

# **2-dimensionaler Ladungsträgertransport in Graphen und einkristallinen organischen Halbleitern**

Von der Fakultät Mathematik und Physik  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Gerhard Ulbricht**

aus Nürtingen

Hauptberichter:	Prof. Dr. K. von Klitzing
Mitberichter:	Prof. Dr. J. Wrachtrup
Tag der Einreichung:	29.09.2008
Tag der mündlichen Prüfung:	19.12.2008

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Stuttgart

2008

# Inhaltsverzeichnis

	<b>Konstanten, Symbole und Abkürzungen .....</b>	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Organische Halbleiter .....</b>	<b>13</b>
2.1	Eigenschaften organischer Halbleiter .....	13
2.2	Organische Einkristalle .....	15
2.3	Untersuchte Materialien.....	18
2.3.1	Tetracen.....	19
2.3.2	Perylen .....	20
2.4	Elektrischer Transport in organischen Halbleitern .....	21
<b>3</b>	<b>Probenpräparation auf organischen Einkristallen .....</b>	<b>25</b>
3.1	Handhabung organischer Kristalle.....	25
3.2	Präparation der Kontakte.....	26
3.3	Geeignete Gate-Isolation.....	29
3.3.1	Aufgedampfte Gate-Isolation .....	30
3.3.2	Gesputterte Gate-Isolation .....	32
3.3.3	Poly-Para-Xylylen = PPX.....	35
<b>4</b>	<b>Raumladungsbeschränkte Ströme .....</b>	<b>41</b>
4.1	Space charge limited currents = SCLC .....	41
4.2	SCLC in Tetracen-Einkristallen.....	45
4.3	SCLC an Perylen.....	51
4.4	Hysterese in SCLC-Messungen .....	56
<b>5</b>	<b>Organische Feldeffekttransistoren .....</b>	<b>63</b>
5.1	Feldeffekttransistoren.....	63
5.2	Transport bei Raumtemperatur .....	72
5.2.1	Tetracen.....	73
5.2.2	Problem der Kontaktwiderstände .....	82
5.2.3	Perylen .....	87
5.3	Transport bei tieferen Temperaturen.....	98
5.3.1	Tetracen.....	98
5.3.2	Perylen .....	106

<b>6</b>	<b>Graphen-Monolagen</b> .....	<b>115</b>
6.1	Grundlegendes über Graphit.....	116
6.1.1	Graphit-Quellen.....	116
6.1.2	Kristallstruktur .....	118
6.1.3	Bandstruktur von Graphen .....	120
6.1.4	Effekte der linearen Dispersion.....	125
6.2	Probenpräparation.....	128
6.2.1	Ausgangsmaterial .....	129
6.2.2	Präparation einer Graphen-Monolage .....	131
6.2.3	Identifikation einer Monolage.....	137
6.2.4	AFM an Graphen.....	138
6.2.5	Abschließende Probenpräparation .....	140
6.2.6	Strukturierung einer Graphen-Monolage mittels O <sub>2</sub> -Plasma .....	142
6.2.7	Raman-Spektroskopie an Graphen.....	144
6.3	Feldeffekt in Graphen.....	147
6.3.1	Graphen-Monolagen-FET .....	149
 <b>7</b>	 <b>Zwei-dimensionaler Transport in Graphen-Mono- und Doppellagen</b> .....	 <b>155</b>
7.1	Hall-Effekt.....	155
7.1.1	Der Hall-Effekt.....	155
7.1.2	Hall-Effekt in Graphen.....	156
7.1.3	Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit .....	159
7.2	Der Quanten-Hall-Effekt.....	164
7.2.1	Theorie des Magnetotransports in 2-dimensionalen Systemen .....	164
7.2.2	2-dimensionaler Einschluss und Landauniveaus .....	165
7.2.3	Quanten-Hall-Effekt und Shubnikov-de-Haas- Oszillationen.....	166
7.2.4	Landau-Niveaus in Graphen-Doppellagen.....	169
7.2.5	QHE in Graphen-Doppellagen.....	171
7.3	QHE an Graphen-Monolagen.....	185
7.3.1	Zustandsdichte im 2-dimensionalen System mit linearer Dispersion .....	185
7.3.2	Besonderheiten des QHE's in Graphen-Monolagen..	188
7.3.3	QHE in Graphen-Monolagen.....	190

7.3.4	Umrechnung auf den Leitfähigkeitstensor .....	201
7.3.5	Vergleich Monolage-Multilage .....	209
7.3.6	Untersuchungen mit einem Raster-SET-Mikroskop ..	212
7.3.7	Einflüsse des Randes .....	223
7.4	Zyklotron-Resonanz.....	229
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>239</b>
<b>9</b>	<b>Summary and Outlook.....</b>	<b>243</b>
<b>10</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>247</b>
10.1	Hall-Effekt bei gleichzeitiger Elektronen- und Loch- Leitung .....	247
10.1.1	Bestimmung der Beweglichkeit aus dem Hall- Effekt bei gleichzeitiger Elektronen- und Loch- Leitung.....	249
10.2	Bestimmung der lokalen Ladungsträgerdichte aus dem mittels SET gemessenen Oberflächenpotential .....	252
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>257</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>271</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>273</b>



# Konstanten, Symbole und Abkürzungen

## Konstanten<sup>1</sup>:

$e$	$1,60217733 \cdot 10^{-19} C$	Elementarladung
$\epsilon_0$	$8,854187871 \cdot 10^{-12} \frac{C}{Vm}$	Influenzkonstante
$\hbar$	$1,05457266 \cdot 10^{-34} Js$	Plancksches Wirkungsquantum / $2\pi$
$c$	$299792458 \frac{m}{s}$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

## Symbole:

$\Gamma$	Punkt im k-Raum
$\epsilon_r$	Dielektrizitätskonstante oder Permittivität
$\theta$	Quotient aus den Konzentrationen freier und getrapter Ladungsträger
$\kappa$	Kompressibilität
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_e$	Elektronenbeweglichkeit
$\mu_{FET}$	Beweglichkeit berechnet aus FET-Messungen
$\mu_h$	Lochbeweglichkeit
$\mu_{Hall}$	Beweglichkeit berechnet aus Hall-Messungen
$\rho_{xx}$	Diagonalelement des Widerstandstensors
$\rho_{xy}$	Nebenelement des Widerstandstensors
$\sigma_{xx}$	Diagonalelement des Leitfähigkeitstensors
$\sigma_{xy}$	Nebenelement des Leitfähigkeitstensors
$\tau$	mittlere stoßfreie Zeit
$\nu$	Füllfaktor
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
$\varphi$	Austrittsarbeit
$\varphi_{chem}$	chemisches Potential
$\varphi_{Me}$	Austrittsarbeit eines Metalls

---

<sup>1</sup> [St94]

$\varphi_{HL}$	Austrittsarbeit eines Halbleiters
$\phi_0$	magnetisches Flussquant, hier definiert als $\phi_0 = h/e$ , siehe S. 166
$\phi_{total}$	lokales elektrostatisches Potential
$\omega_c$	Zyklotronfrequenz
$\omega_p$	Plasmonfrequenz
$a$	Dicke einer Hall-Probe
$A$	Fläche
$B$	Magnetfeld
$\tilde{c}$	Steigung der linearen Dispersion des Graphens
$d$	Dicke der Gate-Isolation Breite einer Hall-Probe
$D$	Zustandsdichte
$E$	Energie
$\vec{E}$	elektrisches Feld
$E_F$	Fermi-Energie
$E_n$	Energie des Landau-Niveaus $n$
$E_{SD}$	elektrisches Feld zwischen Source- und Drain-Elektrode
$E_Z$	Zeeman-Energie
$f$	Frequenz
$I$	Strom
$I_{Downsweep}$	Strom gemessen bei abfallender Spannung
$I_{SD}$	Source-Drain-Strom
$I_{Upsweep}$	Strom gemessen bei ansteigender Spannung
$j$	Stromdichte
$K, K'$	Dirac-Punkte im $k$ -Raum
$k, \vec{k}$	Impuls
$L$	bei SCLC: Kristalldicke bei FETs: S–D–Abstand
$m$	Steigung der SCLC-Messung im doppelt logarithmischen Diagramm
$m_0$	Ruhemasse des Elektrons
$m_{eff}$	effektive Masse
$M$	Punkt im $k$ -Raum
$n$	Ladungsträgerkonzentration Landau-Niveau-Index
$n_e$	Elektronenkonzentration
$n_h$	Lochkonzentration
$n_t$	Konzentration getrappter Ladungsträger

$N_t$	Konzentration der Ladungsträgertraps
$q$	Ladung
$R_{xx}$	Längswiderstand
$R_{xy}$	Querwiderstand
$T$	Temperatur
$U$	Spannung
$U_{Dirac}$	Spannung bei der der Dirac-Punkt erreicht wird
$U_{Schw}$	Schwellspannung
$U_{SD}$	zwischen Source und Drain anliegende Spannung
$U_{SG}$	zwischen Source und Gate anliegende Spannung, Gate-Spannung
$U_{TFL}$	trap-filled-limit-Spannung
$U_x$	spezielle Spannung in SCLC-Messungen
$U_{xx}$	Längsspannung
$U_{xy}$	Querspannung
$v, \vec{v}$	Geschwindigkeit
$W$	Breite des S-D-Kanals
$W_{TFL}$	am trap-filled-limit deponierte elektrische Leistung

Abkürzungen:

2DEG	2-dimensionales Elektronengas
AFM	atomic force microscope
D	Drain
DIP	Diindenoperylen
$e^-$	Elektron
E-Beam	Elektronenstrahlolithographie
FET	Feldeffekttransistor
G	Gate
$h^+$	Loch
HOMO	highest occupied molecular orbital
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
LB	Leitungsband
LED	light emitting diode
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
MOSFET	metal-oxide-semiconductor-FET
MPI-FKF	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
OFET	organischer Feldeffekttransistor

PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PPX	Poly-Para-Xylylen
QHE	Quanten-Hall-Effekt
REM	Raster-Elektronen-Mikroskop
S	Source
SCLC	space charge limited currents, raumladungsbeschränkte Ströme
SdH	Shubnikov-de-Haas
SET	single electron transistor
STM	scanning tunnelling microscope
TDS	Thermo-Desorptions-Spektroskopie
TEM	transmission electron microscope
ToF	time of flight
UHV	ultra high vacuum
VB	Valenzband

# 1 Einleitung

Jeder Festkörper enthält Elektronen. In Isolatoren sind diese fest an die Atomrümpfe gebunden, während sich z.B. in Metallen einige frei bewegen können. Dieses unterschiedliche Verhalten der Elektronen beim Anlegen einer elektrischen Spannung, der sog. Ladungsträgertransport, ist eine der grundlegendsten Eigenschaften eines Festkörpers. Nicht nur weil er für eine Vielzahl von technologischen Anwendungsgebieten entscheidend ist, sondern auch da sich im Transportverhalten der Ladungsträger viele Charakteristika der untersuchten Probe widerspiegeln können. So haben z.B. Bandstruktur, Zustandsdichte und (bei organischen Festkörpern) der Überlapp der Molekülorbitale großen Einfluss auf den Ladungsträgertransport. Geht man zu niederdimensionalen Systemen über, indem die Bewegungsmöglichkeit der Elektronen in eine oder mehrere Richtungen stark eingeschränkt wird, so können mit Hilfe von Transportmessungen selbst Effekte der Quantenmechanik in makroskopischen Systemen beobachtet werden.

Vor allem in 2-dimensionalen Systemen tritt eine große Vielfalt an komplexen, quantenmechanischen Effekten auf. Um nur einige Beispiele zu nennen entsteht z.B. in Magnetfeldern aus dem 3-dimensionalen Hall-Effekt der Quanten-Hall-Effekt (QHE), welcher bei genauerer Betrachtung noch wesentlich mehr Einzelheiten enthüllt und zum fraktionalen Quanten-Hall-Effekt wird. Oder es kann die Welle-Teilchen-Dualität der Ladungsträger beobachtet werden, indem in einem Experiment Elektronen wie Billardkugeln auf Bahnen gezwungen und an Grenzflächen reflektiert werden, während bei einer anderen Probengeometrie ein Interferometer für Ladungsträger im Festkörper aufgebaut werden kann.

Diese und viele weitere quantenmechanische Effekte in 2-dimensionalen Systemen werden seit etlichen Jahren intensiv untersucht. Um sie zu zeigen muss eine Probe dabei neben der ausreichenden Beschränkung der Elektronenbewegung auf eine Ebene nur wenige weitere Bedingungen erfüllen. Die strengste betrifft die Probenqualität: Quantenmechanische Effekte lassen sich nur beobachten, wenn sich die Ladungsträger ausreichend ungestört bewegen können. Die Proben dürfen daher nur sehr kleine Verunreinigungskonzentrationen und Kristalldefektdichten aufweisen. Deshalb kann z.B. der QHE nur in wenigen unterschiedlichen Festkörpern beobachtet werden, u.a. in Si und 3/5-Halbleitern wie z.B. GaAs. Fast alle anderen Materialien lassen sich entweder

nicht in ausreichend dünnen Schichten oder nicht mit der nötigen Reinheit bzw. Kristallqualität herstellen. Eine Realisierung des QHEs in weiteren Festkörpern wäre jedoch sehr interessant, da auf der einen Seite andere Materialien andere Eigenschaften wie Bandstruktur oder effektive Ladungsträgermassen aufweisen, die sich auf den QHE auswirken können. Und auf der anderen Seite kann durch die Untersuchung des 2-dimensionalen Ladungsträgertransports viel über den quantenmechanischen Aufbau einer Probe herausgefunden werden.

Ein möglicher und sehr interessanter Kandidat als neues Stoffsystem für die Untersuchung des 2-dimensionalen Ladungsträgertransports sind organische Halbleiter. Denn diese weisen z.B. im Vergleich zu Si oder GaAs deutlich höhere effektive Elektronen- und Lochmassen auf. Außerdem kann durch die vielfältigen Möglichkeiten der organischen Chemie ihr molekularer Aufbau bis in die Details manipuliert werden, wodurch sich die Halbleitereigenschaften variieren und optimieren lassen. Da organische Halbleiter jedoch nicht in wohlgeordneten dünnen Schichten hergestellt werden können sind organische Einkristalle die einzige Möglichkeit, Kristalldefekte zu vermeiden. Um aus diesen 3-dimensionalen Kristallen ein 2-dimensionales System zu präparieren muss auf einen Feldeffekttransistor zurückgegriffen werden: Unter der Gate-Elektrode werden so lange Elektronen oder Löcher angesammelt, bis der sonst isolierende organische Halbleiter in einer sehr dünnen Schicht leitfähig wird. Die bisher in dünnen Schichten erreichten Beweglichkeiten organischer Halbleiter sind zwar für die Beobachtung quantenmechanischer Effekte zu gering, in Einkristallen ist jedoch besonders bei tiefen Temperaturen mit deutlich höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten zu rechnen. Außerdem verspricht eine neu entwickelte Kristallzucht in strömendem Wasserstoff reinere organische Einkristalle als es bisher möglich war, was wiederum bei tiefen Temperaturen zu deutlich geringerer Streuung führen sollte.

Eine andere Herangehensweise an die Präparation neuer niederdimensionaler Systeme stellt Graphen dar. Graphen, eine einzelne Kristallebene im Graphit, besitzt nur die Ausdehnung eines einzigen Kohlenstoffatoms und ist daher von Natur aus das dünnste mögliche 2-dimensionale System. Es ist daher nicht wie bei organischen Einkristallen ein Feldeffekttransistor notwendig um die Elektronen auf zwei Dimensionen zu beschränken, er kann jedoch benutzt werden, um Ladungsträgerdichte und Vorzeichen zu kontrollieren. Die Herstellung einer Graphen-Lage klingt schwierig, da eine einzelne Schicht Kohlenstoffatome aus einem Stück Graphit herauspräpariert werden muss. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eben dieser Schritt erstaunlich einfach durchgeführt

werden kann, und bei Verwendung von Ausgangsmaterial ausreichend hoher Qualität treten in den hergestellten Graphen-Proben auch nur wenig Kristalldefekte und durchaus hohe Beweglichkeiten auf. Aus physikalischer Sicht ist der Ladungsträgertransport in Graphen-Proben sehr interessant, da Elektronen in einer einzelnen Schicht Kohlenstoffatome nicht die sonst übliche quadratische, sondern eine lineare Dispersion aufweisen. Dadurch kann z.B. keine konstante effektive Masse mehr definiert werden, stattdessen ist die effektive Elektronen- und Lochmasse in Graphen proportional zur Teilchenenergie, die Ladungsträger verhalten sich in manchen Aspekten wie relativistische Teilchen. Daher ist in Graphen besonders bei tiefen Temperaturen und hohen Magnetfeldern mit ungewöhnlichen Effekten im Transport zu rechnen.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nachdem in Kapitel 2 kurz auf die grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter eingegangen wurde schildert Kapitel 3 die für die verwendeten Einkristalle entwickelten und optimierten Schritte der Probenpräparation. Die Messung raumladungsbeschränkter Ströme kann bei organischen Halbleitern u.a. dazu verwendet werden, Kristallqualität und Kontaktgüte abzuschätzen, und wird in Kapitel 4 geschildert. Die meisten Informationen über den Ladungsträgertransport in organischen Einkristallen liefern jedoch Messungen in Feldeffekttransistor-Geometrie, welche für Raum- und tiefere Temperaturen in Kapitel 5 gezeigt werden.

Auf die Eigenschaften und Besonderheiten des Graphens wird in Kapitel 6 eingegangen, außerdem enthält dieses Kapitel eine detaillierte Beschreibung der Präparation einer Probe, die nur eine Atomlage dick ist. Mit dem ungewöhnlichen Verhalten des QHE's in Graphen-Mono- und Doppellagen befasst sich ausführlich Kapitel 7. Zusätzlich schildert dieser Abschnitt unsere Messungen mit Hilfe eines Scanning-SET-Mikroskops und erste Versuche, Zyklotronresonanz in Graphen-Flocken zu beobachten. Die Kapitel 8 und 9 fassen schließlich das Vorausgegangene in deutscher und englischer Sprache zusammen und geben einen kurzen Ausblick auf weitere experimentelle Möglichkeiten.

Veröffentlichungen:

- J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, A. Yacoby: *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*, Nature Physics **4**, S. 144-148 (2008).
- S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kasper, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer, B. Gompf, G. Ulbricht: *Mechanisms for the enhancement of the thermal stability of organic thin films by aluminum oxide capping layers*, J. Mater. Res. **21**, S. 455-464 (2006).
- S. Sellner, A. Gerlach, S. Kowarik, F. Schreiber, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, G. Ulbricht: *Comparative study of the growth of sputtered aluminum oxide films on organic and inorganic substrates*, Thin Solid Films **516**, S. 6377-6381 (2008).



## 2 Organische Halbleiter

Unter einem Halbleiter versteht man einen Festkörper der zwar, im Gegensatz zu einem Isolator, den elektrischen Strom leitet, sich aber dennoch nicht wie ein Metall verhält. Denn der elektrische Widerstand eines reinen Halbleiters nimmt mit fallender Temperatur zu und nicht ab wie bei metallischer Leitung. Hervorgerufen wird dieses Verhalten von einer Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, die dazu führt, dass bei tiefen Temperaturen keine freien Elektronen oder Löcher vorhanden sind, wodurch der Halbleiter zum Isolator wird. Erst bei höheren Temperaturen können genug Ladungsträger über die Bandlücke hinaus angeregt werden um den elektrischen Strom tragen zu können [Ib02, Ko89].

