

Strukturierungsverfahren und elektrische Transporteigenschaften von Graphen

Von 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. Patrick Barthold

geboren am 10. Dezember 1978 in Goslar

2011

Referent: Prof. Dr. R. J. Haug
Korreferent: Prof. Dr. G. Nachtwei
Tag der Promotion: 19.01.2011

Abstract

The work presented here demonstrates the fabrication, structuring and characterisation of graphene – a two dimensional layer of carbon.

Utilising an atomic force microscope, graphene is nanomechanically structured. Thus insulating lines are crafted within the sample without inducing any chemical contamination which, in contrast, is inevitable, when traditional structuring methods, e.g. etching procedures, are used. Such manufactured tunnelling barriers are characterised by electrical transport measurements at low temperatures. Additionally, graphene is selectively folded by means of the atomic force microscope in order to produce two dimensional systems that are only a few Å apart. Such folded graphene is tested via ultrasonic force microscopy for its mechanical properties. Here, the main focus of attention is directed towards the edges of the graphene and their interaction with its substrate.

One important characteristic of graphene is the so-called electrical field effect: by applying an electrical potential via a gate, the charge carrier concentration can easily be tuned from holes to electrons. In this work, two applications that take advantage of this property by using graphene as a detector for charging effects in its vicinity are discussed. First, charge traps within the substrate are analysed at low temperatures by measuring the resistance of graphene. Second, charging effects are detected that take place at the transition between the silicon dioxide and the silicon in the used substrate.

In addition a bilayer graphene sample is investigated under high magnetic fields, leading to a broken symmetry of a Landau-level by lifting the degeneracy. In this process the measured resistance at filling factor $\nu=0$ shows a divergent behavior with rising magnetic field, which is explained by a phase transition to an insulating state.

Key Words

Graphene, nanomachining, magnetotransport

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Herstellung, Strukturierung und Charakterisierung von Graphen – eine zweidimensionale Schicht aus Kohlenstoff.

Mithilfe des Rasterkraftmikroskopes wird das Graphen mechanisch strukturiert. Auf diese Weise werden isolierende Linien in dem Material erzeugt, ohne chemische Verunreinigungen zu verursachen, wie dies bei herkömmlichen Strukturierungsmethoden wie Ätzverfahren zwangsläufig immer der Fall ist. So erzeugte Tunnelbarrieren werden bei tiefen Temperaturen im elektrischen Transport charakterisiert. Darüber hinaus wird das Rasterkraftmikroskop dazu eingesetzt, Graphen gezielt zu falten, um so zweidimensionale Systeme zu erzeugen, die nur wenige Ångström von einander entfernt sind. Solche gefalteten Systeme werden mittels der Ultraschallkraftmikroskopie auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei wird das Hauptaugenmerk auf die Wechselwirkung der Ränder mit der jeweiligen Unterlage gerichtet.

Eine Besonderheit von Graphen ist der so genannte elektrische Feld-Effekt, bei dem durch Anlegen eines elektrischen Potenzials die Ladungsträgerkonzentration von Löchern zu Elektronen variiert werden kann. Diese Eigenschaft wird hier ausgenutzt, um Graphen als Detektor von Ladungseffekten in dessen Umgebung einzusetzen. So wird Graphen zunächst verwendet, um bei tiefen Temperaturen Umladungen in Ladungsfallen des verwendeten Substrats zu analysieren. An einem weiteren Beispiel wird gezeigt, wie Graphen dazu benutzt wird, Ladungseffekte zu charakterisieren, die an dem Übergang Siliziumdioxid/Silizium in dem zu Grunde liegenden Substrat stattfinden.

Des Weiteren wird an zweilagigem Graphen die Aufhebung der Entartung eines Landau-Niveaus bei hohen Magnetfeldstärken diskutiert. Hierbei zeigt der gemessene Widerstand für den Füllfaktor $\nu=0$ ein divergentes Verhalten für zunehmende Magnetfelder, welches durch den Phasenübergang zu einem isolierenden Zustand erklärt wird.

Schlagwörter

Graphen, nanomechanisches Strukturieren, Magnetotransport

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	11
1 Einleitung	15
2 Theoretische Grundlagen	21
2.1 Von Graphit zu Graphen	21
2.2 Transporteigenschaften	27
2.2.1 Magnetotransport	27
2.2.2 Elektrischer Feld-Effekt	29
2.2.3 Bandlücke	31
2.2.4 Tunneln durch eine Barriere	32
2.3 Fazit	36
3 Experimentelle Grundlagen	39
3.1 Herstellung der Graphen-Proben	39
3.2 Ladungsfallen im Substrat	43
3.3 Optisches Auffinden von Graphen	46
3.4 Rasterlektronenmikroskop	52
3.5 Rasterkraftmikroskop	56
3.6 Fazit	64
4 Strukturieren und Charakterisieren	65
4.1 Mechanisches Strukturieren	66
4.1.1 <i>In-situ</i> Widerstandsmessungen	67
4.1.2 Diskussion	70
4.2 Gefaltetes Graphen	79
4.2.1 Magnetotransportmessungen	83
4.3 Ultraschallkraftmikroskopie	88
4.4 Mechanisch erzeugte Tunnelbarriere	100
4.5 Fazit	110

5	Graphen als Detektor von Ladungseffekten	113
5.1	Hysterese im Feld-Effekt	114
5.1.1	Variation des elektrischen Feldes	115
5.1.2	Veränderte Sweeprate der Backgate-Spannung	121
5.1.3	Temperatureinfluss auf die Hysterese	123
5.1.4	Einfluss des Magnetfeldes	124
5.2	Sprunghafte Entladung	141
5.2.1	Zeitliche Entwicklung	144
5.2.2	Temperaturabhängigkeit	147
5.3	Fazit	150
6	Aufhebung der Entartung	153
6.1	Bruch der Symmetrie bei $E = 0$	154
6.2	Divergender Widerstand am Neutralitätspunkt	156
6.3	Fazit	159
7	Zusammenfassung	161
	Anhang	166
A	Übersicht über Proben	167
B	Nanomechanisches Strukturieren	169
C	Hysterese	183
	Abbildungsverzeichnis	191
	Literaturverzeichnis	195
	Veröffentlichungen	209
	Lebenslauf	217

Abkürzungen und Symbole

2D	zweidimensional
2DEG	zweidimensionales Elektronengas
ADW	A nalog- D igital- W andler
AFM	engl. A tomic F orce M icroscope (Rasterkraftmikroskop)
BKT	Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang
CNP	engl. C harge N eutrality P oint (Neutralitätspunkt)
FB	Federbalken
FG	F unktionsgenerator
FS	F otosensor
HOPG	engl. H ighly O riented P yrolytic G raphite
LD	L aserdiode
MIBK	Methylisobutylketon; $C_6H_{12}O$
PK	P iezokristall
PMMA	P oly m ethyl m ethacrylat; $C_5H_8O_2$
RGS	engl. R elative G reen S hift (relative Grünverschiebung)
NH_3	Ammoniak
PZT	B lei- Z irkonat- T itanat
SdHO	Shubnikov-de Haas-Oszillation
SiO_2	Siliziumdioxid
SMU	S ource M easure U nit
STM	engl. S caning T unnelling M icroscope (Rastertunnelmikroskop)
UFM	engl. U ltrasonic F orce M icroscope (Ultraschallmikroskop)
α	Hebelfaktor
γ_0	Hopping-Energie zwischen nächsten Nachbarn
Δ_g	Bandlücke
ϵ	Dielektrizitätskonstante von Siliziumdioxid
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuum

ζ	Pseudospin
$\eta_i(\lambda)$	Brechungsindex
θ	Berry-Phase
λ	Wellenlänge
μ	Beweglichkeit
ν	Füllfaktor
ξ_i	Phasenverschiebung
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_C	Dichte
σ	Leitfähigkeit
Σ_k	kritisches elektrisches Feld
$\boldsymbol{\sigma}$	Vektor aus Pauli-Matrizen
$\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y, \boldsymbol{\sigma}_z$	Pauli-Matrizen
τ	charakteristische Zeitkonstante
ϕ	Winkel, um den das Magnetfeld gedreht worden ist
Φ_0	Höhe der Tunnelbarriere
Ψ	Wellenfunktion
Ψ_A, Ψ_B	Amplitude der jeweiligen Wellenfunktion
ω_C	Zyklotronfrequenz
a	Abstand zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen in der Ebene
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	Reale Gittervektoren
\mathbf{B}	Magnetfeld
b	Breite
$\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$	reziproke Gittervektoren
B_c	kritisches Magnetfeld
B_{eff}	effektives Magnetfeld
B_{ext}	externes Magnetfeld
b_f	Abstand der Maxima bzw. Minima der SdH-Oszillationen, wenn $R(1/B)$ dargestellt
c	Lichtgeschwindigkeit
C	Kapazität
d	Dicke
e	Elementarladung
E_F	Fermi-Energie
E_C	Leitungsbandkante

E_V	Valenzbandkante
\mathbf{E}	elektrisches Feld
f_C	Resonanzfrequenz
g	Grad der Entartung
G	Elastizitätsmodul
G_S, G_f	Grünkomponente des Substrates bzw. der Graphen-Probe
h	Höhe
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	$h/2\pi$, reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
i	ganze Zahl
I_{SD}	Strom, der zwischen Source und Drain fließt
\mathbf{J}	Stromdichte
K, K'	Dirac-Punkte bzw. Eckpunkte der 1. Brillouin-Zone
k_B	Boltzmann-Konstante
k_F	Federkonstante
\mathbf{k}	Wellenvektor
k	Betrag des Wellenvektors
l	Länge
m	Ruhemasse
m^*	effektive Masse
n	Ladungsträgerkonzentration
N	Anzahl der Zustände
N_D	Konzentration der Dotieratome
\mathbf{p}	Impuls
q	Auslenkung
r_i	relativer Brechungsindex
R_k	von-Klitzing-Konstante $R_k = h/e^2 = 25\,812,807\,\Omega$
R_{xx}^0	Widerstand im Neutralitätspunkt
t	Dicke der SiO ₂ -Dicke
t_{\perp}	Austauschenergie zwischen den Lagen
t_0	Zeitkonstante
$T(E)$	Transmissionskoeffizient
V	Potenzial
V_{Bias}	Vorspannung
V_{BG}	Spannung, die am hinteren Gatter (Backgate) angelegt wird

V_{Peak}	Spannung, bei der ein Maximum bzw. Peak auftritt.
V_{SD}	Spannung, die zwischen Source und Drain angelegt wird
V_{th}	Durchbruchspannung
V_{xx}	Längsspannung
V_{xy}	Quer- oder Hallspannung
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor
v	Betrag der Geschwindigkeit
v_{F}	Geschwindigkeit bei der Fermi-Energie
W	Breite der Potenzialbarriere
w_i	Breite des Probenstücks

Kapitel 1

Einleitung

Graphit ist ein in der Natur häufig vorkommendes Mineral. Der Name leitet sich von dem griechischen Wort γράφειν (*gráphein*) ab und bedeutet *schreiben*. Seit prähistorischen Zeiten wird Graphit vom Menschen als Färbemittel verwendet. Aufgebaut ist Graphit aus dem Element Kohlenstoff. Die Atome sind innerhalb einer Ebene in einer sechseckigen Struktur stark gebunden, während die Ebenen untereinander nur eine schwache Bindung besitzen. Seit 1947 wird die elektronische Struktur einer einzelnen Kohlenstofflage als Grundbaustein des Graphits theoretisch untersucht. [1] Dabei wird diese einzelne Lage bereits als Halbmetall beschrieben, in dem sich Valenz- und Leitungsband berühren. Lange Zeit galt es als unmöglich, diese einzelnen Kristall-Lagen experimentell zugänglich zu machen. Landau und Peierls haben vor ungefähr 75 Jahren argumentiert, dass solche zweidimensionalen (2D) Kristalle thermodynamisch instabil seien und so nicht existierten. [2, 3] Dabei bezogen sie sich auf freie zweidimensionale Kristalle in einer Ebene. Aber bereits 1962 gelang es dem deutschen Chemiker H.-P. Boehm *sehr dünne Kohlenstoff-Folien* durch Reduktion einer Suspension von Graphitoxid in verdünnter Natronlauge herzustellen. [4] In der Arbeit wird die Existenz von Schichten gezeigt, die nur aus einer Lage Atomen bestehen. Von Boehm stammt auch der Begriff *Graphen* [gʁaˈfɛ:n] als Bezeichnung für eine einzelne Lage Kohlenstoffatome. [5, 6] Im Englischen wird es *graphene* und manchmal auf Deutsch auch *Graphén* geschrieben, um es von den mathematischen Graphen zu unterscheiden. Im Jahr 2004 gelang es der Gruppe um A. K. Geim und K. S. Novoselov in Manchester, Graphen mit einer relativ einfachen Technik auf Silizium-Substrat herzustellen und zu kontaktieren, um daran elektrischen Transport zu messen. [7] Am 10. Dezember 2010 erhalten A. K. Geim und K. S. Novoselov den Physik-Nobelpreis *für grundlegende Experimente mit dem zweidimensionalen Material Graphen*.

Bei Graphen handelt es sich um ein echtes zweidimensionales System. Bisherige Untersuchungen von Effekten in zwei Dimensionen wurden an quasi-zweidimensionalen Systemen durchgeführt, die dadurch erzeugt werden, dass die Bewegungsmöglichkeit der Ladungsträger in einer Raumrichtung stark eingeschränkt wird.

Dadurch dass sich Graphen an der Oberfläche eines Substrates befindet, ist es leicht zugänglich und kann verhältnismäßig einfach manipuliert werden. Außerdem besitzt es einige außergewöhnliche Eigenschaften. So ist es auf der einen Seite sehr flexibel und auf der anderen Seite ist es eines der stabilsten bekannten Materialien. [8, 9] Es absorbiert etwa 2,3% des sichtbaren Lichtes und weist auf Grund seiner fast perfekten Kristallstruktur eine hohe Ladungsträgermobilität auf. [10, 11] Graphen zeichnet sich durch eine besondere Bandstruktur aus, aus der seine außerordentlichen Transporteigenschaften hervorgehen. So ist die Energie der Ladungsträger in Graphen linear von ihrem zweidimensionalen Wellenvektor abhängig. Traditionelle Halbleiter hingegen zeigen eine quadratische Beziehung. Aus dieser Dispersionsrelation von Graphen folgt, dass sich die Ladungsträger nicht mehr klassisch beschreiben lassen, sondern sich wie relativistische Teilchen verhalten. Neben vielen weiteren Besonderheiten ist es bei Graphen möglich, durch Anlegen eines elektrischen Feldes über eine Steuerelektrode (Gate) die Ladungsträgerkonzentration zu variieren. So können Löcher oder Elektronen als Majoritätsladungsträger auf einfache Weise eingestellt werden. Dabei muss das Graphen nicht dotiert oder auf eine andere Art permanent manipuliert werden, sondern es muss lediglich die Gate-Spannung verändert werden.

Graphen ist ein echter zweidimensionaler Kristall, es ist nahezu transparent und die Ladungsträgerkonzentration kann auf einfache Art verändert werden. All diese Eigenschaften machen Graphen nicht nur für die Grundlagenforschung sondern auch ganz besonders für elektronische Anwendungen äußerst interessant.

Seit 2004 wird Graphen in Bezug auf seine grundlegenden Eigenschaften von einer Vielzahl von Gruppen weltweit untersucht. Im Vordergrund dieser Forschungen stehen dabei die elektrischen Transporteigenschaften. Zunächst wurde der so genannte elektrische Feld-Effekt an Graphen demonstriert [7], also die bereits erwähnte Eigenschaft, dass durch ein elektrisches Feld die Ladungsträgerkonzentration von Löchern und Elektronen variiert werden kann. Der Quanten-Hall-Effekt wurde daraufhin an einzelnen

Lagen nachgewiesen. [12, 13] Es folgten diverse detaillierte Untersuchung der grundlegenden Eigenschaften dieses Systems. Darüber hinaus wurden bereits prinzipielle Anwendungsmöglichkeiten demonstriert. So wurde gezeigt, dass Graphen beispielsweise als Detektor von einzelnen Gasmolekülen eingesetzt werden kann. [14] Um Graphen in gewünschter Weise zu strukturieren, also zum Beispiel einen so genannten Hall-Bar, Quantenpunkte [15] oder Quantenringe [16] zu realisieren, werden verschiedene Verfahren eingesetzt. Die häufigsten sind chemische oder physikalische Ätzverfahren wie Plasmaätzen oder reaktives Ionenätzen. [15, 17] Auch das Rasterkraftmikroskop [18] wird zum Strukturieren durch die so genannte lokale anodische Oxidation von Graphen eingesetzt. [16, 19]

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Strukturieren und Charakterisieren von Graphen. Dabei wird erstmals versucht, unter Zuhilfenahme des Rasterkraftmikroskopes nanomechanische Strukturen in einzelnen Kohlenstofflagen herzustellen. Auf diese Art werden isolierende Linien erzeugt und einzelne Lagen aufeinander gefaltet. Diese so entstandenen Strukturen werden auf ihre mechanische Festigkeit mit dem Ultraschallkraftmikroskop [20] untersucht und im elektrischen Transport charakterisiert. Durch dieses Strukturierungsverfahren werden hier Tunnelbarrieren in Graphen erzeugt und die Transporteigenschaften durch eine solche Barriere analysiert.

Darüber hinaus wird Graphen hier als Detektor von Ladungseffekten eingesetzt, die in der Nähe der Graphen-Proben stattfinden. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Temperatur sowie eines externen Magnetfeldes auf diese Ladungseffekte diskutiert. Des Weiteren wird hier gezeigt, wie die Entartung bestimmter Zustände in hohen Magnetfeldern stattfindet. Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Das sich an diese Einleitung anschließende **Kapitel 2** beschäftigt sich mit den theoretischen Grundlagen. Es werden die entscheidenden Eigenschaften des Gitters, sowie die daraus resultierende Bandstruktur von Graphen vorgestellt. Die Grundlagen des Magnetotransportes für einzel- und doppel-lagiges Graphen werden diskutiert. Die mehrfache Entartung der Landau-Niveaus sowie der elektrische Feld-Effekt werden beschrieben. Danach wird die Möglichkeit aufgezeigt, in der Bandstruktur, die für eine Einzellage im Allgemeinen keine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufweist, im Fall von zwei- oder mehrlagigem Graphen eine solche Lücke zu öffnen und zu variieren. Abschließend werden Grundlagen für das quantenmechanische

Phänomen des Tunnelns durch eine Barriere erläutert.

In **Kapitel 3** wird damit begonnen, die Herstellung von Graphenschichten auf einem Substrat mittels der so genannten mikromechanischen Exfoliation zu erörtern. Danach wird auf den allgemeinen Aufbau des Substrates und darin enthaltener Ladungsfallen eingegangen. Im Anschluss wird gezeigt, wie mithilfe eines optischen Mikroskopes die einzelnen Kohlenstofflagen auf dem Substrat aufgefunden werden. Um zu diesen dann einen elektrischen Kontakt herstellen zu können, wird die Elektronenstrahl-Lithografie verwendet. Dann wird das zum Strukturieren verwendete Rasterkraftmikroskop und das so genannte Ultraschallkraftmikroskop vorgestellt. Hierbei handelt es sich um eine Modifikation des Rasterkraftmikroskopes, die es ermöglicht, gleichzeitig Informationen über die Topografie und die mechanische Stabilität einer Probe zu gewinnen.

Mit **Kapitel 4** beginnt der experimentelle Teil der Arbeit. Hier wird das Erzeugen von Strukturen im Nanometer-Bereich mittels des Rasterkraftmikroskopes an multilagigem Graphen untersucht. Während durch diese nanomechanische Strukturierung isolierende Linien erzeugt werden, wird der elektrische Widerstand der Probe *in-situ* gemessen. Anhand einer Probe wird ein detailliertes Modell zur Erklärung des beobachteten Widerstandes entwickelt. Danach wird gezeigt, wie Graphen mittels des Rasterkraftmikroskopes gefaltet wird. Die Transporteigenschaften bei tiefen Temperaturen einer solchen gefalteten Probe werden unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes betrachtet.

Der sich daran anschließende Abschnitt befasst sich mit der Untersuchung von Graphen mit dem Ultraschallkraftmikroskop. Dabei ist insbesondere die Wechselwirkung des Graphens mit seiner jeweiligen Unterlage von Interesse. An zuvor mit dem Rasterkraftmikroskop gefalteten Proben werden die Ränder des Graphens betrachtet. Verschiedene Arten von Rändern werden auf ihre Steifigkeit bzw. die Wechselwirkung mit ihrer Unterlage hin untersucht.

Abschließend wird in diesem Kapitel gezeigt, wie in multilagigem Graphen mittels des Rasterkraftmikroskopes eine Tunnelbarriere erzeugt wird. Der Strom durch diese Barriere wird bei tiefen Temperaturen analysiert, sodass die Potenzialhöhe der erzeugten Barriere bestimmt werden kann. Die Leitfähigkeit durch dieses System wird in Abhängigkeit von unterschiedlichen Backgate-Spannungen analysiert und diskutiert.

Kapitel 5 zeigt wie Graphen durch Ladungseffekte in dessen Umgebung

beeinflusst wird. Zunächst wird der elektrische Feld-Effekt bei tiefen Temperaturen an zweilagigen Proben vorgestellt. Abhängig von der Richtung, in der die Spannung am Backgate verändert wird, weist der gemessene Widerstand unterschiedliche Werte auf. Es wird dann untersucht, welchen Einfluss die Geschwindigkeit, mit der die Backgate-Spannung variiert wird, auf diese Hysterese hat. Es wird deutlich, dass eine höhere Geschwindigkeit eine größere Differenz der Messkurven bewirkt. Diese Verschiebung wird durch Ladungsfallen in dem verwendeten Substrat erklärt. Diese Ladungsfallen können ge- bzw. entladen werden und so das effektive elektrische Potenzial beeinflussen, welches den Feld-Effekt im Graphen verursacht. Dies führt zu der Verschiebung des gemessenen Widerstandes. Diese Hysterese wird durch die Temperatur und ein externes Magnetfeld stark geprägt.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel Feld-Effekt-Messungen an einer multilagigen Probe auf einem schwach n-dotierten Substrat beschrieben. Dabei tritt bei einer bestimmten Backgate-Spannung eine schnelle Veränderung des Widerstandes am Graphen auf. Dieser Prozess wird auf die Backgate-abhängige, zeitliche Entwicklung hin untersucht. Ferner wird der Einfluss der Temperatur gezeigt. Die schnelle Änderung des Widerstandes wird darauf zurückgeführt, dass in dem Substrat am Übergang zwischen der isolierenden Siliziumdioxid-Schicht und dem sich daran anschließenden Silizium eine Verarmungszone entsteht. Der lawinenartige Durchbruch von Ladungsträgern in diese Verarmungszone verändert sehr rasch das effektive Potenzial, welches auf das Graphen wirkt. Durch das einfache Messen des Feld-Effektes in der Graphen-Probe können so Aussagen über die Ladungseffekte in dem zu Grunde liegenden Substrat gemacht werden.

In **Kapitel 6** wird die Aufhebung der Entartung des nullten Landau-Niveaus für hohe Magnetfelder untersucht. Dazu werden Messungen an einer zweilagigen Graphen-Probe unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes vorgestellt. Zunächst wird gezeigt, dass an dieser Probe die vorliegende achtfache Entartung des nullten Landau-Niveaus teilweise aufgehoben wird. Danach wird der Widerstand am Neutralitätspunkt genauer in Abhängigkeit von dem Magnetfeld betrachtet. Das genaue Verhalten des Widerstandes an dieser Stelle wird in der Literatur zur Zeit kontrovers diskutiert, da unterschiedliche theoretische und experimentelle Befunde vorliegen. Der Widerstand zeigt hier ein divergentes Verhalten, welches hier durch den Übergang zu einem isolierenden Zustand erklärt wird.

Kapitel 7 enthält eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die allgemeinen theoretischen Grundlagen bezüglich Graphen gegeben werden. Dabei wird zunächst die Gitterstruktur von Graphen beschrieben, denn aus dem Aufbau des Graphens ergibt sich eine besondere Bandstruktur, die zu außergewöhnlichen Transporteigenschaften des Graphens führt. Zunächst werden die Magnetotransport-Eigenschaften vorgestellt. Dann wird der so genannte Feld-Effekt diskutiert, der eine Besonderheit von Graphen darstellt. Abschließend wird darauf eingegangen, dass es möglich ist, in der Dispersionsrelation von Graphen eine Bandlücke zu öffnen und durch ein externes Feld zu variieren. Abschließend werden einige Aspekte des Tunnelns durch eine Potenzialbarriere erläutert.

2.1 Von Graphit zu Graphen

Kohlenstoff ist eines der wichtigsten Elemente auf der Erde. Es hat insgesamt sechs Elektronen, davon sind vier Valenzelektronen. Somit ist Kohlenstoff das erste Element in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. Von den vier Valenzelektronen befinden sich zwei in s- und zwei in p-Orbitalen.

Graphit ist eine der häufigsten Modifikationen von Kohlenstoff, die in der Natur vorkommen. Hierbei überlagern sich die beiden s- mit einem p-Orbital. Diese Überlagerung wird als sp^2 -Hybridisierung bezeichnet, wie sie in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist. Diese Orbitale führen in der Ebene zu einer σ -Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen. So entsteht das Gitter in einer Ebene mit einem Abstand von 0,142 nm zwischen benachbarten Atomen. Die Bindungsenergie zwischen zwei Nachbarn beträgt 4,3 eV. Dies führt zu einer hohen mechanischen Robustheit.

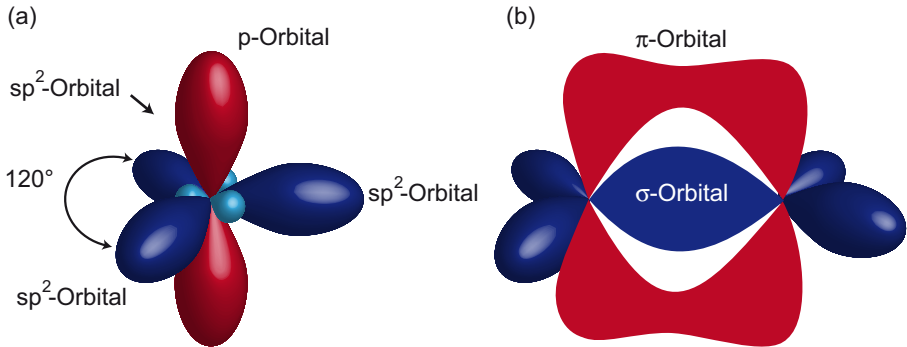


Abbildung 2.1: a) Schematische Darstellung der sp^2 -Hybridisierung von Kohlenstoff. b) Die sp^2 -Orbitale von mehreren Kohlenstoffatomen bilden die so genannten σ -Bindungen, während die p -Orbitale π -Bindungen im Graphit ausbilden.

Das vierte Elektron wird als π -Elektron bezeichnet und bildet zusammen mit den anderen delokalisierten π -Elektronen die Grundlage für die elektronischen Eigenschaften von Graphen. Wie in Abbildung 2.1 b) zu erkennen ist, ist dieses Orbital parallel zu der Ebene der sp^2 -hybridisierten Orbitale. Die π -Orbitale sind für die Van-der-Waals-Bindungen der einzelnen Ebenen untereinander verantwortlich. Die Bindungsenergie beträgt $0,07\text{ eV}$. Der Abstand der Ebenen untereinander beträgt $0,34\text{ nm}$.

So entsteht die gestapelte Honigwabengitterstruktur, wie sie in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Die einzelnen Ebenen sind nach dem Muster A-B-A gestapelt, was auch als Bernal-Stapelung bezeichnet wird. Durch die geringe Bindungsenergie der einzelnen Ebenen untereinander wird klar, dass es leicht möglich ist, diese Ebenen zu trennen. Letztendlich beruht darauf auch das Prinzip des Bleistiftes, da dort durch Abrieb Kohlenstoffebenen abgetragen werden.

Die Herstellung einatomiger Lagen aus Kohlenstoff auf einem Substrat galt lange Zeit als unmöglich. So haben Landau und Peierls vor ungefähr 75 Jahren argumentiert, dass zweidimensionale (2D) Kristalle thermodynamisch instabil seien und so nicht existierten. [2, 3] Dabei bezogen sie sich auf freie 2D-Kristalle in einer Ebene. Der Grund, dass Graphen dennoch frei von einem zu Grunde liegenden Kristall existiert, liegt darin, dass sich

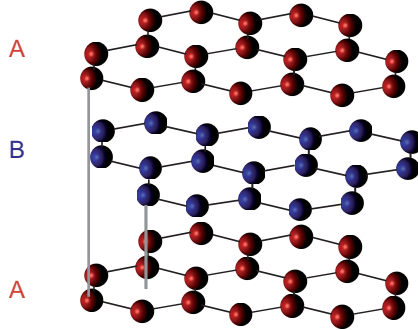


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau des Graphit-Gitters. Zwei aufeinander folgende Lagen sind so gegeneinander verschoben, dass sich eine Stapelung A-B-A ergibt.

die Atome nicht in einer perfekten Ebene anordnen, sondern eine gewellte Struktur bilden. [21]

Seit 1947 wird sich bereits theoretisch mit den 2D-Modifikationen von Graphit beschäftigt, die erste Arbeit hierzu stammt von P. R. Wallace. [1]

Graphen zeigt einige interessante Eigenschaften, die es von anderen 2D-Systemen unterscheidet. Um diese Eigenschaften etwas besser zu verstehen, sollen zunächst das reale und das reziproke Gitter von Graphen betrachtet werden.

Abbildung 2.3 a) zeigt das reale Gitter von Graphen. Es besteht aus einer zwei-atomigen Basis mit den daraus resultierenden Untergittern A und B, in denen die Kohlenstoffatome hexagonal angeordnet sind. Die Gittervektoren ergeben sich so zu [22]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} \left(3, \sqrt{3} \right), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} \left(3, -\sqrt{3} \right), \quad (2.1)$$

wobei $a \approx 0,142 \text{ nm}$ der Abstand der nächsten Nachbarn ist. Daraus ergibt sich die Gitterkonstante als $\sqrt{3} \cdot a = 0,264 \text{ nm}$. Das reziproke Gitter ist ebenfalls hexagonal angeordnet. Hierfür ergeben sich die Gittervektoren wie folgt:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \sqrt{3} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\sqrt{3} \right). \quad (2.2)$$

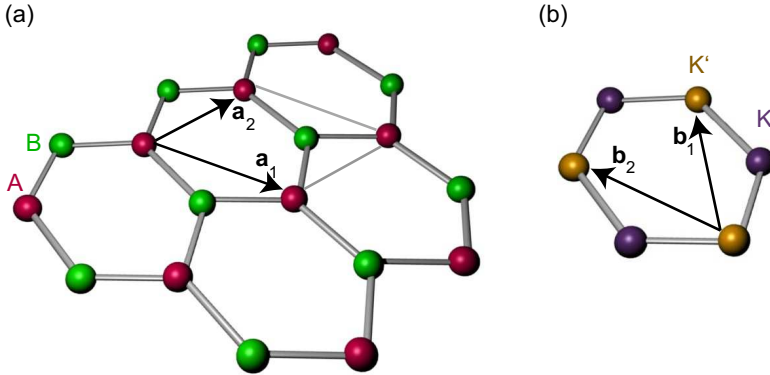


Abbildung 2.3: Schema des Gitters von Graphen im Realraum a) und im Impulsraum b).

Von besonderer Bedeutung sind die Eckpunkte der ersten Brillouin-Zone, diese werden als K- oder Dirac-Punkte bezeichnet. Sie befinden sich im Impulsraum an den folgenden Positionen:

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \mathbf{K}' = \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) . \quad (2.3)$$

An diesen Stellen berühren sich gerade das Valenz- und das Leitungsband. Dies ist eine der besonderen Eigenschaften von Graphen, nämlich keine Bandlücke zu besitzen. Um das Spektrum von Graphen bei niedrigen Energien zu berechnen, gibt es mehrere Möglichkeiten [23]. Unter Zuhilfenahme der $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Theorie und der Symmetrieeigenschaften des realen und des reziproken Gitters kann der zugehörige Hamilton-Operator konstruiert und so die Schrödinger-Gleichung gelöst werden. [24] Ein anderer – meist benutzter – Ansatz ist das so genannte *Tight-Binding*-Modell. [1] In diesem Modell wird der Hamilton-Operator der delokalisierten π -Elektronen durch die Summation über Nächste-Nachbar-Gitterpunkte erhalten. Daraus ergibt sich folgendes Energie-Spektrum:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left[1 + 4 \cos \left(\frac{3ak_x}{2} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3}ak_y}{2} \right) \right]^{1/2} . \quad (2.4)$$

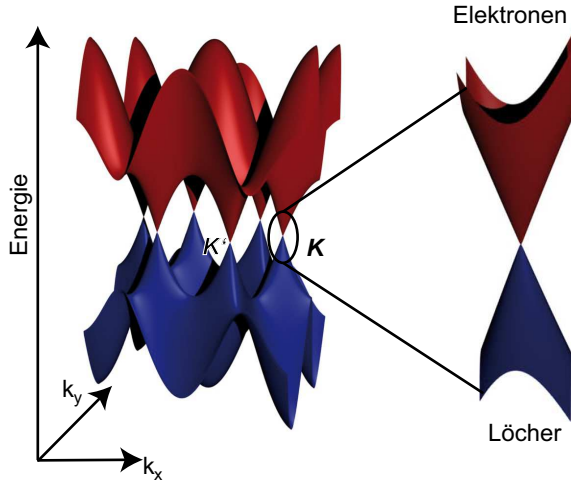


Abbildung 2.4: Nach Gleichung 2.4 simulierte Bandstruktur.

Darin ist γ_0 die Hopping-Energie 3 eV zwischen den nächsten Nachbarn, $a = 0,142$ nm der Abstand zwischen diesen und k_x bzw. k_y sind die Komponenten des Wellenvektors \mathbf{k} . In Abbildung 2.4 ist die sich aus Gleichung 2.4 ergebende Bandstruktur dargestellt. Die Fermi-Geschwindigkeit ergibt sich durch Taylor-Entwicklung der Gleichung 2.4 zu [22]: $v_F = 3\gamma_0 a / 2\hbar \approx 10^6$ m/s. In der Nähe des \mathbf{K} -Punktes (auch Dirac-Punkt genannt) kann der Hamilton-Operator in folgender Form genähert werden [25]:

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{k} \quad . \quad (2.5)$$

Darin ist $\boldsymbol{\sigma} = (\boldsymbol{\sigma}_x, \boldsymbol{\sigma}_y)$ ein Vektor aus Pauli-Matrizen:

$$\boldsymbol{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad . \quad (2.6)$$

Der Spin-Freiheitsgrad, der durch die Pauli-Matrizen $\boldsymbol{\sigma}_i$ beschrieben wird, wird auch als der „Pseudospin“ bezeichnet, um ihn vom Elektronenspin zu

unterschieden. In der Nähe der Dirac-Punkte lässt sich das Eigenwertproblem wie folgt schreiben [26]:

$$-i\hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & \partial_x - i\partial_y \\ \partial_x + i\partial_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \Psi_A \\ \Psi_B \end{pmatrix}, \quad (2.7)$$

wobei die beiden Komponenten Ψ_A und Ψ_B die Amplituden der jeweiligen Wellenfunktion der Untergitter A und B sind. Das folgende Energiespektrum genügt dieser Eigenwert-Gleichung (Gleichung 2.7):

$$E = \pm \hbar v_F (k_x^2 + k_y^2)^{1/2} . \quad (2.8)$$

Hierin entspricht das „+“ der Lösung für das Leitungsband und das „-“ für das Valenzband und beschreibt so den vergrößert dargestellten Bereich in Abbildung 2.4. Mit der Substitution $\mathbf{p} = -i\hbar(\partial_x, \partial_y)$ kann Gleichung 2.7 umgeschrieben werden:

$$v_F \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\sigma} \psi = E \psi . \quad (2.9)$$

Da Gleichung 2.9 einer Dirac-Weyl-Gleichung für masselose Neutrinos entspricht, verhalten sich die Elektronen in Graphen formal wie ultrarelativistische Teilchen.

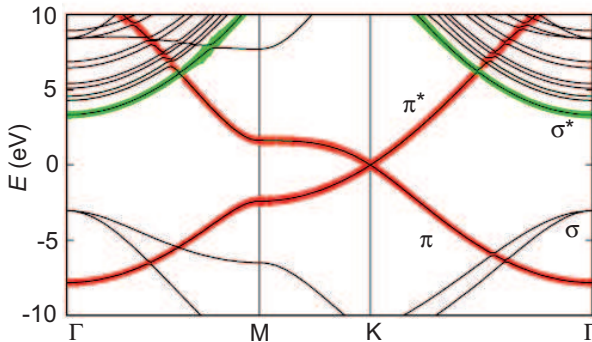


Abbildung 2.5: Nach Referenz [27]: Dargestellt ist das Banddiagramm der Brillouin'schen Zone. In rot ist das π^* -Band gezeigt, welches um den K-Punkt linear beschrieben werden kann. An dem Rand der Zone am Γ -Punkt hat das σ^* -Band (grün) sein Minimum. Es befindet sich bei $3,3 \text{ eV}$. Für positive Energie werden die Bänder mit * und für negative ohne * gekennzeichnet.

Dies gilt in der Nähe des K -Punktes. Die meisten in dieser Arbeit betrachteten Phänomene finden in diesem Regime statt. Zur Vollständigkeit zeigt Abbildung 2.5 die Bandstruktur von Graphen für die erste Brillouin'sche Zone. [27]

Das π -Band ist rot unterlegt. Für positive Energien werden die Bänder mit * markiert. Im Zentrum der Brillouin'schen Zone am K -Punkt kann das π -Band linear angenähert werden. Der Kreuzungspunkt liegt bei $E = 0$ eV. Am Rand der Zone – dem Γ -Punkt hat das σ^* -Band sein Minimum. Das σ -Band ist grün unterlegt. Das Minimum tritt bei $E = 3,3$ eV auf. Zu höheren Energien hin schließt sich um den Γ -Punkt ein quasi-kontinuierliches Band von freien Elektronen an.

2.2 Transporteigenschaften

In diesem Abschnitt wird die Theorie zu den grundlegenden Transporteigenschaften von Graphen beschrieben. Zunächst wird der Magnetotransport und der daraus resultierende Quanten-Hall-Effekt besprochen. Im Anschluss daran wird der für Graphen typische so genannte Feld-Effekt gezeigt. Danach wird darauf eingegangen, dass es in mehrlagigem Graphen möglich ist, eine durchstimmbare Bandlücke zu erzeugen. Abschließend werden einige Grundlagen zum Tunneleffekt dargelegt.

2.2.1 Magnetotransport

Im Jahr 2005 gelang es sowohl in Manchester [12] als auch an der Columbia University in New York [13], den Quanten-Hall-Effekt in Graphen experimentell nachzuweisen. Bei dem Quanten-Hall-Effekt handelt es sich um ein Transportphänomen in zweidimensionalen Elektronengasen (2DEG), wenn an diese ein senkrechtes Magnetfeld angelegt wird. [28] Durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes werden die Ladungsträger gezwungen, sich auf Kreisbahnen zu bewegen, die quantisiert sind. Diese so genannte Landau-Quantisierung entsteht ebenfalls in Graphen bei einem angelegten Magnetfeld. Zur Berechnung dieser Quantisierung wird in Gleichung 2.9 (\mathbf{p}) ersetzt durch ($\mathbf{p} + (e\mathbf{A}/c)$). Dabei ist $\mathbf{A} = (B/2)(-y, x)$ ein Vektorpotenzial, welches vom senkrechten Magnetfeld B abhängt. Diese Eigenwertgleichung wird durch das folgende Energie-Spektrum gelöst:

$$E_N^{(Graphen)} = \pm v_F \sqrt{2e\hbar BN} \quad . \quad (2.10)$$

Dabei zählt $N = 0, 1, 2, \dots$ die Landau-Niveaus.

Für „normale“ zweidimensionale Systeme (z.B. GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen) verhält sich die Quantisierung anders. Dabei wird die Schrödinger-Gleichung wie folgt geschrieben:

$$\frac{(\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c)^2}{2m^*}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

und die Energieeigenwerte ergeben sich zu:

$$E_N^{(2DEG)} = \hbar\omega_C(N + 1/2), \quad (2.12)$$

mit $N = 0, 1, 2, \dots$. Dabei ist $\psi(\mathbf{r})$ die Wellenfunktion, m^* die effektive Masse und $\omega_C = eB/m^*$ die Zyklotronfrequenz.

Die Energiespektren der Gleichungen 2.10 und 2.12 für Graphen und „normale“ 2DEG weisen Unterschiede auf. Im „normalen“ 2DEG gibt es nur Lösungen mit positiver Energie, in Graphen sind beide Vorzeichen möglich. Die niedrigste Energie für „normale“ 2DEG liegt bei $E_0^{(2DEG)} = \hbar\omega_C/2$, für Graphen hingegen existiert ein Landau-Niveau bei $E_0^{(Graphen)} = 0$. Im „normalen“ 2DEG sind die unterschiedlichen Landau-Niveaus äquidistant, während sie in Graphen einer Wurzel-Verteilung folgen.

Bei den Messungen an Graphen wird in der Hall-Leitfähigkeit folgende Quantisierung gefunden:

$$\sigma_{xy} = \pm 4(e^2/h)(N + 1/2) \quad . \quad (2.13)$$

Jedes Landau-Niveau ist vierfach entartet. Zweifach auf Grund der Spin-Entartung und zweifach auf Grund der so genannten *Valley*-Entartung, entsprechend der beiden Dirac-Punkte (\mathbf{K}, \mathbf{K}'). Für ein „normales“ 2DEG mit einer vierfachen Entartung (z.B. Si-MOSFET) ist eine Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{xy} = \pm 4(e^2/h)N$ zu erwarten. [29] Der Unterschied hier besteht also darin, dass die Hall-Kurven um den Term $2e^2/h$ verschoben sind. Bei Graphen nimmt die Hall-Leitfähigkeit für $N = 0$ einen endlichen Wert von $\sigma_{xy} = 2(e^2/h)$ an. Dies hängt damit zusammen, dass es in Graphen bei $N = 0$ ein Energieniveau gibt. Die Ursache hierfür liegt direkt in der Topologie des Gitters. Der Pseudospin ζ ist an die Richtung der Bewegung der Ladungsträger gekoppelt. Wenn die Ladungsträger eine Kreisbewegung im Magnetfeld durchlaufen, dreht sich der Pseudospin. Daraus resultiert eine Phasenverschiebung um π in der Wellenfunktion. Diese Verschiebung wird auch als Berry-Phase bezeichnet. [13, 29]

In Zwei-Schicht-Graphen (oder *single-crystal bilayer*) folgt die Hall-Leitfähigkeit $\sigma_{xy} = \pm 4(e^2/h)N$ für $N \geq 1$. Es existiert kein Plateau für $N=0$, was durch die Besonderheit der Anregung erklärt wird, hierbei werden die Ladungsträger als chirale Quasiteilchen mit endlicher Masse bezeichnet. [29] Für zweilagiges Graphen ergibt sich die Landau-Quantisierungen zu $E_N^{(\text{bilayer})} = \pm \hbar \omega_C \sqrt{N(N-1)}$ mit einer Entartung der Niveaus bei $N=0$ und 1. [30] Diese zusätzliche Entartung führt zu dem fehlenden Plateau und so zu einer doppelten Stufenhöhe bei $E_N = 0$. Dieses Energie-Niveau wird im Folgenden auch als Null-Energie bezeichnet. Der Pseudospin in einem *single-crystal bilayer*-Graphen sorgt für eine Berry-Phase von 2π .

Diese unterschiedlichen Berry-Phasen von Einzel-Schicht-Graphen $\theta = \pi$ und Zwei-Schicht-Graphen $\theta = 2\pi$ werden ebenfalls im Verhalten des Längswiderstandes R_{xx} deutlich. Die im Längswiderstand auftretenden Shubnikov-de Haas-Oszillationen bilden für Einzel-Schicht-Graphen Minima bei den Füllfaktoren $\nu_{\min} = 4(N+1/2)$, während *single-crystal bilayer*-Graphen Minima bei den Füllfaktoren $\nu_{\min} = 4N$ ausprägt. Hierbei ist der Füllfaktor definiert als $\nu = nh/eB$, wobei n die Ladungsträgerkonzentration und B das Magnetfeld ist. [13, 30, 31] Die Ladungsträgerkonzentration n kann aus der Messung des Längswiderstandes bestimmt werden, indem der Widerstand R_{xx} über $1/B$ aufgetragen wird. Dabei treten die Minima im Widerstand mit einer konstanten Periode b_f auf. Es gilt dann:

$$n = \frac{e}{h} \cdot \frac{4}{b_f} \quad (2.14)$$

für die Ladungsträgerkonzentration.

2.2.2 Elektrischer Feld-Effekt

Die elektronischen Eigenschaften eines Materials durch Anlegen eines externen elektrischen Feldes zu kontrollieren, ist eine der wichtigsten Anwendungen heutiger elektronischer Bauteile. In vielen Fällen wird durch das Anlegen eines elektrischen Feldes die Ladungsträgerkonzentration in dem Halbleiter variiert und es werden so die elektrischen Eigenschaften verändert. Neben Halbleitern konnte dieser elektrische Feld-Effekt zum Beispiel in organischen Leitern und Kohlenstoffnanoröhrchen gezeigt werden.

In Metallen konnte bislang kein solcher elektrischer Feld-Effekt nachgewiesen werden, da die Abschirmungslänge kleiner als 1 nm ist. Solch dünne Metallschichten sind thermodynamisch instabil und meist nicht kontinuierlich. [7]

Graphen hingegen zeigt einen deutlichen elektrischen Feld-Effekt. In Ab-

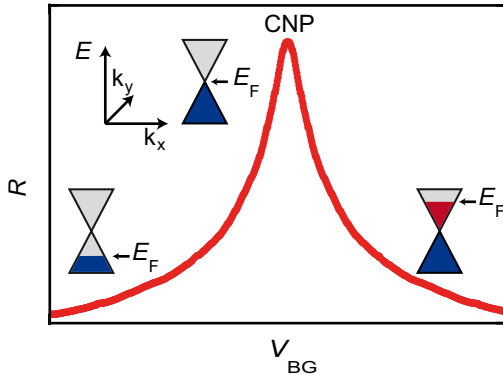


Abbildung 2.6: Dargestellt ist der Widerstand R gegen die Backgate-Spannung V_{BG} . Der Widerstand erreicht sein Maximum im Neutralitätspunkt (CNP). Die Zeichnungen veranschaulichen die Dispersionsrelation und die spannungsabhängige Verschiebung der Fermi-Energie E_F . In blau sind dabei Löcher und in rot Elektronen als Majoritätsträger abgebildet.

Abbildung 2.6 ist dieser Feld-Effekt dargestellt. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Fermi-Energie gegenüber der Bandstruktur verschoben, wie in Abbildung 2.6 durch die kleinen Schemazeichnungen illustriert ist. Somit ist es in Graphen möglich, die Majoritätsträger von Löchern zu Elektronen zu verändern. Der Punkt des Übergangs von Löchern zu Elektronen wird als Neutralitätspunkt oder *Charge Neutrality Point* (kurz *CNP*) bezeichnet. Die so induzierte Ladungsträgerkonzentration n lässt sich wie folgt bestimmen: [7]

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon \cdot V}{t \cdot e} \quad (2.15)$$

Darin ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ die Dielektrizitätskonstante des isolierenden Materials (in den hier gezeigten Messungen SiO_2

$\epsilon = 3,9$), V die angelegte Spannung und t die Dicke der isolierenden Schicht. Für die Beweglichkeit der Ladungsträger gilt:

$$\mu = \frac{1}{\rho en} = \frac{\sigma}{en} . \quad (2.16)$$

Darin ist ρ der spezifische Widerstand und σ die spezifische Leitfähigkeit.

Der elektrische Feld-Effekt ist eine der charakteristischen Eigenschaften von Graphen und stellt einen Hauptteil der in dieser Arbeit diskutierten Messungen dar. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an Graphen-Proben lässt sich die Fermi-Energie verschieben und somit direkt Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Probe nehmen.

2.2.3 Bandlücke

Für zweilagiges Graphen ergibt sich der folgende Hamilton-Operator: [32]

$$H_{\text{bilayer}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \begin{pmatrix} \Delta & (k_x - ik_y)^2 \\ (k_x + ik_y)^2 & \Delta \end{pmatrix} . \quad (2.17)$$

Für $\Delta = 0$ ergibt sich daraus eine quadratische Energie-Dispersion für zweilagiges Graphen: $E = \pm \hbar k^2 / 2m$. Diese ist in Abbildung 2.7 a) präsentiert. Es ist möglich in zweilagigem Graphen eine Lücke 2Δ zwischen dem Valenz-

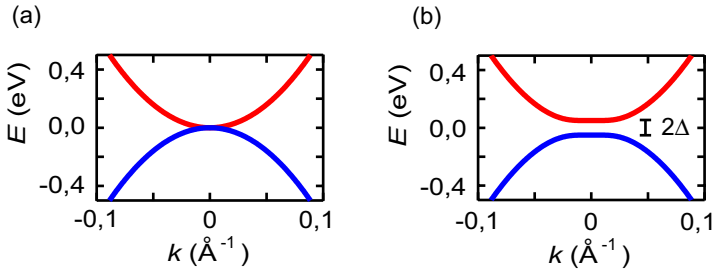


Abbildung 2.7: Dispersionsrelation für zweilagiges Graphen a) ohne und b) mit Bandlücke.

und dem Leitungsband zu öffnen. Dies kann zum Beispiel durch das Anlegen eines externen elektrischen Feldes [32] oder durch Dotierung [33] geschehen. In Abbildung 2.7 b) ist die entsprechende Dispersionsrelation mit

einer solchen Bandlücke gezeigt. Es wurde ebenfalls dargelegt, dass diese Bandlücke durch das Anlegen eines elektrischen Feldes verändert werden kann. In Referenz [34] wurde demonstriert, dass eine Bandlücke bis über 250 meV in zweilagigem Graphen durchgestimmt werden kann. Dort wurden ein Backgate und ein Topgate benutzt, um die Bandlücke zu öffnen. Wird eines der Gates auf eine bestimmte Spannung gelegt, kann dies die Bandlücke öffnen, während mithilfe der Spannung an dem anderen Gate der Feldeffekt gemessen wird. Der Widerstandswert am Neutralitätspunkt hängt dann davon ab, wie weit die Bandlücke geöffnet wird. In Referenz [32] wurde gezeigt, dass, wenn die beiden Gates stark asymmetrische Spannungen aufweisen, der Widerstand drastisch bis auf 100 M Ω steigt.

Für mehrlagige Graphen-Proben ist es ebenfalls möglich, eine Bandlücke zu öffnen. [22] Die inhomogene Verteilung von Ladungsträgern beeinflusst stark die Aufspaltung der Bänder. Allgemein gilt, je mehr Lagen, desto metallischer wird die Bandstruktur. So konnten Craciun *et al.* [35] an dreilagigem Graphen zeigen, dass dort sogar ein Überlapp der Bänder möglich und durchstimmbare ist. Für vierlagiges Graphen ist es hingegen zum Beispiel wiederum möglich, eine Lücke der Bänder zu erzeugen. [22] Je mehr Lagen eine Probe hat, desto komplizierter wird die Bandstruktur. [36]

2.2.4 Tunneln durch eine Barriere

In diesem Abschnitt werden einige Grundlagen zum Tunnelprozess vorgestellt. Bei dem Tunnel-Effekt handelt es sich um einen quantenmechanischen Prozess. Bewegt sich ein klassisches Teilchen auf eine Potenzialbarriere der Höhe ϕ_0 zu, so wird es an dieser reflektiert, wenn die Energie E des Teilchens kleiner ist als die der Barriere ($E < \phi_0$). Die Barriere kann klassisch nur überwunden werden, wenn seine Energie größer ist als die der Barriere ($E > \phi_0$). Wird ein solches System quantenmechanisch betrachtet, so besitzt ein Teilchen, auch wenn seine Energie kleiner ist als die einer endlichen Barriere, eine gewisse Wahrscheinlichkeit, diese zu durchdringen. In der Quantenmechanik werden Teilchen durch Wellenfunktionen ψ beschrieben, wodurch eine Aussage über ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit¹ möglich ist. Trifft diese Welle auf eine Barriere, wird ein Teil reflektiert und ein Teil tritt in die Barriere ein. Abbildung 2.8 stellt diese Situation

¹Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens an dem Ort x ist das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\psi|^2$.

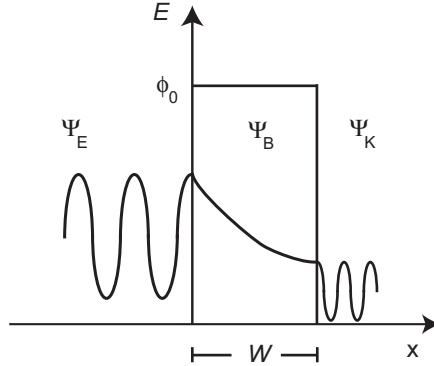


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Potenzialbarriere der Breite W und der Höhe ϕ_0 . ψ_E symbolisiert das Wellenpaket eines von links einfallenden Teilchens, ψ_B den Verlauf in der Barriere und ψ_K das transmittierte Teilchen im Kollektor.

dar. Hinter der Barriere gibt es eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Teilchen. Dieses Phänomen wird *Tunneln* genannt. In der hier vorliegenden Arbeit werden Tunnelprozesse in zweidimensionalen Systemen (Graphen) betrachtet. Um den in Abbildung 2.8 skizzierten Potenzialverlauf auf dieses System zu übertragen, muss sich die Barriere in y -Richtung, d. h. orthogonal zur Zeichenebene, unendlich ausgedehnt vorgestellt werden. Der Transport geschieht in x -Richtung durch das zweidimensionale System, welches hier also die Kontakte zu der Tunnelbarriere herstellt. Diese beiden Kontakte werden als Emittor und Kollektor bezeichnet. Der Transport durch eine solche Barriere wird durch den so genannten Transmissionskoeffizienten $T(E)$ beschrieben. Für $T(E)$ gilt nach Referenz [37] im Grenzfall einer sehr hohen und breiten Barriere:

$$T(E) \propto \exp\left(-2\sqrt{2m(\phi_0 - E)} \cdot \frac{W}{\hbar}\right) . \quad (2.18)$$

Demnach ist die Transmission exponentiell von der Breite W und der Potenzialhöhe ϕ_0 der Barriere abhängig. Der dann gemessene Tunnelstrom durch eine solche Barriere ist daher sehr sensibel auf die Ausmaße der Barriere.

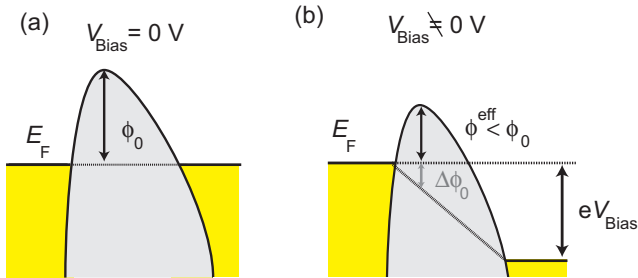


Abbildung 2.9: a) Dargestellt ist eine Barriere ohne Vorspannung, somit sind die Energie-Niveaus von Emitter und Kollektor gleich. b) Durch eine endliche Vorspannung werden die Niveaus gegeneinander verschoben. Eine solche Spannung V_{Bias} reduziert die effektive Höhe der Barriere auf ϕ^{eff} . Der relative Spannungsabfall $\Delta\phi_0(V_{\text{Bias}})$ am Scheitelpunkt der Barriere ist über den Hebelfaktor mit der Vorspannung verknüpft.

Die rechteckige Form einer Potenzialbarriere ist eine stark vereinfachte Darstellung. In den hier betrachteten zweidimensionalen Systemen ist eine andere Form der Tunnelbarriere anzunehmen. In Abbildung 2.9 ist eine solche Barrierenform dargestellt. Reale Tunnelbarrieren können asymmetrisch sein, wie in der Abbildung gezeigt. Dies führt dazu, dass der Transport abhängig vom Vorzeichen der Vorspannung V_{Bias} durch eine solche Barriere nicht symmetrisch stattfindet.

In Abbildung 2.9 a) ist der Zustand dargestellt, in dem die Vorspannung $V_{\text{Bias}} = 0 \text{ V}$ ist, das bedeutet, dass die Fermi-Energien von Emitter und Kollektor gleich sind. Um einen Stromtransport durch eine solche Barriere zu erhalten, müssen die Energie-Niveaus einen Unterschied $\Delta\phi_0$ aufweisen. Dies geschieht, indem von außen an den Emitter und den Kollektor eine Vorspannung V_{Bias} angelegt wird. Je nach Potenzialunterschied dieser Vorspannung werden die Energie-Niveaus des Emitters und des Kollektors gegeneinander verschoben, wie in b) dargestellt. Durch eine solche Vorspannung V_{Bias} wird auch die effektive Potenzialhöhe der Barriere ϕ^{eff} verglichen mit dem spannungsfreien Fall ϕ_0 um $\Delta\phi_0$ reduziert. Diese Änderung kann mittels des so genannten Hebelfaktors α bestimmt werden:

$$\Delta\phi_0(V_{\text{Bias}}) = \alpha eV_{\text{Bias}} \quad . \quad (2.19)$$

Für eine ideale, symmetrische Barriere beträgt der Hebelfaktor $\alpha = 0,5$. In realen Systemen ist er meist reduziert. Wie bereits erwähnt, führen asymmetrische Barrieren zu einem asymmetrischen Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Vorzeichen der Vorspannung. Somit ist es sinnvoll, zwei Hebelfaktoren α^+ für positive und α^- für negative Vorspannung einzuführen. [38]

In Abhängigkeit der Vorspannung V_{Bias} ergibt sich ein Strom, wie er in Abbildung 2.10 a) gezeigt ist. Dort sind drei verschiedene Bereiche in der

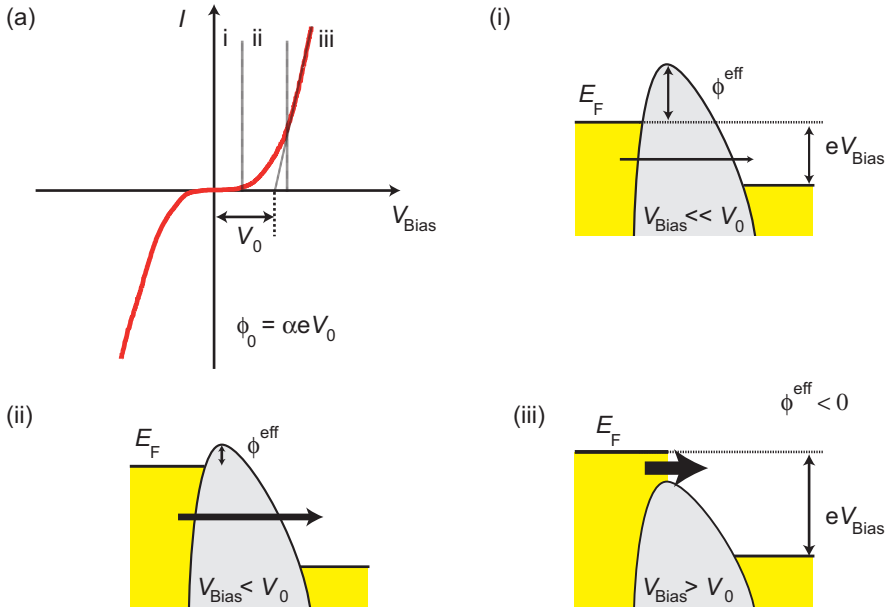


Abbildung 2.10: a) Dargestellt ist eine I - V -Kennlinie. Die Kennlinie besteht aus verschiedenen Bereichen. Die lineare Extrapolation des Bereiches iii) zu $I = 0$ A liefert V_0 . Gezeigt sind i) elastisches bzw. direktes Tunneln, ii) Verringerung des effektiven Potentials, iii) Transport über die Barriere bzw. thermionische Emission.

