEM-Öffnung, Inset: Nanosieb mit nomineller Porengröße von 140 nm, Maske 73, Belichtungs-dosis 130  $\text{mJ}/\text{cm}^2$

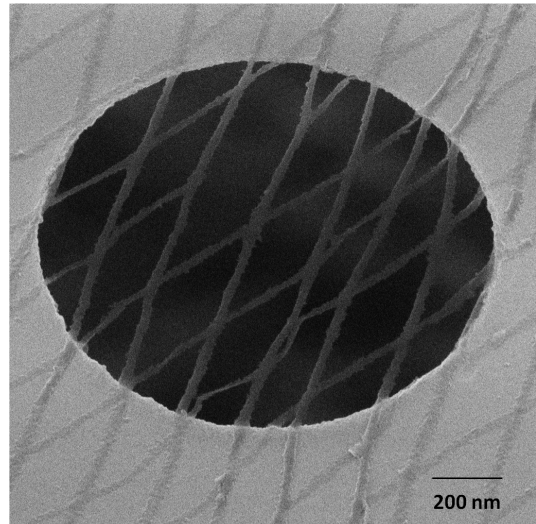


b) Großer, von Nanosieb bedeckter Bereich, Maske 71, Belichtungs-dosis 70  $\text{mJ}/\text{cm}^2$

**Abbildung 5.29:** Ein Nanosieb mit Substratunterstützung überspannt einen Bereich von  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Defekte zeigen sich nur an Stellen, an denen auch das Substrat einen Defekt aufweist (a)). Durch interne Spannungen im Sieb kann es auch zu lokalen Umformungen der Struktur kommen (Inset von a), Bildgröße 10  $\mu\text{m}$ ). b) Das Nanosieb bedeckt den kompletten abgebildeten Bereich und folgt dem Verlauf des Kupfernetzchens (oben rechts und unten links, Bildgröße des Insets 1,4  $\mu\text{m}$ ).



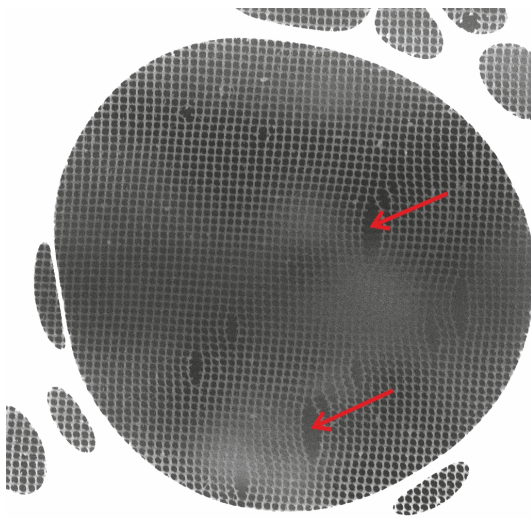
a) Nanosieb durch Stapeln von 1D-Strukturen erzeugt, Maske 181, Belichtungs-dosis 45  $\text{mJ}/\text{cm}^2$



b) Vergrößerung von a)

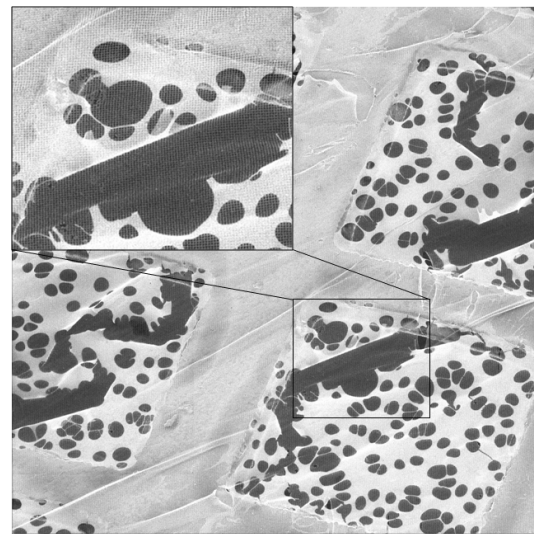
**Abbildung 5.30:** Freistehende, zweidimensionale Nanostrukturen, hergestellt durch aufeinanderfolgenden Transfer von mehreren Membranstreifen.

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie



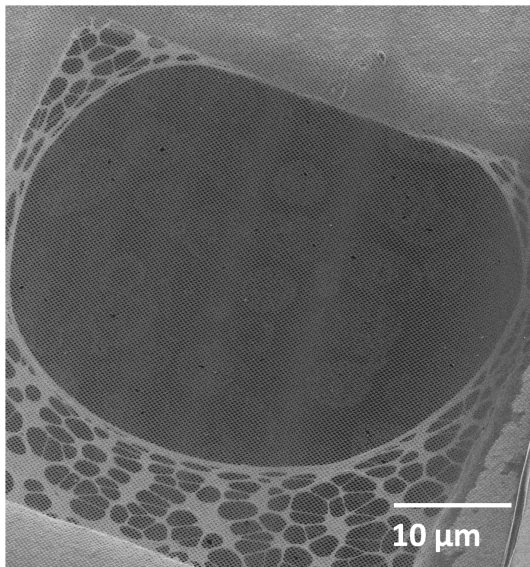
<b>ZEISS</b>	Field Of View 18.00 $\mu\text{m}$	Acceleration V 38.4 kV	Dwell Time 1.0 $\mu\text{s}$	Tilt Angle 0.0 deg
	Working Dist 27.5 mm	Blanker Current 2.0 pA	Line Averaging 64	2.00 $\mu\text{m}$

a) Maske 71, Belichtungs-dosis  $70 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

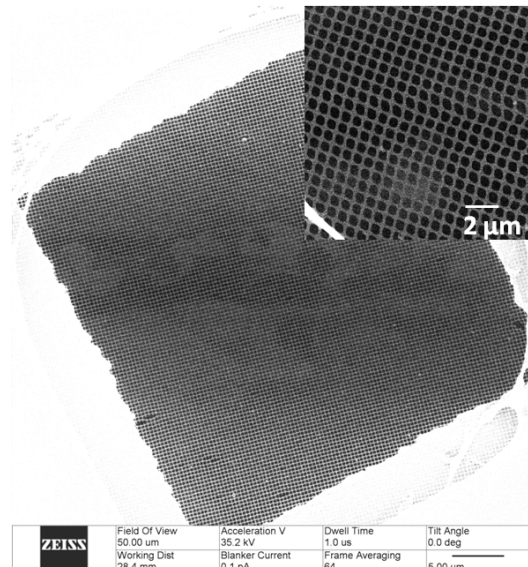


<b>ZEISS</b>	Field Of View 100.00 $\mu\text{m}$	Acceleration V 35.9 kV	Dwell Time 0.5 $\mu\text{s}$	Tilt Angle 35.0 deg
	Working Dist 28.0 mm	Blanker Current 0.8 pA	Frame Averaging 255	10.00 $\mu\text{m}$

b) Maske 73, Belichtungs-dosis  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$



c) Maske 71, Belichtungs-dosis  $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

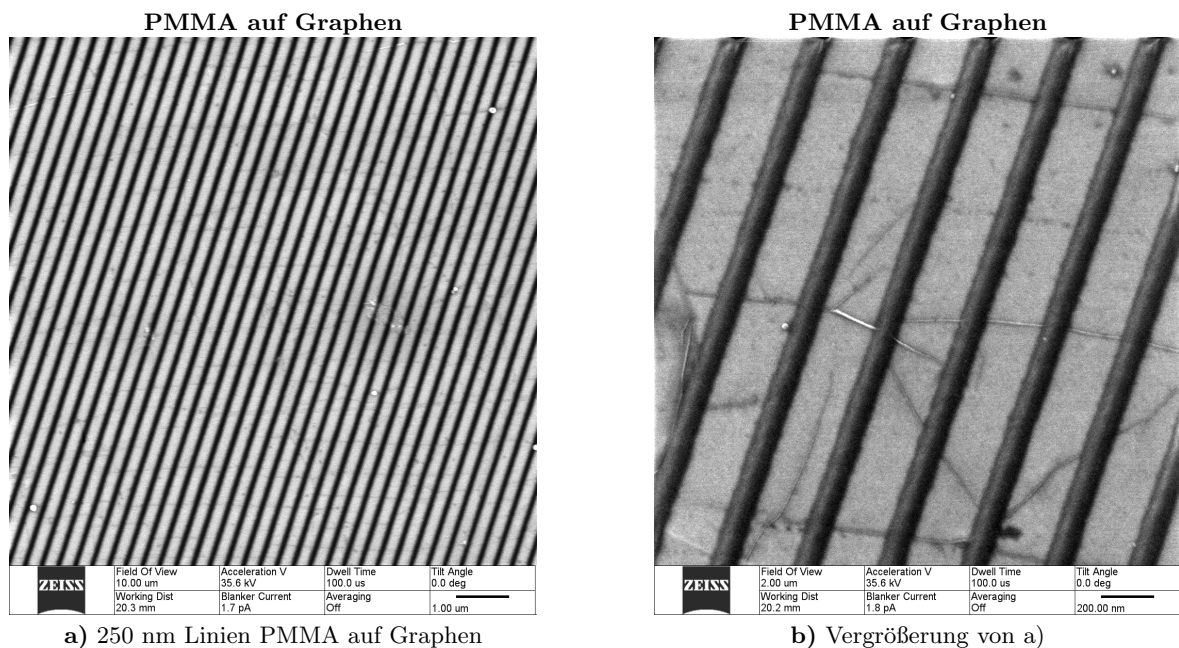


d) Maske 355, Belichtungs-dosis  $30 \text{ mJ}/\text{cm}^2$

**Abbildung 5.31:** a) Eine weitere große, freistehend präparierte Nanostruktur. Bei dieser Größe beginnen interne Spannungen (rote Pfeile) eine immer größere Rolle zu spielen und begrenzen die max. Größe der Nanosiebe letztlich auf einige  $10 \mu\text{m}$ . b) Bereiche von  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  können vollständig mit Sieben bedeckt werden, wenn eine entsprechende mechanische Stabilisierung vorhanden ist. c)-d) Die größten abgebildeten Nanosiebe überspannten Öffnungen von  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Die nominelle Lochgröße beträgt hier  $350 \times 354 \text{ nm}$ .

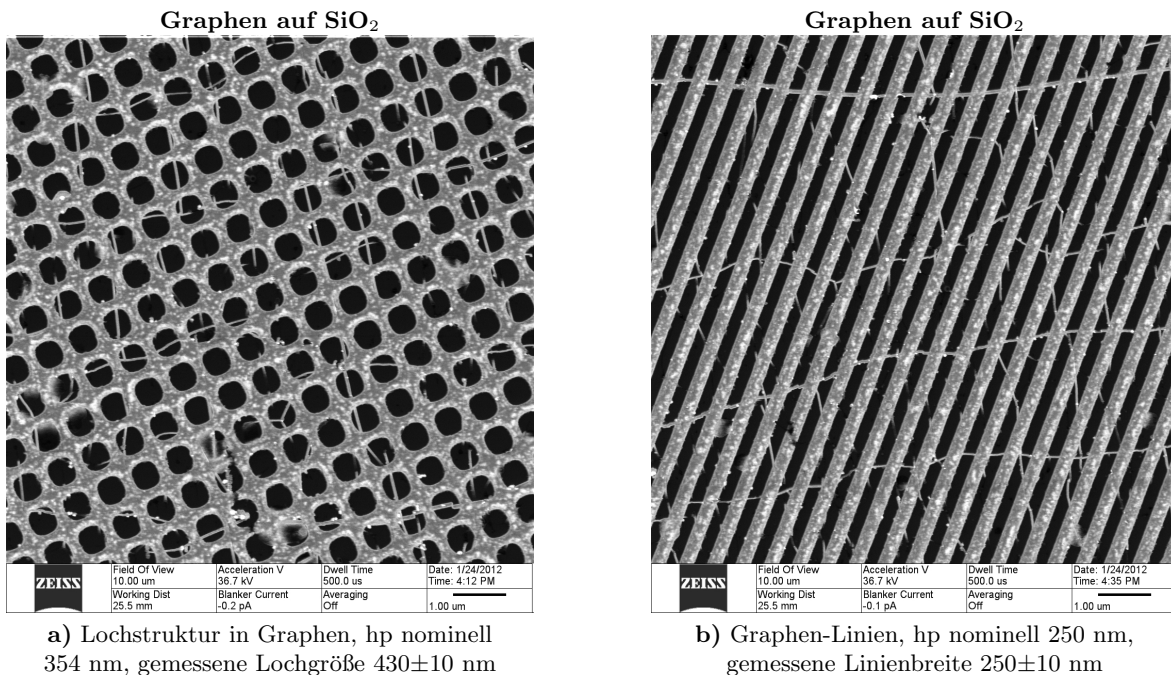
### 5.2.3 Nanostrukturierung von Graphen unter Verwendung von Photoresist

Über die Strukturierung von CNMs hinaus, wurde die photoresist-basierte Technik der Nanostrukturierung auch auf Graphen als ultimativ dünnes Material übertragen. Bei diesen Versuchen wurde CVD-Graphen strukturiert, das entsprechend der Ergebnisse aus 4.2 hergestellt wurde. Dazu wird es zunächst auf  $\text{SiO}_2$  transferiert und anschließend analog zur CNM strukturiert.



**Abbildung 5.32:** Strukturierter Photoresist (PMMA) auf Graphen. b) Die typischen Wellen im Graphen sind deutlich zu erkennen. In diesen Bereichen bestehen Graphen-Doppellagen.

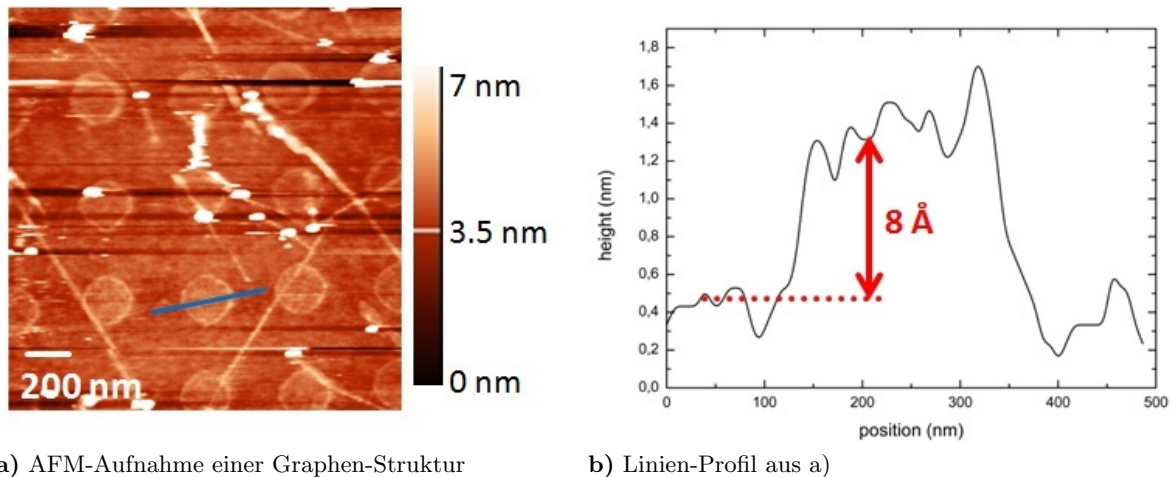
Eine Aufnahme von strukturiertem Photoresist auf Graphen zeigt Abb. 5.32. Hier sind deutlich Falten (engl. oft auch *ripples*) im Graphen zu erkennen (Abb. 5.32 b), die für CVD-Graphen typisch sind [144]. Die Ursache hierfür ist, dass Graphen sich wie nur sehr wenige Materialien beim Abkühlen leicht ausdehnt [145]. Wenn sich das Kupfersubstrat nach dem Graphenwachstum darüber hinaus zusammenzieht, wird das Graphen komprimiert, wobei die Falten Graphen-Mehrfachlagen darstellen. Nach dem Strukturübertrag der Nanostrukturen in Graphen (Abb. 5.33) sind genau diese Bereiche mit Doppellagen häufig nicht strukturiert, weil sie durch RIE nicht ausreichend entfernt wurden und es zeigt sich eine irreguläre Netzstruktur zusätzlich zur periodischen Struktur der EUV-IL. Als Beispiele sind hier eine Lochstruktur mit 354 nm nomineller Strukturgröße und eine Linienstruktur mit 250 nm nomineller Strukturgröße gezeigt. Sie wurden beide bei mit einer Dosis von  $10 \text{ mC/cm}^2$  in PMMA strukturiert. Dadurch ergibt sich für die Linienstruktur ein Verhältnis Linie:Zwischenraum von 1:1 (gemessene Linienbreite  $250 \pm 10 \text{ nm}$ ) und für die Lochstruktur von etwa 1,6:1 (gemessene Lochgröße  $430 \pm 10 \text{ nm}$ , gemessene Stegbreite  $270 \pm 10 \text{ nm}$ ). Auffällig ist hier der sehr hohe Kontrast zwischen Graphen und Si-Substrat, der sich aus den elektrisch leitenden bzw. isolierenden Eigenschaften ergibt. Er ist kein Hinweis auf einen hohen topologischen Kontrast zwischen diesen Bereichen. Die Höhe der Strukturen wurde mit einem AFM überprüft. Es ergeben sich effektive Höhen des Graphens von ca.  $0,8 \pm 0,4 \text{ nm}$  (Abb. 5.34).



**Abbildung 5.33:** Strukturübertrag in Graphen. Es zeigen sich typische, irreguläre Netzstrukturen, bei denen das Graphen nicht durchgeätzt wurde. In diesen Bereichen befinden sich Graphen-Doppellagen. Beide Strukturen wurden mit einer Dosis von 10 mC/cm<sup>2</sup> erzeugt, wodurch sich bei den Linien ein Verhältnis Linie:Zwischenraum von 1:1 und bei der Lochstruktur Lochgrößen von 430±10 nm ergeben. Zwischen dem leitfähigen Graphen und dem isolierenden Si-Substrat zeigt sich ein sehr hoher Kontrast.

Durch Transfer des Graphens auf ein Gold-Substrat war es möglich, den Präparationsprozess für freistehende Nanostrukturen analog zur Präparation freistehender Nanostrukturen aus CNMs auch mit Graphen durchzuführen. Ein Beispiel mit einer Lochstruktur der Größe 177 x 180 nm in Graphen zeigt Abb. 5.35. Der Transfer mehrerer Graphen-Siebe hat gezeigt, dass es typischerweise zwei Kontraste zwischen Graphen und Substrat und im freistehenden Bereich zwischen Graphen und Hintergrund in den HIM-Aufnahmen gibt. In Abb. 5.35 b ist ein dunklerer Kontrast mit Pfeilen markiert. Möglicherweise handelt es sich um Aufladungen, wodurch das Graphen dunkler erscheint. Ein solches Verhalten konnte auch bei Gold-Nanodrähten im HIM beobachtet werden [146]. Daher liegt ein durch Aufladung erzeugter Effekt hier zumindest nahe. Auffällig ist, dass sich im Übergangsbereich oft Falten im Graphen zeigen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich unter dem Graphen auch eine Schicht aus Verunreinigungen auf der ursprünglichen Substratoberfläche gebildet haben könnte, von der sich die Graphenlage dann stellenweise abgelöst hat. Auch die Tatsache, dass die dunkleren Strukturen regelmäßig kleinere Stegbreiten aufweisen, ist ein Hinweis darauf, dass es sich um eine sekundär vernetzte Schicht handeln könnte und die Graphenschicht in diesen Bereichen defekt ist. Hier ist zu beachten, dass die Abb. 5.35 b unter einem Winkel von 35° aufgenommen wurde.