### 2.1 Eigenschaften organischer Halbleiter

Wenn allgemein von Halbleitern gesprochen wird so denkt man normalerweise zuerst an die klassischen, anorganischen Vertreter Silizium oder GaAs. Diese beiden Systeme sind seit vielen Jahren bekannt und bis in ihre Einzelheiten experimentell und theoretisch untersucht. Organische Halbleiter hingegen wurden erst deutlich später entdeckt und sind daher im Vergleich zu Silizium noch schlecht charakterisiert.

Es gibt unzählige organische Halbleiter mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. Dennoch sind ihnen einige grundlegende Merkmale gemein, die sie (teilweise mehr, teilweise weniger ausgeprägt) von den klassischen Halbleitern wie Silizium oder GaAs unterscheiden. So ist bei den meisten organischen Halbleitern die Bandlücke relativ groß, was sie selbst bei Raumtemperatur zu guten Isolatoren macht. In einem organischen Halbleiter muss daher die Ladungsträgerkonzentration künstlich mittels Dotierung oder Gate-Spannung erhöht werden um auch nur kleine Strommengen transportieren zu können. Bedingt durch diese Bandlücken im Bereich von 3 – 4 eV (siehe Tabelle 2.1) sind in organischen Halbleitern zur optischen Anregung von freien Ladungsträgern Wellenlängen im Bereich 300 – 400 nm notwendig.

Des Weiteren werden organische Halbleiter nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen statt wie bei anorganischen Halbleitern durch kovalente Bindungen zusammen gehalten. Dadurch haben sie deutlich schmalere Valenz- und Leitungsbänder, was sich in einer größeren Empfindlichkeit der

Transportdaten auf Phononen und Kristalldefekte widerspiegelt<sup>1</sup>. Außerdem ist die Bindungsenergie der Exzitonen durch die leichte Polarisierbarkeit der meisten organischen Moleküle ebenfalls deutlich größer, was Exzitonen in organischen Halbleitern stabiler macht. Diese beiden Effekte führen zu einer ungewöhnlich großen effektiven Elektronen- und Lochmasse. Schließlich ist die Dielektrizitätskonstante (oder relative Permittivität)  $\epsilon_r$  in organischen Festkörpern üblicherweise geringer als in Silizium oder GaAs, was z.B. zu einer stärkeren Elektron-Elektron-Wechselwirkung führt.

$\beta^2$	Bandlücke	$\epsilon_r$
Anthracen	4,0 eV	3,1
Tetracen	2,9 – 3,1 eV	3,3
Pentacen	2,2 eV	3,3
Perylen	3,10 eV	2,2
Silizium	1,12 eV	11,9
GaAs	1,42 eV	12,56

**Tabelle 2.1:** Bandlücke und Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  (bei Raumtemperatur und kleinen Frequenzen) einiger Halbleiter.

Experimentell weisen organische Halbleiter weitere Besonderheiten auf. So können sie z.B. nur schwer durch Zugabe anderer Stoffe dotiert werden. Denn eine Dotierung die z.B. in der Lage ist ein Elektron an ein Molekül eines organischen Halbleiters abzugeben, wird oft eher chemisch mit diesem Halbleitermolekül reagieren als einfach eine Ladung zu übertragen. Daher ist es erfolgsversprechender die Ladungsträgerkonzentration in organischen Halbleitern stattdessen mittels optischer Anregung oder Feldeffekt-Dotierung zu variieren.

Eine praktische Schwierigkeit beim Umgang mit organischen Halbleitern ist die Tatsache, dass sie in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Deshalb kann u.a. keine Photolithographie angewendet werden, da sich der Halbleiter sowohl im Lösungsmittel des Photolacks als auch im zum Lift-Off verwendeten Azeton auflösen würde. Stattdessen muss mit Schattenmasken gearbeitet werden, weitere Einzelheiten dazu finden sich in Kapitel 3.2.

Schließlich sind die meisten organischen Halbleiter an Luft nicht stabil, d.h. sie oxidieren teilweise innerhalb von Minuten bei Kontakt mit Sauerstoff. Bei

---

<sup>1</sup> Je schmaler ein Band, umso leichter kann ein Ladungsträger in Bereiche des Bands gestreut werden deren die Dispersion nicht mehr wirklich parabolisch verläuft.

<sup>2</sup> Quellen: [Li07], [La84], [Bo85], [Si99], [Si80]

Raumtemperatur ist dazu jedoch häufig eine Anregung in Form von ultraviolettem Licht notwendig, so dass organische Proben z.B. unter Gelblicht weitgehend unoxidiert präpariert werden können. Eine Lagerung über mehrere Stunden sollte jedoch unbedingt unter Ausschluss von Sauerstoff in einem Exzikator erfolgen, siehe auch Kapitel 3.1.

Die Vorteile organischer Halbleiter im Vergleich zu Silizium oder GaAs bestehen vor allem darin, dass ihre Eigenschaften im Prinzip durch Variationen an der Molekülstruktur weit reichend verändert werden können. Außerdem können dünne Schichten industriell wesentlich einfacher und dadurch billiger hergestellt werden, weshalb organische Halbleiter für kommerzielle Anwendungen im low-cost-Bereich von großem Interesse sind.

Wie bei anderen Festkörpern auch werden die Transporteigenschaften in organischen Halbleitern von vorhandenen Verunreinigungen oder Kristalldefekten stark beeinflusst. Will man also die intrinsischen Transporteigenschaften ermitteln oder werden zur Messung bestimmter Phänomene besonders hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten benötigt, so ist man auf möglichst saubere und gleichzeitig einkristalline Proben angewiesen. Leider ist es kaum möglich, dünne Schichten aus organischen Molekülen monokristallin herzustellen. Denn selbst wenn ein kommensurables Substrat vorliegt, führt die geringe Symmetrie der meisten organischen Moleküle zu sog. symmetrieäquivalenten Domänen, also einzelnen Kristalliten, die gegenseitig nur um einen Symmetriewinkel des Substrats verdreht sind, aber dennoch nicht ohne eine Domänengrenze zusammenwachsen können. Dünne Schichten organischer Halbleiter weisen daher fast immer eine hohe Dichte an Kristalldefekten auf, was die messbaren Transporteigenschaften vor allem bei tiefen Temperaturen stark beeinträchtigt. Deshalb müssen Einkristalle untersucht werden wenn die eigentlichen Eigenschaften der gewünschten organischen Halbleiter ermittelt werden sollen.

## 2.2 Organische Einkristalle

Da Kristalldefekte und Verunreinigungen in organischen Halbleitern einen großen Einfluss auf die Transporteigenschaften haben ist es notwendig hochgradig aufgereinigte Materialien in Form von Einkristallen zu untersuchen. Die Dichte von Kristalldefekten in diesen Einkristallen mag zwar nicht Null sein, ist aber dennoch wesentlich geringer als in organischen Aufdampfschichten. Die Zucht organischer Einkristalle ist eine Kunst für sich, alle in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden von der Gruppe von Norbert Karl und Jens

Pflaum an der Universität Stuttgart gezogen und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Unterschiedliche Methoden der organischen Kristallzucht ergeben Kristalle unterschiedlicher Form und Größe. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle eingesetzt, die nach 4 unterschiedlichen Zuchtmethoden gezogen wurden:

- Bridgman-Verfahren [Ka80]: Ein Kristall wird durch Kristallisation aus der Schmelze gezogen. Es entsteht ein monokristalliner Zylinder von ca. 1 cm Durchmesser, von dem zur Probenpräparation kleinere Kristalle mit Hilfe einer Rasierklinge abgespaltet werden müssen.
- Lipsett-Verfahren [Li57]: Das Ausgangsmaterial wird im Vakuum schnell verdampft und kristallisiert an einer kalten Oberfläche, die Kristalle wachsen in wenigen Minuten. Es entstehen meist sehr dünne Plättchen mit einem Durchmesser von bis zu 10 mm und einer Dicke zwischen 2 und 10  $\mu\text{m}$ , manchmal auch etwas dickere Nadeln.
- Plattensublimation [Fa01]: Das Ausgangsmaterial wird in einem evakuierten Glasgefäß mit 2 planparallelen Flächen auf der unteren Fläche sehr langsam verdampft. Die obere Fläche wird auf einer geringfügig geringeren Temperatur gehalten, so dass dort die Kristalle nur sehr langsam aus der Gasphase wachsen können. Dieses Kristallwachstum kann mehrere Wochen in Anspruch nehmen. Bei der Plattensublimation entstehen Kristalle unterschiedlichster Größen, bei optimalen Bedingungen bis ca. 5 x 5 x 10  $\text{mm}^3$ .
- Kristallzucht im Gasstrom [K197, La98]: Das Ausgangsmaterial wird an einem Ende eines gasdurchströmten Rohrs verdampft und vom Gas mitgenommen. Das andere Rohrende ist kälter, es besteht also ein Temperaturgradient, wodurch sich Kristalle an der Stelle des Rohrs bilden können die die geeignete Oberflächentemperatur aufweist. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass eventuell noch vorhandene Verunreinigungen entweder bei etwas höheren oder etwas tieferen Temperaturen ausfallen, also nicht am Ort des eigentlichen Kristallwachstums. Außerdem kann als Transportgas z.B. Wasserstoff verwendet werden, welcher eventuell vorhandene oxidierte Moleküle reduzieren kann. Auch bei dieser Kristallzucht entstehen in den meisten Fällen dünne aber relativ große Plättchen.