I - V -Kennlinie gekennzeichnet. Zu diesen drei Bereichen sind jeweils in i) bis iii) schematisch die jeweiligen Transportprozesse dargestellt. In dem Bereich i) handelt es sich um elastisches oder auch direktes Tunneln. Beim

elastischen Tunneln liegt eine sehr geringe Vorspannung V_{Bias} vor, Ladungsträger können die Barriere durchdringen, da im Emittor besetzte und im Kollektor unbesetzte Zustände vorhanden sind. Dies führt zu einem endlichen, sehr geringen Strom, der linear angenähert werden kann und von der Vorspannung V_{Bias} abhängt. Im Bereich ii) steigt der Strom durch die Barriere an. Wird das effektive Potenzial durch die steigende Vorspannung reduziert, steigt der Strom gemäß Gleichung 2.18 exponentiell an. Wird die Vorspannung weiter erhöht, sodass die Fermi-Energie des Emitters die Potenzialbarriere überschreitet, steigt der Strom linear an, wie in iii) dargestellt. Hierbei dominiert nicht mehr der Tunnelprozess als Transportmechanismus. In diesem Regime spricht man auch von thermionischer Emission.

Aus solchen I - V -Kennlinien kann die Höhe der Barriere ϕ_0 bestimmt werden. Dazu muss der Punkt bestimmt werden, an dem der Scheitelpunkt der Barriere unter das Energie-Niveau des Emitters fällt. Dies geschieht, indem der Bereich iii) linear extrapoliert wird. An dem Schnittpunkt mit der Spannungsachse, also bei $I = 0$, kann so V_0 bestimmt werden. Daraus ergibt sich dann die Barrierenhöhe für den spannungsfreien Fall

$$\phi_0^\pm = \alpha^\pm eV_0^\pm \quad (2.20)$$

für beide Seiten der Tunnelbarriere. Aus dem Mittelwert der beiden ergibt sich die mittlere Barrierenhöhe.

2.3 Fazit

In diesem Kapitel wurden theoretische Grundlagen erläutert. Zunächst wurde der strukturelle Aufbau von Graphit und Graphen dargestellt. Aus dem Aufbau des Gitters von Graphen folgen direkt die Besonderheiten in seinen Transporteigenschaften. Um den so genannten K -Punkt, in dem sich Valenz- und Leitungsband berühren, besitzt Graphen eine lineare Dispersionsrelation. Es wurde gezeigt, dass Graphen im Magnetotransport Besonderheiten aufweist. Die jeweiligen Landau-Niveaus sind vierfach entartet, zweifach auf Grund der Spin-Entartung und zweifach auf Grund der beiden Untergitter A und B. Anders als andere typische Halbleiter-Materialien besitzt Graphen ein Landau-Niveau bei $E = 0$. Dieses Niveau ist im Fall von einzelligem Graphen vierfach, im Fall von zweilagigem Graphen achtfach entartet.

Es ist möglich, in Graphen durch ein externes elektrisches Feld (Gate-Spannung) die Majoritätsladungsträgerkonzentration von Löchern und Elektronen einzustellen. In Graphen kann durch das Erzeugen von inhomogenen Ladungsträgerverteilungen eine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband erzeugt werden. Diese Lücke kann durch ein elektrisches Feld variiert werden.

Abschließend wurden einige grundlegende Begriffe bezüglich des quantenmechanischen Tunnel-Effektes dargelegt. Teilchen – in diesem Fall die Ladungsträger – können einen klassisch verbotenen Bereich durchqueren, hierbei wird davon gesprochen, dass die Barriere durchtunnelt wird. Es wurde auf asymmetrische Tunnelbarrieren eingegangen und der Hebelfaktor wurde als Konversions-Faktor zwischen Energie und Spannung eingeführt.

Kapitel 3

Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen zur Herstellung und Strukturierung von Graphen vorgestellt. Zunächst wird gezeigt, wie die einatomaren Kohlenstoffschichten auf einem Substrat abgeschieden werden. Im Anschluss daran werden das Substrat und die darin enthaltenen Ladungsfallen dokumentiert. Danach wird erläutert, wie der optische Kontrast ausgenutzt bzw. verbessert werden kann, um das Graphen auf dem Substrat zu erkennen. Dann wird beschrieben, wie solche Graphen-Proben kontaktiert und mittels Plasmaätzen strukturiert werden können. Zuletzt wird das so genannte Rasterkraftmikroskop und seine Modifikation zum Ultraschallkraftmikroskop vorgestellt.

3.1 Herstellung der Graphen-Proben

In diesem Abschnitt wird beschrieben, wie die in dieser Arbeit untersuchten Graphen-Proben hergestellt wurden. Dabei wird hier die *mikromechanische Exfoliation* (Abblättern) erläutert, wie sie insbesondere von der Gruppe von A. Geim *et al.* zur Herstellung solcher Proben etabliert worden ist. [39, 40] Auch andere Methoden zur Herstellung von Graphen-Proben sind möglich, wie z.B. das epitaktische Wachstum von Graphen aus Siliziumcarbit (siehe zum Beispiel [41]) oder das Wachsen und Ablösen auf Kupferfolie [42]. Wie in Kapitel 3.3 deutlich werden wird, ist die Wahl des Substrates, auf dem die Graphen-Probe erzeugt werden soll, wichtig in Bezug auf den optischen Kontrast. In der hier vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Silizium-Substrate untersucht. Die in diesem Kapitel beschriebene Methode zur Herstellung der Proben lässt sich auf alle verwendeten Substrate anwenden.

Das Ziel ist es, elektrischen Kontakt mit einer Monolage Kohlenstoff zu erzeugen. Dazu werden zunächst auf dem Substrat, welches mit einer Sili-

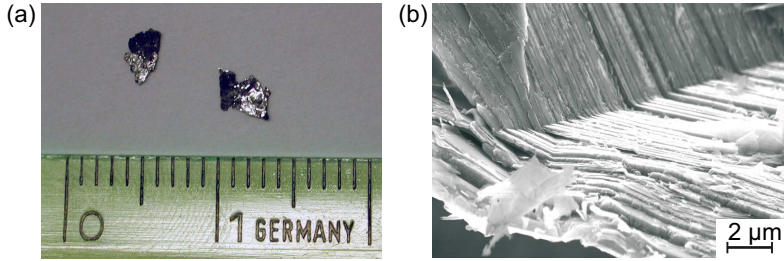


Abbildung 3.1: a) Hier sind zwei Naturgraphit-Flocken neben einem Lineal dargestellt. b) Aufnahme einer Graphit-Flocke mit dem Rasterlektronenmikroskop. Deutlich zu erkennen ist der geschichtete Aufbau des Graphits.

ziumdioxidschicht abschließt, Markierungen aufgebracht, um so später eine Orientierung zu haben, an welcher Stelle sich das zu untersuchende Material befindet.

Nachdem sich Marker auf der Probe befinden, wird diese mit Aceton und Isopropanol gereinigt. Dann wird ein Streifen transparentes, einseitiges Klebeband (von der Firma Tesa oder Scotch) in der Länge von 10 bis 15 cm abgeschnitten. Auf diesen Streifen wird ein Stück Graphit (siehe Abbildung 3.1) aufgebracht. In dieser Arbeit wird natürliches Graphit [43] benutzt, in anderen Arbeiten in Zusammenhang mit micromechanischer Exfoliation werden beispielsweise so genanntes Kish-Graphit (Toshiba Ceramic Co.) [44] oder HOPG [45] verwendet. Der Klebestreifen wird nun geknickt, sodass die Graphit-Flocke von beiden Seiten berührt wird. Nach dem langsamen Auseinanderziehen des Klebestreifen wird er wieder (in einem anderen Winkel) zusammengedrückt. Diese Prozedur wird mehrfach wiederholt, sodass der Klebestreifen letztendlich so aussieht wie in Abbildung 3.2. Durch dieses Verfahren werden die einzelnen Lagen, aus denen Graphit aufgebaut ist, getrennt. Die Schichtstruktur von Graphit ist deutlich in der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 3.1 b) zu erkennen. Nun wird der Klebestreifen auf das Siliziumsubstrat gedrückt und ca. 10 Minuten mit einer Plastikpinzette vorsichtig darüber gestrichen. Sodann wird das Klebeband langsam (innerhalb von einer Minute) von dem Substrat abgezogen. Danach wird die Probe in ein optisches Mikroskop eingebracht und passende Graphen-Proben werden identifiziert. Ist



Abbildung 3.2: *Fotografie eines Streifens Scotch-Klebeband mit darauf verteilten Graphit bzw. Graphen-Flocken, nachdem das Klebeband mehrfach gefaltet und abgezogen worden ist.*

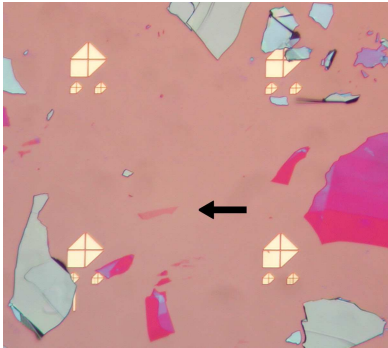


Abbildung 3.3: *Fotografie, aufgenommen durch ein Mikroskop. Es sind vier große und mehrere kleine Marker zu erkennen, die zur Orientierung dienen. Verschieden dicke Kohlenstoff-Ablagerungen sind zu erkennen. Der Pfeil markiert eine Graphen-Probe, die aus zwei Atomlagen Kohlenstoff besteht.*

ein passendes Stück gefunden, wird es unter Verwendung von Elektronenstrahlolithographie kontaktiert.

In Abbildung 3.3 ist eine Fotografie einer so hergestellten Probe gezeigt. Es sind verschiedene Graphit-Stücke zu erkennen. Der Pfeil zeigt auf eine Graphen-Probe. In dem Bild sind vier große und mehrere kleine Gold-Marker zu erkennen, die im nächsten Schritt benutzt werden, um sich zu orientieren und die Probe entweder zu kontaktieren oder mittels Sauerstoffplasma zu strukturieren und dann zu kontaktieren. Die in dieser Arbeit verwendeten Namen der jeweils untersuchten Proben ergeben sich wie folgt: Dicke des SiO_2 -Substrates, eine fortlaufende Nummer und ein Buchstabe als Kennzeichnung des Abschnittes, in dem sich die Probe auf dem Substrat befindet. Somit ergibt sich zum Beispiel die Bezeichnung P265-01-A bzw. P26501A für eine Probe auf einem Substrat mit 265 nm SiO_2 im Abschnitt A.

Bei all diesen Herstellungsschritten wird die Probe immer wieder

PMMA ausgesetzt. Trotz des Reinigens mit Aceton verbleiben immer PMMA-Reste auf der Probe (siehe Anhang 3.4). [46] Solche Rückstände dotieren die Proben. Um sie weitgehend zu entfernen, kann die fertige Probe erhitzt werden. In dieser Arbeit wird ähnlich zu dem von Neubeck *et al.* [47] beschriebenen Verfahren vorgegangen. Dort wird die Probe für vier Stunden auf $T = 250^\circ\text{C}$ in einer Wasserstoff/Argon-Atmosphäre erhitzt. Ob und wie die jeweiligen Proben in dieser Arbeit erhitzt worden sind, wird direkt in den entsprechenden Kapiteln bezüglich der Messungen erwähnt. Den Einfluss auf den Feldeffekt eines solchen Erhitzens in Formiergas zeigt die Abbildung 3.4. Zunächst wurde die schwarze Kurve bei $T = 1,4\text{ K}$ aufge-

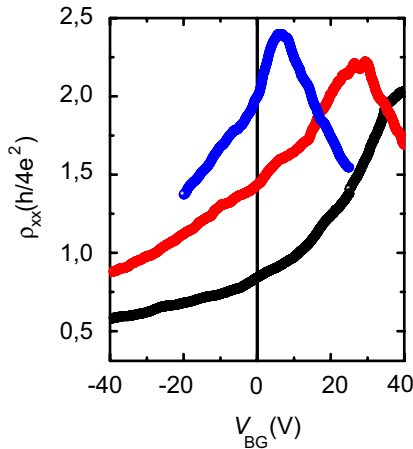


Abbildung 3.4: Bei $T = 1,4\text{ K}$ gemessener Feld-Effekt. Die schwarze Kurve ist die erste Messung, bevor die Probe in Formiergas erhitzt worden ist. Die beiden anderen Kurven zeigen den Feld-Effekt, nachdem die Probe (P26503E) jeweils in Formiergas bei 120° C für 150 min ausgeheizt worden ist.

nommen. Nachdem die Probe unter Formiergas erhitzt worden ist, wurde die rote Kurve und nach weiterem Erhitzen die blaue Kurve aufgenommen. So wurde der Neutralitätspunkt näher zu $V_{\text{BG}} = 0\text{ V}$ verschoben, da Rückstände, die die Graphen-Probe dotieren, verringert worden sind.

3.2 Ladungsfallen im Substrat

Die Graphen-Proben, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden – wie in Abschnitt 3.1 beschrieben - auf einem Silizium/Siliziumdioxid-Substrat hergestellt. Es wurden verschiedene Substrate verwendet, die von unterschiedlichen Herstellern stammen. Die Substrate eines Herstellers weisen Ladungsfallen (engl.: *charge traps*) auf.

Da in der vorliegenden Arbeit Graphen benutzt worden ist, um diese Ladungsfallen genauer zu untersuchen, werden in diesem Abschnitt einige Grundlagen zum Thema Ladungsfallen erläutert. Verschiedene bekannte Arten von Ladungsfallen werden dargestellt.

Der Großteil (engl.: *Bulk*) des Substrates besteht aus dotiertem Silizium. Die verschiedenen Substrate unterscheiden sich dabei in Art der Dotierung und der Dotierkonzentration. Es wurden drei Substrate verwendet: Substrat A ist p-artig dotiert, Substrat C ist n-Typ (P) und beide haben einen Widerstand von 0,8 - 1,2 Ωcm und Substrat B ist n-Typ (As) und hat einen Widerstand von 0,001 - 0,005 Ωcm . Die Substrate A und C sind jeweils von einem Hersteller. Auf diesen Silizium-Materialien wurde dann jeweils durch feuchte Oxidation Siliziumdioxid erzeugt. Dabei wird das Silizium-Material in einer Kammer auf 900 °C bis 1200 °C erhitzt. In diese Kammer wird zusätzlich Wasserdampf H_2O eingelassen. So entsteht an der Oberfläche des Silizium eine Schicht SiO_2 . Die Dicke dieser Schicht unterscheidet sich: Substrat A besitzt eine SiO_2 -Schicht von 265 nm, Substrat B 330 nm und Substrat C 300 nm. Tabelle 3.1 am Ende dieses Abschnittes fasst die Eigenschaften der Substrate noch einmal zusammen.

Das Verfahren zur Herstellung der SiO_2 -Schicht basiert auf der thermischen Oxidation, ein anderes Verfahren der thermischen Oxidation ist die trockene Oxidation, bei der lediglich gasförmiger Sauerstoff zu dem Silizium bei einer Temperatur von 800 °C bis 1200 °C addiert wird. Dieses Verfahren wird hier nicht benutzt und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

Je nach Art der gewählten Parameter bei der Oxidation können Ladungsfallen entstehen. Dabei werden folgende Arten von Ladungsfallen unterschieden [48]: eingeschlossene Zwischenschichtladungen (engl.: *interface trapped charge*), fixierte Oxidladungen (engl.: *fixed oxide charge*), eingeschlossene Oxidladungen (engl.: *oxide trapped charge*) und bewegliche ionische Ladungen (engl.: *mobile ionic charge*). In Abbildung 3.5 sind die Orte und Bezeichnungen der Ladungsfallen noch einmal schematisch illustriert.

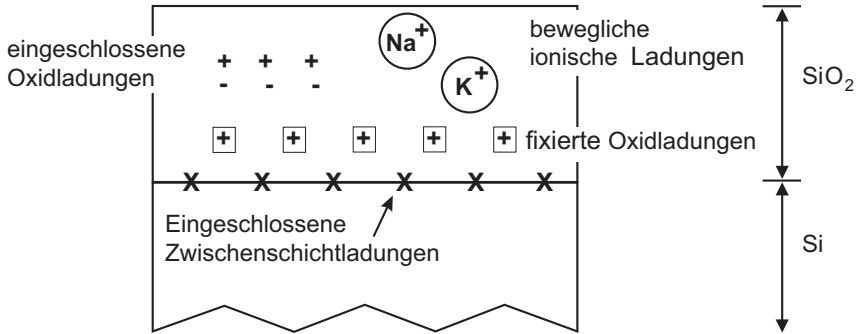


Abbildung 3.5: Namen und Orte der jeweiligen Ladungsfallen in thermisch oxidiertem Silizium.

Die jeweiligen Ladungsfallen haben verschiedene Ursachen [48, 49]:

Bei fixierten Oxidladungen handelt es sich um positive Ladungen, die hauptsächlich auf Grund von Strukturdefekten (ionisiertes Silizium) in der Oxidschicht in einem Abstand von weniger als 3 nm von dem Silizium/Siliziumdioxid-Übergang entstehen. Fixierte Oxidladungen können über einen großen Potenzialbereich nicht ge- und entladen werden. Die Dichte dieser Ladungen hängt von den Bedingungen während des Oxidationsprozesses ab. Wichtige Faktoren in diesem Zusammenhang sind Umgebungsbedingungen und die Temperatur während der Oxidation, die Abkühlbedingungen, sowie die Orientierung des Siliziums.

Bewegliche ionische Ladungen sind ionische Verunreinigungen wie zum Beispiel durch die positiven Ionen von Lithium, Natrium, Kalium oder möglicherweise Wasserstoff. Bei hohen Temperaturen oder starken elektrischen Feldern können sich diese Ionen in der Oxidschicht bewegen und so das elektrische Feld zwischen dem *Bulk*-Silizium und der SiO₂-Oberfläche beeinflussen.

Eingeschlossene Zwischenschichtladungen können positive oder negative Ladungen sein, die durch strukturelle Defekte, welche während der Oxidation entstehen, metallische Verunreinigungen oder andere Defekte, die durch Strahlung oder durch andere Bindungen brechende Effekte verursacht werden können. Diese Ladungen befinden sich am Übergang zwischen Silizium und Siliziumdioxid. Diese Ladungsfallen stehen in elektrischem Kontakt

mit dem Silizium-Material, weshalb diese Ladungsfallen schnell geladen und entladen werden können.

Eingeschlossene Oxidladungen: Können positiv oder negativ sein, sie bilden sich durch Defekte im Siliziumdioxid und werden zum Beispiel durch Strahlung oder durch das Bombardement mit hochenergetischen Elektronen hervorgerufen.

Diese Ladungsfallen unterscheiden sich somit in einigen Faktoren, wie zum Beispiel der Ort, an dem sie auftreten, ihre Entstehung bzw. Ursache und die Fähigkeit ge- und entladen zu werden. So können eingeschlossene Zwischenschichtladungen durch den direkten Kontakt zum *Bulk*-Silizium schnell umgeladen werden, während sich bewegliche ionische Ladungen auf Grund eines externen elektrischen Feldes – verglichen damit – langsam durch das Oxid bewegen.

Zur Bestimmung der Art und Konzentration der Ladungsfallen wird auf dem Siliziumdioxid ein metallischer Kontakt aufgebracht und eine Spannung zwischen diesem Kontakt und dem Silizium angelegt. Zu einer Gleichspannung wird eine Wechsellspannung zwischen dem Metallkontakt und dem Silizium angelegt, um so die Kapazität des Systems in Abhängigkeit von der Gatespannung zu bestimmen. Über solche *C-V*-Messungen (Kapazität-Spannungsmessungen) konnte der Hersteller der Substrate A und C bestimmen, dass in Substrat A bei Raumtemperatur $9,04 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ bewegliche ionische Ladungen und $2,5 \cdot 10^{13} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ eingeschlossene Zwischenschichtladungen vorhanden sind. In Substrat C befinden sich $1,05 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ bewegliche ionische Ladungen und $1,6 \cdot 10^{14} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ eingeschlossene Zwischenladungen. Über andere Ladungsfallen wurde keine Aussage vom Hersteller gemacht. In Substrat B konnten keine Ladungen nachgewiesen werden. Tabelle 3.1 fasst diese Eigenschaften zusammen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Graphen-Proben werden auf diese Substrate aufgebracht. Dann befindet sich das Graphen auf der isolierenden SiO_2 -Oberfläche. Daher ist es möglich, ein elektrisches Feld auf das Graphen wirken zu lassen, indem an dem *Bulk*-Silizium eine Spannung relativ zum Graphen angelegt wird. Hierbei handelt es sich um die so genannte Backgate-Spannung, durch welche die Fermi-Energie im Graphen verschoben werden kann. [7]. Eine andere Möglichkeit ist es, über der Probe ein so genanntes Topgate [50, 51] anzubringen, um so Einfluss auf die Probe zu nehmen. Auch seitlich angeordnete so genannte Sidegates [52] wurden hergestellt, um Graphen zu beeinflussen.

Substrat	Typ	spez. Widerstand ($\Omega \text{ cm}$)	Oxid- dicke (nm)	Dichte der ionischen, beweglichen Oxidladungen (cm^{-2})	Grenzflächen- zustandsdichte ($\text{eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)
A	p	0,8 -1,2	265	$9,04 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{13}$
B	n	0,001 - 0,005	330	–	–
C	n	0,8 -1,2	300	$1,05 \cdot 10^{15}$	$1,6 \cdot 10^{14}$

Tabelle 3.1: Übersicht über die verwendeten Substrate

In Ladungsfallen im Substrat können sich Ladungen sammeln bzw. verarmen und Umladungen stattfinden, oder Ladungen können sich – wie im Falle von beweglichen ionischen Ladungen – im Oxid bewegen. In diesem Abschnitt wurde eine kurze Übersicht gegeben, wie solche Ladungsfallen heißen und wo sie sich befinden können. Eine Veränderung der Ladung zwischen *Bulk*-Silizium (Backgate) und der Graphen-Probe wird die Fermi-Energie im Graphen direkt beeinflussen und so in einer Widerstandsmessung der Probe deutlich werden. Ladungsfallen in der Nähe der Graphen-Proben können somit als ein zusätzliches Gate gesehen werden, das durch sein spezielles elektrisches Feld die Probe beeinflusst. Geladene Zustände in Form von Ladungsfallen zwischen *Bulk* und Probe können demnach auch die angelegte Backgate-Spannung abschirmen bzw. das effektiv an der Probe anliegende elektrische Feld verändern.

3.3 Optisches Auffinden von Graphen

Wird auf einem Substrat abgeschiedenes Graphen mit einem optischen Mikroskop betrachtet, kommt es zur Interferenz verschiedener Lichtstrahlen. Zum einen kann das Licht auf das schiere Substrat treffen, zum anderen auf das Graphen. An den verschiedenen Grenzschichten kann das Licht gebrochen und reflektiert werden. Die prinzipielle Anordnung ist in der Skizze in Abbildung 3.6 dargestellt.

All die verschiedenen Lichtstrahlen werden vom Auge durch das Mikroskop beobachtet. Nach Blake *et al.* [53] gilt für die Intensität des Lichtes

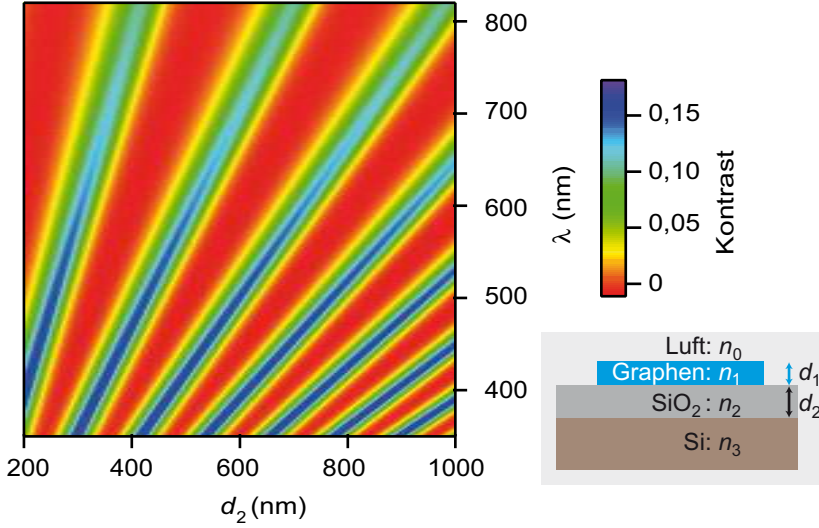


Abbildung 3.6: Berechneter Kontrast für eine einzelne Kohlenstofflage auf einer SiO_2 -Oberfläche in Abhängigkeit der eingestrahelten Wellenlänge und der Dicke der SiO_2 -Schicht. Schematische Darstellung der Anordnung.

Folgendes:

$$I(\eta_1) = \left| \left(r_1 e^{i(\xi_1 + \xi_2)} + r_2 e^{i(\xi_1 - \xi_2)} + r_3 e^{-i(\xi_1 + \xi_2)} + r_1 r_2 r_3 e^{i(\xi_1 - \xi_2)} \right) \times \left(e^{i(\xi_1 + \xi_2)} + r_1 r_2 e^{-i(\xi_1 - \xi_2)} + r_1 r_3 e^{-i(\xi_1 + \xi_2)} + r_2 r_3 e^{i(\xi_1 - \xi_2)} \right)^{-1} \right|^2,$$

worin

$$r_1 = \frac{\eta_0 - \eta_1}{\eta_0 + \eta_1}, \quad r_2 = \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 \eta_2}, \quad r_3 = \frac{\eta_2 - \eta_3}{\eta_2 + \eta_3}$$

die jeweils relativen Brechungsindizes und

$$\xi_1 = 2\pi\eta_1 \frac{d_1}{\lambda}, \quad \xi_2 = 2\pi\eta_2 \frac{d_2}{\lambda}$$

die Phasenverschiebungen gemäß der Veränderung der optischen Weglänge sind. Hierin sind λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes, d_1 die Dicke des Graphens mit dem Brechungsindex $\eta_1 \approx 2,6 - 1,3i$, d_2 die Dicke des SiO_2 mit dem Brechungsindex $\eta_2(\lambda = 400 \text{ nm}) \approx 1,47$, $\eta_3(\lambda = 400 \text{ nm}) \approx 5,6 - 0,4i$ der Brechungsindex des *Bulk*-Siliziums, η_0 der Brechungsindex von Luft. Für die exakte Berechnung wurden die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindizes gemäß Referenz [54] verwendet. Der Kontrast C ist definiert als relative Intensität des reflektierten Lichtes in der Gegenwart ($\eta_1 \neq 1$) und Abwesenheit ($\eta_1 = \eta_0 = 1$) von Graphen auf der SiO_2 -Oberfläche:

$$C = \frac{I(\eta_1 = 1) - I(\eta_1)}{I(\eta_1 = 1)} \quad . \quad (3.1)$$

Dieser Kontrast ist für einzelliges Graphen in Abbildung 3.6 in Abhängigkeit der Dicke der SiO_2 -Schichtdicke und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass für bestimmte Wellenlängen und bestimmte Dicken der Siliziumdioxid-Schicht auf dem Substrat Maxima im Kontrast auftreten. Durch die passende Wahl des eingestrahnten Lichtes und der Substratdicke ist es also möglich, den Kontrast für das menschliche Auge für einzelne atomar dünne Lagen Kohlenstoff zu erhöhen. Ähnliches gilt dementsprechend für zwei, drei und mehr Lagen. Um die Wellenlänge der Lichtquelle in dem benutzten Mikroskop zu variieren, wurden verschiedene Bandpassfilter in den Lichtweg eingesetzt, um so nur bestimmte Wellenlängenbereiche auf die Graphen-Probe treffen zu lassen.

In Abbildung 3.7 ist ein Beispiel für den Einsatz von verschiedenen Bandpassfiltern gezeigt. Während bei grünem Licht auf dem 300 nm SiO_2 -Substrat ein guter Kontrast vorhanden ist, ist bei rotem Licht nahezu kein Kontrast der Graphen-Probe zu erkennen. Für 330 nm SiO_2 -Substrat hingegen liefert eben dieser Filter einen besseren Kontrast. So kann bereits ohne genaue Analyse des optischen Signals eine Vorauswahl der weiter zu untersuchenden Proben getroffen werden. In der Arbeit von Blake *et al.* [53] wurde experimentell gezeigt, dass die Dicke von Graphen auf einem Si/SiO_2 -Substrat unterschieden werden kann, indem der optische Kontrast zwischen Graphen und Substrat gemessen wird. Der Kontrast hängt von der Dicke der SiO_2 -Schicht und dem eingestrahnten Licht ab. Der beste Kontrast wird für grünes Licht und bei einer SiO_2 -Schicht von 300 nm erreicht.

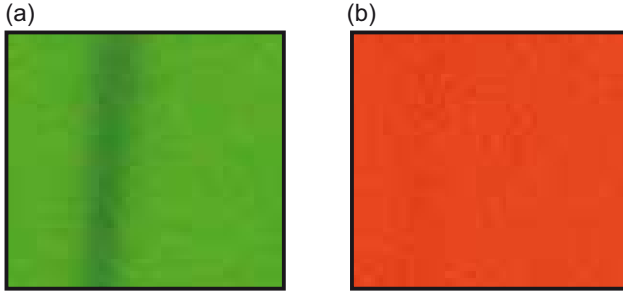


Abbildung 3.7: Derselbe Bildausschnitt mit zwei verschiedenen Bandpassfiltern. a) Hier ist eine Fotografie einer Probe durch einen Bandpassfilter der Wellenlänge $565 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Auf dem 300 nm dickem Substrat ist Graphen zu erkennen. b) Derselbe Bildausschnitt mit Licht der Wellenlänge $635 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. Wie zu erwarten ist, kann kaum ein Kontrast auf diesem Substrat mit dieser Wellenlänge ausgemacht werden.

Eine andere Möglichkeit, die Anzahl der Lagen der hier untersuchten Proben abzuschätzen, ist die folgende: Es wurden mit einer an einem Mikroskop montierten Digitalkamera Aufnahmen gemacht. Das digitale Signal besitzt drei Farbkanäle (rot, grün und blau; RGB), die somit jeweils einem gewissen Wellenlängenbereich entsprechen¹. Um die Dicke einer Graphen-Probe abzuschätzen, wird die Grünkomponente des RGB-Signals betrachtet. Dabei wird die Position der Grünkomponente der Graphen-Probe (G_f) mit der des Substrats (G_S) verglichen. Dies wird im Englischen als *relative green shift* (RGS) bezeichnet und ist wie folgt definiert [32, 35]:

$$\text{RGS} := \frac{G_S - G_f}{G_S} \quad (3.2)$$

Die Anzahl der verschiedenen Lagen ergibt sich als ganzzahliges Vielfaches i eines Faktors M_{RGS} , es gilt $\text{RGS} = i \cdot M_{\text{RGS}}$, für einzelne Lagen ist $i = 1$, für zwei Lagen ist $i = 2$ und so weiter. Das relative Verhältnis der Grünkomponenten (RGS) wird in der Näherung für wenige Lagen direkt durch die Anzahl der Lagen i bestimmt. Der Wert von M_{RGS} hängt von vielen Einflüssen ab, wie zum Beispiel der eingestrahelten Wellenlänge des Lichtes,

¹Mit dem hier verwendeten Aufbau ist eine exakte Zuordnung zu der entsprechenden Wellenlänge nicht möglich.

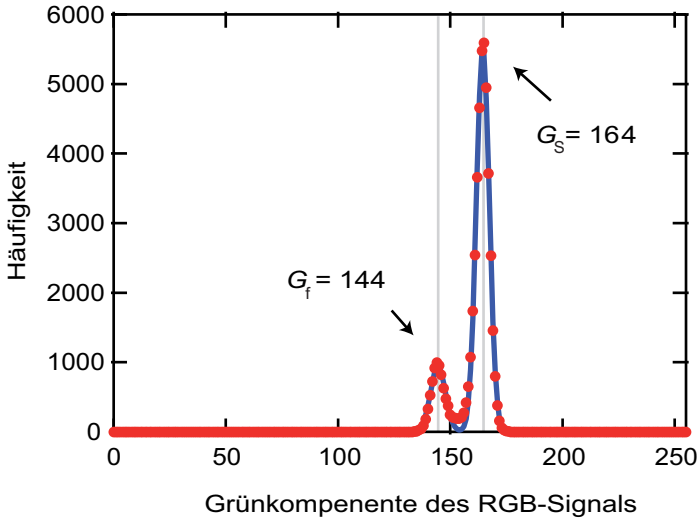


Abbildung 3.8: Die Punkte sind die jeweilige Häufigkeit des Grünanteils des RGB-Signals. Die blaue Linie stellt einen Fit zu diesen Punkten da. Deutlich zu erkennen sind zwei Peaks. Das Verhältnis der Positionen dieser beiden Peaks in dem Histogramm legt nahe, dass es sich bei der Probe P26503E um zweilagiges Graphen handelt: $RGS = 2 \cdot 0,061$.

dem Substrat, der Kamera usw. In den hier gemachten Beobachtungen befindet sich der Wert M_{RGS} zwischen 0,061 und 0,066 (siehe Tabelle 3.2). Von einem ähnlichen Wert berichten M. F. Cracium *et al.* [35], während J. B. Oostinga *et al.* [32] einen höheren Wert bei etwa 0,08 beobachten.

Um zu erläutern, wie im Einzelnen der Wert für RGS bestimmt wurde, ist in Abbildung 3.8 das gemessene Histogramm der Probe P26503E für einen Bildausschnitt dargestellt. In der Häufigkeitsverteilung der Farbkomponente des Grünanteils aus dem RGB-Signal sind deutlich zwei Peaks zu erkennen. Hier wird also die Anzahl von Pixeln ermittelt, die einen bestimmten Grünanteil besitzen. Die absolute Häufigkeit hängt somit von der Wahl des Bildausschnittes ab, die Position des Peaks bleibt davon unbeeinflusst. Die Interferenz-Maxima treten jeweils bei unterschiedlichen Farbanteilen bzw. Wellenlängen auf, abhängig davon, ob das Licht mit dem Graphen wechsel-

wirkt oder nicht. Der relative Abstand der Maxima hängt von der Anzahl der Lagen des Graphens ab. Die relative Differenz der Positionen der Peaks in Abbildung 3.8 ergibt $RGS = (164 - 144)/164 = 2 \cdot 0,061$, also $i = 2$ und $M_{RGS} = 0,061$. Dies spricht demnach für eine doppelagige Graphen-Probe.

Um dieses Ergebnis zu verifizieren, wurden einige Proben mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht, damit eine weitere Höheninformation zu erhalten ist. Der Abstand zwischen zwei Lagen Graphen beträgt 0,34 nm. Die genaue Bestimmung der Höhe einzelner Graphen-Lagen auf einem Substrat mit dem AFM ist nicht ganz einfach. So haben Nemes-Incze *et al.* [55] in Vergleichsmessungen von Raman-Spektroskopie und AFM-Untersuchungen gezeigt, dass die Höhe von einzelnen Graphen-Lagen im AFM-Höhenprofil bis 1,7 nm erscheint, was ein vergleichsweise großer Fehler ist (bezogen auf 0,34 nm). Als Grund hierfür wird insbesondere die Wahl der Parameter während der Messung mit dem AFM angegeben. Hinzu kommt, dass sich leicht Wasser aus der umgebenden Luft auf der Probe ablagern kann, was ebenfalls zu einem Fehler im Höhenprofil bei der AFM-Messung führt. [7] Die Höhenmessung durch das Rasterkraftmikroskop kann also lediglich eine obere Grenze bezüglich der Anzahl der Lagen der Graphen-Proben geben.

Für die Probe P26503E, deren Histogramm in Abbildung 3.8 gezeigt worden ist, ergibt sich eine Höhe von 1,2 nm aus der AFM-Untersuchung. Dies legt eine obere Grenze von drei Lagen für die Probe fest. Zusammen mit dem RGS-Wert spricht dies dafür, dass die Probe aus zwei Lagen besteht.

Probe	RGS	AFM	Anzahl der Lagen
P26503E	$2 \cdot 0,061$	1,2 nm	2
P26508D	$2 \cdot 0,066$		2
P30022A	$3 \cdot 0,064$	1,4 nm	3
P30022D	$6 \cdot 0,063$	2,2 nm	6
P30022H	$3 \cdot 0,066$	1,2 nm	3

Tabelle 3.2: Hier sind einige Beispiele von Proben aufgelistet, die im späteren Verlauf dieser Arbeit diskutiert werden. Es sind die Ergebnisse des *relative green shift* (RGS), die Höheninformation aus dem AFM und die sich daraus ergebende Anzahl an Lagen aufgeführt.

In Tabelle 3.2 sind einige Proben, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit besprochen werden, dargestellt. Dabei werden die gefundenen RGS-Werte

und die durch das AFM gefundene Höhe verglichen. Bei einigen der Proben wurden zusätzlich durch Magnetotransportmessungen die passenden Parameter gefunden, die die Anzahl der Lagen bestätigen. Die Bestimmung des RGS-Wertes kann demnach benutzt werden, um die Anzahl der Lagen des Graphens abzuschätzen.

3.4 Rasterlektronenmikroskop

Das Rasterlektronenmikroskop wird in dieser Arbeit hauptsächlich dazu eingesetzt, Marker zur Orientierung auf die Proben zu bringen, Muster für die Strukturierung mittels Sauerstoff-Plasma-Ätzen zu erstellen und die Proben zu kontaktieren. Hierbei handelt es sich weitgehend um Standardverfahren, die hier zur Vollständigkeit kurz dargestellt werden sollen. Eines der wesentlichen Probleme beim Erzeugen der ersten Graphen-Proben überhaupt war es, die Lithographie exakt anhand der Marker auszurichten. Dazu waren einige Versuche in Bezug auf die richtige Wahl und Anordnung der Marker notwendig. Des Weiteren gestaltete es sich anfangs als schwierig, die optischen Aufnahmen von Graphen-Proben in die zur Lithographie benutzte Software einzuarbeiten und eine exakte Ausrichtung der gewünschten Strukturen relativ zu den auf dem Substrat verteilten Graphen-Proben zu schaffen. In diesem Abschnitt soll nun die Art der Herstellung vorgestellt werden, die sich letztendlich als erfolgreich herausgestellt hat.

Lithographie

Zunächst wird das Graphen auf das SiO_2 -Substrat aufgebracht und eine geeignete Probe gefunden. Dies kann zum Beispiel mittels eines optischen Mikroskops geschehen, was gewöhnlich schneller geht, als beispielsweise mit dem Rasterkraftmikroskop und anhand des optischen Bildes ist es auch einfach möglich, die in Frage kommenden Proben auszusuchen. Es wurden auch Proben mit dem Rasterkraftmikroskop gesucht und anschließend kontaktiert, ohne optisch untersucht worden zu sein. Dieses Verfahren ist aber wesentlich zeitaufwendiger. Wenn eine entsprechende Graphen-Schicht gefunden worden ist, wird wie – in Abbildung 3.9 a) dargestellt – ein Lacksystem aufgebracht. Dabei handelt es sich um PMMA (Polymethylmethacrylat). Dieser Lack hat die Eigenschaft, dass er durch das Bestrahlen mit Elektronen chemisch verändert wird (Ab-

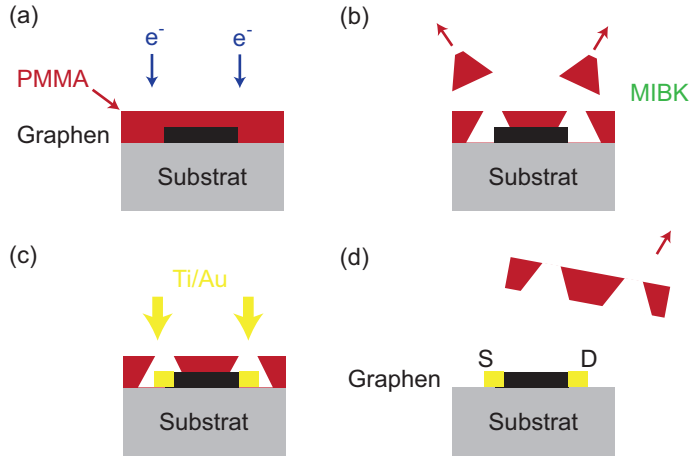


Abbildung 3.9: *Schema zur Elektronenstrahlolithographie.*

bildung 3.9 a)) und so durch Entwickler wie MIBK (Methylisobutylketon) leicht entfernt werden kann (Abbildung 3.9 b). In einer Aufdampfanlage werden dann Metalle wie Titan oder Chrom (als Haftvermittler) und Gold aufgebracht, die die elektrische Kontaktierung ermöglichen (Abbildung 3.9 c). Der restliche Lack kann dann durch Lösungsmittel wie Aceton entfernt werden (Abbildung 3.9 d). Übrig bleibt eine kontaktierte Graphenprobe, die nun mit Drähten versehen werden kann, mittels derer dann ein Strom durch die Probe getrieben werden kann. Die Kontakte, mit denen dies geschieht, werden als *Source* (englisch für Quelle) und *Drain* (englisch für Senke) bezeichnet.

Um Strukturen wie eine rechteckige Hall-Bar-Geometrie in den Graphenproben zu erzeugen, kann ähnlich verfahren werden. Die Schritte a) und b) werden in der Art durchgeführt, dass der Elektronenstrahl so moduliert wird, dass in dem Lack nicht die Struktur von Kontakten, sondern die gewünschte Form, die in dem Graphen erzeugt werden soll, geschrieben wird. Dies ist einer der großen Vorteile der Elektronenstrahlolithographie. Es ist auf relativ einfache Weise möglich, beliebige Strukturen zu erzeugen: Es gibt keine feste Maske. Wenn nun in dem Lack auf dem Graphen eine Struktur geschrieben und der so veränderte Lack entwickelt worden ist, wird

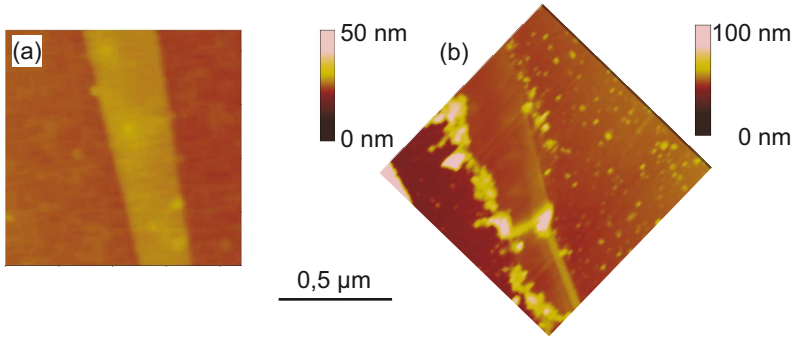


Abbildung 3.10: a) Hier ist eine AFM-Aufnahme einer Probe gezeigt, bevor sie mit PMMA beschichtet worden ist. b) Dieselbe Probe, nachdem sie drei Mal mit PMMA belackt und die zuvor beschriebenen Prozessierungsschritte durchgeführt worden sind. Nach dem Prozessieren verbleiben immer PMMA-Reste auf der Probe.

die Probe in einen Plasmaverascher gebracht, in dem bei einer Leistung von 100 Watt ein Sauerstoffplasma erzeugt wird. Dieses greift dann die frei liegenden Graphen-Bereiche an, die so entfernt werden. Zurück bleibt die gewünschte Struktur in dem Kohlenstoff. Der übrige Lack kann dann mit Aceton entfernt werden und die Elektronenstrahlolithographie wird wieder von Schritt a) an durchgeführt, um Kontakte an das so behandelte System anzubringen. Es hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist, zuerst eine Struktur in dem Graphen und dann die elektrischen Kontakte zu erzeugen, da die Kontakte die Reaktivität des Plasmas zu beeinflussen scheinen.

PMMA

Wie im vorangegangenen Abschnitt 3.4 beschrieben, beinhalten die Prozessschritte zum Herstellen von kontaktierten Graphen-Proben die Benutzung von PMMA-Lack. Dort wurde beschrieben, dass dieser Lack von der Probe mittels Aceton entfernt wird. Dies geschieht in den meisten Fällen nicht restlos. In Abbildung 3.10 sind die AFM-Aufnahmen von einer Probe gezeigt. In dem Bild a) ist die unbehandelte Probe zu sehen. In b) ist dieselbe Probe gezeigt, nachdem sie drei Mal mit PMMA bedeckt und

dieser Lack mit Aceton entfernt worden ist. Es sind deutlich Reste des Lacks auf der Probe zu erkennen. Geringer *et al.* [46] haben gezeigt, dass etwa 10% der Fläche auf den untersuchten Graphen-Proben und 30% in der Nähe der Kontakte mit PMMA kontaminiert sind. Dort wurde ebenfalls erläutert, dass PMMA eine n-Dotierung bei dem Graphen bewirkt. Das Erhitzen der Probe reduziert diese PMMA-Rückstände auf der Probe. Von dieser Beobachtung geht unter anderem die Motivation aus, andere Strukturierungsverfahren zu entwickeln, um diese Verschmutzung der Probe von Beginn an zu vermeiden. So wurde zum Beispiel demonstriert, dass Kontakte an Graphen mit der so genannten *microsolder*-Technik (englisch: Mikrolöten) angebracht werden können. [56] Dabei wird eine sehr dünne Lötspitze aus Indium mit einem Radius von 50 nm mit einem Mikromanipulator, also einem Schrittmotor auf Mikrometerskala, unter Beobachtung durch ein Mikroskop an die Graphen-Probe gefahren. Zuvor wurde in die Nähe der Probe ein Tropfen Indium gebracht. Die Probe befindet sich auf einem Probenhalter, der erhitzt werden kann. So können direkt und lithographiefrei Kontakte an die Probe gebracht werden. Im Laufe dieser Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, wie ohne den Einsatz von PMMA die Graphen-Proben auf der Nanometerskala strukturiert werden können.

In Abschnitt 3.4 wurde erläutert, dass PMMA durch Elektronen so verändert werden kann, dass der Lack an diesen Stellen mittels MIBK entfernt werden kann. Dies gilt, wenn die Probe mit geringen Dosen von Elektronen bestrahlt wird. Erhöht man die Dosis auf das 60-fache, so kann der PMMA-Lack ausgehärtet werden und er kann nicht mehr ohne Weiteres entfernt werden. Die so behandelten Stellen sind unempfindlich für Aceton. In Abbildung 3.11 sind AFM-Aufnahmen zu sehen. In Bild a) ist ausgehärteter PMMA-Lack der Höhe 120 nm gezeigt. Dies wurde durch die Kombination von zwei PMMA-Lacken (200K und 950K) erreicht, indem eine 60 Mal höhere Dosis verwendet wurde, als die, die zum Entfernen des Lackes benutzt wird. Eine solche Schicht ist isolierend und kann dazu benutzt werden, so genannte Topgate-Strukturen oberhalb der Proben aufzubringen, um so durch ein elektrisches Feld die darunter befindliche Probe zu manipulieren. [31, 51] Um das in Referenz [57] beschriebene Heterostrukturmaterial mit einer isolierenden Schicht zu bedecken, mussten diverse Lackschichten aufeinander aufgebracht werden, da dieses Probenmaterial tiefe Löcher hat, die einen Kontakt zum darunterliegenden zweidimensionalen Elektronengas verursachten. In Abbildung 3.11 b) ist gezeigt, was passiert,

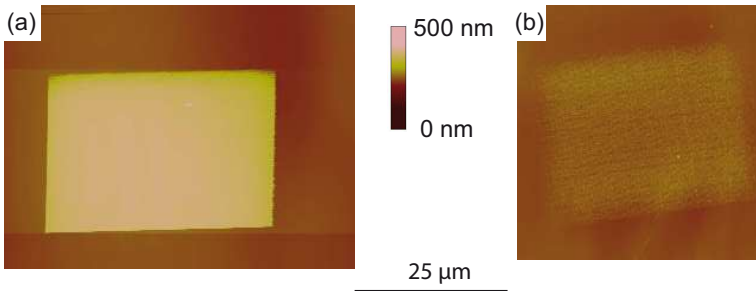


Abbildung 3.11: a) Dargestellt ist eine AFM-Aufnahme von durch den Elektronenstrahl ausgehärtetem PMMA. Die Dicke dieser Schicht beträgt ca. 120 nm. b) Wird eine zu geringe Dosis bei der Bestrahlung gewählt, wird die PMMA-Schicht nicht gleichmäßig und nur wenige Nanometer dick und isoliert so nicht.

wenn die Dosis nicht ausreichend hoch ist. Der dort gezeigte Lack ist nur wenige Nanometer hoch und extrem unregelmäßig. Eine solche Schicht lässt keine elektrische Isolation zu.

3.5 Rasterkraftmikroskop

Bei dem Rasterkraftmikroskop (AFM, engl.: **A**tomic **F**orce **M**icroscope) handelt es sich um ein Raster-Sonden-Mikroskop. Das bedeutet, eine Sonde fährt in einem Raster über die Probe und tastet diese ab. Das Rasterkraftmikroskop, welches 1986 von G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber vorgestellt worden ist [18], lässt einen vielfältigen Einsatz zu. Verschiedenste Probenarten können untersucht werden und die Umgebungsbedingungen verändert werden. So können mit dem Rasterkraftmikroskop Messungen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck, in Flüssigkeit oder bei tiefsten Temperaturen durchgeführt werden. Dabei dient es nicht nur der Beobachtung von Proben, wie es typisch ist für ein Mikroskop, sondern das AFM bietet zusätzlich die Möglichkeit, die Proben auch zu strukturieren, wozu es im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt worden ist. In diesem Kapitel werden kurz der Aufbau und die Funktionsweise des Rasterkraftmikroskops beschrieben. Dabei wird zuerst eine generelle Einführung zum Aufbau des AFM gegeben. Des Weiteren wird der Aufbau eines so genann-

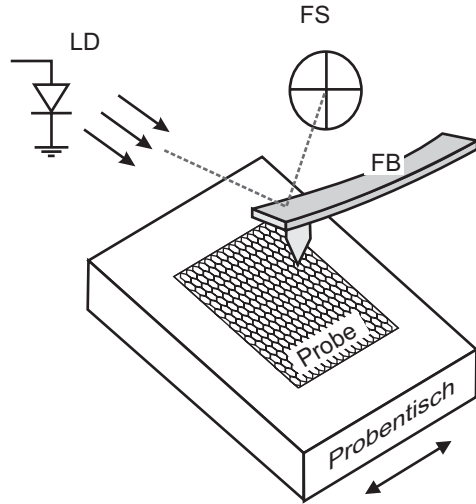
ten Ultraschallkraftmikroskops dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine Erweiterung eines kommerziellen AFM, durch die weitere Informationen über das zu untersuchende System erlangt werden können.

Aufbau

Für die hier in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden zwei Rasterkraftmikroskope von der Firma Veeco benutzt, zum einen ein *MultiMode Scanning Probe Microscope* und zum anderen ein *NanoMan VS SPM* System. Beide funktionieren nach demselben Prinzip, wie es in Abbildung 3.12 schematisch dargestellt ist. An einem Federbalken befindet sich eine Spitze, die die Probe Linie für Linie abfährt. Um die Probe abzurastern, wird der Federbalken an einer Stelle gehalten und der Probenstisch wird bewegt. Die Auslenkung des Federbalkens, der der Topografie des untersuchten Systems folgt, wird über die Reflexion von Laserlicht mithilfe von einem positionsempfindlichen Fotosensor detektiert. Dieser Sensor besteht aus mehreren Fotodioden, wodurch es möglich ist, die Auslenkung und die Torsion des Federbalkens zu messen. Dieses so gewonnene elektrische Signal wird von einem Computer in Echtzeit zu einem Bild verarbeitet. Aus dem Auslenkungssignal wird so ein Bild der Topografie der Probe erzeugt. In dieser Arbeit wird das AFM im so genannten Kontakt-Modus betrieben. Das heißt, die Spitze steht kontinuierlich mit der Probe in mechanischem Kontakt. Dabei wird der Probenstisch mittels Piezostellelementen so geregelt, dass die Spitze mit derselben Kraft auf die Probe einwirkt.

Beim Umgang mit dem Rasterkraftmikroskop spielt die Bestimmung der angelegten Kraft eine wichtige Rolle. Soll eine Probe möglichst zerstörungsfrei untersucht werden, so ist es wichtig, nur eine geringe Kraft auf die Probe auszuüben. Andererseits kann durch gezieltes Anlegen einer erhöhten Kraft das System auch manipuliert und strukturiert werden. Die tatsächliche Bestimmung der Kraft geschieht, indem zunächst eine Kraft-Abstands-Kurve für den Kontaktmodus aufgenommen wird. So wird die angelegte Kraft in Abhängigkeit von der Auslenkung des Federbalkens bestimmt. Die Strukturierungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, lagen im Bereich knapp unter $1 \mu\text{N}$. Zur Bestimmung der tatsächlich angelegten Kraft sind zwei Parameter wichtig. Dies sind die Durchbiegungsempfindlichkeit (engl.: deflection sensitivity) und die Federkonstante des Federbalkens. Die Durchbiegungsempfindlichkeit kann bestimmt werden,

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Rasterkraftmikroskopes. Eine Laserdiode (LD) emittiert Licht auf den Federbalken (FB), der mit seiner Spitze die Probe abrasiert. Das Laserlicht trifft nach der Reflektion auf einen positionsempfindlichen Fotosensor (FS). Der Probentisch wird unter dem ruhig gehaltenem Federbalken zum Rastern der Probe bewegt.



indem der Federbalken auf eine harte Unterlage (z.B. Glas oder SiO_2) aufgesetzt wird. Weiß man dann die Empfindlichkeit des Piezo-Kristalls, der den Probentisch kontrolliert, ist es möglich, die Durchbiegungsempfindlichkeit zu bestimmen. Typischerweise lag diese im Bereich von $0,18 \text{ V/nm}$, dabei handelt es sich also um den Zusammenhang zwischen der Auslenkung des Federbalkens und dem Spannungssignal aus dem Fotosensor. Diese Durchbiegungsempfindlichkeit wurde jeweils vor der Benutzung erneut bestimmt. Insbesondere thermische Schwankungen können diese Größe stark beeinflussen, daher wurde das AFM einige Zeit vor Gebrauch eingeschaltet, damit es sich bei Aufnahme der Kraft-Abstands-Kurve im thermischen Gleichgewicht befindet.

Die Federkonstante der Federbalken kann nun dadurch erhalten werden, dass der jeweilige Federbalken exakt vermessen wird. Dies ist bei den so genannten kalibrierten Federbalken von der Herstellerfirma durchgeführt worden. Dabei wird die Geometrie des Federbalkens genau ermittelt, das Elastizitätsmodul G und die Dichte ρ_C werden bestimmt. Daraus können

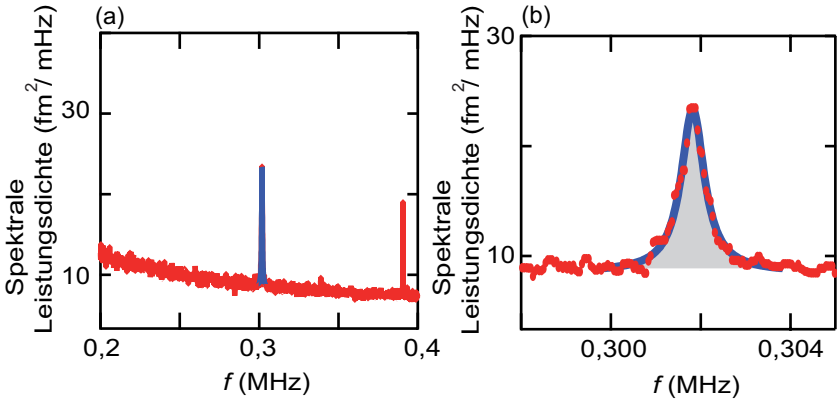


Abbildung 3.13: Das thermische Rauschspektrum eines Federbalkens. Die blaue Kurve ist ein Lorentz-Fit an den Peak. b) Eine Vergrößerung des Peaks. Die Fläche unter dem Peak P ist grau unterlegt.

dann die Federkonstante k_F und die Resonanzfrequenz f_C erhalten werden.

$$k_F = \frac{G}{4} \cdot \frac{b \cdot d^3}{l^3} \quad , \quad (3.3)$$

$$f_C = 0,162 \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho_C} \cdot \frac{d}{l^2}} \quad . \quad (3.4)$$

Hierin sind d , b , l die Dicke, Breite und Länge des Federbalkens. In Gleichung 3.4 ist die Masse der Spitze selbst vernachlässigt worden. Zum Strukturieren wurden typischerweise Federbalken mit folgender Geometrie benutzt: $d = 4 \mu\text{m}$, $l = 125 \mu\text{m}$, $b = 30 \mu\text{m}$ (Spitzenhöhe 10-15 μm) und einem Elastizitätsmodul $G = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ und einer Dichte $\rho = 2330 \text{ kg/m}^3$.