Der sehr hohe Kontrast in diesen Aufnahmen verdeutlicht einmal mehr die Vorteile des HIM für die Abbildung freistehenden Graphens: In dem sehr dünnen Material entsteht eine hohe Anzahl an Sekundärelektronen, die zum Signal beitragen. Weiterhin zeigen diese Aufnahmen,



a) AFM-Aufnahme einer Graphen-Struktur

b) Linien-Profil aus a)

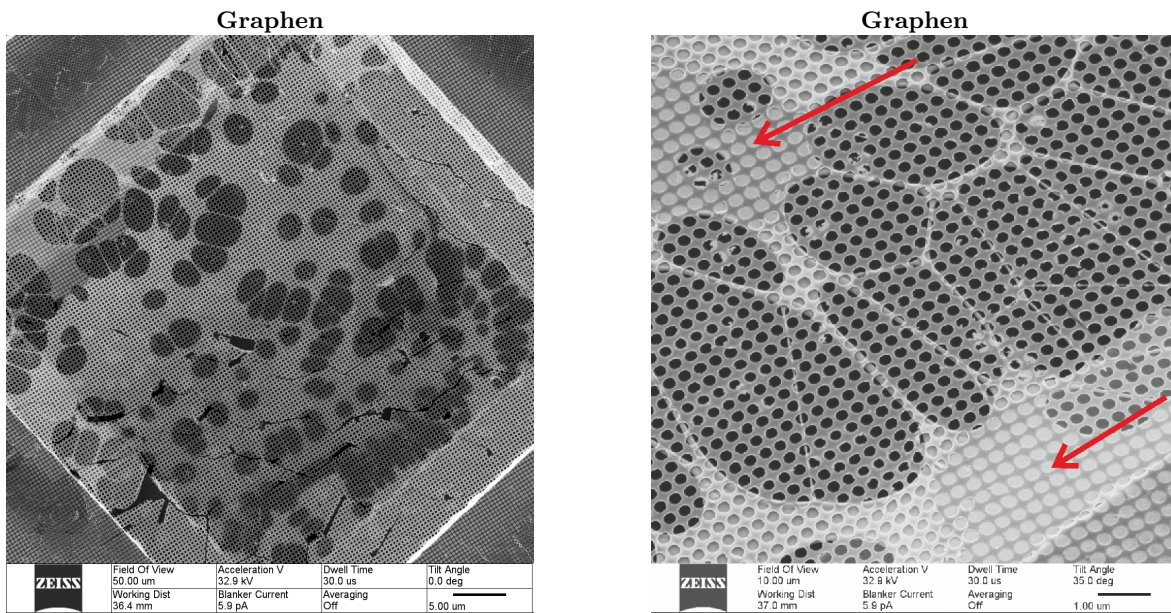
**Abbildung 5.34:** Der hohe Kontrast zwischen Graphen und Substrat in HIM-Aufnahmen ist kein Hinweis auf einen hohen topologischen Kontrast. Die effektive Höhe ergibt sich im AFM zu ca.  $0,8 \pm 0,4$  nm.

dass sich solche freistehenden Nanostrukturen auf TEM-Netzchen mit einem Stegabstand von  $50 \mu\text{m}$  aufbringen lassen und auf diesen Längenskalen nur sehr wenige mechanische Defekte aufweisen (Abb. 5.35 a). Es ergeben sich Nanostrukturen mit sehr genau reproduzierbarer Periodizität. Abb. 5.35 b zeigt eine solche Struktur auf einem TEM-Netz mit lacey carbon, bei einem Verhältnis Loch:Steg von 2,5:1. Die Verteilung der Lochgrößen ist dabei sehr schmal: Eine statistische Analyse aller 193 von der Auswertesoftware *ImageJ* erfassbaren Löcher ergibt eine relative Standardabweichung der Lochgröße von ihrem Mittelwert von lediglich 6%. Auch hier ist zu beachten, dass das Bild zu Zwecken größeren Kontrasts unter einem Winkel von  $35^\circ$  aufgenommen wurde. Daher erscheinen die Löcher nicht kreisrund und eine Messung der absoluten Lochgröße erfordert die Beachtung der bestehenden Projektionsverhältnisse, also die Messung parallel zur Bildkante und Verringerung des gemessenen Lochdurchmessers um  $\sin(35^\circ)$ . Die Vermessung aller Löcher einer Zeile ergibt eine Lochgröße von  $268 \pm 16$  nm. Auch diese Auswertemethode bestätigt also die homogene Lochgrößenverteilung.

Der Transfer solcher Nanostrukturen aus Graphen auf TEM-Netzchen zeigt, dass sich diese ebenfalls freistehend präparieren lassen. Beispiele hierfür zeigt Abb. 5.36. In Abb. 5.36 a ist eine Struktur mit  $100 \pm 10$  nm breiten Stegen zwischen  $300 \pm 10$  nm breiten Löchern gezeigt. Teilabbildung b wiederum zeigt eine besonders große zweidimensionale Graphenstruktur. Auch bei dieser freistehenden Präparation sind Falten zu erkennen, die bei der RIE nicht entfernt wurden, da es sich in diesen Bereichen um Doppellagen handelt. Und in Abb. 5.36 c und d ist eine siebartige Struktur über einem carbon lacey-Substrat gezeigt, bei der  $260 \pm 10$  nm Lochgröße und  $240 \pm 10$  nm Stegbreite bei einer nominellen Strukturgröße von  $225 \times 250$  nm gemessen wurden. Die Periodizität ist dabei über die ganze Probe von  $50 \times 50 \mu\text{m}$  Größe homogen. Auch bei dieser Aufnahme zeigt sich, dass die Abbildung mit dem HIM einen sehr hohen Kontrast zwischen leitfähigem Graphen und der isolierenden Unterlage bietet.

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich Graphen in gleicher Weise wie die CNMs mit einer auf Photoresist basierenden Technik und der EUV-IL mit hoher Auflösung von ca. 20 nm bei großem Durchsatz als freistehende, zweidimensionale Nanostrukturen präparieren lassen. Einer noch

## 5.2 Nanostrukturierung von CNMs und Graphen mittels EUV-Interferenzlithographie

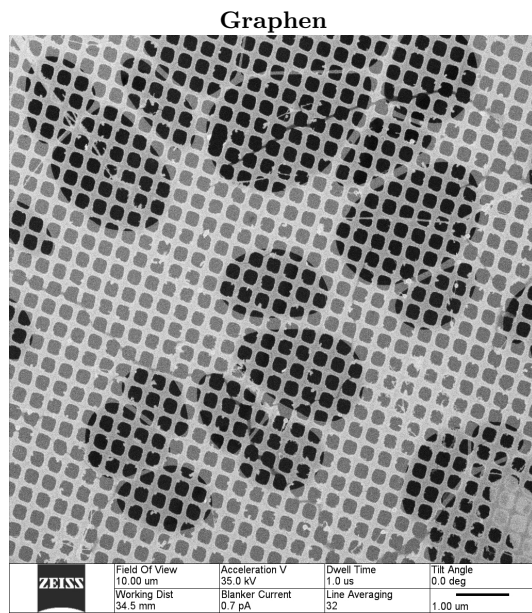


**a)** nominelle Lochgröße 177 x 180 nm (Maske 355, Belichtungsdosis 80 mJ)

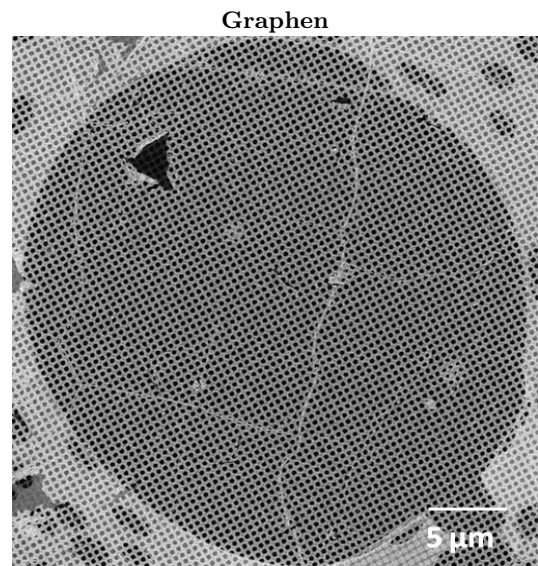
**b)** Vergrößerung von a)

**Abbildung 5.35:** **a)** Durch Transfer von Graphen auf Gold-Substrat, lassen sich freistehende Graphen-Nanostrukturen auf die gleiche Weise wie für CNMs gezeigt herstellen. Sie können auf einer Fläche von 50 x 50  $\mu\text{m}$  defektarm auf lacey carbon aufgebracht werden. **b)** Die Periodizität der erzeugten Strukturen ist dabei sehr gut reproduzierbar. Eine Analyse der Lochgröße ergibt eine Standardabweichung von lediglich 6% von ihrem Mittelwert. Manche Bereiche erscheinen hier dunkler als das umliegende Graphen.

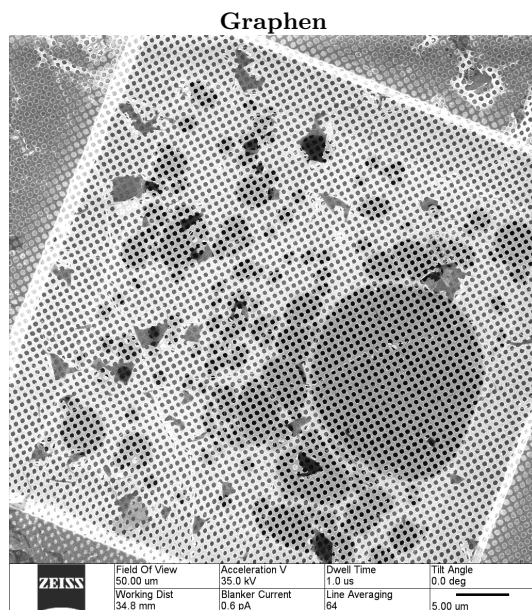
höheren Auflösung steht dabei bei größerem präparativen Aufwand nichts entgegen. Weiterhin konnte empirisch gezeigt werden, dass sich die Strukturen in CNMs großflächiger und mit höherer Präzision als bei der Direktstrukturierung erzeugen lassen. Somit bietet diese Technik eine Möglichkeit, zweidimensionale Nanostrukturen freistehend zu präparieren, die für verschiedene Anwendungen wie z.B. die Nanofiltration oder die mikroskopische Untersuchung spezifisch gebundener Biomoleküle eine große Relevanz haben.



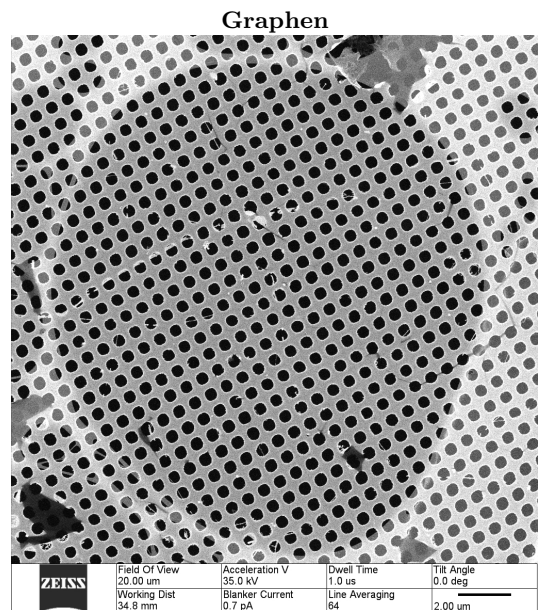
a) nominelle Lochgröße 200 x 225 nm (Maske 402, Belichtungs-dosis 30 mJ/cm<sup>2</sup>)



b) wie a), Belichtungs-dosis 25 mJ/cm<sup>2</sup>



c) nominelle Lochgröße 177 x 180 nm (Maske 355, Belichtungs-dosis 40 mJ/cm<sup>2</sup>)



d) wie c)

**Abbildung 5.36:** Beispiele für weitere freistehende Nanostrukturen aus Graphen auf TEM-Netzchen: a) Eine freistehende zweidimensionale Graphenstruktur mit Stegbreiten von 100±10 nm und Lochgrößen von 300± nm. b) Eine besonders große freistehende Graphenstruktur. Auch hier sieht man die typischen Falten, die Doppellagen darstellen, welche durch RIE nicht entfernt wurden. c) Eine siebartige Struktur in Graphen mit sehr homogener Periodizität. Auch hier ist der Kontrast zwischen Graphen und Substrat bzw. Untergrund sehr hoch. Die gemessene Lochgröße beträgt 260±10 nm und die Stegbreite 240±10 nm. d) Eine Vergrößerung von c).

## 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen

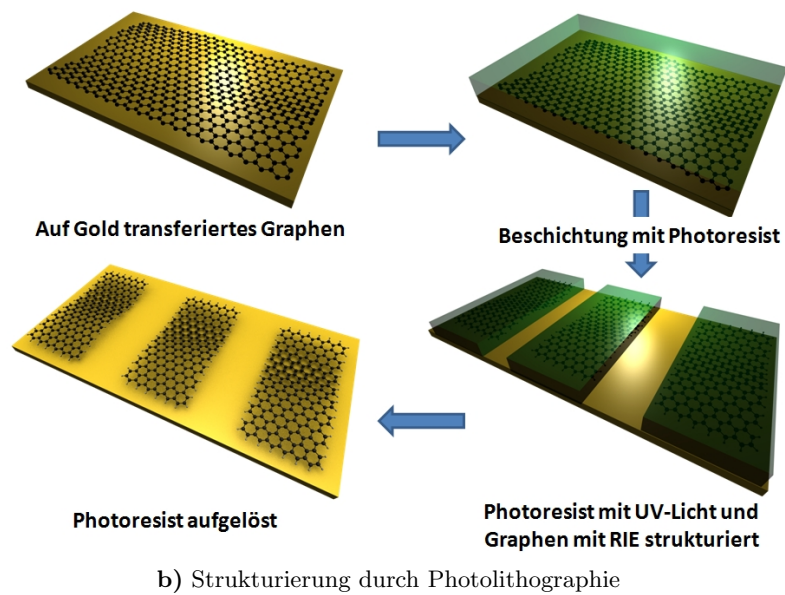
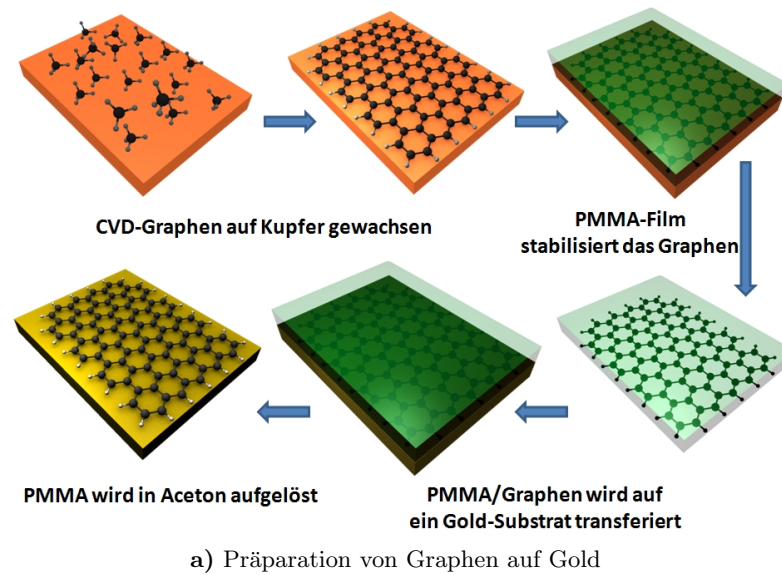
Dieser Teil der Arbeit beschreibt die Präparation einer neuen Heterostruktur aus CNMs und Graphen. Die Integration zweidimensionaler Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften in eine einzige, ebenfalls zweidimensionale Schicht, ist ein wichtiges Ziel aktueller Materialwissenschaft [11]. Für die Verbindung von Graphen und CNMs in einer solchen lateralen Heterostruktur ist entscheidend, dass ein endlich ausgedehnter Graphenkristall am Rand freie Kohlenstoffbindungen aufweist, die durch Wasserstoff abgesättigt sind. Die Tatsache, dass die Vernetzung von aromatischen SAMs zu CNMs auf der Trennung von C-H-Bindungen beruht, legt es nahe, dass die Elektronenbestrahlung von Graphen und in direktem Anschluss gewachsenem SAM zu einer kovalenten Verbindung von CNM und Graphen führen könnte. Im Gegensatz zu bestehenden lateralen Heterostrukturen aus Bornitrid und Graphen [11, 75, 77], werden in dieser Arbeit keine zwei zweidimensionalen Kristalle, die auf Grund ähnlicher Gitterkonstanten gewählt wurden, miteinander verbunden, sondern es wird untersucht, inwieweit die beiden Kohlenstoffmaterialien CNM und Graphen durch diesen Prozess in eine solche Struktur integriert werden können und wie sich diese Heterostruktur dann freistehend präparieren lässt. Das Ziel dieser Arbeit ist demnach eine räumlich kontrolliert strukturierte Membran mit leitfähigen und isolierenden, chemisch funktionalen Bereichen.

### 5.3.1 Präparation lateraler Heterostrukturen

Zur Präparation der Heterostrukturen wird Graphen wie bereits beschrieben auf Goldsubstrate transferiert (Abb. 5.37 a). Im zweiten Schritt wird das Graphen lithographisch strukturiert. Für diesen Schritt wurden eine Photolithographie mit Kontaktbelichtung, Elektronenstrahlolithographie und die EUV-IL getestet. Dabei stellt die Photolithographie den technisch einfachsten Prozess dar, während die Elektronenstrahlolithographie und EUV-IL im Hinblick auf höhere Auflösungen gewählt wurden. Anschließend erfolgt der Strukturübertrag durch die etablierte RIE für 120 s in einem Sauerstoff-Plasma und die Auflösung des Photoresists (Abb. 5.37 b). Nach dem Lift-off wird die Probe wie im Abschnitt 2.1 beschrieben in eine NBPT-Lösung eingelegt. Dadurch bildet sich in den Bereichen mit freiem Goldsubstrat ein SAM, was in den mit Graphen bedeckten Bereichen nicht möglich ist (Abb. 5.38 a). Abschließend werden die so vorbereiteten Proben analog zu den CNMs mit Elektronen bei einer Dosis von  $50 \text{ mC/cm}^2$  und einer Elektronenenergie von 100 eV vernetzt. Die fertigen lateralen Heterostrukturen werden dann mit dem bereits beschriebenen Transferprozess auf ein Siliziumsubstrat oder als freistehende Struktur auf ein TEM-Netzchen aufgebracht (Abb. 5.38 b).

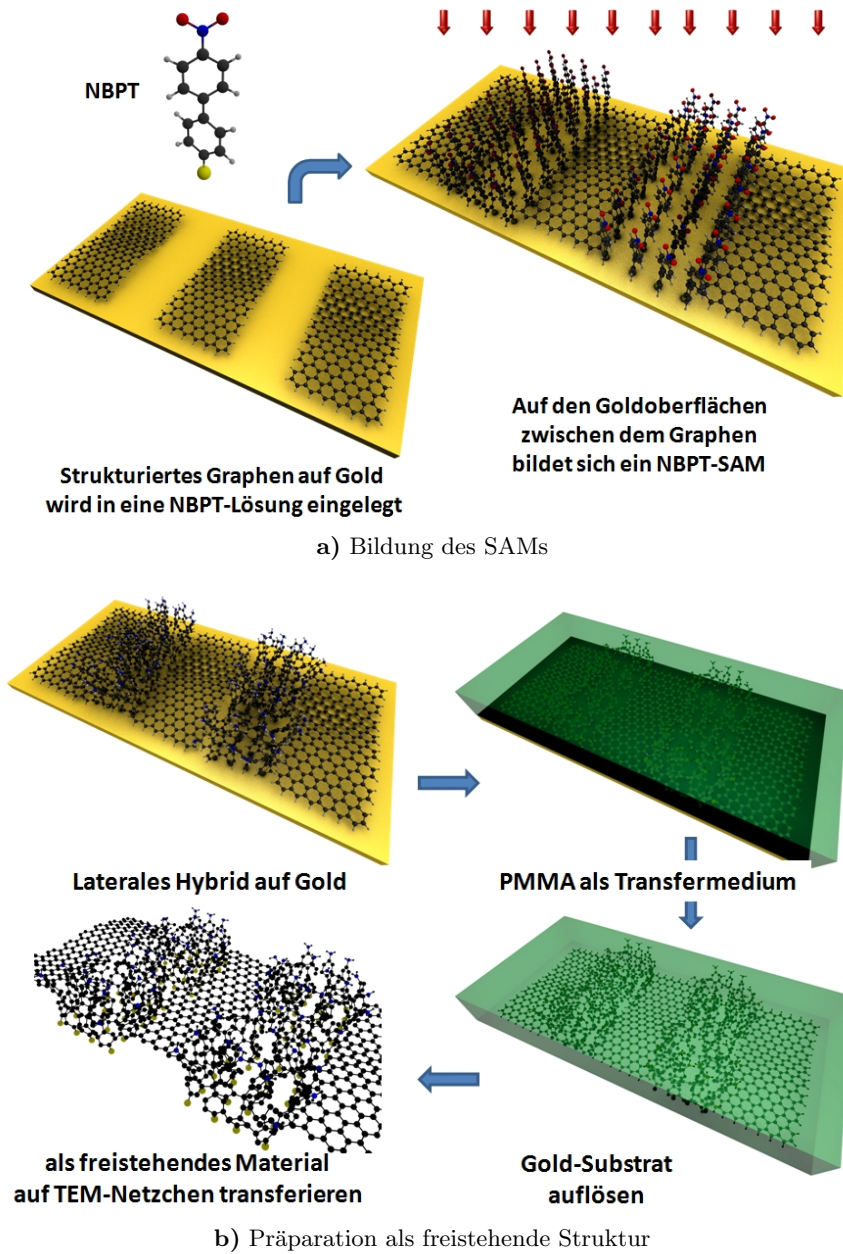
### 5.3.2 HIM-Charakterisierung lateraler Heterostrukturen

Die Resultate der einzelnen Präparationsschritte bei der Verwendung der Photolithographie mit Kontaktbelichtung werden jeweils durch HIM-Aufnahmen charakterisiert. Hier kommen ein positiver Photoresist (AllResist, AR-P 3510) und eine Chrom-Maske mit Linienstrukturen von  $128 \mu\text{m}$  bis  $4 \mu\text{m}$  zur Verwendung. Es zeigt sich, dass der Transfer von Graphen auf Gold unvermeidlich mit einer leichten Faltenbildung verbunden ist (Abb. 5.39 a, Inset) und die Strukturierung durch Photolithographie wie aus den Ergebnissen der EUV-IL bekannt mit