Die Größe der mit den oben beschriebenen Methoden hergestellten organischen Einkristalle ist mehr als ausreichend um elektrische Transportuntersuchungen durchführen zu können. Teilweise (z.B. bei der Lipsett-Zucht) kann dafür die natürliche Wachstumsfläche verwendet werden, teilweise (z.B. beim Bridgman-Verfahren) muss erst eine glatte Fläche durch Spalten eines größeren Kristalls hergestellt werden. Da in organischen Kristallen die Moleküle untereinander nur durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden, können selbst geringe mechanische Belastungen sehr schnell zu Versetzungen oder anderen Kristalldefekten führen. Daher kann ein organischer Kristall nicht normal gesägt<sup>1</sup> werden, die beste Methode ein Stück abzuspalten besteht darin, mit einer Rasierklinge vorsichtig Druck aufzubauen bis der Kristalle entlang der Spaltrichtung bricht. Dabei können saubere Flächen erreicht werden, die zwar immer noch durch einige Stufen unterbrochen aber zwischen den Stufen sehr glatt sind.

Die Qualität eines Halbleiterkristalls spiegelt sich in der Konzentration der enthaltenen Streuzentren wider, also von Verunreinigungen oder Kristalldefekten die in der Lage sind Ladungsträger zu streuen. Eine erhöhte Konzentration von Streuzentren verringert die mittlere freie Weglänge und damit die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ . Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist damit der am einfachsten zu ermittelnde Wert, um die Qualität einer Probe zu charakterisieren. Während in z.B. GaAs der Rekord für  $\mu$  bei tiefen Temperaturen bei über  $3 \cdot 10^7$  cm<sup>2</sup>/Vs liegt, betragen die höchsten bis heute gemessenen Werte für  $\mu$  in organischen Halbleitern 400 cm<sup>2</sup>/Vs für Löcher in Naphthalin bei 10 K [Wa85b] und 110 cm<sup>2</sup>/Vs für Elektronen bei 30 K in Perylen [Wa85], jeweils gemessen von der Gruppe um Prof. Karl an der Universität Stuttgart.

Einer der wichtigsten Gründe, warum organische Halbleiter bis heute nicht die Beweglichkeiten von Silizium oder GaAs erreicht haben liegt in der Schwierigkeit, wirklich sauberes Ausgangsmaterial zu erhalten. Wenn in einem organischen Halbleitermolekül (als Beispiel) auch nur eines der äußeren Wasserstoffatome gegen ein anderes Atom ausgetauscht ist, so hat das resultierende Molekül deutlich unterschiedliche Energieniveaus und verhält sich daher als Streuzentrum. Ja sogar ein Isomer, also ein Molekül mit völlig identischer

---

<sup>1</sup> Will man einen organischen Kristall sägen (um z.B. eine Fläche die nicht der Spaltrichtung entspricht zu erhalten), so kommt eine sog. Kristallsäge zum Einsatz: Ein immer wieder mit neuem Lösungsmittel getränkter Baumwollfaden „sägt“ den Kristall ganz langsam durch. Dabei wird jeglicher mechanischer Kontakt des Fadens zum Kristall vermieden, stattdessen soll er selektiv am Ort des Fadens vom Lösungsmittel aufgelöst werden.

Summenformel aber anderem geometrischen Aufbau, würde zu einem Kristalldefekt und damit in den meisten Fällen zu einem Streuzentrum führen. Bei der Aufreinigung des zur Kristallzucht verwendeten Materials müssen daher sowohl Isomere als auch die beinahe unvermeidlichen Oxide hocheffizient von den unveränderten Halbleitermolekülen getrennt werden, was je nach Substanz unterschiedliche, oft langwierige Prozeduren nötig macht. Diese komplexe Aufreinigung wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen ebenfalls von der Gruppe um Norbert Karl und Jens Pflaum an der Universität Stuttgart durchgeführt [Ni05].

### 2.3 Untersuchte Materialien

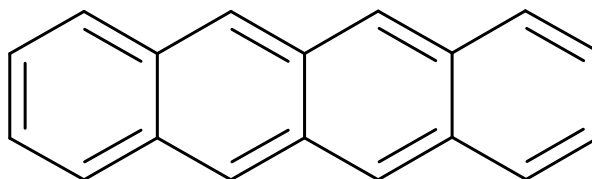
Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher organischer Halbleiter, einige davon sind bereits seit etlichen Jahren bekannt und sind als Modellsysteme häufiger experimentell untersucht worden, viele andere sind noch kaum erforscht. Die Konzentration dieser Arbeit liegt auf zwei unterschiedlichen Substanzen: Tetracen und Perylen. Die Wahl fiel auf Tetracen, da es sich um ein bereits intensiv untersuchtes Modellsystem handelt und Tetracen-Kristalle vergleichsweise einfach gezüchtet werden können. Perylen auf der anderen Seite hat einige besondere Vorteile (s.u.) und in Perylen wurde (nach Naphthalin<sup>1</sup>) die zweithöchste je gemessene Ladungsträgerbeweglichkeit in einem organischen Halbleiter nachgewiesen [Wa85].

Einige wenige Messungen wurden auch auf Anthracen-Kristallen ( $C_{14}H_{10}$ ) vorgenommen. Im beim Aufdampfen der Kontakte notwendigen Vakuum verdampfen Anthracen-Kristalle jedoch bereits bei Raumtemperatur, daher wurden die Messungen auf Anthracen nicht weiter verfolgt, vor allem aber auch da die Probemessungen keinen gravierenden Unterschied zu Tetracen gezeigt haben.

---

<sup>1</sup> Naphthalin ( $C_{10}H_8$ ) ist ein kleines Molekül, aufgebaut aus nur 2 Benzolringen. Es verdampft daher selbst im Grobvakuum schnell und ist dadurch für die Schattenmaskentechnik ungeeignet, weshalb es in dieser Arbeit nicht untersucht wurde.

### 2.3.1 Tetracen



Tetracen<sup>1</sup>, auch Naphthacen oder 2,3-Benzanthracen genannt, ist Mitglied der Familie der Acene, Moleküle bestehend aus linearen Ketten von Benzolringen. Tetracen ist ein ebenes Molekül und besteht aus 4 Benzolringen, hat daher die Summenformel  $C_{18}H_{12}$ . Tetracen hat keine große industrielle Bedeutung, wird in Form von dünnen Schichten aber schon seit mehreren Jahren als Modellsystem für organische Halbleiter untersucht.

Tetracen kann nicht geschmolzen werden, da sich die Moleküle vorher zersetzen würden. Daher kann es nicht durch Zonenschmelzen aufgereinigt werden und auch eine Kristallzucht nach Bridgman ist leider nicht möglich. Stattdessen wird zur Aufreinigung vor allem die sog. Gradientensublimation eingesetzt [Fa01], die Kristalle lassen sich besonders gut per Lipsett oder auch im Gasstrom züchten. Dabei entstehen meist hell-orangene, dünne Plättchen von bis zu 7 mm Durchmesser und Dicken von wenigen bis einigen Dutzend  $\mu\text{m}$ . Die Kristallstruktur von Tetracen bei Raumtemperatur ist triklin mit 2 Molekülen pro Einheitszelle und einem Netzebenenabstand von 12,15 Å senkrecht zur (001)-Wachstumsfläche.

Tetracen lässt sich nicht spalten, die Wachstumsflächen der Kristalle sind jedoch glatt genug um Transportuntersuchungen durchführen zu können. Als Halbleiter hat Tetracen eine Energielücke von ca. 3,0 eV, erste Exzitonenanregungen treten bereits bei 2,32 eV (entspricht 534 nm Lichtwellenlänge) auf [La84]. Tetracen sublimiert im Ultrahochvakuum bereits ab + 93° C (gemessen mittels TDS<sup>2</sup> von Stephan Meyer, Universität Stuttgart), daher muss beim Aufdampfen der Kontakte und eventueller Isolationsschichten darauf geachtet werden, die Kristalle nicht zu sehr zu erhitzen.

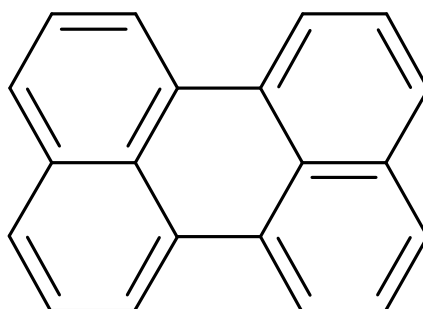
Eine Schwierigkeit bei Transportmessungen bei tiefen Temperaturen an Tetracen besteht darin, dass diese Kristalle einen Phasenübergang beim Abkühlen aufweisen [So85]. Dieser liegt zwischen 100 K und 200 K und kann auch, bedingt durch z.B. äußere mechanische Einflüsse, bis zur Temperatur flüssigen Heliums verzögert sein. Wir haben dennoch Transportmessungen an

<sup>1</sup> Nicht zu verwechseln mit Tetrazene ( $C_2H_6N_{10}\cdot H_2O$ ), einem Sprengstoff mit sehr ähnlichem Namen aber komplett anderem chemischen Aufbau.

<sup>2</sup> TDS = Thermo-Desorptions-Spektroskopie

Tetracen-Kristallen auch bei tiefen Temperaturen durchgeführt, in der Hoffnung es als Modellsystem vor allem für die Lösung des Problems der Kontaktwiderstände verwenden zu können (siehe Kapitel 5.2.2).

Im Laufe der Experimente hat sich gezeigt, dass Tetracen-Kristalle an ihrer Oberfläche in der Tat ungeheuer schnell oxidieren können, selbst ein oder zwei Minuten unter normalem Licht und Raumluft reichen für die Bildung einer Oxidschicht aus. Daher dürfen Tetracen-Proben nur ausschließlich unter Gelblicht präpariert und müssen z.B. über Nacht immer unter Stickstoffatmosphäre gelagert werden.



