



Fakultät für Physik

Transport in nanostrukturiertem Graphen

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Master of Science

vorgelegt von

BENEDIKT SOMMER

aus Duisburg

September 2012

*„Die Probleme von heute sind mit der Denkweise
von gestern nicht zu lösen.“*
[Albert Einstein, 1879-1955]

Zusammenfassung:

Transport in nanostrukturiertem Graphen

In der vorliegenden Arbeit werden elektrische Transportmessungen an dem zweidimensionalen Kohlenstoffkristall Graphen bei Raumtemperatur und 4.2 K durchgeführt. Die Zahl der untersuchten Kohlenstofflagen wird mit der Raman-Spektroskopie und einer Methode, die auf dem optischen Kontrast zwischen Graphen und dem Substrat basiert, identifiziert.

Ein erstes Graphen-Bauteil wird mittels konventioneller Elektronenstrahlolithographie in einer Feldeffekttransistor-Struktur hergestellt. Dazu wird ein Substrat, bestehend aus 300 nm thermisch gewachsenem SiO_2 auf entartet dotiertem Si, verwendet. Der gemessene Schichtwiderstand des Bauteils ist charakteristisch für eine Graphen-Monolage. Hallmessungen zur Bestimmung der Ladungsträgerdichte und -polarität bestätigen den ambipolaren Feldeffekt von Graphen. Der Kristall ist allerdings stark p-dotiert, was auf geladene Verunreinigungen auf der Graphenoberfläche und Störstellen unterhalb des Graphens in der SiO_2 -Schicht zurück geführt wird. Verschiedene nasschemische und thermische Methoden zur Reinigung des Graphens sowie Untersuchungen zum Einfluss des Substrates führen zu einer Reduzierung der Dotierung um einen Faktor 2-3.

Des Weiteren wird eine alternative Methode zur Kontaktierung von Graphen vorgeschlagen. Sie basiert auf der Elektronen- bzw. Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin. Dabei muss kein organischer Lack, wie bei der Elektronenstrahlolithographie, verwendet werden. Allerdings zeigt sich, dass es im Falle der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung von Platin zu einer Diffusion von Platin während des notwendigen Ausheizvorgangs kommt. Es entsteht ein nanoporöser Platin-Film auf der Graphenoberfläche. Im Falle der Ionenstrahl induzierten Abscheidung wird die Kristallstruktur des Graphens durch die Bestrahlung mit Ionen während der Prozessierung zerstört. In beiden Fällen können die charakteristischen Transporteigenschaften von Graphen nicht beobachtet werden.

Abschließend wird eine lackfreie Methode zur Strukturierung von Graphen auf der Nanometerskala untersucht. Mit einem fokussierten Elektronenstrahl und Wasserdampf als reaktivem Gas wird der Kohlenstoff lokal geätzt. Die Auflösungsgrenze hängt dabei von der Beschleunigungsspannung der Primärelektronen und der Elektronendosis ab. Für Graphen auf SiO_2 wird eine Auflösung von 14 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV erreicht. Mit dieser Methode wird ein erstes Graphen-Bauteil hergestellt. Dabei wird das Graphen mittels der Elektronenstrahlolithographie kontaktiert und durch das Elektronenstrahl induzierte Ätzen strukturiert. Das Bauteil, das als Graphen-Nanoribbon bezeichnet wird, ist 60 nm breit und etwa 1 μm lang. Aufgrund der quantenmechanischen Einschränkung der Ladungsträger in die laterale Dimension wird eine Bandlücke erwartet. Sie deutet sich in den Transportmessungen bei 4.2 K an. Dies zeigt, dass es mit dieser Methode möglich ist, Graphen gezielt auf der Nanometerskala zu strukturieren und dass die hergestellten Bauteile elektrisch aktiv sind.

Abstract:

Transport in nanopatterned graphene

In this thesis electrical transport measurements on the one-atom-thin material graphene are carried out at room temperature and at 4.2 K. The two dimensional carbon crystal is identified using Raman spectroscopy and a technique, based on the optical contrast between the graphene-covered and the bare substrate.

A first device, fabricated by standard e-beam lithography in a field effect transistor structure, using 300 nm thermally grown SiO₂ on top of degenerately doped Si as a substrate, shows a sheet resistance, which exhibits the clear signature of a graphene monolayer. Hall effect measurements are used to investigate charge carrier density and polarity, revealing the ambipolar field effect of graphene. However, the crystal is highly p-doped due to charged impurities on the graphene surface and impurity traps in the SiO₂ layer beneath the graphene. Several wet chemical and thermal approaches to purify the graphene, as well as investigations on the influence of the substrate, result in a decrease of the doping by a factor 2 - 3.

Furthermore, an alternative resist-free method to contact graphene, based on electron and ion beam induced deposition of platinum (EBID/IBID), is developed. However, in case of EBID, diffusion of platinum during an annealing step leads to a nanoporous platinum layer on the graphene surface. In case of IBID, amorphisation of the graphene crystal due to ion beam irradiation is observed. In both cases the characteristic transport properties of graphene cannot be measured.

Moreover, a resist-free method to pattern graphene layers on the nanometer scale is investigated. The technique is based on focused electron beam induced etching (FEBIE) of carbon using water vapor as etching agent. The achievable resolution limit is given by both the beam acceleration voltage and the electron dose. For an acceleration voltage of 10 kV, a resolution of 14 nm is obtained for graphene on SiO₂. As a first device, a graphene nanoribbon is fabricated using e-beam lithography for contacting and FEBIE for patterning. The conductive channel has a width of 60 nm and a length of roughly 1 μm. The lateral quantum confinement of the charge carriers gives rise to a band gap, which is indicated in the transport measurements at 4.2 K. This confirms the possibility to pattern electrically active graphene devices on the nanometer scale using FEBIE.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung/Abstract	I
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung/Motivation	1
2. Elektronische Eigenschaften von Graphen	3
2.1. Kristall- und Bandstruktur	3
2.2. Ladungsträgerdichte und elektrischer Feldeffekt	6
2.3. Landauer-Büttiker-Formalismus	9
2.4. Leitfähigkeit und Streumechanismen	11
2.5. Graphen-Nanoribbons	14
3. Experimentelle Methoden	17
3.1. Lithographieverfahren	17
3.2. Herstellung von Graphen	18
3.3. Ramanpektroskopie	20
3.4. Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop	22
3.5. Elektrische Messmethoden	23
4. Experimentelle Ergebnisse	27
4.1. Bestimmung der Schichtdicke	27
4.1.1. Ramanmessungen	27
4.1.2. Kontrastmethode	29
4.1.3. Zusammenfassung	34
4.2. Elektrische Charakterisierung von Graphen	37
4.2.1. Probenpräparation	37
4.2.2. Feldeffekt- & Hall-Messungen	39
4.2.3. Untersuchung verschiedener Reinigungsmethoden	47
4.2.4. Einfluss des SiO ₂ /Si-Substrates	51
4.2.5. Zusammenfassung	56
4.3. Lackfreie Kontaktierung von Graphen	59
4.3.1. Präparationsmethode	60
4.3.2. Elektronenstrahl induzierte Platin Abscheidung	61
4.3.3. Ionenstrahl induzierte Platin Abscheidung	70
4.3.4. Einfluss des Pt-Precursors	74
4.3.5. Zusammenfassung	75
4.4. Lackfreie Strukturierung von Graphen	77
4.4.1. Elektronenstrahl induziertes Ätzen von Graphen	78
4.4.2. Transport eines Graphen-Nanoribbons	85
4.4.3. Zusammenfassung	90
5. Zusammenfassung und Ausblick	93
A. Anhang	97
Literaturverzeichnis	106

Abkürzungsverzeichnis

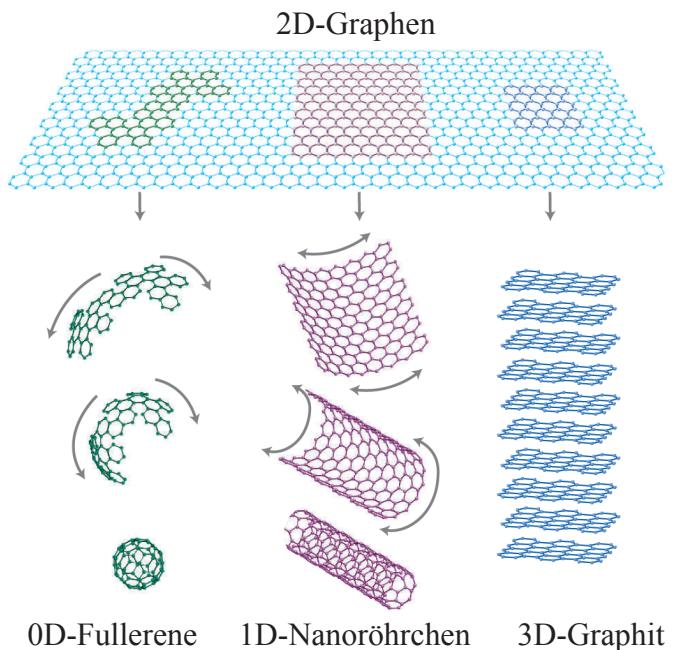
A	Fläche
b	Breite eines leitfähigen Kanals
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Dicke des Dielektrikums
$D(E)$	Zustandsdichte
DBM	Englisch: dual beam microscope; Deutsch: Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop
D_{e^-}	Elektronendosis
D_{i^+}	Ionendosis
e	Elementarladung
EBL	Englisch: electron beam lithography; Deutsch: Elektronenstrahllithographie
E_F	Fermienergie
ϵ_0	Permittivität des Vakuums
ϵ_{SiO_2}	Permittivität von $SiO_2 \approx 3.9$
$f(E)$	Fermiverteilungsfunktion
G	Leitwert
GNR	Graphen-Nanoribbon
\hbar	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$
h	Höhe
h	Plancksches Wirkungsquantum
I_{e^-}	Emissionsstrom des Elektronenstrahls
I_{i^+}	Emissionsstrom des Ionenstrahls
I_{SD}	Source-Drain-Strom
k_B	Boltzmann-Konstante
l	Länge eines leitfähigen Kanals
λ_{char}	Charakteristische Länge
λ	Mittlere freie Weglänge
μ	Ladungsträgerbeweglichkeit
N	Anzahl der Graphenlagen
n	Ladungsträgerdichte
n_e	Elektronendichte
n_h	Lochdichte
R_{2Pkt}	Zwei-Punkt-Widerstand
R_{4Pkt}	Vier-Punkt-Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
σ	Schichtleitfähigkeit

Inhaltsverzeichnis

T	Temperatur
t	Zeit
V_{4Pkt}	Vier-Punkt-Spannungsabfall
V_D	Gatespannung am Dirac-Punkt
V_{e^-}	Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls
v_F	Fermigeschwindigkeit in Graphen $\approx 10^6$ m/s
V_G	Gatespannung
V_{i^+}	Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls
V_{SD}	Source-Drain-Spannung
V_{xy}	Quer-/Hallspannung

1. Einleitung/Motivation

Als Graphen wird eine Monolage Kohlenstoffatome bezeichnet, die in einer zweidimensionalen Honigwabenstruktur vorliegen. Graphen ist der Grundbaustein der nulldimensionalen Fullerene, der eindimensionalen Nanoröhrchen und des dreidimensionalen Graphits, wie die Abbildung rechts zeigt [Geim07]. Bereits vor 60 Jahren wurde Graphen theoretisch untersucht [Wallace47, McClure57, Slonczewski58], um die Eigenschaften verschiedener auf Kohlenstoff basierender Materialien zu beschreiben. Dabei galt Graphen immer als rein „Akademisches Material“, da man annahm, dass es nicht möglich sei, einzelne Graphenlagen stabil herzustellen. Im Jahre 2004 jedoch entdeckten die Forscher A.K. Geim und K.S. Novoselov an der Universität von Manchester (UK) völlig überraschend den ersten natürlichen zweidimensionalen Kristall, Graphen [Novoselov04]. Dafür erhielten sie im Jahre 2010 den Nobelpreis für Physik. Seitdem zieht dieses Material wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaften auf verschiedensten Gebieten das Interesse der wissenschaftlichen Gemeinschaft und der Industrie auf sich [Barth08].



So ist Graphen das mechanisch stabilste Material, das je untersucht wurde. Die Zugfestigkeit des zweidimensionalen Gitters aus Kohlenstoffatomen ist beispielsweise 100 Mal größer als die eines (hypothetischen) Stahlfilms derselben Dicke [Lee08]. Der Kristall kann um bis zu 20 % elastisch gestreckt werden [Pereira09]. Gleichzeitig ist die Wärmeleitfähigkeit zehn Mal höher als die von Kupfer [Balandin08] und es ist optisch nahezu transparent. Graphen absorbiert nur etwa 2.3 % der einfallenden Intensität, was der Naturkonstanten $\pi\alpha^1$ entspricht, unabhängig von der Wellenlänge des Lichts im sichtbaren Spektralbereich [Nair08]. Da Graphen außerdem elektrisch leitfähig ist, scheint dieses Material der ideale Kandidat für flexible, transparente Elektronik zu sein.

Das Hauptaugenmerk der aktuellen Forschung richtet sich, nicht zuletzt aufgrund der potenziellen Anwendungen, auf die grundlegenden elektrischen Eigenschaften des Graphens. Aufgrund der einzigartigen Bandstruktur verhalten sich die Ladungsträger in dem zweidimensionalen Kristall wie masselose Dirac-Fermionen. Aus diesem Grund können erstmals quantenelektrodynamische Effekte, wie das Klein-Tunnellen oder die Zitterbewegung, experimentell untersucht werden [Geim09]. Zudem zeigt Graphen einen ambipolaren Feldeffekt. Die Polarität der Ladungsträger kann durch eine Gatespannung kontinuierlich

¹ $\alpha \approx 1/137$ bezeichnet die Feinstrukturkonstante.

1. Einleitung/Motivation

von Löchern zu Elektronen variiert werden. Aufgrund der hohen Qualität der Graphenproben wird eine außerordentlich hohe Ladungsträgerbeweglichkeit von $4 \cdot 10^4 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei einer technologisch relevanten Ladungsträgerdichte von 10^{12} cm^{-2} bei Raumtemperatur erreicht [Chen08b]. Dies bedeutet im Vergleich zu Silizium eine um einen Faktor 27 höhere Beweglichkeit [Lide09]. Daher können mit Graphen deutlich schnellere Schaltfrequenzen erreicht werden als es bei der konventionellen CMOS-Technologie, die heutzutage in jedem digitalen Gerät zum Einsatz kommt, möglich ist. Dabei wird eine intrinsische Beweglichkeit für Graphen von $2 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei Raumtemperatur vorhergesagt. Damit scheint ballistischer Transport auf der Sub-Mikrometerskala bei Raumtemperatur erreichbar zu sein [Chen08b]. Dies würde nicht nur die Möglichkeit eröffnen, ballistische Effekte bei Raumtemperatur zu untersuchen, sondern ist auch für die industrielle Massenproduktion von elektronischen Bauteilen interessant.

Abgesehen von den Eigenschaften eines Materials selbst, ergeben sich oftmals durch die gezielte Strukturierung eines Bauteils weitere interessante physikalische Effekte. Im Falle von Graphen ist ein Vergleich mit klassischen zweidimensionalen Elektronengasen (2DEGs) durchaus gerechtfertigt. Sie entstehen unter gewissen Bedingungen an der Grenzfläche von Halbleiter-Heterostruktur. Beispielsweise führt bei 2DEGs eine asymmetrische StreubARRIERE innerhalb eines leitfähigen Kanals, der eine Kreuzstruktur bildet, zu einem gleichrichtenden Effekt für die ballistischen Ladungsträger. Wird allerdings die asymmetrische durch eine symmetrische Barriere ersetzt, werden ganz andere Transporteigenschaften beobachtet. Das elektrische Verhalten des Bauteils hängt stark von seiner Geometrie ab [Song98]. Da sich die Ladungsträger des Graphens wie ein zweidimensionales Gas masseloser Dirac-Fermionen verhalten, können viele physikalisch relevante Erkenntnisse der klassischen 2DEGs auf Graphen übertragen werden [Geim09]. Es werden allerdings auch Unterschiede deutlich. Beispielsweise öffnet sich im Falle von Graphen eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, wenn die Ladungsträger in einer weiteren räumlichen Dimension quantenmechanisch einschränkt werden (1D-Graphen-Nanoribbon) [Han07].

Ein fundamentaler Unterschied zwischen klassischen 2DEGs und Graphen besteht darin, dass das Graphen auf der Oberfläche eines Substrates liegt, während die klassischen 2D-Gase immer an der Grenzfläche von Heterostrukturen, und somit tief unter der Oberfläche entstehen. Dies eröffnet nicht nur die Möglichkeit, das natürliche 2D-System Graphen mit oberflächensensitiven Techniken wie der Rasterkraft- oder der Rastertunnel-Spektroskopie zu untersuchen, sondern es auch mit anderen Methoden zu strukturieren als es bei klassischen 2D-Gasen möglich ist. Dies bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

Dabei gliedert sich die Arbeit in folgende Abschnitte: Im 2. Kapitel wird die Band- und Kristallstruktur von Graphen näher erläutert und einige elektrische Eigenschaften von Graphen herausgestellt. Das 3. Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden, insbesondere der Herstellung von Graphen. Im darauf folgenden Kapitel 4 sind die experimentellen Ergebnisse zusammengefasst. Es wird erläutert, wie Graphen auf einem Substrat identifiziert und mittels der Elektronenstrahlolithographie kontaktiert werden kann, um das hier verwendete Probenmaterial elektrisch zu charakterisieren. Zudem werden alternative Methoden zur Kontaktierung und Strukturierung von Graphen entwickelt. Im abschließenden Kapitel 5 sind die Erkenntnisse dieser Arbeit zusammengefasst und es wird ein Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen gegeben.

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

Aufgrund der zweidimensionalen, hexagonalen Kristallstruktur des Graphens ergeben sich einige ungewöhnliche elektrische Eigenschaften, wie beispielsweise eine lineare Dispersionsrelation, eine verschwindende Bandlücke sowie eine nicht konstante Zustandsdichte. Im Folgenden wird zunächst die Kristall- und Bandstruktur von Graphen erläutert, um dann einige elektrische Transporteigenschaften zu zeigen. Mit dem Landauer-Büttiker-Formalismus ist es möglich, aus den Transportmessungen einige charakteristische Größen, beispielsweise die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger, zu extrahieren und so den dominierenden Streumechanismus der Ladungsträger zu identifizieren. Abschließend zeigt sich, dass durch Einschnüren des Graphens auf unter 100 nm eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband entsteht².

2.1. Kristall- und Bandstruktur

Ein Graphitkristall besteht aus einzelnen Kohlenstofflagen, welche als Graphen bezeichnet werden (Abb. 2.1). Der Abstand der Graphenlagen beträgt 3.354 Å und die Bindungslänge zweier Kohlenstoffatome 1.42 Å [Lide09]. Die Kohlenstoffatome liegen in sp^2 -Hybridisierung vor, so dass drei der vier Valenzelektronen kovalente σ -Bindungen mit den Nachbaratomen in der Ebene eingehen, während das verbleibende Valenzelektron im senkrecht zur Schicht stehenden π -Orbital delokalisiert ist. Die kovalenten Bindungen innerhalb einer Ebene sind sehr stark, was sich z.B. in der enormen Reißfestigkeit von Graphen widerspiegelt. Die Bindung der Ebenen untereinander ist hingegen aufgrund des delokalisierten π -Elektronsystems nur sehr schwach. Daher lassen sich einzelne Graphenlagen einfach voneinander trennen (Abschnitt 3.2).

Diese zweidimensionale Monolage Kohlenstoffatome liegt in hexagonaler Kristallstruktur vor (Abb. 2.2a). Die Einheitszelle ist rautenförmig und enthält zwei Kohlenstoffatome. Mit den in Abbildung 2.2a) eingezeichneten Gittervektoren a_1 und a_2 lassen sich allerdings nur die Hälfte aller Kohlenstoffatome des Kristalls erreichen. Nach der Translationsinvarianz sind dann auch nur diese Atome physikalisch äquivalent. Der Graphenkristall besteht demnach aus zwei Untergittern, was weitreichende Konsequenzen für die Bandstruktur und die elektrischen Eigenschaften von Graphen hat. Wird das Gitter in den

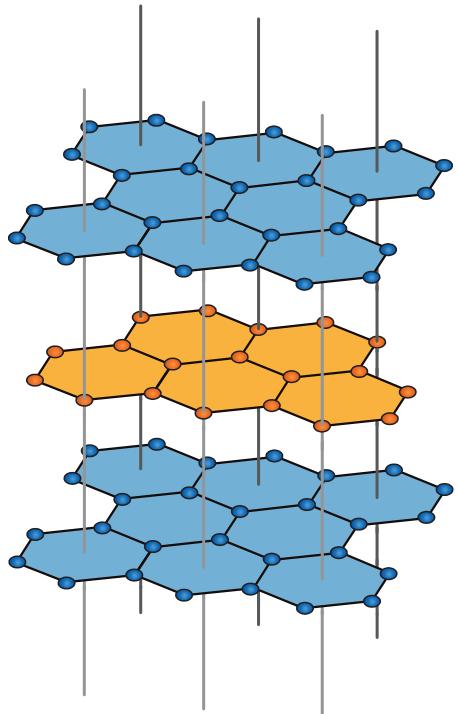
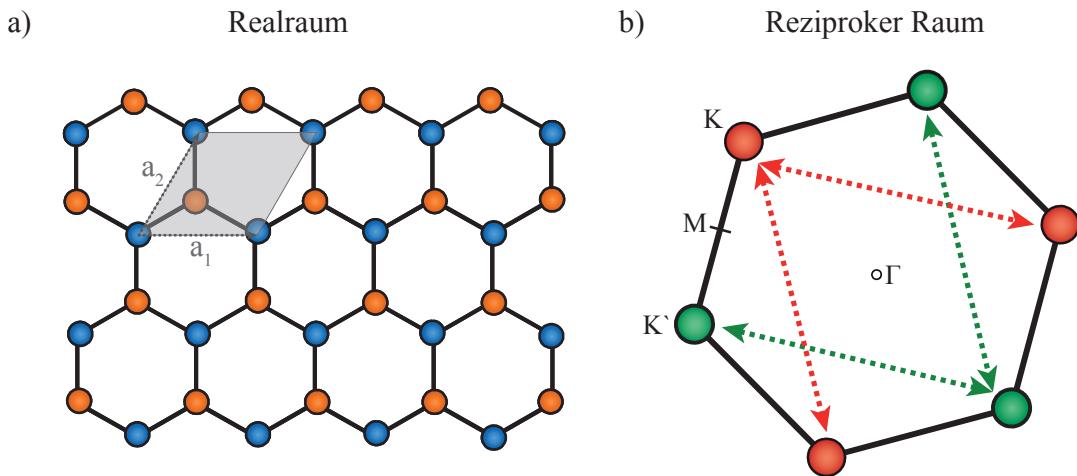


Abbildung 2.1.: Graphitkristall
nach [Trauzettel07].

²Ein solches Bauteil wird als Graphen-Nanoribbon (kurz GNR) bezeichnet

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen



reziproken Raum transformiert, so ergibt sich in der ersten Brillouin-Zone ebenfalls eine hexagonale Struktur, die aus zwei Untergittern zusammengesetzt ist (Abb. 2.2b).

Die Bandstruktur von Graphen (Abb. 2.3) wird mit einem Tight-Binding-Ansatz unter Beachtung nächster- und übernächster-Nachbar-Wechselwirkung abgeleitet [McClure57, Slonczewski58, Wallace47]. Die genaue Herleitung der Bandstruktur soll hier nicht gezeigt werden, ist aber unter anderem in [Partoens06] zusammengefasst. Zunächst fällt auf, dass sich Leitungs- und Valenzband in den sechs K- bzw. K'-Punkten der ersten Brillouin-Zone berühren. Diese Stellen werden aus Gründen, die weiter unten erläutert sind, als *Dirac-Punkt* bezeichnet. Graphen ist somit ein Halbleiter mit verschwindender Bandlücke bzw. ein Halbmetall ohne Bandüberlapp.

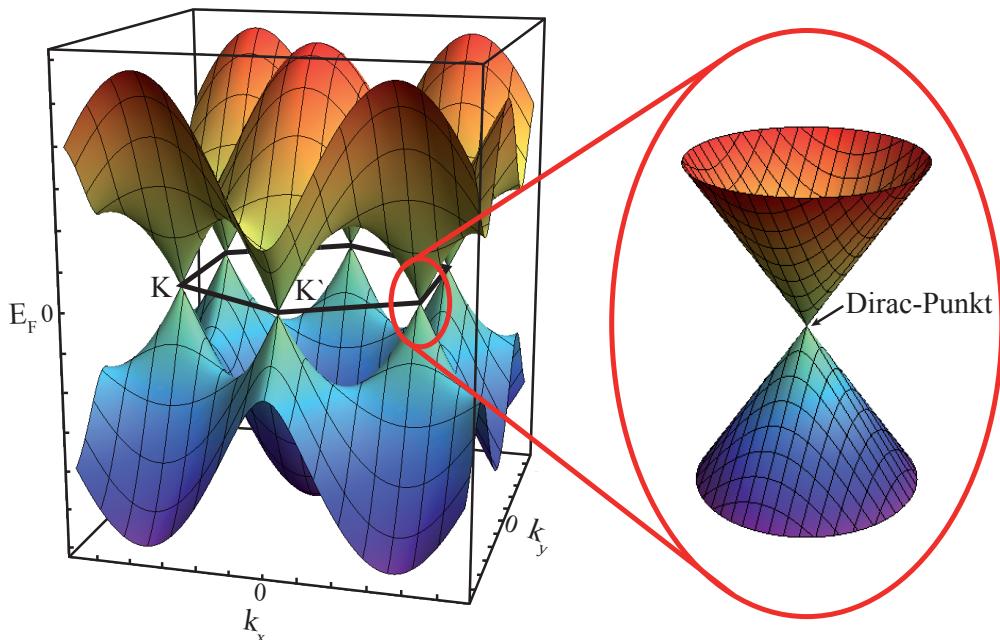


Abbildung 2.3.: Bandstruktur von Graphen in der ersten Brillouin-Zone. Valenzband (blau) und Leitungsband (rot) berühren sich in den K- bzw. K'-Punkten (sog. *Dirac-Punkt*). In der Nähe dieser Punkte bilden die Bänder einen Doppelkegel aus (rechts). Die Dispersionsrelation skaliert hier linear mit $|k|$.

Für undotiertes Graphen fällt die Fermienergie E_F in der dargestellten Bandstruktur (Abb. 2.3) mit dem Dirac-Punkt ($E_F = 0\text{eV}$) zusammen. Da der elektrische Ladungsträgertransport nur im Bereich der Fermikante erfolgt, wird im Folgenden der Bandverlauf für kleine Energien ($|E_F| \leq 1\text{eV}$) in der Nähe des K- bzw. K'-Punktes betrachtet (Abb. 2.3 rechts). Für Leitungsband (+) und Valenzband (-) ergibt sich eine lineare Dispersionsrelation [Geim07]:

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}|. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet $v_F \approx 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} \approx 0.003 c$ [Partoens06, Sadowski06] die Geschwindigkeit der Ladungsträger an der Fermikante und $\hbar = 2\pi\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum. Eine lineare Dispersionsrelation ist für einen Festkörper sehr ungewöhnlich und eine direkte Konsequenz der Kristallstruktur von Graphen. Üblicherweise werden die Bänder im Leitungsbandminimum bzw. Valenzbandmaximum parabolisch genähert, so dass für die Energie der Ladungsträger $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$ gilt. Die Ladungsträger bewegen sich in dem periodischen Potential des Kristalls wie freie Teilchen mit einer effektiven Masse m^* . Die effektive Masse $m^* = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1}$ entspricht dabei der Krümmung der Bänder. Im Falle von Graphen ist die Definition der Masse aufgrund der linearen Abhängigkeit der Energie von k (Gl. 2.1) nicht sinnvoll. Vielmehr zeigt sich, dass die Ladungsträger des Graphens für kleine Energien formal durch die Dirac-Gleichung für masselose relativistische Teilchen beschrieben werden können [Geim07]:

$$v_F \vec{\sigma} \cdot \nabla \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Hier bezeichnet $\vec{\sigma}$ die Pauli-Matrizen. Außerdem wird die Lichtgeschwindigkeit c durch die Fermigeschwindigkeit v_F ersetzt. Ladungsträger in der Nähe des Berührungs punktes von Leitungs- und Valenzband verhalten sich im Graphen daher wie masselose relativistische Teilchen. Sie werden auch als *masselose Dirac-Fermionen* und der Berührungs punkt entsprechend als *Dirac-Punkt* bezeichnet.

Eine weitere Konsequenz der linearen Dispersionsrelation ist, dass die Zustandsdichte

$$D(E) = \frac{g_s g_v E}{2\pi \hbar^2 v_F^2} = \frac{2 E}{\pi \hbar^2 v_F^2}, \quad (2.3)$$

anders als bei üblichen zweidimensionalen Systemen, von der Energie abhängt und am Dirac-Punkt verschwindet. Dabei berücksichtigt $g_s = 2$ die Entartung bezüglich des Spins. Aufgrund der bereits oben beschriebenen Tatsache, dass bei der hexagonalen Kristallstruktur nicht alle Gitterplätze physikalisch äquivalent sind, müssen die Elektronen der beiden Untergitter unterschieden werden. Das führt zu einem weiteren Faktor $g_v = 2$. Quantenmechanisch kann dies als Pseudo-Spin beschrieben werden und wird in der Dirac-Gleichung durch die Pauli-Matrizen berücksichtigt (Gl. 2.2). Man spricht von der sog. *Valley-Entartung*.

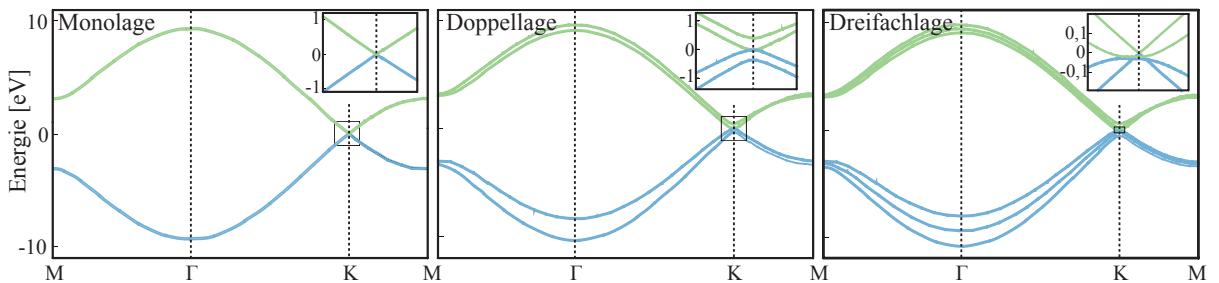


Abbildung 2.4.: Vergleich der Bandstruktur von einer Graphen-Monolage (links) mit einer Doppellage (mitte) und einer Dreifachlage Graphen (rechts). Nach [Partoens06].

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

Abschließend zeigt Abbildung 2.4 einen Vergleich der Bandstruktur von einlagigem zu zwei- und dreilagigem Graphen in der ersten Brillouin-Zone. Für jede hinzukommende Lage entsteht ein weiteres Leitungs- bzw. Valenzband, und der Überlapp der Bänder im K-Punkt nimmt zu. Außerdem verschwindet mit zunehmender Zahl der Lagen die lineare Dispersionsrelation. Dann lassen sich die Bänder wie üblich im Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum quadratisch nähern. Die Bandstruktur von 11 Lagen Graphen ähnelt der von Graphit bereits sehr stark. Der Bandüberlapp ist dann so groß, dass es zu einem halbmetallischen Verhalten kommt [Partoens06].

2.2. Ladungsträgerdichte und elektrischer Feldeffekt

Aus der Zustandsdichte $D(E)$ (Gl. 2.3) lässt sich die Elektronendichte

$$n_e = \int_0^\infty dE D(E) f(E) \quad (2.4)$$

und die Lochdichte

$$n_h = \int_{-\infty}^0 dE D(E) (1 - f(E)) \quad (2.5)$$

berechnen. Mit der Fermiverteilungsfunktion

$$f(E) = \frac{1}{\exp((E - E_F)/k_B T) + 1} \quad (2.6)$$

ergibt sich

$$n_e = \frac{2(k_B T)^2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \Gamma(2) F_1\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \text{ bzw.} \quad (2.7)$$

$$n_h = -\frac{2(k_B T)^2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \Gamma(2) F_1\left(-\frac{E_F}{k_B T}\right). \quad (2.8)$$

Dabei wird die tabellarisch dokumentierte Gammafunktion $\Gamma(x)$ [Bronstein08] und das Fermiintegral

$$F_s(x) = \frac{1}{\Gamma(s+1)} \int_0^\infty dt \frac{1}{\exp(t-x) + 1}, \quad (2.9)$$

welches ebenfalls tabelliert ist [Blakemore82] verwendet.

Im Falle tiefer Temperaturen ($k_B T \ll E_F$) kann die Fermiverteilungsfunktion (Gl. 2.6) durch eine Stufenfunktion $f(E) \approx \Theta(E_F - E)$ genähert werden, so dass die Integration der Gleichungen 2.4 bzw. 2.5 deutlich einfacher wird. Es folgt bei $E_F \geq 0$ eV für die Elektronendichte des Graphens

$$n_e(E_F) = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2} \quad (2.10)$$

bzw. bei $E_F \leq 0$ eV für die Lochdichte

$$n_h(E_F) = -\frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (2.11)$$

Demnach variiert die Ladungsträgerdichte mit der Fermienergie, welche wiederum von einem zur Graphenoberfläche senkrechten elektrischen Feld beeinflusst wird. Experimentell wird eine Spannung V_G an eine Gate-Elektrode angelegt. Aufgrund der Änderung der Ladungsträgerdichte

$$n := \begin{cases} |n_e| & E_F > 0 \text{ eV} \\ |n_h| & E_F < 0 \text{ eV} \end{cases} \quad (2.12)$$

variiert auch die Drude-Leitfähigkeit³

$$\sigma = n(V_G) e \mu \quad (2.13)$$

des Graphens mit der Gatespannung V_G . Dies wird als elektrischer Feldeffekt bezeichnet. Dabei ist μ die Ladungsträgerbeweglichkeit und e die Elementarladung. Üblicherweise werden Graphen-Bauteile in der sog. Feldeffekttransistor-Struktur hergestellt. Ein Beispiel zeigt Abbildung 2.5a). Dazu wird Graphen auf einer isolierenden Schicht, hier SiO_2 , abgeschieden. Das entartet dotierte Silizium unterhalb des Oxids ist selbst bei tiefen Temperaturen noch leitfähig und wird als sog. *Backgate* verwendet. Die Gatespannung V_G wird zwischen dem Silizium und dem, meist mit Gold kontaktierten, leitfähigen Kanal aus Graphen angelegt. Sie führt nach Gleichung 2.13 zu einer Änderung der Leitfähigkeit. Abbildung 2.5b) zeigt eine der ersten publizierten Messungen des Feldeffektes der Nobelpreisgewinner und Entdecker des Graphens A. Geim und K. Novoselov [Novoselov05].

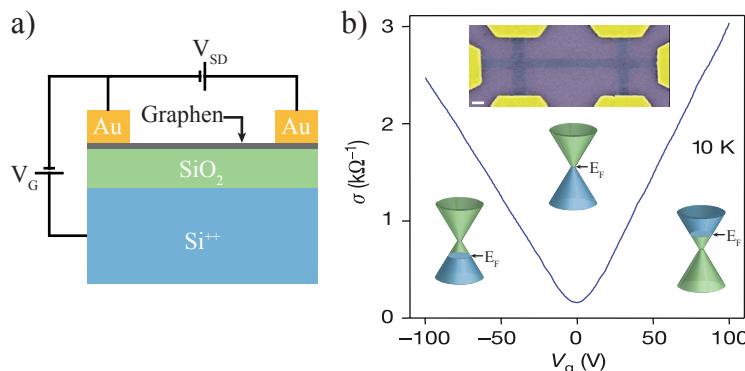


Abbildung 2.5.: a) Schematischer Aufbau und Verschaltung eines Graphen-Feldeffekttransistors. b) Feldeffektmessung: Leitfähigkeit als Funktion der Gatespannung. Eingebettet ist eine Lichtmikroskopaufnahme der Struktur in Hallbar-Geometrie. Die Maßstabsskala beträgt 0.2 μm . Mit der Gatespannung wird das Ferminiveau innerhalb der Bandstruktur verschoben. Nach [Novoselov05].

Die Leitfähigkeit ändert sich mit der Gatespannung um etwa eine Größenordnung. Messungen des Halleffektes belegen, dass im Bereich negativer Gatespannungen Lochleitung und bei positiven Gatespannungen Elektronenleitung vorliegt [Novoselov05]. Man schiebt also mit zunehmender Gatespannung das Ferminiveau vom Valenz- in das Leitungsband. Für $V_G = 0$ V liegt die Fermienergie am Dirac-Punkt ($E_F = 0$ eV), und die Leitfähigkeit zeigt ein ausgeprägtes Minimum. Es ist erstaunlich, dass dort trotz verschwindender Zustandsdichte (Gl. 2.1) und Ladungsträgerkonzentration (Gl. 2.7 und 2.8) die minimale Leitfähigkeit einen konstanten, von Null verschiedenen Wert aufweist. Dieser Umstand

³Da es sich hier um zweidimensionale Systeme handelt, ist im Folgenden genau genommen immer die Schichtleitfähigkeit gemeint.

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

ist nach wie vor nicht abschließend geklärt. Eine Erklärung wäre, dass es aufgrund von langreichweiterer Unordnung, zum Beispiel durch geladene Verunreinigungen, zu Schwankungen in der Ladungsträgerdichte innerhalb des Graphens kommt. Demnach gibt es Bereiche mit erhöhter Elektronendichte, aber auch Gebiete mit erhöhter Lochdichte, so dass im Mittel die Ladungsträgerdichte verschwindet. Man spricht von Elektronen- und Lochpfützen⁴. Diese können experimentell beobachtet werden [Martin08]. Bei den Transporteigenschaften dieser Pfützen muss insbesondere der Übergang von elektronen- zu lochreichen Gebieten (bzw. umgekehrt), also n-p- bzw. p-n-Übergänge, betrachtet werden. Hier sind quantenmechanische Effekte wie das Klein-Tunneln, was in bestimmten Fällen eine hundertprozentige Wahrscheinlichkeit für die Transmission eines Ladungsträgers durch eine Potentialbarriere vorhersagt, relevant. Für weitere Details sei auf die Zusammenfassung von Das Sarma et al. [Das Sarma11] verwiesen.

Die Gatespannungsabhängigkeit der Leitfähigkeit (Gl. 2.13) bzw. der Ladungsträgerdichte (Gl. 2.10 und 2.11) lässt sich mit einem einfachen Kondensatormodell berechnen. Betrachtet man das Graphen als eine Platte eines Kondensators und das entartet dotierte Siliziumsubstrat als gegenüberliegende Platte, die durch das Dielektrikum (SiO_2) voneinander getrennt sind (vgl. Abb 2.5a), so ergibt sich für die Ladungsträgerdichte

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}}{d e} V_G. \quad (2.14)$$

Dabei ist ϵ_0 die Permittivität von Vakuum und $\epsilon_{\text{SiO}_2} \approx 3.9$ [Huff04] die von SiO_2 . d bezeichnet die Dicke des Dielektrikums. Zur Ableitung dieses Ausdruckes werden folgende Relationen für die Kapazität eines Plattenkondensators C verwendet:

$$C = Q V_G = N e V_G = n A e V_G \text{ und} \quad (2.15)$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2} \frac{A}{d}, \quad (2.16)$$

wobei Q die Gesamtladung einer Platte, N die Ladungsträgeranzahl und A die Fläche der Kondensatorplatte bezeichnet.

Üblicherweise liegt der Dirac-Punkt aufgrund von Dotierung durch Verunreinigungen nicht bei $V_G = 0 \text{ V}$, so dass Gleichung 2.14 erweitert wird zu

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}}{d e} (V_G - V_D) = \alpha (V_G - V_D). \quad (2.17)$$

Hier ist V_D die Gatespannung am Dirac-Punkt und $\alpha = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{SiO}_2}}{d e} \approx 7.18 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{V}^{-1}$ die Proportionalitätskonstante für eine typische Oxiddicke von $d = 300 \text{ nm}$. Für die Leitfähigkeit (Gl. 2.13) ergibt sich dann

$$\sigma = \alpha e \mu (V_G - V_D). \quad (2.18)$$

Es ist zudem anzumerken, dass die von anderen zweidimensionalen Systemen bekannte Quantenkapazität, die im Wesentlichen die begrenzte Aufnahmefähigkeit von Ladungsträgern aufgrund quantenmechanischer Effekte widerspiegelt [Luryi88], hier wegen der dominierenden geometrischen Kapazität vernachlässigt werden kann [Das Sarma11].

Abschließend sei erwähnt, dass auch mehrlagiges Graphen einen Feldeffekt aufweist, wie Nagashio et al. in einer systematischen Studie zeigen (Abb. 2.6). Zum einen sinkt der maximale Schichtwiderstand mit zunehmender Anzahl an Lagen bzw. die minimale Leitfähigkeit steigt, und zum anderen schiebt das Maximum bzw. Minimum zu größeren negativen Gatespannungen. Zudem nimmt die Halbwertsbreite der Kurven deutlich zu.

⁴Englisch: electron-hole-puddles

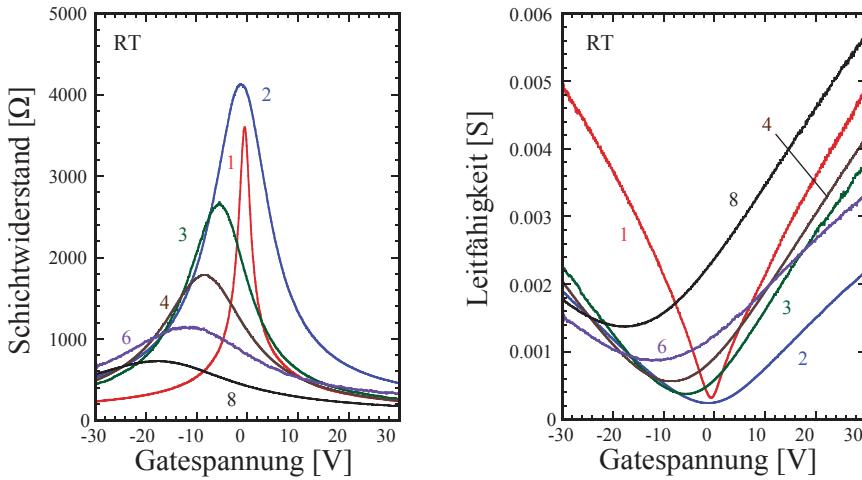


Abbildung 2.6.: Schichtwiderstand bzw. Leitfähigkeit von ein- bis achtlagigem Graphen in Abhängigkeit der Gatespannung, gemessen bei Raumtemperatur. Nach [Nagashio09].

Die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen können durch ein Modell beschrieben werden, das aus dem Landauer-Büttiker-Formalismus abgeleitet wird. Im Folgenden wird der Formalismus kurz vorgestellt und dann in Abschnitt 2.4 auf das System Graphen angewendet. Es wird gezeigt, wie die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger aus den Feldeffektmessungen extrahiert werden kann und wie aus der Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge der dominierende Streuprozess identifiziert wird.

2.3. Landauer-Büttiker-Formalismus

Der Landauer-Büttiker-Formalismus ist ein Modell, um den Transport von mesoskopischen elektrischen Leitern mit beliebig vielen Kontakten zu beschreiben. An dieser Stelle werden nur einige entscheidende Gleichungen plausibel gemacht. Eine ausführliche Ableitung des Formalismus liefert unter anderen S. Datta [Datta97].

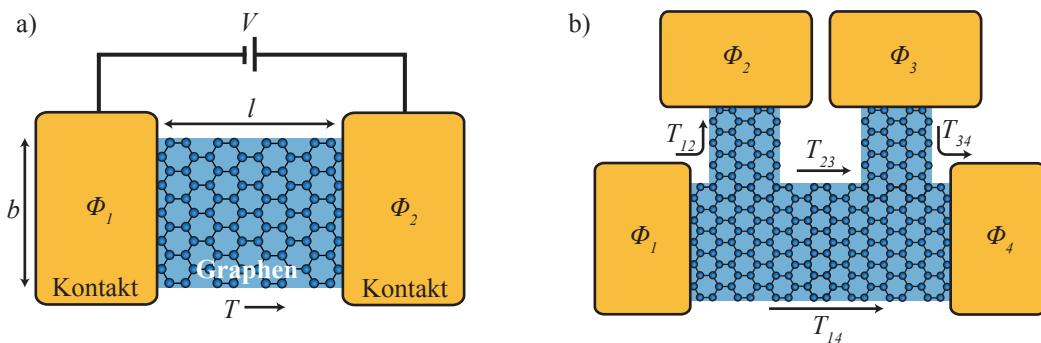


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung eines Graphen-Bauteils a) in Zwei-Punkt-Konfiguration und b) in Vier-Punkt-Konfiguration. l bezeichnet die Länge und b die Breite des leitfähigen Kanals. Die Kontakte liegen auf verschiedenen elektrischen Potentialen Φ_i . T_{ij} bezeichnet die Transmissionswahrscheinlichkeit für die Ladungsträger zwischen den Kontakten i und j .

Für den Leitwert G einer makroskopisch großen Probe gilt

$$G = \sigma \frac{b}{l}. \quad (2.19)$$

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

Dabei ist die Leitfähigkeit σ ein materialspezifischer Parameter, b die Breite und l die Länge des Leiters. Nach dieser Relation würde der Leitwert linear mit dem Aspektverhältnis der Probe b/l skalieren. Experimentell findet man allerdings, dass für Probenlängen kleiner als die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger λ (sog. ballistische Leiter) der Leitwert für kleine Probenbreiten b nicht, wie nach Gleichung 2.19 erwartet, linear steigt, sondern in Einheiten von

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \quad (2.20)$$

quantisiert ist [vanWees88, Wharam88]. Dabei ist die *mittlere freie Weglänge* λ die Strecke, die ein Ladungsträger im Mittel zurücklegen kann, ohne gestreut zu werden. Diese experimentelle Beobachtung wird von der Landauer-Formel

$$G = \frac{2e^2}{h} M T \quad (2.21)$$

berücksichtigt. Nach diesem Modell spalten sich die Elektronenenergien bzw. -zustände aufgrund der endlichen Breite b des elektrischen Leiters in diskrete Subbänder oder Moden auf. Dies ist analog zu den Moden bei einem Lichtwellenleiter zu verstehen. Die Anzahl der Moden M , die zum Stromtransport beitragen, ist gegeben durch

$$M = \left\lfloor \frac{b}{\lambda_F/2} \right\rfloor, \quad (2.22)$$

wobei $\lambda_F = 2\pi k_F$ die Wellenlänge der Elektronen mit der Fermienergie E_F bezeichnet. Das Symbol $\lfloor x \rfloor$ liefert hier die größte ganze Zahl kleiner oder gleich x .

Der Leitwert G ist außerdem proportional zur Wahrscheinlichkeit T , dass ein Elektron den Leiter passiert (Gl. 2.21). Es kann gezeigt werden, dass

$$T = \frac{\lambda}{\lambda + l} \quad (2.23)$$

gilt [Datta97], wobei λ die mittlere freie Weglänge bezeichnet. Betrachtet man den Fall des ballistischen Transportes ($\lambda \gg l \rightarrow T = 1$) für nur eine stromtragende Mode ($M = 1$), folgt aus Gleichung 2.21 wieder das bereits bekannte Ergebnis G_0 (Gl. 2.20).

Büttiker erweitert diesen Formalismus, so dass er für Strukturen mit beliebig vielen Kontakten angewendet werden kann (Abb. 2.7b). Wird jedem Kontakt ein elektrisches Potential Φ_i ($i = 1, 2, \dots$) zugeordnet, so ergibt sich der Strom I_i durch Summation über alle übrigen Kontakte wie folgt:

$$I_i = \frac{1}{e} \sum_{i \neq j} G_{ij} (\Phi_i - \Phi_j) = \frac{1}{e} \sum_{i \neq j} G_{ij} V_{ij}. \quad (2.24)$$

Hier bezeichnet $G_{ij} = \frac{2e^2}{h} M_{ij} T_{ij}$ den Leitwert, M_{ij} die Anzahl der Strom tragenden Moden, T_{ij} die Transmissionswahrscheinlichkeit analog zu Gleichung 2.21 und V_{ij} die Potendifferenz zwischen den Kontakten i und j .

Die bisherigen Betrachtungen gelten streng genommen nur bei einer Temperatur von Null Kelvin. In diesem Fall sind M Moden bei der Fermienergie für den Stromtransport verantwortlich. Bei höheren Temperaturen ist die Energie der Elektronen in den Kontakten nach der Fermifunktion (Gl. 2.6) um das Potential Φ_i aufgeweitet, so dass viele Kanäle im Energiebereich

$$\Phi_1 - \text{einige } k_B T < E < \Phi_2 + \text{einige } k_B T$$

zum Stromtransport beitragen können. Für jedes Elektron der Energie E stehen dann bei konstanter Temperatur $M(E)$ Moden zur Verfügung. Zudem kann die Transmissionswahrscheinlichkeit T für jeden dieser Kanäle unterschiedlich sein, also ist $T = T(E)$. Für von Null verschiedene Temperaturen gilt dann für den Leitwert

$$G = \frac{2e^2}{h} \int M(E) T(E) \left(-\frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) dE, \quad (2.25)$$

mit der Fermiverteilungsfunktion $f(E)$ (Gl. 2.6). Diese Gleichung gilt allerdings nur für kleine Vorspannungen V , also wenn

$$V \ll \epsilon_T + \text{einige } k_B T,$$

wobei ϵ_T der Energiebereich auf dem $T(E)$ in etwa konstant ist.

Für tiefe Temperaturen ($k_B T \ll \epsilon_T$) ist $f(E) \approx \Theta(E_F - E)$ und somit $-\frac{\partial f}{\partial E} = \delta(E - E_F)$. Dann folgt aus der Integration von Gleichung 2.25 wieder

$$G = \frac{2e^2}{h} M(E_F) T(E_F). \quad (2.26)$$

2.4. Leitfähigkeit und Streumechanismen

Im Folgenden wird durch Anwenden des Landauer-Büttiker-Formalismus (Abschn. 2.3) ein Ausdruck für die Leitfähigkeit von Graphen hergeleitet. Der elektrische Feldeffekt von Graphen (Abschn. 2.2) lässt sich mit diesem Modell geeignet beschreiben. Zudem wird gezeigt, wie von der Energieabhängigkeit der Leitfähigkeit auf den zugrundeliegenden Streumechanismus der Ladungsträger geschlossen werden kann. Der Einfachheit halber werden im Folgenden nur die Gleichungen für tiefe Temperaturen verwendet.

Die Anzahl der Strom führenden Moden M ergibt sich nach Gleichung 2.22 sowie der Dispersionsrelation von Graphen (Gl. 2.1) zu

$$M(E_F) = 2 \frac{b |E_F|}{\pi \hbar v_F}. \quad (2.27)$$

Dabei ist die Spin- und Valley-Entartung berücksichtigt. Mit diesem Ergebnis und der Transmissionswahrscheinlichkeit T nach Gleichung 2.23 ergibt sich mit der Landauer-Gleichung (Gl. 2.21) für den Leitwert einer Graphen-Probe

$$G(E_F) = \frac{2e^2}{\pi^2 \hbar^2 v_F} \cdot b \cdot |E_F| \cdot \frac{\lambda(E_F)}{\lambda(E_F) + l}. \quad (2.28)$$

Hier bezeichnet $\lambda(E_F)$ die mittlere freie Weglänge⁵. Gemäß Gleichung 2.19 folgt dann für die Leitfähigkeit des Graphens

$$\sigma(E_F) = \frac{2e^2}{\pi^2 \hbar^2 v_F} \cdot \frac{\lambda(E_F) \cdot l}{\lambda(E_F) + l} \cdot |E_F|. \quad (2.29)$$

Nun kann eine charakteristische Länge des Systems

$$\lambda_{char}(E_F) = \frac{\lambda(E_F) \cdot l}{\lambda(E_F) + l} \quad (2.30)$$

⁵Man beachte, dass es sich bei der hier eingeführten mittleren freien Weglänge λ um die sog. mittlere freie Weglänge für Rückstreuung handelt. Für isotrope Streuer kann gezeigt werden, dass $\lambda = \frac{\pi}{2} v_F \tau_m$ gilt, wobei τ_m die Impuls-Relaxationszeit ist. Die hier verwendete mittlere freie Weglänge unterscheidet sich also zu der üblicherweise durch den Boltzmann-Formalismus definierten mittleren freien Weglänge um den Faktor $\pi/2$.

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

definiert werden, welche die folgende Eigenschaft hat:

$$\lambda_{char}(E_F) \approx \begin{cases} \lambda(E_F) & \text{für diffusiven Transport: } \lambda \ll l \\ l & \text{für ballistischen Transport: } \lambda \gg l \end{cases}. \quad (2.31)$$

Somit ergibt sich für die Leitfähigkeit des Graphens

$$\sigma(E_F) = \frac{2e^2}{\pi^2 \hbar^2 v_F} \cdot \lambda_{char}(E_F) \cdot |E_F| \quad (2.32)$$

bzw. für die charakteristische Länge

$$\lambda_{char}(E_F) = \frac{\pi^2 \hbar^2 v_F}{2 e^2} \cdot \frac{\sigma}{|E_F|}. \quad (2.33)$$

Hier zeigt sich eine Einschränkung des abgeleiteten Modells. Für $E_F = 0 \text{ eV}$, also am Dirac-Punkt, gilt

$$\lambda_{char}(E_F = 0 \text{ eV}) \rightarrow \infty.$$

Dies impliziert im Falle diffusiven Transports

$$\lambda(E_F = 0 \text{ eV}) \rightarrow \infty,$$

was physikalisch nicht sinnvoll ist. Daher wird dieses Modell nur für hohe Ladungsträgerdichten abseits des Dirac-Punktes angewendet.

Betrachtet man nun den Ausdruck für die Leitfähigkeit als Funktion der Fermienergie (Gl. 2.32), so ist die Energieabhängigkeit der charakteristischen Länge entscheidend für den elektrischen Feldeffekt von Graphen (Abschn. 2.2). Im Grenzfall des ballistischen Transportes

$$\lambda \gg l \Rightarrow \lambda_{char} \approx l$$

ergibt sich

$$\sigma \sim |E_F| \sim \pm \sqrt{n}. \quad (2.34)$$

Hier wird der Zusammenhang zwischen der Ladungsträgerdichte und der Fermienergie (Gl. 2.10) verwendet. Beim diffusiven Transport ($\lambda_{char}(E_F) \approx \lambda(E_F)$) ist die mittlere freie Weglänge λ wesentlich kleiner als die Länge des leitfähigen Kanals l , so dass die Ladungsträger auf ihrem Weg gestreut werden. Dabei ist es für die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge entscheidend, welcher Streumechanismus zugrunde liegt. Es wird zwischen folgenden Streumechanismen unterschieden:

Kurzreichweitige Streuer: Darunter sind z.B. lokalisierte oder Punktdefekte zu verstehen. Als Streupotential wird oft eine Deltafunktion angenommen, was zu einer Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge $\lambda(E_F) \sim E_F^{-1}$ führt [Hwang07].