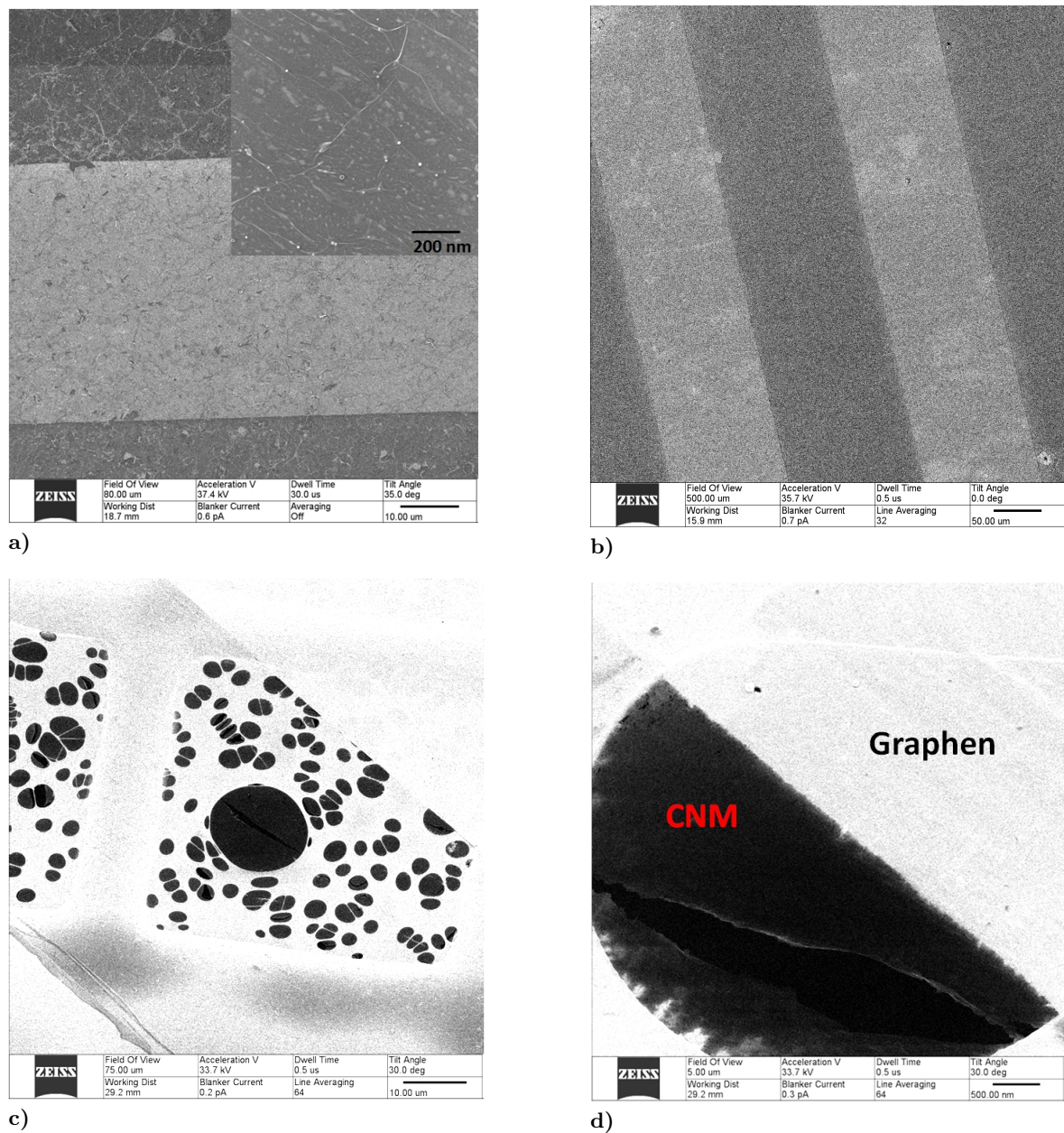
**Abbildung 5.37:** a) Zunächst wird das Graphen in einem CVD-Prozess auf Kupfer gewachsen. Anschließend wird es durch einen PMMA-Film stabilisiert und auf das Goldsubstrat übertragen. Im letzten Schritt wird das PMMA in Aceton entfernt. b) Das Graphen auf Gold wird durch Photolithographie strukturiert. Zur Strukturierung wird ein Photoresist mit UV-Licht belichtet und entwickelt und das Graphen in den freiliegenden Bereichen durch Sauerstoff-RIE entfernt. Im letzten Schritt wird wieder der Photoresist entfernt.

### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



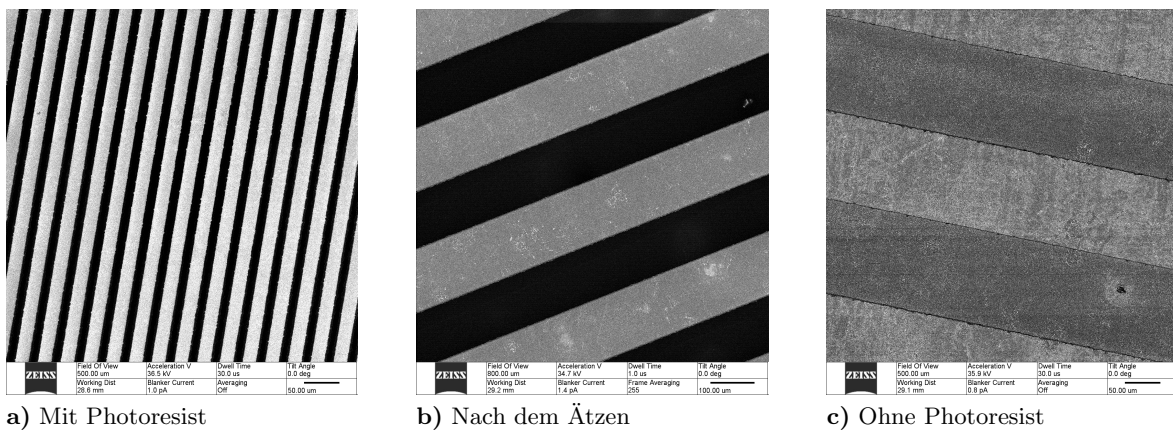
**Abbildung 5.38:** a) Das strukturierte Graphen auf Gold wird für 72 h in eine Lösung mit Nitrobiphenylthiol eingelegt. In den Bereichen mit freiliegendem Gold bildet sich ein SAM aus. Bestrahlung mit Elektronen wandelt den SAM in CNM um und vernetzt sie mit dem Graphen. b) Die entstandene Heterostruktur wird wieder mit einer Schicht PMMA bedeckt, das Gold wird aufgelöst und das System als freistehende Struktur auf ein TEM-Netzchen transferiert.

## 5 Resultate und Diskussion



**Abbildung 5.39:** HIM-Charakterisierung der einzelnen Präparationsschritte für laterale Heterostrukturen bei Strukturierung mit Photolithographie und Kontaktbelichtung: **a)** Die Graphenschicht lässt sich photolithographisch strukturieren, wobei Falten im Graphen teilweise nicht entfernt wurden. Das Graphen erscheint hier mit dem bekannt hellen Kontrast gegenüber dem Goldsubstrat. Der Transfer von Graphen auf Gold erzeugt dabei einige wenige zusätzliche Falten im Material (Inset). **b)** Das Wachstum eines SAMs aus NBPT-Molekülen zwischen den Graphenbereichen und die Vernetzung mit Elektronen zu CNM erzeugen keinen Kontrastunterschied im HIM. Das strukturierte Graphen erscheint hell und in den Zwischenräumen ist hier bereits eine CNM gebildet. **c)** Transfer auf ein TEM-Netzchen zeigt, dass sich eine laterale Heterostruktur aus Graphen und CNM gebildet hat und freistehend präparieren lässt. **d)** Die Qualität der HIM-Aufnahmen ist dadurch begrenzt, dass die SE-Rate für Graphen und CNM so unterschiedlich ist. Bei höherer He-Ionen-Dosis beginnt die CNM zu zerreißen.

### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



a) Mit Photoresist

b) Nach dem Ätzen

c) Ohne Photoresist

**Abbildung 5.40:** Strukturübertrag von Photoresist in Graphen im HIM abgebildet: **a)** Mit Photoresist zeigt sich ein sehr scharfer Kontrast zwischen Resist (dunkel) und Graphen (hell). **b)** Nach dem Ätzen ist der Kontrast ein wenig geringer. **c)** Durch die Entfernung des Resists ist der Kontrast deutlich verändert.

der Einschränkung möglich ist, dass typischerweise durch Falten entstandene Doppellagen im ansonsten graphenfreien Bereich bestehen bleiben. Das Graphen erscheint im HIM in einem hellen Kontrast verglichen mit dem Goldsubstrat (Abb. 5.39 a). Das anschließende Wachstum des SAMs und die Vernetzung mit Elektronen haben keinen Einfluss auf das Aussehen der Proben im HIM. Abb. 5.39 b zeigt dazu beispielhaft eine Probe mit strukturiertem Graphen, bei dem in den Zwischenräumen bereits CNM gebildet wurde. Die erfolgreiche Präparation einer solchen lateralen Heterostruktur lässt sich vielmehr erst bei der freistehenden Struktur nach dem Transfer auf ein TEM-Netzchen nachweisen (Abb. 5.39 c-d). Eine Schwierigkeit bei der Charakterisierung mit dem HIM zeigt sich bei den Aufnahmen der freistehenden Struktur: Die SE-Rate ist für CNMs und Graphen so unterschiedlich, dass es Schwierigkeiten bereitet, einen guten Kontrast zu erhalten. Bei zu langen Integrationszeiten zerreißt wiederum die CNM in Folge der Einwirkung der He-Ionen.

Der Strukturübertrag vom Photoresist in die CNM wurde ebenfalls mit dem HIM abgebildet und ist separat in Abb. 5.40 gezeigt. Nach dem Plasmaätzen ist wie zu erwarten ein leicht geringerer Kontrast zum Photoresist zu erkennen. Erst nach Ablösen des Resists ergibt sich ein deutlicher Unterschied (Abb. 5.40 c).

Mit der Kontaktlithographie strukturierte Heterostrukturen lassen sich problemlos großflächig auf TEM-Netzchen aufbringen. Abb. 5.41 zeigt drei Beispiele für Linienstrukturen der Periode  $128 \mu\text{m}$ ,  $32 \mu\text{m}$  und  $16 \mu\text{m}$ . Auch hier ist der deutliche Kontrast zwischen Graphen (hell) und CNM (dunkel) zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung zeigen sich in den Übergangsbereichen häufig viele Falten, für die eine Erklärung bisher noch aussteht (Abb. 5.42).

#### 5.3.3 Einfluss der Bestrahlung mit Elektronen

Bei dieser Präparationsmethode ist nicht auszuschließen, dass die notwendige Bestrahlung mit Elektronen Veränderungen im Graphen hervorruft. Um dies genauer zu untersuchen, wurden Graphenproben gemäß Abb. 5.37 und Abb. 5.38 mit einer Kontaktbelichtung präpariert und nach jedem Schritt mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Eine Lichtmikroskopaufnahme

## 5 Resultate und Diskussion

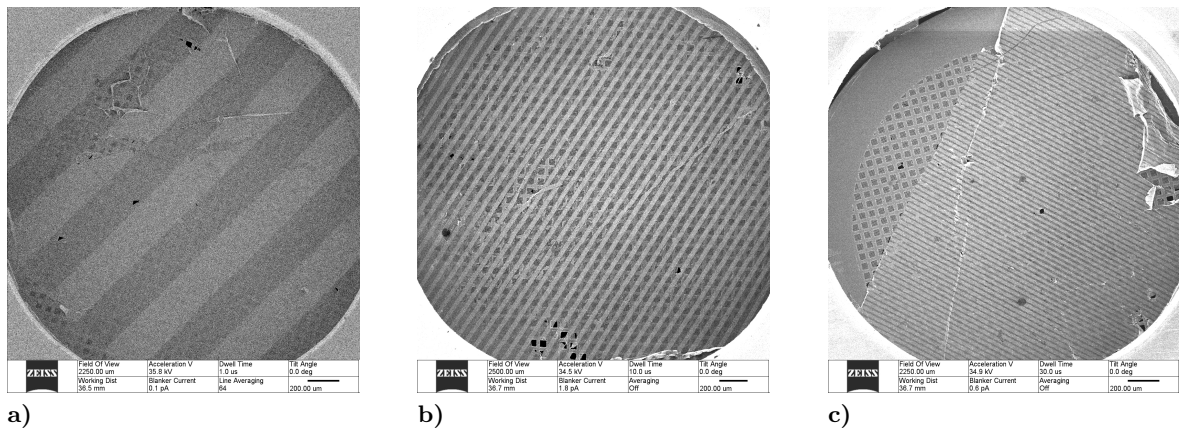


Abbildung 5.41: Laterale Heterostruktur aus Linien mit a) 128  $\mu\text{m}$ , b) 32  $\mu\text{m}$  und c) 16  $\mu\text{m}$  Periode.

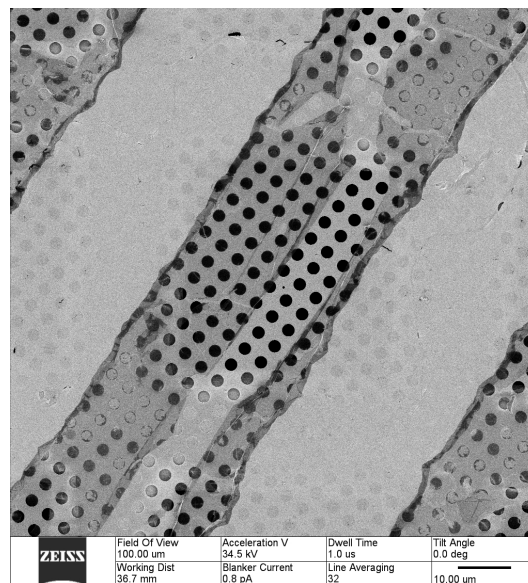
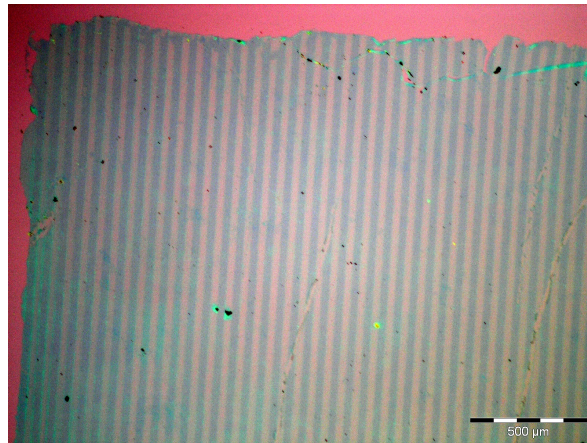


Abbildung 5.42: Die gleiche Probe wie in Abb. 5.41 a) mit höherer Vergrößerung abgebildet. Das Graphen erscheint als helle Streifen, während die CNM dunkler und mit schwächerem Kontrast zum Hintergrund zu erkennen ist. In der Mitte weist die CNM einen Defekt auf. An den Übergängen zwischen Graphen und CNM zeigen sich häufig Falten im Material.

### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



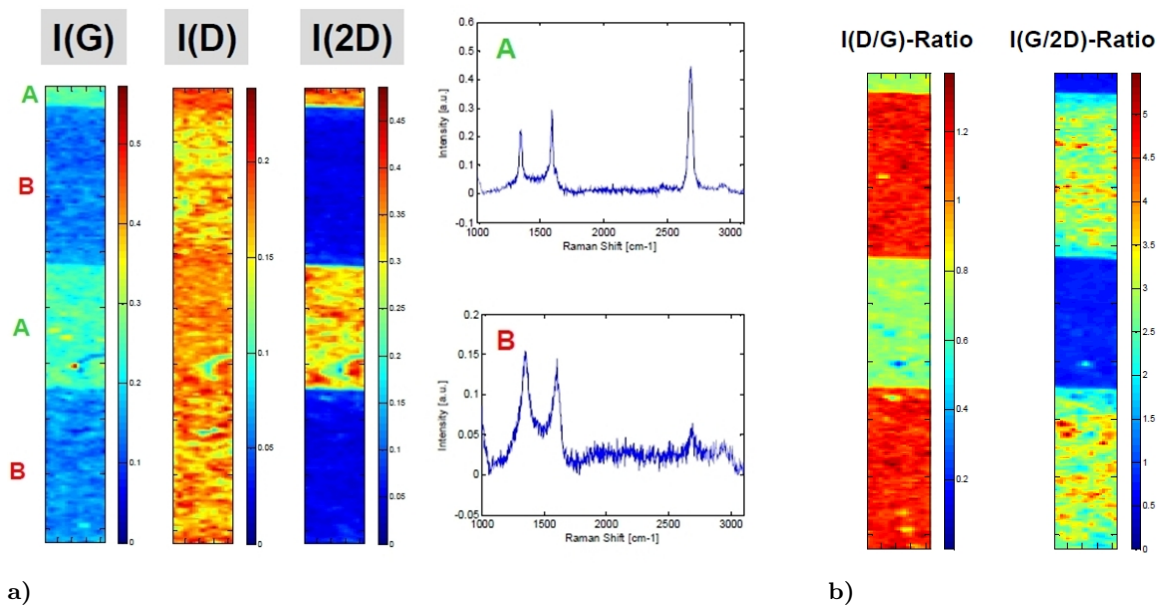
**Abbildung 5.43:** Lichtmikroskopaufnahme einer lateralen Heterostruktur nach dem Transfer auf ein Silizium-Substrat.

einer solchen Struktur nach dem Transfer auf ein Silizium-Substrat zeigt Abb. 5.43. An solchen fertig präparierten Proben wurden Raman-Mapping-Analysen bei den Wellenzahlen des D-, G- und 2D-Peaks durchgeführt. Diese Messungen erfolgten an der PTB (vgl. Kap. 3.2). Typische Ergebnisse sind in Abb. 5.44 gezeigt. Insbesondere für den 2D-Peak ist hier ein starker Kontrast zwischen Graphen und CNM zu erkennen, doch auch der G-Peak ist in den Graphenbereichen (Bereiche A) intensiver als im Bereich mit CNM (Bereiche B), während I(D) über die gesamte Probe etwa die gleiche Intensität zeigt. Weiterhin sind in Abb. 5.44 b die Intensitätsverhältnisse  $I(D)/I(G)$  und  $I(G)/I(2D)$  dargestellt, die in den Graphenbereichen wie zu erwarten jeweils kleiner ausfallen. Hierbei muss beachtet werden, dass die CNM selbst nicht zum Raman-Signal beiträgt, sondern das Signal in den Bereichen B von Graphen-Resten herrührt [45].

Um den Einfluss der Bestrahlung noch genauer zu untersuchen und die Qualität des CVD-Graphens zu beurteilen, wurden vier Proben während der Präparation nach jedem Schritt mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Auf Cu ist die D-Bande dabei sehr schwach ausgeprägt und das Verhältnis  $I(2D)/I(G)$  liegt für die untersuchten Proben zwischen 2,5 und 3. Ein typisches Spektrum von Graphen auf Kupfer ist in Abb. 5.45 a gezeigt.

Nach dem Transfer auf Gold weisen alle untersuchten Proben eine schwache D-Bande auf. Offenbar geht dieser Transferprozess auch auf mikroskopischer Ebene nicht vollständig ohne Defektbildungen vonstatten. Das Verhältnis  $I(D)/I(G)$  liegt dabei im Bereich zwischen 0,2 und 0,4. Der Erfolg der Strukturierung durch RIE lässt sich ebenfalls im Raman-Spektrum kontrollieren: Vom Photoresist geschützte Bereiche zeigen weiterhin ein für Graphen typisches Raman-Spektrum (Abb. 5.45 b) allerdings ist das Verhältnis  $I(2D)/I(G)$  hier auf ca. 1 gesunken. Die Bereiche zwischen den Graphen-Streifen weisen nur noch ein sehr schwaches G-Signal und eine deutliche D-Bande auf (Abb. 5.45 c). Dies zeigt, dass der Kohlenstoff durch die RIE in diesen Bereichen bis auf einige amorphe Reste entfernt werden konnte.

Um zu untersuchen, wie die Bestrahlung mit Elektronen die elektronischen Eigenschaften des Graphens verändert, wurden zwei auf Gold transferierte Graphen-Proben wie zur Vernetzung von SAMs (Kap. 2.2) mit Elektronen der Energie 100 eV bei einer Dosis von  $50 \text{ mC/cm}^2$  bestrahlt. Beide auf diese Weise untersuchten Proben zeigten ein ähnliches Verhalten: Das

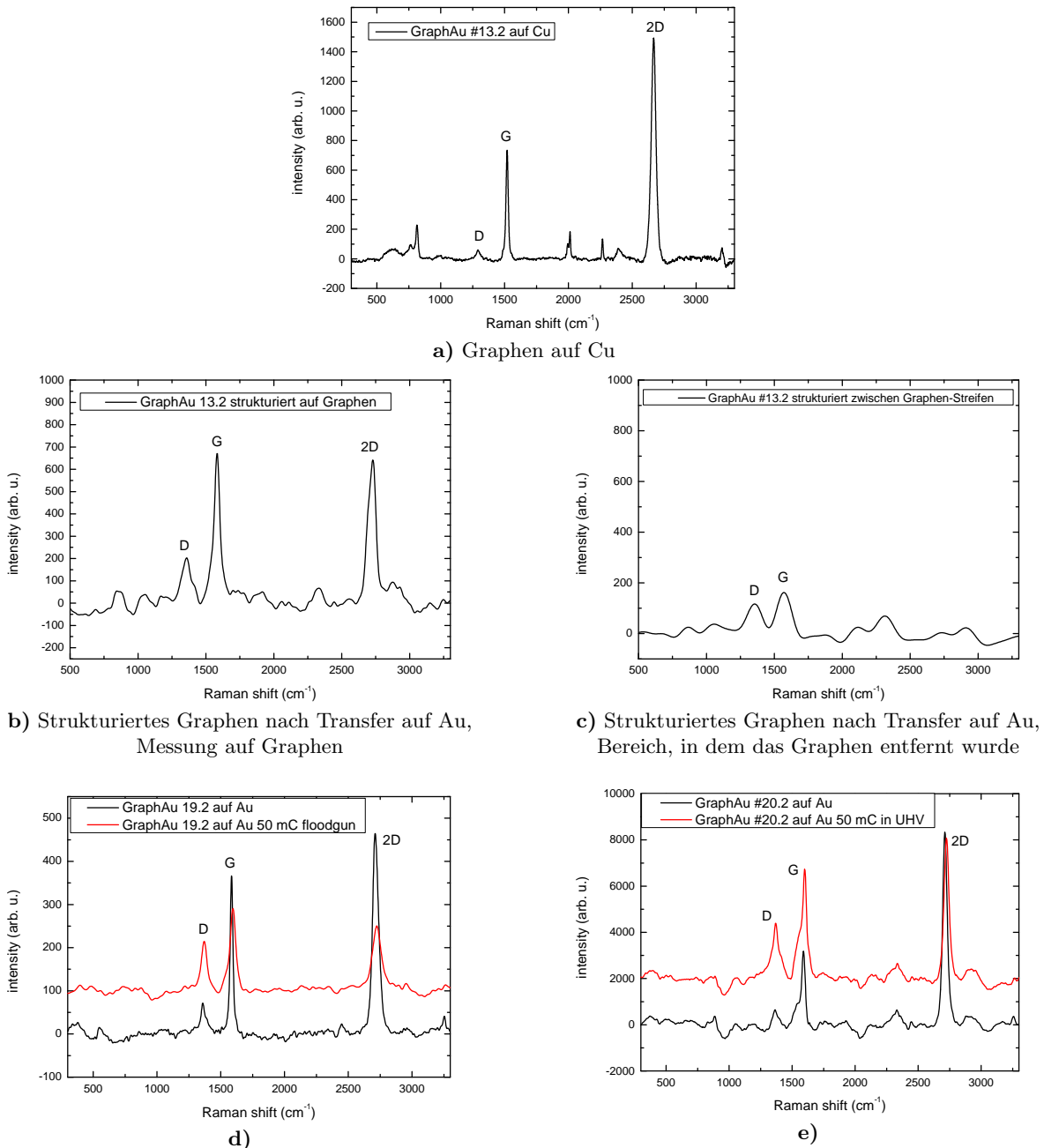


**Abbildung 5.44:** a) Raman-Mapping einer lateralen Heterostruktur. Der Unterschied zwischen Graphen (Bereiche A) und CNM (Bereiche B) ist in der 2D-Bande am deutlichsten, jedoch auch in der G-Bande zu erkennen. Die Intensität der D-Bande ist über die gesamte Probe in etwa homogen. b) Auch das  $I(G)/I(2D)$ -Verhältnis ist in den Graphen-Bereichen deutlich reduziert.

