

Niedrigdimensionale Plasmonen in epitaktischen Graphenlagen

Der Fakultät für Mathematik und Physik
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
genehmigte Dissertation

von

Dipl. Phys. Thomas Langer
geboren am 07. Dezember 1981 in Osnabrück

2012

Referent: PD. Dr. Christoph Tegenkamp

Koreferent: PD. Dr. Hans Werner Schumacher

Koreferent: Prof. Dr. Herbert Pfnür

Tag der Promotion: 20.01.2012

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden plasmonische Anregungen in epitaktisch gewachsen Graphenlagen mittels winkelaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie untersucht. Durch gezielte Variation der Unterlage (SiC(0001), SiC(000 $\bar{1}$), SiC-H, Ir(111)) und der Wachstumsbedingungen (UHV, Schutzgas) werden die kollektiven Anregungen im Detail hinsichtlich ihrer Dispersion, auf Multipolanregungen sowie auf in- und extrinsischer Zerfallskanäle untersucht. Im Gegensatz zu konventionellen 2D-Elektronengasen tragen im Graphen neben den Intra- auch Interbandübergänge bei.

Dabei stellt sich heraus, dass die Lebenszeit des 2D-Plasmons stark von der Anzahl korrelierter und unkorrelierter Defekte bestimmt ist. Da die Dispersion der Plasmonen de facto identisch mit der des elektronischen Systems ist, sind Stufen sehr effektive Streuer, die zu einer erheblichen Reduzierung der Lebensdauer beitragen.

Im Gegensatz zu konventionellen zweidimensionalen Systemen, ist in der Dispersion des 2D-Plasmons ein Knick zu beobachten, der auf Quasiteilchen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Der Effekt ist charakteristisch für Graphen auf SiC(0001) und ist durch die intrinsische Dotierung bedingt. Temperatureffekte sowie Oberflächenrauigkeiten werden, durch systematische Studien des Graphen/SiC(0001) sowie den Vergleich mit Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$) und quasi freistehendem Graphen, als Ursache ausgeschlossen. Durch Annahme einer resonanten Kopplung zwischen dem 2D-Plasmon und langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen ist der Knick quantitativ zu erklären. Hierzu wird ein angepasstes Drude-Modell der dielektrischen Funktion, das um einen impulsabhängigen Dämpfungsterm erweitert wird, sowie das Stern'sche Modell zur Berechnung der charakteristischen Dispersion benutzt. Eine Reduzierung des chemischen Potentials durch die Adsorption von F4-TCNQ verschiebt die Resonanz hin zu kleineren Energien. Ein vergleichbarer Dispersionsknick ergibt sich auch für eine quasi freistehende Monolage Graphen, die eine p-Dotierung aufweist. Epitaktisches *C-face* Graphen hingegen ist wie auch Graphen/Ir(111) nahezu undotiert, wodurch sich kein experimentell nachweisbarer Resonanzeffekt ergibt. Auffällig ist, dass sich die grundlegende Dispersionssteigung nicht mit der Ladungsträgerkonzentration ändert. Diese Beobachtung unterscheidet sich von Theorien zur Dispersion des 2D-Plasmons in Graphen sowie den Erkenntnissen für konventionelle zweidimensionale Elektronengas Systeme.

Zudem wird die Existenz einer Multipolmode für ein 2D-System nachgewiesen. Abhängig vom Substrat wird dieser höherenergetische Verlust beim doppelten (Ir(111)) beziehungsweise 1.5-fachen (SiC) der Monopolmode gefunden. Ursächlich für das Auftreten dieser Mode ist das Abschirmverhalten der Unterlage, das eine asymmetrische Ladungsverteilung relativ zur Oberflächennormale bewirkt. Ähnliche Effekte sind in den frühen Jahren der Plasmonenspektroskopie für Oberflächenplasmonen in dünnen Metallschichten gefunden worden. Eine Veränderung des Interfaces zwischen Graphen und Substrat hat dabei keine

Auswirkungen auf die Energiebeziehung zwischen der Monopol- und Multipolmode.

Des Weiteren wird das selbstorganisierte Wachstum von Graphenstreifen (Nanoribbons) auf vorstrukturiertem SiC sowie plasmonische Anregungen in diesen Systemen studiert. Durch thermische Behandlung entstehen an den Kanten der aufgebrachten Strukturen Facetten, auf denen ein bevorzugtes Wachstum von Graphen stattfindet. Die Ausbreitung kollektiver Anregungen mit großen Wellenlängen senkrecht zu den Nanoribbons ist dabei stark unterdrückt. Im Gegensatz dazu breiten sich die Plasmonen entlang der Streifen ähnlich zu denen in zweidimensionalem Graphen aus und sind für alle Wellenlängen detektierbar. Die starke Unterdrückung in senkrechter Richtung ergibt sich aufgrund der endlichen Facettenbreite sowie der starken internen Stufung dieser, wodurch quasi eindimensionales Graphen entsteht.

Schlagwörter

epitaktisches Graphen, 2D-Plasmon, Quasiteilchendynamik, Dispersionsverhalten, Nanoribbons

Abstract

In this work plasmonic excitations in epitaxial grown graphene are studied by means of angle resolved high resolution electron energy loss spectroscopy. By varying the substrate (SiC(0001), SiC(000 $\bar{1}$), SiC-H, Ir(111)) and growth conditions (UHV, inert gas), the collective excitations are investigated in terms of dispersion, multipole excitations as well as in- and extrinsic decay channels. Compared to conventional 2d electron gas systems beside intraband- also interband-transitions contribute in graphene.

It turns out that the 2d-plasmon lifetime strongly depends on the number of correlated and uncorrelated defects. Since the dispersion of plasmons and the electronic system is de facto identical, steps act as efficient scatterers and guide to a significant reduction of lifetime.

In contrast to conventional 2-dimensional systems the 2d-plasmon dispersion reveals a kink, which can be assigned to quasiparticle dynamics. The effect is characteristic for graphene on SiC(0001) and depends on the intrinsic doping. Influence of temperature and roughness are suspended by studying graphene/SiC(0001) systematically and comparing results with graphene on SiC(000 $\bar{1}$) and quasi-freestanding graphene. By assuming a resonant coupling between the 2d plasmon and a long-lived electron-hole pair excitation the kink in the dispersion can be quantitatively explained. For calculations of the characteristic dispersion an extended Drude model of the dielectric function, that contains a momentum depending damping factor, in combination with the Stern model is used. Reduction of the chemical potential via adsorption of F4-TCNQ leads to a shift of the resonance towards lower energies. A similar kink in the dispersion is observable for quasi-freestanding graphene which is p-doped. Since C-face graphene as well as graphene/Ir(111) is nearly undoped, it offers no experimentally detectable resonance effect. Remarkably, the average slope of the dispersion remains unchanged by varying the electron density. This finding strongly contradicts theories of plasmon dispersion in graphene and results for conventional 2-dimensional electron gas systems.

In addition the existence of a multipole mode is presented. Depending on the substrate this energetically increased loss is observed at two times (Ir(111)) respectively 1.5-times (SiC) higher energies than the monopole mode. The appearance of this mode is related to the substrate screening that effects an asymmetric charge distribution normal to the surface. Similar effects have been found for surface plasmons in thin metal layers in the early times of plasmon spectroscopy. Changing the interface in between graphene and the substrate does not alter the energy relation of the monopole and multipole mode.

Furthermore, the self-organized growth of graphene stripes (nanoribbons) on prestructured SiC as well as the plasmonic excitations in this systems are studied. By thermal treatment the edges of the structures form out facets where graphene is preferentially grown. The propagation of collective excitations with large wavelengths perpendicular to the nanoribbons is strongly suppressed. In contrast, along these stripes plasmons disperse in a similar way

as in 2-dimensional graphene and are detectable for all wavelengths. The strong damping in perpendicular direction is caused by the limited width of the facets as well as by the internal structure, therefore quasi-one-dimensional graphene is generated.

Keywords

epitaxial graphene, 2d-plasmon, quasiparticle dynamics, dispersion, nanoribbons

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	11
2.1	Graphen	11
2.1.1	Kristallstruktur von Graphen	11
2.1.2	Bandstruktur von Graphen	13
2.1.3	Epitaktisches Graphenwachstum auf SiC	15
2.2	Beugung niederenergetischer Elektronen	20
2.2.1	Kinematische Näherung	21
2.2.2	Rauigkeitsanalyse mittels SPA-LEED	23
2.2.2.1	Laterale Rauigkeit	24
2.2.2.2	Vertikale Rauigkeit	27
2.3	Inelastische Streuung	29
2.3.1	Impact-Streuung	29
2.3.2	Dipol-Streuung	30
2.4	Kollektive Anregungen - Plasmonen	32
2.4.1	Volumen- und Oberflächenplasmonen	33
2.4.2	Niedrigdimensionale Plasmonen	35
3	Kalibration des Wachstums von epitaktischem Graphen/SiC(0001)	41
3.1	SPA-LEED	41
3.2	XPS	45
3.3	EELS	48
4	Niedrigdimensionale kollektive Anregungen in Si-face Graphen	53
4.1	Eigenschaften des 2D-Plasmons	53
4.2	Dämpfungsmechanismen des 2D-Plasmons	60
4.3	Korrelation der Oberflächenrauigkeit und der Plasmonenlebenszeit	62
4.3.1	Analyse der Oberflächenrauigkeit	62
4.3.2	Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Plasmonenlebenszeit	68
4.4	Dämpfung durch resonante Wechselwirkungen	73
4.4.1	Formalismen zur Beschreibung der 2D-Plasmonendispersion	75

INHALTSVERZEICHNIS

4.4.2	Änderung des chemischen Potentials durch F4-TCNQ	80
4.5	Zusammenfassung	82
5	Einfluss des Interfaces	83
5.1	Quasi freistehendes Graphen durch H-Interkalation	83
5.1.1	Strukturelle Untersuchungen	85
5.1.2	Plasmonische Anregungen	87
5.1.3	Reversion der Wasserstoff Interkalation	95
5.2	Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$)	102
5.2.1	Strukturelle Eigenschaften von C-face Graphen	102
5.2.2	Untersuchung der Plasmoneneigenschaften	108
5.3	Zusammenfassung	112
6	Einfluss des Substrates	115
6.1	Morphologie von Graphen auf Iridium	116
6.2	Plasmonische Anregungen in Graphen auf Iridium	118
6.3	Dotierung von Graphen/Ir(111) mit Natrium	123
6.4	Zusammenfassung	128
7	Multipol-Plasmonen in epitaktischem Graphen	131
8	Vergleich der 2D-Plasmonendispersionen	139
9	Selbstorganisiertes Graphenwachstum auf vorstrukturiertem SiC	145
9.1	Untersuchung des Wachstums	146
9.2	Plasmonische Eigenschaften von Graphen Nanoribbons	150
10	Zusammenfassung und Ausblick	157
A	Experimentelle Methoden	161
A.1	SPA-LEED	161
A.2	EELS und ELS-LEED	162
A.3	XPS	164
A.4	SEM	165
B	Relative Gitterorientierung	169

INHALTSVERZEICHNIS

Literatur	171
Publikationsliste	185
Lebenslauf	186
Danksagung	187

1 Einleitung

Graphen bezeichnet eine zweidimensionale Schicht aus Kohlenstoffatomen, die aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus der Wissenschaft rückte. Kohlenstoff selbst ist Bestandteil zahlreicher chemischer Verbindungen und beeindruckt durch seine allotrope Vielfältigkeit. Zu den bekanntesten Reinformen zählen Graphit und Diamanten, die sich aufgrund der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheiden. In der Diamantstruktur sind die Atome sp^3 -hybridisiert, wodurch sich eine außergewöhnliche dreidimensionale Festigkeit ergibt. Aus diesem Grund wird Kohlenstoff in der Diamantstruktur in verschiedenen industriellen Prozessen, beispielsweise zum mechanischen Bearbeiten von Materialien, eingesetzt. In der Graphitmodifikation des Kohlenstoffs liegt eine hohe Festigkeit innerhalb einer Ebene vor. Diese wird durch die sp^2 -Hybridisierung der Atome hervorgerufen, aus der sich eine Bindungsenergie der Atome von 4.3 eV ergibt. Untereinander sind die einzelnen Ebenen nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte ($E_{B,vdW}=0.07$ eV) gebunden und sind durch einen geringen Energie- beziehungsweise Kraftaufwand leicht voneinander zu trennen. Diese Eigenschaft wird beispielsweise in Bleistiften ausgenutzt, bei denen durch Streichen über eine Fläche mechanisch kleine Graphitflocken abgetragen werden [1].

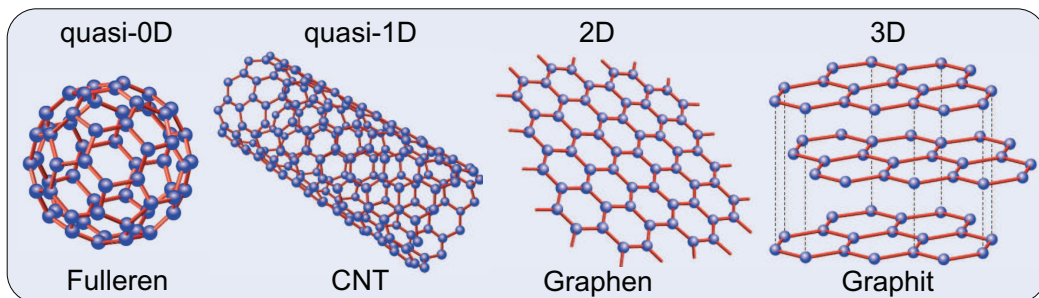


Abbildung 1: Kohlenstoff-Allotrope mit unterschiedlicher Dimensionalität (nach [2]).

Reduziert man die Dicke von Graphit auf lediglich eine Atomlage, so ergeben sich für das hierdurch erzeugte Graphen einige physikalische Besonderheiten. Eine dieser besonderen Eigenschaften wurde erstmals 1947 durch P. R. Wallace postuliert, der die Bandstruktur für eine Monolage Graphit im Tight-Binding-Modell berechnete [3]. Erste experimentelle Erkenntnisse zur Herstellung von zweidimensionalen Graphit berichteten bereits 1962 Boehm et al. [4] und benannten das Monolagengraphit auch später als Graphen [5]. Dieses Materialsystem wurde jedoch zunächst nicht weiter untersucht. Zuerst erfolgte die Analyse anderer, ebenfalls niedrigdimensionaler Kohlenstoffanordnungen (vergleiche Abbildung 20). So rückten vorerst die Fullerene, deren Herstellung 1985 von Kroto et al. [6] vorgestellt wurde, in den Fokus der Wissenschaft. Das verstärkte wissenschaftliche Interesse dieser quasi nulldimensionalen Systeme wurde 1991 durch die Entdeckung der Kohlenstoffna-

noröhrchen abgelöst, deren Synthetisierung Iijima et al. [7] dokumentierten. Diese beiden Kohlenstoffallotrope stellen abstrahiert jedoch nur Spezialformen des Graphens dar. So sind Fullerene lediglich Graphenkugeln und Kohlenstoffnanoröhrchen de facto aufgerolltes Graphen.

Erneut rückte Graphen erstmals 2004 wieder in den Fokus der Wissenschaft, als Novoselov et al. [8] dessen Präparation durch Exfoliation von einem Graphitkristall berichteten. Die Forschung der Autoren Geim und Novoselov wurde daraufhin 2010 mit dem Physiknobelpreis honoriert.

In den darauffolgenden Jahren ergaben sich bahnbrechende Erkenntnisse auf dem Gebiet der Graphenforschung. So wurde von Geim und Novoselov der relativistische Effekt des anormalen Quanten-Hall-Effektes nachgewiesen [9], der nicht nur im Tieftemperaturbereich, sondern auch bei Raumtemperatur noch zu beobachten ist [10]. Nicht zuletzt aufgrund seiner extrem hohen Ladungsträgermobilitäten [11] ($\mu=200000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) und seiner extrem hohen Leitfähigkeit, die bereits 1977 für Kohlenstoffverbindungen beschrieben wurde [12], ergibt sich für Graphen eine große Anzahl an Einsatzmöglichkeiten außerhalb des Laborbetriebs, im Bereich der Nanoelektronik und insbesondere für Hochfrequenzanwendungen [13]. So konnte gezeigt werden, dass die Schaltzeiten in Graphen-Transistoren zehnmal höher sind als in Halbleiter-basierten. Hierdurch wird Graphen zu einem interessanten Materialsystem, das beispielsweise in elektronischen Schaltungen verwendet werden kann.

Einen aktuell interessanten Forschungspunkt stellt das Gebiet der Plasmonik dar. In diesem Forschungsfeld wird versucht, durch elektromagnetische Wellen an metallischen Oberflächen elektronische Dichteschwingungen (Plasmonen) anzuregen und diese über makroskopische Distanzen zu transportieren. Graphen sollte sich aufgrund der hohen Ladungsträgermobilität bei Raumtemperatur und der hohen Fermi-Geschwindigkeit außerordentlich gut für solche Anwendungen eignen. Aufgrund von Wechselwirkungen der kollektiven Anregungen mit der Umgebung, spielt Dissipation eine entscheidende Rolle. Bevor es zu Anwendungen dieser Art kommen kann, sind daher grundlegende Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses von Rauigkeit, Anregungsmechanismen, etc. von entscheidender Bedeutung.

Darüber hinaus finden erste Studien statt, die versuchen das Potential einer Optoelektronik mit Plasmonen auszuloten. Die Konversion von Plasmonen in Lichtquanten (bzw. umgekehrt) steht dabei im Focus. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Dissipation des Plasmons durch Einzelelektronenübergänge gezielt auszunutzen, um so aus einer kollektiven Schwingung einen Strom zu generieren. In diesem Zusammenhang sind Plasmonen unter anderem bei der Entwicklung effizienterer Solarzellen nutzbar. So wird longitudinales Licht, das auf eine solche Solarzelle einfällt, in eine laterale kollektive Anregung von Elektronen überführt. Graphen eignet sich in diesem Zusammenhang als guter Kandidat für

effizientere Solarzellen, da die hier typischerweise auftretenden Absorptionslängen im Millimeterbereich liegen. Somit wird eine höhere Absorptionseffizienz erzielt als durch typische Solarzellen auf Halbleiterbasis, bei denen die Absorptionslängen im Mikrometerbereich liegen. Zudem zeichnet sich Graphen durch eine annähernd konstante Absorption von Licht in einem großen Wellenlängenbereich von 200-2500 nm aus [14].

Trotz der offensichtlichen Vorteile der Plasmonik steht eine grundlegende Realisierung solcher Systeme weiterhin aus. Die Schwierigkeit besteht darin, die kollektive Anregung der Ladungsträger in einen direkten Strom umzuwandeln. Graphen bietet jedoch aufgrund seiner außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften die Möglichkeit dieser grundlegenden Aufgabe Herr zu werden. Zum einen ergibt sich aus der linearen Banddispersion des Graphens die Möglichkeit, durch einen verschiedenen großen Energieübertrag eine kohärente Anregung einer Ladungsträgeroszillation zu erreichen. Umgekehrt existiert aufgrund der linearen Dispersion der Dirac-Elektronen für ein großes Energiespektrum kollektiver Anregung stets ein Elektron-Loch-Paar in Resonanz [15]. Diese Eigenschaft ergibt sich nur für die Kohlenstoffmonolage. Im Gegensatz dazu weist Graphit eine parabolische Dispersion auf und Paar-Kollisionen führen zu Interband-Relaxationen. Zudem ist Graphen das einzige bekannte Materialsystem, das gleichzeitig als Wellenleiter und Photonenabsorber fungiert und dabei Elektronen-Loch-Paare generiert [16]. Auch zeichnet es sich, obwohl es nur eine Atomlage dick ist, durch eine große Weißlicht-Absorption von circa 2.3%/ML aus, was auf die einzigartige elektronische Struktur des Graphens zurückzuführen ist [17, 18]. Ein entscheidender Faktor ist neben dem Verständnis von Wechselwirkungen zwischen kollektiven- und Einzelelektronenanregungen, Dämpfungsmechanismen zu verstehen, die ein propagieren plasmonischer Anregungen verhindern. Dies wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit genauer anhand des Graphen 2D-Plasmons untersucht.

Ein weiteres Anwendungsgebiet von Graphen ist die Mikroelektronik [19, 20]. Zur Nutzung von Graphen als Transistormaterial ist jedoch eine Modifikation nötig, da zweidimensionales Graphen als (Halb-)Metall keine Bandlücke aufweist. Zwar ließen sich bereits Graphenbasierte Transistoren mit Taktraten von 100 GHz realisieren, jedoch ergaben sich nur geringe On/Off-Raten aufgrund der fehlenden Bandlücke. Streifen von Graphen, sogenannte Nanoribbons, mit einer Breite im Nanometer Bereich, hingegen weisen unter bestimmten Bedingungen eine Bandlücke auf [21]. Vornehmlich werden zur Erzeugung solcher Nanoribbons zweidimensionale Graphenlagen nachstrukturiert. Dazu wird beispielsweise Plasmaätzen [22], Helium-Ionen-Lithographie [23] oder STM-Lithographie [24] eingesetzt. Die Nachstrukturierung bringt allerdings Probleme mit sich. Zum Beispiel müssen für viele Verfahren nachträglich Photolacke aufgebracht werden, die, falls sie nach der Lithographie nicht vollständig entfernt werden, das Graphen kontaminieren und so die elektronischen Eigenschaften verändern. Zudem werden durch nachträgliche Strukturierungen oftmals Defekte induziert, die ebenfalls zu einem veränderten Verhalten führen. Im Rahmen dieser

Arbeit werden grundlegende Untersuchungen präsentiert, bei denen Graphen an vorgegebenen Strukturen im Substrat selbstorganisiert Nanoribbons ausbildet und diese so mit einer geringen Defektdichte erzeugt werden können. Im Hinblick auf den Einsatz von Graphen als Wellenleiter sind auch diese Nanoribbons von großem Interesse, da hierdurch ein gezielter Einsatz in optoelektrischen Schaltungen möglich wird. Basierend darauf werden die erzeugten Nanoribbons auf ihre plasmonischen Eigenschaften untersucht.

Nach dieser Einleitung erfolgt zunächst im **zweiten Kapitel** eine Einführung in die theoretischen Grundlagen. Hier wird neben den strukturellen Eigenschaften und der einzigartigen Bandstruktur der Prozess des epitaktischen Wachstums von Graphen auf Siliziumcarbid erläutert. Des Weiteren werden wichtige Grundlagen zu Streuprozessen vorgestellt.

Eine Kalibration des epitaktischen Wachstums von Graphen auf Siliziumcarbid erfolgt im **dritten Kapitel**. Das Wachstum von Graphen auf SiC beruht auf der Sublimation von Silizium aus dem Substratmaterial, wodurch ein Überschuss an Kohlenstoffatomen an der Oberfläche erzeugt wird, die sich hexagonal arrangieren und das Graphen ausbilden. Der Wachstumsprozess beziehungsweise die Graphenlagenanzahl ist dabei vornehmlich abhängig von der Temperatur, auf die das Substrat geheizt wird. Aus diesem Grund wird das Wachstum mittels verschiedener Methoden charakterisiert und die Ergebnisse in Relation gesetzt, um so einen Temperaturbereich für die Erzeugung von epitaktischem Graphen festzulegen.

Das **vierte Kapitel** diskutiert die grundlegenden Eigenschaften niedrigdimensionaler plasmonischer Anregungen, die für Graphen auf SiC(0001) experimentell ermittelt wurden. In diesem Zusammenhang werden verschiedene, im Rahmen von Verlustspektroskopie-Messungen beobachtbare, Arten von Anregungen diskutiert. Das Dispersionsverhalten der kollektiven Anregungen der freien Ladungsträger zeigt dabei ein Verhalten, das sich signifikant von dem konventioneller zweidimensionaler Elektronengassysteme unterscheidet. Beispielsweise sind die 2D-Plasmonen in diesem System stark gedämpft. Eine Quelle der Dämpfung geht dabei von strukturellen Imperfektionen aus, die die Lebenszeit der Plasmonen stark vermindern. Zudem wirken sich resonante Kopplungen an Einzelelektronenanregungen auf das Dispersionsverhalten des Plasmons aus. Der Resonanzeffekt ist dabei auf die intrinsische Dotierung des Graphens/SiC(0001) zurückzuführen, die sich aus der Bildung eines Interfaces zwischen Substrat und Graphen ergibt.

Im **fünften Kapitel** erfolgt daher die Untersuchung von Graphen, das durch Interkalation von Wasserstoff vom Substrat entkoppelt wurde. Des Weiteren wird Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$) untersucht, das schon ab der ersten Lage ohne Bindung zum Substrat aufwächst.

Die Einflüsse des Abschirmverhaltens des verwendeten Substrates werden im **sechsten Kapitel** diskutiert. Zu diesem Zweck wird Graphen/Ir(111) genauer studiert. Hierbei ist ein weiterer Dämpfungsmechanismus des Plasmons zu beobachten, der auf elektronische Korrugationen des Graphenfilms zurückzuführen ist.

Neben der Grundmode des 2D-Plasmons werden auch höherenergetische, dispergierende Verluste beobachtet. Die Parameter, die diese höherenergetischen Anregungen beeinflussen, werden im **siebten Kapitel** behandelt.

Im **achten Kapitel** erfolgt ein Vergleich der Plasmonendispersionen in verschiedenen Graphen-Systemen, die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden. Hierbei wird gezeigt, dass die Dispersion, entgegen typischer theoretischer Beschreibungen niedrigdimensionaler plasmonischer Anregungen, ein von der Ladungsträgerkonzentration unabhängiges Verhalten zeigt. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich mit Studien anderer Arbeitsgruppen auf diesem Gebiet. Hier sollen Gemeinsamkeit und Unterschiede in den Erkenntnissen herausgestellt werden.

Das **neunten Kapitel** behandelt grundlegende Eigenschaften des Wachstum unidirektionaler Graphenschichten auf vorstrukturiertem Siliziumcarbid und die Auswirkung der Dimensionsverminderung auf die plasmonischen Anregungen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weitere Forschungen auf dem Gebiet des Graphens beziehungsweise der plasmonischen Anregungen in diesem erfolgt im **zehnten Kapitel**.

Die Messmethoden, die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung der Graphenschichten verwendet wurden, sind in Anhang **A** beschrieben.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Graphen

Graphen ist eine monoatomare Lage hexagonal arrangierten Kohlenstoffs. Die Atome sind innerhalb einer Lage sp^2 -hybridisiert und weisen daher eine starke Bindung ($E_{B,\sigma} = 4.3$ eV) auf. Es ist somit verwandt mit Graphit, in dem ebenfalls die Kohlenstoffatome in einer Bienenwabenstruktur angeordnet sind. Im Gegensatz zu Graphit besitzt Monolagengraphen jedoch eine einzigartige Bandstruktur und hieraus resultierend auch außergewöhnliche elektronische Eigenschaften. In Bandstrukturberechnung wurden die einzigartigen elektronischen Eigenschaften für Monolagengraphit zwar 1947 von P. R. Wallace postuliert [3], experimentell rückte es jedoch erst 2004 durch die Arbeiten von Novoselov et al. [8] in den Fokus der Wissenschaft.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die grundlegenden strukturellen Eigenschaften von Graphen diskutiert. Die elektronischen Eigenschaften, die sich aus der Reduzierung der Lagenanzahl und der damit verbundenen Änderung der elektronischen Struktur ergeben, werden in Abschnitt 2.1.2 vorgestellt. Abschnitt 2.1.3 behandelt das epitaktische Wachstum von Graphenlagen auf dem halbleitenden Substrat Siliziumcarbid (SiC).

2.1.1 Kristallstruktur von Graphen

Kohlenstoff besitzt, als erstes Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, in der äußeren Schale zwei s - und zwei p -Elektronen. Die Kristallstruktur des Graphens wird durch drei dieser vier Elektronen bestimmt [25]. Die Kohlenstoffatome innerhalb der Graphenlage sind dabei über sp^2 -Hybridisierung miteinander gekoppelt. Es liegen jeweils drei planare sp^2 -Orbitale pro Atom vor, die in einem Winkel von 120° angeordnet sind (siehe Abbildung 2). Die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome ist von entscheidender Bedeutung. Dabei bildet sich aus einem s - und zwei p -Orbitalen ein σ -Band aus, worauf die hexagonale Struktur des Graphens zurückzuführen ist, wie Abbildung 3 veranschaulicht. Aufgrund des Pauli Prinzips sind diese Bänder vollständig gefüllt. Vertikal existiert ein p_z -Orbital pro Kohlenstoffatom. Dieses p -Orbital kann Bindungen mit den Nachbaratomen eingehen, wodurch das π -Band gebildet wird. Dieses Band ist nur halb gefüllt, da das p -Orbital ein zusätzliches Elektron besitzt. Aus diesen π -Bändern gehen auch die besonderen elektronischen Eigenschaften des Graphens hervor.

Entscheidend ist unter anderem, dass der Kohlenstoff innerhalb einer Lage eine hohe Bindungsenergie aufweist, wohingegen die Wechselwirkung einzelner Lagen untereinander sehr gering ist. In der Ebene sind die Atome mit einer Bindungsenergie von 4.3 eV gebunden, die Bindung zwischen zwei Lagen beträgt hingegen nur 0.07 eV. Aufgrund der geringen Wechselwirkung einzelner Lagen untereinander ist es möglich, Graphen durch Exfolierung

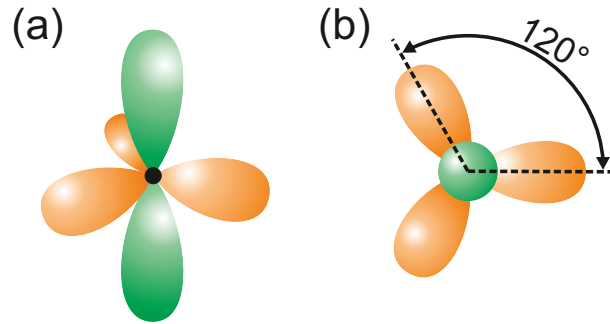


Abbildung 2: Hybridisierung des Kohlenstoffs zur Bildung des Graphengitters. Orange: sp^2 Orbitale, grün: p_z Orbitale.

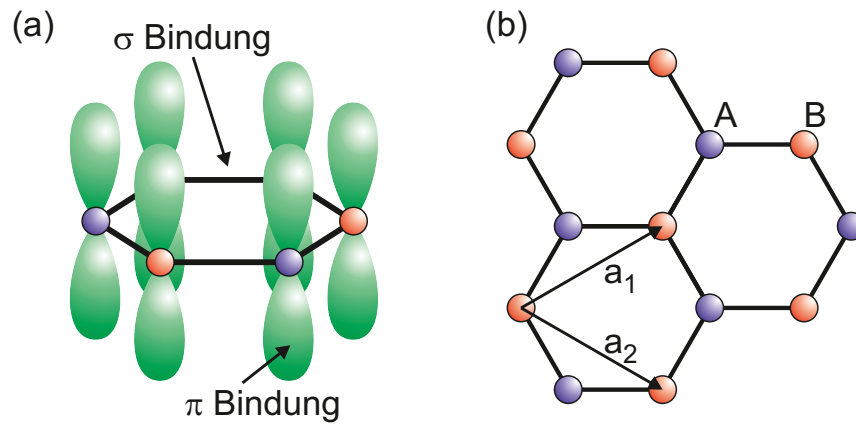


Abbildung 3: (a) Darstellung der Orbitale, die durch die Hybridisierung der Kohlenstoffatome entstehen. (b) Gitterstruktur des hexagonalen Graphengitters, das durch ein trianguläres Gitter mit einer zweiatomigen Basis aufgespannt wird.

einzelner Lagen aus Graphitkristallen herzustellen. Basierend auf exfoliertem Graphen erfolgte auch der experimentelle Nachweis durch Novoselov et al [8].

Die Kristallstruktur von Graphen (vergleiche Abbildung 3 (b)) besteht aus hexagonal arrangierten Kohlenstoffatomen und lässt sich als trianguläres Gitter mit einer zweiatomigen Basis darstellen. Die Gittervektoren der Untergitter ergeben sich dabei zu

$$a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1), \quad a_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1). \quad (1)$$

Unter Berücksichtigung des Abstandes zweier Kohlenstoffatome von $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ [26] ist die Länge der Gittervektoren somit gleich groß und beträgt $|a_1| = |a_2| = 2.46 \text{ \AA}$ [27].

2.1.2 Bandstruktur von Graphen

Die Berechnung der elektronischen Struktur von Monolagengraphen ist unter Verwendung einer Tight-Binding-Hamilton-Funktion möglich [28]. Erstmals wurden diese von P. R. Wallace durchgeführt und so die einzigartigen elektronischen Eigenschaften von Graphen gezeigt [3]. Da die bindenden und antibindenden σ -Bänder in der Nähe des Γ -Punktes eine große energetische Trennung aufweisen ($\Delta E > 10$ eV), können diese in den semiempirischen Berechnung vernachlässigt werden. Somit gehen lediglich die zwei übrigen π -Bänder in die Kalkulationen ein [3]. Die elektronischen Wellenfunktionen verschiedener Atome auf dem hexagonalen Gitter überlagern sich, wobei das Überlappintegral zwischen dem p_z - und dem s-, sowie p_x - und p_y -Orbital aus Symmetriegründen stets Null ist. Daher können die p_z -Elektronen, die die π -Bindungen ausbilden, unabhängig von anderen Valenzelektronen behandelt werden.

Der Hamilton Operator zur Berechnung der Bandstruktur ergibt sich nach [26] zu

$$H = -t_1 \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + h.c. \right) - t_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} \left(a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + b_{i,\sigma}^\dagger b_{j,\sigma} + h.c. \right) . \quad (2)$$

Hierbei beschreibt $a_{i,\sigma}$ ($a_{i,\sigma}^\dagger$) die Vernichtung (Erzeugung) eines Elektrons mit Spin σ am Ort R_i auf dem Untergitter A. $b_{i,\sigma}$ ($b_{i,\sigma}^\dagger$) charakterisieren entsprechend die Vernichtung (Erzeugung) eines Elektrons mit Spin σ am Ort R_i auf dem Untergitter B. Die Energie des sogenannten Nächste-Nachbar-Hoppings wird durch t_1 (≈ 2.8 eV), die des Übernächste-Nachbar-Hoppings durch t_2 ($0.02t_1 \leq t_2 \leq 0.2t_1$ [26]) festgelegt. Da im Graphen jeweils Kohlenstoffatome aus unterschiedlichen Untergittern benachbart sind, definiert t_1 einen Sprung des Elektrons zwischen zwei Untergittern, wohingegen durch t_2 die Energie für einen Sprung innerhalb des gleichen Untergitters festgelegt wird. Entsprechend ist die Hopping-Energie t_2 kleiner als t_1 .

Die Hamilton-Funktion im Impulsraum errechnet sich aus der Fouriertransformation der Gleichung (2), wodurch sich

$$H = \sum_{\vec{k}, \sigma} \left(T_1 a_{\vec{k}, \sigma}^\dagger b_{\vec{k}, \sigma} + T_2 b_{\vec{k}, \sigma}^\dagger a_{\vec{k}, \sigma} + T_3 \left(a_{\vec{k}, \sigma}^\dagger a_{\vec{k}, \sigma} + b_{\vec{k}, \sigma}^\dagger b_{\vec{k}, \sigma} \right) \right) \quad (3)$$

mit

$$T_1 = -t_1 \left(2e^{ik_x a/2} \cdot \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right) + e^{-ik_x a} \right) \quad (4)$$

$$T_2 = -t_1 \left(2e^{-ik_x a/2} \cdot \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right) + e^{ik_x a} \right) \quad (5)$$

$$T_3 = -t_2 \left(4 \cos \left(\frac{3}{2} a k_x \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y \right) + 2 \cos \left(\sqrt{3} a k_y \right) \right) \quad (6)$$

ergibt. Diese Hamilton-Funktion kann in einer 2×2 Matrix ausgedrückt werden, wobei die Dispersion der Bandstruktur aus der Diagonalen dieser Matrix hervorgeht und durch folgenden Term gegeben ist:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t_1 \sqrt{3 + 2 \cos(\sqrt{3} a k_y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right)} - t_2 2 \cos(\sqrt{3} a k_y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} a k_y\right) \quad (7)$$

E_+ beschreibt dabei die Dispersion des oberen Bandes und E_- die des unteren. Wird die Hopping-Energie $t_2 = 0$ gesetzt, so ergibt sich eine symmetrische Bandstruktur um die Nullpunktenergie herum. Für endliche Werte von t_2 ergeben sich asymmetrische untere und obere Bänder und die Elektronen-Loch-Symmetrie wird gebrochen. Für den Fall, dass kein Symmetriebruch vorliegt, ist die Bandstruktur in Abbildung 4 (a) dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass sich das π -Valenzband und π^* -Leitungsband an den Eckpunkten K und K' der ersten Brillouin-Zone (grünes Hexagon) berühren. Diese Punkte werden als Dirac-Punkte bezeichnet und sind durch die Energie E_D charakterisiert. Dass sich das Graphengitter aus zwei Untergittern zusammensetzt ist auch anhand der in Abbildung 4 (b) gezeigten Falschfarbendarstellung für $E > E_D$ veranschaulicht. Dabei sind dreieckige Strukturen um die Eckpunkte der Brillouin-Zone zu erkennen. Die Orientierung der Dreiecke ist dabei abhängig vom Untergitter. Die Position der inäquivalenten Punkte K und K' ergeben sich zu

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \quad K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right). \quad (8)$$

Die einzigartigen elektronischen Eigenschaften der Graphens resultieren aus dem Verhalten der Ladungsträger in der Nähe der Eckpunkte der Brillouin-Zone. Für intrinsisch neutrales Graphen liegt das Fermi-Niveau direkt an den Berührungspunkten, also den Dirac-Punkten. Hierbei ergibt sich ein p_z -Elektron pro Atom im π - π^* Modell, wobei die s -, p_x - und p_y -Elektronen das σ -Band füllen. Das π -Band ist dabei vollständig besetzt, wobei das π^* -Band vollständig unbesetzt ist. Diese beiden Bänder berühren sich an den K-Punkten, und weisen eine lineare Dispersion in der Nähe der Dirac-Punkte auf. Die Linearität der Dispersion in der Nähe dieser Punkte ergibt sich aus Gleichung (7), wobei t_2 erneut gleich Null gesetzt wird, da der Einfluss dieses Terms im Bereich um die K-Punkte vernachlässigbar

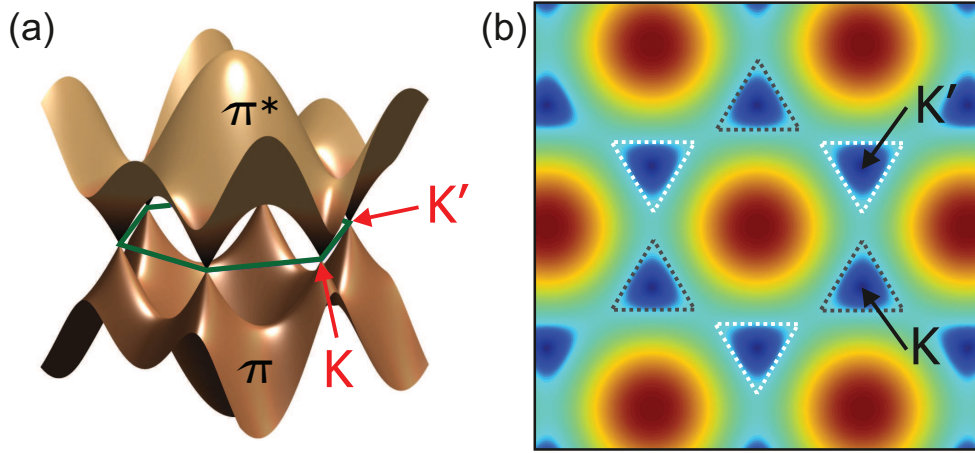


Abbildung 4: Im Tight-Binding-Modell berechnete Bandstruktur ($t_2 = 0$). (a) In der 3D-Ansicht sind die K-Punkte zu erkennen, die die erste Brillouin-Zone des Graphens definieren. (b) Falschfarbendarstellung der Bandstruktur für $E > E_D$. Die nicht translations-invarianten Punkte K und K' lassen sich aus der Orientierung der dreieckigen Profile um diese erahnen (durch graue und weiße Dreiecke gekennzeichnet).

klein ist. Unter Berücksichtigung von $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, wobei $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$ sein soll ergibt aus

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx t_1 \sqrt{\left(\frac{3a}{2}q_x\right)^2 + \left(\frac{3a}{2}q_y\right)^2 + O(q_x^3) + O(q_y^3)} \quad (9)$$

$$= v_F |\vec{q}| + O(q^2) \quad (10)$$

die beschriebene lineare Dispersion der π -Bänder. Die Fermi-Geschwindigkeit v_F beträgt dabei etwa $v_F \approx c/300 \approx 10^6$ m/s. Die Bezeichnung der Punkte, um die die lineare Dispersion besteht, als Dirac-Punkt resultiert aus der Tatsache, dass die Elektronen in diesem Bereich der Wellenfunktion der zweidimensionalen Dirac-Gleichung genügen und somit durch

$$E\Psi(\vec{r}) = \hbar\vec{k}v_F\vec{\sigma}\Psi(\vec{r}) \quad (11)$$

beschreibbar sind. Hieraus wird deutlich, dass die Ladungsträger in Graphen im Rahmen des Dirac-Formalismus als masselose Fermionen angesehen werden können, wodurch sich die außergewöhnlichen elektronische Eigenschaften von Graphen begründen.

2.1.3 Epitaktisches Graphenwachstum auf SiC

Ein epitaktisches Wachstum von Graphen ist sowohl auf metallischen Substraten, als auch auf der Oberfläche halbleitender Substrate, wie Siliziumcarbid, möglich. Auf metallischen Substraten wird Graphen beispielsweise durch die Zersetzung von Ethen erzeugt. Auf SiC

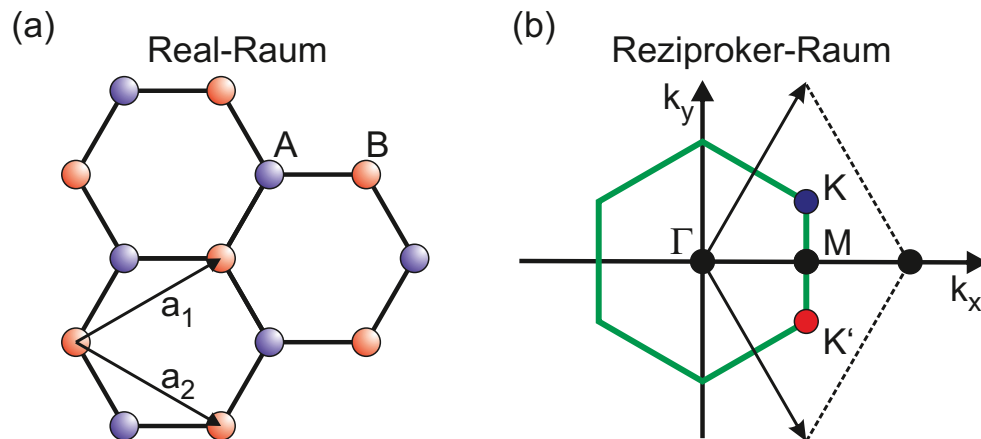


Abbildung 5: (a) Hexagonale Gitterstruktur des Graphen im Realraum. Das Gitter setzt sich aus zwei ineinander übergreifenden triangulären Gittern zusammen, die von den Gittervektoren a_1 und a_2 aufgespannt werden. (b) Korrespondierende Brillouin-Zone. Die Dirac-Punkte befinden sich an den nicht äquivalenten K- und K'- Punkten der Brillouin-Zone. (Abbildung nach [26])

erfolgt das Wachstum durch Sublimationsepitaxie, also durch die Sublimation von Silizium aus dem Substratmaterial, und die damit verbundene Anreicherung von Kohlenstoff an der Oberfläche. Hierbei wird ausgenutzt, dass der Dampfdruck von Silizium oberhalb dem des Kohlenstoffs liegt. Für Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium desorbiert dieses somit. Der zurückbleibende Kohlenstoff bildet eine hexagonale Atomanordnung aus. Dieses Verfahren kann sowohl unter Vakuum-Bedingungen, als auch in einer Inertgasatmosphäre aus Argon durchgeführt werden. Die Qualität und Lagenanzahl des epitaktisch gewachsenen Graphens auf SiC Substraten ist dabei stark abhängig von den verwendeten Prozessparametern. Insbesondere können unter Schutzgasatmosphäre bei Normaldruck qualitativ hochwertigere Schichten erzeugt werden, als unter Vakuum-Bedingungen. Entscheidend ist zudem die Wahl der Polarität der SiC-Oberfläche sowie die Defektkonzentration der Substratoberfläche.

Im Hinblick auf die Nutzung von Graphen in elektronischen Schaltungen ist das Wachstum auf SiC besonders interessant. Hierdurch ist es möglich Schichten zu erzeugen, die ohne einen zusätzlichen Übertrag auf ein isolierendes Material, direkt eingesetzt werden können. Eine Kontamination und somit eine Zerstörung der elektrischen Eigenschaften des Graphens wird somit vermieden.

SiC ist ein Halbleiter mit Bandlücken größer als 2.3 eV. Die Größe der Bandlücke ist unter anderem vom Polytyp des Siliziumcarbids abhängig, von denen mehrere existieren (circa 230 Stück). So sind unter anderem kubische, rhomboedrische, aber auch hexagonale Polytypen bekannt, die sich alle dadurch auszeichnen, dass sie aus Silizium-Kohlenstoff-Bilagen zusammengesetzt sind. Für die Herstellung von epitaktischem Graphen werden vorwiegend die hexagonalen Typen verwendet. Erste Ergebnisse zeigen allerdings, dass

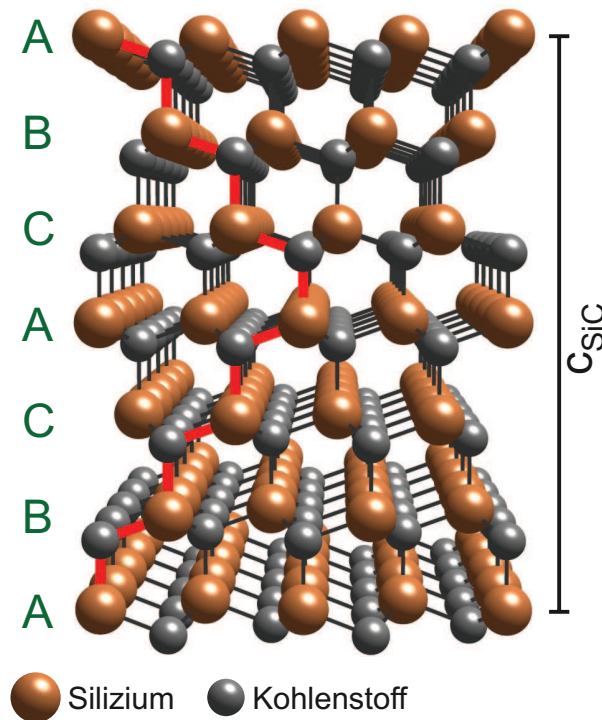


Abbildung 6: Lagenanordnung in einem 6H-SiC Kristall.

auch das Wachstum von Graphen auf kubischem 3C-SiC(100) möglich ist, das epitaktisch auf Si(100) gewachsen wird [29]. Zudem untergliedern sich die einzelnen Polytypen in SiC mit unterschiedlicher Lagenabfolge. Beim Wachstum von Graphen auf hexagonalem SiC werden dabei hauptsächlich 6H-SiC mit der Lagenabfolge ABCACB (vergleiche Abbildung 6) und einer Bandlücke von $E_g = 3.02$ eV sowie 4H-SiC (ABCB, $E_g = 3.30$ eV) eingesetzt [30].

Wie oben erwähnt, ist die Terminierung des verwendeten Substrates ein wichtiger Wachstumsparameter. In der hexagonalen Phase ergeben sich diese aus dem Bilagenanteil an der Oberfläche. Dabei bezeichnet *Si-face* den Fall, dass die Oberfläche eine Silizium-Terminierung aufweist. Diese Fläche wird auch als SiC(0001) bezeichnet. Im Gegensatz dazu ergibt sich die SiC(000 $\bar{1}$) oder *C-face* Fläche für den Fall einer Kohlenstoff-Terminierung an der Oberfläche.

Das Wachstum von Graphen läuft auf diesen beiden Oberflächen grundlegend verschieden ab. Auf *Si-face* bildet sich die erste Lage hexagonalen Kohlenstoffs nicht entkoppelt vom Substrat aus. Diese als Interfacelage oder *Buffer-Layer* bezeichnete Schicht ist über Bindungen an das SiC(0001) gebunden. Aufgrund der Kopplung weist diese graphenähnliche nullte Graphenlage (**Z**eroth **G**raphene **L**ayer) nicht die typischen linear dispergierenden Bänder in der Nähe der *K*-Punkte auf und ist daher elektronisch inaktiv [31]. Erst durch

das Wachstum einer weiteren Lage hexagonal arrangierten Kohlenstoffs wird die erste freistehende Graphenlage erzeugt. Bedingt durch die Bindung des ZGL an das Substrat liegt epitaktisches Graphen/SiC(0001) nicht neutral vor sondern weist eine intrinsische Dotierung von circa 400-500 meV auf [32, 33].

Das Wachstum auf SiC(000 $\bar{1}$) zeichnet sich dadurch aus, dass die erste Lage hexagonalen Kohlenstoffs keine Bindung an das Substrat besitzt, wodurch sich der, für *Si-face* Graphen typische, *Buffer-Layer* nicht ausbildet. Dadurch bedingt weist das Graphen zum einen schon in der ersten Lage die typischen linear dispergierenden π -Bänder um die Dirac-Punkte herum auf, zum anderen ergibt sich durch die fehlende Bindung an das Substrat ein nahezu undotiertes System. Der entscheidende Nachteil gegenüber dem Wachstum von Graphen auf *Si-face* SiC besteht jedoch darin, dass das Lagenwachstum deutlich schneller abläuft und somit eine exakte Erzeugung einer bestimmten Lagenanzahl erschwert wird. Durch die fehlende Bindung an das Substrat wächst Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$) zudem in einzelnen Domänen auf, die gegeneinander rotiert sind. Aufgrund dieser Rotationsdomänen ist die Wechselwirkung zwischen einzelnen Graphenlagen sehr gering. Hierdurch verhält sich ein Multilagengraphen-System wie eine einzelne Lage Graphen [34]. Genauer wird auf die Eigenschaften von *C-face* Graphen in 5.2 eingegangen.

Vor dem Wachstum von Graphen auf dem SiC, muss die Oberfläche zunächst von SiO₂ gereinigt werden. Hierfür gibt es die zwei etablierten Methoden des Silizium- und Wasserstoffätzens, durch die jedoch Oberflächen mit unterschiedlicher Qualität erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Verfahren unter anderem dazu verwendet um die Eigenschaften des 2D-Plasmons in Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit zu untersuchen (siehe Abschnitt 4.3). Vor beiden Verfahren erfolgt jeweils eine RCA-Reinigung der Proben, um metallische und organische Verunreinigungen zu entfernen [35].

Im Weiteren besteht die Möglichkeit die Oxidschicht in-situ durch Silizium-Trockenätzen zu entfernen. Dabei werden durch Deposition von Silizium auf die Probenoberfläche, die eine Temperatur von mehr als 650°C aufweist, bei einer Aufdampftrate von 1 ML/min Oxide von der Oberfläche entfernt, ohne gleichzeitig die Stöchiometrie zu verändern. Ohne das Anbieten zusätzlichen Siliziums, würde sich durch die Bildung von Siliziumoxid die Konzentration von Silizium an der Oberfläche verringern [36].

Die zweite gängige Methode das Substrat vor der Graphitisierung zu reinigen ist die Oberfläche mit Wasserstoff zu ätzen. Bei dieser ex-situ Methode wird, im Gegensatz zum Silizium-Trockenätzen, nicht nur SiO₂ von der Oberfläche entfernt und diese passiviert, sondern auch effizient Oberflächendefekte, wie Polierkratzer entfernt. Das Ätzen wird dabei in einer Wasserstoff-Umgebung bei einem Druck von annähernd 1 bar durchgeführt [37]. Die ex-situ Prozessierung bedingt somit eine glattere Oberfläche des Substrats als das Siliziumätzen, wodurch auch die Qualität des später gewachsenen Graphens verbessert wird. Durch das ex-situ Verfahren sind an der Oberfläche des Substrates mittlere Terras-

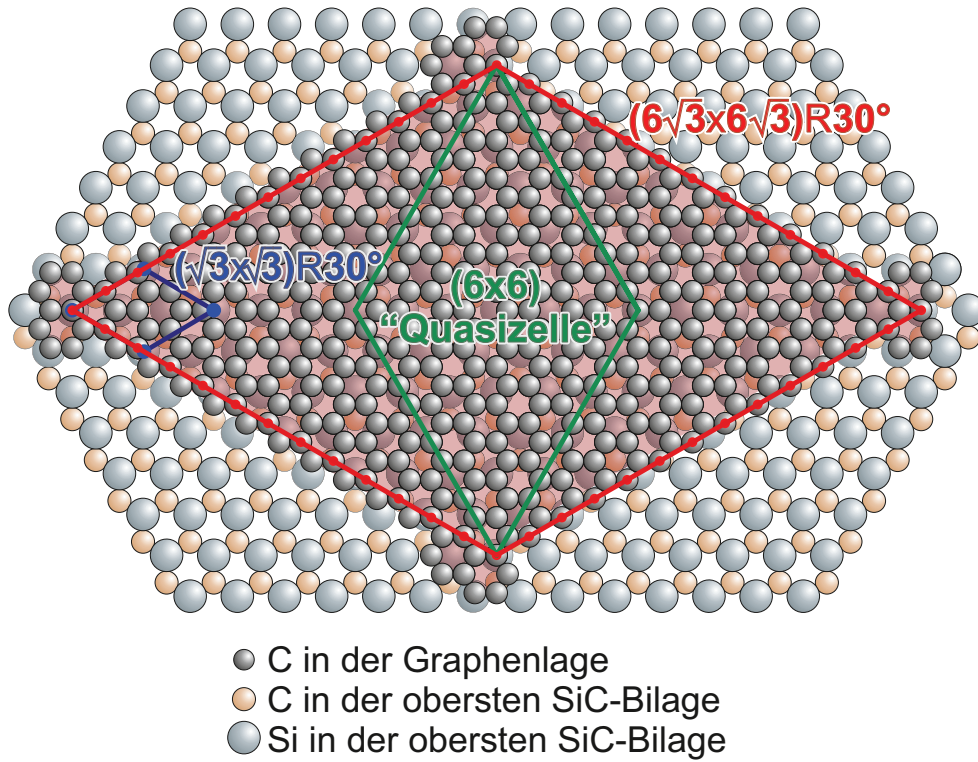


Abbildung 7: Modell der verschiedenen Überstrukturen, sowie der Orientierung der Graphenlage relativ zum Substrat.

senbreiten von mehrere Mikrometern erzeugbar, wohingegen durch die in-situ Methode lediglich Terrassenbreiten von nur bis zu 50 nm möglich sind.

Das Graphen selbst wird durch weitere Heizschritte erzeugt. Hierbei erfolgt jedoch kein direktes Wachstum von Graphen auf der $(1 \times 1)_{\text{SiC}}$ -Rekonstruktion des SiC(0001) Substrates. Das Substrat durchläuft zunächst verschiedene Überstruktur-Phasen [38]:

Zunächst bilden sich, abhängig von der Temperatur, die siliziumreichen Phasen der (3×3) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ aus. Diese sind gefolgt von der kohlenstoffreichen $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$, die die Vorstufe für die Bildung von hexagonal arrangierten Kohlenstoffs an der Oberfläche darstellt. Dabei entsprechen dreizehn Einheitszellen des Graphens der Einheitszellengröße der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Das Graphen selbst wächst ebenfalls mit einer Orientierung von 30° relativ zum Substrat auf. Durch die Überlagerung des gegeneinander rotierten Substrat- und Graphengitters ergibt sich ein Moiré, wodurch Hochsymmetriepunkte entstehen. Einer dieser Punkte ist dadurch charakterisiert, dass ein Kohlenstoffatom direkt über einem Silizium Atom befindet, sowie ein weiterer dadurch, dass der Mittelpunkt eines Graphenhexagons direkt über einem Si-Atom liegt. Zusammen definieren diese Punkte eine sogenannte (6×6) -Quasizelle, wie sie auch in Abbildung 7 gezeigt ist.

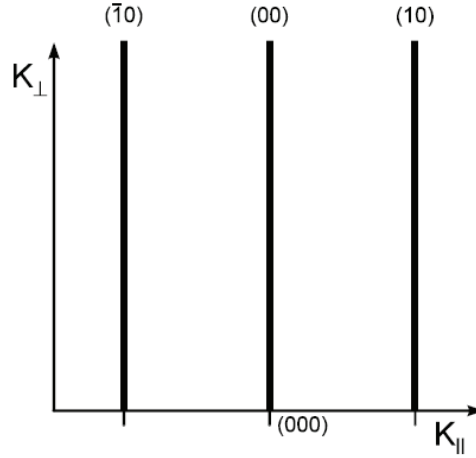


Abbildung 8: Beugungsstangen einer glatten Oberfläche (Abbildung aus [39]). Die Profile der Stangen ändern sich nicht als Funktion des vertikalen Streuvektors $k_{\perp}$.

2.2 Beugung niederenergetischer Elektronen

Die elastische Beugung niederenergetischer Elektronen stellt eine der Standardmethoden dar, um kristallographische Eigenschaften von Oberflächen zu untersuchen. Die Sensitivität ergibt sich dabei aus der Wellenlänge der Elektronen. Diese liegt für typische Energien von 20-500 eV nach

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{\frac{150.4}{E(\text{eV})}} \quad (12)$$

bei 0.55-2.74 Å und somit im Bereich atomarer Gitterabstände [39]. Des Weiteren ergibt sich aufgrund der hohen Wechselwirkung der niederenergetischen Elektronen mit Materie eine geringe Eindringtiefe in den Kristall von 0.5-10 Å, wodurch die Beugung nur an den obersten Atomlagen des Kristalls stattfindet. Im Rahmen der kinematischen Näherung (siehe Abschnitt 2.2.1) sind Aussagen über die Periodizität der Oberfläche möglich. Unter Verwendung der dynamischen Theorie sind zudem weitere Details quantifizierbar.

Für den Fall, dass nur elastisch gestreute Elektronen berücksichtigt werden, ergibt sich ein Bragg-Peak unter der Voraussetzung, dass

$$K_{\parallel} = k_{\parallel,f} - k_{\parallel,i} = G_{\parallel} \quad (13)$$

Dies bedeutet, dass ein Peak entsteht, wenn die zur Oberfläche parallele Komponente des Streuvektors einem Vektor der zweidimensionalen reziproken Oberfläche $G_{\parallel}$ entspricht. Das LEED-Bild spiegelt dabei die Oberflächengitteranordnung wider. Senkrecht zur Oberfläche ist aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen die Interferenzbedingung

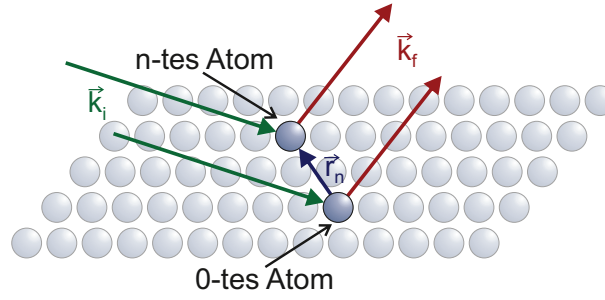


Abbildung 9: Streuung von Elektronen an einem zweidimensionalen Atomgitter.

unbestimmt. Somit ist die bekannte Ewald-Konstruktion dahingehend auf das zweidimensionale Problem modifizierbar, dass Stangen senkrecht zur Oberfläche eingeführt werden, die die Beugungsbedingungen charakterisieren. Dies ist für eine perfekt glatte Oberfläche in Abbildung 8 dargestellt.

2.2.1 Kinematische Näherung

Zur Beschreibung der Beugung werden die einfallenden Elektronen als ebene Wellenfronten betrachtet. Die de-Broglie-Wellenlängen liegen dabei im Bereich atomarer Abstände. Das Streuverhalten der einlaufenden und der an einem Atom gestreuten Welle ist in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Der Wellenvektor der einlaufenden Welle ist dabei durch $\vec{k}_i$, der der ausfallenden durch $\vec{k}_f$ repräsentiert. Die Verschiebung eines betrachteten n -ten Atoms relativ zum 0-ten Atom wird durch $\vec{r}_n$ beschrieben. Die Amplitude der am Ursprungsatom gestreuten Welle errechnet sich nach

$$\Psi_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}) = f_0(\vec{k}_i, \vec{k}_f) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} . \quad (14)$$

Hierbei ist f_0 der Formfaktor, der Information über das Streuverhalten der Atome beinhaltet und für ein unendlich ausgedehntes zweidimensionales Gitter für jedes Atom variieren kann. Der Formfaktor ist dabei abhängig von der Elektronendichte des freien Atoms sowie von der Wechselwirkung mit den Nachbaratomen im Kristallverbund.

Für ein n -tes Atom muss somit zum einen ein Formfaktor f_n , zum anderen die Phasenverschiebung des Streuvektors gegenüber dem 0-ten Atom in der Form $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$ berücksichtigt werden. Die Streuamplitude des n -ten Atoms berechnet sich nach

$$\Psi_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f, \vec{r}_n) = f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \cdot e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} . \quad (15)$$

Experimentell ist jedoch lediglich die Intensität und nicht die Amplitude messbar. Diese ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktionen, wodurch die Phaseninformationen der Wellenfunktionen verloren gehen und so ein direkter Rückschluss auf die Oberfläche

durch Rücktransformation der Intensität nicht möglich ist. Unter Berücksichtigung von Gleichung (15) folgt für die experimentell beobachtbare Intensität

$$I = |\Psi_n|^2 = I_0 \left| e^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \right|^2 \cdot \frac{1}{N} \left| \sum_n f_n(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_n} \right|^2. \quad (16)$$

In der kinematischen Näherung werden die Oberflächeneigenschaften gruppiert und somit vereinfacht. Die Oberfläche wird in säulenförmige Bereiche unterteilt, die ein identisches Streuverhalten aufweisen und so eine neue Basis definiert [39]. Dadurch werden die unterschiedlichen Streuverhalten, die sich für verschiedene Bereiche der Oberfläche (z.B. Stufenkanten) ergeben, kompensiert und für alle Einheitszellen vereinheitlicht. Somit ergibt sich ein identischer Formfaktor für jedes Streuzentrum. Der Kristall ist nun als periodische Anordnung von Einheitszellen zu betrachten für die gilt $f_n(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$. Basierend auf dieser Überlegung ist der Ortsvektor $\vec{r}_n$ des n-ten Atoms in zwei Beiträge separierbar, die sich aus der Position der Einheitszelle im Kristall $\vec{R}_l$ und der Position des Atoms innerhalb dieser $\vec{u}_m$ ergeben. Für den Ortsvektor gilt somit

$$\vec{r}_n = \vec{R}_l + \vec{u}_m. \quad (17)$$

Da die Struktur der Einheitszellen identisch ist, entspricht der Formfaktor des m-ten Atoms in der n-ten Einheitszelle dem des m-ten Atom in der 0-ten Einheitszelle. Somit ist $f_m(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f_m(\vec{u}_m)$, wodurch sich Gleichung (16) zu

$$\begin{aligned} I &= \frac{I_0}{N} \left| \sum_{l,m} f_m(\vec{k}_i, \vec{K}) e^{i\vec{K} \cdot (\vec{R}_l + \vec{u}_m)} \right|^2 \\ &= \frac{I_0}{N} \underbrace{\left| \sum_m f_m(\vec{u}_m) e^{i\vec{K} \cdot \vec{u}_m} \right|^2}_F \underbrace{\left| \sum_l e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_l} \right|^2}_G \end{aligned} \quad (18)$$

ergibt. Hieraus wird deutlich, dass sich die Intensität aus zwei Faktoren ergibt [40]. Dabei beschreibt der Gitterfaktor G die Art des Gitters sowie die Periodizität des Beugungsbildes. Der dynamische Formfaktor F trägt die Information über die Position der Atome innerhalb einer Einheitszelle und bestimmt somit die absolute Intensität der Beugungsreflexe. Der Formfaktor ist vornehmlich von der Energie der Primärelektronen und somit von $|\vec{K}|$ abhängig. Die Parallelkomponente des Streuvektor hat hingegen nur einen geringen Einfluss auf F . Daher ist der Gitterfaktor G für die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit mittels der Analyse von Reflexprofilen von entscheidender Bedeutung. [39]

Zur weiteren Vereinfachung werden in der kinematischen Näherung Mehrfach-Streuprozesse

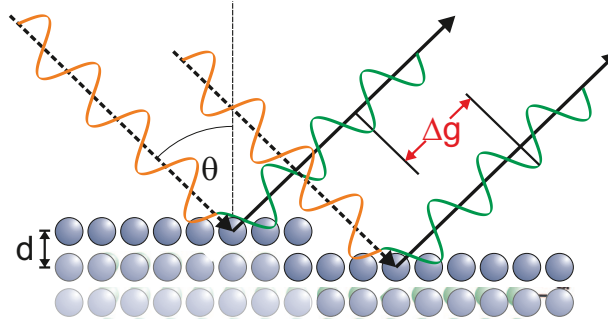


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Phasenverschiebung Δg durch Streuung oberhalb und unterhalb einer Stufe.

vernachlässigt. Trotz der Vereinfachung im Rahmen dieser Näherung, sind grundlegende morphologische Oberflächeneigenschaften wie Stufen, aber auch das Beugungsbild selbst hinreichend gut erklärbar. So sind in der kinematischen Näherung Rauigkeitsinformationen der Oberfläche zugänglich. Dabei ist es durch die Abstrahierung und Gruppierung von Oberflächenmerkmalen möglich, die lateralen und vertikalen Rauigkeiten einer Oberfläche zu ermitteln. Diese Verfahren werden im folgenden Abschnitt behandelt.

2.2.2 Rauigkeitsanalyse mittels SPA-LEED

In diesem Abschnitt sollen die grundlegenden Prinzipien der Rauigkeitsanalyse mittels SPA-LEED erläutert werden, die hier in der kinematischen Näherung erfolgen. Dazu wird die Streuphase S eingeführt, die die Energie der Elektronen auf eine dimensionslose Größe abbildet. Die Streuphase gibt an, für welche Energien konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenz an Oberflächenstufen eines Kristalls zu erwarten ist. Sie hängt somit, wie in Abbildung 10 gezeigt ist, von der Phasenverschiebung Δg der auslaufenden Elektronenwelle ab, die durch Streuung an einer Stufe der Höhe d hervorgerufen wird.

Hierbei ergibt sich aufgrund des Einfallswinkels θ ein Gangunterschied von

$$\Delta g = 2d \cos \theta = S\lambda \quad . \quad (19)$$

Die Streuphase ergibt sich unter Verwendung der Beziehung $k = 2\pi/\lambda$ in Verbindung mit Gleichung (19) zu

$$S = \frac{|\vec{k}_\perp|d}{2\pi} \quad . \quad (20)$$

Dabei ist der Betrag des senkrechten Anteils des Wellenvektors $|\vec{k}_\perp| = |\vec{k}| \cos \vartheta$. Anhand der oben ausgeführten Gleichung wird deutlich, dass für ganzzahlige Streuphasen, also für einen Gangunterschied der dem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entspricht,

konstruktive Interferenz stattfindet. Dies wird auch als In-Phase-Bedingung bezeichnet. Entsprechend ergibt sich für halbzahlige S eine Gegenphase-Bedingung mit destruktiver Interferenz.

Die Beziehung zwischen der Elektronenenergie und der Streuphase ergibt sich unter Verwendung der de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen, wodurch sich

$$S = \frac{\sqrt{2m_e e E}}{\pi \hbar} d \cos \vartheta = \sqrt{\frac{E[\text{eV}]}{150.4}} 2d[\text{\AA}] \cos \vartheta \quad (21)$$

ergibt [39]. Abhängig von der Streuphase sind charakteristische Veränderungen der Reflexprofile zu beobachten. Wie in Abbildung 11 gezeigt ist, erfolgt für eine In-Phase-Bedingung eine konstruktive Interferenz der an Stufenkanten gestreuten Elektronenwellen. Dies äußert sich im Reflexprofil in Form eines ausgeprägten Peaks. Die zusätzlich gezeigte diffuse Schulter trägt dabei die Information über die Oberflächenrauigkeiten. Diese besitzt in einer In-Phase-Bedingung sowohl eine geringe Intensität als auch eine kleine Halbwertsbreite. Für ein ideales System kann das Reflexprofil in einer In-Phase allein durch eine Gauß-Funktion für den Peak beschrieben werden. Aufgrund der konstruktiven Interferenz der an Stufenkanten und an Terrassenatomen gestreuten Elektronenwellen besteht in einer In-Phase keine Sensitivität auf Oberflächen Rauigkeiten. Hingegen ergibt sich in einer Gegenphase-Bedingung eine destruktive Interferenz der Elektronenwellen, die oberhalb und unterhalb einer Stufe gestreut werden. Im Reflexprofil wird dies dadurch deutlich, dass es fast ausschließlich durch eine Lorentz-Funktion, die in diesem Fall eine große Halbwertsbreite und hohe Intensität besitzt, zusammen mit einem nur geringen Gauß-Anteil beschrieben werden kann.

In Abhängigkeit von der Stufenkonzentration der Oberfläche ergeben sich unterschiedlich starke Veränderungen der Reflexprofile, aufgrund derer eine quantitative Charakterisierung der Oberflächenmorphologie erfolgt. Im Rahmen der kinematischen Näherung werden die lateralen Rauigkeiten mittels der sogenannten $H(S)$ -Analyse ermittelt, in der die Stufendichte mit der Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion in Relation gesetzt wird (vergleiche Abschnitt 2.2.2.1). Die vertikale Rauigkeit ergibt sich aus dem Intensitätsanteil der Gauß-Funktion an der Gesamtintensität des Reflexprofils. Genauer wird diese $G(S)$ -Analyse in Abschnitt 2.2.2.2 beschrieben.

2.2.2.1 Laterale Rauigkeit

Die Information über die laterale Rauigkeit einer Oberfläche kann aus dem streuphasenabhängigen Halbwertsbreitenverhalten der diffusen Schulter erlangt werden. Für eine geometrische Verteilung der Terrassenbreiten ergibt sich die mittlere Terrassenbreite Γ aus der Halbwertsbreite der Lorentz-Funktion (FWHM) in einer Gegenphase-Bedingung nach

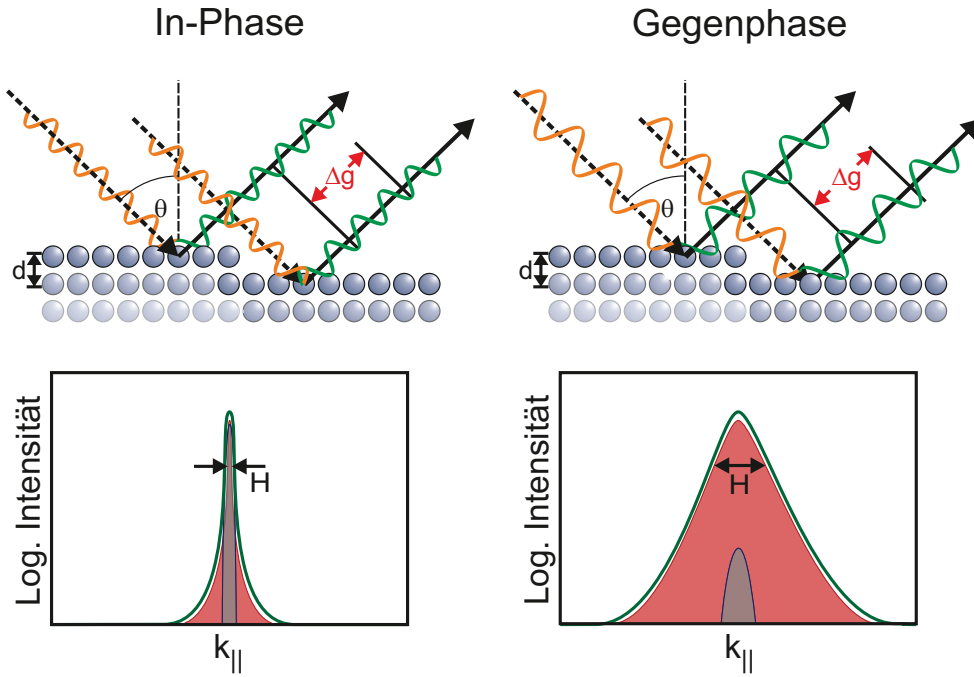


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Reflexprofile in einer In-Phase und einer Gegenphase. In der Gegenphase ist die Halbwertsbreite abhängig von der mittleren Terrassengröße erhöht. Unten: Lorentz-Funktion (rot), Gauß-Funktion (blau), Profil des (00)-Reflexes (grün).

[39] zu

$$\Gamma = \frac{4}{\text{FWHM}} \quad . \quad (22)$$

Das Profil der Lorentz-Funktion wird dabei durch

$$\Phi(K_{||}) = \frac{1}{\left(\frac{2}{\Gamma}\right)^2 + (k_{||})^2} \quad . \quad (23)$$

charakterisiert. Für eine geometrische Verteilung und unter der Annahme, dass viele atomare Schichten zum Beugungsbild beitragen, ergibt sich die streuphasenabhängige Halbwertsbreite $H(S)$ zu

$$H(S) = \frac{4(1 - \cos(2\pi S))}{\Gamma} \quad . \quad (24)$$

Eine Berechnung des Halbwertsbreitenverlaufs für verschiedene mittlere Terrassenbreiten ist in Abbildung 12 aufgezeigt. Hierbei zeigt sich, dass die Amplitude der Halbwertsbreiten Oszillationen mit steigender mittlerer Terrassenbreite abnimmt. Zudem ist für die Halbwertsbreite in einer In-Phase-Bedingung ein Minimum zu erkennen, das durch die konstruk-

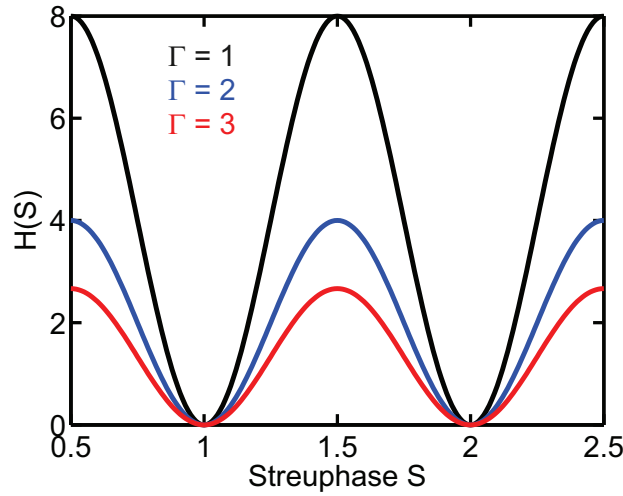


Abbildung 12: Berechneter Verlauf von $H(S)$ nach Gleichung (24) für verschiedene mittlere Terrassenbreiten Γ , ohne Berücksichtigung von Mosaiken und instrumentellen Verbreiterungen.

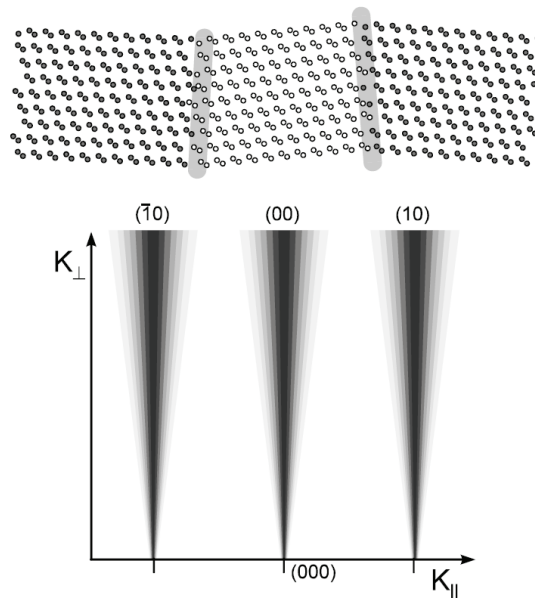


Abbildung 13: Mosaik bewirken eine Verbreiterung der Beugungsstangen, die linear mit dem vertikalen Anteil des Streuvektors ansteigt (Abbildung aus [39]).

tive Interferenz aller gestreuter Elektronenwellen zu Stande kommt. Dementsprechend ist die FWHM in einer Gegenphase-Bedingung maximal.