Zusätzlich dazu bietet das AFM *NanoMan* die Möglichkeit, die Federkonstante zu bestimmen. Dazu wird die thermische Fluktuation des Federbalkens gemessen, wenn der Federbalken sich bei Raumtemperatur frei bewegen kann. Ein solches so aufgenommenes Leistungsspektrum ist in Abbildung 3.13 gezeigt. Der Peak kann mittels einer Lorentz-Funktion der

folgenden Form gefittet werden:

$$A(f) = A_0 + \frac{C_1}{(f - f_0)^2 + C_2} \quad , \quad (3.5)$$

wobei f die Frequenz, A_0 die Grundlinie der Amplitude, f_0 die zentrale Frequenz des Peaks, C_1 und C_2 Fit-Parameter sind.

Für einen harmonische Oszillator, der im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht, gilt folgende Hamilton-Funktion:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \quad . \quad (3.6)$$

Hierin ist q die Auslenkung des Oszillators, p der Impuls, m die Masse und ω_0 die Resonanzfrequenz des Systems. Nach dem Gleichverteilungssatz gilt, dass im thermischen Gleichgewicht bei einer Temperatur T im Mittel jeder Freiheitsgrad die gleiche Energie $\langle E \rangle = 1/2 \cdot k_B T$ besitzt, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist. Somit gilt:

$$\langle \frac{1}{2}m\omega_0^2q^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad . \quad (3.7)$$

Mit $\omega_0^2 = k_F/m$ kann die Federkonstante k_F erhalten werden, indem die mittlere Auslenkung des Federbalkens gemessen wird:

$$k_F = k_B T / \langle q^2 \rangle \quad . \quad (3.8)$$

Die integrierte Fläche P unter dem Peak in Abbildung 3.13 (grau unterlegter Bereich) ergibt die mittlere Auslenkung. [58] Somit lässt sich die Federkonstante bestimmen durch: $k_F = k_B \cdot T/P$. So ergibt sich für die in Abbildung 3.13 gezeigte Messung eine Federkonstante von 48 N/m, was sehr gut zu den von der Herstellerfirma angegebenen Werten passt. So sind diese Spitzen für einen Bereich von 10–130 N/m spezifiziert, die typische Federkonstante dieser Federbalken liegt laut Hersteller bei 42 N/m. Weitergehende Informationen über Methoden zur Bestimmung der Federkonstanten siehe z.B. in [59, 60].

Ultraschallkraftmikroskopie

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise eines Ultraschallkraftmikroskops (UFM, engl.: **U**ltrasonic **F**orce **M**icroscope) beschrieben. Mithilfe



Abbildung 3.14: Foto des an der Lancaster University benutzten Rasterkraftmikroskops. Die Probe ist hier auf einem Piezo-Kristall wie in Abbildung 3.16 positioniert, um so Schwingungen im Ultraschall-Bereich übertragen zu können. Bei diesem Gerät handelt es sich um ein baugleiches Modell wie das in Hannover benutzte AFM.

eines solchen UFM ist es möglich, nicht nur die Topografie einer Probe zu untersuchen, sondern auch Aussagen über die Formsteifigkeit treffen zu können. [61–63] Die Ultraschallmikroskopie nutzt die Steifigkeit des Federbalkens gegenüber hochfrequenten Vibrationen aus, indem die Probe in schnelle Schwingungen versetzt wird und elastisch gegen den Federbalken gedrückt wird. So erhält man Aufschluss über die Elastizität der Probe. Der hier benutzte Aufbau befindet sich in der Lancaster University (U.K.), und die damit durchgeführten Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Oleg Kolosov durchgeführt.

Der experimentelle Aufbau des UFM basiert auf einem kommerziellen AFM (ein *MultiMode Scanning Probe Microscope*, wie es auch in Hannover benutzt worden ist). In Abbildung 3.14 ist eine Fotografie des benutzten Systems zu sehen, während der Aufbau in Abbildung 3.15 schematisch dargestellt ist. Für die hier gezeigten Untersuchungen wurden Federbalken mit einer Federkonstanten $k_F=1,1 \text{ N/m}$ und einer Eigenfrequenz von 80 kHz benutzt. Die Spitzen bestehen aus Silizium, die Rückseite des Federbalkens ist mit Aluminium beschichtet, um die Reflektivität zu erhöhen. Die zu un-

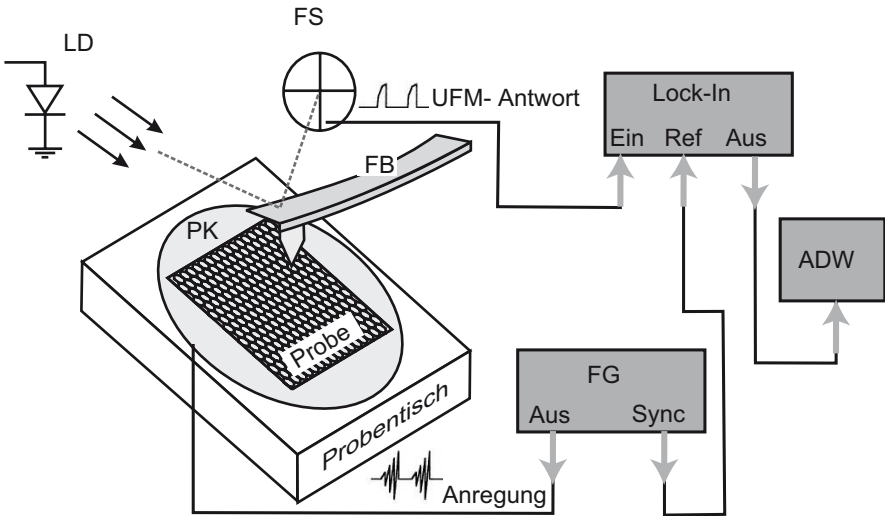


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des UFM-Aufbaus. Zusätzlich zu dem in Abbildung 3.12 dargestellten AFM befindet sich zwischen Probe und Probentisch des AFM ein Schallwandler (Piezo-Kristall, PK), an den ein Funktionsgenerator (FG) angeschlossen ist, um die Probe in Schwingungen zu versetzen. Die Antwort des Federbalkens (FB) auf diese Anregung wird mithilfe des Fotosensors (FS) gemessen. Das durch einen Lock-In-Verstärker gefilterte Signal wird an den Analog-Digital-Wandler (ADW) weitergegeben, sodass dieses Signal simultan zur Topografie von der zugehörigen Software am Computer dargestellt werden kann. [62]



Abbildung 3.16: *Foto eines Piezo-Kristalls, der für die UFM-Messungen benutzt worden ist. Seine Eigenfrequenz beträgt 2 MHz.*

tersuchenden Proben werden auf einen PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) piezoelektrischen Schallwandler mit einer Resonanzfrequenz von 2 MHz geklebt. Solch ein Schallwandler ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Hierfür wird eine dünne Schicht von Phenylsalicylat auf den Schallwandler gebracht. Dies wird dann auf 55 °C erhitzt, wodurch das Phenylsalicylat-Pulver schmilzt. Nun wird die Probe aufgebracht und das System wieder abgekühlt, dabei wird das Phenylsalicylat fest und stellt so eine starre Verbindung zwischen der Probe und dem Schallwandler sicher. Um die Probe nach der Untersuchung wieder zu lösen, muss dieses System lediglich wieder erhitzt werden. Die Rückseite des Schallwandlers ist fest mit einem Magneten verklebt, sodass man ihn auf dem Proben­tisch des AFM befestigen kann. Der Schallwandler wird via flexibler, dünner Kabel mit einem Funktionsgenerator (HP 33120A) verbunden, der Frequenzen bis zu 15 MHz erzeugen kann. So werden Ultraschall-Vibrationen in dem piezoelektrischen Schallwandler bei dessen Resonanzfrequenz von 2 MHz angeregt. Diese Anregungsfrequenz und die Resonanzfrequenz des Federbalkens unterscheiden sich somit sehr stark. [20, 62] Die in der Probe erzeugte Anregung wird als Referenzsignal an einen Lock-In-Verstärker weitergegeben. Die Antwort des Federbalkens auf diese Anregung wird mittels des Fotosensors detektiert und ebenfalls von dem Lock-In-Verstärker erfasst. Die so ermittelte Veränderung der Ultraschallamplitude hängt von den lokalen Materialeigenschaften (Elastizität) der Probe ab. [62, 64] So ergibt sich, dass weichere Bereiche der Probe ein niedrigeres Spannungssignal erzeugen. In dieser Arbeit ist die Darstellung des UFM-Signals so gewählt, dass dunklere Bereiche weicher sind als die jeweils heller dargestellten, die einem höheren Spannungswert entsprechen. Das so gefilterte Signal kann dann wiederum über den Analog-Digital-Wandler an den Computer weitergegeben werden, sodass es

zusammen mit dem Topografie-Signal für jeden Punkt aufgezeichnet werden kann.

Durch diesen Versuchsaufbau ist es somit möglich, Information über das untersuchte System in Bezug auf Höhenunterschiede und zugehörige Festigkeit zu erhalten. Abhängig vom Durchmesser der benutzten Spitze liegt die Auflösung hier im Bereich von 10 nm.

3.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Technik des so genannten mechanischen Extradünnens der Graphen-Schichten auf SiO_2 -Substrat gezeigt. Hierbei wird Graphit mithilfe von Klebestreifen so bearbeitet, dass schlussendlich einzelne, atomar dünne Kohlenstofflagen auf dem Substrat zurückbleiben. Es wurde beschrieben, dass in dem Substrat Ladungsfallen vorhanden sein können und die verschiedenen Arten der häufigsten solcher Ladungsfallen wurden hier gezeigt.

Es wurde diskutiert, dass der optische Kontrast unter Zuhilfenahme von Bandpassfiltern in Abhängigkeit von der Dicke der SiO_2 -Schicht auf dem Substrat erhöht werden kann. Des Weiteren wurde demonstriert, dass über die Analyse eines Wellenlängenbereiches des optischen Bildes eine Abschätzung der Anzahl an vorhandenen Lagen der Probe getroffen werden kann.

Der Einsatz des Elektronenstrahl-Mikroskopes zur Erzeugung von Kontakten und isolierenden Schichten sowie zum Definieren von Strukturen in den Graphen-Proben wurde erläutert. Der Aufbau des Rasterkraftmikroskopes wurde erklärt, welches zum Beobachten und zum Manipulieren der Proben eingesetzt wird. Abschließend wurde mit der Ultraschallkraftmikroskopie eine Modifikation des AFM gezeigt, die es ermöglicht, weitere Informationen über die mechanische Stabilität eines Systems zu erhalten.

Kapitel 4

Strukturieren und Charakterisieren

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie Graphen mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht, strukturiert und manipuliert werden kann.

Zunächst wird dargestellt, wie isolierende Linien in mehrlagigem Graphen mit dem Rasterkraftmikroskop erzeugt werden. Bei der *in-situ* Messung des Widerstandes solcher Proben wurde eine reversible Änderung des Widerstandes beobachtet. Diese wird qualitativ und quantitativ modelliert.

Im Anschluss daran wird erörtert, wie Graphen mithilfe des Rasterkraftmikroskopes gefaltet werden kann. An solchen gefalteten Systemen werden Magnetotransportmessungen diskutiert. Danach wird mittels des Ultraschallkraftmikroskopes die mechanische Elastizität bzw. die Wechselwirkung des Graphens mit seiner jeweiligen Unterlage untersucht. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die zuvor gefalteten Proben gerichtet. Abschließend wird in diesem Kapitel präsentiert, wie mithilfe des Rasterkraftmikroskopes mechanisch eine Tunnelbarriere in einer Graphen-Probe erzeugt wird. Anhand der Transportmessungen durch diese Tunnelbarriere können Aussagen über die Höhe dieser Potenzialbarriere, inelastisches Tunneln mittels Phononen-Emission sowie über das Öffnen einer Bandlücke getroffen werden.

Alle in diesem Abschnitt gezeigten Proben wurden mit kommerziellen AFM-Spitzen strukturiert, die mit polykristallinem Diamant beschichtet sind (Bezeichnung DT-NCHR-50). In Anhang B werden weitere Proben vorgestellt, welche mit an der Universität Kassel hergestellten Diamant-Spitzen strukturiert wurden. [65]

4.1 Mechanisches Strukturieren

Um Graphen zu strukturieren, werden weitestgehend Trockenätz-Verfahren wie Plasmaätzen oder reaktives Ionenätzen eingesetzt. [15, 66, 67] Insbesondere aus der Halbleitertechnologie sind auch weitere Strukturierungsverfahren bekannt, um Nanostrukturen zu erzeugen. Hierfür wird zum Beispiel das Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt.

So gibt es zum einen das Strukturierungsverfahren der so genannten lokalen anodischen Oxidation [68, 69]. Dies wird u.a. an Halbleitern seit Jahren erfolgreich eingesetzt [38, 70–72] und wurde auch bereits an Graphen zur Herstellung von Strukturen wie z. B. Ringen [16] und isolierender Linien bzw. Engstellen [73, 74] verwendet.

Zum anderen wird das AFM zum Strukturieren benutzt, indem gezielt eine erhöhte Kraft ausgeübt wird, und so z.B. isolierende Linien in das Material gekratzt werden. Dieses mechanische Strukturieren wurde bereits an verschiedensten Materialien eingesetzt, z.B. an Polymeren [75, 76], an Halbleitern [77] oder auch an Metallen [78]. An Halbleiter-Materialien wurden so Einzelelektronen-Transistoren [79, 80] und auch Quantenpunktkontakte [81] hergestellt. Diese Technik des mechanischen Strukturierens ist verhältnismäßig einfach, aber sehr effizient um Sub-Mikrometer-Strukturen anzufertigen. Da es sich bei Graphen um ein zweidimensionales System handelt, welches sich an der Oberfläche eines Substrates befindet, bietet die mechanische Strukturierung mit dem AFM eine direkte und einfache Methode zum Erzeugen von Proben. Hinzu kommt der Vorteil, dass keinerlei Verunreinigungen in das Graphen eingebracht werden, wie dies bei anderen Verfahren, wie beispielsweise der lokalen anodischen Oxidation oder auch jeder Art von Ätzverfahren, der Fall ist. Solche Verunreinigungen mindern stets die Qualität der zu untersuchenden Probe.

In dem folgenden Abschnitt wird beschrieben, wie diese Technik des mechanischen Strukturierens mit dem Rasterkraftmikroskop auf mehrlagiges Graphen angewendet wird, um isolierende Linien zu erzeugen. Zunächst wird eine Probe dokumentiert, bei der eine Linie bis zur Hälfte der Probe erzeugt wird, wodurch der elektrisch leitende Bereich reduziert wird. Im Weiteren wird gezeigt, wie an einer Probe über die gesamte Länge eine isolierende Linie erzeugt wird. Dabei wird der Widerstand der Probe während des Strukturierens gemessen. Bei dieser Widerstandsmessung werden reversible und irreversible Veränderungen beobachtet. Es werden theoretische

Modelle besprochen, um die Beobachtungen zu beschreiben.

4.1.1 In-situ Widerstandsmessungen

Die hier zunächst betrachtete Probe wurde mittels mikromechanischer Exfoliation auf ein 300 nm dickes SiO₂-Substrat aufgebracht. Die kontaktierte Probe hat eine Höhe von $h = 10$ nm (~ 30 atomare Lagen, eine Gitterkonstante von 0,34 nm vorausgesetzt), eine Breite von $w = 5,2$ μm und eine Länge von $l = 7,3$ μm . Es befinden sich vier Titan-Gold-Kontakte (9 nm/46 nm) an der Probe, die mittels Elektronenstrahl-Lithographie aufgebracht worden sind. Nach dem Kontaktieren der Probe in einem Chiphalter wurde sie in das AFM eingebaut, das die Möglichkeit bietet, bei Raumtemperatur *in-situ* Strom-Spannungsmessungen vorzunehmen.

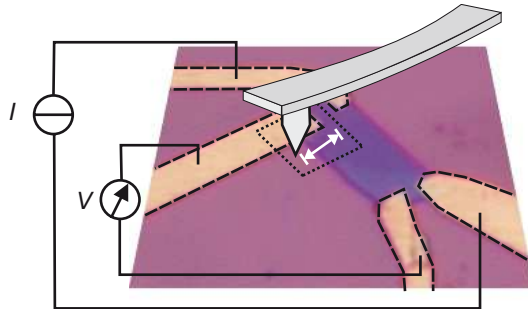


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. Das Foto zeigt die Probe P30012B mit den vier Elektroden. Ein Gleichstrom wird durch zwei Kontakte des Bauteils geschickt, während die anderen beiden dazu benutzt werden, den Spannungsabfall zu messen. Die Spitze des AFM (DT-NCHR-50) bewegt sich von links nach rechts und zurück, während eine hohe Kontaktkraft angelegt ist. Das gestrichelte Kästchen zeigt die Region, die in Abbildungen 4.2 a) und b) weiter analysiert wird.

In Abbildung 4.1 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Ein Gleichstrom von $I = 500$ nA wird durch zwei Kontakte getrieben, während an den anderen beiden Kontakten die abfallende Spannung gemessen wird. Während der

Messung wurde eine Kraft von ungefähr $0,5 \mu\text{N}$ angelegt, dabei bewegt sich die Spitze mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ bis zur Hälfte der Probe und wieder zurück, wie es in Abbildung 4.1 durch die weißen Pfeile dargestellt ist. Die Spitze beginnt mit der Bewegung links von der Probe und bewegt sich etwa $2,2 \mu\text{m}$ bis zur Mitte der Probe und kehrt dort um. So kratzt die Spitze die Probe für beide Bewegungsrichtungen. Nach fünf dieser Abläufe ist ein deutlicher Kratzer in der Probe zu erkennen.

In den Abbildungen 4.2 a) und b) sind zwei AFM-Aufnahmen vor und nach dem mechanischen Strukturieren gezeigt. Eine Furche von $2,2 \mu\text{m}$ ist deutlich in Darstellung 4.2 b) zu erkennen. In Abbildung 4.2 c) ist die zeitliche Entwicklung des Gesamtwiderstandes R der Probe während des Kratzens mit dem AFM ersichtlich. Die grau hinterlegten Bereiche in Abbildung 4.2 c) sind die Zeiten, in denen die Spitze die Probe berührt. Zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ beträgt der Widerstand der Probe $R = 248 \Omega$. Als sich nach $t = 15 \text{ s}$ die Spitze das erste Mal mit erhöhter Kraft über die Probe bewegt (I), beginnt der Widerstand der Probe deutlich zu steigen. Der Widerstand erreicht sein erstes Maximum mit $R = 258 \Omega$ für $t = 21 \text{ s}$, was dem Umkehrpunkt der Spitze entspricht. Während die Spitze zu ihrem Ausgangspunkt bewegt wird, fällt der Widerstandswert ebenfalls wieder auf seinen Ausgangswert. Sobald die Spitze das zweite Mal über die Probe gefahren wird (II), steigt der Widerstand wieder an. Dieses Mal erreicht er einen Wert von 275Ω . Danach fällt der Widerstand wieder auf den anfänglichen Wert von 248Ω . Während sich die AFM-Spitze das dritte Mal über die Probe bewegt (III), steigt der Widerstand auf 277Ω an. Dieses Mal fällt der Widerstand danach auf $R = 258 \Omega$, welcher 10Ω höher ist, als der zu Beginn gemessene Widerstand. Dieser Widerstandswert, der hier nach dem dritten Durchlauf erreicht wurde, entspricht dem Maximum, das bereits während des ersten Durchlaufs angenommen wurde, was durch die gestrichelte Linie in Darstellung 4.2 c) gekennzeichnet ist. Während sich die Spitze das vierte Mal über die Probe bewegt (IV), erreicht der Widerstand wiederum den Wert 277Ω , der schon während der Durchläufe II und III angenommen wurde. Allerdings fällt der Widerstand nicht wieder, sondern verbleibt bei $R = 277 \Omega$. Bei diesem Wert verharrt der Widerstand auch, während die Spitze zum fünften Mal über die Probe gefahren wird und dies gilt auch für danach (V). So wurde der Widerstand permanent um 29Ω verändert, indem die Probe mit der AFM-Spitze strukturiert wurde.

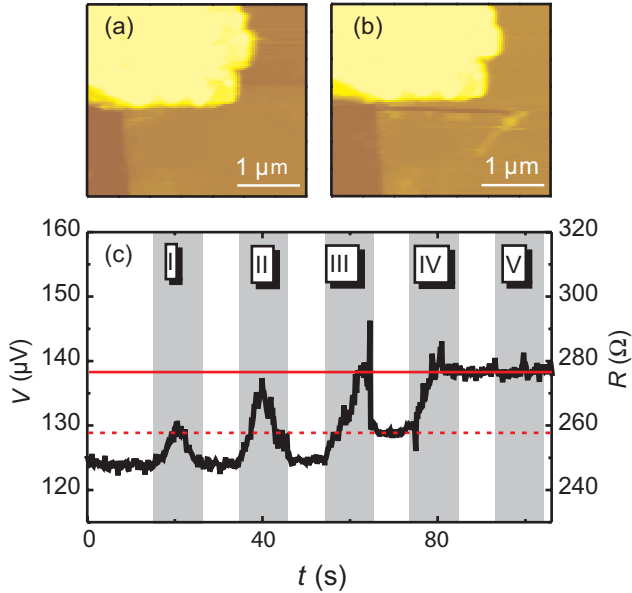


Abbildung 4.2: Im oberen Teil sind zwei AFM-Aufnahmen von der 10 nm hohen Graphene-Probe abgebildet. a) Eine Vergrößerung des in Abbildung 4.1 markierten Bereichs. b) Nachdem die Probe fünf Mal mechanisch mit der AFM-Spitze strukturiert wurde. Eine deutliche Furche ist zu erkennen. Die Dimensionen der Furche sind $w_s = 2,2 \mu\text{m}$ und $l_s = 100 \text{ nm}$. Im unteren Teil sind die in-situ Messungen dargestellt. c) Die zeitliche Entwicklung des Widerstandes der Probe, während die AFM-Spitze eine Kraft ausübt. Die grauen Bereiche zeigen den Zeitraum an, währenddessen sich die Spitze über das Graphit bewegt. Die fünf Durchläufe sind mit römischen Zahlen nummeriert. Die horizontalen Linien verdeutlichen die ähnlichen Widerstandswerte während der verschiedenen Durchläufe beim Strukturieren.

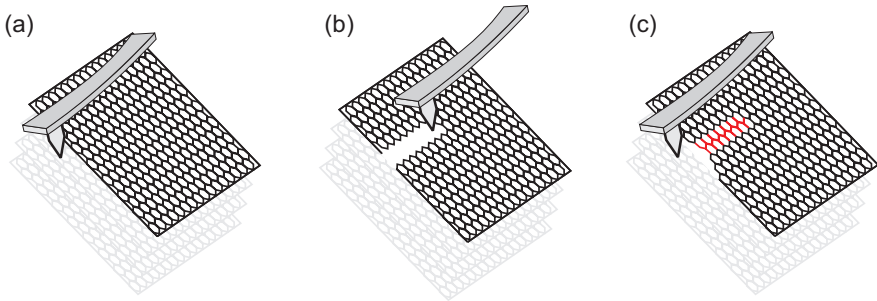


Abbildung 4.3: Eine vereinfachte schematische Darstellung, wie die Spitze des AFM die Graphen-Lagen strukturiert. (a) Die intakte Probe. (b) Die Spitze wurde über die Probe bewegt und einige Bindungen wurden zerstört. (c) Während sich die Spitze zum Ausgangspunkt zurück bewegt, können sich die eben erzeugten Fehlstellen zur Kante der Probe bewegen.

4.1.2 Diskussion

In dem nun folgenden Abschnitt werden Modelle dargestellt, die das beobachtete Verhalten zunächst qualitativ und dann in einem numerischen und in einem analytischen Verfahren erklären sollen.

Qualitatives Modell

Zunächst wird das folgende qualitative Modell betrachtet: Während sich die AFM-Spitze über die Probe bewegt, werden Bindungen im Graphit zerstört bzw. Fehlstellen entlang der Trajektorie der Spitze induziert, wie in Abbildung 4.3 b) schematisch festgehalten. Diese Fehlstellen modifizieren die elektrischen Eigenschaften der Probe, sodass der Widerstand der Probe steigt, während die Probe strukturiert wird. Grenall zeigte bereits 1958, dass sich Fehlstellen in verschmierten natürlichen Graphit-Flocken bewegen. [82] Williamson beobachtete mit dem Elektronenmikroskop wenig später, dass sich Fehlstellen in Graphit parallel zu den Lagen bewegen. [83] Hauptsächlich verlagern sich die Fehlstellen bis zu Stufen im Kristall oder bis zum Rand. Es ist davon auszugehen, dass dies auch in den hier untersuchten Proben passiert, sodass sich die durch die AFM-Spitze erzeugten

Fehlstellen zum Rand hin bewegen, wo ihr Einfluss auf die Leitfähigkeit der Probe wesentlich geringer ist. Abbildung 4.3 c) stellt dieses Verhalten schematisch dar. Dieses Schließen der durch die AFM-Spitze zerstörten Bindungen im Inneren der Probe kann die hier beobachtete reversible Veränderung des Widerstandes erklären. Nachdem die Fehlstellen vom Inneren zum Rand der Probe gewandert sind, fällt der Widerstand der Probe wieder auf den Ausgangswert, da einige zusätzliche offene Bindungen am Rand der Probe die elektrischen Eigenschaften der Probe nur wenig beeinflussen.

Da die hier gezeigte Probe aus mehreren Lagen besteht, ist es vernünftig anzunehmen, dass beim ersten Durchlauf (I) Fehlstellen in einigen oberen Lagen und erst beim zweiten Durchlauf (II) in weiter darunter liegenden Lagen erzeugt wurden, was den höheren Widerstand während II im Gegensatz zu I erklärt. Da der Widerstand während des zweiten Durchlaufs (II) fast den Endwert erreicht, scheinen in fast allen Lagen Fehlstellen erzeugt worden zu sein.

Die Defekte, die während des zweiten Durchlaufs entstanden sind, können sich wiederum zum Rand bewegen und so dafür sorgen, dass der Gesamtwiderstand der Probe ungefähr auf den Startwert fällt (zwischen II und III). Während des dritten Mals (III) entsteht eine bleibende Veränderung. In einigen Lagen können die durch die AFM-Spitze zerstörten Bindungen nicht mehr geschlossen werden bzw. es sind in so großem Umfang akkumuliert worden, dass der Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der Probe permanent ist. Während des vierten Durchlaufs (IV) sind alle Lagen entlang des 2,2 μm langen Weges durchtrennt. Daher bleibt der Widerstand auf diesem Wert, selbst wenn die Probe zum fünften Mal (V) mit der AFM-Spitze behandelt wird. Alle Bindungen entlang des Bewegungspfades der AFM-Spitze sind zerstört.

Im Folgenden werden theoretische Modelle erläutert, um ein besseres quantitatives Verständnis für die gemessenen Widerstandswerte zu erhalten.

Ersatzschaltbild

In einem ersten Schritt soll die Probe mithilfe eines Ersatzschaltbildes von ohmschen Widerständen beschrieben werden. Zunächst wird der spezifische

Widerstand ρ der Probe bestimmt:

$$\rho = R_{\text{ges}} \cdot \frac{w \cdot h}{l} \quad , \quad (4.1)$$

hier sind R_{ges} der Gesamtwiderstand, l die Länge in Richtung des fließenden Stroms, w die Breite orthogonal zur Stromrichtung und h die Höhe der Probe. Somit ergibt sich für die Probe mit den gemessenen Größen $R_{\text{ges}} = 248 \Omega$, $l = 7,3 \mu\text{m}$, $w = 5,2 \mu\text{m}$ und $h = 10 \text{ nm}$ ein spezifischer elektrischer Widerstand von $\rho = 1,77 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem, den Powell *et al.* [84] für natürliches Graphit gefunden haben: $\rho = 1,2 \cdot 10^6 \Omega\text{m}$. Um nun die Widerstandsänderung während des Strukturierens abschätzen zu können, wird die Probe in vier Ersatzwiderstände eingeteilt. Die Ersatzwiderstände vor und hinter der strukturierten Stelle werden als R_1 und R_3 bezeichnet. Der strukturierte Bereich teilt sich in den unbeeinflusste Teil R_2 und die strukturierte Stelle R_s auf, sodass sich folgender Gesamtwiderstand ergibt:

$$R_{\text{ges}} = R_1 + \frac{R_s \cdot R_2}{R_s + R_2} + R_3 \quad . \quad (4.2)$$

Das Strukturieren verändert den Gesamtwiderstand um $\Delta R = 29 \Omega$. Nun wird $w_s = 2,2 \mu\text{m}$ für die Breite des entstandenen Kratzers eingesetzt, um l_s^* die Länge des Kratzers rechnerisch zu bestimmen. Dazu wird in Gleichung 4.2 der Anfangswert ($R_{\text{ges}} = 248 \Omega$) und der Endwert ($R_{\text{ges}} = 277 \Omega$, $R_s \rightarrow \infty$) eingesetzt. Zusammen mit Gleichung 4.1 ergibt dies ein $l_s^* = 1,16 \mu\text{m}$ für den nach dem Strukturieren nicht mehr elektrisch leitenden Teil.¹ Dieser Wert ist zehn Mal größer als der gemessene Wert für den entstandenen Kratzer (mit 100 nm). Da dieses Modell mit klassischen ohmschen Widerständen keine besonders gute Übereinstimmung mit den beobachteten Werten liefert, werden weitere Modelle betrachtet.

Numerisches Modell

Die Grundlage für dieses Modell ist wiederum das Ohmschen Gesetz:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (4.3)$$

¹Die aus der AFM-Aufnahme abgelesenen Abmessungen der anderen Ersatzwiderstände: $l_1 = 180 \text{ nm}$, $w_1 = 5,2 \mu\text{m}$, $l_3 = 7,3 - 180 \text{ nm} - l_s^* = 5,9 \mu\text{m}$, $w_3 = 5,2 \mu\text{m}$, $w_s = 2,2 \mu\text{m}$, $l_s^* = l_2$, $w_2 = 3 \mu\text{m}$

wobei \mathbf{J} die Stromdichte, $\sigma = \rho^{-1}$ der Leitfähigkeitstensor, $\mathbf{E} = -\nabla V$ das elektrische Feld mit dem Potenzial V ist. Wendet man nun die Kontinuitätsgleichung auf Gleichung 4.3 an, so ergibt sich:

$$\nabla \mathbf{J} = \nabla \sigma \mathbf{E} = -\nabla \cdot (\sigma \nabla V) = 0 \quad . \quad (4.4)$$

Der Strom wird durch die oberen beiden Elektroden in Abbildung 4.4 geschickt. Die Randbedingungen sind so gewählt, dass der Rand elektrisch

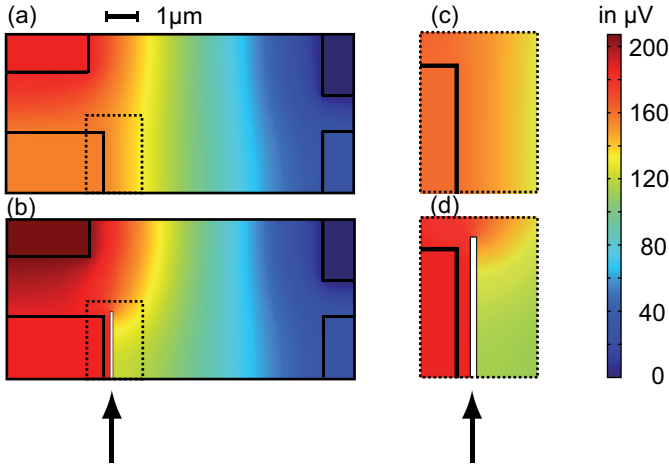


Abbildung 4.4: Dargestellt ist der numerisch berechnete Potenzialverlauf als Sicht von oben auf die Probengeometrie. Die Pfeile kennzeichnen den strukturierten Teil der Probe. Die Gold-Kontakte sind durch die schwarzen Rechtecke an den Ecken der Probe abgebildet. Der Strom wird durch die beiden oberen Elektroden getrieben, während die beiden unteren dazu benutzt werden, den Spannungsabfall zu bestimmen. a) Der Verlauf des elektrischen Potenzials der unstrukturierten Probe. b) Darstellung des Potenzialverlaufs der strukturierten Probe. Eingezeichnet ist der entstandene Graben ($w_s = 2,2 \mu\text{m}$ und $l_s = 100 \text{ nm}$). Eine deutliche Veränderung des Potenzialverlaufs zwischen den beiden unteren Elektroden ist sichtbar. c) Eine Vergrößerung des später strukturierten Bereiches, d) Vergrößerung um den strukturierten Bereich.

isolierend ist (d.h. die normale Komponente der Stromdichte ist Null, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{J} = 0$). Die Differentialgleichung 4.4 wird nun numerisch gelöst. Die

Rechnung wurde mittels finiter Elemente in einem Gitter mit ca. 40 000 Elementen berechnet. Hierzu wurde die vordefinierte Umgebung für das Gleichstromverhalten von leitenden Materialien im statischen Fall der kommerziellen finite Elemente Software *COMSOL* benutzt. Hierbei handelt es sich um ein dreidimensionales, diffusives Modell. Wird nun die gemessene Geometrie der Probe benutzt, ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $\rho = 2,03 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$. Dieser Wert unterscheidet sich von dem, der durch Gleichung 4.1 gefunden wurde. Der Unterschied hierfür liegt darin, dass Gleichung 4.1 für einen idealen makroskopischen Widerstand gilt, die numerische Simulation aber bereits den Ort der benutzt Elektroden berücksichtigt. Daher wird im Folgenden mit $\rho = 2,03 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ gerechnet.

In Abbildung 4.4 sind die Ergebnisse der numerischen Simulation dargestellt. Das elektrische Potenzial für die unbearbeitete Probe ist in Abbildung 4.4 a) gezeigt. Um den am Ende erzeugten Schnitt zu simulieren, wurde ein Graben mit den Abmessungen $w_s = 2,2 \mu\text{m}$ und $l_s = 100 \text{ nm}$ benutzt. In Abbildung 4.4 b) ist das Ergebnis dieser Rechnung dargestellt. Die Ausschnittsvergrößerungen in Abbildungen 4.4 c) und d) zeigen noch einmal die deutlich Veränderung im Potenzialverlauf, die das Strukturieren eines relativ kleinen Grabens in Bezug auf die Gesamtgröße der Probe hier hervorruft. Diese drastische Veränderung führt zu einer berechneten Widerstandsänderung zwischen den unteren beiden Elektroden in Abbildung 4.4 von 63Ω (die gemessene Änderung beträgt 29Ω). Da es sich hier um ein mesoskopisches System handelt, können Gründe für den Unterschied zwischen der gemessenen und der berechneten Widerstandsänderung zum Beispiel darin liegen, dass weder Randeffekte noch Quanteneffekte in den Simulationen berücksichtigt worden sind. Außerdem ist der strukturierte Graben relativ klein im Vergleich zur Größe der Probe. Das hier gezeigte numerische Modell hängt von der gesamten Probe ab. In der Simulation wurde die Probe als rechteckig angenähert. Da dies das Ergebnis beeinflusst, wird im nächsten Schritt ein Modell betrachtet, dass die Widerstandsänderung von einem lokalen Blickwinkel aus beschreibt.

Analytisches Modell

Die hier gemachten Messungen werden mit den Ergebnissen von García *et al.* [85] verglichen, die eine Auswertung von Maxwells Lösung für einen ohmschen Ausbreitungswiderstand einer Einschnürung durchgeführt haben. Bei

diesem zweidimensionalen Modell wird der Widerstandswert, der von dem erzeugten Graben herrührt, durch Gleichung 4 in [85] beschrieben, die wie folgt für das hier vorliegende System umgeschrieben werden kann:

$$R_{2d} = \frac{2a\rho}{h\pi} \cdot \ln\left(\frac{w}{w - w_s}\right) \quad , \quad (4.5)$$

wobei R_{2d} der ohmsche Ausbreitungswiderstand der Einschnürung ist, a ein Geometriefaktor ist², w die Breite der Probe und w_s die Breite des Grabens beschreibt, sodass $w - w_s$ die Breite der übrig bleibenden Einschnürung ist.³ In der hier beschriebenen Probe hängt der gemessene Gesamtwiderstand maßgeblich von dem 7,3 μm langen Pfad ab, daher kann die Widerstandsänderung, die durch das Erzeugen der Einschnürung hervorgerufen wird, mit Gleichung 4.5 berechnet werden. Mit $\rho = 2,03 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$, $h = 10 \text{ nm}$, $w = 5,2 \mu\text{m}$, $w - w_s = 3 \mu\text{m}$ und $a = 1/2$ ergibt sich $R_{2d} = 35,5 \Omega$. Mit $R = 248 \Omega$ für den anfänglichen Widerstand der unstrukturierten Probe ergibt sich $R = 283,5 \Omega$ als Endwiderstand. Dieses Ergebnis liegt sehr nahe an dem gemessenen Ergebnis von $R = 277 \Omega$. In diesem Modell wird zur Berechnung der Widerstandsänderung lediglich der lokale Bereich um die Einschnürung berücksichtigt, während bei dem numerischen Modell die gesamte Probe in Betracht gezogen wurde. Alle hier beschriebenen Modelle sind Näherungen, um die quantitativen Resultate dieser Messungen abzuschätzen. Das numerische Modell beruht auf einem dreidimensionalen Ansatz, während das analytische Modell auf einem zweidimensionalen Ansatz basiert.

Weitere Proben

In Abbildung 4.5 ist der *in-situ* gemessene Widerstand während des mechanischen Strukturierens einer weiteren Probe gezeigt. In diesem Fall wurde eine Drei-Punkt-Messung durchgeführt, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, um einen konstanten Strom durch die Probe zu treiben und den Spannungsabfall zu messen. Die Probe wird in drei Intervallen strukturiert. Während jedes Intervalls wird die AFM-Spitze (DT-NCHR-50) elf Mal quer über die

²der von der Form der Probe und der Topologie der Elektroden abhängt

³Da diese Messungen bei Raumtemperatur gemacht wurden, können ballistische Anteile vernachlässigt werden, und da die Länge der Einschnürung wesentlich kleiner als die Breite ist, kann dieser Teil in Gl. 4 aus [85] ebenfalls vernachlässigt werden.

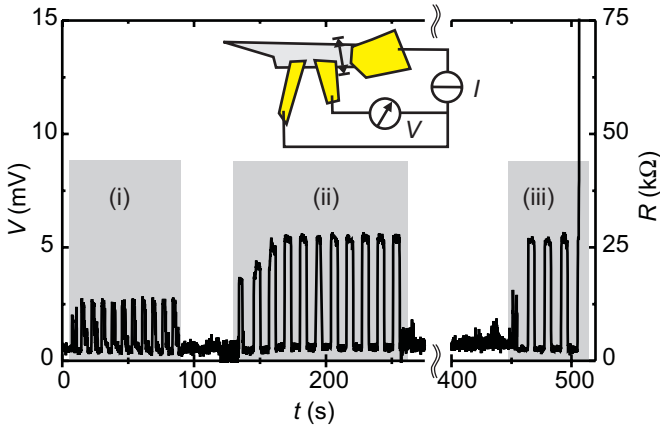


Abbildung 4.5: Messungen an einer weiteren Probe (P33001B). In der Zeichnung sind der Versuchsaufbau, die drei Goldkontakte und der Graphitfilm dargestellt. Die Pfeile deuten an, wie die AFM-Spitze (DT-NCHR-50) quer über die gesamte Probe bewegt wurde. Die in-situ gemessene Spannung ist auf der linken Achse zu sehen, auf der rechten Achse ist der zugehörige Widerstand dargestellt. Während jedes Intervalls (i), (ii) und (iii) wird eine andere Kraft zum Strukturieren verwendet. Nach $t = 510$ s erreicht der Widerstand das Detektorlimit, die Probe ist somit durchtrennt.

gesamte Probe bewegt und in jedem Intervall wird eine andere Kraft zum Strukturieren benutzt: $\sim 0,1 \mu\text{N}$, $1 \mu\text{N}$ und $2 \mu\text{N}$. Im dritten und letzten Intervall – während die Spitze zum vierten Mal über die Probe bewegt wird – erreicht der Widerstand das Detektionslimit, der Graphit-Film ist also durchgeschnitten. Die starke Widerstandsänderung, während sich die AFM-Spitze über die Probe bewegt, ist deutlich zu erkennen. Während des ersten Intervalls (i) wächst der Widerstand um $\Delta R = 10 \text{ k}\Omega$. Jedes Mal, wenn keine Kraft auf die Probe ausgeübt wird, fällt der Widerstand wieder. Während des zweiten Intervalls (ii) wächst der Widerstand jeweils um $\Delta R = 24 \text{ k}\Omega$. Dieser reversible Effekt ist in Abbildung 4.5 deutlich zu erkennen. Der gleiche Widerstandswert wird mehrere Male durch das Strukturieren erreicht, sogar nach einer längeren Pause zwischen Intervall (ii) und (iii). Dieses Verhalten kann wiederum durch induzierte und sich

zum Rand bewegende Gitterfehler erklärt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird eine Probe diskutiert, die dieses Bild noch weiter unterstreicht.

In Abbildung 4.6 ist eine weitere Probe (P30013A) dargestellt, die mit dem Rasterkraftmikroskop mechanisch strukturiert worden ist. Deutlich zu erkennen ist, wie nach zehn Strukturierungsdurchläufen ein Graben entstanden ist, der sich zum Rand hin verbreitert. Diese Form des entstandenen Schnittes ist ein weiteres Indiz dafür, dass die durch die AFM-Spitze (DT-NCHR-50) induzierten Gitterfehler zum Rand hin wandern und dort akkumulieren.

Während der Strukturierung der Probe P30013A wurde die Widerstandsveränderung gemessen. Abbildung 4.6 d) zeigt diese Messung. Hier wurde die Probe fünf Mal mit einer diamantbeschichteten Spitze des Rasterkraftmikroskops strukturiert. Die grau unterlegten Bereiche verdeutlichen die Zeiten, in denen die Probe mit einer Kraft von $0,7 \mu\text{N}$ bearbeitet wurde. In der Widerstandsmessung ist deutlich zu erkennen, dass während der ersten beiden Durchläufe keine Veränderung auftritt. Während des dritten Durchlaufs steigt der Widerstand zunächst und fällt dann auf ein Niveau, das während der nächsten beiden Strukturierungsdurchläufe gehalten wird. Nachdem die AFM-Spitze keine erhöhte Kraft mehr auf die Probe ausübt, dauert es noch ca. 25 Sekunden, bis der Widerstand der Probe wieder fällt. Dabei wird allerdings nicht der anfängliche Wert erreicht.

An dieser Messung während des nanomechanischen Strukturierens mit dem AFM wird deutlich, dass nicht einfach eine Druckerhöhung die Widerstandsänderung hervorruft, denn die Andruckkraft war während der ersten beiden Durchläufe genau dieselbe wie während der letzten drei. Wäre die Widerstandsänderung also darin begründet, dass nur eine Kraft auf die Probe ausgeübt wird, müsste sie von Anfang an zu sehen sein. Die Messung hier zeigt aber, dass durch die ersten beiden Bewegungsdurchläufe keine nennenswerte Zerstörung der Bindungen in der Probe erreicht wurde. Erst während des dritten Durchlaufs wird das Gitter zerstört. Die Tatsache, dass der Widerstand erst 25 Sekunden nach dem letzten Durchlauf wieder sinkt, macht auch anschaulich, dass die AFM-Spitze nicht ursächlich dafür ist, die zunächst induzierten Gitterfehlstellungen wieder zu schließen. Vielmehr ist dies ein weiteres Indiz dafür, dass sich die zerstörten Bindungen zum Rand der Probe bewegen und sich dort sammeln. Dies erklärt auch, warum der Widerstand letztendlich nicht auf den anfänglichen Wert sinkt, da einige Bindungen am Rand nun offen sind und so die Ladungsleitung beeinflussen,

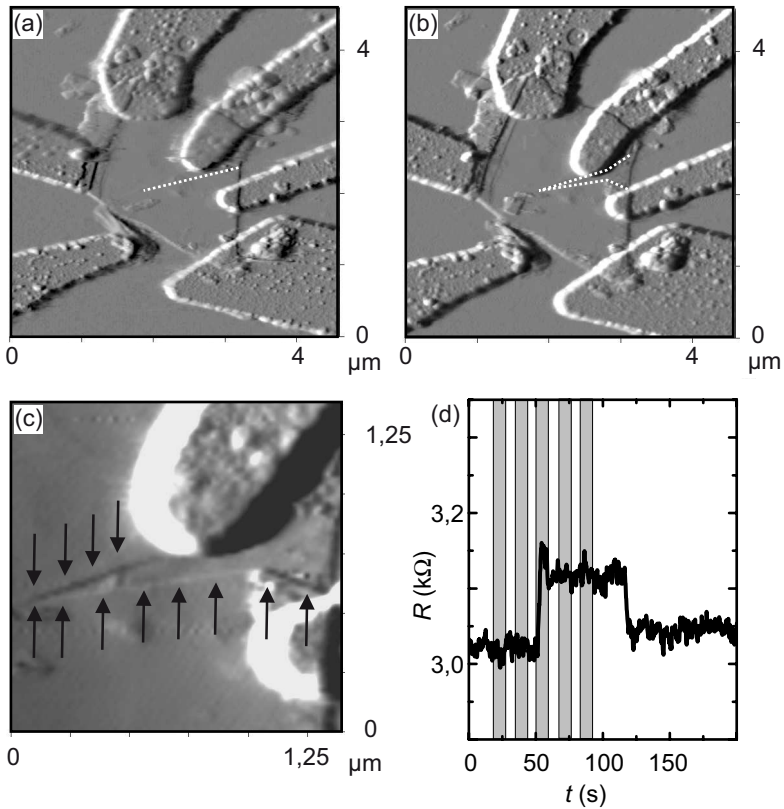


Abbildung 4.6: Hier ist eine Probe (P30013A) zu sehen, die mehrere Male mit der Spitze (DT-NCHR-50) des Rasterkraftmikroskopes mechanisch strukturiert worden ist. Hier ist das Deflektionssignal der AFM-Aufnahme dargestellt. a) Die Probe, bevor sie strukturiert worden ist. Die gestrichelte Linie deutet die Bewegung der Spitze an. b) Nachdem die Spitze fünf Mal über die Probe bewegt worden ist, ist ein deutlicher Kratzer zu erkennen. Die gestrichelte Linie unterstreicht die Form, die der entstandene Graben aufweist. Ein Dreieck, welches zum Rand der Probe hin breiter wird. Eine derartige Form spricht dafür, dass sich die durch das AFM induzierten Gitterfehlstellen bewegt und so diesen Riss geformt haben. In c) ist der Bereich des keilförmigen Risses noch einmal vergrößert dargestellt und mit Pfeilen markiert. d) Zu sehen ist hier die Widerstandsmessung der Probe während des mechanischen Strukturierens.

allerdings nicht so sehr wie Gitterfehler, die sich entlang einer Linie vom Rand bis zur Mitte der Probe befinden.

Zusammenfassung

Die hier gezeigte Technik des mechanischen Strukturierens von mesoskopischen Graphit mit dem AFM auf einzelne Lagen Graphen bietet eine Möglichkeit, Strukturen zu erzeugen, ohne chemische Verunreinigungen einzubringen, wie dies beim Ätzen oder der lokalen anodischen Oxidation zwangsläufig geschieht und so die Transporteigenschaften der Probe beeinflusst. In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie sich der *in-situ* gemessene Widerstand von mesoskopischem Graphit verhält, während dieses mit einer diamantbeschichteten AFM-Spitze mechanisch strukturiert wird. Während dieser Art des Prozessierens wurde eine reversible Veränderung des elektrischen Widerstandes der Proben beobachtet. Dieses Verhalten wurde durch das Erzeugen von Gitterdefekten erklärt. Bei Raumtemperatur können sich diese Defekte leicht parallel zu den einzelnen Lagen bis zum Rand der Probe bewegen, wo der Einfluss auf den Widerstand wesentlich geringer ist, was die reversible Widerstandsänderung erklärt. Nachdem die Probe einige Male mit der AFM-Spitze prozessiert wurde, ist die Widerstandsänderung permanent, d.h. die Bindungen im Inneren der Probe sind dauerhaft zerstört. Verschiedene theoretische Modelle wurden erläutert, um den gemessenen Widerstand abzuschätzen.

4.2 Gefaltetes Graphen

Die Möglichkeit gezielt Graphen-Lagen falten zu können, bietet den Zugang zu neuen Systemen. So lassen sich zum Beispiel mit gefaltetem Graphen separat kontaktierte Monolagen erzeugen, die als atomar dünne, optisch transparente [10, 86] Elektroden eingesetzt werden können, um so optoelektronische Eigenschaften von Nanopartikeln, die sich zwischen diesen Lagen befinden, zu untersuchen.

Roy *et al.* [87] haben an der Oberfläche von HOPG gefaltete Lagen von Graphit mit dem Rastertunnelmikroskop erzeugt und auf ihre Struktur untersucht. In der Diplomarbeit von H. Schmidt [88] wurden gefaltete, gemeinsam kontaktierte Graphen-Schichten untersucht. Diese Faltung der Lagen ist hier bei der mikromechanischen Abspaltung der Graphen-Lagen

entstanden. [31] Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde zunächst gezeigt, dass es sich um entkoppelte Monolagen handelt. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich die effektiven Massen und die Fermi-Geschwindigkeiten stark unterscheiden. [89, 90] In weiteren Arbeiten von T. Lüdtkke [51] wurden solche entkoppelten Einzellagen mit Topgates versehen, um so lokal Einfluss auf die Probe nehmen zu können.

In diesem Kapitel werden Graphen-Proben untersucht, die mit dem Rasterkraftmikroskop gezielt in der Art strukturiert worden sind, dass Teile der Probe gefaltet wurden. Zunächst werden einige dieser Proben vorgestellt. Dabei stehen die Untersuchungen mit dem Rasterkraftmikroskop und mit dem Ultraschallkraftmikroskop im Vordergrund. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden dann Transportmessungen an gefalteten Multilagen-Graphen-Proben gezeigt.

Die hier gezeigten Proben wurden mittels des Rasterkraftmikroskopes strukturiert, indem die Messspitze des AFM mit einer erhöhten Kraft über die Probe bewegt wurde. Es wurden Kräfte im Bereich von $0,5 \mu\text{N}$ bis $10 \mu\text{N}$ benutzt, die Spitze wurde mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ bis $5 \mu\text{m/s}$ bewegt. Die besten Ergebnisse wurden mit diamantbeschichteten Spitzen erzielt. Im nun Folgenden werden zunächst einige exemplarische Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop gezeigt, die illustrieren, wie sich Graphen-Proben durch Anlegen einer erhöhten Kraft falten lassen. In Abbildung 4.7 a) und b) sind Fotos einer Probe zu sehen, bevor und nachdem diese mit einer diamantbeschichteten Spitze strukturiert worden ist. Deutlich sind zwei Graphen-Fragmente auf einem 300 nm dicken SiO_2 -Substrat zu erkennen. Durch Anlegen einer Kraft von ca. $8 \mu\text{N}$ und das Bewegen der AFM-Spitze mit einer Geschwindigkeit von $5 \mu\text{m/s}$ wurde diese Probe strukturiert. In Abbildung 4.7 b) ist der gefaltete Bereiche der Graphen-Probe markiert, welcher im Weiteren genauer untersucht wird. In Bild c) ist das AFM-Topografiesignal des mit dem Kasten gekennzeichneten Bereichs dargestellt. Um die Probe weiter zu charakterisieren ist in Abbildung 4.7 d) die Analyse des optischen Bildes der Probe gezeigt. Der RGS-Wert weist darauf hin, dass es sich bei dieser Probe um dreilagiges Graphen handelt.

Diese Probe wird im Kapitel 4.3 weiter auf ihre elastischen Eigenschaften hin untersucht. Hier wird zunächst demonstriert, dass diese Probe mithilfe des AFM gefaltet worden ist. Diese Faltung ist in Abbildung 4.8 noch einmal an einem Beispiel dargestellt. Im Topografie-Signal des AFM ist deutlich zu erkennen, dass die Probe in zwei Teile zerschnitten worden

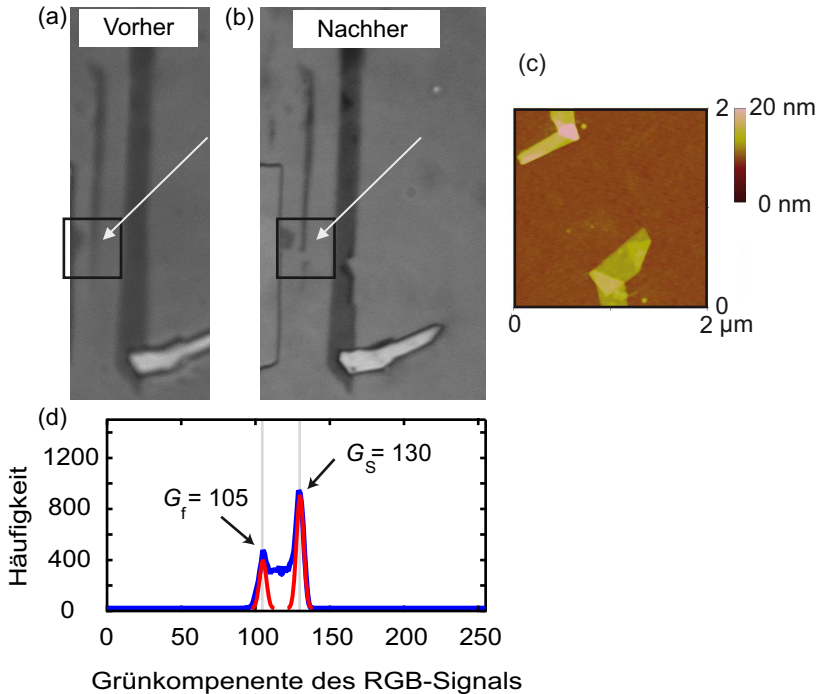


Abbildung 4.7: a) Fotografie der Probe P30022A vor dem Strukturieren durch das AFM. b) Dieselbe Probe nach dem Strukturieren, der Pfeil markiert den durch das AFM gefalteten Bereich der Probe, der im Folgenden weiter analysiert wird. Die Rechtecke deuten den Bereich an, der in c) als AFM-Aufnahme des gefalteten Graphens gezeigt wird. d) Histogramm der markierten in Abbildung 4.7 a) Probe, $RGS = (130 - 105)/130 = 3 \cdot 0,064$, es handelt sich demnach um dreilagiges Graphen (siehe Abschnitt 3.3). Die blauen Messpunkte wurden durch die roten Kurven gefittet.

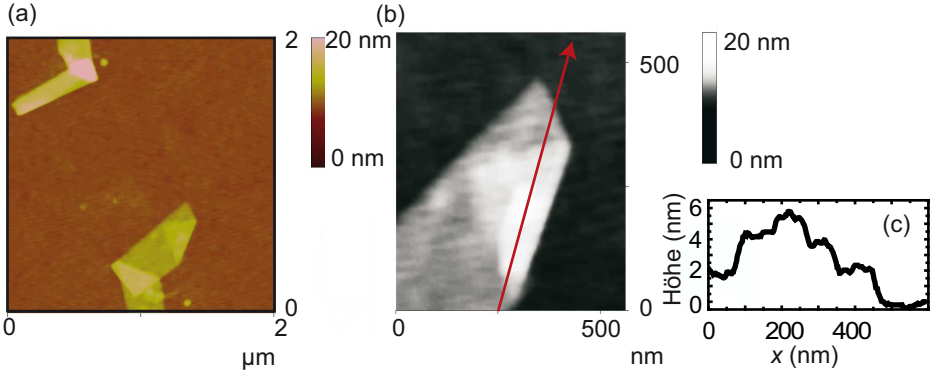


Abbildung 4.8: *a) Die Probe (P30022A) wurde mithilfe des AFM zerschnitten und gefaltet. b) Vergrößerung des unteren Bereiches der Probe. Entlang der roten Linie wurde ein Höhenprofil erstellt. c) Es sind verschiedene Höhen zu erkennen.*

ist. Sowohl der untere als auch der obere Abschnitt der Probe weisen gefaltete Bereiche auf. In Abbildung 4.8 b) ist der untere Bereich aus Abbildung 4.8 a) vergrößert dargestellt. Hier wird deutlich, dass die Probe mehrere Höhenstufen aufweist und somit mehrfach gefaltet worden ist.

4.2.1 Magnetotransportmessungen

Im nun Folgenden wird eine Multilagen-Probe gezeigt, die mit dem Rasterkraftmikroskop derart strukturiert worden ist, dass sie gefaltet wurde. Danach wurde die Probe P30017A kontaktiert und im Kryostaten auf ihre elektrischen Transporteigenschaften hin untersucht.

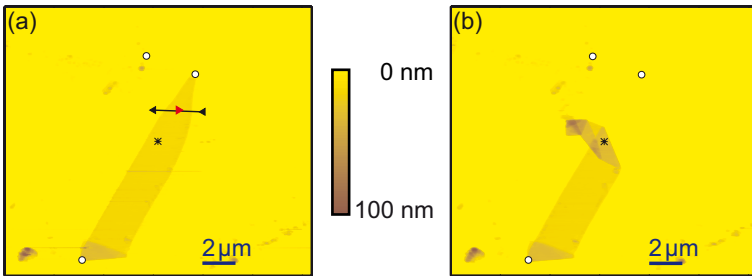


Abbildung 4.9: Die Graphen-Probe (P30017A) konnte mittels des Rasterkraftmikroskopes gefaltet werden. a) Entlang der Linie wurde die Spitze mit erhöhter Kraft bewegt. b) Die gefalteten Lagen sind nach dem Strukturieren deutlich sichtbar.

In Abbildung 4.9 sind Aufnahmen mit dem Rasterkraftmikroskop der Probe P30017A vor und nach dem Strukturieren gezeigt. Die diamantbeschichtete AFM-Spitze wurde hier entlang der in Abbildung 4.9 a) eingezeichneten Linie fünf Mal vor und zurück mit einer Geschwindigkeit von $0,5 \mu\text{m/s}$ und einer Kraft von $0,5 \mu\text{N}$ bewegt. Danach ist die Probe gefaltet, wie in Abbildung 4.9 b) dargestellt. Die Probe weist eine Höhe von ca. 12 nm (~ 35 Lagen) auf.