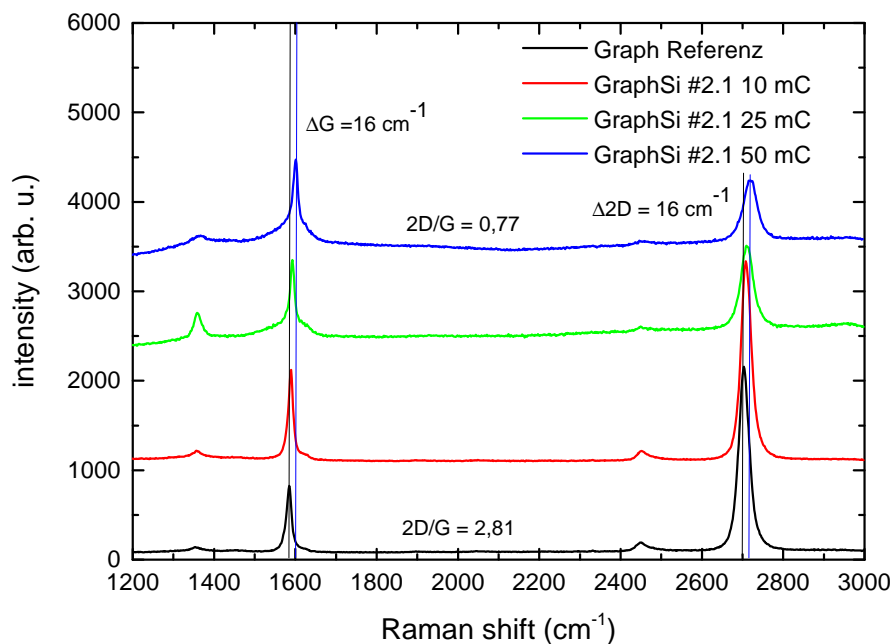
Verhältnis  $I(2D)/I(G)$  ist von ca. 3 auf knapp über 1 gefallen (in der typischen Probe der Abb. 5.45 d von ca. 2,7 auf ca. 1,2) und die D-Bande wächst (im Beispiel der Abb. 5.45 d wächst  $I(D)/I(G)$  von 0,3 auf 0,6). Dies könnte darauf deuten, dass amorpher Kohlenstoff aus der Restgasatmosphäre während der Bestrahlung auf der Probe adsorbiert wird. Aus diesem Grund wurde die Bestrahlung mit zwei weiteren Proben unter UHV-Bedingungen ( $p < 1 \cdot 10^{-9}$  mbar) wiederholt. Diese Spektren zeigt Abb. 5.45 e, wobei sich nur geringe Unterschiede zu den im Hochvakuum bestrahlten Proben zeigen. Es kann also als gesichert angenommen werden, dass die Veränderungen im Raman-Spektrum nicht auf die Umgebungsbedingungen während der Bestrahlung zurückzuführen sind. Vielmehr ist anzunehmen, dass bereits auf den Proben bestehende Verunreinigungen hierfür ursächlich sind.

Bei den bisher dargestellten Raman-Messungen ist zu beachten, dass die Goldsubstrate eine hohe Fluoreszenz im Raman-Laser aufweisen. Um genauere Ergebnisse zu erhalten wurde Graphen bei ansonsten identischer Präparation noch einmal auf  $\text{SiO}_2$ -Substrate transferiert und die Probe in drei Teile zerbrochen. Diese wurden unter UHV-Bedingungen mit  $10 \text{ mC/cm}^2$ ,  $25 \text{ mC/cm}^2$  und  $50 \text{ mC/cm}^2$  bestrahlt. Die Ergebnisse der anschließenden Raman-Messungen zeigt Abb. 5.46. Die Ergebnisse einer Auswertung der Positionen und Intensitätsverhältnisse dieser Raman-Messungen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. Für alle betrachteten Proben ist der D-Peak nach der Bestrahlung größer als zuvor. Allerdings ist die Größe des D-Peaks offenbar unabhängig von der Bestrahlungsdosis und zwei Proben ( $10 \text{ mC/cm}^2$  und  $50 \text{ mC/cm}^2$ ) weisen geringe  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisse von  $0,07 \pm 0,02$  bzw.  $0,08 \pm 0,02$  auf. Dieses Ergebnis ist ein deutlicher Hinweis, dass die Proben nicht homogen sind. Vielmehr ist zu vermuten, dass es auf einigen Proben Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen gab, die vermittels der Bestrahlung mit Elektronen in der Art mit dem Graphen wechselwirken, dass

### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



**Abbildung 5.45:** a) Das Raman-Spektrum von Graphen auf Kupfer zeigt nur eine sehr schwache D-Bande. Das Verhältnis  $I(2D)/I(G)$  beträgt 2,5. b) Nach dem Transfer auf Gold weisen alle untersuchten Proben eine schwache D-Bande auf. Ein Spektrum nach dem Transfer und der Strukturierung durch RIE, gemessen auf Graphen,  $I(D)/I(G) = 0,4$ ,  $I(2D)/I(G) \approx 1$ . c) Raman-Signal im Bereich zwischen den Graphen-Streifen. Der Kohlenstoff ist bis auf wenige amorphe Reste entfernt. d) Raman-Spektren von Graphen auf Gold vor (schwarz) und nach der Bestrahlung mit Elektronen mit einer Dosis von  $50 \text{ mC}/\text{cm}^2$  im HV (rot). Das Verhältnis  $I(2D)/I(G) \approx 2,7$  vor der Bestrahlung verringert sich auf  $I(2D)/I(G) \approx 1,2$  und die D-Bande wächst ( $I(D)/I(G) = 0,3 \rightarrow 0,6$ ). e) Wiederholung der Bestrahlung unter UHV-Bedingungen. Das Verhalten ist dem der Proben aus d) sehr ähnlich.

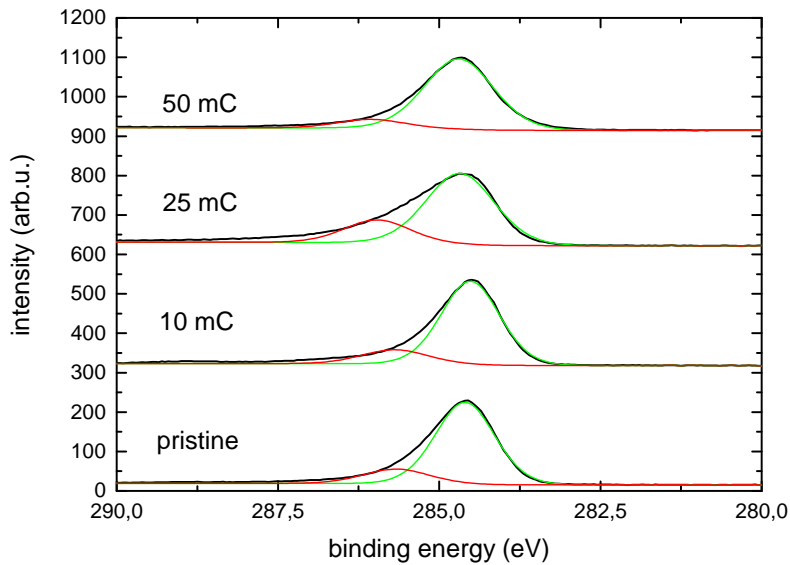


**Abbildung 5.46:** Raman-Spektren einer Graphen-Probe auf SiO<sub>2</sub>, die unter UHV-Bedingungen bestrahlt wurde. Auch hier finden Veränderungen im Graphen statt, die sich in einer anwachsenden D-Bande im Raman-Signal zeigen. Die Größe des D-Peaks ist allerdings unabhängig von der jeweiligen Bestrahlungsdosis.

Dosis	Position D-Peak [cm <sup>-1</sup> ]	Position G-Peak [cm <sup>-1</sup> ]	Position 2D-Peak [cm <sup>-1</sup> ]
pristine	1357	1585	2603
10 mC	1357	1590	2608
25 mC	1358	1593	2610
50 mC	1368	1601	2619
Dosis	Intensität D-Peak [arb.u.]	Intensität G-Peak [arb.u.]	Intensität 2D-Peak [arb.u.]
pristine	<35	730	2050
10 mC	74	992	2215
25 mC	252	833	935
50 mC	69	901	698
Dosis	FWHM D-Peak [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM G-Peak [cm <sup>-1</sup> ]	FWHM 2D-Peak [cm <sup>-1</sup> ]
pristine	-	15	30
10 mC	26	13	30
25 mC	19	14	37
50 mC	30	17	41
Dosis	Verhältnis D/G	Verhältnis 2D/G	
pristine	<0,05	2,81	
10 mC	0,07	2,23	
25 mC	0,30	1,12	
50 mC	0,08	0,77	

**Tabelle 5.2:** Positionen, Intensitäten und Breiten der Peaks aus Abb. 5.46

### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



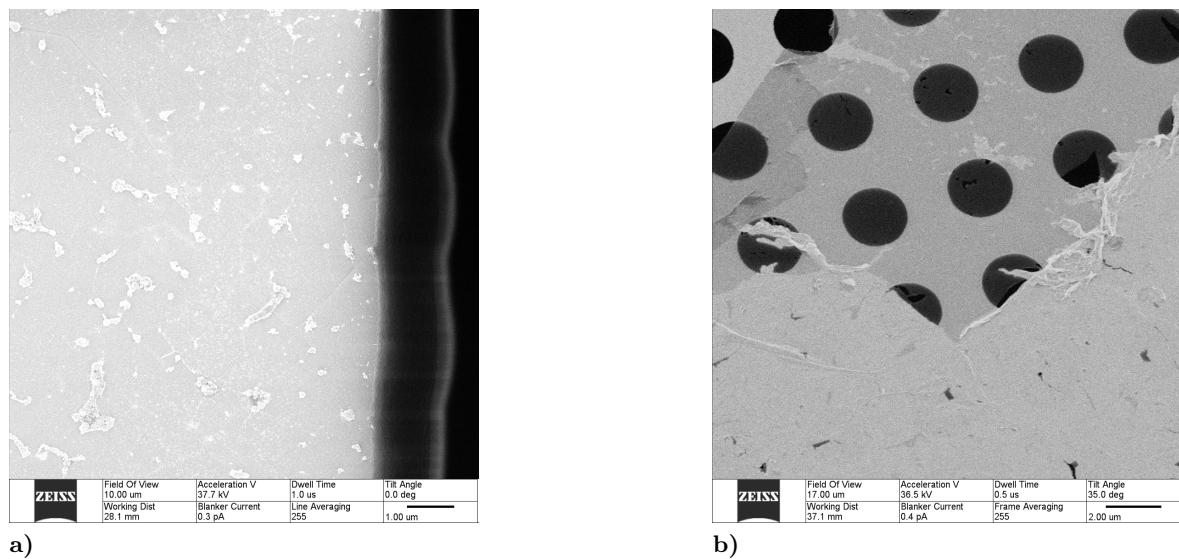
**Abbildung 5.47:** C1s-Peak der Proben aus Abb. 5.46. Der Anteil der C-O-Spezies ist bei der mit 25 mC/cm<sup>2</sup> bestrahlten Probe am größten. Dies korrespondiert gut mit der Größe der D-Peaks in den zugehörigen Raman-Spektren. Daher ist anzunehmen, dass die D-Bande jeweils auf Verunreinigungen auf der Probe zurückzuführen ist.

Dosis	Pos. Graphen [eV]	Pos. C-O [eV]	FWHM Graphen [eV]	FWHM C-O [eV]	% Graphen	% C-O
pristine	284,6	285,7	1,1	1,2	84%	16%
10 mC	284,5	285,7	1,1	1,2	84%	16%
25 mC	284,7	286,0	1,2	1,2	76%	24%
50 mC	284,7	286,1	1,2	1,2	89%	11%

**Tabelle 5.3:** Positionen, Breiten und Flächenverhältnisse der Peaks aus Abb. 5.47.

sich im Raman-Spektrum eine D-Bande zeigt. Ein systematisches Verhalten in Bezug auf die Bestrahlungsdosis zeigt hingegen das Verhältnis  $I(2D)/I(G)$  das monoton von ca. 2,81 auf etwa 0,77 sinkt sowie die Positionen von G- und 2D-Peak, die um  $16 \pm 1 \text{ cm}^{-2}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben werden. Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, ist dies ein deutlicher Hinweis auf eine Dotierung des Graphens, wobei die Art der Dotierung mit den verwendeten Methoden nicht zweifelsfrei nachzuweisen ist. Dafür sind auf diese Weise präparierte Graphenproben untereinander nicht ausreichend vergleichbar. Dass das Verhalten des D-Peaks tatsächlich von Verunreinigungen auf den Proben herrührt, wurde mit XPS-Messungen bestätigt. Abb. 5.47 zeigt den C1s-Peak der 4 betrachteten Proben. Dieser besteht aus zwei Spezies, die Graphen (ca. 287,6 eV) und C-O (ca. 286,0 eV) zugeordnet werden können. Für die Probe mit dem größten D-Peak (25 mC/cm<sup>2</sup>) ist auch der Anteil der C-O-Spezies (24%) am größten, während dieser für die anderen Proben entsprechend kleiner ausfällt (Tab. 5.3).

An einigen Stellen kommt es durch den Einfluss der Sauerstoffionen bei der RIE zu einer Härtung des Photoresists. Sie ist an den Rändern der Photoresistschichten besonders stark, da die Ionen hier von mehreren Seiten auf den Photoresist einwirken können. Diese Bereiche bleiben auch nach dem Ablösen des Photoresists an manchen Stellen noch mit Resten des Photoresists belegt (Abb. 5.48 a).



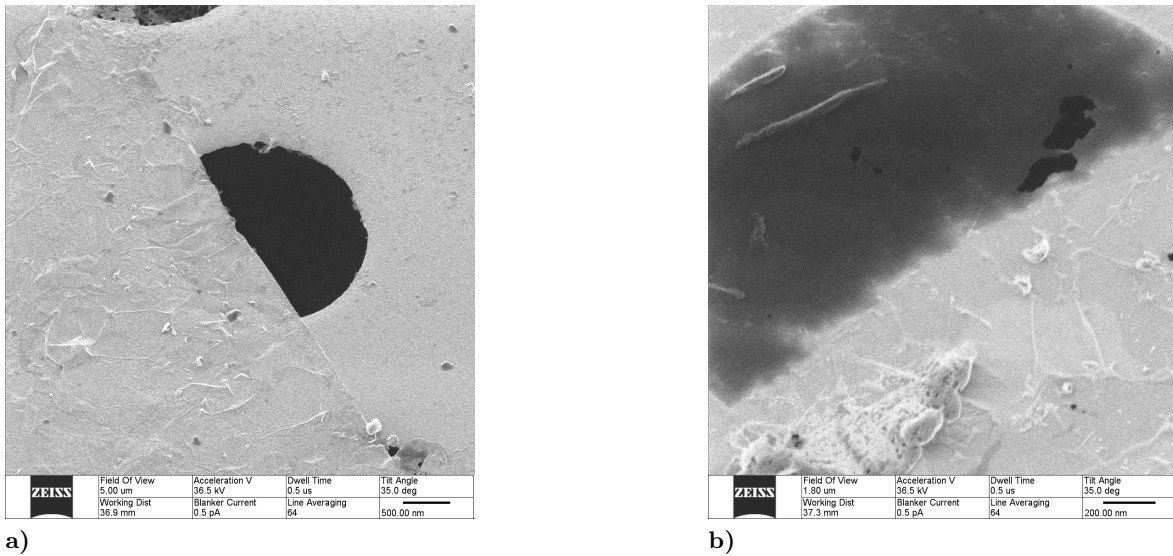
**Abbildung 5.48:** **a)** Eine Probe strukturierten Graphens auf Silizium nach der RIE und dem Lift-off des Photoresists. In dieser starken Vergrößerung sieht man zum einen nicht geätzte Reste der Graphenschicht und einen etwa  $1 \mu\text{m}$  breiten Bereich, in dem der Photoresist verhärtet ist und an dieser Stelle nicht abgelöst werden konnte. Die Randbereiche der Resistschicht sind durch die Einwirkung des Sauerstoffplasmas verhärtet und können in manchen Bereichen nicht abgelöst werden. **b)** Am einem Rand der Graphenprobe, der nicht durch die Lithographie entstanden ist, bildet sich ebenfalls eine intakte CNM. Hier ist der Kontrast zwischen Graphen (rechts), CNM (Mitte) und freiem Bereich (links) besonders deutlich.

Zusätzlich zeigen sich gerade in den Übergangsbereichen zwischen Graphen und CNM nach der Präparation mit Photoresist besonders viele Falten (vgl. Abb. 5.42). Ob Spannungen in der CNM, der Rand der Photoresistschicht oder ein bisher unbekannter Prozess hierfür verantwortlich sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden. In Bereichen, in denen das Graphen aus anderen Gründen während der Präparation gerissen ist, bildet sich im Zwischenraum ebenfalls eine intakte CNM aus. Hier sind keine dunklen Bereiche im HIM zu erkennen (Abb. 5.48 b). In diesem Bereich ist der Kontrast zwischen freiem Bereich, Bereich mit CNM und solchem mit Graphen besonders deutlich zu erkennen.

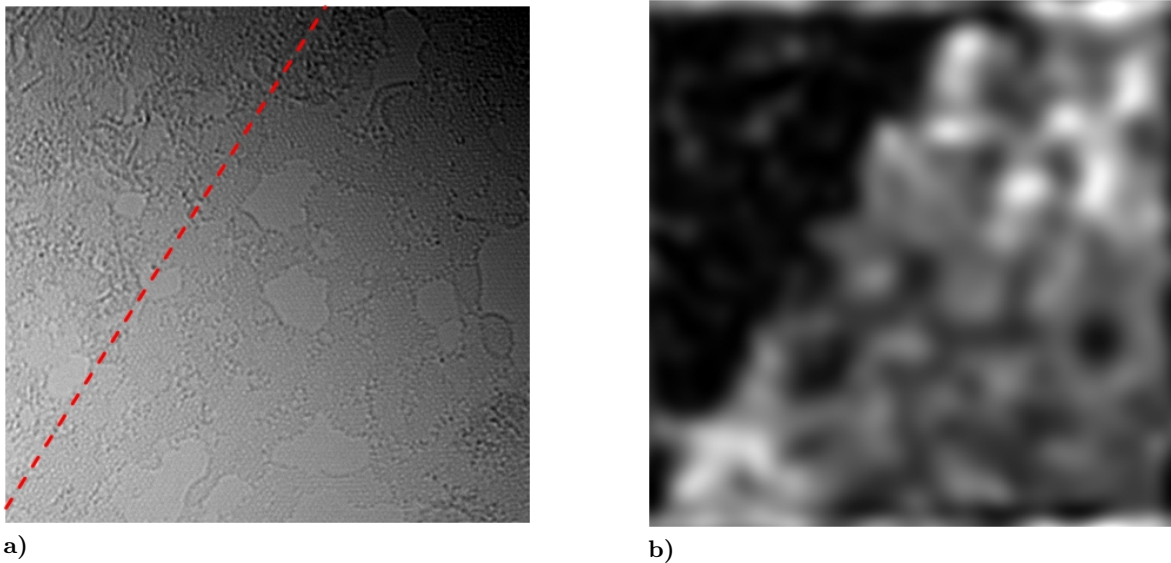
### 5.3.4 Übergang zwischen Graphen und CNM

Um die Breite des Übergangs zwischen Graphen und CNM genauer zu untersuchen, wurde dieser im HIM und auch im TEM mit möglichst hoher Auflösung untersucht. Abb. 5.49 zeigt HIM-Aufnahmen von einem solchen Übergang im freistehenden Bereich mit hoher Auflösung. In diesen Aufnahmen sind Falten und mechanische Defekte zu erkennen, jedoch erscheint der Übergang zwischen den Materialien bei dieser Auflösung als scharfe Grenze. Bei sehr hoher Auflösung ist diese Beurteilung nur begrenzt möglich. Die Ursache ist vermutlich ein gradueller Übergang der Aufladung der CNM im Übergangsbereich. Aus diesem Grund wurde für die genaue Beurteilung des Übergangs auf TEM-Aufnahmen zurückgegriffen, die durch Dr. Johannes Biskupek in der Gruppe von Prof. Dr. Ute Kaiser an der Universität Ulm aufgenommen wurden (Abb. 5.50). Sie zeigen deutlich zwei verschiedene Phasen: Einen ungeordneten Bereich (im Bild oben links) in dem sich die CNM befindet und einen kristallinen Bereich

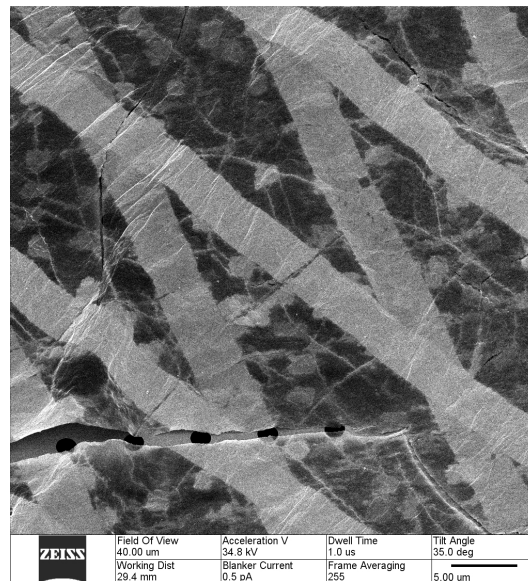
### 5.3 Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen



**Abbildung 5.49:** Übergang zwischen Graphen (hell) und CNM (dunkel). Der Übergang ist ab einer gewissen Vergrößerung nur noch bedingt zu beurteilen. Die Ursache ist vermutlich ein Ladungstransfer zwischen Graphen und CNM. Daher muss für die Untersuchung des Übergangs auf TEM zurückgegriffen werden.