Zusätzlich zur mittleren Terrassenbreite tragen auch Volumendefekte zur Halbwertsbreite bei. Ein Beispiel für solche Defekte sind Mosaik. Das Volumen besteht dabei aus Kristalliten, die mit einem kleinen Winkelversatz miteinander verbunden sind. Da die Kristallite relativ zur Oberflächennormalen leicht schiefwinklig sind, folgen auch die Beugungsstangen

der Fehlorientierung. Die inkohärente Überlagerung resultiert in einer Reflexverbreiterung, die proportional zum vertikalen Anteil des Streuvektors $k_{\perp}$ und somit proportional zur Streuphase ist (vergleiche Abbildung 13). Unter Annahme einer mittleren Fehlorientierung θ ergibt sich für die Halbwertsbreite eine Vergrößerung durch Mosaike in der Form

$$H(S) \sim \theta S \quad . \quad (25)$$

2.2.2.2 Vertikale Rauigkeit

Durch die Analyse des Gitterfaktors G in Abhängigkeit von der Streuphase S wird eine Quantifizierung der Schichtverteilung einer Oberfläche ermöglicht. Dabei ergibt sich der Anteil des Peaks von der Gesamtintensität bei $k_{\parallel} \approx 0$ nach [41] zu

$$\begin{aligned} G_0(S) &= \left| \sum_h p_h e^{i2\pi h S} \right|^2 \\ &= \sum_h C_h e^{i2\pi h S} \quad \text{mit} \quad C_h = \sum_l p(h+l)p_l \end{aligned} \quad (26)$$

Aus der Variation des Gitterfaktors G in Abhängigkeit von der Streuphase S kann die RMS-Rauigkeit Δ der Oberfläche bestimmt werden, die die Standardabweichung der Höhenverteilung angibt und nach [42] durch

$$\Delta = \sqrt{\langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2} = \sqrt{\sum_{h>0} C_h h^2} \quad (27)$$

gegeben ist. Die RMS-Rauigkeit errechnet sich aus der partiellen Ableitung der in Gleichung (27) aufgezeigten Beziehung zu

$$\frac{\delta^2 G}{\delta S^2} = -4\pi^2 \Delta^2 \quad . \quad (28)$$

Die Ermittlung des Gitterfaktors in Abhängigkeit von der Streuphase erfolgt aus den experimentellen Daten näherungsweise durch

$$G(S) = \frac{I_{\text{Gauß}}}{I_{\text{ges}}} = \frac{I_{\text{Gauß}}}{I_{\text{Gauß}} + I_{\text{Lorentz}}} \quad . \quad (29)$$

Für eine In-Phase-Bedingung ergibt sich dabei aufgrund der Dominanz des Reflexprofil durch einen Gauß-Peak ein Maximum für $G(S)$, da hierbei eine minimale Sensitivität auf Oberflächenrauigkeiten besteht. Entsprechend ist in einer Gegenphase-Bedingung $G(S)$

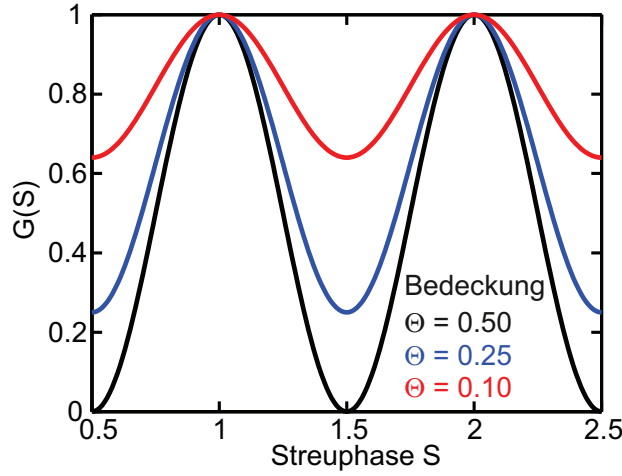


Abbildung 14: Berechneter Verlauf von $G(S)$ nach Gleichung (31) für verschiedene Bedeckungsanteile Θ von p_0 .

minimal. Hierbei besteht die höchste Sensitivität auf Oberflächenrauigkeiten. Das Profil wird in diesem Fall vom Lorentz-Anteil dominiert, wobei der Anteil der Gauß-Intensität abnimmt. Dieses Verhalten wird nach [40] durch

$$G(S) = \sum_{\Delta l=-\infty}^{\infty} \sum_l p_l \cdot p_{l+\Delta l} \cos(2\pi S \Delta) \quad (30)$$

beschrieben. Dabei ist p_l der sichtbare Anteil der Schicht l . Für ein Zweischichtsystem mit $p_0, p_1 \neq 0$ und $p_0 + p_1 = 1$ vereinfacht sich der Ausdruck in Gleichung (30) entsprechend zu

$$G(S) = p_0^2 + p_1^2 + 2p_0p_1 \cos(2\pi S) \quad (31)$$

Der theoretische Verlauf von $G(S)$ für verschiedene Verhältnisse der sichtbaren Anteile von p_0 und p_1 ist in Abbildung 14 aufgezeigt. Dabei ergibt sich eine Oszillation von $G(S)$ zwischen 0 und 1 für den Fall, dass beide Schichten einen gleichen Sichtbarkeitsanteil aufweisen. Das Minimum der Oszillationen verschiebt sich zu größeren Werten unter der Voraussetzung, dass ein ungleiches Verhältnis der Sichtbarkeiten vorliegt.

Durch eine Taylorentwicklung von $G(S)$ um eine In-Phase-Bedingung und Fouriertransformation dieser Entwicklung ergibt sich die Beziehung der RMS-Rauigkeit und der Variation des zentralen Peaks

$$G_0(S) = [1 - \Delta^2(\delta S)^2] \approx e^{-\Delta^2(2\pi(S-S_0))^2} \quad (32)$$

Dabei beschreibt δS die Abweichung der Streuphase vom nächstgelegenen ganzzahligen

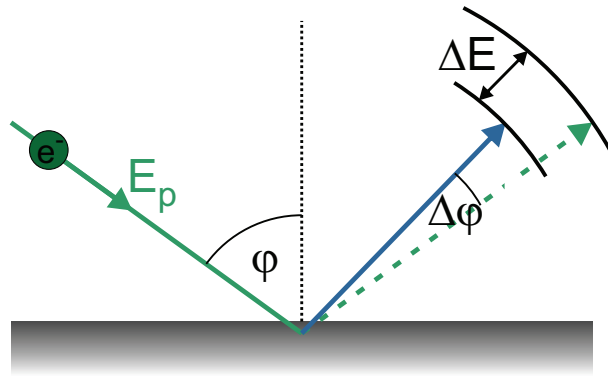


Abbildung 15: (a) Schematische Darstellung der Impact-Streuung. Der Energieübertrag findet an der Oberfläche statt.

Wert. Dieser Formalismus ist in der Nähe einer In-Phase-Bedingung durch eine Gauß-Funktion approximierbar. Aus dieser Gleichung errechnet sich somit die RMS-Rauigkeit als Vielfaches des Lagenabstandes.

2.3 Inelastische Streuung

Anregungen in Festkörpern sind über inelastische Streuung von Primärteilchen zugänglich. Zur Beschreibung der inelastischen Prozesse muss die Wechselwirkung von Primärteilchen (beispielsweise Elektronen) und der Oberfläche berücksichtigt werden. Dabei sind verschiedene Anregungen, wie Phononen und Plasmonen, basierend auf den Streueigenschaften analysierbar. Der Energieverlust eines gestreuten Elektrons kann aus unterschiedlichen Wechselwirkungsprozessen resultieren, die typischerweise durch die langreichweitige Dipol-Streuung und die kurzreichweitige Impact-Streuung erklärt werden [43]. Dabei besteht keine klare Grenze zwischen beiden Prozessen, sondern ein fließender Übergang. Die Wahrscheinlichkeit für den Beitrag zum inelastischen Streuprozess hängt unter anderem von der Energie der Primärteilchen ab. Die Grundlagen zur Impact- und die Dipol-Streuung, sollen im Folgenden diskutiert werden.

2.3.1 Impact-Streuung

Die inelastische Streuung an kurzreichweitigen Kristallpotential wird als Impact-Streuung bezeichnet. Diese findet in oberflächennahen Bereichen, also durch Streuung an statistischen periodischen Kristallpotentialen mit zentralsymmetrischen Streuzentren an den Atompositionen, statt und erfolgt mit einem großen Impulsübertrag (siehe Abbildung 15). Durch die Wechselwirkung nahe der Oberfläche ergibt sich kein Einfluss von Spiegel-Dipolen auf die Streuung, wie es beispielsweise bei der Dipol-Streuung der Fall ist (vergleiche Abschnitt 2.3.2). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass keine Dipol-Auswahlregeln

angesetzt werden müssen und somit alle Schwingungsmoden detektierbar sind.

2.3.2 Dipol-Streuung

In der Dipol-Näherung werden die Energieverluste der Elektronen quantitativ im Rahmen der klassischen dielektrischen Theorie beschrieben. Dabei wird der inelastische Streuquerschnitt durch die dielektrische Antwort des Systems beschrieben, die durch die dielektrische Funktion $\epsilon(q_{||}, \omega)$ jeden Festkörper bei der Frequenz ω charakterisiert.

Im Folgenden werden inelastische Streuungen an einem zeitabhängigen elektrostatischen Feld über der Oberfläche betrachtet, das durch Ladungsdichtefluktuationen $\rho(r, t)$ verursacht wird. Aufgrund der Symmetriebedingung an der Oberfläche ist das Feld $\phi(r, t)$ partiell in einer Fourierreihe entwickelbar [43]. Hierdurch ergibt sich

$$\begin{aligned}\phi(r, t) &= \int d^3r' \frac{\rho(r', t)}{|r - r'|} \\ &= 2\pi \int \frac{d^2q_{||}}{q_{||}} e^{-q_{||}r_{\perp}} e^{iq_{||}r_{||}} \int_{r'_{\perp}=0} dr'_{\perp} \rho(q_{||}, r'_{\perp}, t) e^{q_{||}r'_{\perp}}\end{aligned}\quad (33)$$

Dabei bezeichnet $r_{\perp}$ die senkrechte Komponente des Ortsvektors sowie $\rho(q_{||}, r'_{\perp}, t)$ die partielle Fouriertransformierte der Ladungsfluktuationen. Die Reichweite des Feldes einer elektromagnetischen Oberflächenwelle ist umgekehrt proportional zum Wellenvektor, wie anhand von $\exp(-q_{||}r_{\perp})$ deutlich wird. Die Streuung von Elektronen erfolgt mit größter Wahrscheinlichkeit an den langwelligen Feldkomponenten, also im Fernfeld. Hierdurch werden Elektronen vornehmlich in Vorwärtsrichtung gestreut. Aus dem Integral über $r'_{\perp}$ wird ersichtlich, dass zum Feldanteil mit Wellenvektor $q_{||}$ Fluktuationen aus dem Volumen beitragen. Die Tiefe der Volumenbeiträge ist dabei umgekehrt proportional zum Wellenvektor. Hierdurch ist die Dipol-Streuung auch sensitiv auf Anregungen im Volumen, wobei die Oberflächenempfindlichkeit mit dem Streuvektor zunimmt.

Da die Dipol-Streuung im Fernfeld und somit eine Vorwärtsstreuung der Elektronen stattfindet, ist ein zusätzlicher Impulsübertrag nötig. Dies erfolgt in Form einer zusätzlichen Impact-Streuung am Kristallpotential beziehungsweise der Beugung an der Oberfläche, wodurch das Elektron einen Impuls in Rückwärtsrichtung erhält. Schematisch ist der Prozess in Abbildung 16 (a) dargestellt. Da der experimentell verwendete spekulare Winkel klein ist, kann eine Ablenkung im Fernfeld ohne anschließende elastische Streuung an der Oberfläche vernachlässigt werden. Es treten daher vornehmlich zwei Prozesse auf, die zu unterscheiden sind. So ist es möglich, dass zunächst ein Energieverlust stattfinden und die Elektronen danach an der Oberfläche gebeugt, beziehungsweise am Kristallpotential gestreut werden (siehe (b)) oder das Elektron zunächst an der Oberfläche gebeugt und anschließend inelastisch gestreut wird (siehe Abbildung 16 (c)). Die Energie- und Impulsänderungen, die

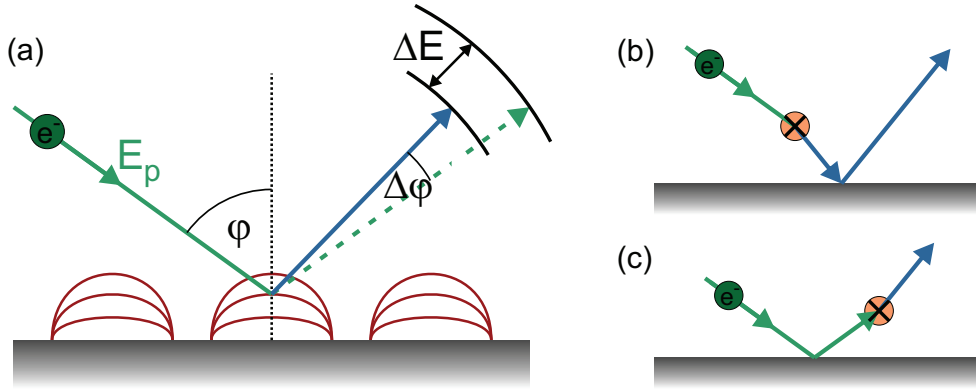


Abbildung 16: (a) Schematische Darstellung der Dipol-Streuung. Der Energieverlust findet hierbei im Fernfeld, entweder (b) vor oder (c) nach nach dem Eindringen in die Oberfläche statt.

das Elektron während dieser Prozesse erfährt, addieren sich auf. Die Unterscheidung der Reihenfolge der Streuprozesse ist entscheidend, da sich im Allgemeinen der Reflexionskoeffizient des Kristallpotentials (R_i) für ein einfallendes Elektron mit der Primärenergie von dem für ein vorher im Dipolfeld gestreuten (R_s) unterscheidet.

Zur Beschreibung des in Abbildung 16 gezeigten zweistufigen Dipolstreuprozesses ist die Schrödingergleichung einer einfallenden ebenen Welle

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m_e} + V_0(r, t) - e\Phi(r, t) \right] \Psi(r, t) = i \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (34)$$

störungstheoretisch in der ersten Born'schen Näherung zu lösen [44]. Dabei wird angenommen, dass der Energieverlust klein gegen die Primärenergie und die Komponente des Streuvektors parallel zur Oberfläche klein gegen den Betrag des Streuvektors ist. Der differentielle Streuquerschnitt ergibt sich aus der kohärenten Überlagerung des zweistufigen Dipolstreuprozesses in der Form

$$\frac{d^2 S}{d\Omega(k_s) d\hbar\omega} = \frac{m_e^2 e^2 v_\perp^2}{2\pi \hbar^5 \cos \vartheta} \frac{k_s}{k_i} \frac{|v_\perp K_\parallel (R_i + R_s) + i(R_i - R_s)(\omega - v_\parallel \cdot q_\parallel)|^2}{K_\parallel^2 \left(v_\perp^2 q_\parallel^2 + (\omega - v_\parallel \cdot K_\parallel^2) \right)^2} P(q_\parallel, \omega) \quad (35)$$

Hierbei entspricht ϑ dem Einfallswinkel des einfallenden Elektrons (vergleiche Abbildung 16), sowie $v_\parallel$ und $v_\perp$ der Geschwindigkeitskomponente parallel und senkrecht zur Oberfläche. Der Energieverlust, den das Elektron im Dipolfeld erfährt, wird durch $\hbar\omega$ berücksichtigt.

Die in Gleichung (36) verwendete Funktion $P(q_\parallel, \omega)$ ist abhängig von der dielektrischen Konstante $\epsilon^*(q_\parallel, \omega)$ der Oberfläche eines Festkörpers. Sie enthält somit Informationen über die Ladungsdichtekorrelation in der Oberfläche und ergibt sich innerhalb der dielektrischen

Theorie zu [43]

$$P(q_{||}, \omega) = \frac{2\hbar q_{||}}{\pi} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \text{Im} \left(-\frac{1}{\epsilon^*(q_{||}, \omega) + 1} \right). \quad (36)$$

Hierbei ergibt sich der Beitrag $\text{Im}(-1/\epsilon^*(q_{||}, \omega) + 1)$, der im Allgemeinen als Verlustfunktion bezeichnet wird. Dieser Anteil wird in Abschnitt 4.4 verwendet, um die Verlustenergie durch die Anregung eines kollektiven Zustands zu berechnen. An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, dass für ein isotropes Medium $\epsilon^*(q_{||}, \omega)$ der Dielektrizitätskonstanten des Volumens $\epsilon(q_{||}, \omega)$ entspricht.

Bei der Dipol-Streuung wechselwirkt der Dipol, der durch ein einfallendes Elektron und seiner Bildladung erzeugt wird, mit dem aus einer Anregung resultierenden Dipolmoment. Diese Fernfeld-Wechselwirkung ergibt sich nach $H = -\mu E$ aus dem Dipolvektor μ der Schwingung und dem elektrischen Feld E des einfallenden Elektrons. Das elektrische Feld steht dabei senkrecht zur Oberfläche. Somit können nur Schwingungen angeregt werden, deren Dipol senkrecht zur Oberfläche steht. Dementsprechend geht von einem parallel zur Oberfläche orientierten Dipol eine Quadrupol-Bildladung aus. Der Wirkungsquerschnitt eines Dipols ist dabei um ein Vielfaches höher als der eines Quadrupols. Aus diesem Grund ist die vornehmlich die Wechselwirkung eines einfallenden Elektrons mit einem Dipol messbar. Dieses Phänomen wird als Dipol-Auswahlregel bezeichnet [45].

2.4 Kollektive Anregungen - Plasmonen

Im Allgemeinen werden quantisierte Dichteschwankungen von Ladungsträgern in Metallen, Halbleitern und Isolatoren als Plasmaschwingungen oder Plasmonen bezeichnet. Die als Quasiteilchen behandelten Plasmonen sind durch Oszillationen von Elektronen relativ zum positiven Ionen Hintergrund beschreibbar. Ein Nachweis der Anregung dieser Quasiteilchen ist beispielsweise über die, oben beschriebene, inelastische Streuung von Elektronen möglich. Hierbei koppelt das elektrische Feld des Elektrons an plasmonische Schwingung an. Durch die Anregung ergibt sich ein Energieverlust für die Elektronen, der einem ganzzahligen Vielfachen der Plasmonenenergie entspricht [46]. Wie in Abbildung 17 schematisch dargestellt ist, existieren verschiedene Arten von Plasmonen. Dabei kommen Oberflächenplasmonen durch den Symmetriebruch an der Oberfläche eines semifiniten Kristalls aus den Moden der Volumenplasmonen zu Stande. Für niedrigdimensionale Systeme können Plasmonen innerhalb einer Lage angeregt werden. Liegt ein zweidimensionales Elektronengas vor, so sind 2D-Plasmonen anregbar. Durch weiteres Reduzierung der Dimension entstehen auch 1D- beziehungsweise 0D-Plasmonen. Die unterschiedlichen Arten sind beispielsweise aufgrund ihrer Energie beziehungsweise durch ihr unterschiedliches Dispersionsverhalten separierbar, wie im Folgenden gezeigt wird.

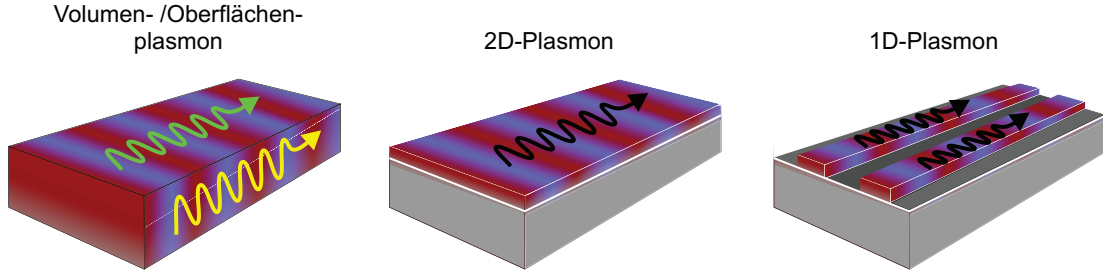


Abbildung 17: Schematische Darstellung kollektiver Elektronenanregungen für Systeme mit unterschiedlicher Dimension. Das Oberflächenplasmon (grün) ergibt sich aufgrund der verminderten Symmetrie an der Oberfläche aus der Anregung des Volumenplasmons (gelb). Es hat jedoch andere Eigenschaften als das 2D-Plasmon und das 1D-Plasmon.

2.4.1 Volumen- und Oberflächenplasmonen

Die Beschreibung kollektiver Anregungen eines Elektronengases erfolgt im Rahmen der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$, für die ein Elektron in einem elektrischen Feld eine Lösung darstellt (in CGS Einheiten):

$$\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi \frac{P(\omega)}{E(\omega)} . \quad (37)$$

$P(\omega)$ beschreibt dabei die Polarisation sowie $E(\omega)$ das elektrische Feld. Die Polarisation selbst ist abhängig von der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband N sowie deren Masse m_e und wird durch

$$P = -\frac{Ne^2}{m_e\omega^2} E \quad (38)$$

beschrieben. Unter Berücksichtigung dieses Ausdrucks ergibt sich für die in Gleichung (37) gezeigte dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{Ne^2}{m_e\omega^2} . \quad (39)$$

Hieraus errechnet sich die Frequenz des Volumenplasmons durch die Bestimmung der Nullstellen, das heißt unter der Bedingung, dass $\epsilon(\omega) = 0$ für longitudinal propagierende Wellen ist, nach [43] zu

$$\omega_p = \sqrt{4\pi \frac{Ne^2}{m_e}} . \quad (40)$$

Wie oben beschrieben ist das Plasmon als Auslenkung der Elektronen relativ zu den

Atomrümpfen anzusehen. Für Edelmetalle muss eine Erweiterung des Formalismus erfolgen, da durch die Füllung der d -Bänder bis nahe an die Fermi-Fläche eine stark polarisierte Umgebung erzeugt wird [47]. Hierdurch kann angenommen werden, dass für Frequenzen bis zu ω_p eine unveränderte Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\infty)$ besteht (typischerweise $1 \leq \epsilon(\infty) \leq 10$), wodurch sich Gleichung (39) dahingehend verändert, dass

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) - 4\pi \frac{Ne^2}{m_e \omega^2} \quad (41)$$

gilt. Hieraus folgt

$$\tilde{\omega}_p = \sqrt{4\pi \frac{Ne^2}{m_e \epsilon(\infty)}} \quad (42)$$

Die Dispersionsrelation der dielektrischen Funktion, die die Variation der dielektrischen Konstante des Volumens mit dem Wellenvektor q beschreibt, ist im Rahmen der Linear Response Theorie lösbar. Diese basiert auf der Random Phase Approximation (RPA) und wird als Lindhard-Funktion bezeichnet [48]

$$\epsilon(\omega, q) = 1 - \frac{4\pi e^2}{k^2 V} \sum_k \frac{f_F(k+q) - f_F(k)}{E(k+q) - E(k) - \hbar + i\hbar/\tau} \quad (43)$$

Hierbei entspricht V dem Volumen des freien Elektronengases, f_F der Fermi-Funktion sowie $E(k)$ den Energiewerten der Elektronen. Unter Berücksichtigung der Fermi-Energie E_F ergibt sich für die Dispersion der Volumenplasmonen aus Gleichung (42) so

$$E_p(q) = \hbar \omega_p(q) = \hbar \omega_p + \frac{3\hbar E_F}{5m\omega_p} q^2 \quad (44)$$

Für einen endlichen Festkörper mit einer ebenen Grenzfläche tritt zusätzlich eine weitere Mode der Plasmaschwingungen auf, die als Oberflächenplasmon bezeichnet wird. Die für diese Mode auftretenden Frequenzen ω_s hängen von der Frequenz des Volumenplasmons ab und ergeben sich zu

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (45)$$

Für Wellenvektoren $k < \omega_s/c$, also den Bereich in dem die Phasengeschwindigkeit des Oberflächenplasmons vergleichbar mit der des Lichts ist ($\omega = c \cdot k$), koppelt das Oberflächenplasmon an das freie elektromagnetische Feld des Lichtes an. Hieraus ergibt sich

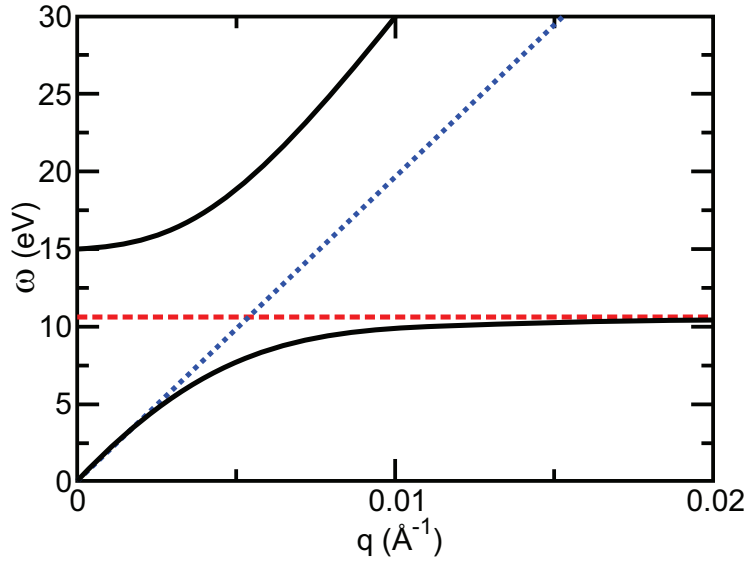


Abbildung 18: Dispersion des Oberflächenplasmon-Polaritons. Die durchgezogenen Linien ergeben sich für $\omega_p = 15$ eV. Die obere Linie zeigt die Dispersion von Licht im Festkörper, die untere die des Oberflächenplasmons. Für $q < \omega_s/c$ nähert sich die Dispersion des Oberflächenplasmon-Polaritons der von Licht an (blaue gepunktete Linie). Für kleine Wellenlängen mit $q \gg \omega_s/c$ nähert sich der Oberflächenplasmonen-Frequenz $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ an (rote gestrichelte Linie). Abbildung nach [49]

das Oberflächenplasmon-Polariton, das durch eine Dispersionsrelation der Form

$$\omega_{spp}^2(k) = \frac{\omega_p^2}{2} + c^2 k^2 - \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + c^4 k^4} \quad (46)$$

beschrieben wird [49]. Für $k \gg \omega_s/c$ ergibt sich die klassische Oberflächenplasmon-Frequenz nach Gleichung (45). Die Dispersion des Oberflächenplasmon-Polaritons ist in Abbildung 19 dargestellt. Ein ähnliches Dispersionsverhalten, ist sich auch bei der Wechselwirkung eines Plasmons mit anderen Quasiteilchen zu beobachten. Auf die Änderung der Dispersion durch die Kopplung der kollektiven Anregung mit langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen wird in Abschnitt 4.4 im Detail eingegangen.

Das elektromagnetische Feld eines Oberflächenplasmon-Polaritons ist in Abbildung 19 für den Fall dargestellt, dass es entlang einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche propagiert. Die Feldstärke fällt dabei exponentiell mit dem Abstand zur Oberfläche ab. Durch die Propagation entstehen Bereiche hoher (+) und niedriger Elektronendichte (-) im Bereich der Oberfläche.

2.4.2 Niedrigdimensionale Plasmonen

Wie weiter oben bereits beschrieben, können kollektive plasmonische Anregungen auch in niedrig dimensional Systemen erzeugt werden. Im Gegensatz zu Oberflächenplasmonen

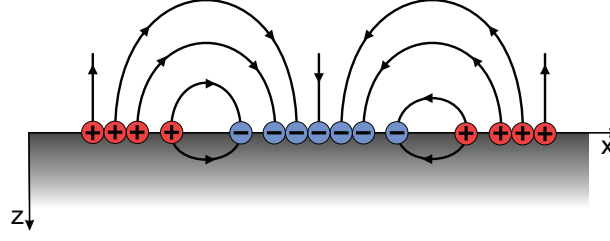


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines Oberflächenplasmon-Polaritons und des durch die Ladungsverschiebung erzeugten Feldes.

ergeben sich diese nicht aufgrund der Symmetrie-Reduktion, sondern werden durch Ausbreitungen charakterisiert, die in ihrer Dimension beschränkt sind. Das Verhalten dieser Anregungen ergibt sich aufgrund der Eigenschaften des Elektronengases, also im Fall eines zweidimensionalen Systems aufgrund des 2DEG (**2-Dim Electron Gas**). Die Elektronen in dem 2DEG sind in ihrer Bewegung senkrecht zur Oberfläche eingeschränkt, das heißt auf die Schicht lokalisiert. Der Einfluss des Substrates kann im Fall von isolierenden Materialien aufgrund ihres Abschirmverhaltens vernachlässigt werden. In erster Näherung ergibt sich die Frequenz der Anregung durch die Eigenschaften des 2DEG, wobei insbesondere die Elektronendichte N und der effektiven Masse der Ladungsträger m^* , entscheidend sind. Unter Berücksichtigung dieser Überlegungen ergibt sich der Ausdruck der 2D-Plasmonen-Dispersion eines NFEG (**Nearly Free Electron Gas**) für kleine Wellenvektoren k zu

$$\omega_{2D}(k) = \sqrt{\frac{N}{m^*} \cdot \frac{4\pi e^2}{(1 + \epsilon_r)}} k . \quad (47)$$

Hierbei geht das Abschirmverhalten des Substrates über die dispersionslose Dielektrizitätskonstante ϵ_r ein. Diese Näherung ist nur für kleine k -Werte gültig. Zur genaueren Analyse müssen auch höhere Ordnung zur Berücksichtigung nichtlokaler Effekte einbezogen werden, was im Rahmen der "Random Phase Approximation" (RPA) erfolgt.

Anhand des Dispersionsverhaltens einer plasmonischen Anregung ist es möglich, die Dimensionalität dieser zu bestimmen. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass für eine dreidimensionale Anregung auch für $k = 0$ einen endlichen Energiewert aufweist. Für ein- beziehungsweise zweidimensionale Plasmonen verschwindet jedoch die Energie für $k \rightarrow 0$.

Zur Beschreibung plasmonischer Anregungen im Graphen bedarf es Modifikationen des Stern'schen Ansatzes [51], da hierbei nur ein freies Elektronengas zur Beschreibung verwendet und Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt wurden. Die 2D-Polarisierbarkeiten unterscheiden sich dabei grundlegend von denen der 2D-Lindhard-Funktion eines zweidimensionalen Systems mit parabolischer Banddispersion. Die nachfolgenden Ausführungen spiegeln die von Hwang et al. [52] publizierten Erkenntnisse wider und sind zum bes-

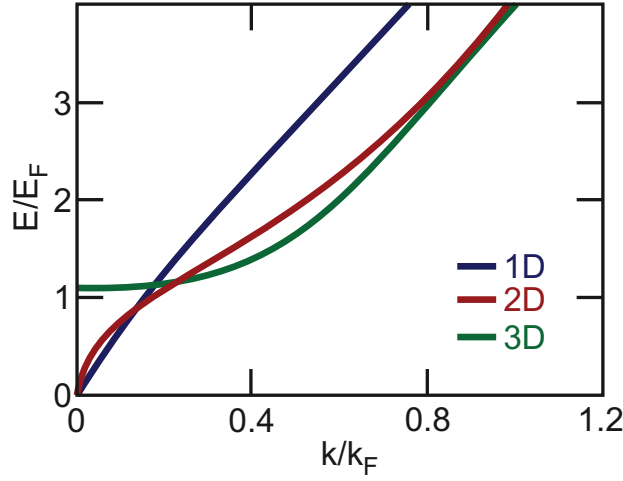


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Plasmonendispersion für ein 1D-, 2D- und 3D-System nach [50].

seren Verständnis kollektiver, niedrigdimensionaler Anregung in Graphen hier aufgeführt. Ausgehend von der chiralen Dirac-Gleichung, die eine lineare Abhängigkeit von Energie und Impuls beschreibt, ist es möglich die Elektronendynamik in Graphen zu modellieren [52]. Unter Verwendung der Vereinfachung $\hbar = 1$, ergibt sich die kinetische Energie zu

$$\epsilon_{s,k} = s\gamma|k| \quad . \quad (48)$$

Hierbei beschreibt $s = +1$ das Leitungsband sowie $s = -1$ das Valenzband. γ ist der Bandparameter der hauptsächlich von der 2D-Fermi-Geschwindigkeit beeinflusst wird. Diese ist für Graphen konstant, im Gegensatz zu der dichteabhängigen eines konventionellen 2D-Elektronengases. Die Zustandsdichte für Graphen ergibt sich daher in der Form

$$D(\epsilon) = \frac{g_s g_v |\epsilon|}{2\pi\gamma^2} \quad , \quad (49)$$

wobei $g_s = 2$ und $g_v = 2$ die Spin- und Valley-Entartungen sind. Der Fermi-Wellenvektor k_F errechnet sich für Graphen nach

$$k_F = \sqrt{\frac{4\pi N}{g_s g_v}} \quad (50)$$

sowie die korrespondierende Fermi-Energie durch

$$E_F = \gamma k_F \quad . \quad (51)$$

Dabei ist N die Elektronen- beziehungsweise Lochladungsträgerdichte des Graphens.

Die dielektrische Funktion ergibt sich in der RPA (**R**andom **P**hase **A**pproximation) in der Form

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + v_c(q)\Pi(q, \omega) \quad . \quad (52)$$

Hier ist die 2D-Coulomb-Wechselwirkung durch $v_c(q) = 2\pi e^2/\kappa q$, unter Berücksichtigung der dielektrischen Konstanten des Hintergrundgitter κ , gegeben. $\Pi(q, \omega)$ beschreibt die 2D-Polarisierbarkeit des Graphens und errechnet sich nach

$$\Pi(q, \omega) = \Pi^+(q, \omega) + \Pi^-(q, \omega) \quad . \quad (53)$$

mit

$$\begin{aligned} \Pi^\pm(q, \omega) = & -\frac{g_s g_v}{2L^2} \sum_k \left[\frac{[f_{k\pm} - f_{k'\pm}](1 + \cos \theta_{kk'})}{\omega + \epsilon_{k\pm} - \epsilon_{k'\pm} + i\eta} \right. \\ & \left. + \frac{f_{k\pm}(1 - \cos \theta_{kk'})}{\omega + \epsilon_{k\pm} - \epsilon_{k'\mp} + i\eta} - \frac{f_{k'\pm}(1 - \cos \theta_{kk'})}{\omega + \epsilon_{k\mp} - \epsilon_{k'\pm} + i\eta} \right] \end{aligned} \quad (54)$$

Für ein intrinsisch undotiertes Graphen, bei dem $N = 0$ und $E_f = 0$ (also bei $T = 0$ K) ist und somit das Leitungsband vollständig unbesetzt sowie das Valenzband vollständig besetzt ist, ergibt sich $\Pi(q, \omega) = \Pi^-(q, \omega)$. Von Khveshchenko et al. [53], die das Zusammenspiel von nicht-abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkungen und pseudorelativistischen Quasiteilchen diskutierten, wurde der Anteils $\Pi^-(q, \omega)$ zur Beschreibung der Abschirmeffekte in intrinsischen Graphen herangezogen. Speziell für die Beschreibung der plasmonischen Anregungen in dotiertem Graphen ist der Anteil $\Pi^+(q, \omega) \neq 0$. Zur Beschreibung des dotierten Graphens wird nach Hwang et al. [52] eine Normierung auf die Fermi-Energie und den Fermi-Wellenvektor durchgeführt. Dazu erfolgt die Einführung der dimensionslosen Größen $x = q/k_F$, $\nu = \omega/E_F$, sowie $\tilde{\Pi}(q, \omega) = \Pi(q, \omega)/D_0$ mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau $D_0 \equiv D(E_F) = (g_s g_v N/\pi^{1/2})/\gamma$. Unter Berücksichtigung dieser Größen ergibt sich

$$\tilde{\Pi}^+(x, \nu) = \tilde{\Pi}_1^+(x, \nu)\theta(\nu - x) + \tilde{\Pi}_2^+(x, \nu)\theta(\nu - x) \quad . \quad (55)$$

Die Dispersion der longitudinalen Plasmonenmode errechnet sich aus den Nullstellen der dynamischen dielektrischen Funktion $\epsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - v(q)\Pi(\mathbf{q}, \omega)$ [52]. Im langwelligen Limes

($q \rightarrow 0$) bestehen dabei zwei Grenzfälle im Hoch- und Niederfrequenzbereich:

$$\Pi(q, \omega) \approx \begin{cases} \frac{D_0 \gamma^2 q^2}{2\omega^2} [1 - (\omega^2/4E_F^2)], & \text{für } \gamma q < \omega < 2E_F \\ D_0 [1 + i(\omega/\gamma q)], & \text{für } \omega < \gamma q \end{cases}. \quad (56)$$

Für Monolagengraphen ergibt sich im Limes $q \rightarrow 0$ die Dispersion der plasmonischen Mode $\omega_p(q)$ in der Form

$$\omega_p(q \rightarrow 0) = \omega_0 \sqrt{q}, \quad \text{mit } \omega_0 = \left(\frac{g_s g_v e^2 E_F}{2\kappa} \right)^{1/2}. \quad (57)$$

In lokaler Näherung besteht somit die gleiche $\sqrt{q}$ -Abhängigkeit der Dispersion, wie für konventionelle zweidimensionale Plasmonen [54]. Die Abhängigkeit der Dispersion von der Ladungsträgerdichte unterscheidet sich jedoch für Graphen und konventionelle 2D-Systeme. Für Graphen ergibt sich $\omega_0 \sim N^{1/4}$, für konventionelle $\omega_0 \sim N^{1/2}$. Dieser Unterschied ist bedingt durch die quantenrelativistische Natur von Graphen.

Ein weiterer Unterschied ergibt sich in der Berechnung der Dispersion für endliche Wellenvektoren in der RPA. Bei konventionellen 2D-Systemen wird die Plasmafrequenz durch die Berücksichtigung von nichtlokalen Korrekturen vergrößert. Hierbei ergibt sich

$$\frac{\omega_p(q)}{\omega_0 \sqrt{q}} = 1 + \frac{3q}{4q_{TF}}, \quad \text{mit } q_{TF} = g_s g_v m e^2 / \kappa. \quad (58)$$

q_{TF} ist dabei der Thomas-Fermi-Wellenvektor des zweidimensionalen Elektronengases. Für Graphen führt die Berücksichtigungen höherer Terme zu einer Verkleinerung der Plasmafrequenz und somit zu einer negativen nichtlokalen Korrektur in der Form, dass

$$\frac{\omega_p(q)}{\omega_0 \sqrt{q}} = 1 - \frac{q_0 q}{8k_F^2}, \quad \text{mit } q_0 = g_s g_v e^2 k_F / \gamma \kappa. \quad (59)$$

Hierbei ist q_0 der korrespondierende Thomas-Fermi-Wellenvektor des Graphens. Abbildung 21 zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons in Graphen im Vergleich zu dem in einem konventionellen zweidimensionalen System mit parabolisch dispergierenden Bändern. Ebenfalls sind hier das Elektronen-Loch-Kontinuum beziehungsweise die Landau Regime (SPE) gezeigt, die die Absorption eines externen Feldes in Abhängigkeit von der Frequenz und dem Wellenvektor festlegen. Das Kontinuum ist durch $\text{Im } \Pi(q, \omega) \neq 0$ definiert. Somit sind für konventionelle Systeme nur indirekte Übergänge ($q \neq 0$) innerhalb des Bandes möglich. Für Graphen hingegen besteht die Möglichkeit für Inter- und Intrabandübergänge. Liegt eine Mode innerhalb eines SPE Regimes, so ist eine Dämpfung dieser zu erwarten. Da die

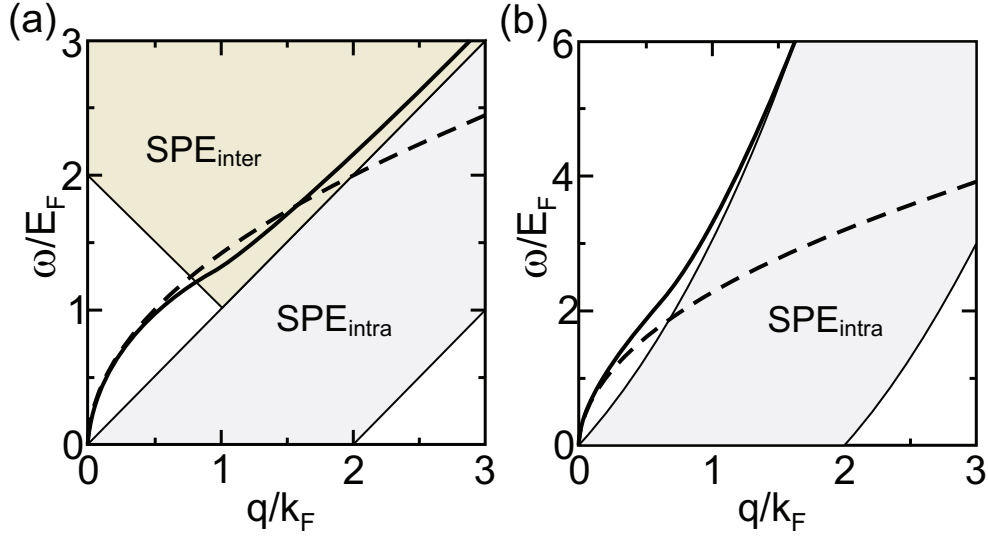


Abbildung 21: (a) 2D-Plasmonendispersion für Graphen (schwarze Linie) berechnet in RPA sowie die Dispersion des Plasmons in lokaler Approximation ($\kappa = 2.5$, $\gamma = 6.5$, $n = 10^{12} \text{ cm}^{-2}$). Die schattierten Bereiche symbolisieren die Landau Regime für Einzelelektronen-Intrabandanregungen (SPE_{intra}) sowie Interbandanregungen (SPE_{inter}). (b) Plasmonendispersion und Landau Regime für ein konventionelles zweidimensionales System mit quadratischer Energiedispersion. Abbildung nach Hwang et al. [52].

Mode für das konventionelle 2DEG im langwelligen Bereich außerhalb des Kontinuums für Einzelelektronenanregungen liegt, ist hier von keiner signifikanten Dämpfung auszugehen. Die Plasmonendispersion für Graphen dringt für $k > k_F$ in das SPE_{inter} ein, wodurch hier ein Zerfall der Mode in ein Elektronen-Loch-Paar zu erwarten ist. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden zweidimensionalen Systemen ist, dass die Dispersion des Plasmons für das konventionelle System bei einem kritischen k -Wert in das SPE_{intra} -Kontinuum eindringt und daher für große Wellenvektoren nicht existiert. Das gesamte spektrale Gewicht liegt in diesem Fall im SPE. Die Dispersion des Graphen-2D-Plasmons dringt nicht in das Intraband Landau Regime ein und existiert daher für alle Wellenvektoren. Allerdings ergibt sich ein Zerfall in Elektronen-Loch-Paare wenn das Plasmon innerhalb des SPE_{inter} Regimes liegt.

Somit unterscheidet sich die Dispersion der 2D-Plasmonenmode in Graphen und die in einem konventionellen 2D-Elektronengas vor allem in der Berücksichtigung der nichtlokalen Korrekturen. Wie jedoch in Kapitel 4 gezeigt wird, weicht die experimentell beobachtbare Dispersion stark von dem theoretischen Verhalten ab. Zur Beschreibung des Dispersionsverhaltens des 2D-Plasmons in Graphen ist, vor allem für den dotierten Fall, die Berücksichtigung weiterer Faktoren notwendig. Beispielsweise werden Lebenszeiteffekte in RPA nicht berücksichtigt, die jedoch entscheidend für die Wechselwirkung zwischen Plasmonen und Einzelelektronenanregungen sind.

3 Kalibration des Wachstums von epitaktischem Graphen/SiC(0001)

Im Zuge dieser Arbeit werden unter anderem Untersuchungen an epitaktisch gewachsenem Graphen/SiC(0001) (im Folgenden auch als *Si-face* Graphen bezeichnet) präsentiert. Die Schichten werden durch resistives Heizen des Substrates und die daraus resultierende Sublimation des Siliziums erzeugt. Dabei reichert sich Kohlenstoff an der Oberfläche an und arrangiert sich hexagonal, wodurch sich das Graphen ausbildet. Um einen Einblick in den Wachstumsprozess zu erlangen, behandelt dieses Kapitel zunächst den Einfluss der Heiztemperatur auf das Wachstum des Graphens. Dabei werden unter anderem SPA-LEED-Untersuchungen vorgestellt. Diese Methode eignet sich für die Kalibration nicht nur aufgrund ihrer hohen Oberflächensensitivität, sondern auch daher, dass die charakteristischen Beugungssignale für Graphen/SiC(0001) aus der Literatur gut bekannt sind [55]. Des Weiteren ist publiziert, dass die erste Lage hexagonal angeordneten Kohlenstoffs nicht entkoppelt vom Substrat aufwächst, sondern Bindungen mit dem SiC ausbildet. Hierdurch besitzt die beschriebene Interfacelage andere chemische Eigenschaften, als das Graphen selbst, die mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) genauer untersucht werden sollen. Zudem werden die elektronischen Eigenschaften indirekt über Verlustspektroskopiemessungen (EELS) untersucht. Aus ARPES-Messungen [56] wie auch aus orts aufgelösten EELS Analysen [57] ist beispielsweise bekannt, dass für die noch gebundene Interfacelage keine π -Bänder ausgebildet werden. Diese Eigenschaft soll gezielt dafür genutzt werden, um zwischen den unterschiedlichen Bedeckungen der Oberfläche, insbesondere der Interfacelage und der ersten Graphenlage, zu unterscheiden.

Als Substrat wurde 6H-SiC(0001) der Firma SiCrystal AG verwendet, das eine n-Dotierung von circa 10^{18} cm^{-3} aufweist. Die Präparation der Unterlage erfolgte entsprechend dem in Abschnitt 2.1.3 vorgestellte H-Ätzverfahren. Nach Einbau der Proben in das UHV System wurden diese, vor weiteren Präparationsschritten, für circa 12 h bei 700°C ausgegast. Die angegebenen Temperaturen in dieser Arbeit beziehen sich, soweit nicht explizit angegeben, auf Werte, die per Infrarot-Pyrometer (Impac, $\epsilon = 0,99$) gemessen wurden.

3.1 SPA-LEED

Im Folgenden werden SPA-LEED-Messungen präsentiert, die dazu verwendet werden eine erste Abschätzung der Oberflächenbedeckung mit Graphen durchzuführen. Diese dienen als Grundlage für spätere Untersuchungen von *Si-face* Graphen mittels weiteren Messmethoden. Die Präparation bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgte dabei unter UHV-Bedingungen durch resistives Heizen des Substrates.

Die Veränderung des Beugungsbildes abhängig von der Heiztemperatur ist in Abbildung 22

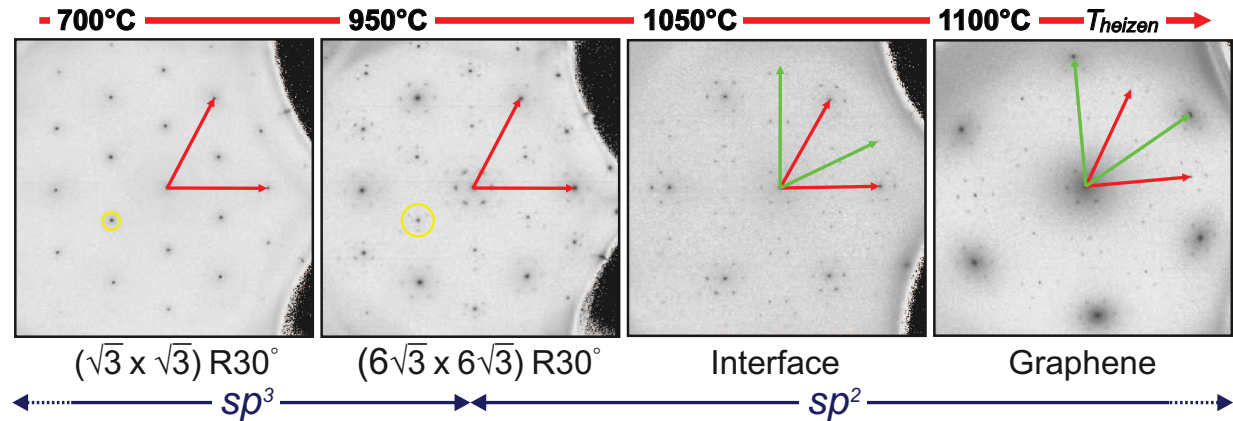


Abbildung 22: Charakteristische SPA-LEED-Beugungsbilder für verschiedene Wachstumsphasen von Graphen auf SiC(0001). Neben der Graphitisierungstemperatur ist die Hybridisierung der Kohlenstoffatome an der Oberfläche angegeben. Rote Pfeile bezeichnen die Einheitsvektoren der SiC Einheitszelle sowie grüne die des Graphengitters. Typische Reflexe der Überstrukturen sind mit gelben Kreisen gekennzeichnet.

gezeigt. Zur besseren Identifizierung sind die reziproken Einheitsvektoren des Substratgitters mit roten Pfeilen sowie die charakteristischen Überstrukturefflexe exemplarisch durch einen gelben Kreis gekennzeichnet. Nach Ausgasen der Probe bei 700°C zeigt das LEED-Bild eine siliziumreiche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstruktur [38]. Durch Heizen auf 950°C ergibt sich die kohlenstoffreiche Überstruktur der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$, bei der die Kohlenstoffatome weiterhin sp^3 -hybridisiert sind. Diese stellt die Vorstufe für die weitere Graphitisierung der Oberfläche dar. Wie schon in Abschnitt 2.1.3 gezeigt, koinzidiert die Einheitszelle dieser Überstruktur mit einer (13×13) -Einheitszelle des Graphengitters. Die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Überstruktur ist unter idealen Heiz- und Wachstumsbedingungen die Vorstufe der Graphen ähnlichen Interfacelage (in der Literatur auch oft als *Buffer-Layer* oder ZGL (**Z**eroth **G**raphene **L**ayer) bezeichnet) [38, 58]. Durch den anisotropen Graphitisierungsprozess unter UHV-Bedingungen koexistiert diese Überstruktur jedoch bei einer Heiztemperatur von 950°C schon mit der Interfacelage, was sich zum einen aus den ausgeprägten (6×6) -Reflexen der Quasizelle des Graphengitters, zum anderen aus dem Vorhandensein des $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ -Reflexe der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ ergibt (siehe Abbildung 23 (a) und (b)).

Durch weiteres Heizen auf $T = 1050^\circ\text{C}$ entsteht nominell die Interfacelage. Das Wachstum dieser graphenartigen Schicht ist dadurch charakterisiert, dass die $(\frac{2}{3}, \frac{2}{3})$ -Reflexe der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ verschwinden [38]. Dies wird auch aus Abbildung 23 (c) und (d) ersichtlich. Im Gegenzug steigt die Intensität der Beugungsreflexe erster Ordnung des Graphengitters sowie die der (6×6) -Quasizelle. Durch einen weiteren Temperaturschritt bei 1100°C wird dann die erste Graphenlage auf der Interfacelage gewachsen. Aufgrund der Gitterfehl-anpassung zwischen dem Substrat und dem darauf gewachsenen hexagonal angeordneten Kohlenstoff, ist die erste Graphenlage wie auch der ZGL um 30° bezüglich des Substrates

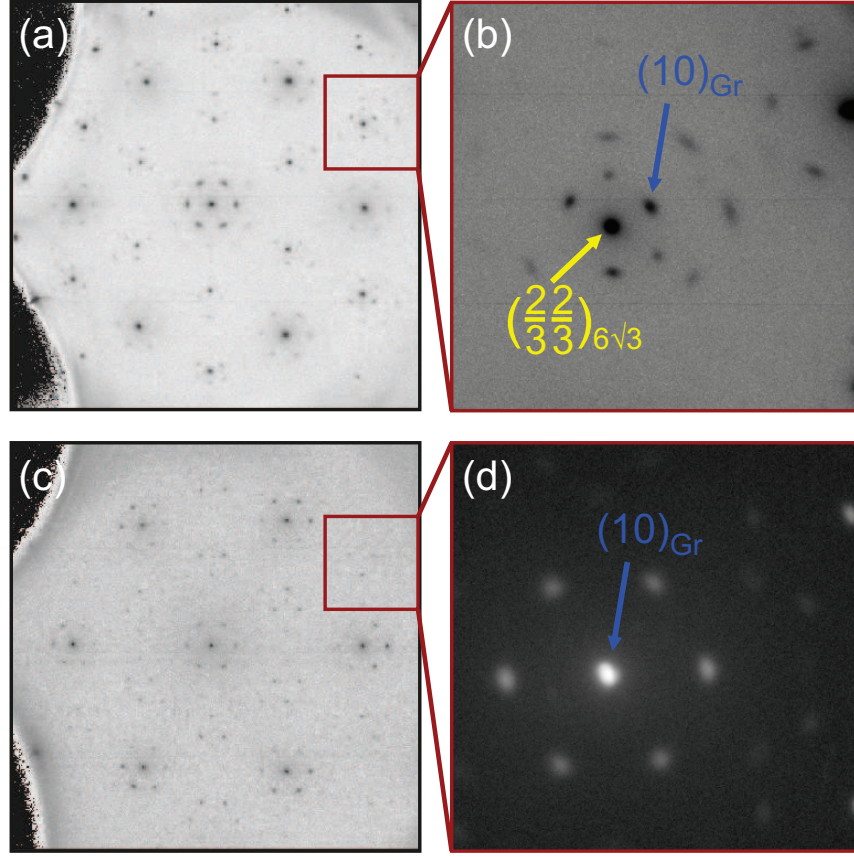


Abbildung 23: (a) LEED-Bild der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Phase in Überlagerung mit der Interfacelage. (b) Ausschnittvergrößerung des (10) -Graphenbeugungsreflexes. Das Vorhandensein des $(2/3, 2/3)$ -Spots ist charakteristisch für die Phase der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$. (c) LEED-Bild einer nominellen Interfacelage gewachsen unter UHV-Bedingungen. (d) Die Ausschnittvergrößerung des (10) -Graphenspot, zeigt keine $(2/3, 2/3)$ -Beugungsreflexe.

gedreht. Multilagengraphen wird durch Heizen bei höheren Temperaturen erzeugt.

Sowohl in LEED als auch in STM-Bildern ist die (6×6) -Periodizität dominierend. Durch hochauflösende SPA-LEED-Messungen ist es jedoch möglich, selbst für Multilagengraphen noch die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Periodizität des Interfaces nachzuweisen. In Übereinstimmung mit DFT-Rechnungen [59] zeigt dies, dass die an das Substrat gekoppelte Lage auch nach dem Wachstum der ersten bzw. weiterer Lagen noch existiert. Abbildung 24 zeigt dies im Detail für 2 ML Graphen. In (a) ist hierzu eine hochauflösende LEED-Aufnahme des (00) -Reflexes und seiner Umgebung dargestellt. Zu erkennen sind die Reflexe erster Ordnung der (6×6) -Periodizität, die durch ein weißes Hexagon gekennzeichnet sind. Aus DFT-Rechnungen [59] geht hervor, dass aufgrund der gebrochenen π -Bindungen innerhalb der Interfacelage eine starke Potentialmodulation resultiert, wodurch die (6×6) -Periodizität um die Hauptreflexe entsteht. Dass die Reflexe dieser Rekonstruktion auch in höheren Ordnungen sichtbar sind, deutet auf eine langreichweitige Ordnung des Graphens hin.

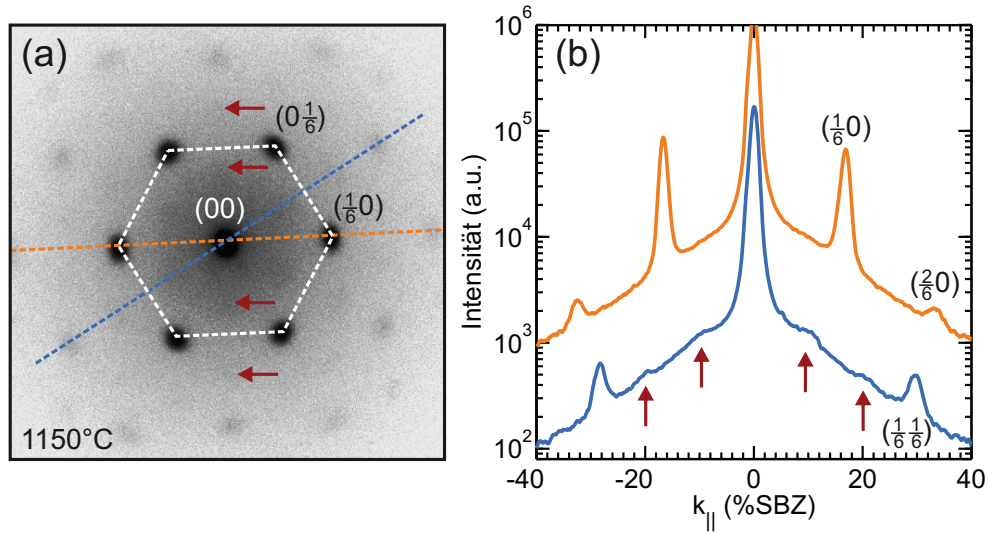


Abbildung 24: (a) Ausschnittvergrößerung des (00)-Reflexes und der umliegenden (6×6) -Quasizelle für 2 ML Graphen. (b) Linescans entlang der in (a) gekennzeichneten Linien zur Identifizierung der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Periodizität für 2 ML Graphen. Die Position der $6\sqrt{3}$ -Reflexe ist durch rote Pfeile gekennzeichnet.

Obwohl die (6×6) -Rekonstruktion das dominante Merkmal in LEED- beziehungsweise STM-Messungen [60] ist, zeigen diese SPA-LEED-Studien, dass zusätzlich zur dominierenden Periodizität auch die Beugungsreflexe der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ zu erkennen sind. Diese sind vergleichsweise schwach in ihrer Intensität und sind daher am deutlichsten in hochauflösenden Linescans zu beobachten. Hierzu wurden entlang der in Abbildung 24 (a) gezeigten Linien durch den (00)-Reflex Linescans durchgeführt, die in (b) dargestellt sind. Entlang der $(\frac{1}{6})$ -Reflexe sind dabei die erste sowie die 3. Ordnung der (6×6) -Periodizität zu erkennen (orange Linie). Für eine Messrichtung 30° relativ zu dieser sind neben den (6×6) -Reflexen der 2. Ordnung auch die Beugungsreflexe zu erkennen, die der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ zuzuordnen sind. Diese sind durch Pfeile in Abbildung 24 (b) gekennzeichnet. Das Vorhandensein dieser Reflexe belegt, dass obwohl die elektronische Modulation des Graphens stärker ist als die strukturelle Modulation der Interfacelage durch die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$, diese selbst für mehrlagige Graphen-Systeme noch vorhanden ist. Aus HRTEM-Messungen [61] wird zudem deutlich, dass sich für den ZGL nur ein reduzierter Lagenabstand zum Substrat von $2 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ergibt, der durch die Bindung der Kohlenstofflage an das Substrat entsteht. Der Lagenabstand zwischen der Nullten und der ersten Graphenlage wurde auf $3.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ bestimmt. Insbesondere wurde in den TEM-Studien ersichtlich, dass der reduzierte Lagenabstand und somit das Vorhandensein der Interfacelage auch nach dem Wachstum weiterer Graphenlagen unverändert bleibt, wodurch die Beobachtungen in den hochauflösenden LEED-Studien gestützt werden.

Wie gezeigt wurde, kann mittels SPA-LEED die Graphitisierung der Oberfläche parti-

ell charakterisiert werden. Unter anderem ist es hierdurch möglich zwischen dem nicht-graphitisierten und dem graphitisierten System zu unterscheiden. Eine genauere Unterscheidung der Graphenlagenanzahl unter Verwendung von LEED ist jedoch nur schwer möglich, da sich durch das Wachstum weiterer Lagen lediglich die Reflexintensitäten ändern, die nur durch energieabhängige IV-LEED-Messungen mit der Lagenanzahl in Beziehung zu setzen sind.

3.2 XPS

Zur weiteren Kalibration des Wachstums von Graphen auf SiC(0001) wurden chemische Untersuchungen mittels XPS durchgeführt. Dabei wurde, wie in Abbildung 25 gezeigt ist, die Veränderung des $C1s$ sowie des $Si2p$ Signals bedeckungsabhängig vermessen. Aus dem Verhalten des $C1s$ Signal sind Rückschlüsse auf die Bindung der Kohlenstoffatome möglich, die sich den Erwartungen nach abhängig von der Bedeckung verändert. Wie in Abschnitt 3.1 im Zuge der SPA-LEED-Analysen diskutiert, liegt der Kohlenstoff im Substrat sp^3 -hybridisiert vor. Im ZGL besteht zwar eine sp^2 -Hybridisierung der C-Atome, jedoch weist ein Teil dieser zusätzlich eine Bindung an das Substrat auf. Im Graphen selbst ist der Kohlenstoff nur lateral an die nächsten Nachbaratome gebunden und zeigt somit einzig eine sp^2 -Hybridisierung. Dadurch ist eine chemische Verschiebung des $C1s$ Signals aufgrund der geänderten Bindungseigenschaften in den verschiedenen Lagen zu erwarten. Des Weiteren soll die Intensitätsveränderung beider untersuchter Emissionslinien dazu genutzt werden, die Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff zu untersuchen, um so Rückschlüsse auf die Anzahl der Graphenlagen zu erhalten.

Abbildung 25 zeigt Photoelektronenspektren des $C1s$ sowie des $Si2p$ in Abhängigkeit von der Heiztemperatur des Substrates. Hierbei ist zu erkennen, dass das $C1s$ Signal aus mehreren Subpeaks besteht. Neben dem Beitrag des Photosignals, der dem Volumenmaterial zuzuordnen ist (SiC), sind hier, abhängig von der Bedeckung, zwei weitere Beiträge zu beobachten, die mit S1 bzw. S2 bezeichnet sind. Diese treten relativ zum Subpeak des Volumenmaterials bei 1.3 und 2.3 eV höheren Bindungsenergien auf, sobald die kohlenstoffreiche Oberflächenrekonstruktion der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ ausgeformt ist. Die zusätzlichen Photoelektronensignale können unterschiedlich hybridisierten Kohlenstoffatomen beziehungsweise Atomen mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften zugerechnet werden [62]. Kohlenstoffatome, die in einer sp^2 -Hybridisierung vorliegen, tragen zur Intensität des S1 Subpeaks, sp^3 -hybridisierte zur Intensität des SiC Signals bei. Durch die zusätzliche Bindung der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome im ZGL ergibt sich eine weitere chemische Verschiebung, wodurch die gebundenen Atome zur Intensität des S2 Subpeaks beitragen. Für Heiztemperaturen von 1050°C , bei der nominell der *Buffer-Layer* erzeugt wird, ist zu erkennen, dass die Intensität des S1 Signals im Vergleich zur $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ weiter zunimmt. Zudem

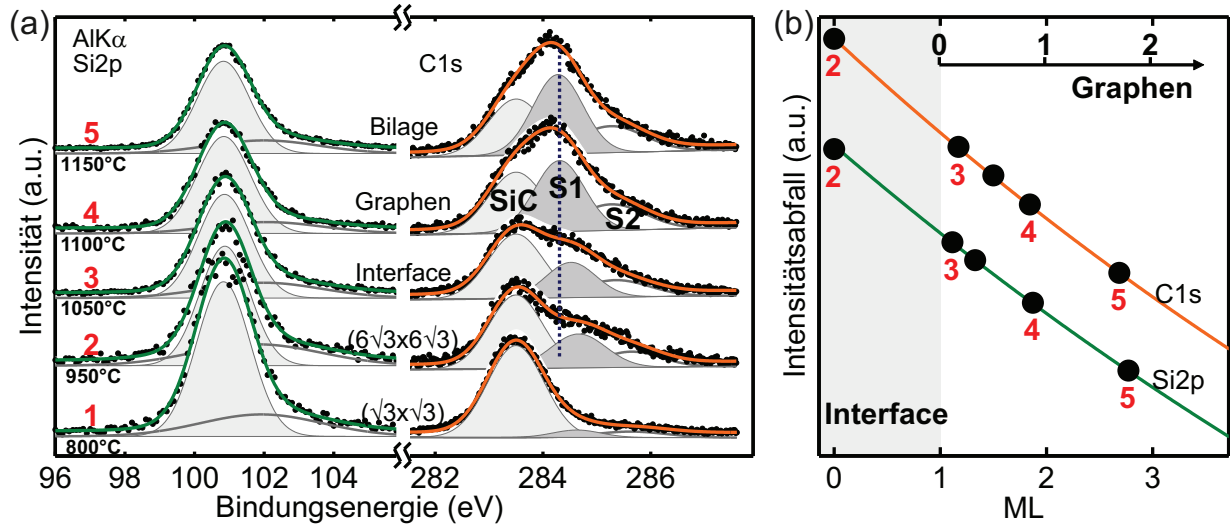


Abbildung 25: (a) Sequenz von Photoemissionsspektren des Si2p und C1s Photopeaks gemessen während des Graphitisierungsprozesses. Die Subpeaks S1 und S2 innerhalb der C1s Sequenz entstehen durch unterschiedlich gebundene C-Atomen. (b) Kalkulation der Graphenbedeckung aus der Abschwächung des Si2p und des SiC Anteils des C1s Peaks, bei der die Signalintensität der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ als Referenz für null Lagen verwendet wurde. Die Anregung erfolgte mit AlK α -Strahlung ($E=1486.6$ eV).

verschiebt sich der S1 Peak hin zu kleineren Bindungsenergien. Da bei diesem Prozess Kohlenstoff an der Oberfläche angereichert wird, sind die Signale S1 und S2 dem an der Oberfläche befindlichen Kohlenstoff zuzuordnen. Zudem ergibt sich sowohl für das SiC Subsignal des C1s als auch für das Si2p Signal eine Verminderung der Intensität, die durch die Abscheidung des Kohlenstoffs an der Oberfläche bedingt ist. Hierdurch wird die Abschattung für die im Substrat erzeugten Photoelektronen vergrößert. Analog ist dieser Effekt auch beim Wachstum der ersten vollständig entkoppelten, sp^2 -hybridisierten Graphenlage zu sehen. Es ergibt sich wiederum eine Abschwächung der Substrat Signale, sowie eine Zunahme der Intensität des S1 Signals. Des Weiteren ist für das S1 Signals eine Verschiebung hin zu kleineren Bindungsenergien zu beobachten. Eine zusätzliche chemische Verschiebung dieses Subpeaks ist für das Wachstum einer Graphen-Bilage nicht zu beobachten, weshalb davon auszugehen ist, dass bereits bei einer Heiztemperatur von 1100°C sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome die Oberfläche vollständig bedeckten und somit eine Graphenlage gewachsen wurde. Insgesamt schiebt das S1 Signal zwischen der kohlenstoffreichen $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion und der mit 1 ML graphitisierten Oberfläche um 0.5 eV hin zu kleineren Bindungsenergien. Im Vergleich dazu ermittelten Emtsev et al. [62] lediglich eine Verschiebung des S1 Signals von 0.1 eV beim Übergang von der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ hin zum Graphen. Des Weiteren wird durch Emtsev et al. beschrieben, dass ebenfalls eine Verschiebung des S1 Signals hin zu kleineren Bindungsenergien stattfindet, wenn eine größere Anzahl an Graphenlagen gewachsen wird. Ein solches Verhalten wurde bei der Analyse der C1s Spektren, im Rahmen dieser Arbeit, jedoch nicht festgestellt. Eine

mögliche Ursache hierfür ist eine geringere Auflösung der hier verwendeten Messapparatur im Vergleich zu der von Emtsev et al. genutzten. Zudem ist aufgrund des anisotropen Graphenwachstums unter UHV-Bedingungen nicht auszuschließen, dass zusammen mit der nominell ersten Lage bereits Multilagengraphen vorhanden war.

Wie angesprochen ist der S2 Subpeak den an das Substrat gebundenen Kohlenstoffatomen im *Buffer-Layer* zuzurechnen. Für die Interfacelage ergibt sich ein Intensitätsverhältnis S1:S2 von 2.7:1. Das bedeutet, dass im *Buffer-Layer* etwa ein Drittel der Kohlenstoffatome eine direkte Bindung an das Substrat aufweisen. Dieser Wert stimmt gut mit Erkenntnissen aus XPS-Studien anderer Gruppen [31] überein. Somit ergibt sich zwar strukturell eine Kohlenstofflage, bei der die Atome in einer graphentypischen hexagonalen Anordnung vorliegen, jedoch weist diese aufgrund ihrer chemischen Bindung an das Substrat noch nicht die charakteristischen Eigenschaften einer entkoppelten Graphenlage auf.

Zur genaueren Quantifizierung der Graphenlagenanzahl wurde die Signalabschwächung für den SiC Subpeak sowie den Si2p Peak ausgewertet. Die Abschwächung der Signale durch das Abscheiden von Kohlenstofflagen an der Oberfläche wird dabei anhand folgender Gleichung genähert:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{d}\right) . \quad (60)$$

Hierbei ist I_0 die Signalintensität vor der Ausbildung von Kohlenstofflagen an der Oberfläche. Als Referenz wurde daher die Signalintensität der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion verwendet, da hier noch keine (oder nur geringe Mengen) hexagonal angeordneten Kohlenstoffs an der Oberfläche abgeschieden wurden. λ bezeichnet die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, die sich für das Si2p Signal zu $\lambda = 4.1$ nm sowie zu 3.8 nm für das C1s Signal ergibt [63]. Die Dicke des Kohlenstofffilms an der Oberfläche wird durch den Parameter d charakterisiert. Aufgrund der Fitgenauigkeit bei der Analyse der Photoemissionsspektren sowie des anisotropen Wachstums von Graphen unter UHV-Bedingungen, das schon im Rahmen der LEED-Studien (vergleiche Abschnitt 3.1) gezeigt wurde, ist lediglich die Bestimmung einer mittleren Bedeckung möglich, die einem Fehler von ± 0.3 ML unterliegt.

Abbildung 25 (b) zeigt die kalkulierten Intensitäten im Vergleich mit den entsprechenden Gemessenen. Zur besseren Sichtbarkeit sind der Intensitätsverlauf des Si2p- und der des C1s-Peaks gegeneinander verschoben. Es wird deutlich, dass durch die Annahme der Signalintensität der $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Überstruktur als I_0 , für eine Heiztemperatur von 1050°C etwa 1 ML Kohlenstoff auf der Oberfläche abgeschieden wurde. In guter Übereinstimmung mit den SPA-LEED-Studien sowie der Analyse der chemischen Verschiebung der Signale während der Graphitisierung ergibt sich also hierdurch die Interfacelage. Für Temperaturen von 1100°C erfolgt eine Signalabschwächung, die mit dem Wachstum der ersten Graphen-

lage korrespondiert. Entsprechend ist bei $T = 1150^\circ\text{C}$ das Wachstum einer Graphen-Bilage zu verzeichnen.

Die XPS-Messungen bestätigen somit die Erkenntnisse aus den LEED-Untersuchungen. Durch die genaue Analyse der chemischen Verschiebung sowie der Signalabschwächung ist es zudem möglich eine differenziertere Aussage über die Graphenlagenanzahl zu treffen, als es allein anhand von LEED-Studien möglich ist. Bei der Verwendung von XPS-Messungen zur Charakterisierung des Wachstums besteht allerdings nur eine geringe Oberflächensensitivität, die sich aus der Verwendung von AlK_α Strahlung ($E=1486.6\text{ eV}$) ergibt. Durch die Verbindung von XPS und LEED wird jedoch eine genaue Charakterisierung des Wachstums ermöglicht.

3.3 EELS

Wie eingangs erwähnt, unterscheidet sich die Bandstruktur des Graphens signifikant von der des *Buffer-Layers*, da nur die entkoppelte Lage die graphentypischen linear dispergierenden π -Bänder aufweist. Um die elektronischen Eigenschaften der in Abschnitt 3.1 und 3.2 diskutierten Schichten, insbesondere im Hinblick auf das Vorhandensein der π -Bänder, zu studieren, wurden EELS-Messungen durchgeführt. Die Charakteristiken in den Verlustspektren für die unterschiedlichen, schon aus den vorherigen Analysen bekannten, Graphitisierungsstufen werden im Folgenden diskutiert.

Verlustspektren für Primärenergien von 40 und 150 eV, die am Γ -Punkt in einer 30° Geometrie relativ zur Oberflächennormalen aufgenommen wurden, sind in Abbildung 26 dargestellt. Hierbei ist die charakteristische Veränderung der hochenergetischen Übergänge im Bereich bis 30 eV Verlustenergie gezeigt. Der Verlust bei circa 6 eV entspricht dem π -Valenzband-Plasmon sowie die Verlustsignale um 25 eV dem $\pi + \sigma$ -Plasmon [64, 65]. Letzteres entsteht durch Anregungen in der Ebene, da die beteiligten elektronischen Zustände eine ungerade Parität aufweisen. Eine Anregung dieser Zustände ist daher nur möglich, weil die Dipolfelder durch das nichtmetallische Substrat unterhalb der Graphenlagen nicht vollständig abgeschirmt werden [66].

Da die untersuchten Schichten unter UHV-Bedingungen gewachsen wurden, ist nicht auszuschließen, dass bereits Multilagen erzeugt wurden, beziehungsweise lokal eine größere Lagenanzahl als die gewünschte entstanden ist. Dies wird anhand der Verlustspektren für die Interfacelage deutlich, in denen ein π -Plasmonenverlust beobachtbar ist. Dies wäre aufgrund der Bindung der Kohlenstoffatome an das Substrat, die die Ausbildung von π -Bändern verhindert, nicht zu erwarten. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die vermehrte Abscheidung von Kohlenstoff an der Oberfläche mit einer Blauverschiebung des π - sowie des $\pi + \sigma$ -Plasmonenverlustes einhergeht. Der $\pi + \sigma$ -Verlust, der für Graphen bei etwa 23 eV liegt, ist für das Bilagen-System bei 25 eV zu beobachten. Durch die zusätzliche

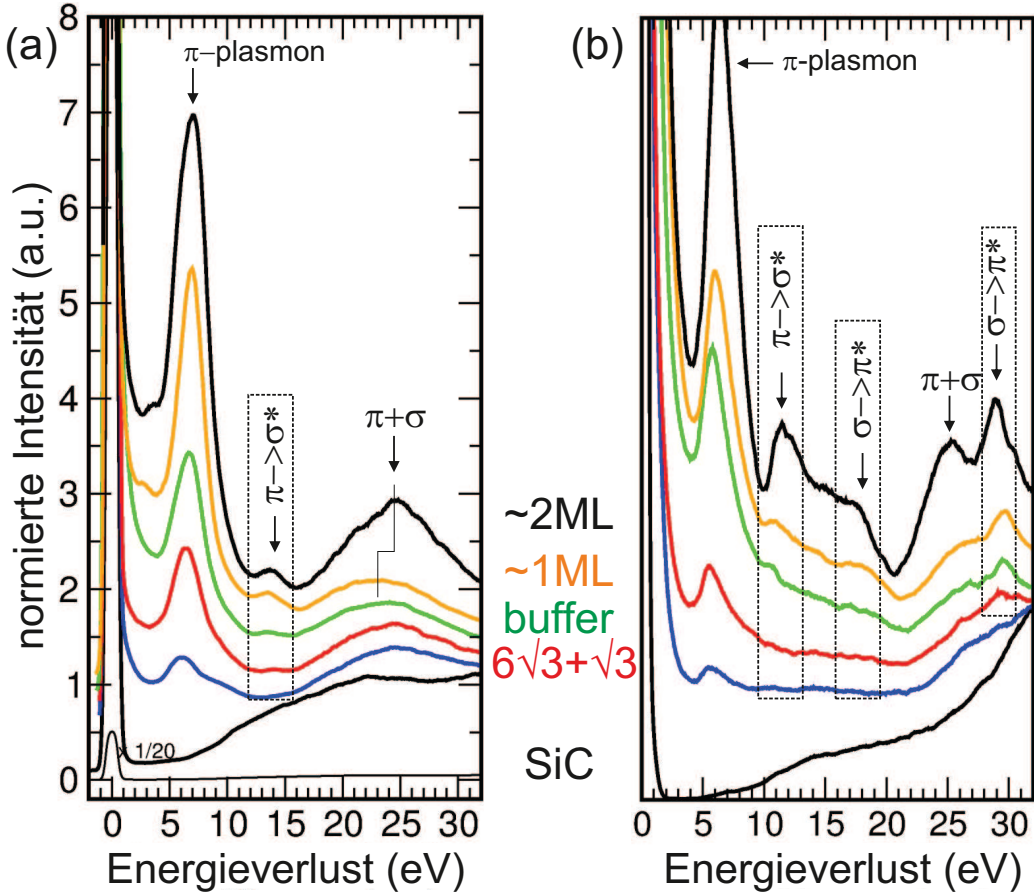


Abbildung 26: Sequenz von EEL Spektren für unterschiedliche Phasen der Graphitisierung aufgenommen bei (a) $E_p = 150$ eV und (b) $E_p = 40$ eV. Die Spektren sind auf den Verlust bei 25 eV normiert und zur besseren Darstellung verschoben. Es sind die typischen plasmonischen Anregungen π und $\pi + \sigma$, sowie Einzelanregungen (durch Rechtecke markiert) zu erkennen.

Kohlenstofflage wird das System graphitartiger, wodurch sich diese Verschiebung erklären lässt. Für Graphit selbst ist ein Wert von 27 eV für die Energie des $\pi + \sigma$ -Plasmons zu erwarten [67]. Ein ähnliches, bedeckungsabhängiges Verhalten ergibt sich auch für das 2D-Plasmon. Genauer wird das Verhalten dieser kollektiven Anregung, die auf das 2DEG der Graphenlage beschränkt ist, in Kapitel 4 diskutiert. Verglichen mit den EELS-Studien von Eberlein et al. an freistehendem Graphen die mit TEM-Messungen zur Bestimmung der Lagenanzahl in Beziehung gesetzt wurden [64], ist die hier beobachtete Intensität des $\pi + \sigma$ -Plasmonenverlustes für eine Monolage Graphen sehr hoch. Eberlein et al. beobachteten für Graphen lediglich die Existenz eines Verlustes bei 15 eV. Der $\pi + \sigma$ -Plasmonenverlustes war hingegen erst für Graphenlagenanzahlen von $n \geq 5$ deutlich erkennbar. In den hier präsentierten EELS-Messungen ist dieser Verlust jedoch bereits für den *Buffer-Layer* deutlich erkennbar. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Verlustintensitäten ergibt sich durch das anisotrope Wachstum von Graphen unter UHV-Bedingungen, wodurch

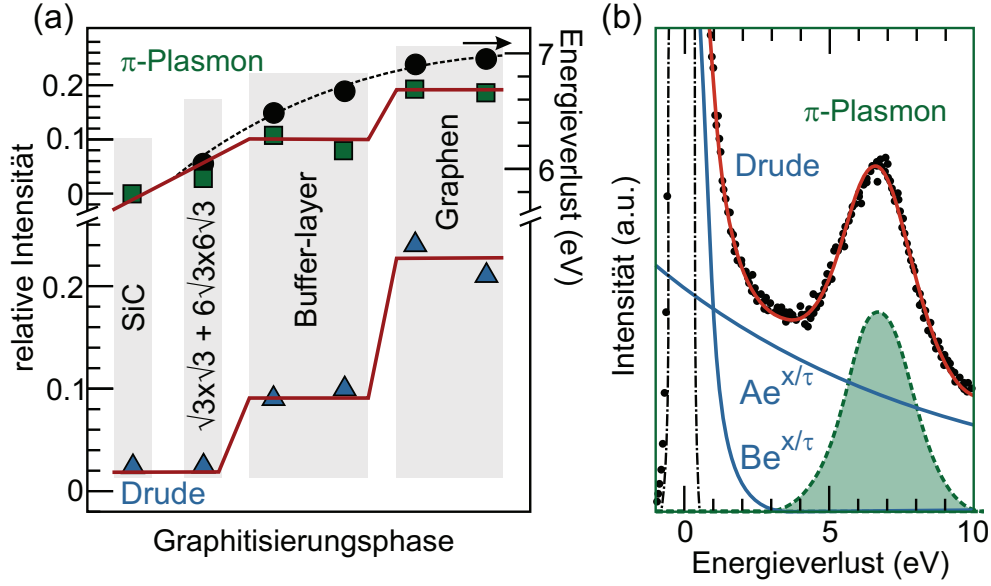


Abbildung 27: (a) Graduelle Verschiebung des π -Plasmons ($\bullet$) als Folge der Graphitisierung. Die entsprechende Peak-Intensität des Plasmons ($\square$) und des Drude-Tails ($\triangle$) zeigen einen stufenweisen Anstieg während des Graphenwachstums. Zur Bestimmung der Intensitäten wurden die in Abbildung 26 gezeigten Spektren mit dem in (b) dargestellten Modell ausgewertet, das den Fit für das Spektrum der Interfacelage zeigt.

nicht ausgeschlossen ist, dass bereits in der nominellen Phase des *Buffer-Layers* Graphen beziehungsweise Multilagraphen gewachsen wurde. Eine Übereinstimmung wird jedoch für das lagenabhängige Verhalten des π -Plasmonenverlustes ersichtlich. Eberlein et al. beobachteten ebenfalls eine Blauverschiebung der Verlustenergie mit steigender Lagenanzahl, wobei die gemessene Energie des π -Plasmons in [64] jedoch generell zu 1 eV niedrigeren Werten verschoben war. Die Unterschiede in der Verlustenergie sind dadurch begründet, dass Eberlein et al. freistehende Graphenlagen studierten. Für epitaktisches Graphen/SiC(0001) verhindert jedoch die Abschirmung des Substrats, dass dieser Wert erreicht wird [65, 68].