An diese so strukturierte Probe wurden nun drei Kontakte angebracht.⁴ In Abbildung 4.10 ist ein für die Messungen benutzter Versuchsaufbau dargestellt. Es wurden sowohl Gleichstrommessungen mit Keithley 2000 und 2400 als auch Wechselstrommessungen mit Lock-In-Verstärkern durchgeführt. Die später gezeigten winkelabhängigen Messungen sind Gleichstrommessungen, bei denen an einem $10 \text{ M}\Omega$ Vorwiderstand eine Gleichspannung angelegt wird, sodass ein Strom von 100 nA durch die Probe

⁴Die Nummerierung folgt der des Chipcarriers.

fließt. So können Drei-Punkt- und Zwei-Punkt-Messungen durchgeführt werden. Die Probe wird dann in einem Helium-Badkrystoaten auf eine Temperatur von 1,5 K gebracht.

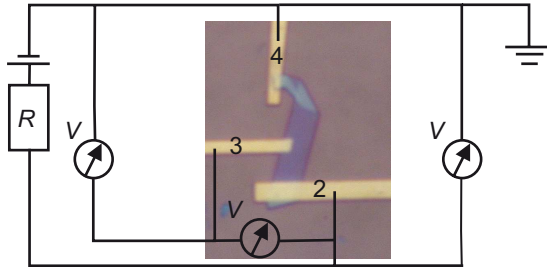


Abbildung 4.10: Messaufbau: über einen $10\text{ M}\Omega$ Widerstand wird ein Gleichstrom an die Probe angelegt. Zwischen den verschiedenen Kontakten wird der Spannungsabfall gemessen. Für die Wechselstrommessungen mittels Lock-In wurden dieselben Kontakte benutzt.

Zunächst wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen, wie sie in Abbildung 4.11 dargestellt sind, um den Kontakt zwischen den umgeklappten Bereichen zu untersuchen. Für diese Messung wurde ein Gleichstrom durch die Probe getrieben und der jeweilige Spannungsabfall an den einzelnen Bereichen gemessen. In der Abbildung ist deutlich ein linearer Verlauf der Kurven zu erkennen, wodurch sich Tunneln durch den umgeklappten Bereich ausschließen lässt.

Um die Probe weiter zu charakterisieren, wird sie einem externen Magnetfeld ausgesetzt. In Abbildung 4.12 sind Wechselstrommessungen dazu gezeigt. Während das Magnetfeld B verändert worden ist, wurden die Widerstände der verschiedenen Bereiche der Probe gemessen. Die schwarze Kurve stellt eine Zwei-Punkt-Messung über die gesamte Probe, also über die Kontakte 2 und 4, dar, während die rote Kurve eine Drei-Punktmessung an den Kontakten 2 und 3 zeigt. Zwischen den beiden Kontakten, an denen der Spannungsabfall erfasst worden ist, ist die Probe unstrukturiert. Im Gegensatz dazu zeigt die grüne Kurve die Drei-Punktmessung des Widerstandes zwischen den Kontakten 3 und 4, zwischen welchen sich der umgeklappte Bereich der Probe befindet. In Abbildung 4.12 a) ist deutlich zu erkennen, dass die verschiedenen Kurven unterschiedliche Steigungen

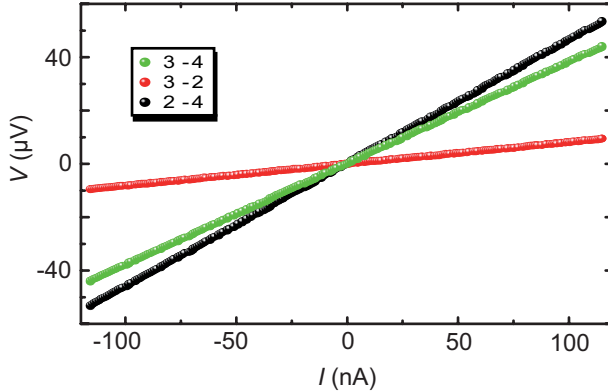


Abbildung 4.11: Dargestellt sind die jeweiligen Spannungsabfälle der einzelnen Bereiche der Probe bei gegenüber des angelegten Stroms bei $B = 0$ T. Die Kennlinien wurden um einen Offset bedingt durch eine Thermospannung an einem der Kontakte korrigiert.

aufweisen. Um die Ladungsträgerkonzentration zu bestimmen, wird von den jeweiligen Messungen ein linearer Hintergrund abgezogen. Das Ergebnis ist im rechten Teil der Abbildung zu sehen. Dort ist die Differenz ΔR gegen das inverse Magnetfeld $1/B$ dargestellt. Es sind deutliche Oszillationen zu erkennen. Weiter fällt auf, dass die Maxima bzw. Minima der verschiedenen Bereiche der Probe bei denselben Magnetfeldern auftreten. Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration werden die Maxima analysiert, wie es in dem kleinen Bild in b) zu sehen ist. Werden die Positionen, bei denen Maxima auftreten, gegen einen fortlaufenden Index aufgetragen, so liegen diese Punkte relativ gut auf einer Geraden. Aus der Steigung dieser Geraden b_f kann über die Formel 2.14 die Ladungsträgerkonzentration zu $n = 9,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ bestimmt werden. Diese Ladungsträgerkonzentration liegt somit in allen Bereichen der Probe vor. Daher kann hier kein Anzeichen dafür gefunden werden, dass die umgeklappten Lagen von den darunter liegenden entkoppelt sind. Für diesen Fall wäre es zu erwarten, dass mindestens zwei Oszillationen mit verschiedenen Frequenzen auftreten. Dies würde sich insbesondere darin zeigen, dass die Maxima nicht auf einer Gerade lägen, sondern mindestens zwei verschiedene lineare Verläufe

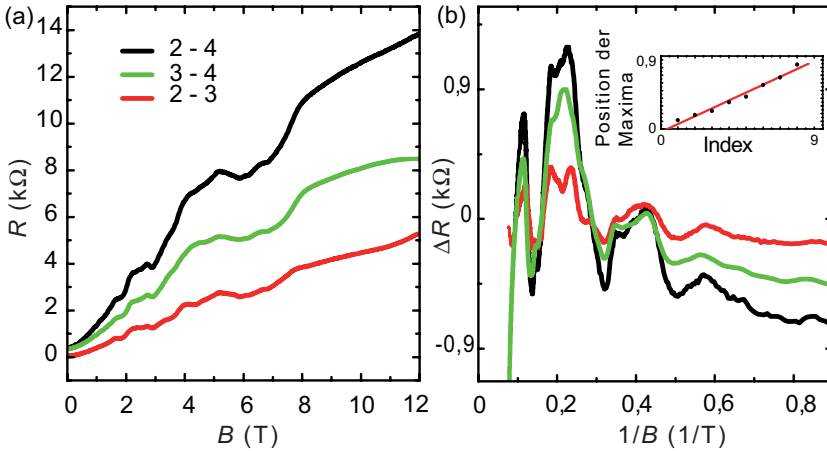


Abbildung 4.12: a) Dargestellt ist der gemessene Widerstand zwischen verschiedenen Kontakten der Probe in Abhängigkeit vom Magnetfeld. Die Kurven weisen deutlich unterschiedliche Steigungen auf. b) Nachdem von dem Widerstand ein linearer Hintergrund abgezogen worden ist, zeigt diese Differenz ΔR gegen $1/B$ aufgetragen deutliche Oszillation mit konstantem Abstand der Extrema. Um dieses Verhalten zu verdeutlichen, ist in dem kleinen Bild die Position der Maxima gegen einen fortlaufenden Index dargestellt. Dies zeigt eindeutig ein lineares Verhalten, was dafür spricht, dass die Graphenlagen nicht entkoppelt sind.

zu erkennen sein müssten. [31]

Dies spricht dafür, dass der Kontakt der umgeklappten Bereiche so ist, dass eine sehr gute Kopplung zwischen den durch die AFM-Strukturierung aufeinander gebrachten Lagen erzeugt worden ist. Das belegen sowohl die im Folgenden gezeigten Messungen im gedrehten Magnetfeld, als auch die in Abschnitt 4.3 an dieser Probe diskutierten Ultraschallkraftmikroskopie-Ergebnisse.

In den Abbildungen 4.13 und 4.14 sind jeweils die Zwei-Punkt- und Drei-Punktmessung an dem strukturierten Bereich der Probe in einem gedrehten Magnetfeld dargestellt. Hierbei handelt es sich um Gleichstrommessungen.

Der Winkel ϕ gibt die Verkippung des Magnetfeldes B im Vergleich zum orthogonal auf die Probenoberfläche auftreffenden Magnetfeld an. Die Stei-

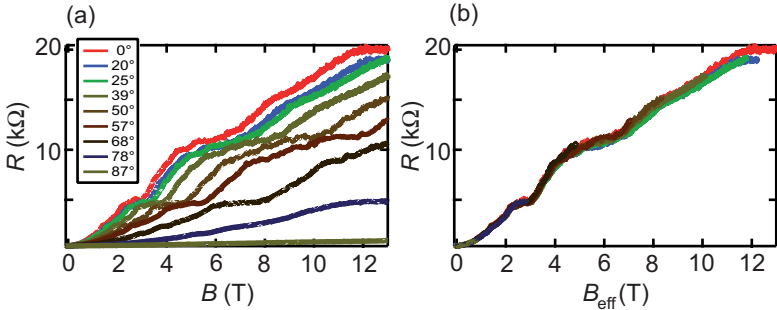


Abbildung 4.13: *Es sind deutliche Plateaus im Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld zu erkennen. a) Magnetowiderstand als Zwei-Punkt-Messung zwischen den Kontakten 2 und 4 wie in Abbildung 4.10 dargestellt, die Probe wurde relativ zum Magnetfeld gedreht. b) Gezeigt ist der Widerstand gegen das effektive Magnetfeld.*

gung der Kurven in den jeweils linken Abbildungen wird deutlich geringer mit zunehmender Verdrehung der Probenoberfläche gegen das Magnetfeld. Der Magnetowiderstand ist abhängig vom effektiven Magnetfeld B_{eff} , welches auf die Probe wirkt. Das effektive Magnetfeld hängt mit dem externen Magnetfeld B über $\cos \phi$ zusammen: $B_{\text{eff}} = B \cdot \cos \phi$. Dieser Zusammenhang wurde ausgenutzt, um die jeweils rechten Abbildungen zu erzeugen. Dort sind die Magnetowiderstände jeweils gegen das effektive Magnetfeld aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kurven in guter Deckung aufeinander liegen. Dies spricht ebenfalls dafür, dass der Kontakt der umgeklappten Probenteile untereinander sehr gut ist, denn sollte ein Stromtransport anders als in der Probenebene geschehen, müsste sich dieser dadurch auszeichnen, dass auf diesen Strom ein anderes effektives Magnetfeld wirkt. Dies würde sich dann darin manifestieren, dass in den Magnetowiderstandskurven gegen das effektive Magnetfeld eine deutliche Abweichung von dem Kosinus-Verhalten zu beobachten wäre.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass Graphen mittels des Rastertkraftmikroskopes gezielt gefaltet werden kann. Dies wurde hier zunächst

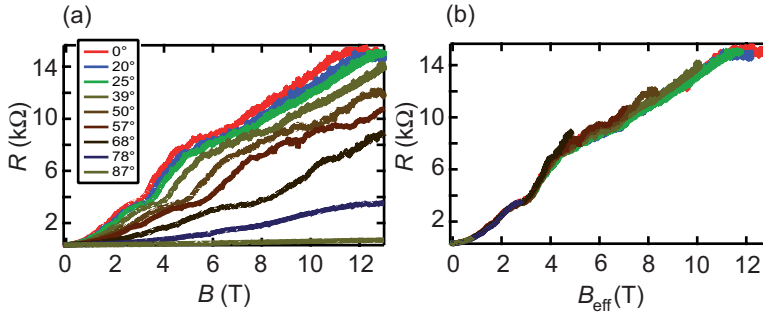


Abbildung 4.14: Dargestellt ist der Widerstand zwischen den Kontakten 3 und 4 gegen das Magnetfeld, also eine Drei-Punkt-Messung über den strukturierten Teil der Probe. a) Der Widerstand gegen das externe Magnetfeld ist hier für verschiedene Winkel zu sehen. b) Hier ist der Widerstand gegen das effektive Magnetfeld aufgetragen.

am Beispiel einer dreilagigen Graphen-Probe demonstriert. Weitere Beispiele dafür finden sich im Anhang B. Anhand einer kontaktierten mehrlagigen Probe konnte durch Stromtransportmessungen belegt werden, dass hier mittels dieses Strukturierungsverfahrens die Probe so gefaltet worden ist, dass die umgeklappten Lagen in direktem elektrischen Kontakt miteinander standen und so eine sehr gute Kopplung untereinander zeigten. Dementsprechend konnte der Strom diesen Bereich ungehindert passieren.

4.3 Ultraschallkraftmikroskopie

In diesem Abschnitt werden die Messungen präsentiert, die mittels Ultraschallkraftmikroskopie (UFM) durchgeführt worden sind. Ein Überblick über den prinzipiellen Aufbau eines UFM wurde in Kapitel 3.5 gegeben. Die untersuchten Proben wurden in Hannover mit dem Rasterkraftmikroskop wie in Abschnitt 4.2 erläutert präpariert, Teile der Proben wurden jeweils mit dem Rasterkraftmikroskop gefaltet. Die an der Lancaster University durchgeführten Untersuchungen mit dem UFM dienten dazu, festzustellen, wie die Festigkeit solch strukturierter Graphen-Proben beschaffen ist. Dabei ist von besonderem Interesse, wie sich die Kanten der Proben in diesen

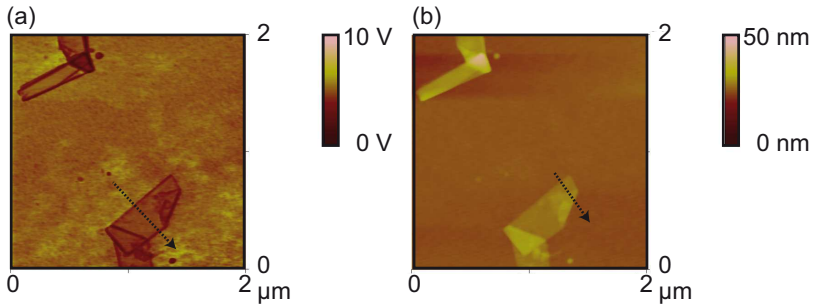


Abbildung 4.15: Dieses mehrfach umgeklappte Graphen zeigt eine deutlich andere Steifigkeit in Vergleich zu der SiO_2 -Unterlage. Niedrige Spannungen entsprechen weicheren Bereichen (siehe Abschnitt 3.5). a) UFM-Bild: Ränder und höhere geklappte Lagen erscheinen dunkler und somit weicher. Die gestrichelte Linie stellt dar, wo das Profil in Abbildung 4.16 entnommen worden ist. b) Topografie der mit dem AFM strukturierten Probe. Die gestrichelte Linie deutet an, wo das in Abbildung 4.17 diskutierte Höhenprofil erzeugt worden ist.

Untersuchungen darstellen und auch, ob und wie sich die umgeklappten Graphen-Teile von denen, die auf dem Siliziumdioxid aufliegen, unterscheiden.

Messungen

Im Folgenden wird eine Graphen-Probe (P30022A) untersucht, die zuvor mit dem Rasterkraftmikroskop strukturiert worden ist. Diese Probe wurde bereits in Abbildung 4.8 gezeigt. Die unstrukturierte Probe besteht aus drei Lagen Graphen. In Abbildung 4.15 sind das UFM-Signal und die Topografie dargestellt. Je dunkler die Bereiche im UFM-Signal in Abbildung 4.15 a), desto weicher ist der entsprechende Bereich. Es ist zu erkennen, dass sich die Graphen-Proben deutlich von dem SiO_2 -Hintergrund abheben. Besonders auffällig in dem UFM-Signal sind die Ränder der Graphen-Proben, die wesentlich dunkler sind als der Rest der Probe. Um diese Beobachtung genauer zu analysieren, wird in Abbildung 4.16 das Profil entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 4.15 a) präsentiert. Klar erkennbar sind die verschiedenen Niveaus in diesem UFM-Profil. Die grau unterlegten Berei-

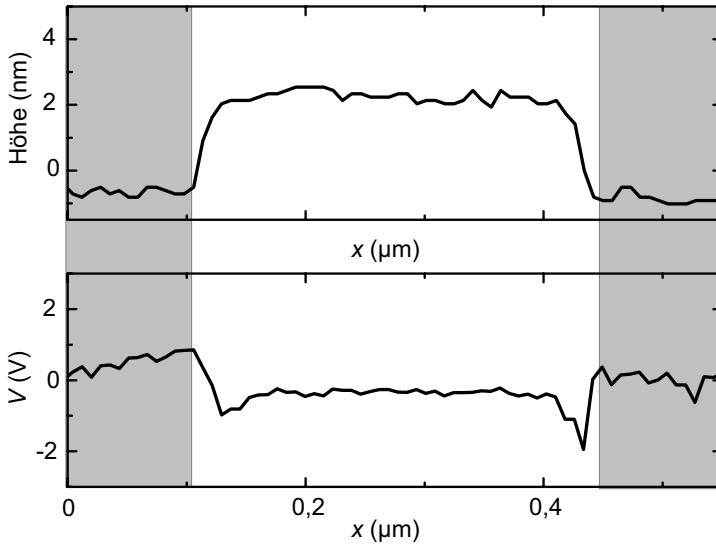


Abbildung 4.16: Profil durch das Topografie- und UFM-Signal (Abbildung 4.15 a), entlang der gestrichelten Linie). Es sind deutlich zwei Niveaus zu erkennen: Die weniger elastische SiO₂-Oberfläche (grau unterlegte Bereiche) und die weichere Graphen-Probe. Die Kanten der Graphen-Probe sind noch weicher als der Rest der Probe.

che heben die erhöhte Steifigkeit des SiO_2 -Substrates hervor, während die Graphen-Probe einen deutlich niedrigeren Wert erreicht und somit deutlich weicher ist. Des Weiteren fällt im UFM-Profil auf, dass die Kanten der Probe Dips aufweisen. Dies zeigt gerade, dass die Kanten des Graphen weicher sind als der Rest bzw. nicht so fest auf dem jeweiligen Untergrund aufliegen.

In Abbildung 4.17 ist ein weiteres Profil gezeigt. Dies ist entlang der Linie in Abbildung 4.15 b) aufgenommen worden. Im Topografie-Signal sind deutlich die Stufen des gefalteten Graphens zu erkennen. Die Stufe von der SiO_2 -Oberfläche zum Graphen beträgt ca. 2 nm, während die Stufe des umgeklappten Graphens ca. 1 nm ausmacht. Die Höhe der ersten Stufe ist dadurch zu erklären, dass zwischen Graphen und SiO_2 -Oberfläche ein dünner Wasserfilm vorhanden ist. [7] Der aus der optischen Analyse erhaltene RGS-Wert legt nahe, dass es sich bei dieser Probe um ein System aus drei Lagen Kohlenstoff handelt. Dies passt zu der Stufenhöhe von 1 nm des umgefalteten Bereichs.

Im UFM-Signal sind drei Dips zu erkennen, jeweils an den verschiedenen Kanten dieser Probe. Der erste und niedrigste Dip im UFM-Signal tritt beim Übergang von der SiO_2 -Oberfläche zum Graphen auf. Der zweite Dip befindet sich am Übergang vom Graphen zum umgefalteten Graphen. Dieser Übergang wird, wie in der Skizze 4.17 dargestellt, als offenes Ende bezeichnet. Der dritte und ausgeprägteste Dip in dem UFM-Signal ist an dem geschlossenen Ende der gefalteten Graphen-Probe zum Übergang zur SiO_2 -Oberfläche zu beobachten. Durch die Ultraschallkraftmikroskopie lassen sich somit Aussagen über die mechanische Festigkeit des Graphens bzw. die Wechselwirkung mit der jeweiligen Unterlage machen. Anhand der hier gezeigten Messungen konnte dargestellt werden, dass die Ränder der Graphen-Proben deutliche Minderungen in der Festigkeit aufweisen. Dabei tritt ein Unterschied in der gemessenen Elastizität der Ränder auf, je nachdem, ob sich dieser Rand auf der SiO_2 -Oberfläche befindet oder Graphen auf Graphen aufliegt. Der Unterschied in dieser Elastizität der Ränder kann dadurch erklärt werden, dass die Wechselwirkung mit der Unterlage von der Art der Unterlage abhängt. Offenbar besitzt das hier untersuchte Graphen auf Graphen eine geringere Wechselwirkung zu besitzen, als das Graphen auf dem Substrat.

Die Wechselwirkung von Graphen mit dem jeweiligen Substrat wird aktuell insbesondere auf den Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften des

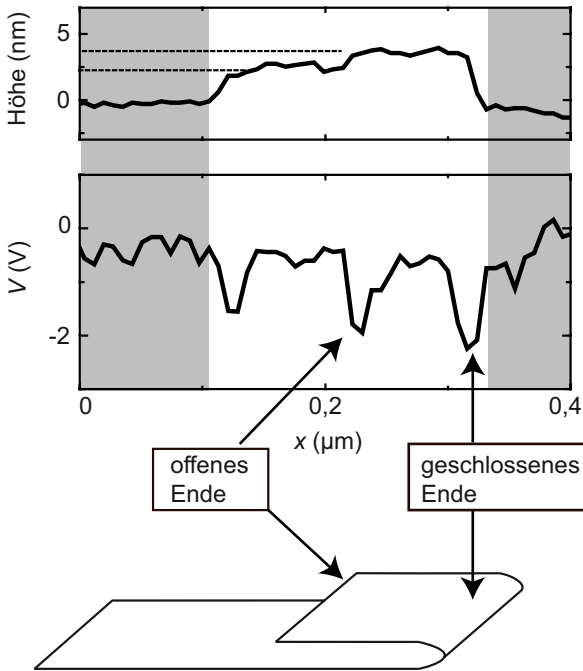


Abbildung 4.17: Profile durch das Topografie- und UFM-Signal analog zu der in Abbildung 4.15 b) eingezeichneten Linie. Die grau unterlegten Bereiche stellen die SiO₂-Oberfläche dar. Das Profil umfasst einen umgeklappten Bereich der Probe, im Topografie-Signal sind die beiden Ebenen durch gestrichelte Linien angedeutet. Der Abstand der Ebenen beträgt ca. 1 nm. Im UFM-Profil sind drei Dips zu erkennen. Diese befinden sich am Übergang Graphen/SiO₂, am offenen Ende vom gefalteten Graphen und am geschlossenen Ende. Die Skizze unten stellt das gefaltete Graphen dar. Auf der linken Seite ist eine Kante mit offenem Ende, auf der rechten Seite mit geschlossenem (gefaltetem) Ende markiert. Das offene Ende des Graphens erscheint im UFM-Signal elastischer als das geschlossene Ende.

Graphens untersucht. So wurden Belege dafür gefunden, dass die Form bzw. Morphologie der Substrate-Oberfläche Einfluss auf die Transporteigenschaften des Graphens hat. [91] Der Untergrund, mit welchem das Graphen wechselwirkt, spielt eine wichtige Rolle in Bezug auf den Transport durch das Graphen. So wurden hohe Mobilitäten in freistehendem Graphen gefunden. Dies wurde durch die Abwesenheit von Substrat-Effekten auf das Graphen erklärt. [11, 92] Mechanische Verformungen des Graphens, die dadurch entstehen, dass das Graphen der Form seines Substrates folgt, haben Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften. [93] Solche mechanischen Verformungen des Graphens bewirken, dass Ladungsträger zusätzliche Streuung erfahren.

Die hier gezeigten UFM-Untersuchungen an dreilagigem, gefalteten Graphen verdeutlichen, dass das Graphen eine weniger elastische – also steifere – Verbindung zu dem Substrat bzw. zu dem sich zwischen SiO_2 und Graphen befindlichen Wasserfilm eingeht als gefaltetes Graphen, welches sich auf Graphen als Unterlage befindet. Diese steifere Verbindung bewirkt somit, dass dieses Graphen allen Unebenheiten des Substrates folgt und so für den Ladungstransport mehr Streuzentren aufweist, als Graphen, welches mit seiner Unterlage in weniger steifem Kontakt steht.

Diese hier mittels des UFM gemachten Beobachtungen passen zu den Ergebnissen, die durch die in der Diplomarbeit von H. Schmidt durchgeführten Transportmessungen an gefaltetem Graphen erzielt worden sind. [88] Dort wurde an entkoppelten Monolagen anhand von Magnetotransportmessungen gezeigt, dass die obere Lage, die auf dem Graphen und nicht auf der SiO_2 -Oberfläche liegt, geringere Streuung erfährt und höhere Beweglichkeiten der Ladungsträger aufweist. [90]

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben kann die Probe mit unterschiedlichen Frequenzverläufen angeregt werden. In Abbildung 4.18 sind die mithilfe eines Oszilloskopes ausgelesenen Anregfrequenzen und die jeweilige Dämpfung durch die unterschiedlichen Unterlagen, auf die die UFM-Spitze gedrückt wird, dargestellt. Dabei wird die Spitze an einer bestimmten Stelle der Probe gehalten und der Scanbereich auf den kleinsten Wert gestellt, sodass sich die Spitze faktisch nicht bewegt, da jede Torsion oder Bewegung der Spitze die Intensität des reflektierten Lichtsignals verändert. Die Spitze wird dann jeweils mit unterschiedlichen Kräften gegen die Probe gedrückt, sodass auf diese Weise lokal an einem Ort die Elastizität des Systems getestet wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass die drei Kurven

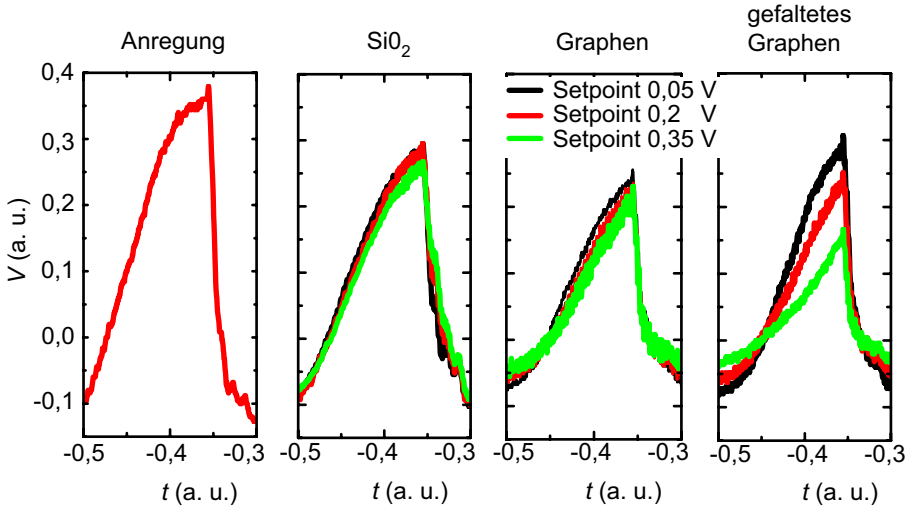


Abbildung 4.18: Dargestellt ist ein Signal, mit dem die Probe angeregt worden ist und die jeweilige Antwort des Federbalkens des UFM darauf. Gegen die verschiedenen Unterlagen wurde die UFM-Spitze mit jeweils unterschiedlichen Spannungen gedrückt. Der Vergleich der Kurven auf den verschiedenen Unterlagen miteinander ist nicht ohne weiteres möglich, da die Spitze zwischen diesen Bildern jeweils bewegt worden ist, wodurch Variationen in der Intensität des Signals zu erwarten sind. Ein Vergleich der Kurven innerhalb eines Diagramms ist jedoch gut möglich, da die Spitze hier nicht bewegt worden ist. Deutlich zu erkennen ist, dass die Spitze je nach Unterlage und Andruckkraft unterschiedlich reagiert.

für die Siliziumdioxidoberfläche wenig Unterschiede aufweisen. Wird mit den gleichen Kräften auf die Graphen-Probe gedrückt, ist das gesamte Signal merklich reduzierter und die drei Kurven reagieren unterschiedlich. Während sich das maximale Signal auf der SiO_2 -Oberfläche um ca. 6% verringert, wenn der Setpoint von 0,05 V auf 0,35 V erhöht wird, reduziert sich das Signal hingegen um etwa 14%, wenn die Spitze auf die Graphen-Probe gedrückt wird. Die UFM-Spitze wird somit vom Graphen wesentlich stärker gedämpft als von der SiO_2 -Oberfläche. Da Siliziumdioxid ein Elastizitätsmodul von 73 GPa hat [94] und Graphen eines von ca. 0,5 TPa [95] besitzt, zeigen diese Messungen also nicht im eigentlichen Sinne, dass Graphen weicher ist als SiO_2 , sondern detektieren vielmehr die Wechselwirkung des Graphens mit seiner Unterlage, also dessen Haftung an dem SiO_2 . In dem rechten Teil der Abbildung 4.18 wird nun dasselbe an gefaltetem Graphen betrachtet. Hier fällt auf, dass die drei Messkurven einen noch deutlicheren Unterschied aufweisen. Das Maximum der grünen Kurve ist um 47% geringer als das der Kurve mit der geringsten Andruckkraft (schwarze Kurve). Hieran wird deutlich, dass dieses umgeklappte Graphen eine wesentlich geringere Wechselwirkung mit Graphen als Unterlage aufweist, als Graphen mit der Siliziumdioxidoberfläche.

Nachstehend wird eine mehrlagige, gefaltete Probe (P30017A) betrachtet, an der bereits in Abschnitt 4.2.1 Magnetotransportmessungen diskutiert worden sind. In Abbildung 4.19 sind das Topografie- und das UFM-Signal dargestellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine durch das AFM gefaltete Probe. Bei dieser UFM-Messung war die besondere Herausforderung, dass die Probe bereits kontaktiert und in einem Chipcarrier eingeklebt war. Diese zusätzliche Masse hat natürlich starken Einfluss auf die UFM-Messung, da die Probe hierbei durch einen Piezo-Kristall in Schwingungen versetzt wird. Dies erklärt, warum das UFM-Bild stärker verrauscht ist, als dies bei den bisher besprochenen Proben der Fall ist. In der Abbildung 4.19 a) sind die verschiedenen gefalteten Ebenen dieser multilagigen Probe deutlich zu erkennen. Im UFM-Signal in Abbildung 4.19 b) werden die Unterschiede in den verschiedenen Materialien deutlich. Die SiO_2 -Oberfläche erscheint am wenigsten elastisch und ebenfalls stark verrauscht. Die Graphen-Probe scheint nur ein wenig weicher zu sein, aber es sind weit weniger Fluktuationen an der multilagigen Graphen-Probe zu erkennen als bei der SiO_2 -Oberfläche. Der Gold-Kontakt erscheint in dieser Darstellung als weichste Oberfläche. An Gold-Nanorods wurde ein Elasti-

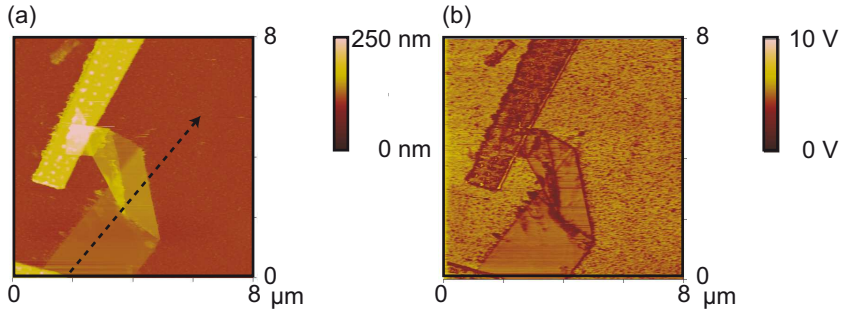


Abbildung 4.19: Dargestellt sind die Topografie und das UFM-Signal der Probe P30017A, deren Transporteigenschaften in Abschnitt 4.2 diskutiert worden sind. a) Topografie-Signal: Deutlich zu erkennen ist der obere Gold-Kontakt und die gefaltete Probe, entlang der gestrichelten Linie wurde ein Profil-Bid erstellt. Die unterschiedlichen Höhen dieser multilagigen Probe sind klar zu beobachten. b) UFM-Signal: Die dunkleren und somit weicheren Ränder der Probe treten deutlich in Erscheinung.

zitätsmodul von ca. 64 GPa bestimmt. [96] Somit ist zu erwarten, dass die Gold-Kontakte am weichsten erscheinen. Wiederum deutlich zu erkennen sind die dunkel gefärbten und somit weicheren Ränder der Graphen-Probe.

In Abbildung 4.20 ist ein Profil entlang der in Abbildung 4.19 a) gezeigten Linie dargestellt. Gelb unterlegt ist der Bereich des unstrukturierten Probenteils, grau unterlegt die SiO₂-Oberfläche. Dazwischen sind verschiedene gefaltete Bereiche sichtbar: Ein kleiner geklappter Bereich, in dem drei Probenteile aufeinander liegen, und der gefaltete Bereich, bei dem zwei Probenteile aufeinander gefaltet worden sind. In dem UFM-Signal 4.20 b) sind rote horizontale Linie eingezeichnet, um die verschiedenen Niveaus zu unterstreichen. Wieder treten deutlich die Ränder der Probe in Form von Dips im UFM-Signal hervor. Dabei sind der linke und der rechte Dip jeweils geschlossene Enden, während der mittlere Dip ein offenes Ende im Übergang von multilagigem Graphen auf Graphen erkennen lässt.

Somit konnte auch an dieser multilagigen Probe – ähnlich wie an der aus drei Lagen bestehenden Probe – gezeigt werden, dass das UFM-Signal insbesondere Kanten von Graphen-Proben als wesentlich weicher darstellt. In dem UFM-Profil dieser Probe zeigt sich ein geringer Unterschied zwi-

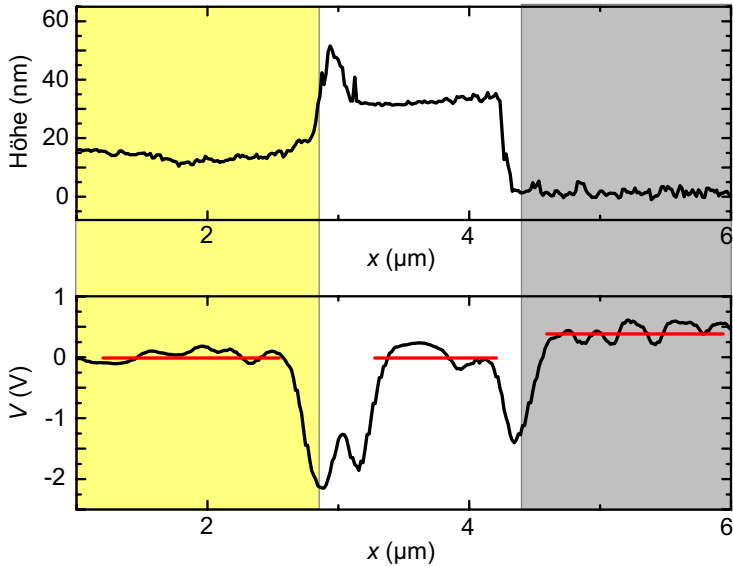


Abbildung 4.20: Hier sind die Profile durch das Topografie- und das UFM-Signal entlang der Linie in Abbildung 4.19 a) dokumentiert. Der linke, gelb unterlegte Bereich stellt den unstrukturierten Probenteil dar, der rechte, grau unterlegte Ausschnitt die SiO₂-Oberfläche. Die Probe hat eine Höhe von ca. 12 nm im nicht umgeklappten, gelb unterlegten Segment. Es ist ein kleiner dreifach gefalteter Bereich zu erkennen, danach folgt der doppelt umgeklappte Bereich. Im UFM-Signal sind wieder die Kanten deutlich zu erkennen.

schen dem gefalteten und dem ungefalteten Graphen, wenn man in Abbildung 4.20 den gelb unterlegten mit dem weißen Bereich vergleicht. Nach den bisher gemachten Beobachtungen spricht dies ebenfalls dafür, dass diese umgeklappten Graphen-Bereiche in sehr gutem Kontakt miteinander stehen, wie es auch die Magnetotransportmessungen an dieser Probe zeigten. Dies steht im Unterschied zu der davor diskutierten Probe, bei der eine deutlich geringere Haftung von gefaltetem Graphen auf Graphen beobachtet worden ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der unterschiedliche Rotationswinkel, unter dem die verschiedenen Graphen-Bereiche der beiden Proben aufeinander geklappt worden sind. Während bei der zuvor dargelegten dreilagigen Graphen-Probe ein Abschnitt der Probe diskutiert worden ist, der unter einem Winkel von etwa 69° auf das Graphen zurück geklappt worden ist, schließt der in Abbildung 4.19 betrachtete gefaltete Bereich mit seiner Graphen-Unterlage einen Winkel von ca. 90° ein. Eine Rotation des hexagonalen Graphen-Gitters um 60° führt dazu, dass die Atome A die Plätze der Atome B im Gitter einnehmen und umgekehrt. Da die Kohlenstoffatome A und B ununterscheidbar sind, ist eine um $N \cdot 60^\circ$ ($N = 0, 1, 2, \dots$) rotierte Einheitszelle ununterscheidbar von einer nicht rotierten. Bezogen auf die beiden hier verglichenen Proben ergeben sich somit Rotationen um $(69^\circ - 60^\circ) = 9^\circ$ und $(90^\circ - 60^\circ) = 30^\circ$. In Referenz [97] wurden 100 gefaltete Graphen-Proben untersucht. Darunter multilagiges, aber auch zwei- und einzelliges Graphen. Es wurde beobachtet, dass 30% der Proben unter einem Winkel von 0° , 30% unter 30° gefaltet vorlagen. Die restlichen Proben waren uufallsverteilt unter anderen Winkeln gefaltet. Zur Erklärung dieses Verhaltens wurde die Energie der gefalteten Proben betrachtet, indem die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen einer Lage und die van-der-Waals-Bindungen, die die mechanische Stabilität zwischen den gefalteten Lagen verursacht, simuliert worden sind. Dabei wurden zwei Minima – also besonders stabile Situationen – in der Energie in Abhängigkeit vom Rotationswinkel bei 0° und 30° gefunden. Ein Maximum in der Energie wurde bei einem Rotationswinkel von ungefähr 10° gezeigt, somit eine weniger stabile Faltung.

Im Hinblick auf die hier durchgeführten Messungen mit UFM an gefaltetem Graphen erklärt dies, warum die Probe, die unter einem Winkel von 69° gefaltet ist, als weicher erscheint, während sich die um 90° rotierte Probe als stabiler darstellt. Die 90° -Rotation fällt mit dem Energie-Minimum von 30° zusammen, während die 69° Rotation mit dem instabileren Energie-

Maximum von 10° zusammenhängt.

Die Rotation von Graphen-Lagen hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften. Gegeneinander rotierte Lagen in epitaktischem, multilagigem Graphen sorgen dafür, dass die Eigenschaften von einzellagigem Graphen in diesen Stapeln erhalten bleiben. Ebenso wie gegeneinander rotierte Lagen Unterschiede in den Fermi-Geschwindigkeiten abhängig von Rotationswinkeln und Abstand der Lagen aufweisen. [98]

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden Graphen-Proben mithilfe der Ultraschallkraftmikroskopie untersucht. Diese Messmethode erlaubt es insbesondere, die elastischen Eigenschaften von Proben darzustellen. In den hier gezeigten Messungen wurden zuvor mit dem AFM strukturierte, gefaltete Proben dargelegt. Die UFM-Messungen haben es ermöglicht, insbesondere die Wechselwirkung des Graphens mit seiner jeweiligen Unterlage zu untersuchen. Dabei hat sich erwiesen, dass die Haftung von Graphen auf SiO_2 besser ist, als die von gefaltetem Graphen auf Graphen als Unterlage. Ein weiterer Aspekt dieses Abschnittes ist die Untersuchung der Ränder der Graphen-Proben. Dabei wurden deutliche Unterschiede darin gefunden, ob es sich um offene oder geschlossene Enden handelt. Des Weiteren wurde in diesen UFM-Messungen der Erwartung entsprochen, dass für die mechanische Wechselwirkung der Rotationswinkel, unter dem solche Lagen aufeinander gefaltet werden, eine entscheidende Rolle spielt.

4.4 Mechanisch erzeugte Tunnelbarriere

In diesem Abschnitt werden Messungen an einer mehrlagigen Graphen-Probe (P30021D) erörtert, die mit dem AFM so bearbeitet worden ist, dass eine Tunnelbarriere erzeugt wurde. Es wird berichtet, wie ein Tunnelstrom zwischen zwei getrennten Graphen-Teilen der Probe erzeugt wird. Dieser Tunneleffekt wird in Abhängigkeit von der Backgate-Spannung untersucht. Das Tunneln in der Ebene von Graphen als Emitter zu Graphen als Kollektor durch eine mechanisch erzeugte Vakuum-Tunnelbarriere stellt etwas Neues dar. In der Literatur werden vielfach Untersuchungen des Tunnelstroms durch Graphen mittels eines Rastertunnelmikroskopes (STM) durchgeführt. Dabei wird ebenfalls durch einen Vakuum-Zustand getunnelt, der Emitter ist dann aber die Spitze des Mikroskopes. Die hier gemachten Beobachtungen werden mit den Ergebnissen solcher STM-Messungen verglichen.

In Abbildung 4.21 ist eine AFM-Aufnahme eines Ausschnittes der Probe (P30021D) dargestellt. Die Probe hat eine Höhe von ungefähr 10 nm, besteht demnach aus mehreren Lagen Kohlenstoff. Mit einer diamantbeschichteten Spitze (DT-NCHR-50) wurde mit einer Kraft von etwa 10 μN und einer Geschwindigkeit von 0,5 $\mu\text{m/s}$ ein Schnitt zwischen den beiden dargestellten Kontakten erzeugt. Dabei entstand eine Lücke (< 15 nm) zwischen den beiden Graphen-Teilen der Probe. Der Kreis in der rechten Abbildung 4.21 hebt den so entstandenen Tunnelkontakt hervor.

Über weitere Kontakte am unstrukturierten Bereich der Probe – rechts von dem Tunnelkontakt – wurde bei $T = 1,5\text{K}$ der Feld-Effekt gemessen, wie er in Abbildung 4.21 dargestellt ist. Für die ferner diskutierten Messungen wird an dem rechten Kontakt in Abbildung 4.21 die Messerde und an den linken Kontakt eine Strom-Spannungsquelle angeschlossen. Der Spannungsunterschied zwischen diesen beiden Kontakten wird im Folgenden als Vorspannung bzw. Bias-Spannung V_{Bias} benannt. Je nach Vorspannung agieren der linke (L) und rechte (R) Teil der Probe als Emitter bzw. Kollektor.

In Abbildung 4.22 ist eine typische Messkurve für den Tunnelstrom zwischen den beiden durch das AFM getrennten Graphen-Teilen bei $T = 1,5\text{K}$ dargestellt, wenn die Spannung V_{Bias} zwischen den beiden Kontakten von $-3,21\text{V}$ bis $+3,21\text{V}$ verändert wird. Es handelt sich dabei um eine Tunnel-Kennlinie, wie sie in Abschnitt 2.2.4 grundsätzlich beschrieben

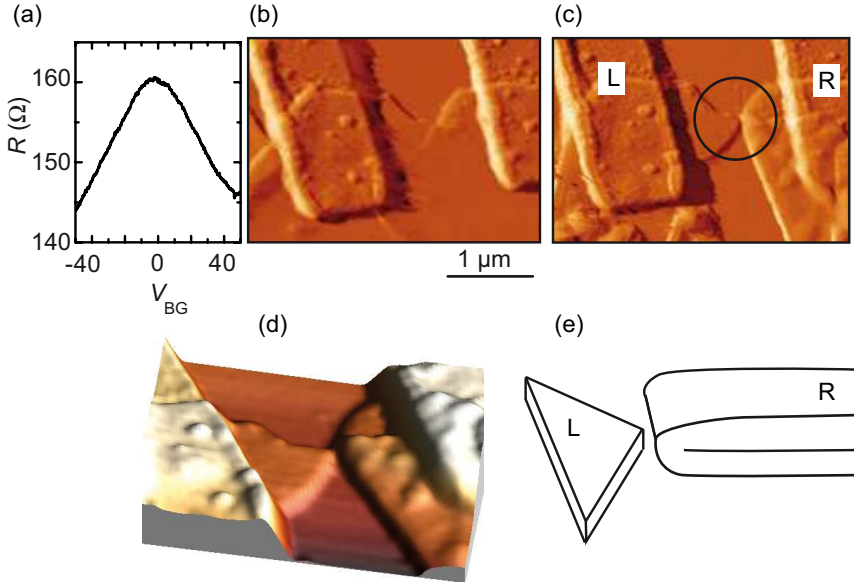


Abbildung 4.21: a) Feldeffekt im rechten Teil der Probe (P30021D) gemessen bei $T = 1,5 \text{ K}$. b) Hier sind AFM-Aufnahmen der unstrukturierten und c) der strukturierten Probe gezeigt. Der Kreis im rechten Bild hebt den durch die nanomechanische Strukturierung erzeugten Tunnelkontakt hervor. d) Dreidimensionale Darstellung des Probenausschnittes. Ganz links und rechts im Bild sind jeweils die Kontakte zu sehen. Der rechte Bereich ist teilweise gefaltet. e) Skizze des Probenbereichs. Der linke und der rechte Bereich der Probe unterscheiden sich.

worden ist. In der Abbildung 4.22 ist gezeigt, wie in diesem Fall für eine Backgate-Spannung $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$ die Höhe der Potenzialbarriere Φ_0 bestimmt wird. Aus der linearen Extrapolation des Anstiegsbereiches in beiden Vorspannungsrichtungen ergeben sich die Einsatzspannungen V_0^\pm , wie in Abschnitt 2.2.4 erläutert worden ist. Wird ein idealer Hebelfaktor von $\alpha = 0,5$ angenommen, so können die beiden Werte $\Phi_0^+ = \alpha e V_0^+ = 0,89 \text{ eV}$ und $\Phi_0^- = \alpha e V_0^- = 0,635 \text{ eV}$ erhalten werden. Aus dem Mittelwert dieser beiden ergibt sich dann die mittlere Barrierenhöhe $\Phi_0 = 0,762 \text{ eV}$. Der mittlere Abweichung beträgt $\pm 0,13 \text{ eV}$.

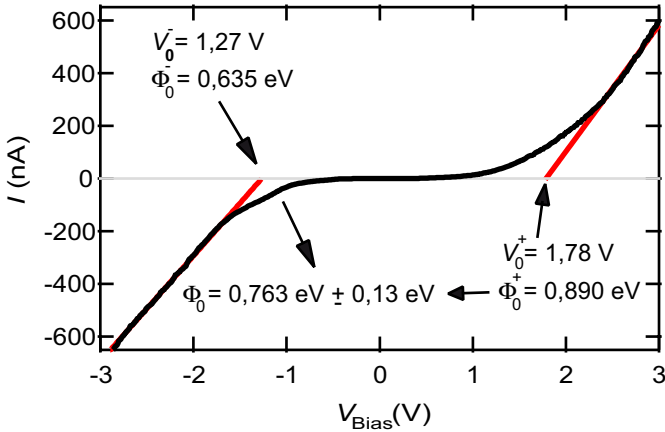


Abbildung 4.22: Dargestellt ist hier eine typische Messkurve für den Tunnelstrom I zwischen den mit dem AFM erzeugten Kontakten, während der Spannung V_{Bias} von $-3,21$ V bis $3,21$ V verändert worden ist. Die roten Geraden, die an die Messkurve gelegt worden sind, dienen dazu, die Barrierenhöhe Φ_0 zu bestimmen.

Wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben wird für den Bereich, in dem elastisches Tunneln durch die Barriere dominiert, eine lineare Abhängigkeit zwischen Strom und Spannung um $V_{\text{Bias}} = 0$ V erwartet. In Abbildung 4.23 ist daher die I - V -Kennlinie aus Abbildung 4.22 noch einmal vergrößert dargestellt, sodass der Bereich um $V_{\text{Bias}} = 0$ V deutlich zu erkennen ist. Die Kennlinie zeigt hier einen linear von der Bias-Spannung abhängigen Strom. Der Widerstand in diesem Bereich beträgt ungefähr 40 G Ω . Zu höheren Vorspannungen hin steigt der Strom rasch an. Um dieses Verhalten genauer zu betrachten, ist in Abbildung 4.24 a) die Ableitung (Leitfähigkeit) der I - V -Kurve bei $V_{\text{BG}} = 0$ V um $V_{\text{Bias}} = 0$ V dargestellt. Der hier untersuchte Spannungsbereich ist weit geringer als die zuvor bestimmten Einsatzspannungen $V_0^- = 1,27$ V und $V_0^+ = 1,78$ V. Ab Bias-Spannungen, die niedriger als $V_{\text{Bias}}^- = -0,170$ V und höher als $V_{\text{Bias}}^+ = 0,230$ V sind, steigt die Leitfähigkeit stark an. Ein solches Verhalten wurde von Zhang *et al.* [99] bei Messungen des Tunnelstroms einer STM-Spitze durch einzelliges Graphen ebenfalls beobachtet. Dort wurde diese stark erhöhte Leitfähigkeit

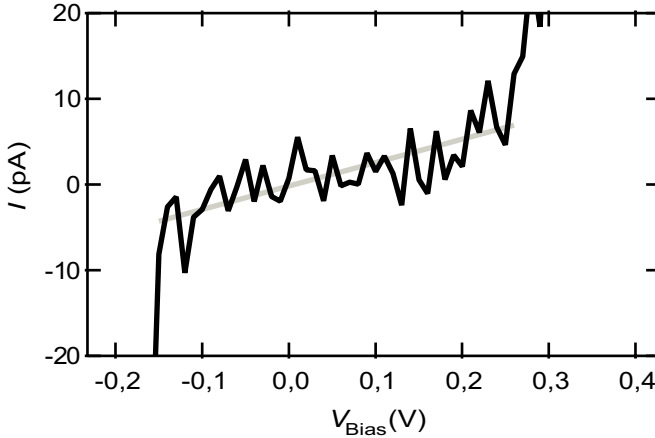


Abbildung 4.23: Zu sehen ist die Vergrößerung der I - V -Kennlinien für Backgate-Spannungen $V_{\text{BG}} = 0$ V im Bereich um $V_{\text{Bias}} = 0$ V. Die graue Gerade verdeutlicht den linearen Verlauf der Kurven. Durch den Messaufbau wird ein Offset der Kurve verursacht, der hier bereits korrigiert worden ist.

durch einen inelastischen Tunnelprozess erklärt. Es wurde argumentiert, dass sobald die Differenz zwischen der Fermi-Energie des Emitters und Kollektors über einen bestimmten Wert $\hbar\omega_0$ steigt (Abbildung 4.24 b)), ein zusätzlicher Tunnelprozess möglich wird. Ist diese Energie-Differenz vorhanden, können zusätzliche Ladungsträger durch die Barriere tunneln, indem sie zunächst in einen Zustand in dem so genannten σ^* -Band tunneln. Dieser virtuelle Übergang ist in Abbildung 4.24 c) dargestellt. Unter Emission eines Phonons mit der Energie $\hbar\omega_0$ relaxiert der Ladungsträger unter Erhaltung des Gesamtimpulses dann in das π^* -Band am \mathbf{K} -Punkt. Durch diesen zusätzlichen Transport-Kanals erklärt sich dieser Anstieg in der Leitfähigkeit. Als möglicher Kandidat für diesen Prozess wird ein akustisches Phonon der Energie 67 meV benannt, welches für Graphit berechnet worden ist. [100]

Dieses Modell kann auch den hier beobachteten Prozess erklären. Unter Benutzung eines Hebelfaktors von $\alpha = 0,5$ kann aus den hier durchgeführten Messungen eine Energie bestimmt werden, die ein Phonon besitzen

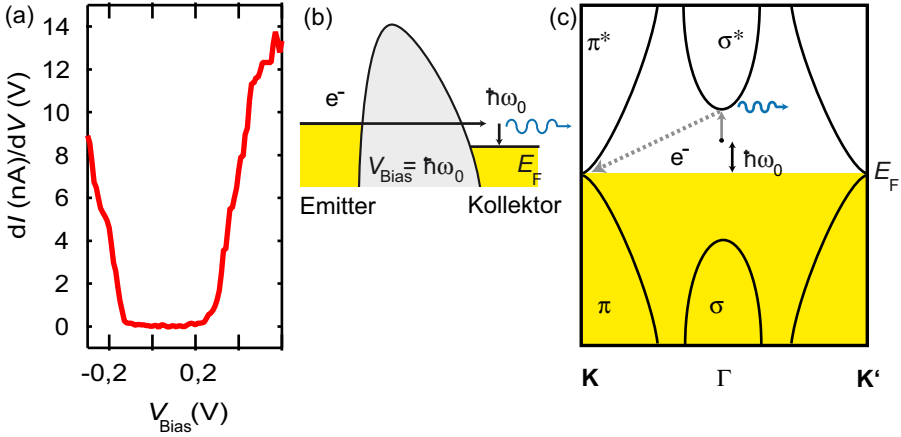


Abbildung 4.24: a) Hier ist die Ableitung der I - V -Kurve bei $V_{\text{BG}} = 0$ V dargestellt. Ein deutlicher Anstieg der Leitfähigkeit um $V_{\text{Bias}} = 0$ V ist zu erkennen. b) Schema der Tunnelbarriere. c) Schematische Illustration des inelastischen Tunnelprozesses im reziproken Raum.

muss, um einen zusätzlichen inelastischen Tunnelprozess zu erlauben. Es ergeben sich $E^- = 85$ meV und $E^+ = 115$ meV aus den Spannungen V_{Bias}^\pm , bei denen die stark erhöhte Leitfähigkeit auftritt. Wie schon in Abbildung 4.22 anhand der unterschiedlichen Spannungen V_0^\pm deutlich geworden ist, weist die hier erzeugte Tunnelbarriere eine Asymmetrie auf. Wird nun ein Hebelfaktor $\alpha^- = 0,4$ angenommen, kann die Energie des an dem inelastischen Tunnelprozess beteiligten Phonons mit einem Wert von 67 meV bestimmt werden. Die Annahme eines Hebelfaktors von $\alpha^+ = 0,3$ für den positiven Bereich der Bias-Spannung führt dann ebenfalls zu einer Energie von ungefähr 67 meV für das akustische Phonon. Werden diese beiden Hebelfaktoren nun auf die aus der in Abbildung 4.22 dargestellten Kennlinie gewonnenen Spannungen V_0^\pm angewendet, so ergibt sich für die Barrierrhöhe $\Phi_0 = 0,52$ eV $\pm 0,01$ eV. Diese asymmetrisch angenommenen Werte der Hebelfaktoren passen demnach zu den aus der I - V -Kennlinien (Abbildung 4.22) gewonnenen Daten, da mit diesen Hebelfaktoren die Asymmetrie in den Potenzialhöhen zwischen Φ^+ und Φ^- ausgeglichen wird. Die daraus

resultierende mittlere Barrierenhöhe Φ_0 zeigt somit kaum noch eine mittlere Abweichung ($\pm 0,01$ eV). Diese Hebelfaktoren sorgen ebenfalls dafür, dass die hier beobachtete Leitfähigkeitslücke in Abbildung 4.24 a) symmetrisch um $V_{\text{Bias}} = 0$ V ist, wie nach Referenz [99] zu erwarten ist.

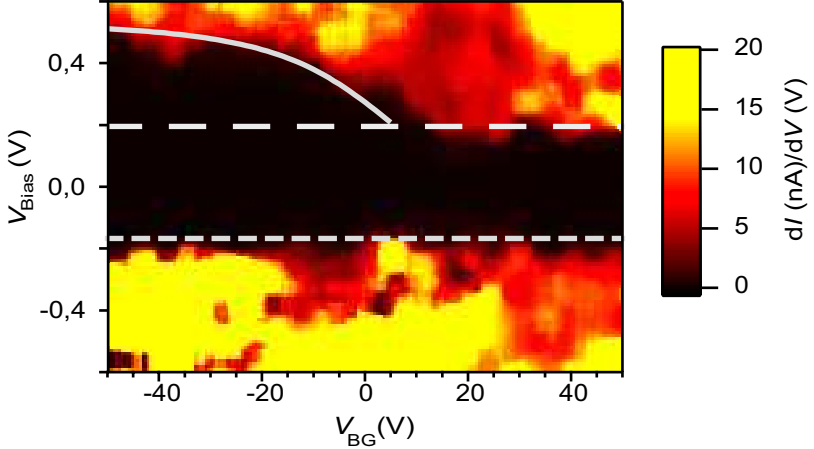


Abbildung 4.25: Dargestellt ist die Leitfähigkeit durch die Tunnelbarriere in Abhängigkeit von der Backgate-Spannung V_{BG} und der Vorspannung V_{Bias} . Die horizontalen, gestrichelten Linien unterstreichen die von als V_{BG} unabhängig erwartete Leitfähigkeitslücke, die durch den zusätzlichen inelastischen Tunnelkanal verursacht wird. Die durchgezogene graue Kurve stellt die nach Gleichung 4.6 berechnete Öffnung der Bandlücke in der mehrlagigen Graphen-Probe dar.

Nun soll die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Backgate-Spannung untersucht werden. In Abbildung 4.25 ist die Ableitung des Stroms dI/dV in Abhängigkeit von der Backgate-Spannung V_{BG} und der Vorspannung V_{Bias} dargestellt. Die beobachtete Leitfähigkeitslücke (dunkler Bereich in Abbildung 4.25 um $V_{\text{Bias}} = 0$ V) zeigt für negative Backgate-Spannungen und positive Vorspannungen eine Abhängigkeit von V_{BG} , die durch die durchgezogene graue Linie verdeutlicht wird. Dies ist ein Unterschied zu den Messungen, wie sie Zhang *et al.* [99] an einzelligem Graphen zeigen. Dort ist die Leitfähigkeitslücke unabhängig von der Backgate-Spannung, da die stark zunehmende Leitfähigkeit davon abhängt, dass die Energie-

Differenz zwischen Emitter und Kollektor $\pm\hbar\omega_0$ beträgt. Ist diese Energie-Differenz erreicht, wird der zusätzliche inelastische Tunnelkanal durch die Barriere geöffnet. Das Einsetzen dieses zusätzlichen Tunnelstroms hängt zunächst nur vom Erreichen der Energie-Differenz $\pm\hbar\omega_0$ zwischen Emitter und Kollektor ab. Ein Verschieben der Fermi-Energie im Graphen relativ zum Dirac-Punkt durch eine Backgate-Spannung verändert zwar die Zustandsdichte im Graphen, der inelastische Tunnelkanal ist aber von der Kopplung mit dem Phonon abhängig, und diese ist unabhängig von der relativen Lage der Fermi-Energie. In Abbildung 4.25 ist die Leitfähigkeitslücke für positive Backgate-Spannungen nahezu unabhängig von V_{BG} , wie es für einen solchen durch Phononen-Kopplung erzeugten Tunnelkanal zu erwarten ist. Dieses Verhalten ist durch die horizontalen, gestrichelten Linien hervorgehoben.