### 2.3.2 Perylen

Perylen ist ein ebenes, polyaromatisches organisches Molekül bestehend aus 5 Benzolringen: 2 Naphthalingruppen die mit einem 5. Benzolring verbunden sind. Seine Summenformel ist  $C_{20}H_{12}$ , die Kristallstruktur ist monoklin mit 4 Molekülen je Einheitszelle. In der Natur kommt Perylen im Steinkohlenteer vor, wird aber meist künstlich hergestellt. Es wird industriell in größeren Mengen als Grundstoff für Farben verwendet, und in der Grundlagenforschung als organischer Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 3,1 eV [La84]. Perylen wird in der Forschung als organischer Halbleiter wenig untersucht, vor allem weil sich kaum dünne Schichten hoher Qualität herstellen lassen [Pa05]. Perylen-Einkristalle wurden bereits optisch mittels Time-of-Flight-Spektroskopie (ToF) untersucht [Wa85] und weisen in diesen Messungen Elektronenbeweglichkeiten von bis zu  $110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei 30 K auf, die zweithöchste bekannte Beweglichkeit in einem organischen Halbleiter.

Perylen schmilzt bei  $+ 278^\circ \text{ C}$  ohne sich zu zersetzen. Daher kann Perylen im Gegensatz zu Tetracen zonengereinigt werden, ein Reinigungsverfahren das bei organischen Halbleitern mit Abstand am effektivsten ist. Deshalb weisen die in dieser Arbeit verwendeten Perylen-Kristalle außergewöhnlich niedrige Trapkonzentrationen von bis zu  $2 \cdot 10^{12}$  pro  $\text{cm}^3$  auf (siehe Abschnitt 4.3), deutlich besser als die benutzten Tetracen-Kristalle.



Ein weiterer Vorteil der Schmelzbarkeit des Perylens ist die Möglichkeit der Kristallzucht aus der Schmelze nach Bridgman. Dabei entstehen nicht nur Kristalle mit erfahrungsgemäß geringeren Versetzungskonzentrationen als bei Kristallen aus der Gasphase, sondern der resultierende Einkristall ist auch wesentlich größer: je nach verwendeter Zuchtapparatur ein Zylinder mit etwa 10 mm Durchmesser und ca. 2 – 3 cm Länge. Da dabei jedoch keine glatten Kristallflächen entstehen, müssen aus diesem großen Block kleinere Kristalle herauspräpariert werden um Transportmessungen durchführen zu können. Gute Perylen-Kristalle weisen eine deutliche Spaltebene in (001)-Richtung auf und können daher zu diesem Zweck mit Hilfe einer Rasierklinge von Hand gespalten werden. Die resultierenden Spaltflächen sind zwar oft durch kleinere Stufen unterbrochen, zwischen den Stufen aber sehr glatt und bestens für Transportmessungen geeignet.

Perylen-Kristalle zeigen im Gegenteil zu Tetracen keinen Phasenübergang zwischen Raumtemperatur und 1,5 K, außerdem oxidieren sie deutlich schwerer. Ein Vermeiden von weißem Licht bei der Präparation ist dennoch ratsam, da selbst geringe Konzentrationen von Oxidationsprodukten auf der Probenoberfläche die Transistoreigenschaften deutlich beeinflussen können. Im Vakuum sublimiert auch Perylen bereits ab ca. + 90° C, ein Erhitzen der Probe bei Präparationsschritten im Vakuum sollte daher vermieden werden.

## 2.4 Elektrischer Transport in organischen Halbleitern

Der Ladungsträgertransport in anorganischen Halbleitern kann sehr gut durch das Bändermodell beschrieben werden: Durch die regelmäßige Anordnung der Atome im Gitter verbreitern sich die Atomorbitale zu Energiebändern. Die Zustandsdichte wird in der sog. Bandlücke Null, darüber liegt das Leitungsband, unter ihr das Valenzband. Bei  $T = 0$  wäre das Leitungsband komplett leer und das Valenzband komplett gefüllt, bei endlichen Temperaturen werden Elektronen ins Leitungsband angeregt und hinterlassen Löcher im Valenzband. Beide Ladungsträgerarten sind in ihren jeweiligen Bändern komplett delokalisiert, also frei beweglich (siehe z.B. [WE79] oder [Ib02]).

In anorganischen Halbleitern erfolgt der Ladungsträgertransport über die kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Atomen. Es liegt also ein großer Überlapp der Atomorbitale vor, was bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung zur Aufspaltung in Bänder mit delokalisierten Zuständen führt. Organi-

sche Halbleiter werden jedoch hauptsächlich durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, ein Ladungsträger kann sich daher auf einem geeigneten einzelnen Molekül frei bewegen, der Überlapp zum benachbarten Molekülorbital ist jedoch relativ gering. Dies resultiert in großen Bandlücken und schmalen Valenz- und Leitungsbändern. Der Überlapp der Orbitale kann aber auch so gering sein, dass nicht mehr von einem richtigen Bändermodell gesprochen werden kann.

Wenn 2 Moleküle im organischen Halbleiter also einen so großen Abstand haben, dass sich ihre Orbitale kaum mehr überlappen, so können die Elektronen sich auf den einzelnen Molekülen zwar frei bewegen, sehen aber zum nächsten Nachbarmolekül eine Energiebarriere. Noch dazu ist ein Elektron auf einem organischen Molekül dazu in der Lage, das umgebende Gitter zu polarisieren und dabei sogar zu verzerren, es bildet ein sog. Polaron [Po99]. Die dabei frei werdende Energie lokalisiert ein Elektron zusätzlich auf einem einzelnen Molekül. Wenn die Lokalisierung gegenüber der Delokalisierung durch den Orbitalüberlapp dominiert, so kann Ladungsträgertransport nur noch durch tunneln oder thermisch aktiviertes Springen der Elektronen von Molekül zu Molekül stattfinden, man spricht vom sog. Polaronen-Hüpfmodell<sup>1</sup> [Si80].

Die Frage, welches der beiden Transportmodelle einen bestimmten Halbleiter besser beschreibt, kann am besten über die Betrachtung der Ladungsträgerbeweglichkeit angegangen werden. Beim Bändermodell sind die Ladungsträger komplett delokalisiert, es sollte also eine relativ große Beweglichkeit erwartet werden. Außerdem muss die Beweglichkeit (unter Vernachlässigung von Verunreinigungen und Störstellen) mit fallender Temperatur zunehmen. Beim Polaronen-Hüpfmodell ist der Ladungsträgertransport thermisch aktiviert, die Beweglichkeit nimmt daher (wieder unter der Annahme eines perfekten Kristalls) mit fallender Temperatur ab. Unter anderem da das HOMO (highest occupied molecular orbital) und das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) unterschiedlich geformt sein können kann es vorkommen, dass für Elektronen und Löcher im selben organischen Halbleiter unterschiedliche Modelle angewandt werden müssen.

Diese beiden Transportmodelle schließen sich nicht gegenseitig aus, stattdessen kommt es in den meisten organischen Halbleitern bei bestimmten Temperaturen zu einer Überlagerung beider Transportprozesse. Der Übergang zwischen dem häufig bei höheren Temperaturen dominanten Polaronen-Hüpfmo-

---

<sup>1</sup> Neben dem Polaronen-Hüpfmodell gibt es noch andere Variationen von Hüpfmodellen, u.a. das sog. Multiple-Trapping-and-Release-Model oder das Variable-Range-Hopping-Model [Ho98, Fi07].

dell und dem meist bei tieferen Temperaturen vorliegenden Bändermodell erfolgt dabei fließend und kann sich über einen großen Temperaturbereich hinziehen.

Experimentell ist eine Aussage darüber, welches Transportmodell näher am Verhalten einer Probe liegt, natürlich dadurch erschwert dass Verunreinigungen und Störstellen das gemessene Temperaturverhalten der Beweglichkeit ebenfalls beeinflussen können. So wird unter einer bestimmten Temperatur die Beweglichkeit auch im Bändermodell immer abnehmen, da die Streuung an Störstellen dominiert. Daher kann Bandtransport nur schwer ausgeschlossen werden, das Hüpfmodell jedoch durch die Beobachtung besseren Transports bei tieferen Temperaturen schon.

In dem hier sinnvollen Rahmen können die Einzelheiten der Transportmodelle in organischen Festkörpern natürlich nur sehr verkürzt wiedergegeben werden. Weitere Details und genauere Erklärungen finden sich u.a. in [Po99], [Sc05] und [Si80].

Zusammenfassung: Organische Halbleiter haben im Vergleich zu z.B. Si große Bandlücken und sind daher selbst bei Raumtemperatur Isolatoren. Sie sind nur durch schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden, was sie mechanisch spröde macht und den Ladungsträgertransport erheblich behindern kann, weshalb in organischen Halbleitern das Bändermodell nicht immer anwendbar ist. Tetracen besitzt eine Bandlücke von ca. 3 eV, oxidiert bei Lichteinfall sehr schnell und weist zwischen ca. 100 K und 200 K einen Kristallphasenübergang auf. Perylen hat eine Bandlücke von 3,1 eV und Zonenreinigung und Kristallzucht nach Bridgman sind möglich, was zu besonders reinen Kristallen führt.



## 3 Probenpräparation auf organischen Einkristallen

### 3.1 Handhabung organischer Kristalle

Die Moleküle in organischen Kristallen sind nicht über kovalente Bindungen miteinander verbunden, sondern werden nur durch relativ schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Dies hat erhebliche Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften organischer Kristalle, da es sie sehr empfindlich und spröde macht. So lassen sich z.B. einige Kristalle besonders einfach in bestimmte Richtungen spalten, da die Moleküle entlang dieser Spaltrichtungen einen etwas höheren Abstand haben und dadurch besonders schwach miteinander verbunden sind. Perylen kann daher mit einer Rasierklinge gespaltet werden, einzelne Perylen-Kristalle zerbrechen deshalb aber auch sehr schnell oder kleinere Teile splintern ab. Aber auch in organischen Kristallen ohne ausgezeichnete Spaltrichtung können mechanische Belastungen sehr leicht zur Bildung von Kristallversetzungen führen. Da diese Versetzungen die Transporteigenschaften stark beeinflussen können muss ihre Entstehung während der Probenpräparation weit möglichst vermieden werden.