Streuung an geladenen Verunreinigungen: Dieser Mechanismus spielt bei Graphen eine wichtige Rolle. Geladene Verunreinigungen sind zufällig im Substrat oder auf dem Graphen in Form von Absorbaten verteilt und führen zu einer lokalen Modellierung des Potentials. Insgesamt ist dieser Streuprozess langreichweitig. Dabei ist der Einfluss der Potentialvariation auf niederenergetische Ladungsträger deutlich größer als auf energiereiche Ladungsträger, daher gilt $\lambda(E_F) \sim E_F$ [Chen08a].

Streuung an ungeladenen Defekten: Fehlstellen, Risse oder (Korn-)Grenzen führen zu sog. Interbandzuständen⁶. Im Falle von Graphen sind dies gebundene Zustände am

⁶Englisch: midgap states

Dirac-Punkt, welche wie Streuer wirken. Für die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge gilt $\lambda(E_F) \sim E_F \cdot [\ln E_F]^2$. Die logarithmische Korrektur führt zu einem leicht sublinearen Verhalten [Stauber07].

Akustische Phononen: Die Streuung der Ladungsträger an akustischen Phononen ist im Falle von Graphen ein weiterer wichtiger Prozess. Wird der Energieübertrag vernachlässigt (= elastische Streuung), so ist die Streureate proportional zur Anzahl der Zustände, in die gestreut werden kann [Chen08b]: $\lambda^{-1} \sim \tau^{-1} \sim D(E_F) \sim E_F \Rightarrow \lambda(E_F) \sim E_F^{-1}$.

Optische Phononen: Die Streuung an optischen Phononen setzt erst ab Temperaturen größer 100 K ein. Für die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge gilt in diesem Fall $\lambda(E_F) \sim E_F^{-1}$. Dabei ist sowohl eine Kopplung der Ladungsträger an polare optische Phononen des Substrates [Fratini08, Chen08b], aber auch an nichtpolare Phononen des Graphens selbst [Shishir09] denkbar.

Mikroskopisch gewellte Graphenoberfläche: Auf der mikroskopischen Skala ist die Oberfläche des Graphens wellig⁷. Ursachen hierfür sind unter anderem die Rauigkeit des Substrats, thermisch aktivierte Bewegungen sowie lokal modifizierte Bindungen der Kohlenstoffatome. Diese Unregelmäßigkeiten können zur Streuung der Ladungsträger führen. Für diesen Streuprozess ist $\lambda(E_F) \sim E_F^{-1}$ [Katsnelson08, Ishigami07].

Aus den verschiedenen Energieabhängigkeiten der mittleren freien Weglänge $\lambda(E_F)$ lässt sich nach Gleichung 2.32 sowie unter Verwendung der Relation zwischen der Ladungsträgerdichte und der Fermienergie (Gl. 2.10 und 2.11) die Leitfähigkeit als Funktion der Ladungsträgerdichte für die unterschiedlichen Streumechanismen bestimmen. Diese sind in Abbildung 2.8 dargestellt.

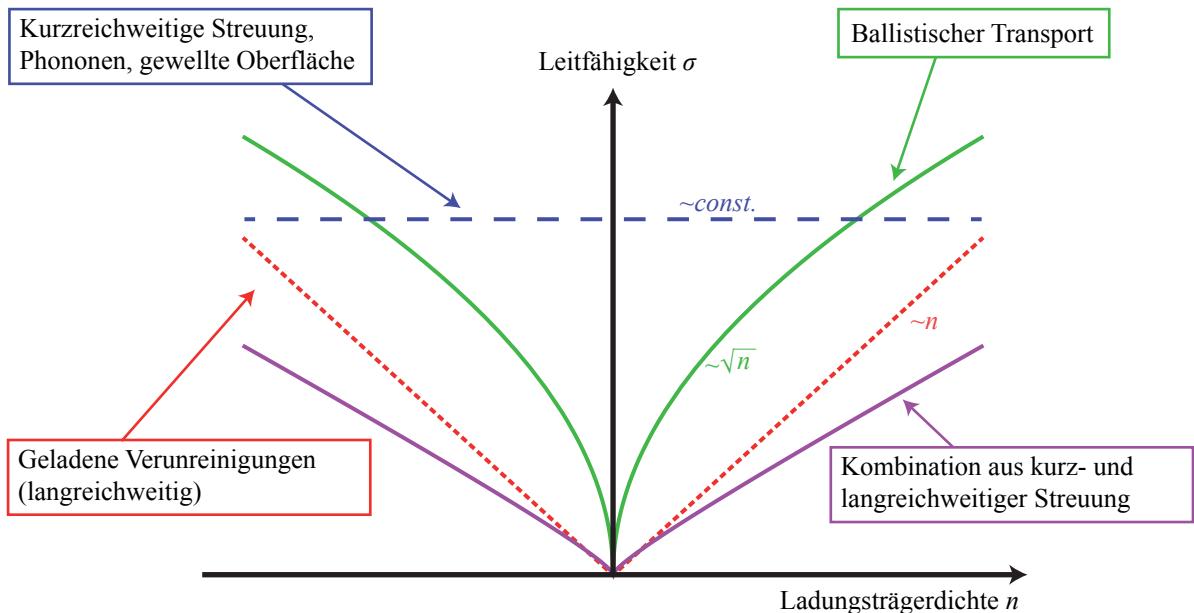


Abbildung 2.8.: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte für verschiedene Streumechanismen, berechnet nach dem Landauer-Formalismus.

Im Falle der für Graphen wichtigen langreichweitigen Streuung an geladenen Verunreinigungen (rot gestrichelte Kurve) ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte. Bei kurzreichweiter Streuung (blau gestrichelte Kurve), beispielsweise durch Punktdefekte, liegt keine Abhängigkeit vor. Die Streuung an Phononen und aufgrund der mikroskopisch gewellten Oberfläche des Graphens führt ebenfalls

⁷Englisch: Graphene ripples

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

zu einer konstanten Leitfähigkeit. Üblicherweise besteht bei realen Systemen eine Kombination der verschiedenen Streumechanismen (lila durchgezogene Kurve). Im Grenzfalle des ballistischen Transportes (grün durchgezogene Kurve) werden die Ladungsträger auf ihrem Weg nicht gestreut, und die Leitfähigkeit skaliert wurzelförmig mit der Ladungsträgerdichte.

Abschließend sei gesagt, dass aufgrund der linearen Beziehung zwischen der Ladungsträgerdichte und der Gatespannung (Gl. 2.17) eine einfache Feldeffektmessung bereits ausreicht, um anhand der Linienform der Messkurve (Abb. 2.8) auf den dominierenden Streuprozess zu schließen.

2.5. Graphen-Nanoribbons

Wie zuvor diskutiert, lässt sich die Leitfähigkeit von Graphen durch ein elektrisches Feld beeinflussen. Ein Feldeffekttransistor, basierend auf Graphen, ist aufgrund der hohen Beweglichkeit der Ladungsträger und der damit verbundenen kurzen Schaltzeiten eine interessante industrielle Anwendung. Da Graphen aber keine Bandlücke hat und die Leitfähigkeit auch im Dirac-Punkt nicht verschwindet, würde durch einen solchen Transistor auch im Aus-Zustand ein nicht vernachlässigbarer Strom fließen. Dies ist mit unnötigem Energieverbrauch verbunden. Es zeigt sich aber, dass sich, ähnlich wie bei anderen Materialien, die Transporteigenschaften von Graphen dramatisch ändern, wenn die Dimensionen des Bauteils verkleinert werden. Wird die Breite des leitfähigen Kanals auf unter 100 nm reduziert, öffnet sich im Falle von Graphen eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Ein solches Bauteil wird als *Graphen-Nanoribbon* bezeichnet. Grundlage dieses Effektes ist die quantenmechanische Einschränkung der Ladungsträger in die laterale Dimension sowie die zunehmende Bedeutung der Kanten des leitfähigen Kanals [Bai10]. Man unterscheidet die sog. ZigZag- von der Armchair-Konfiguration (Abb. 2.9).

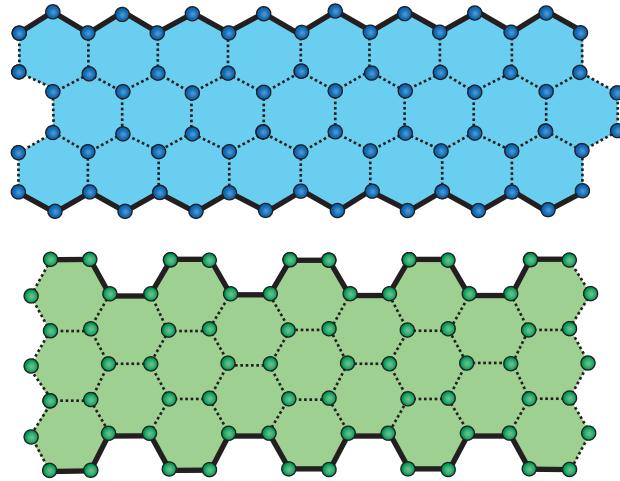


Abbildung 2.9.: Unterschiedliche Konfiguration der Kanten eines Kanals aus Graphen. Es wird die sog. ZigZag- (oben) von der Armchair-Anordnung (unten) unterschieden.

Mit der Tight-Binding-Methode und Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie können die elektrischen Eigenschaften dieser Systeme bestimmt werden [Bai10]. Allerdings lässt sich eine atomar präzise Struktur der Kanten experimentell nicht erreichen. Im Folgenden werden einige experimentelle Befunde präsentiert.

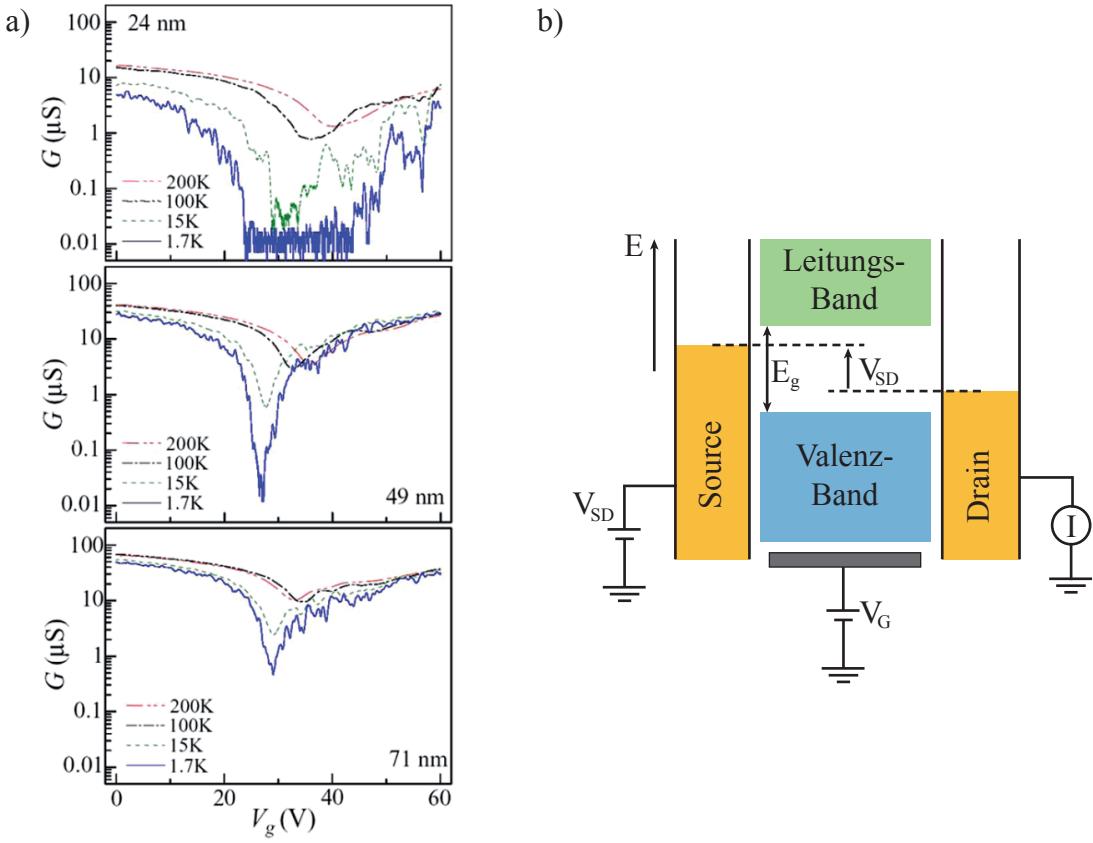


Abbildung 2.10.: a) Leitwert für drei Nanoribbons unterschiedlicher Breite, logarithmisch aufgetragen über der Gatespannung V_g , gemessen bei 200K, 100K, 15K und 1.7K. b) Schematische Darstellung der Bandstruktur eines vorgespannten Graphen-Nanoribbons. Nach [Han07].

Der Leitwert dreier Graphen-Nanoribbon-Bauteile unterschiedlicher Breite ist in Abhängigkeit der Gatespannung für verschiedene Temperaturen in Abbildung 2.10a) dargestellt. Der Leitwert ist für einen gewissen Gatespannungsbereich um einige Größenordnungen geringer als im übrigen Gebiet. Dies deutet auf eine Bandlücke zwischen Leitungs- und Valenzband hin. Abbildung 2.10b) zeigt die Bandstruktur des vorgespannten Bauteils schematisch. Source- und Drain-Kontakt sind über das Nanoribbon miteinander verbunden. Durch Variation der Vorspannung V_b oder der Gatespannung V_g lässt sich die Position der Bandlücke relativ zu dem Source- und Drain-Niveau einstellen. Es kann nur ein Strom fließen, wenn das Niveau des Source- oder Drain-Kontaktes auf Höhe des Leitungs- bzw. Valenzbandes liegt. Liegen beide Niveaus jedoch innerhalb der Bandlücke, ist der Strom unterdrückt, was sich in einer dramatischen Verringerung des Leitwertes äußert (Abb. 2.10a).

In Abbildung 2.11a) ist die Gatespannungsabhängigkeit des Leitwertes logarithmisch für verschiedene Vorspannungen dargestellt. Im dunkelblauen Bereich ist der Leitwert um Größenordnungen kleiner als im übrigen Gebiet. Die Pfeile markieren den größten Bereich minimalen Leitwertes, was der Größe der Bandlücke entspricht. Es zeigt sich, dass die Bandlücke mit zunehmender Breite des Graphen-Nanoribbons kleiner wird (Abb. 2.11b).

2. Elektronische Eigenschaften von Graphen

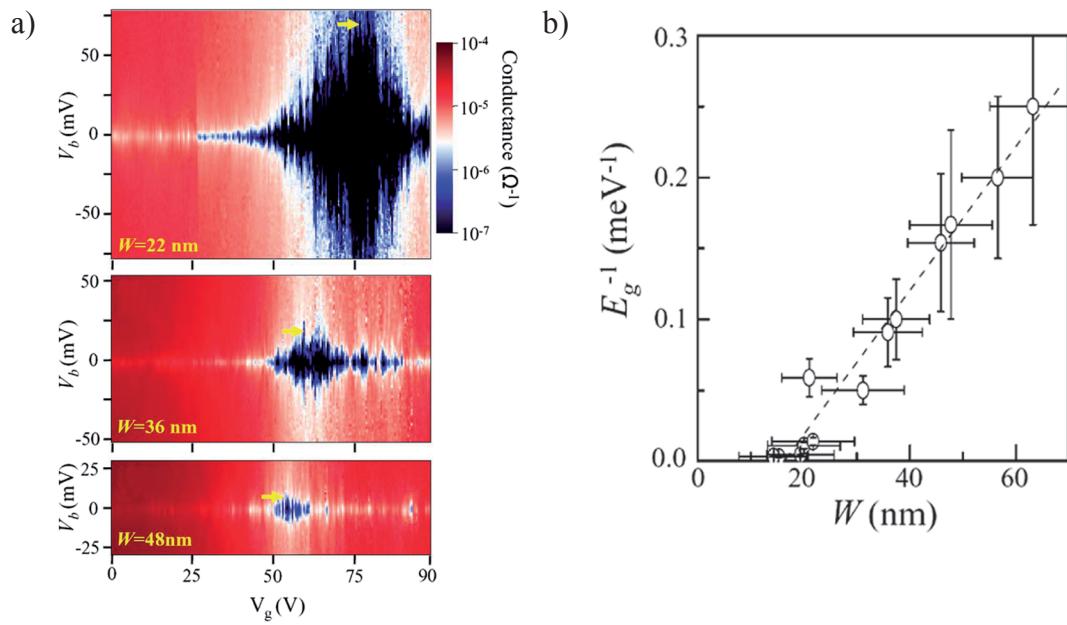


Abbildung 2.11.: a) Leitwert logarithmisch aufgetragen über der Vorspannung V_b und Gatespannung V_g für unterschiedlich breite Graphen-Nanoribbons. b) Bandlücke E_g reziprok aufgetragen über die Breite des Graphen-Nanoribbons. Aus [Han07].

3. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene experimentelle Methoden verwendet, die hier allgemein beschrieben werden sollen. Dazu gehört die Photo- und Elektronenstrahlolithographie, die zur Vorstrukturierung der Substrate bzw. zur elektrischen Kontaktierung des Graphens eingesetzt werden. Außerdem wird beschrieben, wie Graphen auf den vorstrukturierten Substraten abgeschieden und aufgefunden wird. Für die Bestimmung der Anzahl an Graphenlagen eignet sich die Raman-Spektroskopie. Daher wird hier der optische Messplatz beschrieben. Die so identifizierten Graphenkristalle werden teilweise in einem Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop weiter prozessiert. Abschließend wird erläutert, wie die präparierten Proben für Transportmessungen vorbereitet und verschaltet werden.

3.1. Lithographieverfahren

3.1.1. Photolithographie

Die Photolithographie ist eine Methode, um definierte Strukturen auf einem Substrat herzustellen. Der Prozess ist im Vergleich zur Elektronenstrahlolithographie (siehe unten) weniger aufwändig, allerdings ist das Auflösungsvermögen bei dem hier eingesetzten Gerät auf etwa 1 µm limitiert. Zudem ist das Design der gewünschten Struktur nicht flexibel anpassbar, da eine Schattenmaske benötigt wird. Die Photolithographie eignet sich daher vor allem für wiederkehrende Prozesse und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Vorstrukturierung der Substrate verwendet (Abschn. 3.2).

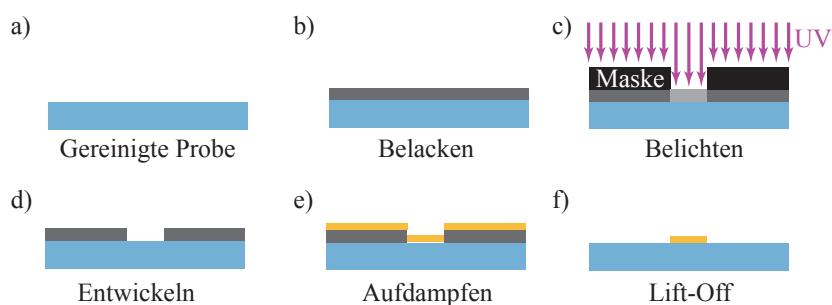


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Prozessschritte bei der Photolithographie.

Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Mit einer Lackschleuder wird zunächst ein UV-sensitiver Photolack auf die gereinigte Probe aufgebracht. Anschließend wird die belackte Probe im Maskaligner in Kontakt mit der Schattenmaske gebracht und mit UV-Strahlung belichtet. Die Schattenmaske gibt die gewünschte Struktur vor. Sie besteht aus einem mit Chrom beschichteten Quartzsubstrat und wird mittels der Elektronenstrahlolithographie (Abschn. 3.1.2) hergestellt. Dabei wird die gewünschte Struktur in die Maske geätzt, so dass sie an diesen Stellen für UV-Licht durchlässig wird. Durch das Belichten des Photolackes wird der exponierte Bereich strukturell verändert und durch den Entwicklungsvorgang entfernt. Nun wird die Probe gleichmäßig metallisiert. Üblicherweise werden hier 5 nm Titan als Haftvermittler und 50 nm Gold aufgedampft. Abschließend

3. Experimentelle Methoden

wird beim sog. Lift-Off der übrige Lack mit der aufliegenden Metallschicht in warmem Aceton entfernt, so dass nur die gewünschte Struktur auf dem Substrat verbleibt.

3.1.2. Elektronenstrahllithographie

Mit der Elektronenstrahllithographie (kurz EBL) können im Vergleich zur Photolithographie deutlich kleinere Strukturgrößen im Bereich kleiner 100 nm erreicht werden. Außerdem lässt sich das Design der Struktur flexibel anpassen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die EBL vor allem verwendet, um Graphen elektrisch zu kontaktieren (Abschn. 4.2.1).

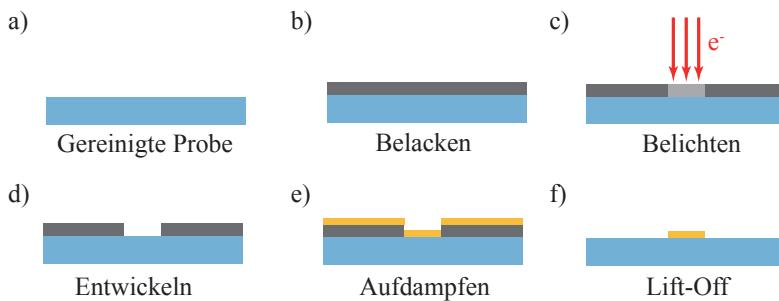


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung der Prozessschritte bei der Elektronenstrahllithographie.

Der Vorgang ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl sensitiven Lack beschichtet. Das Belichten der Struktur erfolgt durch den Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops (kurz REM). Entwickeln, Aufdampfen und Lift-Off erfolgen analog zur Photolithographie (Abschn. 3.1.1). Üblicherweise wird 5 nm Titan und 100 nm Gold aufgedampft.

3.2. Herstellung von Graphen

Im Folgenden wird beschrieben, wie das Substrat vorbereitet wird, um anschließend darauf Graphen abzuscheiden. Das Verfahren ist für alle in dieser Arbeit untersuchten Proben identisch. Es stellt aber nur die Grundlage für die weitere Bearbeitung des Graphens dar. Abbildung 3.3 zeigt eine Übersicht. Die genauen Prozessparameter sind im Anhang auf Seite 97 aufgelistet.

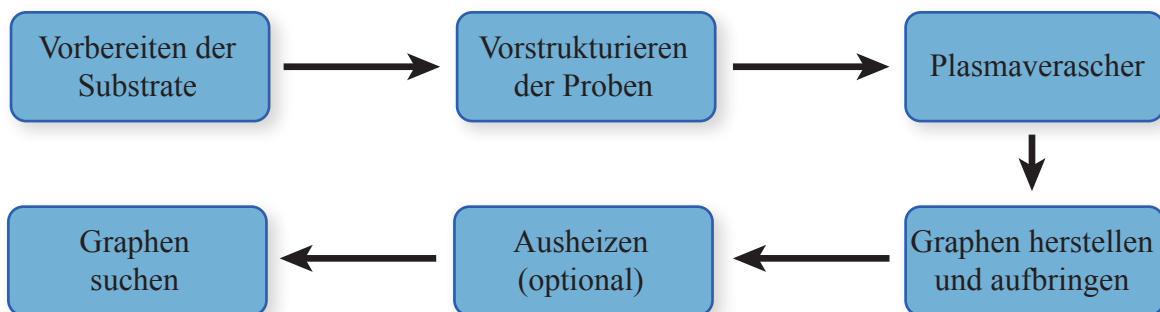


Abbildung 3.3.: Schematischer Vorgang bei der Herstellung von Graphenproben

Vorbereiten der Substrate: Ausgangspunkt der Graphenherstellung ist ein kommerzieller 2"-Wafer, bestehend aus 300 nm thermisch gewachsenem SiO_2 auf entartet p-dotiertem Si. Mit einem Diamantschneider wird die Rückseite des Wafers leicht angekratzt, so dass sich dieser entlang der Kristallachsen in etwa $4 \times 4 \text{ mm}^2$ große

Probenstücke brechen lässt. Diese werden dann mittels Aceton im Ultraschallbad gesäubert. Anschließend werden die Proben mit Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff trocken gepustet.

Vorstrukturieren der Proben: Auf die gereinigten Substrate wird mit der Photolithographie (Abschn. 3.1.1) ein Gitter aus Marken (5 nm Ti, 50 nm Au) aufgebracht. Da jede Marke eindeutig ist, erleichtern sie das Wiederfinden des Graphens auf dem Substrat. Außerdem werden die Marken benötigt, um die Struktur zur Kontaktierung des Graphens mittels der EBL zu positionieren (Abschn. 4.2.1).

Plasmaversacher: Es zeigt sich, dass nach der Photolithographie Lackreste auf dem Substrat verbleiben (Abb. A.1 im Anhang). Diese werden durch Behandlung der Proben mit einem Sauerstoffplasma entfernt.

Herstellen von Graphen: Das Graphen wird nach der von Novoselov et al. [Novoselov04] vorgeschlagenen Klebebandmethode hergestellt. Man spricht auch von *mechanischer Exfoliation*. Dazu wird ein Stück Graphit auf einen Streifen Klebeband gelegt. Dieses wird dann zusammen geklebt und wieder entfaltet. Dabei lösen sich einige Lagen des Graphitkristalls ab. Der Vorgang wird 7-10 Mal wiederholt. Faltet man das Klebeband zu selten, so ist die Wahrscheinlichkeit, Graphen zu finden, sehr gering. Wiederholt man den Vorgang hingegen zu oft, so werden die Kristalle sehr klein.

Aufbringen des Graphens: Die vorstrukturierten Substrate werden auf einer Heizplatte für ca. 10 Minuten auf 120 °C erhitzt. Dadurch werden die wenigen Monolagen Wasser, die auf jeder Oberfläche zu finden sind, entfernt, und das Graphen soll auf dem Substrat besser haften. Nach einer kurzen Abkühlzeit werden die Substrate auf das mit Graphen und Graphit bedeckte Klebeband gegeben und vorsichtig mit einer Pinzette angedrückt. Anschließend wird das Klebeband sehr langsam abgezogen, so dass einige Graphen- und Graphitflocken auf dem Substrat zurückbleiben.

Ausheizen der Proben: Manche Proben werden nach dem Aufbringen des Graphens 30 Minuten bei 450 °C in einer Schutzgasatmosphäre (5 % H₂ in Ar, Durchfluss 2.5L/min) ausgeheizt. Dieser Schritt entfernt die Klebereste, die zusammen mit dem Graphen und Graphit auf dem Substrat zurückbleiben. Das Auffinden und die Weiterverarbeitung des Graphens ist dann einfacher.

Auffinden des Graphens: Die hergestellten Graphenflocken sind zufällig auf dem Substrat verteilt. Sie unterscheiden sich in Form und Größe (1-100 µm). Zudem findet man auch mehrlagiges Graphen bis hin zu Graphit auf der Probe. Aufgrund der gewählten Dicke des Dielektrikums (300 nm SiO₂) ist Graphen im Lichtmikroskop sichtbar und erscheint in leicht transparentem Violett. Abbildung 3.4 zeigt ein Beispiel. Zweilagiges Graphen macht einen sehr ähnlichen Farbeindruck, während mehrlagiges Graphen immer weiter ins Bläuliche läuft. Noch dickere Schichten wirken gelb und Graphit grau. Der Kontrast zwischen Graphen und Substrat ist etwas besser, wenn das Bild durch einen UV-Filter betrachtet wird. Dann geht allerdings der Farbeindruck, der ein erster Indikator für die Schichtdicke ist, verloren. Von jeder verwertbaren Graphenflocke werden Bilder aufgenommen, so dass sie mithilfe des Gitters aus Marken leicht wiedergefunden werden kann. Zudem kann anhand dieser Bilder auf die Zahl der Graphenlagen zurück geschlossen werden (Abschn. 4.1.2).

3. Experimentelle Methoden

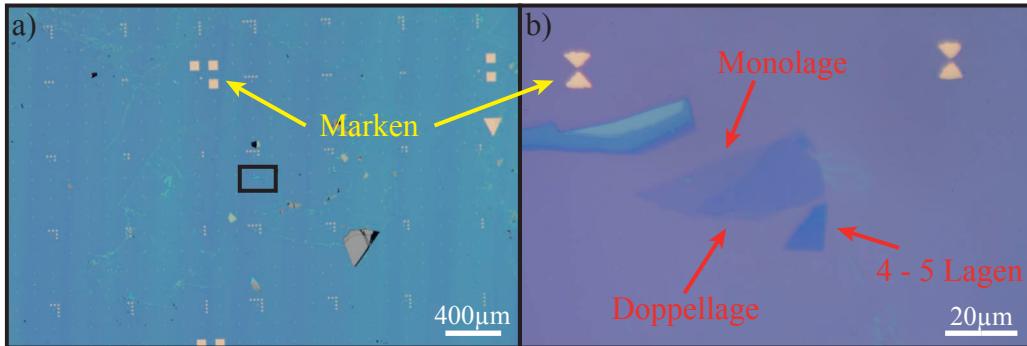


Abbildung 3.4.: Lichtmikroskopaufnahme einer Graphenflocke: a) Großer Ausschnitt einer Probe. b) Vergrößerung des in a) durch das Rechteck gekennzeichneten Bereiches. Die Anzahl der Graphenlagen kann mit der Ramanspektroskopie (Abschn. 4.1.1) und der Kontrastmethode (Abschn. 4.1.2) identifiziert werden.

3.3. Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie hat sich zu einer Standardspektroskopiemethode entwickelt. Im Zusammenhang mit Graphen hat sich die Ramanspektroskopie insbesondere bewährt, um die Anzahl der Graphenlagen zu bestimmen. Dies wird in Abschnitt 4.1.1 ausführlich diskutiert. An dieser Stelle soll kurz der physikalische Hintergrund sowie der Aufbau des optischen Messplatzes erläutert werden.

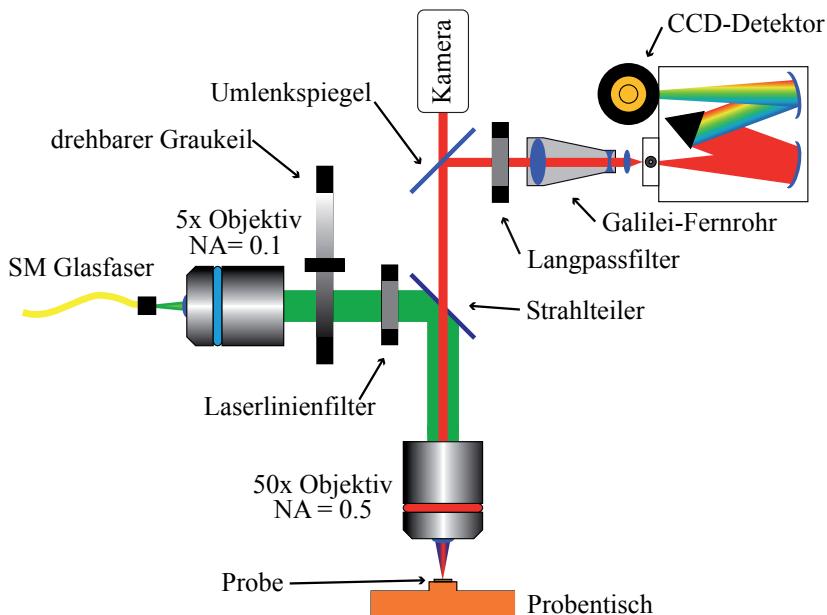


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des optischen Messplatzes zur Ramanspektroskopie. Nach [Offer11].

Bestrahlt man einen Festkörper mit Licht, so kann es neben der elastischen Streuung und anderen Lumineszenzeffekten auch zur inelastischen Streuung kommen. Die eingestrahlten Photonen können Gitterschwingungen (sog. Phononen) anregen und somit einen Teil ihrer Energie abgeben (sog. Stokes-Raman-Streuung). Dabei sind die verschiedenen anregbaren Schwingungsmoden materialspezifisch. Die gestreuten Photonen werden detektiert. Man bezeichnet die Energiedifferenz zwischen eingestrahltem und inelastisch gestreutem Photon als Ramanverschiebung, die üblicherweise in Wellenzahlen angegeben wird. Diese

ist von vielen physikalischen Größen, wie beispielsweise der Materialzusammensetzung, der Kristallstruktur, der Verspannung des Kristalls, der Temperatur und nicht zuletzt der Anregungswellenlänge, abhängig. Es sei zudem erwähnt, dass das eingestrahlte Photon auch Energie von einem oder mehreren Phononen aufnehmen kann (sog. Anti-Stokes-Raman-Streuung), was ebenfalls zu einer Ramanverschiebung führt..

Der Messaufbau ist schematisch in Abbildung 3.5 dargestellt. Im Prinzip handelt es sich hierbei um einen klassischen μ -Photolumineszenz-Messplatz. Allerdings kann er, bei Verwendung geeigneter Filter für den Laser, in einem gewissen Arbeitsbereich auch zur Raman-Spektroskopie verwendet werden. Im Wesentlichen wird frequenzverdoppeltes Laserlicht eines Nd:YVO₄-Lasers der Wellenlänge 532 nm auf die Probe fokussiert und das von der Probe emittierte Licht spektral analysiert. Da aber die Energie der angeregten Phononen nur sehr klein ist (einige meV), sind die intensitätsschwachen Ramanlinien im Spektrum energetisch sehr nah an der intensiven Laserlinie. Die Herausforderung bei dem Messaufbau besteht darin, die intensive Laserlinie in dem von der Probe emittierten Licht möglichst stark zu dämpfen und dabei die Intensität der zu beobachtenden langwelligeren Strahlung nur wenig zu beeinflussen. Hierzu durchläuft das Laserlicht zunächst einen Laserlinienfilter, so dass nur Licht der Wellenlänge 532 nm auf den darauf folgenden Strahlteiler fällt. Für diese Wellenlänge ist der Strahlteiler zu ca. 94 % reflektierend, während die Strahlung des übrigen langwelligeren Spektralbereiches zu über 90 % transmittiert wird. Dadurch wird zum einen möglichst viel Intensität des Laserlichtes auf die Probe fokussiert und zum anderen die Laserlinie in dem von der Probe emittierten Licht bereits gedämpft. Ein weiterer Langpassfilter im Strahlengang reduziert die Intensität des Laserlichtes hinter der Probe um einen weiteren Faktor von etwa 10⁶. Dabei ist entscheidend, dass die Flankensteilheit des Filters sehr groß ist. Bis zu einer Differenz in der Wellenzahl von ca. 190 cm⁻¹, bezogen auf die Laserlinie, wird das Licht sehr stark gedämpft. Die Strahlung mit einer größeren Verschiebung wird dagegen kaum unterdrückt. Der hier zugängliche Spektralbereich wird daher im Wesentlichen durch diesen Filter und den zuvor erwähnten Strahlteiler begrenzt. Hinter dem Langpassfilter wird das Licht auf den Eingangsspalt eines Monochromators (Gitter: 150 Striche/mm) fokussiert und in die spektralen Anteile zerlegt. Diese werden dann wiederum von einem CCD-Detektor aufgezeichnet.

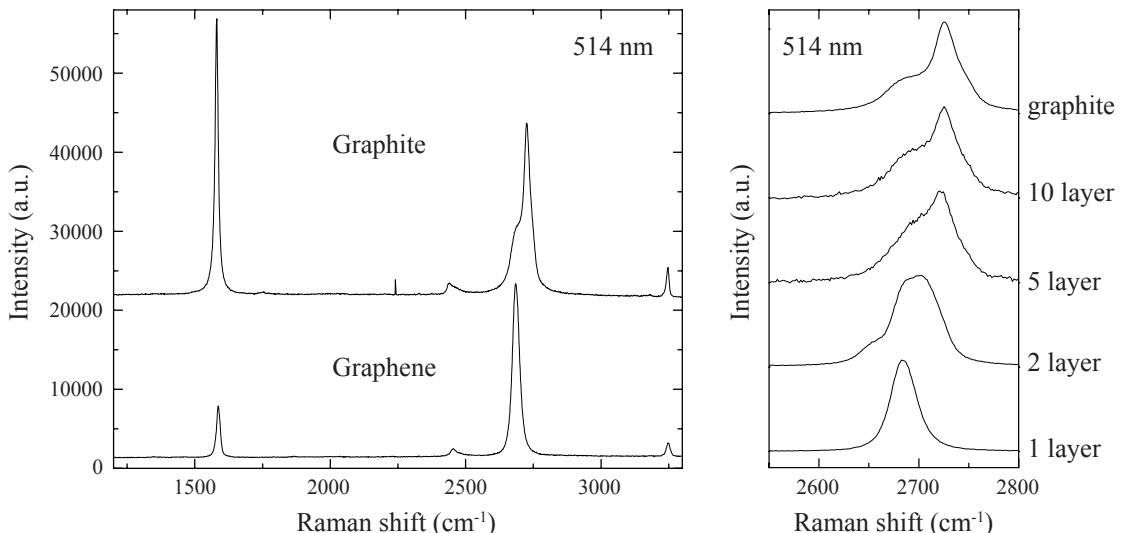


Abbildung 3.6.: Ramanspektrum von Graphit und ein- bis multilagigem Graphen. Die Anregungswellenlänge des Lasers beträgt 514 nm. Aus [Ferrari06].

3. Experimentelle Methoden

Typischerweise wird eine Laserleistung von 100 - 350 μW verwendet. Mit einem 50 x Objektiv wird das Laserlicht auf die Probe fokussiert. Der Strahldurchmesser auf der Oberfläche des Substrates liegt im Bereich von 1 μm . Wird der Umlenkspiegel aus dem Strahlengang entfernt, kann die Probe mit einer Kamera, wie bei einem Mikroskop, betrachtet werden. Unter Beachtung dieses Bildes wird die Graphenflocke mit dem beweglichen Probentisch in den Laseranregungspunkt gefahren. Das von der Probe emittierte Licht wird von dem 50 x Objektiv gesammelt und, wie zuvor erläutert, gefiltert, um es dann spektral zu analysieren. Das so erhaltene Ramanspektrum hat für Graphen eine charakteristische Form und unterscheidet sich leicht mit zunehmender Anzahl von Graphenlagen (Abb. 3.6). Dies wird ausführlich in Abschnitt 4.1.1 diskutiert. Dabei ist im Falle von Graphen darauf zu achten, dass das Ramanspektrum nicht unabhängig von der Anregungswellenlänge ist. Die hier verwendeten 532 nm liegen aber ausreichend nah an den 514 nm, die in der Literatur verwendet werden, so dass ein Vergleich der Spektren durchaus sinnvoll ist.

3.4. Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop

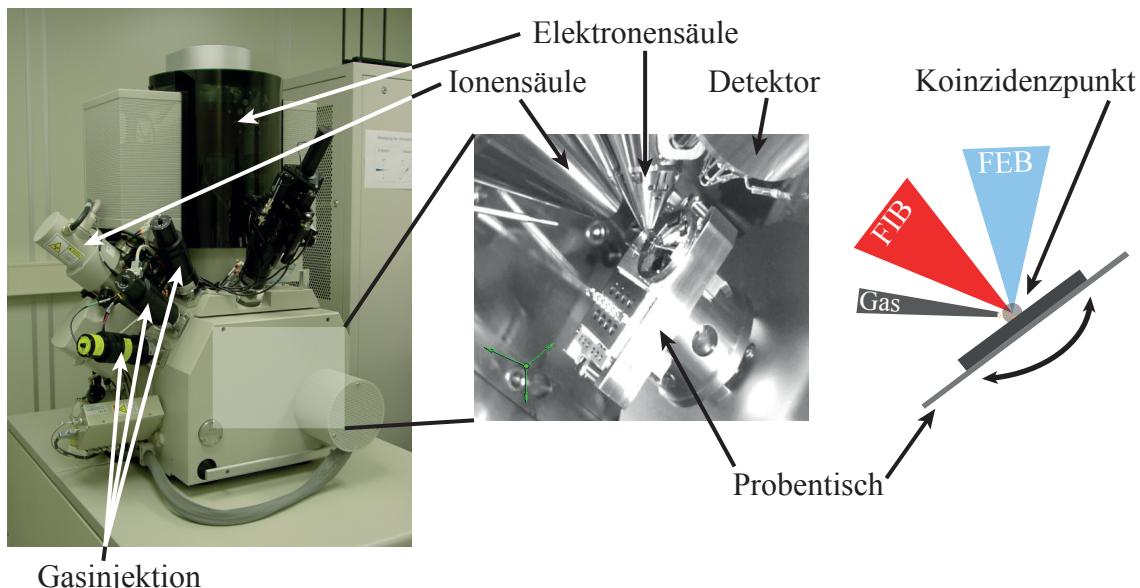


Abbildung 3.7.: Kombiniertes Elektronen- und Ionenstrahlmikroskop (FEI DualBeam Helios NanoLab 600) mit verschiedenen Gasinjektionssystemen.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, hergestellten Graphenflocken in einem kombinierten Elektronen- und Ionenstrahlmikroskop weiter prozessiert. Im Folgenden wird das Gerät als DBM, englisch für „dual beam microscope“ bezeichnet. Das System (FEI DualBeam Helios NanoLab 600, Abb. 3.7) besteht im Wesentlichen aus einer Elektronensäule (englisch: focused electron beam, kurz FEB) wie bei einem Rasterelektronenmikroskop, und einer Ionensäule (englisch: focused ion beam, kurz FIB). Hiermit können einfach geladene Ga^+ -Ionen auf die Probe fokussiert werden. Elektronen- und Ionensäule schließen einen Winkel von 52° ein. Die Brennpunkte beider Strahlen treffen sich im sog. Koinzidenzpunkt. Um diesen Punkt lässt sich die Probe kippen (0 - 57°), so dass der Fokus beider Strahlen stets übereinander liegt.

Der Elektronenstrahl wird üblicherweise verwendet, um hochauflösende Bilder anzufer- tigen, während der Ionenstrahl vor allem zum Abtragen des Probenmaterials verwendet

wird (sog. Sputtern). Die gewünschte Struktur kann dabei flexibel angepasst werden. Das Gerät verfügt zudem über verschiedene Gasinjektionssysteme. So lassen sich zum einen unter dem Einfluss des Elektronen- oder Ionenstrahls mittels eines Precursorgases ($\text{MeCp}\cdot\text{Pt}\cdot\text{Me}_3$) Platinstrukturen auf der Probe abscheiden. Dies wird verwendet, um Graphenflocken elektrisch zu kontaktierten (Abschn. 4.3). Zum anderen besteht die Möglichkeit, Wasserdampf unmittelbar auf die Probenoberfläche zu injizieren. Durch eine Elektronenstrahl aktivierte chemische Reaktion kann so selektiv Kohlenstoff geätzt werden, was hier zum Strukturieren von Graphen verwendet wird (Abschn. 4.4).

3.5. Elektrische Messmethoden

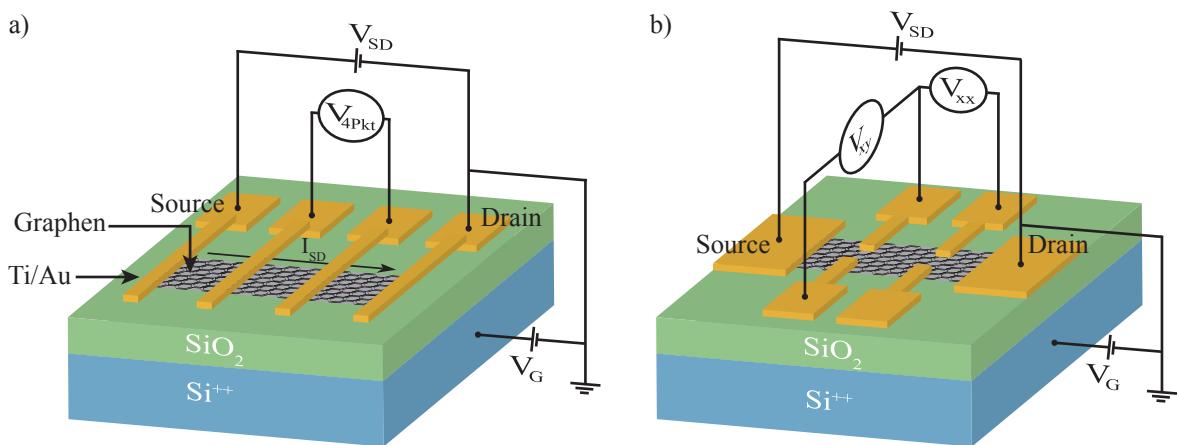


Abbildung 3.8.: Schematische Darstellung und Verschaltung der Probe in a) Vier-Punkt-Konfiguration und b) Hallbar-Geometrie.

Der Aufbau der Proben zur elektrischen Charakterisierung von Graphen ist schematisch in Abbildung 3.8 dargestellt. Das Graphen wird auf einem SiO_2/Si -Substrat abgeschieden (Abschn. 3.2). Das Silizium ist entartet dotiert und somit auch bei tiefen Temperaturen leitfähig. Es handelt sich um eine Feldeffekttransistor-Struktur, wobei die Si-Schicht als Backgate verwendet wird. In der Vier-Punkt-Konfiguration (Abb. 3.8a) kontaktieren vier Finger das Graphen. Die Dimensionen dieser Finger liegen im Bereich von $1 \times 10 \mu\text{m}^2$. Über weitere Zuleitungen sind diese mit etwa $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Kontaktflächen verbunden. Bei der Hallbar-Geometrie (Abb. 3.8b) kommen noch zwei weiteren, gegenüberliegende Kontakte hinzu.

Um die mikroskopischen Strukturen auf der Probenoberfläche makroskopisch anzusteuern, werden die Proben mit Leitsilber in einen Probenträger eingeklebt (Abb. 3.9). Dabei wird die Unterseite der Probe zunächst mit einem Diamantschneider vorsichtig angerauht, um eine eventuelle Oxidschicht zu entfernen. Dies gewährleistet, dass das entartet dotierte Siliziumsubstrat über das Leitsilber im elektrischen Kontakt zur Goldoberfläche des Probenträgers steht. Dann werden die $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Kontaktflächen auf der Probenoberfläche durch Bonddrähte mit den Anschlussflächen des Probenträgers verbunden. Um das Substrat bzw. Backgate zu kontaktieren, werden einige Bonddrähte auf die Goldoberfläche des Probenträgers gesetzt. Zur Messung der Graphenstruktur wird der

3. Experimentelle Methoden

Probenträger dann in einen entsprechenden Sockel eingebaut, so dass die mikroskopischen Strukturen auf der Probenoberfläche makroskopisch, in Form von BNC-Steckern, angesteuert werden können.

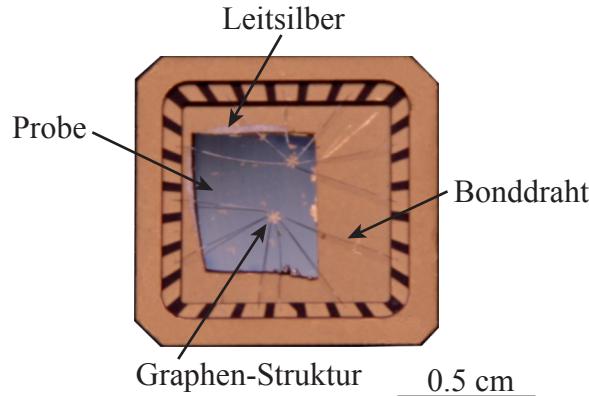


Abbildung 3.9.: Probenträger zur elektrischen Ansteuerung einer Graphen-Struktur.

Üblicherweise werden die Proben in einfacher Vier-Punkt-Konfiguration kontaktiert (Abb. 3.8a), da so der Kontaktwiderstand der Zuleitungen nicht mit gemessen wird. Durch Anlegen einer Spannung V_{SD} zwischen Source- und Drain-Kontakt wird ein Strom I_{SD} durch das Graphen getrieben. Der Drain-Kontakt liegt dabei auf Masse. Hierzu wird eine Keithley 2400 Source/Measure Unit verwendet. Dabei kann ein konstanter Strom bzw. eine konstante Spannung vorgegeben und die notwendige Spannung respektive der fließende Strom gemessen werden. Zwei weitere Kontakte dienen als Sonden, mit denen der Spannungsabfall V_{4Pkt} über dem Graphen von einem Digitalmultimeter (Keithley 2700 Multimeter) aufgezeichnet wird. Bei der Hallbar-Geometrie (Abb. 3.8b) wird zusätzlich noch die Querspannung V_{xy} gemessen. Gleichzeitig kann eine Gatespannung V_G zwischen dem entartet dotierten Si-Substrat und dem Drain-Kontakt angelegt werden. Man spricht von der sog. Backgate-Konfiguration. Auch hier wird eine Keithley 2400 SMU verwendet, um parallel den Leckstrom, der über die SiO_2 -Schicht fließt, zu kontrollieren. Im Rahmen dieser Arbeit sind mehrere Labview-VIs für die verschiedenen Messaufgaben entstanden. Diese sind insbesondere:

Zwei-Punkt-Messung: Zwischen zwei Kontakten der zu untersuchenden Struktur wird eine Spannung V_{SD} angelegt und der fließende Strom I_{SD} aufgezeichnet. Dabei wird V_{SD} von einem Start- zu einem Endwert in variabler Schrittweite durchfahren.

Vier-Punkt-Messung: Die Messung verläuft analog zur Zwei-Punkt-Messung, allerdings wird zusätzlich noch der Spannungsabfall über dem Graphen V_{4Pkt} aufgezeichnet.

Zeitaufgelöste Messung: Bei der zeitaufgelösten Messung wird wahlweise eine konstante Source-Drain-Spannung V_{SD} angelegt bzw. ein konstanter Source-Drain-Strom I_{SD} vorgegeben. Entsprechend wird der fließende Strom, respektive die nötige Spannung, zeitaufgelöst aufgezeichnet. Gleichzeitig wird auch das Digitalmultimeter ausgelesen, um den Spannungsabfall über dem Graphen V_{4Pkt} zu beobachten. Das Zeitauflösungsvermögen beträgt ca. 100 ms. Die zeitaufgelöste Messung wird verwendet, um Änderungen beim Widerstand der Kontakte oder des Graphens selbst zu verfolgen. Diese können insbesondere beim Jouleschen Heizen, einer Methode zum in-situ Reinigen der Graphenoberfläche (Abschn. 4.2.3), auftreten.

Feldeffektmessung: Bei der Feldeffektmessung wird wahlweise eine konstante Source-Drain-Spannung V_{SD} angelegt bzw. ein konstanter Source-Drain-Strom I_{SD} vorgegeben. Die Gatespannung V_G wird von einem Start- bis zu einem Endwert in varia-

bler Schrittweite durchgefahren. Durch das Umschalten der Gatespannung fließt ein Ladestrom. Bevor die Aufzeichnung des entsprechenden Messpunktes startet, wird gewartet, bis der Ladestrom einen vorgegebenen Wert (wenige pA) unterschreitet. Nun wird der durch das Graphen fließende Strom I_{SD} bzw. die Strom treibende Spannung V_{SD} , der Vier-Punkt-Spannungsabfall V_{4Pkt} über dem Graphen sowie der Leckstrom zu jeder Gatespannung aufgezeichnet. Es wird zudem unmittelbar der Zwei- und Vier-Punkt-Widerstand R_{2Pkt} bzw. R_{4Pkt} sowie die entsprechenden Fehler aus der Standardabweichung der einzelnen Messgrößen ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass es bei einer zu starken Änderung der Gatespannung (z.B. Umschalten von 0 V auf 70 V) zur Zerstörung der Probe kommen kann. Daher wird üblicherweise zu Beginn der Messung die Gatespannung von 0 V bis zum Startwert der Messung in 1 V-Schritten hochgefahren und am Ende der Messung entsprechend wieder herunter. Die Verzögerung zwischen den Spannungsschritten beträgt 500 ms. Das Labview-Frontpanel zur Messung des Feldeffektes von Graphen ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

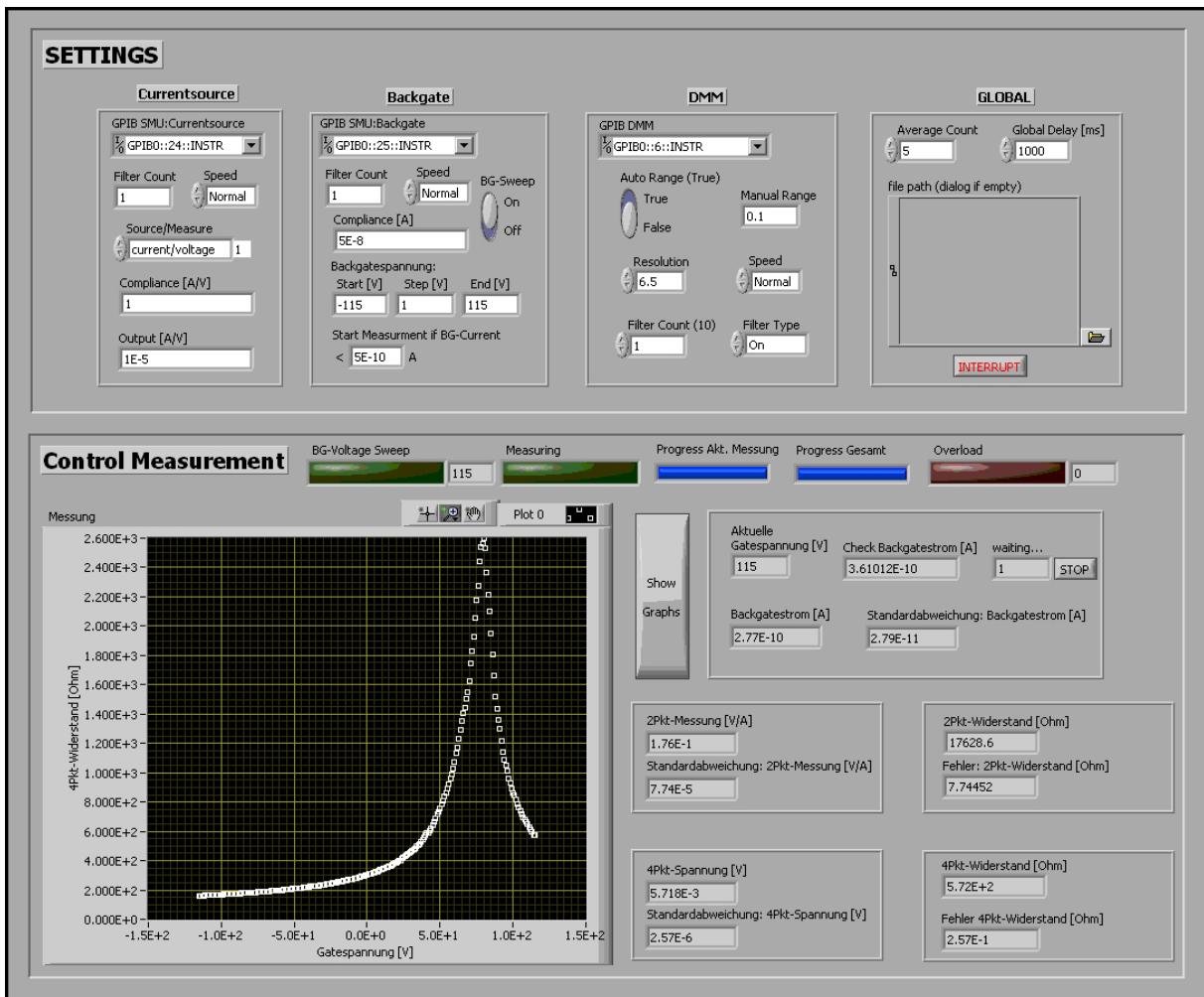


Abbildung 3.10.: Labview Frontpanel zur Messung des Feldeffektes. Oben: Einstellungen der verschiedenen Messgeräte und Festlegung der Messparameter. Unten: Statusanzeige während der laufenden Messung.