**Abbildung 5.50:** TEM-Aufnahme des Übergangs zwischen CNM (oben links) und Graphen (unten rechts) einer lateralen Heterostruktur. Die Aufnahme hat eine Größe von  $44 \times 44 \text{ nm}^2$ . **a)** Direktes TEM-Bild. Der Bereich mit CNM zeigt im Gegensatz zu dem mit Graphen bedeckten keine kristallographische Ordnung. Zur besseren Orientierung sind die beiden Bereiche durch eine rote Linie getrennt. **b)** Geometrische Phasenanalyse des gleichen Bildes. Diese Darstellung repräsentiert die kristallographische Ordnung durch lokale Fouriertransformation in jedem Punkt und zeigt den deutlichen Unterschied zwischen Graphen und CNM. Eine Analyse des Übergangs zeigt, dass er schmaler als  $2,2 \text{ nm}$  ist.



**Abbildung 5.51:** Doppellage einer lateralen Heterostruktur. Kleine, ungeätzte Graphenstücke sind in den CNM-Bereichen eingebettet.

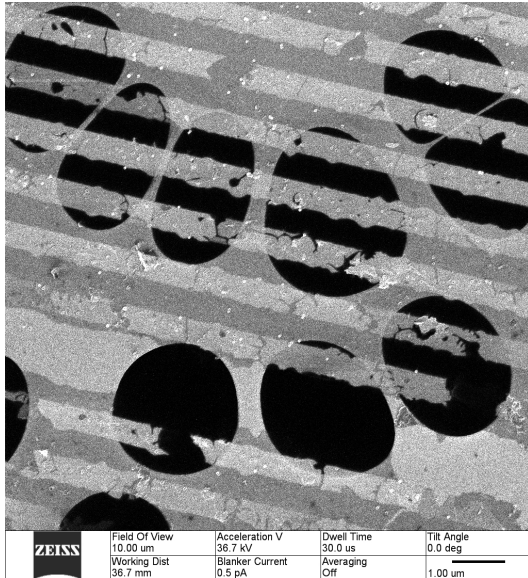
(im Bild unten rechts), der mit Graphen bedeckt ist. Die Grenze zwischen den beiden Bereichen ist mit einer roten Linie angedeutet. Die geometrische Phasenanalyse (vgl. Kap. 3.5.1, Abb. 5.50 b) zeigt die hohe Kristallinität des Graphens, während es in dem Bereich, der mit CNM bedeckt ist, keine lokale Ordnung gibt. Durch Vermessung von 128 Linienprofilen im Übergangsbereich konnte seine Breite zu maximal  $2,2 \pm 0,2$  nm bestimmt werden. Dies zeigt, dass die beiden Materialien im nm-Bereich nahtlos aneinandergefügt werden können.

Auch mit den lateralen Heterostrukturen lassen sich doppellagige Proben herstellen. Dafür wird der Transferprozess zweimal aufeinanderfolgend auf das gleiche Substrat durchgeführt. Ein Beispiel zeigt Abb. 5.51. Hier sieht man deutlich noch nicht geätzte Flakes von Graphen, die von CNM umschlossen sind. Dabei handelt es sich vermutlich um Graphen-Doppellagen, die den RIE-Prozess überstanden haben. Dies zeigt bereits, dass es möglich ist, auch kleine Graphenstücke in CNM einzubetten. Dieses Ergebnis kann von den nachfolgend beschriebenen Ergebnissen zur Strukturierung mit Elektronenstrahlolithographie bestätigt werden.

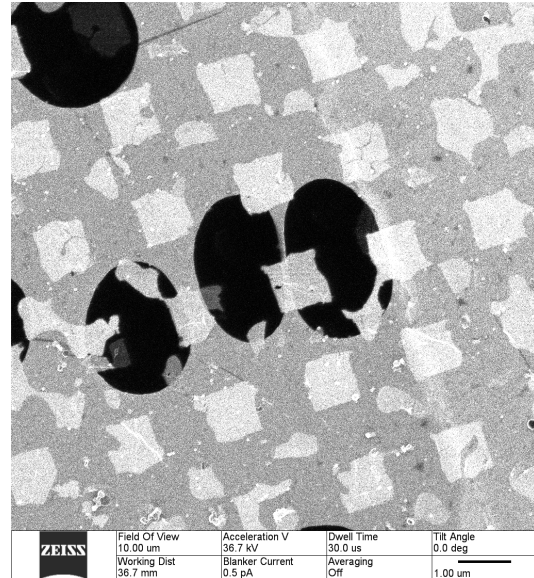
Mit dieser Methode wurde PMMA auf Graphen auf Gold strukturiert, um die Proben anschließend analog zu den Proben aus der Kontaktolithographie weiterzuverarbeiten. Diese Methode erlaubt deutlich höhere Auflösungen und im verwendeten PMMA traten keine Bereiche verhärteten Photoresists auf. Hierzu wurden Muster aus Punkten und Linien mit Strukturgrößen von  $1\text{-}50 \mu\text{m}$  durch die Gruppe von Dr. Thomas Weimann an der PTB in die Proben geschrieben. Die ersten Ergebnisse zeigt Abb. 5.52. Hierbei zeigen sich periodische Fehler, die wahrscheinlich durch elektrostatische Aufladung der Probe während des Schreibvorgangs entstanden sind. Trotzdem ließen sich diese Proben zu freistehenden lateralen Heterostrukturen weiterverarbeiten. Die Präparation erfolgte hier nach dem gleichen Protokoll wie bei den mit Photoresist strukturierten Proben. Hierbei fällt auf, dass in CNM eingebettete Graphenstrukturen ohne Kontakt zum Substrat deutlich dunkler erscheinen als andere Graphenstücke. Die Ursache ist auch hier in der Aufladung des Materials zu sehen, was zeigt, dass das Graphen ausschließlich von der dielektrischen Membran in seiner Position gehalten und in diesem Sinne

### 5.3 Laterale verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen

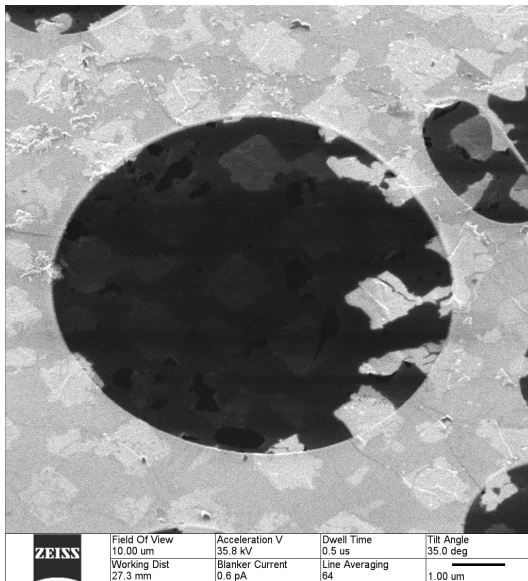
„vollständig“ freistehend ist (Abb. 5.52 c). Ein Beispiel einer gute definierten zweidimensionalen Struktur mit CNM-Kreisen in Graphen und einer Periode von 1  $\mu\text{m}$  zeigt Abb. 5.52 d.



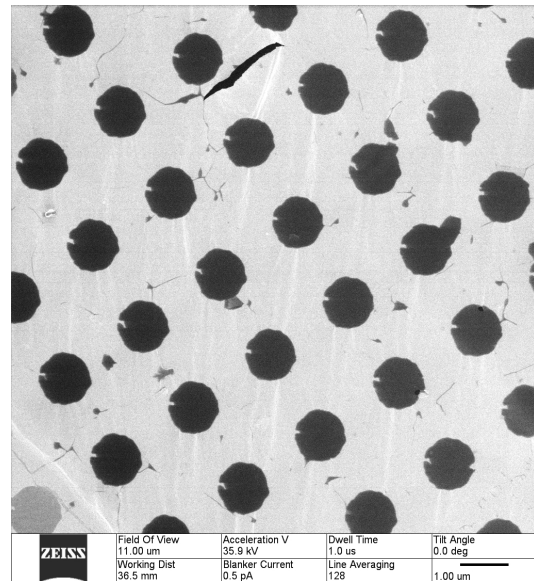
a)



b)



c)

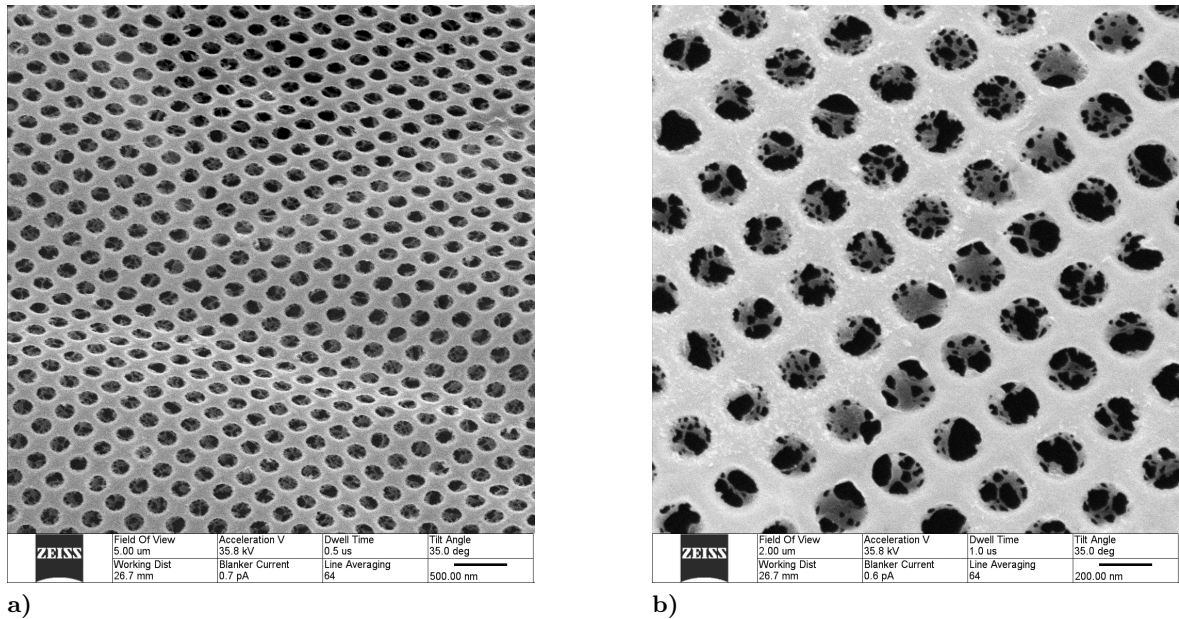


d)

**Abbildung 5.52:** Laterale Heterostrukturen, die mittels Elektronenstrahlolithographie strukturiert wurden, nach dem Transfer auf TEM-Netzchen. Die Strukturen sind ein wenig ungenau bestimmt, jedoch wird deutlich, dass sich auf diese Weise kleine Graphenstückchen in definierter Weise vollständig lateral durch die CNM stabilisiert werden so präparieren lassen, dass sie ausschließlich lateral durch die CNM stabilisiert werden. **c)** In CNM eingebettetes Graphen, das keinen Kontakt zum Substrat hat, erscheint durch Aufladung dunkler als solches mit Kontakt zum Substrat. **d)** zeigt CNM-Kreise von 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser in Graphen. Das Substrat ist hier nicht zu erkennen.

## 5 Resultate und Diskussion

Als dritte Lithographiemethode zur Strukturierung des Graphens für laterale Heterostrukturen wurde die EUV-IL verwendet, die ähnlich hohe Auflösungen wie die Elektronenstrahlithographie für großflächige Proben verspricht. Die Strukturierung des Graphens erfolgt wie in Kap. 3.3 beschrieben. Eine Graphenprobe, die mit positivem Photoresist und einer Punktmaske zu einer zweidimensionalen Struktur mit kreisförmigen Löchern verarbeitet wurde, wurde vor dem Transfer für 72 h in eine NBPT-Lösung eingelegt und danach wie die zuvor beschriebenen Proben weiterbehandelt. Das Ergebnis nach Transfer auf ein TEM-Netzchen zeigt Abb. 5.53.



**Abbildung 5.53:** HIM-Aufnahmen einer ersten lateralen Heterostruktur, bei der das Graphen durch EUV-IL strukturiert wurde. Es wurde eine Maske mit Periode  $200 \times 225 \mu\text{m}$  verwendet. Anschließend wurde in den Zwischenräumen ein SAM gewachsen und das Material quervernetzt. Der Vernetzungsprozess ist offenbar noch nicht vollständig abgelaufen.

Man erkennt, dass hier ein Vernetzungsprozess stattgefunden hat, jedoch noch nicht vollständig abgelaufen ist. Daraus lässt sich vermuten, dass zur Vernetzung von Graphen mit CNM zu einer lateralen Heterostruktur bei diesen kleinen Strukturgrößen eine höhere Elektronendosis notwendig ist.

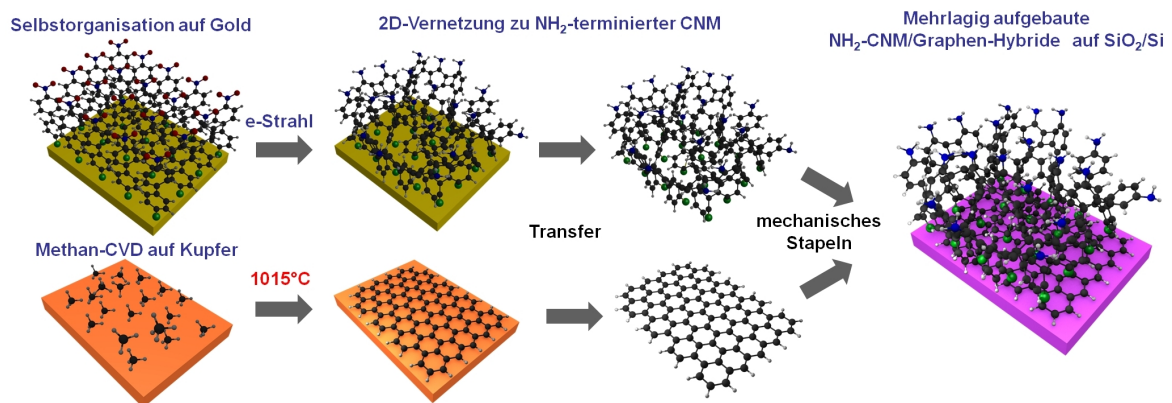
Diese Untersuchungen zeigen, dass es möglich ist, CNMs und Graphen in einer einzigen, lateralen Heterostruktur zu verbinden. Dabei sind Graphenstrukturen in eine neuartige, zweidimensionale, vollständig aus Kohlenstoff aufgebaute Struktur mit unterschiedlichen strukturellen wie elektronischen Eigenschaften eingebettet, die durch den gleichen Mechanismus wie die CNMs mittels Trennung von C-H-Bindungen und neuen kovalenten Bindungen zwischen den Kohlenstoffmaterialien erzeugt werden kann. Der Übergang zwischen den beiden Materialien erfolgt dabei scharf in einem Bereich weniger Nanometer. Solche Strukturen lassen sich mittels Photolithographie und Elektronenstrahlithographie erstellen und erlauben somit definierte Strukturen unterschiedlicher Auflösung, die mittels etablierter Methoden präpariert werden können. Hierbei ist zu beachten, dass die hohen Auflösungen, die mit der Elektronenstrahl-

### 5.3 *Lateral verbundene Heterostrukturen aus CNMs und Graphen*

thographie möglich sind, im Rahmen dieser Arbeit noch nicht ausgenutzt wurden. Wie alle in dieser Arbeit betrachteten 2D-Schichten lassen sich die lateralen Heterostrukturen durch Transfer auf ein Substrat mit Löchern freistehend präparieren. Die zusätzliche Kombination mit der EUV-IL scheint darüber hinaus die Möglichkeiten der Erzeugung solcher Strukturen um die Vorteile dieser Lithographietechnik zu erweitern, was in folgenden Arbeiten jedoch noch weiter untersucht werden müsste.

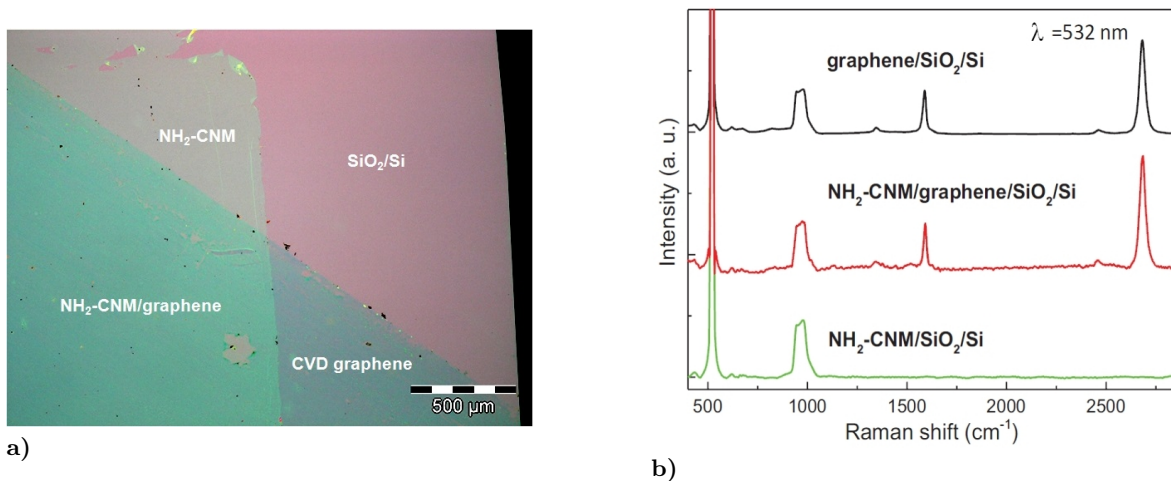
## 5.4 Vertikale van-der-Waals-Heterostrukturen aus CNM und Graphen

In diesem Teil der Arbeit wurde die Fragestellung untersucht, inwieweit sich Graphen durch mechanisches Stapeln mit CNMs chemisch funktionalisieren lässt. Dies ist besonders in Bereichen wichtig, in denen Graphen für die Erzeugung elektrischer Signale z. B. in Sensoren verwendet werden soll, die auf dem elektrischen Feldeffekt beruhen. Die Schwierigkeit besteht hierbei darin, dass kaum kovalente Bindungen an Graphen möglich sind, da es sich um einen vollständig  $sp^2$ -hybridisierten Kristall handelt. Wenn eine solche kovalente Modifikation dennoch gelingt, sind die elektronischen Eigenschaften und insbesondere die hohe Elektronenmobilität in Graphen nicht erhalten [147, 148]. Daher ist eine nicht-kovalente Funktionalisierung unter Ausnutzung von van-der-Waals-Kräften wünschenswert. Dadurch ließe sich die Ladungsträgerkonzentration in Graphen durch die sog. *Oberflächentransferdotierung* beeinflussen [149]. Weiterhin sind Feldeffekttransistoren besonders dünner Bauform auf Grund schneller Schaltzeiten und geringer Leistungsaufnahme besonders effektiv. Dazu wird auch eine Kombination von Leiter und Dielektrikum benötigt, die sich mit zweidimensionalen Materialien realisieren lässt [81, 150]. Anwendungsrelevant sind solche Strukturen außerdem für molekulare Sensoren, da eine chemische Funktionalisierung mit passend gewählten Molekülen die Sensitivität eines graphen-basierten Sensors deutlich erhöhen oder überhaupt erst ermöglichen kann [151].