Deshalb dürfen organische Einkristalle z.B. nicht mit Pinzetten gehandhabt werden, da eben bereits der Druck der Pinzettenspitzen zu einer erheblichen Beschädigung führen kann. Stattdessen sollten organische Kristalle nur mit Papierschnipseln bewegt werden. Um den Umgang mit den Kristallen zu erleichtern wurden sie daher in dieser Arbeit immer als erster Schritt auf ein kleines Stück Quarzglas geklebt (natürlich ohne Verwendung einer Pinzette). Als Klebstoff wurde Bond-and-Seal der Firma Huntington verwendet, ein 2-komponentiges Epoxyd das zur Verwendung im Hochvakuum geeignet ist und daher so gut wie keine Gas- oder Lösungsmittellemission aufweist. Sobald dieser Klebstoff ausgehärtet war konnte das Glasplättchen an Stelle des Kristalls mit der Pinzette gehalten werden, was die Handhabung deutlich erleichtert<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Um Verspannungen durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten beim Abkühlen zu vermeiden wurden die Kristalle jeweils nur an einer Ecke, also nicht flächig angeklebt.

Eine weitere Schwierigkeit im Umgang mit organischen Einkristallen liegt in ihrer Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff. Da die präparierte Feldefekttransistorstruktur direkt auf der Oberfläche des Kristalls liegt sind alle gemessenen Transporteigenschaften sehr empfindlich auf Veränderungen dieser Oberfläche. Und da die verwendeten organischen Halbleiter bei Vorhandensein von ultraviolettem Licht sehr schnell oxidieren können, muss die gesamte Probenpräparation entweder unter Sauerstoffausschluss oder unter Gelblicht stattfinden. In der Praxis bedeutet dies, dass bei allen präparativen Schritten wie z.B. dem Positionieren der Schattenmasken oder dem Ein- und Ausbau aus den Bedampfungsanlagen weißes Licht so weit irgend möglich vermieden wurde, und dass die Proben selbst bei kurzen Unterbrechungen der Präparation oder zwischen Präparation und Messung unter Stickstoff in Exzivatoren gelagert wurden.

Die große Empfindlichkeit organischer Kristalle auf mechanische Belastungen macht auch normales bonden unmöglich. Daher wurden die hier gezeigten Proben klebegebondet, d. h. die Bonddrähte (17,5 µm Golddraht) wurden auf den Bondpads mittels eines silbergefüllten, leitfähigen 2-Komponenten-Epoxyds angeklebt. Verwendet wurde Epo-Tec E415G der Firma Polytec, da dieses Epoxyd auch bei Raumtemperatur leitfähig aushärtet.

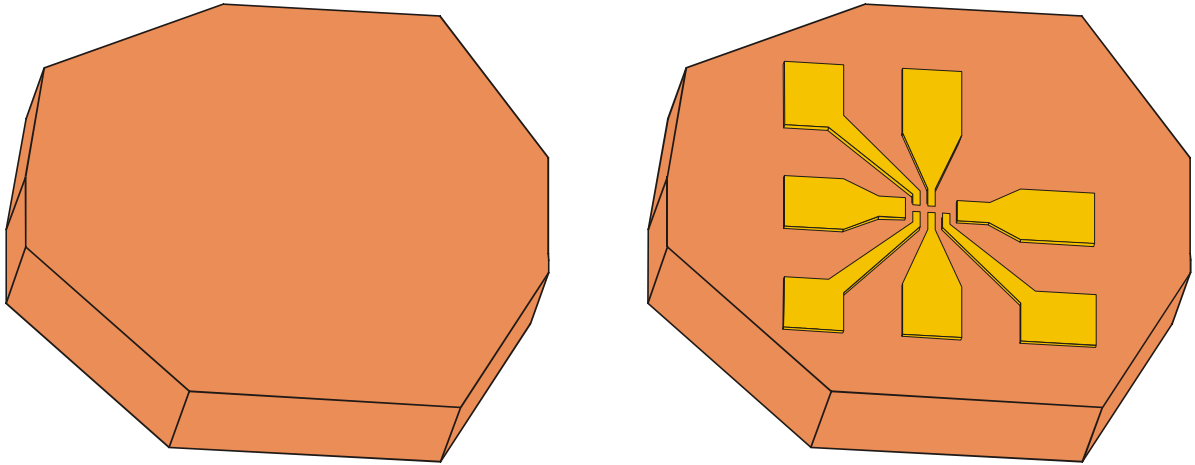
## **3.2 Präparation der Kontakte**

Perylen und Tetracen sind, wie die meisten organischen Halbleiter auch, in den gängigen organischen Lösungsmitteln wie Azeton und Isopropanol löslich. Daher kann auf Perylen- und Tetracen-Einkristallen keine Photolithographie durchgeführt werden. Um dennoch strukturierte Kontakt herstellen zu können muss auf die Schattenmaskentechnik zurückgegriffen werden. Bei der Schattenmaskentechnik dienen dünne Metallbleche als sog. Schattenmasken, in die kleine Löcher in der Form der gewünschten Strukturen geätzt wurden. Zur Präparation eines FET's werden dann diese Schattenmasken direkt über der Kristalloberfläche fest montiert und Kristall und Schattenmaske gemeinsam in die Aufdampfapparatur eingebaut. Dabei ist darauf zu achten dass möglichst wenig Zwischenraum zwischen dem Kristall und der Schattenmaske verbleibt<sup>1</sup>,

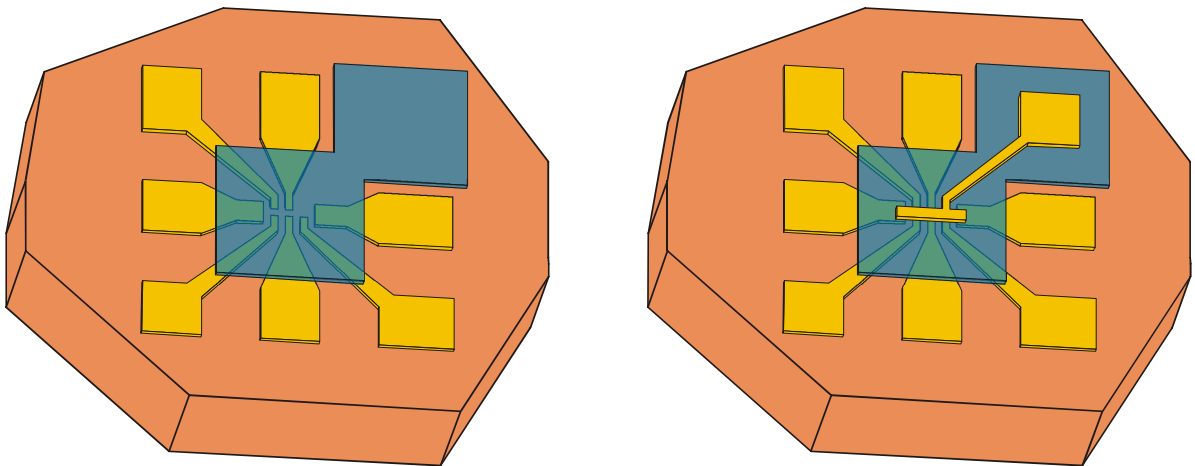
---

<sup>1</sup> Da bei den hier gezeigten Proben versucht wurde, den Source-Drain-Abstand möglichst gering zu halten waren unscharfe Kontakte ein ernst zu nehmendes Problem, da dies leicht zu Kurzschlüssen führen kann. Daher wurde meist noch vor die Schattenmaske ein ca. 4 cm langes Röhrchen mit etwa 10 mm Innendurchmesser montiert, um eine effektiv punktförmige Metallquelle zu erhalten.

da sonst die Strukturen unscharf werden können und eigentlich getrennte Elektroden leitfähig verbunden wären.



**Abbildung 3.1:** Schattenmaskentechnik I: Über einem organischen Einkristall (links) wird eine Schattenmaske genau positioniert und durch die Löcher des Edelmetallblechs das Kontaktmetall (z.B. Au) aufgedampft. Dadurch entstehen im ersten Schritt die strukturierten Source- und Drain-Elektroden des FET's (rechts).



**Abbildung 3.2:** Schattenmaskentechnik II: Unter Verwendung unterschiedlicher Schattenmasken lassen sich so auch die Gate-Isolation (in blau, links) und abschließend die Gate-Elektrode (rechts) aufdampfen bzw. -sputtern.

Im ersten Schritt wird dann durch eine entsprechende Schattenmaske das gewünschte Metall für die Source- und Drain-Elektroden aufgedampft. Wechselt man die Schattenmasken aus, so kann auf die gleiche Art und Weise auch die Gate-Isolation und im letzten Schritt mit einer 3. Maske die Gate-Elektrode

aufgebracht werden. Wichtig dabei ist, dass die späteren Masken relativ zur ersten Maske (die ja die Lage der Source- und Drain-Elektroden definiert hat) genau positioniert und in dieser Lage sicher fixiert werden können.

Für einen Feldeffekttransistor können unterschiedlichste Kontaktgeometrien verwendet werden, wichtig ist nur, dass sich Source- bzw. Drain-Elektroden und die Gate-Elektrode deutlich überlappen. Denn die verwendeten organischen Halbleiter sind von sich aus gute Isolatoren, sie werden nur direkt unter der Gate-Elektrode, wo die Konzentration freier Ladungsträger künstlich erhöht wird, leitfähig. Wenn also zwischen den Kontakten und diesem leitfähigen Bereich eine Lücke vorliegt könnte es leicht passieren, dass dadurch jeglicher Stromfluss verhindert wird.

Die Schattenmaskentechnik funktioniert ohne größere Schwierigkeiten bei allen Verfahren die bei geringen Drücken durchgeführt werden können, wie z.B. thermisches Aufdampfen oder Metallverdampfen mittels Elektronenstrahl. Ist der benötigte Prozessdruck jedoch zu hoch, so ist der Teilchenstrom des zu deponierenden Materials nicht ausreichend gerichtet und die durch die Schattenmaske definierten Strukturen werden zu unscharf und beginnen zu überlappen. So liegt z.B. Magnetronspütern bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar schon an der Grenze der verwendbaren Drücke: Bei der in Abbildung 3.2 gezeigten Struktur lässt sich z.B. die Gate-Isolation noch sputtern, da sie dabei nicht so unscharf wird, dass die Isolation auch die Bondpads der Source-/Drain-Elektroden bedecken würde. Die Source-/Drain-Struktur würde jedoch komplett kurzgeschlossen sein, würde man sie durch Sputtern bei so hohen Drücken präparieren<sup>1</sup>.