Für negative Backgate-Spannungen und positive Vorspannungen wird die Leitfähigkeitslücke verändert. Da es sich bei der hier untersuchten Probe um mehrlagiges Graphen handelt, ist es wie in Abschnitt 2.2.3 erläutert möglich, eine Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband auf Grund der Backgate-Spannung zu öffnen. Da die Probenteile links und rechts von der Tunnelbarriere nicht identisch sind, ist es möglich, dass das durch das Gate erzeugte Potenzial unterschiedlich auf die verschiedenen Bereiche wirkt, was die hier beobachtete Asymmetrie erklärt.

In Referenz [33] wird eine Abhängigkeit der geöffneten Bandlücke von der Gate-Spannung für zweilagiges Graphen beschrieben. Der dort beobachtete Verlauf entspricht dem hier gezeigten Prozess der Verbreiterung der Leitfähigkeitslücke für negative Backgate-Spannungen und positive Vorspannungen.

Nach E. V. Castro *et al.* [33] kann die Energie-Lücke Δ_g wie folgt bestimmt werden:

$$\Delta_g = \left[\frac{e^2 V^2 t_{\perp}^2}{t_{\perp}^2 + e^2 V^2} \right]^{1/2} . \quad (4.6)$$

Darin ist V das elektrostatische Potenzial zwischen den Lagen und t_{\perp} die Austauschenergie zwischen den Lagen. Diese Gleichung beschreibt das Öffnen einer Bandlücke in zweilagigem Graphen. Um eine Abschätzung der hier beobachteten Backgate-abhängigen Verbreiterung der Leitfähigkeitslücke in dem Tunnelstrom vornehmen zu können, wurde das elektro-

statische Potenzial wie folgt angenähert:

$$V = \frac{\epsilon d V_{\text{BG}}}{i t} \quad . \quad (4.7)$$

Darin ist t die Dicke der SiO_2 -Schicht, d die Dicke des Graphen (0,34 nm für eine Lage) und ϵ die Dielektrizitätskonstante zwischen den Lagen (also $\epsilon = 1$). Die ganze Zahl i wird bei zweilagigem Graphen als $i = 2$ angenommen, unter der Voraussetzung, dass in beiden Lagen gleichviele Ladungsträger induziert werden. Gemäß dieser Gleichung kann das Potenzial zwischen den Lagen direkt durch eine von außen angelegte Spannung variiert werden. Mit dem Hebelfaktor $\alpha^+ = 0,3$ kann aus Gleichung 4.6 direkt die Vorspannung V_{Bias} berechnet werden:

$$\Delta_g = \alpha^+ e V_{\text{Bias}} \quad . \quad (4.8)$$

Unter Benutzung dieser Gleichungen kann der Verlauf des Anstiegs der Leitfähigkeit in Abbildung 4.25 für negative Backgate-Spannungen und positive Vorspannungen angenähert werden. Wird $t = 300$ nm eingesetzt und werden d/i und t_{\perp} als freie Parameter benutzt, ergibt sich die graue Kurve in dem Bild mit $d/i = 1$ nm und $t_{\perp} = 0,09$ eV. Für zweilagiges Graphen wurden Werte im Bereich $t_{\perp} = 0,2$ eV und $t_{\perp} = 0,12$ eV gefunden. [33, 101] Der Parameter d/i hängt von der Dicke des am Transport beteiligten Teils der Probe und der Verteilung der Ladungsträger auf die leitenden Lagen ab.

Durch diese Abschätzung, die Abschirmungseffekte vernachlässigt, kann so die Backgate-abhängige Verbreiterung der Leitfähigkeitslücke in der Messung (Abbildung 4.25) als das Öffnen einer Bandlücke in der mehrlagigen Graphen-Probe verstanden werden. Bisher wurde der prinzipielle Verlauf dieser Lücke beschrieben. Auf Grund der hier durchgeführten Messungen kann eine Abschätzung für die Größe der hier geöffneten Bandlücke gegeben werden. Für $V_{\text{BG}} = -50$ V ergibt sich, dass die Leitfähigkeit ab $V_{\text{Bias}} > 0,46$ V steigt. Wird nun die für $V_{\text{BG}} = 0$ V gefundene Spannung von 0,23 V und der Hebelfaktor $\alpha^+ = 0,3$ berücksichtigt, ergibt sich eine Energielücke, die mindestens $\Delta_g = (0,46 - 0,23) \text{ V} \cdot e \cdot \alpha^+ = 69$ meV beträgt. Castor *et al.* [33] haben an dotiertem zweilagigem Graphen beobachtet, dass sie in der Lage sind, eine Bandlücke bis 0,2 eV zu öffnen und durch ein externes elektrisches Feld zu variieren. Demnach beträgt die Energielücke bei ungefähr -50 V vom Neutralitätspunkt ca. 60 bis 80 meV.

Dieser Wert passt ausgesprochen gut zu dem in dieser Arbeit gefundenen Wert von 69 meV.

Die bisherigen Untersuchungen von Bandlücken in Graphen haben auf zwei Arten stattgefunden. [25] Zum einen wurden Dotieratome auf das Graphen aufgebracht, und mittels Winkel-aufgelöster Photoemissions-Spektroskopie (engl. ARPES) die Energie-Lücke vermessen. [33] Zum anderen wurden Back- und Topgate-Spannungen verwendet, um eine Bandlücke zu öffnen. Infrarotspektroskopie wurde benutzt, um zu zeigen, dass eine Lücke bis zu 0,25 eV entstanden ist. [34] Diese Nachweismethoden unterscheiden sich von dem hier beschriebenen Verfahren.

Zusammenfassung

Das in diesem Abschnitt beschriebene Erzeugen einer Tunnelbarriere in multilagigem Graphen mittels nanomechanischem Strukturieren mit dem AFM wurde hier erstmals gezeigt. Bei $T = 1,5$ K wurde der Tunnelstrom an der so erzeugten Tunnelbarriere gemessen. Anhand der so erhaltenen Kurven konnte die Potenzial-Höhe dieser Barriere abgeschätzt werden.

In dem Bereich um 0 V Vorspannung wurde in der Leitfähigkeit durch die Barriere ein Anstieg beobachtet. Dieser wurde durch einen zusätzlichen inelastischen Tunnelkanal durch die Barriere erklärt. Eine ähnliche Leitfähigkeitslücke wurde in Tunnel-Strom-Messungen mittels STM an einzelligem Graphen beschrieben. Sobald die Energie-Differenz zwischen Emitter und Kollektor einen gewissen Wert überschritten hat, ist es möglich, dass zusätzliche Ladungen am Transport teilnehmen können. Auf Grund einer Phononen-Emission kann ein Impuls-erhaltender, virtueller Übergang stattfinden, der zu einer starken Erhöhung des Tunnelstroms führt.

Auf Basis der Phononen-Energie $\hbar\omega_0$ wurden asymmetrische Hebelfaktoren für die Barriere angenommen, die zu der zuvor durch den Tunnelstrom abgeschätzten Potenzial-Höhe passen. Die durch Phononen-Kopplung erhaltene Leitfähigkeitslücke sollte unabhängig von der Backgate-Spannung sein. Dies wurde auch für positive Backgate-Spannungen beobachtet. Für negative Backgate-Spannungen wurde im Bereich von positiven Vorspannungen eine Veränderung der Leitfähigkeitslücke mit steigender Backgate-Spannung gemessen. Diese Asymmetrie wird damit begründet, dass die beiden Graphen-Zuleitungen nicht identisch sind.

Der Verlauf der Verbreiterung der Leitfähigkeitslücke konnte durch das

Öffnen einer Bandlücke angenähert und beschrieben werden. Dabei wurde eine theoretische Beschreibung verwendet, die für das Öffnen einer Bandlücke in zweilagigem Graphen berichtet worden ist. Mit dieser theoretischen Beschreibung gelang es, den Verlauf der Verbreiterung anzunähern. Abschließend wurden Energie-Werte für die so beobachtete Bandlücke aus den Messungen gewonnen, die zu Werten aus der Literatur passen.

4.5 Fazit

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie Graphen mit dem Rasterkraftmikroskop nanomechanisch strukturiert werden kann. Der während dieses Strukturierungsverfahrens gemessene Widerstand der Probe zeigte zunächst eine reversible Änderung, die dadurch erklärt wurde, dass sich die mittels der AFM-Spitze induzierten Gitterfehler bei Raumtemperatur zum Rand der Probe hinbewegen. Während Defekte des Kohlenstoff-Gitters im Inneren einer Probe einen starken Einfluss auf den elektrischen Transport haben und so eine Widerstandserhöhung verursachen, haben diese Defekte am Rand der Probe weit weniger störenden Einfluss auf den Transport, weshalb der Widerstand sinkt, wenn die Defekte sich zum Rand bewegen. Wird die Probe mehrfach mit einer hohen Kraft durch die AFM-Spitze mechanisch deformiert, sind zu viele Defekte im Inneren der Probe entstanden, die sich nun nicht mehr einfach zum Rand der Probe bewegen können. So entsteht ein permanent strukturierter Graben in der Probe. Dieser so erzeugte Kratzer hat dementsprechend eine irreversible Widerstandsänderung zur Folge. Diese Widerstandsänderung wurde quantitativ an einer Probe diskutiert. Es wurden mehrere Beispiele für diese reversible Widerstandsänderung gezeigt. Am Beispiel einer Probe wurde demonstriert, dass der Rückgang des Widerstandes auftrat, nachdem die AFM-Spitze bereits einige Sekunden nicht mehr auf der Graphen-Probe war. Dies ist ein eindeutiges Indiz, dass die Widerstandsänderung nicht durch den Kontakt mit der Spitze erzeugt worden ist, sondern vielmehr ein weiteres Anzeichen dafür, dass die verursachten Defekte im Graphen-Gitter zum Rand wandern und so deren Einfluss auf den elektrischen Transport sinkt.

Des Weiteren wurde hier demonstriert, dass es möglich ist, Graphen mittels des Rasterkraftmikroskopes zu falten. Solche gefalteten Proben wurden kontaktiert und ihre Magnetotransport-Eigenschaften im gedrehten B -Feld gezeigt. Sowohl die Transportmessungen als auch die mit dem UFM durchgeführten Analysen lassen keinen Hinweis darauf zu, dass die so gefalteten Lagen entkoppelt sind.

Mit dem Ultraschallkraftmikroskop wurden diverse Graphen-Proben untersucht. Durch das Anregen der Probe mit Ultraschall und das Abtasten mit einer AFM-Spitze können so mechanische Eigenschaften des Graphens untersucht werden. In den Messungen konnten deutliche Unterschiede in der Wechselwirkung der Ränder des Graphens mit den jeweiligen Unterla-

gen nachgewiesen werden. So stellten sich offene Enden von Graphen auf SiO_2 als wesentlich besser miteinander verbunden dar als offene Enden von Graphen auf Graphen als Unterlagen. Geschlossene Enden von Graphen waren – wie zu erwarten – in den UFM-Aufnahmen wesentlich weicher als offene.

Darüber hinaus wurde in diesem Kapitel erstmals gezeigt, wie mit dem Rasterkraftmikroskop eine Tunnelbarriere in Graphen nanostrukturiert worden ist. Die Transportmessungen durch diese Barriere lieferten Abschätzungen über die Höhe der Potenzialbarriere. In der Leitfähigkeit durch die Barriere wurde ein starker Anstieg um eine Vorspannung von 0 V beobachtet, der durch einen zusätzlichen, inelastischen Tunnelprozess erklärt werden konnte. Die Energie des hierzu emittierten Phonons konnte unter der Annahme einer asymmetrischen Barriere und den entsprechenden Hebelfaktoren bestimmt werden. Die so gefundenen Werte lieferten gute Übereinstimmung zu ähnlichen Beobachtungen in anderen Experimenten, die in der Literatur diesbezüglich zu finden sind. Zusätzlich zu diesem spannungsunabhängigen Effekt konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit abhängig von der Backgate-Spannung unterdrückt wurde. Dies wurde durch das Öffnen einer Bandlücke in der mehrlagigen Graphen-Probe erklärt. Die Energien dieser so erzeugten und variierten Lücke wurden mit Werten aus der Literatur verglichen und lieferten ebenfalls gute Übereinstimmung.

Kapitel 5

Graphen als Detektor von Ladungseffekten

In diesem Kapitel wird Graphen dazu benutzt, Ladungseffekte im Substrat zu untersuchen. Dabei kommt die in Abschnitt 2.2.2 beschriebene Besonderheit des Feld-Effektes in Graphen zum Tragen: Durch ein elektrisches Feld wird in Graphen die Ladungsträgerkonzentration verändert und somit direkt der elektrische Widerstand gesteuert. Wenn sich demnach das effektive Potenzial, welches auf die Probe wirkt, durch Umladungsprozesse in der Umgebung wie zum Beispiel im verwendeten Substrat ändert, wird der Widerstand des Graphens direkt dadurch geprägt. Somit können solche Ladungseffekte, durch Messungen des Widerstand der Graphen-Probe detektiert werden.

Dies wird im ersten Abschnitt an zweilagigem Graphen mittels des Feld-Effekts bei $T = 1,5 \text{ K}$ auf dem p-dotierten Substrat A (siehe Abschnitt 3.2) gezeigt. Um die darin beobachtete Hysterese genauer zu betrachten, wird der Feld-Effekt in Abhängigkeit von der Sweeprate gemessen, mit der das elektrische Feld verändert wird. Hierbei wird beobachtet, dass die Hysterese stärker wird, je höher die Sweeprate ist. Dies wird auf Ladungsfallen (engl. *charge traps*) im zu Grunde liegenden Substrat zurückgeführt. Anhand dieser Messungen wird eine charakteristische Ladezeit für die Fallen bestimmt. Im Anschluss daran wird das Verhalten dieser Hysterese bei anderen Temperaturen untersucht und gezeigt, dass der Effekt bei höheren Temperaturen reduziert ist.

Des Weiteren wird der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf diese Hysterese im Feld-Effekt untersucht. Dazu wird zunächst bei jeweils festem Magnetfeld der elektrische Feld-Effekt gemessen. Dabei wird beobachtet, dass die durch die Hysterese verursachte Aufspaltung der Neutralitätspunkte mit zunehmendem Magnetfeld abnimmt. Weitere Untersuchungen an einer zusätzlichen zweilagigen Probe bei nun jeweils fester Backgate-Spannung und veränderlichem Magnetfeld zeigen ebenfalls, dass die Wider-

standsänderung bei hohen Magnetfeldern verringert wird. In diesen Messungen wird dann der Magnetfeld-Bereich zwischen Null und dem Verschwinden der Hysterese diskutiert. Das hier beobachtete Verhalten wird dadurch erklärt, dass die Ladungsfallen im Substrat durch ein externes Magnetfeld so beeinflusst werden, dass ab einer bestimmten Magnetfeldstärke keine Umladungen mehr möglich sind.

Nachdem in diesem Abschnitt gezeigt worden ist, dass zweilagiges Graphen als empfindlicher Sensor für Umladungsprozesse in Fallen im Siliziumdioxid eingesetzt werden kann, wird im letzten Teil dieses Kapitels an einer multilagigen Graphen-Probe gezeigt, wie in dem dort verwendeten *n*-dotierten Substrat C Ladungseffekte am Übergang zwischen dem Siliziumdioxid und dem Bulk-Silizium mittels Messungen am Graphen detektiert werden. Da es sich in diesem Fall um einen schnell schaltenden Prozess handelt, wird insbesondere die zeitliche Entwicklung dieser Umladung untersucht. Hierbei wird anhand von Backgate- und Temperatur-abhängigen Messungen die Wechselwirkung zwischen Graphen und diesem Ladungseffekt erläutert. Der hier besprochene Prozess wird dadurch erklärt, dass ein lawinenartiger Durchbruch von Ladungsträgern in die Verarmungszone am Übergang von dem Bulk-Silizium zum Siliziumdioxid stattfindet.

5.1 Hysterese im Feld-Effekt

Hysterese-Effekte im elektrischen Feld-Effekt sind Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen. Insbesondere unter Standardbedingungen ($T = 300$ K, Luftdruck 1 atm) wurden Hysterese-Effekte [102] und Asymmetrien zwischen Elektronen- und Löchertransport in Graphen beobachtet. [103] Momentan fehlen ausführliche systematische Studien hierzu und sind auch schwierig auszuführen. Dennoch gibt es Anhaltspunkte, dass Morphologie und Fehler des Substrates, Kontaminierung während des Prozessierens [91, 104] sowie absorbierte Moleküle aus der Umgebungsluft [14] eine wesentliche Rolle in Bezug auf diese Hysterese, Asymmetrie im Feld-Effekt und schlechte Reproduzierbarkeit von Graphen-Proben spielen. Eine Möglichkeit diese Effekte zu unterdrücken besteht darin, freistehendes Graphen herzustellen. [11, 92]

Bei der Mehrzahl der bisherigen Untersuchungen an Graphen handelt es sich allerdings um Proben, die sich auf einem Substrat befinden. Lohmann *et al.* [102] zeigen an Proben auf einem Silizium/Siliziumdioxid-

Substrat in Feld-Effekt-Messungen bei Raumtemperatur, dass die Neutralitätspunkte für verschiedene Richtungen, in die die Backgate-Spannung geändert wird, jeweils bei unterschiedlichen Spannungen auftreten. Dabei wurde beobachtet, dass diese Aufspaltung zwischen den Neutralitätspunkten bei geringeren Sweepraten anwächst. Erklärt wurde dieser Effekt durch dipolare, absorbierte Atome (z.B. Wasser), die als Ladungsfallen agieren. Um diese Wasserrückstände auf der Probe zu reduzieren, haben Lafkaoti *et al.* [105] Proben mit einem dünnen hydrophoben Film zwischen Graphen und Substrat hergestellt. Diese Strukturen zeigen eine Unterdrückung des Hysterese-Verhaltens unter Standardbedingungen. Durch das Verwenden von so genanntem *microsoldered* Graphen konnte gezeigt werden, dass PMMA die Graphen-Probe dotiert, aber die dort beobachtete Hysterese nicht beeinflusst. [46] Yoo *et al.* [17] haben Hysterese-Verhalten in Graphen-Nanoringen bei tiefen Temperaturen festgestellt. Dies wird von den Autoren dadurch erklärt, dass an den rauen Kanten dieser Strukturen Ladungen eingeschlossen werden können und so den Feld-Effekt beeinflussen. Diese Proben haben eine Breite von 125 nm, bei dieser Größenordnung spielen die Ränder und deren Beeinflussung eine wesentliche Rolle [25], anders als bei den breiten Proben ($1\ \mu\text{m} \times 3,6\ \mu\text{m}$), die hier untersucht werden. Untersuchungen an Graphen auf 100 nm und 300 nm SiO_2/Si haben bei 77 K Hysterese-Effekte gezeigt. Der Widerstand des Graphens wird dort bei Feld-Effekt-Messungen mittels einer LED stark beeinflusst. [106] Als Ursache nennen die Autoren Ladungsmodulationen im Substrat an der Verarmungszone zwischen Silizium und Siliziumdioxid, die durch einfallendes Licht manipuliert werden kann. Des Weiteren wurden gateabhängige Hysterese-Effekte in Graphen-ähnlichen Systemen beobachtet. Lee *et al.* [107] schließen aus ihren Messungen an Kohlenstoffröhrchen, dass die Ursache für Hysterese-Effekte Silanol-Gruppen (SiOH) an der Oberfläche des Substrates sind.

5.1.1 Variation des elektrischen Feldes

In diesem Abschnitt werden Hysterese-Effekte im Feld-Effekt untersucht, deren Ursache auf Ladungsfallen im zu Grunde liegenden Substrat zurückgeführt wird. Die Messungen werden bei Temperaturen von $T = 1,5\ \text{K}$ und Magnetfeldern bis zu 13 T durchgeführt. Anschließend wird der Einfluss verschiedener Sweepraten analysiert, mit denen die Spannung am Backgate

verändert wird, sowie der Einfluss eines jeweils festen externen Magnetfeldes auf die Hysterese diskutiert.

In Abbildung 5.1 ist der benutzte Messaufbau dargestellt. Die Hall-Bar-Geometrie wurde in der Probe mittels Elektronenstrahlolithografie und Plasmaätzen erzeugt. Die Breite der Probe beträgt etwa $1\ \mu\text{m}$. Zwischen den

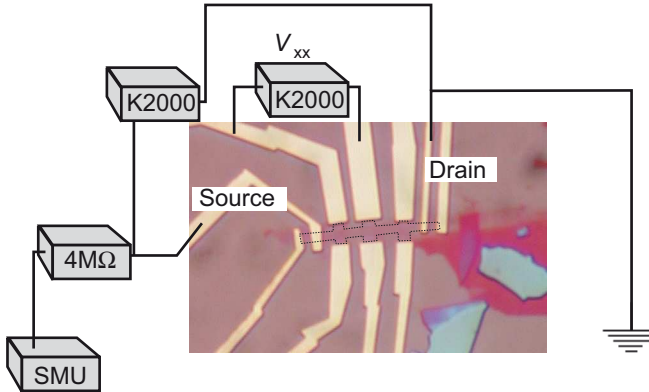


Abbildung 5.1: *Optisches Foto der untersuchten Probe zusammen mit einer schematischen Darstellung des verwendeten Messaufbaus. An dem mit „Source“ gekennzeichneten Kontakt wird mithilfe eines Keithley 2400 über einen Vorwiderstand ($R=4\ \text{M}\Omega$) ein konstanter Gleichstrom an die Probe angelegt. Der mit „Drain“ markierte Kontakt dient als Erdkontakt, über den die Ladung abfließen kann. Die weiteren Kontakte werden zum Messen der jeweiligen Spannungen verwendet.*

Kontakten, die zur Bestimmung von V_{xx} benutzt werden, liegt eine Distanz von etwa $3,6\ \mu\text{m}$. An einem $4\ \text{M}\Omega$ Vorwiderstand wird eine konstante Spannung angelegt, sodass durch die zu untersuchende Probe ein konstanter Strom $I_{\text{SD}} = 500\ \text{nA}$ fließt. An den markierten Kontakten wird so die Längsspannung V_{xx} gemessen. Der in diesem Abschnitt erörterte Widerstand wird somit in einer Vier-Punkt-Messung ermittelt. Die Probe befindet sich während der Messung in einem Badkryostaten, in dem die Temperatur bis hinunter zu $1,5\ \text{K}$ reguliert werden kann. Zusätzlich ist es möglich orthogonal zur Probenoberfläche ein Magnetfeld bis zu $13\ \text{T}$ anzulegen.

In Abbildung 5.2 ist ein typisches Histogramm einer Fotografie für diese

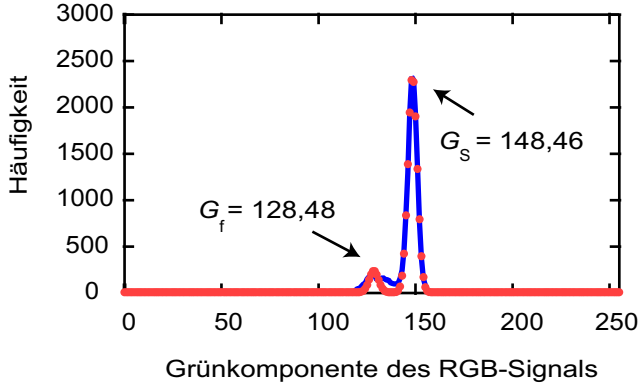


Abbildung 5.2: Zwei Peaks sind in der Häufigkeitsverteilung der Farben in einer Fotografie der Probe P26508D zu erkennen. Daraus ergibt sich: $RGS \approx 2 \cdot 0,066$. Dies deutet bereits darauf hin, dass es sich hier um ein zweilagiges System handelt (siehe Abschnitt 3.3). Die blaue Kurve stellt einen Fit zu den gemessenen Punkten.

Probe dargestellt. Aus den beiden Peaks ergibt sich eine relative Grün-Verschiebung von $RGS = (148,46 - 128,48)/148,46 \approx 2 \cdot 0,066$. Wie in Kapitel 3.3 erläutert spricht dies dafür, dass es sich bei der hier untersuchten Probe um ein zweilagiges System handelt. Die später gezeigten Magnetotransportmessungen an dieser Probe passen dazu.

In Abbildung 5.3 sind die Messungen des Feld-Effektes bei $T = 1,5\text{ K}$ dargestellt. Die Backgate-Spannung wird vorwärts (a) von $V_{BG} = -25\text{ V}$ zu $+25\text{ V}$ und wieder zurück (b) mit einer Rate von $0,15\text{ V/s}$ verändert. In rot dargestellt ist der spezifische Widerstand ρ der Probe, jeweils in schwarz und auf der rechten Achse ist die spezifische Leitfähigkeit σ aufgetragen. Für die Vorwärtsrichtung in Abbildung 5.3 a) ist deutlich zu erkennen, dass sich der Neutralitätspunkt $V_{BG}^{r(1)}$ für die Vorwärtsrichtung ungefähr bei $V_{BG} = 0\text{ V}$ befindet. Im negativen Bereich der Backgate-Spannung zeigt die Leitfähigkeit einen linearen Verlauf. Die gestrichelten Hilfslinien sollen dieses Verhalten verdeutlichen. Ein lineares Verhalten ist typisch für undotiertes Graphen, während die Abweichung davon ein Zeichen für den äußeren Einfluss von Ladungen (z.B. in Form von Dotieratomen) auf das

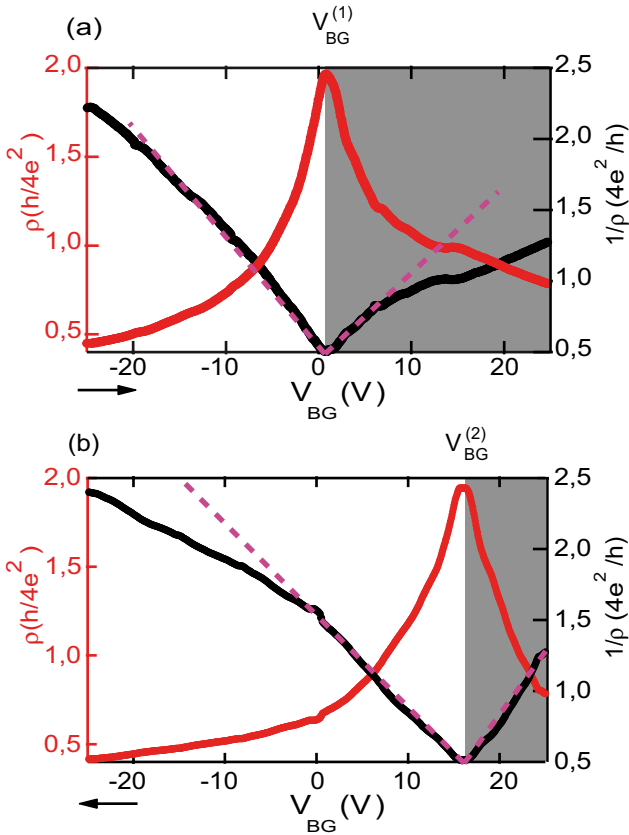


Abbildung 5.3: Feld-Effekt für verschiedene Sweeprichtungen der Backgate-Spannung. Dargestellt sind der spezifische Widerstand ρ der Probe (linke Achse, rote Kurve) und spezifische Leitfähigkeit σ (rechte Achse, schwarze Kurve) in Einheiten von $R_k/4$ ($B=0$ T). Die Sweeprate beträgt in diesem Fall ungefähr $0,15$ V/s. a) von -25 V zu $+25$ V mit dem Maximum bei $V_{BG}^{(1)}$ und b) umgekehrt mit Maximum bei $V_{BG}^{(2)}$.

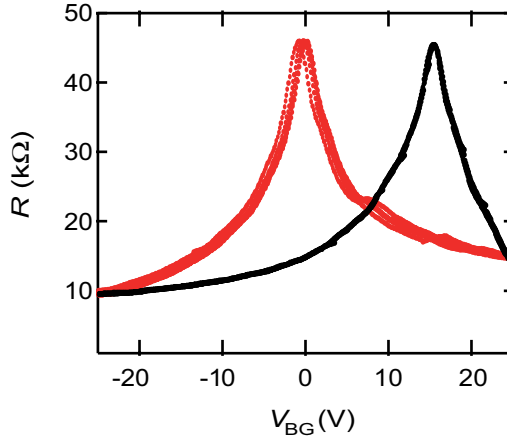


Abbildung 5.4: Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, wurde die Backgate-Spannung wiederholt mit derselben Sweeprate ($0,17 \text{ V/s}$) hin- und hergefahren. Der Abstand der beiden Maxima wurde so für mehrere Durchläufe reproduziert.

System ist, wie es in Abbildung 5.3 a) für Backgate-Spannungen größer 10 V zu beobachten ist. [108–110]

Für die Rückwärtsrichtung in Abbildung 5.3 b) sind einige Unterschiede zu a) zu erkennen. Zunächst fällt auf, dass das Maximum im Widerstand in Abbildung 5.3 b) bei einer Backgate-Spannung von $V_{\text{BG}}^{(2)} = 16 \text{ V}$ liegt, also um fast 16 V verschoben im Vergleich zu Abbildung 5.3 a) Dieses Verschieben bzw. Aufspalten der Neutralitätspunkte für die verschiedenen Richtungen wird als Hysterese bezeichnet. Diese Messungen wurden mit einer Sweeprate von $0,17 \text{ V/s}$ bis zu sieben Mal wiederholt, dabei wurde die Aufspaltung in den Neutralitätspunkten jeweils reproduziert, wie in Abbildung 5.4 ersichtlich.

Absorbierte Atome auf der Graphenoberfläche können als Ursache für diese Hysterese also ausgeschlossen werden. Denn die Probe vor dieser Messung im Einlegierofen ungefähr $1,4$ Stunden bei 150°C in Formiergas-Atmosphäre (80% N_2 , 20% H_2) erhitzt, um die Anzahl der absorbierten Atome auf der Graphen-Probe zu reduzieren. Dies hat den zuvor bestimmten Neutralitätspunkt von ca. $V_{\text{BG}} \approx 40 \text{ V}$ auf den hier gemesse-

nen Wert vermindert. Vor und nach diesem Erhitzen wurde eine Hysterese beobachtet. Außerdem wurden Proben mit einem zusätzlichen Topgate erzeugt. [51] Dabei wurde keine Hysterese festgestellt, wenn die Topgate-Spannung variiert worden ist, während für eine Veränderung der Backgate-Spannung ebenfalls die hier beschriebene Hysterese festgestellt wurde. Als Isolator-Schicht zwischen Topgate und Graphen wurde PMMA verwendet. Durch diese Messungen konnte somit ebenfalls bestätigt werden, dass das Verändern der Oberfläche von Graphen und PMMA nicht ursächlich für die hier beobachtete Hysterese ist. Die bisherigen Beobachtungen zeigen, dass sich die Ursache für diesen Effekt unter der Graphen-Probe befinden muss.

Um dies genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Substrate verwendet. Bei zwei Typen von Substraten konnte eine solche Hysterese beobachtet werden (A – 265 nm und C – 300 nm SiO₂). Beide Substrate stammen von demselben Hersteller. Ein weiteres Substrat (B – 330 nm SiO₂) eines anderen Herstellers zeigte kein solches Verhalten. In der Diplomarbeit von H. Schmidt [88] wurde an *single-crystal bilayer* Proben auf dem Substrat B der Feld-Effekt ohne Hysterese beobachtet. Beispielsweise lag bei einer dieser Proben der Neutralitätspunkt bei 17 V Backgate-Spannung. Dies ist ein weiterer Beweis dafür, dass absorbierte Atome, die diese Verschiebung des Neutralitätspunktes verursachen, nicht die Ursache für die hier festgestellte Hysterese sind. Die Graphen-Proben wurden stets auf dieselbe Art hergestellt, lediglich das Substrat ist ein anderes. Dies führt zu dem Schluss, dass Ladungsfallen in dem benutzten Substrat A die Ursache für dieses Verhalten sind. Durch Kapazitäts-Spannungs-Messungen konnte ebenfalls bestätigt werden, dass zwei der drei Substrate (A und C) Ladungsfallen aufweisen, die eine Hysterese verursachen (siehe Abschnitt 3.2). Das Substrat B zeigte ein solches Verhalten nicht.

Durch die hier gewählte Versuchsanordnung ist es somit möglich, diese Ladungsfallen innerhalb des Substrates bei tiefen Temperaturen genauer zu charakterisieren, indem der Feld-Effekt wie hier an zweilagigem Graphen gemessen wird. Zunächst wird dazu der Einfluss der Sweeprate der Backgate-Spannung – genauer analysiert – also die Geschwindigkeit, mit der sich das elektrische Feld, das auf die Ladungsfallen und das Graphen wirkt, verändert.

5.1.2 Veränderte Sweeprate der Backgate-Spannung

Für die Messungen wurde die Sweeprate von $6,6 \text{ mV/s}$ bis zu 160 mV/s variiert. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von $1,5 \text{ K}$ durchgeführt. In Abbildung 5.5 a) sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Es ist zu sehen, wie sich der Neutralitätspunkt $V_{\text{BG}}^{(1)}$ für die Vorwärtssweeprichtung (rot) und der Neutralitätspunkt $V_{\text{BG}}^{(2)}$ für die Rückwärtsrichtung (schwarz) für verschiedene Sweepratenswerte verhält. Es ist deutlich in Abbildung 5.5 a) zu erkennen, dass der Neutralitätspunkt bei $V_{\text{BG}} = 13 \text{ V}$ liegt, wenn es keine Aufspaltung der beiden Kurven gibt. Wird die Sweeprate erhöht, so wächst die Aufspaltung ($V_{\text{BG}}^{(2)} - V_{\text{BG}}^{(1)}$) zwischen den beiden Neutralitätspunkten. Messungen bei Standardbedingungen zeigten diesbezüglich ein anderes Verhalten. Lohmann *et al.* [102] zeigen in ihren Messungen, dass die Aufspaltung mit Erhöhung der Sweeprate abnimmt, dabei wurden vier Raten im Bereich von $0,25 \text{ V/s}$ bis $3,5 \text{ V/s}$ bei Raumtemperatur untersucht.

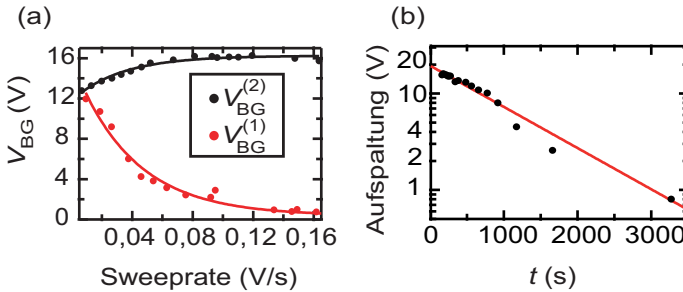


Abbildung 5.5: a) stellt den Wert der Backgate-Spannung V_{BG} dar, bei dem in Abhängigkeit von der jeweiligen Sweeprate das Maximum im Feld-Effekt auftritt. Die roten Punkte sind jeweils für den Sweep von -25 V zu $+25 \text{ V}$ und die schwarzen Punkte für die umgekehrte Richtung aufgenommen worden. Die durchgezogenen Linien sind jeweils Fits durch die gemessenen Punkte. In b) ist das Verhalten der Aufspaltung ($V_{\text{BG}}^{(2)} - V_{\text{BG}}^{(1)}$) gegenüber der Zeit dargestellt, die benötigt wird, die Backgate-Spannung vom ersten erreichten Peak $V_{\text{BG}}^{(1)}$ zum zweiten Peak $V_{\text{BG}}^{(2)}$ zu verändern (vergleiche grau unterlegte Bereiche in Abbildung 5.3). Die durchgezogene Linie ist der dazugehörige Fit.

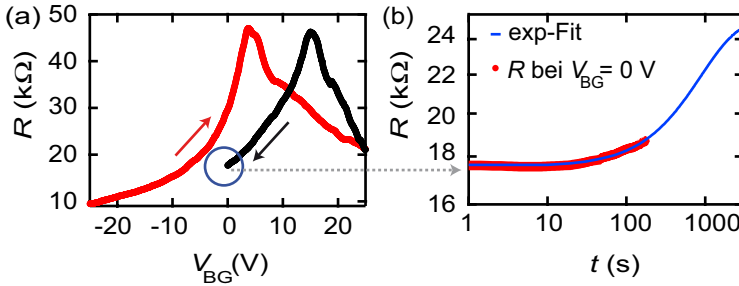


Abbildung 5.6: a) Dargestellt ist die Messung des Feld-Effektes mit einer Sweeprate von $0,033 \text{ V/s}$. Auf dem Rückweg wurde bei $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$ die Backgate-Spannung gestoppt. Der Kreis unterstreicht den Bereich, dessen Änderung in b) genauer betrachtet wird. b) Dargestellt ist der Widerstand $R(t)$ bei $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$ gegen die logarithmisch aufgetragene Zeit t . Die durchgezogene, blaue Linie stellt die Funktion $R(t) = 25 \text{ k}\Omega - 7,5 \text{ k}\Omega \cdot \exp(-t/16,9 \text{ min})$ dar. Deutlich zu erkennen ist die langsame Veränderung des Widerstandes, die der Zeitkonstanten $\tau = 16,9 \text{ min}$ geschuldet ist.

Um das zeitabhängige Verhalten der Ladungsfallen analysieren zu können, wird in Abbildung 5.5 b) die Aufspaltung gegen die Zeit aufgetragen, die benötigt wird, die Backgate-Spannung von $V_{\text{BG}}^{(1)}$ bis zu 25 V und zurück zu $V_{\text{BG}}^{(2)}$ zu verändern. Dies entspricht den beiden grau unterlegten Bereichen in Abbildung 5.3 a) und b). Da dieses Verhalten auf einen Relaxationsprozess hindeutet, werden die Daten mit folgender Exponentialfunktion angenähert:

$$f(t) = A_1 \cdot \exp(-C_1 \cdot t) \quad . \quad (5.1)$$

Darin sind $A_1 = 19,47 \text{ V}$ und $C_1 = 0,984 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ freie Fit-Parameter. Mit der Beziehung $\tau = 1/C_1$ ergibt sich hier eine charakteristische Zeitkonstante von $\tau \approx 16,9 \text{ min}$.

Diese so gefundene charakteristische Zeitkonstante wird nun im Zusammenhang mit einer anderen Art von Messung diskutiert. In Abbildung 5.6 a) ist dargestellt, wie der Feld-Effekt zunächst in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemessen worden ist, um dann bei 0 V anzuhalten und die zeitliche Entwicklung des Widerstandes zu beobachten, wie sie in Ab-

bildung 5.6 b) zu sehen ist. Über einen Zeitraum von ca. 200 s ändert sich der Widerstand um 1 k Ω . Die blaue durchgezogene Linie stellt die Funktion $R(t) = y_2 + A_2 \cdot \exp(-C_2 \cdot t)$ dar. Dabei sind folgende Parameter benutzt worden: $y_2 = 25 \text{ k}\Omega$, $A_2 = -7,5 \text{ k}\Omega$ und $C_2 = 0,984 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ (somit $\tau \approx 16,9 \text{ min}$). Die Zeitkonstante τ , die so aus den Messungen in Abbildung 5.5 mit Gleichung 5.1 gewonnen worden ist, passt also ebenfalls zu der hier gemessenen Zeitentwicklung des Widerstandes bei $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$. Bei den hier beobachteten Entladungsprozessen der Ladungsfallen im Substrat, handelt es sich somit um einen relativ langsamen Prozess, wie es in der Darstellung 5.6 b) ebenfalls noch einmal deutlich wird. Insbesondere die in blau gezeigte exponentielle Annäherungsfunktion $R(t)$ unterstreicht dieses Verhalten. Durch die Darstellung des Widerstandes $R(t)$ gegen eine logarithmische Zeitskala kann der Widerstand über einen langen Zeitraum gezeigt werden. Die Zeitkonstante $\tau = 16,9 \text{ min} = 1014 \text{ s}$ sorgt für die zunächst geringe Änderung des Widerstandes mit voran schreitender Zeit. Diese verhältnismäßig große Zeitkonstante τ spricht nicht dafür, dass eingeschlossene Zwischenschichtladungen die Ursache für den hier beobachteten Vorgang sind, da diese in direktem Kontakt zu dem Bulk-Silizium stehen und so ein Ladungstransfer sehr schnell geschehen muss. Umladungen in fixierten Oxidladungen liegen als Verursacher für die hier beschriebene Hysterese nahe. Diese befinden sich, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, im Siliziumoxid in geringer Entfernung von dem Übergang zwischen Bulk-Silizium und SiO_2 . Das bedeutet, dass sie auf Grund der geringen Entfernung zum Bulk-Silizium leicht Ladungen mit diesem austauschen können, allerdings nicht wie eingeschlossene Zwischenladungen in direktem Kontakt mit dem Silizium stehen, dies erklärt die hier bestimmte charakteristische Ladezeit.

5.1.3 Temperatureinfluss auf die Hysterese

Die bisherigen Messungen wurden alle bei $T = 1,5 \text{ K}$ durchgeführt. Abbildung 5.7 zeigt, wie sich die Aufspaltung zwischen den Neutralitätspunkten für höhere Temperaturen verhält. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aufspaltung mit zunehmender Temperatur geringer wird. Werden die gemessenen Daten extrapoliert, so erhält man einen Schnittpunkt mit der y-Achse. Dieser Punkt zeigt ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit: Er verringert sich von 13 V bei 1,5 K zu 8 V bei 15 K.

Bei dieser Probe steigt der Strom durch das Backgate (Leck-Strom) für

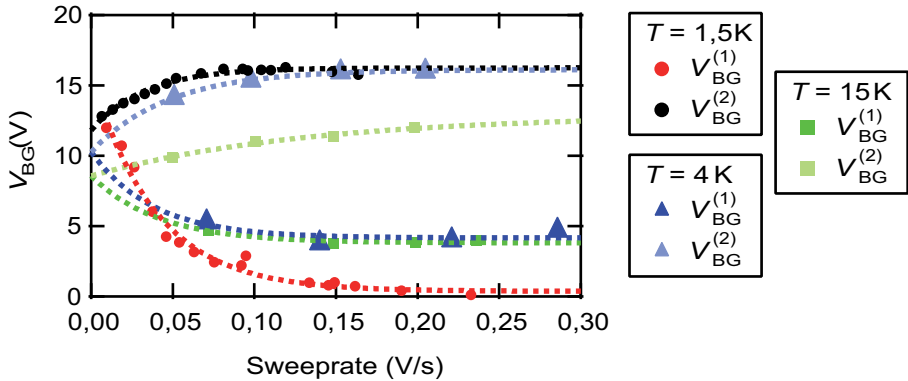


Abbildung 5.7: Temperatur-Verhalten der Hysterese. Die Aufspaltung zwischen den Neutralitätspunkten wird mit zunehmender Temperatur geringer. Der extrapolierte Schnittpunkt mit der y -Achse wandert für höhere Temperaturen zu niedrigeren Spannung.

Temperaturen oberhalb von ca. 20 K sprunghaft auf über 20% des *Source*-Stroms an, während dieser Leckstrom für Temperaturen kleiner 15 K immer unterhalb von 1,5% blieb. Daher konnten hier keine Messungen für höhere Temperaturen durchgeführt werden. An anderen Proben, die dieselbe Hysterese zeigten, verschwand diese bei Temperaturen oberhalb von 20 K. Deshalb ist die hier beobachtete Hysterese im Gegensatz zu den in Referenz [46, 102, 111] erläuterten Hysterese-Effekten nicht bei Raumtemperatur zu sehen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Umladeprozesse in Ladungsfallen bzw. Umladeprozesse zwischen den Fallen im Oxid und dem Bulk-Silizium mit höherer Temperatur auf Grund der höheren kinetischen Energie der Ladungsträger im Substrat leichter stattfinden.

5.1.4 Einfluss des Magnetfeldes

Da die bisherigen Messungen ohne Magnetfeld ($B = 0$ T) durchgeführt worden sind, soll nun untersucht werden, wie sich die Wechselwirkung von Ladungsfallen im Substrat bei $T = 1,5$ K mit dem Graphen verändert, wenn ein Magnetfeld orthogonal zur Probenoberfläche angelegt wird. Für die

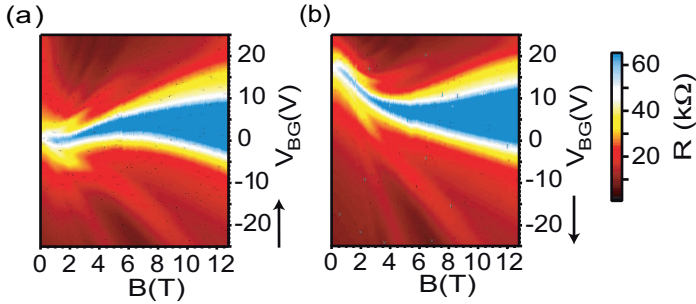


Abbildung 5.8: Farbdarstellung des Widerstandes in Abhängigkeit von Magnetfeld und Backgate-Spannung, a) von - 25 V zu + 25 V und b) von +25 V zu -25 V Backgate-Spannung mit der Rate 0,15 V/s verändert.

in Abbildung 5.8 gezeigten Messungen wird das Magnetfeld in Schritten von $\Delta B = 50$ mT verändert. Jeweils bei konstantem Magnetfeld wird die Backgate-Spannung mit 0,15 V/s verändert. In Abbildung 5.8 sind in zwei Farbdarstellungen die Abhängigkeit des Probenwiderstandes vom Magnetfeld und der Backgate-Spannung gezeigt. In Abbildung 5.8 a) und in Abbildung 5.8 b) sind die Ergebnisse für die jeweilige Sweeprichtung der Backgate-Spannung dargestellt.

Wie zu erwarten erscheinen mit zunehmendem Magnetfeld Nebenmaxima auf Grund der Landau-Quantisierung des Energiespektrums im Magnetfeld. Diese sollten linear vom Magnetfeld abhängen. In Abbildung 5.8 ist allerdings deutlich zu erkennen, dass sowohl der Neutralitätspunkt (Hauptmaximum) als auch die Nebenmaxima nicht linear vom Magnetfeld abhängen. Im Vergleich zwischen Abbildung 5.8 a) und b) fällt auf, dass sich die Neutralitätspunkte für die verschiedenen Sweeprichtungen der Backgate-Spannung anders ergeben. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde in Abbildung 5.9 die Spannung, bei der der Neutralitätspunkt im Feld-Effekt auftritt, gegen das Magnetfeld B aufgetragen. Die Farben stehen jeweils für die verschiedenen Sweeprichtungen, in Rot dargestellt ist die Vorwärtsrichtung und in Schwarz die Rückwärtsrichtung. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich der Peak $V_{BG}^{(1)}$ im Bereich von 0 V bis 5 V in Abhängigkeit vom Magnetfeld verändert. Die Kurve steigt von 0 V bei 1 T auf etwa

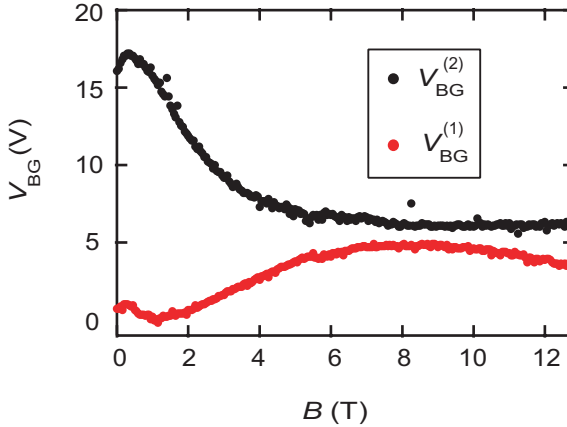


Abbildung 5.9: *Position des Hauptmaximums in Abhängigkeit des Magnetfeldes B , die verschiedenen Farben stehen für die unterschiedliche Richtungen, in die die Backgate-Spannung verändert wurde.*

5 V bei 6,5 T und bleibt dann bis 13 T in diesem Bereich. Der Peak $V_{BG}^{(2)}$ bewegt sich im Bereich von 17 V bis hinunter zu 6 V. Die Differenz der beiden Peaks wird deutlich geringer mit zunehmendem Magnetfeld. Ab einem Magnetfeld von 6,5 T ist in der Aufspaltung der beiden Neutralitätspunkte kaum eine weitere Veränderung zu höheren Magnetfeldern zu beobachten. Die Hysterese wird somit durch das Erhöhen des externen Magnetfeldes deutlich reduziert.

In Graphen wird die Ladungsträgerkonzentration durch die angelegte Gate-Spannung verändert. Daher ist die beobachtete Magnetfeld-Abhängigkeit der Hysterese nicht von der Ladungsträgerkonzentration abhängig, da sie über den gesamten Bereich der Backgate-Spannung beobachtet worden ist. Somit zeigt die Magnetfeld-Abhängigkeit der Hysterese die Wechselwirkung der Ladungsfallen mit dem externen Magnetfeld. Mit zunehmendem Magnetfeld nimmt der Einfluss der Ladungsfallen auf den Feld-Effekt des Graphens ab (Abbildung 5.9). Bei ungefähr $B = 6$ T findet offensichtlich ein Übergang zu einer sehr viel geringeren Wechselwirkung statt. Demnach ist die Möglichkeit die Ladungsfallen im Substrat zu laden

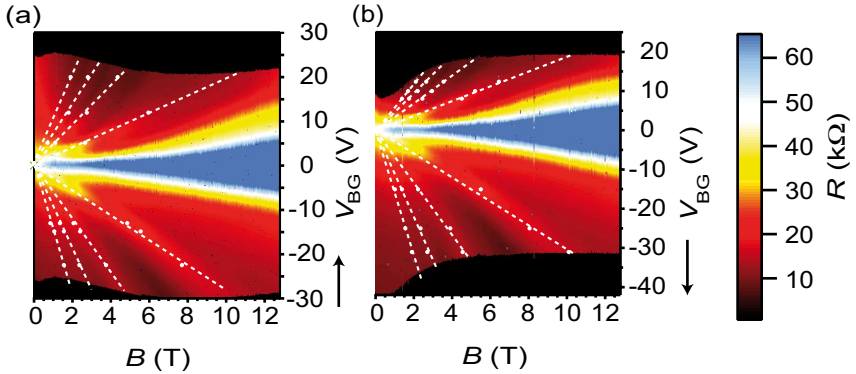


Abbildung 5.10: Verschobene Darstellung des Widerstandes in Abhängigkeit vom Magnetfeld B und der Backgate-Spannung V_{BG} . Die gestrichelten Linien heben die Position der Nebenmaxima hervor.

und entladen drastisch durch das externe Magnetfeld beeinflusst.

Die Kurven in Abbildung 5.9 können nun dazu benutzt werden, um die in Abbildung 5.8 a) und 5.8 b) magnetfeldabhängigen Feld-Effektmessungen so zu verschieben, dass der Neutralitätspunkt jeweils bei einer Backgate-Spannung von $V_{BG} = 0$ V auftritt. Daraus ergibt sich dann der typische lineare Landau-Fächer, wie er in Abbildung 5.10 a) und b) zu sehen ist. Die weißen, gestrichelten Linien in den Abbildungen 5.10 a) und b) heben den nun linearen Verlauf der Nebenmaxima hervor.

Aus Schnitten bei konstanter Backgate-Spannung wurden die Maxima und Minima genauer analysiert. Einer dieser Schnitte durch Abbildung 5.10 b) ist in Abbildung 5.11 zu sehen. In dieser Darstellung des Widerstandes gegenüber $1/B$ sind die typischen Shubnikov-de Haas-Oszillationen deutlich zu erkennen. Die konstanten Faktoren Ladungsträgerkonzentration n , Elementarladung e , und das Planck'sche Wirkungsquantum h , dienen dazu, die Periodizität der Oszillation zu verdeutlichen. Jeweils bei einem 4-fachen von nh/eB tritt ein Minimum auf (siehe Abschnitt 2.2). In der Abbildung wird dies dadurch verdeutlicht, dass der jeweils ansteigende Bereich in der Oszillation grau unterlegt wurde. Aus der Ladungsträgerkonzentration $n = 7,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ und dem

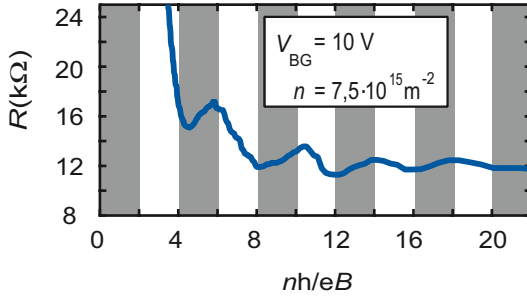


Abbildung 5.11: Shubnikov-de Haas-Oszillationen bei einer Backgate-Spannung von $V_{\text{BG}} = 10 \text{ V}$. Aus dem konstanten Abstand der Minima ($b_f = 0,129 \text{ 1/T}$) wird die Ladungsträgerdichte $n = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ bestimmt.

Widerstand $\rho = 4,1 \text{ k}\Omega$ bei $B = 0 \text{ T}$ ergibt sich nach Gleichung 2.16 eine Elektronenbeweglichkeit von $\mu \approx 2000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Extrapoliert man diese Oszillationen in Abbildung 5.11 bis hinunter zur Null, so sieht man, dass dort ein Minimum vorliegt. Dies entspricht einer Berry-Phase von 2π , wie es für einen so genannten *single-crystal bilayer* erwartet wird. [30]

Variation des magnetischen Feldes

In diesem Abschnitt wird ein weiteres Hysterese-Verhalten beschrieben. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.1.4 diskutierten Messungen wird hierbei die Backgate-Spannung jeweils konstant gehalten, während das externe Magnetfeld variiert und der Widerstand der Graphen-Probe gemessen wird. Diese hier beschriebene Hysterese im Magnetotransport wird ebenfalls auf ihr zeitliches Verhalten untersucht. Die hier gezeigten Untersuchungen wurden an der Probe P26503E durchgeführt. Die Probe wird zunächst charakterisiert, um dann die Hysterese-Messungen an ihr zu diskutieren.

Dabei wird anfangs auf das Verhalten bei $B = 0$ T eingegangen. Danach wird gezeigt, dass ab einem kritischen Magnetfeld von $B = 6,5$ T keine Aufspaltung im Magnetowiderstand zu beobachten ist. Dies wird dadurch erklärt, dass ab dieser Magnetfeldstärke keine Umladungen mehr in den Ladungsfallen stattfinden können. Im Anschluss daran wird der Magnetfeld-Bereich zwischen $B = 0$ T und $6,5$ T an zwei Beispielen diskutiert. Abschließend wird die Aufspaltung im Magnetowiderstand an einem Beispiel für verschiedene Backgate-Spannungen gezeigt. Die Aufspaltung wird für geringere Backgate-Spannung kleiner. Dies wird dadurch begründet, dass für Umladeprozesse in den Ladungsfallen im Oxid eine Potenzialdifferenz zwischen dem Bulk-Silizium und der Oberfläche des Substrates vorhanden sein muss, um diese zu ermöglichen.

Um die Probe zu charakterisieren, wurde sie zunächst mit dem AFM untersucht. Ein Höhenprofil ist in Abbildung 5.12 a) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Probe eine Höhe von ca. $1,2$ nm hat. Dies legt eine obere Grenze für die Anzahl der Lagen auf drei fest. Um weitere Information über die Anzahl der Lagen zu erhalten, kann das optische Bild der Probe analysiert werden. In Abbildung 5.12 b) ist das dazugehörige Histogramm dargestellt. Der RGS-Wert beträgt $(2 \cdot 0,061)$. Dies spricht für eine zweilagige Graphen-Probe.

Um die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde eine Hall-Bar-Struktur mittels Elektronenstrahlithografie und Plasmaätzen in der Probe erzeugt. Abbildung 5.13 zeigt die kontaktierte Probe. Mittels eines 4 M Ω Vorwiderstandes wird ein Gleichstrom $I = 500$ nA durch die als *Source* und *Drain* markierten Kontakte getrieben. An den Kontakten 7 und 9 wird dann der Spannungsabfall entlang der Probe in einer Vier-Punkt-Messung bestimmt. Alle hier diskutierten Messungen beziehen sich auf Messungen

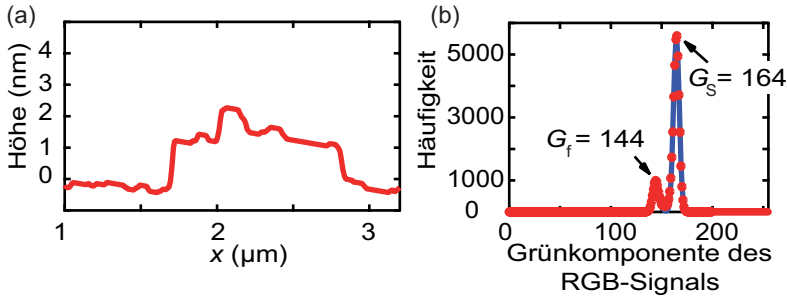
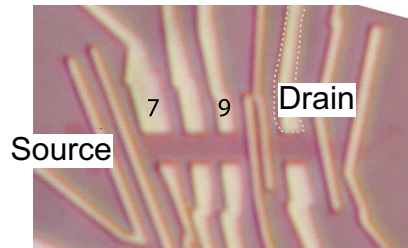


Abbildung 5.12: a) Im AFM-Höhenprofil ist zu erkennen, dass die Probe eine Höhe von ca. 1,2 nm hat. b) Das Verhältnis der Peaks in dem Histogramm zeigt, dass es sich bei der Probe P26503E um zweilagiges Graphen handelt: $RGS = 2 \cdot 0,061$ (siehe Abschnitt 3.3).