Neben den genannten Verlusten sind weitere zu erkennen, die auf $\pi \rightarrow \sigma^*$ und $\sigma \rightarrow \pi^*$ Einzelelektronenanregungen zurückzuführen sind. Diese sind am deutlichsten für kleine Primärenergien zu erkennen (vergleiche gestrichelte Rechtecke in Abbildung 26). In der Dipol-Näherung können diese Anregungen nur Komponenten in Richtung der Oberflächennormalen aufweisen [65]. Diese Verluste sind für die Interfacelage stark gedämpft bzw. unterdrückt. Daher besteht die Möglichkeit sie als Charakteristikum zu verwenden, um zwischen der ersten Graphenlage und der lediglich graphenartigen Interfacelage zu unterscheiden.

Eine quantitative Analyse der Verluste ist in Abbildung 27 (a) aufgezeigt. Dabei wurde, entsprechend der in Abbildung 27 (b) gezeigten Fitvorschrift, der elastische Peak sowie die

einzelnen Verluste mit einer Gauß-Funktion angenähert. Der Drude-Tail, der für metallische Systeme charakteristisch ist, wurde durch exponentielle Funktionen beschrieben. Das Verhalten des Drude-Hintergrundes sowie das des π -Plasmonenverlustes in Abhängigkeit von der Graphitisierung der Oberfläche ist in Abbildung 27 zu sehen. Die angegebenen Phasen beziehen sich auf die in Abschnitt 3.1 und 3.2 diskutierte Kalibration des Wachstums mittels SPA-LEED und XPS. Ähnlich zur Verschiebung des SiC Subpeaks in den XPS-Messungen schiebt auch das π -Plasmon. Dabei ändert sich die Verlustenergie graduell abhängig von der Phase insgesamt um 1 eV und zeigt für Graphen einen Maximalwert von 6.9 eV. Für freistehendes Graphen ist ein Wert von 4.8 eV zu erwarten, wobei jedoch im Fall von Graphen auf SiC(0001) durch die Abschirmung des Substrates verhindert wird, dass dieser Wert erreicht wird [64, 65, 68]. Da eine genauere Bestimmung der Graphitisierung anhand der graduellen Verschiebung der Signale nur schwer möglich ist, wurden zudem die integralen Intensitäten des π -Plasmonenverlustes sowie die des Drude-Tails betrachtet. Dabei zeigt sich, dass sowohl das π -Plasmon als auch der Drude-Hintergrund für das Substrat und die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Überstruktur eine verschwindend kleine Intensität aufweisen. Für die Interfacelage hingegen steigt die Intensität beider Signale an. Wie anhand von ortsaufgelöster Verlustspektroskopie in Verbindung mit LEEM-Messungen, sowie aus ARPES-Messungen hervorgeht, zeigt der ZGL keine π -Bänder, im Gegensatz zur entkoppelten ersten Graphenlage [56]. Somit ist dieser Anstieg in der Intensität, analog zu den XPS- und SPA-LEED-Analysen, nur dadurch zu erklären, dass sich aufgrund des anisotropen Graphenwachstums unter UHV-Bedingungen nicht nur die Interfacelage ausgebildet hat sondern auch eine geringe Menge Graphen gewachsen wurde. Durch das Wachstum einer nominellen Graphenlage auf dem *Buffer-Layer* ist insbesondere für den Drude-Hintergrund ein starker Intensitätsanstieg zu verzeichnen, der auf die für Graphen charakteristische, am K -Punkt lückenfreie Bandstruktur hindeutet [33], wohingegen das Interface nicht metallisch ist.

Durch Korrelation der Ergebnisse der vorgestellten Messmethoden wurde gezeigt, dass es möglich ist, eine nominell gewünschte Graphenlagenanzahl durch Heizen von SiC(0001) reproduzierbar unter UHV-Bedingungen zu wachsen. Beeinträchtigt wird dieser Prozess jedoch durch die anisotrope Sublimation von Silizium an Defekten und Stufenkanten [69], wodurch es schwer möglich ist, Graphen mit einer exakt gewünschten Lagenanzahl unter UHV-Bedingungen zu wachsen.

4 Niedrigdimensionale kollektive Anregungen in Si-face Graphen

Analog zu den in Kapitel 3 vorgestellten Analysen werden in 4.1 zunächst die Eigenschaften des 2D-Plasmons in Abhängigkeit von der Graphitisierung der Oberfläche untersucht. Hierbei erfolgt erneut eine Analyse des Graphitisierungsprozesses unter UHV-Bedingungen. Wie schon im vorangegangenen Kapitel erwähnt, ist ein Multilagenwachstum somit nicht auszuschließen. Dies wurde unter anderem für den ZGL bestätigt, der bereits ein metallisches Verhalten zeigte, obwohl für die reine Phase keine Ausbildung von π -Bändern zu erwarten ist [56, 57]. Um die elektronischen Eigenschaften des *Si-face* Graphens genauer zu charakterisieren, werden die aus Kapitel 3 bekannten Ergebnissen zur Anregung des 2D-Plasmons in Beziehung gesetzt. Dabei erfolgt zunächst die Charakterisierung der kollektiven Anregungen des 2DEG im *Si-face* Graphen, mittels der Analyse von Verlustspektren für repräsentative Streubedingungen, und der Verknüpfung dieser Erkenntnisse mit den in Kapitel 3 ermittelten Graphitisierungsphasen. Im Anschluss erfolgt eine Diskussion der Dispersion des 2D-Plasmons. Hierbei werden einzigartige Phänomene vorgestellt, die in 4.2-4.4 genauer untersucht werden.

4.1 Eigenschaften des 2D-Plasmons

Die grundlegenden Eigenschaften des 2D-Plasmons in Graphen werden im Folgenden zunächst in Abhängigkeit von der Oberflächenbedeckung betrachtet und anschließend das Dispersionsverhalten dieser kollektiven Anregungen diskutiert.

Abbildung 28 zeigt eine Sequenz von Verlustspektren, aufgenommen mit einer Primärenergie von 20 eV, vor und nach der Graphitisierung. Die untere Kurve entspricht dabei jeweils dem Verlustspektrum, das charakteristisch für die Oberfläche unmittelbar vor der Graphitisierung ist. Zum Messzeitpunkt war somit eine $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -Rekonstruktion etabliert. Die weiteren Kurven zeigen die Probe nach dem Wachstum von Graphen beziehungsweise des graphenähnlichen ZGL. Der Verlust um 115 meV für die nicht bewachsene Fläche entspricht der Anregung des Fuchs-Kliwer (FK) Phonons [70, 71]. Nach dem Wachstum von Graphen auf dieser Fläche ist zu sehen, dass diese phononische Mode verschwindet. Ein höherenergetischer Verlust bei 150 meV sowie eine niederenergetische Schulter neben dem elastischen Peak ist stattdessen erkennbar. Diese beiden Verluste resultieren nun nicht mehr alleine aus der Anregung des Phonons, sondern kommen aufgrund einer Kopplung zwischen Plasmonen und Phononen zu Stande, wie sowohl experimentell [72, 73] als auch durch RPA-Berechnung [74] gezeigt wurde. Die gekoppelten Moden sind in Abbildung 28 mit ω_+ und ω_- bezeichnet.

Der breite Verlust um 200 meV, der in (a) für die graphitisierte Fläche zu beobachten ist,

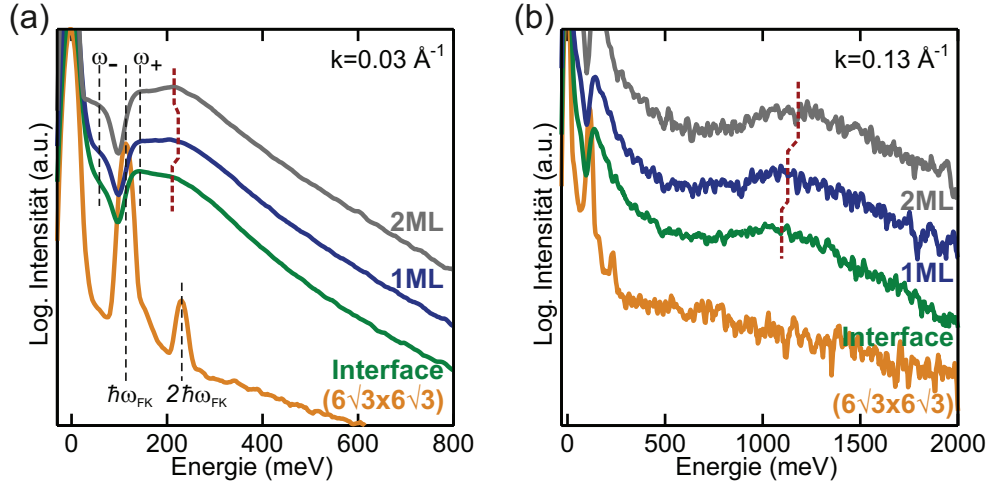


Abbildung 28: Bedeckungsabhängige Verlustspektren gemessen mit HREELS für Streuvektoren von $k = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ (a) und $k = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ (b). Für die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ ergeben sich nur Anregungen des FK-Phonons ($\hbar\omega_{FK}$). In den weiteren Graphitisierungsphasen ist der Verlust durch die Anregung des 2D-Plasmons (markiert durch rote Linie) sowie die der ω_+ und ω_- Moden erkennbar. In (a) ist keine signifikante Änderung der Plasmonenenergie mit der Graphenlagenanzahl gegeben, für größere Impulsüberträge wird eine Blauverschiebung ersichtlich.

entsteht durch die Anregung des 2D-Plasmons [71]. Für den hier dargestellten Streuvektor $k = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ist dieser Verlust klar von der ω_+ und ω_- Mode separiert. Wie anhand der Halbwertsbreite des elastischen Peaks (25 meV) zu sehen ist, ist die Breite des Plasmonenverlustes nicht durch die Auflösung der Messapparatur und ebenfalls nicht durch die Auflösung im Impulsraum begrenzt. Abhängig von der Graphenbedeckung der Oberfläche ergibt sich für die in (a) gezeigte Streubedingung nur eine geringe Verschiebung des Plasmonenverlustes, die im Rahmen der Messgenauigkeit sowie der Genauigkeit bei der Bestimmung der energetischen Lage des Verlustes zu vernachlässigen ist.

Ein Sequenz von Verlustspektren für einen Impulsübertrag von $k = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ ist in Abbildung 28 (b) dargestellt. Die gezeigten Bedeckung entsprechen dabei den in Abbildung 28 (a) gezeigten Spektren. Hierbei sind ebenfalls das FK für die nicht-graphitisierte Fläche sowie die ω_+ und ω_- Mode nach der Abscheidung von hexagonal arrangierten Kohlenstoff an der Oberfläche erkennbar. Im Gegensatz zu den Spektren bei $k = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ist die Halbwertsbreite des Plasmonenverlustes deutlich größer. Auffällig ist zudem, dass hier die bedeckungsabhängige Verschiebung des Plasmons nicht mehr zu vernachlässigen ist. Beim Übergang vom ZGL zur Graphenmonolage ist zunächst nur eine kleine Verschiebung hin zu größeren Energien erkennbar, wohingegen für 2 ML eine stärkere Blauverschiebung auftritt. Dabei ergibt sich für die Graphen-Bilage, bedingt durch die größere Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff, ein geändertes Abschirmverhalten. Hierdurch muss beim Vergleich der experimentellen Daten für Multilagensysteme mit theoretischen Modellen nicht die Dielektrizitätskonstante ϵ_{SiC} des Substrates, sondern eine geänderte ϵ_{SiC+Gr} berücksichtigt

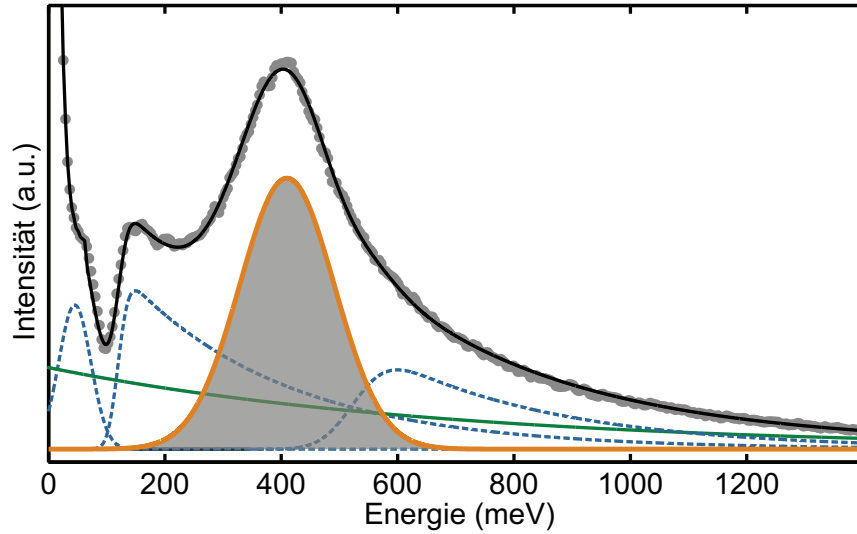


Abbildung 29: Fitmodell zur systematischen Auswertung der Verlustenergien, exemplarisch dargestellt für ein Verlustspektrum bei $k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ($E_p = 20 \text{ eV}$). Neben dem 2D-Plasmonenverlust (orange Linie und grau schattiert) wird ein Drude-Tail (grüne Linie), die gekoppelten Phononenmoden (ω_- , ω_+) und ein Multipol-Plasmonenverlust angenommen, um das Spektrum anzufitten.

werden, die für eine große Lagenanzahl des Wert für Graphit annimmt. Eine systematische Untersuchung des beckungsabhängigen Verhaltens wird weiter unten anhand der Dispersion des 2D-Plasmons durchgeführt.

Zur weiteren Auswertung wurden die Daten mit dem in Abbildung 29 dargestellten Fitmodell ausgewertet. Dieses ist exemplarisch anhand eines Verlustspektrums für eine Monolage Graphen gewachsen unter Argonatmosphäre auf einem durch H-Ätzen vorpräparierten Substrat gezeigt, das für einen Streuvektor von $k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen wurde. Bei der dargestellten Spektrenanalyse wurde eine Gauß-Funktion verwendet um den elastischen Peak, der die Instrumentenfunktion repräsentiert, sowie die ω_- Mode zu beschreiben. Im Vergleich dazu zeigt die ω_+ Mode ein deutlich asymmetrischeres Verhalten. Auf der niederenenergetischen Seite ist dieser Verlust eher gaußartig und zeigt auf der hochenergetischen Seite einen exponentiellen Abfall. Aus diesem Grund erfolgte die Berücksichtigung dieser Anregung durch eine EMG (**E**xponentiell **M**odifizierte **G**auss Funktion), die den langsam abfallenden Untergrund mit steigender Verlustenergie gut beschreibt. Ein ähnliches Signalverhalten, bei dem der gesamte Hintergrund durch eine einzige Error-Funktion beschrieben wird, wurde von Palmer et. al. [75] für Graphit Oberflächen, als Resultat der semimetallischen Bandstruktur, beschrieben. Der charakteristische 2D-Plasmonenverlust wurde in dem gezeigten Fitmodell mit einer Gauß-Funktion modelliert. Zusammen mit einem exponentiellen Untergrund ist so jedoch nicht das gesamte Spektrum beschreibbar. Wie in Abbildung 29 zu erkennen ist, ergibt sich noch ein zusätzlicher Verlust, der höherenergetisch als der des 2D-Plasmons ist. Dieser Verlust besitzt ein ähnliches Dispersionsverhalten, wie

in Kapitel 7 gezeigt wird. In diesem Zusammenhang wird auch diskutiert, dass dieser Verlust durch die Multipolmode des 2D-Plasmons zu beschreiben ist. Bei der Auswertung der Verlustspektren für Graphen/SiC(0001) wurde diese Anregung durch die Einführung einer weiteren EMG-Funktion berücksichtigt.

Eine Sequenz von HREELS Spektren einer Monolage Graphen gemessen für verschiedene Streuvektoren entlang der $\Gamma - K$ Richtung ist in Abbildung 30 gezeigt. Aufgrund der höheren Verlustintensitäten des 2D-Plasmons sowie der geringeren Halbwertsbreite der Verluste sind diese Spektren erneut für eine wasserstoffgeätzte und unter Argonatmosphäre graphitisierte Monolage Graphen dargestellt. Durch die Art der Prozessierung ist zudem auszuschließen, dass die charakteristischen Dispersionseffekte, die im Folgenden diskutiert werden, auf Multilagen-Artefakte zurückzuführen sind. Es wird ersichtlich, dass die ω_+ und ω_- Moden keine beziehungsweise eine sehr geringe Dispersion aufweisen, die aufgrund der begrenzten Auflösung der Messapparatur nicht weiter analysierbar ist. Entsprechend dem diskutierten Fitmodell ist hierbei erneut der Verlust höchster Intensität (grau schattierter Peak), der als 2D-Plasmon identifiziert wurde, für alle k -Werte eindeutig zu erkennen. Auffällig ist jedoch die, selbst für kleine Impulsüberträge, große Halbwertsbreite des Plasmons. Zudem ergibt sich für $k \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ein sprunghafter Anstieg der Halbwertsbreite. Für einen vergleichbaren Impulsübertrag ist auch eine Änderung im Dispersionsverhalten des Plasmons, das nicht kontinuierlich ist, zu beobachten. Qualitativ dispergiert das Plasmon für Impulse kleiner als $0.08 \text{ \AA}^{-1}$ mit einer linearen Abhängigkeit von Energie und Impuls. Für höhere k -Werte ergibt sich eine stärkere Energieverschiebung des 2D-Plasmons mit dem Impuls, die für $k > 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ wieder in eine, dem Verhalten im langwelligen Bereich entsprechende, Dispersion übergeht. Die Ursachen dieses abnormalen Dispersionsverhaltens sollen im Folgenden detaillierter analysiert werden.

Das beschriebene diskontinuierliche Dispersionsverhalten des Plasmons ist aus der Dispersionskurve deutlicher ersichtlich, die in Abbildung 31 dargestellt ist. Diese zeigt für k -Werte unterhalb von $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ eine $\sqrt{k}$ -Abhängigkeit. Bis $k = 0.07 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ verläuft die Dispersion annähernd linear. Für größere Impulsüberträge bis $k = 0.1 \pm 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt sich eine deutliche Vergrößerung der Dispersionssteigung, die bei einer weiteren Erhöhung des parallelen Impulsübertrags wieder in ein lineares Verhalten übergeht. Dieser Anstiegsbereich liegt in der Größenordnung von typischen Fermi-Wellenvektoren die für epitaktisches *Si-face* Graphen gemessen werden [32], und wird in der Abbildung durch die eingezeichneten Landau Regime noch einmal verdeutlicht. Ein solcher Dispersionsverlauf, insbesondere im Hinblick auf die Diskontinuität, ist für konventionelle 2D-Elektronengassysteme nicht zu beobachten [76, 77]. Dabei handelt es sich um eine intrinsische Eigenschaft von Graphen/SiC(0001), die nicht von der Temperatur abhängt. Dies wird aus Abbildung 31 (a) ersichtlich, in der Dispersionen gemessen bei 80 K und 300 K gegeneinander gestellt sind. Beide Kurven stimmen dabei im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit überein.

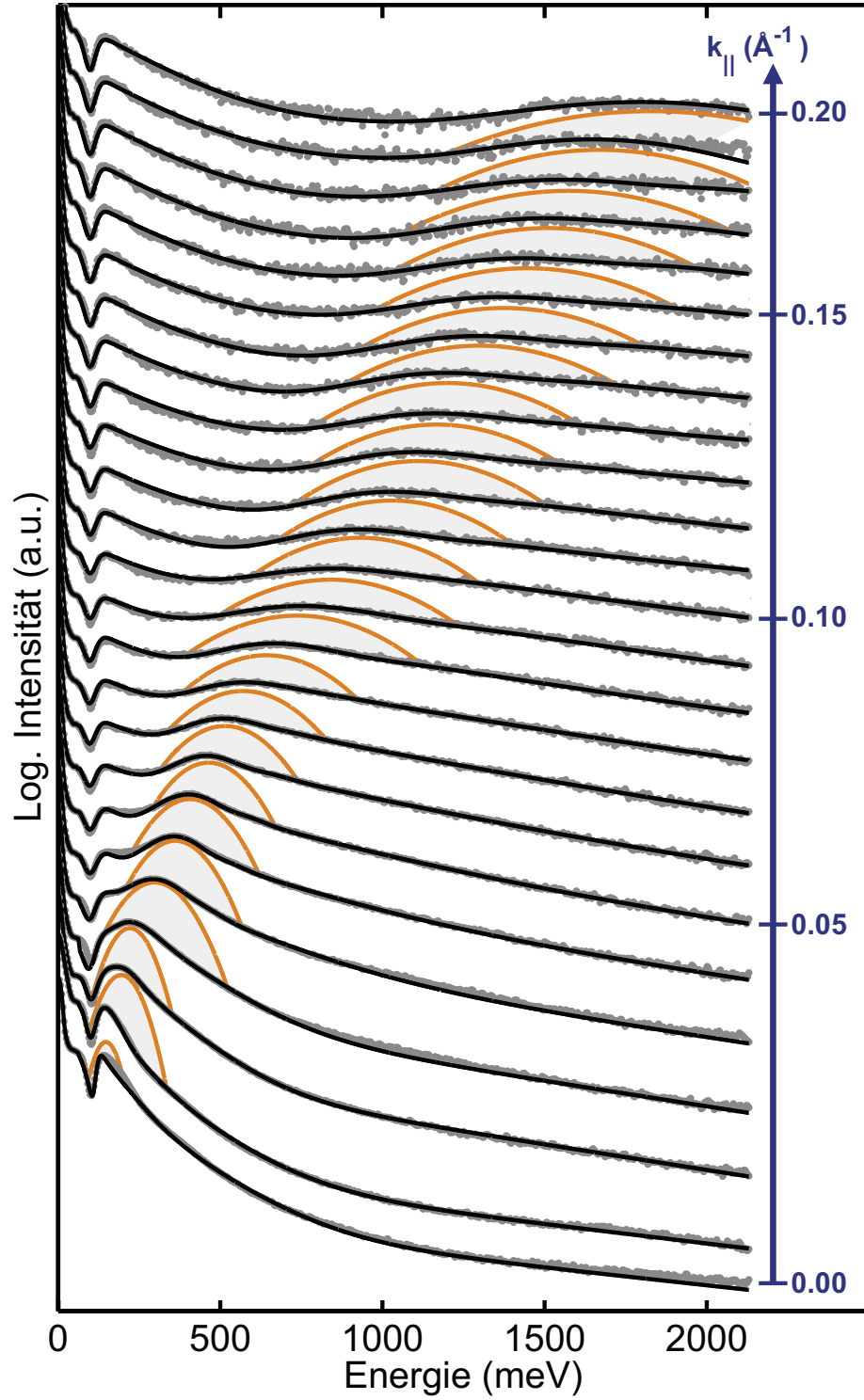


Abbildung 30: Sequenz von Verlustspektren ($E_p = 20$ eV) für 1 ML Graphen gewachsen unter Argonatmosphäre auf H-geätztem SiC(0001). Der Verlustbeitrag des 2D-Plasmons ist durch eine orange Linie und eine grau Schattierung hervorgehoben. Es ergibt sich eine inhomogene Blauverschiebung in k , die bei $k \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ sichtbar wird.

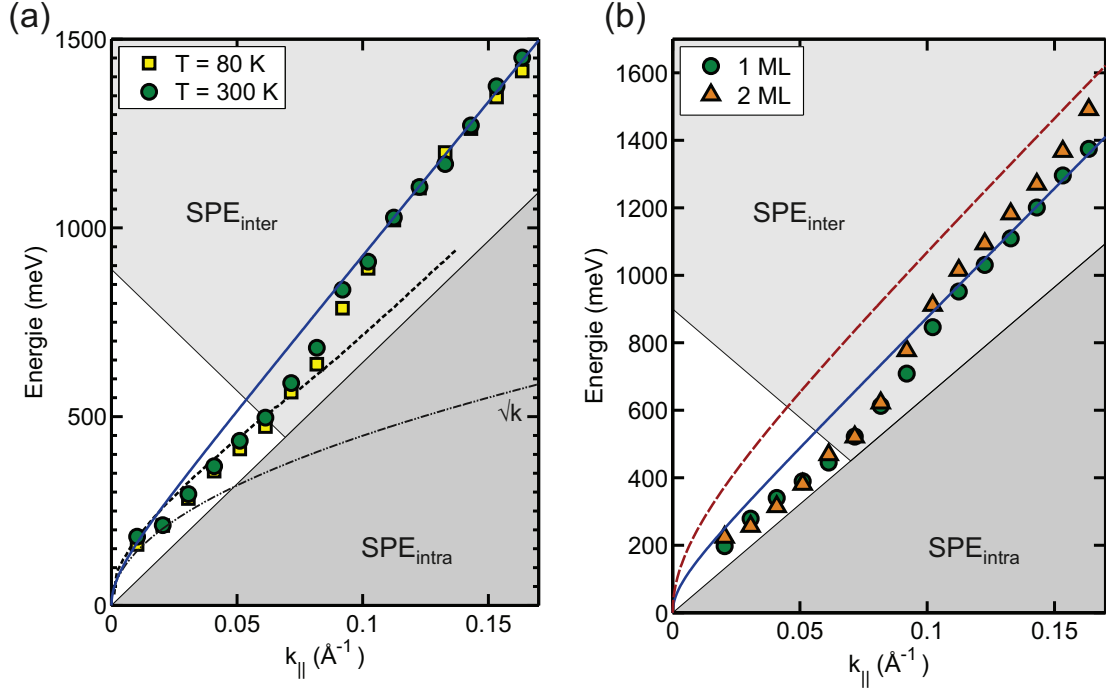


Abbildung 31: (a) Plasmonendispersion für 1 ML Graphen gewachsen unter Argonatmosphäre auf H-geätztem SiC(0001), bei 80 K und 300 K, lässt keine Temperaturabhängigkeit erkennen. Gefittete Kurven: Freies Elektronengas ($\sqrt{k}$), NFEG (blaue Linie, $N = 1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $m^* = 0.06 m_e$) sowie NFEG unter Berücksichtigung dynamischer Abschirmung (gestrichelte Linie). Ebenso angegeben sind die Landau Regime $\text{SPE}_{\text{intra}}$ und $\text{SPE}_{\text{inter}}$. (b) Der Dispersionsvergleich zwischen 1 ML und 2 ML Graphen zeigt eine Blauverschiebung für 2 ML. Fit mit NFEG-Modell unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten von SiC ($\epsilon = 10.0$, blaue Linie) sowie der von Graphit ($\epsilon = 3.3$, rote gestrichelte Linie)

Dadurch ist auszuschließen, dass der Knick in der Dispersion auf einer Vergrößerung der Ladungsträgerkonzentration durch thermische Anregung basiert. Ebenso ist aufgrund der energetischen Lage des Knicks auszuschließen, dass dieser Effekt durch die Kopplung des Plasmons an phononische Anregungen zu Stande kommt. Im Detail wird ein Szenario das die Ursachen des Knicks beschreibt in Kapitel 4.4 vorgestellt und diskutiert.

Die Dispersion außerhalb und innerhalb des Landau Interband Regimes sind linear und somit qualitativ gleich. Ein Unterschied besteht hierbei lediglich in der Dispersionssteigung, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluss von Einzelelektronenanregungen zurückzuführen ist. Aus diesem Grund erfolgt eine separate Analyse beider Bereiche. In 4.2 wird daher zunächst auf die Dispersionseigenschaften außerhalb des Landau Regimes genauer eingegangen. Der Knick scheint mit dem Fermi-Niveau und dadurch mit dem Eintreten in das Landau Interband Regime verbunden zu sein, in dem Wechselwirkungen der 2D-Plasmonen mit Einzelelektronen-Interbandanregungen möglich sind. Einflüsse dieser Wechselwirkung auf die Dispersion des 2D-Plasmons werden in Abschnitt 4.4 detailliert

behandelt.

Insbesondere ist aus (a) ersichtlich, dass die Dispersion nicht mit typischen Modellen zur Plasmonen-Theorie beschreibbar. Die grundlegendste Beschreibung eines klassischen freien Elektronengases in der Lokalen-Feld-Approximation, das lediglich eine $\sqrt{k}$ -Abhängigkeit der Dispersion berücksichtigt, ist dabei nur für sehr kleine k -Werte anwendbar und unterschätzt die Dispersion für Werte größer $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ signifikant. Durch die Berücksichtigung höherer Terme, beispielsweise in Form eines näherungsweise freien Elektronengases (**N**early **F**ree **E**lectron **G**as), wie es von Stern beschrieben wurde [51] ist nur der kurzwellige Bereich der Dispersion ($k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) hinreichend gut interpretierbar. In der Random Phase Approximation des NFEG-Modells werden nichtlokale Feldeffekte erster Ordnung in der Form (in CGS-Einheiten)

$$\omega_{2D}^2 = \frac{4\pi e^2}{(1 + \epsilon_r)} \cdot \frac{N}{m^*} \cdot k + \frac{3}{4} \left(\frac{E_F}{\hbar k_F} \right)^2 \cdot k^2 + \dots \quad (61)$$

berücksichtigt. Der erste Term dieses Formalismus ist dabei proportional zur Ladungsträgerdichte N und zum inversen der effektiven Masse m^* . Des Weiteren geht hierbei die Dielektrizitätskonstante des unterliegenden Mediums ein, die für SiC mit $\epsilon_r = 10.0$ [71] angenommen wurde. Der beste Fit dieses Modells an die Messdaten ergibt sich für eine effektive Masse von $m^* = 0.07 \pm 0.01 m_e$ und eine Elektronendichte von $N = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Diese Parameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit Werten, die sich aus Photoemissionsmessungen [32] ergeben. Wie in Abschnitt 2.4.2 gezeigt wurde, geht der in Gleichung (61) beschriebene Formalismus, bei dem nichtlokale Korrekturen zu einer Vergrößerung führen, aus RPA-Berechnungen für ein konventionelles 2D-System hervor. Wie durch Hwang et al. gezeigt wurde [52] führt die Berücksichtigung von nichtlokalen Effekten zu einer Verkleinerung der Plasmafrequenz im kurzwelligen Bereich. Überraschenderweise wird gerade dieser Impulsbereich durch das NFEG-Modell sehr gut beschrieben. Durch zusätzliche Berücksichtigung des dynamischen Abschirmverhaltens für Elektronen und Löcher, wie es von Hwang et al. vorgestellt wurde [52], verschiebt die theoretische Dispersionskurve hin zu kleineren Energien (gestrichelte Linie in (a)). Hierdurch lassen sich die plasmonischen Anregungen für k -Werte kleiner $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ sehr gut beschreiben, wobei der kurzwellige Bereich unterschätzt wird.

Somit ist die gesamte Dispersion nicht auf Basis einer bereits bestehenden Theorie vollständig beschreibbar. Dies ist dadurch bedingt, dass Effekte, die sich aufgrund der Lebenszeit des Plasmons ergeben in RPA-Rechnungen nicht berücksichtigt werden. Somit werden Dämpfungsmechanismen, die zu einer Verkleinerung der Plasmonenlebenszeit führen in diesen Modellen vernachlässigt. Ebenso bleiben Dämpfungsmechanismen, die aufgrund der endlichen Plasmonenlebenszeit für unterschiedliche Wellenlängen nicht für alle k -Werte gleich dominant sind, unberücksichtigt. Im folgenden Abschnitt 4.2 wird gezeigt, dass eine

Möglichkeit zur Interpretation des anormalen Dispersionsverhaltens des 2D-Plasmons in Graphen/SiC(0001) darin besteht, verschiedene Dämpfungsmechanismen bei der Beschreibung mit einzubeziehen. Unter diesem Aspekt werden Dämpfungen des Plasmons durch strukturelle Einflüsse in Abschnitt 4.3-4.4 genauer analysiert. Insbesondere wird in Abschnitt 4.4 ein Szenario zur Interpretation des Dispersionsknicks vorgestellt. Hierbei wird die resonante Kopplung des Plasmons an Einzelelektronen-Interbandanregungen, in einer Erweiterung des Stern'schen Ansatzes, berücksichtigt.

Die Abhängigkeit der Dispersion von der Bedeckung ist in Abbildung 31 (b) aufgezeigt. Beim Vergleich von nominell 2 ML Graphen mit einer Monolage wird deutlich, dass die Dispersion im kurzwelligen Bereich im Mittel um 50 meV hin zu höheren Energien verschoben ist. Dies Verhalten ist dadurch zu erklären, dass durch das Aufbringen zusätzlicher Lagen der Einfluss des SiC-Substrates abnimmt und sich somit das Abschirmverhalten ändert. In diesem Sinne verhält sich das mehrlagige System, insbesondere aufgrund des anisotropen Wachstums unter UHV-Bedingungen, mehr wie ein Graphit-Volumenmaterial. Wird für die Dielektrizitätskonstante im Stern'schen Ansatz nach Gleichung (61) auf den Wert für Graphit $\epsilon_r = 3.328$ [78] geändert, ergibt sich eine Blauverschiebung der Dispersionskurve (rote gestrichelte Linie in (b)), der das 2 ML System entgegenstrebt. Der Knick in der Dispersion ist hingegen für beide dargestellten Bedeckungen bei gleichem Wellenvektor vorhanden, wodurch auszuschließen ist, dass diese Diskontinuität durch die Anzahl der Lagen beeinflusst wird. Im langwelligen Bereich, für $k < 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ sind die Dispersionen im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit gleich. Dies legt nahe, dass die Dispersion in diesem Bereich durch andere Einflüsse modifiziert wird, als im kurzwelligen.

4.2 Dämpfungsmechanismen des 2D-Plasmons

Zwischen einem konventionellen 2D-Elektronengas und Graphen bestehen generelle Unterschiede sowohl in der Dispersion der Bandstruktur als auch in der des Plasmons. Hieraus ergeben sich geänderte Dämpfungseigenschaften, die zunächst anhand des in Abbildung 32 dargestellten Schemas erläutert werden sollen. Für den Fall eines freien Elektronengases ergibt sich eine parabolische Abhängigkeit der Bandstruktur. Die Dispersion der Bandstruktur führt, aufgrund der energetischen Möglichkeiten zur Anregung eines Elektronen-Loch-Paares, zum einem quadratischen Verhalten für das Intraband Landau Regime. Aufgrund der Energieerhaltung ist in diesem Regime ein Zerfall des Plasmons in ein Elektronen-Loch-Paar energetisch möglich. Die Dispersion des Plasmons selbst hat in diesem Fall eine $\sqrt{k}$ -Abhängigkeit. Eine effiziente Dämpfung des Plasmons durch Einzelelektronenanregungen ist somit für k -Werte zu erwarten, bei denen das Plasmon energetisch im Landau Regime liegt. Außerhalb des Landau Regimes ist eine Wechselwirkung des Plasmons mit solchen Anregungen nicht bevorzugt, da aufgrund der unterschiedlichen Dispersionssteigung des

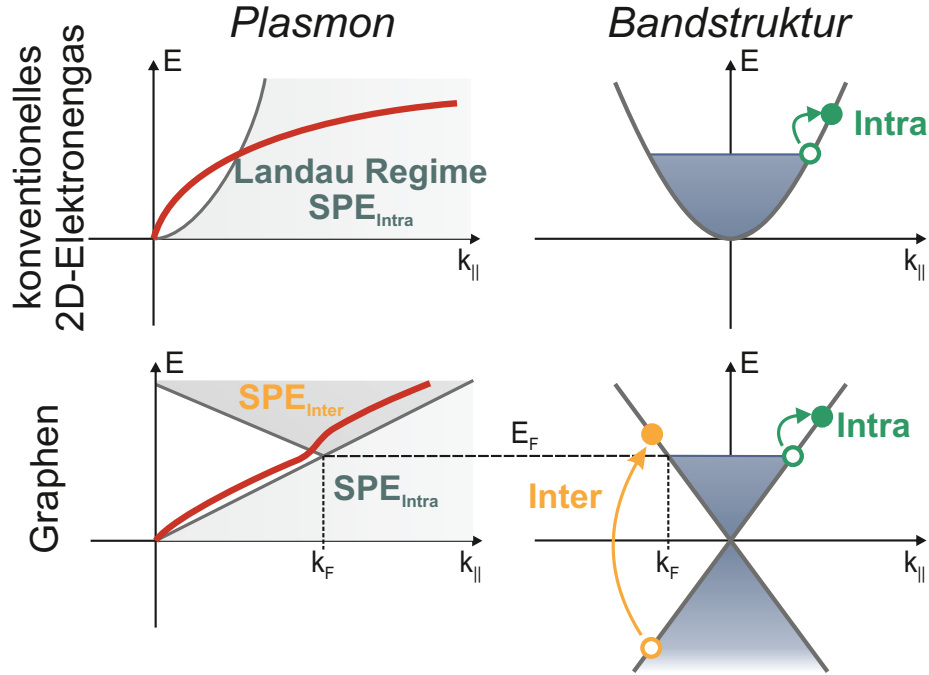


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Plasmonendispersion und der Bandstruktur für ein konventionelles freies Elektronengas und Graphen. Durch die lineare Bandstruktur von Graphen besteht neben der Möglichkeit der Plasmonendämpfung durch Intrabandanregungen auch die durch Interbandanregungen.

Plasmons und des Landau Regimes sowohl ein Impuls- als auch ein Energieübertrag stattfinden muss, um einen Einzelelektronenübergang anzuregen. Hierdurch ist das Plasmon außerhalb des Landau Regimes nur schwach gedämpft und hat eine entsprechend große Lebenszeit.

Für Graphen hingegen ist die Dispersion der Bandstruktur linear, wodurch sich entsprechend der Überlegungen zum freien Elektronengas eine lineare Abhängigkeit des Phasenraums für Intrabandanregungen (SPE_{intra}) ergibt. Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, ist die Dispersion des 2D-Plasmons im langwelligen Bereich ebenfalls annähernd linear und verläuft parallel zum Randbereich des Intraband Landau Regimes. Aufgrund der gleichen Gruppengeschwindigkeit beider Dispersionen besteht die Möglichkeit eine Dämpfung des Plasmons lediglich durch einen Impulsaustausch zu erreichen. Die Mechanismen dieses Vorganges werden in 4.3 eingehend erläutert. Dabei wird gezeigt, dass extrinsische Einflüsse, in Form von strukturellen Imperfektionen, eine Quelle dieses Impulsübertrags darstellen. Des Weiteren ist es im Fall von Graphen möglich, Plasmonen durch Interbandanregungen zu dämpfen sobald sie sich energetisch im SPE_{inter} Regime befindet. Dieses Phänomen wird in 4.4 detailliert untersucht.

4.3 Korrelation der Oberflächenrauigkeit und der Plasmonenlebenszeit

Im Folgenden soll analysiert werden, wie sich die Dispersion außerhalb des Landau Regimes verhält. Dabei wird vor allem diskutiert, worauf die in 4.1 beschriebene vergleichsweise große Halbwertsbreite des Plasmonenverlustes, selbst für kleine k -Werte, zurückzuführen ist. Wie oben beschrieben, kann eine Dämpfung des Plasmons außerhalb des Landau Regimes durch Intraband-Einzelelektronenanregungen in Folge eines Übertrags von Impuls erfolgen. Als Mediator kommen dafür zum Beispiel strukturelle Imperfektionen des Substrates, als auch des Graphens selbst in Form von Stufen oder unkorrelierten Defekten in Betracht. Um diesen Einfluss genauer zu studieren, wird die Rauigkeit des Systems, die mittels energieabhängiger SPA-LEED-Messungen bestimmt wurde, mit der Dämpfung des Plasmons in Relation gesetzt. In Abschnitt 4.3.1 erfolgt zunächst eine Diskussion des Prinzips der Ermittlung der Oberflächenrauigkeit unter Verwendung von energieabhängigen SPA-LEED Linescans. Im Anschluss werden die Rauigkeiten für verschieden präparierte *Si-face* Graphenschichten ermittelt. Diese Erkenntnisse werden in Abschnitt 4.3.2 mit der Lebenszeit der Plasmonen in Beziehung gesetzt. Dabei wird deutlich, dass sich Substrat-Imperfektionen signifikant auf die Lebenszeit der kollektiven Anregungen des 2DEG auswirken.

4.3.1 Analyse der Oberflächenrauigkeit

Um detaillierte Informationen über die Oberflächenmorphologie des Graphens zu erhalten wurden energieabhängige Linescans durch den (00)-Reflex durchgeführt. Dabei wurde sicher gestellt, dass der untersuchte (00)-Reflex in allen Messrichtungen symmetrisch ist, um später genaue Aussagen über das Verhalten in Abhängigkeit von der Energie machen zu können. Die Messungen erfolgten entlang der $[10\bar{1}0]$ -Richtung, die in Abbildung 33 (a) mit einer weißen Linie angedeutet ist. Abhängig von der Art und Dichte der Imperfektionen in oberflächennahen Bereichen ist je nach Streubedingung eine verschieden starke Änderung der Peakbreite detektierbar. Exemplarisch ist dies für eine In-Phase- und Gegenphase-Bedingung in Abbildung 33 (b) dargestellt. In einer In-Phase-Bedingung, in der die Streuung nicht sensitiv auf atomare Stufen ist, geht nur die Instrumentenfunktion selbst und damit das Auflösungsvermögen des Messsystems in die Halbwertsbreite ein. Dies wird anhand der unteren Messdaten verdeutlicht die bei einer Energie von 130 eV aufgenommen wurden. Die Halbwertsbreite beträgt hierbei 0.5 %SBZ ($100\%SBZ = 4\pi/\sqrt{3}a_{SiC}$). In einer Gegenphase-Bedingung, die exemplarisch durch die obere Kurve ($E_p = 155$ eV) repräsentiert wird, erkennt man eine deutliche Verbreiterung des (00)-Reflexes. Diese ist darauf zurückzuführen, dass die Peakform bei einer solchen Phasenbeziehung sensitiv auf Rauigkeitsinformationen ist, wie schon in den Grundlagen in Abschnitt 2.2.2 erläutert

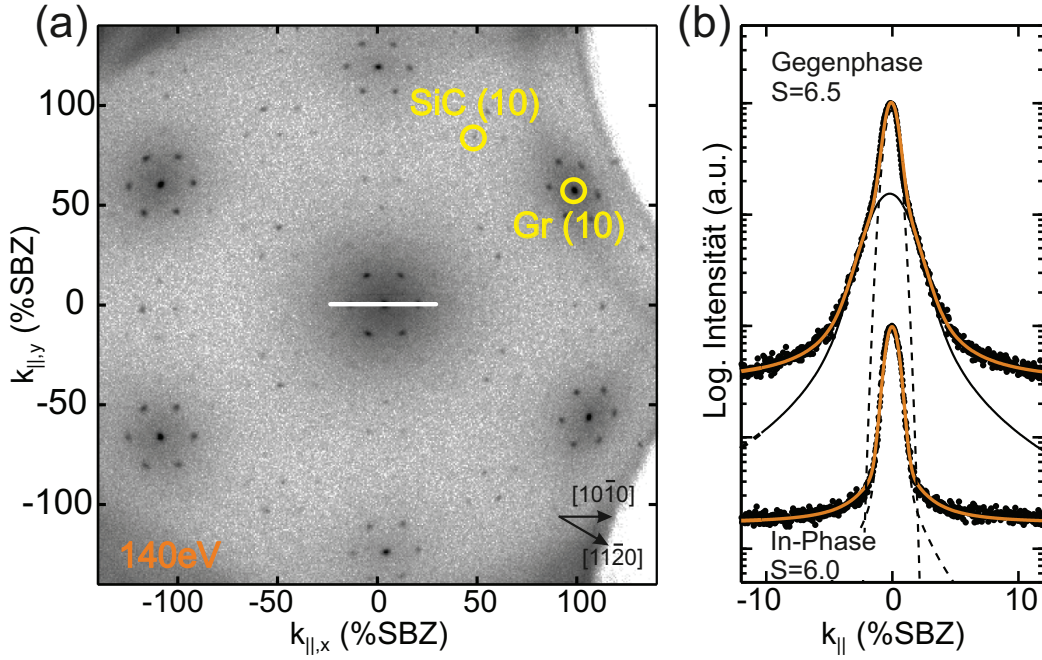


Abbildung 33: (a) Elektronen-Beugungsbild an einer Monolage Graphen ($E = 140$ eV). (b) Linienspektren entlang der in (a) eingezeichneten weißen Linie. Für eine Gegenphase-Bedingung ergibt sich eine deutliche Verbreiterung des Peaks im Vergleich zu einer In-Phase-Bedingung. Die quasi- (6×6) -Beugungsreflexe sind Folge der Wechselwirkung zwischen Substrat und Graphen. Im Detail ist die Entstehung der Quasizelle in Abschnitt 2.1.3 beschrieben.

wurde. Die angegebenen Streuphasen beziehen sich auf monoatomare Stufen. Zur systematischen Analyse wurden die einzelnen Linescans mit einer Gauß-Funktion für den zentralen Peak angefitet sowie mit einer Lorentz-Funktion, die die Peak-Schulter repräsentiert, die aufgrund von diffuser Elektronenstreuung entsteht. Im dargestellten Fall ergibt sich in der Gegenphase für diese Funktion eine Halbwertsbreite von 5%SBZ, was nach Gleichung (22) einer mittleren Terrassenbreite von circa 24 nm entspricht [79].

Um eine genauere Quantifizierung der lateralen- und vertikalen Rauigkeiten durchzuführen, erfolgten $H(S)$ - und $G(S)$ -Analysen der Daten. Somit werden die Messungen in der kinematischen Näherung interpretiert, bei der die Mehrfachstreuung von Elektronen im oberflächennahen Bereich vernachlässigt wird. Unter diesen Voraussetzungen trägt die Halbwertsbreite der Schulter in den Beugungsprofilen in Abhängigkeit von der Streuphase S Informationen über die mittlere Terrassenbreite Γ [39]. Eine derartige $H(S)$ -Analyse ist in Abbildung 34 (a) aufgezeigt. Der zusätzlich aufgeführte Winkel θ resultiert aus der Mosaizität der Oberfläche. Die Halbwertsbreite variiert bei einer Stufendichte von $1/\Gamma$ (innerhalb der Transferweite des Messsystems) mit einer Periodizität von

$$H(S) = \frac{4(1 - \cos(2\pi S))}{\Gamma} + \theta S, \quad (62)$$

wobei die Transferweite des verwendeten Geräts bei circa 120 nm liegt. Die Auswertung der Halbwertsbreiten über einen großen Energiebereich, die als Linie in Abbildung 34 (a) dargestellt sind, zeigt für eine Monolage Graphen einen Mosaikwinkel von 0.02° relativ zur Oberflächennormalen. Es ist möglich, dass dieser Winkel beim Polieren der Substratoberfläche entstanden ist oder aus Volumendefekten im Substrat selbst resultiert. Des Weiteren ergibt sich für die in Abbildung 34 exemplarisch dargestellte Graphenmonolage eine mittlere Terrassenbreite von 75 nm. Bei der Kalibration der Streuphasen wurde die beste Übereinstimmung zwischen dem in Gleichung 62 aufgezeigten Modell und den Messdaten für eine Stufenhöhe von $3.2 \text{ \AA}$ erreicht. Dieser Wert liegt nahe an der Stufenhöhe für Graphit mit $3.35 \text{ \AA}$ sowie dem mittels TEM [61] bestimmten Graphenlagenabstand von $3.3 \pm 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. Es ist möglich, dass der experimentell ermittelte geringere Lagenabstand aus der weiterhin bestehenden Wechselwirkung des Graphens mit dem Substrat beziehungsweise der Interfacelage resultiert. Wie aus anderen Arbeiten [80, 81] bekannt ist, überwächst das Graphen Stufenkanten des Substrates vollständig. Somit würde man keine Oszillation mit der Graphen-Phase erwarten, da sich der Graphenfilm wie ein Teppich über die Stufen legt. Da die Graphitisierung der Oberflächen jedoch zum einen unter UHV-Bedingungen durchgeführt wurde und zum anderen Heizzyklen mit bis zu 20 min Dauer verwendet wurden, ist davon auszugehen, dass aufgrund der anisotropen Desorption von Silizium an Defekten und Substratstufen auch Multilagengraphen vorhanden ist. Diese Wachstumseigenschaften unter UHV-Bedingungen werden auch durch LEEM-Messungen bestätigt [82, 69], wie aus Abbildung 34 (c) hervorgeht.

Die vertikale Rauigkeit des Films ergibt sich aus der sogenannten G(S)-Analyse. Hierbei wird das Verhältnis der integralen Intensität des zentralen Peaks in Abhängigkeit von der Gesamtintensität des (00)-Reflexes betrachtet. Die vertikale Rauigkeit ergibt sich aus

$$G(S) = p_0^2 + p_1^2 + 2p_0p_1 \cos(2\pi S) \quad . \quad (63)$$

Wie in den Grundlagen in Abschnitt **2.2.2.2** beschrieben, charakterisieren die Faktoren p_0 und p_1 die sichtbaren Anteile verschiedener Lagen in einem Zwei-Niveau-System. Abbildung 34 (b) zeigt dies für 1 ML Graphen, gewachsen unter UHV-Bedingungen auf einem H-geätzten Substrat. Das Verhalten dieser Kurve ist nur durch die vertikale Rauigkeit, einschließlich der Lagenrelaxation, bestimmt. Beispielsweise würde eine ideale Oberfläche ohne Defekte und Stufen einen Streuphasen unabhängigen Wert von $G(S) = 1$ ergeben. Im Gegensatz dazu erwartet man für eine sehr raue Oberfläche, zum Beispiel ein Zwei-Niveau-System, bei der die Flächen der Niveaus die gleiche Größe besitzen, dass $G(S)$ in einer Gegenphase-Bedingung vollständig verschwindet [39]. Unter Berücksichtigung dieser Eigenschaften ist anhand der G(S)-Analyse eine genaue Aussage über die vertikale Rauigkeit möglich.

Für die in Abbildung 34 (b) dargestellte Monolage Graphen ergibt sich eine vertikale Rauig-

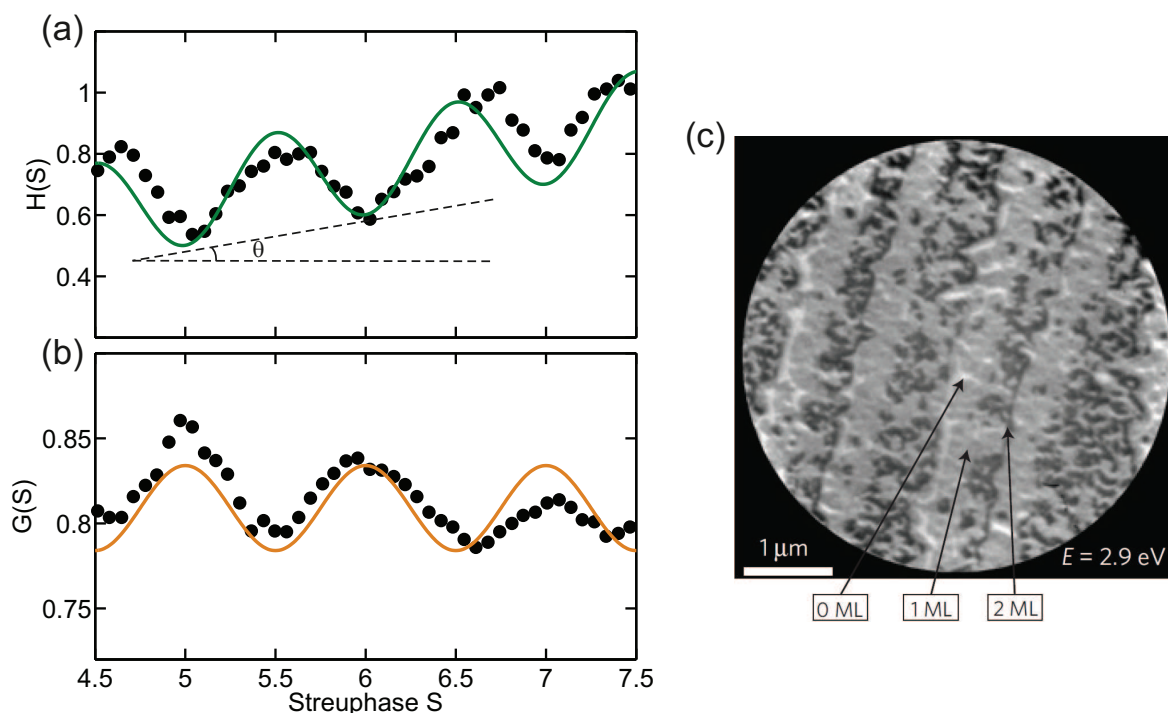


Abbildung 34: (a) Analyse der lateralen Rauigkeit $H(S)$ und (b) der vertikalen Rauigkeit $G(S)$ für 1 ML Graphen gewachsen auf einem in Wasserstoff-geätzten SiC(0001) Substrat. Die Streuphasen beziehen sich auf Grapheneinzelstufen. Die Linien geben jeweils den besten Fit an. Eine leichte Mosaizität der Oberfläche wird in (a) durch den Winkel θ berücksichtigt. (c) LEEM-Aufnahme (Abbildung aus [69]) von unter UHV-Bedingungen gewachsenem Graphen zeigt ein deutlich anisotropes Wachstum. Es ergeben sich neben der gewünschten Graphenmonolage Bereiche mit 0 ML beziehungsweise 2 ML.

keit von 4 Å. Im Vergleich zu einer unter Argonatmosphäre gewachsenen Graphenlage, bei der der RMS-Wert bei circa 0.2 Å [83] liegt, ist dieser Wert für eine unter UHV-Bedingungen gewachsenen Lage sehr hoch. Ein ähnlicherer Rauigkeitswert ergibt sich auch, wenn eine zweite Lage Graphen gewachsen wird. Hierbei zeigt sich lediglich eine Abweichung von 10% zum 1 ML System. Die Auswertungen der $G(S)$ -Kurven erfolgten jeweils nur mit einer Cosinus Funktion, was charakteristisch für ein Zwei-Niveau-System ist [39]. Dabei ergibt sich aus dem partiellen Vorhandensein eines Mehrlagen-Anteils und der damit verbundenen vergleichsweise hohen RMS-Rauigkeit eine gute Übereinstimmung mit LEEM-Messungen für unter UHV-Bedingungen gewachsenen Graphenschichten [82]. Die aus Abbildung 34 ersichtliche graduelle Dämpfung der $G(S)$ -Oszillationen für höhere Streuphasen kann durch eine Variation der Lagenabstände innerhalb dieser Hetero-Film-Strukturen [84] erklärt werden. Dies unterstützt auch die Aussage, dass während des Wachstums von Graphen auf SiC(0001) eine Relaxation der Lagenabstände erfolgt.

Die besten Übereinstimmungen mit den $H(S)$ - und $G(S)$ - Oszillationen ergeben sich unter Annahme einer Stufenhöhe, die dem einatomaren Lagenabstand von Graphen entspricht. Die vor dem Wachstum vorhandene Stufenkonzentration wird durch das Abscheiden des

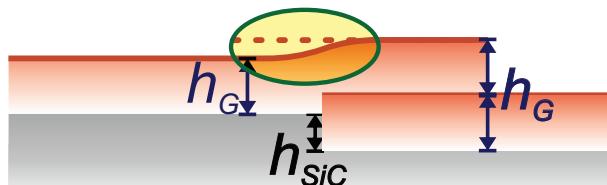


Abbildung 35: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses von Graphen unter UHV-Bedingungen. Durch bevorzugtes Wachstum von Graphen an den Stufenkanten des SiC, wird die unterhalb der Terrasse befindliche Lage von einer sich oberhalb ausbildenden Lage überwachsen. Dies bewirkt eine Änderung der messbaren Stufenhöhe.

Kohlenstoffs an der Oberfläche weiter reduziert. Dies kann dadurch interpretiert werden, dass die Stufen durch den Graphenfilm überwachsen werden, was auch aus STM-Messungen hervorgeht [80]. In Abbildung 35 ist dieser Prozess schematisch dargestellt. Wächst beispielsweise eine Lage Graphen, aufgrund der anisotropen Sublimation von Silizium an den Stufenkanten, erst unterhalb einer Terrasse und anschließend eine weitere Lage oberhalb dieser, so entsteht beim Überwachsen der Stufenkante durch die oberhalb befindliche Lage unterhalb eine Bilage. Da sich das Graphen teppichartig über die untere Lage ausbreitet [81], ist die Korrugation zur Monolage oberhalb der Terrasse kleiner als $0.7 \text{ \AA}$. Zusätzlich wächst das Graphen von unten nach oben. Also ist der oberste Graphenfilm kontinuierlich über Grenzen zwischen Mono- und Bilagen-Regionen gewachsen [85]. Hieraus ergibt sich eine Reduzierung der RMS-Rauigkeit mit steigender Lagenanzahl, bei gleichzeitiger Erhöhung der lateralen Rauigkeit.

In [80] ist beschrieben, dass Stufen bei der Graphitisierung teppichartig überwachsen werden, was auf die sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Demzufolge ist die Stufendichte innerhalb des Graphenfilms kleiner als die des Substrates selbst. Wie aber gezeigt werden kann, ist die Stufendichte vor dem Graphenwachstum maßgeblich für die Rauigkeit des Gesamtsystems verantwortlich. Um den Einfluss der Substratrauigkeit zu veranschaulichen, sind in Abbildung 36 exemplarisch die H(S)- und G(S)-Kurven für ein und zwei Monolagen Graphen dargestellt. Dabei sind die Kurven für Graphen, das auf einem vorher Wasserstoff-geätzten Substrat gewachsen wurde (vergleiche Abbildung 36 (a)) mit denen für ein Silizium-geätztes Substrat verglichen (siehe (b)). Es wird deutlich, dass die laterale Rauigkeit für das vorher trockengeätzte Substrat um den Faktor 2 größer ist, als für das H-geätzte. So ergibt sich aus dem in (b) dargestellten Fall für die laterale Rauigkeit der vorher Si-geätzten SiC(0001) Fläche eine mittlere Terrassenbreite von 40 nm . Wie in Abschnitt 4.3.2 gezeigt wird, hat diese Rauigkeit auch einen entscheidenden Einfluss auf die Lebenszeit der Plasmonen. Des Weiteren wird deutlich, dass durch das Wachstum eines Bilagen-Systems die vertikale Rauigkeit leicht reduziert und die laterale leicht erhöht wird (vergleiche Tabelle 1). Im Allgemeinen ist dieser Prozess jedoch zu vernachlässigen. Die relative laterale Rauigkeitsvergrößerung hängt dabei fast ausschließlich von der Me-

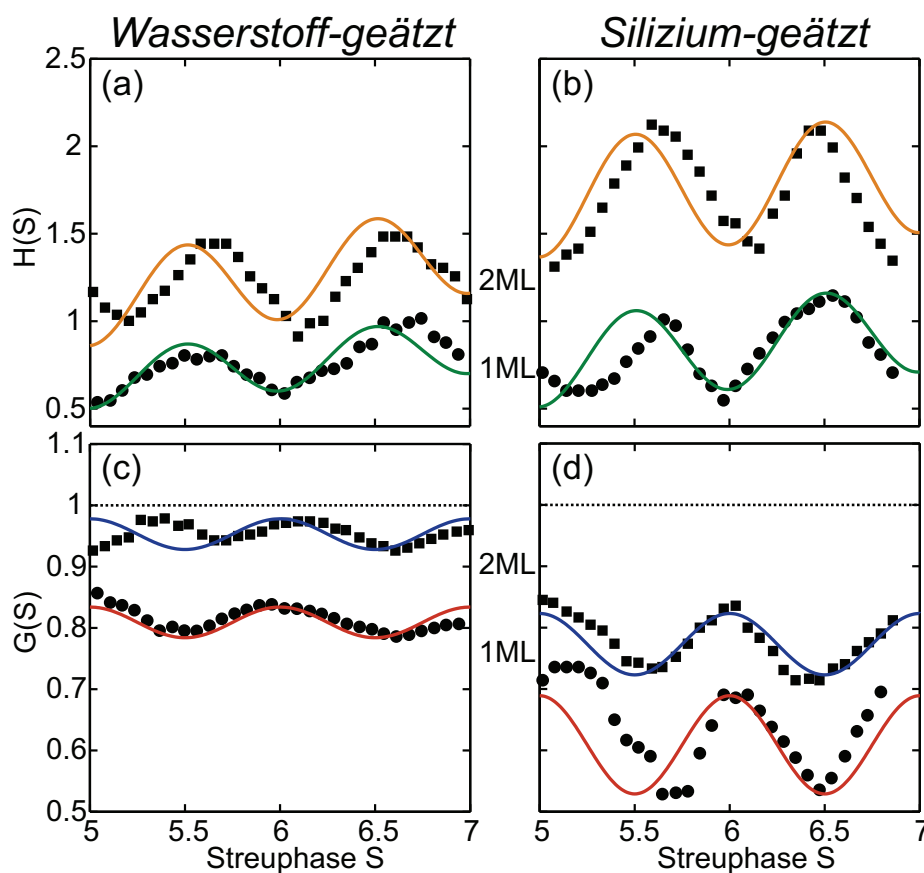


Abbildung 36: Vergleich von $H(S)$ (a, b) und $G(S)$ (c, d) Kurven von 1 ML (●) und 2 ML (■) Graphen unter Verwendung von H-geätzten (a, c) und Si-geätzten (b, d) SiC(0001) Proben. Die Linie repräsentieren jeweils den besten Fit an die experimentellen Daten.

thode ab, die verwendet wurde um das Oxid von der Substratoberfläche zu entfernen. Der anfängliche Mosaikwinkel wird durch das Wachstum von Graphenlagen auf den Si-geätzten Proben leicht vergrößert. Das heißt, dass durch den Hochtemperaturschritt während des Wasserstoffätzens, schon vor der Graphitisierung, Volumendefekte reduziert werden, die im Falle der Si-geätzten Flächen erst bei der Graphitisierung zum Tragen kommen.

Es kann also zusammenfassend ausgesagt werden, dass die Rauigkeit des Graphenfilms stark von der anfänglichen Rauigkeit des Substrates abhängt. Da die Si-geätzten Flächen von Anfang an eine höhere Stufendichte aufweisen, stehen auch mehr Defekte zur Verfügung, die eine anisotrope Sublimation von Silizium begünstigen. Somit ist hierbei der Anteil von Multilagengraphen höher als bei den H-geätzten Proben. Dieser Effekt ist auch direkt in den Amplituden der Oszillationen der $G(S)$ -Kurven zu beobachten (vergleiche Abbildung 36 (c) und (d)). Der Graphen-Bilagen-Anteil liegt für ein Si-geätztes Substrat bei annähernd 20%, wodurch sich eine vergleichsweise hohe vertikale Rauigkeit von 8 Å ergibt. Die durchgezogenen Linien repräsentieren dabei stets den besten Fit, bei dem jeweils nur eine bimo-

(a)	H(S)	Si-geätzt	H-geätzt
	1 ML	48 nm	78 nm
	2 ML	52 nm	81 nm

(b)	G(S)	Si-geätzt	H-geätzt
	1 ML	7.7 Å	4.4 Å
	2 ML	7.0 Å	4.3 Å

Tabelle 1: Laterale Rauigkeit (a) und vertikale Rauigkeit (b) der exemplarisch dargestellten Graphenschichten auf Si- bzw. H-geätzten SiC(0001) Substraten.

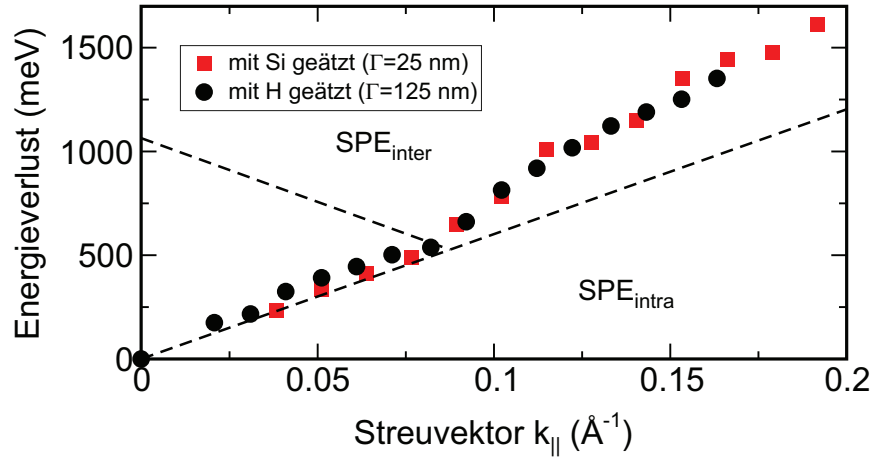


Abbildung 37: Plasmonendispersion in einer Monolage Graphen bei unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten. Hierbei ergibt sich keine Änderung der Dispersion, obwohl sich die mittlere Terrassenbreite um den Faktor 5 unterscheidet. $\text{SPE}_{\text{intra}}$ und $\text{SPE}_{\text{inter}}$ geben die Regime für Inter- beziehungsweise Intraband-Einzelelektronenanregungen an.

dale Lagen-Höhenverteilung angenommen wurde. Obwohl dieses Modell die Rauigkeiten eines geschlossenen Graphenfilms gut beschreibt, sind auch Abweichungen zu erkennen, wenn die Substratstufenrauigkeit und die Graphenlagenanzahl erhöht wird. Zudem ergab sich eine Verminderung der vertikalen Rauigkeit beim Wachstum von Multilagensystemen (vergleiche Tabelle 1). Dies ist anhand des in Abbildung 35 dargestellten Schemas zum Überwachsen von Stufen durch weitere Graphenlagen, wie schon weiter oben diskutiert, zu erklären. Im Vergleich zu anderen Systemen zeigt Graphen auf SiC(0001) eine geringe Oberflächenrauigkeit, jedoch hat die verbleibende einen entscheidenden Einfluss auf die Lebenszeit des Plasmons, wie im Folgenden diskutiert wird.

4.3.2 Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Plasmonenlebenszeit

Die Verlustenergie und die Halbwertsbreite der charakteristischen Verluste wurde systematisch für verschiedene k -Werte ermittelt, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Verhalten des 2D-Plasmons lag, da es signifikant für die elektronischen Eigenschaften des Graphens ist. Zur Ermittlung der benötigten Parameter zur Beschreibung der Verlustspektren wurde

das in 4.1 vorgestellte Fitmodell verwendet.

Abbildung 37 zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons für Substrate mit grundlegend verschiedener Stufendichte. Unter anderem ist die Dispersion für *Si-face* Graphen mit einer mittleren Terrassenbreite von 125 nm dargestellt, für das zunächst ein Wasserstoffätzen der SiC(0001) Oberfläche und eine spätere Graphitisierung in einer Argonatmosphäre erfolgte. Im Vergleich dazu ist eine unter UHV-Bedingungen im Fluss von Silizium trocken geätzte und anschließend graphitisierte Fläche dargestellt, die eine mittlere Terrassenbreite von nur 25 nm aufweist. Die angegebene mittlere Terrassenbreite der dargestellten Systeme wurde mit der in Abschnitt 4.3 beschriebenen H(S)-Analyse bestimmt. Hierbei ist anzumerken, dass aufgrund der begrenzten Transferweite der Messapparatur von circa 120 nm davon ausgegangen werden kann, dass die tatsächliche Stufendichte des unter Argonatmosphäre prozessierten Graphenfilms überschätzt wird. In strukturellen Untersuchungen, beispielsweise von Luxmi et al. [86], wurde nachgewiesen, dass durch die Prozessierung unter Argonatmosphäre Graphen in Domänen größer als 10 μm gewachsen werden kann. Auffällig ist beim Vergleich der Dispersionen, dass obwohl sich die laterale Rauigkeit der exemplarisch gezeigten Proben um den Faktor 5 unterscheiden, die Dispersion grundlegend gleich ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Bandstruktur selbst nicht durch Defekte beeinflusst wird, wodurch sich die gleichen Dispersionseigenschaften ergeben. In Übereinstimmung mit den in 4.1 angestellten Überlegungen zeigen sich die für Graphen/SiC(0001) typischen Abweichungen zu gewöhnlichen Plasmonendispersionen. Im langwelligen Limes bis zu einem Streuvektor von $k = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ verläuft die Dispersion annähernd linear. Für $k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ weicht diese von dem ursprünglichen Verhalten ab und ist zu höheren Energien hin verschoben. Die grundlegende Linearität der Dispersion bleibt allerdings auch für diese Impulswerte erhalten. Der Knick in der Dispersion ergibt sich für die Fläche mit einer mittleren Terrassenbreite von 25 nm sowie für die mit 125 nm unter gleichen Streubedingungen. Dadurch ist auszuschließen, dass der Dispersionsknick auf die Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist, was jedoch im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Shin et al. [87] steht, die einen Dispersionsknick nur für Multilagengraphen nicht jedoch für Monolagengraphen beobachteten. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist eine Interpretation des Knicks aufgrund des chemischen Potentials des untersuchten Graphens möglich. Da sich das Dispersionsverhalten, abhängig von der Defektkonzentration nicht ändert, ist somit davon auszugehen, dass die Dotierung des *Si-face* Graphens lediglich aus ungesättigten Bindungen am Interface resultiert. Der korrespondierende Fermi-Wellenvektor entspricht mit $k_F \approx 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ dabei dem, wie er auch schon in ARPES-Messungen sowie anderen Verlustspektroskopie-Studien [71] gefunden wurde. Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, ist die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons mit der des elektronischen Systems annähernd identisch, was aus der gleichen Steigung des Landau $\text{SPE}_{\text{intra}}$ Regimes und der Steigung der linearen Plasmonendispersion ersichtlich wird. Die Geschwindigkeit liegt in beiden Fällen bei circa $1 \times 10^6 \text{ ms}^{-1}$. Wie im Folgenden gezeigt wird, hat diese Eigenschaft,

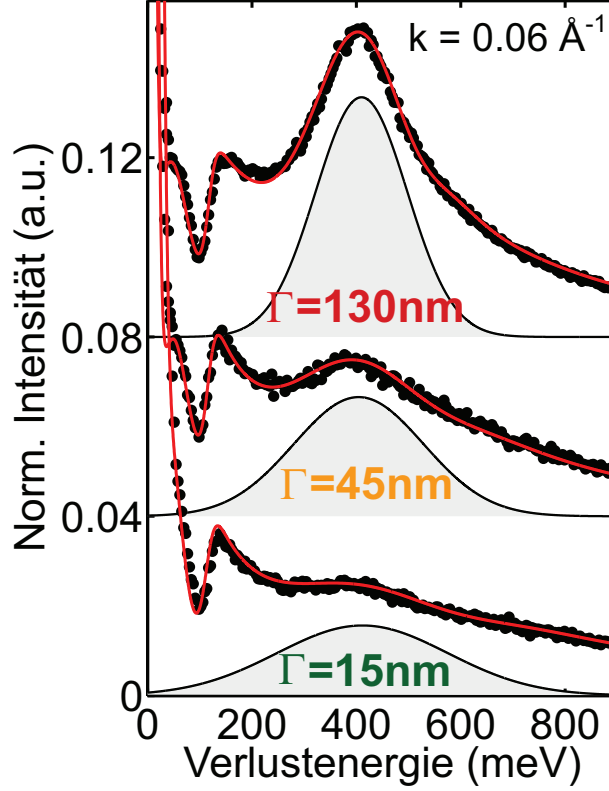


Abbildung 38: (a) Elektronenverlustspektren für einen parallelen Impuls von $k_{||} = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. Der Plasmonenverlust ist durch eine graue Schattierung hervorgehoben um die Verbreiterung des Signals mit sinkender mittlerer Terrassenbreite Γ zu verdeutlichen.

den eingehenden Überlegungen zur Wechselwirkung von Plasmonen mit Intrabandanregungen entsprechend (siehe Abschnitt 4.2), einen entscheidenden Einfluss auf die Lebenszeit der plasmonischen Anregung.

Obwohl die mittlere Terrassenbreite die Dispersion selbst nicht beeinflusst, scheint die große Halbwertsbreite der Verluste des 2D-Plasmons ein Charakteristikum für Graphen auf SiC(0001) zu sein [71]. Abbildung 38 (a) zeigt exemplarisch Verlustspektren für Graphen mit unterschiedlichen mittleren Terrassenbreiten zwischen 15 und 130 nm, gemessen für einen Streuvektor von $k = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$. Hierbei ist der Verlust durch kollektive Anregung des 2DEG zum einen klar von der ω_+ -Mode separiert, befindet sich zum anderen jedoch auch noch außerhalb des Landau Regimes für Interbandanregungen. Die dargestellten Verlustspektren wurden bei einer Primärenergie von 20 eV aufgenommen, da das Signal-Rausch-Verhältnis hierbei eine klare Identifizierung des Plasmonenverlustes zuließ. Der hervorgehobene grau schattierte Verlust entspricht dem 2D-Plasmon in Graphen/SiC(0001). Deutlich erkennbar ist, dass die Halbwertsbreite des Verlustes mit sinkender mittlerer Terrassenbreite zunimmt. Die Halbwertsbreite des elastischen Peaks ist in allen Fällen annähernd identisch und somit nicht maßgebend für die Verbreiterung des Plasmonenverlustes, wo-

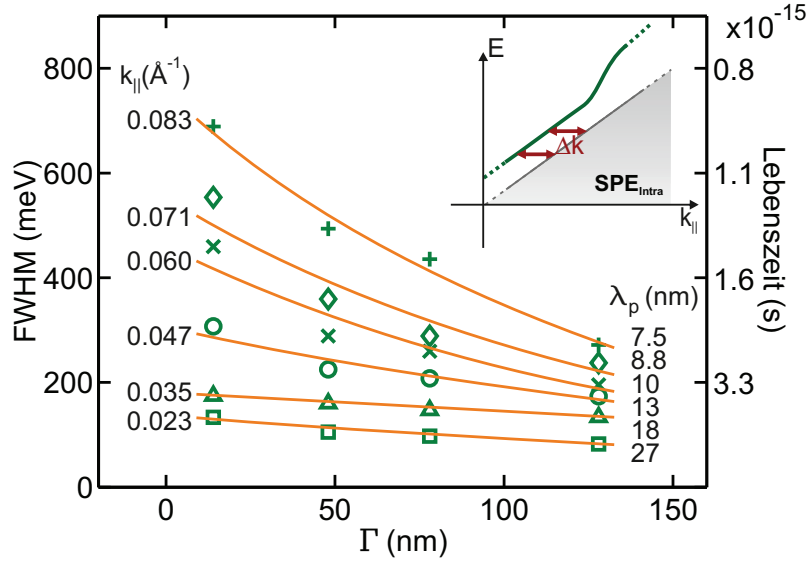


Abbildung 39: Halbwertsbreite und korrespondierende Lebenszeit $\tau = \hbar/\text{FWHM}$ des Plasmonenverlustes in Abhängigkeit von der mittleren Terrassenbreite Γ und der Plasmonenwellenlänge $\lambda_p = 2\pi/k_{||}$. Eingebettete Grafik: Schematische Darstellung der Plasmonendämpfung durch einen kleinen Impulsübertrag Δk , wie er durch unkorrelierte Defekte erfolgen kann.

durch ein möglicher Instrumenteneinfluss auszuschließen ist.

Im Folgenden sollen nun die Dispersionseigenschaften außerhalb des Landau Regimes, also für einem Streuvektor $k < 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ diskutiert werden. Für größere k -Werte ist die Anregung von Interbandübergängen energetisch bevorzugt, wie auch aus Abbildung 37 hervorgeht. Die Plasmonendispersion verläuft in diesem Fall nicht mehr nur parallel zum $\text{SPE}_{\text{intra}}$, sondern dringt direkt in das klassische $\text{SPE}_{\text{inter}}$ Landau Regime ein. Eine genauere Betrachtung dieses Impulsbereichs wird in Kapitel 4.4 durchgeführt.

Wie in Abbildung 38 anhand von Einzelspektren exemplarisch gezeigt, ergibt sich, abhängig von der mittleren Terrassenbreite, eine Veränderung der Plasmonenlebenszeit $\tau = \hbar/\text{FWHM}$. Eine systematische Analyse der Abhängigkeit der Plasmonenhalbwertsbreite von der Rauigkeit ist in Abbildung 39 für verschieden präparierte Substrate (Si-Ätzen, H-Ätzen) und unter unterschiedlichen Bedingungen (Argon, UHV) gewachsene Graphenfilme aufgezeigt. In dieser Abbildung ist die Halbwertsbreite (FWHM) für verschiedene Plasmonenwellenlängen λ_p in Abhängigkeit von der mittleren Terrassenbreite Γ aufgetragen, die sich für die aufgezeigten Proben um insgesamt eine Größenordnung unterscheiden. Die kleinste eindeutig identifizierbare Plasmonenwellenlänge, die nicht mit der ω_+ Mode überlagert ist, ist 27 nm. Bei der Darstellung der Halbwertsbreiten in Abbildung 39 wurde die instrumentelle Peakbreite (ca. 25 meV) abgezogen.