4. Experimentelle Ergebnisse

Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Präparationsmethode befindet sich einlagiges, aber auch mehrlagiges Graphen bis hin zu Graphit in zufälliger Verteilung auf dem Substrat. Um geeignete Graphenflocken zu identifizieren, wird eine Methode entwickelt, mit der nach Kalibrierung durch die Ramanspektroskopie schnell und zuverlässig Mono- und Multilagen Graphen lokalisiert werden können. Für eine erste elektrische Charakterisierung der so gefundenen Graphenflocken werden diese mittels Elektronenstrahllithographie kontaktiert. Anschließend wird eine alternative Methode zur Kontaktierung und Strukturierung von Graphen entwickelt, basierend auf der Kombination des Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenspektrometers mit verschiedenen Gasinjektionssystemen.

4.1. Bestimmung der Schichtdicke

Wie bereits diskutiert, ändern sich die physikalischen Eigenschaften mehrlagiger Graphenkristalle mit der Schichtdicke (Abschn. 2.1). Während die Bandstruktur von wenigen Kohlenstofflagen sehr übersichtlich ist, nimmt die Komplexität mit steigender Schichtdicke zu (Abb. 2.4). Bei 11 Lagen Graphen ähnelt die Bandstruktur der von Graphit bereits sehr stark. Es ist daher wichtig, die Schichtdicke bzw. die Zahl der Graphenlagen zu bestimmen. Im Folgenden werden hierzu zwei Methoden vorgestellt. Die Schichtdicke lässt sich durch Ramanspektroskopie, aber auch mit der sog. Kontrastmethode ermitteln. Dabei zeigt sich, dass bei Betrachtung unterschiedlich dicker Flocken im Lichtmikroskop der Kontrast zwischen Substrat und mehrlagigem Graphen mit der Lagenanzahl variiert.

4.1.1. Ramanmessungen

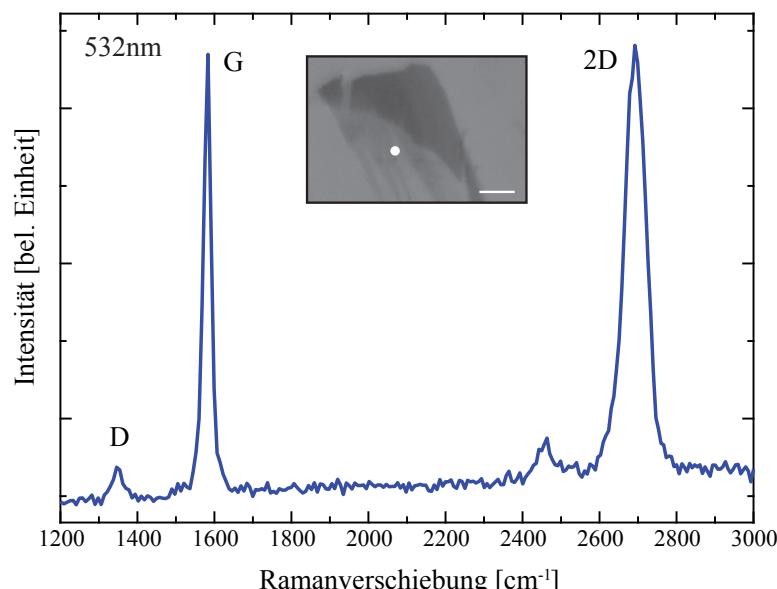


Abbildung 4.1.: Ramanspektrum einer Graphen-Doppellage, gemessen am Rand der Flocke, markiert durch den Punkt im Lichtmikroskopbild. Die Maßstabsskala beträgt 5 µm.

4. Experimentelle Ergebnisse

Das Ramanspektrum einer beliebigen Graphen-/Graphitprobe zeigt drei charakteristische Merkmale (Abb. 4.1). Die Linie bei einer Ramanverschiebung von etwa 1580 cm^{-1} wird historisch als G- oder Graphit-Maximum bezeichnet, da sie im Falle von Graphit die höchste Intensität aufweist. Das sog. D- oder Defekt-Maximum bei ca. 1350 cm^{-1} ist aus Gründen der Impulserhaltung nur am Rand der Flocke, oder wenn der Kristall viele Defekte aufweist, sichtbar. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ist ein ausgeprägtes Defekt-Maximum nur am Rand der Flocke messbar, was darauf hindeutet, dass die Kristalle nur wenige Defekte aufweisen. Bei einer Ramanverschiebung von etwa 2700 cm^{-1} liegt das sog. 2D-Maximum. Hier kommt es zur Anregung zweier Phononen des D-Typs, die aufgrund des unterschiedlich gerichteten Impulses nicht die Impulserhaltung verletzen. Dieses Maximum ist bei allen Proben sichtbar.

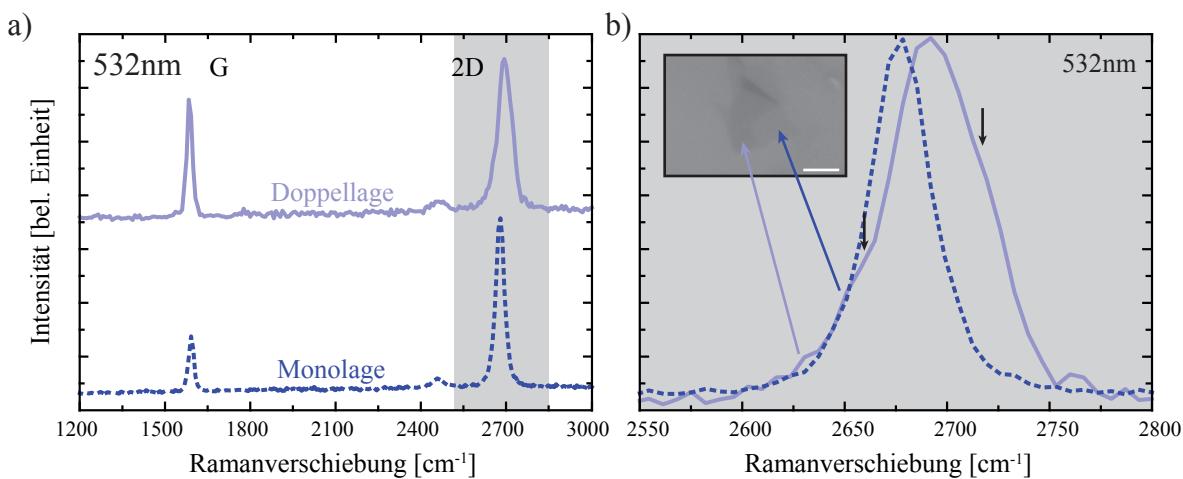


Abbildung 4.2.: a) Vergleich der Ramanspektren einer Graphen-Monolage (gestrichelte Kurve) mit einer Doppel Lage (durchgezogene Kurve). b) Vergrößerung des in a) grau markierten Bereiches. Die Pfeile deuten auf zwei Schultern bei der Doppel Lage hin. Die Maßstabsskala des eingebetteten Lichtmikroskopbildes der Graphenflocke beträgt $5\text{ }\mu\text{m}$.

Die Änderungen der physikalischen Eigenschaften einer Graphen-Monolage zu einer Doppel Lage äußern sich in ihrem Ramanspektrum. Abbildung 4.2 zeigt ein typisches Beispiel für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben. Die Schichtdicke wird durch einen Vergleich mit der Literatur (Abb. 3.6) zugeordnet. Während die Intensität des 2D-Maximums im Falle einer Monolage mehr als doppelt so groß ist wie die des G-Maximum, ist die Intensität beider Ausschläge bei einer Doppel Lage fast identisch. Betrachtet man zudem das 2D-Maximum im Detail (Abb. 4.2b), so zeigt sich für die Monolage eine symmetrische Messkurve. Bei der Doppel Lage sind hingegen zwei Schultern (angedeutet durch die Pfeile) zu erkennen. Genau genommen setzt sich das 2D-Maximum aus vier Komponenten zusammen [Ferrari06], die hier allerdings nicht voll aufgelöst werden. Außerdem wird die Halbwertsbreite der Kurve größer, und der Maximalwert liegt bei einer größeren Ramanverschiebung. Die Entwicklung der Ramanspektren setzt sich für größere Schichtdicken fort (Abb. 4.3). Das Intensitätsverhältnis von 2D- zu G-Maximum kehrt sich um, und die Halbwertsbreite des 2D-Maximums steigt kontinuierlich. Für eine detaillierte Diskussion der Ramanspektren (mehrlagiger) Graphenproben sei auf [Ferrari06] verwiesen.

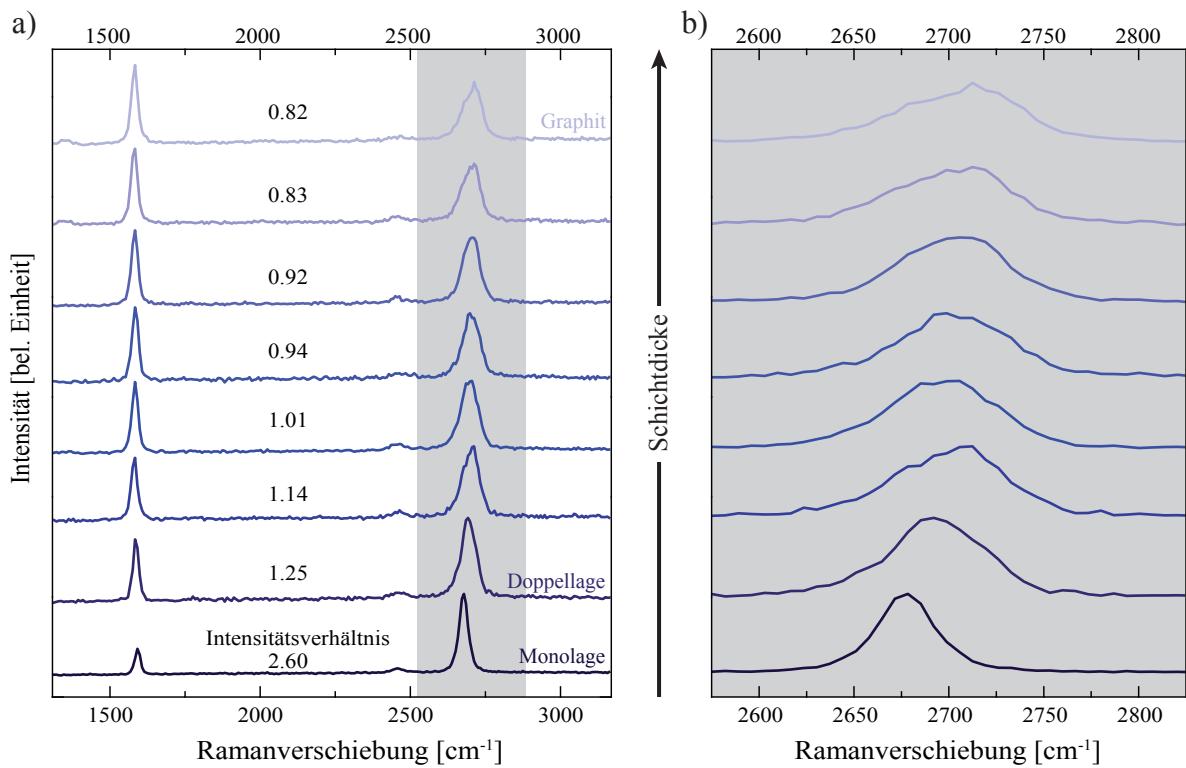


Abbildung 4.3.: a) Ramanspektren bei zunehmender Anzahl an Graphenlagen. b) Vergrößerung des in a) grau markierten Bereiches. Die Anregungswellenlänge beträgt 532 nm.

Die Ramanspektroskopie liefert zusammenfassend eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der Zahl der Graphenlagen. Dabei ändert sich primär nicht die Position der charakteristischen Merkmale des Spektrums. Vielmehr muss das Intensitätsverhältnis der Maxima sowie die genaue Form der Kurven betrachtet werden.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen, wird im folgenden Abschnitt die Ramanspektroskopie verwendet, um durch eine Kalibrierung die Anzahl der Graphenlagen anhand von Lichtmikroskopaufnahmen zu bestimmen.

4.1.2. Kontrastmethode

Graphen ist auf einem 300 nm dicken SiO₂/Si-Substrat im optischen Mikroskop sichtbar. Es gibt einen Kontrast zwischen dem Substrat und dem Graphen, da die vom Graphen reflektierte Intensität von der des Substrates abweicht. Im Folgenden wird zunächst abgeleitet, wie sich der Kontrast C in Abhängigkeit der Wellenlänge λ des eingestrahlten Lichtes und der Zahl der Graphenlagen N ändert. Anschließend wird gezeigt, dass dieser Zusammenhang auch bei Lichtmikroskopaufnahmen von Graphenflocken wieder zu finden ist.

Der Kontrast C ist wie folgt definiert [Blake07]:

$$C(\lambda) = \frac{I_S(\lambda) - I_G(\lambda)}{I_S(\lambda)} \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnet I_S die reflektierte Intensität des Substrates und I_G die reflektierte Intensität einer N -lagigen Graphenflocke auf dem Substrat. Führt man die Reflektivität des Substrates

$$R_S(\lambda) = \frac{I_S(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.2)$$

4. Experimentelle Ergebnisse

bzw. die der (mehrlagigen) Graphenschicht

$$R_G(\lambda) = \frac{I_G(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (4.3)$$

mit der eingestrahlten Intensität I_0 ein, so folgt aus Gleichung 4.1

$$C(\lambda) = \frac{R_S(\lambda) - R_G(\lambda)}{R_S(\lambda)} = 1 - \frac{R_G(\lambda)}{R_S(\lambda)}. \quad (4.4)$$

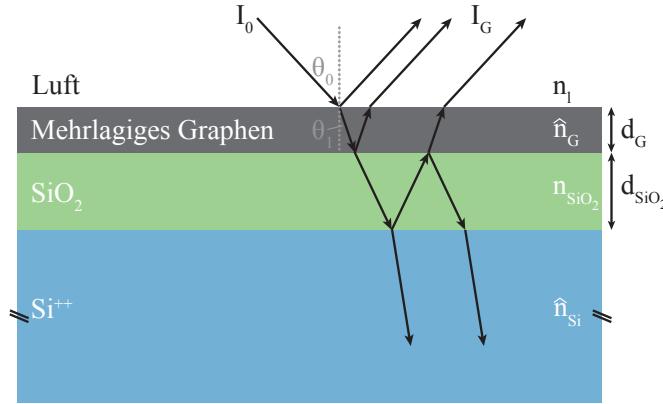


Abbildung 4.4.: Strahlengang des eingestrahlten Lichtes der Intensität I_0 bei dem Vier-Schicht-System: Luft/Graphen/SiO₂/Si. Der Brechungsindex jeder Schicht unterscheidet sich, so dass es an jeder Grenzfläche zur Teilreflexion- und transmission kommt. Für die reflektierte Lichtintensität I_G müssen alle Teilstrahlen, die das System wieder verlassen, aufsummiert werden.

Die Reflektivität des Graphens $R_G(\lambda)$ auf SiO₂/Si lässt sich unter Beachtung der Probengeometrie und des Strahlengangs berechnen (Abb. 4.4). An jeder Grenzfläche wird das eingestrahlte Licht, abhängig vom Brechungsindex der Schichten, teilreflexiert bzw. -transmittiert. Innerhalb einer Schicht kommt es zu Phasenverschiebung und Dämpfung, was durch einen komplexen Brechungsindex berücksichtigt ist. Zur Bestimmung der Reflektivität $R_G(\lambda)$ müssen alle Teilstrahlen, die das Schichtsystem wieder verlassen, aufsummiert werden. Aufgrund der Phasenverschiebung gibt es dabei konstruktive und destruktive Interferenz für verschiedene Wellenlängen. Daher ist das Reflexionsspektrum charakteristisch für das Schichtsystem und insbesondere die Zahl der Graphenlagen N . Es kann gezeigt werden, dass für die Reflektivität eines Systems bestehend aus vier Schichten

$$R_G(\lambda) = \left| \frac{r_1 + r_2 e^{-2i(\delta_G + \delta_{SiO_2})} + r_1 r_2 r_3 e^{-2i\delta_{SiO_2}}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\delta_G} + r_1 r_3 e^{-2i(\delta_G + \delta_{SiO_2})} + r_2 r_3 e^{-2i\delta_{SiO_2}}} \right|^2 \quad (4.5)$$

gilt [Ni07]. Hier sind

$$r_1 = \frac{n_l - \hat{n}_G}{n_l + \hat{n}_G}, \quad (4.6)$$

$$r_2 = \frac{\hat{n}_G - n_{SiO_2}}{\hat{n}_G + n_{SiO_2}} \text{ und} \quad (4.7)$$

$$r_3 = \frac{n_{SiO_2} - \hat{n}_{Si}}{n_{SiO_2} + \hat{n}_{Si}} \quad (4.8)$$

die Reflexionskoeffizienten für die verschiedenen Grenzschichten. Der Weg, den das Licht innerhalb der Graphen- bzw. SiO₂-Schicht zurücklegen muss, impliziert eine Phasenverschiebung

$$\delta_G = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_G d_G \cos(\Theta_0) \text{ bzw.} \quad (4.9)$$

$$\delta_{SiO_2} = \frac{2\pi}{\lambda} n_{SiO_2} d_{SiO_2} \cos(\Theta_1). \quad (4.10)$$

Dabei bezeichnet $n_l = 1.0003$ [Lide09] den Brechungsindex von Luft und $\hat{n}_G = 2 - 1.1i$ [Ni07] den komplexen Brechungsindex von (mehrlagigem) Graphen. Der Brechungsindex von Si und SiO_2 ist wellenlängenabhängig⁸. Für $\lambda=600\text{ nm}$ ist $\hat{n}_{Si} \approx 3.95 - 0.003i$ [Aspnes83] und $n_{SiO_2} \approx 1.458$ [Bass09]. Die Schichtdicke des Dielektrikums d_{SiO_2} beträgt 300 nm.

Betrachtet man nun N Lagen Graphen, so ist

$$d_G = N \cdot 3.354 \text{ Å} \quad (4.11)$$

die Dicke der obersten Schicht in Abbildung 4.4 [Lide09]. Mit der Schichtdicke variiert somit zum einen die Phasenverschiebung (Gl. 4.9). Zum anderen wird die Intensität des eingestrahlten Lichtes aufgrund des längeren Weges innerhalb dieser Schicht stärker gedämpft. Insgesamt ändert sich so das Reflexionsspektrum des Vier-Schicht-Systems bei unterschiedlicher Anzahl von Graphenlagen. Die Reflektivität des Substrates $R_S(\lambda)$ erhält man für $N = 0$. Mit Gleichung 4.4 kann nun der Kontrast zwischen Substrat und (mehrlagigem) Graphen berechnet werden. Dieser ist in Abbildung 4.5 in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und der Zahl an Graphenlagen N für einen Einfallswinkel $\Theta_0 = \Theta_1 = 0^\circ$ dargestellt.

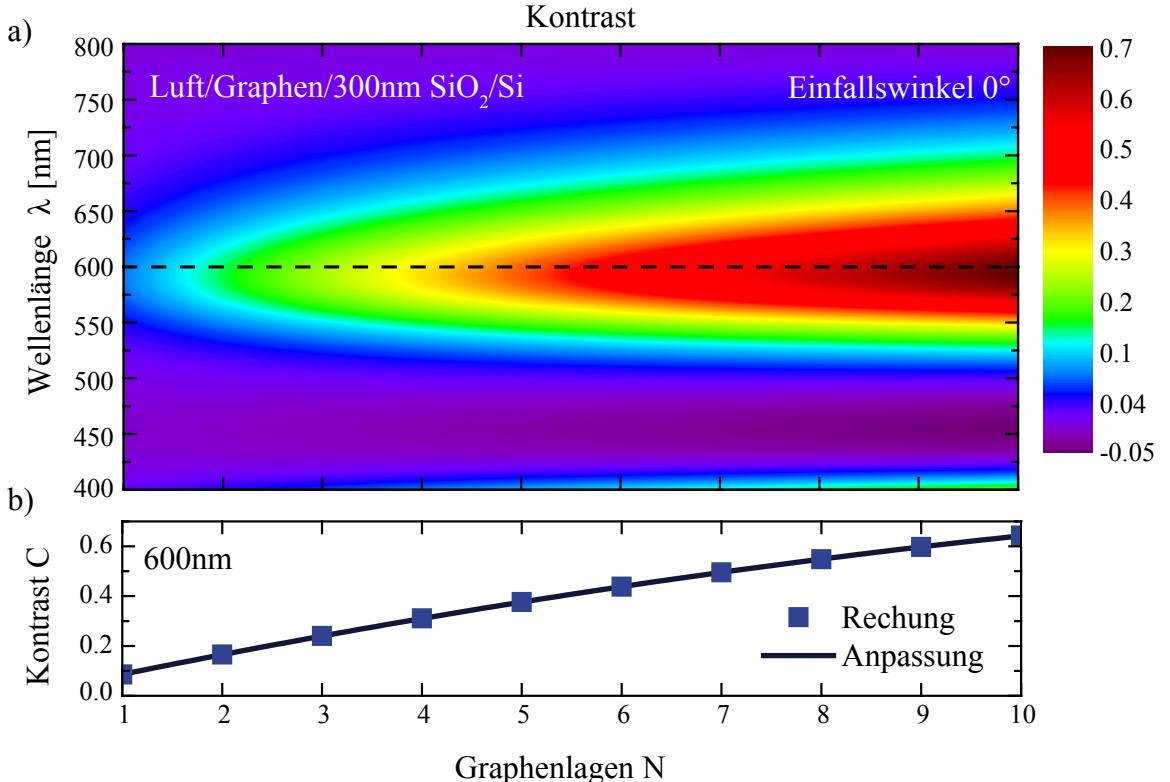


Abbildung 4.5.: a) Kontrast C zwischen Graphen auf 300 nm SiO_2/Si und dem Substrat in Abhängigkeit der Wellenlänge λ des einfallenden Lichtes und der Anzahl der Graphenlagen N , gerechnet nach Gleichungen 4.4 und 4.5. b) Berechneter Kontrast bei $\lambda = 600\text{ nm}$ (gestrichelte Linie in a)) als Funktion der Lagenanzahl sowie Anpassung der Kurve durch ein Polynom 2ter Ordnung (Gl. 4.12).

⁸Siehe Abbildung A.2 im Anhang auf Seite 98

4. Experimentelle Ergebnisse

Der Kontrast zwischen Substrat und (mehrlagigem) Graphen ist für gelb-rotes Licht (550 - 650 nm) am größten (Abb. 4.5a). In diesem Wellenlängenbereich ist die Reflektivität des Substrates aufgrund von Interferenzeffekten sehr klein (≈ 0.1) und daher auf Änderungen durch die hinzukommende Graphenschicht sehr sensitiv. Bereits die Dämpfung durch eine Monolage Graphen führt zu einem sichtbaren Kontrast zwischen Substrat und Graphen. Bei mehreren Graphenlagen wird der Kontrast umso größer (Abb. 4.5b). Im übrigen Wellenlängenbereich ist die Reflektivität des Substrates deutlich höher. Daher ist die relative Änderung aufgrund der N -lagigen Graphenschicht deutlich kleiner. Der Ausdruck für den Zusammenhang zwischen dem Kontrast und der Schichtdicke ist zwar nach Gleichungen 4.4 und 4.5 bekannt, allerdings relativ kompliziert. Es zeigt sich, dass eine einfache polynomische Anpassung 2ter Ordnung bereits geeignete Ergebnisse liefert. Im Falle von $\lambda = 600 \text{ nm}$ (Abb. 4.5b) ergibt sich

$$C(\lambda = 600 \text{ nm}) = 0.0028 + 0.0855 \cdot N - 0.0022 \cdot N^2. \quad (4.12)$$

Die Bestimmung der Anzahl an Graphenlagen mittels wellenlängenabhängiger Kontrastspektroskopie wird von Ni et al. [Ni07] gezeigt, ist aber mit großem experimentellem Aufwand verbunden. Es zeigt sich, dass aufgrund des hier abgeleiteten Zusammenhangs zwischen dem Kontrast und der Schichtdicke bereits Lichtmikroskopaufnahmen genügen, um die Anzahl der Graphenlagen zu bestimmen.

Problematisch ist allerdings, dass bei der Mikroskopie eine Weißlichtquelle unbekannter spektraler Intensitätsverteilung verwendet wird. Zudem fällt das Licht aufgrund der Numerischen Apertur des verwendeten Objektives nicht, wie bisher angenommen, senkrecht auf die Oberfläche, so dass über einen gewissen Winkelbereich mit einem unbekannten Strahlprofil integriert werden müsste. Außerdem liegen die aufgezeichneten Lichtmikroskopaufnahmen nur in einem geräteabhängigen RGB-Farbcodewort vor und nicht in einem wellenlängenaufgelösten Spektrum.

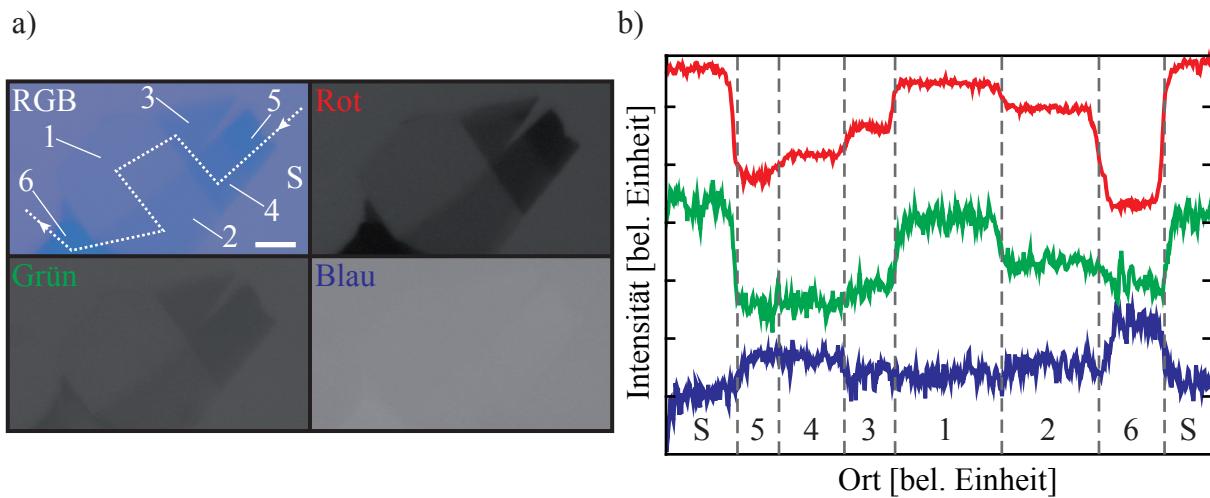


Abbildung 4.6.: a) Lichtmikroskopaufnahme einer Graphenflocke mit unterschiedlich dicken Bereichen als RGB-Farbbild sowie die einzelnen Farbkanäle. Die Zahlen geben die Anzahl der Graphenlagen in diesem Bereich an und werden mit der Ramanspektroskopie bestimmt. „S“ steht für Substrat. Die Maßstabsskala beträgt $5 \mu\text{m}$. b) Profil für die verschiedenen Farbkanäle entlang der gestrichelten Linie in a.).

Betrachtet man die Lichtmikroskopaufnahme einer Graphenflocke mit unterschiedlich dicken Bereichen als RGB-Farbbild sowie die einzelnen Farbkanäle separat, ergeben sich deutliche Unterschiede im Kontrast (Abb. 4.6). Die Anzahl der Graphenlagen ist durch die Zahlen angegeben und wird durch die Ramanspektroskopie (Abschn. 4.1.1) bestimmt.

Der Kontrastunterschied zwischen den einzelnen Graphenschichten ist konsistent mit der vorherigen Rechnung (Abb. 4.5). Der rote Kanal entspricht dem Wellenlängenbereich $\approx 600 - 800$ nm und zeigt den deutlichsten Kontrastunterschied mit zunehmender Lagenanzahl. Im grünen Kanal (480 – 550 nm) sind die verschiedenen Bereiche noch eben trennbar, während im Blau-Kanal (400 – 480 nm) kaum ein Kontrastunterschied sichtbar ist. Diese Beobachtung kann durch die Profile für die verschiedenen Farbkanäle entlang der gestrichelten Linie in Abbildung 4.6a) bestätigt werden (Abb. 4.6b). Während die unterschiedlichen Graphenlagen im roten Kanal gut zu unterscheiden sind, wird dies beim grünen Kanal beispielsweise für 3 - 5 Lagen deutlich schwieriger. Im blauen Kanal nimmt die Intensität mit zunehmender Schichtdicke im Vergleich zum Substrat zu. Dies führt zu einem negativen Kontrast, wie es auch von der Rechnung vorhergesagt wird (Abb. 4.5). Aus den Lichtmikroskopaufnahmen lassen sich die RGB-Werte des Substrates und des (mehrlagigen) Graphens ermitteln. Liegt das Bild im 32-Bit Modus vor, so können diese ganzzahlige Werte von 0 bis 255 annehmen, wobei bei 255 die Farbe voll vertreten ist und bei 0 überhaupt nicht vorkommt. Im Folgenden wird die Rotwertdifferenz

$$\Delta r = r_S - r_G, \quad (4.13)$$

sowie die Farbdifferenz

$$\Delta F = \sqrt{(r_S - r_G)^2 + (g_S - g_G)^2 + (b_S - b_G)^2}, \quad (4.14)$$

welche die Informationen aller Farbkanäle beinhaltet, berechnet. Dabei bezeichnen r , g und b den Rot-, Grün- und Blau-Wert des Substrates bzw. des (mehrlagigen) Graphens. Konvertiert man das Bild in Graustufen, so lässt sich für Substrat und dem (mehrlagigen) Graphen ein Grauwert angeben und damit die Grauwertdifferenz

$$\Delta G_w = G_w^S - G_w^G \quad (4.15)$$

berechnen. Diese Werte werden für die verschiedenen Bereiche der Lichtmikroskopaufnahme (Abb. 4.6) ermittelt. Abbildung 4.7 zeigt die experimentell bestimmte Rotwertdifferenz Δr , die Grauwertdifferenz ΔG_w sowie die Farbdifferenz ΔF als Funktion der Anzahl von Graphenlagen N . Die Größen lassen sich gut durch ein Polynom 2ter Ordnung anpassen. Im Einzelnen ergibt sich:

$$\Delta r = 1.50 + 5.48 \cdot N - 0.23 \cdot N^2, \quad (4.16)$$

$$\Delta G_w = 0.80 + 3.52 \cdot N - 0.25 \cdot N^2 \text{ und} \quad (4.17)$$

$$\Delta F = 1.51 + 6.51 \cdot N - 0.37 \cdot N^2. \quad (4.18)$$

Diese Größen verhalten sich mit zunehmender Schichtdicke offensichtlich ähnlich wie der zuvor rechnerisch abgeleitete Kontrast (Gl. 4.12).

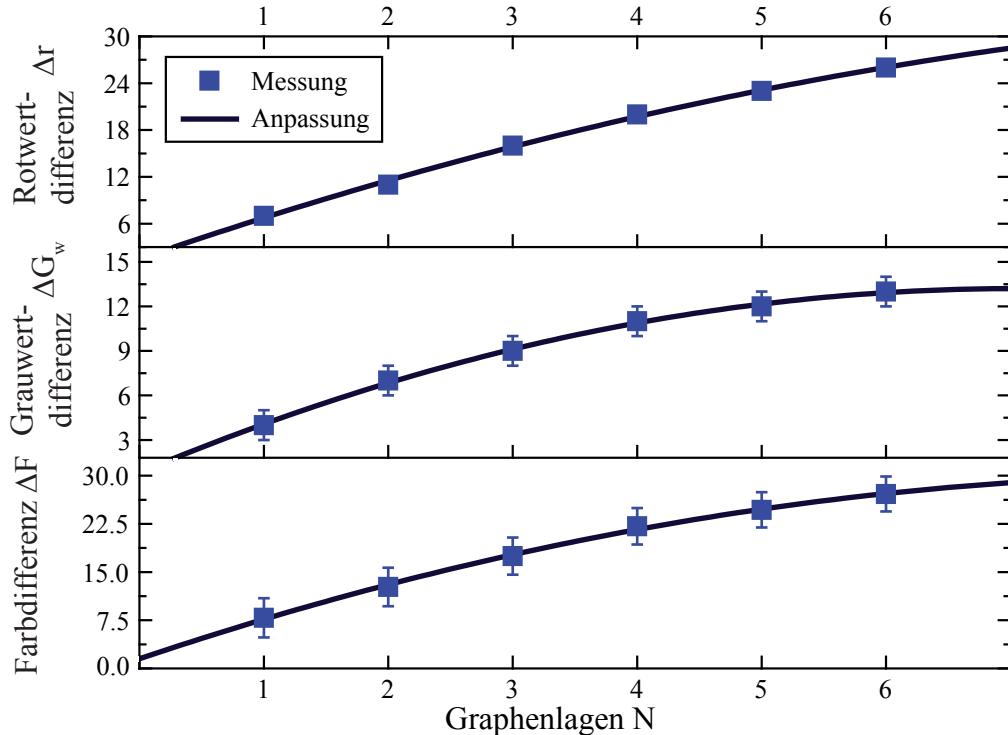


Abbildung 4.7.: Rotwertdifferenz Δr , Grauwertdifferenz ΔG_w sowie die Farbdifferenz ΔF zwischen Substrat und N-lagigem Graphen der Lichtmikroskopaufnahme in Abbildung 4.6 (Punkte). Außerdem Anpassung durch ein Polynom 2ter Ordnung (durchgezogene Linie).

Diese Methode ist daher geeignet, um mit einer einfachen lichtmikroskopischen Aufnahme einen Hinweis auf die Anzahl der Graphenlagen zu erhalten. Es zeigt sich, dass so Mono-, Doppel- und Dreifachlagen in einer beliebigen Aufnahme gut unterscheidbar sind. Ein Vergleich der Vorhersagen nach dieser Methode mit Ramanmessungen zur Bestimmung der Schichtdicke (Abschn. 4.1.1) zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Anzahl der Lagen bei größeren Schichtdicken lässt sich hingegen nur schwer angeben, da mit zunehmender Lagenanzahl die Unterschiede in den gemessenen Werten immer geringer werden. So steigt beispielsweise die Grauwertdifferenz bei mehr als vier Lagen nur jeweils um Eins, was im Bereich des Messfehlers liegt.

Abschließend sei erwähnt, dass die hier ermittelten Ergebnisse nur gelten, wenn die Beleuchtung der Probe und die Kameraeinstellungen zur Aufnahme der Bilder unverändert bleiben. Die Methode ist aber nach erfolgter Kalibrierung auf andere Mikroskope übertragbar.

4.1.3. Zusammenfassung

Nach der Probenherstellung (Abschn. 3.2) findet man Graphen, zweilagiges Graphen, mehrlagiges Graphen bis hin zu Graphit auf dem Substrat. Eine Vorauswahl geeigneter Flocken für die Weiterverarbeitung geschieht am Lichtmikroskop. Dünnlagige Graphitkristalle vermitteln einen transparent wirkenden violetten Farbeindruck. Mithilfe einer Aufnahme des Lichtmikroskopbildes kann die Schichtdicke dieser Flocke bestimmt werden. Grundlage hierfür ist der Kontrast zwischen Substrat und dem (mehrlagigen) Graphen. Das Reflexionsspektrum eines mehrlagigen Graphenkristalls variiert minimal mit steigender Schichtdicke, insbesondere, da der Weg für das Licht in dieser Schicht länger und somit die Intensität stärker gedämpft wird. Dies führt dazu, dass sich der Kontrast

mit der Anzahl der Graphenlagen ändert. Daher ist die Bestimmung des Kontrastes anhand lichtmikroskopischer Aufnahmen von (mehrlagigen) Graphenflocken eine geeignete Methode, um die Lagenanzahl zu ermitteln.

Eine weitere Methode stellt die Ramanspektroskopie dar. Aufgrund der mit der Schichtdicke variierenden physikalischen Eigenschaften der Kristalle ändert sich das Ramanspektrum. Dabei bleiben die drei charakteristischen Merkmale von Graphit erhalten, allerdings ändert sich die Linienform der Messkurven. Insbesondere das 2D-Maximum bei einer Ramanverschiebung von etwa 2700 cm^{-1} liefert einen Hinweis auf die Anzahl der Graphenlagen. Während die Kurve im Falle einer Monolage symmetrisch ist, wird sie mit steigender Lagenanzahl zunehmend asymmetrischer und die Halbwertsbreite nimmt zu. Ein weiteres Kriterium ist das Intensitätsverhältnis des 2D- zum G-Maximum. Die G-Linie, die bei einer Ramanverschiebung von ca. 1580 cm^{-1} liegt, ist bei einer Monolage nur etwa 1/3 so intensiv wie das 2D-Maximum. Während bei einer Doppellage die 2D-Linie noch minimal stärker ausgeprägt ist, kehrt sich das Intensitätsverhältnis für zunehmende Schichtdicken zugunsten des G-Maximums um.

4.2. Elektrische Charakterisierung von Graphen

Nachdem mittels der zuvor erläuterten Methoden geeignete dünne Graphenkristalle identifiziert werden können, werden im folgenden Abschnitt einige elektrische Eigenschaften dieser Schichten erläutert. Dazu müssen die teilweise nur einige μm großen Graphenflocken elektrisch kontaktiert werden. Hierzu wird eine Methode, basierend auf der Elektronenstrahllithographie, präsentiert. An den so strukturierten Graphenproben werden Feldeffekt- und Hallmessungen durchgeführt und einige charakteristische Transportgrößen bestimmt. Abschließend wird gezeigt, wie die Qualität der Graphenkristalle und damit die elektrischen Transporteigenschaften verbessert werden können.

4.2.1. Probenpräparation

Die Standardmethode zur Kontaktierung von Graphen ist die Elektronenstrahllithographie (kurz EBL, Abschn. 3.1.2). Da die Graphenflocken teilweise nur einige μm groß sind, besteht die Herausforderung darin, die zu schreibende Struktur auf einem etwa $4 \times 4 \text{ mm}^2$ großen Substrat exakt zu positionieren. Im Folgenden wird erläutert, wie der Vorgang mit dem hier verwendeten System⁹ realisiert wird. Die genauen Prozessparameter befinden sich im Anhang auf Seite 98.

Zunächst wird Graphen mit der Exfoliationsmethode, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, auf einem SiO_2/Si -Substrat abgeschieden. Dabei findet man ein-, aber auch mehrlagiges Graphen auf dem Substrat. Geeignete Graphenflocken zur weiteren elektrischen Charakterisierung werden mit der Raman-Spektroskopie (Abschn. 4.1.1) bzw. der Kontrastmethode (Abschn. 4.1.2) identifiziert.

Die Strukturierung der Probe ist ein zweiteiliger Prozess. Zunächst muss die Position der Graphenflocke auf dem Substrat eindeutig festgelegt werden. Dazu wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) verwendet. Im zweiten Schritt wird dann der elektronenstrahlsensitive Lack aufgeschleudert und an den zuvor festgelegten Bereichen belichtet. Ein Beispiel ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Im Folgenden wird der Prozess näher beschrieben.

Zur Positionierung der zu schreibenden Struktur auf der Probe wird das Gitter aus Goldmarken, welches zuvor mittels Photolithographie auf das Substrat aufgebracht wurde (Abschn. 3.2), benötigt. In dem ersten Schritt wird die Probe auf den Probentisch des REMs geklebt. Die Steuereinheit des Probentisches liefert x- und y-Koordinaten der aktuellen Position. Dann werden im REM zwei eindeutige Marken am Rand des Substrates angefahren und die Koordinaten des Probentisches dieser Punkte bestimmt. Die Marken spannen ein Relativkoordinatensystem für die Probe auf, wodurch alle Punkte des Substrates relativ zu diesen Ursprungskoordinaten eindeutig festgelegt sind. Zur Kalibrierung des Schreibfeldes für den Belichtungsvorgang der EBL werden die Relativkoordinaten von vier Goldmarken um die Graphenflocke herum benötigt (weiß umrandet in Abb. 4.8a). Um die Position und Rotation der Goldstruktur innerhalb des Schreibfeldes festzulegen, werden zudem die Relativkoordinaten zweier gegenüberliegender Punkte der Graphenflocke benötigt (weiße Punkte in dem eingebetteten Bild in Abb. 4.8a). Bei der Bestimmung dieser Koordinaten ist darauf zu achten, dass das Graphen nicht vollständig dem Elektronenstrahl ausgesetzt wird, da dies zur Zerstörung der kristallographischen Ordnung führen würde [Teweldebrhan09]. Das Graphen wird daher vorsichtig aus den zwei Richtungen angesteuert, bis der Rand der Flocke im Elektronenstrahlbild des REMs sichtbar wird.

⁹FEI REM Inspect F mit Lithographiesystem von Xenos.

4. Experimentelle Ergebnisse

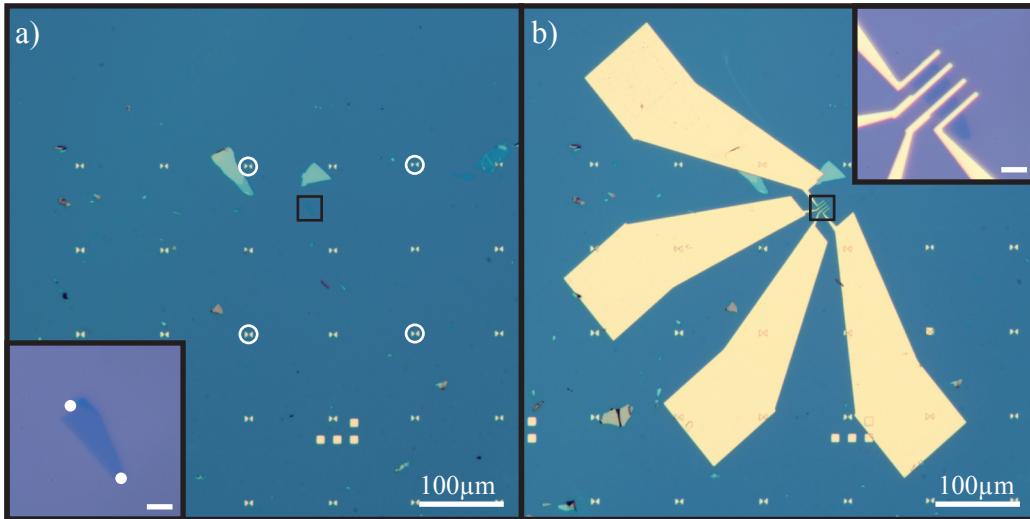


Abbildung 4.8.: a) Lichtmikroskopaufnahme einer mit Goldmarken vorstrukturierten Probe mit Graphen auf der Oberfläche. Die mittels EBL zu kontaktierende Graphenflocke ist durch das kleine Quadrat markiert und in dem eingebetteten Bild vergrößert dargestellt (Maßstabsskala 5 µm). Zur Kalibrierung des Schreibfeldes und zur Positionierung der zu schreibenden Struktur bei der EBL müssen die Positionen der weiß markierten Stellen relativ zu einem Ursprung am Rand der Probe bestimmt werden. b) Lichtmikroskopaufnahme des gleichen Probenbereiches nach der EBL. Die Goldstruktur kontaktiert das Graphen an vier Stellen. Eingebettetes Bild: Vergrößerung der Goldfinger auf der Graphenflocke aus a) (Maßstabsskala 5 µm).

Nach der Bestimmung der Relativkoordinaten wird die Probe aus dem REM ausgebaut und belackt. Für den Belichtungsvorgang wird die Probe dann wieder in das REM eingesetzt. Die zuvor als Ursprung gekennzeichnete Marke am Rand der Probe muss unter dem Lack mit dem Elektronenstrahlbild wieder gefunden werden. Die zweite zuvor bestimmte Ursprungskoordinate wird benötigt, um eine eventuelle Rotation der Probe nach dem erneuten Einbauen auszugleichen. Durch diese beiden Marken ist das zuvor bestimmte Relativkoordinatensystem wieder eindeutig festgelegt und somit die Position und Orientierung der Graphenflocke auf dem Substrat bekannt. Nun kann der Belichtungsvorgang gestartet werden. Dabei werden nur die durch die gewünschte Struktur vorgegebenen Bereiche von dem Elektronenstrahl abgerastert und der Lack an diesen Stellen belichtet. Anschließend wird der Lack entwickelt und 5 nm Titan sowie 100 nm Gold aufgedampft. Durch den sog. Lift-Off wird das überflüssige Metall zusammen mit dem restlichen Lack entfernt. Es bleibt nur die gewünschte Struktur auf dem Substrat zurück (Abb. 4.8b). Diese besteht hier im Wesentlichen aus $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Kontaktflächen zum Bonden (Abschn. 3.5) und davon abgehend immer kleiner werdende Zuleitungen zu den nur noch etwa $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen Goldfingern, die auf dem Graphen liegen. Im Folgenden werden einige elektrische Transporteigenschaften der so kontaktierten Graphenflocken diskutiert.

4.2.2. Feldeffekt- & Hall-Messungen

An der in Abbildung 4.9 dargestellten Graphen-Monolage, welche mittels Elektronenstrahllithographie in einer sog. Hallbar-Geometrie (Abschn. 3.5) kontaktiert ist, werden im Folgenden zwei verschiedene Messungen bei 4.2 K diskutiert. Es wird insbesondere gezeigt, wie sich Verunreinigungen auf die Transporteigenschaften von Graphen auswirken. Zum einen wird der elektrische Feldeffekt, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, gemessen. Dazu wird der Vier-Punkt-Widerstand R_{xx} der Struktur in Abhängigkeit der Gatespannung V_G , die zwischen dem entartet dotierten Silizium-Substrat und einem Kontakt auf dem Graphen angelegt wird, aufgezeichnet. Dabei wird ein Source-Drain-Strom von $I_{SD} = 10 \mu\text{A}$ verwendet und die Gatespannung V_G von 30 V bis 115 V in 0.25 V-Schritten durchgefahren. Zum anderen kann aus der Messung des Halleffektes die Ladungsträgerdichte n der Graphenflocke bestimmt werden. Dazu befindet sich die Probe in einem senkrecht zur Graphenschicht ausgerichteten Magnetfeld B . Dieses wird hier von -0.5 T bis 0.5 T in 0.1 T-Schritten variiert. Gleichzeitig wird ein Strom I_{SD} durch den leitfähigen Kanal aus Graphen getrieben, welcher hier von -10 μA bis 10 μA in 1 μA -Schritten verändert wird. Aufgrund der Lorentzkraft werden die Ladungsträger in der Graphenschicht abgelenkt, so dass sich neben der Längsspannung V_{xx} , aus welcher wiederum der Vier-Punkt-Widerstand R_{xx} bestimmt werden kann, eine Querspannung

$$V_{xy} = A_H I_{SD} B \quad (4.19)$$

ausbildet (Abb. 3.8b). Dabei ist die Hallkonstante A_H bei reiner Loch- (+) bzw. Elektronen- (-) Leitung durch

$$A_H = \pm \frac{1}{n e} \quad (4.20)$$

gegeben [Kittel05]. Hier bezeichnet n die zweidimensionale Ladungsträgerdichte. Demnach kommt es zu einem Vorzeichenwechsel beim Halleffekt, wenn sich die Polarität der Ladungsträger ändert. Außerdem divergiert diese Größe bei verschwindender Ladungsträgerdichte. Das Vorzeichen der Ladungsträgerdichte ist im Falle von Graphen wegen $|\text{Elektronendichte}(V_G)| = |\text{Lochdichte}(-V_G)|$ (Gl. 2.10 und 2.11) Konvention. Hier wird die Ladungsträgerdichte bei Lochleitung negativ und die bei Elektronenleitung positiv angenommen.

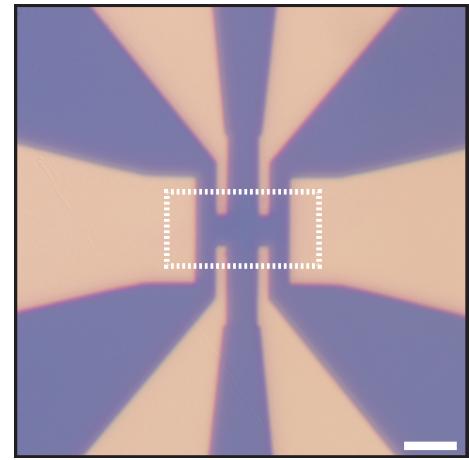


Abbildung 4.9.: Lichtmikroskopaufnahme einer in Hallbar-Geometrie kontaktierten Monolage Graphen (markiert durch den gestrichelten Bereich). Die Maßstabsskala beträgt 5 μm .

4. Experimentelle Ergebnisse

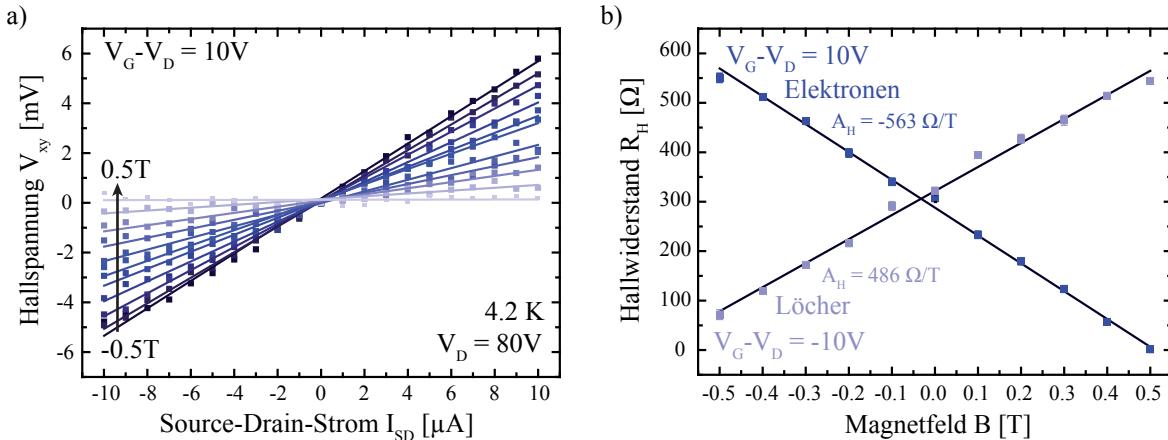


Abbildung 4.10.: a) Hallspannung V_{xy} , aufgetragen über den Source-Drain-Strom I_{SD} für Magnetfelder B von -0.5 T bis 0.5 T in 0.1 T -Schritten gemessen (Punkte) an einer Monolage Graphen (Abb. 4.9) sowie Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien) zu den verschiedenen Magnetfeldern. b) Hallwiderstand R_H (Punkte) als Funktion des Magnetfeldes für $V_G - V_D = -10\text{ V}$ (Lochleitung) bzw. 10 V (Elektronenleitung). R_H entspricht der Steigung der Geraden aus a). Die Steigung der Ausgleichsgeraden (durchgezogene Linien) liefert die Hallkonstante A_H (Gl. 4.20). Sie unterscheidet sich für Elektronen und Löcher im Vorzeichen.

Zur Bestimmung der Hallkonstanten (Gl. 4.20) wird die Querspannung V_{xy} über den Source-Drain-Strom I_{SD} für alle Magnetfelder aufgetragen und linear angepasst. Ein Beispiel bei einer Gatespannung von $V_G - V_D = 10\text{ V}$ zeigt Abbildung 4.13a). Dabei bezeichnet $V_D = 80\text{ V}$ die Gatespannung, für die der Widerstand des Graphen-Bauteils maximal wird. Diese Stelle wird als Dirac-Punkt bezeichnet (Abschn. 2.1). Die Steigung der Ausgleichsgeraden liefert den Hallwiderstand $R_H = V_{xy}/I_{SD}$, der dann in Abhängigkeit vom Magnetfeld dargestellt wird (Abb. 4.13b). Die Messpunkte werden linear angepasst und die Steigung liefert nach Gleichung 4.19 die Hallkonstante A_H . Der y-Achsenabschnitt wird dabei verworfen, da insbesondere aufgrund der nicht perfekten Geometrie der Goldstruktur auch immer Anteile der Längsspannung bei der Querspannung mit gemessen werden. Zudem ist in Abbildung 4.10b) zu erkennen, dass das Vorzeichen der Hallkonstanten bei dem hier gezeigten Beispiel für $V_G - V_D = -10\text{ V}$ negativ wird. Es kommt zu einem Wechsel der Polarität der Ladungsträger. Mit Gleichung 4.20 kann nun die Ladungsträgerdichte n bestimmt werden. Abbildung 4.11 zeigt den Schichtwiderstand ρ und die so bestimmte Ladungsträgerdichte n in Abhängigkeit der Gatespannung V_G .