Abbildung 5.13: Foto der Probe P26503E: zwischen den als Source und Drain bezeichneten Kontakten wurde ein Gleichstrom angelegt, an den Kontakten 7 und 9 wurde der Spannungsabfall gemessen. Zwischen den beiden Kontakten ist ein Abstand von $3,3 \mu\text{m}$, die Probe ist $1 \mu\text{m}$ breit.



zwischen diesen beiden Kontakten. Die Probe ist $1 \mu\text{m}$ breit und zwischen den Kontakten 7 und 9 liegt eine Distanz von $3,3 \mu\text{m}$. Zusätzlich kann eine Backgate-Spannung angelegt werden.

Wird diese Backgate-Spannung variiert, so kann der für Graphen typische Feld-Effekt gemessen werden, wie er in Abbildung 5.14 zu sehen ist. Dort ist die Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ in Einheiten der Elementarladung und der Planck'schen Konstanten dargestellt. Der Feld-Effekt wird dort für zwei exemplarische Sweepraten gezeigt. Es ist klar zu erkennen, dass für die höhere Sweeprate eine größere Aufspaltung zwischen den Neutralitätspunkten auftritt. Dieses Verhalten wurde bereits für eine andere Probe detailliert in Kapitel 5.1 dokumentiert.

Um die Probe weiter zu charakterisieren, wurde nun ein Magnetfeld senk-

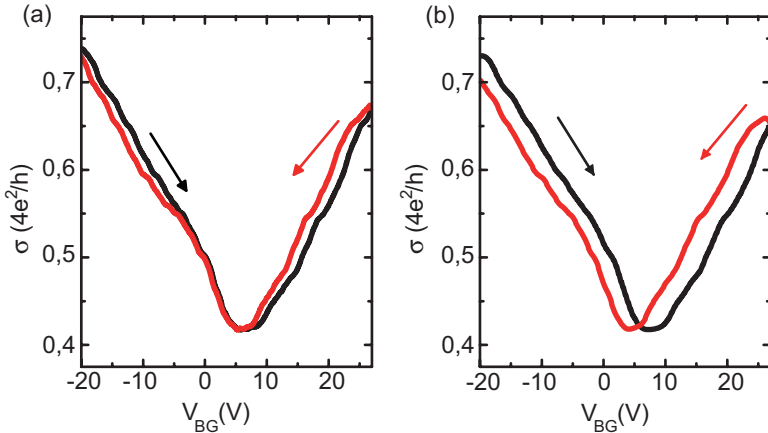
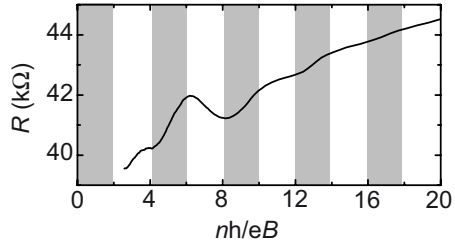


Abbildung 5.14: Dargestellt ist die Leitfähigkeit gegen die Backgate-Spannung. Es ergibt sich der Feld-Effekt für zwei verschiedene Sweep-Raten. Eine Hysterese ist deutlich zu erkennen, bei geringer Hysterese befindet sich der Neutralitätspunkt bei $V_{\text{BG}}^{(N)} = 6 \text{ V}$. Die Pfeile geben die Richtung an, in der die Backgate-Spannung verändert worden ist. a) Die Backgate-Spannung wird mit einer Rate von $0,05 \text{ V/s}$ variiert. Hier ist nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Sweep-Richtungen zu erkennen. b) Wird die Backgate-Spannung mit einer höheren Rate ($0,2 \text{ V/s}$) variiert, wird ein Unterschied in den beiden Neutralitätspunkten deutlich.

recht zur Probenebene angelegt. Dabei wurde das Magnetfeld von 0 T zu 13 T verändert. In Abbildung 5.15 ist der gemessene Widerstand R gegen das inverse Magnetfeld $1/B$ bei einer Backgate-Spannung von 25 V dargestellt. In den Shubnikov-de Haas-Oszillationen sind die Minima deutlich bei $\nu = 4 \cdot i$ zu erkennen, wobei $\nu = nh/eB$ der Füllfaktor und i eine ganze Zahl ist. Die Minima können zu Null extrapoliert werden, dies entspricht einer Berry-Phase von 2π , wie es für eine zweilagige Graphen-Probe erwartet wird. Aus dieser Messung ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 8,27 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$.

Abbildung 5.15: Dargestellt ist die Widerstandsänderung unter Einfluss eines senkrechten Mangetfeldes bei $V_{BG} = 25\text{ V}$. Die grauen Bereiche unterlegen den ansteigenden Bereich in den Oszillationen. Es ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von $n = 8,27 \cdot 10^{15}\text{ m}^{-2}$.



Hysterese im veränderlichen Magnetfeld

Im Folgenden wird diskutiert, was während des Vor- und Zurückfahrens des Magnetfeldes beobachtet worden ist. In Abbildung 5.16 a) ist der gemessene Widerstand gegen das Magnetfeld bei $V_{BG} = 25\text{ V}$ aufgetragen. Dabei ist deutlich der Unterschied im Widerstandswert zwischen den Richtungen zu erkennen, in die das Magnetfeld verändert wird. Das Magnetfeld wurde von $B = 0\text{ T}$ bis 13 T und zurück mit einer Rate von 1 T/min verändert. Nach dem Durchlauf dieses Magnetfeld-Sweeps erreicht der Widerstand der Probe bei 0 T einen Wert von $R = 49,9\ \Omega$, der $643\ \Omega$ höher ist, als der Widerstand, mit dem die Messung begonnen worden ist. Zwischen $B = 0\text{ T}$ und $6,5\text{ T}$ sind die beiden aufgenommenen Kurven gegeneinander verschoben und zeigen somit eine Hysterese.

Um das Verhalten bei $B = 0\text{ T}$ genauer zu untersuchen, wurde nach einem kompletten Durchlauf der Widerstand über eine Zeit von 20 min beobachtet, während das Magnetfeld nicht weiter verändert wurde. Diese Messung ist in Abbildung 5.16 b) dargestellt. Während der ersten $2,5\text{ min}$ steigt der Widerstand zunächst, um danach rasch abzufallen. Um dieses Relaxationsverhalten genauer untersuchen zu können, wird eine Exponentialfunktion der Form $y_0 + A \cdot \exp(-t/t_0)$ benutzt, um die Messdaten anzunähern und so Informationen über den typischen Zeitverlauf zu erhalten. Aus dieser Messung ergibt sich damit eine Relaxationszeit von $t_0 = 3,6\text{ min}$. Da es sich gezeigt hat, dass ein solches Verhalten ratenabhängig ist, wurde das Magnetfeld anschließend mit verschiedenen Geschwindigkeiten verändert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.¹

Je schneller das Magnetfeld variiert wird, desto größer ist der Widerstandsunterschied bei Wiedererreichen von $B = 0\text{ T}$. Die Zeitkonstante t_0

¹Die diesbezüglichen Messungen sind im Anhang C dargestellt.

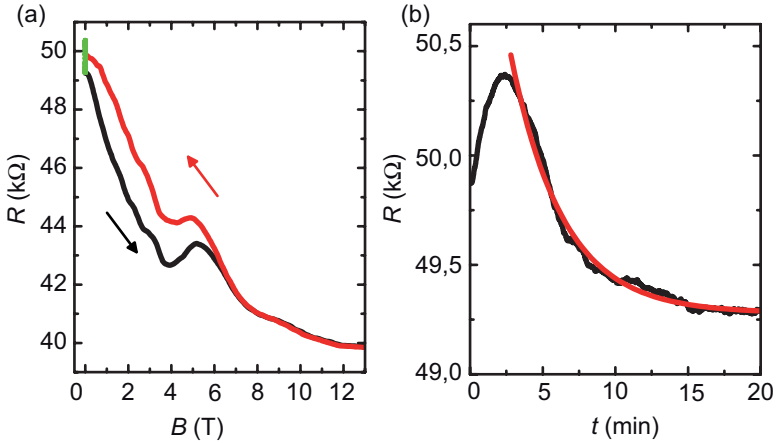


Abbildung 5.16: Wird das Magnetfeld B vorwärts und rückwärts von 0 T zu 13 T variiert, ist eine deutliche Hysterese im gemessenen Widerstand der Graphen-Probe zu erkennen. a) $V_{\text{BG}} = 25\text{ V}$, Sweeprate 1 T/min . Vorwärts von 0 T zu 13 T (schwarz) und rückwärts (rot). Bei 0 T wurde dann 20 min gewartet (grün); dort beträgt $\Delta R = 643\ \Omega$. b) Der Widerstand bei $B = 0\text{ T}$ relaxiert mit der Zeit. Die rote Kurve entspricht dem Fit: $y_0 + A \cdot \exp(-t/t_0)$ mit $y_0 = 49279\ \Omega$, $A = 2573\ \Omega$, $t_0 = 3,6\text{ min}$.

Rate (T/min)	ΔR (Ω)	t_0 (min)
0,5	212	4
0,75	563	3,8
1	643	3,6

Tabelle 5.1: In dieser Tabelle sind die Raten, mit der das Magnetfeld variiert worden ist, die Widerstandsunterschieden ΔR , die bei Wiedererreichen von $B = 0\text{ T}$ gemessen worden sind, und die jeweils ermittelte typische Zeitkonstante t_0 gegenübergestellt.

für die Entladung hingegen weist nur eine geringe Abhängigkeit von der Rate auf, mit der das Magnetfeld variiert wird. Es zeigt sich erneut, dass die im Substrat vorhandenen Ladungsfallen durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden. Die hier gefundene Entladungszeit bei $B = 0\text{ T}$ liegt in

einer ähnlichen Größenordnung wie die in Abschnitt 5.1 erhaltene.

Nachdem das Verhalten bei $B = 0$ T betrachtet worden ist, soll nun der Widerstand der Probe für $B \neq 0$ T genauer untersucht werden. In Abbildung 5.16 a) wird bereits deutlich, dass für Magnetfelder oberhalb von 6,5 T keine nennenswerte Abweichung der Messkurven zu beobachten ist. Für hohe Magnetfelder tritt somit keine Hysterese auf. Während bei $B = 0$ T also eine Umladung der Ladungsfallen im Substrat beobachtet wird, führt ein hohes Magnetfeld ($B > 6,5$ T) zu einer Verschiebung der Energieniveaus in den Ladungsfallen, sodass diese nicht mehr geladen werden können.

Nachdem die Bereiche für $B = 0$ T und $B > 6,5$ T diskutiert wurden, soll nun der Übergangsbereich zwischen $B = 0$ T und $B > 6,5$ T betrachtet werden. Dazu wird der Widerstand der Probe untersucht, wie er sich entwickelt, wenn bei einem endlichen Magnetfeld gestoppt wird. Dies wird weiterhin bei einem festen Wert der Backgate-Spannung ($V_{BG} = 25$ V) durchgeführt. Hier werden zwei Beispiel-Messungen gezeigt, weitere Messungen befinden sich im Anhang C.

In Abbildung 5.17 a) ist erläutert, wie sich der Widerstand verhält, wenn das angelegte Magnetfeld von 0 T zu 13 T und zurück zu 5 T gefahren und dort angehalten wird. Deutlich ins Auge fällt, dass der Widerstand steigt, wenn das Magnetfeld bei 5 T gestoppt wird. In Abbildung 5.17 b) ist der zeitliche Verlauf des Widerstandes dargestellt. Innerhalb des Messintervalls von 60 Minuten steigt der Widerstand um knapp $1 \text{ k}\Omega$. Werden die Messdaten mit einer Exponentialfunktion angenähert, ergibt sich als charakteristische Zeit $t_0 = 5,4$ min. Ein solcher Anstieg im Widerstand wie in Abbildung 5.17 b) wurde bei gleicher Versuchsanordnung bei Magnetfeldern für $B = 3$ T, 4 T und 6 T beobachtet.

Hieran wird zunächst deutlich, dass die Ladungsfallen drastisch auf den Einfluss eines externen Magnetfeldes reagieren. Im Bereich zwischen ca. $B = 3$ T und 6,5 T findet eine Ladungsverschiebung im Substrat so statt, dass auf der beobachteten Zeitskala der im Graphen gemessene Widerstand steigt. Erklärt werden kann dies wie folgt: Bei einer Backgate-Spannung von +25 V, wie sie hier untersucht worden ist, befindet sich die Fermi-Energie der Graphen-Probe weit entfernt vom Neutralitätspunkt; Elektronen sind die Majoritätsladungsträger, wie in Abbildung 5.17 c) und d) schematisch dargestellt. Die Erhöhung des gemessenen Widerstandes bedeutet demnach, dass die Fermi-Energie fallen muss und sich so dem Neutralitätspunkt nähert. Bei dieser Backgate-Spannung heißt dies somit, dass

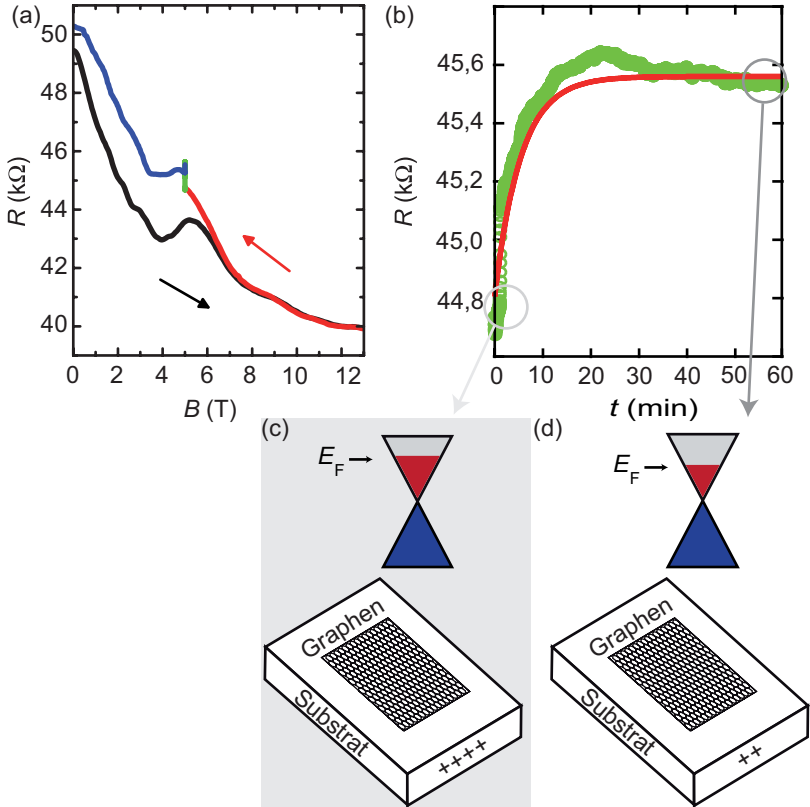


Abbildung 5.17: Dargestellt ist der Widerstand, wie er sich in Abhängigkeit vom veränderlichen Magnetfeld verhält, wenn das Feld auf dem Rückweg bei $B = 5$ T angehalten wird. Die Rate, mit der das Magnetfeld variiert wird, beträgt 1 T/min. a) Bei $V_{BG} = 25$ V beobachteter Magnetowiderstand. In schwarz: von 0 T zu 13 T. In rot: von 13 T zu 5 T. In grün: bei 5 T während einer Wartezeit von 60 min. In blau: von 5 T zu 0 T. b) Zeitliche Entwicklung des Widerstandes bei 5 T. Die rote Kurve stellt den folgenden Fit dar: $R(t) = 45,6 \text{ k}\Omega - 754 \Omega \cdot \exp(-t/5,4 \text{ min})$. c) und d) Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung b) des effektiven elektrischen Potentials bei $B = 5$ T und $V_{BG} = 25$ V und der daraus resultierenden Verschiebung der Fermi-Energie im Graphen. Die Umladung der Ladungsfallen verringert das effektive Potenzial, dargestellt durch die Pluszeichen im Substrat. Dies bewirkt eine Verschiebung der Fermi-Energie, die die in b) beobachtete Erhöhung des Widerstandes der Graphen-Probe erklärt.

das effektive elektrische Feld, das auf die Graphen-Probe auf Grund der Backgate-Spannung und der Ladungen in den Ladungsfallen wirkt, mit der Zeit zu geringeren Werten relaxiert. Angenommen die Ladungsfallen in dem Substrat sind auf Grund der positiven Spannung am Backgate zu Beginn der Messung positiv geladen, so sorgt das angelegte Magnetfeld dafür, dass in dem Bereich von 3 T bis 6,5 T diese positive Ladung relaxiert. Das Magnetfeld beeinflusst die Zustände der Ladungsfallen also derart, dass in diesem Bereich eine Ladungsverschiebung zu negativeren Werten hin geschieht.

Wird das magnetische Feld bei niedrigeren Werten zwischen $B = 0$ T und 3 T angehalten, zeigt der Widerstand der Probe auf der untersuchten Zeitskala ein anderes Verhalten. In Abbildung 5.18 ist dargestellt, wie sich der Widerstand verhält, wenn das Magnetfeld auf 13 T und danach auf 1 T gefahren wird. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der Widerstand schnell fällt. Innerhalb des Messintervalls von 60 min verringert sich der Widerstand um $2 \text{ k}\Omega$. Aus der exponentiellen Annäherung ergibt sich eine charakteristische Relaxationszeit von $t_0 = 1,9 \text{ min}$.

Eine Verringerung des Widerstandes bedeutet in dem Fall also, dass sich die Fermi-Energie im Dirac-Konus weiter vom Neutralitätspunkt entfernt. Somit muss in diesem Bereich zwischen $B = 0$ T und 3 T das effektive elektrische Feld zu positiveren Werten hin verschoben werden, wie es in Abbildung 5.18 c) und d) schematisch dargestellt ist. In dem Magnetfeld-Bereich findet also in den Ladungsfallen eine Umladung derart statt, dass das effektive elektrische Feld positiver wird. Weitere Messungen zur zeitlichen Entwicklung bei anderen Magnetfeldern befinden sich im Anhang C.

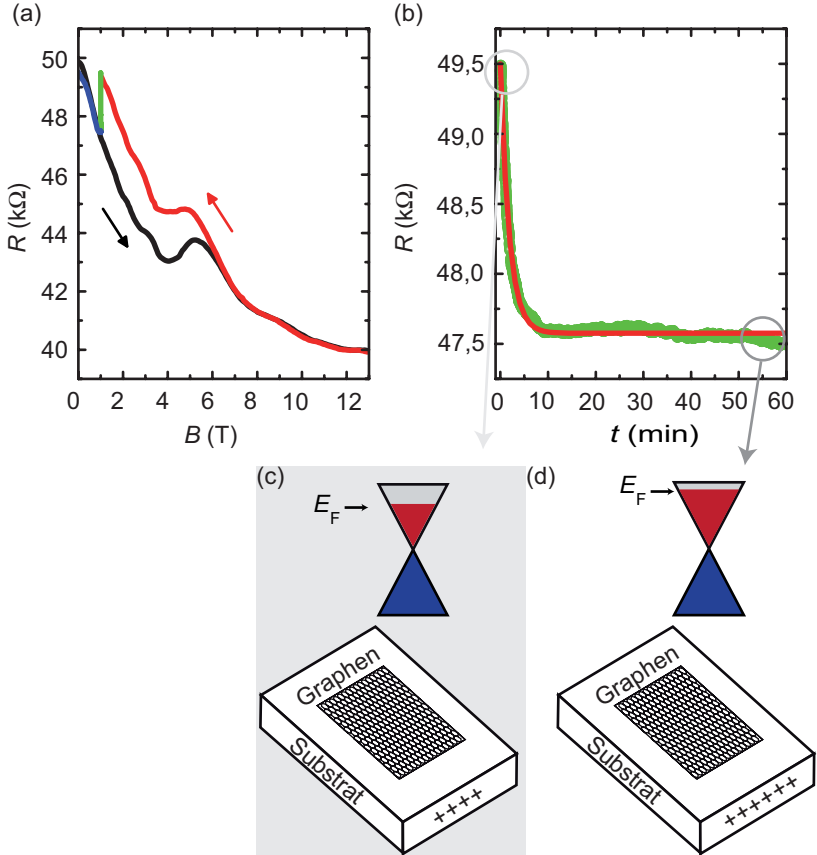


Abbildung 5.18: Zu sehen ist der gemessene Widerstand, wenn das Magnetfeld variiert und in der Rückrichtung bei 1 T pausiert wird. Die Rate, mit der das Magnetfeld variiert wird, beträgt 1 T/min. a) Dargestellt ist der Widerstand der Probe bei $V_{BG} = 25$ V, wenn das Magnetfeld verändert wird. In schwarz: von 0 T zu 13 T. In rot: von 13 T zu 1 T. In grün: bei 1 T 60 min gewartet. In blau: von 1 T zu 0 T. b) Zu sehen ist die zeitliche Entwicklung des Widerstandes, wenn bei $B = 1$ T gewartet wird. Die rote Kurve stellt folgende Annäherung dar: $R(t) = 47,6 \text{ k}\Omega + 1,9 \text{ k}\Omega \cdot \exp(-t/1,9 \text{ min.})$ c) und d) Schematische Darstellung der zeitlichen Entwicklung des Graphen-Widerstandes, der in b) dokumentiert wird. Die Umladung der Ladungsfallen im Substrat verursacht eine Verschiebung der Fermi-Energie im Graphen und so die Verringerung des gemessenen Widerstandes.

Die bisher diskutierten Messungen wurden bei $V_{BG} = 25 \text{ V}$ durchgeführt. Wird die Backgate-Spannung auf $V_{BG} = 0 \text{ V}$ gesetzt und dann das Magnetfeld hin und zurück gefahren, tritt keine Verschiebung der Widerstandskurven auf, wie in Abbildung 5.19 zu erkennen ist. Bei Backgate-Spannungen $V_{BG} \neq 0 \text{ V}$ ist eine Hysterese ähnlich zu der hier detailliert besprochenen zu beobachten. Wird zum Beispiel die Widerstandsdifferenz ΔR zwischen dem Widerstand für die Hin- und Rückrichtung des Magnetfeldsweeps bei $B = 4 \text{ T}$ betrachtet, so ergibt sich die in Abbildung 5.19 gezeigte Messung. Zum Vergleich ist in der Darstellung ebenfalls der Feld-Effekt (in rot) zu

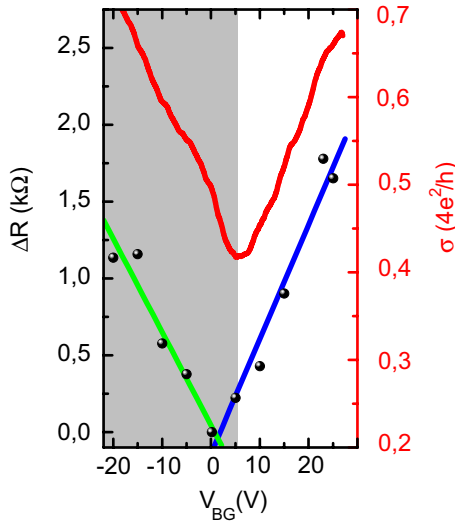


Abbildung 5.19: Linke Achse: Dargestellt ist der Widerstandsunterschied für verschiedene Backgate-Spannungen jeweils bei $B = 4 \text{ T}$. Die grüne und blaue Gerade sind jeweils lineare Annäherungen an die gemessenen Punkte, die bei $V_{BG} = 0 \text{ V}$ ihr Minimum haben. In rot ist der Feld-Effekt auf der rechten Achse zu sehen. Der Neutralitätspunkt tritt bei $V_{BG} = 6 \text{ V}$ auf.

sehen. Der Neutralitätspunkt liegt hier bei $V_{BG} = 6 \text{ V}$. Deutlich zu erkennen ist, dass ΔR von der Backgate-Spannung abhängt.

Ein solches Verhalten wurde auch an der in Abschnitt 5.1 diskutierten Probe beobachtet. Dort liegt der Neutralitätspunkt bei 13 V . Bei einer

Backgate-Spannung von 0 V ist kein Unterschied in den Messkurven zu beobachten, wenn das Magnetfeld von 0 T zu 13 T und wieder zurück zu 0 T verändert wird. Während bei einer von Null verschiedenen Backgate-Spannung dort ein Unterschied festgestellt wurde.

Dies bestätigt das hier entwickelte Bild, dass Ladungsfallen im Substrat die Hysterese verursachen. Wenn keine Backgate-Spannung angelegt wird, ist dementsprechend kein elektrisches Potenzial vorhanden, das eine Umladung in den Ladungsfallen verursachen kann. Wird ein endliches Potenzial in Form einer Backgate-Spannung angelegt, findet in den Ladungsfallen eine Umladung statt. Ab einem bestimmten Magnetfeld (6,5 T) können die Ladungsfallen nicht mehr ge- bzw. entladen werden, somit ist in dem Bereich für $B > 6,5$ T keine Hysterese zu beobachten. Bei einem endlichen elektrischen Feld und einem Magnetfeld $B < 6,5$ T können Umladungsprozesse in den Ladungsfallen im Substrat stattfinden und so das effektive elektrische Potenzial beeinflussen, welches die Fermi-Energie in der Graphen-Probe verschiebt.

Für die Messungen bei $V_{BG} = 25$ V kann dies nun wie folgt verstanden werden. Bei einer Backgate-Spannung von $V_{BG} = 25$ V liegt ein Überschuss an positiven Ladungen im Bulk-Silizium vor. Für $B = 0$ T wurde eine Widerstandsabnahme mit fortschreitender Zeit im Graphen festgestellt. Dies bedeutet, dass sich die Fermi-Energie in der Probe vom Dirac-Punkt entfernt, was dadurch verursacht wird, dass sich das effektive Potenzial an der Probe zu positiveren Werten hin verschiebt. Dieses Verhalten kann dadurch verstanden werden, dass die Ladungsfallen im Substrat mit zusätzlichen positiven Ladungen aus dem Bulk-Silizium geladen werden. Durch ein externes Magnetfeld B werden nun die Energie-Niveaus in diesen fixierten Oxidladungen verschoben. Für geringe Magnetfelder zwischen $B = 0$ T und 3 T wird in der zeitlichen Entwicklung des Widerstandes des Graphens weiterhin beobachtet, dass der Widerstand abnimmt. Das bedeutet also, dass die Fallen in diesem Magnetfeld-Bereich weiterhin aus dem Bulk-Silizium so geladen werden, dass das effektive Potenzial an der Graphen-Probe positiver wird. Dann allerdings zwischen $B = 3$ T und 6,5 T wird beobachtet, dass der Widerstand zunimmt. In diesem Magnetfeldbereich sind die Energie-Niveaus der Fallen somit so verschoben, dass sie positive Ladung an das Bulk-Silizium abgeben und so das effektive Potenzial verringern, wodurch sich die Fermi-Energie dem Dirac-Punkt nähert, was zu einer Zunahme des Proben-Widerstandes führt. Oberhalb eines Magnetfeldes von

6,5 T wird keine Veränderung in dem Widerstand mehr beobachtet, was dadurch zu erklären ist, dass kein Ladungsaustausch zwischen den Fallen und dem Bulk-Silizium mehr stattfinden kann.

Dies erklärt auch, warum die Hysterese bei höherer Temperatur verringert wird, da durch die höhere kinetische Energie der Ladungsträger im Bulk-Silizium das Laden bzw. Entladen der Ladungsfallen im Oxid begünstigt wird.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden detaillierte Untersuchungen zur Hysterese im Feld-Effekt an Graphen bei tiefen Temperaturen ($T = 1,5 \text{ K}$) an zwei Proben gezeigt. Zunächst wurde die Backgate-Spannung variiert und im Feld-Effekt der Graphen-Probe eine Hysterese beobachtet. Als Ursache wurden Ladungen in Fallen in dem Substrat genannt. Auf Grund der Sweepraten-Abhängigkeit dieser Messungen wurde eine charakteristische Zeit für die Umladungsprozesse in diesen Fallen abgeschätzt. Die Entladung findet im Minutenbereich statt. Weitere Messungen konnten diese Zeiten bestätigen.

Weitere Messungen haben gezeigt, dass die Hysterese mit zunehmender Temperatur stark reduziert wurde. Durch das zusätzliche Anlegen eines konstanten Magnetfeldes wurde bei Variation der Backgate-Spannung beobachtet, dass die Hysterese mit zunehmendem Magnetfeld stark reduziert wird und oberhalb eines Magnetfeldes von $B = 6,5 \text{ T}$ keine weitere Veränderung aufwies. Somit konnte hier gezeigt werden, dass sich die Energieniveaus der ursächlichen Ladungsfallen durch das Magnetfeld so verändern, dass keine Umladung mehr stattfinden kann.

An einer weiteren Probe wurde dann detailliert dokumentiert, wie der Probenwiderstand verändert wird, wenn die Backgate-Spannung bei einem endlichen Wert ($V_{\text{BG}} = 25 \text{ V}$) konstant gehalten und das Magnetfeld variiert wird. Mit diesen Messungen konnte bestätigt werden, dass bei höheren Magnetfeldern ($B > 6,5 \text{ T}$) keine Hysterese mehr beobachtet werden kann. Außerdem wurde der Bereich zwischen $B = 0 \text{ T}$ und $B = 6,5 \text{ T}$ genau erörtert. Hier wurde ein klarer Übergang in dem Einfluss durch die Ladungsfallen auf das effektive Potenzial geschildert. Während für Magnetfeldstärken von $B = 0 \text{ T}$ bis $B = 3 \text{ T}$ eine Verschiebung des effektiven Potenzials zu positiveren Werten hin dargelegt wurde, konnte für $B > 3 \text{ T}$ bis $B = 6,5 \text{ T}$ gezeigt werden, dass hier die Ladungsfallen für eine Verschiebung zu negativeren

Werten des effektiven elektrischen Potentials sorgen. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Energie-Niveaus der Ladungsfallen durch das Magnetfeld verschoben werden und so ihr Ladeverhalten beeinflusst wird, dass schlussendlich für $B > 6,5 \text{ T}$ keine Umladungsprozesse mehr stattfinden können.

Die hier gefundenen charakteristischen Zeiten für die Umlade-Prozesse in den Ladungsfallen lagen ebenfalls im Bereich von einigen Minuten. Für eine Backgate-Spannung von $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$ wurde keine derartige Hysterese gefunden. Ohne ein endliches elektrisches Feld können keine Umladungsprozesse in den Ladungsfallen im Substrat stattfinden.

5.2 Sprunghafte Entladung

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie mithilfe einer multilagigen Graphen-Probe weitere Ladungseffekte und so eine Veränderung des elektrischen Potentials analysiert werden. Bei der hier verwendeten Probe spiele die Ladungsfallen keine wesentliche Rolle. Der im Folgenden besprochene Ladungseffekt kann auf den Übergangsbereich vom Silizium zum Siliziumdioxid zurückgeführt werden. Die hier gezeigte Probe P30021D ist ca. 10 nm dick, und befindet sich auf dem Substrat C. Ähnliches zu dem hier beschriebenen wurde auch an entkoppeltem Einzellagen-Graphen auf dem gleichen Substrat beobachtet. [112]

Im nun Folgenden wird eine schnelle Veränderung im elektrischen Feld-Effekt erörtert. Besondere Aufmerksamkeit wird hier auf das zeitliche und temperaturabhängige Verhalten gelegt, um so eine Abschätzung für die Aktivierungsenergie des zu Grunde liegenden Effektes zu erhalten. Es handelt sich um Zwei-Punkt-Messungen. Es wird ein Gleichstrom mittels eines Vorwiderstandes durch die Probe getrieben. Mit Keithleys wird die an der Probe abgefallene Spannung gemessen. Die Probe ist in dem hier untersuchten Bereich nicht strukturiert.

Bei einer Temperatur von $T = 1,5 \text{ K}$ wird im Helium-Badkryostat der in Abbildung 5.20 dargestellte Feld-Effekt gemessen. In Abbildung 5.20 ist dargestellt, wie sich der Widerstand der Probe verhält, wenn die Backgate-Spannung einmal von $V_{\text{BG}} = +50 \text{ V}$ zu $V_{\text{BG}} = -50 \text{ V}$ und zurückgefahren wird. Es ist deutlich zu erkennen, dass für die Rückrichtung der Backgate-Spannung der Widerstand im Bereich $V_{\text{BG}} > 0$ ein anderes Verhalten aufweist, als für die Vorwärtsrichtung. Von $V_{\text{BG}} = -50 \text{ V}$ bis $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$ liegen die beiden Kurven aufeinander. Ab $V_{\text{BG}} > 0 \text{ V}$ bleibt der Widerstand

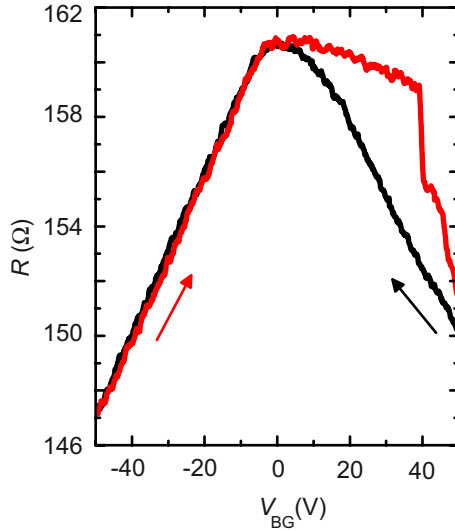


Abbildung 5.20: P30021D: Feld-Effekt bei $T = 1,5 \text{ K}$. Die Backgate-Spannung wurde mit einer Sweeprate $0,12 \text{ V/s}$ im Bereich von $V_{\text{BG}} = -50 \text{ V}$ zu $+50 \text{ V}$ (rot) und wieder zurück (schwarz) verändert. Zu erkennen ist eine Abweichung für den positiven Spannungsbereich zwischen den Sweeprichtungen.

zunächst ungefähr auf dem Wert von $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$, um dann bei $V_{\text{BG}} = 39 \text{ V}$ sprunghaft abzufallen. Wie in Abbildung 5.21 gezeigt, ist bei dieser multilagigen Graphen-Probe der hier beobachtete Feld-Effekt unabhängig von der Rate, mit der die Backgate-Spannung variiert wird. Die schnelle Veränderung des Widerstandes in der Probe findet unabhängig von der Sweeprate der Backgate-Spannung statt.

Im Gegensatz zu den zweilagigen Graphen-Proben aus dem vorherigen Abschnitt wird an multilagigen Proben – wie die hier besprochene – keine Verschiebung des Neutralitätspunktes im Feld-Effekt beobachtet. Diese sind auf Grund von Abschirmungseffekten in den verschiedenen Lagen nicht empfindlich auf die zuvor diskutierte Hysterese, während an einzellagigen Proben auf diesem Substrat sowohl eine Hysterese als auch das in diesem Abschnitt diskutierte schnelle Schalten beobachtet worden ist. [112]

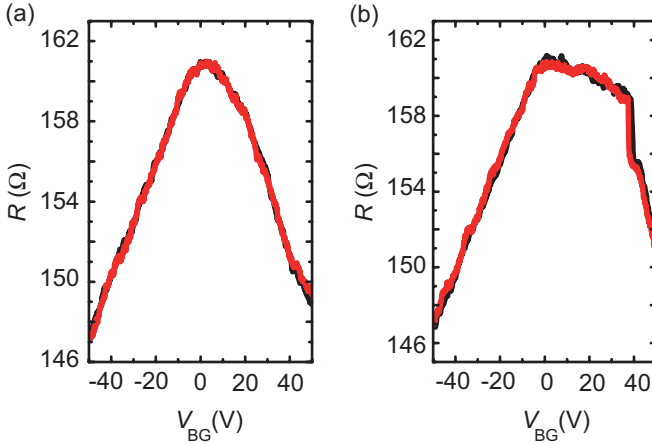


Abbildung 5.21: Das schnelle Schalten im Feld-Effekt ist nicht abhängig von der Sweeprate. a) Von $V_{BG} = 50$ V zu $V_{BG} = -50$ V mit einer Rate von $0,14$ V/s in schwarz, mit einer Rate von $0,06$ V/s in rot. b) Von $V_{BG} = -50$ V zu $V_{BG} = 50$ V mit einer Rate von $0,14$ V/s in schwarz, mit einer Rate von $0,07$ V/s in rot.

Um diese schnelle Veränderung des Widerstandes in der Graphen-Probe zu erklären, wird der Übergang Si/SiO₂ betrachtet. Wenn eine negative Spannung an das n-dotierte Substrat im Vergleich zum Graphen angelegt wird, werden negative Ladungsträger zu dem Si/SiO₂-Übergang gezogen, sodass sich dort eine Akkumulationsschicht aufbaut. Je negativer die Spannung wird, desto höher wird die dortige Ladungsdichte, ohne die Breite der Ladungszone nennenswert zu vergrößern. Daher ist die Gate-Kapazität $C = \epsilon_0 \epsilon / t$ in diesem Fall konstant und wird durch die Dicke t und die Dielektrizitätskonstante ϵ der Oxidschicht bestimmt. Daher folgt der Feld-Effekt im Graphen der an dem Backgate angelegten Spannung für $V_{BG} < 0$ V wie üblich.

Wird eine positive Spannung an das Substrat angelegt, entsteht eine Verarmungszone an dem Si/SiO₂-Übergang. Mit zunehmender positiver Spannung V_{BG} wächst diese Verarmungszone, sodass die Gate-Kapazität verringert wird. Dies führt dazu, dass sich das elektrische Feld, das an der Graphen-Probe anliegt, zunächst nicht nennenswert verändert. [106]

Daraus resultiert wiederum, dass sich der Widerstand des Graphens im positiven Spannungsbereich $V_{BG} > 0$ V nur unwesentlich ändert, wie in Abbildung 5.20 und 5.21 ersichtlich. Das schwach dotierte Substrat wird so lange an dem Übergang verarmt, bis eine Durchbruchspannung V_{th} erreicht wird. Bei dieser Spannung findet ein lawinenartiger Durchbruch statt, während Ladungsträger im Bulk-Silizium generiert werden. [113] Negative Ladungsträger fließen über die Elektrode aus dem Substrat, während sich an dem Si/SiO₂-Übergang ein Überschuss positiver Ladungsträger sammelt und so eine Inversionsschicht bildet. Dadurch ändert sich der Widerstand im Graphen schnell. Oberhalb dieser Durchbruchspannung wächst die Anzahl der Ladungen an dem Übergang schnell an. Dadurch wächst das elektrische Feld, welches dann am Graphen anliegt, mit der Erhöhung der Backgate-Spannung an und hat so den typischen Feld-Effekt zur Folge. Wird die Spannung wieder reduziert, befinden sich bereits Ladungsträger an dem Übergang. Die Ladungskonzentration am Si/SiO₂-Übergang wird dann durch die Spannung reduziert, sodass bei der Rückrichtung der normale Feld-Effekt beobachtet wird.

Dieses Erklärungsmodell macht das schnelle Schalten im Feld-Effekt des Graphens verständlich. Außerdem ist ein solcher Effekt nicht davon abhängig, wie schnell die Spannung am Backgate variiert wird. Das Schalten sollte also relativ unabhängig von der Sweep-rate sein, was auch beobachtet worden ist (siehe Abbildung 5.21). Diese beiden hier an einer multilagigen Graphen-Probe gezeigten Beobachtungen, das schnelle Schalten und die Sweep-raten-Unabhängigkeit, unterscheiden diesen Effekt von dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Hysterese-Effekt, der auf Umladungseffekte in Ladungsfallen im Substrat zurückgeführt wurde.

5.2.1 Zeitliche Entwicklung

Dieser lawinenartige Prozess soll im Folgenden genauer untersucht werden. Dazu wird die Backgate-Spannung jeweils von $V_{BG} = +50$ V auf -50 V gefahren und anschließend wieder zurück bis zu einem bestimmten Spannungswert V_{BG} , an dem gewartet und die zeitliche Entwicklung des Widerstandes gemessen wird. Abbildung 5.22 zeigt eine Messung, bei der die Backgate-Spannung für $V_{BG} = 30$ V angehalten wird. In Abbildung 5.22 b) ist die zeitliche Entwicklung des Probenwiderstandes über einen Zeitraum von drei Stunden dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Wider-

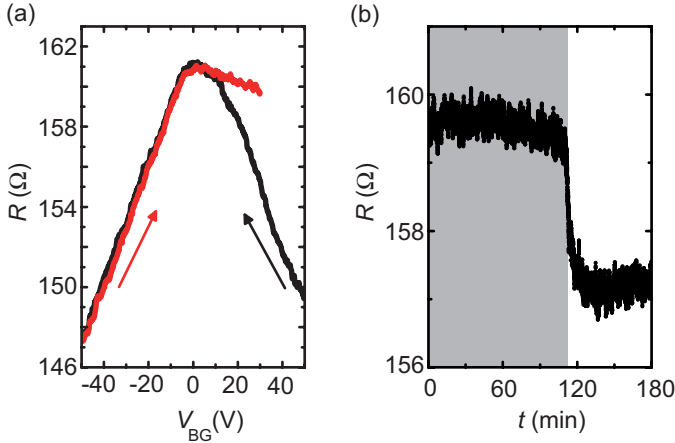


Abbildung 5.22: Widerstand der Probe, wenn die Backgate-Spannung bei $V_{BG} = 30$ V gestoppt wird. a) Feld-Effekt, wenn die Backgate-Spannung von 50 V zu -50 V und zurück zu 30 V gefahren wird. b) Zeitliche Entwicklung des Widerstandes bei $V_{BG} = 30$ V. Der grau unterlegte Bereich unterstreicht den Zeitraum, während der Widerstand auf dem ursprünglichen Wert verbleibt ($\Delta t = 111$ min).

stand etwa 111 min auf einem Wert verharret. Dieser Zeitraum ist in der Abbildung grau unterlegt. Nach Ablauf dieser Zeitspanne fällt der Widerstand sprunghaft auf einen Wert von ca. 157Ω . Für die Vorwärtsrichtung der Backgate-Spannung beträgt der Widerstand (bei $V_{BG} = 30$ V) $R = 155,5 \Omega$. Der Widerstand fällt demnach fast auf den Widerstandswert für das *nicht abgeschirmte* Feld.

Diese Art der Messung wurde für mehrere Backgate-Spannungen durchgeführt. In Abbildung 5.23 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammenfassend dargestellt. Zu sehen ist die Zeit Δt , die das System in dem ursprünglichen Zustand verbringt (entsprechend des grauen Bereichs in Abbildung 5.22 b)), dargestellt gegen die Backgate-Spannung V_{BG} bei der jeweils verharret worden ist. Die gemessenen Zeiten Δt wurden mit einer Exponentialfunktion der folgenden Form angenähert:

$$\Delta t(V_{BG}) = 111 \text{ min} \cdot \exp\left(\frac{30 \text{ V} - V_{BG}}{1,2 \text{ V}}\right). \quad (5.2)$$

Dies wird in Abbildung 5.23 durch die rote Kurve dargestellt.

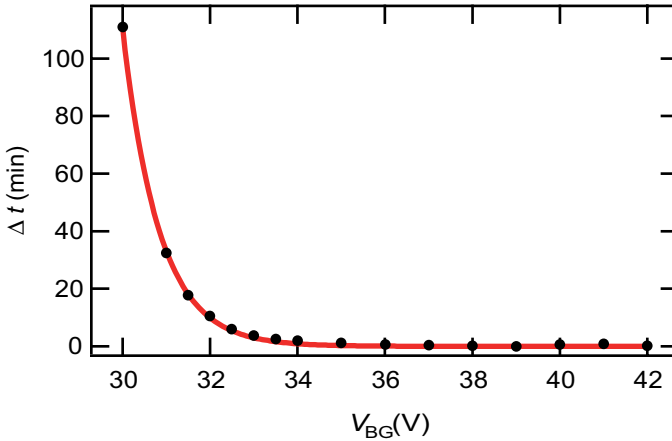


Abbildung 5.23: Backgate-Spannung gegen die Zeit Δt , in der das System in dem abgeschirmten Zustand (grauer Bereich in Abbildung 5.22 b)) bei $T = 1,5$ K verharret, dargestellt. Die rote Kurve ist ein Annäherung der Form:
 $\Delta t(V_{BG}) = 111 \text{ min} \cdot \exp((30 \text{ V} - V_{BG})/1,2 \text{ V})$

Die Zeit, die das System in dem abgeschirmten Zustand (also auf dem höheren Widerstandswert) verbringt, wenn die Backgate-Spannung bei einem bestimmten Wert gehalten wird, hängt dementsprechend stark von der angelegten Backgate-Spannung ab. Bei einer niedrigen Backgate-Spannung verbleibt das System sehr lange in dem abgeschirmten Zustand.

Der Kehrwert von Δt gibt die Rate an, mit der Ladungsträger in die Verarmungszone eindringen und einen Lawinendurchbruch auslösen. Je geringer die Spannung V_{BG} desto geringer die Rate, mit der dieser Durchbruch stattfindet. Die Möglichkeit, einen solchen Durchbruch zu erzeugen, hängt von der kinetischen Energie der Ladungsträger im Bulk-Silizium ab. Daher wird nun die Temperaturabhängigkeit dieses Effektes untersucht.

5.2.2 Temperaturabhängigkeit

Die bisherigen Messungen wurden bei $T = 1,5 \text{ K}$ durchgeführt. In Abbildung 5.24 ist zunächst die Zeit Δt gegen die jeweilige Backgate-Spannung V_{BG} , bei der verweilt worden ist, für die Temperatur $T = 2,5 \text{ K}$ und $T = 3 \text{ K}$ dargestellt. Werden die jeweiligen Vorfaktoren der Annäherungsfunktionen

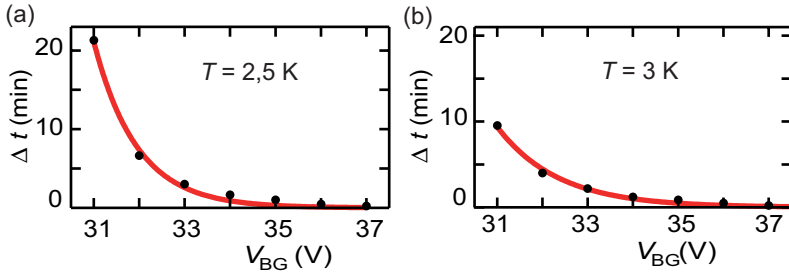


Abbildung 5.24: Zeit Δt gegen die jeweilige Backgate-Spannung bei a) $T = 2,5 \text{ K}$ und b) $T = 3 \text{ K}$ dargestellt. Mit den entsprechenden exponentiellen Annäherungsfunktionen: a) $\Delta t(V_{\text{BG}}) = 21,14 \text{ min} \cdot \exp((31 \text{ V} - V_{\text{BG}})/1,05 \text{ V})$ und b) $\Delta t(V_{\text{BG}}) = 9,4 \text{ min} \cdot \exp((31 \text{ V} - V_{\text{BG}})/0,74 \text{ V})$

111 min (1,5 K), 21,14 min (2,5 K) und 9,4 min (3 K) mit einander verglichen, wird eine deutliche Temperaturabhängigkeit sichtbar. Mit zunehmender Temperatur steigt somit die Wahrscheinlichkeit bzw. die Rate, dass Ladungsträger aus dem Bulk-Silizium einen lawinenartigen Durchbruch in die Verarmungszone am Si/SiO₂-Übergang erzeugen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Ladungsträger im Bulk-Silizium auf Grund der höheren Temperatur eine höhere kinetische Energie besitzen und damit die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sie in die Verarmungszone eindringen können.

Das temperaturabhängige Verhalten des Systems wurde über einen Bereich von $T = 1,5 \text{ K}$ bis 280 K untersucht. In Abbildung 5.25 sind Teile dieser Messungen dargestellt. Gezeigt ist der gemessene Feld-Effekt für verschiedene Temperaturen. Zunächst fällt auf, dass der gemessene Feld-Effekt für die Vorwärtsrichtung in Abbildung 5.25 a) eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Der Feld-Effekt wird flacher und zu höheren Widerständen hin verschoben. Da es sich um eine Zwei-Punkt-Messung an einer multilagigen Graphen-Probe handelt, kommen als Ursache für das temperaturabhängige

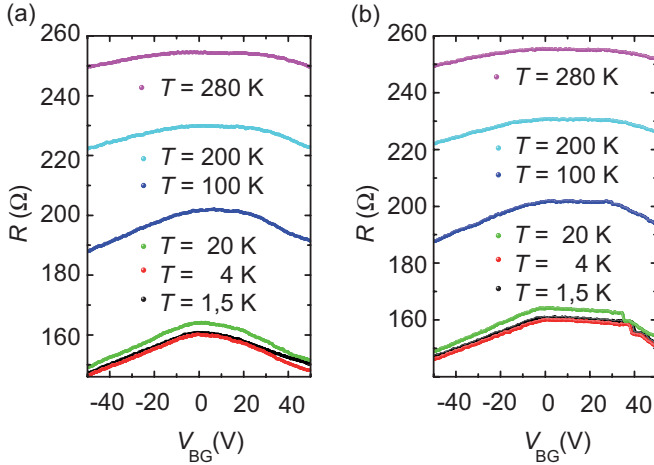


Abbildung 5.25: *Temperaturabhängigkeit des Feld-Effektes anhand ausgewählter Temperaturen von 1,5 K bis 280 K. a) Feld-Effekt für V_{BG} von +50 zu -50 V. b) Umgekehrte Richtung. Temperaturabhängiges Schalten im Feld-Effekt. Oberhalb von 100 K ist der Sprung nicht mehr zu erkennen.*

Verschieben des Feld-Effektes zum einen die Kontaktwiderstände in Frage. Zum anderen zeigen multilagige Graphen-Proben eine stärkere Temperaturabhängigkeit, als dies für einzelne Lagen beobachtet wurde. [114] Dass der Feld-Effekt mit zunehmender Temperatur flacher wird (also die Widerstandsänderung von z.B. $R(-40\text{ V})$ zu $R(0\text{ V})$ geringer wird), ist bei multilagigen Proben zu erwarten.

Für die Rückwärtsrichtung in Abbildung 5.25 b) ist im Feld-Effekt ab einer Temperatur oberhalb von $T = 100\text{ K}$ kein Schalten mehr zu erkennen. Um dieses Verhalten genauer zu analysieren, wurde in Abbildung 5.26 der Unterschied im Widerstand ΔR an der Stelle des Sprungs logarithmisch gegen $1/T$ aufgetragen (Arrhenius-Darstellung). Aus der Steigung der linearen Annäherungskurve an die Messdaten lässt sich eine Aktivierungsenergie E_g bestimmen. In diesem Bereich gilt

$$\Delta R \propto \exp\left(\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad . \quad (5.3)$$

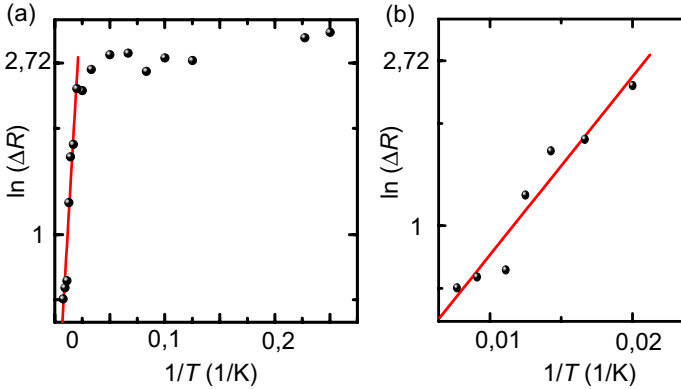


Abbildung 5.26: Arrhenius-Darstellung: Aus der Temperaturabhängigkeit der Widerstandsdifferenz im Feld-Effekt wird eine Aktivierungsenergie $E_g = 9,3 \text{ meV}$ abgeschätzt. b) ist eine Vergrößerung des linken Abschnittes in a).

Daraus ergibt sich eine Energie von $E_g = 9,3 \text{ meV}$. Diese Energie liegt ungefähr bei der thermischen Energie $8,6 \text{ meV}$ für $T = 100 \text{ K}$. Die hier gefundene Energie, bei der die schnelle Veränderung im Widerstand der multilagigen Graphen-Probe nicht mehr auftritt, liegt ebenfalls in der Größenordnung der Ionisierungsenergie des Materials Phosphor, welches hier verwendet wurde, um das Silizium zu dotieren (siehe Abschnitt 3.2). [48] Über die temperaturabhängige Bestimmung der Stufenhöhe des Sprungs im Feld-Effekt des multilagigen Graphens konnte so eine Abschätzung der Aktivierungsenergie vorgenommen werden. Ab dieser Energie ist es den Ladungsträgern im Substrat also möglich, eine Schicht direkt am Si/SiO₂-Übergang zu bilden. So beeinflusst eine Veränderung der Spannung am Silizium auch direkt das elektrische Potenzial am Graphen, ohne dass dieses abgeschirmt wird.

In Referenz [106] wurde auf einem ähnlich dotierten Substrat ² an einlagigem Graphen ebenfalls eine schnelle Veränderung des am Graphen gemessenen Widerstandes bei $T = 77 \text{ K}$ beobachtet und durch das hier beschrie-

²Dort wurde sowohl der gleiche Dotierstoff (Phosphor) benutzt, als auch ein ähnlicher spezifischer Widerstand des Substrates – wie in dem hier verwendeten – gezeigt.

bene lawinenartige Durchbrechen von Ladungsträgern in die Verarmungszone erklärt. Im Unterschied zu den dort gezeigten Messungen wurden hier an multilagigem Graphen detaillierte Untersuchungen des Schaltens unter dem Einfluss der angelegten Backgate-Spannung und der Temperatur von $T = 1,5$ K bis Raumtemperatur diskutiert.

Zusammenfassung

In diesem Abschnitt wurde multilagiges Graphen dazu verwendet, um einen schnellen Umladungsprozess zu detektieren. Als Ursache für diesen Prozess wurde der lawinenartige Durchbruch in dem leicht dotierten Substrat beschrieben. Dabei dringen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit bzw. Rate Ladungsträger aus dem Bulk-Silizium in die Verarmungszone zwischen Si/SiO₂ und lösen dort eine Ladungslawine aus, die rasch eine Inversionsschicht an dem Übergang Si/SiO₂ erzeugt. Dieser schnelle Anstieg der Ladungen an dem Übergang im Substrat bewirkt in der Graphen-Probe eine direkte Widerstandsänderung. Durch zeitabhängige Messungen des Widerstandes der Graphen-Probe kann so eine Aussage über die Rate gemacht werden, mit der dieser lawinenartige Prozess im Substrat stattfindet. Diese Rate ist abhängig von der jeweiligen Spannung, die an dem Bulk-Silizium angelegt wird, und von der Temperatur. Durch weitere temperaturabhängige Messungen konnte gezeigt werden, dass dieser Vorgang oberhalb einer Temperatur von $T = 100$ K nicht mehr beobachtet werden kann. Auf Grund dieser Messungen konnte eine Aktivierungsenergie für diesen Prozess bestimmt werden.

5.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde Graphen dazu eingesetzt, Ladungseffekte in dem Substrat zu untersuchen. Während im ersten Abschnitt an zweilagigem Graphen eine Hysterese auf Grund von Ladungsfallen im Siliziumoxid des Substrates diskutiert worden ist, wurde im zweiten Abschnitt an multilagigem Graphen eine schnelle Veränderung des Probenwiderstandes im Feld-Effekt beobachtet. Dies wurde durch einen lawinenartigen Durchbruch von Ladungsträgern in die Verarmungszone am Übergang SiO₂/Si im Substrat erklärt.

Zunächst wurde der elektrische Feld-Effekt an zweilagigem Graphen untersucht. Der Neutralitätspunkt tritt bei deutlich verschiedenen angelegten Backgate-Spannungen auf, wenn die Spannung von negativer zu positiver Spannung oder umgekehrt variiert wird. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, dass Ladungsfallen in dem Substrat ge- und entladen werden und so das effektive Potenzial verändern, welches den Feld-Effekt im Graphen beeinflusst. Es wurde gezeigt, dass die Aufspaltung der Neutralitätspunkte mit der Erhöhung der Änderungsrate der Gate-Spannung vergrößert wurde. Aus diesen Messungen wurde eine charakteristische Ladezeit für die Ladungsfallen abgeschätzt. Mit Erhöhen der Temperatur wurde die Hysterese reduziert. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Ladungsträger eine höhere kinetische Energie mit höherer Temperatur besitzen und so Umladeprozesse leichter stattfinden.

Im Magnetfeld zeigte sich, dass die Aufspaltung der Neutralitätspunkte und somit die Hysterese für hohe Felder reduziert wurde. Dies erklärt sich dadurch, dass die Energie-Niveaus in den Ladungsfallen durch das Magnetfeld so verändert wurden, dass ab einem bestimmten Magnetfeld keine Umladeprozesse mehr möglich sind.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde der Feld-Effekt einer multilagigen Probe auf dem Substrat C bei $T = 1,5 \text{ K}$ analysiert. Dabei wurde ein schnelles Schalten im Feld-Effekt bei einer bestimmten Backgate-Spannung beobachtet. Dieses Schalten wurde dadurch erklärt, dass sich in dem niedrig n-dotierten Substrat an dem SiO_2/Si -Übergang eine Verarmungszone bildet. Ab einer bestimmten Spannung dringen Ladungsträger aus dem Bulk-Silizium lawinenartig in diese Zone ein, was zur Folge hat, dass sich das effektive Potenzial, welches das Graphen beeinflusst, rasch ändert und so eine schnelle Widerstandsänderung in der Probe verursacht. Durch die Messung des Feld-Effekts im Graphen konnte mit höherer Backgate-Spannung eine Erhöhung der Rate beobachtet werden, mit der Ladungsträger im Substrat in die Verarmungszone eindringen. Eine Steigerung der Temperatur hat ebenfalls den Effekt, dass die Ladungsträger leichter in die Verarmungszone eindringen können. Auf Grund der Temperatur-abhängigen Messungen des Feld-Effektes konnte darüber hinaus eine Aktivierungsenergie für diesen Prozess bestimmt werden.