Aus dem Verhalten können zwei grundlegende Informationen gewonnen werden, die die Bedeutung von atomaren Stufen für plasmonische Anregungen verdeutlichen. Zum einen

erkennt man, dass die Halbwertsbreite des Plasmons für eine feste Plasmonenwellenlänge, ansteigt, wenn die mittlere Terrassenbreite sinkt. Hieraus ergibt sich, dass die Lebenszeit proportional zum Inversen der Stufenkonzentration ist. Also ist die Lebenszeit τ proportional zur mittleren Terrassenbreite Γ . Es lässt sich daher schlussfolgern, dass Stufen und Defekte die plasmonischen Anregungen effizient dämpfen. Zum anderen ergibt sich, dass sich die Halbwertsbreite mit sinkender Plasmonenwellenlänge vergrößert. Somit ist die Plasmonenlebenszeit proportional zur Plasmonenwellenlänge. Typisch für jedes Transportexperiment, das auch die Plasmonendispersionsmessung darstellt, ist, dass die Wahrscheinlichkeit für ein Streueignis steigt, wenn die Wellenlänge und die charakteristische Längenskala der Defekte in der gleichen Größenordnung liegen.

Die Halbwertsbreite des Plasmons in Graphen ist deutlich größer als in konventionellen 2D-Systemen mit parabolischer Bandstruktur. Die Analyse der Halbwertsbreiten hat gezeigt, dass schon vor dem Eindringen der Dispersion in das Landau Regime eine deutliche Verkürzung der Plasmonenlebenszeit zu beobachten ist. Obwohl Graphen ein hochkorreliertes System ist, kann hierdurch nicht die starke Dämpfung erklärt werden. In konventionellen zweidimensionalen Elektronengas-Systemen wie Ag/Si(111) ist die Verbreiterung des Plasmonenverlustes durch Austausch-Korrelation kleiner als 1% [88, 89]. Wie oben gezeigt wurde, ist die Gruppengeschwindigkeit der kollektiven plasmonischen Anregung und die der Einzelelektronenanregung im Bereich von $k = 0.03 - 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ annähernd gleich. In diesem Bereich können Plasmonen ohne Energiegewinn dissipieren. Es muss lediglich ein Impulsübertrag stattfinden, um eine Überführung in das $\text{SPE}_{\text{intra}}$ Regime durchzuführen und so das Plasmon effizient zu dämpfen. Dies wird in einer schematischen Darstellung dieses Prozesses verdeutlicht, die in der eingebetteten Grafik in Abbildung 39 gezeigt ist. Aufgrund der gleichen Gruppengeschwindigkeit des Plasmons und $\text{SPE}_{\text{intra}}$ Landau Regimes ist nur ein kleiner Impulsübertrag nötig, um einen Energieübertrag von der kollektiven auf eine Intraband-Einzelelektronenanregung zu erreichen. Als Impulsquelle eignen sich dabei sowohl Stufen, als auch unkorrelierte Defekte. Für die Probe mit der größten Stufendichte ($\Gamma = 10 \text{ nm}$), die hier untersucht wurde, ergibt sich eine Defektkonzentration von circa 2% einer Monolage, wodurch die Dispersion selbst jedoch nicht beeinflusst wird. Daher ist davon auszugehen, dass durch die Defekte und Stufen dispersionslose Zustände bereitgestellt werden. In konventionellen 2D-Systemen ist die Plasmonendispersion proportional zu $\sqrt{k}$ und das Landau Regime, aufgrund der Bandstruktur, proportional zu k^2 . Aus diesem Grund erfolgt eine effiziente Dämpfung des Plasmons außerhalb des Landau Regimes nur dann, wenn durch ein Streueignis sowohl Energie, als auch Impuls vermittelt werden. Daher ist die starke Dämpfung des Plasmons eine Eigenart des Graphens, die auf die Dispersion der kollektiven Anregung in Verbindung mit der linearen Dispersion der Bandstruktur in der Nähe des Dirac-Punktes zurückzuführen ist.

Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt gezeigt, dass die Dispersion unabhängig von

der Oberflächenbeschaffenheit ist. Die Halbwertsbreite des Plasmons ist hingegen stark von der Defektkonzentration abhängig. Die Lebenszeit der kollektiven Anregungen ist dabei proportional zur Stufendichte und der Plasmonenwellenlänge ($\tau \sim \lambda_p \cdot \Gamma$). Da die Plasmonendispersion im langwelligen Bereich annähernd linear ist und im Bereich der Messgenauigkeit mit der Gruppengeschwindigkeit der Bandstruktur übereinstimmt, bieten Stufen als Impulsquelle einen effizienten Dämpfungsmechanismus. Um Graphen beispielsweise in der Plasmonik zu verwenden, wird es eine Herausforderung sein Schichten zu präparieren, die eine extrem kleine Defektkonzentration besitzen um so langlebige Plasmonenzustände anregen zu können.

An dieser Stelle ist noch zu erwähnen, dass die Lebenszeiten des 2D-Plasmons unter Verwendung von $\tau = \hbar/\text{FWHM}$ deutlich unterschätzt werden. Dies ist dadurch zu belegen, dass die Propagationslängen für die entsprechend ermittelten Lebenszeiten zu gering sind, um ein Plasmon der entsprechenden Wellenlänge auszubilden. Betrachtet man beispielsweise eine Fläche mit einer mittleren Terrassenbreite von 125 nm und eine Plasmonenwellenlänge von 27 nm, so ergibt sich eine Lebenszeit von $\tau \approx 6.6 \times 10^{-15}$ s. Die Propagationslänge des Plasmons errechnet sich aus $l = v_g \tau$, mit der Gruppengeschwindigkeit $v_g = 1 \times 10^6$ m/s, für den diskutierten Fall zu 6.6 nm. Dies steht im Widerspruch zur beobachteten Plasmonenwellenlänge, die um den Faktor vier größer ist als die hier abgeschätzte Propagationslänge. Somit wäre ein kollektiver Zustand streng genommen nicht anzuregen. Es müssen somit in theoretischen Betrachtungen von Plasmonen weitere Faktoren berücksichtigt werden. Ein Szenario hierfür ist, dass nicht nur Plasmonen einer Wellenlänge λ_p angeregt werden, sondern auch davon abweichende Moden $\lambda_p \pm \Delta\lambda$. Hierdurch ergäbe sich die Verlustbreite nicht ausschließlich aufgrund von Dämpfung sondern zusätzlich aus Beiträgen von Plasmonen mit leicht unterschiedlicher Wellenlänge.

4.4 Dämpfung durch resonante Wechselwirkungen

Im diesem Abschnitt wird diskutiert, welche Auswirkung das Eintreten der Dispersion des 2D-Plasmons in das $\text{SPE}_{\text{inter}}$ hat. Im Bereich dieses Landau Regimes ist eine Anregung von Interbandübergängen und somit eine Wechselwirkung des Plasmons mit solchen ohne zusätzlichen Impulsübertrag energetisch möglich. Um eine genauere Vorstellung über die Mechanismen der Anregungen von Interbandübergängen zu bekommen, wird im Folgenden zunächst das Konzept schematisch diskutiert. Insbesondere sollen hierbei auch mögliche Wechselwirkungen des Plasmons mit Interband-Einzelelektronenanregungen erklärt werden. Anschließend erfolgt ein Vergleich dieser Konzepte mit experimentellen Erkenntnissen. Basierend darauf wird ein theoretisches Modell vorgestellt, das eine vollständige Beschreibung der Dispersion des 2D-Plasmons für Graphen/SiC(0001) ermöglicht.

Eine Interband-Einzelelektronenanregung ist auf verschiedene Arten darzustellen. Ent-

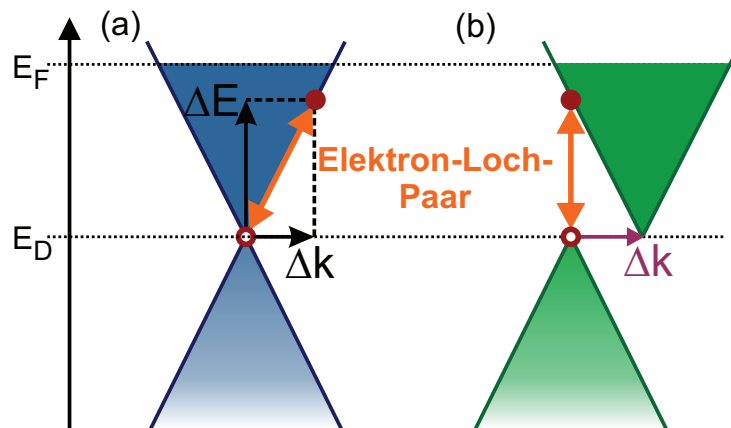


Abbildung 40: Schematische Darstellung einer Interband-Einzelelektronenanregung durch (a) Addition des Energie und Impulsvektor sowie (b) Verschiebung des Leitungsbandes relativ zum Valenzband um Δk . Hierbei ist der Übergang durch einen senkrechten Vektor beschreibbar.

scheidend für diesen Prozess ist die Erhaltung von Impuls und Energie. Wie in 40 (a) gezeigt ist, ergibt sich die Anregung dadurch, dass Einzelelektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. Die Anregung wird dabei durch die vektorielle Addition eines k -Vektors und des zu diesem orthogonalen Energievektors beschrieben. Eine äquivalente Beschreibung charakterisiert die Anregung dadurch, dass das Valenzband relativ zum Leitungsband um einen gewissen k -Wert Δk verschoben ist (vergleiche (b)). In diesem Fall wird die Einzelelektronenanregung durch einen senkrechten Energieübertrag von der Valenzbandkante in das Leitungsband beschrieben. Betrachtet man nun eine plasmonische Anregung, deren Impuls und Energie im gleichen Bereich wie eine mögliche Einzelelektronenanregung liegt, so ist es möglich, dass diese unter Bildung eines Elektronen-Loch-Paares gedämpft werden.

Si-face Graphen weist eine intrinsische Dotierung von circa 400 meV auf. Durch eine Anregung eines Elektronen-Loch-Paares vom Valenzband an das Fermi-Niveau ist es möglich, einen langlebigen Zustand zu erzeugen. Durch die Langlebigkeit dieser Anregung besteht die Möglichkeit, effizient mit dem Plasmon in Wechselwirkung zu treten. Im Folgenden soll daher diskutiert werden, inwiefern eine Einbeziehung eines resonanten Energietransfers bei E_F durch die Öffnung eines Interband Elektronen-Loch-Anregungskanal in das NFEG-Modell des Stern'schen Ansatzes nutzbar ist, um die signifikanten Eigenschaften der Plasmonendispersion theoretisch zu beschreiben. An einer solchen Anregung können sowohl Valenz- als auch Oberflächenzustände beteiligt sein. Eine weitere Möglichkeit hierfür besteht in Form von lokalisierten Zuständen, die sich aufgrund von Defekten im Interface bilden [90]. Das im folgenden behandelte Graphen auf SiC(0001) besitzt im betrachteten Energiebereich keine relevanten Oberflächenzustände [91], weshalb diese in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Hierbei wird lediglich ein intrinsischer Inter-

bandübergang diskutiert, der auf die endliche Füllung des Leitungsbandes zurückzuführen ist. Diese ist abhängig von der durch den ZGL hervorgerufenen Dotierung und kann bedingt durch Defekte im Interface lokal leicht variieren.

Eine Notwendigkeit für eine resonante Kopplung des kollektiven Zustands an eine Einzelelektronenanregung besteht darin, dass die Lebenszeit des Elektronen-Loch-Paares τ_{e-h} hoch genug ist, dass beide Typen in Wechselwirkung treten können. Für die plasmonischen Anregungen ergeben sich typische Lebenszeiten τ_p im Bereich von 1×10^{-15} s. Ein Elektronen-Loch Zustand muss daher eine ähnliche Lebenszeit aufweisen, was beispielsweise durch ein Exciton erfüllt wird. Speziell für *Si-face* Graphen, das eine Fermi-Energie von $E_F > E_D$ aufweist, ist dieser Resonanzeffekt schematisch in Abbildung 41 dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass für $k < k_F$ Intrabandanregungen energetisch begünstigt sind. Interbandanregungen weisen für diesen Fall nur eine kurze Lebenszeit auf, wodurch eine effiziente resonante Kopplung des Plasmons an diese nicht auftritt. Zur Anregung von langlebigen Interbandübergängen an das Fermi-Niveau ist in diesem Fall neben dem Übertrag von Energie ein Impulsübertrag nötig. Für $k < k_F$ werden somit lediglich Elektron-Loch-Paare erzeugt, die eine geringe Lebenszeit aufweisen und somit nicht resonant mit der kollektiven Anregung koppeln. Basierend auf den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.3 ist davon auszugehen, dass Intrabandanregungen in diesem Impulsbereich dominierend sind. Allerdings tragen Interbandübergänge auch in diesem Bereich zum Dispersionsverhalten bei, wie später noch gezeigt wird. Für $k > k_F$ ergeben sich ebenfalls keine langlebigen Elektronen-Loch Zustände, da eine Anregung oberhalb des Fermi-Niveaus erfolgt. Somit ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung der kollektiven Anregungen mit diesen Elektronen-Loch-Paaren innerhalb der Lebenszeit nicht gegeben. Erhöhte Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten treten jedoch für den Fall auf, dass eine Anregung direkt vom Valenzband in die Nähe des Fermi-Niveaus erfolgt, da hier die Möglichkeit besteht langlebige Elektronen-Loch-Zustände zu generieren. Ein Szenario zur vollständigen Beschreibung der Plasmonendispersion für epitaktisches Graphen/SiC(0001) besteht darin lebenszeitabhängige Wechselwirkungen von Quasiteilchen in den Berechnungen der Dispersion zu berücksichtigen. Dies wird im folgenden Abschnitt gezeigt. Ein erster Beweis, dass das Dispersionsverhalten des 2D-Plasmons maßgeblich vom chemischen Potential beeinflusst wird, erfolgt in Abschnitt 4.4.2 in dem die Dispersion für *Si-face* Graphen diskutiert wird, bei dem das chemische Potential durch das Aufbringen von F4-TCNQ vermindert wurde.

4.4.1 Formalismen zur Beschreibung der 2D-Plasmonendispersion

Zur genaueren Untersuchung der Dispersion des 2D-Plasmons und insbesondere des für *Si-face* Graphen charakteristischen Knicks wurde ein H-geätztes 6H-SiC(0001) Substrat verwendet, das ex-situ unter 1 bar Argonatmosphäre graphitisiert wurde. Wie in 4.2 ge-

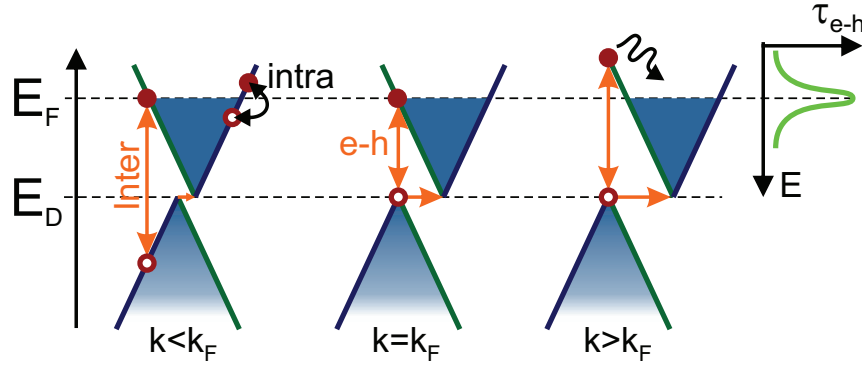


Abbildung 41: Schematische Darstellung von Einzelelektronenanregungen für intrinsisch n-dotiertes Graphen/SiC(0001). Für $k < k_F$ sind energetisch Intrabandanregungen favorisiert. Für Impuls- und Energiewerte bei denen Anregungen direkt an das Fermi-Niveau möglich sind ($k = k_F$) besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge. Für $k > k_F$ entstehen nur kurzlebige Zustände, die eine resonante Kopplung des Plasmons an ein Elektronen-Loch-Paar (e-h) nicht möglich machen.

zeigt wurde, geht im interessanten k -Bereich ($k \approx 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) ein Großteil der Dämpfung des Plasmons von Stufen und Defekten aus. Durch das gewählte Verfahren zur Graphitierung ist davon auszugehen, dass die Oberfläche annähernd homogen mit 1 ML Graphen bedeckt ist. Hwang et al. [92] zeigten in RPA-Berechnungen, dass ein vergleichbarer Knick in der Dispersion durch die Wechselwirkungen von Plasmonen in Multilagraphen zu Stande kommt. Hierbei spalten sich die Dispersion für Bilagraphen in zwei Dispersionsäste dadurch auf, dass sich die Plasmonen in den einzelnen Graphenlagen gleichphasig beziehungsweise gegenphasig überlagern. Im Bereich des Fermi-Niveaus liegt das spektrale Gewicht hauptsächlich im höherenergetischen Dispersionszweig, wodurch sich experimentell hauptsächlich der obere Zweig in der Nähe von E_F messen ließe. Ein ähnlicher Knick in der Dispersion wäre die Folge. Multilagraphen ist jedoch, aufgrund der Wachstumsbedingungen, als Ursache des Knicks auszuschließen. Dieser Effekt ist auch dadurch auszuschließen, dass die Dispersion nahezu unabhängig von der Bedeckung ist (vergleiche Kapitel 4) und insbesondere der Knick stets bei gleichem k -Wert für unterschiedliche Bedeckungen auftritt. Ebenso ist der Einfluss von Rauigkeit, die nach Shin et al. [87] für den Knick in der Dispersion verantwortlich ist, dadurch zu vernachlässigen, dass unter Argonatmosphäre gewachsene epitaktische Graphenlagen eine hohe Oberflächenqualität aufweisen [86]. Ein weiteres Gegenargument für die Annahmen von Shin et al. wird in Abschnitt 5.1 präsentiert, in dem das Dispersionsverhalten für eine quasi freistehende Graphenmonolage diskutiert wird. Hierbei ergibt sich ebenfalls ein Knick in der Dispersion. Anhand von SEM-Studien wird jedoch gezeigt, dass die Bedeckung der Oberfläche mit Graphen homogen ist und sich insbesondere an den Substratstufenkanten keine Multilagenartefakte ergeben. Im Gegensatz dazu weist die Dispersion für Graphen, das auf der kohlenstoffterminierten Fläche des SiC gewachsen wurde, keinen Knick auf (siehe Abschnitt 5.2). In SEM-Messungen wird für dieses System jedoch eine hohe Oberflächenrauigkeit und insbesondere das Wachstum

von Multilagengraphen nachgewiesen.

Im Folgenden wird gezeigt, dass eine Möglichkeit, die gesamte Dispersion zu beschreiben, darin besteht, eine erhöhte Wechselwirkungswahrscheinlichkeit des Plasmons mit Elektronen-Loch-Paaren, die an das Fermi-Niveau angeregt werden, zu berücksichtigen. Hierzu wurde das Drude-Modell der dielektrischen Funktion unter Verwendung einer streuvektorabhängigen Dämpfung modifiziert. Es ergibt sich eine dämpfungsabhängige dielektrische Funktion der Form

$$\epsilon(k) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega [\omega + i\gamma(k)]} . \quad (64)$$

Zur Berechnung der Plasmonenwellenlänge ω_p wird das Modell des NFEG nach Gleichung (61) verwendet und zudem für $\gamma(k)$ ein Resonanzeffekt durch Öffnung eines $\text{SPE}_{\text{inter}}$ Verlustkanals angenommen. Hieraus ergibt sich eine impulsabhängige Dissipation $\gamma(k)$ für die Plasmonen. Die Plasmonendispersion selbst wird aus der Verlustfunktion $\Im(-1/\epsilon)$ berechnet.

Die beste Approximation der Dispersion innerhalb dieses Modells ist in Abbildung 42 (a) gezeigt (grüne Linie). Diese ergibt sich unter Verwendung einer dynamischen Dämpfung in Verbindung mit dem ebenfalls dargestellten Stern'schen Ansatz $\hbar\omega_{\text{Stern},\gamma \rightarrow 0}$ für den ungedämpften Fall. Die gezeigte Dispersion $\hbar\omega_{\text{Stern},\gamma \rightarrow 0}$ ergibt sich entsprechend aus Gleichung (61), in der eine Dämpfung des Plasmons durch intrinsische beziehungsweise extrinsische Effekte nicht berücksichtigt ist. Zur Beschreibung des Resonanzeffektes wurde die in Abbildung 42 (b) dargestellte impulsabhängige Dämpfung verwendet. Dabei wird deutlich, dass die effektive Dämpfung $\gamma(k)$ aus zwei Beiträgen besteht. Zum einen trägt ein nicht-resonanter Anteil bei, der Intrabandanregungen beziehungsweise strukturelle Imperfektionen berücksichtigt. Diese wurden zunächst nur qualitativ in 4.3 betrachtet und können durch das Modell quantifiziert werden. Dabei ergibt sich ein linearer Anstieg der Dämpfung mit dem Impuls. Der entscheidende Anteil für die Anregung von Elektronen-Loch-Paaren ist der resonante, der ein ausgeprägtes Maximum in Nähe von k_F aufweist. Die Asymmetrie der Gesamtdämpfung zeigt unter anderem, dass Intrabandanregungen selbst für kleine Energien zum dynamischen Verlustkanal beitragen. Im Gegenzug tragen im langwelligen Bereich auch Interbandanregungen bei, die jedoch schwächer ausgeprägt als in der Nähe von k_F sind, da hier aufgrund der limitierten Lebenszeit der Übergänge keine resonante Kopplung stattfindet.

Ein entsprechendes Dämpfungsmaximum ist auch in den experimentellen Daten für die FWHM zu beobachten. Wie in Abbildung 42 (c) zu sehen ist, steigt die Halbwertsbreite bei $k = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ stark an, erreicht ein lokales Maximum bei $k = 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ und fällt für größere Impulse wieder leicht ab. Im Vergleich zum Modell ist die Auswirkung der resonanten Kopplung des Plasmonen an ein Elektron-Loch-Paar jedoch experimentell nicht so

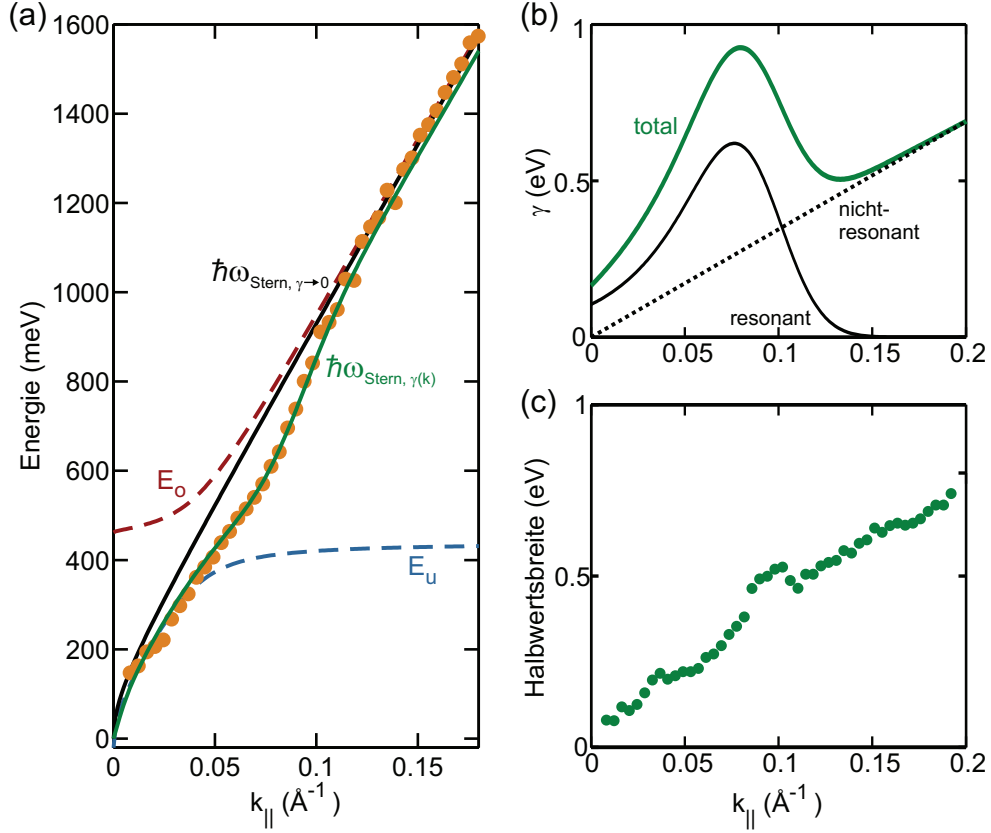


Abbildung 42: (a) Approximation der Plasmonendispersion unter Verwendung eines NFEG-Modells, das um einen impulsabhängigen Dämpfungsterm erweitert wurde ($\hbar\omega_{\text{Stern},\gamma(k)}$, grüne Linie) sowie unter Berücksichtigung der resonante Kopplung von Plasmonen und langlebiger Elektronen-Loch-Paaren (E_u und E_o , $2\Delta = 100$ meV). Für $\Delta = 0$ beziehungsweise $\gamma(k) \rightarrow 0$ ergibt sich eine theoretische Dispersion entsprechend der schwarzen Linie. (b) k -abhängiger Dämpfungsterm $\gamma(k)$, der bei der Kalkulation den besten Fit ergab, und durch einen resonanten und einen nicht-resonanten Beitrag modelliert wurde. (c) Die Halbwertsbreite der experimentellen Daten zeigt qualitativ eine Übereinstimmung mit der in (b) aufgeführten effektiven Dämpfung.

stark ausgeprägt. Mögliche Begründungen für diese Diskrepanz ergeben sich unter anderem aus der endlichen k -Auflösung der Messapparatur sowie der Tatsache, dass simultane Anregungen wie zum Beispiel Phononen in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt wurden.

Auffällig ist, dass die beitragenden Anregungen experimentell nicht separiert voneinander beobachtbar sind. Ein solcher Effekt wurde von Liu et al. [73] für die Kopplung des Plasmons an phononische Anregungen berichtet und geht auch aus Berechnungen in der Random Phase Approximation hervor [74]. Eine leichte Inhomogenität durch die Plasmon-Phonon-Wechselwirkung ist auch in der in Abbildung 42 (a) gezeigten Dispersion für eine Plasmonenenergie von circa 180 meV zu beobachten. Dementsprechend ergibt sich in den in (c) dargestellten Halbwertsbreiten bei etwa $k = 0.03 \text{\AA}^{-1}$ ein schwach ausgeprägtes Ma-

ximum, dass auf diese Kopplung zurückzuführen ist. Im Fall der Wechselwirkung des Plasmons mit einem langlebigen Elektronen-Loch-Paar ist bedingt durch die große Halbwertsbreite des experimentell beobachtbaren Gesamtverlustes, die im Bereich der Resonanz circa 500 meV beträgt, ein Überlappen beider Verlustbeiträge wahrscheinlich. Besteht zudem nur eine, im Vergleich zu Halbwertsbreite, geringe energetische Separation der Einzelpeaks, so ist eine Trennung beider Anregungen nicht möglich. Zur Abschätzung der Energiedifferenz beider Anregungen im Bereich des Knicks, wird im Folgenden ein Zwei-Oszillator-Modells betrachtet.

Die Energieaufspaltung beziehungsweise die Wechselwirkungsenergie wird durch die Berechnung der Zustände zweier gekoppelter Oszillatoren approximiert. Hierzu werden die Plasmonen und Elektronen-Loch-Paare als Oszillatoren betrachtet, die über eine Kopplung miteinander wechselwirken. Um den Knick in der Dispersion und somit einen Resonanzeffekt in diesem Modell zu realisieren, müssen die Lebenszeiten beider Oszillatoren bei k_F in der gleichen Größenordnung liegen. Dabei ergeben sich ein oberer und unterer Ast (E_o und E_u). Die vollständige Dispersion wird aus der entsprechenden Superposition beider Anteile ermittelt, die sich aus

$$E_{o,u}(k) = \frac{1}{2} \cdot \left((E_{pl}(k) + E_0) \pm \sqrt{(2\Delta)^2 + (E_{pl} - E_0)^2} \right) \quad (65)$$

berechnen lässt [93, 94]. Der Parameter E_{pl} repräsentiert dabei die nicht-wechselwirkende Plasmonenmode sowie E_0 die Energie des Elektronen-Loch-Paares. Für die impulsabhängige Plasmonenenergie wurde der berechnete Verlauf im NFEG für $\gamma \rightarrow 0$ angenommen. Wie weiter oben gezeigt, beschreibt das NFEG-Modell, ohne die Berücksichtigung der Wechselwirkung mit anderen Quasiteilchen, die Dispersion im kurzwelligen Bereich sehr gut. Die Energie des Elektronen-Loch-Paares wurde entsprechend der vorher angestellten Überlegungen zur resonanten Kopplung gleich der Fermi-Energie gewählt, da diese der kleinsten Energie entspricht, bei der langlebige Interbandanregungen ohne zusätzlichen Impulsübertrag möglich sind. Die Stärke der Wechselwirkung ergibt sich aus dem Parameter Δ . Die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem in Gleichung (65) beschriebenen Formalismus ergab sich für eine Wechselwirkungsenergie von $2\Delta = 100$ meV. Ein Wert in gleicher Größenordnung ist auch für den gekoppelten Zustand des Plasmarons zu beobachten. Dies stellt eine Wechselwirkung von Lochzuständen mit Plasmonen dar, die in ARPES-Experimenten für Graphen nachgewiesen wurde [95]. In Abbildung 42 (a) ist die Dispersion der Einzeläste E_o und E_u gezeigt. Wie oben diskutiert, sind experimentell außerhalb des Knick-Bereichs keine dispergierenden Zustände ermittelt worden. Dieser Effekt ist auf die starke Dämpfung der Verluste zurückzuführen, wodurch in den Verlustspektren lediglich ein kontinuierlicher Übergang vom unteren in den oberen Ast zu beobachten ist.

4.4.2 Änderung des chemischen Potentials durch F4-TCNQ

Wie gezeigt wurde, ist ein Einfluss der intrinsischen Dotierung des Graphen/SiC(0001) als Ursache für den Dispersionsknick wahrscheinlich. Um diese Vermutung zu belegen wurde die Oberfläche mit Tetrafluoro-Tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ) bedampft, um die Dotierung zu minimieren. Dieses Molekül wird unter anderem als Akzeptor in organischen LED's eingesetzt [96] und zeichnet sich durch eine hohe Elektronenaffinität ($E_A = 5.24$ eV) [97] aus. Wie von Coletti et al. [98] gezeigt wurde kann durch Aufbringen einer 0.8 nm dicken Molekülschicht, was etwa 1 ML entspricht, die intrinsische Elektronendotierung des Graphens vollständig kompensiert und so das Fermi-Niveau direkt an den Dirac-Punkt gebracht werden. Da hierfür eine vollständige Molekül-Monolage notwendig ist und der Ladungsträgertransfer an der Grenzfläche von Graphen und F4-TCNQ stattfindet, werden durch Aufbringen weiterer organischer Komplexe keine zusätzlichen Löcher injiziert [99].

Um die Auswirkungen einer positiven Nachdotierung genauer zu untersuchen wurde eine etwa 0.1 ML dicke Schicht F4-TCNQ bei 300 K auf das Graphen aufgedampft, wodurch die Ladungsträgerdichte und somit das Fermi-Niveau energetisch unterhalb den intrinsischen Wert gebracht wird. Abbildung 43 (a) zeigt eine Sequenz von Verlustspektren vor und nach dem Aufbringen der organischen Komplexe. Hierbei sind zwei grundlegende Effekte deutlich zu erkennen. Zum einen vergrößert sich die Halbwertsbreite der Plasmonenverlust-Peaks nach der Dotierung (grüne Peaks) gegenüber denen der reinen Fläche (orange Peaks). Zum anderen ist zu erkennen, dass eine energetische Verschiebung des Plasmonenverlustes hin zu größeren Energien nach dem Aufbringen der Moleküle eintritt. Eine genauere Untersuchung der gesamten Dispersion (vergleiche Abbildung 43 (b)) belegt dieses. Hieraus wird ersichtlich, dass sich die Dispersion im kurzwelligen Bereich oberhalb des Knicks nur geringfügig ändert. Im Bereich des Knicks ist jedoch eine deutliche Blauverschiebung der Plasmonenenergie zu erkennen. Eine quantitative Aussage über die Lage des Knicks nach der Adsorption der Moleküle durch Vergleich der experimentellen Daten mit dem erweiterten Stern'schen Ansatz ist hier allerdings nicht möglich, da aufgrund der hohen Peakbreite die Energie des Plasmon für $k < 0.025 \text{ \AA}^{-1}$ nicht bestimmbar war. Eine Abschätzung ist jedoch anhand des Verlaufs der Halbwertsbreite des Plasmonenverlustes möglich. Dabei ist zu erkennen, dass das Resonanzmaximum durch die Dotierung mit F4-TCNQ hin zu einem niedrigeren k Wert verschoben wurde, der sich zu $0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt. Dies entspricht einer Fermi-Energie von 300 meV. Zudem ist in guter Übereinstimmung mit den Überlegungen zum Einfluss von Defekten auf die Plasmonenlebenszeit (siehe Abschnitt 4.3) neben der Verschiebung der Resonanz in der Halbwertsbreite auch ein genereller Anstieg dieser zu verzeichnen. Im Vergleich zur reinen Fläche ergibt sich für das dotierte System eine um circa 250 meV größere Halbwertsbreite, die dadurch zu begründen ist, dass die aufgebrauchten Moleküle als zusätzliche Streuzentren fungieren, wodurch die Lebenszeit der Plasmonen verkleinert wird. Die daraus resultierende Peakverbreiterung hat zur Folge, dass die Be-

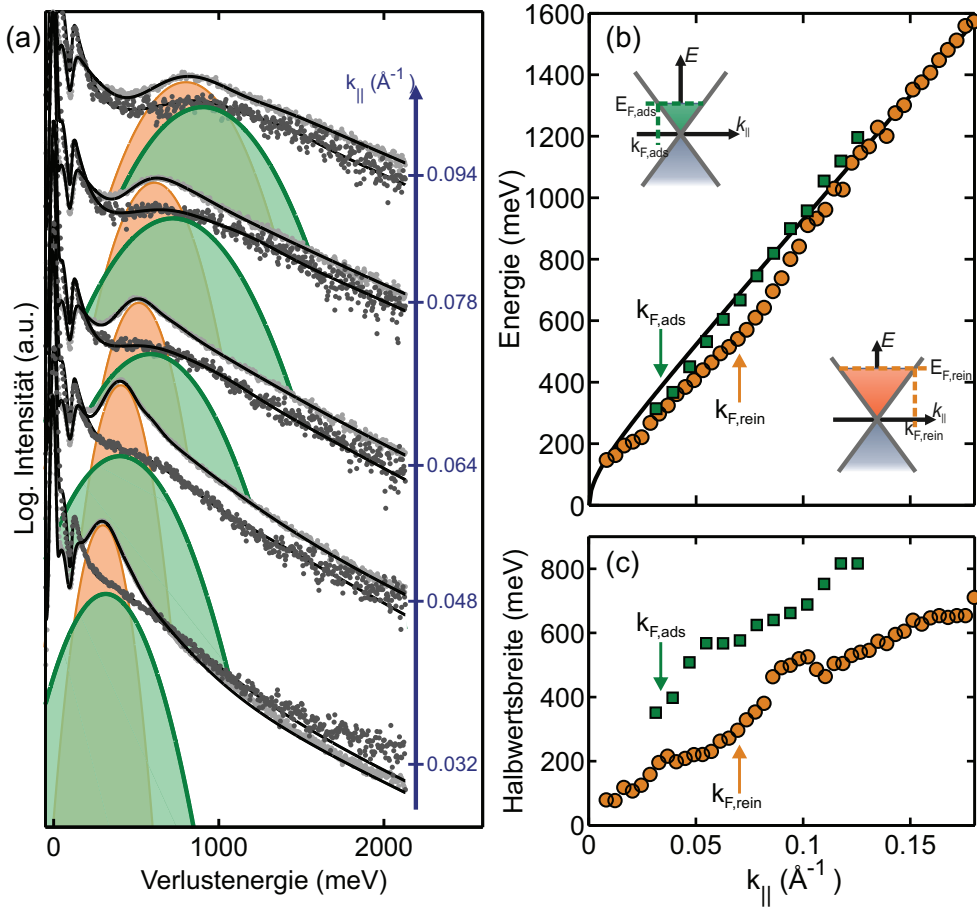


Abbildung 43: (a) Vergleich von Einzelspektren für verschiedene Impulsüberträge vor und nach dem Aufbringen von F4-TCNQ. Der Plasmonenverlust ist durch orange Gauß-Peaks für die reine Fläche und grün schattierte Peaks für die Fläche nach der Adsorption von F4-TCNQ hervorgehoben. (b) Plasmonendispersion der reinen Fläche (orange Kreise) und nach der Adsorption von F4-TCNQ (grüne Quadrate), sowie der Approximation durch das NFEF-Modell (schwarze Linie). (c) Die Halbwertsbreite wird durch die zusätzlichen Streuzentren (F4-TCNQ) an der Oberfläche grundlegend vergrößert. Entscheidend ist die Verschiebung der Resonanz, die auf eine geringere Fermi-Energie hindeutet.

stimmung des exakten Lage des Knicks noch weiter erschwert wird.

Auffällig ist, dass die Steigung der Dispersion unverändert ist, obwohl die Ladungsträgerdichte bei E_F durch das Aufbringen von F4-TCNQ auf circa $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ reduziert wurde, wie aus der Verschiebung des Maximums in den Halbwertsbreiten ersichtlich ist. Eine genauere Untersuchung dieses Effekts, erfolgt durch den Vergleich von Graphen auf unterschiedlichen Substraten und mit unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen in Kapitel 8.

4.5 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass durch eine genauere Analyse des Knicks und seiner Ursachen, sowie einer genaueren Betrachtung der kollektiven Anregungen und ihren Dämpfungsmechanismen eine Erklärung des Dispersionsverhaltens durch eine Erweiterung des NFEG-Modells möglich ist. Hierbei ergeben sich ultra kurze Dynamikeffekte, die eine Lebenszeit in der Größenordnung $\tau = 10^{-15}$ s aufweisen. Es wurde im Rahmen der Untersuchung der Dämpfungsmechanismen gezeigt, dass durch einen geringen Impulsübertrag, ausgehend von Stufen und strukturelle Imperfektionen, Intrabandanregungen signifikant zur Dämpfung des 2D-Plasmons beitragen. Für eine endliche Elektronenfüllung des Leitungsband ergibt sich, neben fundamentalen Interbandanregungen, auch die Möglichkeit einer resonanten Kopplung von Plasmonen und langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen, die vom Valenzband an das Fermi-Niveau angeregt werden. Bedingt durch diese resonante Kopplung besteht ein zusätzlicher Dämpfungsmechanismus. Ein erster Beweis, dass die Überlegungen zur resonanten Kopplung ein vielversprechendes Szenario zur Beschreibung des Knicks darstellen, wurde anhand der Dotierung von *Si-face* Graphen mit F4-TCNQ erbracht. Im Folgenden werden zur Fundierung des Modells Graphenschichten auf SiC untersucht, die unterschiedliche Bindung an das Substrat und somit ein geändertes chemisches Potential aufweisen.

5 Einfluss des Interfaces

In diesem Kapitel soll der Einfluss des ZGL zwischen dem Substrat und der Graphenlage genauer untersucht werden. Zunächst erfolgt hierfür in **5.1** eine Analyse des Verhaltens einer Interfacelage, die auf SiC(0001) unter Argonatmosphäre gewachsen und anschließend mittels Wasserstoff-Interkalation vom Substrat entkoppelt wurde. Dies führt zu einer quasi freistehenden Graphenlage die nicht mehr an das unterliegende SiC gebunden ist. Zum Vergleich wird in **5.2** Graphen untersucht, das auf der kohlenstoffterminierten Seite des Substrates gewachsen wurde. Hierbei erfolgt schon in der ersten Lage ein direktes Graphenwachstum ohne vorherige Ausbildung eines Interfaces.

5.1 Quasi freistehendes Graphen durch H-Interkalation

Wie in Abschnitt **4.4.2** gezeigt wurde, kann die intrinsische n-Dotierung von epitaktischem Graphen auf SiC(0001) durch das Nachdotieren mit F4-TCNQ reduziert beziehungsweise komplett unterdrückt werden. Im Folgenden soll nun untersucht werden wie sich eine direkte Entkopplung des ZGL auswirkt. Durch die Bindung von 33% der in dieser Lage befindlichen Kohlenstoffatome (vergleiche Abschnitt **3.2**) an das Substrat wird verhindert, dass sich hierbei die für Graphen typischen linearen π -Bänder ausbilden. Somit liegt die Interfacelage zwar in einer graphenähnlichen, sp^2 -hybridisierten Bienenwabenstruktur vor, ist aber durch ihre Bindung an das Substrat elektronisch inaktiv [100].

Durch Tempern der Proben in molekularem Wasserstoff bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 600-1000°C segregiert der Wasserstoff zwischen die Interfacelage und das Substrat. Hier bricht dieser die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Siliziumatomen auf und sättigt gleichzeitig die entstehenden offenen Bindungen ab. Als Konsequenz wird die Interfacelage angehoben und vom SiC entkoppelt [56]. Schematisch ist die Interkalation des ZGL in Abbildung 44 (a) dargestellt.

In ARPES-Messungen wurde nachgewiesen, dass durch die Wasserstoff-Interkalation des *Buffer-Layers* eine elektronisch aktive Graphenschicht erzeugt wird [56]. Durch den Entkopplungsprozess bilden sich hierbei die charakteristischen linear dispergierenden π -Bänder aus. Im Gegensatz zu 1 ML Graphen, die epitaktisch auf dem ZGL gewachsen wurde, weist dieses System nach einem zusätzlichen Tempersschritt keine Dotierung auf. Ohne erneutes Tempern der Proben unter Abwesenheit von Wasserstoff ist hier allerdings eine p-Dotierung festzustellen. Diese liegt in Bereichen zwischen 100 meV [100] und 350 meV [101], wie aus Abbildung 44 (b) und (c) ersichtlich wird. Für die Ursache der p-Dotierung in diesem System werden aktuell verschiedene Szenarien diskutiert. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass die Dotierung aus chemisorbiertem Wasserstoff an der Graphen Oberfläche resultiert. Aktuelle Betrachtungen beziehen sich auf eine intrinsische spontane Polarisation des

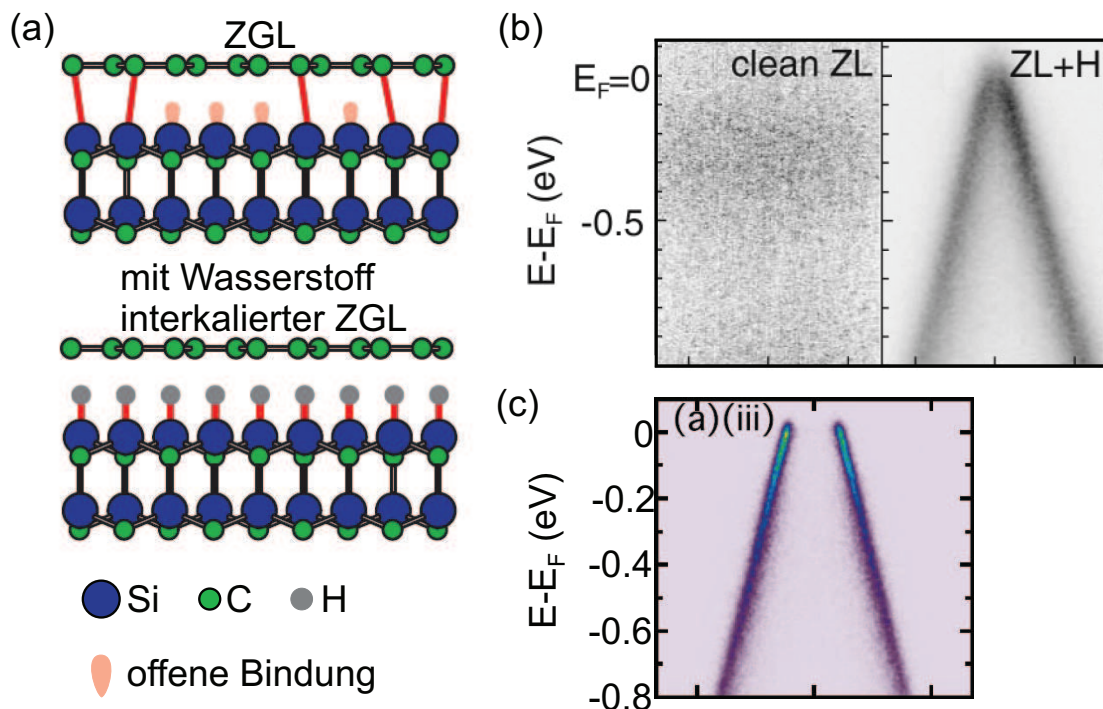


Abbildung 44: (a) Schematische Darstellung des Wasserstoff-Interkalationsprozesses für den ZGL. Die Bindungen der graphenähnlichen Lage zum Substrat werden aufgetrennt und die entstehenden offenen Bindungen durch Wasserstoff abgesättigt. Hierdurch ergibt sich eine quasi freistehende Graphenmonolage (Abbildung von [56]). (b) Dispersion des π -Bandes gemessen mit ARPES vor und nach der Interkalation (Bild von [56]). Es ergibt sich eine p-Dotierung von 100 meV. (c) ARPES-Messung einer quasi freistehenden Monolage von Walter et al. [101] ergibt eine p-Dotierung von circa 350 meV.

hexagonalen SiC, die die p-Dotierung in der darüber liegenden quasi freistehenden Graphenmonolage bewirkt [102]. Eine Reduzierung der p-Dotierung wird durch Heizen des interkalierten Systems unter Abwesenheit von Wasserstoff erreicht. Bei einer Temperatur von 700°C ergibt sich so eine undotierte, entkoppelte Graphenlage [56].

Die quasi freistehende Monolage ist nach der Wasserstoff-Interkalation in ihrem Zustand für Temperaturen kleiner als 650°C stabil. Für höhere Temperaturen brechen die Si-H Bindungen lokal auf, der Wasserstoff desorbiert und die dabei entstehenden offenen Bindungen rekombinieren mit den in der Graphenlage befindlichen Kohlenstoffatomen [103]. Hierdurch wird die quasi freistehende Graphenlage lokal wieder in eine Interfacelage umgewandelt. Durch diesen Reversionsprozess ist ab einer Temperatur von 900°C kein interkalierter Wasserstoff mehr vorhanden. Dies wird dadurch deutlich, dass für diese Temperaturen in ARPES-Studien keine charakteristischen π -Bänder beobachtet werden und sich erneut ein elektronisch inaktiver ZGL ausbildet [56].

Die im Folgenden untersuchten Schichten wurden ex-situ mit dem durch Riedl et al. vorgestellten Interkalationsverfahren [56] prozessiert und nach dem Einbringen in das Messsys-

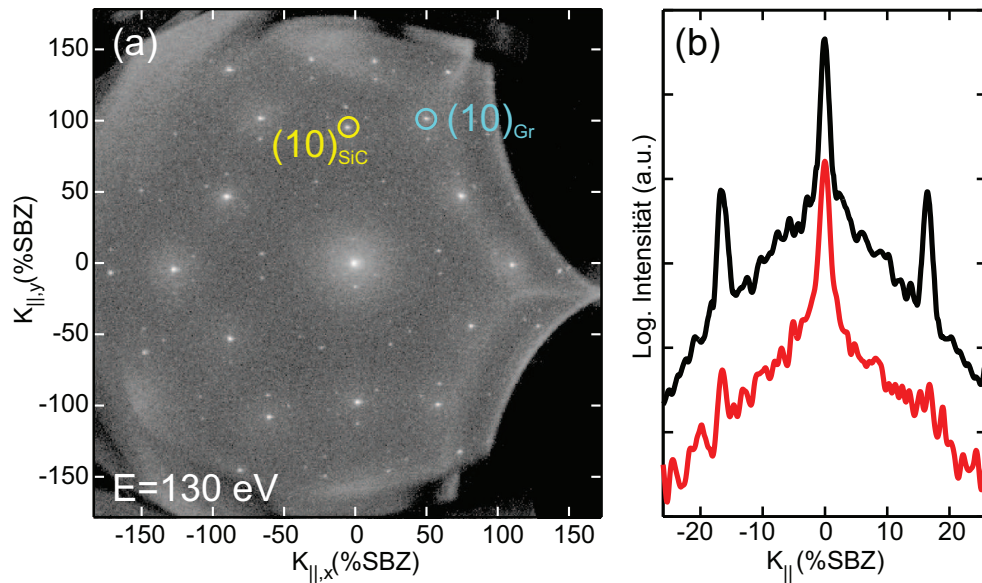


Abbildung 45: (a) 2D-LEED-Bild einer mit Wasserstoff interkalierten Interfacelage gewachsen auf SiC(0001) gemessen mit einer Primärenergie von 130 eV. Neben den Reflexen erster Ordnung von Substrat und Graphen ist zusätzlich eine unterdrückte (6×6) -Periodizität zu erkennen, die auf eine Verminderung der Wechselwirkung zwischen Substrat und der Kohlenstofflage hindeutet. (b) Vergleich der Intensitäten der $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6})$ -Reflexe von 1 ML epitaktischem Graphen (schwarze Kurve) und der mit Wasserstoff interkalierten Interfacelage (rote Kurve) zeigt die für (a) beschriebene deutliche Abschwächung der Oberflächenmodulation detaillierter.

tem unter UHV-Bedingungen zunächst nicht über 400°C geheizt, um eine Desorption des Wasserstoffs zu vermeiden. Für diese quasi freistehende Monolage wurden mittels LEED- und SEM-Messungen die strukturellen Eigenschaften untersucht. Ebenso wurde der Einfluss der Wasserstoff-Interkalation auf das elektronische Verhalten des Graphenfilms mittels Elektronenenergieverlustspektroskopie studiert. In Abschnitt 5.1.3 wird zudem analysiert, welche Auswirkung ein Heizen bei verschiedenen Temperaturen sowie die völlige Desorption des Wasserstoffs auf die plasmonischen Anregungen hat.

5.1.1 Strukturelle Untersuchungen

Abbildung 45 (a) zeigt eine LEED-Aufnahme der Interfacelage nach der Interkalation mit Wasserstoff. Es sind sowohl die charakteristischen Beugungsreflexe des Substrates als auch die des Graphens zu erkennen. Auffällig ist, dass die Reflexe der (6×6) -Überstruktur, die sich aufgrund von kovalenten Bindungen zum Substrat ergeben und dadurch zu einer Delokalisierung der Kohlenstoffatome führen [38], wesentlich schwächer sind als für eine reine Interfacelage. Hierdurch wird deutlich, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat minimiert wurde. Eine Verminderung der Reflexintensität der (6×6) -Überstruktur beobachteten auch Riedl et al. in LEED-Untersuchungen der quasi freistehenden Monolage

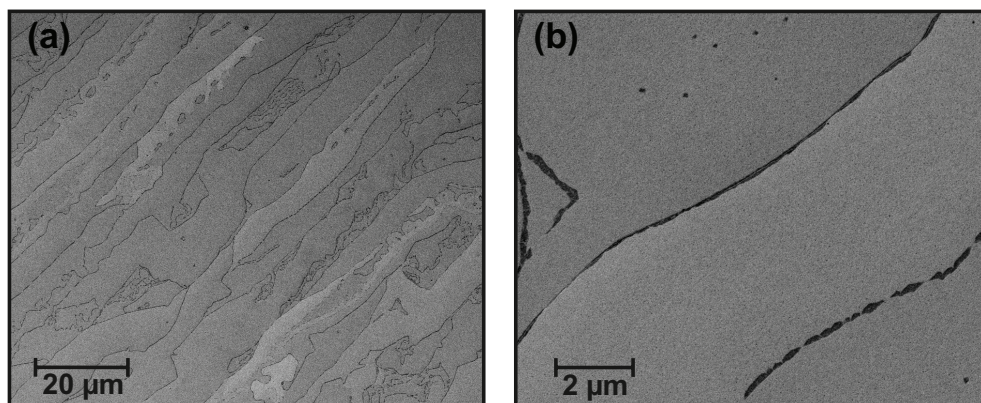


Abbildung 46: SEM-Bilder des durch H-Interkalation entkoppelten Interfaces ($U_B = 15$ kV, $I = 1$ nA) für verschiedene Vergrößerungen zeigen eine homogene Bedeckung der Oberfläche. Es ergeben sich keine Multilagenartefakte an den Stufenkanten.

[100]. Die Intensitätsminimierung wird durch den Vergleich zwischen den Beugungssignaturen der quasi freistehenden Monolage und denen einer Monolage epitaktischen Graphens besonders deutlich. In Abbildung 45 (b) sind dazu Linescans durch den (00)-Reflex und die umliegenden $(\frac{1}{6}, \frac{1}{6})$ -Reflexe für eine Monolage epitaktisches Graphen (schwarze Linie) und die quasi freistehende Graphenlage (rote Linie) gezeigt. Die Intensitäten sind auf die des (00)-Reflexes normiert. Es ist ersichtlich, dass der (00)-Reflex in beiden Fällen etwa die gleiche Halbwertsbreite aufweist, was darauf hindeutet, dass die laterale Ordnung beider Systeme miteinander vergleichbar ist. Ein gravierender Unterschied ergibt sich jedoch für die $\frac{1}{6}$ -Reflexe der Überstruktur. Im Falle der epitaktischen Monolage sind diese Beugungsreflexe deutlich erkennbar, bei der quasi freistehenden Monolage hingegen fast vollständig unterdrückt. Für das interkalierte System weisen die Peaks eine Intensität auf, die um den Faktor 30 geringer ist, als die der $\frac{1}{6}$ -Reflexe für die epitaktische Monolage. Dass diese Reflexe auch nach der Interkalation noch vorhanden sind, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich aufgrund der Orientierung der entkoppelten Lage relativ zum Substrat auch weiterhin die Hochsymmetriepunkte ergeben, die zur Ausbildung der Quasi- (6×6) -Rekonstruktion führen (siehe Abschnitt 2.1.3). Ein weiteres Szenario für die weiterhin sichtbaren Reflexe besteht darin, dass die Interkalation nicht vollständig abgeschlossen ist und weiterhin lokale Bereiche existieren, in denen die Kohlenstofflage über Bindungen an das Substrat gekoppelt ist.

Weitere Untersuchungen zur Oberflächenbeschaffenheit wurden mittels SEM durchgeführt. Dabei soll insbesondere die Homogenität der quasi freistehenden Graphenlage analysiert werden. Basierend auf der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes in den oben gezeigten SPA-LEED-Messungen ist davon auszugehen, dass die Homogenität der Oberfläche mit der einer unter Argonatmosphäre gewachsenen Graphenlage vergleichbar ist. Zur Verifizierung dieser Beobachtung wurden SEM-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 46 (a) und (b) dar-

gestellt sind. Hierbei sind deutlich die Stufen des Substrates zu erkennen. Die Bedeckung der Oberfläche mit Graphen ist mikroskopisch homogen, wie aus dem annähernd gleichen Kontrast selbst für unterschiedliche Terrassen deutlich wird. Insbesondere sind typische fingerartige Strukturen, die beim Wachstum epitaktischen Graphens unter UHV-Bedingungen beobachtet werden und sich aus der bevorzugten Abscheidung von Kohlenstoff an den Stufenkanten ergeben [104, 105] nicht gegeben. Im Mittel weisen die Einzelterrassen senkrecht zu den Substratstufen eine Größe von mehr als $5\text{ }\mu\text{m}$ auf und sind parallel zu diesen praktisch nicht begrenzt.

5.1.2 Plasmonische Anregungen

Im Folgenden soll nun diskutiert werden inwiefern sich die Entkopplung des *Buffer-Layers* auf die Dispersion des Plasmons auswirkt. Aufgrund der mikroskopischen Homogenität der Oberfläche ist dabei zu erwarten, dass sich eine nur schwach gedämpfte kollektive Anregung ergibt.

Eine Sequenz von HREELS-Spektren einer quasi freistehenden Monolage Graphen gemessen für verschiedene Streuvektoren entlang der $\Gamma - K$ Richtung ist in Abbildung 47 dargestellt. Dabei sind, wie auch für die epitaktische Graphenmonolage, die gekoppelten ω_+ und ω_- Moden ersichtlich, die keine beziehungsweise nur eine sehr geringe Dispersion aufweisen. Die Auswertung der Verlustspektren erfolgte entsprechend dem für *Si-face* Graphen diskutierten Fitmodell (siehe Abschnitt 4.1). Der, als 2D-Plasmon identifizierte, Verlust höchster Intensität (grau schattiert) ist für alle k -Werte eindeutig zu erkennen. Auffällig ist dabei, dass das Dispersionsverhalten des Plasmons nicht kontinuierlich ist und für $k \approx 0.05\text{ }\text{\AA}^{-1}$ eine Änderung der Dispersion aufweist. Es ergibt sich ähnlich wie für epitaktisches Graphen einen Knick in der Dispersion. Aufgrund der homogenen Bedeckung der Oberfläche mit Graphen, die aus den SEM-Bildern deutlich wurde (vergleiche Abbildung 46), sind strukturelle Imperfektionen als Ursache des Knicks, wie es Shin et al. beobachtete [87], auszuschließen. Dass Defekte nicht die Quelle des Dispersionsknicks darstellen wird auch aus den in Abschnitt 5.2 gezeigten Studien von *C-face* Graphen deutlich. Dieses weist eine hohe Oberflächenrauigkeit und insbesondere eine verstärkte Multilagen-Ausformung auf. Basierend auf den Überlegungen von Shin et al., müsste sich hierdurch ein deutlicher Knick in der Dispersion ergeben, der jedoch für dieses System nicht zu beobachten ist. Das Dispersionsverhalten des 2D-Plasmons für eine quasi freistehende Graphenlage soll daher im Folgenden genauer analysiert werden. Dabei wird gezeigt, dass die Beschreibung des Dispersionsknicks als Folge der resonanten Kopplung kollektiver Anregungen mit langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen auch für dieses System anwendbar ist.

Abbildung 48 (a) zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons in diesem System für eine Primärenergie von 20 eV (orange Kreise) im Vergleich mit der schematisch angedeuteten Dispersi-

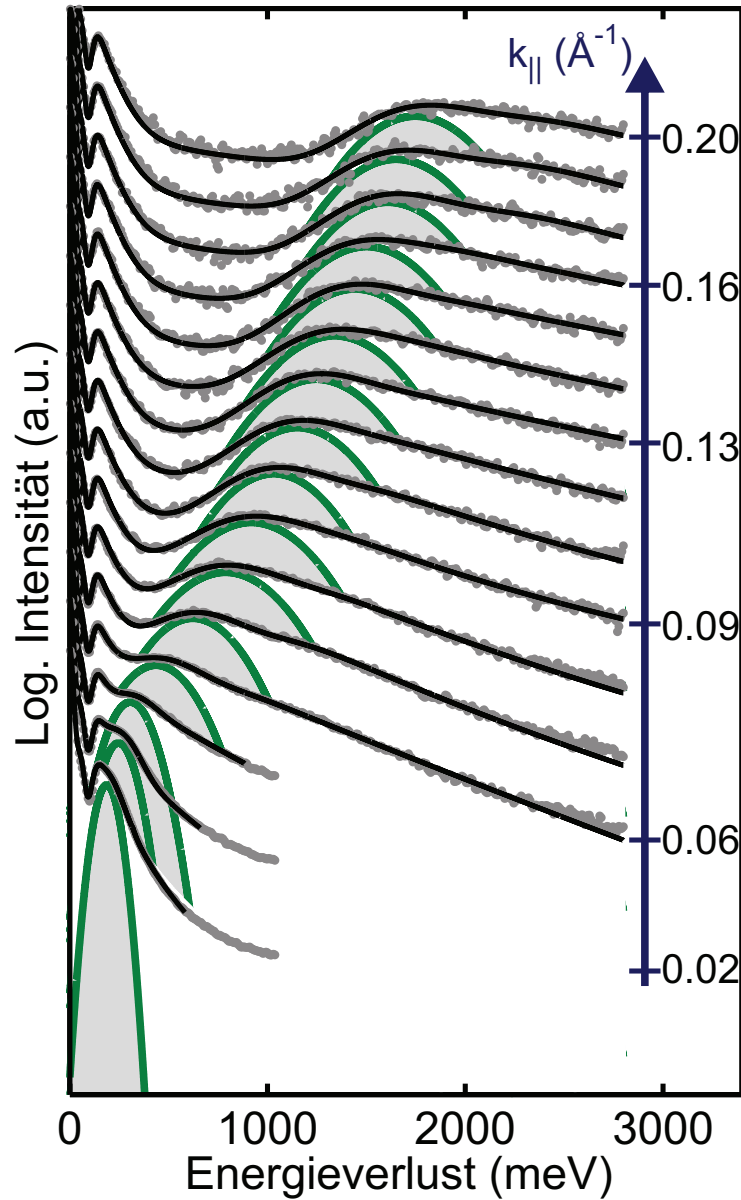


Abbildung 47: Sequenz von Verlustspektren für eine quasi freistehende Graphenmonolage gemessen mit einer Primärenergien von 20 eV. Zur besseren Sichtbarkeit ist der Verlust des 2D-Plasmons (grau schattiert) hervorgehoben. Es zeigt sich eine Inhomogenität in der Dispersion bei $k \approx 0.05 \text{ \AA}^{-1}$.

on für 1 ML epitaktischen Graphens (blaue gestrichelte Linie). Im kurzwelligen Bereich für $k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich für beide Systeme ein vergleichbares Dispersionsverhalten. Sowohl für die quasi freistehenden Graphenlage als auch bei der epitaktischen Monolage ist somit eine lineare Abhängigkeit der Plasmonenenergie vom Streuvektor gegeben. Im langwelligen Bereich sind hingegen Unterschiede sichtbar. Zwar weist die Dispersion des 2D-Plasmons für die quasi freistehende Monolage ebenfalls einen Knick in der Dispersion auf, im Gegen-

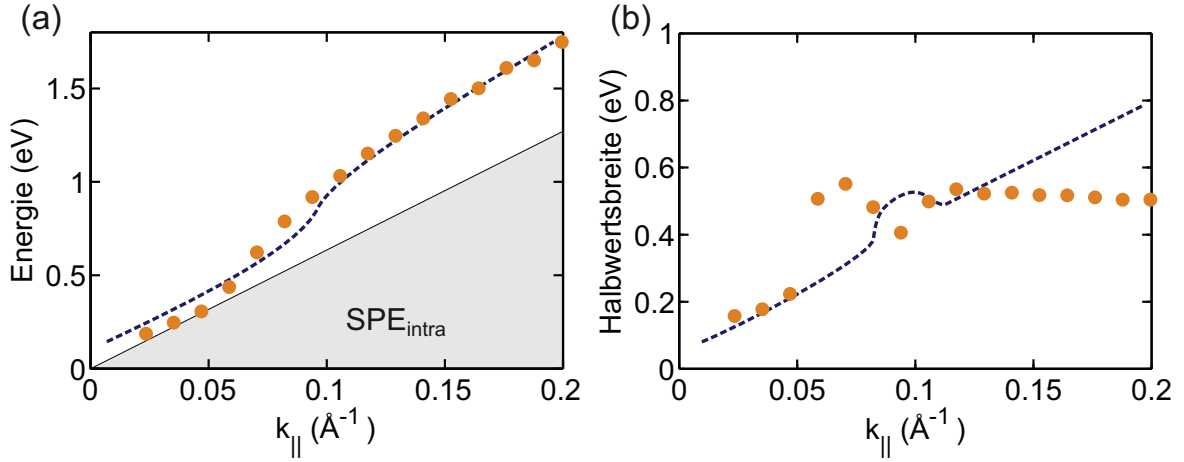


Abbildung 48: (a) Dispersion des 2D-Plasmons in quasi freistehenden Graphen für Primärenergien von 20 eV (orange Kreise). Es ergibt sich dabei, in Analogie zu epitaktischem Graphen/SiC(0001) (schematisch dargestellt durch blaue gestrichelte Linie), ein Knick in der Dispersion. Ebenso ist ein Resonanzeffekt in der Halbwertsbreite zu erkennen, der im Vergleich mit *Si-face* Graphen zu kleineren k -Werten verschoben ist.

satz zur epitaktischen Graphenmonolage ist der Knick jedoch hin zu kleineren k -Werten verschoben und liegt etwa bei $0.05 \text{\AA}^{-1}$. Ein solches Verhalten wäre für eine entkoppelte Graphenlage bei der das Fermi-Niveau direkt am Dirac-Punkt liegt, basierend auf den Überlegungen zur Entstehung des Knicks durch die resonante Kopplung von Quasiteilchen, unerwartet. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Messapparatur ist der Nachweis resonanter Kopplungen für $E_F = E_D$ nicht möglich. Im Bereich auflösbarer Energien und Impulse wäre somit kein Knick in der Dispersion zu erwarten und es müsste sich, entsprechend den Beobachtungen in Abschnitt 4.4, eine annähernd lineare Dispersion ergeben. Aufgrund dieser Überlegungen ist davon auszugehen, dass die quasi freistehende Monolage nicht neutral vorliegt. Entsprechend den weiter oben ausgeführten Diskussionen, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit eine p-Dotierung der quasi freistehenden Monolage vor. Auffällig ist zudem, dass die Dispersion für $k \leq 0.05 \text{\AA}^{-1}$ annähernd der Dispersion der Bandstruktur ($\text{SPE}_{\text{intra}}$) entspricht. Im langwelligen Bereich ist es daher möglich, dass die in [106] beschriebene Abhängigkeit der Dispersionssteigung von der Ladungsträgerkonzentration zum Tragen kommt und die Plasmonenenergie hier proportional zu $N^{1/4}$ ist [52]. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist eine Beschreibung der Verschiebung der Plasmonenenergie im langwelligen Bereich hin zu kleineren Energien jedoch auch durch die resonante Kopplung des Plasmons an langlebige Elektronen-Loch-Zustände möglich.

Ein weiterer Unterschied der kollektiven Anregungen in beiden betrachteten Systemen ergibt sich im Halbwertsbreitenverhalten des 2D-Plasmons (vergleiche Abbildung 48 (b)). Für die quasi freistehende Monolage ist zunächst für $k < 0.05 \text{\AA}^{-1}$ eine vergleichbare Halbwertsbreitenabhängigkeit wie für die epitaktische Monolage zu beobachten. Für Impulswerte zwi-

schen 0.05 und $0.08 \text{ \AA}^{-1}$ ist ein deutlicher Anstieg der Halbwertsbreite zu erkennen. Diese vergrößert sich hierbei sprunghaft um den Faktor 3, sinkt für größere k -Werte zunächst wieder leicht und geht dann in ein annähernd k -unabhängiges Verhalten über. Es ergeben sich somit für $k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ impulsunabhängige Halbwertsbreiten von circa 500 meV . Das bedeutet, dass das Plasmon für kleine Wellenlängen keine zusätzliche Änderungen der Lebenszeit τ ($\tau = \hbar/\text{FWHM}$) erfährt. Wie aus **4.2** bekannt ist, wird die Lebenszeit des Plasmons durch Defekte verkürzt. Ein Szenario zur Erklärung dieses Verhaltens auf einer nicht vollständig erfolgten Interkalation des Interfaces mit Wasserstoff wird weiter unten ausgeführt.

Da das Dispersionsverhalten mit dem einer epitaktischen Monolage vergleichbar ist und die Dispersion insbesondere einen Knick für einen definierten k -Wert aufweist, wird anhand des in **4.4** aufgezeigten Konzepts der resonanten Kopplung kollektiver Anregungen an Einzelelektronen-Zustände versucht die Plasmoneneigenschaften zu erklären. Wie in [107] gezeigt, ist die Dotierung des Gesamtsystems nach der Interkalation mit Wasserstoff stark abhängig von späteren Temperschritten unter Abwesenheit von Wasserstoff. Die oben aufgezeigten Messungen wurden an einer quasi freistehenden Monolage durchgeführt, die nach der Interkalation nicht über 400°C geheizt wurde. Daher ist davon auszugehen, dass das Fermi-Niveau zwischen 100 und 350 meV unterhalb des Dirac-Punktes liegt. In diesem Fall ist es möglich, dass analog zu n-dotiertem epitaktischen Graphen resonante Kopplungen des Plasmons mit Elektronen-Loch-Paaren (e-h) stattfinden. Dieser Effekt ist in Abbildung 49 (b) schematisch für p-dotiertes Graphen aufgezeigt. Dabei sind Interbandanregungen für $k < k_F$ energetisch nicht möglich. Für Impuls- und Energiewerte bei denen eine Anregung direkt an das Fermi-Niveau erfolgt ($k = k_F$) besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines langlebigen Elektron-Loch-Zustandes. Für $k > k_F$ entstehen nur kurzlebige Zustände, wodurch eine effiziente Dämpfung des Plasmons durch die resonante Kopplung an eine Einzelelektronenanregung nicht möglich ist. Somit ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die effiziente, resonante Kopplung des Plasmons an eine Elektron-Loch-Anregung nur für den Fall gegeben, dass ein langlebiger Übergang vom Fermi-Niveau direkt an das Leitungsband erzeugt wird.

Analog zu Abschnitt **4.4** wurde die Dispersion im kurzwelligen Bereich zunächst ohne Einbezug eines resonanten Dämpfungsanteils im NFEG-Modell berechnet. Der beste Fit ergab sich dabei für eine Fermi-Energie von 300 meV . Dies bestätigt auch die in [107] aufgezeigten Erkenntnisse zur p-Dotierung von quasi freistehendem Graphen, die sich aus der Analyse der Bandstruktursignaturen durch die Auswertung der MDC's (**M**omentum **D**istribution **C**urves) des π -Bandes ergaben. An dieser Stelle sei anzumerken, dass basierend auf diesem Modell eine Unterscheidung, ob die Dotierung des Graphens vom Typ n oder p ist, nicht möglich ist. Eine Analyse des Resonanzeffektes durch den Knick in der Dispersion erzeugt wird, erfolgt erneut aus der Kalkulation der Verlustfunktion $\Im(-1/\epsilon)$

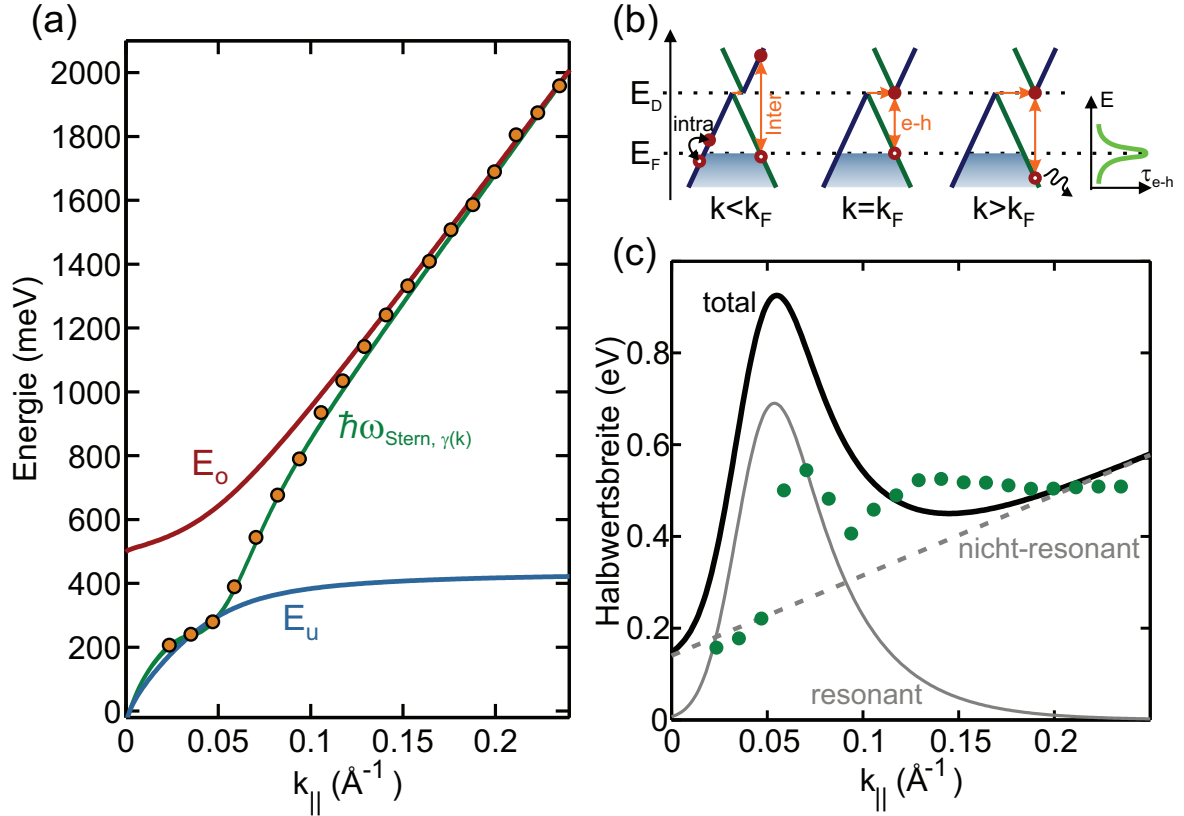


Abbildung 49: (a) Approximation der Plasmonendispersion ($E_p = 20 \text{ eV}$) unter Verwendung des, um einen Impuls abhängigen Dämpfungsterm erweiterte, NFEG-Modells (grüne Linie) sowie unter Berücksichtigung der resonanten Kopplung von Plasmonen und Elektronen-Loch-Paaren (E_u und E_o , $2\Delta = 130 \text{ meV}$). (b) Schematische Darstellung von Einzelbandanregungen für durch die Interkalation p-dotiertes quasi freistehendes Graphen. Für $k < k_F$ sind energetisch Intrabandanregungen favorisiert. Für Impuls- und Energiewerte bei denen eine Anregung direkt an das Fermi-Niveau möglich ist ($k = K_F$) besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für solche Übergänge. Für $k > k_F$ entstehen nur kurzlebige Zustände, die eine resonante Kopplung des Plasmons an ein Elektronen-Loch-Paar (e-h) nicht möglich machen. (c) k -abhängiger Dämpfungsterm $\gamma(k)$, der bei der Kalkulation den besten Fit ergab, und erneut durch einen resonanten und einen nicht-resonanten Beitrag modelliert wurde. Der Vergleich der berechneten mit der experimentellen Halbwertsbreite (grüne Punkte) zeigt qualitativ eine gute Übereinstimmung.

unter Berücksichtigung einer impulsabhängigen Dämpfung in der dielektrischen Funktion

$$\epsilon(k) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma(k))} \quad (66)$$

sowie der Dispersionskurve des NFEG für $\gamma \rightarrow 0$. Der hierbei ermittelte Dispersionsverlauf ist durch die grüne Linie in Abbildung 49 (a) repräsentiert, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zeigt. Der bei der Berechnung verwendete Dämpfungsterm

ist in (c) dargestellt. Dieser setzt sich wiederum aus einem nicht-resonanten und einem resonanten Anteil zusammen, wobei der nicht-resonante Anteil einen linearen Verlauf aufweist. Ein vergleichbares Verhalten dieses Dämpfungsanteils wurde auch für die epitaktische Monolage beobachtet (vergleiche Abschnitt 4.4.1). Der resonante Beitrag zeigt ein ausgeprägtes Maximum. Dieses ist im Vergleich zum epitaktischen Graphen zu kleineren k -Werten verschoben und liegt, in Übereinstimmung mit den vorher angestellten qualitativen Diskussion der Dispersion, bei $0.05 \text{ \AA}^{-1}$. Aus den in Abbildung 44 aufgezeigten ARPES-Messungen wird deutlich, dass das chemische Potential für eine quasi freistehende Graphenmonolage im Bereich von 100-350 meV unterhalb des Dirac-Punktes liegt. Somit ist es vom Betrag her kleiner als das für epitaktisches Graphen beobachtete. Im Modell der resonanten Kopplung ist eine Unterscheidung des Typs der Dotierung nur schwer möglich. Die Verschiebung des Resonanzbereiches für die quasi freistehende Monolage hin zu kleineren k -Werten bestärkt jedoch die Annahme, dass durch die Berücksichtigung der resonanten Kopplung von Quasiteilchen bei der Berechnung der Plasmonendispersion, die plasmonischen Eigenschaften gut beschrieben werden. Die grundlegende Form des resonanten Dämpfungsanteils unterscheidet sich für die quasi freistehende Monolage allerdings in der Asymmetrie. Für epitaktisches Graphen wurde beobachtet, dass die Steigung für kleine k -Werte gering ist, woraus geschlossen wurde, dass selbst außerhalb der Landau Regime der impulsabhängige Dämpfungsterm einen Beitrag zur Gesamtdämpfung leistet. In diesem Fall ist ein solcher Effekt für Impulse zu erkennen, die größer als der korrespondierende k -Wert des Resonanzmaximums sind. Dies ist dadurch zu begründen, dass eine Anregung aus dem Valenzband an die Leitungsbandkante stattfindet, wodurch Interbandanregungen erst für $k > k_F$ energetisch möglich sind. Die experimentellen Daten der Halbwertsbreite des Plasmons stimmen qualitativ mit dem Dämpfungsterm überein. Dabei wird erneut die Intensität des Dämpfungsmaximums durch das Modell überschätzt. Insgesamt gibt die Dämpfungsfunktion den Impulsbereich in dem eine resonante Kopplung zu Stande kommt jedoch gut wider.