Zur Herstellung der Schattenmasken wurde 10 µm dicke Edelstahlfolie der Firma Hecht & Haefele verwendet. Die Strukturierung erfolgte mittels normaler Photolithographie, zum Ätzen der Löcher wurden die Bleche in Königswasser (2:1:1 H<sub>2</sub>O : HCl (30%) : HNO<sub>3</sub> (69%)) zwischen + 70° C und + 80° C geschwenkt<sup>2</sup>. Auf diese Art und Weise benötigen die Strukturen ca. 10 – 15 Sekunden um fertig geätzt zu sein, eine Zeit in der der Photolack der Säure noch standhalten kann. In Edelstahlfolie dieser Dicke lassen sich kleinste Lö-

---

<sup>1</sup> Die Schattenmaske einfach näher an die Kristalloberfläche zu bringen ist praktisch nicht möglich, da organische Einkristalle in der Regel nicht planparallel sind. Dadurch ist die Oberfläche meist ein wenig gegen die Schattenmaske geneigt und Abstände von ca. 100 µm – 300 µm sind normal. Es darf auch kein Druck mit der Schattenmaske auf den Kristall ausgeübt werden, da dieser bereits bei geringer mechanischer Belastung absplittern oder durchbrechen kann.

<sup>2</sup> Tests haben gezeigt, dass beim Ätzen bei tieferen Temperaturen größere und kleinere Strukturen mit zu unterschiedlichen Geschwindigkeiten geätzt werden.



cher von ca. 20  $\mu\text{m}$  – 25  $\mu\text{m}$  Durchmesser herstellen, die kleinsten reproduzierbar erreichbaren Stege liegen ebenfalls bei ca. 20  $\mu\text{m}$ .

Beim Aufdampfen der Kontakte auf organische Kristalle muss bedacht werden, dass organische Festkörper im Hochvakuum schon relativ früh verdampfen können. So beginnt Perylen bereits bei ca. + 90° C zu sublimieren, und Tetracen bei nur unwesentlich höheren Werten. In der für diese Arbeit verwendeten Aufdampfapparatur beträgt der Abstand zwischen Probe und Verdampferschiffchen ca. 50 cm, und dennoch steigt die Proben temperatur beim Verdampfen von z.B. AuPd so weit an, dass Tetracen-Kristalle zum Teil sublimieren. Die meisten Metalle wie z.B. Au, Ag oder Al lassen sich ohne nennenswerte thermische Belastung der Proben verdampfen (beim Aufdampfen von 100 nm Au wird der organische Kristall z.B. nur ca. + 29° C warm), aber Palladium oder die meisten Isolatoren können nicht aufgedampft werden ohne die Proben zu beschädigen, siehe auch Kapitel 3.3.

Alternativ zu aufgedampften Kontakten können auch leitfähige Klebstoffe verwendet werden, um Source-, Drain- und Gate-Elektroden von Hand zu zeichnen. Dies hat den Nachteil einer kaum definierten Kontaktgeometrie, und bei Verwendung von z.B. 1-komponentigem Leitsilber wird das im Leitsilber enthaltene Lösungsmittel die Kristalloberfläche mit Sicherheit ein wenig anlösen (was aber durch Benutzung von 2-komponentigem Epoxyden vermieden werden kann). Der Vorteil von „handgemalten“ Kontakten besteht in einer wesentlich schnelleren Probenpräparation, und manchmal kann auch das Anlösen der Oberfläche von Vorteil sein, wenn z.B. davon ausgegangen werden muss, dass eine dünne Oxidschicht vorliegt.

### 3.3 Geeignete Gate-Isolation

Um den elektrischen Transport in organischen Halbleitern studieren zu können müssen diese erst leitfähig gemacht werden. Zu diesem Zweck wurden in der vorliegenden Arbeit Feldeffekttransistoren (FETs) auf den organischen Kristallen präpariert, um unter der Gate-Elektrode freie Ladungsträger erzeugen zu können. Denn wenn an einen FET eine Gate-Spannung angelegt wird, so sammeln sich Elektronen oder Löcher unter dem Gate. Diese Ladungsträger füllen im organischen Kristall zuerst die vorhandenen Fallen, und erst wenn alle diese Ladungsträgertraps gefüllt sind werden weitere Elektronen oder Löcher als freie Ladungsträger injiziert und können zum Transport beitragen.

An eine Probe muss demnach eine ausreichend hohe Gate-Spannungen angelegt werden können, um mindestens alle an der Kristalloberfläche vorhande-

nen Ladungsträgerfallen füllen zu können. Da die Trapkonzentration selbst an der Oberfläche eines sehr sauberen Kristalls häufig deutlich über der im Inneren liegt, muss die Gate-Isolation möglichst hohen elektrischen Feldern standhalten. Eine hohe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  des Gate-Isolators ist ebenfalls hilfreich um bei gegebenem Gate-Feld höhere Ladungsträgerdichten erreichen zu können.

Die Wahl und Qualität der verwendeten Gate-Isolation ist daher von großer Wichtigkeit für die Funktion eines organischen FET's, und es war viel Optimierungsarbeit nötig um ein geeignetes Material und eine passende Präparationsmethode zu entwickeln, vor allem da zur Durchbruchfestigkeit noch weitere Kriterien hinzu kommen. So ist die zu erwartende Ladungsträgerbeweglichkeit in organischen Halbleitern im Allgemeinen recht gering, so dass mit Source-Drain-Strömen im pA-Bereich gerechnet werden muss. Daher muss der Leckstrom durch die Gate-Isolation selbst bei hohen Feldern ebenfalls sehr klein bleiben. Außerdem muss bedacht werden, dass der Feldeffekt in einem organischen Kristall ein reines Oberflächenphänomen ist, und auch kleine Beschädigungen bei der Präparation können schnell zu einem starken Anstieg der Trapkonzentration an der Oberfläche führen. Das Aufbringen der Gate-Isolation muss daher so schonend wie möglich erfolgen.

Schließlich kommt hinzu, dass das Gate eines organischen Einkristall-FET's im Vergleich zu ähnlichen Anwendungen auf anderen Systemen sehr großflächig ist. Um den zu erwartenden Strom durch die Probe zu erhöhen wurde nämlich mit breiten Source- und Drain-Kontakten gearbeitet, so dass der eigentliche FET-Kanal durchaus eine Fläche von mehr als 1 mm<sup>2</sup> erreichen kann. Außerdem wird der Kristall unter der gesamten Gate-Elektrode leitfähig, also auch unter dem nach außen gezogenen Bereich des Bondpads, was die Fläche auf der Leckströme oder Durchbrüche auftreten können noch weiter vergrößert. Deshalb sind die Ansprüche an die Gate-Isolation in den hier präsentierten Proben vor allem was die Größe der Leckströme angeht besonders hoch.

#### **3.3.1 Aufgedampfte Gate-Isolation**

Um also eine geeignete Gate-Isolation zu finden wurden unterschiedliche Dielektrika und verschiedene Methoden der Schichtherstellung getestet. So wurden die Isolatoren SiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermisch im Vakuum verdampft, einen Überblick über die erhaltenen Daten zeigt Tabelle 3.1. Die in der Tabelle gezeigten Daten sind Mittelwerte über jeweils mehrere Testproben, alle präpa-

riert auf polierten GaAs-Wafern, also auf sehr glatten Flächen. Da organische Kristalle immer Stufen oder angewachsene Kristallite aufweisen, also eine deutlich rauere Oberfläche darstellen, wären auf den eigentlichen Proben etwas kleinere Durchbruchfeldstärken und etwas höhere Leckströme zu erwarten.

/	$\epsilon_r^1$	Durchbruchsfeldstärke	Leckstrom bei $10^7$ V/m durch eine Fläche von 1 mm <sup>2</sup>	max. Temperatur der Probe beim Aufdampfen
SiO	5,8	$2 \cdot 10^7 - 3 \cdot 10^8$ V/m	2 – 500 nA	+ 65° C
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	$3 \cdot 10^7 - 1 \cdot 10^8$ V/m	50 nA – 50 µA	+ 140° C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,2	$5 \cdot 10^8 - 8 \cdot 10^8$ V/m	0,5 – 1,0 nA	+ 190° C

**Tabelle 3.1:** Durchschnittswerte der Testproben zu thermisch aufgedampften Isolationsschichten.

Wie anhand der Tabelle ersichtlich wird ist thermisches Aufdampfen nicht dazu geeignet, qualitativ hochwertige Isolationsschichten auf organischen Einkristallen herzustellen. Die erhaltenen Durchbruchfelder sind zwar vor allem für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchaus akzeptabel, jedoch sind die Leckströme durch 1 mm<sup>2</sup> der hergestellten Isolationsschichten viel zu hoch. Ursache für diese hohen Leckströme sind zum Teil Metallkontaminationen in den Schichten die beim Aufdampfen auftreten. Denn wenn Isolatoren thermisch aufgedampft werden so kann dies nur aus weißglühenden Schiffchen geschehen. Und da in der verwendeten Aufdampfapparatur sonst vor allem Gold verdampft wird, ist die nähere Umgebung der Schiffchen immer von einer Goldschicht überzogen, die durch die enorme Schiffchentemperatur ein wenig mit verdampft. Dieses Problem ließe sich natürlich beseitigen indem für Isolatoren ein separater Verdampfer benutzt wird. Aber, wie ebenfalls in Tabelle 3.1 erkennbar ist, werden die Kristalle beim Aufdampfen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auch sehr heiß, was zu starken Beschädigungen führen würde<sup>2</sup>. Höchstens bei SiO wäre an ein thermisches Verdampfen zu denken, der hohe Leckstrom<sup>3</sup> schließt aber die Verwendung von SiO aus.