Mit diesen unterschiedlichen Messungen konnte gezeigt werden, wie sensibel Graphen auf Veränderungen des elektrischen Potenzials reagiert. Über die relativ einfache Messung des Feld-Effektes in Graphen kann so das Ver-

halten der umgebenden Materialien unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes untersucht werden. Das Graphen wird so als Detektor für Umladungsprozesse eingesetzt. Diese Analysen dienen nicht nur dem allgemeinen Verständnis der Transporteigenschaften von Graphen und dem Einfluss auf den Transport durch Ladungen in der Nähe der Probe, sondern mittels dieser Messungen ist die Möglichkeit gegeben, Eigenschaften anderer Materialien zu untersuchen, die mit sonstigen Methoden nur schwer zugänglich sind. So ist es zum Beispiel schwierig die dielektrischen Eigenschaften von Materialien bei tiefen Temperaturen zu messen, da sich einige Materialien schneller zusammenziehen, als die an sie angebrachten Kontakte. [115] So könnte Graphen dazu dienen, solche Untersuchungen zu vereinfachen, indem Graphen in die Nähe der zu untersuchenden Materialien gebracht wird, sodass durch die relativ einfache Messung des Feld-Effektes Eigenschaften (wie z.B. Polarisierbarkeit, Ladeverhalten durch ein externes Gate) des jeweiligen Materials bestimmt werden können.

Kapitel 6

Aufhebung der Entartung

Wird Graphen einem externen Magnetfeld B ausgesetzt, so besitzt es anders als typische Halbleiter-Materialien Landau-Niveaus bei $E_N = 0$ (siehe Abschnitt 2.2). Für zweilagiges Graphen ist die Entartung dieser *Null-Energie* doppelt so hoch wie für einzelliges Graphen (siehe Abschnitt 2.2). Im Magnetfeld kann die Entartung dieses Zustandes aufgehoben werden. Auf Grund von Unordnung in den Proben ist dieser Effekt bislang nur bei Landau-Level $E_N = 0$ beobachtet worden, da hier die Breite der Landau-Level verglichen mit höheren Niveaus geringer ist.

Der Widerstand im Neutralitätspunkt wird als R_{xx}^0 bezeichnet, dies entspricht dem Längswiderstand bei dem Füllfaktor $\nu = 0$. Das Verhalten des Widerstandes R_{xx}^0 wird gegenwärtig experimentell und theoretisch untersucht. [116, 117] Es existieren unterschiedliche experimentelle Befunde und verschiedene Erklärungsmodelle. So wurde eine Veränderung des Widerstandes R_{xx}^0 in Abhängigkeit vom Magnetfeld auf maximal $10^4 \Omega$ beobachtet und durch die Existenz von Spin-polarisierten, sich entgegenlaufenden Randzuständen erklärt. [118] In einigen Experimenten wurde eine wesentlich stärkere Erhöhung des Widerstandes im Magnetfeld von $10^5 - 10^7 \Omega$ beobachtet. [119–122] Für dieses Verhalten wurden unterschiedliche Erklärungen gegeben: Zum einen durch das Öffnen einer Lücke in der Zustandsdichte auf Grund der Spins [119], zum anderen durch einen Feld-induzierten Bersinskii-Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang zu einem isolierenden Zustand [120], sowie durch die kollektive Formation eines isolierenden Regimes [121]. Außerdem wurden Anzeichen entdeckt, dass der Anstieg des Widerstandes durch einen Viel-Teilchen-Effekt verursacht wird [122]. Einen Überblick über dieses Brechen der Symmetrie bietet Referenz [25].

In diesem Kapitel werden magnetfeldabhängige Messungen an einer zweilagigen Graphen-Probe P26508D diskutiert, welche bereits in Abschnitt 5.1 besprochen worden ist. Zunächst wird die einsetzende Aufhebung der Ent-

artung und so die Ausbildung des Niveaus bei Füllfaktor $|\nu| = 2$ beobachtet. Im Anschluss daran wird der Widerstand R_{xx}^0 ($\nu = 0$) genauer analysiert. In Abhängigkeit von einem externen Magnetfeld steigt der Widerstand für hohe Feldstärken exponentiell an. Dieses Verhalten entspricht einem Bersinskii-Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang.

6.1 Bruch der Symmetrie bei $E = 0$

In Abbildung 6.1 ist die Vier-Punkt-Messung des Längswiderstandes in Abhängigkeit von der Backgate-Spannung V_{BG} und dem Magnetfeld B gezeigt. In Bild a) ist für eine Backgate-Spannung von $V_{BG} = -22,5$ V die

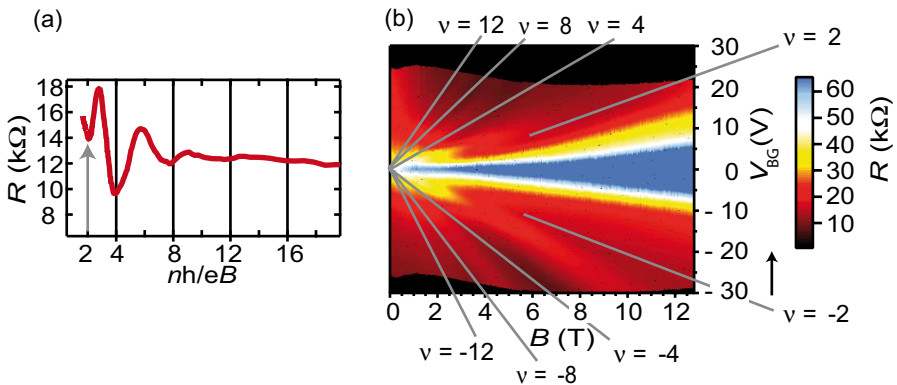


Abbildung 6.1: *Magnetotransportmessungen an der zweilagigen Probe aus Kapitel 5.1: a) Shubnikov-de Haas-Oszillationen bei $V_{BG} = -22,5$ V. Zu erkennen sind Minima bei den Füllfaktoren 2, 4, 8, 12 etc. b) Dargestellt ist hier der Widerstand $R(B, V_{BG})$ bei $T = 1,5$ K. Die grauen Linien deuten die Minima bei den entsprechenden Füllfaktoren an.*

Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes R gegen nh/eB dargestellt. Dabei treten Minima jeweils für Werte von $\nu = 4, 8, 12$ etc. auf, wie es für die jeweils vierfach entarteten Zustände zu erwarten ist. Zusätzlich kann in diesen Shubnikov-de Haas-Oszillationen ein Minimum bei $\nu = 2$ erkannt werden, markiert durch den Pfeil in Bild a). Dies bedeutet, dass hier die Aufhebung der Entartung des Zustandes $E = 0$ beginnt. In zweilagigem Graphen

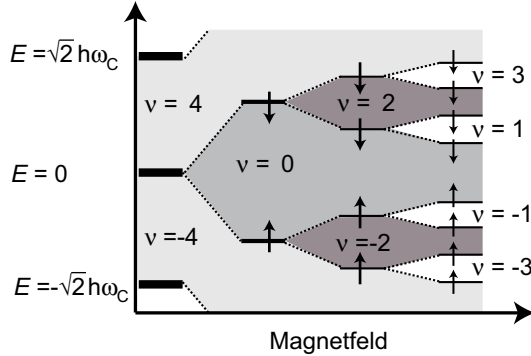


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Hierarchie der Landau-Niveaus der Null-Energie in zweilagigem Graphen nach Referenz [123].

ist dieser Zustand energetisch achtfach degeneriert: Es liegt eine zweifache Spin-Entartung vor und eine zweifache Valley-Entartung auf Grund der verschiedenen Untergitter A und B, sowie eine zweifache Landau-Niveau-Entartung, da sowohl für $N = 0$ als auch für $N = 1$ $E_N = 0$ ist (siehe Abschnitt 2.2).

In Abbildung 6.1 b) sind die beobachteten Füllfaktoren eingezeichnet. Während der Füllfaktor $|\nu| = 2$ gesehen werden kann, ist die Ausbildung der Füllfaktoren $|\nu| = 1$ und $|\nu| = 3$ hier nicht zu beobachten. In Abbildung 6.2 wird schematisch das Aufbrechen der Symmetrie mit den jeweiligen Füllfaktoren dargestellt.

Für zweilagiges Graphen wurde theoretisch von Barlas *et al.* [124] vorhergesagt und von Feldman *et al.* [122] und Zhao *et al.* [123] experimentell bestätigt, dass die Aufhebung der Entartung nach folgender Rangfolge geschieht: Als erstes wird die Spin-Entartung aufgehoben ($\nu = 0$). Es folgt der Zustand, in dem die Spin- und die Valley-Entartung aufgehoben sind ($|\nu| = 2$). Als letztes sind für $|\nu| = 1$ und $|\nu| = 3$ Spin-, Valley- und Landau-Entartung aufgehoben. Die Entartung der Zustände $|\nu| = 1$, $|\nu| = 2$ und $|\nu| = 3$ wird somit durch Elektronen-Elektronen-Wechselwirkungen verursacht, während bei $\nu = 0$ mit der größten Aufspaltung eine Spin-Entartung vorliegt.

Während für $\nu = 0$ im Querwiderstand ein Hall-Plateau beobachtet wer-

den kann, sinkt der Längswiderstand R_{xx}^0 nicht wie bei anderen Plateaus auf Null. [25, 123] Das erste Minimum im Längswiderstand wird für den Füllfaktor $|\nu| = 2$ beobachtet, wie es auch in Abbildung 6.1 zu sehen ist. Die Minima im Längswiderstand für die Füllfaktoren $|\nu| = 1$ und $|\nu| = 3$ treten gemäß der Skizze 6.2 erst bei höheren Magnetfeldern auf. Der Widerstand R_{xx}^0 wird nun im folgenden Abschnitt genauer betrachtet.

6.2 Divergender Widerstand am Neutralitätspunkt

Der Längswiderstand R_{xx}^0 für $\nu = 0$ zeigt ein anderes Verhalten als für alle anderen Füllfaktoren. Um diesen Zustand genauer zu untersuchen, ist zunächst in Abbildung 6.3 eine Vergrößerung des Bereiches um das zentrale Maximum R_{xx}^0 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Widerstand R_{xx}^0 drastisch im gemessenen Magnetfeld-Bereich wächst. Die Schnitte bei festen Magnetfeldern, die in Bild b) gezeigt sind, verdeutlichen dies auch noch einmal. Der Widerstand zeigt kein Minimum für höhere Magnetfelder, sondern wächst, bei gleichzeitiger Verbreiterung des Peaks.

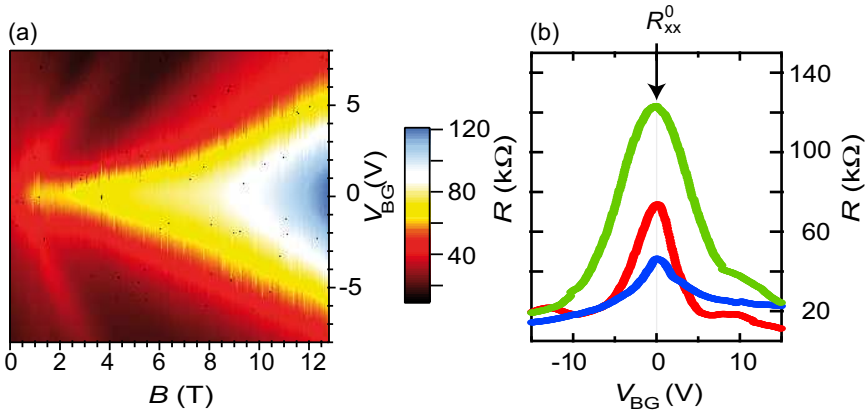


Abbildung 6.3: a) Vergrößerung des Widerstands um den Neutralitätspunkt in Abhängigkeit vom Magnetfeld der in Abbildung 6.1 gezeigten Messung. Deutlich zu erkennen ist die Zunahme des Widerstandes R_{xx}^0 bei $V_{BG} = 0$ V. b) Feld-Effekt für drei verschiedene Magnetfelder (von unten nach oben) 0 T, 5 T und 13 T.

Das genaue magnetfeldabhängige Verhalten des Widerstandes soll im Folgenden untersucht werden. Dazu wird R_{xx}^0 in Abbildung 6.4 logarithmisch gegen das angelegte Magnetfeld aufgetragen. Das Ansteigen des Wider-

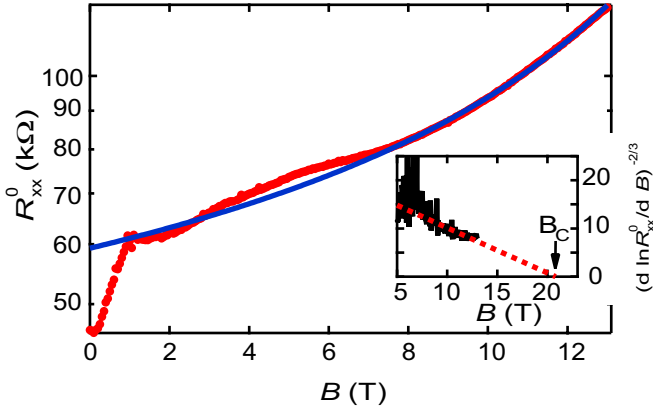


Abbildung 6.4: Hier ist der Widerstand R_{xx}^0 des Neutralitätspunktes logarithmisch gegen das extern angelegte Magnetfeld aufgetragen. Es ist ein exponentielles Verhalten zu erkennen. Die blaue Linie stellt einen Fit dar: $R_{xx}^0 \propto \exp(1,2/(1 - B/B_c)^{1/2})$, mit $B_c = 21,42$ T. Das Bild unten rechts stellt $(d \ln R_{xx}^0 / dB)^{-2/3}$ gegen das Magnetfeld dar. Im hohen Magnetfeld kann die Darstellung linear extrapoliert werden. Diese Extrapolation schneidet die x-Achse ungefähr bei B_c .

standes für hohe Magnetfelder kann durch einen Fit der folgenden Form beschrieben werden:

$$R_{xx}^0 \propto \exp\left(b/\left(1 - \frac{B}{B_c}\right)^{1/2}\right) . \quad (6.1)$$

Darin sind $b = 1,2$ und $B_c = 21,42$ T freie Fit-Parameter. Gleichung 6.1 gibt einen Berezinskii-Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang (BKT) wieder. In der BKT-Theorie wird für zweidimensionale Systeme ein Übergang zu einer geordneten Phase ab einem kritischen Wert beschrieben. B_c ist dabei der Wert des kritischen Magnetfeldes, bei dem der Übergang vom metallischen zu einem geordneten, isolierenden Zustand geschehen sollte. [25, 120]

Die Gleichung 6.1 beschreibt die gemessenen Daten für hohe Magnetfelder und zeigt so den entsprechenden Übergang zu einem geordneten iso-

lierenden Zustand. Um den Fit an die gemessenen Daten auf Selbstkonsistenz zu überprüfen, wird nach Referenz [120] gezeigt, dass die Ableitung $(d \ln R_{xx}^0 / dB)^{-2/3}$ gegen das Magnetfeld B aufgetragen, linear extrapoliert werden kann und bei B_c die x-Achse schneidet. Aus Gleichung 6.1 folgt, dass $d \ln R_{xx}^0 / dB \propto (1 - B/B_c)^{-3/2}$ ist. Demnach sollte $(d \ln R_{xx}^0 / dB)^{-2/3}$ aufgetragen gegen das Magnetfeld die B -Achse bei B_c schneiden, wenn es linear extrapoliert wird. Die kleine Darstellung rechts in Abbildung 6.4 gibt genau dieses erwartete Verhalten wieder.

Der Bereich bei $B = 6$ T in Abbildung 6.4, der oberhalb der blauen Fit-Kurve liegt, fällt zusammen mit dem Bereich, bei dem das Minimum bei Füllfaktor $|\nu| = 2$ beobachtet werden kann. Hier spiegelt sich also die Aufhebung dieser Entartung wider. Der starke Anstieg im Bereich von 0 bis ca. 1 T ist der Bereich, in dem die Quantisierung der Zustandsdichte und somit die Ausbildung der Landau-Niveaus beginnt.

In der Literatur werden unterschiedliche experimentelle und theoretische Modelle für das Verhalten von R_{xx}^0 diskutiert. An einzellagigem Graphen wurde von Checkelsky *et al.* [120] präsentiert, dass sich der Widerstand sehr gut durch einen BKT-Phasenübergang (also durch Gleichung 6.1) beschreiben lässt. Dort wurde das kritische Magnetfeld für eine Probe bei einer Temperatur von 0,3 K mit $B_c \approx 18$ T bestimmt. Im Gegensatz dazu wurden für einzellagiges Graphen in den Referenzen [118, 119, 121] jeweils keine Anzeichen für ein durch Gleichung 6.1 zu beschreibendes, divergentes Verhalten beobachtet. Wie anfangs erläutert wurden dort jeweils andere Erklärungsmodelle vorgestellt.

An freistehendem zweilagigem Graphen wurden von Feldman *et al.* [122] ebenfalls keine Anzeichen für einen BKT-Phasenübergang gefunden. Dort wurde das divergente Verhalten im Widerstand R_{xx}^0 für hohe Magnetfeldstärken durch einen Viel-Teilchen-Wechselwirkungseffekt erklärt. Zhao *et al.* [123] demonstrieren hingegen an zweilagigem Graphen auf einem Silizium-Substrat qualitativ ein ähnliches Verhalten zu einem BKT-Übergang, wie es hier erörtert worden ist, allerdings ohne eine Annäherungsfunktion oder Angabe eines kritischen Magnetfeldes.

Hier konnte an zweilagigem Graphen auf einem Silizium-Substrat nachgewiesen werden, dass der Widerstand für $E = 0$ bei Erhöhung des externen Magnetfeldes ein divergentes Verhalten zeigt, welches qualitativ und quantitativ durch Gleichung 6.1 beschrieben werden kann. So konnte hier als kritisches Magnetfeld für einen BKT-Phasenübergang $B_C = 21,42$ T bestimmt

werden.

6.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde das Verhalten einer zweilagigen Graphen-Probe in Abhängigkeit eines Magnetfeldes B untersucht. Zunächst konnte gezeigt werden, dass die achtfache Entartung des Null-Energie-Niveaus, wie es in zweilagigem Graphen vorliegt, teilweise aufgehoben wurde. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes konnte die Ausbildung eines Minimums im Längswiderstand bei Füllfaktor $|\nu| = 2$ demonstriert werden. Es wurde erläutert, dass dies der erste Füllfaktor ist, der bei der Aufhebung der Entartung des Zustandes $E_N = 0$ im Längswiderstand zu beobachten ist.

Des Weiteren wurde der Widerstand im Neutralitätspunkt R_{xx}^0 , also bei Füllfaktor $|\nu| = 0$, untersucht. Während bei allen anderen Füllfaktoren ein Minimum im Längswiderstand R_{xx} beobachtet wird, zeigt sich hier ein Anstieg des Widerstandes mit steigendem Magnetfeld. Dieses Verhalten wird zur Zeit von einigen Gruppen untersucht.

Hier wurde demonstriert, dass das Anwachsen des Widerstandes R_{xx}^0 im Magnetfeld durch Übergang zu einem isolierenden Zustand erklärt werden kann. Aus der theoretischen Beschreibung der gemessenen Daten konnte ein kritisches Feld von $B_C = 21,42$ T für diesen Übergang extrapoliert werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Rasterkraftmikroskop (AFM) ein hervorragendes Werkzeug ist, um in Graphen Strukturen im Nanometer-Bereich zu erzeugen und einzelne Lagen gezielt zu falten. Des Weiteren wurde Graphen hier als Detektor für Ladungseffekte in dessen Umgebung benutzt. Zudem wurde die teilweise Aufhebung der Entartung bei bestimmten Landau-Niveaus genauso wie der divergente Widerstand am Neutralitätspunkt in hohen Magnetfeldern gezeigt.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beginnt damit, anhand von mehrlagigen Graphen-Proben zu erläutern, wie mittels diamantbeschichteter AFM-Spitzen gezielt Strukturen erzeugt wurden. Dabei wurde in der *in-situ* Messung des Widerstandes eine reversible Änderung gefunden. Teilweise relaxiert der so erhöhte Widerstand erst nach dem Entfernen der Spitze von dem Graphen. Dies wurde dadurch erklärt, dass Fehlstellen in dem Kohlenstoffgitter mit der AFM-Spitze erzeugt wurden, sodass der Widerstand zunächst anwächst. Diese Fehlstellen können sich bei Raumtemperatur parallel zu den Gitterebenen bis zum Rand bewegen, wodurch ihr Einfluss auf den Stromtransport wesentlich geringer wird und dadurch der Widerstand wieder sinkt. Nach einer mehrfachen Behandlung derselben Stelle mit der Spitze werden die Bindungen in dem Gitter permanent zerstört. Dadurch bleibt der Widerstand dauerhaft auf dem zuvor nur kurz erreichten Widerstandswert.

Darüber hinaus wurde demonstriert, dass nicht kontaktierte Proben mit dem AFM derart manipuliert werden können, dass einzelne Lagen umklappen. So entstehen nur wenige Ångström voneinander entfernte zweidimensionale Systeme. Mittels der Ultraschallkraftmikroskopie (UFM) wurden diese auf ihre mechanische Stabilität hin untersucht. Diese Messungen entsprachen der Erwartung, dass für die mechanische Wechselwirkung der Rotationswinkel, unter dem solche Lagen aufeinander gefaltet werden, eine

entscheidende Rolle spielt. Im Weiteren wurden mit dem UFM die Ränder der Graphen-Proben analysiert. Es zeigten sich deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Art des Randes, d.h., ob es sich um ein offenes oder ein geschlossenes Ende handelt. Bei offenen Enden wurde ein Unterschied darin festgestellt, ob das Graphen auf der SiO₂-Oberfläche oder auf Graphen auflag. Die hier durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass Graphen auf der SiO₂-Oberfläche besser haftet bzw. starrer damit verbunden ist, als wenn es auf Graphen gefaltet worden ist.

Im Anschluss daran erfolgte hier erstmals die Demonstration, wie mithilfe des Rasterkraftmikroskops in Graphen eine Tunnelbarriere auf rein mechanische Art erzeugt wurde. Anhand der Stromtransportmessungen durch diese Barriere bei $T = 1,5$ K wurde zunächst die Höhe der Potenzialbarriere abgeschätzt. In geringem Abstand um die Vorspannung $V_{\text{Bias}} = 0$ V herum trat ein Anstieg in der Leitfähigkeit auf. Dieser konnte mit STM-Messungen an einzellagigem Graphen verglichen und durch einen zusätzlichen inelastischen Tunnelkanal erklärt werden. Sobald die Energiedifferenz zwischen Emitter und Kollektor einen gewissen Wert überschritten hat, sorgt unter Emission eines Phonons ein den Gesamtimpuls erhaltender, virtueller Übergang dafür, dass zusätzliche Ladungsträger die Barriere durchdringen können und so den Anstieg in der Leitfähigkeit verursachen. Dieser Tunnelprozess wurde dann in Abhängigkeit von der angelegten Backgate-Spannung genauer analysiert. Für positive Spannungen wurde beobachtet, dass der Anstieg der Leitfähigkeit unabhängig von der Gate-Spannung ist, wie es für diesen Phononen-induzierten, inelastischen Tunnelprozess zu erwarten ist. Für negative Spannungen allerdings zeigt sich, dass die Leitfähigkeit durch die Barriere erst bei höheren Vorspannungen einsetzt. Da die Graphen-Bereiche, die hier als Emitter und Kollektor benutzt wurden, unterschiedlich sind, wurde diese Asymmetrie in der Leitfähigkeit darauf zurückgeführt, dass die Backgate-Spannung unterschiedlich auf die beiden Graphen-Bereiche wirkt. Die Backgate-abhängige Verschiebung der Leitfähigkeitslücke zeigt einen Verlauf, wie er beim Öffnen einer Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband von anderen Gruppen gefunden wurde. So konnte nicht nur der qualitative Verlauf formal beschrieben werden, sondern anhand der gezeigten Messungen auch eine quantitative Abschätzung für die hier geöffnete Bandlücke durchgeführt werden. Die so gefundenen Werte passen zu denen aus der Literatur.

Im anschließenden Kapitel wurde dokumentiert, wie Graphen dazu ein-

gesetzt werden kann, Ladungseffekte in dessen Umgebung zu detektieren. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurden Untersuchungen an zweilagigen Graphen-Proben durchgeführt. Da wenige Lagen Graphen einen ausgeprägten Feld-Effekt erkennen lassen, nämlich die Ladungsträgerkonzentration durch ein externes, elektrisches Potenzial zu verändern, wird der Widerstand direkt durch jede Änderung des effektiv auf diese Probe wirkenden Potenzials beeinflusst. Hier wurde an zweilagigem Graphen gezeigt, wie der Feld-Effekt bei tiefen Temperaturen durch Umladeprozesse in Ladungsfallen im benutzten Substrat eine direkte Wirkung auf die Lage des Neutralitätspunktes hat. Sowohl die Rate, mit der die Gate-Spannung verändert wird, als auch die Temperatur wirken sich direkt darauf aus, wie diese Ladungsfallen ge- und entladen werden. Die Energie-Zustände der Ladungsfallen zeigten eine starke Temperatur-Abhängigkeit, da sich die hier beobachtete Hysterese mit steigender Temperatur reduzierte. Als weiterer Parameter wurde die Wirkung eines externen Magnetfeldes auf diese Hysterese untersucht. Ab einem bestimmten Magnetfeld fanden keine Umladungsprozesse auf den Ladungsfallen statt, was dadurch erklärt wurde, dass die Energie-Niveaus der Fallen verändert wurden, sodass sie nicht mehr ge- bzw. entladen werden konnten.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels erfolgte mittels einer multilagigen Probe die Untersuchung einer schnellen Veränderung des Widerstandes im Feld-Effekt. Dieses Verhalten wurde dadurch erklärt, dass in dem n-dotierten Substrat auf Grund der Backgate-Spannung am SiO_2/Si -Übergang eine Verarmungszone entsteht. Ab einer gewissen Spannung können Ladungsträger in diese Zone eindringen und lawinenartig eine Inversionsschicht erzeugen. Diese verändert auf einer kurzen Zeitskala das effektive elektrische Potenzial, welches die Ladungsträgerkonzentration in der Graphen-Probe und so den Widerstand verändert. Dieses Schalten wurde unter der Einwirkung von verschiedenen Backgate-Spannungen und Temperaturen analysiert. So konnte gezeigt werden, dass die Rate, mit der die Ladungsträger in die Verarmungszone eindringen, von der Gate-Spannung und der Temperatur abhängt. Bei höheren Temperaturen können die Ladungsträger auf Grund der anwachsenden kinetischen Energie mit einer höheren Rate vom Bulk-Silizium in die Verarmungszone eindringen. Oberhalb einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ konnte der Effekt nicht mehr beobachtet werden. Mithilfe dieser temperatur-abhängigen Messungen an der Graphen-Probe war eine Abschätzung der Aktivierungsenergie für diesen

Prozess möglich.

Durch die Untersuchungen in diesem Kapitel worden sind, konnte verdeutlicht werden, wie empfindlich zweilagiges Graphen auf Umladeprozesse in Ladungsfallen im Substrat reagiert und wie mittels einer multilagigen Probe durch relativ einfache Messungen des Feld-Effektes des Graphens Ladungseffekte am Übergang SiO_2/Si im Substrat detektiert und analysiert werden können.

Das letzte Kapitel enthält die genaue Untersuchung des Magnetfeld-Einflusses auf zweilagiges Graphen. Zunächst wurde gezeigt, dass die achtfache Entartung, die im so genannten nullten Landau-Niveau bei zweilagigem Graphen vorliegt, im Magnetfeld teilweise aufgehoben wurde. So wurde hier der Füllfaktor $|\nu| = 2$ für hohe Magnetfelder beobachtet, der zunächst für niedrige Magnetfelder entartet ist, während die Füllfaktoren $|\nu| = 1$ und 3 hier nicht zu erkennen waren. Darüber hinaus fand eine Analyse des Widerstandes am Neutralitätspunkt für hohe Magnetfelder statt. Dabei wurde ein divergentes Verhalten mit zunehmenden Feld festgestellt. Der hier gezeigte Verlauf konnte mit einer Funktion genähert werden, die dieses Verhalten als Bersinskii-Kosterlitz-Thouless-Phasenübergang identifiziert, wie es in der Literatur teilweise an ähnlichen Systemen beobachtet werden konnte.

Die im Rahmen dieser Arbeit auf Graphen angewendeten Strukturierungsverfahren sind eine vielversprechende Alternative zu anderen Herstellungsverfahren. Mit dem nanomechanischen Strukturieren können kleine Probengeometrien zu erzeugt werden. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens ist, dass auf jede Art von chemischer Reaktion verzichtet wird. Sowohl bei Ätzverfahren wie Plasmaätzen und reaktives Ionenätzen, als auch bei lokaler anodischer Oxidation wird das Graphen immer chemisch verunreinigt. Im Vergleich dazu ist das nanomechanische Strukturieren ein absolut sauberes Verfahren.

Die hier durchgeführten Messungen zeigten ebenfalls, wie Graphen als Detektor für Ladungseffekte eingesetzt werden kann. Veränderungen des elektrischen Feldes in der Nähe von Graphen haben einen direkten Einfluss auf dessen Widerstand bzw. Ladungsträgerkonzentration. Graphen ist ein robustes Material, das bei verschiedenen Temperaturen eingesetzt werden kann. Daher bietet es insbesondere die Möglichkeit, in dem sonst schwer zugänglichen Bereich von tiefen Temperaturen als Sensor für die Veränderung von elektrischen Potenzialen eingesetzt zu werden.

Mit den hier durchgeführten Verfahren steht die Tür zu neuen Strukturen und weiteren interessanten Untersuchungen an dem seit Kurzem zugänglichen Material Graphen offen. Darüber hinaus wurde aufgezeigt, wie Graphen als Detektor an einer Vielzahl von Systemen praktisch eingesetzt werden kann.

Anhang A

Übersicht über Proben

Hier sind in einer Tabelle alle in der Arbeit vorgestellten Proben zusammengefasst. Dargestellt sind die Bezeichnungen der Proben, das jeweilige Kapitel, in dem diese diskutiert werden und eine Angabe über die Anzahl der Lagen. Bei den multilagigen Proben ist die Anzahl eine obere Grenze, die auf Grund des AFM-Topografie-Signals abgeschätzt wurde. Es ist möglich, dass weit weniger Lagen am Transport teilnehmen und so zweidimensionales Verhalten zeigen. Bei den Proben, die aus weniger Lagen bestehen, wurde die Anzahl auf Grund von Transportmessungen, AFM-Messungen und dem RGS-Wert abgeschätzt.

Probe	Kapitel	Lagen
P26501D	Anhang C	2
P26503E	5.1.4, B	2
P26508D	5.1, 6	2
P30008	Anhang B	~ 60
P30012B	4.1	~ 30
P30013A	4.1	~ 15
P30017A	4.2, 4.3	~ 35
P30021D	4.4, 5.2	~ 30
P30022A	4.2, 4.3	3
P30022D	Anhang B	6
P30022H	Anhang B	3
P33001B	4.1	~ 150
P33001I	B	~ 40
P100001	Anhang B	~ 60

Tabelle A.1: Übersicht über die in der Arbeit gezeigten Proben

Anhang B

Nanomechanisches Strukturieren

Hier sind einige zusätzliche nanomechanisch strukturierte Proben gezeigt. Im Unterschied zu den in Abschnitt 4.1 diskutierten Untersuchungen wurden hier keine kommerziellen, diamantbeschichteten AFM-Spitzen (DT-NCHR-50) verwendet, sondern in der Universität Kassel hergestellte. [65] In Abbildung B.1 ist der *in-situ* gemessene Widerstand präsentiert. Die

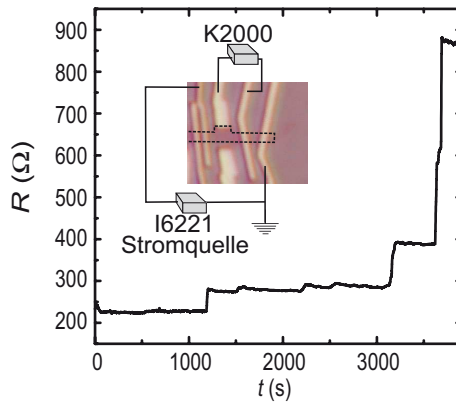


Abbildung B.1: Messung des Widerstandes der zweilagigen Probe P26503E während des Strukturierens mit dem AFM.

hier verwendete Kraft konnte nicht genauer bestimmt werden. Vermutlich war die Kraft, die hier auf die zweilagige Probe wirkte, wesentlich größer als einige μN . Während des darauf folgenden Versuchs, den Ausschnitt mit dem AFM darzustellen, ist dieser Bereich der Probe vollends zerstört worden. Die genaue Kontrolle der Kraft beim Strukturieren ist gerade bei nur wenigen Lagen von entscheidender Wichtigkeit.

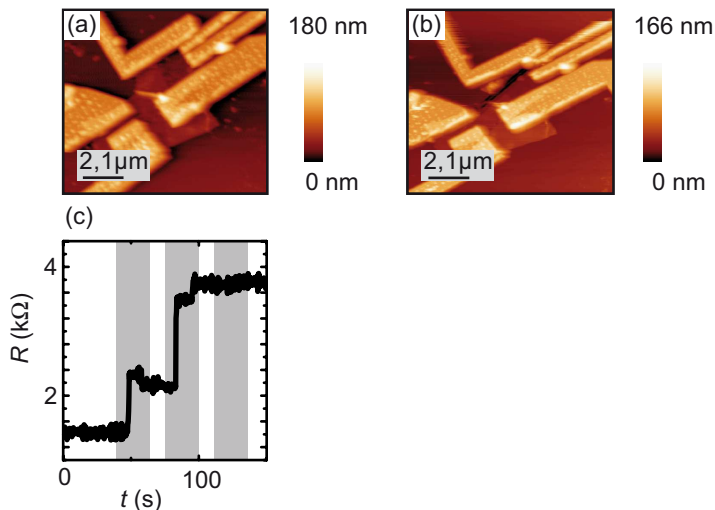


Abbildung B.2: Die Höhe dieser Probe (P30008) beträgt ca. 20 nm. Auch hier wurde mit einer wesentlich höheren Kraft und einer Diamantspitze der Universität Kassel gekratzt.

P30008

Das Kratzen an dieser mehrlagigen Probe (P30008) erfolgte ebenfalls mit einer Diamantspitze der Universität Kassel. Nach einigen Durchläufen ist in Abbildung B.2 b) ein deutlicher Graben zu erkennen. In der Widerstandsmessung während des Strukturierens sind verschiedene Stufen zu beobachten. Zwischen dem ersten und dem zweiten Durchlauf sinkt der Widerstand leicht. Auch hier wurde die Probe mit einer nicht genauer definierten, sehr hohen Kraft zerschnitten.

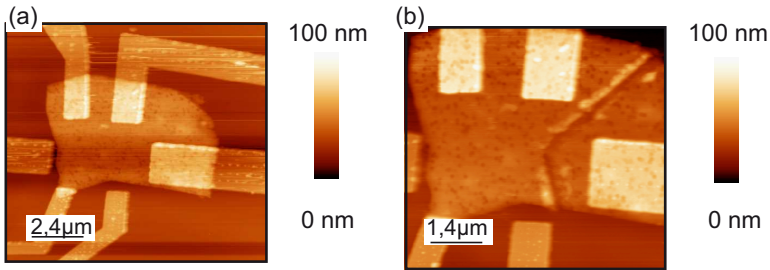


Abbildung B.3: Die Höhe der Probe (P10001) beträgt ca. 20 nm. a) vor und b) nach dem Strukturieren. Es wurde ein durchgehender Graben erzeugt.

P10001

Abbildung B.3 zeigt eine 20 nm hohe Probe, die mit einer Diamantspitze der Universität Kassel strukturiert worden ist. Dieser in Bild b) dargestellte durchgehende Graben wurde in mehreren Schritten strukturiert.

Aufschieben

In Abbildung B.4 ist dargestellt, dass es möglich ist, Proben mit dem Rastertkraftmikroskop nicht nur zu falten und definierte Linien zu erzeugen, sondern auch, dass Graphen-Proben durch die AFM-Spitze aufgeschoben werden können. Sowohl das Topografie-Signal des AFM, als auch die Analyse des optischen Bildes der Probe zeigen, dass es sich hierbei wahrscheinlich um eine Probe aus sechs Kohlenstofflagen handelt. Es wurde dieselbe Spitze (DT-NCHR-50) wie für die Strukturierung in Abschnitt 4 verwendet, auch gleiche Geschwindigkeit und Andruck, allerdings wurde der Winkel, mit dem die Spitze über die Probe bewegt worden ist, verändert. Im nachfolgenden Beispiel wird anhand einer Probe deutlich gemacht, dass die verschiedenen Richtungen, in die sich die Spitze bei dieser Art des Strukturierens bewegt, wichtig dafür ist, ob die Probe gefaltet oder aufgeschoben wird.

In Abbildung B.5 sind AFM-Aufnahmen der Probe P30022H vor und nach dem Strukturieren mit einer diamantbeschichteten Spitze (DT-

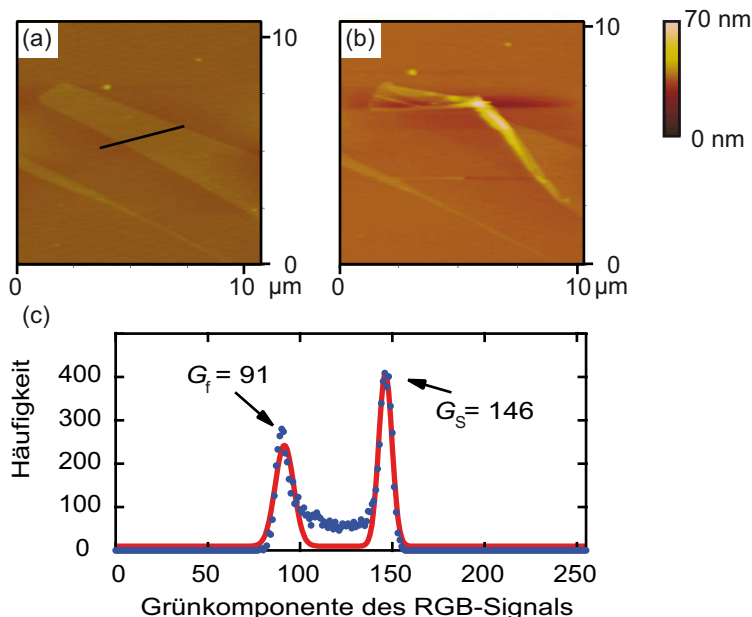


Abbildung B.4: Einige der Graphen-Proben wurden weder gefaltet, noch entstanden definierte Linien, vielmehr ist es – vor allem abhängig von der Bewegungsrichtung der Spitze und deren Beschaffenheit – möglich, das Graphen aufzuschieben. a) AFM-Aufnahme: die Probe (P30022D), die 2,2 nm hoch ist, wurde entlang der eingezeichneten Linie strukturiert. b) AFM-Aufnahme: das Graphen wurde durch die AFM-Spitze aufgeschoben. c) Analyse des optischen Bildes der Probe. $RGS = (146 - 91) / 146 = 6 \cdot 0,063$. Sowohl der RGS-Wert als auch die durch das AFM bestimmte Höhe sprechen demnach dafür, dass die Probe aus sechs Lagen besteht.

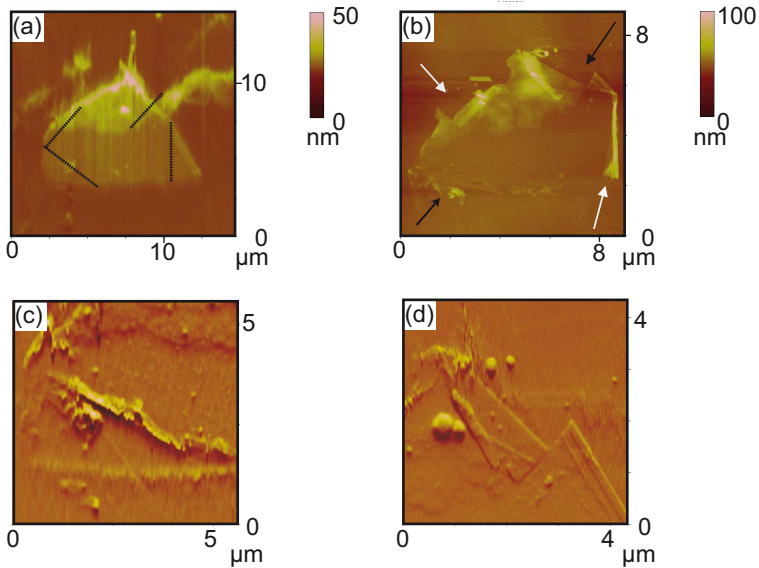


Abbildung B.5: AFM-Aufnahmen: Nach dem Strukturieren der Probe (P30022H) sind Teile des Graphens gefaltet, während andere aufgeschoben worden sind. a) Bevor die Probe mit einer diamantbeschichteten Spitze (DT-NCHR-50) im AFM entlang der schwarzen Linien strukturiert worden ist. b) AFM-Aufnahme, nachdem die Probe strukturiert worden ist. Die Pfeile markieren die jeweiligen Bereiche. Der untere linke Teil ist aufgeschoben worden, während die restlichen Stellen gefaltet worden sind. c) Eine Vergrößerung des linken unteren Bereichs aus b) (schwarzer, unterer Pfeil). Dieses Segment ist aufgeschoben worden. d) Eine Vergrößerung des rechten oberen Bereichs aus b) (schwarzer, oberer Pfeil). Hier ist eine Faltung deutlich zu erkennen.

NCHR-50) gezeigt. Eine Strukturierung erfolgte jeweils mit derselben Kraft und Geschwindigkeit. Der entscheidende Unterschied ist der Winkel unter dem die Spitze über die Probe bewegt worden ist. Bei diesen polykristallinen Spitzen haben Spitzenbeschaffenheit und Bewegungsrichtung einen direkten Einfluss darauf, wie die Graphen-Probe durch diese Spitze strukturiert wird. Da jede Spitze unterschiedlich ist, ist es hier schwer, eine pauschale Systematik zu zeigen.

Kontakte werden mit umgeklappt

Das vorherige Anbringen von Kontakten oder Lacken auf die Graphen-Proben hat in den meisten Fällen dafür gesorgt, dass die Proben nicht aufgeschoben oder gefaltet werden. Allerdings erfolgte in einigen wenigen

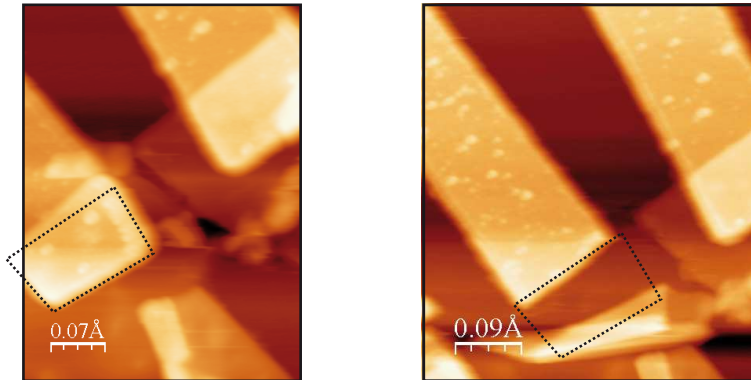


Abbildung B.6: Die Probe wurde zwischen den beiden Kontakten oben im Bild mit der AFM-Spitze strukturiert. Dabei sind ein paar der oberen Kohlenstofflagen umgeklappt, sodass sogar der vorher aufgebrachte Kontakt entfernt wurde. Der gestrichelte Bereich verdeutlicht den Teil der Gold-Zuleitung, die nach dem Strukturieren nicht mehr vorhanden ist. Dieses Bild wurde mit der Software von I. Horcas et al. [125] erzeugt.

Fällen sogar die Beobachtung, dass das Graphen in der Lage ist, die aufgebrachten Kontakte mit sich zu reißen. In Abbildung B.6 ist hierfür ein Beispiel gegeben. Die multilagige Probe wurde mehrfach strukturiert. Nach-

dem die AFM-Spitze (DT-NCHR-50) zwischen den beiden im Bild dargestellten Kontakten bewegt worden war, sind einige der oberen Lagen der Probe so gefaltet worden, dass sogar der Titan/Gold (8/40 nm) Kontakt von dem Kohlenstoff mit weggerissen worden ist. Der gestrichelte Kasten in der Abbildung soll den Bereich des Kontaktes vor und nach dem Strukturieren verdeutlichen.

Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung B.7 enthalten. Durch das Strukturieren mit der AFM-Spitze (DT-NCHR-50), in der Abbildung ist die Bewegungsrichtung der Spitze mit der schwarzen Linien angedeutet, wird zunächst ein Teil des Kontaktes abgerissen und befindet sich dann mitten auf der Probe. Der eingekreiste Bereich zeigt den Teil des Kontaktes vor und nach dem Strukturieren. Nach weiterer Behandlung mit der AFM-Spitze entlang derselben Linie bewegt sich dieser Teil weiter über die Probe. In der Abbildung B.7 c) ist sichtbar, wie auf diese Weise durch das Strukturieren eine Linie in der Probe erzeugt wird. Die Ränder dieses Grabens sind teilweise umgeklappt und ein Teil des Kontaktes, der anfangs auf der rechten Seite der Probe war, befindet sich schlussendlich auf der linken Seite der Probe.

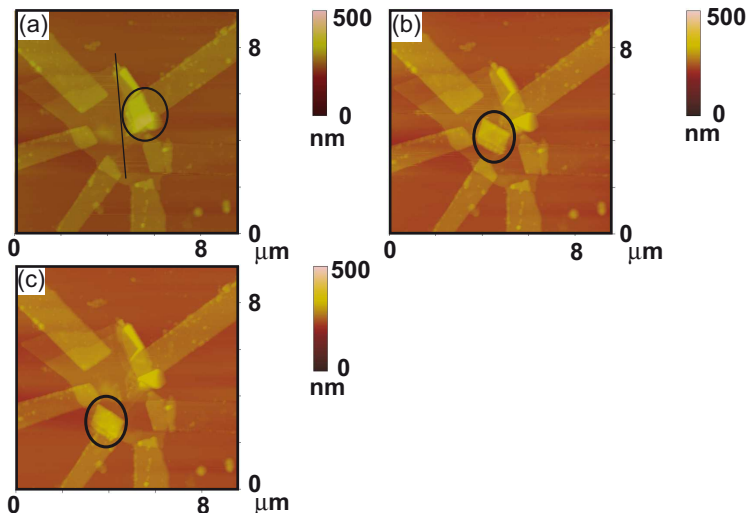


Abbildung B.7: Durch das Anlegen einer erhöhten Kraft an die AFM-Spitze entsteht eine Linie in dieser Multilagengrabenprobe, zusätzlich wird ein Teil des angebrachten Kontaktes schrittweise nach links über die Probe bewegt. a) Probe P33001I bevor sie mit dem AFM entlang der Linie strukturiert worden ist. b) Deutlich zu erkennen, wie Teile der Zuleitung nun mitten auf der Probe liegen. c) Nachdem die AFM-Spitze abermals über die Probe bewegt wurde, ist der abgerissene Teil der Gold-Zuleitung weiter nach links gewandert.

Weitere UFM-Aufnahmen

In diesem Abschnitt werden zusätzliche Aufnahmen, die mit dem UFM gemacht worden sind, gezeigt. Zunächst wird die Probe P300-22H untersucht. Dazu werden das Höhenprofil und der RGS-Wert analysiert (Abbildung B.8 a) und b)). Aus dem Höhenunterschied von ca. 1,2 nm und dem RGS-Wert von $3 \cdot 0,66$ ergibt sich, dass es sich bei dieser Probe wahrscheinlich um dreilagiges Graphen handelt.

In Abbildung B.9 ist die Topografie der Probe dargestellt, nachdem sie mit dem AFM strukturiert worden ist. Deutlich zu erkennen sind die verschiedenen Bereiche, in denen das Graphen durch das Bearbeiten mit dem

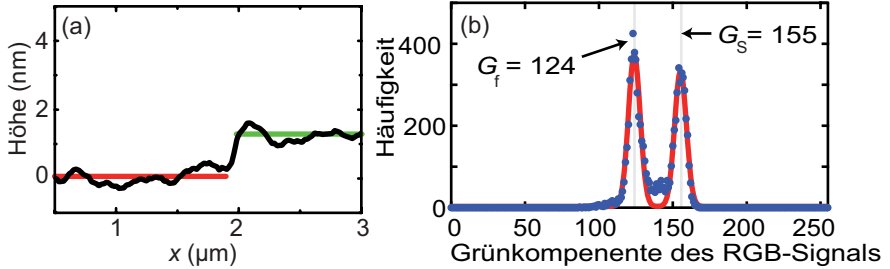


Abbildung B.8: a) Probe P30022H: Höhenprofil aus AFM-Messung; der Höhenunterschied beträgt 1,2 nm. b) Histogramm aus der Fotografie der Probe: $RGS = (155 - 124)/155 \approx 3 \cdot 0,066$. Bei der hier untersuchten Probe handelt es sich demzufolge um drei Lagen.

AFM umgeklappt ist. Solche umgeklappten Bereiche werden nun weiter mittels Ultraschallkraftmikroskopie untersucht.

Eine Auswahl dieser Ergebnisse sind in Abbildung B.10 dargestellt. Schrittweise wird der Bereich um die gefaltete Stelle rechts in Abbildung B.9 vergrößert. Das linke Bild in B.10 stellt jeweils das Höhensignal dar, während jeweils im rechten das zugehörige, parallel aufgenommene UFM-Bild zu sehen ist. Im UFM-Bild stehen dunkle Bereiche (niedrige Spannungen) für weiche Stellen der Probe, während helle Bereiche eine höhere Steifigkeit besitzen.

Bei der Betrachtung von Abbildung B.10 a) und b) fällt zunächst ins Auge, dass der gefaltete Teil der Probe, der im linken Bild a) als deutlich höher zu erkennen ist, im rechten Bild b) wesentlich dunkler und somit weicher beobachtet wird als der Rest der Probe. Während im linken Bild sowohl die Siliziumdioxid-Oberfläche als auch das ungefaltete Graphen eine relativ gleichmäßig ebene Oberfläche darstellen, sind im UFM-Bild deutliche Strukturen zu erkennen, in denen sich weichere und härtere Bereiche befinden. Weiterhin wird klar, dass sich das Graphen nur geringfügig in der UFM-Darstellung von dem SiO_2 Untergrund unterscheidet, wie bereits an ähnlichen Proben in Abschnitt 4.3 detailliert diskutiert worden ist.

Im oberen Teil des Bildes ist außerdem klar zu erkennen, dass ein Teil der Probe mehrfach gefaltet ist (Abbildung B.10 a)). Im zugehörigen UFM-

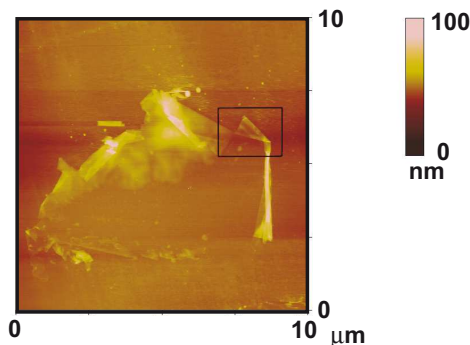


Abbildung B.9: Topografie der Probe P30022H, nachdem sie mit dem Rasterkraftmikroskop strukturiert worden ist (siehe Abschnitt 4.2).

Bild (B.10 b)) ist zu sehen, dass die verschiedenen Stufen des umgeklappten Graphens verschiedene Steifigkeiten aufweisen. So zeigt die oberste Lage die dunkelste Färbung und somit die geringste Härte. In den Abbildungen B.10 a) und b) fallen im rechten oberen Bereich neben dem Graphen sowohl im Topografie-Signal, als auch im UFM-Bild mehrere Punkte auf, die wesentlich weicher als der Untergrund sind. Dabei handelt es sich vermutlich um Reste des Klebers von der Herstellung der Probe.

In Abbildung B.10 c) und d) ist die Ecke der Probe noch weiter vergrößert worden. Hierbei ist besonders interessant, dass die Kante des Graphens, die zum Substrat hin abschließt, eine dunkle Färbung aufweist, während hin zu den Stufen zwischen den einzelnen Graphen-Lagen eher eine hellere Färbung vorliegt, dies wurde ebenfalls detailliert in Abschnitt 4.3 analysiert.

In Abbildung B.11 ist der in Abbildung B.5 b) mit dem linken, oberen weißen Pfeil gekennzeichnete Teil der Probe vergrößert dargestellt. Hier ist in den AFM-Aufnahmen deutlich zu erkennen, dass die Probe gefaltet worden ist. Die geschlossenen Kanten sind dunkler und somit weicher als der Rest. In der Vergrößerung c) sind in der Topografie kleine helle (also erhöhte) Punkte im Graphen zu erkennen, diese erscheinen im UFM-Signal als dunklere (also weichere) Stellen. Dies könnte ebenfalls darauf deuten, dass sich hier noch Reste vom Kleber, der bei der Herstellung verwendet

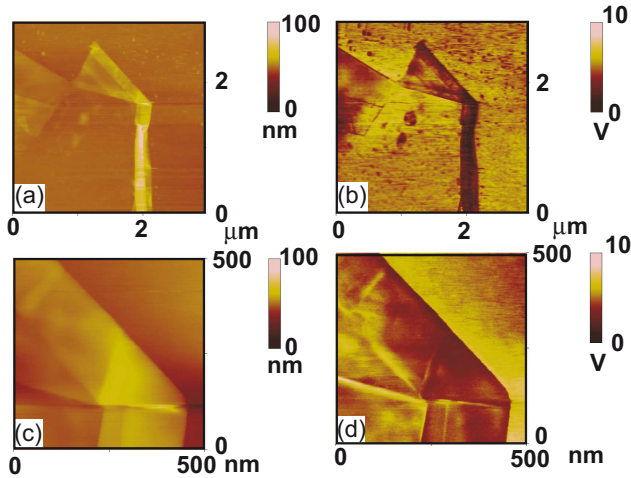


Abbildung B.10: Im Vergleich des Topografie- Signals mit den zugehörigen UFM-Signalen wird erkennbar, dass es große Unterschiede in der Festigkeit des Graphens gibt, je nachdem auf welcher Unterlage es sich befindet. a) Markierter Bereich in Abbildung B.9. In der Topografie sind deutlich die zum Teil mehrfach umgeklappten Graphen-Lagen zu erkennen. b) UFM-Signal: Die gefalteten Graphen-Lagen erscheinen hier merklich weicher als der Rest. c) Topografie: Vergrößerung des Knicks oben rechts in der Probe. d) Die rechten Kanten (zum Substrat hin) sind weicher als die linken (zum Graphen hin).

worden ist, befinden.

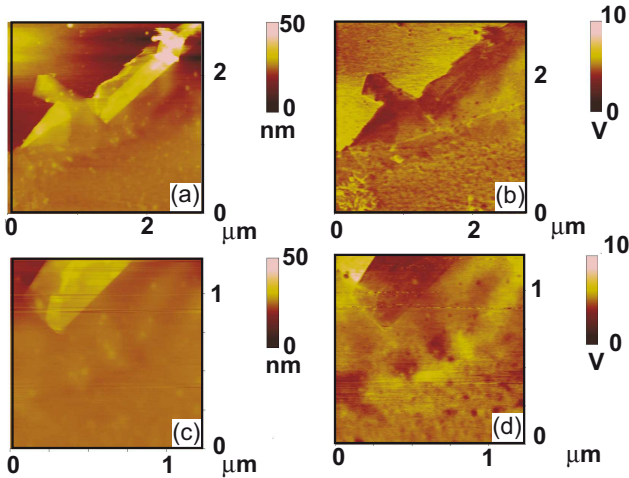


Abbildung B.11: Hier ist der in Abbildung B.5 b) mit dem linken, oberen weißen Pfeil gekennzeichnete Bereich dargestellt. Jeweils in a) und c) sind die Topografie-Signale dargestellt und in b) und d) die dazugehörigen UFM-Messungen. Die umgefaltete Ränder wirken dunkler in dem UFM-Signal und somit weniger fest.

Zusätzliche Magnetotransport-Messungen an gefaltetem Graphen

In diesem Abschnitt werden weitere Messungen an der in Abschnitt 4.2.1 diskutierten Probe (P30017A) gezeigt. Bei dieser Probe handelt es sich um multilagiges Graphen, welches mittels des AFM gefaltet worden ist. An der Probe befinden sich drei Kontakte. Die Kontakte 2 und 4 wurden als Source und Drain benutzt und ermöglichen zeitgleich eine Zwei-Punkt-Messung. Der Kontakt 3 befindet sich zwischen den beiden, so sind Drei-Punkt-Messungen am unstrukturierten (als R_{2-3} gekennzeichnet) und am gefalteten (als R_{3-4} benannten) Bereich möglich. R_{2-4} bezeichnet den aus der Zwei-Punkt-Messung gewonnen Widerstand über die gesamte Probe. In Abbildung B.12 ist dargestellt, dass die Summe der Magnetowiderstände aus den Drei-Punkt-Messungen an den Kontakten zwei, drei (R_{2-3}) und drei und vier (R_{3-4}) den in der Zwei-Punkt-Messung (R_{2-4}) erhaltenen

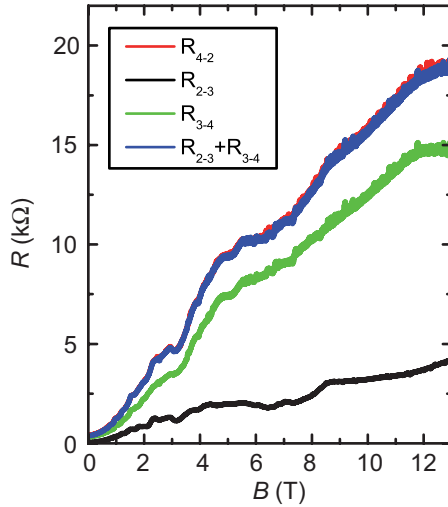


Abbildung B.12: Hier ist gezeigt, dass die Summe der einzelnen Magnetowiderstände der Drei-Punkt-Messung der Zwei-Punkt-Messung entspricht. Dabei handelt es sich um eine Gleichstrom-Messung.