Die Stärke der Kopplung zwischen den Plasmonen und den Elektronen-Loch-Paaren wird erneut durch zwei miteinander gekoppelten Oszillatoren abgeschätzt. Anhand des in Abbildung 49 (a) dargestellten Verlaufs der Einzeläste wird ersichtlich, dass eine separierte Dispersion der nicht-interagierenden Zustände wie auch für die epitaktische Monolage *Si-face* Graphen nicht beobachtbar ist. Ein solcher Effekt ist auch nicht zu erwarten, da die Verlusthalbwertsbreiten eine vergleichbare Größe mit denen der epitaktischen Monolage aufweisen und somit eine starke Überlagerung beider Anregungen stattfindet. Die Wechselwirkung zwischen beiden Zuständen ist mit $2\Delta = 130 \text{ meV}$ ca. 30% höher, als die für epitaktisches Graphen. Der Anstieg der Kopplung zwischen Plasmonen und Elektronen-Loch-Paaren ergibt sich aus dem geänderten Abschirmverhalten durch die Interkalation mit Wasserstoff. Dies wird durch Untersuchungen der Wechselwirkung von geladenen Quasiteilchen und Plasmonen für Graphen auf unterschiedlichen Substraten gestützt, die Walter et

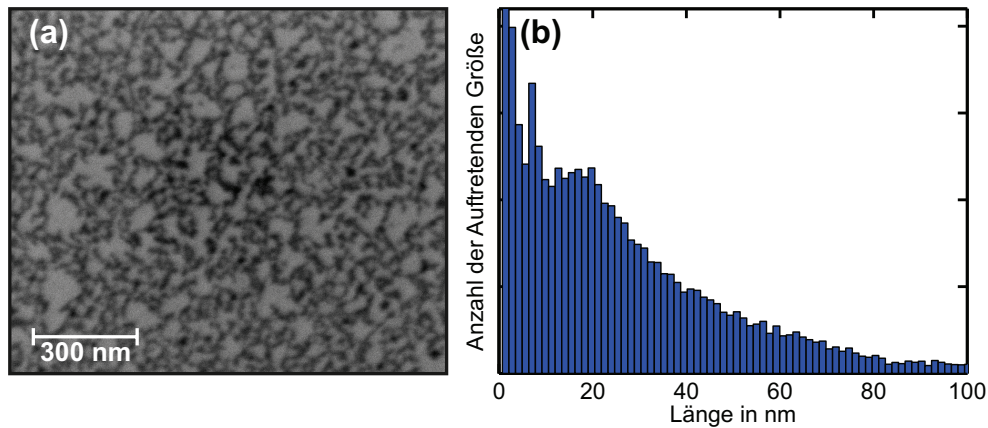


Abbildung 50: (a) SEM-Bild der Oberfläche zeigt eine Intensitätsmodulation auf der nm-Skala, die auf einen nicht vollständig abgeschlossenen Interkalationsvorgang hindeutet. (b) Verteilung der mittleren Größe der dunklen Bereiche berechnet aus horizontalen und vertikalen Linescans des SEM-Bildes. Hierbei ergeben sich bevorzugte Bereichsgrößen kleiner 18 nm.

al. mittels ARPES analysierten [101]. Hierbei wurde gezeigt, dass die Kopplungsstärke für eine mit Wasserstoff interkalierte Interfacelage größer ist als für eine epitaktische Graphenlage, was in Form einer Vergrößerung der Aufspaltung des Loch- und Plasmaron-Bandes in den ARPES-Studien sichtbar war. Die Auswirkung des geänderten Abschirmverhaltens auf die Kopplung ist in den ARPES-Messungen jedoch ausgeprägter zu beobachten als in der Verlustspektroskopie. Walter et al. ermittelten, durch den Vergleich der experimentellen Daten mit Rechnungen in der G_0W -RPA, mit $\alpha_G = 0.5 \pm 0.03$ eine um den Faktor fünf vergrößerte effektive Kopplungsstärke der Quasiteilchen für die quasi freistehende Monolage als für eine epitaktische Graphenlage ($\alpha_G = 0.1 \pm 0.04$). Aus dem Dispersionsverhalten des Plasmons ergibt sich jedoch nur eine Vergrößerung der Kopplungsstärke von 30%.

Wie weiter oben gezeigt, ergibt sich für kleine Plasmonenwellenlängen mit Impulswerten größer als die des Resonanzbereichs ein annähernd k -unabhängiges Verhalten. Eine Möglichkeit dies zu erklären ist, dass die Wasserstoff-Interkalation nicht vollständig für die gesamte Lage abgeschlossen wurde. Ein Hinweis, dass diese Vermutung zutrifft wird aus hochauflösenden SEM-Messungen ersichtlich, die in Abbildung 50 (a) dargestellt sind. Hierbei ergeben sich dunkle und helle Bereiche an der Oberfläche, was auf unterschiedliche elektronische Eigenschaften der Regionen hindeutet. Die Helligkeitsvariationen ergeben sich aufgrund von leitenden und weniger stark leitenden Bereichen an der Oberfläche. Die leitenden Bereiche (dunkel) entsprechen dabei dem quasi freistehenden Graphen. Eine Entkopplung der Interfacelage wurde somit in diesen Regionen erfolgreich durchgeführt. Im Gegensatz dazu entstehen durch eine nicht erfolgte Entkopplung vom Substrat weniger gut leitende beziehungsweise elektronisch inaktive Bereiche (hell), bei denen der Kohlenstoff noch in Form des *Buffer-Layers* vorliegt. Hier bilden sich die Graphen typischen π -Bänder nicht aus, weshalb die Anregung sowie die Ausbreitung eines kollektiven Zustandes in

diesen Regionen nicht möglich ist. Für die entkoppelten Bereiche ist zu erwarten, dass sich das Plasmon ungestört ausbreiten kann. Insbesondere ist davon auszugehen, dass die Dämpfung durch Defekte und Stufen einen geringen Anteil einnimmt, da die Bedeckung mikroskopisch homogen und die Stufendichte vergleichsweise gering ist. Zudem ergibt sich aufgrund der Anhebung der Kohlenstofflage durch den interkalierten Wasserstoff eine geringere Sensitivität auf strukturelle Imperfektionen des Substrates. Zwischen den elektronisch aktiven und inaktiven Bereichen ergeben sich jedoch Grenzen, die sehr wahrscheinlich wie strukturelle Imperfektionen, eine Dämpfung des Plasmons hervorrufen. In diesem Fall ist zu erwarten, dass das Plasmon für Wellenlängen λ_p die größer als die elektronisch aktiven Bereiche ist, stark gedämpft wird. Eine weitere Erklärung für die Regionen unterschiedlicher Helligkeit, die in den SEM-Messungen in Abbildung 50 sichtbar sind, ergibt sich aufgrund von Ladungsträgerfluktuationen. In [108] und [109] wird gezeigt, dass für neutrales Graphen Ladungsträgerfluktuationen auftreten, aus denen Bereiche niedriger und höherer Leitfähigkeit resultieren. Die Fluktuationen weisen dabei für unterschiedliche Bereiche eine Potentialvariation von bis zu 12 meV auf, die im Vergleich zur Energie der detektierten Sekundärelektronen in den SEM-Messungen (einige eV) jedoch sehr gering sind. Zudem liegt, wie oben gezeigt wurde, kein neutrales Graphen vor. Unter Berücksichtigung dieser Aspekte ist es unwahrscheinlich, dass die elektronische Rauigkeit, die sich in den SEM-Bildern ergab, nur aufgrund von Ladungsträgerfluktuationen zu Stande kommt.

Anhand von SEM-Messungen soll eine Abschätzung der mittleren Größe der entkoppelten Bereiche erfolgen. Um eine Aussage über die mittlere Größe dieser Strukturen treffen zu können, wurden Linescans in horizontaler und vertikaler Richtung für das in Abbildung 50 (a) gezeigt SEM-Bild ausgeführt und jeweils die Breiten der dunklen, leitenden Bereiche ermittelt. Ein Histogramm der Größenverteilung ist in Abbildung 50 (b) dargestellt. Für Längen unterhalb von 5 nm ist dabei ein vermehrtes Auftreten zu beobachten. Dieser Effekt ist allerdings durch den Messalgorithmus bedingt. Beim Auswerten der Linescans werden häufig Randbereiche der unregelmäßigen Strukturen ausgewertet, die im Vergleich zu den mittleren Größen der eigentlichen Regionen deutlich kleinere Längen aufweisen. Daher ist davon auszugehen, dass eine Abschätzung mit diesem Verfahren für Längen kleiner als 5 nm nicht aussagekräftig ist. Auffällig ist allerdings das grundlegende Verhalten für größere Längen. Bis 18 ± 4 nm ist hierbei zu beobachten, dass alle Längen etwa gleich wahrscheinlich auftreten. Für Längen größer 18 nm ergibt sich ein exponentieller Abfall in der Häufigkeitsverteilung. Dies lässt darauf schließen, dass sich Plasmonen mit kleineren Wellenlängen ungestört von elektronischen Defekten ausbreiten. Die ermittelte mittlere Größe der erfolgreich interkalierten Bereiche korrespondiert mit einem Wellenvektor von $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$. Der Bereich, in dem das Plasmon ungestört propagieren kann, wurde bei der Analyse der Halbwertsbreiten zunächst auf $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass in den Halbwertsbreiten lediglich eine Überlagerung zweier Effekte zu erkennen ist. Hierbei überlappt der Bereich in dem sich die Vergrößerung der Halbwerts-

breite aufgrund der resonanten Kopplung der Quasiteilchen ergibt mit dem Impulsbereich für den eine freie Propagation des Plasmons möglich ist. Eine separierte Beobachtung beider Effekte ist somit nicht möglich. Zudem ist, da lediglich eine statistische Bestimmung der Größe der entkoppelten Bereiche durchgeführt wurde, nicht auszuschließen, dass die tatsächliche Größe geringer ist. Hierdurch würde sich der Wellenlängenbereich, für den das Plasmon keine zusätzliche Dämpfung erfährt zu kleineren Wellenlängen hin verschieben. Insgesamt ergibt sich aus der statistischen Auswertung der hochauflösenden SEM-Bilder jedoch eine Möglichkeit das Verhalten der Halbwertsbreiten im kurzwelligen Bereich qualitativ zu erklären.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass durch die Interkalation des ZGL mit Wasserstoff eine entkoppelte, quasi freistehende Graphenlage erzeugt wird. Ebenso wurde bestätigt, dass unmittelbar nach der Interkalation eine p-Dotierung von 300 meV vorliegt, die durch physisorbierten Wasserstoff an der Graphen Oberfläche beziehungsweise die intrinsische spontane Polarisierung des hexagonalen SiC bedingt ist. Das für epitaktisches Graphen aufgestellte Modell der resonanten Kopplung war auch für quasi freistehendes Graphen anwendbar. Somit wurde die Universalität des impulsabhängigen Dämpfungsmechanismus auch für p-dotierte Graphenschichten demonstriert. Für quasi freistehendes Graphen ergibt sich im Vergleich zu epitaktischem Graphen eine stärkere Wechselwirkung zwischen Plasmonen und langlebigen Einzelelektronenanregungen, die in Form einer 30% höheren Energieaufspaltung deutlich wird. Dass der Prozess der Wasserstoff-Interkalation noch weiterer Optimierung bedarf wurde im letzten Teil dieses Abschnitts aufgezeigt. Mittels hochauflösender SEM-Messungen wurde gezeigt, dass die Oberfläche auf der nm-Skala elektronisch aktive und inaktive Bereiche aufweist. Durch die Analyse der Größe der elektronisch aktiven Bereiche und den Vergleich mit dem in den Halbwertsbreiten ersichtlichen Wellenlängenbereich für den das Plasmon keine zusätzliche Dämpfung erfährt, wurde zudem ein zusätzlicher Dämpfungsmechanismus präsentiert und so das anormale Verhalten der Plasmonenhalbwertsbreite für große k -Werte erklärt.

5.1.3 Reversion der Wasserstoff Interkalation

In ARPES-Studien [100] ist gezeigt, dass die p-Dotierung der quasi freistehenden Graphenmonolage stark abhängig von der Temperatur ist. So bewirkt ein Temperaturschritt von 700-720°C eine vollständige Dotierungsneutralität. Die Veränderung der quasi freistehenden Monolage durch Tempern soll daher im Folgenden mittels LEED- und ELS-LEED-Studien genauer untersucht werden. Die Nachprozessierung dieser Fläche bietet die Möglichkeit den Einfluss der energetischen Lage des Fermi-Niveaus zu studieren, ohne die morphologischen Eigenschaften des Gesamtsystems grundlegend zu verändern. Eine extrinsische Dotierungsänderung hat, wie am Beispiel des F4-TCNQ gezeigt wurde (vergleiche Abschnitt 4.4), zur Folge, dass durch das Aufbringen von Molekülen auf die Oberfläche

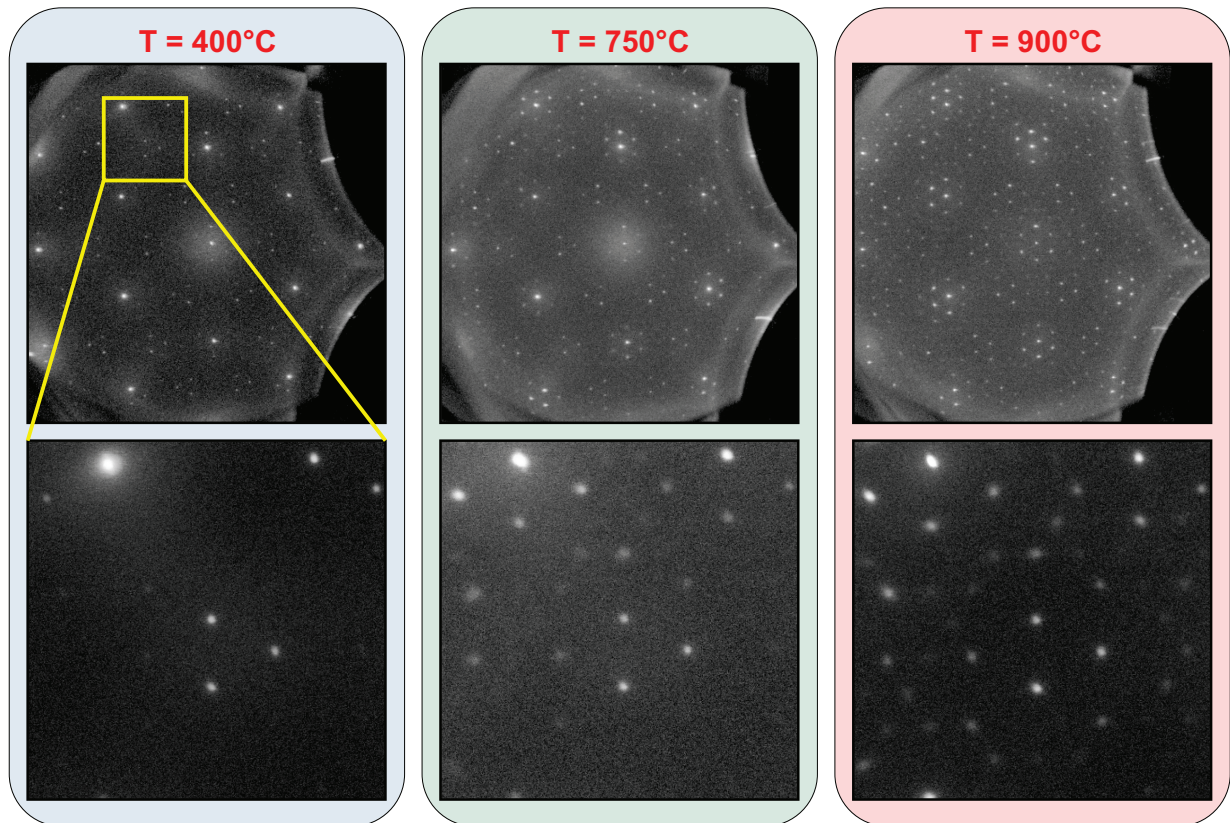


Abbildung 51: Beugungsbilder ($E=150$ eV) der quasi freistehenden Monolage nach Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Übersicht (oberer Teil) sowie für eine Ausschnittvergrößerung des Graphen-(1,-1)-Reflexes. Die Intensität der (6×6) -Reflexe nimmt mit steigender Heiztemperatur zu.

weitere Streuzentren induziert werden. Durch eine schrittweise Änderung der Dotierung der quasi freistehenden Graphenlage werden keine neuen Defekte in der Kohlenstofflage erzeugt. Somit verhält sich diese während der Dotierungsänderung morphologisch neutral, wodurch eine zusätzliche Beeinflussung durch induzierte Defekte auszuschließen ist.

Zudem eignet sich dieses System, um die elektronischen Eigenschaften des ZGL genauer zu studieren. Basierend auf den bisher diskutierten Studien ist, aufgrund des anisotropen Wachstums von epitaktischem Graphen/SiC unter UHV-Bedingungen, nicht vollständig sicher gestellt, dass die Interfacelage elektronisch inaktiv ist. Da die quasi freistehenden Monolage unter Argonatmosphäre präpariert wurde, ist davon auszugehen, dass der Anteil zusätzlich gewachsenen Graphens sehr gering ist. Dies wurde auch schon aus den in Abschnitt 5.1.1 präsentierten SEM-Studien deutlich, die eine mikroskopisch homogene Bedeckung der Oberfläche zeigen.

Durch Analyse von Beugungsbildern wird deutlich, dass Tempern der quasi freistehenden Monolage einen Einfluss auf die Kopplung der Graphenlage an das Substrat ausübt. Abbil-

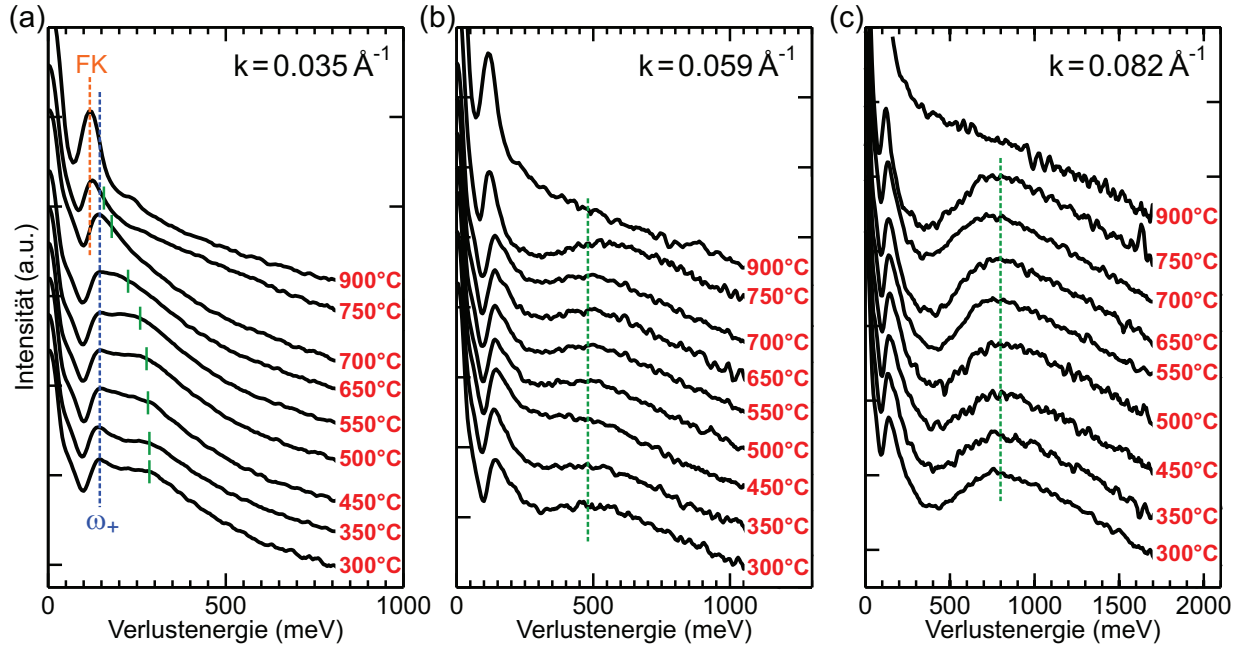


Abbildung 52: Sequenz von Verlustspektren für einen mit Wasserstoff interkalierten ZGL geheizt bei unterschiedlichen Temperaturen für (a) $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$, (b) $k = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$, (c) $k = 0.082 \text{ \AA}^{-1}$. Aus (a) wird eine deutliche Rotverschiebung des Plasmonenverlustes ersichtlich. Bei 900°C ergeben sich keine gekoppelten $\omega_{\pm}$ Moden, sondern die phononische Grundmode des FK.

Abbildung 51 zeigt Übersichts-LEED-Bilder (oberer Teil) sowie Ausschnittvergrößerungen des Graphen-(1,-1)-Reflexes (unterer Teil) nach Tempern bei verschiedenen hohen Temperaturen. Dabei ergibt sich, wie in Abschnitt 5.1.1 ausführlich diskutiert, für $T = 400^\circ\text{C}$ eine Unterdrückung der (6×6) -Quasizelle durch die Entkopplung der Interfacelage vom Substrat. Bei Temperaturen größer als 750°C , für die in ARPES-Messungen [100] neutrales Graphen nachgewiesen wurde und für die somit davon ausgegangen werden kann, dass eine partielle beziehungsweise vollständige Desorption des Wasserstoffs stattgefunden hat, ist ein Intensitätsanstieg dieser Reflexe zu erkennen. Am deutlichsten ist der Effekt bei $T = 900^\circ\text{C}$ beobachtbar. Hierbei sind insbesondere höhere Ordnungen der (6×6) -Periodizität um den $(0,0)$ -Reflex (siehe oberer Teil) erkennbar, die bei Temperaturen von 750°C noch unterdrückt waren. Ein ähnlicher Effekt ist auch in den Ausschnittvergrößerungen des Graphen-(1,-1)-Reflexes beobachtbar. Hier nimmt ebenfalls die Intensität der Überstrukturreflexe mit der Temperatur zu. Zudem erfolgte eine Abnahme des Untergrundes um den $(0,0)$ -Reflex mit steigender Temperatur. Der diffuse Untergrund deutet auf eine laterale Unordnung hin, die sich für niedrige Temperaturen aufgrund der nicht vollständig erfolgten Interkalation mit Wasserstoff ergibt und nach Tempern der quasi freistehenden Monolage bei 900°C nicht mehr beobachtet wird.

Die Untersuchungen der Plasmonendispersion von epitaktischem Graphen auf SiC(0001)

zeigten einen charakteristischen Knick, der mit der Fermi-Energie sowie dem korrespondierenden Wellenvektor korreliert. Durch die Adsorption von F4-TCNQ auf der Oberfläche wurde das chemische Potential dieses Systems reduziert, wodurch sich der Knick hin zu kleineren Energien und k -Werten verschob. Für die quasi freistehende Monolage ist ebenfalls ein Dispersionsknicke zu beobachten. Unter der Annahme, dass das in Abschnitt 4.4.1 diskutierte Modell der resonanten Kopplung von Quasiteilchen die Dispersion konsistent beschreibt, müsste sich eine Verschiebung des Dispersionsknicks auch durch die Änderung des chemischen Potentials der quasi freistehenden Monolage ergeben. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der plasmonischen Anregungen in quasi freistehendem Graphen wurden Energieverlustspektren für drei k -Werte im Bereich des Knicks aufgenommen. Dies ist in Abbildung 52 aufgezeigt. In (a) sind hierzu Spektren für den Impuls $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ aufgezeigt, der entsprechend der vorangegangenen Studien zur quasi freistehenden Monolage (vergleiche Abschnitt 5.1.2) unterhalb des Dispersionsknicks liegt. Hierbei werden zwei Effekte besonders deutlich. Zum einen ist eine Temperaturabhängigkeit der 2D-Plasmonenenergie zu erkennen. Für Temperaturen zwischen 300°C und 550°C ergibt sich zunächst keine energetische Änderung. Für höhere Temperaturen ist eine Rotverschiebung des Plasmonenverlustes zu beobachten. Dabei verschiebt sich die Plasmonenenergie im Bereich zwischen 550°C und 750°C graduell um insgesamt 120 meV von 280 meV auf 162 meV . Dieser Effekt deutet auf eine Änderung des chemischen Potentials durch das Tempern des Systems hin. Es besteht daher die Möglichkeit, dass sich diese Verschiebung durch eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration, in Verbindung mit grundlegenden Modellen zur Plasmonendispersion erklären lässt. Unter der Annahme, dass $\omega_p \sim N^{1/4}$ ist [52], würde eine Änderung der Ladungsträgerkonzentration diese Verschiebung bewirken. Diese müsste jedoch für alle k -Werte gleich sein. Wie später noch eingehender diskutiert wird, ergibt sich eine Rotverschiebung jedoch nur für $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$. Für die zwei zusätzlich untersuchten k -Werte im Bereich des Knicks ergibt sich hingegen temperaturabhängig eine leichte Blauverschiebung beziehungsweise keine messbare Veränderung. Genauer wird das temperaturabhängige Verhalten des Plasmonenverlustes für $k = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ und $k = 0.082 \text{ \AA}^{-1}$ weiter unten behandelt. Durch das unterschiedliche Energieverhalten für verschiedene k -Werte ist davon auszugehen, dass keine Änderung der Steigung der Plasmonendispersion auftritt, wie sie von Hwang et al. in RPA-Rechnungen gesehen wurde [52].

Ein weiterer Einfluss der Heiztemperatur ist für die ω_+ und ω_- Mode zu erkennen. In der Arbeit von Koch et al. [72] ist gezeigt, dass diese Moden aufgrund der Kopplung des Fuchs-Kliwer Phonons an das Graphen 2D-Plasmon zu Stande kommen. Durch vollständige Desorption des Wasserstoffs und unter Annahme, dass der *Buffer-Layer* elektronisch inaktiv ist, müssten die ω_+ und ω_- Mode somit durch Heizen wieder in das FK zu überführen sein. Dieser Effekt wird auch aus den experimentellen Daten ersichtlich. Bei einer Temperatur von 700°C ergibt sich noch der für Graphen/SiC typische, gekoppelte ω_+ Zustand bei einer Energie $145 \pm 5 \text{ meV}$. Dieser schiebt für einen 50°C höheren Tempervorgang hin

zu kleineren Energien und erreicht für eine Temperatur von 900°C eine Verlustenergie von 115 meV. Dieser Wert für das FK-Phonon ergibt sich auch aus HREELS-Studien anderer Arbeitsgruppen [110, 72]. Es ist somit davon auszugehen, dass durch das Tempern bei 900°C der gesamte interkalierte Wasserstoff desorbiert wurde, wodurch die Erkenntnisse aus ARPES-Messungen von Riedl et al. [100] bestätigt sind. Ebenfalls wird aus (a) ersichtlich, dass sich im angesprochenen Temperaturbereich die grundlegende Peakform ändert. Für die entkoppelte Lage ergibt sich eine ω_+ Mode, die auf der hochenergetischen Seite eine geringere Steigung aufweist als auf der niederenergetischen und daher durch eine EMG-Funktion bei der Analyse der Spektren berücksichtigt wurde. Für Temperaturen höher als 750°C tritt eine Symmetrisierung der Peakform auf. Bei $T = 900^\circ\text{C}$ ist dieser Verlust schließlich durch eine Gauß-Funktion beschreibbar. Eine vergleichbare Peakform ergab sich auch für die in Abschnitt 4 gezeigte Mischphase aus $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ und Interface-lage. Dies bestätigt erneut die Vermutung, dass durch das Tempern bei 900°C der gesamte Wasserstoff desorbiert und so wieder der *Buffer-Layer* erzeugt wurde. Aus den Spektren in Abbildung 52 wird zudem ersichtlich, dass es keinen 2D-Plasmonenverlust bei dieser Temperatur gibt, wodurch die Erzeugung eines gekoppelten Zustands nicht mehr möglich ist. Hierdurch sind auch die Ergebnisse aus ARPES-Studien [56] belegt, dass die Interfacelage selbst keine anregbaren freien Ladungsträger besitzt und somit elektronisch inaktiv ist.

Sowohl in den temperaturabhängigen Spektren für $k = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ als auch für $k = 0.082 \text{ \AA}^{-1}$, die in Abbildung 52 (b) und (c) dargestellt sind, ergeben sich keine deutlichen Verschiebungen der Plasmonenverlustenergie. Ein geringe Blauverschiebung von 50 meV existiert lediglich für $T = 750^\circ\text{C}$ und $k = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ zu beobachten. Eine Möglichkeit diese Verschiebung in Verbindung mit der Änderung der Verlustenergie für $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ zu erklären besteht darin, dass sich die Bedingung für die resonante Kopplung von Quasiteilchen ändert und sich somit der Dispersionsknick verschiebt. Das Verhalten des Knicks durch das Tempern der quasi freistehenden Graphenmonolage soll daher im Folgenden noch genauer analysiert werden.

Abbildung 53 (a) zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons für Temperaturen bis 650°C. In diesem Temperaturbereich sind keine grundlegende Änderung des 2D-Plasmonen Verhaltens zu erkennen. Insbesondere ergibt sich auch keine Blauverschiebung des Knicks, die auf eine Verschiebung des Fermi-Niveaus in die Nähe des Dirac-Punktes schließen lässt. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu ARPES-Messungen [56], die zeigen, dass eine Neutralisierung des Graphens bei Temperaturen um 700°C erreicht wird. Die Verschiebung der Plasmonenverluste für die drei untersuchten Streubedingungen ist in (b) noch einmal genauer dargestellt. Deutlich ist dabei zu erkennen, dass die Plasmonenenergie unter Berücksichtigung der Mess- und Fitgenauigkeit, für $k = 0.082 \text{ \AA}^{-1}$ konstant bei 795 meV liegt. Der betrachtete Impulsübertrag liegt somit oberhalb des Knicks. Dass hier keine Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur zu beobachten ist, lässt darauf schließen,

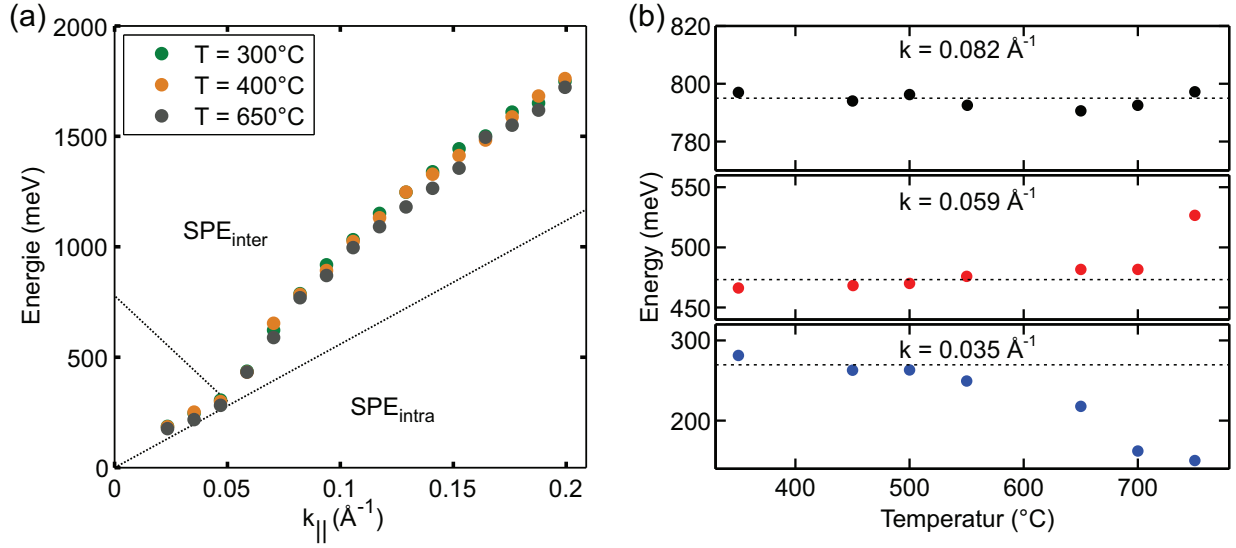


Abbildung 53: (a) Temperaturabhängige Dispersion des 2D-Plasmons für eine quasi freistehende Graphenmonolage. (b) Verlustenergie des Plasmons abhängig von der Temperatur für k -Werte im Bereich des Knicks. Die gestrichelte Linie gibt dabei jeweils die Energiemittelwerte im temperaturunabhängigen Bereich an.

dass die generelle Steigung der Dispersion unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist. Für $k = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich eine Verschiebung des Verlustes hin zu kleineren Energie im Bereich zwischen 550 und 750°C . Diese Verschiebung ist graduell und weist somit mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine schrittweise Reduzierung der Dotierung des Graphenfilms hin. Eine weniger stark ausgeprägte Verschiebung der Verlustenergie ist für $k = 0.059 \text{ \AA}^{-1}$ zu verzeichnen. Hierbei ergibt sich, wie oben schon diskutiert, eine annähernd konstante Energie des 2D-Plasmons für $T < 750^\circ\text{C}$. Ein leichter Effekt zeigt sich darin, dass sich der Verlust schon bei einer Temperatur von 650 und 700°C oberhalb des Mittelwertes für kleine Temperaturen (schwarze gestrichelte Linie) bewegt. Innerhalb der Mess- und Fitgenauigkeit kann diese Verschiebung jedoch nicht weiter gedeutet werden. Eine signifikante Blauverschiebung um 50 meV ergibt sich erst bei $T = 750^\circ\text{C}$.

Die Verschiebung der Plasmonenenergie im Bereich des charakteristischen Dispersionsknicks ist für Temperaturen von 750°C am stärksten ausgeprägt. Dieser Effekt ist durch das in Abschnitt 4.4 diskutierte Modell der resonanten Kopplung des Plasmons an einen langlebigen Elektronen-Loch Zustand erklärbar. Durch das Tempern der quasi freistehenden Monolage ergibt sich keine Veränderung der Plasmonenenergie bei einem Impulsübertrag von $0.082 \text{ \AA}^{-1}$. Es ist daher anzunehmen, dass sich die grundlegende Steigung nicht mit der Temperatur verändert. Dieses Verhalten wurde schon bei der Dotierung der epitaktischen Monolage mit F4-TCNQ beobachtet (vergleiche Abschnitt 4.4.2). Bei der Modellierung der Dispersion der quasi freistehenden Monolage nach Heizen bei hohen Temperaturen werden daher die Parameter im NFEG-Modell verwendet, die sich für die Dispersion bei

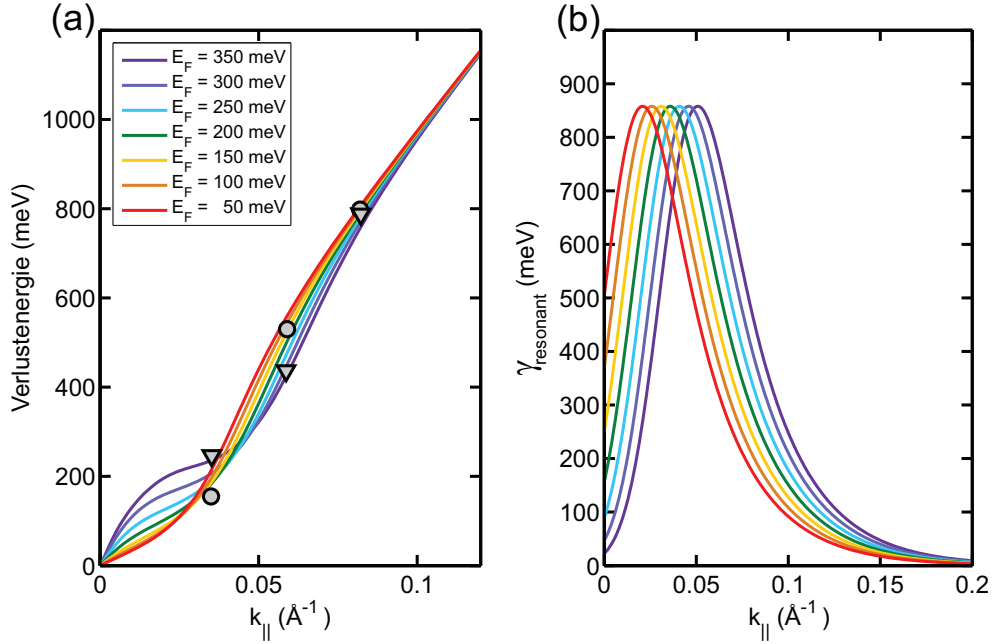


Abbildung 54: (a) Berechnete Dispersionsverläufe unter Verwendung einer Impulsabhängigen resonanten Dämpfung für verschiedene Fermi-Energien. Die Plasmonenverlustenergien für drei charakteristische k -Werte bei $T = 350^\circ\text{C}$ sind durch Dreiecke, bei $T = 750^\circ\text{C}$ durch Kreise gekennzeichnet (b) Verwendete Funktionen zur Beschreibung des resonanten Anteils der Dämpfungsfunktion, die zur Berechnung der Dispersionen in (a) verwendet wurden.

kleinen Temperaturen ergaben (siehe Abschnitt 5.1.2). Da durch den Heizprozess keine zusätzlichen Streuzentren induziert werden, wird auch der nicht-resonante Anteil der impulsabhängigen Dämpfung nicht verändert. Entsprechend der Untersuchung dieser Systeme mit ARPES [56] ist jedoch zu erwarten, dass sich das Fermi-Niveau in Richtung des Dirac-Punktes verschiebt. Somit ändert sich auch die Bedingung für die resonante Kopplung beider Quasiteilchen. Dies wird bei der Simulation dadurch berücksichtigt, dass das Resonanzmaximum des Dämpfungsterms hin zu kleineren Energien verlagert wird.

Abbildung 54 (a) zeigt die berechnete Dispersion unter Berücksichtigung der resonanten Kopplung von Plasmonen und langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen, bei der Fermi-Energien zwischen 350 und 50 meV angenommen wurden. Hierbei wird erneut deutlich, dass die experimentellen Daten für eine Heiztemperatur von 350°C am besten durch den Kurvenverlauf beschrieben werden, in dem eine Fermi-Energie von 300 meV berücksichtigt wurde. Der Vergleich zwischen den errechneten Dispersionen mit der Verlustenergie des 2D-Plasmons nach Tempern bei 750°C zeigt eine gute Übereinstimmung für Fermi-Energien zwischen 100 und 150 meV. Hierdurch wird verdeutlicht, dass das angenommene Modell zur Interpretation des Dispersionsknicks, in Form einer resonanten Kopplung von Quasiteilchen, auch bei diesem System angewendet werden kann. Eine Reduzierung der p-Dotierung der quasi freistehenden Monolage wird für diesen Temperaturbereich auch in ARPES-

Messungen [100] ersichtlich, in denen jedoch bei einer Temperatur von 700°C schon eine neutrale Graphenschicht beobachtet wurde. Aufgrund der durch Verlustspektroskopie ermittelten Fermi-Energie von 100-150 meV nach einem Tempersschritt von 750°C ist davon auszugehen, dass die gewählte Heiztemperatur nicht hoch genug war, um eine vollständige Neutralität der quasi freistehenden Monolage zu bewirken. Eine genauere Untersuchung des Resonanzverhaltens für Temperaturen von $750^{\circ}\text{C} < T < 900^{\circ}\text{C}$ ist daher nötig um diese Erkenntnisse weiter zu verifizieren.

5.2 Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$)

Die im folgenden untersuchten Graphenschichten wurden auf der kohlenstoffterminierten Fläche von halbisolierendem 4H-SiC der Firma Cree Inc. gewachsen. Dieses weist eine Bandlücke von 3.26 eV auf. Das Wachstum von Graphen wurde entsprechend des von Sprinkle [111] gezeigten Verfahrens durchgeführt und die Schichtdicke mittels Ellipsometrie kalibriert.

Im Vergleich zum bisher diskutierten Graphen/SiC(0001) weist das Wachstum von Graphen auf SiC(000 $\bar{1}$) (*C-face* Graphen) einige Unterschiede auf. Beispielsweise läuft die Sublimation von Silizium auf der kohlenstoffterminierten Fläche schneller ab, wodurch eine vergleichbare Anzahl an Graphenlagen schon bei circa 150 K niedrigeren Temperaturen gewachsen werden kann. Diese geänderten Wachstumseigenschaften bedingen jedoch auch, das im Gegensatz zum Lage-für-Lage Wachstum auf dem *Si-face*, das Wachstum auf dem *C-Face* wesentlich anisotroper abläuft und zu einem dreidimensionalen Wachstum von Kohlenstoff an der Oberfläche führt [112]. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass *C-face* Graphen Rotationsdomänen aufweist. Aktuell wird diskutiert, in welcher Form diese vorliegen. Nach [34, 113, 114] sind die aneinander grenzende Graphenlagen auf dem *C-face* gegeneinander rotiert, wodurch sich eine Minimierung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lagen ergibt. Durch diese Entkopplung verhalten sich insbesondere Mehrlagensysteme *C-face* Graphens wie isolierte Einzellagen. In den Studien von Johansson et al. [115], wurde ein Änderung der Orientierung für aufeinander folgenden Einzellagen nicht beobachtet. Dabei wurden LEEM-, XPEEM-, PES-, and micro-LEED-Messungen miteinander in Relation gesetzt, um die Domäneneigenschaften von *C-face* Graphen genauer zu analysieren. Der grundlegende Unterschied zu *Si-face* Graphen besteht darin, dass sich beim Wachstum auf *C-face* SiC kein *Buffer-Layer* ausbildet und somit die erste Lage hexagonalen Kohlenstoffs elektronisch aktiv ist [34].

5.2.1 Strukturelle Eigenschaften von C-face Graphen

Abbildung 55 zeigt ein 2D-Beugungsbild für nominell eine Monolage auf der kohlenstoffterminierten Fläche des SiC epitaktisch gewachsenen Graphens. Hierbei sind deutlich zum

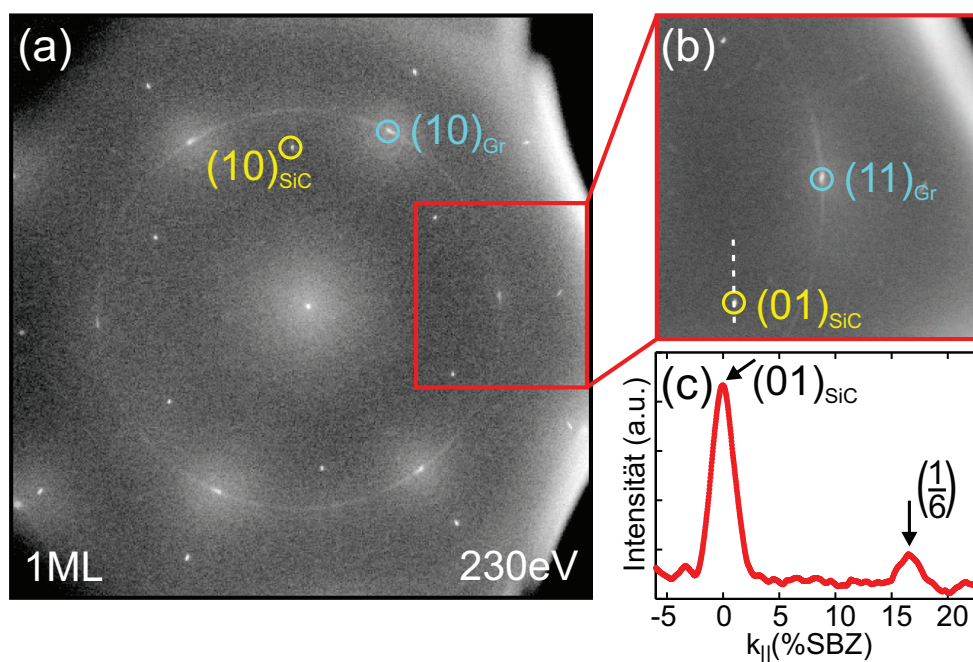


Abbildung 55: 2D-LEED-Bild von (a) 1 ML Graphen gewachsen auf SiC (000 $\bar{1}$), bei einer Primärenergie von 230 eV. Neben den Reflexen der ersten Ordnung von Substrat und Graphen ist zusätzlich eine Ringstruktur zwischen den Graphenreflexen der ersten Ordnung zu sehen, die auf Rotationsdomänen hindeuten. (b) Ausschnittvergrößerung des $(1,1)_{\text{Gr}}$ Spots. (c) Linescan durch den $(10)_{\text{SiC}}$ -Reflex zeigt eine stark gedämpfte (6×6) Periodizität.

einen die Reflexe der ersten und zweiten Ordnung des Substrates, zum anderen die des Graphens zu erkennen. Neben den typischen Hauptreflexen, die in Abschnitt 3.1 für *Si-face* Graphen diskutiert wurden, ist eine Ringstruktur ersichtlich, die die Graphenreflexe 1. Ordnung schneidet. Diese deutet darauf hin, dass das *C-face* Graphen ohne größere Wechselwirkung mit dem Substrat aufwächst. Bedingt durch diese geringe Wechselwirkung ergeben sich die Rotationsdomänen, da nur geringfügig energetisch begünstigte Wachstumsrichtungen vom Substrat vorgegeben werden. Im Gegensatz zu Graphen, das auf der siliziumterminierten Fläche gewachsen wurde, ist hier weder die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, noch die $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ erkennbar.

Eine Ausschnittvergrößerung des Graphen (11) -Beugungsreflexes sowie der SiC (01) - und (11) -Reflexe ist in Abbildung 55 (b) aufgezeigt. Deutlich ist dabei der Ausschnitt des Ringes zu erkennen ist, der auf eine Rotationsunordnung hindeutet. Dieser Ring verläuft direkt durch die Graphenreflexe und zeigt, dass das Graphen zwar vorzugsweise um 30° gedreht relativ zum Substrat aufwächst, jedoch auch davon abweichende Richtungen möglich sind. Ein solcher Ring ist typisch für Graphen/SiC(000 $\bar{1}$), das unter UHV-Bedingungen gewachsen wurde. Mögliche Ursachen dafür sind zum einen Rotationsdomänen innerhalb einer Lage. Zum anderen besteht aufgrund des anisotropen Wachstums von *C-face* Graphen

unter UHV-Bedingungen auch die Möglichkeit, dass mehr als eine Monolage Graphen gewachsen wurde und sich die gegeneinander rotierten Domänen in verschiedenen Lagen befinden [116].

Eine (2×2) - beziehungsweise (3×3) -Rekonstruktion des Substrates, die typischerweise darauf hindeutet, dass keine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff vorliegt [117], ist anhand der LEED-Messungen nicht festzustellen. Im Rahmen von SEM-Messungen wird jedoch später gezeigt, dass die Oberfläche für eine nominelle Monolage nicht vollständig mit Graphen bedeckt ist.

Ein Linescan entlang der weißen gestrichelten Linie in Abbildung 55 (b) zeigt ähnlich der Quasizelle für Graphen/SiC(0001) eine (6×6) -Struktur, die jedoch eine vergleichsweise geringe Spotintensität aufweist (vergleiche Abbildung 55 (c)). Eine solche Überstruktur ist aus anderen LEED- sowie STM-Messungen [117, 55] nicht bekannt. Die bisher dokumentierten Beobachtungen für das Wachstum von *C-face* Graphen zeigen jedoch stets eine präferierte Orientierung des Graphens abweichend von 30° relativ zum Substrat, wie beispielsweise in LEED-Untersuchungen deutlich wurde [112]. Eine Erklärung hierfür ist, dass analog zu Graphen/SiC(0001) die (6×6) aufgrund der relativen Ausrichtung des Graphengitters zum Substrat entsteht. Wie aus dem LEED-Bild in (b) hervorgeht, liegt im Fall von Graphen/SiC(000 $\bar{1}$) eine Vorzugsorientierung der Kohlenstofflage mit 30° relativ zum SiC vor. Somit ist zu erwarten, dass sich analog zu *Si-face* Graphen durch die Überlagerung des Graphen- und SiC-Gitters Hochsymmetriepunkte ergeben (vergleiche Abschnitt 3.1), wodurch eine (6×6) -Quasizelle entsteht. Dies wird aus Abbildung 56 deutlich, in der dargestellt ist, welche Effekte sich aufgrund der Überlagerung des Substratgitters mit einem relativ dazu um 30° gedrehten Graphengitter ergeben. Deutlich zu erkennen ist, dass sich eine zusätzliche Periodizität ergibt, die der (6×6) für *Si-face* Graphen entspricht. Für Wachstumsrichtungen des Graphens, die um 7.0° [114] beziehungsweise 2.2° [112] von der 30° Orientierung abweichen, ergeben sich keine neuen Periodizitäten, die in LEED-Messungen sichtbar wären (siehe Anhang B).

Die Intensität der (6×6) -Reflexe ist im Vergleich zu *Si-face* Graphen sehr gering. Dies bedingt unter anderem, dass es anhand von optischen LEED-Messungen bisher nicht möglich war, diese zu beobachten. Die geringe Intensität ist zum einen darauf zurückzuführen, dass das Graphen in Rotationsdomänen vorliegt. Somit besteht keine vollständige Wachstumsorientierung des Graphens mit 30° relativ zum Substrat und es ergibt sich nur ein kleiner Graphenanteil, für den eine Orientierung relativ zum Substrat besteht, die in der Überlagerung der Gitter eine (6×6) -Periodizität ergibt. Eine Quantifizierung dieses Anteils ist anhand der LEED-Messungen nur schwer möglich. Aufgrund der Breite des Reflexes entlang und senkrecht zum Ring sind jedoch weitere qualitative Abschätzungen möglich. In Abbildung 57 sind hierzu Linescans entlang des Ringes sowie senkrecht zu diesem in der Umgebung des Graphen (11)-Reflexes dargestellt. Es zeigt sich, dass der Beugungsreflex

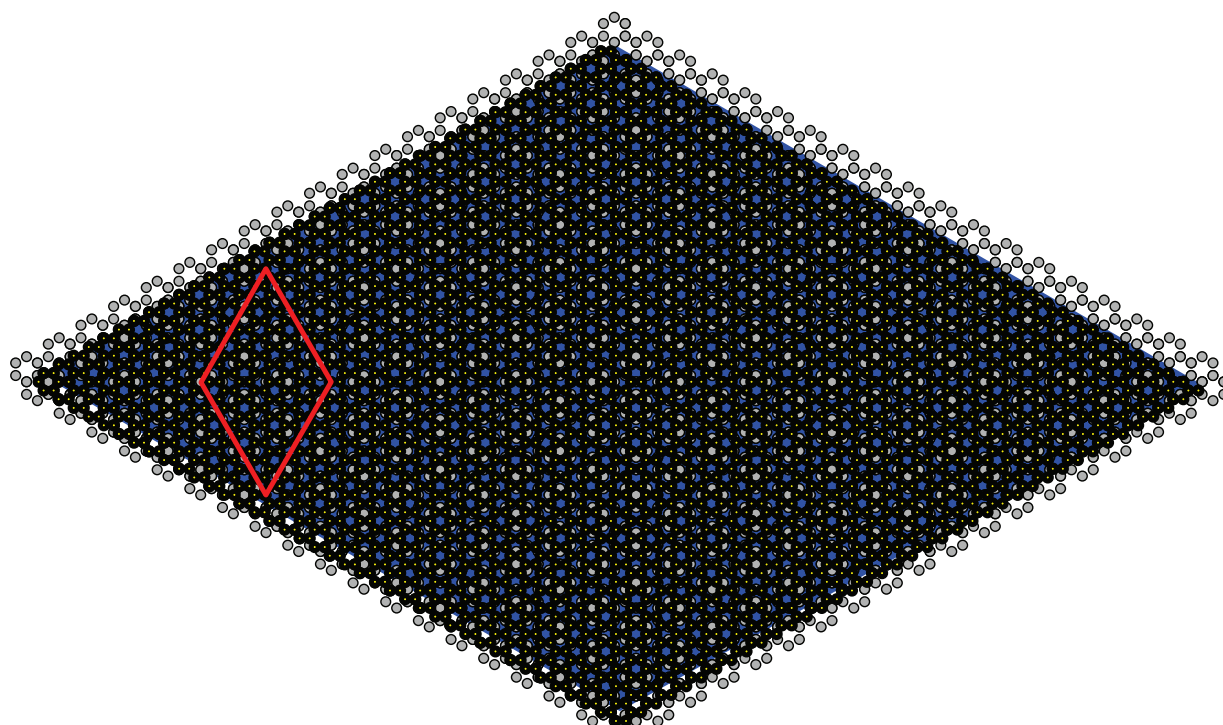


Abbildung 56: Schematische Darstellung zur Erzeugung der (6×6) -Periodizität durch Superposition des Substratgitters und eines um 30° relativ zum Substrat gedrehten Graphengitters.

entlang des Ringes eine Halbwertsbreite aufweist, die verglichen mit dem Profil senkrecht zu diesem, um den Faktor drei größer ist. Aus dieser Verbreiterung ergibt sich eine bevorzugte Orientierung des Graphenfilms relativ zum Substrat von $30^\circ \pm 1^\circ$. Im Vergleich zu den Beobachtungen von Luxmi et al. [112] in XRD-Messungen ist jedoch kein Aufspalten des Graphenreflexes zu erkennen.

Wie weiter oben erwähnt zeichnet sich *C-face* Graphen dadurch aus, dass die Anzahl der Lagen durch den schnell ablaufenden Wachstumsprozess unter UHV-Bedingungen nur schwer kontrollierbar ist. In Abschnitt 3.1 ist für *Si-face* Graphen gezeigt, dass keine Abschätzung der Lagenanzahl basierend auf 2D-LEED-Messungen möglich ist. Anhand von SEM-Studien sollen die Wachstumseigenschaften daher noch genauer untersucht werden. Dazu sind in Abbildung 58 SEM-Messungen einer nominellen Graphenmonolage bei verschiedener Vergrößerung dargestellt. In (a) ist zu sehen, dass die Oberfläche deutliche Helligkeitsunterschiede aufweist. Diese kommen analog zu LEEM-Messungen [112] aufgrund der unterschiedlichen Graphenbedeckung zu Stande. Es ist davon auszugehen, dass in den dunklen Bereichen (II+III) eine Abscheidung von Kohlenstoff an der Oberfläche stattgefunden hat und somit Graphen gewachsen wurde. Die hellen Bereiche (I) sind vermutlich dem Substrat selbst zuzuordnen, da es nicht metallisch ist und somit der Elektronenabfluss vermindert wird. Des Weiteren ist durch das Vorhandensein weiterer Helligkeitsabstufun-

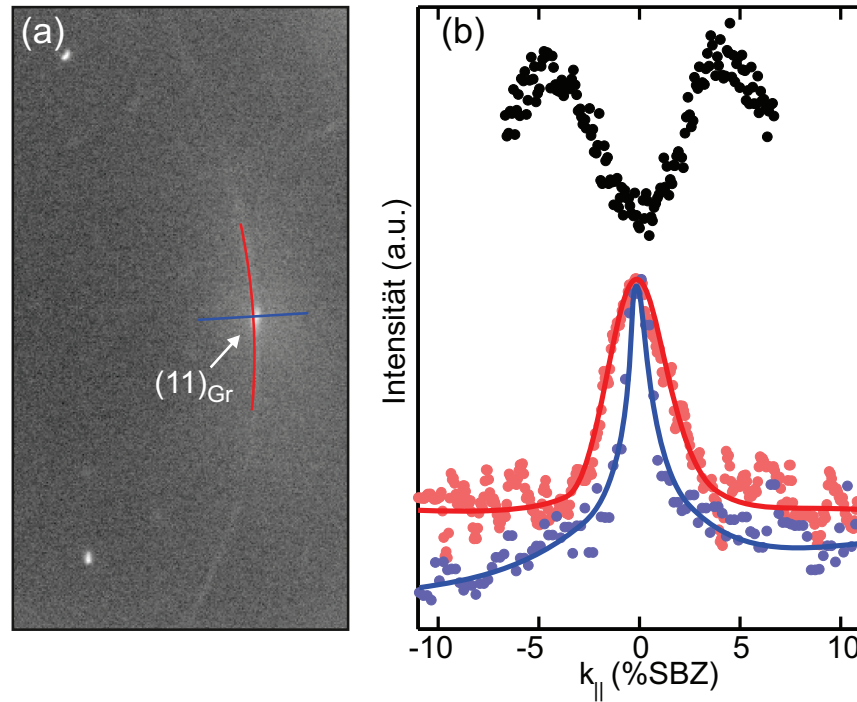


Abbildung 57: (a) Ausschnittvergrößerung des Graphen-(11)-Reflexes. (b) Linescans entlang der Ringstruktur (rot) und senkrecht zu dieser (blau). Entlang des Ringes ergibt sich eine Verbreiterung des Spots. Ein Aufspalten des Reflexes, wie in azimuthalen XRD-Messungen (schwarze Punkte, extrahiert aus [114]) ist hier nicht erkennbar.

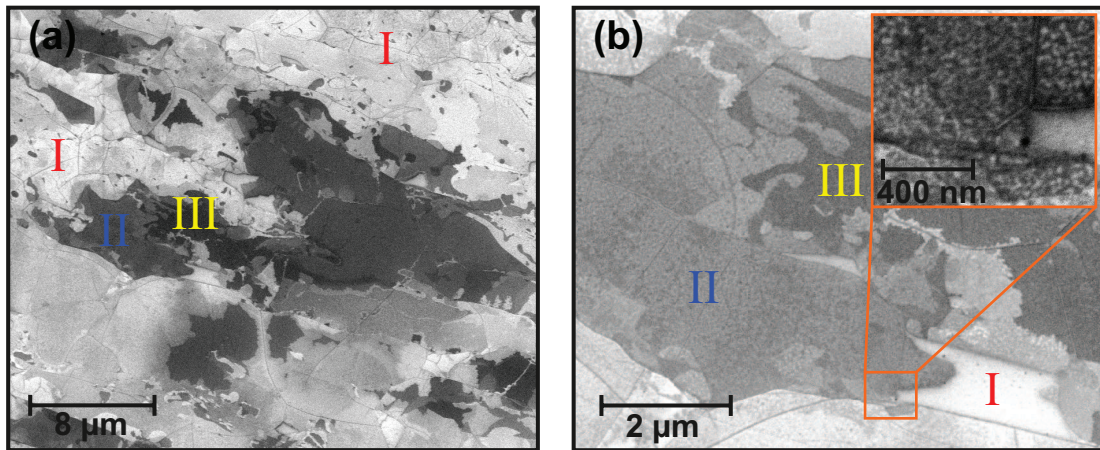


Abbildung 58: SEM-Bilder einer Monolage Graphen/SiC(000 $\bar{1}$) ($U_B = 15$ kV, $I = 1$ nA) zeigt die für *C-Face* Graphen typischen Domänen. Ebenfalls ist eine nicht vollständige Bedeckung mit Graphen (helle Bereiche, I) auf einer mikroskopischen Skala zu erkennen. (b) Zoom in den in (a) zu sehenden Graphenbereich (II + III). Die Inhomogenität der Graphenbedeckung auf der nm-Skala ist in der Ausschnittvergrößerung zu sehen.

gen, insbesondere mehrerer dunkler, veranschaulicht, dass weitere Graphenlagen gewachsen wurden. Zudem liegt keine homogene Bedeckung der Oberfläche mit Graphen vor. Dieser

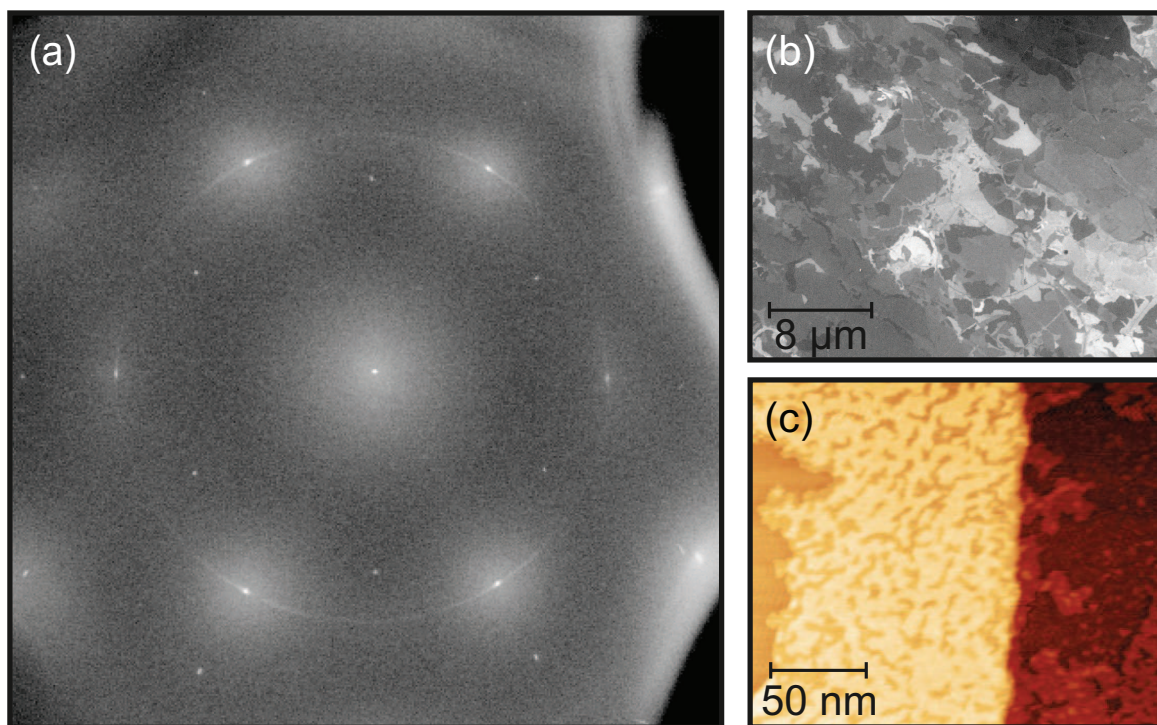


Abbildung 59: (a) LEED-Bild von 2 ML Graphen/SiC(000 $\bar{1}$) bei einer Primärenergie von 230 eV. Korrespondierendes SEM-Bild ($U_B = 15$ kV, $I = 1$ nA) zeigt eine größere Graphenbedeckung der Oberfläche. Die weiterhin bestehenden Inhomogenitäten auf der nm-Skala sind in STM ($U_{Bias} = 2$ V, $I_T = 1$ nA) sichtbar (c).

Effekt wird deutlicher bei einer stärkeren Vergrößerung der Oberfläche (vergleiche Abbildung 58 (b)). Hierbei ist zum einen die Inhomogenität der Lagenanzahl zu erkennen, zum anderen die für *C-face* Graphen typischen Domänenbereiche. Die Ausschnittvergrößerung in (b) zeigt, dass eine Inhomogenität sowohl auf mikroskopischer, als auch auf der nm-Skala vorliegt. Hierbei sind helle und dunkle Bereiche zu erkennen, die im Allgemeinen eine Größe von weniger als 100 nm aufweisen. Eine mögliche Erklärung der Inhomogenitäten besteht darin, dass es sich hierbei um die gegeneinander rotierten Graphendomänen handelt, die schon in LEED-Messungen (vergleiche Abbildung 55) in Form der Ringstruktur sichtbar waren. Aus den SEM-Studien der nominellen Monolage *C-face* Graphen geht somit hervor, dass die Oberfläche keine homogene Bedeckung aufweist. Im folgenden soll ein Vergleich der strukturellen Eigenschaften von 1 ML *C-face* Graphen mit denen einer nominell mit 2 ML Graphen bedeckten Fläche erfolgen.

Eine SiC(000 $\bar{1}$) Fläche, auf der durch Ellipsometrie-Messungen eine mittlere Bedeckung von 2 ML Graphen nachgewiesen wurde, zeigt in LEED-Messungen (siehe Abbildung 59 (a)) die gleichen signifikanten Reflexe wie 1 ML *C-face* Graphen. Analog zum 1 ML System ist auch hier eine (6×6)-Überstruktur zu sehen. Ein genereller Unterschied ergibt sich jedoch für die Reflexintensitäten. Durch die größere Bedeckung der Oberfläche mit Graphen

nimmt die Intensität der (1×1) -Reflexe des Substrates ab, wobei die der Graphenreflexe zunimmt. Zudem ergibt sich eine Verminderung der Intensität des Ringes. Somit ist davon auszugehen, dass das Wachstum der zweiten Lage durch die Orientierung der ersten beeinflusst wird. Diese Beobachtung ist ein Hinweis darauf, dass einzelne Graphenlagen im Bezug auf die darunterliegende nicht rotiert sind. Dies stützt die Erkenntnisse von Johansson et al. [115], die zeigen, dass sich Rotationsdomänen lediglich innerhalb einer Lage ausbilden. Die schon vorher gesehene bevorzugte Wachstumsrichtung des Graphens $30^\circ \pm 1^\circ$ relativ zum Substrat bleibt auch hier erhalten.

Besonders deutlich wird die geänderte Bedeckung in SEM-Messungen. Die in Abbildung 59 (b) dargestellte Aufnahme zeigt, dass der relative Anteil an hellen Bereichen im Vergleich zu 1 ML *C-face* Graphen verringert wurde. Gleichzeitig ergibt sich insgesamt eine größere Anzahl an Kontrastabstufungen. Dies deutet darauf hin, dass weiterhin verschiedene Graphenbedeckungen an der Oberfläche vorhanden sind und, dass eine Vergrößerung der Graphenlagenanzahl stattgefunden hat. Eine quantitative Aussage über den Grad der Graphitisierung in den einzelnen Bereichen ist aufgrund dieser Messungen nicht durchführbar. Neben der Inhomogenität auf der Mikrometer-Skala zeigen sich auch weiterhin Inhomogenitäten auf der nm-Skala. Diese Eigenschaft geht auch aus STM-Messungen hervor (vergleiche Abbildung 59 (c)). Dabei ist zu erkennen, dass Bereiche mit hoher Zustandsdichte existieren, die von Bereichen mit niedriger Zustandsdichte durchsetzt sind. Die Bereiche hoher Leitfähigkeit sind jedoch stets miteinander verbunden, was auf einen geschlossenen Graphenfilm hindeutet.

Es ist aus den oberflächensensitiven Struktur-Analysen mit LEED, SEM und STM zu folgern, dass weder auf einer mesoskopischen noch auf der nm-Skala ein homogenes Graphenwachstum auf *C-face* SiC erreicht wurde.

5.2.2 Untersuchung der Plasmoneneigenschaften

Wie am Anfang dieses Kapitels dargestellt, zeichnet sich *C-face* Graphen dadurch aus, dass sich auch mehrlagige Systeme elektronisch wie isolierte Graphenschichten verhalten und dass kein Interface beim Wachstum des Graphens ausgebildet wird. Aufgrund dieser fundamentalen Unterschiede zu *Si-face* Graphen wird im Folgenden der Einfluss dieser Faktoren auf die plasmonischen Anregungen diskutiert.

Der Vergleich von Spektren einer epitaktischen Graphenlage auf SiC(0001) (grüner Peak in Abb. 60) und SiC(000 $\bar{1}$) zeigt nur eine geringe Veränderung des Dispersionsverhaltens. Für kleine Impulse bis $k = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ ist hier eine geringe Verschiebung des Plasmons zu kleineren Energien für *C-face* Graphen zu erkennen. Die Halbwertsbreiten liegen in diesem Bereich für beide Systeme in der gleichen Größenordnung. Für größere Impulse nähert sich der Plasmonenverlust für *C-face* Graphen energetisch dem für *Si-face* Graphen an. Dabei

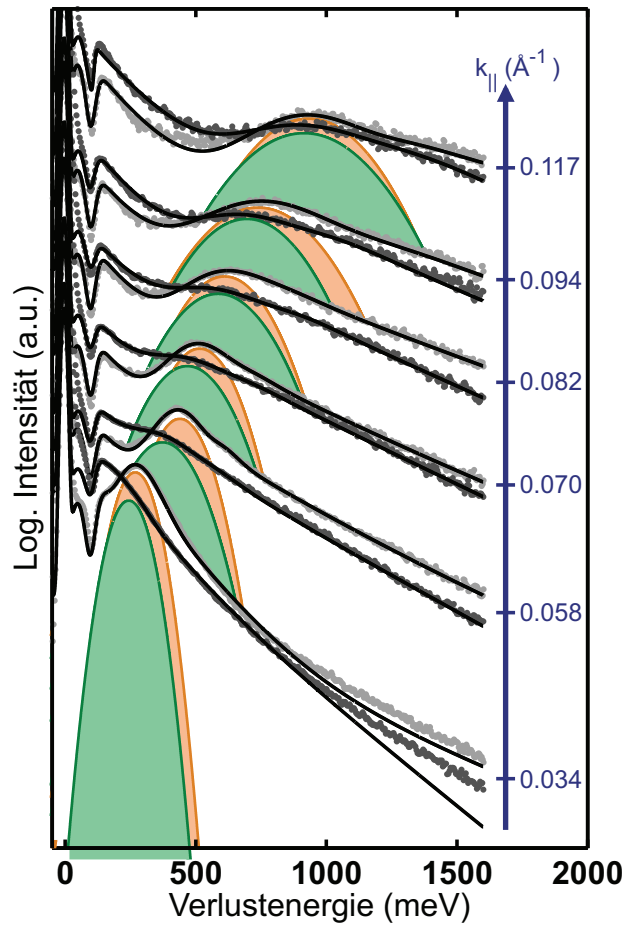


Abbildung 60: Vergleich von Verlustspektren für 1 ML *C-Face* Graphen (schwarze Datenpunkte) mit *Si-face* Graphen (graue Datenpunkte) für k -Werte zwischen 0.034 und 0.117 $\text{\AA}^{-1}$. Der Plasmonenverlust ist für *C-face* Graphen durch einen grünen Peak, für *Si-face* Graphen durch einen orangen Peak hervorgehoben.

ist für *C-face* Graphen zunächst qualitativ kein diskontinuierliches Verhalten des Plasmons in den Spektren sowie keine Verbreiterung der Plasmonenhalbwertsbreite zu erkennen. Da Graphen auf $\text{SiC}(000\bar{1})$ direkt und somit ohne Ausbildung einer Interfacelage aufwächst ergibt sich eine nahezu undotierte Graphenschicht [118]. Hierdurch sind resonante Wechselwirkungen des Plasmons mit langlebigen Elektronen-Loch-Paaren nur für sehr kleine k -Werte zu erwarten, die experimentell nicht mehr auflösbar sind.

Eine detailliertere Analyse der kollektiven Anregungen in diesem System wird basierend auf der Dispersion des 2D-Plasmons durchgeführt. Diese ist in Abbildung 61 (a) dargestellt. Hierbei ergibt sich für verschiedene Primärenergien ein vergleichbares Verhalten des Plasmons. Somit ist eine Abhängigkeit des Dispersionsverhaltens von der Primärenergie der Elektronen, wie von Shin et al. [87] für Graphen beobachtet, nicht verifizierbar. Des Weiteren stehen Beobachtungen von Shin et al. im Widerspruch zu den Erkenntnissen, dass

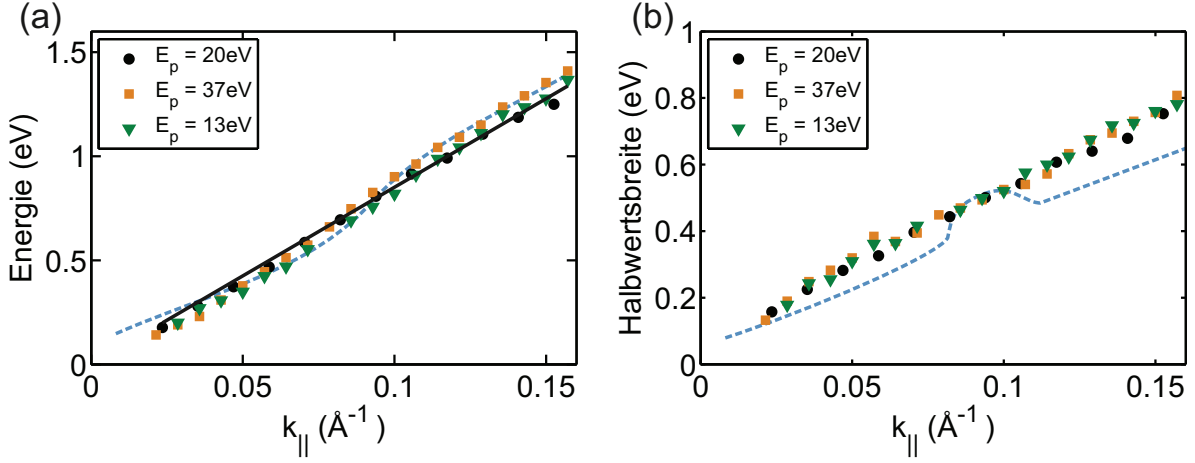


Abbildung 61: (a) Dispersion des 2D-Plasmons in Graphen/SiC(000 $\bar{1}$) für verschiedene Primärenergien zeigt eine annähernd lineare Abhängigkeit der Energie vom Streuvektor, wie anhand des Fits für $E_p = 20$ eV verdeutlicht ist. Ein Knick in der Dispersion wie für Graphen/SiC(0001), schematisch dargestellt mit der blauen Linie, ist nicht gegeben. Ebenso ist kein Resonanzeffekt in der Halbwertsbreite zu erkennen. Es ergibt sich ein lineares Verhalten in k (b).

der Knick in der Dispersion nicht auf Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist. Wie im Zuge der strukturellen Untersuchungen des *C-face* Graphens deutlich wurde (siehe Abschnitt 5.2.1), besteht eine hohe Oberflächenrauigkeit. Insbesondere sind hier keine homogenen Bedeckungen und die Ausbildung von Graphenmultilagen beobachtet worden. Somit wäre nach [87] zu erwarten, dass ein deutlicher Knick in der Dispersion auftritt, was offensichtlich nicht der Fall ist. Kleinere Abweichungen in der Steigung der Plasmonendispersion für die dargestellten Energien ergeben sich aufgrund der Mess- und Fitgenauigkeit. So ist für das Dispersionsverhalten im Allgemeinen eine lineare Abhängigkeit der Plasmonenenergie vom Streuvektor gegeben. Ein Knick in der Dispersion, der für Graphen/SiC(0001) charakteristisch ist und auf die Verschiebung des chemischen Potentials hindeutet, ist hier nicht zu beobachten. Die Fermi-Energie liegt bei diesem System nahe dem Dirac-Punkt [118, 34]. Abhängig von der Präparation ergeben sich aus den von Sprinkle et al. [118] präsentierten ARPES-Messungen Dotierungen zwischen 33 meV p- und -14 meV n-Dotierung, die jedoch in der Elektronenverlustspektroskopie nicht auflösbar sind. Hierbei ist ein direktes Eintreten der Dispersion in das Landau-Interband-Regime zu erwarten, wodurch im untersuchten k -Werte Bereich keine resonanten Kopplungen an langlebige Elektronen-Loch-Paare nachweisbar sind. Auffällig ist diesbezüglich, dass sich die Steigung der gezeigten Dispersionskurven nur geringfügig unterscheidet. Für *C-face* Graphen wäre basierend auf den grundlegenden Modellen zur Plasmonendispersion, die eine Proportionalität der Dispersion zu $N^{1/4}$ postulieren [51], eine signifikante Änderung der Steigung zu erwarten. Allerdings liegt die Gruppengeschwindigkeit des Plasmons, wie auch für Graphen/SiC(0001) bei circa 1×10^6 m/s.

Es wurde gezeigt, dass sich innerhalb der Dispersion keine resonanten Kopplungen des Plasmons an langlebige Einzelelektronenanregungen ausmachen lassen. Dies wird auch durch das vom Streuvektor abhängige Verhalten der Halbwertsbreiten der Plasmonenverluste bestätigt (siehe Abbildung 61 (b)). Im Vergleich zum Verhalten der Plasmonenlebenszeit auf *Si-face* Graphen ist, in Übereinstimmung mit der Dispersion, auch hierbei keine Verbreiterung bedingt durch Resonanzeffekte zu erkennen. Es ergibt sich ein lineares Verhalten der Halbwertsbreite vom Wellenvektor k . Auffällig ist jedoch, dass die Halbwertsbreite für *C-face* Graphen im Vergleich zum *Si-face* Graphen etwa 18% größer ist. Ein mögliches Szenario zur Erklärung dieses Effekts besteht darin, dass die Oberfläche des *C-face* Graphens eine höhere Rauigkeit aufweist. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, ist durch Defekte eine starke Dämpfung des Plasmons zu erwarten für den Fall, dass die Gruppengeschwindigkeit der Einzelelektronen und die des Plasmons übereinstimmen. Wie weiter oben gezeigt, ist dies auch für Graphen/SiC(000 $\bar{1}$) gegeben. Um die Rauigkeit abzuschätzen, werden die Überlegungen zur defektdichtenabhängigen Dämpfung des Plasmons aus Abschnitt 4.3 herangezogen. Vergleicht man dabei die Halbwertsbreiten des Plasmons mit dem in Abbildung 39 aufgezeigten Verhalten, so erhält man eine mittlere Terrassenbreite von 60-80 nm. Ein Wert dieser Größenordnung ergab sich auch anhand der in SEM-Messungen beobachteten Inhomogenitäten (vergleiche Abbildung 58). Als Ursache dafür kommen unter anderem Rotationsdomänen in Betracht, die ebenfalls in LEED-Messungen sichtbar sind.