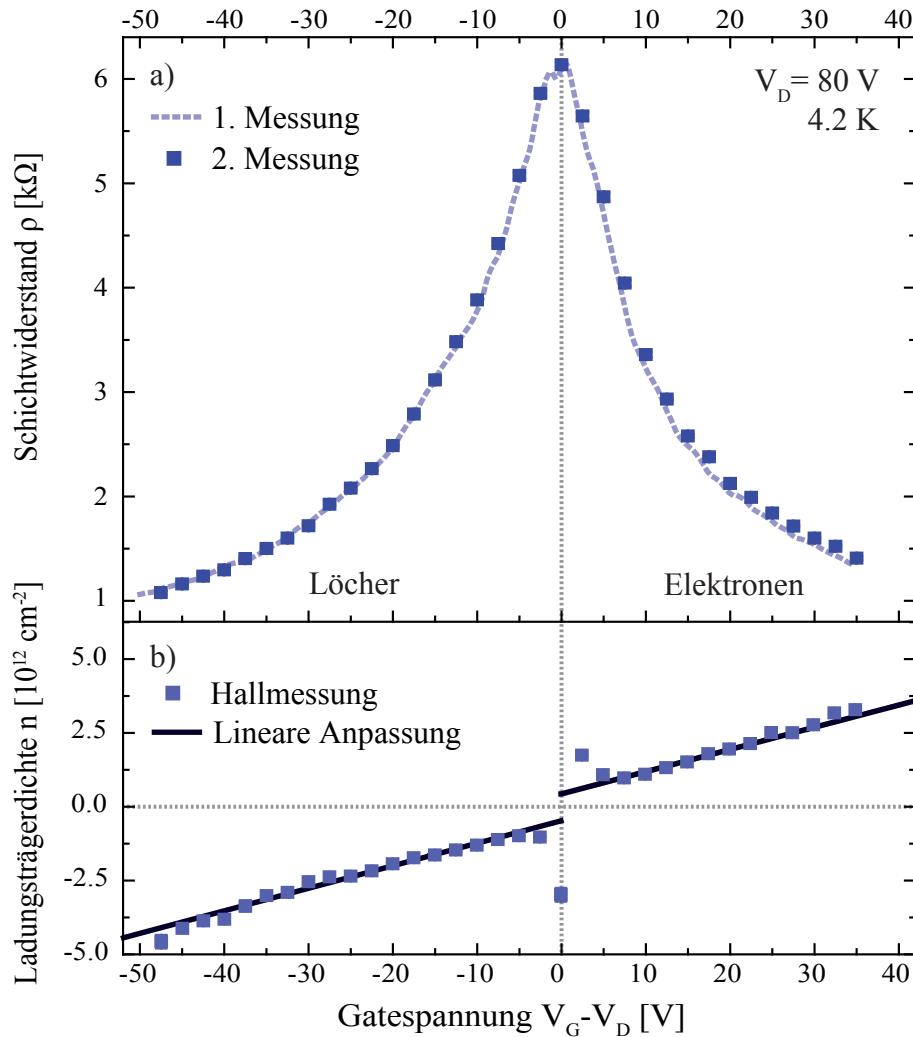


Abbildung 4.11.: a) Schichtwiderstand $\rho = R_{xx} \cdot b/l$ des Graphenbauteiles aus Abbildung 4.9 in Abhängigkeit der Gatespannung V_G . Das Aspektverhältnis der Graphenflocke ist $b/l = 7\text{ }\mu\text{m}/3\text{ }\mu\text{m}$. Bei einer Gatespannung von $V_D = 80\text{ V}$ wird der Widerstand maximal. Diese Stelle wird als Dirac-Punkt bezeichnet. b) Durch den Halleffekt bestimmte Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Gatespannung V_G (Punkte) sowie separate Ausgleichsgeraden für den Loch- und Elektronenbereich (durchgezogene Linien).

Der Schichtwiderstand ρ in Abhängigkeit der Gatespannung V_G (Abb. 4.11a) folgt unmittelbar aus der Multiplikation des Vier-Punkt-Widerstandes R_{xx} mit dem Aspektverhältnis des Bauteiles, in diesem Fall $b/l = 7\text{ }\mu\text{m}/3\text{ }\mu\text{m}$ (Abb. 4.9). Die Schrittweite in der Gatespannung ist bei der zweiten Messung (Punkte) deutlich größer als bei der ersten Messung (gestrichelte Linie), da hier zur Messung des Halleffektes zusätzlich das Magnetfeld durchgefahren wird, was zu einer deutlichen Verlängerung der Messzeit führt. Dabei zeigt die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Gatespannung für beide Messungen ein sehr ähnliches Verhalten. Erst bei hohen Gatespannungen weichen die Werte der zweiten Messung leicht von den Daten der ersten Messung ab, was vermutlich auf eine leichte Erwärmung der Probe bei der zeitintensiven Hallmessung zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit des Schichtwiderstandes von der Gatespannung (Abb. 4.11a) stimmt qualitativ und quantitativ mit den Ergebnissen der Literatur überein (Abschn. 2.2). Am Dirac-Punkt ($V_G = V_D$) ist der Schichtwiderstand maximal und beträgt etwa 6 kΩ. Allerdings liegt der Dirac-Punkt bei einer sehr hohen Gatespannung von $V_D = 80\text{ V}$. Das Graphen ist daher stark mit Löchern (p-)dotiert, was im Folgenden auf gela-

4. Experimentelle Ergebnisse

dene Verunreinigungen zurückgeführt wird. Bei niedrigeren und höheren Gatespannungen steigt die Ladungsträgerdichte, und somit fällt der Schichtwiderstand wegen $\rho = 1/\sigma = 1/n e \mu$ (Gl. 2.13) monoton. Aus der Messung des Halleffektes lässt sich, wie oben gesehen, die Ladungsträgerdichte n bestimmen (Abb. 4.11b). Diese liegt im erwarteten Bereich von etwa $1 - 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ und ist minimal am Dirac-Punkt [Novoselov05]. Hier divergiert die Messkurve, da sich das Vorzeichen des Halleffektes ändert, was mit einem Übergang von Loch- zu Elektronenleitung verbunden ist (Gl. 4.20). Somit kann durch Anlegen einer Gatespannung die Polarität der Ladungsträger im Graphenkanal beeinflusst werden. Dies wird als ambipolarer Feldeffekt bezeichnet. Dabei liegt für $V_G < V_D$ Lochleitung und für $V_G > V_D$ Elektronenleitung vor.

Die lineare Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Gatespannung kann mit dem Kondensatormodell (Gl. 2.17) berechnet werden:

$$n = \alpha (V_G - V_D). \quad (4.21)$$

Dabei beträgt die Proportionalitätskonstante

$$\alpha = \frac{\epsilon \epsilon_{SiO_2}}{d e} \approx 7.18 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \quad (4.22)$$

bei einer Dicke der SiO_2 -Schicht von $d = 300 \text{ nm}$ und der entsprechenden Permittivität von $\epsilon_{SiO_2} = 3.9$ [Huff04].

Experimentell wird diese Größe durch eine lineare Anpassung der Ladungsträgerdichte, welche durch Messung des Halleffektes bestimmt wird, in Abhängigkeit der Gatespannung (Abb. 4.11b) ermittelt. Für die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt sich

$$\alpha_p = (7.6 \pm 0.3) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \quad (4.23)$$

bei Lochleitung und

$$\alpha_n = (7.5 \pm 0.5) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \quad (4.24)$$

bei Elektronenleitung. Diese Messgrößen werden gemittelt, so dass experimentell für die Proportionalitätskonstante

$$\alpha_{\text{exp}} = (7.55 \pm 0.4) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \quad (4.25)$$

gefunden wird. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem berechneten Wert (Gl. 4.22) überein. Dabei ist anzumerken, dass sowohl die Dicke des Dielektrikums als auch dessen Permittivität von den für die Rechnung verwendeten Werten leicht abweichen können.

Das Kondensatormodell (Gl. 4.21) sagt eine lineare Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Gatespannung über den gesamten Gatespannungsbereich vorher, was bei der Messung (Abb. 4.11b) offensichtlich nicht der Fall ist. Vielmehr zeigen die Extrapolationen der Messkurven für den Loch- bzw. Elektronenbereich am Dirac-Punkt einen Sprung. Dementsprechend verschwindet die Ladungsträgerdichte des Graphens am Dirac-Punkt nicht, was auf eine Verschmutzung der Graphenflocke mit geladenen Verunreinigungen hindeutet [Adam07]. Der Achsenabschnitt der beiden Ausgleichsgeraden wird gemittelt und liefert die Dichte der geladenen Verunreinigungen n_V :

$$n_V = (4.5 \pm 0.6) \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}. \quad (4.26)$$

Ein solcher Wert ist typisch für stark dotiertes Graphen [Tan07].

In Abbildung 4.12 wird die Ladungsträgerdichte, die aus der Messung des Halleffektes bestimmt wird (Abb. 4.11b), hier als n_H bezeichnet, mit der nach dem Kondensatormodell (Gl. 4.21) berechneten Ladungsträgerdichte n_C verglichen. Dabei wird in beiden Fällen die Ladungsträgerdichte aufgrund der geladenen Verunreinigungen n_V abgezogen, so dass nur die durch die Gatespannung induzierte Ladungsträgerdichte betrachtet wird.

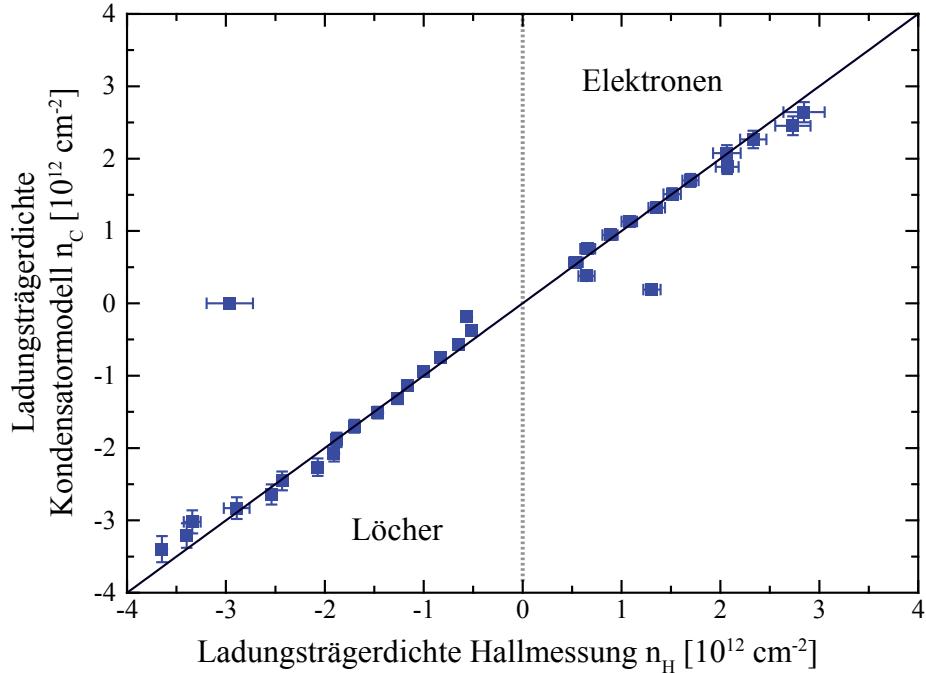


Abbildung 4.12.: Vergleich der Ladungsträgerdichten (Punkte), berechnet nach dem Kondensatormodell n_C (Gl. 4.21), mit der durch Hallmessungen bestimmten Ladungsträgerdichte n_H . Die durchgezogene Linie stellt die Identität dar.

Da die Messpunkte gut auf der Einheitslinie (durchgezogene Kurve) liegen (Abb. 4.12), stimmt die nach dem Kondensatormodell (Gl. 4.21) bestimmte Ladungsträgerdichte n_C gut mit der aus Hallmessungen ermittelten Ladungsträgerdichte n_H (Abb. 4.11b) überein. Nur am Dirac-Punkt bei $n_H = n_C = 0 \text{ cm}^{-2}$ weichen die Messwerte aufgrund der Polstelle der Hallkonstanten (Gl. 4.20) für verschwindende Ladungsträgerdichte deutlich von der Identität ab. Da beide Messmethoden im Rahmen der Messgenauigkeit offensichtlich die gleiche Ladungsträgerdichte liefern, wird im Folgenden die mittels des Kondensatormodells berechnete Ladungsträgerdichte n_C verwendet.

Nun kann die Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ der Graphenflocke, die Beweglichkeit μ sowie die bereits zuvor abgeleitete charakteristische Länge λ_{char} in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte n betrachtet werden (Abb. 4.13). Dabei gilt für die charakteristische Länge nach Gleichung 2.33 und 2.10:

$$\lambda_{char}(n) = \frac{\hbar \sqrt{\pi}}{4 e^2} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (4.27)$$

4. Experimentelle Ergebnisse

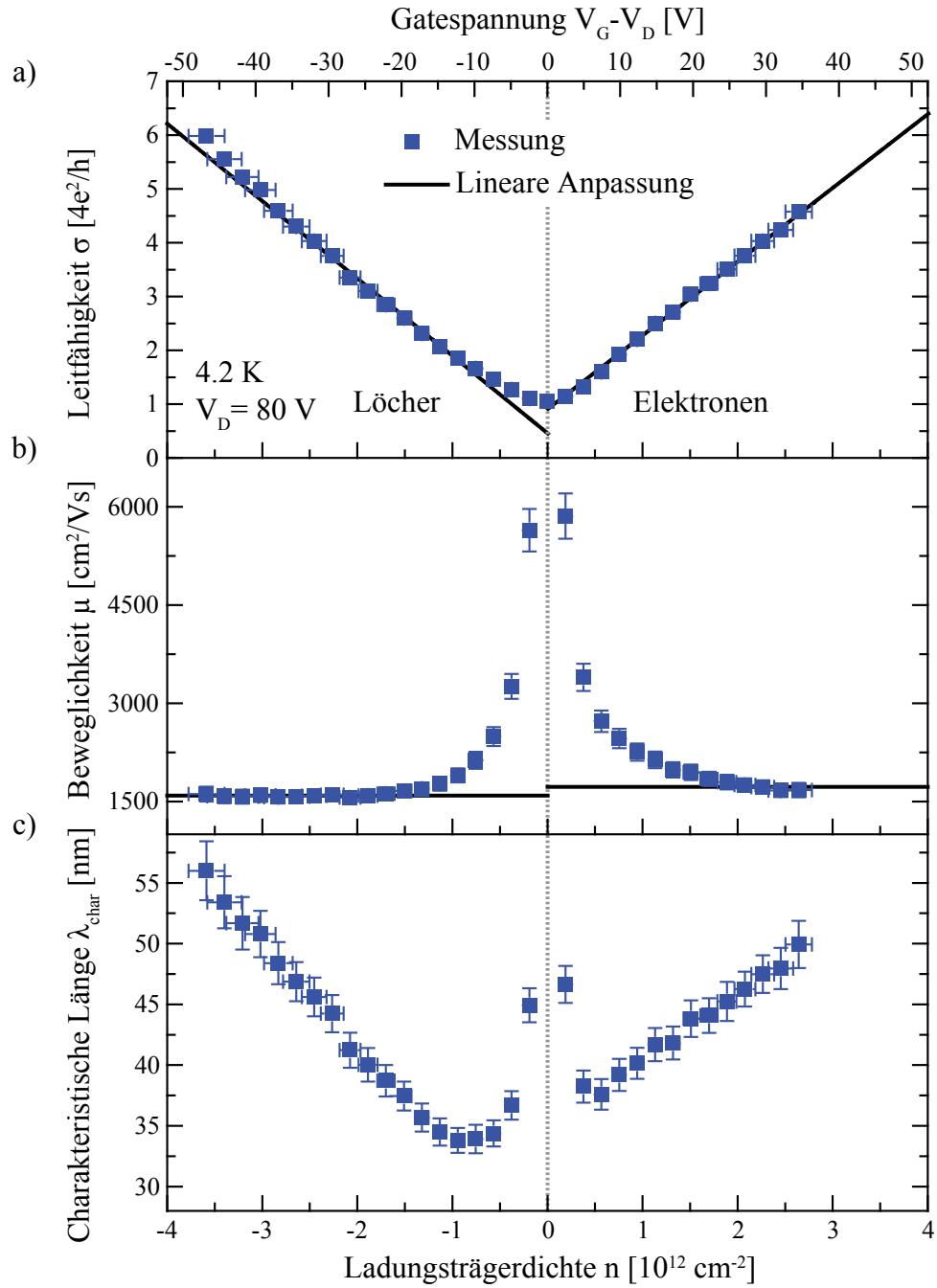


Abbildung 4.13.: a) Leitfähigkeit σ , b) Beweglichkeit μ und c) charakteristische Länge λ_{char} des Graphen-Bauteils aus Abbildung 4.9 in Abhängigkeit der Gatespannung V_G bzw. der Ladungsträgerdichte n , die mit dem Kondensatormodell (Gl. 2.17) berechnet wird.

Die Leitfähigkeit σ (Abb. 4.13a) skaliert im Loch- bzw. Elektronenbereich, also für $V_G < V_D$ bzw. $V_G > V_D$, bei $|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ nahezu linear mit der Ladungsträgerdichte n bzw. der Gatespannung V_G . Im Dirac-Punkt wird der erwartete Wert von $\sigma_{min} = \frac{4e^2}{h}$ beobachtet (Abschn. 2.2). Die leichte Asymmetrie der Messkurve lässt sich auf den Einfluss der Ti/Au-Kontakte zurückführen. Bei den Kontakten ist die Fermienergie des Graphens gepinnt und somit die Ladungsträgerdichte und -sorte fest. Je nach Polarität der Ladungsträger des übrigen Bereiches ergibt sich dort ein n-p-, p-p- oder ein n-n-Übergang mit unterschiedlichen elektrischen Transporteigenschaften [Huard08]. Dieses Problem ist besonders signifikant bei Kontakten, die über den gesamten Strom führenden Bereich ver-

laufen (sog. invasive Kontakte). Sie sorgen für inhomogene Bereiche, die sich einige μm über die Graphenflocke erstrecken können [Blake09].

Die Beweglichkeit der Ladungsträger (Abb. 4.13b)

$$\mu = \frac{\sigma}{n e} \quad (4.28)$$

zeigt die erwartete Polstelle am Dirac-Punkt ($n = 0 \text{ cm}^{-2}$). Bei einer geringen Ladungsträgerdichte von $|n| \approx 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ist die Beweglichkeit der Löcher

$$\mu_p(|n| \approx 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}) \approx 5643 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (4.29)$$

und die der Elektronen

$$\mu_n(|n| \approx 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}) \approx 5858 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}. \quad (4.30)$$

Bei einer hohen Ladungsträgerdichte ($|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) abseits des Dirac-Punktes, nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger einen konstanten Wert an. Es ergibt sich

$$\mu_p(|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}) \approx 1590 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (4.31)$$

für die Löcher und

$$\mu_n(|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}) \approx 1726 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}} \quad (4.32)$$

für die Elektronen. Die ermittelte Beweglichkeit der Ladungsträger ist vergleichsweise niedrig, da für Graphen auf SiO_2 Werte von $\mu \approx 40000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei ähnlich hohen Ladungsträgerdichten erreicht werden können [Chen08b]. Zu dieser Beobachtung passen auch die geringen Werte der charakteristischen Länge des Systems für die Ladungsträger (Abb. 4.13c). Da diese wesentlich kleiner ist als die Länge des Graphenkanals (= 7 μm), handelt es sich hier eindeutig um diffusiven elektrischen Transport (Gl. 2.31). Die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger $\lambda \approx \lambda_{char}$ liegt im Bereich von 30 - 60 nm.

Die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdichte deutet nach Abschnitt 2.4 auf geladene Verunreinigungen als dominierender Streuprozess für die Ladungsträger hin. Auch die vergleichsweise geringe Beweglichkeit, die starke Dotierung mit Löchern sowie die kleine mittlere freie Weglänge der Ladungsträger können durch geladene Verunreinigungen erklärt werden [Adam07]. Der Ursprung dieser Verunreinigungen kann vielfältig sein. So führen Absorbate auf dem Graphen wie beispielsweise Lackrückstände von der Elektronenstrahlolithographie zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften von Graphen [Ishigami07]. Verschiedene Studien zeigen, wie durch unterschiedliche Absorbate Graphen chemisch dotiert werden kann [Schedin07, Chen08b, Farmer09]. Selbst komplett unprozessierte Graphenflocken sind durch geladene Verunreinigungen mit einer ähnlich wie hier gemessenen Dichte (Gl. 4.26) verschmutzt [Giannazzo11], was unter anderem auf die Absorption von Wassermolekülen zurückgeführt wird [Joshi10].

Auch Störstellen im SiO_2 unterhalb des Graphens wirken sich negativ auf die Transporteigenschaften aus [Blake09]. So kann die Beweglichkeit der Ladungsträger deutlich verbessert werden, wenn das Graphen an den Kontakten aufgehängt wird, so dass es über der Oberfläche schwebt. Da so der Einfluss des Substrates reduziert wird, können für kleine Ladungsträgerdichten ($|n| \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) Beweglichkeiten im Bereich von $200000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ erreicht werden [Bolotin08], während hier $\mu(|n| \approx 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}) \approx 6000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ gemessen wird.

4. Experimentelle Ergebnisse

Die leichte Krümmung der Messkurven in Abbildung 4.13a), insbesondere bei der Löcherleitung, deutet zudem auf eine zusätzliche Streuung durch ungeladene Störstellen hin. Dies erklärt auch die leichte Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Ladungsträgerdichte abseits des Dirac-Punktes bei hohen Ladungsträgerdichten (Abb. 4.13b). Insgesamt liegt hier also eine Kombination aus lang- und kurzreichweiteriger Streuung vor (Abschn. 2.4).

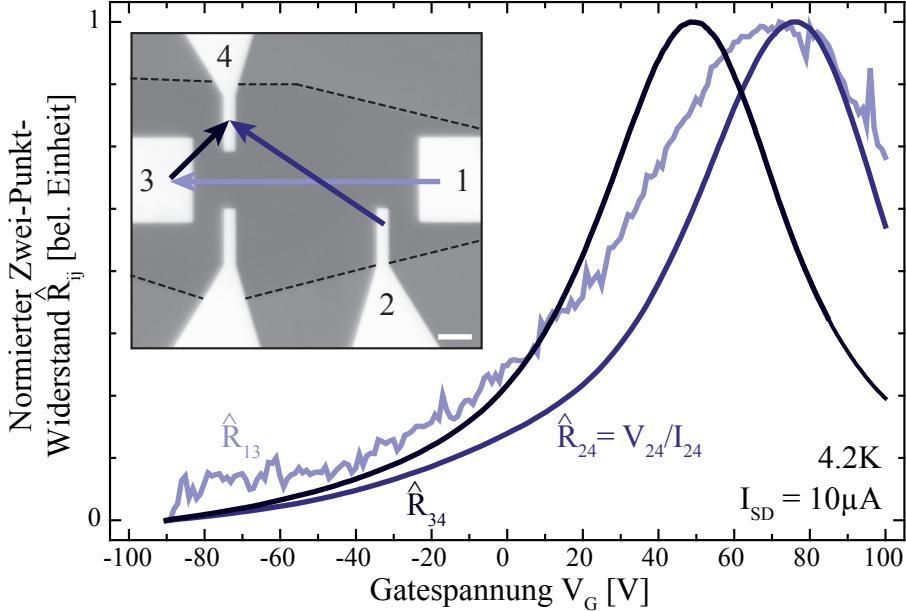


Abbildung 4.14.: Zwei-Punkt-Widerstand $\hat{R}_{ij} = V_{ij}/I_{ij}$ für die in dem eingebetteten Lichtmikroskopbild eingezeichneten Kontaktkombinationen (1-4), normiert auf [0, 1] in Abhängigkeit der Gatespannung V_G . Die Maßstabsskala entspricht 5 μm , und die gestrichelte Linie markiert den Bereich des dreilagigen Graphens.

Einen weiteren Hinweis auf die starke Verunreinigung der Graphenproben liefert die Untersuchung der Zwei-Punkt-Widerstände $\hat{R}_{ij} = V_{ij}/I_{ij}$ einer vergleichsweise großen (ca. $35 \times 35 \mu\text{m}^2$) dreilagigen Graphenflocke bei unterschiedlichen Kontakt-Kombinationen i und j ($i, j \in \{1, 4\}$) (Abb. 4.14). Mittels einer Spannung V_{ij} zwischen den Kontakten i und j wird ein Strom I_{ij} entlang der durch die unterschiedlich farbigen Pfeile in dem eingebetteten Lichtmikroskopbild markierten Strompfade getrieben. Die Zwei-Punkt-Widerstände \hat{R}_{ij} dieser Bereiche unterscheiden sich in der Höhe aufgrund der unterschiedlichen Abstände der Kontakte 1-4 und dem möglicherweise variierenden Kontaktwiderstand deutlich voneinander. Da die Geometrie der Strom führenden Bereiche nicht eindeutig bestimmt werden kann, ist auch der Schichtwiderstand nicht berechenbar. Um die Widerstände \hat{R}_{ij} der verschiedenen Strompfade dennoch vergleichen zu können, werden diese auf das Intervall [0, 1] normiert (Hauptdiagramm Abb. 4.14).

Es zeigt sich, dass der Dirac-Punkt für die unterschiedlichen gemessenen Bereiche der Graphenflocke bei verschiedenen Gatespannungen liegt. Zudem variiert auch die Krümmung der Kurven bei den unterschiedlichen Kontakt-Kombinationen, was wegen $R \sim \sigma^{-1} \sim (\alpha e \mu V_G)^{-1}$ (Gl. 2.18) ein direkter Hinweis auf eine Änderung der Beweglichkeit der Ladungsträger ist. Insgesamt deutet dies auf eine inhomogen dotierte Schicht und eine langreichweite Unordnung hin [Blake09].

Zusammenfassend zeigt sich also, dass die mittels Elektronenstrahllithographie kontaktierten Graphenflocken die aus der Literatur bekannten elektrischen Transporteigenschaften zeigen. Insbesondere wird bei der Messung des Feldeffektes ein ausgeprägtes Maximum im Schichtwiderstand bei einer Gatespannung von $V_G = 80 \text{ V} =: V_D$ beobachtet. Hallmessun-

gen belegen, dass für $V_G < V_D$ Loch- und für $V_G > V_D$ Elektronenleitung vorliegt, so dass der Dirac-Punkt bei $V_D = 80$ V liegt. Dies ist ein vergleichsweise hoher Wert, was darauf hindeutet, dass die Graphenflocken stark mit Löchern dotiert sind. Auch die hier bei einer hohen Ladungsträgerdichte ($|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) gemessene Beweglichkeit von etwa $1600 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ ist im Vergleich zu dem größten in der Literatur beobachteten Wert von $\mu \approx 40000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ vergleichsweise klein. Als Ursache werden insbesondere geladene Verunreinigungen durch Absorbate auf dem Graphen, beispielsweise Lackreste von der EBL, oder durch Defekte unterhalb des Graphens im SiO_2 identifiziert.

Im Folgenden soll daher untersucht werden, inwieweit das Graphen gereinigt werden kann, um die Transporteigenschaften zu verbessern.

4.2.3. Untersuchung verschiedener Reinigungsmethoden

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten Transporteigenschaften der Graphenflocken deuten auf eine starke Dotierung der Kristalle mit Löchern hin. Außerdem ist die Beweglichkeit der Ladungsträger im Vergleich zur Literatur sehr klein. Nach Ishigami et al. und Blake et al. [Ishigami07, Blake09] sind beim Lift-Off nicht vollständig entfernte EBL-Lackrückstände auf dem Graphen und Störstellen an der Oberfläche des SiO_2 -Substrates unterhalb des Graphens die wahrscheinlichste Ursache für die beobachteten elektrischen Eigenschaften der Graphenkristalle. Im folgenden Abschnitt werden daher verschiedene Ansätze zur Entfernung der Lackreste untersucht und im darauf folgenden Abschnitt 4.2.4 die Rolle des Substrates diskutiert.

Die Lackrückstände können zum einen mit nasschemischen Methoden entfernt werden. Zum anderen führt eine thermische Behandlung der Graphenflocken zur Dissoziation der beim Lift-Off übrig gebliebenen PMMA-Moleküle des Lackes. In dieser Arbeit werden im Folgenden verschiedene Techniken verwendet, und deren Einfluss auf die Transporteigenschaften der Graphen-Bauteile untersucht.

Für den Lift-Off wird die Probe mit warmem Aceton behandelt. Der Lack und die aufliegende Goldschicht lösen sich vom Substrat, und die gewünschte Struktur bleibt zurück (Abschn. 3.1.2). Die Vermutung liegt nahe, dass die PMMA-Rückstände durch eine ausreichend lange Behandlung der Probe in einem entsprechenden Lösungsmittel entfernt werden können.

In einem Experiment wird daher eine mittels EBL kontaktierte Graphenprobe 30 Minuten in warmem Aceton und anschließend ebenfalls 30 Minuten in warmem Isopropanol gereinigt. Dabei zeigt sich, dass sich die Transporteigenschaften des so behandelten Graphenbauteiles deutlich verschlechtern. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Kontakte zeigen bei 4.2 K ein deutlich nicht-lineares Verhalten, und die Feldeffektmessung ist stark verrauscht. Dies deutet auf die Ablagerung von Kohlenwasserstoffen des Lösungsmittels auf dem Graphen hin [Rumyantsev12]. Diese Methode ist daher offensichtlich ungeeignet zur Reinigung der Graphenschicht.

Eine weitere nasschemische Technik ist das Reinigen der Proben mit Chloroform, da die Löslichkeit von PMMA in Chloroform größer ist als in Aceton oder Isopropanol [Cheng11]. In einem Experiment wird die Probe vor der Messung 30 Minuten mit Chloroform behandelt. Anders als in der Studie von Cheng et al. [Cheng11] wird hier keine signifikante Verbesserung, aber auch keine Verschlechterung der Transporteigenschaften beobachtet. So kann insbesondere die starke Dotierung des Graphens mit Löchern nicht beseitigt werden.

Neben den nasschemischen Verfahren können die Lackrückstände auch durch thermische Prozesse entfernt werden. Ein Beispiel ist das Ausheizen der Probe entweder in Vakuum [Stolyarova07] oder in einer Gasatmosphäre [Ishigami07]. Abbildung 4.15 zeigt die

4. Experimentelle Ergebnisse

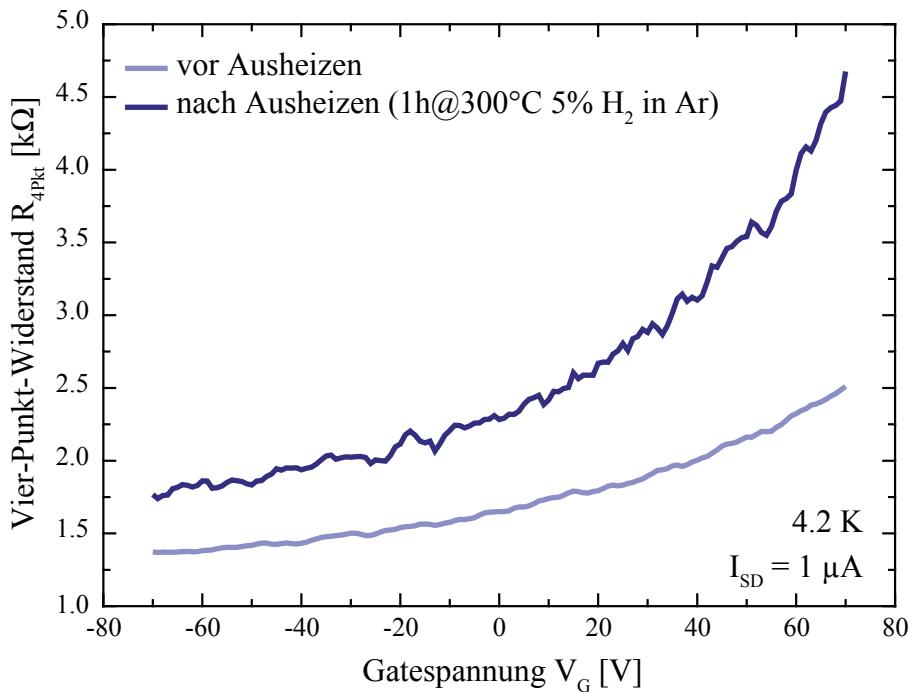


Abbildung 4.15.: Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} eines dreilagigen Graphen-Bauteils in Abhängigkeit der Gatespannung V_G vor und nach dem Ausheizen.

Messung des Feldeffektes einer dreilagigen Graphenflocke vor und nach dem Ausheizen. Dabei wird die Probe eine Stunde bei 300 °C in einer Schutzgasatmosphäre¹⁰ erhitzt.

Der Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} in Abhängigkeit der Gatespannung V_G zeigt sowohl vor als auch nach dem Ausheizen einen monotonen Anstieg (Abb. 4.15). Da in dem messtechnisch zugänglichen Gatespannungsbereich von -70 V bis 70 V kein ausgeprägtes Maximum beobachtet wird, liegt der Dirac-Punkt bei einer größeren positiven Gatespannung. Die Graphenflocke ist daher stark p-dotiert, so dass in dem gezeigten Gatespannungsbereich der Strom von Löchern getragen wird. Es lässt sich allerdings erahnen, dass der Dirac-Punkt durch das Ausheizen leicht in Richtung $V_G = 0$ V verschoben ist, da nach dem Heizvorgang im gleichen Messbereich deutlich höhere Widerstände erreicht werden, so dass die Dotierung mit Löchern geringer ist. Die Beweglichkeit der Löcher nimmt jedoch nur um etwa 2.5 % zu. Insgesamt scheint das Ausheizen der Proben die Transporteigenschaften zu verbessern. Der Effekt ist aber zu gering, um die starke Loch-Dotierung der Kristalle signifikant zu reduzieren.

Eine weitere häufig verwendete Methode zur Reinigung von Graphen ist das sog. Joulesche Heizen¹¹. Dabei wird ein vergleichsweise großer Strom durch das Graphen getrieben, was zur Erwärmung des Kristalls führt [Moser07]. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die PMMA-Moleküle der Lackrückstände auf dem Graphen in-situ, also in der Messapparatur und bei tiefen Temperaturen, desorbiert werden können. Dadurch kann verhindert werden, dass die Probe beim Transfer in die Messapparatur wieder verschmutzt wird. Bei einem Heizvorgang wird ein Source-Drain-Strom I_{SD} im Bereich einiger mA angelegt und der Zwei-Punkt-Widerstand R_{2Pkt} sowie der Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} zeitaufgelöst gemessen (Abschn. 3.5). Es ist erstaunlich, dass eine Monolage Kohlenstoffatome einen solch hohen Strom aufnehmen kann. Bei der üblichen Breite der Graphen-Bauteile in der Größenordnung weniger μm und der Dicke der Graphenschicht von lediglich 3.354 Å [Lide09] entspricht dies einer Stromdichte von einigen $10 \text{ A}/\mu\text{m}^2$. Im Graphen wird dabei eine

¹⁰5% H₂ in Ar, Durchfluss 2.5 L/min.

¹¹Englisch: Current annealing

Leistung von einigen mW dissipiert, und der Kristall erhitzt sich auf ca. 600 °C [Moser07]. Durch diese thermische Aktivierung kann die Bindung zwischen den PMMA-Molekülen und den π -Orbitalen des Graphens aufgebrochen werden, so dass durch Desorption der Rückstände das Graphen gereinigt wird. Dadurch ändert sich der Widerstand des Bauteiles. R_{2Pkt} und R_{4Pkt} steigen oder fallen in Abhängigkeit der Zeit meist simultan. Der Verlauf der Messkurven ist mono- oder multiexponentiell. Es kann außerdem zu großen Sprüngen im Widerstandsverlauf kommen, was einen Hinweis auf strukturelle Änderungen der Graphenflocke gibt [Barreiro12].

Ein Beispiel für einen typischen Heizvorgang zeigt Abbildung 4.16. An ein Bauteil aus einer Graphen-Doppellege wird eine Source-Drain-Spannung V_{SD} von 5 V angelegt und der Zwei-Punkt-Widerstand R_{2Pkt} sowie der Schichtwiderstand $\rho = R_{4Pkt} \cdot b/l$ zeitaufgelöst gemessen (Abb. 4.16a). Dabei ist das Aspektverhältnis $b/l = 1$. Aus R_{4Pkt} wird zusammen mit der Fläche des Graphens $A = 9 \mu\text{m}^2$ und V_{SD} die im Graphen dissipierte Leistung pro Fläche $P = \frac{V_{SD}^2}{R_{4Pkt} \cdot A}$ berechnet (Abb. 4.16b). Diese liegt hier bei ca. $1.5 \frac{\text{mW}}{\mu\text{m}^2}$. Aufgrund dieser Heizleistung steigt der Schichtwiderstand des Graphens monoton (Abb. 4.16a). Zu Beginn der Messung ist die Änderung sehr groß, wird dann aber mit zunehmender Zeit geringer. Dennoch scheint der Schichtwiderstand auch am Ende der Messzeit nach 35 Minuten noch nicht gesättigt zu sein. Der Schichtwiderstand ρ des Graphens nimmt über die gesamte Heizdauer um etwa 6Ω zu, während R_{2Pkt} um ca. 11Ω steigt. Dies deutet zum einen darauf hin, dass sich die Beschaffenheit des Graphens während des Heizvorganges ändert und zum anderen, dass auch die Kontakte und Zuleitungen beeinflusst werden, da R_{4Pkt} und R_{2Pkt} nicht in gleichem Maße zunehmen.

Abbildung 4.16c) zeigt den Schichtwiderstand ρ der Graphenflocke in Abhängigkeit der Gatespannung V_G vor und nach dem Heizvorgang. Der Kristall ist stark mit Löchern dotiert (dunkelblaue Linie). Da im messtechnisch zugänglichen Gatespannungsbereich kein ausgeprägtes Maximum im Schichtwiderstand zu finden ist, liegt der Dirac-Punkt bei $V_G \gg 70 \text{ V}$. Nach dem Jouleschen Heizen (hellblaue Linie) scheint der Dirac-Punkt zu etwas kleineren Gatespannungen verschoben zu sein, da ρ im selben Messbereich etwas höhere Werte annimmt. Dies äußert sich auch in einer Steigerung der Beweglichkeit μ der Löcher von $956 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ auf $987 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Offensichtlich kann daher die Qualität des Graphens durch das Joulesche Heizen verbessert werden.

Die Verschiebung des Dirac-Punktes (Abb. 4.16c) erklärt auch den Anstieg des Widerstandes während des Heizvorganges (Abb. 4.16a). Da im Dirac-Punkt der Schichtwiderstand maximal ist, sollte in dem gezeigten Beispiel bei $V_G = 50 \text{ V}$ der zeitaufgelöste Schichtwiderstand solange steigen, bis der Dirac-Punkt diesen Wert erreicht. Bewegt sich der Dirac-Punkt dann weiter auf $V_G = 0 \text{ V}$ zu, ist ein Abfall des Schichtwiderstandes in Abhängigkeit der Zeit zu erwarten.

In dem gezeigten Beispiel wird zwar eine Verbesserung der Transporteigenschaften durch das Joulesche Heizen und der damit verbundenen Reinigung der Graphenflocke erreicht, allerdings steigt die Beweglichkeit lediglich um 3 %. Zudem kann die starke Dotierung des Graphens mit Löchern nicht in dem Maße beseitigt werden, dass der Dirac-Punkt im zugänglichen Gatespannungsbereich liegt. Möglicherweise ist die hier verwendete Heizleistung von etwa $1.5 \frac{\text{mW}}{\mu\text{m}^2}$ zu gering. Sie kann allerdings nicht beliebig erhöht werden, da es bei zu hohen Leistungen zur Zerstörung des Bauteils kommen kann.

Abschließend ist anzumerken, dass beim Jouleschen Heizen nicht immer eine Verbesserung der Transporteigenschaften der Graphenkristalle beobachtet wird. Auf der einen Seite verändert sich die Messkurve bei einer zu geringen Heizleistung kaum. Auf der anderen Seite kann die Graphenflocke bei einer zu hohen Leistung reißen. In einigen Fällen zeigt das Bauteil nach dem Heizvorgang nur noch eine sehr kleine Abhängigkeit von der Gatespannung, so dass der elektrische Feldeffekt nicht mehr messbar ist. Dies könnte an

4. Experimentelle Ergebnisse

einer zu starken Erwärmung der Goldkontakte liegen. Das Gold schmilzt punktuell und verteilt sich in geringen Mengen auf der Flocke, was zu einer dramatischen Dotierung des Kristalls und einem metallischen Verhalten führt. Experimentell ist es daher sinnvoll, die Heizdauer und -leistung schrittweise zu erhöhen, und die Änderung der Messkurve des Feldeffektes jeweils zu überprüfen.

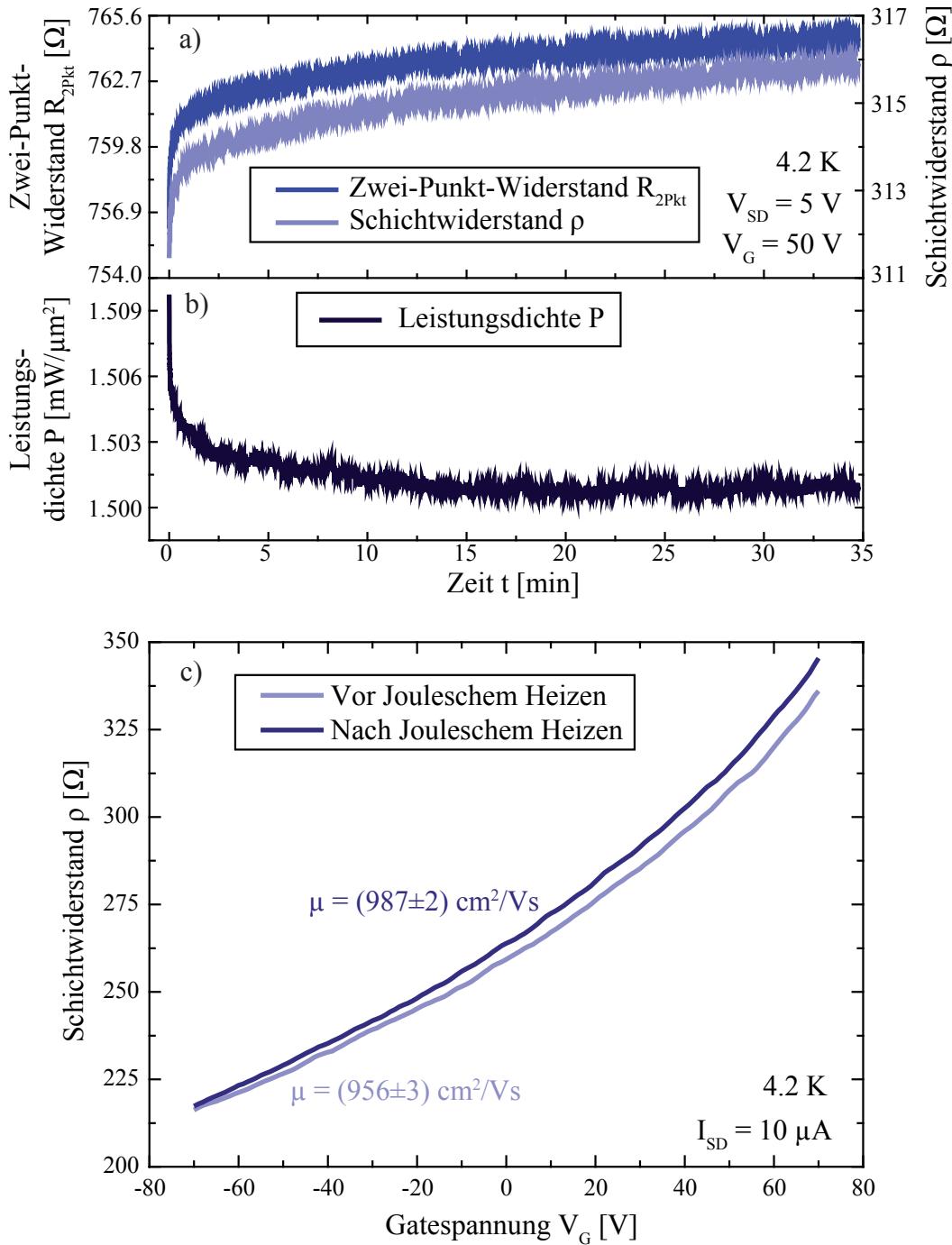


Abbildung 4.16.: Beispiel für das Joulesche Heizen einer Graphen-Doppellage: a) Zwei-Punkt-Widerstand $R_{2\text{Pkt}}$, Schichtwiderstand $\rho = R_{4\text{Pkt}} \cdot b/l$ und b) Leistungsdichte P in Abhängigkeit der Dauer t des Heizvorganges bei einer Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 5 \text{ V}$. Das Aspektverhältnis b/l beträgt 1. c) Schichtwiderstand ρ in Abhängigkeit der Gatespannung vor und nach dem Heizen. Die Beweglichkeit der Löcher μ ergibt sich aus der linearen Anpassung von $\sigma = 1/\rho$ nach Gleichung 2.18.

Zusammenfassend verbessert keine der hier vorgestellten Reinigungsmethoden die Transporteigenschaften der mittels EBL kontaktierten Graphenflocken signifikant. Die nasschemische Behandlung der Proben mit Aceton/Isopropanol bzw. Chloroform führt zu einer Verschlechterung bzw. keiner Verbesserung der elektrischen Transportgrößen. Die thermischen Verfahren, insbesondere das Ausheizen in einer Schutzgasatmosphäre und das zuletzt diskutierte Joulesche Heizen durch einen hohen Strom, zeigen lediglich eine Verbesserung im einstelligen Prozentbereich. Es lässt sich daher vermuten, dass die starke Dotierung der Graphenkristalle mit Löchern sowie die vergleichsweise kleine Beweglichkeit der Ladungsträger nicht auf Lackreste der EBL, sondern vielmehr auf andere Störquellen, wie beispielsweise das SiO_2 -Substrat, zurückzuführen sind. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.2.4. Einfluss des SiO_2/Si -Substrates

Wie bereits diskutiert, sind Lackreste die beim Lift-Off nicht rückstandslos entfernt werden, und Störstellen an der SiO_2 -Oberfläche die wahrscheinlichsten Ursachen für die beobachtete starke Dotierung des Graphens mit Löchern (Abschn. 4.2.2) [Ishigami07, Blake09]. Da die Desorption der PMMA-Moleküle mittels verschiedener Techniken nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Transporteigenschaften führt (Abschn. 4.2.3), werden in diesem Abschnitt einige Experimente, welche die Rolle des Substrates untersuchen sollen, präsentiert.

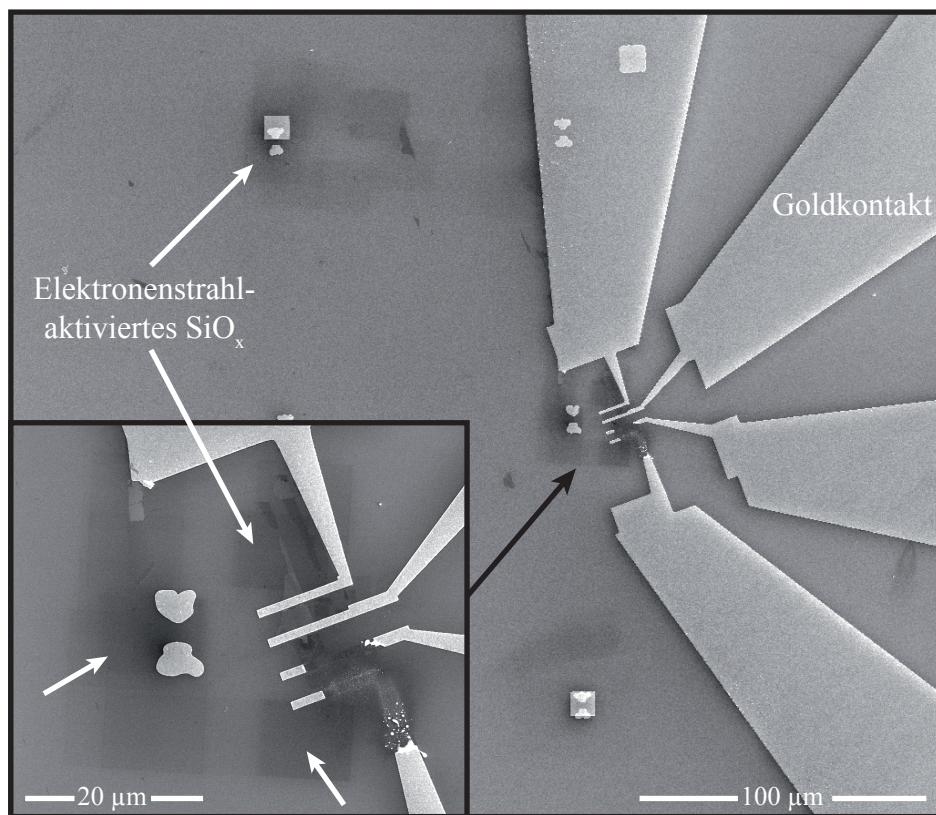


Abbildung 4.17.: REM-Aufnahme einer mittels EBL kontaktierten Graphenflocke. An den mit Pfeilen markierten Stellen sind deutlich dunklere Stellen sichtbar, was auf Elektronenstrahl aktivierte Bereiche des Substrates hindeutet. Die unteren beiden Kontakte am Graphen sind bei einer Messung vor der Aufzeichnung des Bildes zerstört worden.

Nach der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Präparationsmethode ist es vor dem EBL-Schritt notwendig, zumindest den Rand der Graphenflocke mit dem Elektronenstrahl zu

4. Experimentelle Ergebnisse

beleuchten. Abbildung 4.17 zeigt eine REM-Aufnahme einer mittels EBL kontaktierten Graphenflocke. Selbst nach vier Wochen zeigen die zur Vorbereitung der EBL mit dem Elektronenstrahl belichteten Bereiche einen Kontrast zum übrigen, nicht belichteten Substrat (Pfeile in Abb. 4.17). Aus der Literatur ist bekannt, dass beim Bestrahlen einer SiO_2 -Oberfläche mit Elektronen die Bindung zwischen dem Silizium und dem Sauerstoff aufgebrochen werden kann, so dass Sauerstoffatome den Festkörper verlassen können. Es bleiben Fehlstellen in der Oxidschicht zurück, die zu dem beobachteten Kontrast in einer REM-Aufnahme führen. Man spricht von einer Elektronenstrahl aktivierten SiO_x -Oberfläche [Walz10]. Dabei ist es überraschend, dass diese Elektronenstrahl aktivierten Bereiche selbst nach vier Wochen noch sichtbar sind, da es an Luft zur erneuten Absorption von Sauerstoff kommen kann. Möglicherweise entstehen daher die Fehlstellen nicht unmittelbar an der Oberfläche des Oxs, sondern teilweise einige nm unterhalb der Grenzschicht. Obwohl auch Elektronenstrahl induzierte Abscheidungen von Verunreinigungen, die sich in der Vakuumkammer des REMs befinden, dies sind vor allem Kohlenwasserstoffe, einen ganz ähnlichen Kontrast zeigen, deuten die im Folgenden präsentierten Ergebnisse auf die Aktivierung des Oxs durch den Elektronenstrahl während der Probenpräparation hin. Es ist zu vermuten, dass die durch den Elektronenstrahl induzierte hohe Störstellendichte in der Nähe der Graphenflocke einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Graphens hat [Adam07]. Das würde auch die im vorherigen Abschnitt 4.2.2 beobachtete starke Dotierung des Kristalls mit Löchern erklären.

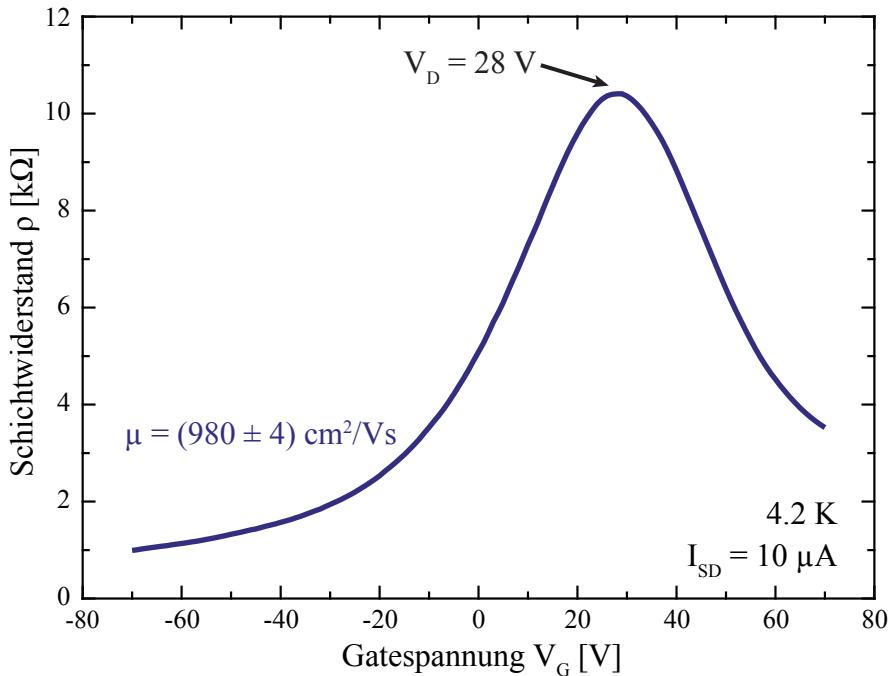


Abbildung 4.18.: Feldeffektmessung einer zweilagigen Graphenflocke, wobei der Rand des Graphens bei der Prozessierung der Probe, anders als bei den zuvor gezeigten Proben (Abschn. 4.2.2), nicht mit dem Elektronenstrahl beleuchtet wird.

Um diese These zu bestätigen, werden Proben hergestellt, ohne die Graphenflocke bzw. die SiO_2 -Schicht vor dem EBL-Schritt mit Elektronen zu bestrahlen. Die für die EBL nötigen Koordinaten des Graphens auf dem Substrat (Abschn. 4.2.1) werden anhand von Lichtmikroskopaufnahmen bestimmt. Dadurch geht allerdings die hohe Präzision bei der Positionierung der zu schreibenden Struktur verloren. Die Feldeffektmessung einer so prozessierten Graphen-Doppellage ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

Der Dirac-Punkt liegt bei den so prozessierten Proben deutlich näher bei einer Gatespannung von $V_G = 0 \text{ V}$. In dem hier gezeigten Beispiel ist der Schichtwiderstand ρ der

zweilagigen Graphenflocke bei $V_D = 28$ V maximal. Somit ist das Graphen im Vergleich zu den zuvor gezeigten Messungen (Abschn. 4.2.2) weniger stark mit Löchern dotiert. Dies deutet darauf hin, dass ein signifikanter Teil der zuvor beobachteten p-Dotierung auf die Aktivierung des Substrates während der Probenpräparation und der damit verbundenen Generation von Störstellen aufgrund fehlender Sauerstoffatome, zurückzuführen ist. Die Steigung der Ausgleichsgeraden von $\sigma(V_G) = 1/\rho(V_G)$ liefert nach Gleichung 2.18 die Beweglichkeit $\mu = 980 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ der Löcher. Die Beweglichkeit der Elektronen kann nicht bestimmt werden, da die Flanke der Messkurve bei hohen positiven Gatespannungen messtechnisch nicht zugänglich ist. Aufgrund der Tatsache, dass die Kurve aber symmetrisch um den Dirac-Punkt liegt, lässt sich vermuten, dass auch die Elektronenbeweglichkeit in diesem Bereich liegt.