**Abbildung 5.54:** Schematische Darstellung der Präparation:  $NH_2$ -CNMs werden durch Bestrahlung mit Elektronen vernetzt und in einer Methan-CVD auf Kupfer wird Graphen gewachsen. Anschließend werden beide Materialien von ihrem Substrat abgelöst und als Heterostruktur auf  $SiO_2$  gestapelt.

Eine solche Heterostruktur wurde in dieser Arbeit durch Stapelung von NBPT-CNM auf Graphen präpariert. Die einzelnen Schritte sind schematisch in Abb. 5.54 dargestellt. Diese Arbeiten wurden alle in Kooperation mit der PTB-Arbeitsgruppe Nanostrukturierung von Dr. Thomas Weimann durchgeführt. Dabei hat der Verfasser mit der Präparation der CNMs, des Graphens und der Heterostrukturen sowie der Messung der XPS beigetragen, während die Raman-Messungen, die Raman-Mapping-Analyse, die Messung des Feldeffekts, die Tieftemperaturmessung der Ladungsträgerkonzentration und die Hoch-Magnetfeldmessung des Quanten-Hall-Effekts bei tiefer Temperatur an der PTB durchgeführt wurden.

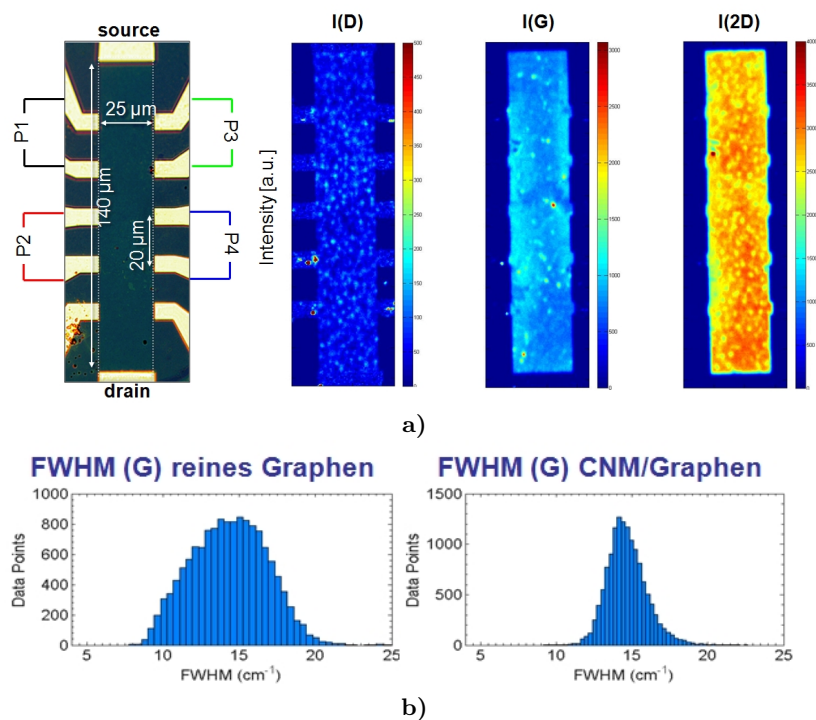


**Abbildung 5.55:** a) Lichtmikroskopaufnahme einer Heterostruktur auf SiO<sub>2</sub>. Die unterschiedlichen Bereiche mit Graphen, CNM und der Heterostruktur sind gut zu unterscheiden. b) Raman-Spektren ( $\lambda = 532$  nm) des Graphens (schwarz), der NH<sub>2</sub>-terminierten CNM (grün) und der Heterostruktur NH<sub>2</sub>-CNM/Graphen (rot).

Als Ausgangsmaterial diente CVD-Graphen, das wie in den Abschnitten 2.4 und 4.2 beschrieben präpariert wurde. Weiterhin wurden NBPT-CNMs verwendet, deren Vorbereitung in Kapitel 2.2 eingeführt wurde. Diese dienen zunächst als Modellsystem für eine Membran, die im Hinblick auf Anwendungen in Zukunft chemisch weiter funktionalisiert werden kann. Anschließend wurde das Graphen und darauf die CNM auf hochdotierte Si-Wafer transferiert. Hierdurch werden die NH<sub>2</sub>-Gruppen auf etwa 1 nm an das Graphen herangebracht, ohne die Bindungsverhältnisse im Graphen selbst zu verändern. Eine Lichtmikroskopaufnahme einer solchen Struktur zeigt Abb. 5.55 a. Man erkennt deutlich das Substrat, die bedeckten Bereiche mit Graphen und CNM und den Bereich der Heterostruktur.

### 5.4.1 Elektronische und spektroskopische Charakterisierung

In das transferierte Graphen auf SiO<sub>2</sub> wurden mit Elektronenstrahlithographie und PMMA Hall-Bar-Strukturen der Größe  $140 \times 25 \mu\text{m}^2$  geschnitten. Der Strukturübertrag erfolgte durch Ätzen in einem Sauerstoffplasma. Anschließend wurden Ti/Au-Kontakte (10 nm/100 nm) aufgedampft und die Proben durch einen großflächigen Transfer von NBPT-CNM auf die Hall-Bar zu Heterostrukturen weiterverarbeitet. Jeweils vier Graphen-Proben wurden auf je dem gleichen Wafer unter gleichen Bedingungen präpariert und der Wafer anschließend in der Mitte geteilt. Auf einer Hälfte der Proben wurde die NBPT-CNM aufgebracht auf der anderen Hälfte wurde das Graphen unverändert gelassen. Diese Proben wurden dann mittels Raman-Spektroskopie untersucht, um mögliche Unterschiede zwischen dem reinen Graphen und Graphen in den Heterostrukturen zu erkennen. Es zeigt sich, dass durch die Einbettung in die Heterostruktur keine zusätzlichen strukturellen Defekte im Graphen entstehen: Das I(D)/I(G)-Verhältnis ändert sich nicht. Die dielektrische NBPT-CNM selbst ist nicht Raman-aktiv und trägt nicht zum Signal bei [45]. Abb. 5.55 b zeigt die entsprechenden Spektren. Ein Raman-Mapping mit 15.000 Spektren ergab durchschnittliche Werte von  $I(\text{D})/I(\text{G}) = 0,12 \pm 0,03$  und  $I(2\text{D})/I(\text{G}) = 3,0 \pm 0,6$  bei Wellenzahlen von  $1589 \text{ cm}^{-1}$  für den G-Peak

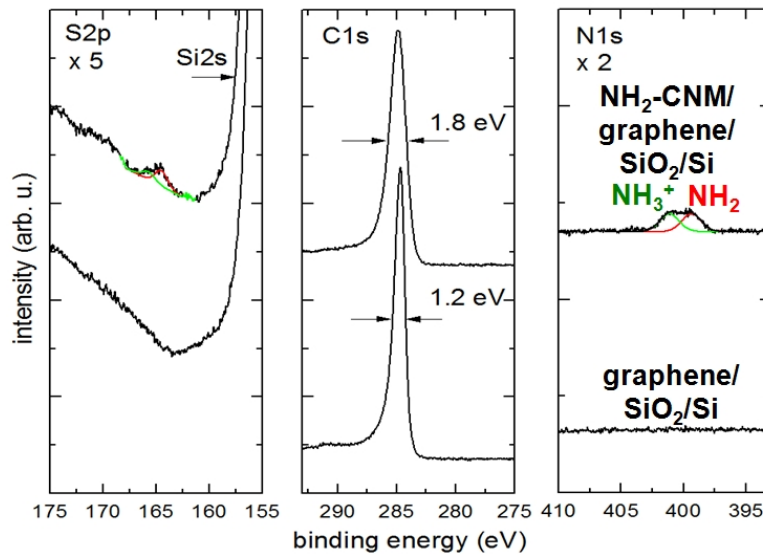


**Abbildung 5.56:** a) Lichtmikroskopbild (links) und Ramanmapping bei den für Graphen charakteristischen Wellenzahlen einer Hallbar-Struktur gemessen an einer Heterostruktur. Es zeigt sich eine hohe Homogenität und geringe D-Peak-Intensität über den gesamten Probenbereich. b) Die Breiten des G-Peaks von 15000 Einzelspektren, die an allen Proben gemessen wurden, in einem Histogramm. Die Variation der G-Peak-Breite ist in den Heterostrukturen geringer. Dies weist auf eine geringere Zahl an Ladungsverunreinigungen im Material hin.

und  $2680\text{ cm}^{-1}$  für den 2D-Peak. Die Werte von reinem Graphen unterscheiden sich dabei im Mittel nicht von solchem, das in die Heterostruktur eingebettet ist. Die Messwerte unterscheiden sich jedoch in der Weise, dass die G-Peaks in der Heterostruktur eine deutlich geringere Variation ihrer Halbwertsbreite aufweisen als die des reinen Graphens ( $\text{FWHM} = 14,4 \pm 2,5\text{ cm}^{-1}$  für SLG und  $\text{FWHM} = 14,7 \pm 1,3\text{ cm}^{-1}$  für die Heterostruktur). Dieses Ergebnis zeigt, dass die elektronische Struktur des Graphens in der Heterostruktur homogener ist als die des reinen Graphens (vgl. Abb. 5.56).

Darüber hinaus wurden XP-Spektren der S2p-, C1s- und N1s-Bereiche aufgenommen, bei denen S2p- und N1s-Signale nur für Heterostrukturen auftreten und die Breite des C1s-Signals für die Heterostruktur auf etwa 1,5 eV gegenüber 0,9 eV für reines Graphen zunimmt. Dies ist der erwartete Unterschied zwischen Graphen, in dem nur aromatische C-C-Bindungen auftreten und der dielektrischen CNM, die beispielsweise auch C=C, C-S und C-N-Bindungen aufweist. Der N1s-Peak besteht aus zwei Komponenten mit Maxima bei 399,3 eV und 401,2 eV die reinen ( $\text{NH}_2$ ) bzw. protonierten ( $\text{NH}_3^+$ ) Aminogruppen zugeordnet werden können (Abb. 5.57) [40].

Leitfähigkeitsmessungen an den Seitenkontakten der Hall-Bars dienten dazu, die Transporteigenschaften von Graphen in Heterostrukturen mit denen von reinem Graphen zu vergleichen. Abb. 5.56 zeigt ein Lichtmikroskopbild und das Ramanmapping solcher Proben. Insbeson-

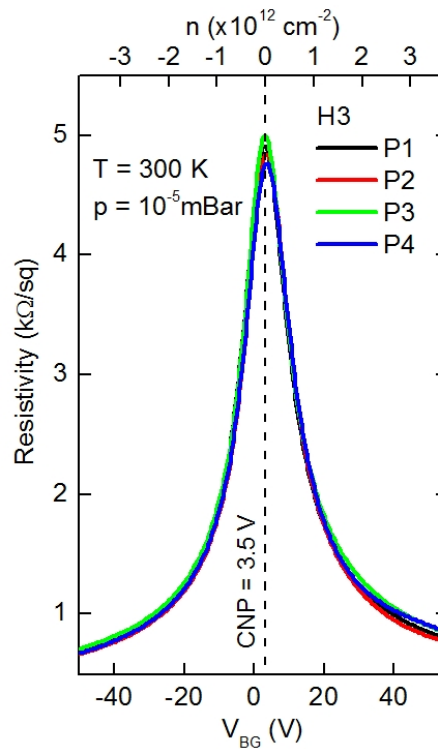


**Abbildung 5.57:** Vergleich der XP-Spektren in den Bereichen S2p, C1s und N1s von reinem Graphen auf SiO<sub>2</sub> (unten) und einer Heterostruktur auf SiO<sub>2</sub> (oben). Ein S2p- und N1s-Signal tritt nur bei der Heterostruktur auf. Das C1s-Signal der Heterostruktur ist gegenüber dem reinen Graphens verbreitert. Der N1s-Peak besteht aus Komponenten, die reinen und protonierten Aminogruppen zugeordnet werden können.

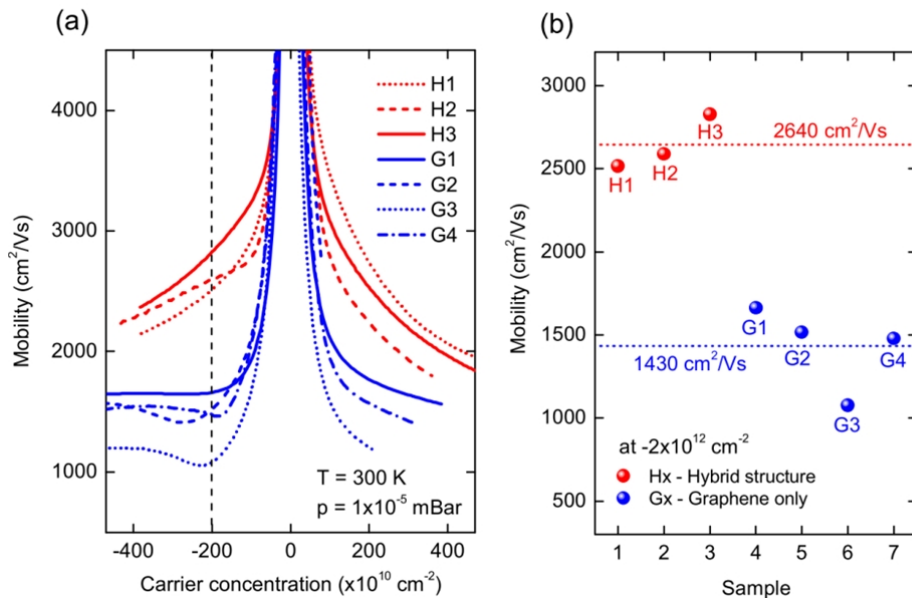
dere im Ramanmapping ist zu erkennen, dass die Proben nur wenig strukturelle Defekte aufweisen, da die Intensitäten aller Peaks über die ganze Probenfläche homogen sind. An diesen Strukturen wurde nun der Feldeffekt als Funktion einer Gatespannung an verschiedenen Seitenkontakten gemessen, dessen identische Ergebnisse zeigen, dass auch die elektrischen Eigenschaften des Materials sehr homogen sind. Nach Lagerung in einem Hochvakuum für 18 Stunden wurde ein Neutralitätspunkt von 3,5 V gemessen, woraus sich schließen lässt, dass nur wenige Kontaminationen mit Adsorbaten oder Photoresistresten zwischen Graphen und Substrat oder zwischen Graphen und CNM verbleiben (vgl. Abb. 5.58).

Der größte Unterschied zwischen den Graphenproben (G) und den Heterostrukturen (H) zeigt sich in der Messung der Ladungsträgermobilität als Funktion ihrer Konzentration: Die Heterostrukturen weisen durchgängig höhere Mobilitäten auf als die Graphenproben. Bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  werden für die Graphenproben für CVD-Graphen durchschnittliche Mobilitäten von  $\mu = 1000\text{-}1600 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen, während sie für die Heterostrukturen bei  $\mu = 2500\text{-}2640 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  liegen (Abb. 5.59). Es ist anzunehmen, dass dieser Unterschied durch die polare Eigenschaft der CNM verursacht wird, da bekannt ist, dass solche dielektrischen Schichten Ladungsverunreinigungen abschirmen können [152] und die Ladungsträger im Graphen dadurch seltener gestreut werden. Ein solcher Effekt wurde auch theoretisch für Graphen-Feldeffekttransistoren mit Top-Gate vorhergesagt [153].

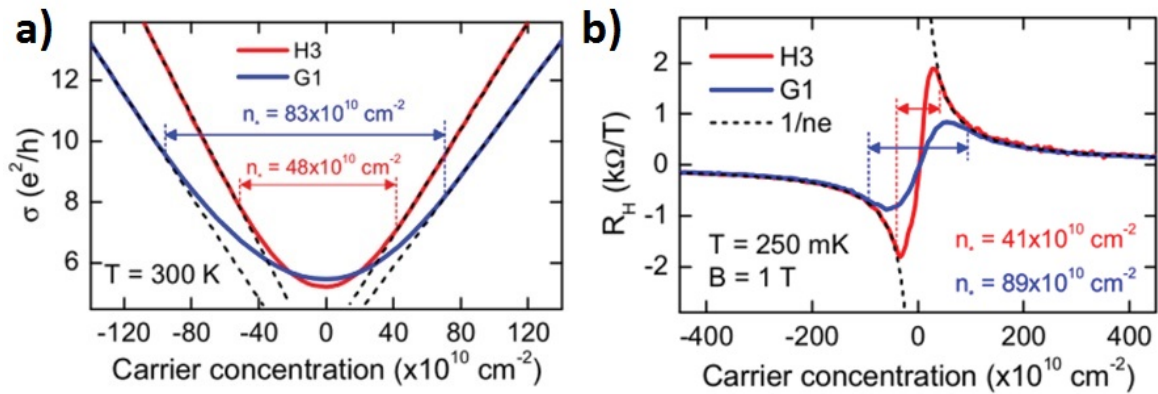
Die Ladungsträgermobilität wurde dabei als  $\mu = (\rho \cdot n \cdot e)^{-1}$  berechnet, mit dem Widerstand des Graphens  $\rho = w/l \cdot V_{4T}/I_{DC}$  und der Ladungsträgerkonzentration  $n = \alpha \cdot (V_{BG} - V_0)$ . Die gemessenen Werte sind die Spannung bei einem Magnetfeld von 4 T ( $V_{4T}$ ) und die Backgate-Spannung ( $V_{BG}$ ). Dabei bezeichnen  $e$  die Elementarladung,  $w$  die Breite der Hall-Bar,  $l$  den Abstand zwischen den Kontakten, an denen die Spannung gemessen wurde und die Konstante



**Abbildung 5.58:** Feldeffekt einer Heterostruktur als Funktion der Gatespannung an verschiedenen Seitenkontakten. Die Kontakte sind in Abb. 5.56 bezeichnet. Nach Ausgasen in einem Hochvakuum wird ein Neutralitätspunkt von 3,5 V gemessen.



**Abbildung 5.59:** a) Ladungsträgermobilität als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für Graphen (G) und Heterostrukturen (H). Die Mobilitäten der Heterostrukturen sind durchgängig höher als die des Graphens. Wahrscheinlich wird dies durch die polaren Moleküle in der CNM verursacht. b) Mobilität der hergestellten H- und G-Proben bei einer Ladungsträgerkonzentration von  $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$



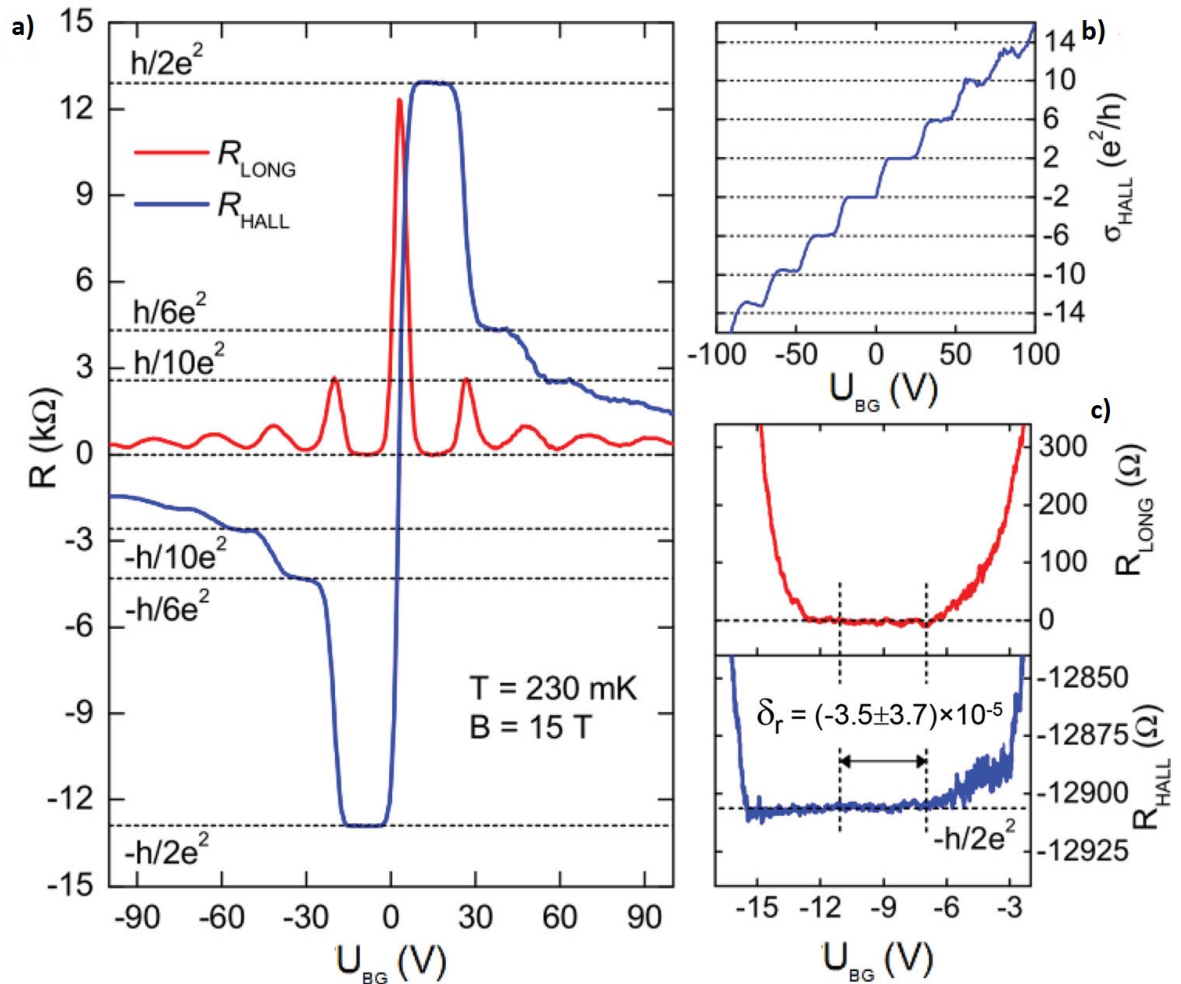
**Abbildung 5.60:** a) Leitfähigkeit des reinen Graphens mit der höchsten gemessenen Mobilität und des Graphens in der Heterostruktur mit der höchsten gemessenen Mobilität bei Raumtemperatur als Funktion der Ladungsträgerdichte. Durch die Abweichung vom linearen Verhalten lässt sich die verbleibende Ladungsträgerkonzentration am Dirac-Punkt abschätzen. b) Die Messung des Hall-Widerstands bei einem Magnetfeld von 1 T und bei 250 mK zeigt die Koexistenz von Elektronen und Löchern und erlaubt ebenfalls einen Schluss auf die verbleibende Ladungsträgerkonzentration in diesem Bereich.