Um den Einfluss der Graphenbedeckung auf der kohlenstoffterminierten SiC Oberfläche zu untersuchen, wurden Elektronenenergieverlust-Messungen an einer nominell 2 ML dicken Schicht durchgeführt. Ein Vergleich von Verlustspektren zwischen dem zuvor diskutierten 1 ML und einem 2 ML System ist für Streuvektoren zwischen 0.04 und 0.21 $\text{\AA}^{-1}$ in Abbildung 62 (a) aufgezeigt. In den Spektren für $k \geq 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ ist kein Unterschied in der Plasmonenverlustenergie für beide Bedeckungen ersichtlich. Für kleinere Streuvektoren hingegen ergibt sich für das 2 ML System eine Blauverschiebung der plasmonischen Anregung. Für diese Impulswerte ist zudem eine Intensitätszunahme des Verlustes zu erkennen. Abbildung 62 (b) zeigt die Dispersion des Plasmonenverlustes. Hierbei wird die angesprochene Verschiebung des 2D-Plasmonenverlustes hin zu größeren Energien deutlicher. Im Bereich zwischen 0.05 und 0.11 $\text{\AA}^{-1}$ ergibt sich eine Verschiebung von circa 50 meV hin zu größeren Energien. Dieser Effekt ist analog zu den Überlegungen in Abschnitt 4.1 dadurch zu erklären, dass sich durch eine größere Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff das Abschirmverhalten des Substrates ändert. Für eine nominell 2 ML dicke Graphenschicht muss für die oberste Lage nicht nur das Abschirmverhalten des SiC sondern eine Superposition aus diesem und den darunter befindlichen Graphenlagen erfolgen. Hierdurch strebt die Dispersion der von Graphit entgegen, die gegenüber der von 1 ML Graphen eine Blauverschiebung aufweist. Im gleichen Bereich ist auch die Halbwertsbreite des Verlustes etwa 60 meV größer als beim Ein-Monolagen-System. Dies ist in Form einer Erhöhung der Rauigkeit durch das Bewachsen der Oberfläche mit weiteren Graphenlagen

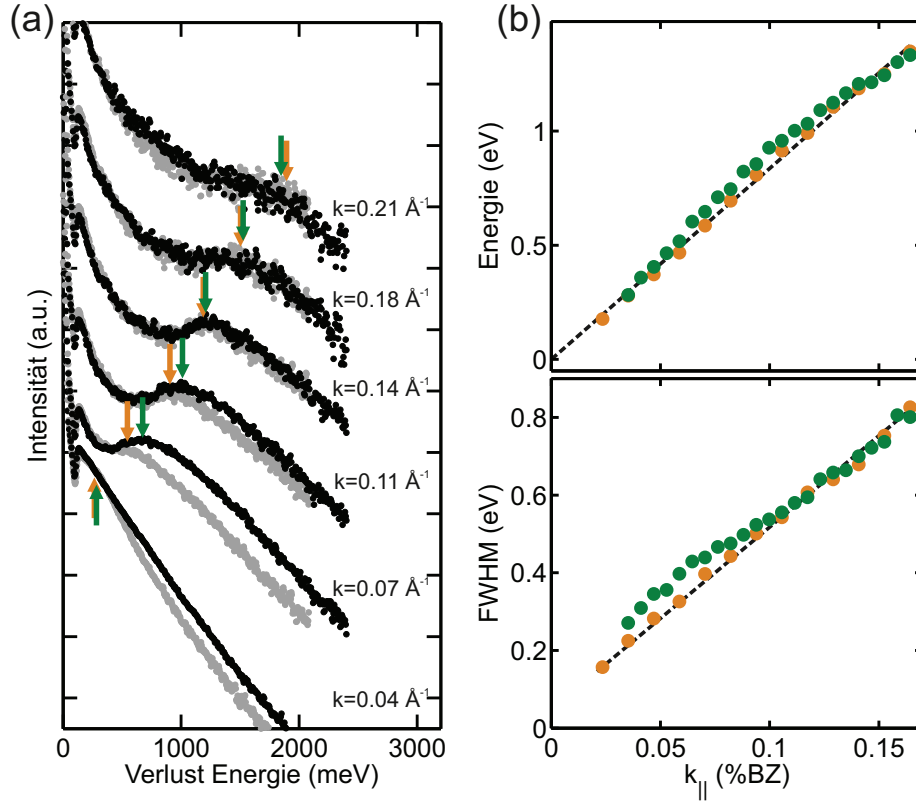


Abbildung 62: (a) Vergleich von Energieverlustspektren für 1 ML und 2 ML *C-face* Graphen, aufgenommen für verschiedene Streuvektoren. Für bessere Sichtbarkeit sind diese auf die Intensität des elastischen Peaks normiert und verschoben. Die Energie des Plasmonenverlustes ist durch orange Pfeile für 1 ML und grüne Pfeile für 2 ML angegeben. (b) Dispersion des 2D-Plasmons für 1 ML (orange Punkte) und 2 ML (grüne Punkte) sowie der korrespondierende Halbwertsbreitenverlauf (c).

erklärbar. Dies war unter anderem auch in den oben diskutierten SEM-Bildern beobachtbar, die für zwei Monolagen zwar einen höheren Graphen Anteil an der Oberfläche, jedoch auch eine stärkere Kontrastabstufung zeigten, was auf eine höhere Defektdichte hinweist. Das geänderte Abschirmverhalten durch das Wachstum weiterer Graphenlagen erklärt jedoch nicht die Eigenschaften des Plasmons für $k > 0.01 \text{ \AA}^{-1}$. Dabei strebt sowohl die Plasmonenenergie als auch die Halbwertsbreite den Werten für 1 ML *C-face* Graphen entgegen. Eine Möglichkeit dieses Verhalten zu interpretieren ergibt sich aus der Mess- und Fitgenauigkeit. Da die Halbwertsbreite in diesem Impulsbereich größere als 500 meV ist, ist eine exakte Bestimmung der Plasmonenenergie sowie der Halbwertsbreite nicht möglich.

5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss des *Buffer-Layers* untersucht, der sich beim Wachstum von Graphen auf SiC(0001) ausbildet und zu einer endlichen Dotierung des Graphens

führt. Zur Bestimmung der Auswirkungen des ZGL wurde zunächst eine quasi freistehende Monolage Graphen betrachtet. Dabei wurde der *Buffer-Layer* durch Wasserstoff-Interkalation vom Substrat entkoppelt. Dies spiegelte sich in LEED-Studien in Form einer Intensitätsreduzierung der Überstruktur-Beugungsreflexe wider. Durch Untersuchung der kollektiven 2D-Plasmonenanregungen wurde unter Verwendung des erweiterten Stern'schen Ansatzes gezeigt, dass die quasi freistehende Monolage direkt nach der Interkalation eine endliche Dotierung von 300 meV aufweist. Diese wurde durch zusätzliche Heizschritte minimiert und nach Tempern der quasi freistehende Monolage auf 100-150 meV bestimmt. Durch höhere Temperaturen und somit die vollständige Desorption des Wasserstoffs ergab sich wiederum der *Buffer-Layer*. Dieser zeigte keinen dispergierenden Plasmonenverlust sowie, dadurch bedingt, auch keine Kopplung des Plasmons und des FK-Phonons mehr. Somit wurde bestätigt, dass der ZGL elektronisch inaktiv ist.

Die strukturellen Untersuchungen von *C-face* Graphen zeigten, dass es aufgrund des schnell ablaufenden Wachstumsprozesses schwierig ist, eine monoatomare Graphenschicht zu erzeugen. Insbesondere ergaben sich für Proben, die nominell mit einer Monolage bewachsen sind, große Bereiche, die nicht-graphitisiert sind. Zudem stellte sich heraus, dass Rotationsdomänen mit großer Wahrscheinlichkeit nur innerhalb einer Graphenlage vorliegen. Eine präferierte Wachstumsrichtung ergab sich für eine Gitterorientierung mit $30^\circ \pm 1^\circ$ relativ zum $\text{SiC}(000\bar{1})$. Es wurde eine (6×6) -Periodizität nachgewiesen, die sich aufgrund der Überlagerung des Substrat- und Graphengitters ergibt. Durch Untersuchung des Dispersionsverhaltens des 2D-Plasmons wurde gezeigt, dass *C-face* Graphen nahezu intrinsisch undotiert ist. Hierbei war keine resonante Kopplung des Plasmons mit einem langlebigen Elektronen-Loch-Paar beobachtbar, die einen Knick in der Dispersion bedingen würde.

Zudem war es anhand der systematischen Studien beider Graphen-Systeme möglich die Beobachtungen von Shin et al. [87] zu widerlegen, die behaupten, dass der Dispersionsknick auf Rauigkeiten und das Wachstum von Multilagengraphen zurückzuführen ist. Obwohl die Oberfläche des untersuchten *C-face* Graphen sehr rau war und insbesondere Graphenmultilagen vorlagen, ergab sich kein Knick in der Dispersion. Die quasi freistehende Monolage hingegen war mikroskopisch homogen. Trotzdem war ein Knick in der Dispersion zu beobachten. Dass dieser Knick auf die Lage des Fermi-Niveaus zurückzuführen ist, wurde durch die Änderung der Dotierung mittels Heizen gezeigt und bestätigt somit die Erkenntnisse aus Kapitel 4.4 in dem durch Adsorption von F4-TCNQ nachgewiesen wurde, dass eine Änderung des chemischen Potentials auch eine Verschiebung des Dispersionsknicks bewirkt. In diesem Zusammenhang wurde erneut gezeigt, dass eine Variation der Dotierung des Graphens keine Änderung der Dispersionssteigung zur Folge hat. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Shin et al. [106], die zeigen, dass sich die Dispersionssteigung mit der Dotierung verändert und somit auch im Widerspruch zu RPA-Rechnungen die für Graphen eine Abhängigkeit von $\omega_p = N^{1/4}$ [52] postulieren.

6 Einfluss des Substrates

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluss ein metallisches Substrat auf die Dispersion des 2D-Plasmons hat. Zu diesem Zweck wird Graphen auf Ir(111) studiert. Dieses System ist auch daher von besonderem Interesse, da es hierbei möglich ist die Graphenlagen mit einer sehr geringen Defektkonzentration und über mehrere Micrometer ausgedehnt zu wachsen [119]. Auch weist dieses eine geringe Wechselwirkung mit dem metallischen Substrat auf, was durch eine nahezu ungestörte Graphen-Bandstruktur [120] und einen großen vertikalen Abstand zwischen dem Graphen und dem Substrat von 3.2-3.7 Å [121] deutlich wird. Hierdurch wird ermöglicht, dass das Graphen Substratstufen teppichartig überwächst [122]. Des Weiteren ist dieses System von Interesse, da der Wachstumsprozess aufgrund der geringen Löslichkeit des Kohlenstoffs im Substrat sowie der Inertanz des Graphens selbstlimitierend ist. Hierdurch ist die Erzeugung perfekter Monolagengraphenfilme möglich [122].

Aufgrund der Eigenschaften von Graphen/Ir(111) ist die Untersuchung mit Elektronenverlustspektroskopie daher von großem Interesse, dass es nahezu undotiert ist. Somit ist eine weitere Verifizierung der bisher erlangten Erkenntnisse zur resonanten Kopplung von Einzelelektronen- und kollektiven Anregungen möglich. Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Studien des 2D-Plasmonenverhaltens ist, dass aufgrund der geringen Defektkonzentration die Einflüsse einer Plasmonendämpfung durch Intrabandanregungen, im Gegensatz zu den diskutierten Systemen auf SiC-Basis, zu vernachlässigen sind. Zudem bietet sich die Möglichkeit, das ungewöhnliche Plasmonendispersionsverhalten, das, entgegen aktuellen theoretischen Beschreibungen [52], unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist, weiter zu analysieren. Experimentell wurde von Shin et al. [106] in HREELS-Studien eine Änderung der Dispersionssteigung mit dem chemischen Potential ermittelt, das durch die Untersuchungen von Graphen auf SiC in Kapitel 4 und 4.2 jedoch nicht bestätigt wird.

Das Wachstum von Graphen auf dem metallischen Substrat erfolgt nach einem Prinzip, das sich von den bisher vorgestellten Präparationen auf SiC deutlich unterscheidet. Hierbei bildet sich das Graphen nicht aus einem Überschuss an Kohlenstoffatomen durch die Sublimation von Silizium aus dem Substratmaterial aus. Vielmehr erfolgt die Graphitisierung der Oberfläche durch die Dekomposition von beispielsweise Ethylen. Vor dem Wachstum wurde die Oberfläche des Ir(111) Kristalls durch mehrfaches Sputtern mit Kr^+ -Ionen sowie Heizzyklen zwischen 300 und 1300 K, gefolgt von einem Hochtemperaturschritt bei 1530 K, gereinigt und geglättet. Anschließend wurde Ethylen bei Raumtemperatur auf der Oberfläche adsorbiert, bis sich eine Sättigung einstellte. Durch erneutes Heizen des Kristalls auf 1500 K dissoziiert das Ethylen und Kohlenstoff kondensiert an der Oberfläche. Dieser Prozess der Adsorption und Dekomposition wird mehrfach wiederholt, bis eine geschlossene Graphenlage ausgebildet ist. Bei jeden Heizschritt wird so eine Bedeckung von 22%

der Oberfläche mit Graphenflocken erzielt. Nach einem erneuten Aussetzen der Probe in 1×10^{-5} Pa Ethylen für 20 min. und einem Temperaturschritt bei 1200 K ist die Oberfläche mit einer nahezu defektfreien Graphenlage bedeckt. Von van Gastel et al. [119] wurde anhand von LEEM-Messungen nachgewiesen, dass eine Bedeckung der Oberfläche mit 99% Graphen erreicht wird. Das Graphen besteht dabei aus gleich orientierten Domänen, die über mehrere Millimeter ausgedehnt wachsen. Die Graphenlage selbst ist in $\langle 11\bar{2}0 \rangle_C$ -relativ zur $\langle 1\bar{1}0 \rangle_{Ir}$ -Richtung des Substrates orientiert [119].

Die Präparation dieser Flächen erfolgte extern in der Arbeitsgruppe Michely der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Köln. Nach dem Einbringen in das UHV Messsystem wurde die Probe bei 700 K für circa 10 min geheizt, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Im Rahmen dieser Arbeit fand eine Charakterisierung der Proben mittels SPA-LEED und ELS-LEED statt.

6.1 Morphologie von Graphen auf Iridium

Im Folgenden werden zunächst die strukturellen Eigenschaften von Graphen/Ir(111) anhand von SPA-LEED-Analysen genauer charakterisiert. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Modulation des Graphens, die in Form eines Moiré sichtbar ist. Wie später im Rahmen der Diskussion der Eigenschaften des 2D-Plasmons in diesem System gezeigt wird (siehe hierzu Abschnitt 6.2), ergeben sich Plasmonenlebenszeiten, die deutlich kleiner sind als für Graphen/SiC(0001). Dies ist nicht aufgrund von Dämpfung durch Defekte zu erklären, da die Defekt- und Stufendichte für Graphen/Ir(111) vernachlässigbar gering ist [119]. Vielmehr stellt sich heraus, dass die Modulation des Graphens durch die Ausbildung eines Moiré hierfür verantwortlich ist.

Ein 2D-SPA-LEED-Bild des sauberen Graphens auf Ir(111) ist in Abbildung 63 (a) dargestellt. Hierbei ist zu sehen, dass neben den typischen Beugungsreflexen von Substrat und Graphen noch weitere sichtbar werden, die einer Moiré-Struktur zuzuordnen sind. Der Moiré wird in Form einer Periodizität sichtbar, die annähernd einer (10×10) -Überstruktur entspricht. Die oben angesprochene geringe Defektkonzentration für Graphen/Ir(111) zeigt sich unter anderem durch einen vernachlässigbar kleinen Untergrund um den (00)-Reflex, der aufgrund von lateraler Unordnung für *Si-face* Graphen zu beobachten war (vergleiche Abbildung 22). Zudem wird die hohe Qualität der Graphenschicht dadurch demonstriert, dass selbst höhere Ordnungen der Moiré-Reflexe um die Spots des Substrates und des Graphens sichtbar sind und eine hohe Intensität aufweisen. Die Periodizität des Moiré selbst ergibt sich nach Skalierung des LEED-Bildes auf die erste Ordnung der Graphenreflexe zu circa 9.5%. Ein weiteres Argument für die hohe Qualität der Graphenschicht geht aus der Halbwertsbreite des (00)-Reflexes hervor. In Abbildung 63 (c) sind für eine Primärenergie von 153 eV Linescans durch den (00)-Reflex dargestellt. In dieser Gegenphase-Bedingung

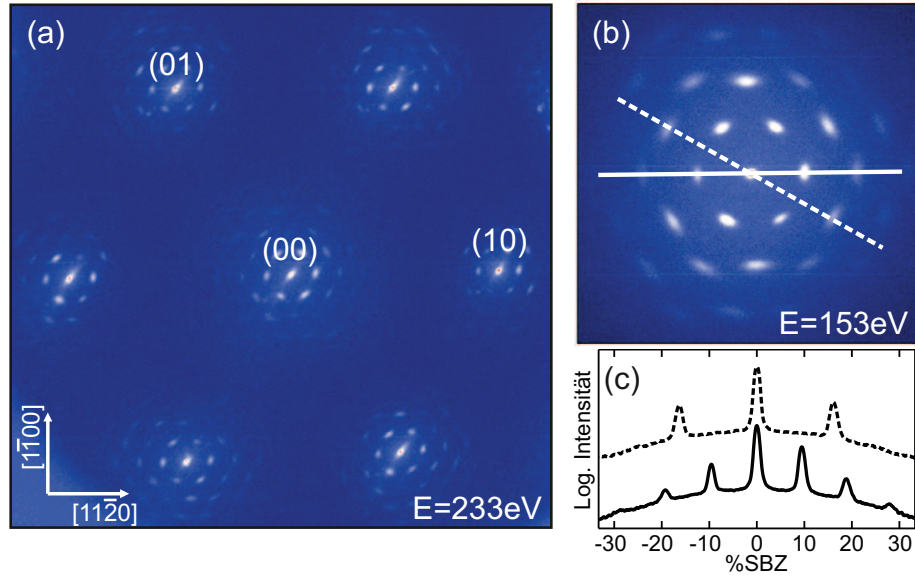


Abbildung 63: (a) 2D-SPA-LEED-Bild der ersten Brillouin-Zone für Graphen gewachsen auf Ir(111). (b) Ausschnittvergrößerung des (00)-Reflexes. Der Moiré demonstriert die langreichweitige Ordnung der Oberfläche. (c) Linescan entlang der in (b) eingezeichneten Richtungen.

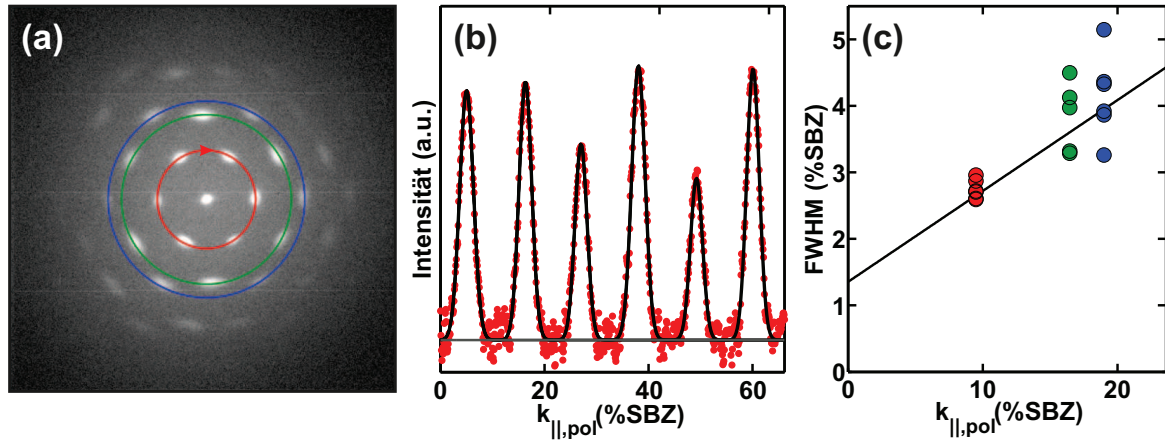


Abbildung 64: (a) SPA-LEED-Bild des (00)-Reflexes und der umgebenden Moiré-Reflexe. Entlang der farbigen Kreise wurden Linescans durchgeführt. Exemplarisch ist dies für den inneren (roten) Kreis in (b) dargestellt. (c) Bedingt durch die Rotationsfehlordnung vergrößert sich die Halbwertsbreite mit steigender Beugungsordnung. Die Daten wurden bei einer Primärenergie von 153 eV aufgenommen, was bei Annahme einer Stufenhöhe von $2.21 \text{ \AA}$ eine Phase von $S = 4.5$ zur Folge hat.

(Streuphase $S = 4.5$, Stufenhöhe $d = 2.21 \text{ \AA}$) liegt die Halbwertsbreite bei etwa $1\%SBZ$, was zum größten Teil durch die Mosaizität des Ir(111) Substrates verursacht wird (0.2° gemessen mit Röntgenbeugung). Aufgrund der Dominanz des Moiré ist eine direkte Bestimmung der mittleren Terrassenbreite aus der Breite des (00)-Reflexes nicht möglich. Aus STM-Messungen geht jedoch hervor, dass diese im Bereich von 50 nm liegt [123].

Beim genaueren Betrachten der Moiré-Reflexe (vergleiche Abbildung 64 (a)) wird deutlich, dass die Breite in radialer Richtung nicht von der Ordnung abhängt. In polarer Richtung hingegen vergrößert sich die Halbwertsbreite mit zunehmender Ordnung. Wie Abbildung 64 (b) zeigt, variiert die Breite der sechs äquivalenten Beugungsreflexe innerhalb einer Ordnung nur leicht. Durch Auswertung der Halbwertsbreite der Moiré-Reflexe für verschiedene Ordnungen ist jedoch die Tendenz zu beobachten, dass sich die Spots mit zunehmender Ordnung vergrößern (siehe Abbildung 64 (c)). Aus der Steigung einer linearen Approximation der Halbwertsbreiten der ersten drei Ordnungen ist dabei ermittelbar, dass die Rotations-Fehlordnung der Moiré-Überstruktur bei $\pm 4.2^\circ$ liegt. Wie in [123] gezeigt wurde, verstärkt das Moiré die Rotations-Fehlordnung des Graphens bezüglich des Iridiumgitters mit einem Faktor 10.6. Hieraus ergibt sich insgesamt eine Fehlordnung des Graphens von $\pm 0.39^\circ$. Ein Wert in dieser Größenordnung ergibt sich auch aus STM-Studien [123]. Weitere Rotationsdomänen, wie sie beispielsweise durch Loginova et al. [124] beschrieben wurden, sind in den SPA-LEED-Messungen nicht zu beobachten.

6.2 Plasmonische Anregungen in Graphen auf Iridium

Zur Untersuchung des 2D-Plasmonenverhaltens für Graphen/Ir(111) wurden Verlustspektren zwischen 0 und $0.20 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen und die Dispersion sowie die Halbwertsbreite des Plasmonenverlustes genauer analysiert. Vor allem ist hierbei der Vergleich zwischen Graphen/SiC(0001) und Graphen auf dem stark polarisierbaren Substrat Iridium interessant. Abbildung 65 zeigt einen exemplarischen Spektrenvergleich von Graphen auf Ir(111) (a) und Graphen auf SiC(0001) (b) gemessen für einen Wellenvektor von $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Primärenergie von 20 eV aufgenommen. Hierbei ist die plasmonische Anregung, im Fall von *Si-face* Graphen, klar von phononischen Anregungen separierbar. Der Verlust bei circa 500 meV ist somit klar der Anregung des 2D-Plasmon zuzurechnen. Vergleicht man das Plasmon von Graphen auf Ir(111) mit dem auf SiC(0001) so fällt auf, dass die Verlustintensität (normiert auf den elastischen Peak) auf dem metallischen Substrat um den Faktor fünf geringer ist. Dies ist dadurch zu begründen, dass die Intensität eines Verlustes, der mit EELS gemessen wird, von Ladungsträgerfluktuationen an der Oberfläche abhängt. Daher ist für Graphen auf Ir(111), das eine geringe Ladungsträgerdichte nahe E_F aufweist eine vergleichbar geringere Intensität zu erwarten. Des Weiteren ist die Halbwertsbreite des Verlustes um den Faktor zwei größer als für *Si-face* Graphen. Die Verbreiterung des Verlustes ist jedoch nicht durch die Energieauflösung zu begründen, da der elastische Peak eine Halbwertsbreite von 25 meV aufweist und somit nur geringfügig zur Breite des Plasmonenverlustes beiträgt. Im Vergleich zu Graphen auf SiC(0001) ist die laterale Koordination der Kohlenstoffatome deutlich höher und zusätzlich die Wechselwirkung mit dem Substrat geringer. Dies ergibt sich unter anderem durch die geringe Breite der MDC's und somit durch die scharfen Graphen

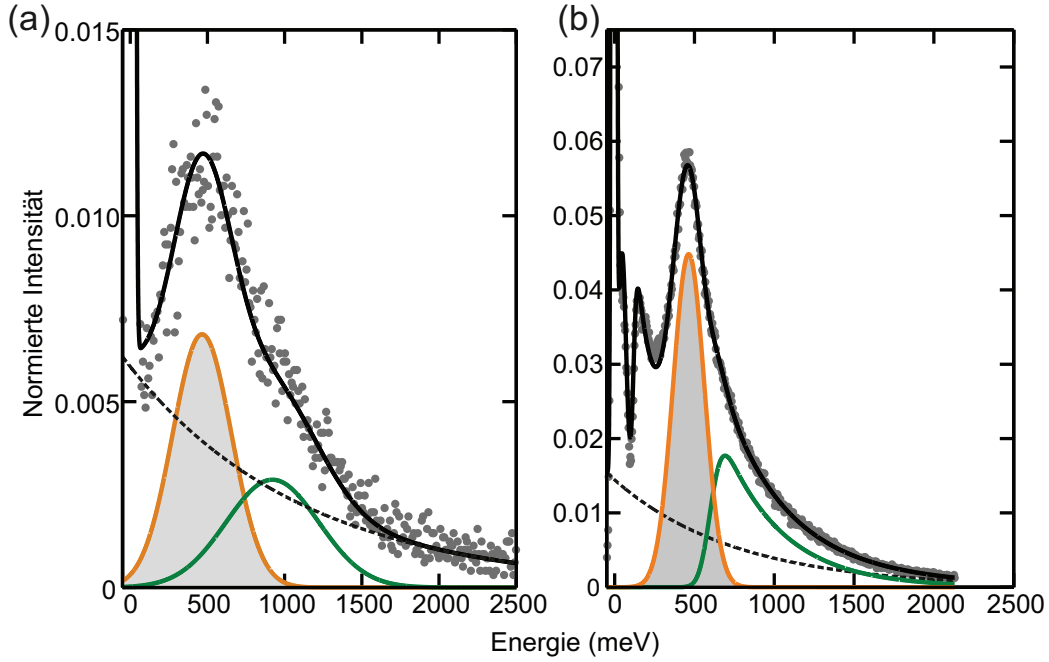


Abbildung 65: Vergleich von Verlustspektren für Graphen auf (a) Ir(111), (b) SiC(0001) bei $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$. Der Plasmonenverlust weist für Graphen/Ir(111) eine um den Faktor zwei größere Halbwertsbreite auf als für *Si-face* Graphen. Die relevanten Anteile des Verlustspektrums ergeben sich aus dem Drude-Hintergrund (gestrichelte Linie), dem Plasmonenverlust (grau schattierter Peak) sowie dem Verlust durch die Multipol-Plasmon-Anregung (grüne Linie). Letztere wird im Fall von Graphen/Ir durch eine Gauß-Funktion, für *Si-face* Graphen durch eine EMG beschrieben.

π -Bandsignaturen in winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie [32, 120, 125].

Für Graphen auf SiC(0001) wurde gezeigt, dass Stufen und Defekte innerhalb des Graphenfilms zu einer Verbreiterung und somit zu einer Verkürzung der Lebenszeit des Plasmons führen. Dieser Effekt kommt dadurch zu Stande, dass die Gruppengeschwindigkeit der Elektronen im π -Band und die der Plasmonen annähernd gleich sind. Hierdurch ist lediglich ein Impulsübertrag nötig um ein Plasmon in ein Elektronen-Loch-Paar zu überführen. Als Impulsquelle beliebiger Stärke fungieren dabei strukturelle Imperfektionen wie Defekte und Stufen. Somit sind Intraband-Einzelelektronenanregungen energetisch möglich und stehen in Konkurrenz zu den plasmonischen Anregungen. Vergleicht man die Halbwertsbreiten, die für Graphen auf Ir(111) beobachtet werden mit der in Abschnitt 4.3 diskutierten Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der mittleren Terrassenbreite für *Si-face* Graphen, so ergeben sich mittlere Terrassengrößen von etwa 20 nm für Graphen auf Ir(111). Wie in STM-Messungen [123] sowie in SPA-LEED-Messungen durch die geringe Halbwertsbreite des (00)-Reflexes in einer Gegenphase-Bedingung nachgewiesen wurde, ist die mittlere Terrassenbreite für Graphen/Ir(111) jedoch deutlich höher. Da Graphen Substratstufen tepichartig überwächst, entstehen beim Überwachsen von Stufen Verbiegungen des Films.

Die Stufendichte ist jedoch sehr gering. Daher ist die beobachtete starke Dämpfung nicht durch die Verbiegung des Graphens an Stufenkanten zu erklären. Ebenso ist die Rotationsfehlordnung sehr klein, wie aus den Analysen des Moiré hervorgeht. Dies bedeutet, dass die Modulation des Graphenfilms, die durch den Moiré hervorgerufen wird, anscheinend selbst für die Dämpfung verantwortlich ist. Da es sich hierbei um eine regelmäßige Struktur handelt, ist nur ein definierter Impulsübertrag möglich, im Gegensatz zu beliebigen Impulsüberträgen durch statistische Defekte. Trotzdem scheint die Überführung in das Landau Regime und somit die Anregung von Einzelelektronenprozessen sehr effizient zu sein. In Abschnitt 6.3 wird daher untersucht, welche Auswirkung eine Interkalation mit Natrium auf die Dämpfung des Plasmons hat. Hierdurch wird die Modulation des Graphenfilms reduziert, womit eine Vergrößerung der Lebenszeit des Plasmons für kleine Wellenlängen verbunden sein müsste. Die Modulation selbst ist gekoppelt an den Grad der Hybridisierung am Interface, wie auch DFT-Rechnung zeigen [126], die den benötigten Verlustkanal für die Dämpfung auf einer lokalen Skala zur Verfügung stellen könnte. Auf diese Weise ist es möglich, dass die Kopplung des elektronischen Systems des Graphens mit dem Elektronengas des metallischen Substrates einen effizienten Dämpfungschanal für das 2D-Plasmon darstellen.

Des Weiteren geht aus Abbildung 65 hervor, dass neben dem intensiven Plasmonenverlust noch die Berücksichtigung eines weiteren, höherenergetischen Verlustes nötig ist, um das gesamte Verlustspektrum zu beschreiben. Ein vergleichbarer Verlust war auch für Graphen/SiC(0001) zu beobachten und wird in Abschnitt 7 unter dem Aspekt eines Multipol-Plasmons ausführlich diskutiert. Für Graphen/Ir(111) liegt dieser bei $2\hbar\omega_p$. Ein Auftreten dieses Verlustes ist für *Si-face* Graphen bei kleineren Energien zu verzeichnen. Hierbei ergibt sich für den Multipol-Plasmonenverlust eine Energie, die um den Faktor 1.4 größer ist als die des 2D-Plasmons. Zudem sind unterschiedliche Intensitätsverhältnisse zwischen dem Plasmonenverlust und dem Multipol-Plasmonenverlust auf beiden Substraten zu beobachten. Für Graphen/Ir(111) ist das Verhältnis der integralen Intensität zwischen dem 2D-Plasmonenverlust und dem des höherenergetischen Verlustes 3:2, während das Verhältnis für *Si-face* Graphen 3:1 beträgt.

Mit dem in Abbildung 65 aufgezeigten Fitmodell wurden die Daten für Graphen/Ir(111) genauer für verschiedene Streuvektoren untersucht. Zur Verdeutlichung des Dispersionsverhaltens für verschiedene Impulsüberträge sind exemplarisch die Verlustspektren sowie die bei der Auswertung der Spektren verwendeten Funktionen zur Beschreibung der kollektiven Anregungen in Abbildung 66 dargestellt. Hierbei lässt sich direkt erkennen, dass die energetische Verschiebung des Plasmons mit dem Streuvektor, im Gegensatz zu der in Abschnitt 4.1 präsentierten für Graphen/SiC(0001), ein kontinuierliches Verhalten zeigt. Genauer wird dies aus der Dispersion des 2D-Plasmons in (b) ersichtlich. Diese ist annähernd linear und kann, da die phononischen Moden für Graphen/Ir(111) deutlich niederenergetischer

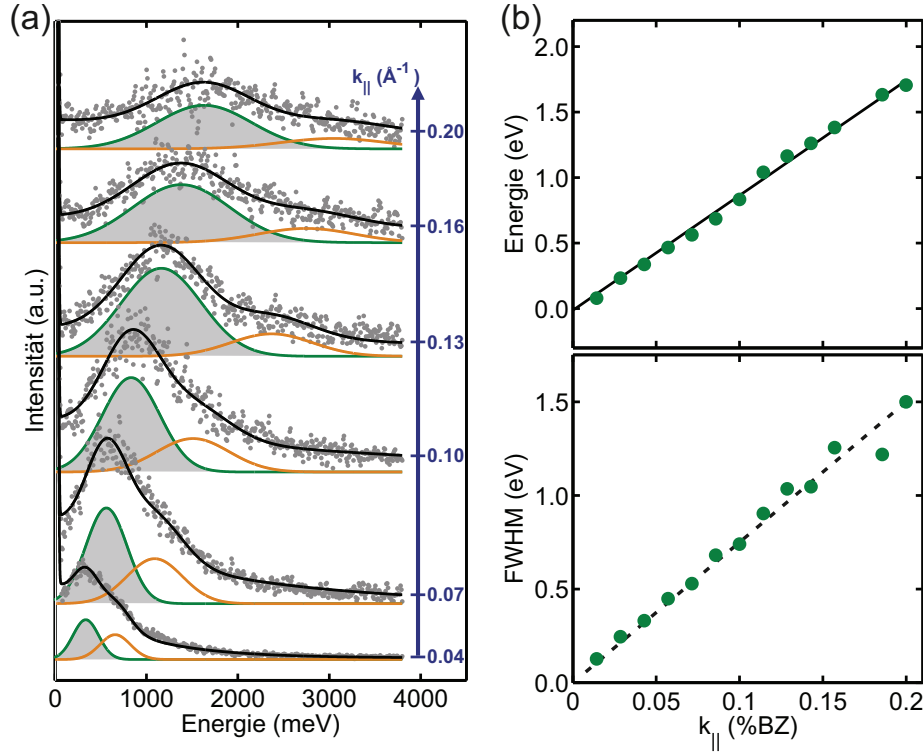


Abbildung 66: (a) Energieverlustspektren für Graphen auf Ir(111) aufgenommen für verschiedene Streuvektoren. Für bessere Sichtbarkeit sind diese normiert und verschoben. Neben der Anregung des 2D-Plasmons (grüne Linie), ist auch die Multipolmode zu erkennen (orange Linie). (b) zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons, die annähernd linear ist, sowie (c) die korrespondierende Halbwertsbreite.

sind als auf SiC(0001), selbst für kleine Streuvektoren vom Rest des Spektrums getrennt betrachtet werden. Für SiC erweist es sich, aufgrund der ω_- und ω_+ Mode sowie der geringen Intensität des Plasmonenverlustes in diesem Energiebereich, als schwierig diese Anregung vom Rest des Spektrum zu isolieren.

Es besteht die Möglichkeit, die Linearität der gemessenen Dispersion für Graphen/Ir(111) auf extrem niedrige effektive Massen zurückzuführen, die diese lineare Abhängigkeit bedingen würden. Graphen auf SiC(0001) hingegen, für das eine effektive Masse von $0.06 m_e$ angenommen wird, zeigt eine klare Abweichung von diesem linearen Verhalten in der Dispersion im langwelligen Limes [93]. Um die Unterschiede in der Ladungsträgerdichte zu kompensieren müsste die effektive Masse für Graphen/Ir(111) um zwei Größenordnungen kleiner sein, also $m_{eff} = 0.0006 m_e$. Dies allerdings widerspricht der Schlussfolgerung, dass sich die Modulation des Graphenfilms und demzufolge die Kopplung an das Iridium-Interface auf die Lebenszeit des Plasmons auswirkt. Ein weiteres Argument für die lineare Dispersion ergibt sich aus HREELS-Messungen der kollektiven Zustände der zweidimensionalen Oberflächenzustände auf Be(0001) [127] and Cu(111) [128]. Hierbei wird gezeigt, dass die Plasmonen bedingt durch die Abschirmung des Volumen-Valenzbandes ein akustisches

und somit lineares Verhalten aufweisen. Übertragen bedeutet dies, dass beim Be(0001) die kollektiven Moden der Oberflächenzustände durch die Volumenbänder abgeschirmt werden. Analog erfolgt beim Graphen eine Abschirmung durch die Zustände des Iridiums. Eine lineare Dispersion des 2D-Plasmons wurde ebenfalls für Graphen auf Pt(111) durch Politano et al. [129] nachgewiesen und diese auf das Abschirmverhalten durch das metallische Substrat zurückgeführt. Insgesamt ist das System Graphen/Ir(111) durch diese Überlegungen jedoch nur qualitativ beschreibbar. Es wurde allerdings gezeigt, dass sowohl die Bandstruktur als auch strukturelle Parameter entscheidend für das Verhalten der plasmonischen Anregungen sind.

Zudem wird ersichtlich, dass die Dispersion des 2D-Plasmon für Graphen auf Ir(111) mit der auf SiC(0001) im kurzwelligen Bereich annähernd identisch, obwohl die Ladungsträgerkonzentration unter Verwendung des metallischen Substrates um den Faktor 100 kleiner ist. Dies steht im Gegensatz zu klassischen freien Elektronengasen (NFE) wie beispielsweise $\text{Ag}\sqrt{3}$ auf Si(111), für die Änderungen der Ladungsträgerkonzentration zu einer Änderung der Dispersionssteigung führen. Hier ergibt sich für Graphen/Ir(111) eine Steigung von $8.2 \pm 0.5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, die mit der Steigung für SiC(0001) $8.4 \pm 0.4 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ durchaus vergleichbar ist. Entsprechend der Plasmentheorie von Stern ist die Steigung der Dispersion abhängig von der Ladungsträgerkonzentration [51], wodurch sich für Plasmonen in Graphen eine Abhängigkeit von $\omega_p = N^{1/4}$ [52] ergibt. Ebenso muss die effektive Masse und die dielektrische Konstante des Substrates berücksichtigt werden. Dies hat zur Folge, dass die Dispersion durch die höhere dielektrische Konstante des Iridiums, selbst unter der Annahme identischer Ladungsträgerkonzentrationen in beiden Systemen, eine Rotverschiebung zeigen müsste. Dies ist jedoch nicht zu beobachten, wodurch anzunehmen ist, dass sich dieser Faktor nicht dominierend auf die Dispersion auswirkt.

Die Veränderung der Halbwertsbreite in Abhängigkeit vom Wellenvektor ist in Abbildung 66 (c) dargestellt. Dabei zeigt sich eine ebenfalls lineare Abhängigkeit, die dadurch erklärbar ist, dass der Streuquerschnitt für kleinere Plasmonenwellenlängen vergrößert ist. Diese Folgerung ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen zum Halbwertsbreitenverhalten des Plasmons auf SiC(0001). Da die Verbreiterung der Halbwertsbreite linear ist und somit insbesondere für Plasmonenwellenlängen, die kleinerer als die mittlere Terrassenbreite des Substrates sind, ein kontinuierlicher Anstieg der Halbwertsbreite gegeben ist, ist zu vermuten, dass ein zusätzlicher Dämpfungsmechanismus bestehen muss. Dieser Dämpfungsmechanismus ist, wie weiter oben beschrieben, auf die Modulation des Graphenfilms selbst, in Folge der Ausbildung des Moiré zurückzuführen. Eine weitere Möglichkeit der starken Plasmonendämpfung, die trotz einer geringen Wechselwirkung des Graphens mit dem Substrat zu beobachten ist, wird durch Politano et al. präsentiert [129]. Da Graphen/Pt(111) ähnlich dem *Si-face* Graphen eine intrinsische n-Dotierung von $0.3 \pm 0.15 \text{ eV}$ aufweist, ergibt sich in den Halbwertsbreiten des 2D-Plasmons in diesem

System ebenfalls ein starke Vergrößerung, wenn das Plasmon in das Landau Interband Regime eindringt. Graphen/Ir(111) hingegen ist nahezu undotiert, wodurch zu erwarten ist, dass Interbandanregungen selbst für $k \rightarrow 0$ möglich sind und somit zu einer zusätzlichen effizienten Dämpfung führen.

6.3 Dotierung von Graphen/Ir(111) mit Natrium

Wie in [130, 126] gezeigt ist, verhält sich Graphen/Ir(111) sehr sensitiv auf Physisorption und die Hybridisierung am Interface, die zu einer Korrugation der Graphenlage führt. Durch Verdampfen von Natrium auf die Oberfläche des Systems wurde versucht, einen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat sowie das chemische Potential zu nehmen, um so weitere Kenntnisse über das anormale Ladungsträgerkonzentrations-unabhängige Dispersionsverhalten des Plasmons zu erlangen. Zudem soll anhand der Interkalation und der dadurch erfolgenden Verminderung der Graphen-Korrugation, durch die Minimierung der Wechselwirkung mit dem Substrat, die Ursache für die starke Dämpfung der kollektiven Anregung in diesem System diskutiert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses von Natrium auf das Graphen/Ir(111), erfolgte eine Adsorption von Natriumatomen auf der Oberfläche. Die Atome wurden durch Verdampfen aus einem hochreinen Natrium-Dispensers erzeugt. Die Kalibration der aufgetragenen Menge erfolgte anhand von Oberflächenrekonstruktionen, die sich nach dem Aufbringen der Natriumatome ergaben. Zum Studium des Einflusses der Wechselwirkung zwischen Graphen und Substrat wurde eine Aufdampfzeit von 1 min. und 2 min. gewählt. Nach 1 min. Adsorption von Natrium ergaben sich, wie im Folgenden noch ausführlich diskutiert wird, stark unterdrückte ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Beugungssignaturen. Daher ist von einer Natriumbedeckung von 0.2 ± 0.1 ML auszugehen. Entsprechend ist nach 2 min. Adsorption eine Bedeckung von 0.4 ± 0.1 ML gegeben.

Das SPA-LEED-Bild in Abbildung 67, das analog zu den schon bekannten Messungen an diesem System bei 230 eV aufgenommen wurde, zeigt die Oberfläche nach dem Aufdampfen von (a) 0.2 ML sowie (b) 0.4 ML Natrium. Wie aus (a) hervorgeht ist eine deutliche Verminderung der Intensität der Moiré-Reflexe höherer Ordnung zu erkennen. Ein Szenario die Verminderung der Intensität zu erklären ist, dass die aufgetragene Menge an Natrium so groß ist, dass die Eindringtiefe der Elektronen nicht hoch genug ist um die langreichweitige Ordnung aufzunehmen. Nach der Adsorption ergeben sich jedoch noch hohe Intensitäten für die Substrat- und Graphenreflexe erster Ordnung. Zudem sind nur stark unterdrückte Reflexe an den $\sqrt{3}$ -Positionen zu erkennen (repräsentiert durch gelben Kreis). Diese ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Beugungsreflexe sind anhand des in Abbildung 67 (a) eingebetteten Linescans deutlicher zu erkennen. Bedingt durch eine periodische Anordnung des Natriums treten diese Reflexe nach Verdopplung der aufgetragenen Menge stärker her-

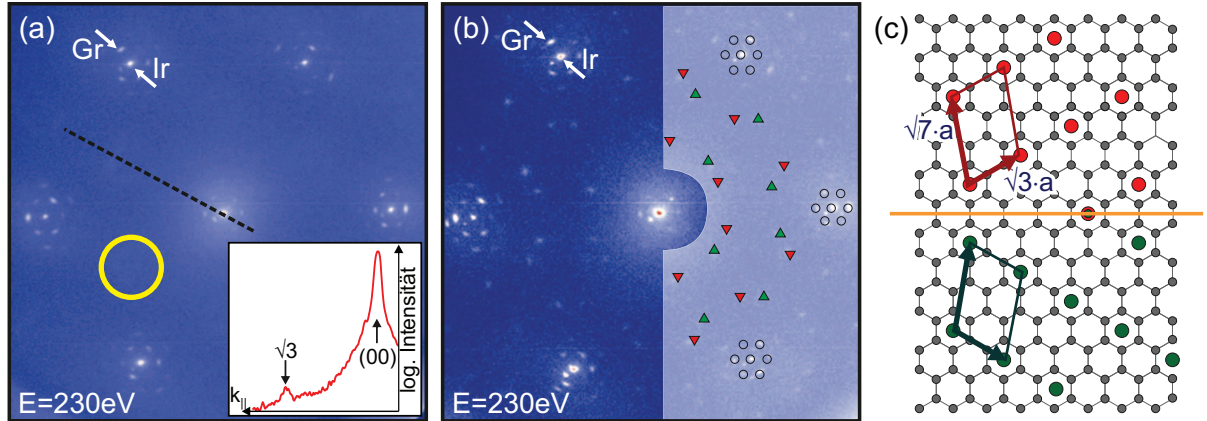


Abbildung 67: 2D-LEED-Bild nach der Adsorption von Natrium auf Graphen/Ir(111) bei Raumtemperatur zeigt, dass die höheren Ordnung der Moiré-Reflexe mit zunehmender Bedeckung verschwinden. (a) Für 0.2 ML Natrium: zusätzliche diffuse Reflexe an der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Position werden sichtbar (markiert durch gelben Kreis). Deutlicher sind diese Beugungsreflexe in einem hochauflösenden Linescan entlang der gestrichelten Linie zu erkennen, der in der eingebetteten Grafik gezeigt ist. (b) Für 0.4 ML Natrium zeigen sich zusätzliche $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Spiegeldomänenstrukturen. Diese sind durch nach oben und nach unten gerichtete Dreiecke sowie die Moiré-Reflexe 1. Ordnung (Kreise) auf der rechten Seite hervorgehoben. (c) Strukturmodell der $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Domänen mit nur einem Atom in der Einheitszelle (rot und grün), die durch Spiegelung an der orangen Achse ineinander überführbar sind.

vor. Daher ist wahrscheinlicher, dass das Natrium nicht an der Oberfläche physisorbierte, sondern zwischen die Graphenlage und das Substrat, also an das Interface, diffundierte und somit interkalierte. Durch die Interkalation ergibt sich eine geringere Wechselwirkung des Substrates mit dem Graphen und, hierdurch bedingt, eine Reduktion der Modulation der Graphenlage. Nach Adsorption 0.4 ML Natrium ist zusätzlich zu den Reflexen an $\sqrt{3}$ -Positionen noch eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion zu erkennen. Durch eine genauere Analyse der LEED Daten wurde festgestellt, dass es sich hierbei um eine Spiegeldomänenstruktur handelt, was in (b) schematisch aufgezeigt ist und auch aus dem in (c) gezeigten Strukturmodell ersichtlich wird. Ein weiterer Hinweis dafür, dass Natrium interkaliert ist, ist damit begründet, dass die Rekonstruktionsreflexe bezüglich des Substrates orientiert sind.

Zur Untersuchung der plasmonischen Eigenschaften des interkalierten Graphens auf Ir(111) ist ein Vergleich von Verlustspektren bei $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ für die reine Fläche, sowie nach der Interkalation von Natrium in Abbildung 68 dargestellt. Nach Interkalation von 0.2 ML Natrium am Interface ist zu beobachten, dass die Intensität des 2D-Plasmonenverlustes ansteigt. Dieser Effekt ist für den hochenergetischen Multipol-Plasmonenverlust nicht erkennbar. Dadurch ergibt sich hier, wie für Graphen/SiC(0001), ein Intensitätsverhältnis von 3:1. Somit scheinen die Ladungsträgerverteilungen am Interface für die Intensität des hochenergetischen Verlust von entscheidender Bedeutung zu sein. Eine Beschreibung des Multipol-Plasmonenverlustes in Analogie zu Oberflächenplasmonen, die an zwei Grenzflächen lokalisiert sind und miteinander wechselwirken, wird dabei verwendet um diese

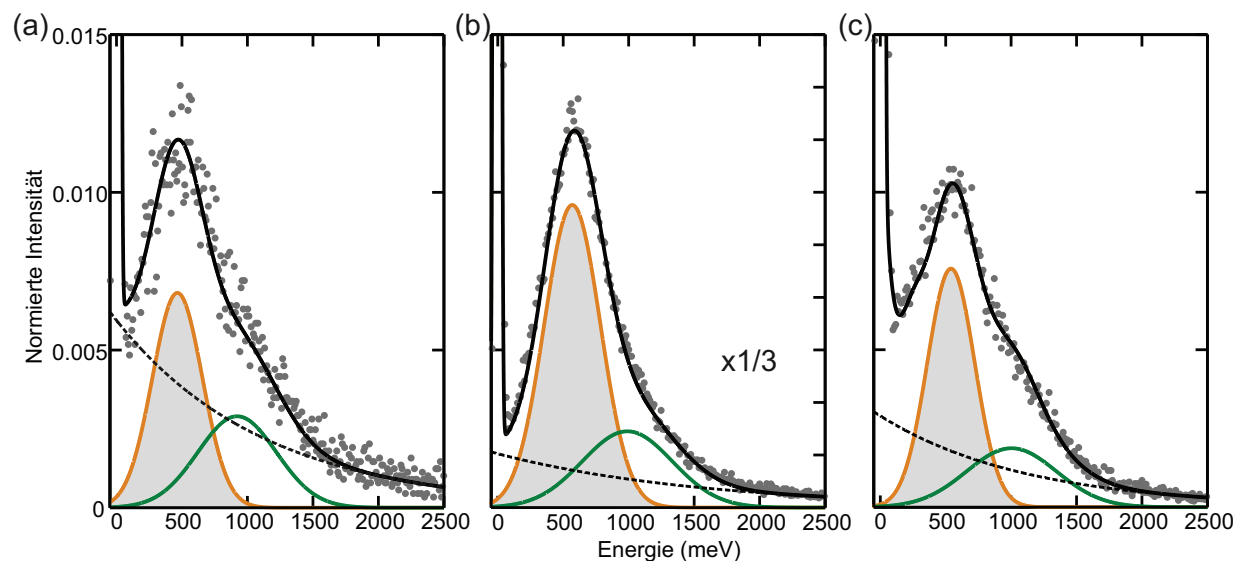


Abbildung 68: Vergleich von Verlustspektren für Graphen auf Ir(111) bei $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ für (a) die reine Fläche, (b) mit 0.2 ML und (c) mit 0.4 ML interkaliertem Natrium.

Mode zu beschreiben. Detaillierter wird hierauf in Abschnitt 7 eingegangen. Für 0.4 ML interkaliertes Natrium vermindert sich erneut die Plasmonenverlustintensität. Dies ist dadurch zu begründen, dass sich aufgrund des interkalierten Natriums zusätzliche Streuzentren ergeben, die die Intensität des Plasmons reduzieren. Eine Veränderung der Halbwertsbreite durch die Interkalation mit Natrium ist für $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ nicht zu beobachten.

Eine Sequenz von Verlustspektren für Wellenvektoren zwischen 0.04 und $0.16 \text{ \AA}^{-1}$, korrespondierend mit dem in Abbildung 67 (a) dargestellten LEED-Bild, ist in Abbildung 69 gezeigt. Trotz der Interkalation des Natriums ist der Plasmonenverlust weiterhin für alle betrachteten Streuvektoren erkennbar. Die Analyse der Einzelspektren, aus denen sich die energetische Lage des 2D-Plasmons ergibt, erfolgte analog zum Fitmodell, das in Abbildung 65 gezeigt ist.

Die Dispersion nach der Natriuminterkalation zeigt im Vergleich mit der Dispersion der reinen Fläche ein ähnliches Verhalten (siehe Abbildung 69 (b)). Lediglich für kleine Streuvektoren sind die Energien des 2D-Plasmons leicht erhöht (15%). Im Allgemeinen führt die Adsorption von Metallatomen zu einer deutlichen Verschiebung des chemischen Potentials. Dabei ist sowohl eine n- als auch eine p-Dotierung möglich, wie durch Giovannetti et al. [131] in DFT-Rechnungen zum Verhalten des chemischen Potentials für die Dotierung von Graphen mit Metallatomen gezeigt wurde. Die Interkalation mit elektropositiven Natriumatomen sollte somit zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus über den Neutralitätspunkt führen. Nimmt man an, dass ein Ladungstransfer von 0.1 Elektronen pro Na Atom stattfindet, so resultiert daraus für die gegebene Menge an interkaliertem Natri-

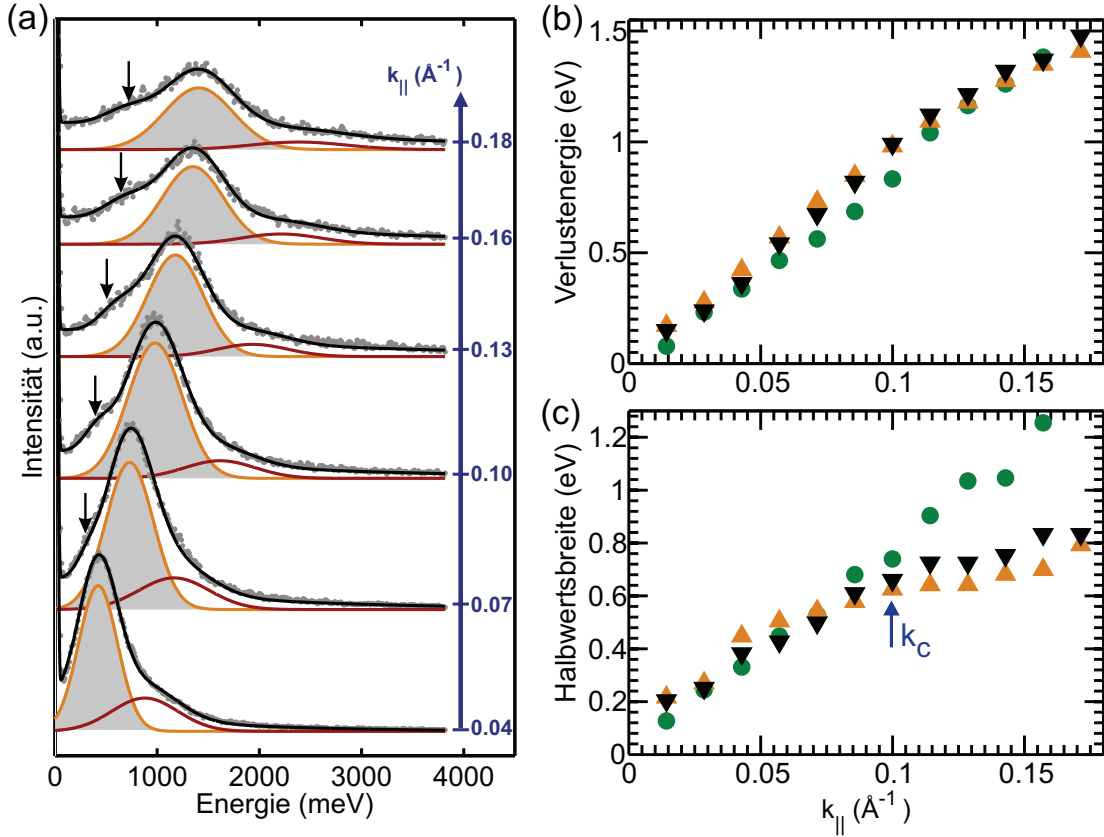


Abbildung 69: (a) Elektronenenergieverlustspektren für Graphen/Ir(111) nach der Deposition von 0.4 ML Natrium, wobei der 2D-Plasmonen Peak (orange Linie, grau schattiert) sowie der Verlust durch Anregung des Multipol-Plasmons (rote Linie) hervorgehoben sind. Ein zusätzlich auftretender dispersierender Verlust ist mit Pfeilen gekennzeichnet. (b) Dispersion des 2D-Plasmons in reinem Graphen/Ir(111) (●), mit 0.2 ML (▲) und 0.4 ML (▼) Natrium. (c) Halbwertsbreiten des Plasmonenverlustes für die in (b) gezeigten Systeme.

um eine Gesamtladungsträgerkonzentration von $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. In [132] ist gezeigt, dass die Adsorption von Europium zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus von 1 eV über den Dirac-Punkt führt, wodurch sich eine vergleichbare Ladungsträgerkonzentration ergibt. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen zu Graphen auf SiC gezeigt wurde, ist die Dispersion des Plasmon unabhängig von der Dotierkonzentration. Dies wird auch hier dadurch deutlich, dass sich unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration eine lineare Abhängigkeit der Dispersion mit gleicher Steigung ergibt.

Die Halbwertsbreiten, die in (c) dargestellt sind, beschreiben für Wellenvektoren unterhalb $k = 0.11 \text{ Å}^{-1}$ ein vergleichbares Verhalten wie für die reine Fläche. Hierbei ist eine lineare Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Streuvektor zu erkennen. Für höhere k -Werte sättigen die Halbwertsbreiten bei circa 650 meV ab, das heißt, es ergibt sich eine konstante Lebenszeit der kollektiven Anregung, die nun nicht mehr vom Impulsübertrag

abhängt. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon für mit Wasserstoff interkaliertes Graphen/SiC(0001) beobachtet (vergleiche Abschnitt 5.1.2). Hierbei ergab sich eine Begrenzung des Propagationsbereichs für eine kollektive Anregung durch die nicht vollständige Interkalation der Interfacelage mit Wasserstoff. Basierend auf den in Abschnitt 4.4 diskutierten Analysen zur Veränderung der Halbwertsbreite durch Adsorption von F4-TCNQ wäre zu erwarten, dass sich eine zusätzliche Dämpfung für die plasmonischen Anregungen ergibt. Dies ist hier offensichtlich nicht der Fall, wodurch erneut die Aussage gestützt ist, dass sich das Natrium nicht auf der Oberfläche befindet sondern an das Interface segregiert ist.

Ein genauerer Blick auf die Dispersion in Abbildung 69 (b) zeigt eine geringe Abweichung der reinen Fläche zur dotierten Fläche für Plasmonenenergien bis zu 800 meV. Die dabei beobachtbare Verschiebung zu höheren Verlustenergien für kleine k -Werte ist deutlich geringer als von theoretischen Betrachtungen her erwartet [51]. Wie in den vorangegangenen Diskussion zum Dispersionsverhalten des Plasmons für *Si-face* Graphen gezeigt, ergibt sich durch die Wechselwirkung von Plasmonen mit anderen Quasiteilchen eine Rotverschiebung. Die Position des Knicks wurde durch die resonante Kopplung an langlebige Elektron-Loch-Paare erklärt, die aufgrund der Dotierung des Graphens messbar war. Im Falle von reinem Graphen/Ir(111) liegt das chemische Potential nahe dem Dirac-Punkt [120, 125]. Daher ist hierbei nicht zu erwarten, dass eine resonante Kopplung des Plasmons an ein Elektron-Loch-Paar beobachtbar ist. Allerdings ist der zu Grunde liegende Effekt nicht notwendigerweise nur für intrinsische Interbandzerfallskanäle gültig. Ebenso ist es möglich, dass Interbandanregungen zwischen Zuständen des Graphens und Zuständen des Substrates beziehungsweise am Interface zwischen beiden stattfinden. Aus ARPES-Studien [133] geht hervor, dass die reine Ir(111) Fläche einen besetzten Oberflächenzustand besitzt, der im Bezug auf das Fermi-Niveau circa 800 meV niedriger liegt. Dieser befindet sich am Γ -Punkt und ist auch nach dem Wachstum des Graphens auf dem Substrat noch erkennbar [120]. Hierdurch lässt sich der schwach ausgeprägte Knick in der Dispersion des Plasmons auf der reinen Fläche erklären. Durch das Aufbringen von Natrium und die damit verbundene Interkalation wird dieser Oberflächenzustand unterdrückt oder zumindest verändert. Die Moiré-Struktur, die in LEED gesehen wurde, wird ebenso durch ausgeprägte replica Bandstrukturen in ARPES sichtbar [120]. Da hierbei, im Gegensatz zu den Beobachtungen für Graphen/SiC(0001), die Position des Zustandes im k -Raum nicht in der Nähe des Dirac-Punktes liegt, ist hierbei keine effiziente resonante Kopplung zwischen Plasmonen und Einzelelektronenanregungen zu erwarten. Somit ergibt sich auch kein deutlicher Einfluss der Moiré-Struktur auf das Verhalten der Dispersion. Die Reduktion der schwachen Dämpfung durch den Einfluss des Oberflächenzustands bestätigt die obigen Resultate, dass das Natrium nicht an der Oberfläche physisorbiert sondern interkaliert ist. Somit konnte anscheinend die Kopplung zwischen Graphen und dem unterliegenden Iridium durch das Aufbringen von Natrium reduziert werden. Eine Veränderung der Struktur durch Interkala-

tion ist plausibel, da die Graphen-Modulation auf eine Ladungsumverteilung am Interface zurückzuführen ist [130]. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass sich nach der Interkalation mit Natrium ein geändertes Halbwertsbreitenverhalten ergibt, wie aus Abbildung 69 (c) ersichtlich ist. Es zeigt sich im langwelligen Bereich für Streuvektoren $k < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ein vergleichbares Verhalten wie für die reine Fläche. Dieses geht jedoch für größere k -Werte in ein konstantes Verhalten über. Wie gezeigt wurde, erfolgt durch die Interkalation von Natrium am Interface eine Verminderung der Graphen-Moiré-Modulation. Der kritische k -Wert, für den das Plasmon keine zusätzliche Dämpfung mehr erfährt (charakterisiert durch $\lambda/2 = \pi/k_c$), stimmt dabei mit der Moiré-Überstruktur überein, die eine Größe von 2.5 nm besitzt. Da die Halbwertsbreite im langwelligen Bereich mit der reinen Fläche vergleichbar ist, ist davon auszugehen, dass durch die Natriuminterkalation keine zusätzlichen Stufen oder Defekte induziert wurden, die zu einer zusätzlichen Dämpfung führen würden.

Zusätzlich zu den schon diskutierten Verlusten ist in Abbildung 69 (a) eine niederenergetische Schulter erkennbar (angedeutet durch Pfeile). Die Dispersion dieses Verlustes ist größer als für optische Phononen zu erwarten wäre. Es ist allerdings möglich, dass der Verlust auf einem Plasmon beruht, das durch die Rekonstruktion des Natriums am Interface bedingt ist. Dabei besteht die Möglichkeit, dass das 2D-Plasmon des Graphens und das auf der Rekonstruktion basierende miteinander in Wechselwirkung treten, wodurch sich die Verschiebung der grundlegenden 2D-Plasmonenmode zu höheren Energien ergibt [134]. Dies ist jedoch nur spekulativ. Zur genaueren Analyse der Wechselwirkung von diesen Plasmonen sind weitere systematische Dotierexperimente für Graphen auf Ir(111) nötig.

6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurden die Eigenschaften der Plasmonendispersion in Graphen auf Iridium diskutiert. Dabei wurde unter anderem die reine Fläche betrachtet. Die Dispersion zeigte im kurzwelligen Bereich ein ähnlich lineares Verhalten wie die Dispersion für Graphen/SiC(0001). Dies deutet erneut darauf hin, dass die Dispersion in erster Näherung unabhängig vom chemischen Potential ist und steht somit momentan im Widerspruch zu gängigen NFEG-basierten Theorien [51, 52]. Auch ergibt sich für Graphen/Pt(111) [129] im Vergleich zu Graphen/Ir(111) eine leichte Rotverschiebung der Dispersion des 2D-Plasmons, die aufgrund der größerer Ladungsträgerkonzentration in Graphen/Pt(111) nicht zu erklären ist. Der Knick in der Dispersion des 2D-Plasmons, der für *Si-face* Graphen bei $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet wurde und auf die resonante Kopplung des Plasmons mit langlebigen Elektronen-Loch-Paaren zurückzuführen ist, ergibt sich für Graphen/Ir(111) nicht. Da es sich hierbei um ein nahezu neutrales System handelt war ein solches Verhalten zu erwarten und bestätigt die bisherigen Erkenntnisse, dass der Dispersionsknick in Folge der Wechselwirkung von Quasiteilchen entsteht. Es war lediglich eine schwach

ausgeprägte Unstetigkeit beobachtbar, die zwar ebenfalls auf eine Einzelelektronenanregung zurückzuführen ist, jedoch in diesem Fall nicht auf der intrinsischen Dotierung des Graphens beruht. Zudem wurde gezeigt, dass ein effizienter Dämpfungsmechanismus des Plasmons nicht nur von Stufen und Defekten ausgeht. Auch die Korrugation des Graphenfilms, die für Graphen/Ir(111) in Form eines Moiré gegeben ist, stellt einen effizienten Mechanismus dar, der zu einer deutlichen Verkürzung der Plasmonenlebenszeit führt.

7 Multipol-Plasmonen in epitaktischem Graphen

Graphen eignet sich aufgrund der reinen Zweidimensionalität des zu Grunde liegenden Elektronengases sehr gut als Modellsystem, um elektronische Anregungen zu studieren. Wie in Abschnitt 4 beschrieben wurde, sind die Verlustspektren nicht unter Annahme nur eines dispergierenden Verlustes (2D-Plasmon) beschreibbar. Zur vollständigen Interpretation der Verlustspektren ist daher die Berücksichtigung eines höherenergetischen Verlustes notwendig. Dieser zeigt ein ähnliches Dispersionsverhalten wie der Verlust durch die Anregung des 2D-Plasmons. Die experimentelle Beobachtung beider Plasmonenverluste ist unabhängig vom verwendeten Substrat möglich. Lediglich die Steigungsverhältnisse der Dispersionen beider Verluste sind abhängig von der verwendeten Unterlage. Im Folgenden soll die Anregung des sogenannten Multipol-2D-Plasmons anhand der bereits diskutierten Graphen-Systeme auf SiC(0001), SiC(000 $\bar{1}$) und Ir(111) genauer studiert werden.

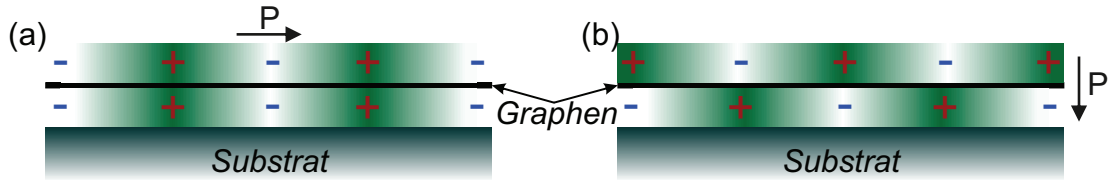


Abbildung 70: Schematische Darstellung der Entstehung einer Multipol-Plasmonenmode, durch Überlagerung von zwei kollektiven Anregungen an verschiedenen Grenzflächen. (a) Beschreibt den Fall, dass beide Anregungen in Phase schwingen, wodurch die longitudinale 2D-Plasmonenmode zu Stande kommt. (b) Schwingen beide Moden gegenphasig, so steht die Polarisation P senkrecht zur Oberfläche. Hierbei entsteht die transversale Multipolmode. Die Antwortfunktion des Substrates wird hierbei nicht berücksichtigt.

Ausgehend von einem stark polarisierbaren Medium mit einer Grenzfläche, bestehen zwei Bereiche, die sich in ihrer Dielektrizitätskonstanten und somit in den Rückstellkräften unterscheiden. Der Sprung in der Elektronendichte erfolgt an der Grenze beider Bereiche nicht instantan, wodurch sich eine Dipolschicht ausbildet. Da nur die Elektronen beweglich sind, klingt ihre Dichte in das Medium mit kleinerer Dielektrizität allmählich ab. Hierdurch wird eine räumlich asymmetrische Ladungsdichteverteilung mit starkem Gradienten erzeugt. Rechnungen in der Dichte-Funktional-Theorie [135] und dem Jellium Modell [136] zeigen, dass für diesen Fall zwei kollektive Moden an der Oberfläche eines Metalls existieren. Die Grundmode oder Monopolmode zeichnet sich dadurch aus, dass sie einen Monopolcharakter senkrecht zur Oberfläche besitzt, sofern die Antwort des Substrates auf die Ladungsverschiebung vernachlässigt wird. Notwendiges Kriterium für die Anregung weiterer Moden ist, dass die Elektronendichte räumlich variiert und sich somit eine asymmetrische Ladungsdichteverteilung ausbildet. Hierdurch ist es möglich weitere höherenergetische Mode anzuregen. Dabei existiert eine Multipolmode, die sich im Gegensatz zur Monopolmode dadurch auszeichnet, dass das Integral der Ladungsdichte entlang der Oberflächennormalen

für jeden Punkt auf der Oberfläche verschwindet [137]. Im Limes einer zweidimensionalen polarisierbaren Schicht mit asymmetrischer Ladungsdichteverteilung, wie es beispielsweise für Graphen gegeben ist, ist zu erwarten, dass ebenso höherenergetische Moden existieren. Die Entstehung einer Multipol-Plasmonenmode ist in diesem Fall anhand eines einfachen Bildes skizzierbar, in dem sich zwei Grundmoden an den verschiedenen Grenzflächen überlagern. Dies ist in dem in Abbildung 70 gezeigten Schema dargestellt. Die Multipolmode entsteht durch die Überlagerung von zwei Moden, die sich an der Graphen-Vakuum-Grenzfläche und der Graphen-Substrat-Grenzfläche ausbilden. Betrachtet werden hier die beiden Extremfälle, dass diese Moden phasengleich beziehungsweise gegenphasig sind. Schwingen die Plasmonenmoden in Phase, wie in (a) dargestellt, so ergibt sich eine Polarisation P parallel zur Oberfläche. Durch die gleichphasige Überlagerung der Moden wird somit insgesamt eine longitudinale Mode erzeugt, die dem schon bekannten 2D-Plasmon entspricht. Wie in (b) veranschaulicht verändert sich diese Gesamtmode durch eine gegenphasige Überlagerung der zwei Moden an den Grenzflächen dahingehend, dass die Polarisation senkrecht auf der Oberfläche steht. Hierbei ergibt sich, im Bezug auf das Graphen, eine transversale Mode, die als Multipol-Plasmonenmode bezeichnet wird und somit aufgrund einer Plasmon-Plasmon-Wechselwirkung zu Stande kommt.

Eine Monolage Graphen repräsentiert eine lokalisierte Elektronenverteilung dessen Dichte senkrecht zur Oberfläche zu beiden Seiten exponentiell abfällt. Dabei besteht jedoch eine Asymmetrie, die auf dem Abschirmverhalten des Substrates beruht. Aus diesem Grund bietet ein solches System die Möglichkeit, Multipol-Plasmonen anzuregen. Die Anregung einer zweiten höherenergetischen Plasmonenmode wurde jedoch erstmals im Rahmen der Studien von Graphen [138] für ein zweidimensionales Elektronengas identifiziert. Für 3D-Systeme hingegen geht die Existenz einer solchen zusätzlichen Verlustmode sowohl aus theoretischen [139] wie experimentellen Untersuchungen von Anregungen in Alkali Metallen und Aluminium [140, 141, 142, 136] hervor.

Dass die Multipolmode ein grundlegend gleiches Dispersionsverhalten wie das 2D-Plasmon zeigt, wird anhand von Abbildung 71 deutlich. Es ergeben sich jedoch abhängig vom Substrat Unterschiede in der Energie der höherenergetischen Anregung. Das Energieverhalten des 2D-Plasmons (orange) sowie der Multipolmode (grün) für *Si-face* Graphen ist in Abbildung 71 (a) aufgezeigt. Hierbei zeichnet sich eine deutliche Separation beider Moden für k -Werte größer als $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ab. In (b) ist für die entsprechenden k -Werte die Dispersion beider Verluste für Graphen auf Ir(111) dargestellt. Wie schon in Abschnitt 6.2 diskutiert, ergibt sich für die 2D-Plasmonenmode in Graphen/Ir(111) eine lineare Dispersion. Für das Multipol-Plasmon ist eine ebenfalls lineare Dispersion zu erkennen. Durch die Extrapolation der Plasmonenverlustenergien für $k \rightarrow 0$ ergibt sich, dass auch die Anregungsenergie für die Multipolmode verschwindet. Der Skalierungsfaktor zwischen der Steigung der Multipolmode und der des 2D-Plasmons beträgt bei diesem Substrat 2 ± 0.1 . Im Gegensatz dazu

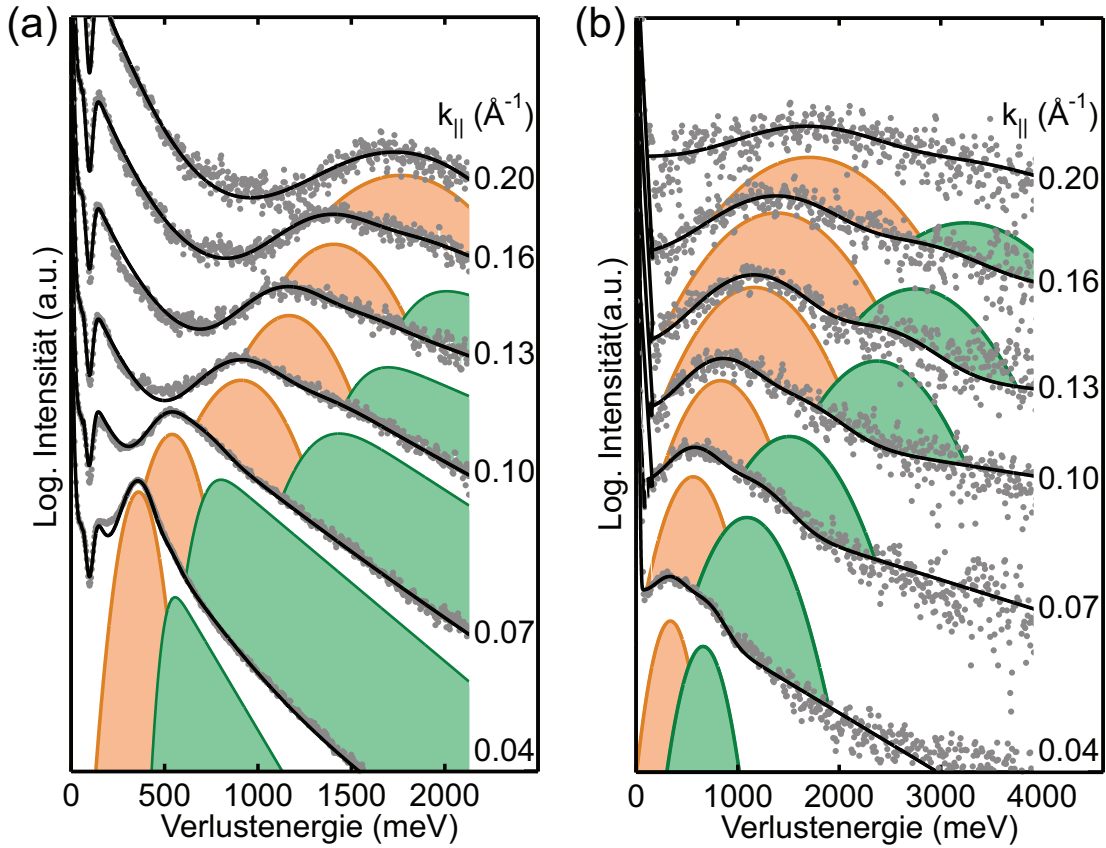


Abbildung 71: Verlustspektren für k -Werte im Bereich von 0.04 und $0.20 \text{ \AA}^{-1}$. Dabei ist das streuvektorabhängige Energieverhalten des 2D-Plasmons (oranger Peak) und des Multipol-Plasmons (grüner Peak) für (a) Graphen/SiC(0001) und (b) Graphen/Ir(111) dargestellt.

ist die höherenergetische Anregung im Fall von Graphen/SiC(0001) zu kleineren Energien verschoben. Ein weiterer Unterschied ergibt sich aus der Form der Verlustfunktion für die Multipolmode. Für *Si-face* Graphen ergab sich der beste Fit unter Annahme einer EMG-Funktion. Für Graphen/Ir(111) hingegen lässt sich die höherenergetische Mode durch eine Gauß-Funktion beschreiben. Ebenso ist das Verhältnis der integralen Intensitäten beider Verluste verschieden. Für *Si-face* Graphen beträgt das Verhältnis zwischen der Intensität des 2D-Plasmon und der Multipolmode 3:1 bei $k = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Für Graphen auf Iridium, für das die Intensität des 2D-Plasmons um den Faktor fünf geringer ist als die des entsprechenden Verlustes auf SiC(0001) (vergleiche Abschnitt 6.3) ergibt sich ein Intensitätsverhältnis beider Moden von 3:2 bei diesem k -Wert. Eine Möglichkeit das Verhalten der Multipol-Plasmonenanregung zu erklären basiert auf der Variation der Ladungsträgerverteilung senkrecht zur Oberfläche durch unterschiedliche Umgebungen [134]. Im diskutierten Fall von Graphen/Ir(111) ist die Wechselwirkung zwischen Graphen und dem Substrat wesentlich geringer als für *Si-face* Graphen. Möglich ist, dass die geänderte Peakform zusammen mit dem unterschiedlichen Skalierungsfaktor zwischen der Energie

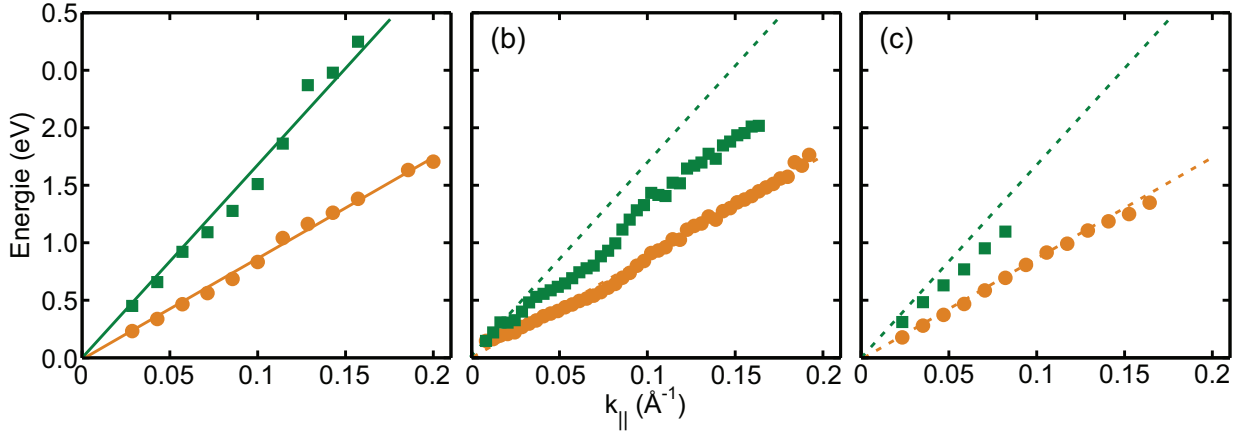


Abbildung 72: Dispersion des 2D-Plasmons (orange Kreise) und des Multipol-Plasmons (grüne Quadrate) für Graphen auf (a) Ir(111), (b) auf SiC(0001) und (c) SiC(0001). Die Steigung des 2D-Plasmons (orange Linie) und der Multipolmode (grüne Linie) sind für Graphen/Ir linear. Die Dispersionssteigung der Multipolmode ist auf dem metallischen Substrat größer als auf den halbleitenden Substraten (Vergleich durch gestrichelte Linien).

der Multipol- und der 2D-Plasmonenmode auf das Substrat zurückzuführen ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass die Energie der höherenergetischen Mode relativ zum 2D-Plasmon abhängig von der Kopplung des Graphens an das Substrat ist. Daher soll im Folgenden diskutiert werden welche Faktoren das Verhalten der höherenergetischen Mode bestimmen.