In einem weiteren Experiment wird eine Probe wie üblich (Abschn. 4.2.1) hergestellt, dann aber mit gepufferter Flusssäure geätzt¹², so dass das durch den Elektronenstrahl beschädigte Oxid entfernt wird. Dies ist eine bekannte Methode zur Herstellung von frei schwebendem Graphen [Bolotin08], indem die Flocke an den Goldkontakte aufgehängt wird. Allerdings liegen hier die Goldkontakte so weit auseinander, dass das Graphen bis auf die Substratoberfläche durchhängt, was mittels REM-Aufnahmen überprüft wird. In Abbildung 4.19 ist der Schichtwiderstand der so prozessierten mehrlagigen Graphenprobe dargestellt.

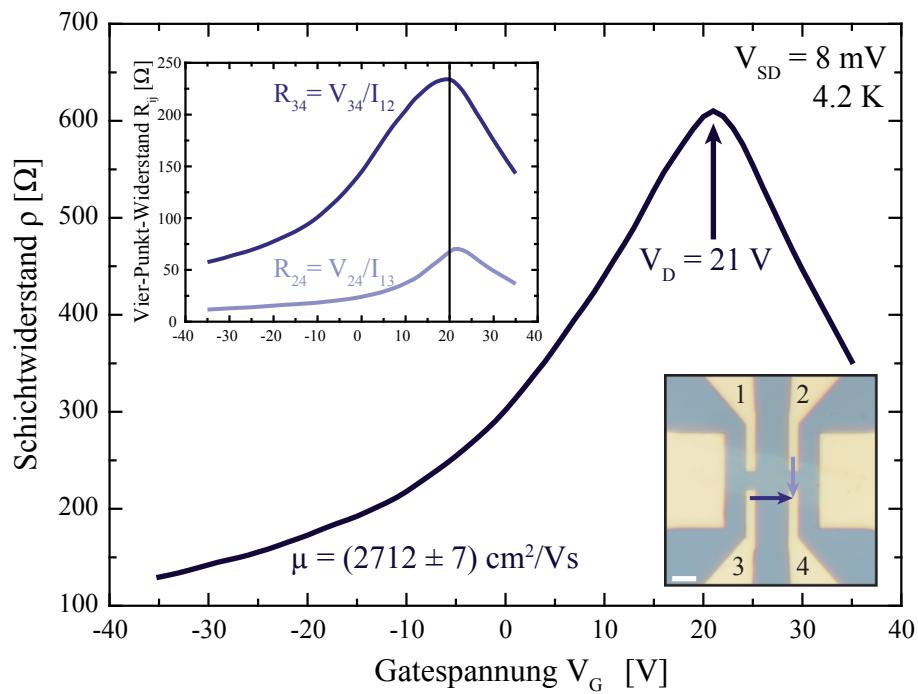


Abbildung 4.19.: Feldeffektmessung einer in gepufferter Flusssäure geätzten multilagigen Graphenprobe. Die Dicke der SiO_2 -Schicht beträgt nach dem Ätzvorgang etwa 150 nm. Eingebettetes Diagramm: Vier-Punkt-Widerstand R_{ij} der im Lichtmikroskopbild durch Pfeile markierten Strompfade in Abhängigkeit der Gatespannung V_G . Zur Bestimmung werden die Kontakte 1 - 4 verwendet. Die Maßstabsskala der Lichtmikroskopaufnahme beträgt 5 μm . Hauptdiagramm: Schichtwiderstand ρ der Graphenflocke, berechnet nach der Van-der-Pauw-Methode in Abhängigkeit der Gatespannung V_G .

Aus der Farbe des Substrates [Henrie04] und den bekannten Ätzraten von SiO_2 in gepufferter Flusssäure [Williams96] lässt sich abschätzen, dass hier etwa 150 nm des Oxi-

¹²7:1 gepufferte Flusssäure (34.8 % Ammoniumfluorid, 6.5 % Fluorwasserstoff, 58.7 % Wasser), Ätzzeit 90 Sekunden

4. Experimentelle Ergebnisse

geätzt werden. In dem eingebetteten Diagramm in Abbildung 4.19 ist der Vier-Punkt-Widerstand R_{ij} für zwei verschiedene Strompfade, die durch die verschiedenen farbigen Pfeile in der Lichtmikroskopaufnahme der mehrlagigen Graphenflocke markiert sind, dargestellt. Zur Messung des Widerstandes $R_{34} = V_{34}/I_{12}$ (dunkelblaue Kurve) wird ein Strom I_{12} durch die Kontakte 1 und 2 getrieben und die Spannung V_{34} gemessen. Analog wird der Widerstand R_{24} (hellblaue Kurve) ermittelt. Der Dirac-Punkt liegt für die unterschiedlichen Bereiche der Graphenflocke in etwa bei der gleichen Gatespannung. Dies deutet darauf hin, dass die Schicht im Vergleich zu den vorherigen Experimenten (Abb. 4.14) deutlich homogener ist und somit weniger stark verunreinigt. Daher kann aus diesen beiden Messkurven mittels der Van-der-Pauw-Methode der Schichtwiderstand ρ in Abhängigkeit der Gatespannung V_G bestimmt werden. Dazu muss folgende transzendente Gleichung für jede Gatespannung numerisch gelöst werden [vanderPauw58]:

$$\exp\left(-\frac{\pi}{\rho} R_{24}\right) + \exp\left(-\frac{\pi}{\rho} R_{34}\right) = 1. \quad (4.33)$$

Der so ermittelte Schichtwiderstand ρ zeigt bei einer Gatespannung $V_G = 21$ V ein ausgeprägtes Maximum (Hauptdiagramm Abb. 4.19). Der Schichtwiderstand ist aufgrund der vergleichsweise großen Schichtdicke des Kristalls sehr klein (Abschn. 2.2). Um die Position des Dirac-Punktes mit den in Abschnitt 4.2.2 gezeigten Messungen vergleichen zu können, muss die durch die Gatespannung V_G induzierte Ladungsträgerdichte im Graphen betrachtet werden. Nach dem Kondensatormodell (Gl. 2.17) ist diese aufgrund der geringeren Dicke der SiO_2 -Schicht hier höher als bei den üblicherweise verwendeten 300 nm dicken SiO_2 -Substraten. Um bei einer Schichtdicke des Oxids von 300 nm die gleiche Ladungsträgerdichte im Graphen zu erreichen wie bei einer 150 nm dicken Schicht, muss die doppelte Gatespannung angelegt werden. Daher würde der hier gefundene Dirac-Punkt bei den üblicherweise verwendeten Substraten bei 42 V liegen. Dies ist ein um den Faktor zwei kleinerer Wert als die 80 V, die in den vorherigen Messungen beobachtet werden. Offensichtlich führt das Ätzen der aktivierten SiO_2 -Schicht (Abb. 4.17) zu einer deutlich geringeren Dotierung des Kristalls mit Löchern. Ursache hierfür ist nach den theoretischen Betrachtungen von Adam et al. [Adam07], dass entweder die Dichte der Störstellen abnimmt oder diese im Mittel weiter von der Graphenschicht entfernt sind. Dennoch liegt der Dirac-Punkt hier bei einer um fast 15 V höheren Gatespannung als zuvor in Abbildung 4.18 dargestellt. Dies deutet darauf hin, dass durch den Elektronenstrahl bei der Probenpräparation auch Störstellen tief in der Oxidschicht entstehen, die durch den Ätzvorgang nicht entfernt werden. Zudem ergibt sich experimentell eine recht hohe Beweglichkeit μ von etwa $2712 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ für die Löcher. Ob dieser vergleichsweise hohe Wert auf den eliminierten Einfluss der Elektronenstrahl aktivierten Bereiche oder auf die größere Schichtdicke des hier verwendeten Bauteiles zurückzuführen ist, bleibt ungeklärt. Auch in der Literatur wird eine Zunahme der Beweglichkeit für mehrlagiges Graphen beobachtet [Novoselov04].

Diese und weitere Experimente, bei denen beobachtet wird, dass sich die Transporteigenschaften der mittels EBL kontaktierten Graphenflocken weiter verschlechtern, wenn die unmittelbar angrenzende SiO_2 -Oberfläche mit Elektronen bestrahlt wird, deuten darauf hin, dass die aktivierten SiO_x -Bereiche einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Graphenkristalle haben. Diese Beobachtung ist nicht unmittelbar zu erklären, da bei der Probenpräparation nur der Rand der Graphenflocke bestrahlt wird und nicht der eigentlich relevante Bereich zwischen den Goldkontakte. So entstehen zwar Störstellen am Rand des Graphens, nicht aber direkt unterhalb des zu messenden Bereiches. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass bei der Wechselwirkung der Primärelektronen des Strahls im REM mit der Materie auch sog. rückgestreute Elektronen entstehen. Sie kön-

nen den Festkörper in einiger Entfernung zu der belichteten Stelle wieder verlassen. Da diese Teilchen im Material nur selten inelastisch gestreut werden, haben sie noch eine hohe Energie und können auch in einiger Entfernung zur bestrahlten Fläche Sauerstoffatome aus der SiO_2 -Schicht lösen.

Mit Monte-Carlo-Simulationen kann die Verteilung dieser rückgestreuten Elektronen numerisch ermittelt werden. Dazu wird im Wesentlichen die Trajektorie eines Primärelektrons im Festkörper verfolgt. Bei jedem Iterationsschritt wird durch Ziehung von Zufallszahlen bestimmt, ob es zur elastischen, quasi-elastischen oder inelastischen Streuung des einfallenden Elektrons an einem Teilchen der bestrahlten Materie kommt. Bei der elastischen bzw. quasi-elastischen Streuung ändert das einfallende Elektron seine Flugrichtung ohne Energie- bzw. mit einem kleinen Energieverlust. Bei der inelastischen Streuung werden Atome des bestrahlten Festkörpers angeregt. Es kommt zu weiteren Sekundärprozessen, wie das Aussenden elektromagnetischer Strahlung, unter anderem im Röntgenbereich (EDX) oder im sichtbaren Spektralbereich (Kathodolumineszenz) sowie zur Auslösung von sog. Auger-Elektronen. Aufgrund der inelastischen Streuung gibt das einfallende Primärelektron seine Energie an den Festkörper ab. Durch die Anregung der Atome werden viele Elektronen mit einer geringen Energie frei. Elektronen mit einer Energie kleiner als 50 eV werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Um eine sinnvolle statistische Aussage über die verschiedenen Prozesse zu erhalten, werden hier Trajektorien von 10000 Elektronen mit der CASINO-Software [Drouin07], wie zuvor beschrieben, simuliert. Dabei wird ein Durchmesser des Elektronenstrahls von 1 nm angenommen. Abbildung 4.20 zeigt die Verteilung der rückgestreuten Elektronen, die innerhalb einer Kreisfläche mit Radius r um den einfallenden Elektronenstrahl das $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ -Substrat wieder verlassen.

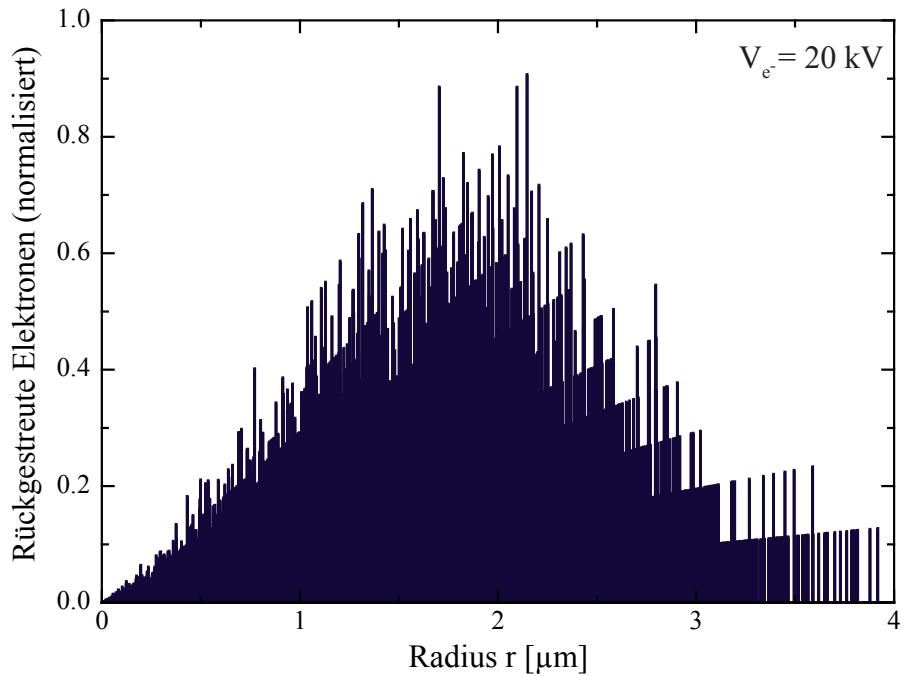


Abbildung 4.20.: Normalisierte Verteilung der rückgestreuten Elektronen innerhalb einer kreisförmigen Fläche mit Radius r um den einfallenden Elektronenstrahl bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 20 \text{ kV}$. Simuliert mit der CASINO-Software [Drouin07] für einen Strahldurchmesser von 1 nm.

Bei einer Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von $V_{e^-} = 20 \text{ kV}$ verlassen die meisten rückgestreuten Elektronen die SiO_2 -Schicht innerhalb einer Fläche mit dem Radius 2 μm um den einfallenden Elektronenstrahl (Abb. 4.20). Einige dieser Teilchen kommen

4. Experimentelle Ergebnisse

bis zu 4 µm weit. Da die rückgestreuten Elektronen im Material nur selten inelastisch gestreut werden, beträgt die Energie dieser Teilchen einige keV bis 20 keV. Es ist daher damit zu rechnen, dass es aufgrund der rückgestreuten Elektronen auch in einer Entfernung von bis zu 4 µm von der eigentlich belichteten Stelle noch zu einer Aktivierung der SiO₂-Schicht kommen kann. Auf diese Weise entstehen auch Störstellen unmittelbar unterhalb des relevanten Bereiches der Graphenflocke. Diese Störstellen würden die beobachtete starke Dotierung der Kristalle mit Löchern und die vergleichsweise kleine Beweglichkeit der Ladungsträger erklären [Adam07].

Zusammenfassend zeigen die hier dargestellten Beobachtungen, dass ein signifikanter Teil der Dotierung der Graphenkristalle mit Löchern auf die Aktivierung der SiO₂-Schicht während der Probenpräparation zurückzuführen ist. Bei der Probenpräparation wird zur Vorbereitung der EBL der Rand der Graphenflocke mit Elektronen bestrahlt, so dass dort das SiO₂ aktiviert wird. Es wird die Bindung zwischen dem Sauerstoff und dem Silizium aufgebrochen, so dass Sauerstoffatome den Festkörper verlassen können. Daher bleiben Fehl- bzw. Störstellen in der Oxidschicht zurück.

Die so prozessierten Graphenflocken zeigen eine starke Dotierung mit Löchern. Wird bei der Probenpräparation auf das Bestrahlen der Graphenflocke verzichtet, liegt der Dirac-Punkt bei einer um einen Faktor 2-3 kleineren Gatespannung im Vergleich zu den zuvor gemessenen Proben. Die Graphenflocken sind daher deutlich weniger stark mit Löchern dotiert. Auch das Ätzen der beschädigten SiO_x-Schicht zeigt einen entsprechenden Effekt. Es lässt sich vermuten, dass insbesondere die rückgestreuten Elektronen bei der Probenpräparation eine wichtige Rolle spielen. Diese Elektronen können das SiO₂/Si-Substrat in einer Entfernung zum einfallenden Primärelektronenstrahl von bis zu 4 µm verlassen. Die rückgestreuten Elektronen haben genügend Energie um Sauerstofffehlstellen zu erzeugen. Dies könnte die Ursache dafür sein, dass, obwohl bei der Probenpräparation nur der Rand der Graphenflocke belichtet wird, auch die Transporteigenschaften eines anderen Bereiches des Graphenkristalls negativ beeinflusst werden.

Abschließend ist anzumerken, dass durch die Optimierung der Präparationsmethode eine deutliche Steigerung der Qualität der Graphen-Bauteile erreicht wird. Dennoch kann eine gewisse Restdotierung des Kristalls beobachtet werden. Auch die Beweglichkeit der Ladungsträger steigt nicht signifikant. Dabei ist unklar, ob der eigentliche Belichtungsvorgang bei der EBL ebenfalls einen Einfluss hat. Zur Änderung der Beschaffenheit des Lackes werden die Stellen, an denen die metallischen Kontakte entstehen sollen, auch mit Elektronen bestrahlt. Es ist davon auszugehen, dass, obwohl der Lack das SiO₂ schützt, auch hier einige Elektronen Störstellen in der Oxidschicht erzeugen können. Insgesamt zeigen die Untersuchungen, wie wichtig der Einfluss des Substrates auf die Transporteigenschaften von Graphen ist.

4.2.5. Zusammenfassung

Für eine erste elektrische Charakterisierung des Probenmaterials werden die Graphenkristalle mittels EBL kontaktiert. Zunächst werden einige Flocken auf den vorstrukturierten Substraten abgeschieden (Abschn. 3.2) und die Schichtdicke mit der Ramanspektroskopie oder der Kontrastmethode (Abschn. 4.1) bestimmt. Zur elektrischen Kontaktierung der so identifizierten Graphenflocken wird im Rahmen dieser Arbeit ein zweiteiliger Prozess angewendet. Zunächst wird die Position der µm-großen Graphenflocke auf dem mm-großen Substrat eindeutig festgelegt, um dann im zweiten Schritt bei der EBL die zu schreibende Struktur exakt auf dem Graphen zu positionieren.

Feldeffekt- und Hallmessungen der so kontaktierten Graphenproben zeigen die erwarteten

Eigenschaften (Abschn. 4.2.2). Insbesondere wird bei der Messung des Feldeffektes ein ausgeprägtes Maximum des Schichtwiderstandes bzw. ein Minimum der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Gatespannung beobachtet. Die Messung des Halleffektes belegt, dass an dieser Stelle die Ladungsträgerdichte verschwindet und die Polarität der Ladungsträger wechselt. Daher wird durch die Gatespannung das Ferminiveau vom Valenz- in das Leitungsband geschoben. Am Berührungs punkt von Valenz- und Leitungsband ist der Schichtwiderstand maximal. Dieser Punkt wird als Dirac-Punkt bezeichnet und liegt hier bei einer sehr hohen positiven Gatespannung von 80 V. Dies deutet auf eine starke Dotierung des Kristalls mit Löchern hin. Die höchste erreichte Beweglichkeit μ der Ladungsträger liegt bei etwa $5750 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ für eine geringe Ladungsträgerdichte von $|n| \approx 1.9 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Bei höheren Ladungsträgerdichten ($|n| > 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) ergibt sich eine Beweglichkeit von etwa $1600 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$, was deutlich kleiner ist als die höchste in der Literatur beobachtete Beweglichkeit von $\mu \approx 40000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$. Die vergleichsweise kleine Beweglichkeit, die starke p-Dotierung sowie weitere experimentelle Befunde, wie beispielweise die lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Gatespannung und die Inhomogenität der Flocken, deuten auf eine starke Verunreinigung der Graphenproben durch geladene Störstellen hin.

Dabei sind Lackrückstände von der EBL sowie Störstellen im SiO_2 unterhalb des Graphens die wahrscheinlichste Ursache für die vergleichsweise schlechten Transporteigenschaften der Graphen-Bauteile.

Um die Qualität der Graphenkristalle zu verbessern, werden verschiedene Methoden untersucht. Dabei zeigen nasschemische Behandlungen der Proben in Aceton, Isopropanol oder Chloroform keine signifikante Verbesserung der Transportgrößen, wohingegen die thermische Behandlung der Proben zu einer leichten Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der Graphenflocken führt. Durch das Ausheizen der Proben in einer Schutzgasatmosphäre¹³ kann die Beweglichkeit der Ladungsträger um etwa 2.5 % gesteigert und die Dotierung mit Löchern leicht reduziert werden. Einen ähnlichen Effekt zeigt das Joulesche Heizen der Bauteile, bei dem ein hoher Strom im Bereich einiger mA durch das Graphen getrieben wird, so dass sich der Kristall erwärmt. Insgesamt führt aber keine der verwendeten Reinigungsmethoden zu einer signifikanten Verbesserung der Transporteigenschaften des Graphens. Lackrückstände der EBL oder andere Absorbate auf dem Graphen zeigen zwar durchaus einen messbaren Effekt, allerdings haben hier andere Störquellen einen weitaus größeren Einfluss.

In weiteren Experimenten wird daher die Rolle des SiO_2/Si -Substrates untersucht. Es zeigt sich, dass es bei der verwendeten Präparationsmethode zu einer Beschädigung der SiO_2 -Schicht kommt. Durch das Bestrahlen der Oberfläche mit dem Elektronenstrahl entstehen unmittelbar in der Nähe des Graphens Sauerstofffehlstellen. Diese wirken sich negativ auf die Transporteigenschaften der Graphenflocken aus. Nach einer Optimierung der Präparationsmethode sind die Graphenkristalle um einen Faktor 2 - 3 weniger stark p-dotiert im Vergleich zu den zuvor präparierten Proben. Dies äußert sich durch eine Verschiebung des Dirac-Punktes von einer Gatespannung von 80 V auf etwa 28 V. Einen entsprechenden Effekt hat das Ätzen der beschädigten Oxid-Schicht mit gepufferter Flüssig- säure. Diese Untersuchungen zeigen, wie wichtig der Einfluss des Substrates auf die Transporteigenschaften von Graphen ist.

Obwohl die Dotierung mit Löchern deutlich reduziert werden kann steigt die Beweglichkeit der Ladungsträger nicht signifikant. Zudem ist unklar, ob die beobachtete restliche p-Dotierung der Kristalle auf Verunreinigungen des Probenmaterials oder auf die verwendete Präparationsmethode zurückzuführen ist. Im folgenden Abschnitt wird daher eine weitere Methode zur Kontaktierung von Graphen vorgestellt.

¹³5% H_2 in Ar, Durchfluss 2.5 L/min.

4.3. Lackfreie Kontaktierung von Graphen

Im vorherigen Abschnitt wird die konventionelle Elektronenstrahlolithographie verwendet, um Graphenflocken elektrisch zu kontaktieren. Wie im Abschnitt 4.2 allerdings diskutiert wird, kann diese einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Kristalle haben, daher wird im Folgenden eine alternative Methode zur Kontaktierung von Graphen vorgestellt.

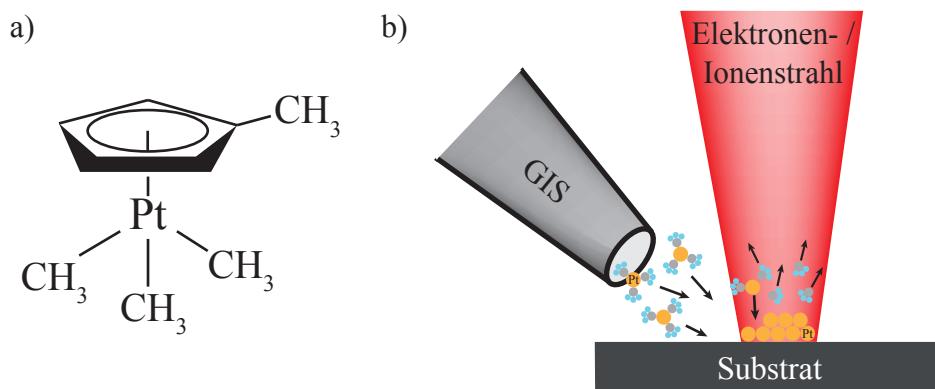


Abbildung 4.21.: a) Schematische Darstellung des Platin-Precursors Trimethyl(methylcyclopentadienyl)-platinum ($\text{MeCp}\cdot\text{Pt}\cdot\text{Me}_3$) nach [vanDorp09]. b) Schematische Darstellung des Prozesses zur Strahl induzierten Deposition von Platin auf einem Substrat. Der Platin-Precursor aus a) wird mit einem Gasinjektionssystem (GIS) direkt auf die Substratoberfläche injiziert und dort durch den Elektronen- oder Ionenstrahl dissoziert, so dass das Platin auf der Oberfläche verbleibt.

Mit dem in Abschnitt 3.4 beschriebenen Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop, das im Folgenden als DBM¹⁴ bezeichnet wird, können Platinstrukturen auf einem Substrat hergestellt werden, ohne einen organischen Lack wie bei konventionellen Lithographieverfahren (Abschn. 3.1) zu verwenden. Dazu wird im Wesentlichen mit einem Gasinjektionssystem (kurz GIS) ein Platin-Precursorgas ($\text{MeCp}\cdot\text{Pt}\cdot\text{Me}_3$, Abb. 4.21a) unmittelbar auf die Oberfläche der Probe injiziert. Dort wird es entweder durch den Elektronen- oder den Ionenstrahl des DBMs dissoziert, so dass das Molekül aufgespalten wird. Während die flüchtigen Liganden desorbiieren, bleibt das Platin in dem belichteten Bereich auf dem Substrat zurück (Abb. 4.21b). Mit dieser Technik können beliebige Strukturen erzeugt werden, da nur in dem durch den Strahl abgerasterten Bereich des Substrates das Material deponiert wird. Man spricht bei der Verwendung eines Elektronenstrahls von der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung (englisch: electron beam induced deposition, kurz EBID) und bei Verwendung des Ionenstrahls von der Ionenstrahl induzierten Abscheidung (englisch: ion beam induced deposition, kurz IBID). Diese Technologie ist nicht zuletzt auch für die Industrie interessant, da im Gegensatz zu lithographischen Verfahren zur Strukturierung eines Substrates nur wenige Prozessschritte nötig sind und die erreichbare Strukturgröße unter Umständen geringer ist als bei der EBL [vanDorp05, vanKouwen09]. Zudem können bei Verwendung verschiedener Precursorgase unterschiedliche Materialien kombiniert werden [Botman09]. Eine Übersicht über diese Technologie ist unter anderem in [Utke08, Tseng05, Randolph06, vanDorp08] zu finden.

Der Vorteil dieser Methode ist, dass Graphen kontaktiert werden kann, ohne es mit einem organischen Lack, wie bei der EBL, zu bedecken, was nach Abschnitt 4.2 zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften der Graphenkristalle führen kann. Im folgenden

¹⁴Englisch: dual beam microscope

4. Experimentelle Ergebnisse

Abschnitt wird zunächst die Vorgehensweise bei der Kontaktierung der Graphenflocken im DBM erläutert, um dann einige Messungen an den prozessierten Bauteilen zu diskutieren. Dabei werden EBID- und IBID-kontaktierte Graphenproben separat behandelt, da davon auszugehen ist, dass die EBID von Platin wesentlich schonender für das Graphen ist als die IBID von Platin. Abschließend wird der Einfluss des Platin-Precursors auf die Transporteigenschaften von Graphen untersucht.

4.3.1. Präparationsmethode

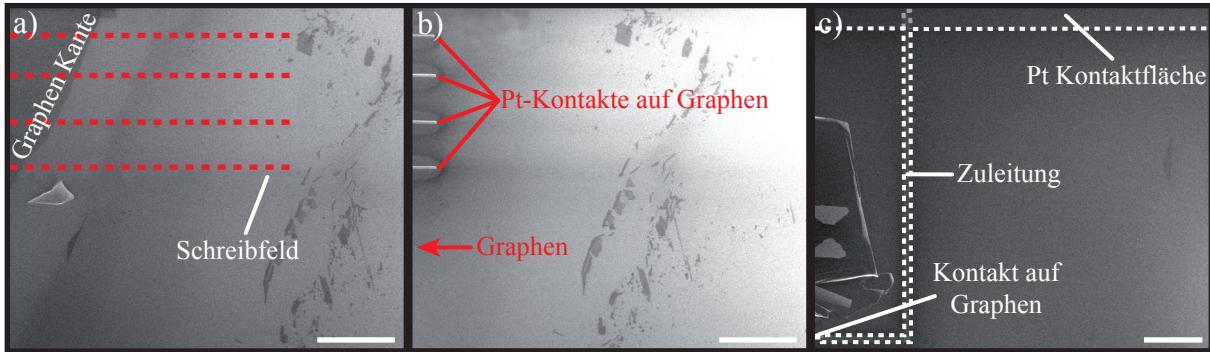


Abbildung 4.22.: REM-Bilder während der Kontaktierung von Graphen mittels EBID/IBID. Bei der Probenpräparation wird keine Aufnahme der gesamten Graphenflocke erstellt, da der Elektronenstrahl Defekte im Kristall erzeugt. a) An der Kante der Graphenflocke, die nach links weiter verläuft, werden die Bereiche zur Pt-Abscheidung definiert (rot gestrichelte Linien). b) Der Probentisch wird in Richtung Graphenflocke gefahren (in diesem Beispiel nach links), die Deposition gestartet, und anschließend wird der Probentisch wieder zurück bewegt. Sichtbar ist ein Teilabschnitt der Kontakte, während der andere Teilabschnitt links vom gezeigten Bildausschnitt auf der Graphenoberfläche liegt. Die Herstellung der Kontakte erfolgt mittels EBID oder IBID. c) In einiger Entfernung zum Graphen werden $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ große Kontaktflächen zum Bonden mittels IBID von Platin abgeschieden. Die Kontakte auf dem Graphen werden durch Zuleitungen mit den Kontaktflächen verbunden. Die Zuleitungen werden ebenfalls mittels IBID hergestellt. Die Maßstabsskala beträgt in a) - b) $5 \mu\text{m}$ und in c) $10 \mu\text{m}$

Zunächst wird Graphen mit der Exfoliationsmethode, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, auf einem vorstrukturierten SiO_2/Si -Substrat abgeschieden und die Probe in das DBM eingebaut. Die Bestrahlung des Graphens mit Elektronen oder Ionen führt zur Zerstörung der kristallographischen Ordnung [Teweldebrhan09, Archanjo12]. Daher muss die Position der Graphenflocke durch die Marken auf dem Substrat eindeutig festgelegt werden, um eine ungewollte Belichtung des relevanten Bereiches zu vermeiden. Der Probentisch des DBMs wird auf 26° gekippt. Dann ist der vom Elektronenstrahl abgerasterte Bereich des Substrates derselbe wie für den Ionenstrahl. Nun wird unter Beachtung des Elektronenbildes der Rand der Graphenflocke angefahren und die Bereiche für die Pt-Deposition definiert (rot gestrichelte Linien in Abb. 4.22a). Der Probentisch wird, ohne erneut ein Bild zu erstellen, so verfahren, dass der Elektronen- bzw. Ionenstrahl auf die Graphenoberfläche fokussiert ist. Anschließend wird die Deposition des Platins gestartet. Dazu wird das Precursorgas injiziert, und der Elektronen- bzw. Ionenstrahl rasterst die zuvor festgelegten Bereiche ab, so dass Platin auf dem Graphen abgeschieden wird (Abb. 4.21b). Auch nach der Deposition wird kein Bild von der Graphenflocke erstellt, um keine Defekte im Kristall zu erzeugen. Abbildung 4.22b) zeigt einen Teil der Kontakte, während der andere Teil der Pt-Stege auf der Graphenoberfläche liegt, die in diesem Bildausschnitt nicht zu sehen sind. Anschließend werden in einer Entfernung von mindestens $50 \mu\text{m}$ zum Graphen etwa $70 \times 70 \mu\text{m}^2$ große Kontaktflächen zum Bonden abgeschieden (Abb. 4.22c). Hierzu wird

der Ionenstrahl verwendet, da die Wachstumsrate bei der IBID um 1 - 2 Größenordnungen höher ist als bei der EBID. Nun werden, in einem letzten Schritt, die Kontaktflächen mit den Pt-Kontakten auf der Graphenoberfläche verbunden. Hierzu werden entsprechende Zuleitungen mittels IBID abgeschieden.

Bei der hier beschriebenen Präparationsmethode ist damit zu rechnen, dass durch den Elektronenstrahl des DBMs Sauerstoffatome aus der SiO₂-Schicht entfernt werden, so dass Fehl- bzw. Störstellen unterhalb des Graphens in der Oxidschicht entstehen [Walz10]. Diese wirken sich negativ auf die Transporteigenschaften der Graphenkristalle aus (Abschn. 4.2.4). Die hier vorgeschlagene Präparationsmethode ist daher als Machbarkeitsstudie zu verstehen, um in einem nächsten Schritt die Deposition der Pt-Kontakte mit einem Lithographiesystem, ähnlich wie in Abschnitt 4.2.1, zu automatisieren. Im Folgenden werden einige experimentelle Untersuchungen an den mittels der Strahl induzierten Abscheidung von Platin kontaktierten Graphenflocken präsentiert. Dabei wird zwischen der Elektronen- und Ionenstrahl induzierten Abscheidung der Kontakte unterschieden.

4.3.2. Elektronenstrahl induzierte Platin Abscheidung

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Dissoziation des Pt-Precursormoleküls (Abb. 4.21a) durch den Elektronenstrahl die Liganden nicht vollständig entfernt werden, so dass diese in das abgeschiedene Material bei der Deposition mit eingebaut werden. Das deponierte Material besteht nur zu etwa 10 - 15 Atomprozent aus Platin [Botman09], während der übrige Teil im Wesentlichen Kohlenstoff ist [Wnuk09]. Es bilden sich Pt-Nanokristalle, die in einer amorphen Kohlenstoffmatrix eingebettet sind [Porrati11]. Abgesehen von den interessanten Transporteigenschaften des Materials selbst [Rotkina03], hat dieses einen spezifischen Widerstand im Bereich einiger 10⁶ µΩcm [Botman09], was im Vergleich zu herkömmlichem Platin (10.7 µΩcm [Lide09]) sehr groß ist. Daher wird der Depositionsprozess zunächst hinsichtlich eines möglichst kleinen Widerstandes der abgeschiedenen Strukturen optimiert, bevor Graphenflocken kontaktiert werden können. Es zeigt sich, dass die Höhe h der mittels EBID von Platin hergestellten Strukturen von der in der Herstellersoftware des DBMs vorgegebenen Höhe abweicht. Daher wird eine Relation zwischen h und der Elektronendosis

$$D_{e^-} = \frac{I_{e^-} \cdot t}{A}, \quad (4.34)$$

die im Wesentlichen angibt wie viele Elektronen auf die Oberfläche treffen, benötigt. Hier bezeichnet I_{e^-} den Emissionsstrom des Elektronenstrahls, t die Belichtungszeit und A die von dem Strahl abgerasterte Fläche. Um die Abhängigkeit der Höhe von der Dosis zu untersuchen werden Pt-Stege mit zunehmendem D_{e^-} mittels EBID auf einem sauberen SiO₂/Si-Substrat abgeschieden. Hierzu wird eine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahles von $V_{e^-} = 5$ kV und ein Strahlstrom von $I_{e^-} = 5.5$ nA verwendet. Mit dem Ionenstrahl wird dann ein Querschnitt dieser Strukturen erstellt, indem ein tiefer Graben mit den senkrecht auf die Oberfläche auftreffenden Ga⁺-Ionen in das Material gefräst wird (Abb. 4.23a). Zur Messung der Höhe der Pt-Stege trifft der Elektronenstrahl unter einem Winkel von 52° auf die Schnittfläche. Ein Beispiel für $D_{e^-} = 361.85$ nC/µm² zeigt Abbildung 4.23b). In Abbildung 4.23c) ist der gemessene Wert für die Höhe der Deposition h über der Dosis D_{e^-} aufgetragen. Durch eine lineare Anpassung der Messwerte ergibt sich

$$h [\mu\text{m}] = (2.15 \pm 0.06) \cdot 10^{-3} \cdot D_{e^-} \left[\frac{\text{nC}}{\mu\text{m}^2} \right]. \quad (4.35)$$

4. Experimentelle Ergebnisse

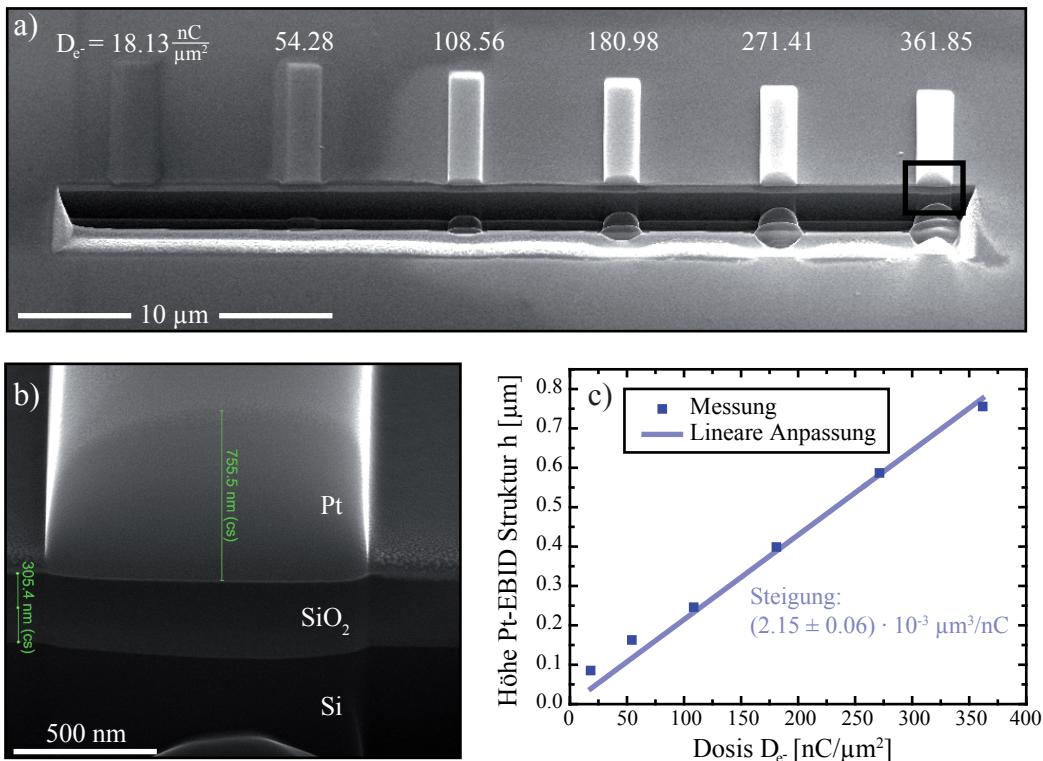


Abbildung 4.23.: a) REM-Aufnahme des Querschnittes von sechs mittels EBID hergestellten Pt-Stegen mit zunehmender Elektronendosis D_{e^-} in $\text{nC}/\mu\text{m}^2$. Für die Deposition wird eine Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5\text{ kV}$ und ein Emissionsstrom von $I_{e^-} = 5.5\text{ nA}$ verwendet. b) Vergrößerung des in a) gekennzeichneten Bereiches. c) Die ausgemessene Höhe h der Pt-Strukturen, aufgetragen über der Dosis D_{e^-} .

Die hellgrauen Bereiche in Abbildung 4.23a) in der Nähe der Pt-Depositionen deuten darauf hin, dass es auch außerhalb des eigentlich bestrahlten Bereiches zur Abscheidung von Platin kommt [Gopal04]. Man bezeichnet diesen Bereich als Halo. Ursache dieser ungewollten Deposition ist, ähnlich wie bei der Elektronenstrahlolithographie, ein Übersprechen der Elektronen auf die nicht belichteten Bereiche aufgrund von Streuung der Primärelektronen im Substrat (sog. Proximity-Effekt) [Chang75]. In dem gezeigten Beispiel steigt die Größe der Halo mit der Schichtdicke bzw. nach Gleichung 4.34 mit zunehmender Dosis. Das Übersprechen der Elektronen auf die benachbarten Bereiche während des Belichtungsvorganges ist unerwünscht, da es zu ungewollten Leckströmen über diese Schicht kommen kann [Gopal04]. Es ist daher zu empfehlen, die Höhe der Struktur möglichst klein zu halten. Auf der anderen Seite ist der spezifische Widerstand des Materials aufgrund der Verunreinigung sehr hoch, so dass ein kleinerer Widerstand bei größerer Schichtdicke erreicht wird. Da der Widerstand bei üblichen Strukturgrößen im Bereich einiger M\$\Omega\$ liegt, wäre demnach eine möglichst große Höhe sinnvoll.

Um die Reinheit und somit den Leitwert der Pt-EBID-Strukturen zu verbessern, wird der Einfluss der Beschleunigungsspannung V_{e^-} und des Emissionsstroms I_{e^-} des Elektronenstrahls auf die Qualität des abgeschiedenen Materials experimentell untersucht. Zudem ist aus der Literatur bekannt, dass das Ausheizen des Materials zu einer Verbesserung der Transporteigenschaften führt [Botman06]. Die Probe wird hier bei 450 °C für 30 Minuten in einer Schutzgasatmosphäre (5 % H₂ in Ar, Durchfluss 2.5 L/min) ausgeheizt und nicht, wie in der EBID-Literatur vorgeschlagen, in einer Sauerstoffatmosphäre, da dies zur Verbrennung des Graphens führen könnte. In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefasst.

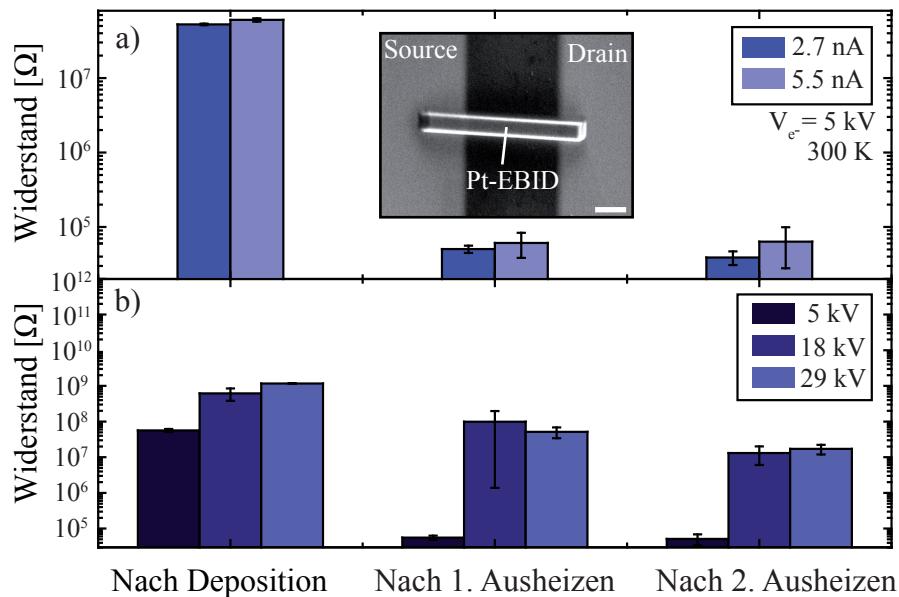


Abbildung 4.24.: Widerstand verschiedener mittels EBID hergestellter Pt-Steg vor und nach zwei Ausheizvorgängen (jeweils 30 min@450 °C in 5 % H₂ in Ar Schutzgasatmosphäre). a) Widerstand der Pt-Strukturen, deponiert mit einem Strahlstrom von $I_{e^-} = 2.7 \text{ nA}$ bzw. 5.5 nA und einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$. b) Widerstand der Pt-Strukturen, die mit einer Beschleunigungsspannung von 5, 18 bzw. 29 kV abgeschieden werden. Die Widerstände werden jeweils für einen Strahlstrom von 2.7 nA und 5.5 nA gemittelt. Eingebettetes Bild: Repräsentative REM-Aufnahme der untersuchten Struktur. Source- und Drain-Kontakt werden mittels IBID von Platin hergestellt und der Pt-Steg (ca. $1 \times 10 \mu\text{m}^2$) mittels EBID. Die Maßstabsskala beträgt 2 μm.

Die mittels EBID von Platin hergestellten Stege (eingebettetes Bild in Abb. 4.24) sind ca. $1 \times 10 \mu\text{m}^2$ groß und haben eine Höhe von etwa 500 nm (Gl. 4.35). Für den Source- und Drain-Kontakt wird Platin mit dem Ionenstrahl abgeschieden, da die Wachstumsrate bei der IBID höher ist als bei der EBID. Der Widerstand wird in Zwei-Punkt-Konfiguration bei Raumtemperatur gemessen und ist in Abbildung 4.24a) für eine Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$ und einem Emissionsstrom von $I_{e^-} = 2.7 \text{ nA}$ bzw. 5.5 nA dargestellt. Der Widerstand der Pt-Strukturen beträgt etwa $50 \text{ M}\Omega$ und variiert auf der logarithmischen Skala kaum mit dem Emissionsstrom. Das Ausheizen des Materials führt hingegen zu einer dramatischen Reduzierung des Widerstandes um etwa drei Größenordnungen auf ca. $60 \text{ k}\Omega$. Eine solche Änderung wird auch in der Literatur beobachtet [Botman09]. Dabei ist die Ursache dieser deutlichen Verbesserung nicht unmittelbar ersichtlich. Beim Ausheizen in einer Sauerstoffatmosphäre wird der bei der Deposition in das Material eingebaute Kohlenstoff verbrannt, was sich, abgesehen von der Änderung des Widerstandes, auch in einer Reduzierung des Volumens der abgeschiedenen Struktur äußert [Botman06]. Hier wird die Probe allerdings in einer Schutzgasatmosphäre (5 % H₂ in Ar) ausgeheizt. Möglicherweise entstehen dabei flüchtige Gase wie beispielsweise Methan (CH₄), allerdings wird hier keine Änderung des Volumens beobachtet. Daher besteht die Vermutung, dass es hier zu thermisch aktivierten Diffusionsprozessen innerhalb des Materials kommt, so dass die in der Kohlenstoffmatrix eingebetteten Pt-Nanokristalle versintern und so eine höhere kristalline Ordnung erreicht wird.

In Abbildung 4.24a) ist zudem zu erkennen, dass ein zweiter Ausheizvorgang nicht zu einer weiteren Verbesserung des Widerstandes führt. Daher ist davon auszugehen, dass die 30 Minuten bei 450 °C ausreichen und eine weitere Verbesserung des Materials nicht durch eine Verlängerung der Heizdauer erreicht werden kann.

In Abbildung 4.24b) ist der Widerstand der Pt-EBID-Steg für Beschleunigungsspannun-

4. Experimentelle Ergebnisse

gen von $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$, 18 kV und 29 kV dargestellt. Dabei werden die Widerstände der Strukturen, die mit $I_{e^-} = 2.7$ und 5.5 nA hergestellt werden, gemittelt. Der Widerstand des Materials steigt mit zunehmender Beschleunigungsspannung (Abb. 4.24b). Bei kleinerem V_{e^-} wird eine höhere Qualität des Materials erreicht. Eine Ursache hierfür ist, dass der Wirkungsquerschnitt der Primärelektronen des Strahles mit dem Pt-Precursormolekül nach van Drop et al. [vanDorp09] ein Maximum bei einer Beschleunigungsspannung von unter 1 kV hat und mit zunehmender Elektronenenergie abnimmt. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation des Pt-Precursormoleküls bei kleinen Beschleunigungsspannungen größer ist und somit im Mittel mehr Liganden des Moleküls pro einfallendem Elektron entfernt werden können. Dies ist entscheidend, da in dem dynamischen Wachstumsprozess ansonsten die nicht komplett entfernten Kohlenstoffverunreinigungen in das Material eingebaut werden. Demnach würde eine Beschleunigungsspannung von unter 1 kV zu einer höheren Qualität des abgeschiedenen Materials führen, allerdings kommt es dann aufgrund der isolierenden SiO_2 -Schicht an der Oberfläche des Substrats zu starken Aufladungseffekten (Abschn. 4.2.4), was bei der Probenpräparation hinderlich ist. Des Weiteren wird beobachtet, dass der Widerstand bei einer Deposition mit kleinem V_{e^-} die größte Verbesserung durch das Ausheizen zeigt (Abb. 4.24b). Die höchste Qualität des mittels EBID abgeschiedenen Materials wird daher, bei den hier gezeigten Untersuchungen, für eine Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$ erreicht.

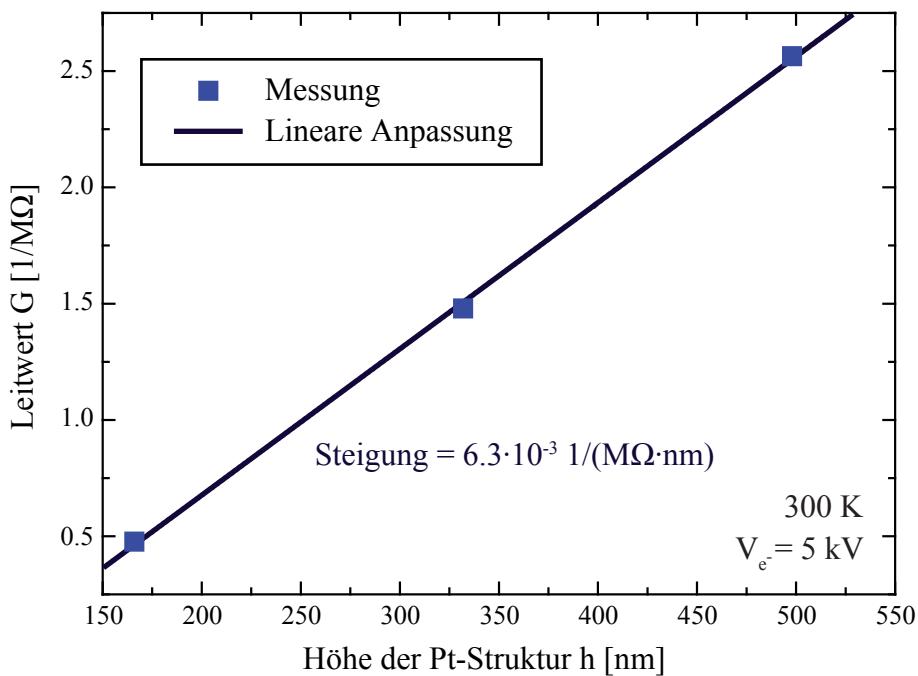


Abbildung 4.25.: Leitwert G in Abhängigkeit der Höhe h nach Gleichung 4.37 der mit $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$ deponierten Platin-Strukturen analog zur REM-Aufnahme in Abbildung 4.24 .

In einem weiteren Experiment wird der spezifische Widerstand des abgeschiedenen Materials

$$\rho_{\text{spez}} = R \cdot \frac{b \cdot h}{l} \quad (4.36)$$

vor dem Ausheizen bestimmt. Hier ist l die Länge, b die Breite und h die Höhe der deponierten Struktur. Dazu werden drei Pt-EBID-Stege analog zu der eingebetteten REM-Aufnahme in Abbildung 4.24 mit $h = 166, 332$ und 498 nm (Gl. 4.35) bei $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$ hergestellt und der Zwei-Punkt-Widerstand R gemessen. Abbildung 4.25 zeigt den Leitwert

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho_{\text{spez}}} \cdot \frac{b}{l} \cdot h \quad (4.37)$$

in Abhängigkeit der Höhe h für die verschiedenen Strukturen. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden kann mit Gleichung 4.37, $b = 1 \mu\text{m}$ und $l = 10 \mu\text{m}$ der spezifische Widerstand ρ_{spez} des Elektronenstrahl deponierten Materials berechnet werden. Es ergibt sich

$$\rho_{\text{spez}} = 1.59 \cdot 10^6 \mu\Omega\text{cm}, \quad (4.38)$$

was vergleichbar mit der Literatur ist [Botman09]. Dabei ist der Wert als eine erste Näherung zu verstehen, da der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden nicht weiter betrachtet wird. Hier gehen Effekte ein, die unabhängig von der Höhe h sind, wie beispielsweise der Kontaktwiderstand der in Zwei-Punkt-Geometrie vorliegenden Strukturen. Der hier gemessene Wert für den spezifischen Widerstand ρ_{spez} des deponierten Materials ist aufgrund des hohen Maßes an Verunreinigungen deutlich größer als für herkömmliches Platin, das einen spezifischen Widerstand von etwa $10.7 \mu\Omega\text{cm}$ hat [Lide09]. Dabei kann der spezifische Widerstand des abgeschiedenen Materials durch das Ausheizen der Probe um ca. drei Größenordnungen verbessert werden (Abb. 4.24).

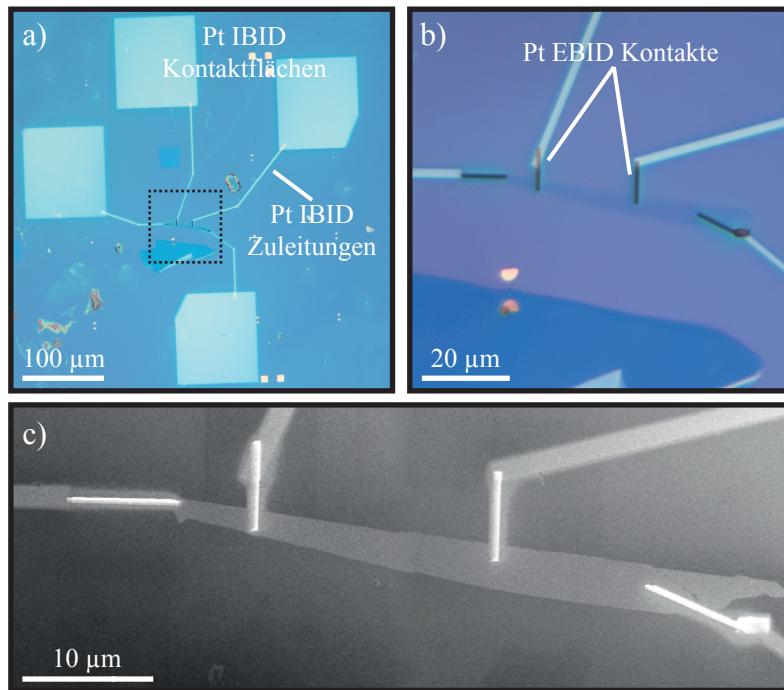


Abbildung 4.26.: a) Lichtmikroskopaufnahme einer mittels EBID von Platin in Vier-Punkt-Geometrie kontaktierten mehrlagigen Graphenflocke. Die Prozessparameter sind $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$, $I_{e^-} = 2.7 \text{ nA}$ und die Abmessungen jeweils ca. $1 \times 7 \times 0.25 \mu\text{m}^3$ für die oberen und $0.5 \times 9 \times 0.25 \mu\text{m}^3$ für die seitlichen Kontakte. Die Zuleitungen und die Kontaktflächen zum Bonden werden mittels IBID von Platin hergestellt. Hierzu wird eine Beschleunigungsspannung der Ga^+ -Ionen von $V_{i+} = 30 \text{ kV}$ und ein Strahlstrom von $I_{i+} = 1.5 \text{ pA}$, 28 pA bzw. 2.8 nA mit steigender Größe der Struktur verwendet. b) Vergrößerung des in a) gekennzeichneten Bereiches. c) REM-Aufnahme derselben Graphenflocke wie in a) bzw. b).