$\alpha = 7,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}/\text{V}$  verknüpft die induzierte Ladungsträgerkonzentration im Graphen mit der Backgate-Spannung und der Spannung am Ladungsneutralitätspunkt  $V_0$ .

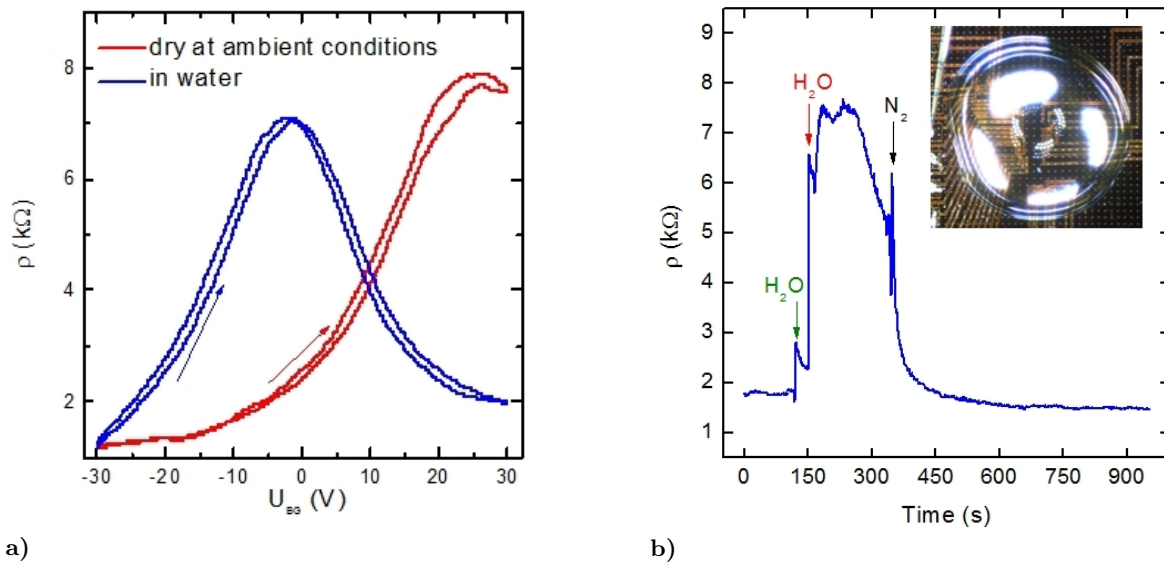
### 5.4.2 Ladungsträgerkonzentration und Quanten-Hall-Effekt in vertikalen Heterostrukturen

Für die Graphen- und Heterostrukturproben mit der höchsten Mobilität wurde außerdem die Leitfähigkeit als Funktion der Ladungsträgermobilität gemessen (Abb. 5.60 a). Dabei nimmt man genau wie bei Feldeffektmessungen an, dass eine Abweichung vom linearen Verhalten durch Ladungsverunreinigungen hervorgerufen wird (vgl. Kap. 2.4) [154, 155]. Die am Dirac-Punkt verbleibende Ladungsträgerkonzentration wird *electron-hole puddles* zugeschrieben, wobei Elektronen und Löcher im Material koexistieren und dieses dadurch gleichzeitig n- und p-leitend wird. Die Werte sind  $83 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  bzw.  $48 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für Graphen bzw. die Heterostrukturen, die zeigen, dass lokale Ladungen durch Verunreinigungen in den Heterostrukturen deutlich vermindert sind. Dies lässt sich auch durch das Verhalten des Hall-Widerstands bestätigen, der der Theorie zu Folge eine Singularität bei  $n = 0$  aufweisen sollte. Der Widerstand wurde bei einem Magnetfeld von 1 T und einer Temperatur von 250 mK gemessen. Hier lässt sich in der gleichen Weise durch die Abweichung von diesem Verhalten auf die verbleibende Ladungsträgerdichte schließen, die die Koexistenz beider Ladungsträgertypen anzeigt (vgl. Abb. 5.60 b) [156]. Es ergeben sich  $n = 89 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für das Graphen und  $n = 41 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  für die Heterostruktur, was in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung aus der Leitfähigkeitsmessung ist.

Weiterhin wurde durch Transportmessungen bei tiefen Temperaturen gezeigt, dass der Quanten-Hall-Effekt in Heterostrukturen so gemessen werden kann, wie er für Graphen erwartet wird (Abb. 5.61 a). Es zeigen sich Plateaus der Leitfähigkeit in Schritten von  $4e^2/h$  (Abb. 5.61 b). Das Minimum des Widerstands für  $\nu = -2$  weicht dabei relativ nur um  $(-3,5 \pm 3,7) \cdot 10^{-5}$  vom



**Abbildung 5.61:** a) Der Quanten-Halleffekt als Funktion der Gatespannung bei einem Magnetfeld von  $B = 15$  T. Es sind der Widerstand in Stromrichtung (rot) und der Hallwiderstand (blau) aufgetragen. b) Die daraus berechnete Hall-Leitfähigkeit steigt erwartungsgemäß in Schritten von  $4e^2/h$ . c) Genauere Untersuchung der Plateaus bei  $\nu = -2$ . Der Widerstand in Stromrichtung (rot) verschwindet und der Hallwiderstand (blau) stimmt sehr genau mit dem theoretischen Wert  $-h/2e^2$  überein. Die relative Abweichung  $\delta_r = R_H - R_K/\nu$  ist angegeben.



**Abbildung 5.62:** a) Der Feldeffekt einer Heterostruktur unter einem Wassertropfen (blau) und an Luft (rot). Das Wasser verursacht eine n-Dotierung des Graphens und der Neutralitätspunkt verschiebt sich um etwa 27 V. b) Der zeitliche Verlauf des Widerstands, wenn ein kleiner Wassertropfen abgesetzt wird (grüner Pfeil), wenn die Probe vollständig mit Wasser bedeckt wird (roter Pfeil) und nachdem die Probe in Stickstofffluss getrocknet wurde (schwarzer Pfeil).

erwarteten Wert ab. Da ein ungestörter Quanten-Hall-Effekt nur für ein 2D-Elektronengas zu erwarten ist, bestätigt dieses Ergebnis die hohe elektronische Qualität des Graphens.

### 5.4.3 Vertikale Heterostrukturen für Sensoranwendungen

Um diese neuartigen Heterostrukturen auch im Hinblick auf mögliche Sensoranwendungen zu testen, wurde die Graphenleitfähigkeit gemessen, wenn Heterostrukturen von einem Wassertropfen bedeckt waren. Die CNM isoliert das Graphen dabei vom Wasser und es wurden Konfigurationen gewählt, bei denen es keine Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Goldkontakten gab. Die Wassertropfen wurden nach der Messung in einem Stickstofffluss entfernt. Den Feldeffekt einer solchen Struktur unter Wasser und an Luft zeigt Abb. 5.62 a. Das Wasser führt zu einer n-Dotierung des Graphens und der Neutralitätspunkt verschiebt sich deutlich um 27 V. Die zeitliche Abhängigkeit des Widerstands, wie er mit der Vierpunktmethode bei  $1 \mu\text{A}$  gemessen wurde, zeigt Abb. 5.62 b. Der grüne Pfeil markiert den Zeitpunkt, an dem ein kleiner Wassertropfen abgesetzt wurde, der nur einen Teil des Graphens bedeckt. Der Widerstand steigt hier schnell an. Bei vollständiger Bedeckung der Proben mit Wasser (roter Pfeil), steigt der Widerstand auf etwa den vierfachen Ausgangswert und nach dem Wegblasen des Wassertropfens (schwarzer Pfeil) kehrt der Widerstand sehr schnell auf den Ausgangswert von  $1,6 \text{ k}\Omega$  zurück.

Ein naheliegendes Erklärungsmodell für diese Dotierung ist, dass das Wasser die Aminogruppen der CNM protoniert (es entsteht  $-\text{NH}_3^+$ ). Das Potential, das zwischen dem Graphen und der protonierten Aminogruppe induziert wird, lässt sich abschätzen, wenn man die beiden Schichten als Plattenkondensator betrachtet. Dann lässt sich das Potential  $\Delta V_{EF}$  als  $\Delta V_{EF} = \alpha \cdot V_{BG} \cdot t_{CNM} \cdot e / \epsilon_0 \cdot \epsilon_{CNM}$ , mit  $\epsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante des Vakuums,

## 5 Resultate und Diskussion

$t_{CNM} = 1$  nm der Dicke der CNM und  $\epsilon_{CNM} = 2,9$  berechnen. Mit den gemessenen Werten von  $V_{BG}$  ergibt sich  $\Delta V_{EF} \approx 120$  mV.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften von Graphen durch die mittels van-der-Waals-Wechselwirkung angebundene dielektrische CNM nicht beeinflusst werden bzw. die Ladungsträgermobilität sogar erhöht wird. Die verwendeten Aminogruppen an der Oberfläche dieser Strukturen ermöglichen Sensoranwendungen dieses Systems, da sie in verschiedener Weise chemisch modifiziert werden können. Dies konnte in einer ersten Messung der Widerstandsänderung bei Anwesenheit eines Wassertropfens gezeigt werden. In Zukunft sollte es möglich sein, die CNMs als zweidimensionales, dielektrisches Material in besonders dünne Feldeffekttransistoren zu integrieren.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Kohlenstoff-Nanomembranen, Graphen und aus diesen zusammengesetzte Verbundmaterialien untersucht. Die wesentlichen Ziele waren die großflächige Nanostrukturierung einer neuen Art freistehender 2D-Materialien und ihre Kombination in lateralen und vertikalen Heterostrukturen mit neuartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. Dazu wurden CNMs und Graphen im Rahmen dieser Arbeit mit zwei unterschiedlichen Methoden kombiniert: Zum einen ließen sie sich durch elektronenstrahl-induzierte Vernetzung verbinden und zum anderen konnten durch den Transfer von CNMs auf Graphen van-der-Waals-Heterostrukturen erzeugt werden.

In einem ersten Schritt wurde in XPS-Messungen der Einfluss einer Elektronenbestrahlung auf die chemischen Reaktionen in SAMs bei einer Temperatur von etwa 130 K untersucht. Dadurch ließen sich einzelne strahlungsbedingte Veränderungen im Vergleich zu Veränderungen bei Raumtemperatur gezielt unterdrücken. Bei der Bestrahlung von NBPT-CNMs war die Bildung von Sulfid-Spezies gegenüber der Nitro-Amino-Umwandlung verlangsamt und im Fall der C<sub>16</sub>-EG<sub>3</sub>-Schichten waren die Ethylenglycol-Gruppen stärker von elektronenstrahl-induzierten Veränderungen betroffen.

Um eine Nanostrukturierung von CNMs zu erreichen, ist es grundsätzlich möglich, SAMs aus NBPT direkt mittels EUV-Interferenzlithographie strukturiert zu vernetzen. Anschließend können sie als freistehende Nanostrukturen auf porösen Substraten präpariert werden. Allerdings ist diese Methode nicht besonders effizient und die erzeugten Muster weisen unabhängig von der Strukturgröße eine technisch bedingte Unschärfe auf. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass CNMs und Graphen mit einer photoresist-basierten Technik und der EUV-IL hingegen in kürzerer Zeit, mit hoher Präzision und mit einer Auflösung von bis zu ca. 20 nm strukturiert werden können. Weiterhin konnten solche Strukturen erfolgreich auf andere Substrate transferiert oder großflächig freistehend präpariert werden. Sie haben dabei Öffnungen von etwa 50 x 50  $\mu\text{m}^2$  selbsttragend überspannt. Die Technik der Helium-Ionen-Mikroskopie erwies sich auf Grund ihrer hohen Oberflächensensitivität und Auflösung sowie ihrer Empfindlichkeit für chemische Kontraste als zuverlässige und effiziente Charakterisierungsmethode für solche freistehenden Nanostrukturen. Es ist zu erwarten, dass mit der EUV-IL bei Optimierung aller Parameter Auflösungen bis in den Bereich einiger Nanometer, wie sie mit dieser Methode bereits realisiert wurden, zu erreichen sind. Solche großflächigen Nanostrukturen zweidimensionaler Materialien sind beispielsweise als Grundlage für integrierte elektronische Bauteile, für chemische und biochemische Sensorik und im Fall freistehender Membranen für die Nanofiltration oder nanoelektromechanische Systeme von großer Bedeutung.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit erstmalig laterale Heterostrukturen erzeugt, die molekular dünne und dennoch kontinuierliche Verbundmaterialien darstellen. Sie können durch verschiedene Lithographiemethoden in definierter Weise und in verschiedenen Größen strukturiert werden. Die Übergänge zwischen den Materialien sind dabei mit einer Präzision im

## 6 Zusammenfassung

Bereich unter 2 nm definiert. Auch diese Strukturen lassen sich durch einen Transferprozess freistehend präparieren. Außerdem sind sie auch mit der technologisch relevanten EUV-IL zu fertigen, was in folgenden Arbeiten jedoch noch genauer untersucht werden sollte. Die lateralen Heterostrukturen bilden so elektrisch heterogene, zweidimensionale Membranen, die Verbindungen zweier kohlenstoffbasierter Materialien darstellen.

Als Beispiel einer van-der-Waals-Heterostruktur wurde darüber hinaus noch die vertikale Kombination von Graphen und NBPT-CNMs untersucht. Auf diese Weise liessen sich chemisch funktionale Aminogruppen dicht an das Graphen heranbringen. Es konnte gezeigt werden, dass die elektronischen Eigenschaften der Heterostruktur gegenüber unter gleichen Bedingungen präpariertem Graphen verbessert werden und das Graphen trotzdem durch eine flexible, chemisch funktionale Gruppe für mögliche Sensoranwendungen auf Grundlage des elektrischen Feldeffekts modifiziert werden kann. In einem ersten funktionalen Test konnte durch die Protonierung von Aminogruppen bei Kontakt mit Wasser eine starke Dotierung des Graphens beobachtet werden, die durch eine deutliche Verschiebung des Dirac-Punkts nachgewiesen wurde. In einem nächsten Schritt sollte die Selektivität so modifizierten Graphens im Hinblick auf Anwendungen in der Nanobiotechnologie untersucht werden.

Da CNMs aus vielen verschiedenen aromatischen SAMs gebildet werden können, sollten sie sich in einer graphen-basierten Elektronik als komplementäres, zweidimensionales, dielektrisches Material flexibel einsetzen lassen. Die Verknüpfung der hier vorgestellten Ansätze lässt für die Zukunft komplexere, funktionale, strukturierte Objekte für integrierte Elektronik und Sensorik erwarten, die molekular dünn, mechanisch stabil und flexibel sind.

# Literaturverzeichnis

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] M. Xu, T. Liang, M. Shi und H. Chen, Graphene-Like Two-Dimensional Materials, *Chemical Reviews* **113**, 3766 (2013).
- [3] A. Turchanin und A. Götzhäuser, Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers: Functional surfaces without bulk, *Prog. Surf. Sci.* **87**, 108 (2012).
- [4] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson und K. S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat. Mater.* **6**, 652 (2007).
- [5] H. Jiang, Chemical Preparation of Graphene-Based Nanomaterials and Their Applications in Chemical and Biological Sensors, *Small* **7**, 2413 (2011).
- [6] J. Y. Han, J. P. Fu und R. B. Schoch, Molecular sieving using nanofilters: Past, present and future, *Lab Chip* **8**, 23 (2008).
- [7] Y. Su, S. Li, D. Wu, F. Zhang, H. Liang, P. Gao, C. Cheng und X. Feng, Two-Dimensional Carbon-Coated Graphene/Metal Oxide Hybrids for Enhanced Lithium Storage, *ACS Nano* **6**, 8349 (2012).
- [8] A. K. Geim und I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature* **499**, 419 (2013).
- [9] M. Woszczyna, A. Winter, M. Grothe, A. Willunat, S. Wundrack, R. Stosch, T. Weimann, F. Ahlers und A. Turchanin, All-Carbon Vertical van der Waals Heterostructures: Non-destructive Functionalization of Graphene for Electronic Applications, *Adv. Mat.* **26**, 4831 (2014).
- [10] T. Niu und A. Li, From two-dimensional materials to heterostructures, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 21 (2015).
- [11] P. Sutter, Y. Huang und E. Sutter, Nanoscale Integration of Two-Dimensional Materials by Lateral Heteroepitaxy, *Nano Lett.* **14**, 4846 (2014).
- [12] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo und G. M. Whitesides, Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
- [13] S. Flink, F. C. J. M. van Veggel und D. N. Reinhoudt, Sensor Functionalities in Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mat.* **12**, 1315 (2000).

## Literaturverzeichnis

- [14] M. Pumera, Electrochemistry of graphene: new horizons for sensing and energy storage, *The Chemical Record* **9**, 211 (2009).
- [15] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917).
- [16] K. B. Blodgett, Monomolecular films of fatty acids on glass, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 495 (1934).
- [17] K. B. Blodgett, Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- [18] E. Gorter und F. Grendel, On bimolecular layers of lipoids on the chromocytes of blood, *Journal of Experimental Medicine* **41**, 439 (1925).
- [19] J. N. Israelachvili, D. Mitchell und B. W. Ninham, Theory of self-assembly of lipid bilayers and vesicles, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* **470**, 185 (1977).
- [20] W. Helfrich, Elastic properties of lipid bilayers: theory and possible experiments, *Z. Naturforsch. C* **28**, 693 (1973).
- [21] J. Sagiv, Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92 (1980).
- [22] R. Nuzzo und D. Allara, Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
- [23] A. W. Adamson und A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces* -, 6. Auflage (Wiley, New York, 1997).
- [24] L. Kankate, A. Turchanin und A. Götzhäuser, On the Release of Hydrogen from the S-H groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols, *Langmuir* **25**, 10435 (2009).
- [25] X. Fan, Q. Chi, C. Liu und W. Lau, From Nondissociative to Dissociative Adsorption of Benzene-thiol on Au(111): A Density Functional Theory Study, *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 1002 (2012).
- [26] C. D. Bain, J. Evall und G. M. Whitesides, Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 7155 (1989).
- [27] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro und R. C. Salvarezza, Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1805 (2010).
- [28] F. Schreiber, Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [29] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H. T. Rong, M. Buck und C. Wöll, Coexistence of different structural phases in thioaromatic monolayers on Au(111), *Langmuir* **19**, 4958 (2003).

- [30] A. Bashir, D. Käfer, J. Müller, C. Wöll, A. Terfort und G. Witte, Selenium as a Key Element for Highly Ordered Aromatic Self-Assembled Monolayers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008).
- [31] P. Angelova *et al.*, A Universal Scheme to Convert Aromatic Molecular Monolayers into Functional Carbon Nanomembranes, *ACS Nano* **7**, 6489 (2013).
- [32] C. Dulcey, J. Georger, V. Krauthamer, D. Stenger, T. Fare und J. Calvert, Deep UV photochemistry of chemisorbed monolayers: patterned coplanar molecular assemblies, *Science* **252**, 551 (1991).
- [33] M. J. Lercel *et al.*, Electron beam lithography with monolayers of alkylthiols and alkylsiloxanes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 3663 (1994).
- [34] E. T. Ada, L. Hanley, S. Etchin, J. Melngailis, W. J. Dressick, M. Chen und J. M. Calvert, Ion beam modification and patterning of organosilane self-assembled monolayers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2189 (1995).
- [35] W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Völkel und A. Götzhäuser, Freestanding Nanosheets from Crosslinked Biphenyl Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mat.* **17**, 2583 (2005).
- [36] A. Turchanin, M. Schnietz, M. El-Desawy, H. H. Solak, C. David und A. Götzhäuser, Fabrication of Molecular Nanotemplates in Self-Assembled Monolayers by Extreme-Ultraviolet-Induced Chemical Lithography, *Small* **3**, 2114 (2007).
- [37] W. Geyer, V. Stadler, W. Eck, M. Zharnikov, A. Götzhäuser und M. Grunze, Electron-induced crosslinking of aromatic self-assembled monolayers: Negative resists for nanolithography, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2401 (1999).
- [38] M. Zharnikov, W. Geyer, A. Götzhäuser, S. Frey und M. Grunze, Modification of alkanethiolate monolayers on Au-substrate by low energy electron irradiation: Alkyl chains and the S/Au interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 3163 (1999).
- [39] A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze und M. Grunze, Chemical nanolithography with electron beams, *Adv. Mat.* **13**, 806 (2001).
- [40] W. Eck *et al.*, Generation of surface amino groups on aromatic self-assembled monolayers by low energy electron beams, *Adv. Mat.* **12**, 805 (2000).
- [41] G. B. Sigal, C. Bamdad, A. Barberis, J. Strominger und G. M. Whitesides, A Self-Assembled Monolayer for the Binding and Study of Histidine-Tagged Proteins by Surface Plasmon Resonance, *Analytical Chemistry* **68**, 490 (1996).
- [42] A. Turchanin, A. Tinazli, M. El-Desawy, H. Großmann, M. Schnietz, H. Solak, R. Tampé und A. Götzhäuser, Molecular Self-Assembly, Chemical Lithography, and Biochemical Tweezers: A Path for the Fabrication of Functional Nanometer-Scale Protein Arrays, *Adv. Mat.* **20**, 471 (2008).
- [43] C. Silien, M. T. Räsänen und M. Buck, A Supramolecular Network as Sacrificial Mask for the Generation of a Nanopatterned Binary Self-Assembled Monolayer, *Small* **6**, 391 (2010).