Die Erkenntnis, dass die Multipolmode für Graphen/Ir eine doppelt so große Steigung besitzt wie die Grundmode, wird in Abbildung 72 noch einmal verdeutlicht. Hierbei ist ein linearer Fit der 2D-Plasmonendispersion dargestellt (orange Linie). Nimmt man eine doppelt so große Steigung der entsprechenden Kurve an (grüne Linie), so ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Dispersion des Multipol-Plasmons. Ebenfalls ergibt sich für Graphen auf der mit Silizium beziehungsweise mit Kohlenstoff terminierten Fläche von Siliziumcarbid (vergleiche (b) und (c)) ein ähnliches Dispersionsverhalten beider Verluste. Insbesondere wird aus der in (b) dargestellten Dispersion des Multipol-Plasmons auf SiC(0001) deutlich, dass der charakteristische Knick auch für diesen höherenergetischen Verlust auftritt und ebenfalls bei $k = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Somit ist davon auszugehen, dass der Multipol-Plasmonenverlust abhängig vom Dispersionsverhalten des 2D-Plasmons ist. Im Gegensatz zu der Multipolmode für Graphen auf Ir(111) ist das Steigungsverhältnis für beide nichtmetallischen Substrate mit 1.5 ± 0.1 (*Si-face* SiC) und 1.55 ± 0.1 (*C-face* SiC) jedoch geringer. Als Ursache dieses Steigungsunterschieds kommen mehrere Faktoren in Frage. So ist eine Beeinflussung der relativen energetischen Lage der Multipol- zur 2D-Plasmonenmode aufgrund des Abschirmverhaltens des Substrates nicht auszuschließen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das Verhältnis beider Verluste durch die Kopplung der Graphenlage zum Substrat bestimmt wird. Detailliert wird dies

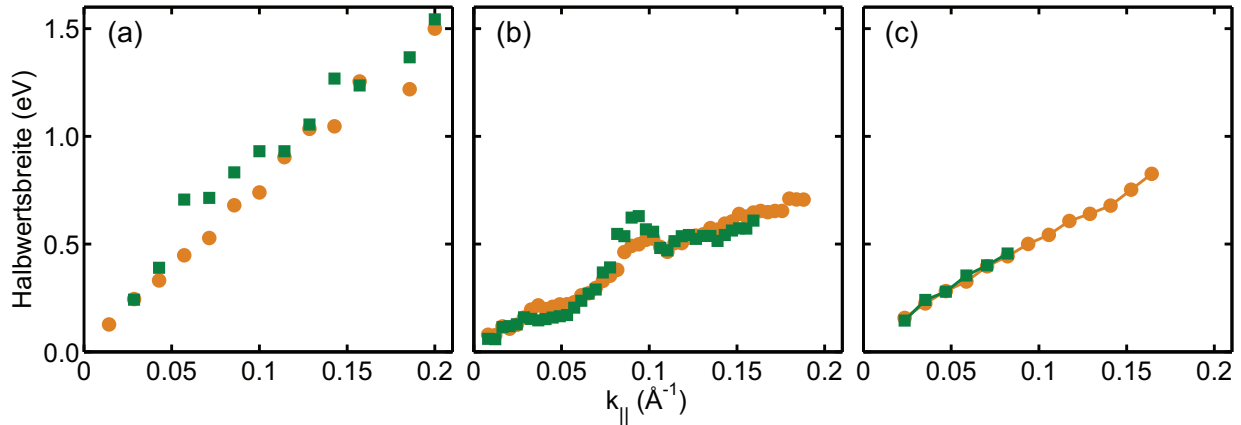


Abbildung 73: Vergleich des Halbwertsbreitenverlaufs des 2D-Plasmons (orange Kreise) und des Multipol-Plasmons (grüne Quadrate) für Graphen auf (a) Ir(111), (b) auf SiC(0001) und (c) SiC(0001̄). Die Halbwertsbreite beider Verluste ist auf dem metallischen Ir(111) größer als auf den SiC Substraten. Die Breiten beider Moden sind für ein Substrat jeweils gleich groß.

weiter unten anhand von interkalierten Graphenlagen untersucht.

Abbildung 73 stellt das Verhalten der Halbwertsbreiten abhängig vom Impuls dar. Für Graphen auf Iridium ist dabei zu erkennen, dass die Halbwertsbreiten generell größer sind als die auf dem nichtmetallischen Substrat (vergleiche Abschnitt 6.2). Interessanter ist jedoch, dass die Halbwertsbreiten des 2D- und des Multipol-Plasmons nicht nur eine funktional gleiche k -Abhängigkeit zeigen, sondern sich, im Rahmen der Fehlerschranken, entsprechen. Dieses Verhalten wäre so nicht zu erwarten gewesen, da der Phasenraum für Elektronen-Loch-Anregungen für die Multipolmode aufgrund ihrer höheren Energie deutlich größer ist. Somit wären für die höherenergetische Mode kleinere Lebenszeiten zu erwarten als für die 2D-Mode. Dies verdeutlicht noch einmal, dass die Eigenschaften der Multipolmode direkt an die des 2D-Plasmons gekoppelt sind. Bestätigt wird diese Annahme ebenso durch den Halbwertsbreitenverlauf für Graphen/SiC(0001) (siehe (b)). Es zeigt sich, dass die Halbwertsbreite der Multipolmode ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum durch die resonante Kopplung von plasmonischen und langlebigen Einzelelektronenanregung aufweist. Dabei wird deutlich, dass der Resonanzeffekt in den Halbwertsbreiten der Multipolmode sogar stärker ausgeprägt ist als für das 2D-Plasmon. Unerwartet ist hingegen, dass das Auftreten des Resonanzmaximums in den Halbwertsbreiten (siehe Abbildung 73 (b)) wie auch der in Abbildung 72 (b) ersichtliche Dispersionsknick für den gleichen k -Wert in beiden Moden beobachtbar ist. Da die Energie der Multipol-Plasmonenmode stets höher ist als die des 2D-Plasmons, ist zu erwarten, dass resonante Kopplungen der Quasiteilchen für kleinere k -Werte stattfindet. Aufgrund des Energie-Skalierungsfaktors zwischen beiden Dispersionen, ist ein Eintreten des Multipol-Plasmons in den Energiebereich in dem resonante Kopplungen an Interbandanregungen energetisch möglich sind für $k = 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ gegeben. Dies ist offensichtlich nicht der Fall und bestätigt somit erneut, dass das Ver-

halten der höherenergetischen Mode stark von dem der 2D-Plasmonenmode abhängt. Das Halbwertsbreitenverhalten beider Moden in *C-face* Graphen zeigt ebenfalls eine gleiche k -Abhängigkeit, wie aus Abbildung 73 (c) hervorgeht. Insbesondere ergibt sich mit einem Energie-Skalierungsfaktor zwischen beiden Moden von 1.55 ± 0.10 ein Wert, der eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen für *Si-face* Graphen zeigt. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Energie der Multipol-Plasmonenmode nicht auf der Bindungsstärke zwischen Graphen und Substrat, sondern auf dem Abschirmverhalten basiert.

Aus der Analyse und dem Vergleich des Dispersions- und Halbwertsbreitenverhaltens der Multipol- und der 2D-Plasmonenmode wird eine starke Abhängigkeit der höherenergetischen Mode von der Grundmode deutlich. Die Faktoren, die eine Verschiebung der Multipolmode bei Verwendung von Ir(111) als Substrat zu höheren Energien bewirken, sollen im Folgenden genauer analysiert werden. Hierbei soll ausgeschlossen werden, dass die energetische Lage des Multipol-Plasmonenverlustes abhängig von der Bindung des Graphens an das Substrat ist.

Zur Analyse der Auswirkung der Kopplung des Graphens an das Substrat auf die Multipolmode wird der in Abschnitt 5.1 diskutierte mit Wasserstoff interkalierte *Buffer-Layer* und das in Kapitel 6 diskutierte mit Natrium interkalierte Graphen/Ir(111) bezüglich der Multipol-Anregung genauer untersucht und die Erkenntnisse mit den nichtinterkalierten Flächen verglichen. Abbildung 74 (a) zeigt die schon bekannte Dispersion beider Plasmonenverluste für Graphen/Ir(111). Hierbei beträgt das Verhältnis der Plasmonenenergien zwischen dem Multipol-Plasmonenverlust und dem durch das 2D-Plasmon 2:1. Eine Veränderung dieses Verhältnisses durch die Interkalation von Natrium am Interface zwischen Graphen und dem Iridium ist nicht zu beobachten (siehe (b)). Für dieses System ergibt sich, dass die Dispersion der Multipolmode mit dem Faktor 1.9 ± 0.1 , im Vergleich zur 2D-Plasmonenmode, skaliert. Aufgrund dieser nur geringen Änderung des Energieverhältnisses zwischen beiden Verlusten, lässt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung feststellen. Ein ähnliches Verhalten ist auch beim Vergleich einer Monolage epitaktischen Graphens auf SiC(0001) mit einer quasi freistehenden Monolage ersichtlich. Die entsprechenden Dispersionen sind in Abbildung 74 (c) und (d) dargestellt. Da sich im Gegensatz zu Graphen/Ir(111) für diese Systeme kein lineares Dispersionsverhalten ergibt und die reine Fläche auf *Si-face* SiC wie auch die interkalierte einen Dispersionsknick aufweisen wird nur der kurzwellige Bereich zum Vergleich herangezogen. Dieser kann in erster Näherung als linear angenommen werden und ist in (c) durch die blaue Linie für die 2D-Plasmon und mit der schwarzen für die Multipolmode symbolisiert. Für die mit Wasserstoff interkalierte Interfacelage ergibt sich, in guter Übereinstimmung mit dem Dispersionsverhalten der reinen Fläche, eine Skalierungsfaktor von 1.55 ± 0.1 . Somit ist es unwahrscheinlich, dass die Beziehung zwischen der Multipol- und der 2D-Mode durch die Bindung des Graphens an das Substrat beeinflusst wird. Vielmehr zeigt sich, dass

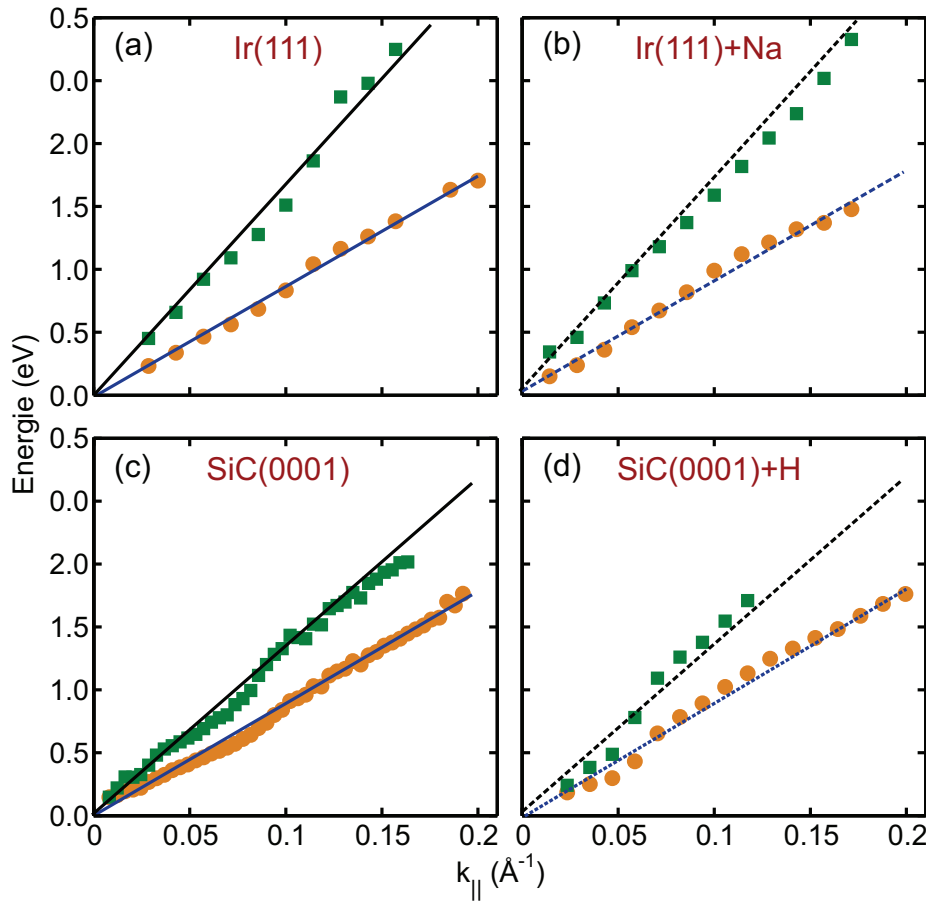


Abbildung 74: (a) Vergleich der Dispersion der reinen Graphenlage auf Ir(111) mit (b) einer mit Natrium interkalierten sowie (c) einer Monolage Graphen/SiC(0001) mit (d) einer quasi freistehenden Monolage. Die gestrichelten Geraden für die interkalierten Flächen entsprechen jeweils den Linien für die reinen Flächen. Hieraus wird deutlich, dass die Steigung der Dispersion des Multipol-Plasmons durch die Interkalationen nicht signifikant verändert wird.

das Abschirmverhalten des Substrates maßgebend für die energetische Lage des Multipol-Plasmonenverlustes ist.

Wie gezeigt wurde, ergibt sich für das 2D-Plasmon und die Multipolmode ein vergleichbares Dispersionsverhalten. Insbesondere wurde auch deutlich, dass die höherenergetische Mode direkt vom 2D-Plasmon abhängt. Ein Szenario zur Interpretation der Beziehung zwischen beiden Anregungen besteht darin, die begrenzten Möglichkeiten für eine kollektive Auslenkung innerhalb des Elektronengases parallel und senkrecht zum 2D-Plasmon zu berücksichtigen. Somit wären insbesondere die kollektiven Auslenkungen senkrecht zur Graphenlage von der Bindung des Graphens an das Substrat abhängig, da die Stärke der Bindung die Rückstellkräfte beeinflusst [138]. Durch die Untersuchung von Graphen auf unterschiedlichen Substraten und für unterschiedlich starke Kopplungen an die Unterlage wurde jedoch festgestellt, dass das Energieverhältnis zwischen beiden Anregungen abhängig

von der Dielektrizitätsfunktion des Substrates ist. Die Stärke der Bindung hat hingegen nur einen geringen beziehungsweise keinen Einfluss auf das Verhalten der Multipolmode, wie anhand von Interkalationsexperimenten gezeigt wurde. Daher ist es wahrscheinlich, dass das Verhalten der Multipolmode auf die räumliche Verteilung der angeregten Ladungsträger zurückzuführen ist.

Zusammenfassend wurde unter Verwendung von hochauflösender Energieverlustspektroskopie gezeigt, dass in einem zweidimensionalen Elektronengas mehrere Plasmonenmoden anregbar sind. Zwei dieser Anregungen wurden in Form des 2D- und des Multipol-Plasmons für Graphenlagen identifiziert. Das Verhältnis der Energien dieser Moden für einen festen k -Wert scheint dabei maßgeblich vom Abschirmverhalten des Substrates abzuhängen. Unter Verwendung eines metallischen Substrates und der damit geänderten effektiven Abschirmung für Anregungen im Vergleich zum halbleitenden SiC wird daher die Multipolmode hin zu größeren Energien verschoben. Die Kopplung an das Substrat spielt hingegen nur eine untergeordnete Rolle.

8 Vergleich der 2D-Plasmonendispersionen

In diesem Abschnitt werden die Erkenntnisse zur Plasmonendispersion in zweidimensionalem Graphen aus den vorangegangenen Kapitel erneut aufgegriffen und miteinander verglichen. Hierbei soll gezeigt werden, dass die Steigung unabhängig vom Substrat und der Bindung des Graphens an dieses ist. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert wurden, mit Arbeiten anderer Gruppen. Durch die Gegenüberstellung sollen Unterschiede beziehungsweise Übereinstimmungen herausgearbeitet werden.

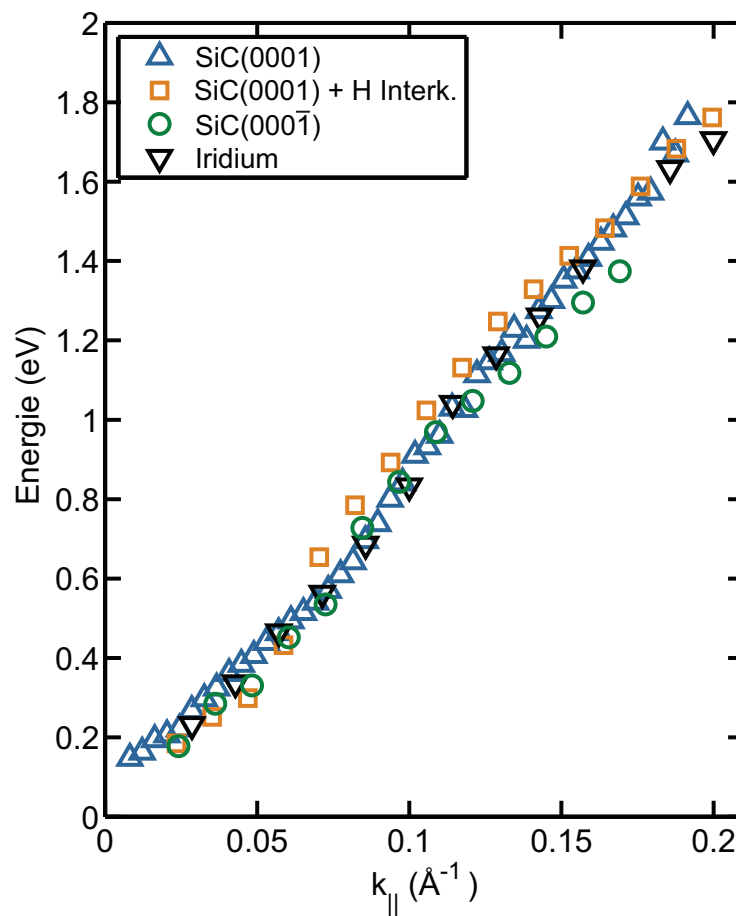


Abbildung 75: Vergleich der Dispersionen des 2D-Plasmons in Graphen auf verschiedenen Substraten sowie quasi freistehendem Graphen. Hierbei ergibt sich eine ähnliche Dispersionssteigung für alle Datensätze.

Abbildung 75 zeigt die Dispersion des 2D-Plasmons in Graphen auf verschiedenen Substraten sowie für verschiedene Bindungen zu diesem. Hierbei wird erneut deutlich, dass die grundlegende Steigung der Dispersion unabhängig von diesen Größen ist. Für Graphen auf SiC(0001) ergibt sich eine Gruppengeschwindigkeit der kollektiven Anregung von

1×10^6 m/s. Das Charakteristikum der plasmonischen Anregungen auf diesem Substrat stellt dabei der Knick in der Dispersion dar (vergleiche Kapitel 4), der auf die intrinsische Dotierung des Graphens aufgrund der Bindung des ZGL an das Substrat zurückzuführen ist. Dies wurde unter anderem durch das Nachdotieren des Systems mit F4-TCNQ nachdotiert verifiziert (siehe Abschnitt 4.4). Die Entkopplung der Interfacelage durch die Interkalation von Wasserstoff belegt diese Erkenntnis zusätzlich (siehe Abschnitt 5.1). Hierbei ergab sich eine Verschiebung des Knicks, der durch die resonante Kopplung von Plasmonen und langlebigen Elektronen-Loch-Paaren zu Stande kommt, hin zu kleineren Energien. Die Erzeugung einer quasi freistehenden Monolage durch die Interkalation von Wasserstoff führt jedoch nicht zu einer generellen Änderung der Dispersionssteigung. Im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit zeigt sich dabei, insbesondere im kurzwelligen Bereich, eine gute Übereinstimmung mit der Dispersion des 2D-Plasmons in epitaktischem Graphen/SiC(0001). Die Elektronendichte am Fermi-Niveau war für die quasi freistehende Monolage jedoch um den Faktor zwei kleiner. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Effekts basierend auf Theorien zur Plasmonendispersion, die stets eine Proportionalität der Dispersionssteigung zu N/m^* annehmen [51, 52], besteht darin, dass die effektive Masse mit gleichem Faktor wie die Elektronendichte skaliert. Anhand des aufgeführten Beispiels ist dies jedoch auszuschließen, da eine so starke Verminderung der effektiven Masse nicht wahrscheinlich ist. Vielmehr ist die gleiche Steigung mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, dass nicht nur die Elektronendichte der freien Ladungsträger selbst, sondern eine effektive Elektronendichte berücksichtigt werden muss, die beispielsweise mit der Halbwertsbreite der plasmonischen Anregungen skaliert. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, ist die Wasserstoff-Interkalation der Interfacelage nicht vollständig. Somit ist nicht auszuschließen, dass die gleiche Dispersionssteigung der epitaktischen Monolage und des quasi freistehenden Graphens auf der weiterhin bestehenden Bindung an das Substrat beruht. Dies wurde jedoch durch die Untersuchungen von *C-face* Graphen widerlegt. Das Wachstum von Graphen auf dieser Substratfläche bedingt keine Ausbildung eines Interfaces. Hierdurch ist *C-face* Graphen ab der ersten Lage hexagonal angeordneten Kohlenstoffs elektronisch aktiv und intrinsisch nahezu undotiert. Die Dotierungsneutralität wird dadurch deutlich, dass kein Knick in der Dispersion sichtbar ist. Jedoch ergibt sich anhand des 2D-Plasmonenverhaltens in diesem System keine generelle Änderung der Dispersionssteigung. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das Abschirmverhalten des Substrates die gleiche Gruppengeschwindigkeit der kollektiven Anregungen bedingt. Wie anhand der hochenergetischen Verluste im Rahmen von EELS-Messungen in Abschnitt 3.3 diskutiert wurde, verhindert auch hier das endliche Abschirmverhalten des Substrates eine energetische Verschiebung des π -Plasmonenverlustes auf den theoretischen Wert. In ARPES-Studien von Walter et al. [101] wurde gezeigt, dass die Abschirmeigenschaften des Substrates wie auch die des Graphens stark von der verwendeten Prozessierung abhängen. Die Untersuchungen von Graphen auf dem metallischen Substrat Ir(111) (vergleiche Ab-

schnitt 6) schließen jedoch auch diesen Faktor als Ursache der gleichen Steigung aus. Da es sich bei Graphen/Ir(111) ebenfalls um neutrales Graphen handelt, wurde kein Knick in der Dispersion beobachtet, wodurch die Erkenntnisse zur Ursache dieses Effektes, aufgrund von resonanten Kopplungen zwischen Quasiteilchen, erneut verifiziert sind. Es ergibt sich allerdings auch für Graphenschichten auf dem metallischen Substrat eine mit Graphen auf SiC vergleichbare Dispersionssteigung. Im kurzwelligen Bereich ist hierbei eine leichte Rotverschiebung der Dispersion. Diese ist möglicherweise auf Ungenauigkeiten bei der exakten Ermittlung der Plasmonenenergie für einen bestimmten k -Wert zurückzuführen, bedingt durch die große Halbwertsbreite der Verluste.

Obwohl die intrinsische beziehungsweise extrinsische Ladungsträgerdichte von Grund auf verschieden ist, ändert sich die generelle Steigung der Dispersion nicht. Eine Interpretation dieses Effekts ist auf verschiedene Weise möglich. In diesem Zusammenhang ist jedoch eine Skalierung der effektiven Masse um den gleichen Faktor wie die Ladungsträgerdichte, wodurch der Quotient N/m^* konstant bliebe, auszuschließen, da dies zu extrem kleinen effektiven Massen führt. Wie beispielsweise für F4-TCNQ dotiertes Graphen/SiC(0001) zu sehen ist, ergibt sich jedoch eine deutliche Vergrößerung der Verlusthalbwertsbreite. Hierdurch darf wahrscheinlich nicht nur die eigentliche Ladungsträgerdichte berücksichtigt werden, sondern es muss eine Integration über einen gewissen Energiebereich erfolgen. Die Größe dieses Bereichs verhält sich proportional zur Halbwertsbreite der Verluste und führt zu einer effektiven Ladungsträgerkonzentration, die größer als die verwendete ist.

Ein Vergleich mit publizierten Daten anderer Arbeitsgruppen zur Dispersion des 2D-Plasmons ist in Abbildung 76 aufgezeigt. Dabei werden unter anderem die Dispersionen verschiedener Arbeiten auf Basis von SiC(0001) miteinander in Beziehung gesetzt, sowie der Vergleich mit epitaktischem Graphen auf Platin angestrebt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die oben diskutierten Daten zur Dispersion auf *C-face* SiC, Ir(111) sowie die quasi freistehenden Monolage nicht erneut aufgeführt, da sich für alle diskutierten Graphen-Systeme eine gute Übereinstimmung in der Dispersionssteigung ergab.

Beim Vergleich der Dispersionen der innerhalb dieser Arbeit diskutierten Daten zu Graphen auf SiC(0001) mit den Arbeiten von Liu et al. (PRB(R), 2008) [71] wird deutlich, dass die Dispersionen für k -Werte unterhalb von $0.07 \text{ \AA}^{-1}$ eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Der Dispersionsknick, aufgrund der resonanten Kopplung von Plasmonen und Elektronen-Loch-Paaren, wurde von Liu et al. jedoch nicht weiter konkretisiert. Im kurzwelligen Bereich ist die von Liu et al. gezeigte Dispersion um circa 50 meV hin zu größeren Energie verschoben. Innerhalb der Fehlerschranken, die sich aufgrund der großen Verlusthalbwertsbreiten für große Impulsüberträge ergeben, ist jedoch auch hier eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit diskutierten experimentellen Daten gegeben.

Durch eine genauere Analyse der Verlustspektren sowie höher auflösende Messungen wurde durch die gleiche Arbeitsgruppe in 2010 eine Kopplung des Plasmons und des FK

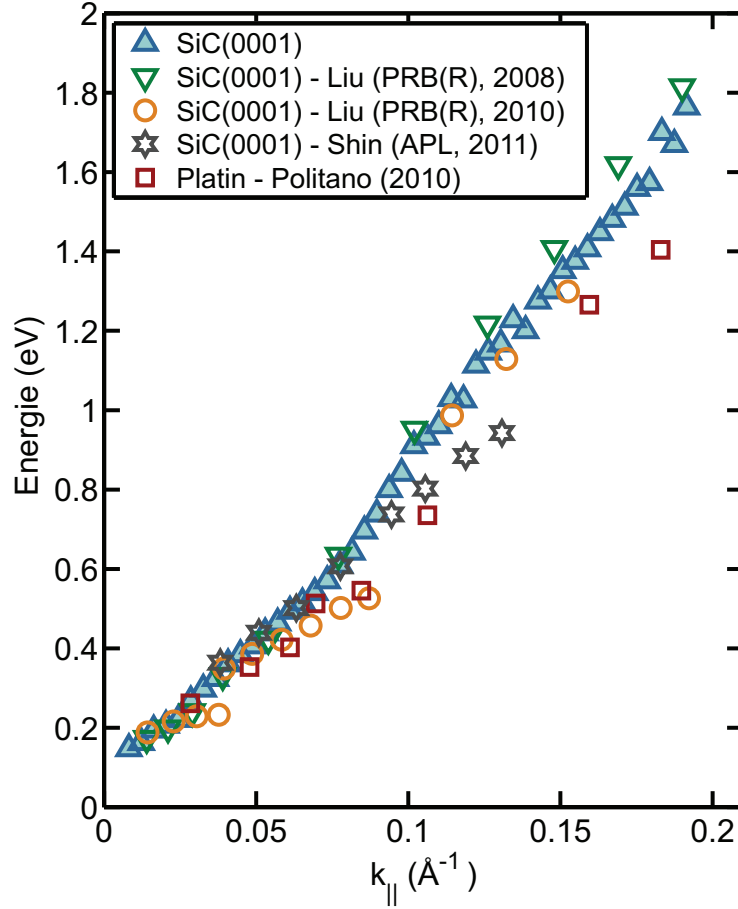


Abbildung 76: Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Dispersionen des 2D-Plasmons in Graphen/SiC(0001) mit Arbeiten anderer Gruppen.

Phonons beobachtet. Hieraus resultiert ein weiterer Knick in der Dispersion, der sich für Energien von circa 200 meV ergibt und, analog zu dem in Abschnitt 4.4 diskutierten Resonanzphänomen, in einem Zwei-Oszillator-Modell erklärt wurde. Aufgrund der limitierten Auflösung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messapparatur war eine genaue Verifizierung der in [73] präsentierten Erkenntnisse nicht möglich. So wurde lediglich eine leichte Diskontinuität in der Dispersion bei einer Energie von 220 meV sowie in den Halbwertsbreiten festgestellt (vergleiche Abbildung 42 in Abschnitt 4.4). Eine signifikante Aufspaltung des oberen und unteren Dispersionsastes, wie sie von Liu et al. beobachtet wurde, war jedoch experimentell nicht nachweisbar. Für k -Werte zwischen 0.04 und $0.09 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich eine Plasmonendispersion, die im Vergleich zu den in dieser Arbeit diskutierten für Graphen/SiC(0001) um etwa 50 meV rotverschoben ist. Hierdurch erscheint ist der Knick in der Dispersion stärker ausgeprägt. Eine Möglichkeit diesen Effekt zu erklären ist, dass der Beitrag der Multipol-Plasmonenanregungen durch Liu et al. nicht berücksichtigt wurde, woraus sich eine zusätzliche Ungenauigkeit in der Bestimmung der Plasmonenverlustenergie

ergibt. Im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit ergibt sich jedoch auch in diesem Bereich, insbesondere aber im kurzwelligen Bereich für $k > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ eine gute Übereinstimmung mit den im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Dispersionsdaten.

Eine Übereinstimmung der Dispersionen ist ebenfalls beim Vergleich der experimentellen Daten von Shin et al. (APL, 2011) [106] mit den hier gezeigten für den langwelligen Bereich unterhalb von $0.08 \text{ \AA}^{-1}$ gegeben. Der Knick in der Dispersion wurde von dieser Gruppe als Resultat von Rauigkeit beziehungsweise einer Bedeckung der Oberfläche mit mehr als einer Graphenlage interpretiert [87]. Dieses Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet. Wie in Abschnitt 4.3 diskutiert, ergibt sich keine Abhängigkeit der Plasmonendispersion von der Defektkonzentration. Lediglich eine Verbreiterung der Plasmonenverluste aufgrund von Dämpfungseffekten, die auf einem beliebigen Impulsübertrag durch Defekte und Stufenkanten basieren, war festzustellen. Insbesondere war ebenso ein Knick in der Dispersion für unter Argonatmosphäre prozessierte Graphenschichten ersichtlich, die nachweislich eine geringe Defektkonzentration aufweisen, wie aus LEEM-Messungen hervorgeht [69]. Da das von Shin et al. diskutierte Graphen unter UHV-Bedingungen gewachsen wurde, ist davon auszugehen, dass die Oberflächenrauigkeit entsprechend höher war. Es besteht somit die Möglichkeit, dass es sich bei den Ergebnissen von Shin et al. um Messartefakte handelt. Ebenso wird durch die Studien der quasi freistehenden Graphenlage nicht bestätigt, dass der Knick in der Dispersion aus einer Ungenauigkeit in der Bestimmung der Graphenlagenanzahl resultiert. Vielmehr wurde hierbei gezeigt, dass die energetische Lage des Knicks abhängig von der Temperatur ist, bei der die quasi freistehende Monolage geheizt wird (vergleiche Abschnitt 5.1). Ab einer Temperatur von 650°C war eine Desorption des interkalierten Wasserstoffs zu beobachten, die eine Verschiebung des chemischen Potentials zur Folge hatte. Dieser Effekt bewirkte eine Verlagerung des Knickbereichs hin zu kleineren k -Werten und wurde ebenfalls durch die resonante Kopplung von kollektiven- und langlebigen Einzelelektronen-Interbandanregungen erklärt. Insbesondere zeigte die vollständige Desorption des interkalierten Wasserstoffs, dass eine vollständig elektronisch inaktive Kohlenstofflage entsteht, in der keine 2D-Plasmonen anregbar sind. Somit ist davon auszugehen, dass die vor der Interkalation erzeugte Interfacelage nahezu perfekt war und keine zusätzlichen Graphenlagen erzeugt wurden. Des Weiteren wurde für *C-face* Graphen kein Dispersionsknick festgestellt. Die Oberflächenrauigkeiten waren für dieses System sehr hoch, wie anhand von SEM-Studien gezeigt wurde (vergleiche Abschnitt 5.2.1), wodurch den Überlegung von Shin et al. [87] nach, ein deutlich ausgeprägter Dispersionsknick entstehen müsste. Da dies nicht beobachtbar war, ist Rauigkeit als Ursache des Dispersionsknicks auszuschließen.

Ebenso wenig werden die Arbeit dieser Gruppe zur Änderung der Dispersionssteigung aufgrund der Dotierung der Graphenschichten bestätigt [106]. Shin et al. beobachteten beim Nachdotieren einer Monolage Graphen mit Kalium eine Blauverschiebung der Dispersion,

die proportional zur Dotierkonzentration ist. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Untersuchung von Graphen mit unterschiedlicher intrinsischer und extrinsischer Dotierung. Hierbei ergab sich im kurzwelligen Bereich kein Einfluss dieser Größe auf die Steigung der Dispersion. Im langwelligen Bereich hingegen sind abhängig vom untersuchten Graphen-System leichte Verschiebungen der Plasmonenverluste zu beobachten, wobei sich in den experimentellen Daten dieser Arbeit eine maximale Variation von 50 meV zeigt (siehe Abbildung 75). Der von Shin et al. beobachtete Effekt der Dispersionsverschiebung zeichnete sich hingegen mit circa 200 meV (bei $k = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$) für eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration von $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ auf $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ deutlicher ab. Eine so starke Verschiebung wurde somit im Rahmen dieser Arbeit nicht verifiziert. Ebenso ließ sich aufgrund der Verschiebung des Fermi-Niveaus hin zu kleineren Energien durch die Adsorption von F4-TCNQ (siehe Abschnitt 4.4) keine Veränderung der Dispersionssteigung feststellen. Durch ein analoges Experiment in Form der n-Dotierung von Graphen/Ir(111) unter Verwendung von Natrium ergab sich auch keine Steigungsänderung.

Ein ebenfalls lineares, also akustisches Dispersionsverhalten wie für Graphen/Ir(111) ergibt sich auch für Graphen/Pt(111), wie von Politano et al. [129] gezeigt wurde. Im Vergleich zur Dispersion von Graphen/SiC(0001), dessen Dispersionssteigung gut mit der von Graphen/Ir(111) übereinstimmt (vergleiche Abbildung 75), ist die Plasmonenenergie für Graphen auf Platin zu kleineren Werten hin verschoben ($\Delta E < 180 \text{ meV}$) (siehe Abbildung 76). Diese Verschiebung ist vermutlich durch die limitierte Auflösung des von Politano et al. verwendeten Messsystems zu begründen. Der angegebene Fehler liegt hier im Bereich von mehr als 200 meV. Zudem wurde bei der Datenanalyse nicht die Existenz einer höherenergetischen Multipolanregung berücksichtigt, wodurch sich weitere Ungenauigkeiten in der Ermittlung der Plasmonenenergie ergeben. Der von Politano et al. bestimmte Wert für die Gruppengeschwindigkeit des 2D-Plasmons ($1.1 \pm 0.2 \times 10^6 \text{ m/s}$) stimmt jedoch gut mit dem für Graphen/Ir(111) beobachteten überein.

Zusammenfassend ergibt sich somit für die Dispersion des 2D-Plasmons eine gute Übereinstimmung mit Arbeiten anderer Gruppen. Es wurden jedoch auch grundlegende Unterschiede deutlich, die sich unter anderem auf die Interpretation des Knicks in der Dispersion beziehen. Aufgrund der systematischen Analysen im Zuge dieser Arbeit sind jedoch strukturelle Effekte als Quelle auszuschließen. Des Weiteren wurde ein Unterschied für die Abhängigkeit der Dispersionssteigung von der Dotierung ersichtlich. Durch die Untersuchung von Graphen auf verschiedenen Substraten und für verschiedene Dotierkonzentrationen, die sich insgesamt um mehr als drei Größenordnungen unterschieden, ist jedoch gezeigt, dass die Steigung unabhängig von diesem Parameter ist.

9 Selbstorganisiertes Graphenwachstum auf vorstrukturiertem SiC

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse spiegeln nur einen Auszug der experimentellen Erkenntnisse zu Graphen Nanoribbons wider. Dabei werden Resultate diskutiert, die eine Interpretation der kollektiven plasmonischen Anregungen ermöglichen. Detailliertere Ausführungen, die insbesondere Studien zur Leitfähigkeit der Graphen Nanoribbons umfasst, sind in der Masterarbeit von J. Baringhaus [143] präsentiert.

Im Folgenden wird das Verfahren des selbstorganisierten Graphenwachstums mittels Vorstrukturierung des Substrates untersucht. Durch diese Technik ist es möglich, Graphen gezielt an vorgegebenen Bereichen des Substrates zu wachsen und so eindimensionale beziehungsweise quasi eindimensionale Graphenschichten zu erzeugen. Hierbei soll analysiert werden, wie sich die Strukturierung des Substrates auf die Abscheidung von Kohlenstoff an der Oberfläche auswirkt und in welcher Form dies nutzbar ist um eine unidirektionale Ausbildung von Graphen an der Oberfläche zu erreichen. Tanaka et al. [144] zeigten, dass eine Möglichkeit zur Erzeugung von nicht-zweidimensionalem Graphen darin besteht vicinale SiC Substrate zu verwenden. Im Rahmen der Masterarbeit von J. Baringhaus [143] wurde durch LEED- und Plasmonen-Studien hingegen gezeigt, dass fehlgeneigte Siliziumcarbid Substrate nicht nutzbar sind um unidirektionale, entkoppelte Graphenschichten zu erzeugen. Dies ist bedingt durch die geringen Höhenunterschiede in den Substratstufen, die bei der Graphitisierung überwachsen werden. Somit bilden sich keine voneinander getrennten Graphenlagen aus. Eine Möglichkeit dies zu erreichen besteht darin, in das Substrat mehrere Nanometer tiefe Strukturen zu schreiben. Bei der anschließenden Graphitisierung wird der in Abschnitt 3 beschriebene Effekt ausgenutzt, dass Graphen bei niedrigen Umgebungsdrücken ein anisotropes Wachstum aufweist, das bevorzugt an strukturellen Imperfektionen stattfindet.

Als Substrat dient 6H-SiC(0001) der Firma SiCrystal, das eine Ladungsträgerkonzentration von 10^{18} cm^{-3} aufweist und in einem photolithographischen Verfahren strukturiert wird. Bei den im Folgenden diskutierten Proben wurde ein Positivlack (PGMEA) auf die Substratoberfläche aufgebracht, der unter Verwendung einer Photomaske in Verbindung mit UV-Licht entwickelt wurde. Durch diese Maske wurden jeweils $1 \mu\text{m}$ breite Streifen belichtet, sowie $1 \mu\text{m}$ breite Streifen zwischen diesen unbelichtet belassen. Nach Entwicklung des Lacks erfolgte durch den Einsatz von Reaktivem Ionenätzen (RIE) ein Abtrag der nach der Entwicklung nicht mehr mit Lack bedeckten Bereiche der Proben. Hierbei wurde ein Gemisch auf SF_6 und O_2 (20:7) bei einem Druck von 0.05 mbar verwendet. Durch die Wahl der Parameter für den Ätzprozess entstanden so circa 40 nm tiefe Strukturen.

Die Oberflächen der Proben wurden vor der eigentlichen Graphitisierung durch Wasserstoffätzen bei einem H_2 -Druck von 0.8 bar und einer Temperatur von 1200°C für 30 min

von Oxiden sowie Resten des Fotolacks gereinigt. Der Wachstumsprozess selbst erfolgte unter HV-Bedingungen. Dabei wurde unter Zugabe von Argon ein Hintergrunddruck von 1×10^{-4} mbar eingestellt. In [145] ist gezeigt, dass vor der eigentlichen Graphitisierung eine Refacettierung der Kanten zwischen den geätzten und ungeätzten Bereichen der Oberfläche notwendig ist. Um dies zu erreichen erfolgte zunächst ein Tempersschritt bei 1250°C für 30 min. Auf den hierdurch erzeugten Facetten findet dann, begünstigt durch die schwächere Bindung der Si-Atome entlang der Facette, ein bevorzugtes Wachstum des Graphens statt. Das Wachstum startet dabei an den Facettenkanten und breitet sich über die gesamte Facette aus. Entscheidend für die Erzeugung unidirektionaler Graphenfilme ist es, den Wachstumsprozess so zu kontrollieren, dass lediglich die Facetten bedeckt werden, die Terrassen jedoch graphenfrei bleiben. Die eigentliche Graphitisierung erfolgte direkt im Anschluss an die Refacettierung und somit ohne vorheriges Abkühlen der Proben durchgeführt. Um eine Aussage über die Wachstumseigenschaften des Graphens auf diesen vorstrukturierten Substraten tätigen zu können, wurde die Wachstumstemperatur im Bereich zwischen 1350°C bis 1450°C variiert, wobei die Heizzeit bei 10 min konstant gehalten wurde.

Im Folgenden soll die Graphitisierung zunächst morphologisch mittels SPA-LEED und SEM untersucht und diskutiert werden. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse werden im Anschluss mit EFM-Messungen in Relation gesetzt. Mit dieser Methode ist es, durch Messung der lokalen Austrittsarbeit, möglich, Graphen vom SiC-Substrat zu unterscheiden [145]. Dadurch ist analysierbar, ob der Graphitisierungsprozess lediglich in den gewünschten Bereichen, also den Facetten, stattgefunden hat. Im Weiteren werden darauf basierend die plasmonischen Eigenschaften diskutiert und mit den Erkenntnissen aus den strukturellen Analysen in Beziehung gesetzt.

9.1 Untersuchung des Wachstums

In Analogie zu den vorher diskutierten Untersuchungen von unstrukturiertem Graphen auf SiC(0001) sollen zunächst die Charakteristika des Wachstums von Graphen Nanoribbons auf den vorstrukturierten Substraten mittels SPA-LEED studiert werden. In Abbildung 77 sind dazu LEED-Bilder für verschiedene Graphitisierungstemperaturen dargestellt. Aufgrund der Strukturtiefe von circa 40 nm sowie der anschließenden Refacettierung ist davon auszugehen, dass Nanofacetten mit einer Breite von weniger als 100 nm erzeugt wurden [145]. Sollte das Wachstum des Graphens nur auf den Facetten erfolgt sein, so ist nur eine geringe Intensität der Graphenbeugungsreflexe zu erwarten, da somit nur etwa 5% der Oberfläche eine Graphenbedeckung aufweisen. Diese Eigenschaft wird in Abbildung 77 (c), die ein LEED-Bild der Oberfläche nach der Graphitisierung bei 1450°C zeigt, nicht ersichtlich. Hierbei sind neben den Graphenreflexen nur sehr stark unterdrückte (1×1) -Reflexe des

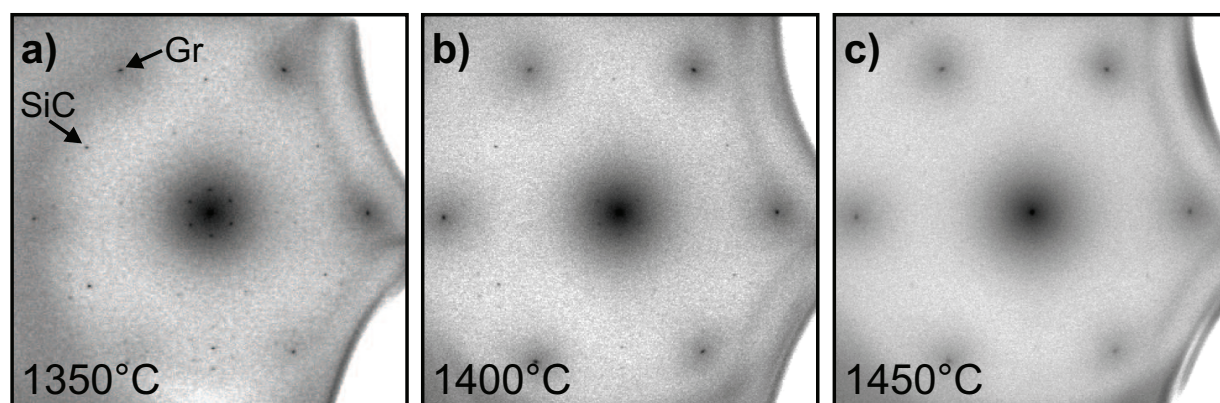


Abbildung 77: SPA-LEED-Bilder für Graphen gewachsen auf einem vorstrukturierten Substrat bei Graphitisierungstemperaturen von 1350°C (a), 1400°C (b) und 1450°C (c). Hierbei zeigt sich eine Verminderung der Intensität der Substratreflexe mit steigender Temperatur.

Substrats erkennbar. Wie im Folgenden anhand von SEM-Messungen noch genauer diskutiert wird, sind die Facetten selbst nicht glatt, sondern ergeben sich aus einer Komposition von (0001)-Terrassen. Da die mittlere Breite dieser mehrere Nanometer beträgt, wäre die Ausbildung der, für planares Graphen signifikanten, (6×6) -Quasizelle zu erwarten. Die charakteristischen (6×6) -Beugungsreflexe sind jedoch nicht zu beobachten. Daher wurde mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht Graphen, sondern Multilagengraphen gewachsen, das einen Großteil der Substrat Oberfläche bedeckt. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Untergrund um den (00)-Spot eine hohe Intensität aufweist. Dies deutet auf eine lateral stark ungeordnete Oberfläche hin, aufgrund der davon ausgegangen werden kann, dass die Oberfläche mit Graphit bedeckt ist. Die Graphitisierung bei einer Temperatur von 1450°C erfolgt wahrscheinlich nicht ausschließlich auf den Facetten. Somit wurden auch die Terrassen bewachsen, wodurch mit großer Wahrscheinlichkeit ein geschlossener Graphitfilm über die gesamte Oberfläche entstand. Somit ist eine Verminderung der Wachstumstemperatur nötig um lediglich eine Graphitisierung der Facetten zu erreichen.

Das LEED-Bild für eine geringere Heiztemperatur von 1400°C ist in Abbildung 77 (b) gezeigt. Hierbei treten neben den Graphenreflexen auch die SiC-Reflexe erster Ordnung deutlicher hervor, als für den vorher diskutierten Fall. Insbesondere ergeben sich auch die typischen (6×6) -Beugungsreflexe, die für den (00)-Spot sowie die (1×1) -SiC-Reflexe erkennbar sind. Des Weiteren wird ersichtlich, dass die Intensität des Untergrundes um den zentralen Reflex durch die Verminderung der Temperatur abgenommen hat. Zudem ist hier auch eine geringere Intensität der Graphenreflexe erster Ordnung zu beobachten. Im Vergleich mit den Untersuchungen an unstrukturiertem Graphen (vgl. Abschnitt 3.1) ist diese jedoch weiterhin sehr hoch. Daher ist auch für eine Graphitisierungstemperatur von 1400°C davon auszugehen, dass das Graphenwachstum nicht nur auf den Facetten stattgefunden hat. Somit ist eine komplette Bedeckung der Oberfläche mit Multilagengraphen

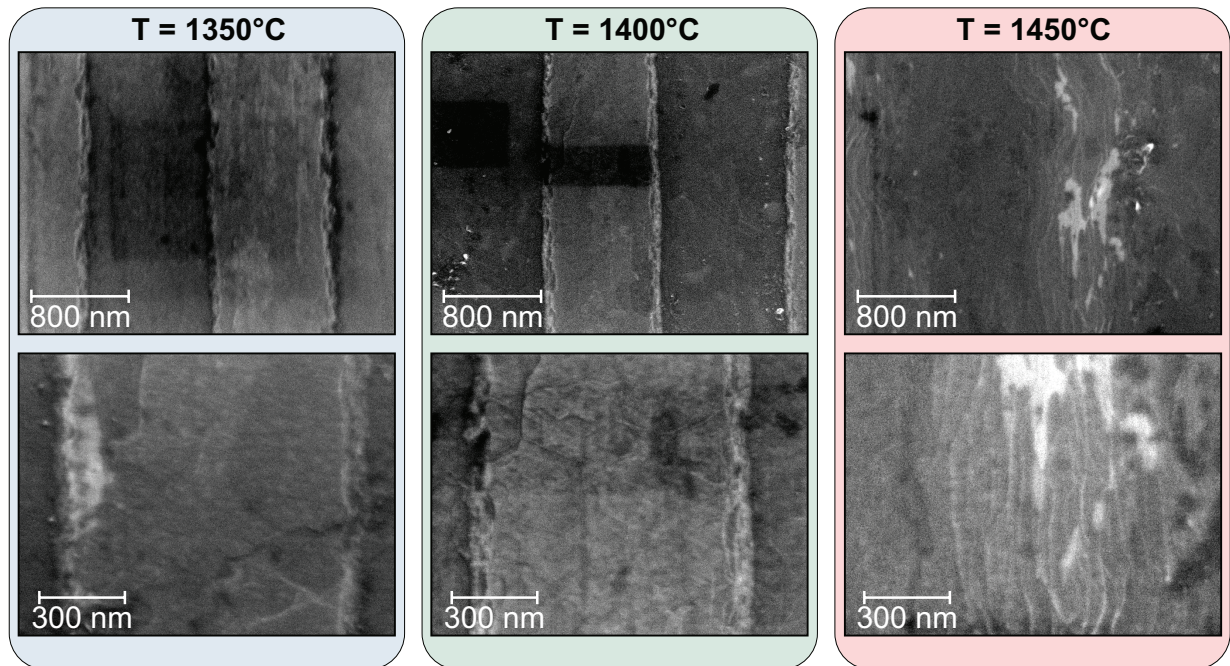


Abbildung 78: SEM-Bilder der graphitisierten Oberfläche für vorstrukturierte Substrate bei Graphitisierungstemperaturen von 1350°C, 1400°C und 1450°C aufgenommen bei einer Primärenergie von 15 keV für verschiedene Vergrößerungen.

wahrscheinlich, wobei die Lagenanzahl im Vergleich zur Graphitisierung bei 1450°C jedoch signifikant verringert wurde.

Durch eine weitere Reduzierung der Heiztemperatur auf 1350°C ergibt sich das in (a) dargestellte LEED-Bild der Oberfläche. Es ist zu beobachten, dass die Intensität der (1×1) -Graphenreflexe weiter minimiert wurde, wobei die der (1×1) -SiC-Reflexe zunimmt. Ebenso besitzen die Beugungsreflexe der Quasizelle eine höhere Intensität. Diese Korrugation der Oberfläche ergibt sich nur für eine geringe Anzahl an Graphenlagen, da sie durch die elektronische Wechselwirkung mit dem Substrat hervorgerufen wird und eine Relaxation mit steigender Lagenanzahl stattfindet. Daher ist davon auszugehen, dass eine Bedeckung der Oberfläche mit nur wenigen Lagen erfolgt ist. Neben den schon diskutierten Reflexen sind auch die der $(3 \times 3)_{\text{SiC}}$ -Überstruktur sichtbar, was erneut auf eine geringe Bedeckung der Oberfläche mit Kohlenstoff hindeutet. Ebenso ist zu beobachten, dass der Untergrund um die Graphenspots weiter reduziert wurde. Es ist somit möglich, dass für diese Heiztemperatur ausschließlich eine Graphitisierung der Facetten stattgefunden hat. Eine genauere Aussage darüber ist jedoch anhand der SPA-LEED-Messungen nicht möglich. Durch den Vergleich dieser Daten mit SEM- und EFM-Messungen soll daher der Wachstumsbereich des Graphens auf der Oberfläche im Folgenden genauer untersucht werden.

In den in Abbildung 78 dargestellten SEM-Bildern der Struktur nach der Graphitisierung für verschiedene Heiztemperaturen lassen sich Unterschiede der Oberflächenmorphologie

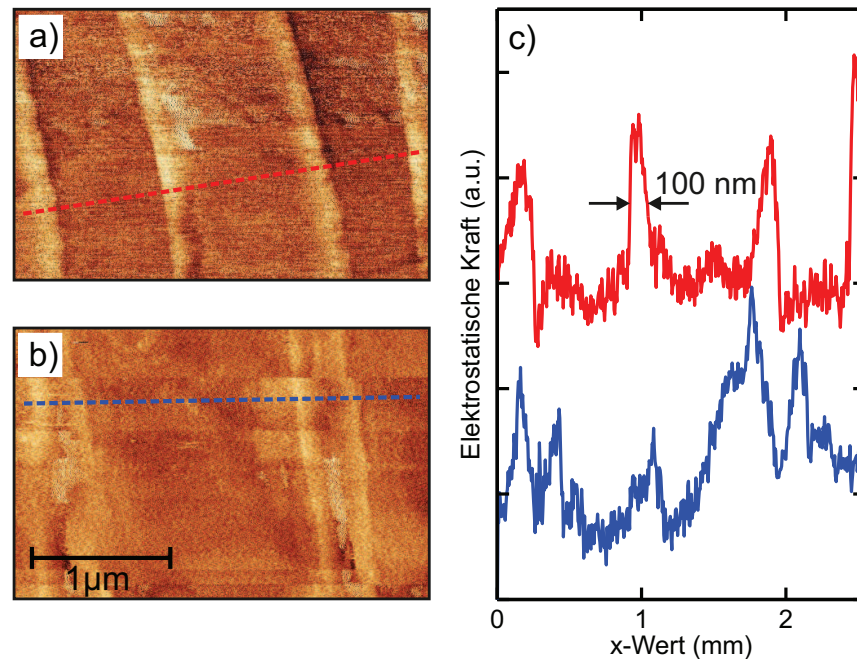


Abbildung 79: EFM-Bilder für Graphen gewachsen auf vorstrukturierten Substraten bei Graphitisierungstemperaturen von (a) $T = 1350^\circ\text{C}$, (b) $T = 1450^\circ\text{C}$. (c) Linescans entlang der in (a) und (b) eingezeichneten Linien.

feststellen. Für 1450°C ergibt sich ein deutliches Überwachsen der geätzten Strukturen mit Multilagengraphen beziehungsweise Graphit. Eine scharfe Abgrenzung der einzelnen Streifen der geätzten Struktur ist hierbei nicht mehr beobachtbar. Sowohl für eine Heiztemperatur von 1350°C als auch für 1400°C ist die, durch RIE erzeugte, Struktur noch klar erkennbar. Zudem heben sich die Facettenbereiche für diese Temperaturen, durch eine hellere Färbung, deutlich von den Terrassenbereichen ab. Es ist jedoch nicht möglich anhand dieser Aufnahmen genauere Rückschlüsse auf die Bedeckung durchzuführen. Insbesondere besteht weiterhin die Möglichkeit, dass ein Wachstum von Graphen nicht nur auf den Facettenbereichen, sondern auch auf den Terrassen stattgefunden hat. Für Graphitisierungstemperaturen von 1350°C beziehungsweise 1400°C ist zudem zu beobachten, dass die Breite der hellen Bereiche und somit der Facetten nicht homogen ist. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass sich auch innerhalb der Facetten einzelne Stufen ausbilden. Somit ist zu erwarten, dass eine erhöhte Siliziumsublimation an diesen Einzelstufen während des Graphitisierungsprozesses stattgefunden hat. Durch die vermehrte Sublimation von Silizium an diesen Kanten und der damit verbundenen verstärkten Anreicherung von Kohlenstoff ist es wahrscheinlich, dass keine Grapheneinzellagen, sondern Multilagensysteme auf den Facetten erzeugt wurden. Dies ergibt sich auch aus ARUPS-Messungen, die, im Vergleich zu Monolagengraphen, stark verbreiterte Bandstruktursignaturen in den MDC's aufweisen [143].

Um die Wachstumsbereiche des Graphens auf der Oberfläche des vorstrukturierten Substrates weiter einzugrenzen, wurden EFM-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind für verschiedene Graphitisierungstemperaturen in Abbildung 79 aufgezeigt. Dabei wird aus (a) ersichtlich, dass sich durch die Prozessierung bei 1350°C hellere Bereiche an den Kanten der geätzten Strukturen ergeben. Dies deutet auf unterschiedliche Austrittsarbeiten auf den Terrassen- und den Facettenbereichen hin. Somit wurde hier mit großer Wahrscheinlichkeit Graphen nur in den Facettenbereichen, nicht jedoch auf den Terrassen gewachsen. Im Gegensatz dazu ist aus der EFM-Aufnahme für eine Graphitisierungstemperatur von 1450°C (siehe Abbildung 79 (b)) ersichtlich, dass das Graphen große Bereiche der Terrassen überwachsen hat. Kontrastunterschiede ergeben sich hierbei vornehmlich in Bereichen, in denen sich vor der Graphitisierung Terrassen befunden haben. Somit ist die Oberfläche stark graphitisiert worden, wodurch sich eine Graphitschicht gebildet hat. Besonders deutlich wird der Unterschied in den in (c) dargestellten Linescans senkrecht zu den geätzten Strukturen. Dabei sind für die bei 1350°C graphitisierte Probe ausgeprägte Peaks in den Facettenbereichen zu erkennen. Diese entstehen durch die unterschiedlichen Austrittsarbeiten von Graphen und Substrat. Aufgrund der Halbwertsbreite der Peaks lässt sich die Breite der Graphen Nanoribbons, die auf den Facetten gewachsen wurden, auf etwa 100 nm bestimmen. Ein vergleichbarer Wert (85-98 nm) ergibt sich auch aus der Ätztiefe, unter Berücksichtigung der Beobachtungen von Sprinkle et al. [145] in denen ein typischer Facettenwinkel von 24°-28° durch AFM-Messungen nachgewiesen wurde. Es ist jedoch auch aus der korrespondierenden EFM-Aufnahme ersichtlich, dass die Breite der Nanoribbons nicht homogen ist und in einem Bereich von 70-130 nm variiert. Ein Linescan entlang der in (b) gezeigten Linie lieferte keine aussagekräftigen Resultate. Hierbei lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den Austrittsarbeiten erkennen, die mit den auf dem Substrat erzeugten Strukturen in Relation gebracht werden könnten. Insbesondere ist eine bevorzugte Graphitisierung der Facettenbereiche hier nicht erkennbar. Somit werden die Erkenntnisse aus den SEM-Studien bestätigt, die für eine bei 1450°C graphitisierte Fläche ein signifikantes Überwachsen der Struktur zeigten.

9.2 Plasmonische Eigenschaften von Graphen Nanoribbons

Im Folgenden sollen die Einflüsse der Prozessierungstemperatur auf das Verhalten des 2D-Plasmons genauer analysiert und in Relation mit den zuvor dargestellten morphologischen Untersuchungen gesetzt werden. Dabei werden zunächst qualitativ die Eigenschaften der kollektiven Anregung für Impulsüberträge parallel und senkrecht zum Graphen Nanoribbon in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur untersucht. Später erfolgt eine quantitative Analyse der Dispersion des 2D-Plasmons und der Vergleich mit Graphen auf unstrukturiertem SiC(0001).

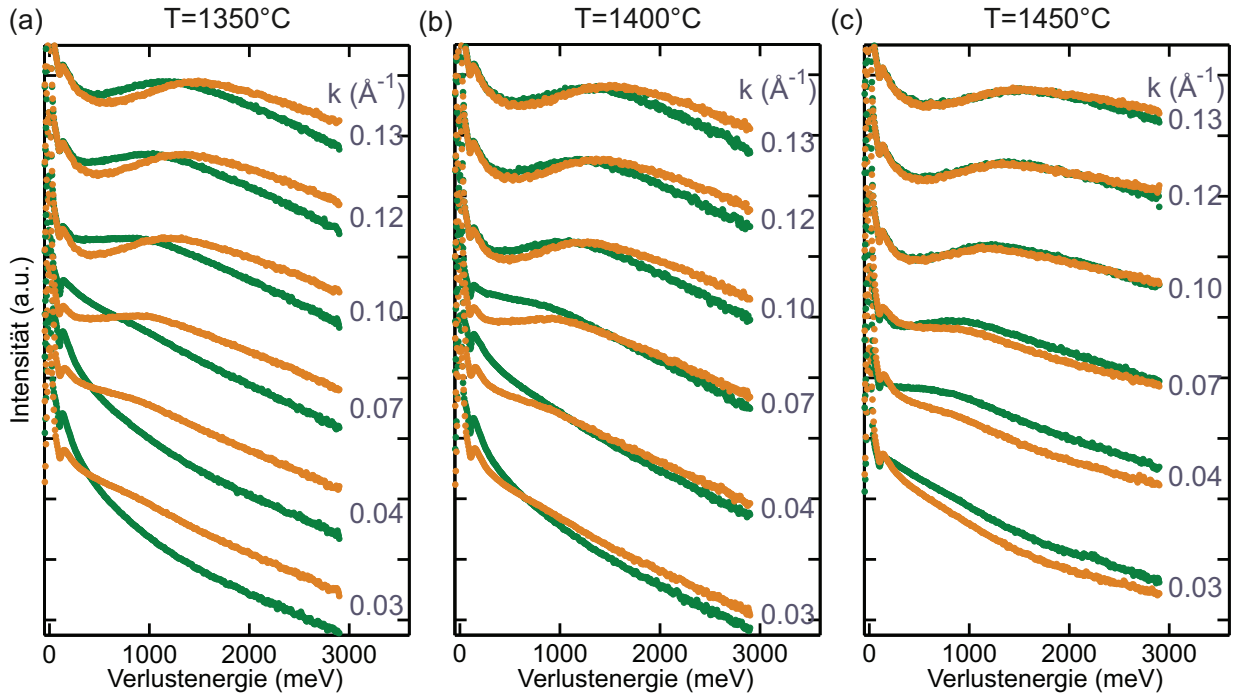


Abbildung 80: Sequenz von Verlustspektren für verschiedene Wachstumstemperaturen und Impulsüberträge parallel (orange) und senkrecht (grün) zur Facette. Es ergibt sich ein anisotropes Dispersionsverhalten des Plasmons bei 1350°C, das mit steigender Temperatur abnimmt.

Abbildung 80 zeigt eine Verlustspektrensequenz für verschiedene Wachstumstemperaturen aufgenommen in paralleler und senkrechter Messrichtung zur Nanofacette. In den in (a) dargestellten Spektren für eine Graphitisierungstemperatur von 1350°C ist eine deutliche Anisotropie des Plasmonenverhaltens senkrecht und parallel zum Ribbon zu erkennen. Dabei zeigt sich, dass die plasmonische Anregung in senkrechter Richtung im Vergleich zur parallelen hin zu kleineren Energien verschoben ist. Zudem tritt der Plasmonenverlust für Impulsüberträge senkrecht zur Nanofacette erst bei großen k -Werten auf. Der Plasmonenverlust ist zudem, im Vergleich zu unstrukturiertem Graphen in beiden Messrichtungen stark unterdrückt und weist eine große Halbwertsbreite auf. Basierend auf den Erkenntnissen zur Dämpfung des Plasmons durch Oberflächendefekte (siehe Abschnitt 4.3) deutet dies auf eine starke Defektkonzentration hin. Eine genauere Untersuchung der Ursachen der starken Dämpfung wird weiter unten durchgeführt. Das Anisotropieverhalten der Dispersion des 2D-Plasmons senkrecht und parallel zu den Facetten nimmt mit steigender Wachstumstemperatur ab. So ergibt sich für eine Temperatur von 1400°C (siehe (b)) zwar noch ein unterschiedliches Verhalten des Plasmons in senkrechter und paralleler Richtung, die Energiedifferenz der kollektiven Anregungen für eine feste Streubedingung ist hierbei allerdings kleiner. Für den in (c) dargestellten Fall ergibt sich ein annähernd identisches Verhalten des 2D-Plasmons in senkrechter und paralleler Richtung. Dies ist mit den Er-

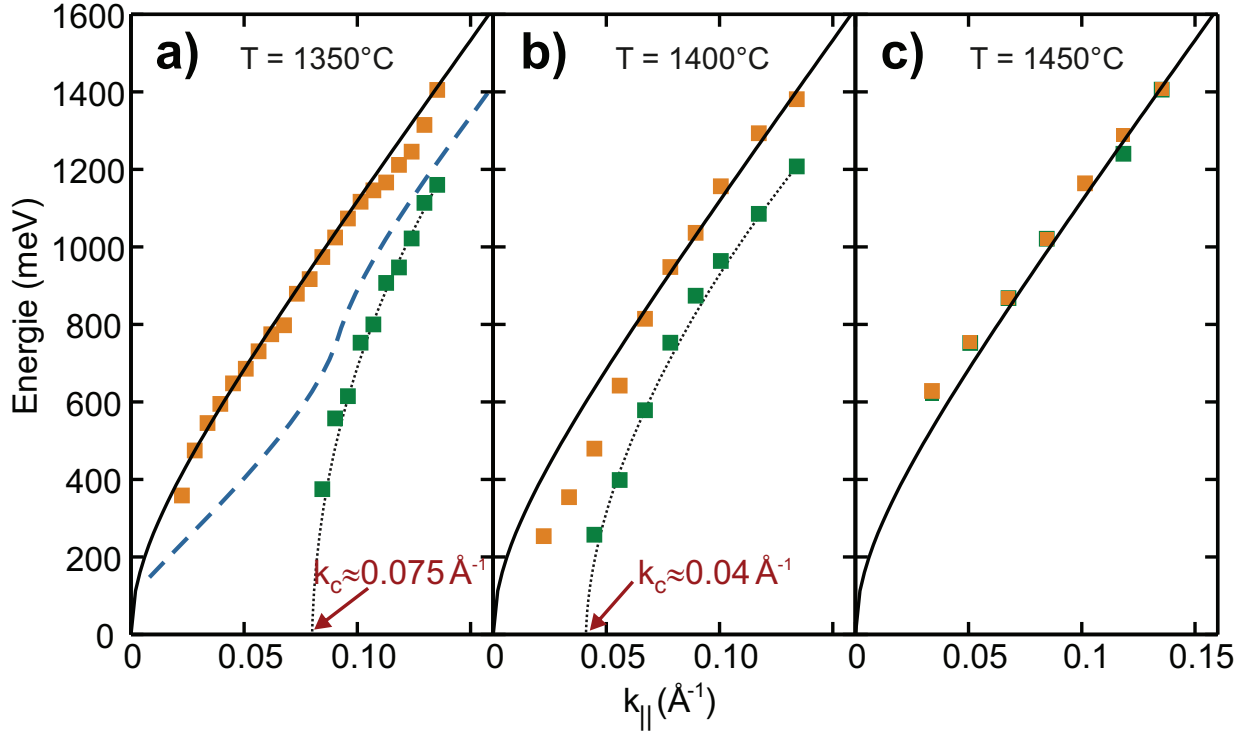


Abbildung 81: Vergleich der Dispersion des 2D-Plasmons für Messrichtungen parallel (orange) und senkrecht (grün) zur Nanofacette bei Graphitisierungstemperaturen von (a) 1350°C, (b) 1400°C, (c) 1450°C. Zum Vergleich ist die Dispersion auf unstrukturiertem SiC(0001) schematisch durch die gestrichelte Linie, sowie die berechnete Dispersion für ein NFEG mit $\epsilon = 3.328$ (schwarze Linien) angegeben. Die Extrapolation der in senkrechter Richtung gemessenen Dispersionen zeigt abhängig von der Graphitisierungstemperatur kritische Wellenvektoren k_c unterhalb derer kein Plasmonenverlust detektierbar ist.

kenntnissen aus den SEM- und EFM-Messungen konform, die für diese Temperatur ein Überwachsen der Terrassenbereiche zeigten.

Zur genaueren Analyse des anisotropen Plasmonenverhaltens ist in Abbildung 81 die Dispersion in paralleler und senkrechter Messrichtung zur Nanofacette in Abhängigkeit von der Graphitisierungstemperatur aufgezeigt. Die Auswertung der Verlustspektren erfolgt dabei unter Verwendung des in Abschnitt 4.1 gezeigten Fitmodells. Wie in (c) dargestellt ist, ergibt sich für die höchste betrachtete Temperatur von 1450°C in beiden Messrichtungen kein Unterschied in der Plasmonendispersion. Es ist daher davon auszugehen, dass die Oberfläche vollständig überwachsen wurde. Dieser Effekt wurde auch schon in den SEM-Messungen gesehen und stützt somit diese Ergebnisse. Die in (a) gezeigte Dispersion für eine Graphitisierungstemperatur von 1350°C zeigt hingegen ein signifikant unterschiedliches Verhalten in paralleler und senkrechter Richtung. Parallel zur Nanofacette dispergiert das Plasmon dabei mit einer ähnlichen Steigung wie für Graphen auf einem unstrukturierten Substrat. Die Dispersion ist jedoch um 150 - 200 meV hin zu größeren Energien verschoben.

Dieser Effekt ist nicht aufgrund von Confinement zu erklären. Analog zu den Überlegungen in Abschnitt 4.1 ergibt sich diese Blauverschiebung durch eine Änderung des Abschirmverhaltens. Wie anhand der SEM-Messungen gezeigt wurde, weist die Facette selbst eine interne, atomare Stufung auf. Da die Graphitisierung der Facette unter HV-Bedingungen durchgeführt wurde, ist davon auszugehen, dass hierbei eine bevorzugte Sublimation von Silizium an den Stufenkanten stattgefunden hat. Mit großer Wahrscheinlichkeit wurde somit keine Graphenmonolage sondern Graphenmultilagen gewachsen. Hierdurch ergibt sich für die oberste Lage ein geändertes Abschirmverhalten des Substrates. Dies wird durch die theoretische Dispersion berechnet mit dem NFEG-Modell unter Annahme der Dielektrizitätskonstanten von Graphit ($\epsilon = 3.328$ [78]) verdeutlicht, die durch die schwarzen Linien in Abbildung 81 repräsentiert wird. Die Dispersion des 2D-Plasmon zeigt dabei eine gute Übereinstimmung mit der modellierten Dispersion für Graphit. Die Dispersion in senkrechter Richtung unterscheidet sich hierbei grundlegend von der in paralleler. So ist der Verlust durch die kollektive plasmonische Anregung in senkrechter Richtung deutlich niederenergetischer als in paralleler. Insbesondere ist in senkrechter Richtung für k -Werte kleiner als $0.08 \text{ \AA}^{-1}$ kein Plasmon detektierbar. Es ist möglich, dass der kritische Wert k_c für das Auftreten des Plasmons durch die Inhomogenität der Nanofacettenbreite zu Stande kommt. Allerdings ist auch ein Einfluss der internen Stufung der Facette nicht auszuschließen. Die Ursachen für die starke Unterdrückung des Plasmon in senkrechter Richtung werden weiter unten im Zusammenhang mit der Untersuchung der Facettenstruktur mittels STM genauer analysiert.

Die Dispersion des 2D-Plasmons auf dem bei 1400°C graphitisierten, strukturierten Substrat ist in (b) dargestellt. Hierbei zeigt sich, in guter Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus den SEM-Studien sowie mit den vorangegangenen qualitativen Diskussion der Verlustspektren ein anisotropes Verhalten des 2D-Plasmons in paralleler und senkrechter Richtung. Die Dispersion verläuft in senkrechter Richtung für große k -Werte annähernd parallel zu der in paralleler Richtung. Im langwelligen Bereich ergibt sich auch hier eine starke Dämpfung für eine Anregung senkrecht zur Facette. Der kritische k -Wert für den kein Plasmon mehr messbar ist, ist hierbei allerdings zu kleineren Impulsen verschoben und liegt bei etwa $0.04 \text{ \AA}^{-1}$, entsprechend einer Plasmonenwellenlänge von 16 nm. Somit sind, im Vergleich zur bei 1350°C graphitisierten Probe, Plasmonen mit größeren Wellenlängen anregbar. Dies ist kompatibel mit den vorangegangenen Beobachtungen und deutet darauf hin, dass entweder eine größere Bedeckung der Facette vorliegt oder neben dieser auch Bereiche der Terrassen überwachsen wurden.

Die starke Dämpfung des Plasmons für einen Impulsübertrag senkrecht zum Nanoribbon lässt sich dadurch plausibel machen, dass die Facette in senkrechter Richtung eine hohe Dichte atomarer Stufen aufweist, wie in den weiter oben gezeigten SEM-Messungen ersichtlich war. Die generelle dämpfende Eigenschaft von Stufen ist in Abschnitt 4.3.2 an-

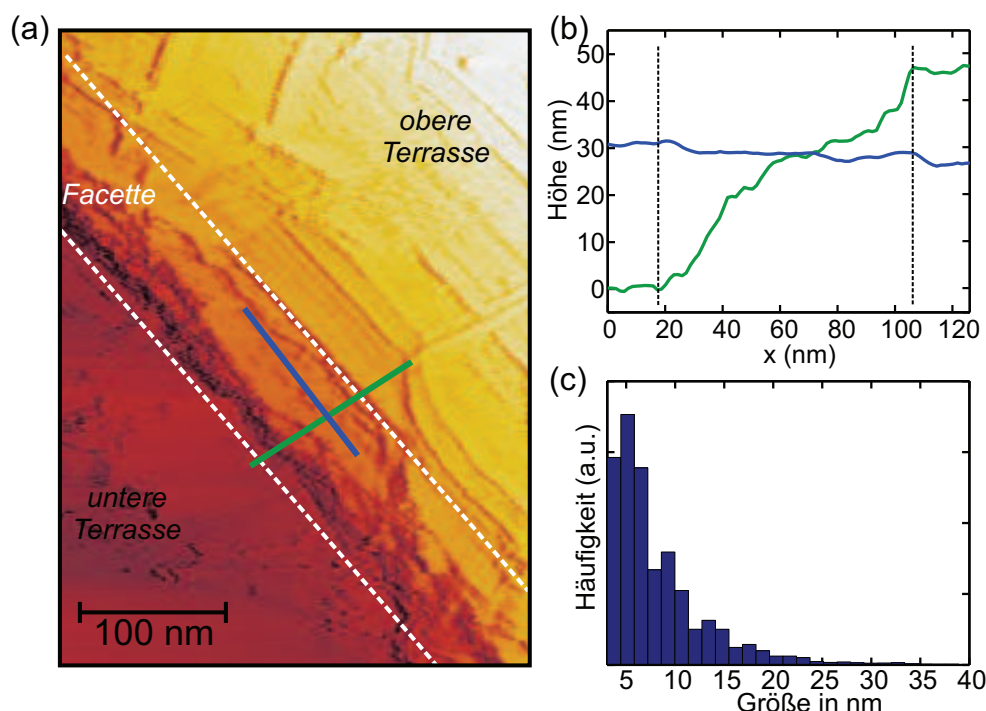


Abbildung 82: (a) Falschfarben STM-Bild einer Facette des bei 1350°C graphitisierten vorstrukturierten Substrates sowie der umliegenden Terrassenbereiche. Zur besseren Sichtbarkeit wurde der Facettenbereich mit gestrichelten weißen Linien eingegrenzt. (b) Linescans entlang der in (a) gezeigten farbigen Linie senkrecht zur Facette (grün) und parallel zu dieser (blau). (c) Statistische Auswertung der auftretenden Stufenbreiten innerhalb der Facette in senkrechter Richtung. Es ergibt sich ein vermehrtes Auftreten für Breiten unterhalb von 10 nm.

hand der 2D-Plasmonen gezeigt worden. Um eine fundierte Aussage über den Einfluss der atomaren Stufung innerhalb der Facette zu treffen, wird die Beschaffenheit dieser durch die Auswertung von STM-Daten weiter untersucht. Hierzu wurden eine Facette sowie die oberhalb und unterhalb befindlichen Terrassen, eines bei 1350°C graphitisierten, vorstrukturierten Siliziumcarbids, vermessen. Das entsprechende STM-Bild ist in Abbildung 82 (a) gezeigt. Die Facette selbst befindet sich im Bereich zwischen den weißen gestrichelten Linien. Aus den STM-Daten wird erneut ersichtlich, dass die Grenzen der Facette nicht homogen sind und diese somit unterschiedliche Breiten aufweist. Dies spiegelt sich auch in den in (b) dargestellten Linescans entlang der in (a) gekennzeichneten Linien wider. Dabei ergibt sich eine Breite der Facette von circa 90 nm. Des Weiteren wird die starke interne Stufung der Facette in senkrechter Richtung deutlich. Wie in Abschnitt 4.3 diskutiert wurde, ergibt sich durch eine hohe Stufendichte eine stärkere Dämpfung der kollektiven plasmonischen Anregungen. Hierdurch ist zunächst qualitativ zu erklären, dass der Verlust durch Anregung des 2D-Plasmons in senkrechter Richtung erst für endliche k -Werte in den EELS-Messungen detektierbar ist. In paralleler Richtung ergibt sich hingegen eine geringe Stufung. Quantitativ wurde die Stufenkonzentration statistisch ausgewertet. Die

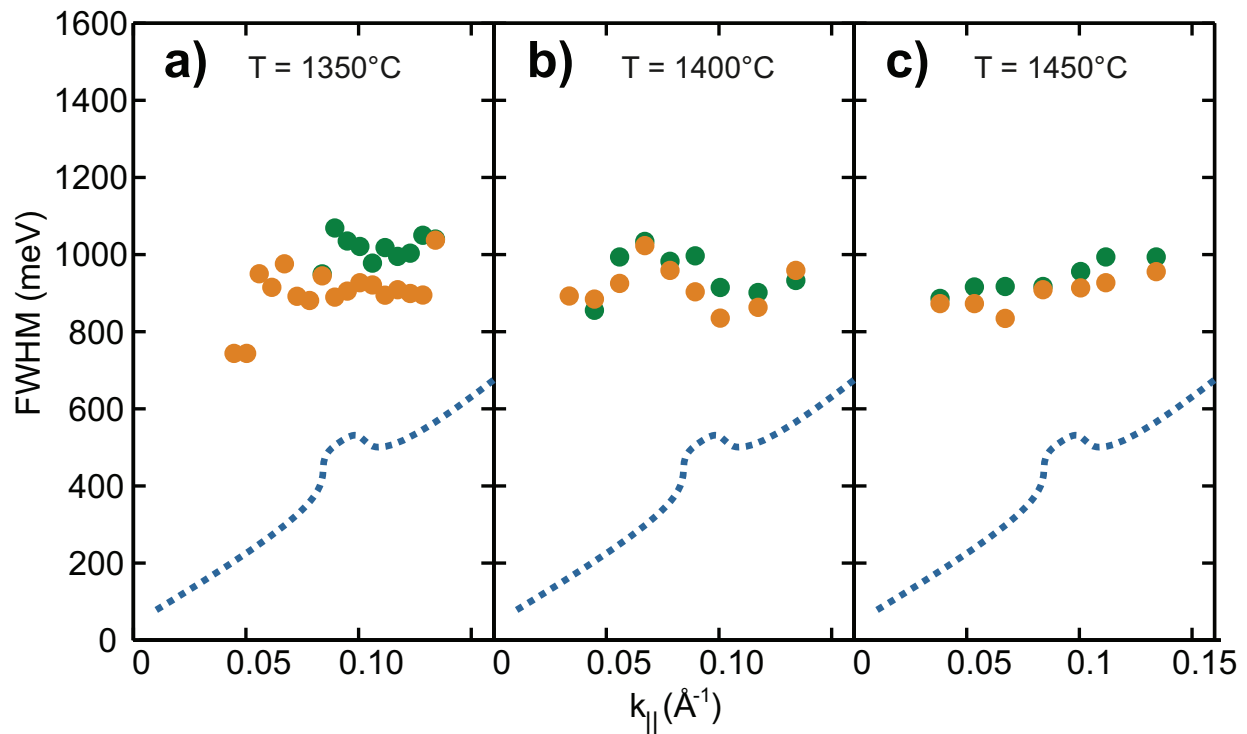


Abbildung 83: Vergleich der Halbwertsbreite des 2D-Plasmons für Messrichtungen parallel (orange) und senkrecht (grün) zur Nanofacette bei Graphitisierungstemperaturen von (a) 1350°C , (b) 1400°C , (c) 1450°C . Zum Vergleich ist die Halbwertsbreite auf unstrukturiertem SiC(0001) schematisch durch die gestrichelte Linie dargestellt. Die Halbwertsbreite der Plasmons ist für alle Messrichtungen auf den Nanofacetten stets größer als die des Plasmons in epitaktischem Graphen.