Nach der Optimierung der Prozessiermethoden hinsichtlich einer möglichst hohen Leitfähigkeit der deponierten Platinstrukturen werden im Folgenden einige Graphenflocken, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, mittels der EBID von Platin kontaktiert. Ein Beispiel

4. Experimentelle Ergebnisse

für eine so hergestellte Probe zeigt Abbildung 4.26. Die Kontakte auf der Graphenflocke werden mit einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$ und einem Strahlstrom von $I_{e^-} = 2.7 \text{ nA}$ hergestellt. Die Abmessung der Pt-Stäge beträgt etwa $1 \times 7 \times 0.25 \mu\text{m}^3$ für die oberen und $0.5 \times 9 \times 0.25 \mu\text{m}^3$ für die seitlichen Kontakte. Die Zuleitungen und Kontaktflächen zum Bonden werden aufgrund der höheren Wachstumsrate mittels IBID hergestellt. Dabei beträgt die Beschleunigungsspannung der Ga^+ -Ionen $V_{i+} = 30 \text{ kV}$ und der Strahlstrom $I_{i+} = 1.5 \text{ pA}, 28 \text{ pA}$ bzw. 2.8 nA mit steigender Größe der Struktur. Einige elektrische Transporteigenschaften der so hergestellten Bauteile sind in Abbildung 4.27 zusammengefasst.

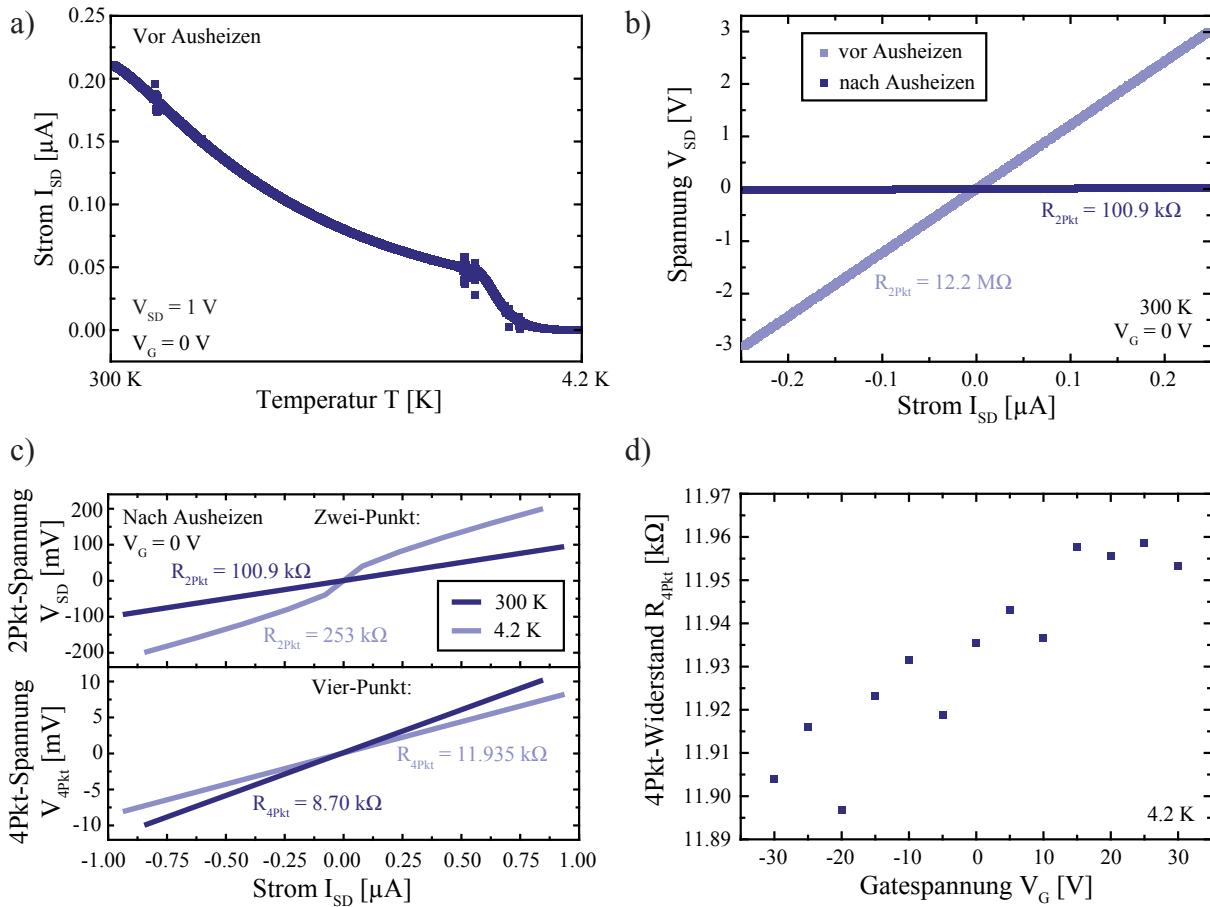


Abbildung 4.27.: Transporteigenschaften einer Pt-EBID-kontaktierten Graphenprobe: a) Source-Drain-Strom I_{SD} beim Abkühlen der Probe von Raumtemperatur auf die Temperatur des flüssigen Heliums vor dem Ausheizen. b) Spannungs-Strom-Kennlinien vor und nach dem Ausheizen (30 min@450 °C 5% H₂ in Ar) der Probe, gemessen bei Raumtemperatur. c) Spannungs-Strom-Kennlinien in Zwei- und Vier-Punkt-Konfiguration nach dem Ausheizen, gemessen bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums. d) Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} in Abhängigkeit der Gatespannung V_G , gemessen bei 4.2 K.

Es zeigt sich, dass beim Anlegen einer Gatespannung V_G zwischen den Kontakten des Graphens und dem entartet dotierten Silizium-Substrat (Abschn. 3.5) ein großer Leckstrom über die eigentlich isolierende SiO₂-Schicht fließt. Vermutlich liegt dies an der Implantation von Ga^+ -Ionen in die Oxidschicht bei der Deposition der Zuleitungen und Kontaktflächen mit dem Ionenstrahl [Krasheninnikov10]. Daher kann der Feldeffekt von Graphen bei Raumtemperatur nicht gemessen werden. Der Leckstrom ist bei tiefen Temperaturen stärker unterdrückt, allerdings sind die Elektronenstrahl deponierten Platinstrukturen bei tiefen Temperaturen nicht mehr leitfähig (Abb. 4.27a). Auch Porriati et al. [Porriati11] beobachten ein solches Verhalten. Dies ändert sich durch das Ausheizen der Probe für 30 Mi-

nuten bei 450 °C in einer Schutzgasatmosphäre (5 % H₂ in Ar, Durchfluss 2.5 L/min). Der Zwei-Punkt-Widerstand R_{2Pkt} der Struktur verbessert sich dadurch um ca. zwei Größenordnungen (Abb. 4.27b) von etwa 12.2 MΩ auf ca. 100.9 kΩ bei Raumtemperatur, und das Bauteil ist auch bei 4.2 K nicht mehr isolierend (Abb. 4.27c).

Es zeigt sich, dass die Spannungs-Strom-Kennlinie in Zwei-Punkt-Konfiguration bei tiefen Temperaturen einen nicht-ohmschen Anteil hat. Dies liegt vermutlich an der Zusammensetzung des deponierten Materials. Es besteht aus nanokristallinen Platinkomplexen eingebettet in eine amorphe Kohlenstoffmatrix [Porrati11]. Für den Stromtransport tunnen die Elektronen durch die Kohlenstoffbarriere von einer Platininsel zur nächsten. Der Ladungstransport durch Hüpfprozesse kann zu einer nicht-linearen Spannungs-Strom-Charakteristik führen und wird für das hier verwendete Material in der Literatur beobachtet [Rotkina03].

Obwohl die Spannungs-Strom-Charakteristik in Zwei-Punkt-Konfiguration auf einen komplexeren Transportmechanismus hindeutet, zeigt sich in Vier-Punkt-Konfiguration (Abb. 4.27c) ein ohmsches Verhalten. Daher ist davon auszugehen, dass hier der Widerstand der Graphenschicht gemessen wird. Er steigt leicht beim Abkühlen von Raumtemperatur auf die Temperatur des flüssigen Heliums von 8.7 kΩ auf etwa 11.94 kΩ, was durchaus zu erwarten ist [Novoselov04].

In Abbildung 4.27d) ist der Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} in Abhängigkeit der Gatespannung V_G für tiefe Temperaturen dargestellt. Das Aspektverhältnis des mehrlagigen Graphen-Bauteils ist in etwa eins. Im Falle von Graphen ist bei der Messung des Feldefektes ein ausgeprägtes Maximum von R_{4Pkt} zu erwarten (Abschn. 2.2). Es zeigt sich, dass der Widerstand der prozessierten Graphenflocken zwar in der richtigen Größenordnung liegt (\approx kΩ), allerdings etwas größer ist als erwartet. Außerdem ändert sich der Widerstand des Graphens im messtechnisch zugänglichen Gatespannungsbereich von –30 V bis 30 V nur um etwa 100 Ω, was deutlich weniger ist als es für Graphen erwartet wird. Insgesamt können die charakteristischen Transporteigenschaften von Graphen, insbesondere der Feldeffekt, hier nicht beobachtet werden.

Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der Diffusion von Platin aus den deponierten Kontakten auf die Oberfläche des Graphens während des Ausheizvorganges¹⁵. Dies belegen REM-Aufnahmen einer mittels EBID von Platin kontaktierten Graphenflocke (Abb. 4.28a-b). Die Strukturgröße dieser Schicht nimmt mit zunehmendem Abstand zu den Pt-Kontakten ab. Dies legt nahe, dass es zu einer Diffusion von Platin aus den Kontakten kommt. Andererseits könnte das Platin auch von einer Halo (vgl. S. 62) stammen, die aufgrund des Übersprechens der Elektronen auf die nicht belichteten Bereiche bei der EBID in der Nähe der Kontakte entsteht (Proximity-Effekt). Es wird allerdings beobachtet, dass die Strukturgröße bei der Halo deutlich kleiner ist als bei dem porösen Film in Abbildung 4.28b), so dass hier vermutlich eine Kombination aus der Diffusion von Platin aus den Kontakten und der Halo vorliegt. Überraschend ist, dass der Bereich unmittelbar an den Kontakten einen sehr dunklen Eindruck macht, so dass hier vermutlich das Graphen selbst zu sehen ist und keine Platinschicht darüber liegt. Dies ist möglicherweise auf Elektromigrationseffekte zurückzuführen. Dabei kommt es zum Materialtransport, der durch einen elektrischen Strom verursacht wird [Ho89].

¹⁵30 Minuten bei 450 °C in einer Schutzgasatmosphäre (5 % H₂ in Ar, Durchfluss 2.5 L/min)

4. Experimentelle Ergebnisse

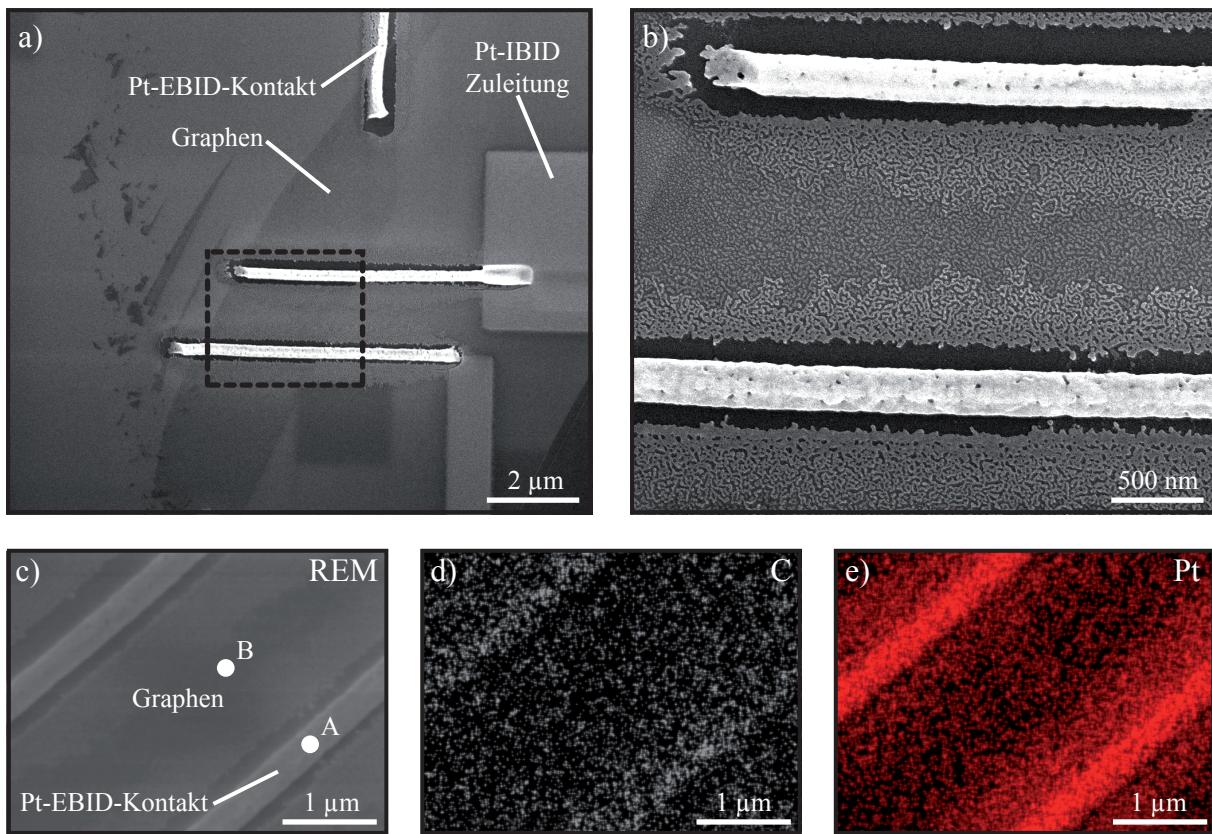


Abbildung 4.28.: a) REM-Aufnahme einer mittels EBID von Platin kontaktierten Graphenflocke. Die Zuleitungen werden mit dem Ionenstrahl abgeschieden. b) Vergrößerung des in a) gekennzeichneten Bereiches. c-e) REM-Aufnahme der gleichen Stelle wie in a-b), die Struktur ist allerdings gedreht. d-e) Materialspezifische Aufnahmen von Kohlenstoff bzw. Platin im gleichen Bereich wie a), gemessen mit ortsaufgelöster EDX. Hier wird eine Beschleunigungsspannung für den Elektronenstrahl von 5 kV verwendet.

REM-Aufnahmen einer mittels EBID von Platin kontaktierten Graphenflocke zeigen nach dem Ausheizvorgang eine nanoporöse Schicht auf der Graphenoberfläche (Abb. 4.28a-b). Die Verunreinigung der Graphenschicht mit Platin kann durch die materialspezifische, energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) belegt werden. Bei der EDX wird in einem REM ein Bereich der Probe mit dem Elektronenstrahl abgerastert. Die Primärelektronen des Elektronenstrahls können dabei stark gebundene Elektronen der Atome des bestrahlten Festkörpers auslösen, so dass ein energetisch niedriger Zustand des Atoms unbesetzt ist. Bei den ausgelösten Elektronen handelt es sich um die aus der Elektronenstrahlmikroskopie bekannten Sekundärelektronen, die eine Energie von weniger als 50 eV haben. Der energetisch niedrige Zustand kann von einem schwächer gebundenen Elektron erneut besetzt werden. Die dabei freiwerdende Energie wird teilweise in Form von Röntgenstrahlung abgegeben und lässt sich aufgrund des charakteristischen Übergangs vom schwach zum stark gebundenen Zustand eindeutig einer Atomsorte zuordnen. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird bei der EDX-Messung ortsaufgelöst detektiert. Man erhält elementspezifische Aufnahmen der abgerasterten Fläche. Abbildung 4.28c) zeigt die REM-Aufnahme des so untersuchten Bereiches. Er entspricht der gleichen Position wie in Abbildung 4.28b), die Probe ist allerdings gedreht. Die zugehörigen elementspezifischen Bilder von Kohlenstoff und Platin sind in Abbildung 4.28d) und e) dargestellt. Hier deutet eine hohe Dichte an Punkten auf eine große Konzentration des Elementes in diesem Bereich hin. Im Kohlenstoff-Bild ist eine leichte Erhöhung der Konzentration im Bereich der mittels EBID abgeschiedenen Pt-Kontakte zu erkennen. Dies zeigt, dass das abgeschiedene Material stark verunreinigt ist (vgl. S. 63). Im selben Bereich ist auch

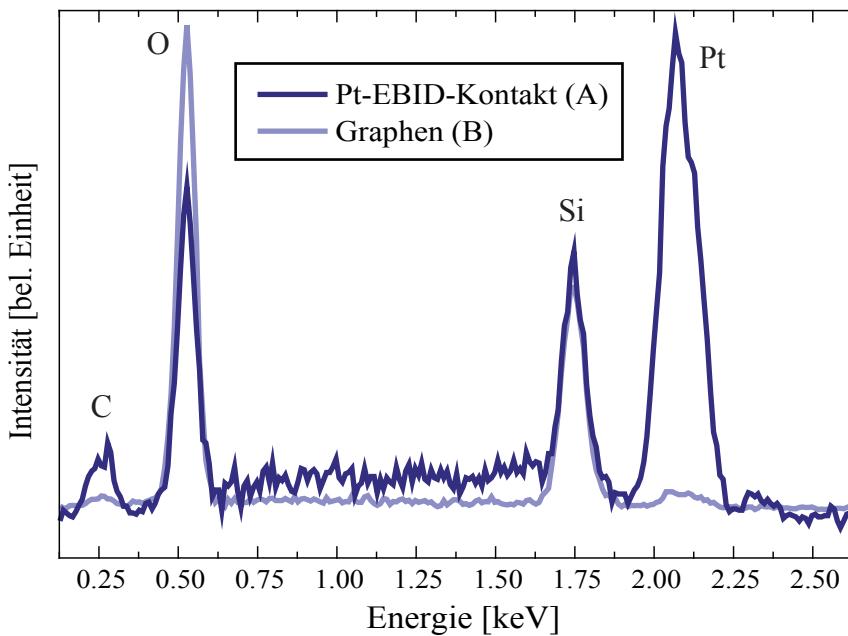


Abbildung 4.29.: Röntgenspektren der in Abbildung 4.28c) dargestellten Probe, gemessen im Bereich des Kontaktes (A) und des Graphens (B).

die Platin-Konzentration sehr hoch. Zudem wird auch Platin zwischen den Kontakten, im Bereich des Graphens, detektiert. Dies zeigt sich auch in dem zugehörigen Röntgenspektrum.

Das Röntgenspektrum im Bereich der Kontakte (A) bzw. des Graphens (B) für die in Abbildung 4.28c) gezeigte Probe ist in Abbildung 4.29 dargestellt. Abgesehen von den stark ausgeprägten charakteristischen Linien für Silizium und Sauerstoff, die vom SiO_2 -Substrat stammen, sind im Falle der Pt-EBID-Kontakte auch eindeutige Maxima, die dem Platin und dem Kohlenstoff zugeordnet werden können, zu erkennen (dunkelblaue Linie in Abb. 4.29). Dabei ist zu beachten, dass das Intensitätsverhältnis zwischen der Pt- und der C-Linie nicht unmittelbar auf die Zusammensetzung der Kontakte schließen lässt. Dennoch ist dies ein eindeutiger Beleg für die Verunreinigung der Pt-Kontakte mit Kohlenstoff, das aus der nicht vollständigen Dissoziation des Pt-Precursormoleküls bei der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung stammt (vgl. S. 63). Im Bereich des Graphens (hellblaue Linie in Abb. 4.29) verschwindet das charakteristische Merkmal des Kohlenstoffes fast im Untergrundrauschen, was nicht unerwartet ist, da in diesem Bereich nur wenige Kohlenstoffatome zu dem Signal beitragen. Ähnlich verhält es sich mit dem Maxima, das dem Platin zugeordnet wird. Dennoch können auch im Bereich des Graphens Platinatome detektiert werden, was ein weiterer Beleg für die starke Verunreinigung des mittels der EBID von Platin kontaktierten Graphens ist. Dies erklärt die in Abbildung 4.27 zusammengefassten Transporteigenschaften der Probe und ist Ursache dafür, dass der Feldeffekt von Graphen nicht beobachtet werden kann. Zudem ist es fraglich, ob insbesondere bei der Feldeffektmessung (Abb. 4.27d) der Widerstand des Graphens oder der Widerstand der nanoporösen Platin-Schicht auf dem Graphen bestimmt wird. Hier könnten Magnetotransport-Messungen einen weiteren Aufschluss liefern.

Zusammenfassend ist es mit der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung von Platin durchaus möglich, Graphenflocken elektrisch zu kontaktieren. Das Platin ist allerdings sehr stark mit nicht vollständig dissoziierten Liganden des Pt-Precursormoleküls verunreinigt. Daher werden zunächst die Parameter des Elektronenstrahles zur EBID von Platin

4. Experimentelle Ergebnisse

hinsichtlich eines hohen Leitwertes der abgeschiedenen Strukturen optimiert. Es zeigt sich, dass eine kleine Beschleunigungsspannung aufgrund des höheren Wirkungsquerschnittes der langsameren Elektronen mit dem Pt-Precursormolekül zu kleineren Widerständen der abgeschiedenen Strukturen führt, während der Strahlstrom einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Qualität des deponierten Materials hat. Der spezifische Widerstand der so hergestellten Pt-Strukturen liegt im Bereich von $10^6 \mu\Omega\text{cm}$ und ist somit um fünf Größenordnungen höher als der von herkömmlichem Platin.

Die mit diesem Material hergestellten Graphen-Bauteile sind bei der Temperatur des flüssigen Heliums nicht mehr leitfähig. Dabei ist es erforderlich, bei tiefen Temperaturen zu messen, da die Bauteile bei Raumtemperatur einen hohen Leckstrom, der über die SiO_2 -Schicht fließt, aufweisen. Vermutlich ist dies auf die Implantation von Ga^+ -Ionen bei der Abscheidung der Kontaktflächen zum Bonden und der Zuleitungen zurückzuführen.

Durch das Ausheizen des Materials in einer Schutzgasatmosphäre verbessert sich der Widerstand der EBID-Strukturen um etwa drei Größenordnungen, und es kann eine Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen beobachtet werden. REM- und EDX-Untersuchungen zeigen allerdings, dass die Graphenoberfläche nach dem Ausheizvorgang mit einer nanoporösen Pt-Schicht bedeckt ist. Sie entsteht vermutlich zum einen aufgrund des Übersprechens der Elektronen auf die eigentlich nicht belichteten Bereiche während der EBID (Halo) und zum anderen aufgrund einer Diffusion von Platin aus den Kontakten über die angrenzende Oberfläche. Aufgrund dieses Pt-Filmes können die Transporteigenschaften von Graphen nicht mehr gemessen werden. Insgesamt wird bei der hier vorgeschlagenen Methode zur Kontaktierung von Graphen mittels der EBID von Platin zwar auf den bei der Elektronenstrahllithographie notwendigen Lack verzichtet, so dass mit einer Verbesserung der Transporteigenschaften von Graphen zu rechnen ist, allerdings ist die Verunreinigung des Graphens mit einer nanoporösen Platinschicht auf der Oberfläche des Kristalls ungleich größer.

Anders als bei der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung von Platin muss das Material, das durch den Ionenstrahl deponiert wird, nicht ausgeheizt werden, da es weniger stark verunreinigt ist. Daher ist die Kontaktierung von Graphen mittels IBID von Platin eine durchaus vielversprechende Alternative und soll im folgenden Abschnitt untersucht werden.

4.3.3. Ionenstrahl induzierte Platin Abscheidung

Bei der Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin zur Kontaktierung von Graphen kann, anders als bei der zuvor diskutierten Elektronenstrahl induzierten Deposition, auf die Optimierung der Parameter des Ionenstrahls verzichtet werden. Die Qualität der hergestellten Strukturen ist mit einem spezifischen Widerstand von $70 - 700 \mu\Omega\text{cm}$ und einem Platingehalt von fast 50 Atomprozent deutlich besser als die mittels EBID hergestellten Strukturen [Tao90, Langford07, Botman09]. Zur Deposition des Materials wird eine Beschleunigungsspannung für die Ga^+ -Ionen von $V_{i+} = 30 \text{ kV}$ verwendet. Der Strahlstrom I_{i+} variiert mit der Größe der abzuscheidenden Struktur. Für eine vorgegebene Abmessung der zu deponierenden Struktur wird eine angemessene Ionendosis

$$D_{i+} = \frac{I_{i+} \cdot t}{A} = j_{i+} \cdot t \quad (4.39)$$

benötigt. Dabei bezeichnet j_{i+} die Strahlstromdichte. Bei einer zu kleinen Stromdichte wird die Belichtungszeit t unnötig lang. Bei einer zu hohen Stromdichte hingegen wird zwar Platin abgeschieden, dieses wird allerdings sofort wieder teilweise abgetragen und die Oberfläche gesputtert, da nicht ausreichend viele Pt-Precursormoleküle für die Dissoziation nachgeliefert werden können. Der Hersteller gibt eine optimale Stromdichte zur

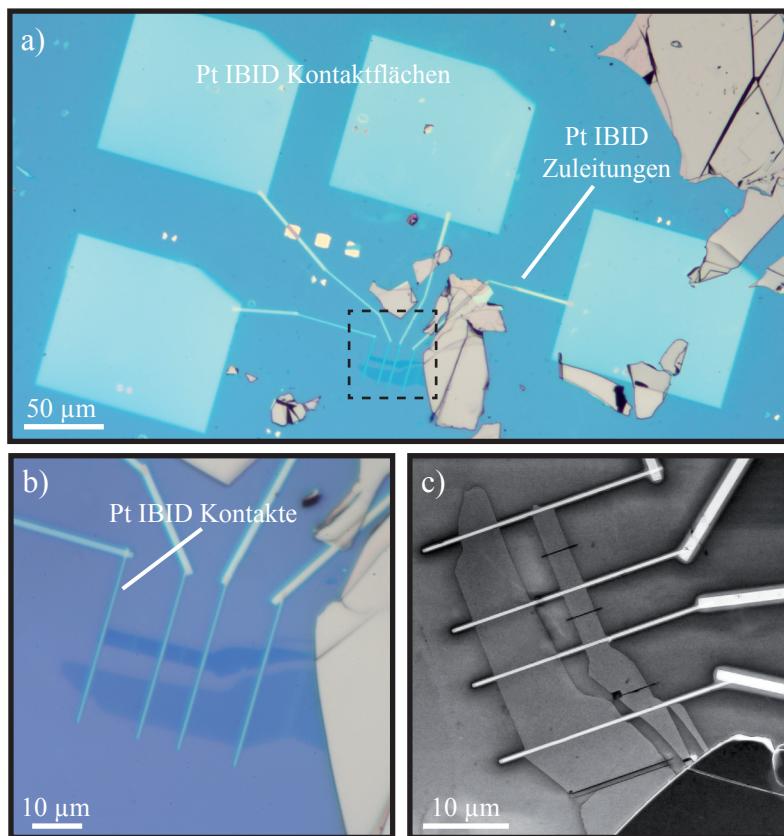


Abbildung 4.30.: a) Lichtmikroskopaufnahme einer mittels Ionenstrahl induzierter Abscheidung von Platin in Vier-Punkt-Geometrie kontaktierten, mehrlagigen Graphenflocke. Die Beschleunigungsspannung des Ionenstrahls beträgt $V_{i+} = 30 \text{ kV}$ und der Emissionsstrom $I_{i+} = 1.5 \text{ pA}, 28 \text{ pA}$ bzw. 2.8 nA bei aufsteigender Größe der Strukturen. Die Abmessungen der Kontakte beträgt jeweils $30 \times 0.5 \times 0.02 \mu\text{m}^3$. b) Vergrößerung des in a) gekennzeichneten Bereiches. c) REM-Aufnahme der selben Graphenflocke wie in a) bzw. b).

Deposition von $2 - 6 \text{ pA}/\mu\text{m}^2$ an.

Abbildung 4.30 zeigt ein Beispiel für eine mittels IBID von Platin kontaktierte Graphenflocke. Dabei werden die Strukturen wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben hergestellt. Die materialspezifische energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die an der in Abbildung 4.30 dargestellten Graphenflocke gemessen wird (Abb. 4.31), zeigt eine deutlich geringere Verunreinigung der Graphenoberfläche im Vergleich zu den zuvor diskutierten mittels der EBID kontaktierten Proben (Abschn. 4.3.2). Allerdings muss hier das Material nicht ausgeheizt werden. So ist im Kohlenstoff-Bild der EDX-Aufnahmen (Abb. 4.31b) sogar der Bereich der Graphenflocke zu erkennen.

Im Röntgenspektrum der mit dem Ionenstrahl abgeschiedenen Kontakte (dunkelblaue Linie in Abb. 4.31e) zeigt sich, abgesehen von den Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Silizium- und Platin-Linien, noch ein weiteres Maximum. Dieses kann dem Gallium zugeordnet werden und deutet darauf hin, dass in das Material bei der Deposition neben Platin und Kohlenstoff auch Galliumatome eingebaut werden. Zudem liegt die Vermutung nahe, dass bei der Deposition auch Ga^+ -Ionen des Strahls bis in die SiO_2 -Schicht des Substrats gelangen. Dies würde den bereits im vorherigen Abschnitt beobachteten hohen Leckstrom, der über die Oxidschicht fließt, erklären. Im Bereich des Graphens (hellblaue Linie in Abb. 4.31e) hingegen werden im Rahmen der Messgenauigkeit weder Platin-, noch Galliumatome detektiert. Abgesehen von den sehr dominanten Sauerstoff- und Silizium-Linien, die vom SiO_2/Si -Substrat stammen, ist ein kleines Maximum, das dem Kohlenstoff zugeordnet wird, zu erkennen.

4. Experimentelle Ergebnisse

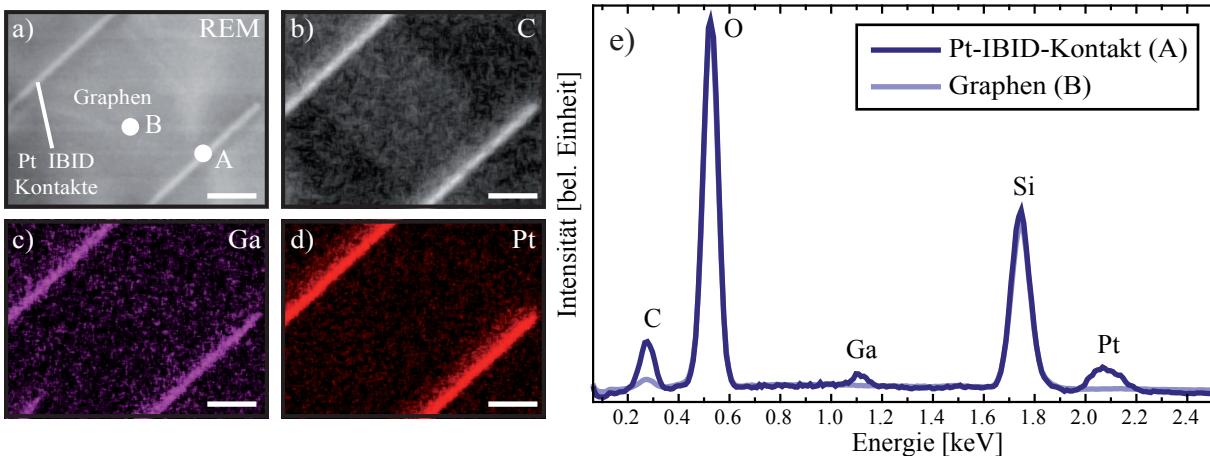


Abbildung 4.31.: a) REM-Aufnahme des mit EDX untersuchten Bereiches der Probe aus Abbildung 4.30. b-d) Zugehörige materialspezifische Bilder von Kohlenstoff, Gallium und Platin. Die Maßstabsskala in a-d) beträgt $4\text{ }\mu\text{m}$. e) Röntgenspektren der Probe aus a), gemessen im Bereich des Kontaktes (A) und des Graphens (B).

Einige Transporteigenschaften der mittels der IBID von Platin kontaktierten Graphenflocken sind in Abbildung 4.32 zusammengefasst. Sowohl der Zwei-Punkt-Widerstand R_{2Pkt} als auch der Vier-Punkt-Widerstand R_{4Pkt} des Bauteils liegen im $\text{M}\Omega$ -Bereich, was für Graphen ein ungewöhnlich hoher Wert ist (Abb. 4.32a). Während die Spannungs-Strom-Kennlinien in Zwei- und Vier-Punkt-Geometrie bei Raumtemperatur ein Ohmsches Verhalten zeigen, ergeben sich bei der Temperatur des flüssigen Heliums stark nicht-lineare Charakteristiken, was bei den mittels EBL kontaktierten Proben nicht beobachtet werden kann (Abschn. 4.2). Dabei stimmt der Verlauf der Messkurven in Vier-Punkt-Geometrie mit dem in Zwei-Punkt-Geometrie überein. Dies und die Tatsache, dass sich R_{2Pkt} von R_{4Pkt} um etwa $1\text{ M}\Omega$ unterscheidet, was durch die Geometrie des Bauteils begründet werden kann, deuten darauf hin, dass hier sowohl in Zwei- als auch Vier-Punkt-Geometrie die Eigenschaften der Graphenschicht gemessen werden und kein Messartefakt vorliegt. Daher kann der Schichtwiderstand $\rho = R_{4Pkt} \cdot b/l$ mit $l = 7.5\text{ }\mu\text{m}$ und $b = 6.4\text{ }\mu\text{m}$ bestimmt werden. Dieser ist in Abbildung 4.32b) in Abhängigkeit der Gatespannung V_G dargestellt.

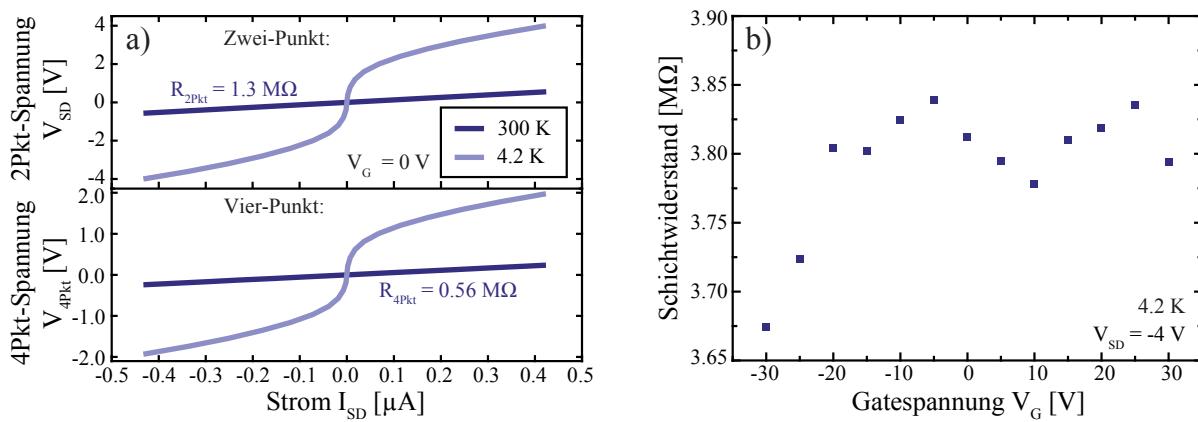


Abbildung 4.32.: Transportmessungen an einer mittels Ionenstrahl induzierter Abscheidung von Platin kontaktierten Graphenprobe. a) Spannungs-Strom-Charakteristik in Zwei- und Vier-Punkt-Konfiguration bei Raumtemperatur und der Temperatur des flüssigen Heliums. b) Schichtwiderstand $\rho = R_{4Pkt} \cdot b/l$ mit $l = 7.5\text{ }\mu\text{m}$ und $b = 6.4\text{ }\mu\text{m}$ in Abhängigkeit der Gatespannung V_G , gemessen bei 4.2 K mit $V_{SD} = -4\text{ V}$.

Der Schichtwiderstand liegt im Bereich von $3.8\text{ M}\Omega$ und variiert im messtechnisch zugänglichen Gatespannungsbereich um etwa $200\text{ k}\Omega$, was weniger als 5% ausmacht. Zudem

zeigt die Messkurve über einen großen Gatespannungsbereich von -30 V bis 30 V keine eindeutige Tendenz. Daher ist zu vermuten, dass der Schichtwiderstand im Rahmen der Messgenauigkeit unabhängig von der Gatespannung ist.

Die wahrscheinlichste Ursache für die beobachteten Transporteigenschaften (Abb. 4.32) ist die Erzeugung von Defekten im Graphenkristall durch den Ionenstrahl während der Probenpräparation. Die Struktur der Graphenflocke ändert sich dadurch von kristallin über nanokristallin bis hin zu amorph [Zhou10]. Die EDX-Messungen (Abb. 4.31c) zeigen, dass trotz des Pt-Precursors die Ga^+ -Ionen bis zur Oberfläche des Substrates gelangen. Dabei treffen die Ionen im Bereich des Graphens auf die Kohlenstoffatome und können die Struktur lokal verändern [Archanjo12]. Allerdings entstehen auch außerhalb des mit dem Ionenstrahl abgerasterten Bereiches Defekte. Dies zeigen Simulationen mit der von Lehtinen et al. [Lehtinen10, Lehtinen11] entwickelten Software, die mit kinetischer Monte Carlo Methoden die Wechselwirkung der Kohlenstoffatome eines Graphenkristalls mit verschiedenen Ionen bei unterschiedlichen Strahlparametern simuliert.

Aufgrund dieser Defekte kommt es nach Zhou et al. [Zhou10], die den Einfluss der Bestrahlung von Graphen mit Ga^+ -Ionen systematisch untersuchen, zu einer zunehmenden Amorphisierung des Graphens. Dadurch gibt es einen Übergang vom diffusiven elektrischen Transport zu einem Transportmechanismus, der auf dem Tunneln von Ladungsträgern beruht. In einem anschaulichen Bild hüpfen die Ladungsträger entlang des elektrischen Feldes von einem freien Zustand in den nächsten und überbrücken so die Distanz zwischen dem Source- und dem Drain-Kontakt [Lee85]. Dabei müssen die Ladungsträger eine Potentialbarriere überwinden, was zu der nicht-linearen Spannungs-Strom-Kennlinie führt (Abb. 4.32). Die Höhe dieser Barriere liegt in der Größenordnung von einigen meV, da bei Raumtemperatur eine lineare Spannungs-Strom-Charakteristik beobachtet wird. Die Ladungsträger sind aufgrund des zugrunde liegenden Transportmechanismus stark lokalisiert und die Beweglichkeit entsprechend gering. Dies äußert sich in dem hohen, von der Gatespannung unabhängigen, Schichtwiderstand (Abb. 4.32b).

Insgesamt deuten die hier beobachteten Transporteigenschaften darauf hin, dass der Ladungsträgertransport durch Hüpfprozesse erfolgt. Diese These könnte überprüft werden indem die Leitfähigkeit $\sigma = 1/\rho$ temperaturabhängig gemessen wird, da nach einem Modell von N.F. Mott für diesen Transportmechanismus

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- (T_0/T)^{1/3} \right] \quad (4.40)$$

gilt [Lee85]. Dabei ist T die Temperatur und σ_0 sowie T_0 Konstanten. Zudem könnte die Ramanpektroskopie an den mittels IBID kontaktierten Proben weitere Aufschlüsse liefern. Mit zunehmender Defektdichte nimmt die Intensität der D-Linie bei einer Ramanverschiebung von 1350 cm^{-1} und die G-Linie bei 1580 cm^{-1} zu, während das bei kristallinem Graphen stark ausgeprägte 2D-Maximum bei 2700 cm^{-1} zunehmend gedämpft wird (vgl. Abschn. 4.1.1) [Zhou10].

Zusammenfassend scheinen die mittels der Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin kontaktierten Graphenflocken im Vergleich zu den mittels EBID prozessierten Proben deutlich weniger stark verunreinigt zu sein. Dies liegt insbesondere daran, dass aufgrund des höheren Platingehaltes des abgeschiedenen Materials kein Ausheizvorgang nötig ist, um auch bei tiefen Temperaturen eine Leitfähigkeit des Bauteils zu erreichen. Dennoch zeigen die prozessierten Bauteile nicht die von Graphen erwarteten charakteristischen Transporteigenschaften. So liegt der Schichtwiderstand im $\text{M}\Omega$ -Bereich und ist unabhängig von der Gatespannung. Dies deutet auf eine hohe, durch den Ionenstrahl induzierte, Defektdichte des Kristalls hin. Es kommt zu einer zunehmenden Amorphisierung, so dass Tunnelprozesse für den Ladungsträgertransport verantwortlich sind.

4. Experimentelle Ergebnisse

Zudem zeigt sich, dass auch das Pt-Precursorgas selbst einen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Graphen-Bauteile hat. Es kommt zur chemischen Dotierung des Kristalls und infolgedessen zu einer Verschiebung des Dirac-Punktes. Dies wird im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert.

4.3.4. Einfluss des Pt-Precursors

Die mittels EBID und IBID von Platin kontaktierten Graphenproben zeigen unerwartete Transporteigenschaften (Abschn. 4.3.2 und 4.3.3). Dies ist insbesondere bei den durch IBID prozessierten Proben nicht unmittelbar offensichtlich, da sowohl REM- als auch EDX-Untersuchungen keine Hinweise auf eine starke Verunreinigung des Graphens liefern. In einem Experiment wird überprüft, inwieweit das Pt-Precursorgas im Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop selbst einen Einfluss auf die Transporteigenschaften von Graphen hat. Dazu wird eine Graphen-Monolage, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, mit der Exfoliationsmethode hergestellt und durch Elektronenstrahlolithographie (Abschn. 4.2.1) mit Ti/Au kontaktiert. Nach der Messung des Feldeffektes wird die Probe in das DBM eingebaut und, ohne das Graphen mit dem Elektronen- oder Ionenstrahl zu belichten, 10 Minuten dem Pt-Precursorgas ausgesetzt. Anschließend wird der Feldeffekt erneut gemessen. Abbildung 4.33 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung.

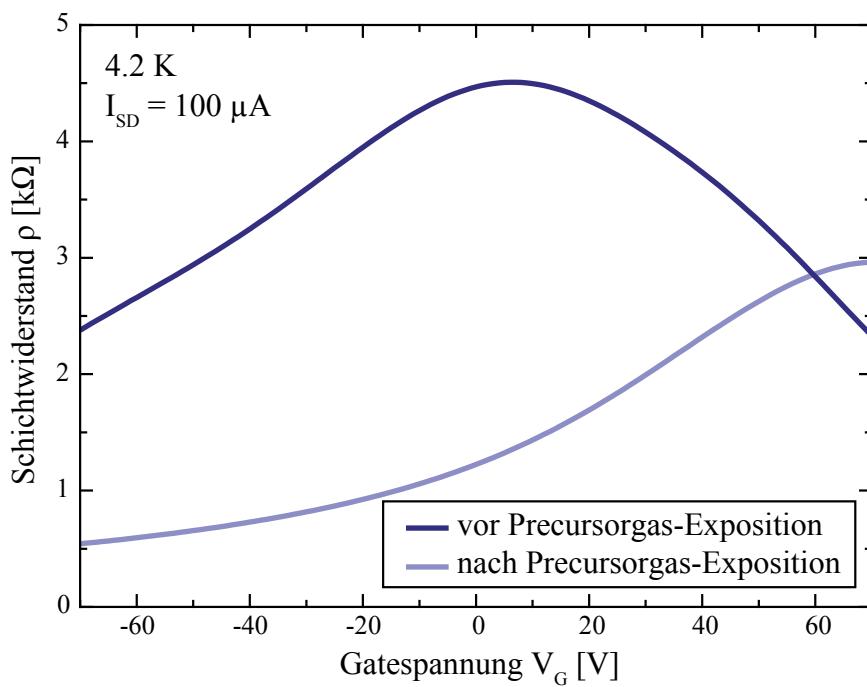


Abbildung 4.33.: Messung des Feldeffektes einer Monolage Graphen vor und nach 10 minütiger Behandlung der Flocke mit dem Pt-Precursorgas im DBM.

Vor der Behandlung der Graphen-Monolage mit dem Pt-Precursorgas zeigt das Bauteil ein ausgeprägtes Maximum im Schichtwiderstand ρ bei einer Gatespannung von $V_G = 7$ V, so dass hier vermutlich der Dirac-Punkt liegt. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist allerdings sehr gering, was sich in dem langsamen Abfall der Flanken der Messkurve äußert. Nachdem das Bauteil 10 Minuten dem Pt-Precursor-gas im DBM ausgesetzt wird, ist der Dirac-Punkt deutlich zu größeren Gatespannungen hin verschoben, da der Schichtwiderstand in dem gemessenen Gatespannungsbereich kleinere Werte annimmt. Dies deutet auf eine chemische Dotierung des Kristalls mit Löchern durch die Absorption des Precursormoleküls (Abb. 4.21a) auf der Oberfläche des Graphens hin. Die Dotierung von Graphen wird für verschiedene Elemente bzw. Moleküle wie beispielsweise NH_3 ,

CO, NO₂ [Schedin07], Kalium [Chen08a] und viele weitere Stoffe [Farmer09] beobachtet. Zudem zeigt sich, dass der Schichtwiderstand für den in den vorherigen Abschnitten betrachteten Gatespannungsbereich von –30 V bis 30 V nach der Behandlung mit dem Precursorgas kaum variiert.

Zusammenfassend zeigt dieses Experiment zum einen, dass das Pt-Precursormolekül das Graphen chemische dotiert, so dass bei kleinen Gatespannungen fast kein Feldeffekt mehr zu messen ist. Dies erklärt zumindest teilweise die zuvor beobachteten Transporteigenschaften der mittels EBID bzw. IBID von Platin kontaktierten Proben (Abschn. 4.3.2 und 4.3.3). Zum anderen wird auch deutlich, wie sensibel Graphen auf seine Umgebung reagiert, so dass selbst einige Moleküle des Pt-Precursorgases auf der Oberfläche des Kristalls zu einer dramatischen Änderung der Transporteigenschaften führen.

4.3.5. Zusammenfassung

Durch die Strahl induzierte Abscheidung eines Materials können beliebige Strukturen auf einem Substrat erzeugt werden. Dazu wird ein Precursorgas auf der Oberfläche des Substrates durch einen Elektronen- oder Ionenstrahl dissoziiert. Das gewünschte Material wird auf dem Substrat deponiert, während die übrigen Komponenten des Precursormoleküls wieder desorbieren. Die Strukturierung von Substraten ohne die Verwendung eines Lackes, der bei konventionellen Lithographieverfahren benötigt wird, ist nicht zuletzt auch für die Industrie eine interessante Alternative, da auf viele Prozessschritte, wie das Belacken, Belichten, Entwickeln usw., verzichtet werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Graphenflocken mit dieser Methode kontaktiert, da eine Verbesserung der Transporteigenschaften der Graphenkristalle zu erwarten ist. Denn anders als bei der üblicherweise verwendeten Elektronenstrahllithographie zur Kontaktierung der Graphenkristalle, muss die Oberfläche der Flocke bei der Prozessierung nicht mit einem organischen Lack bedeckt werden. Da dieser unter Umständen nicht rückstandslos entfernt werden kann, ist dann mit einer Verschlechterung der Transporteigenschaften von Graphen zu rechnen.

Bei der Prozessierung im Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskop ist darauf zu achten, dass die Graphenflocke weder mit dem Elektronen- noch mit dem Ionenstrahl belichtet wird, da dies zur Zerstörung der kristallographischen Ordnung führen könnte. Es kommt ein Pt-Precursor (MeCp·Pt·Me₃) zum Einsatz, der entweder mit dem Elektronen- oder dem Ionenstrahl auf dem Substrat dissoziiert werden kann.

Es zeigt sich, dass das mittels des Elektronenstrahls abgeschiedene Material einen sehr hohen spezifischen Widerstand im Bereich einiger 10⁶ µΩcm hat. Dieser ist um Größenordnungen höher als der spezifische Widerstand von herkömmlichem Platin, der bei etwa 10.7 µΩcm liegt. Der Widerstand des abgeschiedenen Materials ist so hoch, da es nur zu etwa 10-15 Atomprozent aus Platin besteht, während der übrige Teil Kohlenstoff ist. Er wird aufgrund einer nicht vollständigen Dissoziation des Pt-Precursormoleküls in das Material mit eingebaut. In einem ersten Schritt werden daher die Prozessparameter hinsichtlich eines möglichst kleinen Widerstandes der abgeschiedenen Strukturen optimiert. Es zeigt sich, dass eine kleine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls bei der Deposition zu kleineren Widerständen der abgeschiedenen Strukturen führt. Dies ist auf einen erhöhten Wirkungsquerschnitt des Pt-Precursormoleküls mit langsameren Elektronen zurückzuführen. Es wird daher für die folgenden Experimente eine Beschleunigungsspannung von 5 kV verwendet. Der Emissionsstrom hat hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Qualität des abgeschiedenen Materials. Der Widerstand der deponierten Strukturen kann durch das Ausheizen des Bauteils für 30 Minuten bei 450 °C in einer Schutzgasatmo-

4. Experimentelle Ergebnisse

sphäre (5 % H₂ in Ar, Durchfluss 2.5 L/Min) um drei Größenordnungen verbessert werden, allerdings diffundiert dabei Platin aus den Kontakten über die angrenzende Oberfläche. REM- und EDX-Untersuchungen zeigen, dass mittels der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung von Platin kontaktierte Graphenflocken nach dem Ausheizen mit einer nanoporösen Platinschicht bedeckt sind. Daher können die von Graphen erwarteten Transporteigenschaften nicht mehr beobachtet werden.

Werden die Kontakte des Graphens hingegen mit dem Ionenstrahl abgeschieden, kann auf das Ausheizen der Struktur verzichtet werden. Das abgeschiedene Material besteht aus etwa 50 Atomprozent Platin und somit ist die Qualität der hergestellten Strukturen wesentlich höher als bei der EBID von Platin. Obwohl REM- und EDX-Untersuchungen auf eine deutlich geringere Verunreinigung der Graphenkristalle hindeuten, zeigen auch die so prozessierten Bauteile nicht die erwarteten Transporteigenschaften von Graphen. Der Schichtwiderstand liegt im MΩ-Bereich und zeigt nahezu keine Abhängigkeit von der Gatespannung. Es ist davon auszugehen, dass durch den Ionenstrahl während der Probenpräparation Defekte im Kristall erzeugt werden. Diese sind insbesondere im Bereich der mit dem Ionenstrahl deponierten Kontakte nicht unwahrscheinlich. Aufgrund der zunehmenden Amorphisierung des Kristalls liegt dann kein diffusiver elektrischer Transport vor. Die Ladungsträger tunnenln von einem Bereich zum nächsten, so dass sie eine geringe Beweglichkeit haben.

Es zeigt sich zudem, dass auch das verwendete Pt-Precursorgas selbst einen Einfluss auf die Transporteigenschaften der Graphenkristalle hat. Offenbar werden Moleküle des Precursorgases auf der Graphenoberfläche absorbiert, was zu einer chemischen Dotierung des Kristalls mit Löchern führt. Dadurch kommt es zur Verschiebung des Dirac-Punktes zu hohen positiven Gatespannungen. Dieses Verhalten wird auch bei Verwendung anderer Gase beobachtet.

Abschließend ist festzuhalten, dass die mittels der Elektronen- oder Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin prozessierten Graphen-Bauteile zwar interessante physikalische Eigenschaften zeigen. Die verwendete Methode ist allerdings nicht geeignet, um Graphenflocken so zu kontaktieren, dass die außergewöhnlichen Transporteigenschaften von Graphen beobachtet werden können.

4.4. Lackfreie Strukturierung von Graphen

Um ein Material elektrisch zu charakterisieren, muss es zunächst elektrisch kontaktiert werden. Im Falle von Graphen werden hierzu zwei verschiedene Methoden ausführlich in den vorangegangenen Abschnitten 4.2 und 4.3 diskutiert. So können interessante physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise der ambipolare Feldeffekt von Graphen, untersucht werden. Weitere physikalische Effekte ergeben sich durch die gezielte Strukturierung der Geometrie eines Bauteils. Hier ist ein Vergleich des zweidimensionalen Ladungsträgersystems von Graphen mit klassischen zweidimensionalen Elektronengasen (2DEG), die unter bestimmten Bedingungen an der Grenzfläche von Halbleiter-Heterostrukturen entstehen, sinnvoll. So konnte beispielsweise die Quantisierung des Leitwerts [Fowler66] und der Quanten-Hall-Effekt [Klitzing80], für den K. v. Klitzing im Jahre 1985 den Nobelpreis für Physik erhielt, zuerst an solchen Systemen beobachtet werden.

Ein fundamentaler Unterschied zwischen klassischen 2DEGs und Graphen besteht darin, dass das Graphen auf der Oberfläche eines Substrates liegt, während sich klassische 2DEGs immer unterhalb der Oberfläche befinden. Dadurch können bei der Strukturierung von Graphen andere Methoden verwendet werden als bei klassischen 2DEGs.

Beispiele hierfür sind das direkte Strukturieren durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl eines Transmissionselektronenmikroskops [Fischbein08] oder das lokale Ätzen von Graphen mit einem Rastertunnel- oder Rastkraftmikroskop [Tapaszto08, Masubuchi09]. Diese Methoden sind sehr genau, erlauben aber keinen hohen Probendurchsatz. Weitere Methoden basieren auf dem Schneiden von Graphen durch Ga- [Archango12] oder He-Ionen [Bell09, Lemme09], wobei es hier immer zu strukturellen Schäden aufgrund der Implantation von Ionen in das Substrat kommt (Abschn. 4.3.3). Die verbreitetste Methode basiert auf der Elektronenstrahllithographie und dem Ätzen in einem Sauerstoffplasma [Bai10]. Dieser Vorgang erfordert allerdings viele Prozessschritte und der verwendete organische Lack führt zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften des Graphens (Abschn. 4.2).

Durch die gezielte Strukturierung von Graphen mittels dieser Methoden kann beispielsweise eine Bandlücke bei 1D-Graphen-Quantendrähten, sog. Graphen-Nanoribbons [Han07], oder die Quantisierung des Leitwertes bei 0D-Punktkontakten [Tombros11] und nicht zuletzt das Phänomen der Coulomb-Blockade bei Graphen-Quantenpunkten [Ponomarenko08] beobachtet werden.