- [44] A. Turchanin, M. El-Desawy und A. Golzhauser, High thermal stability of cross-linked aromatic self-assembled monolayers: Nanopatterning via selective thermal desorption, *Applied Physics Letters* **90**, 053102 (2007).
- [45] A. Turchanin, D. Käfer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte und A. Gözlhäuser, Molecular Mechanisms of Electron-Induced Cross-Linking in Aromatic SAMs, *Langmuir* **25**, 7342 (2009).
- [46] A. Turchanin *et al.*, Conversion of Self-Assembled Monolayers into Nanocrystalline Graphene: Structure and Electric Transport, *ACS Nano* **5**, 3896 (2011).
- [47] Z. Zheng, C. T. Nottbohm, A. Turchanin, H. Muzik, A. Beyer, M. Heilemann, M. Sauer und A. Gözlhäuser, Janus Nanomembranes: A Generic Platform for Chemistry in Two Dimensions, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 8493 (2010).
- [48] E. L. Wolf, *Graphene - A New Paradigm in Condensed Matter and Device Physics* (Walter de Gruyter, 2014).
- [49] L. D. Landau, Zur Theorie der Phasenumwandlungen II, *Phys. Z. Sowjetunion* **11**, 11 (1937).
- [50] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, B. T. J. und S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* **446**, 60 (2007).
- [51] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang und E. Rossi, Electronic transport in two-dimensional graphene, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 407 (2011).
- [52] M. O. Goerbig, Electronic properties of graphene in a strong magnetic field, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1193 (2011).
- [53] A. S. Mayorov *et al.*, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano Lett.* **11**, 2396 (2011).
- [54] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar und J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* **321**, 385 (2008).
- [55] A. A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature Mater.* **10**, 569 (2011).
- [56] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer und P. Kim, Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096802 (2008).
- [57] R. Stine, S. P. Mulvaney, J. T. Robinson, C. R. Tamanaha und P. E. Sheehan, Fabrication, Optimization, and Use of Graphene Field Effect Sensors, *Anal. Chem.* **85**, 509 (2013).
- [58] S. X. Wu, Q. Y. He, C. L. Tan, Y. D. Wang und H. Zhang, Graphene-Based Electrochemical Sensors, *Small* **9**, 1160 (2013).
- [59] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos und A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438**, 197 (2005).

- [60] C. Mattevi, H. Kim und M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* **21**, 3324 (2011).
- [61] W. S. Hummers und R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* **80**, 1339 (1958).
- [62] G. Eda, G. Fanchini und M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nature Nanotech.* **3**, 270 (2008).
- [63] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab und K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature* **490**, 192 (2012).
- [64] A. T. N'Diaye, S. Bleikamp, P. J. Feibelman und T. Michely, Two-Dimensional Ir Cluster Lattice on a Graphene Moiré on Ir(111), *Phys. Rev. Lett.* **97**, 718 (2006).
- [65] K. V. Emtsev *et al.*, Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater.* **8**, 203 (2009).
- [66] X. Li *et al.*, Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* **324**, 1312 (2009).
- [67] J.-H. Lee *et al.*, Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium, *Science* **344**, 286 (2014).
- [68] D. G. Matei *et al.*, Functional Single-Layer Graphene Sheets from Aromatic Monolayers, *Adv. Mat.* **25**, 4146 (2013).
- [69] K. v. Klitzing, G. Dorda und M. Pepper, New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [70] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und F. Laloe, *Quantenmechanik 1* (Walter de Gruyter, 2005).
- [71] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, K. von Klitzing, J. H. Smet und A. Yacoby, The nature of localization in graphene under quantum Hall conditions, *Nat. Phys.* **5**, 669 (2009).
- [72] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer und P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [73] K. S. Novoselov *et al.*, Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene, *Science* **315**, 1379 (2007).
- [74] L. Schubnikow und W. J. de Haas, A New Phenomenon in the Change of Resistance in a Magnetic Field of Single Crystals of Bismuth, *Nature* **126**, 500 (1930).
- [75] M. P. Levendorf, C. J. Kim, L. Brown, P. Y. Huang, R. W. Havener, D. A. Muller und J. Park, Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry, *Nature* **488**, 627 (2012).
- [76] L. Ci *et al.*, Atomic layers of hybridized boron nitride an graphene domains, *Nature Mater.* **9**, 430 (2010).

- [77] Z. Liu *et al.*, In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes, *Nature Nanotech.* **8**, 119 (2013).
- [78] L. A. Ponomarenko *et al.*, Tunable metal-insulator transition in double-layer graphene heterostructures, *Nature Phys.* **7**, 958 (2011).
- [79] S. J. Haigh *et al.*, Cross-sectional imaging of individual layers and buried interfaces of graphene-based heterostructures and superlattices, *Nature Mater.* **11**, 764 (2012).
- [80] T. Georgiou *et al.*, Vertical field-effect transistor based on graphene-WS<sub>2</sub> heterostructures for flexible and transparent electronics, *Nature Nanotech.* **8**, 100 (2013).
- [81] L. Britnell *et al.*, Field-Effect Tunneling Transistor Based on Vertical Graphene Heterostructures, *Science* **335**, 947 (2012).
- [82] E. Jensen, *Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics* (Springer, 2006).
- [83] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Application* Advanced Texts in Physics, 3. Auflage (Springer, 2003).
- [84] D. Briggs und J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (IM Publications, 2003).
- [85] P. J. Cumpson, The Thickogram: a method for easy film thickness measurement in XPS, *Surf. Interface Anal.* **29**, 403 (2000).
- [86] C. V. Raman und K. S. Krishnan, A new type of secondary radiation, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [87] A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito und G. F. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (Wiley-VCH, 2011).
- [88] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation* (Elsevier, 2011).
- [89] E. Smith und G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (Wiley, 2005).
- [90] A. C. Ferrari *et al.*, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [91] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo und A. C. Ferrari, Production and processing of graphene and 2D crystals, *Materials Today* **15**, 564 (2012).
- [92] R. Vidano, D. Fischbach, L. Willis und T. Loehr, Observation of Raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites, *Solid State Communications* **39**, 341 (1981).
- [93] F. Tuinstra und J. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
- [94] R. J. Nemanich und S. A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [95] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports* **473**, 51 (2009).

- [96] A. Das *et al.*, Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor, *Nat. Nanotech.* **3**, 210 (2008).
- [97] M. Kalbac, A. Reina-Cecco, H. Farhat, J. Kong, L. Kavan und M. S. Dresselhaus, The Influence of Strong Electron and Hole Doping on the Raman Intensity of Chemical Vapor-Deposition Graphene, *ACS Nano* **4**, 6055 (2010).
- [98] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov und A. C. Ferrari, Rayleigh Imaging of Graphene and Graphene Layers, *Nano Lett.* **7**, 2711 (2007).
- [99] M. Bruna, A. K. Ott, M. Ijäs, D. Yoon, U. Sassi und A. C. Ferrari, Doping Dependence of the Raman Spectrum of Defected Graphene, *ACS Nano* **8**, 7432 (2014).
- [100] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari und F. Mauri, Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene, *Nat. Mater.* **6**, 198 (2007).
- [101] S. Berciaud, M. Y. Han, K. F. Mak, L. E. Brus, P. Kim und T. F. Heinz, Electron and Optical Phonon Temperatures in Electrically Biased Graphene, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 227401 (2010).
- [102] V. Auzelyte *et al.*, Extreme ultraviolet interference lithography at the Paul Scherrer Institut, *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* **8**, 021204 (2009).
- [103] M. Switkes und M. Rothschild, Immersion lithography at 157 nm, *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 2353 (2001).
- [104] J. Wallace, Y. C. Cheng, A. Isoyan, Q. Leonard, M. Fisher, M. Green, J. Bisognano, P. F. Nealey und F. Cerrina, A novel EUV exposure station for nanotechnology studies, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **582**, 254 (2007).
- [105] H. H. Solak, Nanolithography with coherent extreme ultraviolet light, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 171 (2007).
- [106] A. Ritucci, A. Reale, P. Zuppella, L. Reale, P. Tucceri, G. Tomassetti, P. Bettotti und L. Pavesi, Interference lithography by a soft x-ray laser beam: Nanopatterning on photoresists, *Journal of Applied Physics* **102**, (2007).
- [107] B. Päivänranta, A. Langner, E. Kirk, C. David und Y. Ekinici, Sub-10 nm patterning using EUV interference lithography, *Nanotechnology* **22**, 375302 (2011).
- [108] Y. Ekinici, M. Vockenhuber, M. Hojeij, L. Wang und N. M. Mojarad, Evaluation of EUV resist performance with interference lithography towards 11 nm half-pitch and beyond, *Proc. SPIE* **8679**, 867910 (2013).
- [109] N. Mojarad, D. Fan, J. Gobrecht und Y. Ekinici, Broadband interference lithography at extreme ultraviolet and soft x-ray wavelengths, *Optics Letters* **39**, 2286 (2014).
- [110] R. Clarke, *Incoherent sources: Synchrotrons* (Elsevier, 2005), Seiten 217–224.
- [111] D. T. Attwood *et al.*, Tunable coherent radiation in the soft X-ray and extreme ultraviolet spectral regions, *IEEE J. Quantum Electron.* **35**, 709 (1999).

- [112] H. H. Solak, C. David, J. Gobrecht, L. Wang und F. Cerrina, Four-wave EUV interference lithography, *Microelectronic Engineering* **61-62**, 77 (2002).
- [113] A. Fernandez und D. W. Phillion, Effects of phase shifts on four-beam interference patterns, *Appl. Opt.* **37**, 473 (1998).
- [114] H. H. Solak, Space-invariant multiple-beam achromatic EUV interference lithography, *Microelectronic Engineering* **78-79**, 410 (2005).
- [115] A. Langner, B. Päivänranta, B. Terhalle und Y. Ekinici, Fabrication of quasiperiodic nanostructures with EUV interference lithography, *Nanotech.* **23**, 105303 (2012).
- [116] Y. Ekinici, M. Vockenhuber, N. Mojarad und D. Fan, EUV resists towards 11 nm half-pitch, *Proc. SPIE* **9048**, 904804 (2014).
- [117] L. Wang, D. Fan, V. A. Guzenko und Y. Ekinici, Facile fabrication of high-resolution extreme ultraviolet interference lithography grating masks using footing strategy during electron beam writing, *J. Vac. Sci. Technol. B* **31**, (2013).
- [118] W.-A. C. Bauer, C. Neuber, C. K. Ober und H.-W. Schmidt, Combinatorial Optimization of a Molecular Glass Photoresist System for Electron Beam Lithography, *Adv. Mat.* **23**, 5404 (2011).
- [119] R. Hill, J. Notte und B. Ward, The {ALIS} He ion source and its application to high resolution microscopy, *Physics Procedia* **1**, 135 (2008), *Proceedings of the Seventh International Conference on Charged Particle Optics (CPO-7)*.
- [120] E. Müller und K. Bahadur, Field ionization of gases at a metal surface and the resolution of the field ion microscope, *Phys. Rev.* , 624 (1955).
- [121] B. W. Ward, Systems and methods for a gas field ion microscope, *US Patent* , 7,601,953 (2006).
- [122] B. W. Ward, J. A. Notte und N. P. Economou, Helium ion microscope: A new tool for nanoscale microscopy and metrology, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2871 (2006).
- [123] R. Hill und F. F. Rahman, Advances in helium ion microscopy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **645**, 96 (2011).
- [124] J. Morgan, J. Notte, R. Hill und B. Ward, *An Introduction to the Helium Ion Microscope*, ALIS Corporation, Peabody, MA, USA , 2 (2006).
- [125] J. Notte, B. Ward, N. Economou, R. Hill, R. Percival, L. Farkas und S. McVey, *An Introduction to the Helium Ion Microscope*, *AIP Conference Proceedings* **931**, 489 (2007).
- [126] Y. V. Petrov, O. F. Vyvenko und A. S. Bondarenko, Scanning Helium Ion Microscope: Distribution of Secondary Electrons and Ion Channeling, *J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech.* **4**, 792 (2010).
- [127] H. Vieker, *Helium Ion Microscopy: A new tool to analyze and modify nanoscale objects*, Dissertation, Universität Bielefeld, 2014.

- [128] G. Hlawacek, V. Veligura, R. van Gastel und B. Poelsema, Helium ion microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B* **32**, 020801 (2014).
- [129] K. Ohya, K. Inai, A. Nisawa und A. Itoh, Emission statistics of X-ray induced photoelectrons and its comparison with electron- and ion-induced electron emissions, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **266**, 541 (2008).
- [130] R. Ramachandra, B. Griffin und D. Joy, A model of secondary electron imaging in the helium ion scanning microscope, *Ultramicroscopy* **109**, 748 (2009).
- [131] L. Reimer und H. Kohl, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, 2008).
- [132] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth und A. K. Geim, Making graphene visible, *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007).
- [133] A. Willunat, Herstellung und Charakterisierung von Graphen durch Niederdruck-CVD von Methan auf Kupfer, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2012.
- [134] S. Roddaro, P. Pingue, V. Piazza, V. Pellegrini und F. Beltram, The Optical Visibility of Graphene: Interference Colors of Ultrathin Graphite on SiO<sub>2</sub>, *Nano Lett.* **7**, 2707 (2007).
- [135] A. Turchanin *et al.*, One Nanometer Thin Carbon Nanosheets with Tunable Conductivity and Stiffness, *Adv. Mat.* **21**, 1233 (2009).
- [136] A. Pirkle *et al.*, The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 122108 (2011).
- [137] C. T. Nottbohm, A. Turchanin, A. Beyer, R. Stosch und A. Götzhäuser, Mechanically Stacked 1-nm-Thick Carbon Nanosheets: Ultrathin Layered Materials with Tunable Optical, Chemical, and Electrical Properties, *Small* **7**, 874 (2011).
- [138] P. Feulner *et al.*, Strong Temperature Dependence of Irradiation Effects in Organic Layers, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 178302 (2004).
- [139] J. C. T. Eijkel und A. van den Berg, Nanotechnology for membranes, filters and sieves: A series of mini-reviews covering new trends in fundamental and applied research, and potential applications of miniaturised technologies, *Lab Chip* **6**, 19 (2006).
- [140] C. Brand *et al.*, An atomically thin matter-wave beam splitter, *Nature Nanotech.*, in Begutachtung (2015).
- [141] M. Schnietz, A. Turchanin, C. T. Nottbohm, A. Beyer, H. H. Solak, P. Hinze, T. Weimann und A. Götzhäuser, Chemically Functionalized Nanosieves with 1 nm thickness, *Small* **5**, 2651 (2009).
- [142] M. Schnietz, Herstellung von Biochips basierend auf selbstaggregierender Monolagen, Dissertation, Universität Bielefeld, 2011.
- [143] D. Emmrich, Chemische Strukturierung von selbstorganisierenden Thiol-Monolagen, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, 2012.
- [144] A. K. Geim, Graphene: Status and Prospects, *Science* **324**, 1530 (2009).

## Literaturverzeichnis

- [145] W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames und C. N. Lau, Ripple Texturing of Suspended Graphene Atomic Membranes, ArXiv e-prints (2009), 0903.0414.
- [146] K. Gries, H. Vieker, A. Götzhäuser, S. Agarwal und A. Greiner, Preparation of Continuous Gold Nanowires by Electrospinning of High-Concentration Aqueous Dispersions of Gold Nanoparticles, *Small* **8**, 1436 (2012).
- [147] T. Kuila *et al.*, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mat. Sci.* **57**, 1061 (2012).
- [148] H. Y. Mao *et al.*, Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 132 (2013).
- [149] W. Chen, D. Qi, X. Gao und A. T. S. Wee, Surface transfer doping of semiconductors, *Prog. Surf. Sci.* **84**, 279 (2009).
- [150] Y. J. Zhang, J. T. Ye, Y. Yomogida, T. Takenobu und Y. Iwasa, Formation of a Stable p-n Junction in a Liquid-Gated MoS<sub>2</sub> Ambipolar Transistor, *Nano Letters* **13**, 3023 (2013).
- [151] Y. Liu, X. Dong und P. Chen, Biological and chemical sensors based on graphene materials, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2283 (2012).
- [152] F. Chen, J. L. Xia, D. K. Ferry und N. J. Tao, Dielectric Screening Enhanced Performance in Graphene FET, *Nano Lett.* **9**, 2571 (2009).
- [153] Z. Y. Ong und M. V. Fischetti, Charged impurity scattering in top-gated graphene nanostructures, *Phys. Rev. B* **86**, 121409 (2012).
- [154] A. C. Ferrari und D. M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotech.* **8**, 235 (2013).
- [155] E. H. Hwang, S. Adam und S. Das Sarma, Carrier transport in two-dimensional graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186806 (2007).
- [156] S. Wiedmann *et al.*, Coexistence of electron and hole transport in graphene, *Phys. Rev. B* **84**, 115314 (2011).

# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe.  
Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet.

Bielefeld, im Februar 2015

# Danksagung

Diese Arbeit ist von 2010 bis 2015 an der Fakultät für Physik der Universität Bielefeld in der Arbeitsgruppe Physik Supramolekularer Systeme und Oberflächen unter der Leitung von Dr. Andrey Turchanin entstanden.

In dieser Zeit durfte ich mit vielen tollen Menschen zusammenarbeiten, von denen ich an dieser Stelle nur einen Teil erwähnen kann.

Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Andrey Turchanin** für die Betreuung dieser Arbeit. Er hat beständig neue Impulse gegeben und viele Ideen eingebracht. Außerdem hat er viele interdisziplinäre Kooperationen ermöglicht und die Arbeit mit anhaltender Motivation und konstruktiver Kritik vorangetrieben. Weiterhin danke ich **Prof. Dr. Armin Gölhäuser**, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in dieser Gruppe zu arbeiten und die Ergebnisse der Arbeit auch international zu präsentieren. Er hat mit vielen Anregungen und Ideen sowie der Schaffung sehr guter Arbeitsbedingungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich **Ursula Lorenzen** und **Karin Lacey**, die viele administrative Probleme gelöst haben sowie **Dr. Udo Werner**, der organisatorische, messtechnische und menschliche Unterstützung in hervorragender Weise kombiniert hat. Auch als Praktikumsbetreuer konnte ich von ihm noch sehr viel über die Vermittlung von Experimentalphysik und Datenanalyse lernen.

Weiterhin gilt mein Dank **PD Dr. Andre Beyer** für viele wissenschaftliche Ratschläge und seine ständige Unterstützung bei der Helium-Ionen-Mikroskopie, **Dr. Polina Angelova** und **Dr. Xianghui Zhang** für ihre Hilfe bei Fragen zur Membranwissenschaft, zur Präparation von SAMs und für perfekt ausgestattete Chemielabore sowie **Dr. Berthold Völkel** für seine Hilfe bei der Lösung gewöhnlicher wie ungewöhnlicher technischer Probleme.

Ein besonderer Dank gilt meinen langjährigen Bürokollegen **Dr. Nils-Eike Weber**, **Dr. Henning Vieker** und **Christof Neumann**. Nils und Christof waren jahrelang meine ersten Ansprechpartner bei jeder wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Fragestellung und Henning möchte ich besonders für die Umwandlung von Keksen in hunderte von HIM-Bildern danken. Weiterhin danke ich meinen Bürokollegen **Dr. Mark Schnietz**, **Dr. Heiko Kampmann**, **Dr. Dan Matei**, **Oliver Reimer**, **Patrick Stohmann**, **Matthias Büenfeld**, **Annika Willunat**, **Natalie Frese** und **Yang Yang**. Ihr habt ein wunderbares Arbeitsklima aus Experimenten, wissenschaftlicher Diskussion, Keksen und Tee geschaffen. Weiterhin gilt mein Dank allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre Unterstützung: **Dr. Marta Trelka**, **Paul Penner**, **Vahe Chinaryan**, **Emanuel Marschewski**, **Sophia Thies**, **Isabella Meier**, **Dr. Min Ai**, **Daniel Emmrich**, **Marcel Mainka** und **Nils Mellech**.

Weiterhin bedanke ich mich bei **Dr. Albert Schnieders** von CNM Technologies für die Hilfe bei vielen technischen Fragestellungen, dem Team der Beamline XIL-II, insbesondere **Dr. Yasin Ekinici** und **Michaela Vockenhuber** für die sehr nette Betreuung, **Dr. Rainer Stosch** und **Stefan Wundrack** von der PTB für ihre Raman-Spektroskopie-Analysen, **Prof. Dr. Ute Kaiser** und **Dr. Johannes Biskupek** von der Universität Ulm für die TEM-Messungen sowie **Dr. Mirosław Woszczyna**, **Miriam Grothe**, **Dr. Thomas Weimann** und **Dr. Franz Ahlers** von der PTB für anregende Gespräche, die Ausführung der Elektronenstrahlolithographie und die umfangreiche elektrische Charakterisierung der van-der-Waals-Heterostrukturen.

Der größte Dank gilt jedoch meinen **Eltern** für die Unterstützung während der gesamten Zeit und einigen ganz besonderen **Freunden**, die immer für mich da waren. Ohne Euch wäre die Entstehung dieser Arbeit unmöglich gewesen.