Ergebnisse dieser Statistik sind in Abbildung 82 (c) aufgezeigt. Hieraus wird deutlich, dass in senkrechter Richtung nur eine verschwindend kleine Anzahl von Stufenbereichen größer 25 nm existiert. Die Häufigkeit für bestimmte Stufenbreiten steigt exponentiell mit sinkender Breite an. Ein vermehrtes Auftreten ergibt sich erst für Breiten unterhalb von 10 nm. Im Vergleich mit der experimentell aus der Dispersion des 2D-Plasmons ermittelten Grenzwellenlänge von 8 nm ergibt sich somit eine gute Übereinstimmung. Unterhalb von 3 nm ist aufgrund der begrenzten Auflösung der STM-Aufnahme keine statistische Auswertung möglich.

Eine so starke Anisotropie der Dämpfung parallel und senkrecht zur Facette, wie sie im Rahmen der Dispersionseigenschaften des 2D-Plasmon gezeigt und durch STM-Analysen verifiziert wurde, ergibt sich jedoch aus dem Halbwertsbreitenverlauf des 2D-Plasmonenverlustes nicht. Die Halbwertsbreiten sind für die schon diskutierten Präparationstemperaturen in Abbildung 83 dargestellt. Dabei ist für die bei 1350°C geheizte Probe (siehe (a)), die eine anisotrope Plasmonendispersion aufweist, zu beobachten, dass die Halbwertsbreiten gegenüber einem Graphen-2D-System stark vergrößert sind. Der Anstieg der Verlust-Peakbreite liegt für eine Messrichtung parallel zu den Facetten bei bis zu 600 meV und

ist in senkrechter Richtung noch einmal um circa 100 meV vergrößert. Hieraus wird deutlich, dass die Ausbreitung und somit die Lebenszeit des Plasmons nicht nur in senkrechter Richtung stark unterdrückt ist, sondern auch in paralleler, was insgesamt auf ein stark gestörtes System hindeutet. Beim Vergleich mit den Halbwertsbreiten für Proben, die ein schwächer ausgeprägtes Anisotropieverhalten in der Plasmonendispersion zeigten (siehe (b) und (c)), fällt auf, dass diese dem gleichen Trend folgen und keine zusätzliche Verkürzung der Lebenszeit zu beobachten ist. Daher ist davon auszugehen, dass sowohl die Rauigkeit des Graphens beziehungsweise Multilagengraphens auf den Facetten als auch die interne Stufung der Facette diese starke Dämpfung bedingen.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass es durch eine Optimierung der Prozessparameter sowie eine Vorstrukturierung des Substrates möglich ist lokal Multilagengraphen zu erzeugen. Dieses weist im Bezug auf plasmonische Anregungen eine starke Anisotropie auf und kann somit nicht mehr als 2D-System betrachtet werden. Um mit der vorgestellten Methode 1 ML Graphen auf den Facetten zu wachsen und hierdurch eindimensionale beziehungsweise quasi eindimensionale Strukturen zu erzeugen, sind jedoch noch weitere Anpassungen der Prozessierungsschritte nötig. So ist es unter anderem möglich die Ätztiefe der Strukturen und somit die Breite der Facetten zu verkleinern. Des Weiteren ist es notwendig die interne Stufung der Facette zu minimieren beziehungsweise zu homogenisieren, also parallel zueinander verlaufende atomare Stufen zu erzeugen. In letzterem Fall wäre es denkbar einen sehr kurzen Graphitisierungsschritt bei hohen Temperaturen auszuführen, um hierdurch lediglich eine Graphitisierung der atomaren Stufen zu erreichen. Das Resultat wäre eine Vielzahl von parallel verlaufenden niedrigdimensionalen Graphenstreifen innerhalb einer Facette.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden epitaktische Graphenschichten auf SiC(0001) unter UHV-Bedingungen präpariert und bezüglich ihrer Morphologie und ihren plasmonischen Eigenschaften untersucht. Hierbei stellte sich, unter anderem durch den Vergleich von Graphen auf unterschiedlichen Substraten sowie verschiedenen Präparationen, heraus, dass nicht nur die elektronische Bandstruktur von Graphen einzigartig ist, sondern auch die Plasmonendispersion, die einen Einblick in grundlegende Eigenschaften kollektiver Anregungen möglich macht. So wurde gezeigt, dass verschiedene Dämpfungsmechanismen für niedrig-dimensionale plasmonische Anregungen existieren.

Anhand der systematischen Untersuchung der Defektkonzentration in Graphen/SiC(0001) für unterschiedliche Präparationen und den Vergleich mit Eigenschaften des 2D-Plasmons wurde gezeigt, dass eine starke Abhängigkeit der Plasmonenlebenszeit von der Stufen- und Defektkonzentration besteht. Diese war dadurch beobachtbar, dass sowohl die Dispersion der Bandstruktur als auch die der Plasmonen eine vergleichbare Gruppengeschwindigkeit im langwelligen Bereich aufweisen. Somit ist es möglich, durch einen kleinen Impulsübertrag, der von Imperfektionen ausgeht, eine Verkürzung der Plasmonenlebenszeit hervorzurufen.

In den Studien von Graphen/Ir(111) wurde festgestellt, dass das Plasmon ebenfalls stark gedämpft ist und somit eine große Halbwertsbreite der Verluste aufweist. Dieser Effekt war hierbei jedoch nicht auf die Defektkonzentration des Substrates in Form von Stufen und unkorrelierten Defekten zurückzuführen. Vielmehr wurde deutlich, dass auch elektronische Modulationen einen Einfluss auf das Verhalten des 2D-Plasmons haben. Dieses manifestierte sich darin, dass sich durch das Wachstum von Graphen auf dem metallischen Substrat typischerweise ein Moiré ausbildet, der eine elektronische Modulation bewirkt. Durch Interkalation des Systems mit Natrium erfolgte eine Verminderung des Einflusses dieser Korrugation. Für Plasmonenwellenlängen, die größer als die Periodizität des Moiré sind, war dabei eine starke Dämpfung zu beobachten. Unterhalb dieser ergab sich eine annähernd konstante Lebenszeit des Plasmons. Eine zusätzliche Dämpfung durch die elektronische Modulation des Moiré war hier nicht mehr festzustellen.

Insbesondere wurde in dieser Arbeit die Anormalität der Dispersion hinsichtlich des für Graphen/SiC(0001) charakteristischen Knicks diskutiert. Dieser war durch eine Erweiterung der dielektrischen Funktion im Drude-Modell, unter Berücksichtigung einer resonanten Kopplung von kollektiven Anregungen und langlebigen Elektronen-Loch-Zuständen, beschreibbar. Der Resonanzeffekt war für Systeme messbar, bei denen das chemische Potential nicht am Dirac-Punkt liegt. Somit war der Knick für *Si-face* Graphen nachweisbar. Durch die extrinsische Dotierungsänderung des n-dotierten Systems mittels F4-TCNQ wurde das erweiterte Drude-Modell verifiziert sowie anhand der Studien einer mit Wasserstoff

interkalierten Interfacelage gezeigt, dass dieses Modell ebenfalls für p-dotiertes Graphen anwendbar ist. Zudem sind aufgrund der Studien der quasi freistehenden Monolage die experimentellen Erkenntnisse unter Verwendung anderer Messmethoden wie ARPES bestätigt worden. Hierbei wurde das Verhalten des chemischen Potentials abhängig von einer Nachtemperierung der mit Wasserstoff interkalierten Interfacelage untersucht. So wurde diskutiert, dass die ursprüngliche p-Dotierung der quasi freistehenden Graphenmonolage durch Tempern vermindert wird und bei vollständiger Entfernung des Wasserstoffs wiederum ein elektronisch inaktiver *Buffer-Layer* entsteht.

Zudem wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass die Anregung einer Multipol-Plasmonenmode nicht nur in 3D-Systemen sondern auch im 2DEG des Graphens möglich ist. Die relative Energie dieser Mode zur Mode des 2D-Plasmons hängt dabei entscheidend vom Abschirmverhalten des Substrates ab. Für Graphen auf Ir(111) war zu beobachten, dass die Energie des Multipol-Plasmons deutlich höher ist als auf nichtmetallischen Substraten. Ein Einfluss des chemischen Potentials auf die Dispersion der Multipol-Plasmonenmode war dabei nicht festzustellen.

Der Grundstein für den effizienten Einsatz von Graphen in elektronischen Anwendungen in Form von Transistoren, der erst durch eine Reduzierung der Dimension des Graphens und der damit verbundenen Öffnung einer Bandlücke möglich ist, wurde ebenfalls präsentiert. Dabei wurden erste Schritte unternommen, um Graphenlagen mit einer Dimension kleiner zwei, basierend auf der Vorstrukturierung des Substrates, zu erzeugen. Dadurch ergab sich ein anisotropes Verhalten der Plasmonendispersion senkrecht und parallel zu den hier erzeugten Facetten. Die Graphitisierung dieser ist jedoch sensibel von der Prozessierung der Facetten selbst, als auch der Temperatur zur Erzeugung des Graphens auf diesen abhängig. Es ist daher nötig, die Homogenität der internen Facettenstufung zu verbessern, um so eine definierte Anzahl von Graphenlagen zu wachsen. Möglich wäre hierbei den RIE-Ätzprozess unter einem schrägen Beschuss der Oberfläche mit Ionen durchzuführen, um so schon nach der Vorstrukturierung der Oberfläche einen definierten Facettenwinkel zu erhalten. Des Weiteren ist eine Optimierung des Wachstumsprozesses notwendig um nicht wie bisher Multilagengraphen, sondern Einzellagen auf den Facetten zu erzeugen. Insbesondere muss die Breite der Graphenstreifen weiter verkleinert werden, um durch Leitfähigkeitsmessungen das Öffnen einer Bandlücke für bestimmte Parameter der Streifen zu verifizieren.

Zukünftige Studien von zweidimensionalen Graphen-Systemen sollten auf die Messungen der Leitfähigkeit beziehungsweise des Schichtwiderstandes ausgerichtet werden. Hierbei wäre es vor allem interessant, die elektronischen Eigenschaften der Filme mit den Erkenntnissen zu kollektiven Anregungen in Relation zu setzen. Bis jetzt ist nicht vollständig verstanden, warum die Steigung der 2D-Plasmonen-Dispersion unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration ist. Ersten Vermutungen nach, muss eine effektive Ladungsträger-

konzentration für die Berechnungen der Plasmonendispersion herangezogen werden, was durch Leitfähigkeitsmessungen zu verifizieren ist.

Zudem wäre es wünschenswert, die Theorien zur Plasmonendispersion für Graphen/SiC dahingehend zu erweitern, dass strukturelle Effekte mit einbezogen werden, um so eine Vorstellung von der Wechselwirkung und somit der Dämpfung der kollektiven Anregung durch Defekte zu bekommen. Des Weiteren werden Lebenszeiteffekte bei der Kopplung von Plasmonen und Einzelelektronenanregungen in den bekannten Modellen zu Plasmonendispersion nicht berücksichtigt. Durch Einbezug dieser Mechanismen wäre es möglich, die präsentierte, einfache Erweiterung der dielektrischen Funktion zur Beschreibung dieser Effekte noch weiter zu verbessern, um hierdurch auch eine quantitative Betrachtung des Resonanzeffektes sowie der Dämpfung durch Imperfektionen zu ermöglichen.

A Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Prinzipien der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden diskutiert. Zusätzlich werden im Fall von sekundär eingesetzten Messverfahren die grundlegenden physikalischen Arbeitsprinzipien dargelegt.

A.1 SPA-LEED

SPA-LEED stellt eine Weiterentwicklung von konventionellen optischen LEED-Systemen dar. Im Gegensatz zum optischen System werden hierbei die Bragg-Reflexe nicht auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht, sondern nur bestimmte Beugungswinkel mit einem Detektor betrachtet. Der Winkel wird durch eine Potentialänderung der Oktopolplatten (vergleiche Abbildung 84 (a)) variiert. Die Variation des Einfallswinkels des Elektronenstrahls erlaubt es ein 2-dimensionales Bild des reziproken Raumes aufzunehmen. Hierbei wird zum einen eine höhere Auflösung, im Vergleich zu konventionellen LEED-Systemen, erreicht, zum anderen auch eine höhere Winkelakzeptanz. Ein weiterer Vorteil des SPA-LEED gegenüber optischem LEED ist, dass die (00)-Stange nicht durch die Elektronenkanone verdeckt wird und die Reflexe sich bei Änderung der Primärenergie nicht auf dem Leuchtschirm verschieben [146].

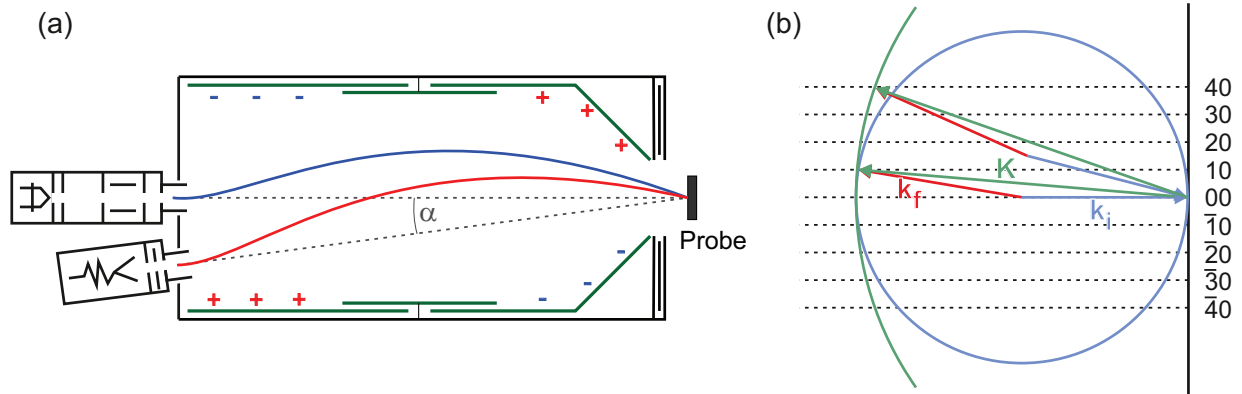


Abbildung 84: (a) Schematische Darstellung eines SPA-LEED. (b) Modifizierte Ewaldkonstruktion.

Zur Aufnahme eines Beugungsbild wird beim SPA-LEED gleichzeitig der Einfalls- und Ausfallswinkel der Elektronen variiert, wobei der Winkel zwischen beiden konstant bleibt. Hierzu werden über ein Widerstandsnetzwerk die Ablenkspannung in x- und y-Richtung an die Platten des Oktopols angelegt, wobei die Platten im vorderen und hinteren Oktopol entgegengesetzte Polarität aufweisen [147]. Wegen des Aufbaus verändert sich bei der Variation des Einfallswinkels der Elektronen auch gleichzeitig der Ausfallswinkel, jedoch in der Art, dass der Winkel zwischen $k_{||,i}$ und $k_{||,f}$ konstant bleibt. Dies führt zu einer

modifizierten Ewaldkugel, die nun einen Radius $\approx 2 \cdot k_{||,i}$ besitzt (vergleiche Abbildung 84 (b)) [39].

Durch eine Änderung des Einfallswinkels, rotiert die Ewaldkugel um den Ursprungspunkt im reziproken Raum. Hierdurch folgt das Beugungsbild nicht der Ewaldkugel, wie bei konventionellen LEED-Systemen, sondern rollt um den (000)-Punkt wodurch eine Kugel mit dem doppelten Durchmesser erzeugt wird (siehe Abbildung 85). Hierdurch ist die Variation von $k_{\perp}$ mit $k_{||}$ für große parallele Streuvektoren um den Faktor zwei kleiner als für die Ewaldkugel. Somit ist die Aufnahme eines größeren Bereichs des reziproken Raumes möglich und Verzerrungen sind geringer als bei konventionellen Systemen. [39]

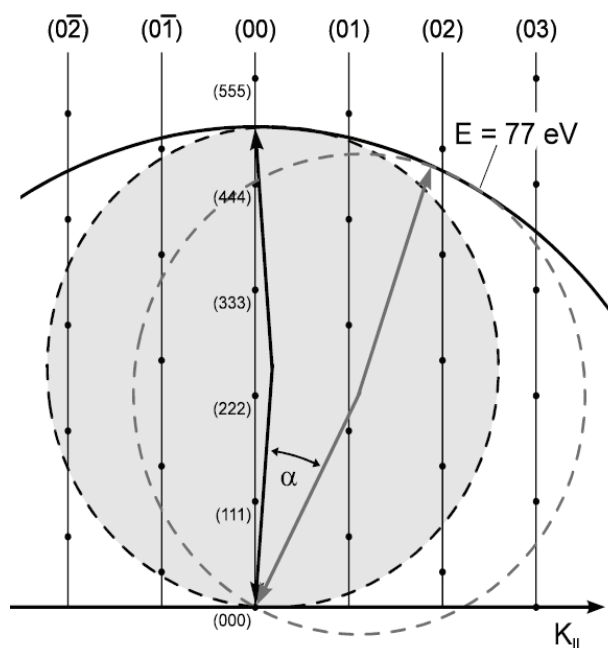


Abbildung 85: Durch den konstanten Winkel zwischen $k_{||,i}$ und $k_{||,f}$, ist das mit SPA-LEED aufgenommene Beugungsbild durch die Einhüllende einer rollenden Ewaldkugel zu beschreiben, wodurch der Durchmesser doppelt so groß wie der der Ewaldkugel ist. Abbildung aus [39].

A.2 EELS und ELS-LEED

Die Energieverlustspektroskopie niedrig energetischer Elektronen (ELS-LEED) ist die zentrale Methode dieser Arbeit um niedrigdimensionale plasmonische Anregungen zu studieren. Dieses System vereint die Vorteile des SPA-LEED mit denen eines HREELS. In Abbildung 86 (a) ist der Aufbau des Systems schematisch dargestellt. Dieses besteht aus dem Analysator und Monochromator eines konventionellen HREELS und dem Oktopol eines SPA-LEED [147]. Durch diese Kombination ist es möglich sowohl elastisch als auch inelastisch an einer Kristalloberfläche gestreute Elektronen zu untersuchen. Dabei wird

zum einen die hohe Energieauflösung des HREELS (experimentell circa 20 meV) mit der hohen Impulsauflösung des SPA-LEED (experimentell circa $0.01 \text{ \AA}^{-1}$) kombiniert [148].

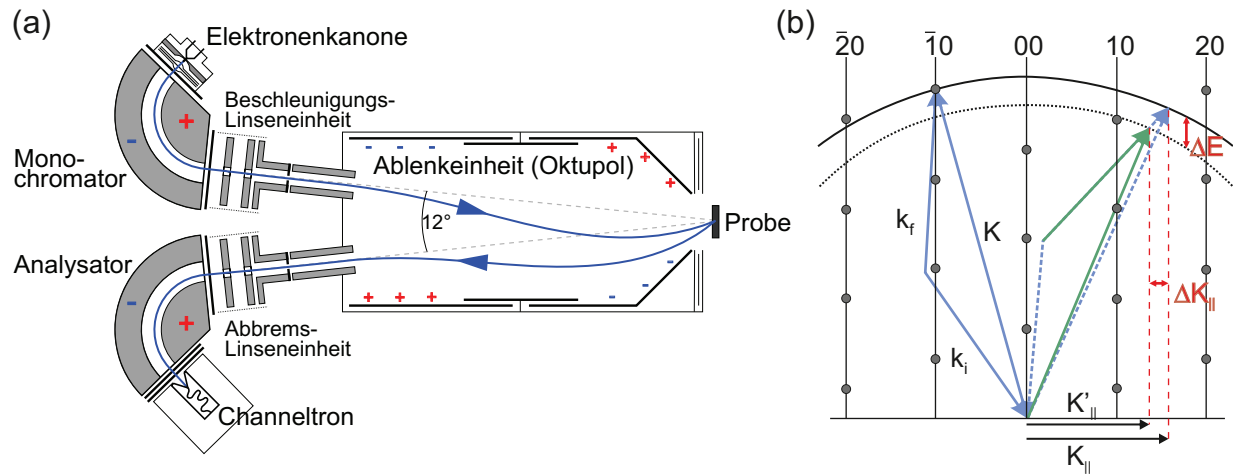


Abbildung 86: (a) Aufbau des ELS-LEED. (b) Inelastische Streuung eines Elektrons im reziproken Raum.

Wie in Abbildung 86 (a) zu erkennen ist, wird der Elektronenstrahl in der Elektronenkanode durch Glühemission eines Wolfram-Filaments erzeugt. Dieser wird durch eine Anordnung von Linsen in den Eingangsspalt eines 127° -Zylindermonochromators fokussiert [148]. Den Monochromator können nur Elektronen passieren, die eine Energie nahe der Passenergie, die entscheidend für die Energieverteilungsbreite ist, besitzen. Am Ausgang des Monochromators erfolgt die Beschleunigung auf die gewünschte Primärenergie der Elektronen. Durch den Einsatz einer Ablenkeinheit (Oktupol) ist, anders als bei konventionellen HREELS-Systemen, noch ein weiteres Linsensystem notwendig, das als Fokusverlängerung dient, um über die große Distanz zwischen dem Monochromatorteil und der Probe hinweg eine hinreichend gute Fokussierung auf die Probe zu gewährleisten. Danach passieren die Elektronen den Oktupol in dem ein präziser paralleler Impulsübertrag einstellbar ist und gelangen auf die Probe. Die hier elastisch beziehungsweise inelastisch gestreuten Elektronen gelangen erneut durch die Ablenkeinheit und erreichen die fokusverlängernden Linsen des Analysators. Der Winkel zwischen dem einfallenden und gestreuten Elektronenstrahl beträgt dabei 12° und wird bei Änderung des Impulsübertrags konstant gehalten [149]. Vor Eintritt in den Zylinderanalysator erfolgt erneut eine Abbremsung auf die Passenergie. In diesem findet, analog zum Monochromator, eine Selektion von Elektronen bestimmter Energie statt. Durch Variation der Kondensatorplatten-Potentiale des Analysators ist es Elektronen, die einen bestimmten Energieverlust erfahren haben, möglich diesen zu verlassen. Im Channeltron erfolgt dann die Verstärkung des Signals.

Wie in Abbildung 86 (b) aufgezeigt ist, beruht die Messmethode auf der Energie und

Impulserhaltung. Nach dieser ist

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_i - E_f \\ \Leftrightarrow \hbar K_{\parallel} &= k_f \sin(\varphi_f) - K_i \sin(\varphi_i) \end{aligned} \quad (67)$$

$$\Delta K_{\parallel} = K_{\parallel} - K'_{\parallel} . \quad (68)$$

Dabei sind E_i und E_f die Energien der einfallenden und gestreuten Elektronen und k_i und k_f die korrespondierenden Wellenvektoren. $\Delta K_{\parallel}$ beschreibt den Impulsübertrag parallel zur Oberfläche, der sich aus der Differenz der Impulse der einfallenden und gestreuten Elektronen ergibt.

Durch den Einsatz der ELS-LEED-Apparatur ist es möglich verschiedene Experimente im Energie- und Impulsraum durchzuführen. Dabei sind sowohl zweidimensionale Abbildungen des reziproken Raumes, wie auch Linescans in diesem möglich, die im SPA-LEED-Modus durchgeführt werden [149]. Zudem besteht im HREELS-Modus die Möglichkeit an fast jedem Punkt des reziproken Raums Verlustspektren zu messen. Somit ist es durch die hohe Impuls- und Energieauflösung möglich Dispersionen von Anregungen präzise experimentell aufzunehmen.

A.3 XPS

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**) basiert auf der Nutzung des Photoelektrischen Effekts zur Analyse der Bindungsenergien zwischen Atomen. Durch die Verwendung einer Röntgen-Strahlungsquellen werden kernnahe Elektronen angeregt. Entsprechend der energetischen Lage ihres Orbitals sind so Rückschlüsse über die Elemente selbst, als auch die Bindung untereinander möglich. Die Bindungsenergie E_B ergibt sich aus der kinetischen Energie E_{kin} der detektierten Photoelektronen sowie der Austrittsarbeit Φ des Spektrometers, durch

$$E_{kin} = (h\nu)_{Photon} - \Phi - E_B . \quad (69)$$

Entscheidend für die in Abschnitt 3.2 aufgezeigten Charakterisierungen zum epitaktischen Graphenwachstum ist dabei, dass die energetische Lage der Orbitale eines Atoms von seiner chemischen Umgebung abhängt. Beispielsweise ergibt sich durch die Abgabe eines Valenzelektrons in Folge einer Bindung eine Relaxation der Elektronenhüllen des ionisierten Atoms und der benachbarten Atome. Die chemische Verschiebung durch eine Bindung ergibt sich durch den Vergleich der gemessenen Bindungsenergie E_B mit der eines reinen Referenzelements $E_{B,ref}$ durch

$$\Delta E_{shift} = E_{B,ref} - E_B . \quad (70)$$

Des Weiteren sind durch XPS-Messungen Schichtdickenbestimmungen möglich. Aufgrund der endlichen Austrittstiefe der Photoelektronen, ist, unter Kenntnis der integralen Signalintensität eines Peaks des Substratmaterials I_0 , aus der Signalabschwächung durch das Aufbringen von zusätzlichen Schichten auf die Oberfläche die Schichtdicke d bestimmbar. Ausgehend von einem Lage-für-Lage Wachstum ergibt sich die Intensität I nach dem Aufbringen der zusätzlichen Schichten unter Kenntnis der mittleren freien Weglänge für Elektronen der charakteristischen kinetischen Energie (siehe Abbildung 87) anhand der Gleichung

$$I = I_0 \cdot \exp -\frac{\lambda}{d} . \quad (71)$$

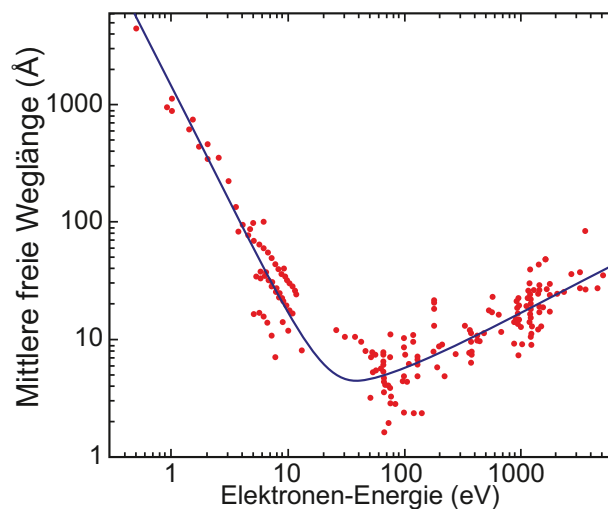


Abbildung 87: Mittlere freie Weglänge von Elektronen in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie (nach [150]).

Die XPS-Messungen wurden unter Verwendung einer Leybold-Röntgenröhre mit Twinanode vom Typ LH RQ20/63 durchgeführt. Dabei wurde die Aluminiumanode verwendet, durch die die charakteristische AlK_α Strahlung ($E=1486.6$ eV; Linienbreite: 0.85 eV) erzeugt wurde. Die Energie der Photoelektronen wird in einem hemisphärischen Analysator der Firma Leybold vom Typ LH EA10/100 mit einem Radius von $r=100\text{mm}$ bestimmt.

A.4 SEM

Bei der Elektronenmikroskopie wird ausgenutzt, dass hochenergetische Elektronen eine kleinere Wellenlänge als sichtbares Licht besitzen. Das bei Lichtmikroskopen begrenzte Auflösungsvermögen von circa 200 nm kann so überwunden und Auflösungen von bis zu

0.1 nm erreicht werden. Dabei ist, im Gegensatz zu Lichtmikroskopen nicht die Wellenlänge sondern die Aberrationen der elektronenoptischen Bauteile limitierend für das Auflösungsvermögen. Für typischerweise verwendete Elektronen einer Energie von 5 keV beträgt die Wellenlänge nur 0.55 nm.

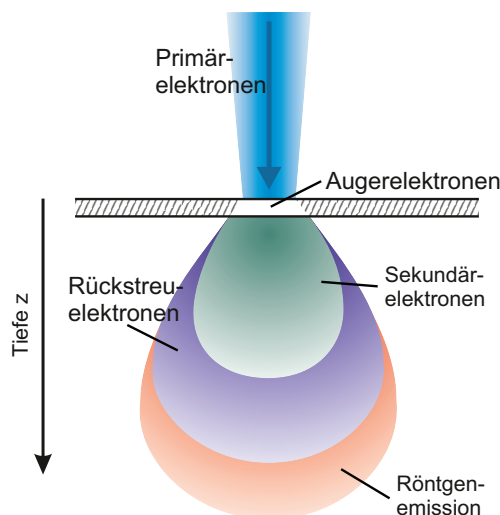


Abbildung 88: Schematische Darstellung der Ein-/ Ausdringtiefen verschiedener Strahlungsformen bei Elektronenbeschuss.

Bei der Elektronenmikroskopie wird die Wechselwirkung von Elektronen mit den Atomen in einem Festkörper ausgenutzt, die in verschiedener Weise auftreten und schematisch in Abbildung 88 dargestellt sind. Aufgrund der hohen Energie der Primärelektronen ergibt sich eine große Eindringtiefe dieser in den Festkörper. Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit Atomen können beispielsweise Auger-Elektronen erzeugt werden. Die Detektierung dieser Elektronen erlaubt Rückschlüsse über die chemische Zusammensetzung des Festkörpers. Aufgrund ihrer geringen mittleren freien Weglänge ist die Ausdringtiefe der Auger-Elektronen aus dem Festkörper gering und die Detektierung somit auf Elektronen aus oberflächennahen Bereichen beschränkt. Dieser Prozess ist ähnlich der Röntgenemission, bei der die Energiedifferenz jedoch nicht in Form eines charakteristischen Elektrons, sondern direkt als Strahlung freigesetzt wird.

Von besonderer Bedeutung für die Elektronenmikroskopie sind die Sekundärelektronen, die durch inelastische Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Atomen des Festkörpers erzeugt werden. Die Energien dieser liegen im Bereich von wenigen eV. Daraus ergibt sich eine mittlere freie Weglänge, die wenigen Nanometern entspricht. Somit besteht bei der Detektierung der Sekundärelektronen eine hohe Oberflächensensitivität, da nur Elektronen aus oberflächennahen Bereichen den Festkörper verlassen und detektiert werden können. Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit werden Sekundärelektronen bei der Rasterelektronenmikroskopie bevorzugt analysiert.

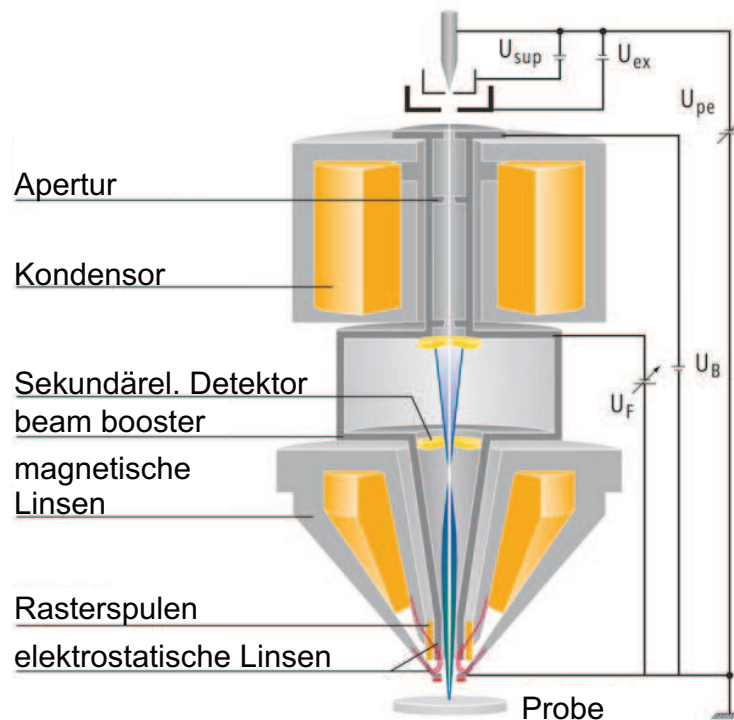


Abbildung 89: Schematische Darstellung des Aufbaus der Gemini-Säule der Firma Carl Zeiss (nach [151]).

Zur Charakterisierung von Oberflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Rasterelektronenmikroskop (**Scanning Electron Microscop**) der Firma Carl Zeiss vom Typ GEMINI verwendet. Eine schematische Darstellung der Messapparatur ist in Abbildung 89 gezeigt. Die Primärelektronen werden in dieser Apparatur basierend auf der heißen Feldemission in einer Schottky-Feldemissionskathode erzeugt. Diese Elektronen werden durch ein System magnetischer Linsen auf die Probe fokussiert. Beim Durchlaufen der Linsenanordnung werden die Elektronen dabei zunächst durch die Beschleunigungsspannung U_B auf eine höhere Energie gebracht als die eigentlich gewünschte Primärenergie der Messelektronen. Erst an den elektrostatischen Linsen erfolgt die Abbremsung der Elektronen auf die eingestellte Primärenergie. Hierdurch wird sowohl die chromatische, als auch die sphärische Aberration vermindert und so die Auflösung verbessert. Durch den Einsatz von Scan Spulen wird ermöglicht den Elektronenstrahl auf verschiedene Bereiche der Oberfläche zu fokussieren und durch Variation der Ablenkung die Oberfläche abzurastern. Die dabei erzeugten Sekundärelektronen werden mit einem Inlens-Detektor gemessen und die gerasterten Punkte zu einem Gesamtbild der Oberfläche zusammengefügt.

B Relative Gitterorientierung

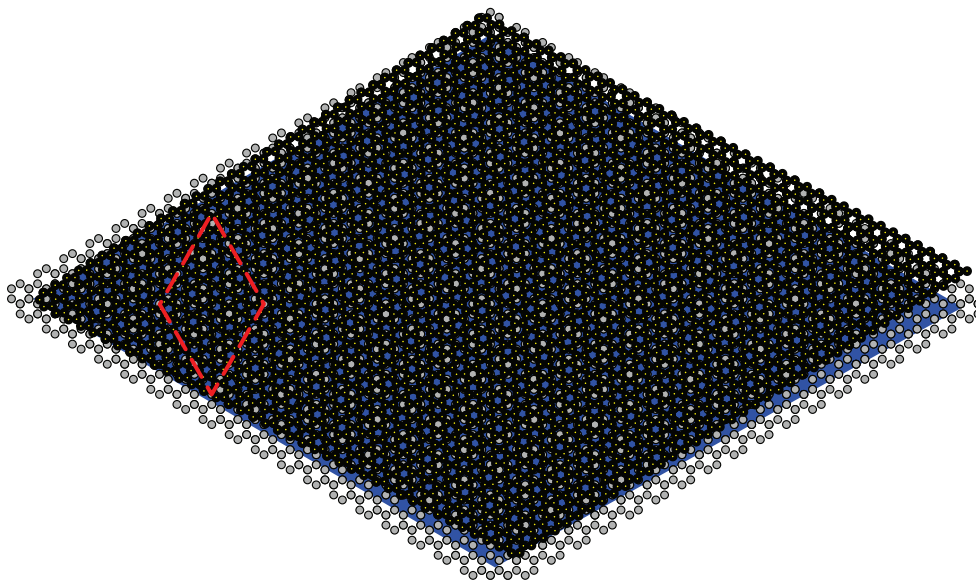


Abbildung 90: Durch Rotation des Graphengitters um 2.2° relativ zur üblichen 30° Orientierung zum Substrat ergeben sich keine Hochsymmetriepunkte, die in Form einer Quasizelle sichtbar werden. Rote gestrichelte Linie: (6×6) -Quasizelle für eine Graphenlage bei 30° Orientierung relativ zum Substrat.

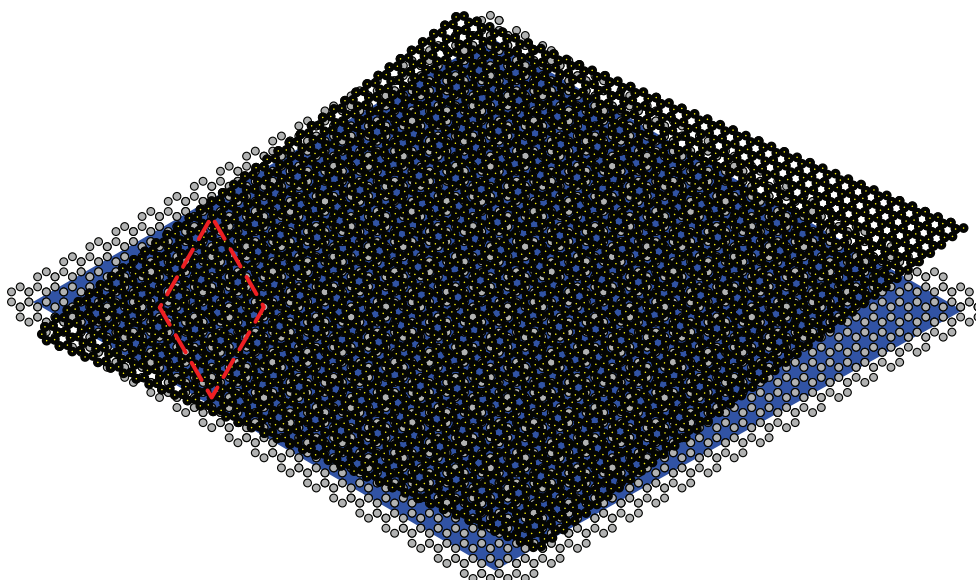


Abbildung 91: Durch Rotation des Graphengitters um 7.0° relativ zur üblichen 30° Orientierung zum Substrat ergeben sich keine Hochsymmetriepunkte, die in Form einer Quasizelle sichtbar werden. Rote gestrichelte Linie: (6×6) -Quasizelle für eine Graphenlage bei 30° Orientierung relativ zum Substrat.

Literatur

- [1] PETROSK, HENRY: *Der Bleistift. Die Geschichte eines Gebrauchsgegenstands*. Birkhäuser Verlag AG, 1995.
- [2] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA und N. M. R. PERES: *Drawing conclusions from graphene*. Physics World, 19:33, 2006.
- [3] WALLACE, P. R.: *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev., 71:622–634, May 1947.
- [4] BOEHM, H. P., A. CLAUSS, G. O. FISCHER und U. HOFMANN: *Dünnste Kohlenstoff-Folien*. Zeitschrift für Naturforschung, 17 b:150, 1962.
- [5] FITZER, E., K.-H. KOCHLING, H. P. BOEHM und H. MARSH: *Recommended terminology for the description of carbon as a solid*. Pure Appl. Chem., 67:473, 1995.
- [6] KROTO, H. W., J. R. HEATH, S. C. O'BRIEN, R. F. CURL und R. E. SMALLEY: *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318(6042):162–163, November 1985.
- [7] IJIMA, S.: *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 354(6348):56–58, November 1991.
- [8] NOVOSELOV, K. S., 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, 306:666–669, 2004.
- [9] GEIM, A. K. und K. S. NOVOSELOV: *The rise of graphene*. Nat Mater, 6(3):183–191, März 2007.
- [10] NOVOSELOV, K. S., 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(7065):197–200, November 2005.
- [11] BOLOTIN, K. I., K. J. SIKES, Z. JIANG, M. KLIMA, G. FUDENBERG, J. HONE, P. KIM und H. L. STORMER: *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*. Solid State Communications, 146(9-10):351 – 355, 2008.
- [12] LEVI, B. G.: *High conductivity graphite compounds*. 30(7):18–19, 1977.
- [13] LEMME, M.C., T.J. ECHTERMEYER, M. BAUS und H. KURZ: *A Graphene Field-Effect Device*. Electron Device Letters, IEEE, 28(4):282 –284, april 2007.

- [14] BAE, S., H. KIM, Y. LEE, X. XU, J. PARK, Y. ZHENG, J. BALAKRISHNAN, T. LEI, H. RI KIM, Y. IL SONG, Y.-J. KIM, K. S. KIM, B. OZYILMAZ, J.-H. AHN, B. H. HONG und S. IJIMA: *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nat Nano, 5(8):574–578, August 2010.
- [15] BONACCORSO, F., Z. SUN, T. HASAN und A. C. FERRARI: *Graphene photonics and optoelectronics*. Nat Photon, 4(9):611–622, September 2010.
- [16] DAAS, B. K., K. M. DANIELS, T. S. SUDARSHAN und M. V. S. CHANDRASHEKHAR: *Polariton Enhanced IR Reflection Spectra of Epitaxial Graphene on SiC*. unpublished.
- [17] NAIR, R. R., P. BLAKE, A. N. GRIGORENKO, K. S. NOVOSELOV, T. J. BOOTH, T. STAUBER, N. M. R. PERES und A. K. GEIM: *Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene*. Science, 320(5881):1308, 2008.
- [18] MAK, KIN FAI, MATTHEW Y. SFEIR, YANG WU, CHUN HUNG LUI, JAMES A. MISEWICH und TONY F. HEINZ: *Measurement of the Optical Conductivity of Graphene*. Phys. Rev. Lett., 101:196405, Nov 2008.
- [19] WALDMANN, D., J. JOBST, F. SPECK, TH. SEYLLER, M. KRIEGER und H. B. WEBER: *Bottom-gated epitaxial graphene*. Nat Mater, 10(5):357–360, Mai 2011.
- [20] NAUMIS, G. G., M. TERRONES, H. TERRONES und L. M. GAGGERO-SAGER: *Design of graphene electronic devices using nanoribbons of different widths*. Applied Physics Letters, 95(18):182104, 2009.
- [21] NAKADA, K., M. FUJITA, G. DRESSELHAUS und M. S. DRESSELHAUS: *Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence*. Phys. Rev. B, 54:17954–17961, Dec 1996.
- [22] KEDZIERSKI, J., P.-L. HSU, P. HEALEY, P. W. WYATT, C. L. KEAST, M. SPRINKLE, C. BERGER und W. A. DE HEER: *Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates*. IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, VOL. 55, NO. 8, AUGUST 2008, 55:2078–2085, 2008.
- [23] BELL, D. C., M. C. LEMME, L. A. STERN, J. R. WILLIAMS und C. M. MARCUS: *Precision cutting and patterning of graphene with helium ions*. Nanotechnology, 20(45):455301, 2009.
- [24] TAPASZTO, L., G. DOBRIK, P. LAMBIN und L. P. BIRO: *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*. Nat Nano, 3(7):397–401, Juli 2008.

- [25] TRAUZETTEL, B.: *Von Graphit zu Graphen*. Physik Journal, 07:39, 2007.
- [26] CASTRO NETO, A. H., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV und A. K. GEIM: *The electronic properties of graphene*. Rev. Mod. Phys., 81:109–162, Jan 2009.
- [27] HASS, J., W. A. DE HEER und E. H. CONRAD: *The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(32):323202, 2008.
- [28] CHARLIER, J.-C., P. C. EKLUND, J. ZHU und A. C. FERRARI: *Electron and Phonon Properties of Graphene: Their Relationship with Carbon Nanotubes*. Topics Appl. Physics, 111:673–709, 2008.
- [29] OUERGI, A., M. RIDENE, A. BALAN, R. BELKHOUE, A. BARBIER, N. GOGNEAU, M. PORTAIL, A. MICHON, S. LATIL, P. JEGOU und A. SHUKLA: *Sharp interface in epitaxial graphene layers on 3C-SiC(100)/Si(100) wafers*. Phys. Rev. B, 83:205429, May 2011.
- [30] CHIAROTTI, G.: *1.6 Crystal structures and bulk lattice parameters of materials quoted in the volume*. In: *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*, Band 24c, Seiten –.
- [31] EMTSEV, K. V., F. SPECK, TH. SEYLLER, L. LEY und J. D. RILEY: *Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC0001 surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study*. Phys. Rev. B, 77:155303, Apr 2008.
- [32] OHTA, T., A. BOSTWICK, TH. SEYLLER, K. HORN und E. ROTENBERG: *Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene*. Science, 313:951–954, 2006.
- [33] ZHOU, S. Y., G.-H. GWEON, A. V. FEDOROV, P. N. FIRST, W. A. DE HEER, D.-H. LEE, F. GUINEA, A. H. CASTRO NETO und A. LANZARA: *Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene*. Nature Materials, 6:770 – 775, 2007.
- [34] SIEGEL, D. A., C. G. HWANG, A. V. FEDOROV und A. LANZARA: *Quasifreestanding multilayer graphene films on the carbon face of SiC*. Phys. Rev. B, 81(24):241417, Jun 2010.
- [35] KERN, W.: *The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology*. J. Electrochem. Soc., 137:1887, 1990.
- [36] FORBEAUX, I., J.-M. THEMLIN, A. CHARRIER, F. THIBAUDAU und J.-M. DEBEVER: *Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces*. Applied Surface Science, 162-163(0):406 – 412, 2000.

- [37] OSTLER, M., F. SPECK, M. GICK und TH. SEYLLER: *Automated preparation of high-quality epitaxial graphene on 6H-SiC(0001)*. physica status solidi (b), 247(11-12):2924–2926, 2010.
- [38] RIEDL, C., U. STARKE, J. BERNHARDT, M. FRANKE und K. HEINZ: *Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces*. Phys. Rev. B, 76(24):245406, Dec 2007.
- [39] HOEGEN, M. HORN-VON. *Zeitschrift für Kristallographie*, 214:591, 1999.
- [40] ALTSINGER, R., H. BUSCH, M. HORN und M. HENZLER: *Nucleation and growth during molecular beam epitaxy (MBE) of Si on Si(111)*. Surface Science, 200(2-3):235 – 246, 1988.
- [41] SCHMIDT, T.: *Strukturelle Untersuchungen zur Homoepitaxie auf Pt(111)*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1994.
- [42] LENT, C.S. und P.I. COHEN: *Diffraction from stepped surfaces: I. Reversible surfaces*. Surface Science, 139(1):121 – 154, 1984.
- [43] IBACH, H. und D. L. MILLS: *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Academic Press, 1982.
- [44] ZIELASEK, V.: *Strukturelle Untersuchungen epitaktischer Natriumchloridschichten mit gleichzeitig hoch impuls- und einergieaufgelöster Elektronenbeugung*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1997.
- [45] THIRY, P. A., M. LIEHR, J. J. PIREAUX und R. CAUDANO: *Electron Interaction Mechanisms in High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*. Physica Scripta, 35:368–379, 1987.
- [46] KITTEL, CH.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, München, 2006.
- [47] MAIER, S. A.: *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Springer Science+Business Media LLC, 2007.
- [48] KUZMANY, H.: *Festkörperspektroskopie*. Springer Verlag, 1990.
- [49] PITARKE, J. M., V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV und P. M. ECHENIQUE: *Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons*. Reports on Progress in Physics, 70(1):1, 2007.
- [50] DAS SARMA, S. und E. H. HWANG: *Dynamical response of a one-dimensional quantum-wire electron system*. Phys. Rev. B, 54:1936–1946, Jul 1996.

- [51] STERN, F.: *Polarizability of a Two-Dimensional Electron Gas*. Phys. Rev. Lett., 18(14):546–548, Apr 1967.
- [52] HWANG, E. H. und S. DAS SARMA: *Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene*. Phys. Rev. B, 75(20):205418, May 2007.
- [53] KHVESHCHENKO, D. V.: *Coulomb-interacting Dirac fermions in disordered graphene*. Phys. Rev. B, 74:161402, Oct 2006.
- [54] ANDO, T., A. B. FOWLER und F. STERN: *Electronic properties of two-dimensional systems*. Rev. Mod. Phys., 54:437–672, Apr 1982.
- [55] STARKE, U. und C. RIEDL: *Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$) : from surface reconstructions to carbon electronics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(13):134016, 2009.
- [56] RIEDL, C., C. COLETTI, T. IWASAKI, A. A. ZAKHAROV und U. STARKE: *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*. Phys. Rev. Lett., 103(24):246804, Dec 2009.
- [57] SUN, J., J. B. HANNON, R. M. TROMP, P. JOHARI, A. A. BOL, V. B. SHENOY und K. POHL: *Spatially-Resolved Structure and Electronic Properties of Graphene on Polycrystalline Ni*. ACS Nano, 4(12):7073–7077, 2010.
- [58] RIEDL, C., A. A. ZAKHAROV und U. STARKE: *Precise in situ thickness analysis of epitaxial graphene layers on SiC(0001) using low-energy electron diffraction and angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy*. 93(3):033106, 2008.
- [59] KIM, S., J. IHM, H. J. CHOI und Y.-W. SON: *Origin of Anomalous Electronic Structures of Epitaxial Graphene on Silicon Carbide*. Phys. Rev. Lett., 100(17):176802, Apr 2008.
- [60] VITALI, L., C. RIEDL, R. OHMANN, I. BRIHUEGA, U. STARKE und K. KERN: *Spatial modulation of the Dirac gap in epitaxial graphene*. Surface Science, 602(22):L127 – L130, 2008.
- [61] BORYSIUK, J., R. BOZEK, W. STRUPINSKI, A. WYSMOLEK, K. GRODECKI, R. STEPNIEWSKI und J. M. BARANOWSKI: *Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001)*. Journal of Applied Physics, 105(2):023503, 2009.
- [62] EMTSEV, K. V., TH. SEYLLER, F. SPECK, L. LEY, P. STOJANOV, J.D. RILEY und R.C.G. LECKEY: *Initial Stages of the Graphite-SiC(0001) Interface Formation*

- Studied by Photoelectron Spectroscopy.* Materials Science Forum, 556 - 557:525–528, 2007.
- [63] *NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database.*
- [64] EBERLEIN, T., U. BANGERT, R. R. NAIR, R. JONES, M. GASS, A. L. BLELOCH, K. S. NOVOSELOV, A. GEIM und P. R. BRIDDON: *Plasmon spectroscopy of free-standing graphene films.* Phys. Rev. B, 77(23):233406, Jun 2008.
- [65] GREENWAY, D. L., G. HARBEKE, F. BASSANI und E. TOSATTI: *Anisotropy of the Optical Constants and the Band Structure of Graphite.* Phys. Rev., 178(3):1340–1348, Feb 1969.
- [66] NETZER, F. P. und J. A. D. MATTHEW: *Electronic energy losses of ethylene and benzene adsorbed on Pt(111).* Solid State Communications, 29(3):209 – 213, 1979.
- [67] MUEHLHOFF, L., W. J. CHOYKE, M. J. BOZACK und JOHN T. YATES: *Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(0001).* 60(8):2842–2853, 1986.
- [68] MARINOPOULOS, A.G., L. WIRTZ, A. MARINI, V. OLEVANO, A. RUBIO und L. REINING: *Optical absorption and electron energy loss spectra of carbon and boron nitride nanotubes: a first-principles approach.* Applied Physics A: Materials Science & Processing, 78:1157–1167, 2004. 10.1007/s00339-003-2467-z.
- [69] EMTSEV, K. V., A. BOSTWICK, K. HORN, J. JOBST, G. L. KELLOGG, L. LEY, J. L. MCCHESENEY, T. OHTA, S. A. RESHANOV, J. ROHRL, E. ROTENBERG, A. K. SCHMID, D.L WALDMANN, H. B. WEBER und TH. SEYLLER: *Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide.* Nat Mater, 8(3):203–207, März 2009.
- [70] ANGOT, T., M. PORTAIL, I. FORBEAUX und J. M. LAYET: *Graphitization of the 6H-SiC(0 0 0 1) surface studied by HREELS.* Surface Science, 502-503:81 – 85, 2002.
- [71] LIU, YU, R. F. WILLIS, K. V. EMTSEV und TH. SEYLLER: *Plasmon dispersion and damping in electrically isolated two-dimensional charge sheets.* Phys. Rev. B, 78(20):201403, Nov 2008.
- [72] KOCH, R. J., T. HAENSEL, S. I.-U. AHMED, TH. SEYLLER und J. A. SCHAEFER: *HREELS study of graphene formed on hexagonal silicon carbide.* physica status solidi (c), 7(2):394–397, 2010.
- [73] LIU, YU und R. F. WILLIS: *Plasmon-phonon strongly coupled mode in epitaxial graphene.* Phys. Rev. B, 81:081406, Feb 2010.

- [74] HWANG, E. H., R. SENSARMA und S. DAS SARMA: *Plasmon-phonon coupling in graphene*. Phys. Rev. B, 82:195406, Nov 2010.
- [75] PALMER, R. E., J. F. ANNETT und R. F. WILLIS: *Loss structure in the electron-energy-loss excitation continuum of a semimetal*. Phys. Rev. Lett., 58(23):2490–2493, Jun 1987.
- [76] RUGERAMIGABO, E. P., T. NAGAO und H. PFNÜR: *Experimental investigation of two-dimensional plasmons in a DySi₂ monolayer on Si(111)*. Phys. Rev. B, 78:155402, Oct 2008.
- [77] NAGAO, T., T. HILDEBRANDT, M. HENZLER und S. HASEGAWA: *Dispersion and Damping of a Two-Dimensional Plasmon in a Metallic Surface-State Band*. Phys. Rev. Lett., 86:5747–5750, Jun 2001.
- [78] YU, E. K., D. A. STEWART und S. TIWARI: *Ab initio study of polarizability and induced charge densities in multilayer graphene films*. Phys. Rev. B, 77:195406, May 2008.
- [79] HENZLER, M. *Surf. Rev. Lett.*, 4:489, 1997.
- [80] SEYLLER, TH., K.V. EMTSEV, K. GAO, F. SPECK, L. LEY, A. TADICH, L. BROEKMAN, J.D. RILEY, R.C.G. LECKEY, O. RADER, A. VARYKHALOV und A.M. SHIKIN: *Structural and electronic properties of graphite layers grown on SiC(0 0 0 1)*. Surface Science, 600(18):3906 – 3911, 2006. Berlin, Germany: 4-9 September 2005, Proceedings of the 23th European Conference on Surface Science.
- [81] POON, S. W., W. CHEN, A. T. S. WEE und E. S. TOK: *Growth dynamics and kinetics of monolayer and multilayer graphene on a 6H-SiC(0001) substrate*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12(41):13522–13533, 2010.
- [82] OHTA, T., F. EL GABALY, A. BOSTWICK, J. L. MCCHESENEY, K. V. EMTSEV, A.K. SCHMID, TH. SEYLLER, K. HORN und E. ROTENBERG: *Morphology of graphene thin film growth on SiC(0001)*. New Journal of Physics, 10(2):023034, 2008.
- [83] VIROJANADARA, C., R. YAKIMOVA, J.R. OSIECKI, M. SYVÄJÄRVI, R.I.G. UHRBERG, L.I. JOHANSSON und A.A. ZAKHAROV: *Substrate orientation: A way towards higher quality monolayer graphene growth on 6H-SiC(0 0 0 1)*. Surface Science, 603(15):L87 – L90, 2009.
- [84] AL-FALOU, A. A., M. KAMMLER und M. HORN-VON HOEGEN: *Strain state analysis of hetero-epitaxial systems*. EPL (Europhysics Letters), 69(4):570, 2005.

- [85] HUANG, H., W. CHEN, S. CHEN und A. T. S. WEE: *Bottom-up Growth of Epitaxial Graphene on 6H-SiC(0001)*. ACS Nano, 2(12):2513–2518, 2008.
- [86] LUXMI, N. SRIVASTAVA, R. M. FEENSTRA und P. J. FISHER: *Formation of epitaxial graphene on SiC(0001) using vacuum or argon environments*. 28(4):C5C1–C5C7, 2010.
- [87] SHIN, S. Y., C. G. HWANG, S. J. SUNG, N. D. KIM, H. S. KIM und J. W. CHUNG: *Observation of intrinsic intraband π -plasmon excitation of a single-layer graphene*. Phys. Rev. B, 83:161403, Apr 2011.
- [88] HOLAS, A. und K. S. SINGWI: *High-frequency damping of collective excitations in fermion systems. I. Plasmon damping and frequency-dependent local-field factor in a two-dimensional electron gas*. Phys. Rev. B, 40(1):158–166, Jul 1989.
- [89] NAZAROV, V. U., S. NISHIGAKI und T. NAGAO: *Nonlinear mechanism of plasmon damping in electron gas*. Phys. Rev. B, 66(9):092301, Sep 2002.
- [90] ČERVENKA, J., K. VAN DE RUIT und C. F. J. FLIPSE: *Giant inelastic tunneling in epitaxial graphene mediated by localized states*. Phys. Rev. B, 81:205403, May 2010.
- [91] VARCHON, F., R. FENG, J. HASS, X. LI, B. NGOC NGUYEN, C. NAUD, P. MALLET, J.-Y. VEUILLIN, C. BERGER, E. H. CONRAD und L. MAGAUD: *Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate*. Phys. Rev. Lett., 99:126805, Sep 2007.
- [92] HWANG, E. H. und S. DAS SARMA: *Plasmon modes of spatially separated double-layer graphene*. Phys. Rev. B, 80:205405, Nov 2009.
- [93] TEGENKAMP, C., H. PFNÜR, T. LANGER, J. BARINGHAUS und H. W. SCHUMACHER: *Plasmon electron-hole resonance in epitaxial graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(1):012001, 2011.
- [94] BELLESSA, J., C. BONNAND, J. C. PLENET und J. MUGNIER: *Strong Coupling between Surface Plasmons and Excitons in an Organic Semiconductor*. Phys. Rev. Lett., 93:036404, Jul 2004.
- [95] BOSTWICK, A., F. SPECK, TH. SEYLLER, K. HORN, M. POLINI, R. ASGARI, A. H. MACDONALD und E. ROTENBERG: *Observation of Plasmarons in Quasi-Freestanding Doped Graphene*. Science, 328(5981):999–1002, 2010.
- [96] GUO, J., N. KOCH, S. L. BERNASEK und J. SCHWARTZ: *Enhanced hole injection in a polymer light emitting diode using a small molecule monolayer bound to the anode*. Chemical Physics Letters, 426(4-6):370 – 373, 2006.

- [97] KATAYAMA, T., K. MUKAI, S. YOSHIMOTO und J. YOSHINOBU: *Reactive rearrangements of step atoms by adsorption and asymmetric electronic states of tetrafluorotetracyanoquinodimethane on Cu(100)*. Phys. Rev. B, 83:153403, Apr 2011.
- [98] COLETTI, C., C. RIEDL, D. S. LEE, B. KRAUSS, L. PATTHEY, K. VON KLITZING, J. H. SMET und U. STARKE: *Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping*. Phys. Rev. B, 81:235401, Jun 2010.
- [99] FEDOROV, A.: *The all-organic route to doping graphene*. Physics, 3:46, Jun 2010.
- [100] RIEDL, C., C. COLETTI und U. STARKE: *Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0 0 0 1): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation*. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(37):374009, 2010.
- [101] WALTER, A. L., A. BOSTWICK, K.-J. JEON, F. SPECK, M. OSTLER, TH. SEYLLER, L. MORESCHINI, Y. J. CHANG, M. POLINI, R. ASGARI, A. H. MACDONALD, K. HORN und E. ROTENBERG: *Effective screening and the plasmaron bands in graphene*. Phys. Rev. B, 84:085410, Aug 2011.
- [102] RISTEIN, J., S. MAMMADOV und TH. SEYLLER: *The Origin of Doping in Quasi-Free Standing Graphene on Silicon Carbide*. eingereicht, 2011.
- [103] SIEBER, N., TH. SEYLLER, L. LEY, D. JAMES, J. D. RILEY, R. C. G. LECKEY und M. POLCIK: *Synchrotron x-ray photoelectron spectroscopy study of hydrogen-terminated 6H – SiC0001 surfaces*. Phys. Rev. B, 67(20):205304, May 2003.
- [104] HUPALO, M., E. H. CONRAD und M. C. TRINGIDES: *Growth mechanism for epitaxial graphene on vicinal 6H-SiC(0001) surfaces: A scanning tunneling microscopy study*. Phys. Rev. B, 80:041401(R), 2009.
- [105] BOROVIKOV, V. und A. ZANGWILL: *Step-edge instability during epitaxial growth of graphene from SiC(0001)*. Phys. Rev. B, 80:121406, Sep 2009.
- [106] SHIN, S. Y., N. D. KIM, J. G. KIM, K. S. KIM, D. Y. NOH, KWANG S. KIM und J. W. CHUNG: *Control of the π plasmon in a single layer graphene by charge doping*. Applied Physics Letters, 99(8):082110 –082110–3, aug 2011.
- [107] FORTI, S., K. V. EMTSEV, C. COLETTI, A. A. ZAKHAROV, C. RIEDL und U. STARKE: *Large-area homogeneous quasifree standing epitaxial graphene on SiC(0001): Electronic and structural characterization*. Phys. Rev. B, 84:125449, Sep 2011.

- [108] CHO, S. und M. S. FUHRER: *Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene*. Phys. Rev. B, 77:081402, Feb 2008.
- [109] CURTIN, A. E., M. S. FUHRER, J. L. TEDESCO, R. L. MYERS-WARD, JR. C. R. EDDY und D. K. GASKILL: *Kelvin probe microscopy and electronic transport in graphene on SiC(0001) in the minimum conductivity regime*. 98(24):243111, 2011.
- [110] LIU, J.W, F.Q XIE, Q.Z ZHANG, K.H WU, X.C MA, E.G WANG und W.X LIU: *Investigations of Fuch-Kliwer phonons and hydrogen adsorption of 6H-SiC surfaces by high-resolution electron-energy-loss spectroscopy*. Thin Solid Films, 375(1-2):77 – 81, 2000.
- [111] SPRINKLE, M.W.: *EPITAXIAL GRAPHENE ON SILICON CARBIDE: LOW-VACUUM GROWTH, CHARACTERIZATION, AND DEVICE FABRICATION*. Doktorarbeit, Georgia Institute of Technology, 2010.
- [112] LUXMI, N. SRIVASTAVA, GUOWEI HE, R. M. FEENSTRA und P. J. FISHER: *Comparison of graphene formation on C-face and Si-face SiC 0001 surfaces*. Phys. Rev. B, 82(23):235406, Dec 2010.
- [113] MILLER, D. L., K. D. KUBISTA, G. M. RUTTER, M. RUAN, W. A. DE HEER, P. N. FIRST und J. A. STROSCIO: *Structural analysis of multilayer graphene via atomic moiré interferometry*. Phys. Rev. B, 81:125427, Mar 2010.
- [114] HASS, J., F. VARCHON, J. E. MILLÁN-OTOYA, M. SPRINKLE, N. SHARMA, W. A. DE HEER, C. BERGER, P. N. FIRST, L. MAGAUD und E. H. CONRAD: *Why Multilayer Graphene on 4H-SiC(000 $\bar{1}$) Behaves Like a Single Sheet of Graphene*. Phys. Rev. Lett., 100:125504, Mar 2008.
- [115] JOHANSSON, L. I., S. WATCHARINYANON, A. A. ZAKHAROV, T. IAKIMOV, R. YAKIMOVA und C. VIROJANADARA: *Stacking of adjacent graphene layers grown on C-face SiC*. Phys. Rev. B, 84:125405, Sep 2011.
- [116] SPRINKLE, M., J. HICKS, A. TEJEDA, A. TALEB-IBRAHIMI, P. LE FÄVRE, F. BERTRAN, H. TINKEY, M. C. CLARK, P. SOUKIASSIAN, D. MARTINOTTI, J. HASS und E. H. CONRAD: *Multilayer epitaxial graphene grown on the SiC(000-1) surface; structure and electronic properties*. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(37):374006, 2010.
- [117] VEUILLEN, J.-Y., F. HIEBEL, L. MAGAUD, P. MALLET und F. VARCHON: *Interface structure of graphene on SiC: an ab initio and STM approach*. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(37):374008, 2010.

- [118] SPRINKLE, M., D. SIEGEL, Y. HU, J. HICKS, A. TEJEDA, A. TALEB-IBRAHIMI, P. LE FÈVRE, F. BERTRAN, S. VIZZINI, H. ENRIQUEZ, S. CHIANG, P. SOUKI-ASSIAN, C. BERGER, W. A. DE HEER, A. LANZARA und E. H. CONRAD: *First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure*. Phys. Rev. Lett., 103(22):226803, Nov 2009.
- [119] GASTEL, R. VAN, A. T. N'DIAYE, D. WALL, J. CORAUX, C. BUSSE, N. M. BUCKANIE, F.-J. MEYER ZU HERINGDORF, M. HORN VON HOEGEN, T. MICHELY und B. POELSEMA: *Selecting a single orientation for millimeter sized graphene sheets*. Applied Physics Letters, 95:121901, 2009.
- [120] PLETIKOSIĆ, I., M. KRALJ, P. PERVAN, R. BRAKO, J. CORAUX, A. T. N'DIAYE, C. BUSSE und T. MICHELY: *Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111)*. Phys. Rev. Lett., 102(5):056808, Feb 2009.
- [121] N'DIAYE, A. T.: *Epitaxial Graphene and Cluster Lattices on Iridium(111)*. Doktorarbeit, RWTH Aachen, 2010.
- [122] CORAUX, J., A. T. N'DIAYE, C. BUSSE und TH. MICHELY: *Structural Coherency of Graphene on Ir(111)*. Nano Letters, 8(2):565–570, 2008. PMID: 18189442.
- [123] N'DIAYE, A. T., J. CORAUX, T. N. PLASA, C. BUSSE und TH. MICHELY: *Structure of epitaxial graphene on Ir(111)*. New Journal of Physics, 10(4):043033, 2008.
- [124] LOGINOVA, E., S. NIE, K. THÜRMER, N. C. BARTELT und K. F. MCCARTY: *Defects of graphene on Ir(111): Rotational domains and ridges*. Phys. Rev. B, 80(8):085430, Aug 2009.
- [125] RUSPONI, S., M. PAPAGNO, P. MORAS, S. VLAIC, M. ETZKORN, P. M. SHEVERDYAEVA, D. PACILÉ, H. BRUNE und C. CARBONE: *Highly Anisotropic Dirac Cones in Epitaxial Graphene Modulated by an Island Superlattice*. Phys. Rev. Lett., 105(24):246803, Dec 2010.
- [126] BUSSE, C., P. LAZIĆ, R. DJEMOUR, J. CORAUX, T. GERBER, N. ATODIRESEI, V. CACIUC, R. BRAKO, A. T. N'DIAYE, S. BLÜGEL, J. ZEGENHAGEN und TH. MICHELY: *Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation*. Phys. Rev. Lett., 107:036101, Jul 2011.
- [127] DIACONESCU, B., K. POHL, L. VATTUONE, L. SAVIO, P. HOFMANN, V. M. SILKIN, J. M. PITARKE, E. V. CHULKOV, P. M. ECHENIQUE, D. FARÍAS und M. ROCCA: *Low-energy acoustic plasmons at metal surfaces*. Nature, 448:57–59, 2007.

- [128] POHL, K., B. DIACONESCU, G. VERCELLI, L. VATTUONE, V. M. SILKIN, E. V. CHULKOV, P. M. ECHENIQUE und M. ROCCA: *Acoustic surface plasmon on Cu(111)*. EPL (Europhysics Letters), 90(5):57006, 2010.
- [129] POLITANO, A., A. R. MARINO, V. FORMOSO, D. FARÍAS, R. MIRANDA und G. CHIARELLO: *Evidence for acoustic-like plasmons on epitaxial graphene on Pt(111)*. Phys. Rev. B, 84:033401, Jul 2011.
- [130] PREOBRJENSKI, A. B., M. L. NG, A. S. VINOGRADOV und N. MÅRTENSSON: *Controlling graphene corrugation on lattice-mismatched substrates*. Phys. Rev. B, 78(7):073401, Aug 2008.
- [131] GIOVANNETTI, G., P. A. KHOMYAKOV, G. BROCKS, V. M. KARPAN, J. VAN DEN BRINK und P. J. KELLY: *Doping Graphene with Metal Contacts*. Phys. Rev. Lett., 101(2):026803, Jul 2008.
- [132] FÖRSTER, D. F., C. BUSSE und TH. UNPUBLISHED WORK MICHELY.
- [133] PLETIKOSIĆ, I., M. KRALJ, D. ŠOKČEVIĆ, R. BRAKO, P. LAZIĆ und P. PERVAN: *Photoemission and density functional theory study of Ir(111); energy band gap mapping*. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(13):135006, 2010.
- [134] LIEBSCH, A.: *Electronic excitations at metal surfaces*. New York: Plenum Press, 1997.
- [135] LIEBSCH, A.: *Surface plasmon dispersion of Ag*. Phys. Rev. Lett., 71:145–148, Jul 1993.
- [136] CHIARELLO, G., V. FORMOSO, A. SANTANIELLO, E. COLAVITA und L. PAPAGNO: *Surface-plasmon dispersion and multipole surface plasmons in Al(111)*. Phys. Rev. B, 62:12676–12679, Nov 2000.
- [137] XIA, X. und J. J. QUINN: *Multipole edge plasmons of two-dimensional electron-gas systems*. Phys. Rev. B, 50:8032–8034, Sep 1994.
- [138] PFNÜR, H., T. LANGER, J. BARINGHAUS und C. TEGENKAMP: *Multiple plasmon excitations in adsorbed two-dimensional systems*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(11):112204, 2011.
- [139] BENNETT, A. J.: *Influence of the Electron Charge Distribution on Surface-Plasmon Dispersion*. Phys. Rev. B, 1:203–207, Jan 1970.
- [140] SCHWARTZ, C. und W. L. SCHAICH: *Multipole surface plasmons and photoemission yield spectra*. Phys. Rev. B, 30:1059–1061, Jul 1984.

- [141] LEVINSON, H. J., E. W. PLUMMER und P. J. FEIBELMAN: *Effects on Photoemission of the Spatially Varying Photon Field at a Metal Surface*. Phys. Rev. Lett., 43:952–955, Sep 1979.
- [142] TSUEI, K.-D., E. W. PLUMMER, A. LIEBSCH, K. KEMPA und P. BAKSHI: *Multipole plasmon modes at a metal surface*. Phys. Rev. Lett., 64:44–47, Jan 1990.
- [143] BARINGHAUS, J: *Wachstum und Charakterisierung von Graphen-Nanostrukturen*. Masterarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [144] TANAKA, S., K. MORITA und H. HIBINO: *Anisotropic layer-by-layer growth of graphene on vicinal SiC(0001) surfaces*. Phys. Rev. B, 81:041406, Jan 2010.
- [145] SPRINKLE, M., M. RUAN, Y. HU, J. HANKINSON, M. RUBIO-ROY, B. ZHANG, X. WU, C. BERGER und W. A. DE HEER: *Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC*. Nat Nano, 5(10):727–731, Oktober 2010.
- [146] HERINGDORF, F.-J. MEYER ZU und M. HORN-VON HOEGEN: *Reciprocal space mapping by spot profile analyzing low energy electron diffraction*. Review of Scientific Instruments, 76(8):085102, 2005.
- [147] SCHEITHAUER, U., G. MEYER und M. HENZLER: *A new LEED instrument for quantitative spot profile analysis*. Surface Science, 178(1-3):441 – 451, 1986.
- [148] CLAUS, H., A. BÜSSENSCHUTT und M. HENZLER: *Low-energy electron diffraction with energy resolution*. Rev. Sci. Instrum., 63:2195, 1992.
- [149] NAGAO, T. und S. HASEGAWA: *Construction of an ELS-LEED: an electron energy-loss spectrometer with electrostatic two-dimensional angular scanning*. Surface and Interface Analysis, 30(1):488–492, 2000.
- [150] OECHSNER, H. (Herausgeber): *Thin Film and Depth Profile Analysis*. Springer-Verlag, 1984.
- [151] VERMEULEN, J. P.: *12 Years Zeiss Gemini FESEM Technology*. Imaging & Microscopy, 04:34–35, 2004.

Publikationen

Abgedruckte Veröffentlichungen:

C. Tegenkamp, H. Pfnür, , T. Langer, , J. Baringhaus, und H. W. Schumacher
Plasmon electron-hole resonance in epitaxial graphene
Journal of Physics: Condensed Matter, **23** Nummer 1, 012001 (2011)
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/1/012001>

H. Pfnür, T. Langer, J. Baringhaus, C. Tegenkamp
Multiple plasmon excitations in adsorbed two-dimensional systems
Journal of Physics: Condensed Matter, **23**, Nummer 11, 112204 (2011)
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/11/112204>

T. Langer, D. F. Förster, C. Busse, T. Michely, H. Pfnür, C. Tegenkamp
Sheet plasmons in modulated graphene on Ir(111)
New journal of Physics, **13**, 053006 (2011)
<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/5/053006>

T. Langer, J. Baringhaus, H. Pfnür, H. W. Schumacher, C. Tegenkamp
Plasmon damping below the Landau regime: the role of steps in epitaxial graphene
New Journal of Physics, **12**, 033017 (2010)
dx.doi.org/10.1088/1367-2630/12/3/033017

T. Langer, H. Pfnür, H.W. Schumacher, and C. Tegenkamp
Graphitization process of SiC(0001) studied by electron energy loss spectroscopy
Applied Physics Letter, **94**, 112106-3 (2009)
<http://dx.doi.org/10.1063/1.3100776>

Eingereichte Veröffentlichungen:

L. Vattuone, M. Smerieri, T. Langer, C. Tegenkamp, H. Pfnür, V. M. Silkin, E. V. Chulkov,
P. M. Echenique, and M. Rocca
Acoustic surface plasmon and interband transitions on Au(111)
(2011)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Langer
Geburtsdatum: 07.12.1981
Geburtsort: Osnabrück

Werdegang

seit 05.2008	Vorbereitung der Promotion im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover in Zusammenarbeit mit der Physikalisch Technischen Bundesanstalt Braunschweig
14.03.2008	Abschluss: Diplom
10.2002 - 03.2008	Studium an der Universität Osnabrück Fachrichtung Physik Diplomarbeitsthema: „Untersuchung ultradünner Schichten mit Auger Spektroskopie“
08.2001 - 05.2002	Zivildienst bei dem Johanniter-Unfall-Hilfe e.V., Osnabrück
09.1994 - 06.2001	Gymnasium Carolinum, Osnabrück Allgemeine Hochschulreife

Danksagung

An dieser Stelle möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mich in den letzten Jahren sowohl wissenschaftlich als auch privat unterstützt haben.

Mein Dank richtet sich in erster Linie an PD Dr. Christoph Tegenkamp für die Betreuung meiner Arbeit. Die vielen Diskussionen, für die er sich stets Zeit nahm, sowie die wertvollen Anregungen führten zu immer neuen wissenschaftlichen Herausforderungen aber auch Perspektiven. PD Dr. Hans Werner Schumacher danke ich für die Ermöglichung meiner Doktorarbeit und für die Diskussionen rund um das Thema Graphen. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Herbert Pfnür für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und für die vielen Gespräche, die mir bei der Interpretation der Ergebnisse eine große Hilfe waren.

Besonders bedanke ich mich bei Jens Baringhaus für die Zusammenarbeit im Graphen-Projekt während seiner Bachelor- und Masterzeit. Ich wünsche ihm viel Erfolg für seine weitere wissenschaftliche Laufbahn und viele bahnbrechende Ergebnisse auf dem Gebiet der Graphenforschung.

Unseren Kooperationspartnern danke ich für die Zusammenarbeit und die Bereitstellung verschiedener Graphenproben. Bei PD Dr. Ulrich Starke und Dr. Konstantin Emtsev vom MPI Stuttgart bedanke ich mich in diesem Zusammenhang für die Präparation der quasi freistehenden Graphenlagen sowie bei Prof. Walter de Heer vom Georgia Institute of Technology für die *C-face* Graphenproben. Prof. Dr. Thomas Seyller danke ich für die Präparation von Graphen unter Argonatmosphäre.

Außerdem gilt mein Dank allen Mitarbeitern der Abteilung „ATMOS“ für das angenehme Arbeitsumfeld und die Hilfsbereitschaft in allen Angelegenheiten. Ebenfalls danke ich der Feinmechanik-Werkstatt sowie der Elektronik-Werkstatt für die Unterstützung beim Umbau, der Neukonzeption und der Reparatur von Elektronik- und Messkomponenten.

Bei Jens Baringhaus, meinen Bürokollegen Daniel Lükermann und Ulrich Krieg sowie meinem ehemaligen Bürokollegen Dr. Jan Rönspies möchte ich mich für die tolle Arbeitsatmosphäre bedanken. Unsere gemeinsamen Abende, an denen Wissenschaft ein Tabuthema war, bleiben auf ewig „legendary“!

Für die inhaltlichen Korrekturen meiner Arbeit bedanke ich mich bei Jens Baringhaus,

Ulrich Krieg und Daniel Lükermann. Meiner Freundin Maren Moldenhauer danke ich für die Rechtschreibkorrekturen.

Mein ganz herzlicher Dank gilt meiner Familie für ihren Rückhalt während meines Studiums und meiner Doktorandenzeit.

Bei meiner Freundin Maren, schließlich, bedanke ich mich für die liebevolle Unterstützung während der letzten Jahre, mit deren Hilfe das Anfertigen dieser Arbeit erst gelingen konnte.