Im Folgenden wird eine alternative Methode zur Strukturierung von Graphen, basierend auf dem Ätzen von Kohlenstoff mit einem fokussierten Elektronenstrahl und Wasserdampf als reaktives Gas (englisch: focused electron beam induced etching, kurz FEBIE) vorgeschlagen. Diese Technik wird mit unterschiedlichen Precursorsgasen erfolgreich zum Ätzen verschiedener Materialien wie beispielsweise Si [Matsui87], SiO₂ [Randolph05], GaAs [Ganczarczyk11] und viele andere [Randolph06, Utke08] eingesetzt. Im Rahmen der Dissertation von A. Ganczarczyk [Ganczarczyk12a] wurde eine Methode entwickelt um Graphen mittels FEBIE zu schneiden. Dabei wird kein organischer Lack benötigt, die gewünschte Struktur ist flexibel anpassbar, es kann ein hoher Probendurchsatz erreicht werden, und die Auflösung liegt bei unter 10 nm. In dieser Arbeit wird die Methode weiter optimiert und eine Vorgehensweise entwickelt mit der Graphen-Bauteile auf der Nanometerskala strukturiert werden können.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige experimentelle Beobachtungen bei dem FEBIE von Graphen erläutert, um im darauffolgenden Abschnitt Transportmessungen eines ersten mit dieser Methode hergestellten Bauteils zu diskutieren.

4.4.1. Elektronenstrahl induziertes Ätzen von Graphen

Abbildung 4.34 zeigt schematisch den Vorgang beim Elektronenstrahl induzierten Ätzen von Graphen. Mit einem Gasinjektionssystem wird Wasserdampf unmittelbar über der Probenoberfläche in die Vakuumkammer des Zweistrahlen-Elektronen-/Ionenmikroskops (kurz DBM, Abschn. 3.4) injiziert. Die Wassermoleküle können auf der Graphen- und der SiO_2 -Oberfläche absorbieren. Dabei wird die Probe aufgrund der geometrischen Anordnung des Gasinjektionssystems innerhalb des DBMs gegenüber dem einfallenden Elektronenstrahl um 22.5° gekippt. Mit dem Elektronenstrahl wird ein zuvor festgelegter Bereich abgerastert, in dem dann der Kohlenstoff entfernt wird. Die Energie der einfallenden Primärelektronen ($5 - 30 \text{ keV}$) ist zu gering, um Kohlenstoffatome durch einen direkten Aufprall zu entfernen, da hierzu mehr als 80 keV benötigt werden [Smith01, Fischbein08]. Es liegt daher nahe, dass der Kohlenstoff durch eine chemische Reaktion geätzt wird. Dabei werden die auf der Graphenoberfläche absorbierten Wassermoleküle durch die einfallenden Elektronen dissoziiert, so dass freie Radikale entstehen [Stulen85, Rowntree91]. Diese lagern sich dann an ungesättigte σ -Bindungen der Kohlenstoffatome an, die entweder am Rand der Graphenflocke vorliegen oder durch die einfallenden Primärelektronen entstehen [Teweldebrhan09]. Es bilden sich flüchtige Moleküle wie CO , CO_2 usw., die dann von der Oberfläche desorbieren.

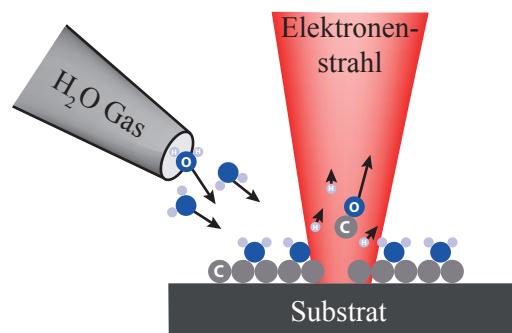


Abbildung 4.34.: Schematische Darstellung des Elektronenstrahl induzierten Ätzens von Graphen mit Wasserdampf als reaktives Gas.

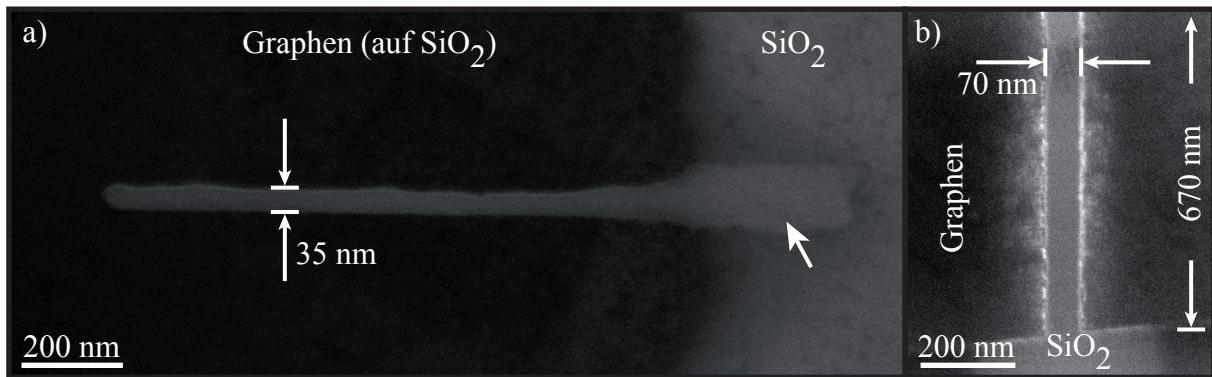


Abbildung 4.35.: a,b) REM-Aufnahme von Graphen-Monolagen auf SiO_2 , die mit einem fokussierten Elektronenstrahl und Wasserdampf als reaktives Gas geschnitten werden.
a) nach [Ganczarczyk12b].

Die REM-Aufnahme einer Graphen-Monolage auf SiO_2 , die mit einem fokussierten Elektronenstrahl und Wasserdampf als reaktives Gas geschnitten wird, ist in Abbildung 4.35a) dargestellt. In dieser Aufnahme erscheint Graphen dunkelgrau und das SiO_2 -Substrat hellgrau. Es ist ein sauberer, glatter, etwa 35 nm breiter Schnitt durch die Graphenflocke zu sehen. Für den Ätzvorgang wird eine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von $V_{e^-} = 20 \text{ kV}$, ein Emissionsstrom von $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$ und ein nominell abgerasterter Bereich von $A = 5 \times 1000 \text{ nm}^2$ verwendet. Für die Elektronendosis D_{e^-} gilt nach Gleichung 4.34:

$$D_{e^-} = \frac{I_{e^-} \cdot t}{A}.$$

Hier bezeichnet t die Belichtungszeit. Für den in Abbildung 4.35a) dargestellten Schnitt beträgt $D_{e^-} = 32 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$. Rechts von der Graphenflocke ist auf dem SiO_2 ein Bereich zu erkennen, der einen anderen Kontrast zeigt als das übrige Substrat (markiert durch den weißen Pfeil). Dieser Bereich wird bei dem Belichtungsvorgang ebenfalls mit Elektronen bestrahlt. Der Kontrast entsteht vermutlich aufgrund der Aktivierung des Oxids durch den Elektronenstrahl. Es kommt zur Elektronenstrahl induzierten Desorption von Sauerstoff (Abschn. 4.2.4). Da allerdings auch hier Wassermoleküle absorbieren, die dann von dem Elektronenstrahl dissoziiert werden, können an der Oberfläche verschiedene chemische Reaktionen ausgelöst werden. Beispielsweise können SiOH -Gruppen oder andere Verbindungen entstehen [Zhuravlev00].

Abbildung 4.35b) zeigt die REM-Aufnahme eines weiteren Schnitts durch eine Graphen-Monolage. Für das FEBIE wird $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$, $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$ und $D_{e^-} = 15 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ verwendet. Der Schnitt ist mit 70 nm doppelt so breit wie der in Abbildung 4.35a), allerdings ist die Struktur der Kanten auf einer Länge von 670 nm deutlich geradliniger. Da die Kanten eines nanostrukturierten Graphenkristalls einen entscheidenden Einfluss auf die Transporteigenschaften des Bauteils haben (Abschn. 2.5), ist eine gezielte Kontrolle des Randes von großer Bedeutung. Auf der atomaren Skala wird die sog. ZigZag- von der Armchair-Konfiguration unterschieden (Abb. 2.9). Möglicherweise entstehen bei dem FEBIE von Graphen geordnetere Kanten als es beispielsweise bei der EBL möglich ist [Bai10]. Die Ursache hierfür wird im weiteren Verlauf erläutert.

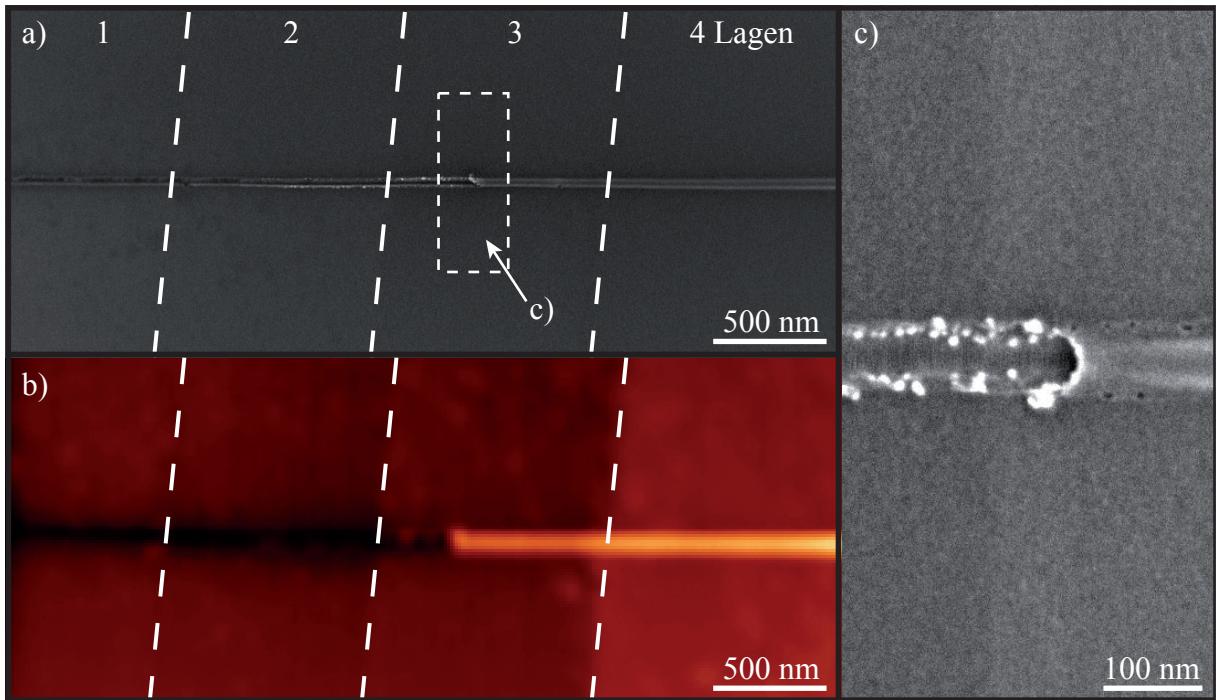


Abbildung 4.36.: a) REM-Aufnahme eines Schnitts durch einen Kristall, dessen Schichtdicke von einer Monolage Graphen bis zu vier Lagen Graphen von links nach rechts zunimmt. Die gestrichelten weißen Linien deuten den Übergang zwischen den Lagen an. Für das FEBIE werden $V_{e^-} = 20 \text{ kV}$, $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$, $A = 10 \times 1000 \text{ nm}^2$ und $D_{e^-} = 32 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ verwendet. b) Rasterkraftmikroskopaufnahme des gleichen Ausschnittes wie in a). Helle Bereiche haben eine große Höhe und dunklere eine entsprechend niedrigere. c) Vergrößerung des in a) markierten Bereiches. Nach [Ganczarczyk12b].

Die für einen Ätzvorgang nötige Elektronendosis D_{e^-} (Gl. 4.34) steigt mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen. Abbildung 4.36a) zeigt die REM- und b) die zugehörige Rasterkraftmikroskop-Aufnahme eines Kristalls, dessen Schichtdicke kontinuierlich von einer Monolage Graphen bis zu vier Lagen Graphen steigt. Die Übergänge der einzel-

4. Experimentelle Ergebnisse

nen Lagen sind durch die weiß gestrichelten Linien angedeutet, und die Zahlen geben die Anzahl der Graphenlagen an. Bei einer konstanten Dosis von $D_{e^-} = 32 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ wird die Graphen-Monolage und -Doppellage sauber durchtrennt. Aber bereits bei drei Lagen Graphen reicht die Dosis nicht mehr aus, um das Material vollständig zu entfernen. Dies belegt auch die Rasterkraftmikroskopaufnahme desselben Ausschnittes (Abb. 4.36b). Der schwarze Bereich liegt bei der Mono- und Doppellage tiefer als das umliegende Material, was zeigt, dass das Graphen geätzt wird. Auf der anderen Seite ist der helle Bereich bei den drei bzw. vier Lagen Graphen höher als die eigentliche Graphenoberfläche. Abbildung 4.36c) zeigt eine Vergrößerung des Übergangs vom geätzten Bereich zu dem erhöhten Gebiet (markiert durch den Kasten in Abb. 4.36a). Während das Graphen im linken Bildausschnitt sauber durchtrennt ist, macht der rechte Bildausschnitt den Eindruck, dass sich das Material nach oben wölbt. Vermutlich handelt es sich hierbei um einen Zustand, bei dem das Material durch die Elektronenstrahl aktivierte chemische Reaktion mit den Wassermolekülen bereits angegriffen, der Kohlenstoff allerdings noch nicht vollständig abgetragen ist. Eine Erhöhung der Dosis würde auch hier zu einem erfolgreichen Schnitt durch den Kristall führen. Im Folgenden wird daher die minimal nötige Dosis für einen vollständigen Ätzvorgang untersucht.

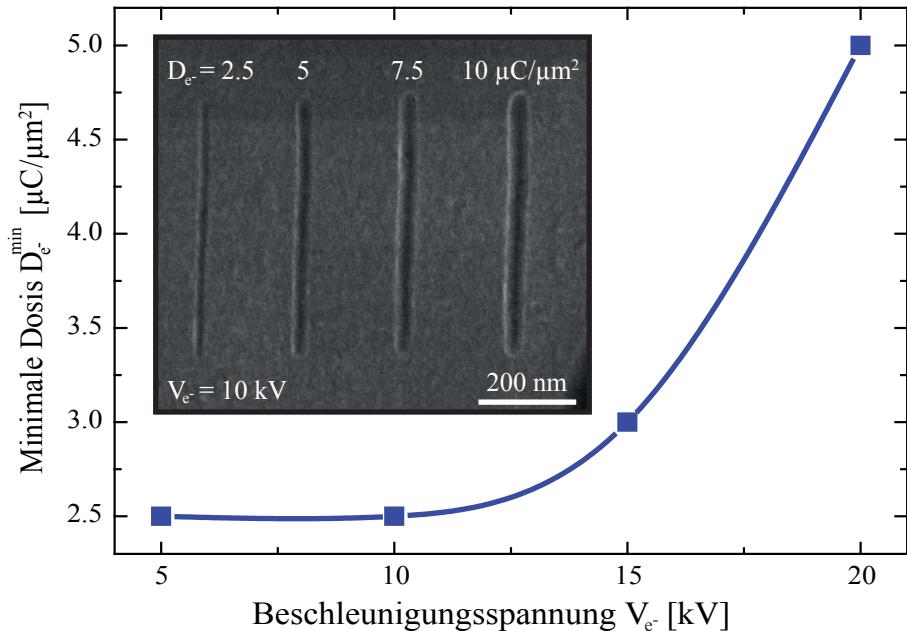


Abbildung 4.37.: Eingebettetes Bild: Repräsentative REM-Aufnahme von vier Schnitten mit zunehmender Belichtungsdosis D_{e^-} durch eine Monolage Graphen mittels FEBIE bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 10 \text{ kV}$. Der Emissionsstrom beträgt $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$ und die nominell abgerasterte Fläche $A = 5 \times 500 \text{ nm}^2$. Hauptdiagramm: Minimal nötige Dosis $D_{e^-}^{\min}$ für einen erfolgreichen Ätzvorgang durch eine Monolage Graphen in Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung V_{e^-} des Elektronenstrahls während des FEBIE. Die Datenpunkte werden anhand ähnlicher Schnitte wie in der eingebetteten REM-Aufnahme ermittelt. Die durchgezogene Linie dient der Übersichtlichkeit.

Zur Untersuchung der minimal benötigten Dosis $D_{e^-}^{\min}$ für einen erfolgreichen Ätzvorgang werden unterschiedliche Schnitte durch eine Graphen-Monolage mit zunehmender Dosis D_{e^-} hergestellt. Das eingebettete Bild in Abbildung 4.37 zeigt eine repräsentative REM-Aufnahme von vier Schnitten, die mit einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 10 \text{ kV}$ hergestellt werden. Anhand dieses Bildes wird $D_{e^-}^{\min}$ bestimmt und im Hauptdiagramm der Abbildung 4.37 in Abhängigkeit von V_{e^-} dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass nur ausgewählte Dosen untersucht werden, ist es durchaus möglich, dass

die minimale Dosis $D_{e^-}^{\min}$ kleiner ist als im Hauptdiagramm der Abbildung 4.37 angegeben. Dennoch steigt $D_{e^-}^{\min}$ tendenziell mit zunehmendem V_{e^-} . Die Ursache hierfür liegt im Wirkungsquerschnitt der einfallenden Primärelektronen mit den Wassermolekülen. Dieser hat bei einer Energie von etwa 100 eV ein Maximum und nimmt mit zunehmender Energie der Teilchen monoton ab [Hwang96]. Da mit zunehmender Beschleunigungsspannung die Wahrscheinlichkeit für eine Wechselwirkung des einfallenden Elektrons mit dem Wassermolekül abnimmt, werden mehr Elektronen, also eine höhere Dosis, für denselben Effekt benötigt. Die minimal nötige Dosis $D_{e^-}^{\min}$ könnte demnach weiter reduziert werden, indem ein kleineres V_{e^-} verwendet wird, allerdings kommt es dann aufgrund der isolierenden SiO₂-Schicht zu starken Aufladungseffekten. Während bei hohen Beschleunigungsspannungen die meisten einfallenden Elektronen ungestreut durch die SiO₂-Schicht gelangen und dann über das entartet dotierte Si-Substrat abfließen können, dissipieren bei kleinem V_{e^-} die meisten Primärelektronen ihre Energie in der Oxidschicht, so dass sich diese auflädt. Diese geladene Oberfläche hat dann wiederum den größten Einfluss auf langsame Primärelektronen, was den Effekt verstärkt.

An den gleichen Strukturen wie in der eingebetteten REM-Aufnahme in Abbildung 4.37 kann auch die Abhängigkeit der Breite der Schnitte von der Dosis untersucht werden (Abb. 4.38).

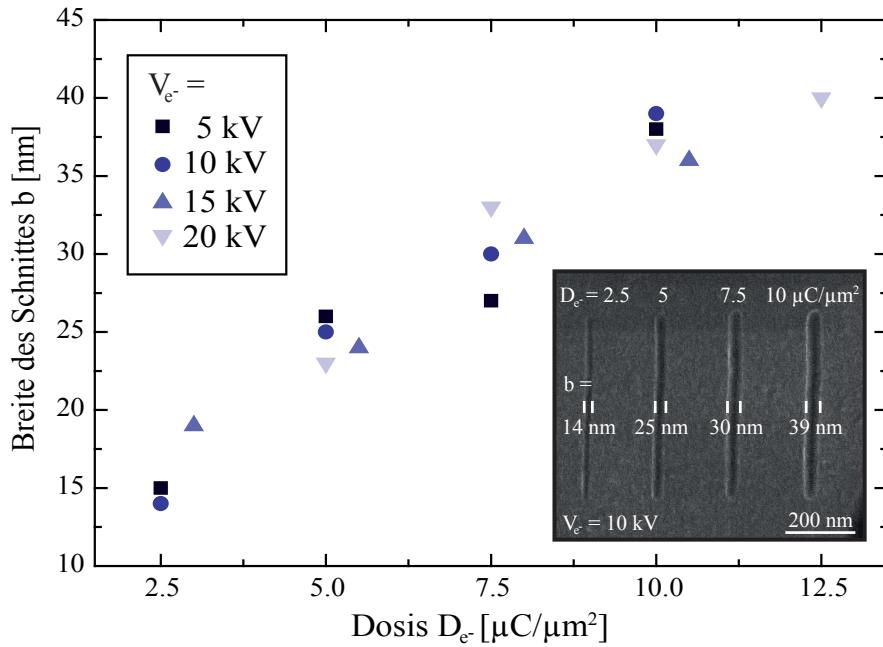


Abbildung 4.38.: Breite b der mittels FEBIE hergestellten Schnitte durch eine Graphen-Monolage in Abhängigkeit der Dosis D_{e^-} für Beschleunigungsspannungen von $V_{e^-} = 5, 10, 15$ und 20 kV . Eingebettet ist eine für diese Untersuchung repräsentative REM-Aufnahme für $V_{e^-} = 10 \text{ kV}$. Die Schnitte werden mit $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$ und $A = 5 \times 500 \text{ nm}^2$ hergestellt.

Die Breite b der mittels FEBIE hergestellten Schnitte durch eine Graphen-Monolage steigt mit zunehmender Dosis D_{e^-} , während die Beschleunigungsspannung V_{e^-} im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die Breite hat. Die Tatsache, dass b unabhängig von V_{e^-} ist, deutet darauf hin, dass vor allem die hochenergetischen Primärelektronen des Elektronenstrahls für den Ätzvorgang eine entscheidende Rolle spielen. Die von dem einfallenden Teilchen ausgelösten Sekundärprozesse im SiO₂/Si-Substrat hängen maßgeblich von der Energie bzw. der Beschleunigungsspannung des Primärelektrons ab. Insbesondere die Verteilung der Sekundärelektronen, die aufgrund inelastischer Streuung entstehen und eine Energie kleiner als 50 eV haben, variiert stark mit V_{e^-} . Da aber die Breite der Schnitte

4. Experimentelle Ergebnisse

unabhängig von der Beschleunigungsspannung ist (Abb. 4.38), führen die Sekundärelektronen nicht zum Ätzen des Graphens. Ein solcher Zusammenhang wird auch bei anderen Elektronenstrahl induzierten Prozessen beobachtet [Hoyle94, Fowlkes05, Utke08].

Auf der anderen Seite hängt die Breite der Schnitte b von der Elektronendosis D_{e^-} ab. Offenbar kommt es hier zu einem lateralen Ätzen aufgrund des Übersprechens der Elektronen auf die eigentlich nicht belichteten Bereiche. Dies lässt sich durch die hochenergetischen, rückgestreuten Elektronen erklären. Sie entstehen aufgrund elastischer oder quasi elastischer Streuung in dem SiO₂/Si-Substrat und können den Festkörper in einiger Entfernung von dem einfallenden Elektronenstrahl verlassen (Abschn. 4.2.4) und dort den Ätzvorgang auslösen. In einer ersten Näherung kann b als Funktion von D_{e^-} (Abb. 4.38) unabhängig von der Beschleunigungsspannung durch eine Gerade modelliert werden. Da aber die minimal nötige Dosis $D_{e^-}^{\min}$ mit zunehmendem V_{e^-} steigt (Abb. 4.37), ist die Kurve entsprechend der verwendeten Beschleunigungsspannung abgeschnitten.

Die höchste in dieser Arbeit beobachtete Auflösung wird bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 10\text{ kV}$ und einer Dosis von $D_{e^-} = 2.5\text{ }\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ erreicht und liegt bei ca. 14 nm. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigt sich allerdings auch bei $V_{e^-} = 5\text{ kV}$ und derselben Dosis ein ähnlicher Wert. Tendenziell ist davon auszugehen, dass die höchste Auflösung bei einer möglichst geringen Beschleunigungsspannung erreicht wird. Nach Abbildung 4.37 sinkt dann die minimal nötige Dosis $D_{e^-}^{\min}$ und somit ist, nach Abbildung 4.38, das Ätzen in lateraler Richtung stärker unterdrückt. Möglicherweise kann das Auflösungslimit weiter optimiert werden, da auch erfolgreiche Schnitte mit einer Dosis von $D_{e^-} \approx 1\text{ }\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ bei einer Beschleunigungsspannung von $V_{e^-} = 5\text{ kV}$ beobachtet werden können. Außerdem lässt sich die Auflösung eventuell weiter steigern, indem die Graphenflocke, beispielsweise mit der Elektronenstrahllithographie (Abschn. 4.2.1), kontaktiert und auf ein elektrisches Potential gelegt wird. So zeigen systematische Untersuchungen von Choi et al. [Choi07], dass die Spannung, die an ein Germanium-Substrat angelegt wird, einen großen Einfluss auf die Performance des Elektronenstrahl induzierten Ätzens mittels XeF₂ hat. Sowohl in vertikaler als auch in lateraler Richtung variiert die Ätzrate mit der Spannungsamplitude und -polarität. Ursache hierfür ist die Wechselwirkung der einfallenden Primärelektronen des Strahls oder der durch Sekundärprozesse nahe der Oberfläche entstehenden Elektronen mit dem angelegten elektrischen Feld. Zudem könnte das Graphen an den Kontakten aufgehängt werden, so dass es über der Substratoberfläche schwebt. Solche Bauteile können beispielsweise durch Ätzen der SiO₂-Schicht mit gepufferter Flusssäure hergestellt werden [Bolotin08]. Da in diesem Fall Sekundärprozesse im Substrat keinen Einfluss auf den Ätzvorgang des Graphens haben, kann eine Auflösung von bis zu 8 nm erreicht werden [Ganczarczyk12b]. Dieser Wert ist um einen Faktor von fast zwei besser als es für Graphen auf SiO₂ beobachtet werden kann.

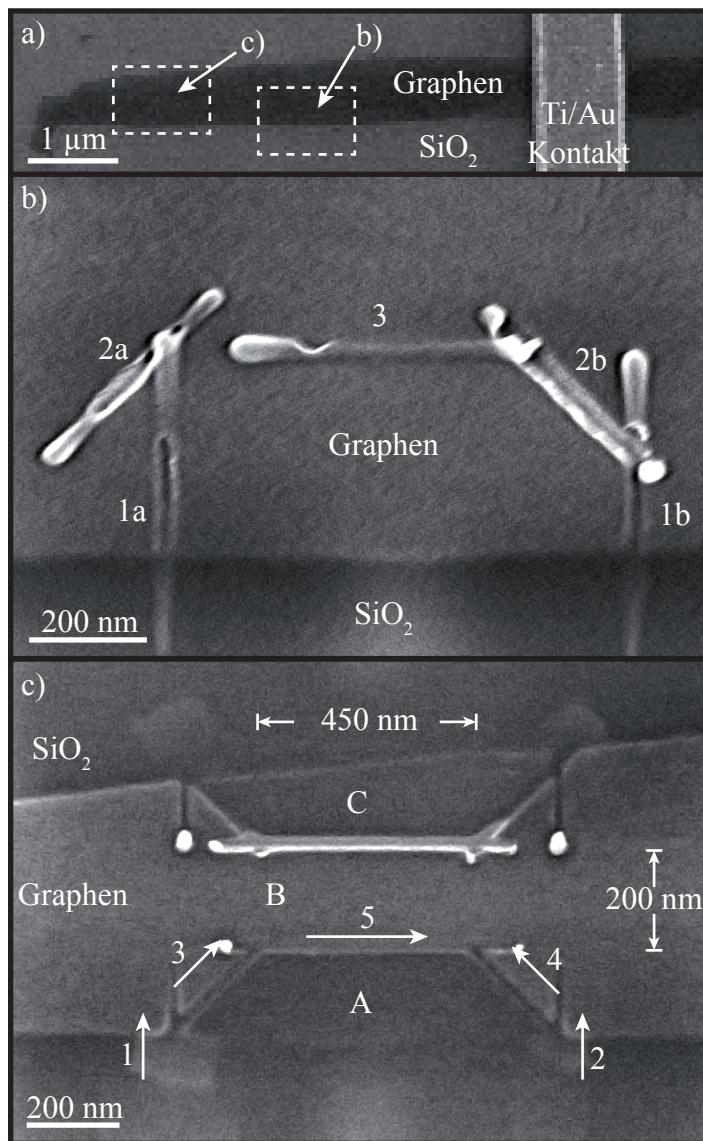


Abbildung 4.39.: a) REM-Aufnahme einer mittels EBL kontaktierten Graphen-Monolage vor dem FEBIE. b) Vergrößerung des in a) markierten Bereiches nach dem Ätzvorgang. Die Bereiche 1 - 3 werden parallel vom Elektronenstrahl abgerastert. c) Vergrößerung des in a) markierten Bereiches nach dem FEBIE. Die Bereiche 1 - 5 werden nacheinander in der nummerierten Reihenfolge und entlang der durch die Pfeile angegebenen Richtung belichtet. Die Bereiche A und C der Graphenflocke werden von dem übrigen Graphen (B) getrennt. Für die Schnitte in b) und c) wird $V_{e^-} = 5 \text{ kV}$, $I_{e^-} = 0.69 \text{ nA}$ und $D_{e^-} = 10 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ verwendet.

Die Graphen-Monolage in Abbildung 4.39a) wird mittels EBL, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, kontaktiert und in dem DBM geerdet. Abbildung 4.39b) zeigt einen Teil dieser Graphenflocke nach dem FEBIE unter Verwendung von Wasserdampf als reaktives Gas. Das Graphen (im Bild oben) macht einen helleren Eindruck als das SiO_2 -Substrat (im Bild unten). Die verschiedenen Schnitte durch die Graphenflocke sind zwecks besserer Beschreibung durchnummieriert. Beim Ätzvorgang werden die Bereiche 1 - 3 parallel vom Elektronenstrahl abgerastert. Dabei verlaufen die Schnitte 1a und 1b senkrecht zu der sichtbaren Kante des Graphens, die Bereiche 2a und 2b unter einem Winkel von etwa 45° und Bereich 3 parallel zum Rand der Flocke. Während die Schnitte 1 und 2 zumindest teilweise den Kristall erfolgreich durchtrennen, kommt es bei Schnitt 3 zu einer deutlichen Wölbung des Materials nach oben. Der Schnitt ist hier, wie bereits zuvor gesehen, nicht vollständig, obwohl die Dosis von $D_{e^-} = 10 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ nach Abbildung 4.37 ausreicht.

4. Experimentelle Ergebnisse

chen sollte. Dies deutet möglicherweise auf eine Anisotropie bezüglich der Ätzrichtung entlang verschiedener Kristallachsen hin. Zudem zeigt sich, dass die Struktur der Schnitte am Rand der Graphenflocke (Bereich 1) deutlich geordneter ist als bei den Schnitten weiter in der Mitte des Kristalls (Bereiche 2 - 3). Ursache hierfür ist, dass am Rand des Graphens bereits ungesättigte σ -Bindungen vorliegen, an denen die durch den Elektronenstrahl induzierten Radikale des Wassermoleküls leicht angreifen können. In der Mitte des Kristalls müssen die Bindungen hingegen erst durch die einfallenden Primärelektronen aufgebrochen werden.

In Abbildung 4.39c) wird eine ähnliche Struktur in die Graphen-Monolage geschnitten. Hier sind im Wesentlichen drei Bereiche qualitativ zu unterscheiden. Das SiO_2 -Substrat macht einen dunkleren Eindruck als das Graphen (Bereich B), während die abgeschnittenen Graphenstücke, die mit A und C gekennzeichnet sind, wiederum dunkler erscheinen. Im Gegensatz zu Abbildung 4.39b) werden die Bereiche 1 - 5 nacheinander in der nummerierten Reihenfolge und entlang der Pfeile belichtet. Dies führt zu einem deutlich besseren Ergebnis als bei einer parallelen Belichtung der Linien. Bei der so gewählten Reihenfolge der zu schreibenden Bereiche wird der Ätzvorgang am Rand der Graphenflocke gestartet und kontinuierlich bis in die Mitte des Kristalls fortgesetzt. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass die Wassermoleküle dort dissoziiert werden, wo bereits ungesättigte σ -Bindungen vorliegen. Die sichtbar bessere Qualität der Schnitte bei dieser Vorgehensweise deutet darauf hin, dass die FEBIE besonders effektiv an Rändern des Kristalls angreift.

Für die Schnitte um den Bereich C herum wird die gleiche Methode verwendet. Die Tatsache, dass die Bereiche A und C einen anderen Kontrast zeigen als B, deutet darauf hin, dass A und C nicht nur strukturell, sondern auch elektrisch von dem übrigen Graphen isoliert sind. Der unterschiedliche Kontrast ergibt sich dadurch, dass die eingestrahlten Elektronen im Bereich A und C nicht über den Kontakt, der geerdet ist, abfließen können, während dies im Bereich B möglich ist. Dieser Effekt wird auch in der Literatur beobachtet [Puddy11, Archanjo12]. Insgesamt ergibt sich in der Mitte der Graphenflocke ein leitfähiger, etwa 200 nm breiter und ca. 450 nm langer, Kanal aus Graphen. Diese Struktur wird nach Abschnitt 2.5 als Graphen-Nanoribbon (kurz GNR) bezeichnet.

Zusammenfassend zeigen die hier präsentierten Untersuchungen, dass es mittels dem FEBIE von Graphen möglich ist, gezielt Bauteile zu strukturieren. Dabei hängt die für den Ätzvorgang nötige Elektronendosis im Wesentlichen von der Anzahl an Graphenlagen und von der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls ab. Die hier beobachtete höchste Auflösung beträgt für Graphen auf SiO_2 ca. 14 nm und wird für eine Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls von 10 kV und eine Elektronendosis von $2.5 \mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ erreicht.

Zudem wird eine Anisotropie bezüglich der Ätzrichtung beobachtet, wobei es für die Qualität der Schnitte günstiger ist, den Ätzvorgang an einer Kante der Graphenflocke zu starten. Offenbar greift die FEBIE besonders effektiv an nicht gesättigte Bindungen an, so dass sich die Methode möglicherweise zur besonders glatten Strukturierung entlang der Kristallachsen eignet. Außerdem zeigen Bereiche des Graphens, die von den elektrischen Kontakten abgeschnitten werden, einen anderen Kontrast im REM als der übrige Bereich, was ein weiteres Hilfsmittel für die Beurteilung der hergestellten Struktur darstellt. Im folgenden Abschnitt werden Transportmessungen an einem ersten mit dieser Methode hergestellten Graphen-Nanoribbon diskutiert.

4.4.2. Transport eines Graphen-Nanoribbons

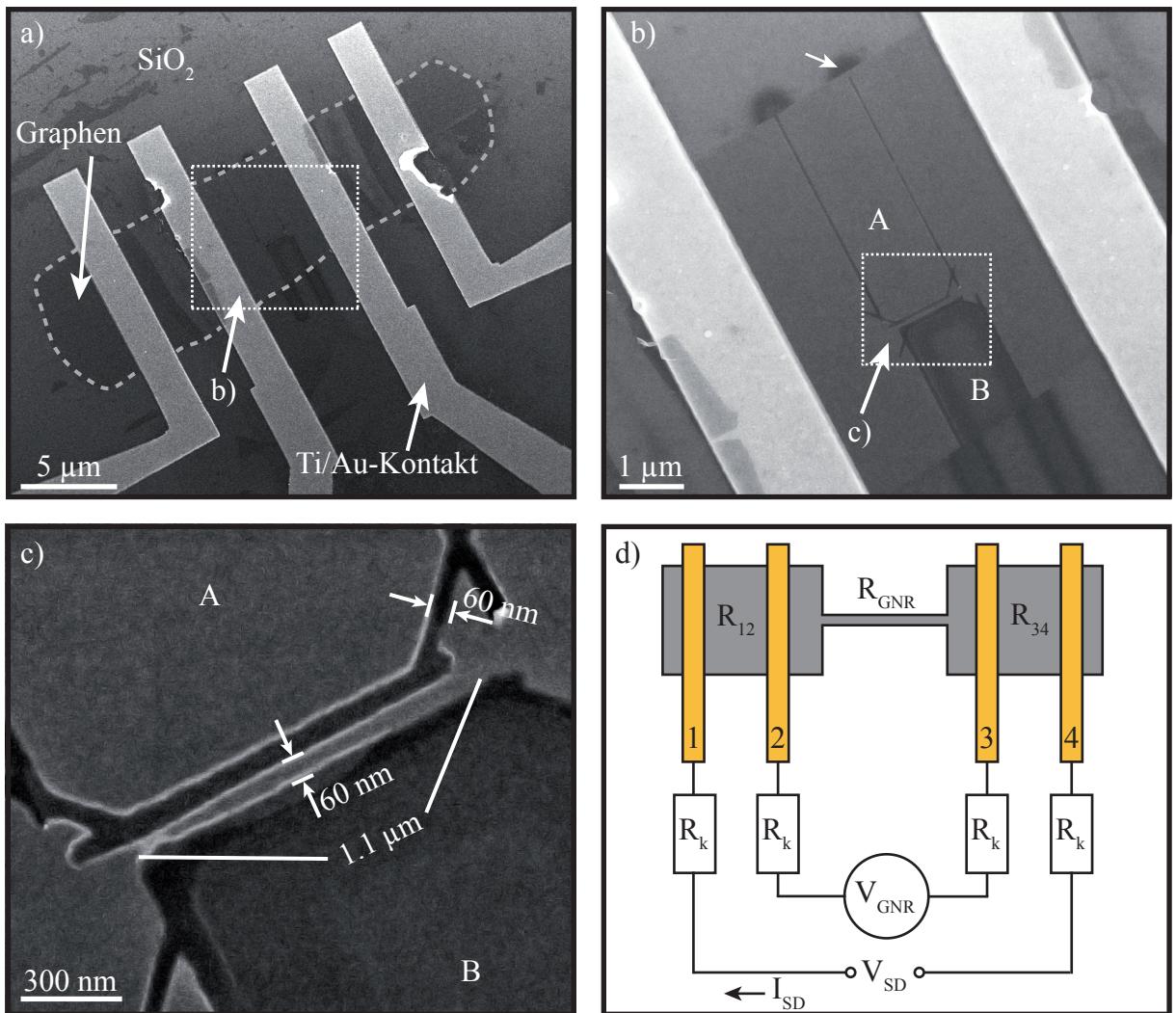


Abbildung 4.40.: a-c) REM-Aufnahme eines mittels FEBIE hergestellten Graphen-Nanoribbons. Die Graphen-Monolage wird mittels EBL kontaktiert (Abschn. 4.2.1). Für das Ätzen werden die Parameter $V_{e^-} = 5\text{ kV}$, $I_{e^-} = 0.69\text{ nA}$ und $D_{e^-} = 10\text{ }\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ verwendet. d) Schematische Darstellung und Verschaltung des gesamten Bauteils. Die Kontakte sind gelb dargestellt und durchnummeriert. Den verschiedenen Bereichen der Graphenflocke (grau) werden unterschiedliche Widerstände R_x zugeordnet. R_k bezeichnet den Kontaktwiderstand, V_{SD} bzw. I_{SD} die Source-Drain-Spannung bzw. den -Strom und V_{GNR} die Spannung, die über dem Nanoribbon abfällt.

In diesem Abschnitt werden Transportmessungen an einem ersten mittels FEBIE hergestellten Graphen-Nanoribbon (kurz GNR) diskutiert. REM-Aufnahmen des Bauteils zeigen Abbildungen 4.40a-c). Die Aufnahmen werden erst nach der Messung angefertigt, da durch den Elektronenstrahl Defekte im Graphenkristall entstehen, die sich negativ auf die Transporteigenschaften auswirken [Teweldebrhan09, Childres10, Liu11].

Zur Herstellung des GNRs wird das Graphen (graue gestrichelter Bereich in Abb. 4.40a) zunächst mittels EBL (Abschn. 4.2.1) kontaktiert und in einen Probenträger eingeklebt (Abschn. 3.5). Die Goldkontakte werden durch Bonddrähte kurzgeschlossen. Der Probenträger wird auf den Probentisch des DBMs geklebt und die Kontakte geerdet. Um die Struktur in das Graphen zu ätzen, wird, ähnlich zu Abschnitt 4.3.1, nur der Rand der Graphenflocke angefahren und die Schreibfelder für den Belichtungsvorgang definiert. Ohne weitere Bilder von der Graphenflocke zu erstellen, wird der Probentisch des DBMs so verfah-

4. Experimentelle Ergebnisse

ren, dass sich die Graphenflocke im Fokuspunkt des Elektronenstrahls befindet und der Ätzvorgang gestartet. Auch nach der Strukturierung des Graphens wird keine Aufnahme erstellt, damit keine Defekte im Kristall entstehen.

Abbildung 4.40a) bis c) zeigt eine Vergrößerungsserie der Graphenflocke nach dem Ätzvorgang. Der Bereich B ist durch das Ätzen komplett vom übrigen Graphen getrennt, was sich durch die Änderung im Kontrast äußert (Abb. 4.39c). Der Bereich A zeigt hingegen keinen Kontrastunterschied. Ursache hierfür ist, dass der in Abbildung 4.40b) durch den Pfeil angedeuteten Schnitt nicht bis zum Rand der Graphenflocke verläuft und somit dieser Bereich nicht von dem übrigen Graphen isoliert ist. Da aber der nicht markierte Schnitt in diesem Bereich die Graphenflocke vollständig durchtrennt, muss der Strom zwischen dem linken und dem rechten Kontakt über den leitfähigen Kanal aus Graphen, der in Abbildung 4.40c) dargestellt ist, fließen. Das Graphen-Nanoribbon (Abb. 4.40c) ist etwa $b = 60 \text{ nm}$ breit und $l = 1.1 \mu\text{m}$ lang. Der Bereich A ist minimal gegenüber dem Bereich B verschoben, was auf die thermische Bewegung des Probentisches während des Ätzvorgangs zurückzuführen ist.

Nach Abschnitt 2.5 ist für ein solches GNR mit einer Bandlücke von $E_g = 4.5 \text{ meV}$ zu rechnen. Um diese experimentell zu beobachten, muss zum einen $k_B T \ll E_g$ gelten, so dass im Bereich der Bandlücke kein Stromtransport aufgrund der temperaturbedingten Aufweitung der Fermiverteilung der Ladungsträgerenergie vorliegt. Dies wird gewährleistet, indem bei der Temperatur T des flüssigen Heliums gemessen wird. Dann ist $k_B T \approx 0.4 \text{ meV}$. Zum anderen muss die Potentialdifferenz zwischen Source- und Drain-Kontakt V_{SD} kleiner als $E_g/e = 4.5 \text{ mV}$ sein, damit das Ferminiveau der Kontakte auf Höhe der Bandlücke des Graphens liegt (Abb. 2.10b). In diesem Fall geht der Leitwert des GNRs gegen Null. Durch Anlegen einer Gatespannung V_G kann wiederum die Position der Bandlücke relativ zum Energieniveau der Kontakte justiert werden, so dass bei geeigneter Gatespannung ein endlicher Leitwert beobachtet werden kann (Abb. 2.10a).

Es zeigt sich, dass der Zwei-Punkt-Widerstand des gesamten Bauteils für einen Gatespannungsbereich von etwa 60 V bis 90 V bei ca. $R = 100 \text{ k}\Omega$ liegt, so dass mit $V_{SD} = 1 \text{ mV}$ nach dem Ohmschen Gesetz ein Strom von nur $I_{SD} = V_{SD}/R = 10 \text{ nA}$ fließt. Dies kann mit dem in Abschnitt 3.5 beschriebenen Messaufbau nicht detektiert werden. Im Folgenden wird daher eine alternative Vorgehensweise vorgestellt.

Abbildung 4.40d) zeigt das GNR-Bauteil und die Verschaltung schematisch. Um den Widerstand des Nanoribbons R_{GNR} zu bestimmen, wird das Bauteil in einer Vier-Punkt-Konfiguration gemessen. Die Widerstände der Graphen-Zuleitungen R_{12} und R_{34} und die Kontaktwiderstände R_k werden ebenfalls berücksichtigt. Dabei wird angenommen, dass der Kontaktwiderstand R_k für die Kontakte 1-4 der gleiche ist, was nach Russo et al. [Russo10] gerechtfertigt ist. Nach dem Ohmschen Gesetz gilt für die Relation zwischen Source-Drain-Spannung und -Strom

$$V_{SD} = (2R_K + R_{12} + R_{GNR} + R_{34}) \cdot I_{SD}. \quad (4.41)$$

Analog folgt für die Spannung V_{GNR} , die über dem Nanoribbon abfällt

$$V_{GNR} = R_{GNR} \cdot I_{SD}. \quad (4.42)$$

Somit ergibt sich für den Widerstand des Nanoribbons

$$R_{GNR} = \frac{(R_{12} + R_{34} + 2R_k) \cdot V_{GNR}}{V_{SD} - V_{GNR}} \quad (4.43)$$

bzw. für den Leitwert

$$G_{\text{GNR}} = 1/R_{\text{GNR}} = \frac{V_{SD} - V_{\text{GNR}}}{(R_{12} + R_{34} + 2R_k) \cdot V_{\text{GNR}}}. \quad (4.44)$$

An dieser Stelle ist es sinnvoll, die Serienwiderstände

$$R_{12}^* = R_{12} + 2R_k \text{ und} \quad (4.45)$$

$$R_{34}^* = R_{34} + 2R_k \quad (4.46)$$

einzuführen, da diese im Folgenden ermittelt werden. Für den Leitwert gilt dann

$$G_{\text{GNR}} = \frac{V_{SD} - V_{\text{GNR}}}{(R_{12}^* + R_{34}^* - 2R_k) \cdot V_{\text{GNR}}}. \quad (4.47)$$

Die Serienwiderstände R_{12}^* bzw. R_{34}^* werden in Abhängigkeit der Gatespannung V_G separat in Zwei-Punkt-Konfiguration (Abb. 4.41a) gemessen, indem eine Spannung V_{ij} zwischen den Kontakt i und j angelegt und der fließende Strom I_{ij} bestimmt wird. Der Quotient V_{ij}/I_{ij} liefert dann die Widerstände $R_{ij}^* = R_{ij} + 2R_k$ (Abb. 4.41b).

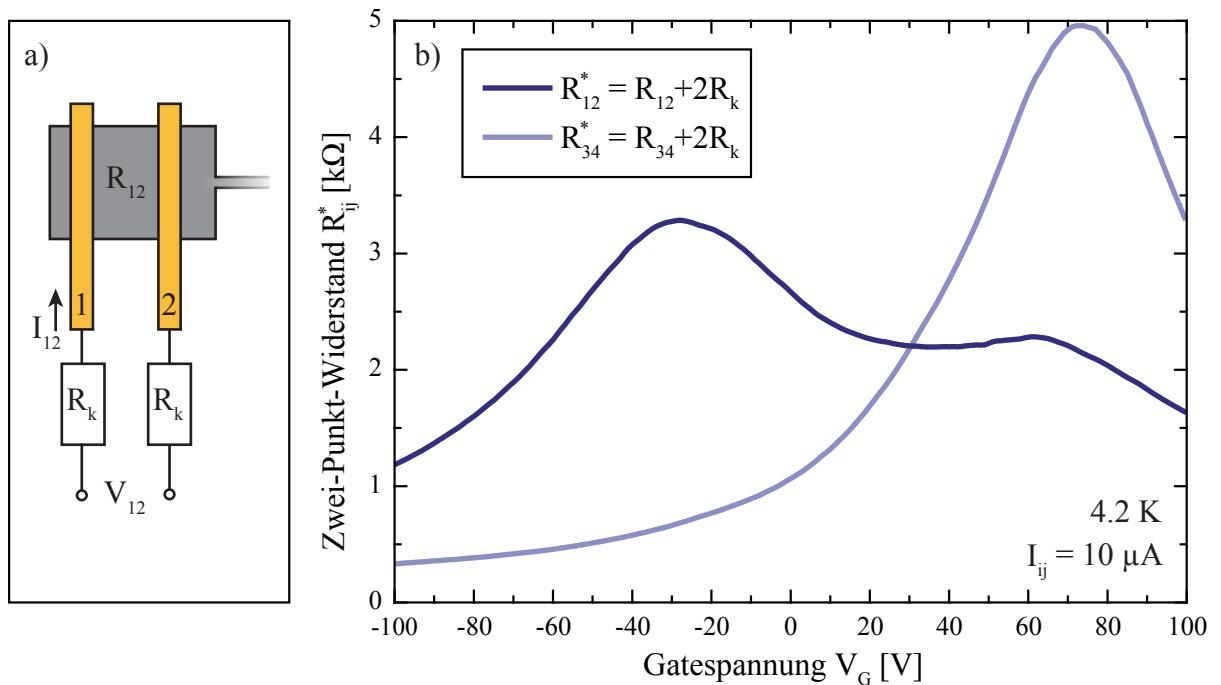


Abbildung 4.41.: a) Schematische Darstellung eines Teils des Bauteils aus Abbildung 4.40d) zur Messung von R_{12}^* . Die Kontaktierung bei der Messung von R_{34}^* erfolgt analog. Es gilt $R_{ij}^* = V_{ij}/I_{ij} = R_{ij} + 2R_k$. b) Zwei-Punkt-Widerstände R_{12}^* und R_{34}^* in Abhängigkeit der Gatespannung V_G .

Da die Zuleitungen zu dem GNR ebenfalls aus Graphen bestehen (Abb. 4.40), zeigen die zugehörigen Widerstände R_{12}^* bzw. R_{34}^* eine Abhängigkeit von der Gatespannung V_G (Abb. 4.41b). Während im Falle von R_{34}^* der Dirac-Punkt bei einer Gatespannung von $V_G = 74$ V liegt, zeigt sich für R_{12}^* ein ungewöhnlicher Verlauf mit zwei lokalen Maxima. Dies liegt vermutlich daran, dass es im Bereich dieser Zuleitung einen Übergang von der Monolage zu einer Doppellage gibt.

Zur Bestimmung von G_{GNR} nach Gleichung 4.47 wird zudem die Spannung V_{GNR} , welche über dem Nanoribbon abfällt, benötigt. Diese wird, wie in Abbildung 4.40d) dargestellt, für eine Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 0.1 \text{ mV}$ in Abhängigkeit der Gatespannung V_G gemessen (Abb. 4.42).

4. Experimentelle Ergebnisse

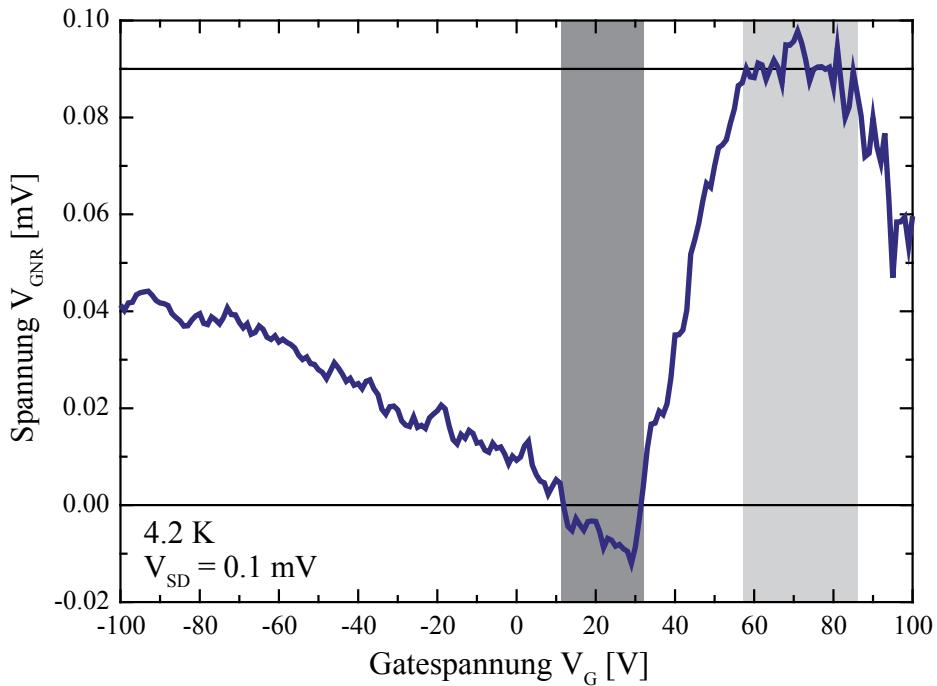


Abbildung 4.42.: Spannung V_{GNR} , die über dem Nanoribbon abfällt, in Abhängigkeit der Gatespannung V_G für eine Source-Drain-Spannung von $V_{SD} = 0.1$ mV. Die Verschaltung des Bauteils ist schematisch in Abbildung 4.40d) dargestellt.

Die Spannung V_{GNR} , die über dem Nanoribbon abfällt, variiert stark mit der Gatespannung V_G (Abb. 4.42). Für $V_G \leq 11$ V sinkt V_{GNR} monoton bei steigender Gatespannung und wird für $12 \text{ V} \leq V_G \leq 31$ V (dunkelgrau markierter Bereich) negativ. Nach einem sehr steilen Anstieg für höhere Gatespannungen folgt im Bereich $58 \text{ V} \leq V_G \leq 85$ V (hellgrau markiert) ein Plateau mit $V_{GNR} \approx 0.9$ V. Für $V_G > 85$ V sinkt V_{GNR} dann wieder.

Die negative Vier-Punkt-Spannung im dunkelgrau markierten Bereich ist bei einer positiven Source-Drain-Spannung physikalisch nicht sinnvoll und deutet auf eine systematische Abweichung bei der Messung von V_{GNR} hin. Zudem ist die Differenz zwischen minimalem und maximalem V_{GNR} größer als V_{SD} . Daher ist davon auszugehen, dass auch die Source-Drain-Spannung mit einem systematischen Fehler behaftet ist. Dennoch kann mit den Widerständen der Zuleitungen R_{12}^* und R_{34}^* (Abb. 4.41b) sowie V_{GNR} (Abb. 4.42) der Leitwert des Nanoribbons G_{GNR} nach Gleichung 4.47 berechnet werden. Dabei wird der Kontaktwiderstand vernachlässigt, da $2R_k$ hier nur etwa $200\ \Omega$ beträgt und somit $2R_k \ll R_{12}^* + R_{34}^*$ ist [Russell10].