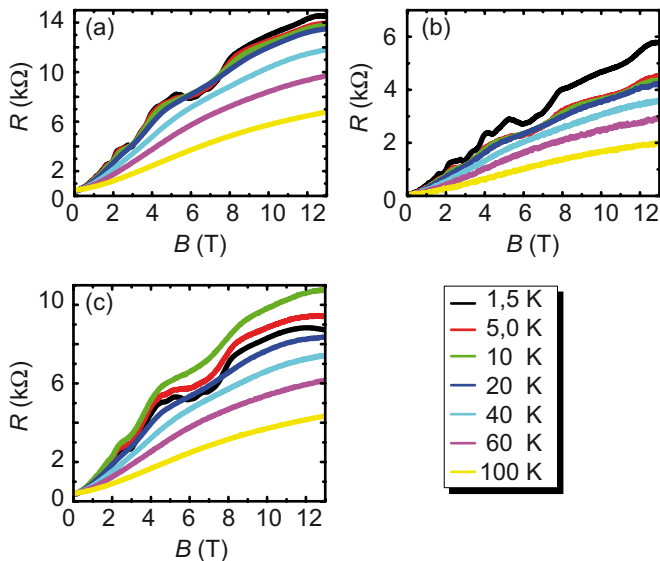


Abbildung B.13: *Temperaturabhängigkeit.* a) R_{2-4} , Zwei-Punkt-Messung an gesamter Probe, Lock-In-Messung. b) R_{2-3} , Drei-Punkt-Messung am unstrukturierten Teil, Lock-In-Messung c) R_{3-4} , Drei-Punkt-Messung am strukturierten Teil, Lock-In-Messung.

Widerstand ergibt. Hier ist dies am Beispiel von $\phi = 20^\circ$ gezeigt, dies gilt für alle gemessene Winkel.

Im Folgenden werden die Widerstände bei verschiedenen Temperaturen dokumentiert. In Abbildung B.13 ist die Temperaturabhängigkeit des gemessenen Magnetowiderstandes dargestellt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Steigung der Kurven ab und die typischen Plateaus und Oszillationen verschwinden. Die verschiedenen Widerstände verhalten sich unterschiedlich bei Erhöhung der Temperatur. Während die Zwei-Punkt-Messung R_{2-4} über die gesamte Probe (Abbildung B.13 a)) bis 40 K kaum eine Veränderung in der Steigung der Kurve zeigt, ist in den Drei-Punkt-Messungen (Abbildung B.13 b) und c)) bereits ab 5 K eine Veränderung in der Steigung der Kurve zu beobachten.

Anhang C

Hysteresese

Hysteresese im Feld-Effekt weitere Probe

Hier ist eine weitere Probe (P26501D) gezeigt, bei der ebenfalls eine Hysteresese im Feld-Effekt beobachtet worden ist. In Abbildung C.1 ist eine Fotografie der Probe, sowie die Analyse der aufgenommenen Grünkomponente des RGB-Signals dargestellt. Der erhaltene RGS-Wert spricht dafür, dass es sich hierbei um eine zweilagige Probe handelt. Diese befindet sich eben-

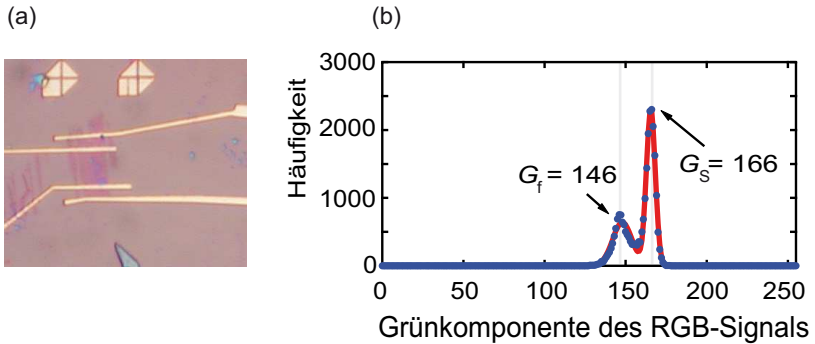


Abbildung C.1: a) Fotografie der Probe P26501D. b) Aus den Grünwerten für die Graphen-Probe G_f und des Substrates G_s ergibt sich der RGS-Wert: $(166-146)/166=2*0,06$, also wahrscheinlich zweilagiges Graphen.

falls auf dem Substrat A, wie die in Abschnitt 5.1 diskutierten Proben. Der Neutralitätspunkt zeigt auch hier eine Aufspaltung, welche größer wird mit zunehmender Sweeprate, wie in Abbildung C.2 zum Ausdruck gebracht.

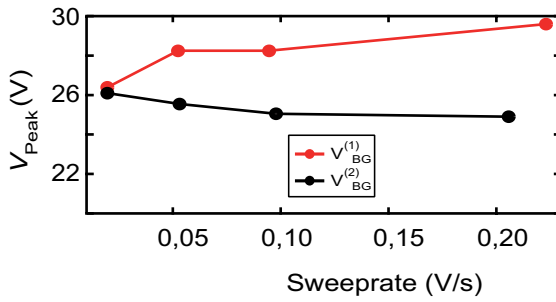


Abbildung C.2: Zweilagige Probe, an der ebenfalls Hysterese beobachtet worden ist. Die Verschiebung der Neutralitätspunkte nimmt mit der Sweep rate zu.

Magnetowiderstand

Nachstehend werden zusätzliche Messungen gezeigt, die an der Probe P26503E (diskutiert in Abschnitt 5.1.4) durchgeführt worden sind.

In Abbildung C.3 ist zunächst dargestellt, wie sich der Magnetfeld-abhängige Widerstand der Probe darstellt, wenn das Magnetfeld mehrere Male in gleicher Weise – also mit gleicher Rate und Richtung – verändert wird. Es sind nur geringe Abweichungen in der Reproduzierbarkeit der Daten zu erkennen.

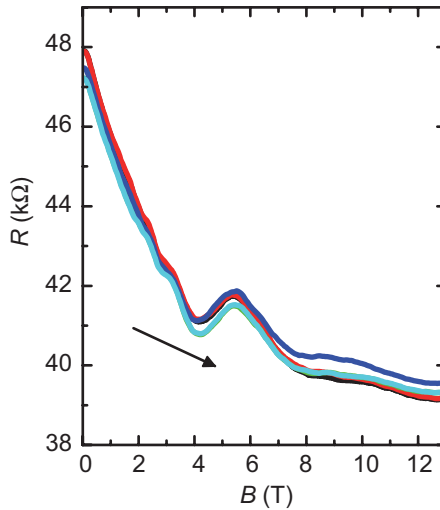


Abbildung C.3: Magnetowiderstand der Probe P26503E bei $T = 1,5\text{K}$ und $V_{\text{BG}} = 25\text{V}$. Die Messung wurde hier vier Mal mit der Gleichen Rate 1T/min wiederholt.

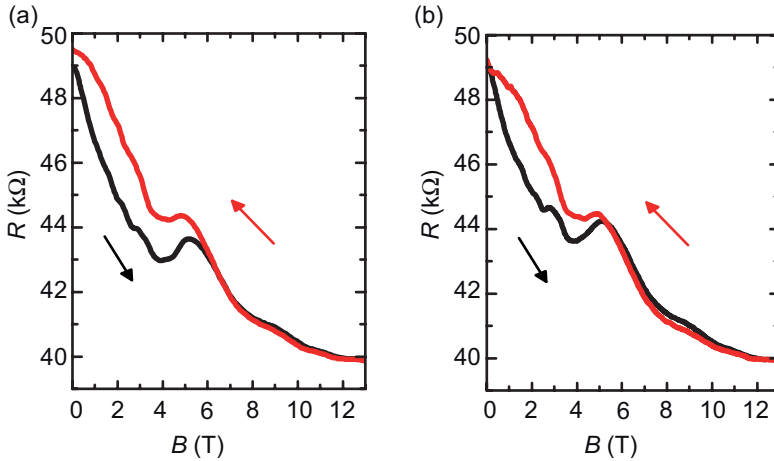


Abbildung C.4: Hier wurde das Magnetfeld jeweils mit unterschiedlichen Raten verändert. Oberhalb von $6,5$ T liegen die Messkurven recht gut aufeinander. a) Das Magnetfeld wurde mit $0,75$ T/min variiert, bei $B = 0$ T ist der Unterschied im Widerstand $\Delta R = 563 \Omega$. b) Nachdem das Magnetfeld mit einer Rate von $0,5$ T/min gefahren worden ist, ist der Widerstandsunterschied bei $B = 0$ T $\Delta R = 212 \Omega$.

In Abbildung C.4 ist der Magnetfeld-abhängige Widerstand der Probe bei $T = 1,5$ K und bei einer konstanten Backgate-Spannung $V_{BG} = 25$ V gezeigt. Die Messungen a) und b) wurden jeweils mit unterschiedlichen Raten, mit der das Magnetfeld variiert wird, aufgenommen. Es ergibt sich, dass die Aufspaltung der Widerstände eine geringe Veränderung mit der Variation der Rate zeigt. Dies passt zu der Vorstellung, die in Abschnitt 5.1.4 entwickelt worden ist, dass die Fallen im Oxid nahe des Übergangs Si/SiO₂ mit Ladungen aus dem Bulk-Silizium versorgt werden müssen. Je geringer die Geschwindigkeit, mit der zu $B = 0$ T zurückgekehrt wird, desto mehr Zeit verbleibt zum Entladen dieser Fallen, weshalb die Aufspaltung bei $B = 0$ T für geringere Raten kleiner ist.

In Abbildung C.5 ist das Verhalten des Magnetowiderstandes für den Fall dargestellt, dass das Magnetfeld bis $B = 4$ T verändert und direkt dort gewartet wird, ohne zuvor auf $B = 13$ T zu fahren. Ähnlich wie in

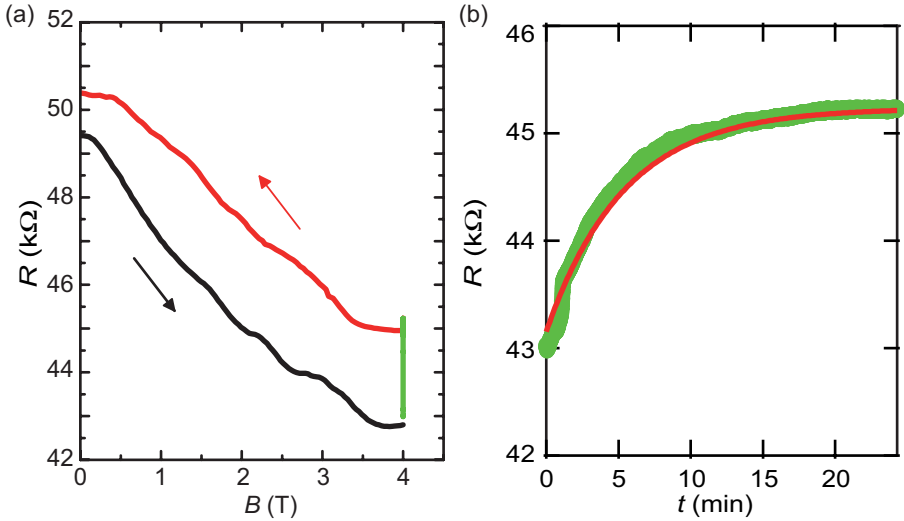


Abbildung C.5: a) Magnetowiderstand bei $V_{BG} = 25$ V. Das Magnetfeld wird nur bis $B = 4$ T verändert, ohne vorher 13 T anzusteuern. Schwarz: von $B = 0$ T zu 4 T mit 1 T/min. Rot: von 4 T zu 0 T mit 1 T/min. Grün: bei $B = 4$ T für $t = 26$ min gewartet. b) Zeitentwicklung des Widerstandes bei $B = 4$ T. Fit: $R(t) = 45185 \Omega - 2080 \Omega \cdot \exp(-t/5,3 \text{ min})$

Abschnitt 5.1.4 wird in diesem Bereich eine Widerstandserhöhung in der zeitlichen Entwicklung beobachtet. Das wiederum spricht dafür, dass die Ladungsfallen in diesem Bereich dafür Sorgen tragen, dass das effektive Potenzial, welches auf das Graphen wirkt, zu positiveren Werten hin verschoben wird, was durch das Beladen der Fallen im Oxid mit zusätzlichen positiven Ladungen aus dem Bulk-Silizium erklärt worden ist.

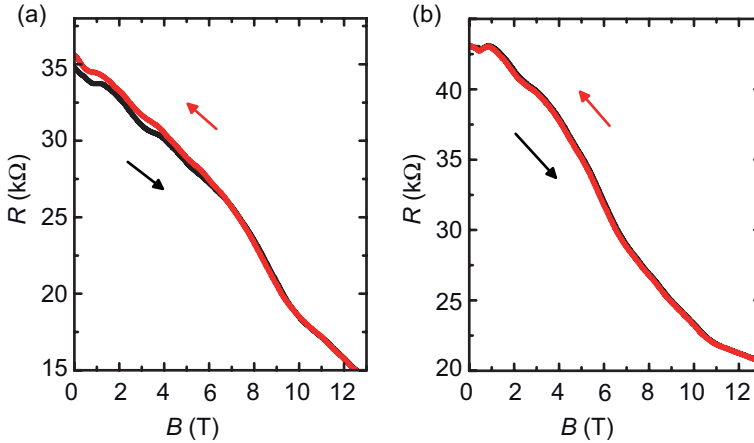


Abbildung C.6: Am Beispiel von zwei verschiedenen Backgate-Spannungen wird hier gezeigt, dass die Veränderung des Magnetowiderstandes von dem elektrischen Feld abhängig ist. a) Bei einer Backgate-Spannung $V_{BG} = -10$ V wurde das Magnetfeld mit einer Rate von $0,5$ T/min variiert. b) Bei einer Backgate-Spannung $V_{BG} = 0,15$ V wurde das Magnetfeld mit einer Rate von $0,5$ T/min verändert.

In Abbildung C.6 wird noch einmal an zwei Beispielen gezeigt, wie die in Abbildung 5.19 gezeigten Widerstandsunterschiede für verschiedene Backgate-Spannungen erhalten worden sind. Die Bilder a) und b) beinhalten den Magnetowiderstand der Probe für zwei verschiedene Backgate-Spannungen. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich der Unterschied im Magnetowiderstand mit der jeweils angelegten Spannung verändert. In Abschnitt 5.1.4 wurde die Widerstandsdifferenz jeweils bei $B = 4$ T gegen die Backgate-Spannung aufgetragen und diskutiert. Dieses Verhalten ist dadurch zu verstehen, dass die Ladungsfallen im Oxid nur ge- bzw. entladen werden können, wenn eine Potenzialdifferenz zum Bulk-Silizium – also eine Backgate-Spannung – anliegt.

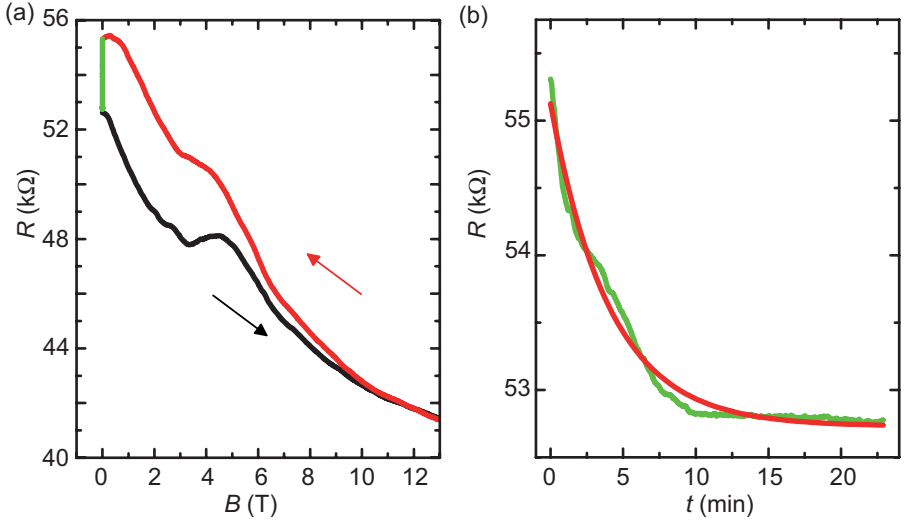


Abbildung C.7: a) Magnetowiderstand bei $V_{BG} = 20$ V. Schwarz: von $B = 0$ T zu 13 T mit 1 T/min. Rot: von $B = 13$ T zu 0 T mit 1 T/min. Bei $B = 0$ T für $t = 22$ min gewartet. b) Zeitliche Entwicklung des Widerstandes bei $B = 0$ T. Fit: $R(t) = 52731 \Omega + 2394 \Omega \cdot \exp(-t/4,6 \text{ min})$

In Abbildung C.7 ist der Magnetowiderstand für $V_{BG} = 20$ V und die zeitliche Entwicklung des Widerstandes bei $B = 0$ T dargestellt, nachdem das Magnetfeld auf $B = 13$ T und wieder zurück auf $B = 0$ T gefahren worden ist. Es ist wieder ein ähnlicher Verlauf wie zuvor in Abschnitt 5.1.4 zu erkennen. Die charakteristische Zeit, die aus dem Fit in Bild b) erhalten wird, liegt mit $\Delta t = 4,6$ min deutlich über der für $V_{BG} = 25$ V. Dies lässt sich wiederum dadurch verstehen, dass die Fallen im Oxid geladen werden müssen und ein höheres Potenzial ($V_{BG} = 25$ V) ermöglicht es, dass Ladungsträger aus dem Bulk-Silizium leichter – also schneller – in die Ladungsfallen gelangen können, weshalb die hier bei geringerer Backgate-Spannung $V_{BG} = 20$ V beobachtete charakteristische Zeit größer ist.

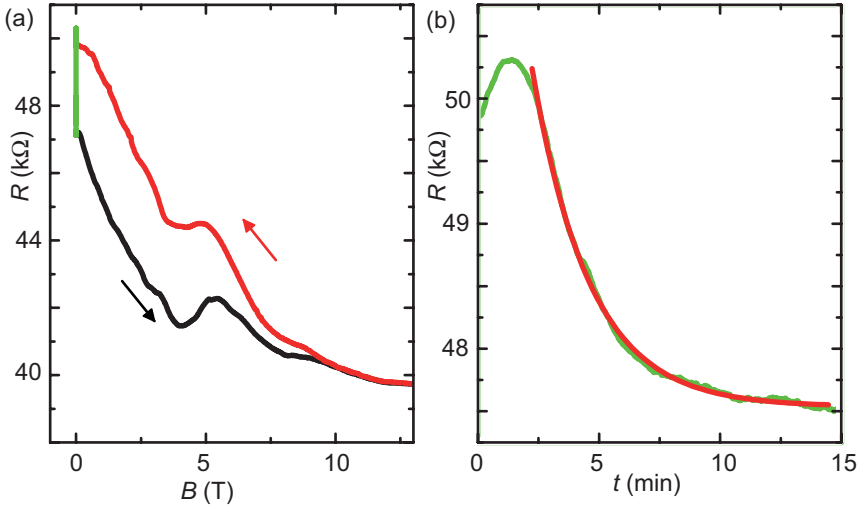


Abbildung C.8: a) Magnetowiderstand bei $V_{\text{BG}} = 25 \text{ V}$ und $T = 4 \text{ K}$. Schwarz: von $B = 0 \text{ T}$ zu 13 T mit 1 T/min . Rot: von $B = 13$ zu 0 T mit 1 T/min . Grün: bei $B = 0 \text{ T}$. b) Zeitliche Entwicklung des Widerstandes für $T = 4 \text{ K}$ bei $B = 0 \text{ T}$. Fit: $R(t) = 47535 \Omega + 6947 \Omega \cdot \exp(-t/2,4 \text{ min})$

In Abbildung C.8 ist der Magnetowiderstand und die zeitliche Entwicklung bei $T = 4 \text{ K}$ und für $V_{\text{BG}} = 25 \text{ V}$ aufgezeigt. Zunächst wird deutlich, dass ein ähnliches Verhalten im Widerstand auftritt, wie es bereits beschrieben wurde. Hier wird als charakteristische Zeit $\Delta t = 2,4 \text{ min}$ aus dem Fit in Bild b) gewonnen. Diese Zeit ist geringer als die für $T = 1,5 \text{ K}$ gefundene. Auch dies passt zu dem Bild, dass die Fallen im Oxid durch Ladungen aus dem Bulk-Silizium geladen werden, da eine Erhöhung der Temperatur dafür sorgt, dass die Ladungsträger auf Grund ihrer höheren kinetischen Energie die Fallen leichter be- und entladen können.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schema: Orbitale	22
2.2	Schema: Gitters von Graphit	23
2.3	Schema: Gitters von Graphen	24
2.4	Schema: Brandstruktur	25
2.5	Schema: Banddiagramm der Brillouin'schen Zone	26
2.6	Schema: Feld-Effekt und Banddiagramm	30
2.7	Energie-Diagramm mit und ohne Bandlücke	31
2.8	Schema: Potenzialbarriere	33
2.9	Schema: Asymmetrische Barrieren	34
2.10	Tunnelstrom	35
3.1	Foto: Graphit-Flocken	40
3.2	Foto: Scotch-Tape mit Graphit	41
3.3	Foto: Graphen mit Markern auf Substrat	41
3.4	Ausheizen in Formiergas verschiebt den CNP zu $0 V_{BG}$	42
3.5	Schema: Ladungsfallen im Substrat	44
3.6	Rechnung: Kontrast vs Oxid vs Wellenlänge	47
3.7	P30022A: Bild mit zwei Filtern	49
3.8	P26503E: Histogramm	50
3.9	Schema: E-Beam-Lithographie	53
3.10	AFM-Bild: PMMA macht die Probe nicht besser	54
3.11	AFM-Bild: PMMA aushärten	56
3.12	Schema: Aufbau AFM	58
3.13	AFM: Thermisches Rauschspektrum	59
3.14	Foto: UFM	61
3.15	Schema: Aufbau UFM	62
3.16	Foto: Piezo für UFM	63
4.1	P30012B: Nanomachining Setup	67
4.2	P30012B: Nanomachining Messung	69

4.3	Schema: Nanomechanisches Strukturieren	70
4.4	P30012B: Nanomachining - num. Simulation	73
4.5	P33001B: Nanomachining	76
4.6	P30013A: Kratzer	78
4.7	P30022A: Fotos vor und nach dem Strukturieren	81
4.8	P30022A: AFM-Bild von Faltung	82
4.9	P30017A: AFM-Aufnahme	83
4.10	P30017A: Messaufbau	84
4.11	P30017A: I - V -Kennlinien	85
4.12	P30017A: Magnetotransport	86
4.13	P30017A: Gedrehtes Feld, 2-Pkt-Messung	87
4.14	P30017A: Winkel 3-4, B vs B_{eff}	88
4.15	P30022A: AFM vs UFM	89
4.16	P30022A: UFM-Profil	90
4.17	P30022A: UMF-Profil der Kanten	92
4.18	P30022A: UFM versch. Unterlagen	94
4.19	P30017A: UFM - gefaltet und kontaktiert	96
4.20	P30017A: AFM vs UFM-Profil	97
4.21	P30021D: AFM-Aufnahme vom Tunnelkontakt	101
4.22	P30021D: Tunnelkennlinie	102
4.23	P30021D: Tunnelkennlinie um $V_{\text{SD}} = 0 \text{ V}$	103
4.24	P30021D: Ableitung der I - V -Kurve $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$	104
4.25	P30021D: Farbdarstellung Ableitung des Tunnelstroms	105
5.1	P26508D: Messaufbau	116
5.2	P26508D: Histogramm	117
5.3	P26508D: Feld-Effekt mit Hysterese	118
5.4	P26508D: Reproduzierbarkeit	119
5.5	P26508D: Aufspaltung im Feld-Effekt vs Sweeprate	121
5.6	P26508D: Warten bei $V_{\text{BG}} = 0 \text{ V}$	122
5.7	P26508D: Aufspaltung bei versch. Temperaturen	124
5.8	P26508D: $R(V_{\text{BG}}, B)$ Hin und Rück	125
5.9	P26508D: Peak vs B-Feld	126
5.10	P26508D: UIB hin, verschoben	127
5.11	P26508D: SdHO $V_{\text{BG}}=10 \text{ V}$ Rückweep	128
5.12	P26503E: AFM-Profil und Histogramm	130
5.13	P26503E: Foto mit Kontakten	130

5.14	P26503E: Feld-Effekt mit Hysterese	131
5.15	P26503E: SdHO	132
5.16	P26503E: Hysterese im Magnetfeld	133
5.17	P26503E: Magnetische Hysterese bei 5 T	135
5.18	P26503E: Magnetische Hysterese bei 1 T	137
5.19	P26503E: Widerstandsdifferenz bei 4 T vs V_{BG}	138
5.20	P30021D: Schalten im Feld-Effekt bei $T = 1,5$ K	142
5.21	P30021D: Schalten im Feld-Effekt verschiedene Sweepraten	143
5.22	P30021D: Warten bei 30 V.	145
5.23	P30021D: Δt vs V_{BG} bei $T = 1,5$ K	146
5.24	P30021D: V_{BG} vs Δt bei $T = 2,5$ K und 3 K	147
5.25	P30021D: Feld-Effekt T-abhängig	148
5.26	P30021D: Aktivierungsenergie der Instabilität	149
6.1	P26508D: Bruch der Symmetrie	154
6.2	Schema: Hierarchie der Entartungsaufhebung der Landau-Niveaus	155
6.3	P26508D: Vergößerung $R(B, V_{BG})$ um CNP	156
6.4	P26508D: R_{xx}^0 vs B-Feld	157
B.1	P26503E: Nanomachinisches Strukturieren, <i>in situ</i> Messung	169
B.2	P30008: Kratzer durch Diamant-Spitze	170
B.3	P10001: Kratzer	171
B.4	P30022D: aufgeschoben mit AFM-Spitze	172
B.5	P30022H: Falten und Aufchieben	173
B.6	P30021D: Kontakt mit Graphen umgeklappt durch nanomechanisches Strukturieren	174
B.7	P33001I: Mehrfach umgeklappter Kontakt durch Nanomechanisches Strukturieren	176
B.8	P30022H: Höhenprofil und Histogramm	177
B.9	P30022H: Topografie	178
B.10	P30022H: AFM vs UFM	179
B.11	P30022H: UFM gefaltet	180
B.12	P30017A: Summe der Magnetowiderstände	181
B.13	P30017A: Temperaturabhängigkeit	182
C.1	P26501D: Foto und Histogramm	183

C.2	P26501D: Aufspaltung vs Sweeprate	184
C.3	P26503E: Reproduzierbarkeit der Hysterese im Magnetfeld	185
C.4	P26503E: Magnetfeldsweep mit verschiedenen Raten	186
C.5	P26503E: Magnetowiderstand, B bei direkt 4 T angehalten .	187
C.6	P26503E: Magnetfeld bei versch. Backgate-Spannungen . .	188
C.7	P26503E: mag. Hyst. bei $V_{BG} = 20$ V bei 0 T gewartet . . .	189
C.8	P26503E: mag. Hyst. bei $T = 4$ K	190

Literaturverzeichnis

- [1] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [2] L. D. Landau, *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*, Physikali-sche Zeitschrift der Sowjetunion **11**, 26 (1937).
- [3] R. E. Peierls, *Quelques proprietes typiques des corpses solides*, Annales de l'institut Henri Poincaré **5**, 177 (1935).
- [4] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer und U. Hofmann, *Das Adsorp-tionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 119 (1962).
- [5] H. P. Boehm, R. Setton und E. Stumpp, *Nomenclature and terminolo-gy of graphite intercalation compounds*, Pure and Applied Chemistry **66**, 1893 (1994).
- [6] H.-P. Boehm, *Graphen - wie eine Laborkuriosität plötzlich äußerst interessant wurde*, Angewandte Chemie **122**, 9520 (2010).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, Y. Z. D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [8] G. Eda, G. Fanchini und M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic mate-rial*, Nat Nano **3**, 270 (2008).
- [9] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324**, 1530 (2009).
- [10] R. R. Nair, 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**, 1308 (2008).

- [11] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim und H. Stormer, *Ultra-high electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communications **146**, 351 (2008).
- [12] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos und A. A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [13] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer und P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature **438**, 201 (2005).
- [14] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson und K. S. Novoselov, *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*, Nature Materials **6**, 652 (2007).
- [15] C. Stampfer, J. Güttinger, F. Molitor, D. Graf, T. Ihn und K. Enslin, *Tunable Coulomb blockade in nanostructured graphene*, Applied Physics Letters **92**, 012102 (2008).
- [16] L. Weng, L. Zhang, Y. P. Chen und L. P. Rokhinson, *AFM local oxidation nanolithography of graphene*, Applied Physics Letters **93**, 093107 (2008).
- [17] J. S. Yoo, Y. W. Park, V. Skákalová und S. Roth, *Shubnikov-de Haas and Aharonov Bohm effects in a graphene nanoring structure*, Applied Physics Letters **96**, 143112 (2010).
- [18] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [19] A. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K. Novoselov und J. Maan, *Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope*, Solid State Communications **147**, 366 (2008).
- [20] O. Kolosov und K. Yamanaka, *Nonlinear Detection of Ultrasonic Vibrations in an Atomic Force Microscope*, Japanese Journal of Applied Physics **32**, L1095 (1993).

-
- [21] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth und S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature **446**, 60 (2007).
- [22] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov und A. K. Geim, *The electronic properties of graphene*, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
- [23] B. Trauzettel, *Von Graphit zu Graphen*, Physik Journal **7**, 39 (2007).
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und A. Jorio, *Group theory : application to the physics of condensed matter* (Springer, Berlin, 2007).
- [25] D. S. L. Abergel, V. Apalkov, J. Berashevich, K. Ziegler und T. Chakraborty, *Properties of graphene: a theoretical perspective*, Advances in Physics **59**, 261 (2010).
- [26] C. W. J. Beenakker, *Colloquium: Andreev reflection and Klein tunneling in graphene*, Rev. Mod. Phys. **80**, 1337 (2008).
- [27] T. O. Wehling, I. Grigorenko, A. I. Lichtenstein und A. V. Balatsky, *Phonon-Mediated Tunneling into Graphene*, Phys. Rev. Lett. **101**, 216803 (2008).
- [28] K. v. Klitzing, G. Dorda und M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, Phys. Rev. Lett. **45**, 494 (1980).
- [29] K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin und A. K. Geim, *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2π in bilayer graphene*, Nature Physics **2**, 177 (2006).
- [30] E. McCann und V. I. Fal'ko, *Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer*, Physical Review Letters **96**, 086805 (2006).
- [31] H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold, E. McCann, V. I. Fal'ko und R. J. Haug, *Tunable graphene system with two decoupled monolayers*, Applied Physics Letters **93**, 172108 (2008).

- [32] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo und L. M. K. Vandersypen, *Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices*, Nature Materials **7**, 151 (2008).
- [33] E. V. Castro, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, N. M. R. Peres, J. M. B. L. dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. K. Geim und A. H. C. Neto, *Biased Bilayer Graphene: Semiconductor with a Gap Tunable by the Electric Field Effect*, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [34] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen und F. Wang, *Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene*, Nature **459**, 820 (2009).
- [35] M. F. Craciun, S. Russo, M. Yamamoto, J. B. Oostinga, A. F. Morpurgo und S. Tarucha, *Trilayer graphene is a semimetal with a gate-tunable band overlap*, Nature Nanotechnology **4**, 383 (2009).
- [36] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [37] F. Schwabel, *Quantenmechanik* (Springer, 1998).
- [38] H. W. Schumacher, *Nanostrukturierung mit dem Rasterkraftmikroskop: Vom zweidimensionalen Elektronengas zum Einzelelektronentransistor* (Logos Verlag Berlin, 2000).
- [39] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov und A. K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. **102**, 10451 (2005).
- [40] A. Geim und P. Kim, *Carbon Wonderland*, Scientific American **April**, 90 (2008).
- [41] J. Röhrli, M. Hundhausen, K. V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner und L. Ley, *Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001)*, Applied Physics Letters **92**, 201918 (2008).
- [42] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo und R. S. Ruoff, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, Science **324**, 1312 (2009).

-
- [43] NGS Naturgraphit GmbH.
- [44] Y. Zhang, Z. Jiang, J. P. Small, M. S. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J. D. Chudow, J. A. Jaszczak, H. L. Stormer und P. Kim, *Landau-Level Splitting in Graphene in High Magnetic Fields*, Physical Review Letters **96**, 136806 (2006).
- [45] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold und L. Wirtz, *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene*, Nano Letters **7**, 238 (2007).
- [46] V. Geringer, D. Subramaniam, A. K. Michel, B. Szafranek, D. Schall, A. Georgi, T. Mashoff, D. Neumaier, M. Liebmann und M. Morgenstern, *Electrical transport and low-temperature scanning tunneling microscopy of microsoldered graphene*, Applied Physics Letters **96**, 082114 (2010).
- [47] S. Neubeck, L. A. Ponomarenko, F. Freitag, A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, S. V. Morozov, P. Blake, A. K. Geim und K. S. Novoselov, *From One Electron to One Hole: Quasiparticle Counting in Graphene Quantum Dots Determined by Electrochemical and Plasma Etching*, Small **6**, 1469 (2010).
- [48] S. M. Sze, *Semiconductor Devices - Physics and Technology* (John Wiley & Sons, 2002).
- [49] B. Deal, *Standardized terminology for oxide charges associated with thermally oxidized silicon*, Electron Devices, IEEE Transactions on **27**, 606 (1980).
- [50] B. Huard, J. A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang und D. Goldhaber-Gordon, *Transport Measurements Across a Tunable Potential Barrier in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 236803 (2007).
- [51] T. Lüdtkke, H. Schmidt, P. Barthold und R. Haug, *18th International Conference on Electron Properties of Two-Dimensional Systems*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42**, 695 (2010).

- [52] F. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, D. Graf, T. Ihn und K. Ensslin, *Local gating of a graphene Hall bar by graphene side gates*, Phys. Rev. B **76**, 245426 (2007).
- [53] P. Blake, E. W. Hill, A. H. C. Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth und A. K. Geim, *Making graphene visible*, Appl. Phys. Lett. **91**, 063124 (2007).
- [54] *Handbook of Optical Constants of Solids*, Herausgeber: E. D. Palik (Academic Press., New York, 1991).
- [55] P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás und L. Biró, *Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy*, Carbon **46**, 1435 (2008).
- [56] Çağlar Ö. Girit und A. Zettl, *Soldering to a single atomic layer*, Applied Physics Letters **91**, 193512 (2007).
- [57] L. Bockhorn, P. Barthold, D. Schuh, W. Wegscheider und R. J. Haug, *Magnetoresistance in a High Mobility Two Dimensional Electron Gas*, arXiv:1012.0168v1 (2010).
- [58] J. L. Hutter und J. Bechhoefer, *Calibration of atomic-force microscope tips*, Review of Scientific Instruments **64**, 1868 (1993).
- [59] R. Lévy und M. Maaloum, *Measuring the spring constant of atomic force microscope cantilevers: thermal fluctuations and other methods*, Nanotechnology **13**, 33 (2002).
- [60] J. E. Sader, J. W. M. Chon und P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*, Review of Scientific Instruments **70**, 3967 (1999).
- [61] K. Yamanaka, H. Ogiso und O. Kolosov, *Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging*, Applied Physics Letters **64**, 178 (1994).
- [62] O. V. Kolosov, M. R. Castell, C. D. Marsh, G. A. D. Briggs, T. I. Kamins und R. S. Williams, *Imaging the Elastic Nanostructure of Ge Islands by Ultrasonic Force Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1046 (1998).

-
- [63] A. Briggs und O. Kolosov, *Acoustic Microscopy* (Oxford University Press, 2010).
- [64] F. Dinelli, S. K. Biswas, G. A. D. Briggs und O. V. Kolosov, *Ultrasound induced lubricity in microscopic contact*, Applied Physics Letters **71**, 1177 (1997).
- [65] E. Oesterschulze, A. Malavé, U. F. Keyser, M. Paesler und R. J. Haug, *Diamond cantilever with integrated tip for nanomachining*, Diamond and Related Materials **11**, 667 .
- [66] B. Oezylimaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov und P. Kim, *Electronic transport in locally gated graphene nanoconstrictions*, Applied Physics Letters **91**, 192107 (2007).
- [67] S. Russo, J. B. Oostinga, D. Wehenkel, H. B. Heersche, S. S. Sobhani, L. M. Vandersypen und A. F. Morpurgo, *Observation of Aharonov-Bohm conductance oscillations in a graphene ring*, Phys. Rev. B **77**, 085413 (2008).
- [68] *Mesoscopic Electronics in Solid State Nanostructures*, Herausgeber: T. Heinzel (Wiley-VC, 2003).
- [69] *Nanotechnologie - Eine Einführung in die Nanostrukturtechnik*, Herausgeber: M. Köhler (Wiley-VCH, 2001).
- [70] M. Ishii und K. Matsumoto, *Control of Current in 2DEG Channel by Oxide Wire Formed Using AFM*, Japanese Journal of Applied Physics **34**, 1329 (1995).
- [71] A. Fuhrer, S. Lüscher, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider und M. Bichler, *Transport properties of quantum dots with steep walls*, Phys. Rev. B **63**, 125309 (2001).
- [72] U. F. Keyser, H. W. Schumacher, U. Zeitler, R. J. Haug und K. Eberl, *Fabrication of a single-electron transistor by current-controlled local oxidation of a two-dimensional electron system*, Applied Physics Letters **76**, 457 (2000).

- [73] A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, S. Neubeck, F. Freitag, K. S. Novoselov und J. C. Maan, *Nanolithography and manipulation of graphene using an atomic force microscope*, Solid State Communications **147**, 366 (2008).
- [74] S. Masubuchi, M. Ono, K. Yoshida, K. Hirakawa und T. Machida, *Fabrication of graphene nanoribbon by local anodic oxidation lithography using atomic force microscope*, Applied Physics Letters **94**, 082107 (2009).
- [75] X. Jin und W. N. Unertl, *Submicrometer modification of polymer surfaces with a surface force microscope*, Applied Physics Letters **61**, 657 (1992).
- [76] M. Wendel, S. Kuhn, H. Lorenz, J. P. Kotthaus und M. Holland, *Nanolithography with an atomic force microscope for integrated fabrication of quantum electronic devices*, Applied Physics Letters **65**, 1775 (1994).
- [77] R. Magno und B. R. Bennett, *Nanostructure patterns written in III-V semiconductors by an atomic force microscope*, Applied Physics Letters **70**, 1855 (1997).
- [78] B. Irmer, R. H. Blick, F. Simmel, W. Gödel, H. Lorenz und J. P. Kotthaus, *Josephson junctions defined by a nanoplough*, Applied Physics Letters **73**, 2051 (1998).
- [79] H. W. Schumacher, U. F. Keyser, U. Zeitler, R. J. Haug und K. Eberl, *Nanomachining of mesoscopic electronic devices using an atomic force microscope*, Applied Physics Letters **75**, 1107 (1999).
- [80] H. W. Schumacher, U. F. Keyser, U. Zeitler, R. J. Haug und K. Eberl, *Controlled mechanical AFM machining of two-dimensional electron systems: fabrication of a single-electron transistor*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **6**, 860 (2000).
- [81] J. Regul, U. F. Keyser, M. Paesler, F. Hohls, U. Zeitler, R. J. Haug, A. Malavé, E. Oesterschulze, D. Reuter und A. D. Wieck, *Fabrication of quantum point contacts by engraving GaAs/AlGaAs heterostructures with a diamond tip*, Applied Physics Letters **81**, 2023 (2002).

-
- [82] A. Grenall, *Direct observations of dislocations in graphite*, Nature **182**, 448 (1958).
- [83] G. K. Williamson, *Electron Microscope Studies of Dislocation Structures in Graphite*, Proc. R. Soc. Lond. A **257**, 457 (1960).
- [84] R. L. Powell und G. E. Childs, in American Institute of Physics Handbook (McGraw-Hill, New York) 4 (1972).
- [85] N. García, P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, B. Ming und D. Spodig, *Transition from Ohmic to ballistic transport in oriented graphite: Measurements and numerical simulations*, Phys. Rev. B **78**, 035413 (2008).
- [86] D. S. L. Abergel, A. Russell und V. I. Fal'ko, *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*, Applied Physics Letters **91**, 063125 (2007).
- [87] H. V. Roy, C. Kallinger und K. Sattler, *Study of single and multiple foldings of graphitic sheets*, Surface Science **407**, 1 (1998).
- [88] H. Schmidt, *Präparation und Charakterisierung von Nanostrukturen auf Graphen-Basis*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover, 2008.
- [89] H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold und R. J. Haug, *Temperature dependent measurements on two decoupled graphene monolayers*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42**, 699 (2010).
- [90] H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold und R. J. Haug, *Mobilities and scattering times in decoupled graphene monolayers*, Phys. Rev. B **81**, 121403(R) (2010).
- [91] M. Ishigami, J. H. Chen, W. G. Cullen, M. S. Fuhrer und E. D. Williams, *Atomic Structure of Graphene on SiO₂*, Nano Letters **7**, 1643 (2007).
- [92] X. Du, I. Skachko, A. Barker und E. Y. Andrei, *Approaching ballistic transport in suspended graphene*, Nature Nanotechnology **3**, 491 (2008).

- [93] M. I. Katsnelson und A. K. Geim, *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*, Phil. Trans. Roy. Soc. A **366**, 195 (2008).
- [94] S. M. Spearing, *Materials issues in microelectromechanical systems (MEMS)*, Acta Materialia **48**, 179 (2000).
- [95] I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, A. M. van der Zande und P. L. McEuen, *Mechanical properties of suspended graphene sheets*, **25**, 2558 (2007).
- [96] M. Hu, P. Hillyard, G. V. Hartland, T. Kosel, J. Perez-Juste und P. Mulvaney, *Determination of the Elastic Constants of Gold Nanorods Produced by Seed Mediated Growth*, Nano Letters **4**, 2493 (2004).
- [97] J. Zhang, J. Xiao, X. Meng, C. Monroe, Y. Huang und J.-M. Zuo, *Free Folding of Suspended Graphene Sheets by Random Mechanical Stimulation*, Phys. Rev. Lett. **104**, 166805 (2010).
- [98] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Y. You und Z. Shen, *Reduction of Fermi velocity in folded graphene observed by resonance Raman spectroscopy*, Phys. Rev. B **77**, 235403 (2008).
- [99] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl und M. F. Crommie, *Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene*, Nat Phys **4**, 627 (2008).
- [100] M. Mohr, J. Maultzsch, E. Dobardžić, S. Reich, I. Milošević, M. Damjanović, A. Bosak, M. Krisch und C. Thomsen, *Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering*, Phys. Rev. B **76**, 035439 (2007).
- [101] A. Deshpande, W. Bao, Z. Zhao, C. N. Lau und B. J. LeRoy, *Mapping the Dirac point in gated bilayer graphene*, Applied Physics Letters **95**, 243502 (2009).
- [102] T. Lohmann, K. von Klitzing und J. H. Smet, *Four-Terminal Magneto-Transport in Graphene p-n Junctions Created by Spatially Selective Doping*, Nano Letters **9**, 1973 (2009).

-
- [103] D. B. Farmer, R. Golizadeh-Mojarad, V. Perebeinos, Y.-M. Lin, G. S. Tulevski, J. C. Tsang und P. Avouris, *Chemical Doping and Electron-Hole Conduction Asymmetry in Graphene Devices*, Nano Letters **9**, 388 (2009).
- [104] U. Stöberl, U. Wurstbauer, W. Wegscheider, D. Weiss und Eroms, *Morphology and flexibility of graphene and few-layer graphene on various substrates*, Applied Physics Letters **93**, 051906 (2008).
- [105] M. Lafkioti, B. Krauss, T. Lohmann, U. Zschieschang, H. Klauk, K. v. Klitzing und J. H. Smet, *Graphene on a Hydrophobic Substrate: Doping Reduction and Hysteresis Suppression under Ambient Conditions*, Nano Letters **10**, 1149 (2010).
- [106] J. C. Brant, J. Leon, T. C. Barbosa, E. N. D. Araujo, B. S. Archanjo, F. Plentz und E. S. Alves, *Hysteresis in the resistance of a graphene device induced by charge modulation in the substrate*, Applied Physics Letters **97**, 042113 (2010).
- [107] J. S. Lee, S. Ryu, K. Yoo, I. S. Choi, W. S. Yun und J. Kim, *Origin of Gate Hysteresis in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*, The Journal of Physical Chemistry C **111**, 12504 (2007).
- [108] J. P. Robinson, H. Schomerus, L. Oroszlány und V. I. Fal'ko, *Adsorbate-Limited Conductivity of Graphene*, Physical Review Letters **101**, 196803 (2008).
- [109] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim und A. I. Lichtenstein, *Molecular Doping of Graphene*, Nano Letters **8**, 173 (2008).
- [110] J.-H. Chen, C. Jang, M. Ishigami, S. Xiao, W. Cullen, E. Williams und M. Fuhrer, *Diffusive charge transport in graphene on SiO₂*, Solid State Communications **149**, 1080 (2009), recent Progress in Graphene Studies.
- [111] Y. Shi, W. Fang, K. Zhang, W. Zhang und L.-J. Li, *Photoelectrical Response in Single-Layer Graphene Transistors*, Small **5**, 2005 (2009).

- [112] T. Lüdtke, *Entkoppelte Graphen-Doppel-Lagen: p-n-Übergänge, Quanten-Interferenzen und Nichtlinearität*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2011.
- [113] A. Rusu und C. Bulucea, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, Electron Devices, IEEE Transactions on DOI - 10.1109/T-ED.1979.19404 **26**, 201 (1979).
- [114] J. Nilsson, A. H. C. Neto, F. Guinea und N. M. R. Peres, *Electronic Properties of Graphene Multilayers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266801 (2006).
- [115] G. P. Johari und E. Whalley, *The dielectric properties of ice Ih in the range 272-133 K*, The Journal of Chemical Physics **75**, 1333 (1981).
- [116] J. G. Checkelsky, L. Li und N. P. Ong, *Divergent resistance at the Dirac point in graphene: Evidence for a transition in a high magnetic field*, Phys. Rev. B **79**, 115434 (2009).
- [117] Z. Jiang, Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. Stormer und P. Kim, *Exploring graphene - Recent research advances*, Solid State Communications **143**, 14 (2007).
- [118] D. A. Abanin, K. S. Novoselov, U. Zeitler, P. A. Lee, A. K. Geim und L. S. Levitov, *Dissipative Quantum Hall Effect in Graphene near the Dirac Point*, Phys. Rev. Lett. **98**, 196806 (2007).
- [119] A. J. M. Giesbers, L. A. Ponomarenko, K. S. Novoselov, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, J. C. Maan und U. Zeitler, *Gap opening in the zeroth Landau level of graphene*, Phys. Rev. B **80**, 201403 (2009).
- [120] J. G. Checkelsky, L. Li und N. P. Ong, *Zero-Energy State in Graphene in a High Magnetic Field*, Phys. Rev. Lett. **100**, 206801 (2008).
- [121] L. Zhang, J. Camacho, H. Cao, Y. P. Chen, M. Khodas, D. E. Kharzeev, A. M. Tsvelik, T. Valla und I. A. Zaliznyak, *Breakdown of the $N = 0$ quantum Hall state in graphene: Two insulating regimes*, Phys. Rev. B **80**, 241412 (2009).

- [122] B. E. Feldman, J. Martin und A. Yacoby, *Broken-symmetry states and divergent resistance in suspended bilayer graphene*, Nature Physics **5**, 889 (2009).
- [123] Y. Zhao, P. Cadden-Zimansky, Z. Jiang und P. Kim, *Symmetry Breaking in the Zero-Energy Landau Level in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **104**, 066801 (2010).
- [124] Y. Barlas, R. Côté, K. Nomura und A. H. MacDonald, *Intra-Landau-Level Cyclotron Resonance in Bilayer Graphene*, Phys. Rev. Lett. **101**, 097601 (2008).
- [125] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Review of Scientific Instruments **78**, 013705 (2007).

Veröffentlichungen

P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz und R. J. Haug,
Enhanced Shot Noise in Tunneling through a Stack of Coupled Quantum Dots, Phys. Rev. Lett. **96**, 246804 (2006).

P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug,
Enhanced shot noise in tunneling through coupled self-assembled InAs quantum dots, physica status solidi (c), **3**, 3786 (2006).

P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug,
Erhöhtes Schrotrauschen an gekoppelten Quantenpunkten, Laboratorium für Nano- und Quantenengineering: Jahresbericht 2006.

P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug,
Super-Poissonian shot noise in tunneling through coupled self-assembled InAs quantum dots, AIP Conference Proceedings, **893**, 815 (2007).

P. Barthold, M. C. Rogge, R. J. Haug,
Nanostrukturierung von Materialoberflächen - Innovative Verfahren der Nanotechnologie, Technologie-Informationen: Wissen und Innovationen aus niedersächsischen Hochschulen, 2/07, Herausgeber: Arbeitskreis der Technologietransferstellen niedersächsischer Hochschulen.

R. J. Haug, F. Hohls, P. Barthold, N. Maire,
Enhanced and suppressed shot noise in quantum dot systems, 19th International Conference on Noise and Fluctuations Tokyo, JAPAN, SEP 09-14, (2007).

P. Barthold, T. Lüdtke, R. J. Haug,
Nanomachining of mesoscopic graphite, arXiv:0803.2470 (2008).

P. Barthold, T. Lüdtke, R. J. Haug,
Nanomachining multilayer graphene using an atomic force microscope,
arXiv:0807.4033v1 (2008)

H. Schmidt, T. Lüdtke, P. Barthold, E. McCann, V. I. Fal'ko und
R. J. Haug,
Tunable graphene system with two decoupled monolayers, Applied Physics
Letters **93**, 172108 (2008).

T. Lüdtke, H. Schmidt, P. Barthold, R. J. Haug,
Local gating of decoupled graphene monolayers, Physica E: Low-dimensional
Systems and Nanostructures **42**,695 (2009)

H. Schmidt, T. Lüdtke, P. Barthold und R. J. Haug,
*Temperature dependent measurements on two decoupled graphene mono-
layers*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42**, 699
(2010).

H. Schmidt, T. Lüdtke, P. Barthold und R. J. Haug,
Mobilities and scattering times in decoupled graphene monolayers, Phys.
Rev. B **81**, 121403(R) (2010).

H. Schmidt, T. Lüdtke, P. Barthold und R. J. Haug,
Transport measurements on twisted graphene monolayers, eingereicht bei
AIP Conference Proceeding Series

L. Bockhorn, P. Barthold, D. Schuh, W. Wegscheider, R. J. Haug,
Magnetoresistance in a High Mobility Two Dimensional Electron Gas,
arXiv:1012.0168v1 (2010) (akzeptiert bei Phys. Rev. B)

P. Barthold, L. Lüdtke, H. Schmidt, R. J. Haug,
Low Temperature Hysteresis in the Field Effect of Graphene, eingereicht

Tagungen und Workshops:

- 1) *Noise measurements of individual and coupled InAs quantum dots*
P. Barthold, N. Maire, F. Hohls, A. Nauen, R.J. Haug, K. Pierz, T. Bryllert
Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2004)
- 2) Mauterndorf Winterschule (2004)
- 3) *Noise measurements of vertical coupled InAs quantum dots*
P. Barthold, N. Maire, F. Hohls, A. Nauen, R.J. Haug, K. Pierz, T. Bryllert
Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2005)
- 4) *Super-Poissonian Shot Noise in Tunneling through coupled InAs Quantum Dots*
P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug
Poster, Mauterndorf Winterschule (2006)
- 5) *Enhanced shot noise in tunneling through coupled InAs quantum dots*
P. Barthold, N. Maire, F. Hohls, R. J. Haug, K. Pierz
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2006)
- 6) *Enhanced shot noise in tunnelling through coupled self-assembled InAs quantum dots*
P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug
Poster, 4th international conference on quantum dots, Chamonix-Mont Blanc, France (2006)

- 7) *Super-poissonian shot noise in tunneling through coupled self-assembled InAs quantum dots*
P. Barthold, F. Hohls, N. Maire, K. Pierz, R. J. Haug
Poster, 28th international conference on the physics of semiconductors (2006)
- 8) *Transport measurements through graphene*
P. Barthold, T. Lüdtkke, R. J. Haug
Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2007)
- 9) Symposium *Nanoengineering meets Lifescience*
Deutsche Technion Gesellschaft e.V. in Hannover (2007)
- 10) Conference on quantum phenomena in confined dimensions in Triest (2007)
- 11) *Transport and nanomachining of multilayer graphene*
T. Lüdtkke, P. Barthold, H. Schmidt, R. J. Haug
Poster, Mauterndorf Winterschule (2008)
- 12) *Scratching mesoscopic graphite with an atomic force microscope*
P. Barthold, T. Lüdtkke, R. J. Haug
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2008)
- 13) *Transport through multilayer graphene*
T. Lüdtkke, P. Barthold, R. J. Haug
Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2008)
- 14) *Transport measurements of graphene*
H. Schmidt, P. Barthold, T. Lüdtkke, R. J. Haug
Poster, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Berlin (2008)

- 15) *Shot noise and electron counting in quantum dots*
F. Hohls, C. Fricke, N. Maire, P. Barthold, R. J. Haug
Eingeladener Vortrag, Mauterndorf Winterschule (2008)
- 16) *Nanomachining and Transport Measurements on Multilayer Graphene*
P. Barthold, T. Lüdtkke, R. J. Haug
Eingeladener Vortrag, *Seminar Epitaktische Nanostrukturen*, Universität Hamburg (2009)
- 17) *Tuning of decoupled graphene layers by front and backgate*
T. Lüdtkke, H. Schmidt, P. Barthold, and R. J. Haug
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2009)
- 18) *Tunable Graphene System with Two Decoupled Monolayers*
H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold, and R. J. Haug
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dresden (2009)
- 19) *Temperature Dependent Measurements on Two Decoupled Graphene Monolayers*
H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold, and R. J. Haug
Poster, EP2DS, Kobe, Japan (2009)
- 20) *Feldeffekttransistor aus neuartigem zweilagigem Graphen*
T. Lüdtkke, H. Schmidt, P. Parthold, and R. J. Haug
Vortrag, NanoDay 2009, LNQE, Leibniz Universität Hannover
- 21) *Electronic properties of twisted graphene monolayers*
H. Schmidt, P. Barthold, T. Lüdtkke, and R. J. Haug
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2010)

- 22) *Hysteresis in the Field Effect of Bilayer Graphene at Low Temperatures*
P. Barthold, T. Lüdtkke, and R. J. Haug
Vortrag, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Regensburg (2010)
- 23) *Field Effect of Graphene: Hysteresis at Low Temperatures*
P. Barthold, T. Lüdtkke, and R. J. Haug
Poster, Mauterndorf Winterschule (2010)
- 24) *Transport measurements on twisted graphene monolayers*
H. Schmidt, T. Lüdtkke, P. Barthold, R. J. Haug
Vortrag, ICPS, Seoul, Korea (2010)
- 25) *Magnetotransportmessung an einem GaAs/AlGaAs Quanten-Well mit hoher Elektronenbeweglichkeit*
L. Bockhorn, P. Barthold, W. Wegscheider, and R. J. Haug
Vortrag, 14. Deutsche Physikerinnentagung, München (2010)

Danksagung

All denen, die auf die eine oder andere Weise etwas zu dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

Meinem Doktorvater Professor Dr. Rolf J. Haug danke ich dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses interessante Thema in seiner Arbeitsgruppe zu bearbeiten und seine hervorragende Unterstützung.

Professor Dr. Georg Nachtwei gilt mein Dank für spannende Diskussionen und für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Dr. Oleg Kolosov danke ich für seine Gastfreundschaft in Lancaster und seine Unterstützung bei den UFM-Untersuchungen.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich Thomas Lüdtko für seine Hilfe, unentbehrliche Diskussionen und seine Unterstützung aussprechen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Kollegen: Oleksiy Agafonov, Dr. Annelene F. Dethlefsen, Dr. Stefanie Döhrmann, Dr. Christian Fricke, Lukas Fricke, Oliver Gerberding, Yvonne Griep, Uwe Grothof, Adriana Hadzibrahimovic, Finja Hansen, Alexander Heine, Aida Hodaei, Priv.-Doz. Dr. Frank Hohls, Hauke Horn, Ronny Hüther, Cay Kalmbach, Henning Käufer, Hartmut Lehmann, Francisco Jesús Luque Gutiérrez, Dr. Niels C. Maire, Manfred Marquardt, Jörg Michael Meyer, Philipp Mirovsky, Dr. Alexander Mühle, Ingmar Neumann, Dr. Stefan Pfalz, Theo Ridder, Dr. Michael Römer, Jens Rother, Henrik Schmidt, Tim Schöller, Priv.-Doz. Dr. Hans Werner Schumacher, Nandhavel Sethubalasubramanian, Dmitri Smirnov, Daniel Tutuc, Niels Ubbelohde, Klara Wernecke.

Ich danke Prof. Dr. M. Morgenstern, Prof. Dr. P. D. Esquinazi, Prof. Dr. V. I. Fal'ko, Dr. K. S. Novoselov und Prof. Dr. A. K. Geim für hilfreiche Diskussionen.

Meinen selbst ernannten *Fans* in Regensburg, New York danke ich für die aufbauenden Worte über meine Arbeit.

Allen Korrekturlesern ist mein Dank sicher.

Dr. L. Hofstadter, Dr. S. Cooper, Dr. R. Koothrappali und Mr. Wolowitz danke ich für die nötige Zerstreuung und einen immer hilfreichen anderen

Blickwinkel auf die Welt der Physik.

Meiner Familie gilt mein Dank für ihre Unterstützung.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner lieben Freundin Lina für ihr geduldiges Verständnis und ihre stetige Unterstützung bedanken.

Lebenslauf

Name, Vorname	Barthold, Patrick
Geburtstag	10. Dezember 1978
Geburtsort	Goslar
1985 - 1989	Grundschule Oberoker
1989 - 1991	Orientierungsschule Schulzentrum bei der Eiche, Oberoker
1991 - 1998	Christian-von-Dohm-Gymnasium in Goslar
07/1998	Abitur
1998 - 2000	Grundstudium allgemeine Physik an der Universität Hannover
2000	Vordiplom in allg. Physik
09/2001 - 07/2002	Universidad de Granada
04/2003 - 04/2004	Diplomarbeit im Institut für Festkörperphysik der Universität Hannover bei Prof. Dr. R. J. Haug mit dem Titel: „Transport- und Rauschmessungen an einzelnen und vertikal gekoppelten selbstorganisierten Quantenpunktsystemen“
2004	Diplom in allg. Physik
seit 10/2004	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover bei Prof. Dr. R. J. Haug
04/2005	Forschungsaufenthalt am Technion, Haifa, Israel
10/2006	Vorbereitung der Dissertation am Institut für Festkörperphysik der Leibniz Universität Hannover bei Prof. Dr. R. J. Haug
02/2007 - 04/2009	Gewähltes Mitglied des Fakultätsrates für Mathematik und Physik