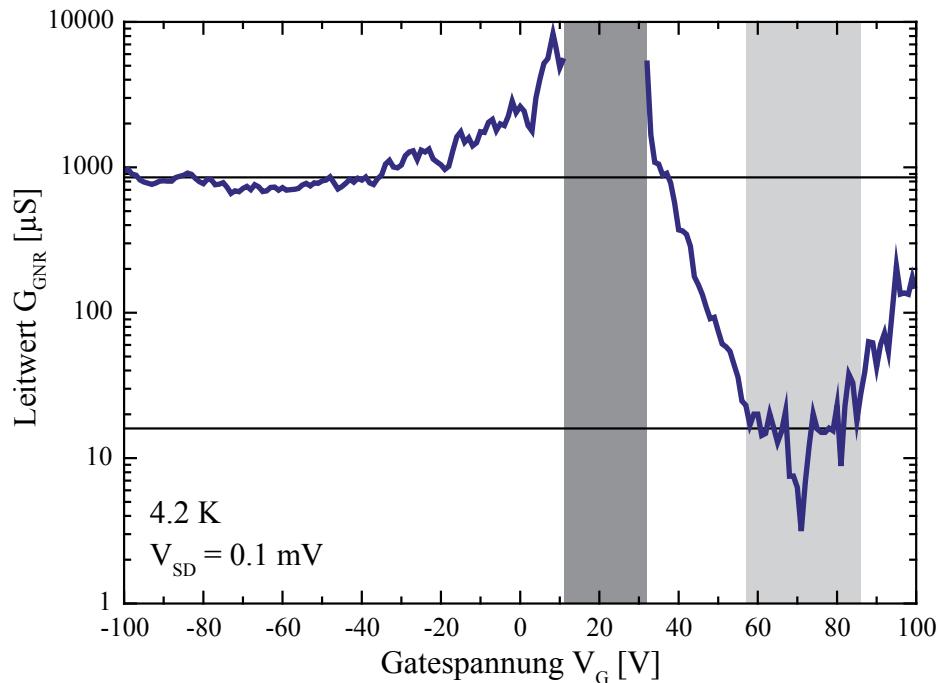


Abbildung 4.43.: Leitwert G_{GNR} des Nanoribbons aus Abbildung 4.40c), berechnet nach Gleichung 4.47, logarithmisch aufgetragen über der Gatespannung V_G .

Der Leitwert G_{GNR} des Nanoribbons aus Abbildung 4.40c) zeigt auf der logarithmischen Skala zwei wesentliche Merkmale in Abhängigkeit der Gatespannung V_G (Abb. 4.43). Für $V_G \leq -30 \text{ V}$ ist der Leitwert in etwa konstant bei $(803 \pm 93) \mu\text{S}$. Im Bereich $12 \text{ V} \leq V_G \leq 31 \text{ V}$ (dunkelgrau markiert) ist die Messkurve abgeschnitten, da hier G_{GNR} negativ wird und somit nicht auf der logarithmischen Skala darstellbar ist. Die Ursache hierfür ist, dass die Spannung V_{GNR} , die über dem Nanoribbon abfällt, aufgrund einer systematischen Abweichung des Messgerätes in diesem Gatespannungsbereich negativ ist (Abb. 4.42). Für steigendes V_G sinkt G_{GNR} um fast zwei Größenordnungen und zeigt für $58 \text{ V} \leq V_G \leq 85 \text{ V}$ (hellgrau markierter Bereich) ein Plateau mit $G_{\text{GNR}} = (16 \pm 7) \mu\text{S}$. Für noch höhere Gatespannungen steigt der Leitwert dann wieder.

Insgesamt zeigt der Leitwert des GNRs im hellgrau markierten Bereich ein ausgeprägtes Minimum. Die hier beobachteten Werte sind um etwa 1.7 Größenordnungen kleiner als die Basislinie bei hohen negativen Gatespannungen. Da die Änderung des Widerstandes bei großen Graphenflocken weniger als eine Größenordnung beträgt (Abschn. 4.2.2), deutet der gemessene Verlauf des Leitwertes nach Abschnitt 2.5 auf eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband im hellgrau markierten Gatespannungsbereich hin. Ursache für diese Bandlücke ist die quantenmechanische Einschränkung der Ladungsträger in die eine laterale Dimension auf etwa 60 nm (Abb. 4.40c).

Zusammenfassend zeigen die hier diskutierten Untersuchungen, dass es mittels der FEBIE möglich ist, Graphen gezielt zu strukturieren. Die hergestellten Bauteile sind elektrisch aktiv, und es können die erwarteten Transporteigenschaften beobachtet werden. Das hier gezeigte Graphen-Nanoribbon ist etwa 60 nm breit und 1.1 μm lang. Die bei einem solchen GNR erwartete Bandlücke deutet sich in dem Gatespannungsbereich von 58 V bis 85 V an. Dabei kann mittels der FEBIE von Graphen möglicherweise ein höheres Auflösungsvermögen erreicht werden als bei der konventionellen Elektronenstrahllithographie, so dass mit der hier vorgestellten Methode Bauteile mit einer Strukturgröße von unter 10 nm hergestellt werden könnten. Zudem wird bei der Prozessierung kein organischer Lack verwendet, der einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Graphens hat.

4.4.3. Zusammenfassung

Zur gezielten Strukturierung von Graphen-Bauteilen werden in der Literatur verschiedene Techniken verwendet, wie beispielsweise das lokale Ätzen des Kohlenstoffes durch ein Rasterkraft- bzw. Rastertunnelmikroskop oder das direkte Strukturieren von Graphen mit einem Elektronen- oder Ionenstrahl. Die verbreitetste Methode ist allerdings die Elektronenstrahllithographie in Kombination mit einem Sauerstoffplasma, mit dem der Kohlenstoff entfernt werden kann. Mit dieser Techniken können Graphenflocken auf der Nanometerskala strukturiert werden.

Hier wird eine alternative Methode zur Strukturierung von Graphenkristallen vorgestellt. Diese basiert auf dem Elektronenstrahl induzierten Ätzen von Kohlenstoff mit Wasserdampf als reaktives Gas. Dazu werden im Wesentlichen Wassermoleküle auf der Graphenoberfläche absorbiert, die dann durch den Elektronenstrahl dissoziiert werden, so dass freie Radikale entstehen. Diese lagern sich an ungesättigte σ -Bindungen der Kohlenstoffatome des Graphenkristalls an, die entweder am Rand der Flocke ohnehin vorhanden sind oder aufgrund der einfallenden Primärelektronen entstehen. Es bilden sich flüchtige Moleküle wie CO, CO₂ usw., die dann von der Oberfläche desortieren, so dass in dem von dem Elektronenstrahl abgerasterten Bereich der Kohlenstoff lokal geätzt wird.

Bei dem FEBIE von Graphen wird beobachtet, dass die für den Ätzvorgang nötige Elektronendosis vor allem von der Anzahl der Graphenlagen und der Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls abhängt. Während ersteres dadurch zu begründen ist, dass bei einer zunehmenden Schichtdicke mehr Material abgetragen werden muss, ist der Einfluss der Beschleunigungsspannung auf die nötige Dosis nicht unmittelbar offensichtlich. Hier muss der Wirkungsquerschnitt der einfallenden Elektronen mit den Wassermolekülen betrachtet werden. Dieser hat bei einer Energie der Elektronen von etwa 1 keV ein Maximum und fällt dann monoton, so dass die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation des Wassermoleküls mit zunehmender Beschleunigungsspannung abnimmt.

In einer weiteren Untersuchung wird beobachtet, dass die Breite der Schnitte bei konstanter Dosis nicht von der Beschleunigungsspannung abhängt. Dies deutet darauf hin, dass vor allem die hochenergetischen Elektronen, also die Primärelektronen des Strahls und die rückgestreuten Elektronen, die aufgrund von elastischer oder quasi-elastischer Streuung in dem SiO₂/Si-Substrat entstehen, für das Ätzen die entscheidende Rolle spielen.

Zudem zeigt sich, dass die Breite der Schnitte durch eine Graphen-Monolage mit zunehmender Elektronendosis steigt. Es kommt zu einem lateralen Ätzen aufgrund des Übersprechens von rückgestreuten Elektronen auf die nicht belichteten Bereiche. Um eine hohe Auflösung zu erreichen, muss daher eine möglichst geringe Dosis verwendet werden. Die höchste erreichte Auflösung bei der FEBIE von Graphen auf SiO₂ liegt bei 14 nm für eine Beschleunigungsspannung von 10 kV und einer Dosis von 2.5 $\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$. Tendenziell sollte das Auflösungslimit aufgrund der geringeren nötigen Dosis bei kleineren Beschleunigungsspannungen abnehmen. Hier wird bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV eine Auflösung von 15 nm beobachtet, was im Rahmen der Messgenauigkeit mit den 14 nm bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV vergleichbar ist. Möglicherweise kann bei einer weiteren Optimierung der Methode eine Auflösung von unter 10 nm erreicht werden, da zum einen bereits erfolgreiche Ätzvorgänge für eine Dosis von nur ca. 1 $\mu\text{C}/\mu\text{m}^2$ bei einer Beschleunigungsspannung von 5 kV beobachtet werden und zum anderen weitere Strahlparameter wie die Verweilzeit des Elektronenstrahls oder der Abstand der abgerasterten Punkte bisher nicht betrachtet werden, aber durchaus einen Einfluss auf die Auflösungsgrenze haben können. Zudem könnte durch Anlegen einer Spannung an die Graphenflocke während des Ätzvorgangs eine geringere Strukturgröße erreicht werden, da das lokale elektrische Potential großen Einfluss auf die Primär- und Sekundärelektronen hat. Die Auflösung bei dem FEBIE von Graphen ist mit der üblicherweise verwendeten

Elektronenstrahlolithographie vergleichbar, wobei die hier vorgeschlagene Methode einige Vorteile hat.

So sind beispielsweise nur wenige Prozessschritte nötig, und es kann auf die Verwendung eines organischen Lackes, der zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften der nanostrukturierten Bauteile führt, verzichtet werden. Zudem kann unter Umständen eine höhere Qualität der geätzten Kanten erreicht werden. Es zeigt sich, dass die FEBIE besonders effektiv an nicht gesättigte σ -Bindungen angreift und somit möglicherweise eine glatte Strukturierung entlang der Hochsymmetrieeachsen des Kristalls erreicht werden kann. Ein weiterer Vorteil der Methode ist, dass auch Graphen, das an den Kontakten aufgehängt ist, und somit frei über dem Substrat schwebt, strukturiert werden kann. Dies wurde im Rahmen der Dissertation von A. Ganczarczyk beschrieben. In diesem Fall kann die Auflösung um einen weiteren Faktor zwei auf ca. 8 nm im Vergleich zu Graphen auf SiO₂ verbessert werden, da die Sekundärprozesse, die in dem Substrat ausgelöst werden, keinen Einfluss mehr auf den Ätzvorgang haben. Das Strukturieren von aufgehängtem Graphen ist bei der konventionellen EBL-Technik nur begrenzt möglich, da bei der EBL das Graphen zunächst strukturiert und dann aufgehängt werden muss, was bei kleiner Strukturgröße unter Umständen nicht möglich ist.

Mittels der FEBIE von Graphen wird ein erstes Bauteil auf der Nanometerskala strukturiert. Dazu wird die Graphenflocke zunächst mittels EBL in Vier-Punkt-Geometrie kontaktiert. Die zu belichtenden Bereiche werden so gewählt, dass vom Rand der Graphenflocke in die Mitte des Kristalls geschnitten wird, da so der Ätzvorgang dort ansetzt, wo bereits ungesättigte Bindungen vorliegen. Diese Vorgehensweise führt zu einem besseren Resultat beim Ätzvorgang. Es wird ein etwa 1.1 µm langer und ca. 60 nm breiter Kanal aus Graphen aus einer ca. 6 × 25 µm² großen Graphenflocke ausgeschnitten. Eine solche Struktur wird als Graphen-Nanoribbon bezeichnet, wobei aufgrund der quantenmechanischen Einschränkung der Ladungsträger in eine Raumrichtung eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zu erwarten ist. Es zeigt sich, dass das Bauteil nach dem Ätzvorgang elektronisch aktiv ist und dass sich die erwartete Bandlücke andeutet. Dies belegt insgesamt, dass die FEBIE von Graphen eine interessante Alternative zur konventionellen EBL-Technik zur Strukturierung von Graphenkristallen darstellt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Als Graphen wird eine Monolage Kohlenstoffatome, die in einer zweidimensionalen Honigwabenstruktur angeordnet sind, bezeichnet. Dieser Kristall hat außergewöhnliche mechanische, optische und elektrische Eigenschaften. Letztere werden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Aufgrund der zweidimensionalen, hexagonalen Anordnung der Kohlenstoffatome berühren sich Valenz- und Leitungsband des Graphens am K-Punkt der Brillouin-Zone im sog. Dirac-Punkt. Dieser fällt bei einem undotierten Kristall mit dem Fermi niveau zusammen. Hier verschwindet die Zustandsdichte, und es existiert nur eine kleine intrinsische Ladungsträgerdichte in dem Kristall. Mit einem elektrischen Feld kann das Fermi niveau in das Valenz- bzw. Leitungsband verschoben werden, so dass Löcher respektive Elektronen zu einem Stromfluss beitragen können. Dies wird als ambipolarer Feldeffekt bezeichnet, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden soll.

Dazu werden Proben in der sog. Feldeffekttransistor-Struktur hergestellt. Im Wesentlichen wird Graphen auf einer isolierenden 300 nm dicken, thermisch gewachsenen SiO₂-Schicht abgeschieden. Unterhalb der Oxidschicht befindet sich ein entartet p-dotiertes Si-Substrat. Zur Messung des Feldeffektes wird ein Strom durch den leitfähigen Kanal aus Graphen getrieben und eine Gatespannung zwischen dem Si-Substrat und dem Graphen angelegt. Die Ladungsträgerdichte und -sorte wird so aufgrund des Feldeffektes im Kristall variiert. Dabei sind Herstellung und Kontaktierung des Graphens entscheidende Prozessschritte, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Die mit der Exfoliations-Methode herstellten Graphenflocken unterscheiden sich in ihrer Form, ihrer Größe sowie ihrer Schichtdicke und sind zufällig auf dem SiO₂/Si-Substrat verteilt. Zur weiteren Prozessierung muss daher zunächst einlagiges Graphen identifiziert werden. Hier kommen zwei unterschiedliche Methoden zum Einsatz. Zum einen unterscheiden sich die Raman-Spektren unterschiedlich dicker Flocken. Durch einen Vergleich der Spektren mit der Literatur können Graphen-Monolagen identifiziert werden. Zum anderen wird eine Methode entwickelt, mit der mehrlagige Graphenkristalle anhand der RGB-Farbaufnahme eines Lichtmikroskopbildes der Flocke lokalisiert werden können.

Das charakteristische Reflexionsspektrum des SiO₂/Si-Substrates wird aufgrund von Interferenz- und Dämpfungseffekten durch die Graphenschicht moduliert. Daher variiert der Kontrast zwischen den (mehrlagigen) Graphenflocken auf dem Substrat und dem Substrat selbst mit der Anzahl der Graphenlagen und der Wellenlänge des reflektierten Lichts. Dabei können die roten, blauen und grünen Spektralanteile des reflektierten Lichts den Rot-, Blau- und Grün-Kanälen der RGB-Farbaufnahme von der Graphenflocke zugeordnet werden. Es wird die Differenz der Rot-, Blau- und Grün-Werte der (mehrlagigen) Graphenflocke zu dem Substrat ermittelt. Insbesondere die Differenz im Rotwert steigt mit zunehmender Anzahl an Graphenlagen merklich. Zudem werden die Grauwert- und die Farbdifferenz, die Informationen aller Farbkanäle beinhalten, bestimmt. Diese Größen können als Funktion der Anzahl an Graphenlagen gut durch ein Polynom 2ter-Ordnung beschrieben werden. Dies stimmt mit einer theoretischen Berechnung überein, bei der das Vier-Schicht-System Luft/(mehrlagiges) Graphen/300 nm SiO₂/Si modelliert wird. Insgesamt ergibt sich so eine Relation zwischen den genannten Größen und der Zahl

5. Zusammenfassung und Ausblick

der Graphenlagen. Somit kann durch eine einfache Bestimmung der RGB-Werte einer Lichtmikroskopaufnahme der (mehrlagigen) Graphenflocke auf die Schichtdicke zurück geschlossen werden. Mit dieser schnellen Methode können Graphen-Monolagen gut von Doppel- und Dreifachlagen unterschieden werden.

Zur elektrischen Kontaktierung der so identifizierten Graphenkristalle wird die Elektronenstrahlolithographie (kurz EBL) verwendet. Eine in Hallbar-Geometrie kontaktierte Graphen-Monolage zeigt bei der Messung des Feldeffektes bei der Temperatur des flüssigen Heliums ein ausgeprägtes Maximum im Schichtwiderstand bei einer Gatespannung von 80 V. Die Messung des Halleffektes belegt, dass bei kleineren Gatespannungen Loch- und bei höheren Gatespannungen Elektronenleitung vorliegt. An der Stelle des maximalen Schichtwiderstandes ändert sich die Ladungsträgerpolarität. Hier wird der Übergang vom Valenz- ins Leitungsband beobachtet, also ein Durchgang des Fermiplateaus durch den Dirac-Punkt. Insgesamt können die erwarteten charakteristischen Transporteigenschaften von Graphen beobachtet werden.

Der Dirac-Punkt ist allerdings zu sehr hohen positiven Gatespannungen hin verschoben, was darauf hindeutet, dass der Graphenkristall stark mit Löchern dotiert ist. Auch die gemessene Beweglichkeit der Ladungsträger von etwa $6000 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ bei einer Ladungsträgerdichte von ca. $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ist um einen Faktor sieben kleiner als es in der Literatur beobachtet wird. Dies deutet ebenfalls auf eine starke Verunreinigung der Graphenflocken hin.

Als Ursachen der vergleichsweisen schlechten Transporteigenschaften der hier präparierten Graphenproben können Absorbate auf dem Graphen, wie zum Beispiel nicht vollständig entfernte Lackrückstände der EBL, und Störstellen unterhalb des Graphens in der SiO_2 -Schicht identifiziert werden. Da die Reinigung des Graphens durch verschiedene nasschemische und thermische Methoden nicht zu einer signifikanten Verbesserung der Transporteigenschaften führt, wird der Einfluss des Substrates auf die beobachteten Transportgrößen detailliert untersucht. Es kann bestätigt werden, dass es bei der verwendeten Präparationsmethode zu einer Beschädigung der Oxidschicht kommt. Zur Vorbereitung der EBL werden der Rand des Graphenkristalls und das umliegende SiO_2 -Substrat mit Elektronen bestrahlt. Dadurch kommt es zur Desorption von Sauerstoff aus der Oxidschicht, so dass Fehl- bzw. Störstellen, auch unterhalb des Graphens, entstehen. Diese führen zu der beobachteten starken p-Dotierung der Kristalle. Nach der Optimierung der Präparationsmethode zeigen die Graphenproben eine um einen Faktor 2-3 kleinere Dotierung mit Löchern, wobei jedoch die Beweglichkeit der Ladungsträger nicht signifikant steigt.

Außerdem wird im Rahmen dieser Arbeit eine Methode untersucht, bei der für die Kontaktierung des Graphens kein organischer Lack notwendig ist. Dies ist von Vorteil, da der Lack nicht rückstandslos entfernt werden kann und so zu einer Verschlechterung der Transporteigenschaften führt. Bei der hier verwendeten Methode werden Platin-Kontakte abgeschieden, indem Pt-Precursormoleküle lokal auf der Graphenoberfläche durch einen Elektronen- bzw. Ionenstrahl dissoziert werden. Dabei unterscheiden sich die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials deutlich voneinander, je nachdem, ob der Elektronen- oder der Ionenstrahl zur Dissoziation verwendet wird.

Im Falle der Elektronenstrahl induzierten Abscheidung von Platin zeigt sich, dass das deponierte Material einen sehr hohen spezifischen Widerstand von etwa $10^6 \mu\Omega\text{cm}$ hat. Dies ist im Vergleich zu herkömmlichem Platin fünf Größenordnungen höher. Ursache hierfür ist die starke Verunreinigung des abgeschiedenen Materials mit Kohlenstoff aufgrund der nicht vollständigen Dissoziation des Pt-Precursormoleküls während des Wachstums. Die Parameter des Elektronenstrahls zur Deposition werden hinsichtlich eines möglichst

kleinen Widerstandes der abgeschiedenen Strukturen optimiert. Es zeigt sich, dass mit einer kleinen Beschleunigungsspannung qualitativ hochwertigere Strukturen abgeschieden werden können. Der Emissionsstrom hat hingegen keinen signifikanten Einfluss. Der Widerstand der Strukturen kann zudem um bis zu drei Größenordnungen verbessert werden, indem das Material in einer Schutzgasatmosphäre ausgeheizt wird. Zusätzlich zeigt sich, dass die abgeschiedenen Strukturen nach dem Ausheizvorgang auch bei der Temperatur des flüssigen Heliums eine Leitfähigkeit zeigen, während das Material vor dem Ausheizen bei 4.2 K isolierend ist. Bei der hier vorgeschlagenen Präparationsmethode werden Ga^+ -Ionen in die SiO_2 -Schicht implantiert, so dass bei Raumtemperatur ein hoher Leckstrom über die Oxidschicht fließt. Dieser ist bei 4.2 K stärker unterdrückt. Daher wird bei der Temperatur des flüssigen Heliums gemessen. Der dadurch notwendige Ausheizvorgang führt allerdings dazu, dass Platin über die Graphenoberfläche diffundiert. Es bildet sich ein nanoporöser Platin-Film auf dem Kristall, welcher die elektronischen Eigenschaften von Graphen unterdrückt, so dass die charakteristischen Transporteigenschaften von Graphen nicht mehr beobachtet werden können.

Im Falle der mittels der Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin kontaktierten Graphenflocken kann auf den Ausheizvorgang verzichtet werden, da die Qualität des abgeschiedenen Materials wesentlich höher ist. Allerdings wird durch die Bestrahlung der Graphenflocke mit den Ionen während der Probenpräparation die kristalline Ordnung des Graphens zerstört. Aufgrund der Amorphisierung des Kristalls erfolgt der Stromtransport durch Tunnelprozesse, die zu einer nicht-linearen Strom-Spannungs-Kennlinie und einem von der Gatespannung unabhängigen Schichtwiderstand im Bereich von $M\Omega$ bei 4.2 K führen.

Insgesamt können die Graphenflocken mit der Elektronen- bzw. Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin nicht derart kontaktiert werden, dass die charakteristischen Transporteigenschaften von Graphen beobachtet werden können.

Abschließend wird eine Methode zur lackfreien Strukturierung von Graphen untersucht. Die gezielte Strukturierung von Graphen auf der Nanometerskala ist nicht zuletzt für die Industrie interessant. Graphen hat zwar eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, aber keine Bandlücke. Es eignet sich somit nur bedingt als Ersatz für die weit verbreitete MOSFET-Struktur. Durch die laterale quantenmechanische Einschränkung der Ladungsträger können allerdings die Transporteigenschaften beeinflusst werden. Beispielsweise wird bei 1D-Graphen-Kanälen (sog. Graphen-Nanoribbons) eine Bandlücke beobachtet. Bei der hier untersuchten Methode wird der Kohlenstoff lokal durch einen fokussierten Elektronenstrahl und Wasserdampf als reaktives Gas geätzt. Dabei werden Wassermoleküle auf der Graphenoberfläche absorbiert, die dann mit dem Elektronenstrahl dissoziiert werden. Dadurch entstehen freie Radikale, die an ungesättigte σ -Bindungen der Kohlenstoffatome des Kristallgitters angreifen können. Diese liegen am Rand des Graphens vor oder entstehen durch die Bestrahlung des Kristalls mit den Elektronen. Es bilden sich flüchtige Moleküle, wie beispielsweise CO und CO_2 , die dann von der Substratoberfläche desorbieren, so dass der Kohlenstoff in dem vom Elektronenstrahl abgerasterten Bereich geätzt wird.

Mit dieser Methode können Schnitte durch den Graphenkristall mit einer Auflösung von 14 nm für Graphen auf SiO_2 erreicht werden. Dies ist durchaus vergleichbar mit der konventionellen EBL. Die verwendete Beschleunigungsspannung beträgt dabei 10 kV. Zudem zeigt sich zum einen, dass die Breite der Schnitte mit zunehmender Dosis steigt. Dies deutet auf ein laterales Ätzen hin, was auf rückgestreute Elektronen zurückzuführen ist. Zum anderen ist die minimal benötigte Dosis für einen erfolgreichen Ätzvorgang bei kleinen Beschleunigungsspannungen geringer, was im Wesentlichen das erreichbare Auflösungsvermögen bestimmt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein erstes Graphen-Bauteil auf der Nanometerskala strukturiert. Aus einer mittels EBL kontaktierten großen Graphen-Monolage wird ein leitfähiger Kanal mit einer Breite von ca. 60 nm und einer Länge von etwa 1.1 µm geschnitten. Die für dieses Graphen-Nanoribbon erwartete Bandlücke deutet sich in den Transportmessungen bei 4.2 K an.

Dies zeigt, dass es mit dieser Methode möglich ist, Graphen gezielt zu strukturieren. Die so hergestellten Bauteile sind elektrisch aktiv und zeigen interessante physikalische Eigenschaften. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur konventionellen Elektronenstrahllithographie besteht darin, dass kein organischer Lack verwendet werden muss und deutlich weniger Prozessschritte erforderlich sind. Dabei ist die erreichbare Auflösung vergleichbar. Zudem zeigt sich, dass der Ätzvorgang besonders effektiv an den Rändern des Kristalls, also dort, wo ungesättigte Bindungen vorliegen, angreift. Möglicherweise kann daher eine glattere Strukturierung entlang der Kristallachsen hoher Symmetrie erreicht werden.

Künftig wäre es im Falle der mittels der Elektronen- bzw. Ionenstrahl induzierten Abscheidung von Platin zur Kontaktierung des Graphens sicherlich interessant, eine geringere Beschleunigungsspannung für den Ionenstrahl zu verwenden. In diesem Fall ist damit zu rechnen, dass die Ionen nicht so tief in die SiO₂-Schicht implantiert werden, so dass der beobachtete Leckstrom stärker unterdrückt wird. Dann wäre es nicht notwendig bei tiefen Temperaturen zu messen. Somit kann bei den durch den Elektronenstrahl abgeschiedenen Kontakten auf den Ausheizvorgang, der zu einer Diffusion von Platin auf die Graphenoberfläche führt, verzichtet werden. Auf der anderen Seite könnte diese Methode geeignete Resultate liefern, indem ein anderes Precursorgas verwendet wird, so dass qualitativ hochwertigere Strukturen erzeugt werden können. Zudem könnten bei einem anorganischen Precursor verschiedene chemische Methoden zur Verbesserung des abgeschiedenen Materials verwendet werden, ohne dabei das Graphen anzugreifen.

Im Falle der mittels EBL kontaktierten Graphen-Bauteile sollte der Einfluss des Substrates weiter untersucht werden. So könnten beispielsweise die Methoden, die zur Vorbereitung der Substrate eingesetzt werden, wie die Photolithographie zur Vorstrukturierung der Substrate oder das Sauerstoffplasma zur Reinigung der Substrate, zu einer Beschädigung führen und somit einen negativen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben. Eine weitere Möglichkeit wäre, das Graphen auf ein geeigneteres Substrat, wie beispielsweise Bornitrid, zu transferieren.

Zudem kann der Einfluss des Substrates minimiert werden, indem das Graphen an den Kontakten aufgehängt wird, so dass es frei über der Substratoberfläche schwebt. Diese Methode ist sehr effektiv. In der Literatur kann, bei geeigneter Geometrie der Bauteile, sogar ballistischer Ladungsträgertransport beobachtet werden. Die Kombination dieser Methode mit der Strukturierung von Graphen durch einen fokussierten Elektronenstrahl mit Wasserdampf als reaktives Gas würde zu völlig neuartigen nanostrukturierten Graphen-Bauteilen führen. Denn mit der konventionellen EBL ist es nicht möglich frei schwebendes Graphen zu strukturieren, wohingegen das Schneiden von frei schwebendem Graphen bereits in der Dissertation von A. Ganczarczyk gezeigt wurde. So könnten beispielsweise frei schwebende Graphen-Quantenpunkte, von denen interessante physikalische Eigenschaften zu erwarten sind, hergestellt werden.

A. Anhang

A.1. Herstellung von Graphen: Prozessparameter

- Vorbereiten der Substrate:
 - 2“-Wafer: 300 nm thermisch gewachsenes SiO₂ auf entartet p-dotiertem Si
 - Ultraschallbad: In Aceton, Stufe 3, 5 Minuten
- Photolithographie:
 - Lack: AZ1518 von Microchemicals
 - Lackschleuder: 6000 $\frac{\text{U}}{\text{min}}$, 30 Sekunden, Schichtdicke 1.5-2.5 µm
 - Aushärten: 100 °C, 1 Minute
 - Maskaligner: Karl Süss
 - Belichtungszeit: 17 Sekunden
 - Entwickler: AZ400K : H₂O (4:1), 41 Sekunden
 - Stopper: Destilliertes Wasser, 30 Sekunden
- Aufdampfen:
 - Gerät: Edwards Auto 500
 - Aufdampfdruck $\approx 10^{-6}$ mbar
 - 5 nm Titan: Elektronenstrahlverdampfer, 0.02 nm/s, 43 mA
 - 50 nm Gold: Thermischer Verdampfer, 0.2 nm/s, 2 A
- Lift-Off:
 - warmes Aceton
- Plasmaverascher:
 - Gerät: Diener Electronic Femto
 - Leistung: 80%
 - Druck 0.8 mbar
 - Dauer: 15 Minuten

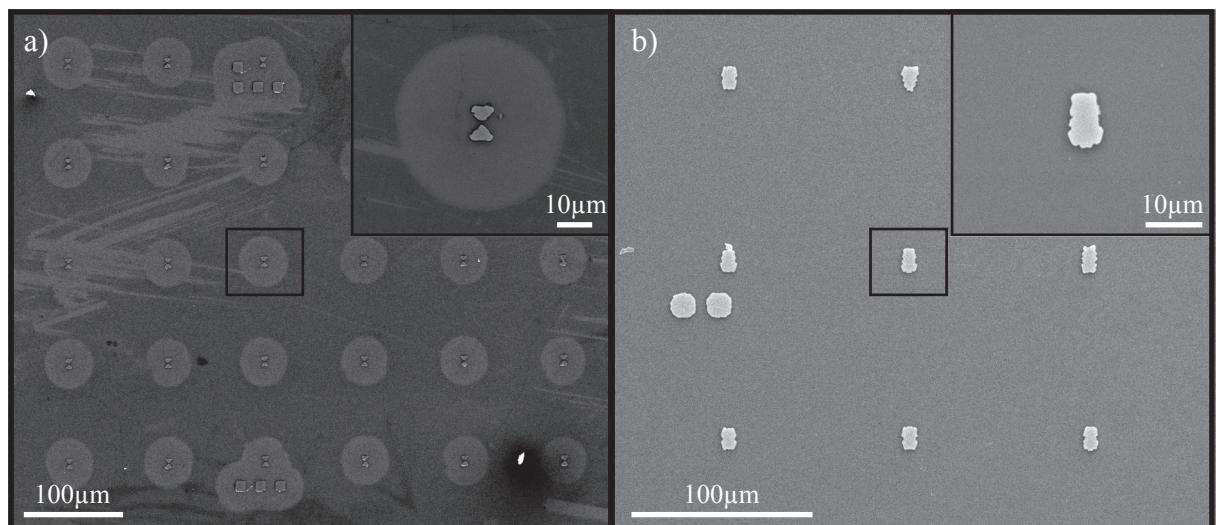


Abbildung A.1.: REM-Aufnahme der vorstrukturierten Substrate a) vor und b) nach dem Plasmaverascher. a) und b) zeigen nicht dieselbe Probe.

- **Herstellen von Graphen:**
 - Probenmaterial: NGS Naturgraphit GmbH
 - Klebeband: CS Hyde Company, R233-.5-5

A.2. Optische Konstanten von SiO_2 und Si

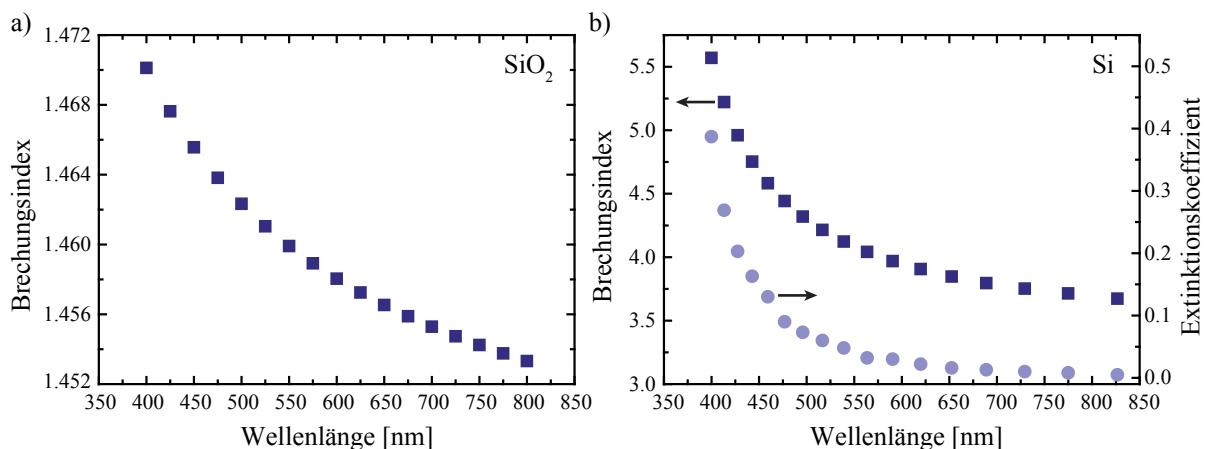


Abbildung A.2.: Brechungsindex und Extinktionskoeffizient von a) SiO_2 [Bass09] und b) Si [Aspnes83].

A.3. Elektronenstrahlolithographie

- **Belacken:**
 - Lack: PMMA 950K AR-P 679.04 von Allresist GmbH
 - Lackschleuder: $6000 \frac{\text{U}}{\text{min}}$, 30 Sekunden, Schichtdicke ca. 220 nm
 - Aushärten: 150°C , 10 Minuten
- **Belichten:** 20 kV, Dosis $240 \mu\text{C}/\text{cm}^2$
- **Entwickeln:** 120 Sekunden in AR 600-56
- **Stoppen:** 30 Sekunden in AR 600-60
- **Lift-Off:** warmes Aceton

Literaturverzeichnis

- [Adam07] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski und S. Das Sarma, *A self-consistent theory for graphene transport*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 18392 (2007).
- [Archanjo12] B. S. Archanjo, A. P. M. Barboza, B. R. A. Neves, L. M. Malard, E. H. M. Ferreira, J. C. Brant, E. S. Alves, F. Plentz, V. Carozo, B. Fragneaud, I. O. Maciel, C. M. Almeida, A. Jorio und C. A. Achete, *The use of a Ga + focused ion beam to modify graphene for device applications*, Nanotechnology **23**, 255305 (2012).
- [Aspnes83] D. E. Aspnes und A. A. Studna, *Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV*, Phys. Rev. B **27**, 985 (1983).
- [Bai10] J. Bai und Y. Huang, *Fabrication and electrical properties of graphene nanoribbons*, Materials Science and Engineering: R: Reports **70**, 341 (2010).
- [Balandin08] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao und C. N. Lau, *Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene*, Nano Letters **8**, 902 (2008).
- [Barreiro12] A. Barreiro, F. Börrnert, M. H. Rümmeli, B. Büchner und L. M. K. Vandersypen, *Graphene at High Bias: Cracking, Layer by Layer Sublimation, and Fusing*, Nano Letters **12**, 1873 (2012).
- [Barth08] A. Barth und W. Marx, *Graphene - A rising star in view of scientometrics*, arXiv:0808.3320 (2008).
- [Bass09] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan und E. Van Stryland, *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Non-linear Optics, Quantum Optics (set)*, Handbook of Optics, McGraw-Hill (2009).
- [Bell09] D. C. Bell, M. C. Lemme, L. A. Stern, J. R. Williams und C. M. Marcus, *Precision cutting and patterning of graphene with helium ions*, Nanotechnology **20**, 455301 (2009).
- [Blake07] 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*, Applied Physics Letters **91**, 063124 (2007).
- [Blake09] P. Blake, R. Yang, S. Morozov, F. Schedin, L. Ponomarenko, A. Zhukov, R. Nair, I. Grigorieva, K. Novoselov und A. Geim, *Influence of metal contacts and charge inhomogeneity on transport properties of graphene near the neutrality point*, Solid State Communications **149**, 1068 (2009).
- [Blakemore82] J. Blakemore, *Approximations for Fermi-Dirac integrals, especially the function F12(η) used to describe electron density in a semiconductor*, Solid-State Electronics **25**, 1067 (1982).

Literaturverzeichnis

- [Bolotin08] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim und H. Stormer, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, Solid State Communications **146**, 351 (2008).
- [Botman06] A. Botman, J. J. L. Mulders, R. Weemaes und S. Mentink, *Purification of platinum and gold structures after electron-beam-induced deposition*, Nanotechnology **17**, 3779 (2006).
- [Botman09] A. Botman, J. J. L. Mulders und C. W. Hagen, *Creating pure nanostructures from electron-beam-induced deposition using purification techniques: a technology perspective*, Nanotechnology **20**, 372001 (2009).
- [Bronstein08] I. Bronstein und K. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH (2008).
- [Chang75] T. Chang, *Proximity Effect In Electron-Beam Lithography*, Journal Of Vacuum Science & Technology **12**, 1271 (1975).
- [Chen08a] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams und M. Ishigami, *Charged-impurity scattering in graphene*, Nature Physics **4**, 377 (2008).
- [Chen08b] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami und M. S. Fuhrer, *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂*, Nature Nanotechnology **3**, 206 (2008).
- [Cheng11] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang und Y. Fang, *Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices*, Nano Letters **11**, 767 (2011).
- [Childres10] I. Childres, L. A. Jauregui, M. Foxe, J. Tian, R. Jalilian, I. Jovanovic und Y. P. Chen, *Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices*, Applied Physics Letters **97**, 173109 (2010).
- [Choi07] Y. R. Choi, P. D. Rack, B. Frost und D. C. Joy, *Effect of Electron Beam-Induced Deposition and Etching Under Bias*, Scanning **29**, 171 (2007).
- [Das Sarma11] S. Das Sarma, S. Adam, E. H. Hwang und E. Rossi, *Electronic transport in two-dimensional graphene*, Rev. Mod. Phys. **83**, 407 (2011).
- [Datta97] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press (1997).
- [Drouin07] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez und R. Gauvin, *CASINO V2.42 - A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users*, Scanning **29**, 92 (2007).
- [Farmer09] 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).
- [Ferrari06] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth und A. K. Geim, *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [Fischbein08] M. D. Fischbein und M. Drndić, *Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets*, Applied Physics Letters **93**, 113107 (2008).

- [Fowler66] A. B. Fowler, F. F. Fang, W. E. Howard und P. J. Stiles, *Magneto-Oscillatory Conductance in Silicon Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **16**, 901 (1966).
- [Fowlkes05] J. Fowlkes, S. Randolph und P. Rack, *Growth and simulation of high-aspect ratio nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition*, Journal of Vacuum Science & Technology B **23**, 2825 (2005).
- [Fratini08] S. Fratini und F. Guinea, *Substrate-limited electron dynamics in graphene*, Phys. Rev. B **77**, 195415 (2008).
- [Ganczarczyk11] A. Ganczarczyk, M. Geller und A. Lorke, *XeF₂ gas-assisted focused-electron-beam-induced etching of GaAs with 30 nm resolution*, Nanotechnology **22**, 045301 (2011).
- [Ganczarczyk12a] A. Ganczarczyk, *Präparation von nanostrukturierten zweidimensionalen Elektronengasen und die Charakterisierung ihrer linearer und nichtlinearer Transporteigenschaften*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2012), unveröffentlicht.
- [Ganczarczyk12b] A. Ganczarczyk, B. Sommer, M. Geller, H. Bukowska, M. Schleberger und A. Lorke, *Gas-assisted focused-electron-beam-induced etching of Graphene with nanometer resolution* (2012), unveröffentlicht.
- [Geim07] A. K. Geim und K. S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, 183 (2007).
- [Geim09] A. K. Geim, *Graphene: Status and Prospects*, Science **324**, 1530 (2009).
- [Giannazzo11] F. Giannazzo, S. Sonde, R. L. Nigro, E. Rimini und V. Raineri, *Mapping the Density of Scattering Centers Limiting the Electron Mean Free Path in Graphene*, Nano Letters **11**, 4612 (2011).
- [Gopal04] V. Gopal, E. A. Stach, V. R. Radmilovic und I. A. Mowat, *Metal delocalization and surface decoration in direct-write nanolithography by electron beam induced deposition*, Applied Physics Letters **85**, 49 (2004).
- [Han07] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang und P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **98**, 206805 (2007).
- [Henrie04] J. Henrie, S. Kellis, S. Schultz und A. Hawkins, *Electronic color charts for dielectric films on silicon*, Opt. Express **12**, 1464 (2004).
- [Ho89] P. S. Ho und T. Kwok, *Electromigration in metals*, Reports on Progress in Physics **52**, 301 (1989).
- [Hoyle94] P. C. Hoyle, J. R. A. Cleaver und H. Ahmed, *Ultralow-energy focused electron beam induced deposition*, Applied Physics Letters **64**, 1448 (1994).
- [Huard08] B. Huard, N. Stander, J. A. Sulpizio und D. Goldhaber-Gordon, *Evidence of the role of contacts on the observed electron-hole asymmetry in graphene*, Phys. Rev. B **78**, 121402 (2008).
- [Huff04] H. Huff und D. Gilmer, *High Dielectric Constant Materials: VLSI MOSFET Applications*, Springer Series in Advanced Microelectronics, Springer (2004).
- [Hwang96] W. Hwang, Y.-K. Kim und M. E. Rudd, *New model for electron-impact ionization cross sections of molecules*, The Journal of Chemical Physics **104**, 2956 (1996).

- [Hwang07] E. H. Hwang, S. Adam und S. Das Sarma, *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **98**, 186806 (2007).
- [Ishigami07] 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).
- [Joshi10] P. Joshi, H. E. Romero, A. T. Neal, V. K. Toutam und S. A. Tadi-gadapa, *Intrinsic doping and gate hysteresis in graphene field effect devices fabricated on SiO₂ substrates*, Journal of Physics: Condensed Matter **22**, 334214 (2010).
- [Katsnelson08] M. Katsnelson und A. Geim, *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene*, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **366**, 195 (2008).
- [Kittel05] C. Kittel und S. Hunklinger, *Einführung in die Festkörperphysik*, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2005).
- [Klitzing80] 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).
- [Krasheninnikov10] A. V. Krasheninnikov und K. Nordlund, *Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials*, Journal of Applied Physics **107**, 071301 (2010).
- [Langford07] R. Langford, T.-X. Wang und D. Ozkaya, *Reducing the resistivity of electron and ion beam assisted deposited Pt*, Microelectronic Engineering **84**, 784 (2007).
- [Lee85] P. A. Lee und T. V. Ramakrishnan, *Disordered electronic systems*, Rev. Mod. Phys. **57**, 287 (1985).
- [Lee08] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar und J. Hone, *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*, Science **321**, 385 (2008).
- [Lehtinen10] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, A. Tolvanen, K. Nordlund und J. Keinonen, *Effects of ion bombardment on a two-dimensional target: Atomistic simulations of graphene irradiation*, Phys. Rev. B **81**, 153401 (2010).
- [Lehtinen11] O. Lehtinen, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov und J. Keinonen, *Cutting and controlled modification of graphene with ion beams*, Nanotechnology **22**, 175306 (2011).
- [Lemme09] M. C. Lemme, D. C. Bell, J. R. Williams, L. A. Stern, B. W. H. Baugher, P. Jarillo-Herrero und C. M. Marcus, *Etching of Graphene Devices with a Helium Ion Beam*, ACS Nano **3**, 2674 (2009).
- [Lide09] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (2009).
- [Liu11] G. Liu, D. Teweldebrhan und A. Balandin, *Tuning of Graphene Properties via Controlled Exposure to Electron Beams*, Nanotechnology, IEEE Transactions on **10**, 865 (2011).
- [Luryi88] S. Luryi, *Quantum capacitance devices*, Applied Physics Letters **52**, 501 (1988).

- [Martin08] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. Von Klitzing und A. Yacoby, *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*, Nature Physics **4**, 144 (2008).
- [Masubuchi09] 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).
- [Matsui87] S. Matsui und K. Mori, *Direct writing onto Si by electron beam stimulated etching*, Applied Physics Letters **51**, 1498 (1987).
- [McClure57] J. W. McClure, *Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect*, Phys. Rev. **108**, 612 (1957).
- [Moser07] J. Moser, A. Barreiro und A. Bachtold, *Current-induced cleaning of graphene*, Applied Physics Letters **91**, 163513 (2007).
- [Nagashio09] K. Nagashio, T. Nishimura, K. Kita und A. Toriumi, *Mobility Variations in Mono- and Multi-Layer Graphene Films*, Applied Physics Express **2**, 025003 (2009).
- [Nair08] 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).
- [Ni07] Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng und Z. X. Shen, *Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy*, Nano Letters **7**, 2758 (2007).
- [Novoselov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva und A. A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, 666 (2004).
- [Novoselov05] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos und A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, 197 (2005).
- [Offer11] M. Offer, *Optische und optoelektronische Charakterisierung von halbleitenden Nanostrukturen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Partoens06] B. Partoens und F. M. Peeters, *From graphene to graphite: Electronic structure around the K point*, Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006).
- [Pereira09] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto und N. M. R. Peres, *Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene*, Phys. Rev. B **80**, 045401 (2009).
- [Ponomarenko08] L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov und A. K. Geim, *Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots*, Science **320**, 356 (2008).
- [Porrati11] F. Porrati, R. Sachser, C. H. Schwallb, A. S. Frangakis und M. Huth, *Tuning the electrical conductivity of Pt-containing granular metals by postgrowth electron irradiation*, Journal of Applied Physics **109**, 063715 (2011).
- [Puddy11] R. K. Puddy, P. H. Scard, D. Tyndall, M. R. Connolly, C. G. Smith, G. A. C. Jones, A. Lombardo, A. C. Ferrari und M. R. Buitelaar, *Atomic force microscope nanolithography of graphene: Cuts, pseudocuts, and tip current measurements*, Applied Physics Letters **98**, 133120 (2011).

- [Randolph05] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes und P. D. Rack, *Focused electron-beam-induced etching of silicon dioxide*, Journal of Applied Physics **98**, 034902 (2005).
- [Randolph06] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes und P. D. Rack, *Focused, nanoscale electron-beam-induced deposition and etching*, Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences **31**, 55 (2006).
- [Rotkina03] L. Rotkina, J.-F. Lin und J. P. Bird, *Nonlinear current-voltage characteristics of Pt nanowires and nanowire transistors fabricated by electron-beam deposition*, Applied Physics Letters **83**, 4426 (2003).
- [Rowntree91] P. Rowntree, L. Parenteau und L. Sanche, *Electron stimulated desorption via dissociative attachment in amorphous H₂O*, The Journal of Chemical Physics **94**, 8570 (1991).
- [Rumyantsev12] S. Rumyantsev, G. Liu, M. S. Shur, R. A. Potyrailo und A. A. Balandin, *Selective Gas Sensing with a Single Pristine Graphene Transistor*, Nano Letters **12**, 2294 (2012).
- [Russo10] S. Russo, M. Craciun, M. Yamamoto, A. Morpurgo und S. Tarucha, *Contact resistance in graphene-based devices*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42**, 677 (2010).
- [Sadowski06] M. L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger und W. A. de Heer, *Landau Level Spectroscopy of Ultrathin Graphite Layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266405 (2006).
- [Schedin07] 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).
- [Shishir09] R. S. Shishir und D. K. Ferry, *Intrinsic mobility in graphene*, Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 232204 (2009).
- [Slonczewski58] J. C. Slonczewski und P. R. Weiss, *Band Structure of Graphite*, Phys. Rev. **109**, 272 (1958).
- [Smith01] B. W. Smith und D. E. Luzzi, *Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes*, Journal of Applied Physics **90**, 3509 (2001).
- [Song98] A. M. Song, A. Lorke, A. Kriele, J. P. Kotthaus, W. Wegscheider und M. Bichler, *Nonlinear Electron Transport in an Asymmetric Microjunction: A Ballistic Rectifier*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3831 (1998).
- [Stauber07] T. Stauber, N. M. R. Peres und F. Guinea, *Electronic transport in graphene: A semiclassical approach including midgap states*, Phys. Rev. B **76**, 205423 (2007).
- [Stolyarova07] E. Stolyarova, K. T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. E. Brus, T. F. Heinz, M. S. Hybertsen und G. W. Flynn, *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface*, Proceedings of the National Academy of Sciences **104**, 9209 (2007).
- [Stulen85] R. Stulen und P. Thiel, *Electron-stimulated desorption and thermal desorption spectrometry of H₂O on nickel (111)*, Surface Science **157**, 99 (1985).
- [Tan07] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer und P. Kim, *Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **99**, 246803 (2007).

- [Tao90] T. Tao, J. Ro, J. Melngailis, Z. Xue und H. D. Kaesz, *Focused ion beam induced deposition of platinum*, Journal Of Vacuum Science & Technology B **8**, 1826 (1990).
- [Tapaszto08] L. Tapaszto, G. Dobrik, P. Lambin und L. P. Biro, *Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography*, Nature Nanotechnology **3**, 397 (2008).
- [Teweldebrhan09] D. Teweldebrhan und A. A. Balandin, *Modification of graphene properties due to electron-beam irradiation*, Applied Physics Letters **94**, 013101 (2009).
- [Tombros11] N. Tombros, A. Veligura, J. Junesch, M. H. D. Guimaraes, I. J. Vera-Marun, H. T. Jonkman und B. J. van wees, *Quantized conductance of a suspended graphene nanoconstriction*, Nature Physics **7**, 697 (2011).
- [Trauzettel07] B. Trauzettel, *Von Graphit zu Graphen*, Physik Journal **7**, 41 (2007).
- [Tseng05] A. Tseng, *Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams*, Small **1**, 924 (2005).
- [Utke08] I. Utke, P. Hoffmann und J. Melngailis, *Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication*, Journal of Vacuum Science & Technology B **26**, 1197 (2008).
- [vanderPauw58] L. J. van der Pauw, *A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae and Arbitrary Shape*, Philips Technical Review **20**, 220 (1958).
- [vanDorp05] W. F. van Dorp, B. van Someren, C. W. Hagen, P. Kruit und P. A. Crozier, *Approaching the Resolution Limit of Nanometer-Scale Electron Beam-Induced Deposition*, Nano Letters **5**, 1303 (2005).
- [vanDorp08] W. F. van Dorp und C. W. Hagen, *A critical literature review of focused electron beam induced deposition*, Journal of Applied Physics **104**, 081301 (2008).
- [vanDorp09] W. F. van Dorp, J. D. Wnuk, J. M. Gorham, D. H. Fairbrother, T. E. Madey und C. W. Hagen, *Electron induced dissociation of tri-methyl (methylcyclopentadienyl) platinum (IV): Total cross section as a function of incident electron energy*, Journal of Applied Physics **106**, 074903 (2009).
- [vanKouwen09] L. van Kouwen, A. Botman und C. W. Hagen, *Focused Electron-Beam-Induced Deposition of 3 nm Dots in a Scanning Electron Microscope*, Nano Letters **9**, 2149 (2009).
- [vanWees88] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel und C. T. Foxon, *Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas*, Phys. Rev. Lett. **60**, 848 (1988).
- [Wallace47] P. R. Wallace, *The Band Theory of Graphite*, Phys. Rev. **71**, 622 (1947).
- [Walz10] M.-M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück und H. Marbach, *Electrons as Invisible Ink: Fabrication of Nanostructures by Local Electron Beam Induced Activation of SiO_x*, Angewandte Chemie International Edition **49**, 4669 (2010).
- [Wharam88] D. A. Wharam, T. J. Thornton, R. Newbury, M. Pepper, H. Ahmed, J. E. F. Frost, D. G. Hasko, D. C. Peacock, D. A. Ritchie und G. A. C. Jones, *One-dimensional transport and the quantisation of the ballistic resistance*, Journal of Physics C: Solid State Physics **21**, L209 (1988).

Literaturverzeichnis

- [Williams96] K. Williams und R. Muller, *Etch rates for micromachining processing*, Microelectromechanical Systems, Journal of **5**, 256 (1996).
- [Wnuk09] J. D. Wnuk, J. M. Gorham, S. G. Rosenberg, W. F. van Dorp, T. E. Madey, C. W. Hagen und D. H. Fairbrother, *Electron Induced Surface Reactions of the Organometallic Precursor Trimethyl(methylcyclopentadienyl)platinum(IV)*, The Journal of Physical Chemistry C **113**, 2487 (2009).
- [Zhou10] Y.-B. Zhou, Z.-M. Liao, Y.-F. Wang, G. S. Duesberg, J. Xu, Q. Fu, X.-S. Wu und D.-P. Yu, *Ion irradiation induced structural and electrical transition in graphene*, The Journal of Chemical Physics **133**, 234703 (2010).
- [Zhuravlev00] L. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **173**, 1 (2000).

Danksagung

Mein Dank gilt HERRN PROF. DR. AXEL LORKE für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Möglichkeit ein interessantes und außergewöhnliches Thema bearbeiten zu dürfen. Seine „Offene-Tür-Mentalität“ und seine Diskussionsbereitschaft haben mir immer wieder neue Denkanstöße gegeben.

ARKADIUS GANCZARCZYK für die intensive Betreuung und die Einführung in die Technologie und Methoden der „Nano-Welt“ sowie für die investierte Zeit und Mühe bei der Durchsicht meiner Arbeit

Des Weiteren bedanke ich mich bei JENS SONNTAG, nicht nur für die hilfreiche Unterstützung im Labor und den anregenden fachlichen Diskussionen, sondern auch für die erheiternde Atmosphäre im Büro.

Bedanken möchte ich mich auch bei ANNIKA KURZMANN, JAQUELINE WEISSBON und DAMING ZHOU für die niemals langweilig gewordenen Stunden im Büro

Ferner bedanke ich mich bei GÜNTHER PRINZ und CHRISTIAN NOTHOFF für die überaus ertragreichen Stunden im Raman- bzw. EDX-Labor.

Zudem gilt mein Dank MARTIN PAUL GELLER, der immer einen guten Rat und ein offenes Ohr parat hat.

Außerdem bedanke ich mich bei allen weiteren Mitgliedern der AG Lorke für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die abwechslungsreiche Zeit, u.a. beim Kaffeeklatsch und Filmabend, abseits der täglichen Arbeit. In willkürlicher Reihenfolge waren dies: ANDREAS BECKEL, DANIEL BRAAM, HANS CLEMENS, JENS BERGMANN, ANDREAS MÖLLEKEN, JENS THEIS, HANS VOLKER STEGEMANN, SIMON WISOTZKI, MATHIAS BARTSCH, JÜRGEN KRUSENBAUM und ANNA ZIROTZKI

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern GUDRUN UND PETER SOMMER für ihre bedingungslose Unterstützung meines Studiums, ihre Geduld, ihr Verständnis und ihren Rückhalt auch während der vorkommenden Höhen und Tiefen in dieser Zeit.

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Duisburg, den 28.09.2012

(Benedikt Sommer)