<sup>1</sup> Quellen: [Li07], [Sm95], [La59]

<sup>2</sup> Eine effektive Probenkühlung ist kaum möglich, da sie von der Unterseite aus durch den gesamten Kristall hindurch wirken müsste.

<sup>3</sup> Und dieser wird nicht nur durch Metallkontaminationen verursacht, denn davon gibt es mit Sicherheit mehr in der (bei höheren Temperaturen aufgedampften) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht.

#### 3.3.2 Gesputterte Gate-Isolation

Um die Kristalloberfläche beim Aufbringen des Isolators nicht teilweise zu verdampfen ist sog. Magnetronsputtern besser geeignet. Dabei werden wie bei allen Sputterverfahren Argonatome in einem Plasma ionisiert und die Argonionen durch ein elektrisches Feld auf das zu sputternde Material, das sog. Target beschleunigt. Beim Auftreffen auf das Target schlagen die Argonionen Moleküle aus dem Target heraus, welche sich auf allen Oberflächen der Sputterkammer und damit auch auf der Probe als dünne Schicht abscheiden. Das Besondere am Magnetronsputtern ist eine Anordnung von Permanentmagneten hinter dem Target, die das Plasma (als Ort der Bildung der Argonionen) auf einen Bereich direkt über dem Target beschränken und dadurch dafür sorgen, dass wirklich nur das Target (und nicht z.B. Metall von den Targethalteringen) abgesputtert wird. Da in unserem Fall Isolatoren<sup>1</sup> gesputtert werden sollen, muss zur Erzeugung des Plasmas und Beschleunigung der Ionen ein elektrisches Wechselfeld mit einer Frequenz von 13,6 MHz eingesetzt werden, man spricht daher auch von RF-Magnetronsputtern.

Der größte Vorteil des Sputterns von Isolatoren liegt darin, dass das Targetmaterial mechanisch zerstäubt und nicht verdampft wird. Dadurch sind im gesamten Prozess keine hohen Temperaturen beteiligt, das (von hinten gekühlte) Target erwärmt sich durch das Ionenbombardement nur mäßig. In der hier verwendeten Apparatur betrug der Abstand Probe – Target ca. 25 cm und selbst beim Aufbringen dickerer Schichten stieg die Temperatur des organischen Kristalls nicht über + 50° C an.

Ein weitere Vorteil des Sputterns besteht darin, dass es bei relativ hohen Drücken von in der Regel  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar durchgeführt wird (bei Drücken unter ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar könnte kein Plasma erzeugt werden). Dieser hohe Druck führt zwar zu eher unscharfen Kanten bei der Schattenmaskentechnik, hat aber den Vorteil einer wesentlich besseren Kantenbedeckung als beim gerichteten thermischen Aufdampfen. Denn die Targetmoleküle stoßen auf ihrem Weg vom Target zur Probe vielfach mit Argonatomen zusammen und verändern dadurch ihre Bewegungsrichtung, treffen also auf der Probe aus einem großen Raumbereich kommend auf. Die auf organischen Kristallen unvermeidlichen Stufen werden demnach beim Sputtern besser abgedeckt als beim thermischen Auf-

---

<sup>1</sup> Alternativ könnte auch z.B. Aluminium in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch aufgesputtert werden, bei richtig gewählten Bedingungen bilden sich dabei qualitativ hochwertige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten. Allerdings wären die Proben dabei Sauerstoff-Radikalen ausgesetzt, was mit Sicherheit zu einer Oxidation der Kristalloberflächen führen würde.

dampfen. Beim Sputtern von chemischen Verbindungen wie z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muss beachtet werden, dass die aufschlagenden Argonionen in der Regel die einzelnen Elemente mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten aus dem Target lösen. So wird bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bevorzugt der Sauerstoff und nur mit etwas geringerer Rate das Aluminium abgesputtert. Die Unterschiede sind zwar nur gering, führen aber dennoch dazu, dass sich nach 3 – 4 besputterten Proben auf der Targetoberfläche eine mit Aluminium angereicherte Schicht gebildet hat. Daher muss nach 3 – 4 Proben das Sputtertarget regeneriert werden, indem (ohne Probe) ca. 20 Min lang in einem Argon-Sauerstoff-Gemisch (90:10) gesputtert wird.

An gesputterten Schichten wurden für diese Arbeit  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  untersucht, siehe Tabelle 3.2. Die Durchbruchfeldstärken ergaben sich als durchaus vergleichbar mit den Werten für aufgedampfte Schichten<sup>1</sup>, die resultierenden Leckströme jedoch waren um Größenordnungen besser, vermutlich weil die gesputterten Schichten deutlich sauberer hergestellt werden konnten. Die Tabelle zeigt schlechtere Leckströme für  $\text{SiO}_2$ , allerdings wurden die  $\text{SiO}_2$ -Schichten in einer Anlage der Gruppe Maier am MPI-FKF hergestellt, die wir freundlicherweise benutzen durften. Diese Anlage ist nicht für das Sputtern von Isolatoren optimiert. Die späteren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden an einer eigens optimierten Sputteranlage produziert, deren Plasma besonders gut begrenzt ist und das dadurch nur minimale Metallmengen von den Halteringen abspultert. Das ist vermutlich der Grund für den sichtbaren Unterschied bei den Leckströmen.

/	$\epsilon_r^2$	Durchbruchfeldstärke	Leckstrom bei $10^7 \text{ V/m}$ durch eine Fläche von $1 \text{ mm}^2$	max. Temperatur der Probe beim Sputtern
$\text{SiO}_2$	3,8	$2 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$	1 – 9 pA	$< + 50^\circ \text{ C}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,2	$1 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$	$\leq 1 \text{ pA}$	$< + 50^\circ \text{ C}$

**Tabelle 3.2:** Durchschnittswerte der Testproben zu gesputterten Isolatorschichten.

<sup>1</sup> Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen die gesputterten Schichten kleinere Durchbruchfelder auf als die thermisch verdampften. Allerdings wurde beim thermischen Aufdampfen nur eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit insgesamt 5 Testfeldern hergestellt, es kann also sein, dass diese zufällig besonders gut war.

<sup>2</sup> Quellen: [Li07], [Wo69], [La59]

Die gesputterten Schichten weisen also ähnlich gute bis teilweise bessere, aber vor allem besser reproduzierbare Durchbruchfelder auf als die aufgedampften Isolatoren. Aber insbesondere die Leckströme sind wesentlich geringer und die Kristalle werden bei der Präparation nicht übermäßig erwärmt. Der Unterschied in den Leckströmen ist wohl auf eine bessere Reinheit der hergestellten Schichten zurückzuführen. Die bessere Kantenbedeckung beim Sputtern kann in den Daten der obigen Tabellen nicht gesehen werden, schließlich wurden alle Testproben auf polierten Waferstücken präpariert, die keine Stufen aufweisen.

Beim Abkühlen ändert sich die Durchbruchfeldstärke bis hinunter zu 1,5 K nicht wesentlich, die Leckströme (natürlich für höhere Spannungen als 1 V, so dass ein messbarer Wert vorliegt) nehmen in der Regel mit fallender Temperatur etwas ab. Aufgrund der höheren Dielektrizitätskonstanten und der sonst kaum unterschiedlichen Daten wurde zur weiteren Probenpräparation  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Röntgenmessungen von Stefan Sellner an den von mir hergestellten Schichten auf dünnen DIP-Schichten (Diindenoperylen, ebenfalls ein organischer Halbleiter) zeigen, dass das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollständig amorph aufwächst und der unterliegenden Kristallstruktur kaum schadet. Im Fall dünner Schichten wird dabei nur die Ordnung der obersten 1 – 2 Monolagen der DIP-Schicht geringfügig gestört [Se06], was auch auf ein Eindringen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in vorhandene Vertiefungen zurückgeführt werden kann.

Die Präparation vieler FET-Proben auf sowohl Tetracen- als auch Perylen-Einkristallen hat gezeigt, dass sich, trotz vielfältiger Optimierungsversuche, mit gesputterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten leider kein Feldeffekttransistorverhalten beobachten lässt. Mehrere mögliche Ursachen dafür sind denkbar. Sollten die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Moleküle bei einem Einkristall ebenfalls 1 – 2 Monolagen eindringen, so könnte dies zu einem derartigen Anstieg der Trapkonzentration an der Grenzfläche führen, dass keine freien Ladungsträger mehr beobachtet werden können. Da die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Moleküle beim Sputtern allerdings durch die vielen Stöße mit den Argonatomen sehr langsam auf der Probenoberfläche ankommen ist diese Erklärung eher unwahrscheinlich. Die zweite mögliche Ursache für die offensichtlich vorhandene Beschädigung der Proben wäre das Sputterplasma selbst: Wie jedes Plasma gibt dieses nämlich in großen Mengen ultraviolettes Licht ab. Die Kristalloberfläche ist diesem Licht direkt und ungeschützt ausgesetzt, ein Schaden durch diese UV-Bestrahlung kann nicht ausgeschlossen werden.

Was auf jeden Fall die Beobachtung eines FET's mit gesputterten Isolatorschichten erschwert ist die Tatsache, dass selbst gesputterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten

auf den verwendeten organischen Kristallen nie höhere Durchbruchfelder als  $5 \cdot 10^7$  V/m gezeigt haben, die hohen Werte auf den glatten Testproben also nie erreicht werden konnten. Dadurch würden nur besonders gute Kristalle in den leitfähigen Bereich kommen (siehe Kapitel 5), die Probenpräparation wäre ein größeres Glücksspiel. Die Ursache für diese herabgesetzten Durchbruchfelder liegt in der Oberflächenrauigkeit: Gespaltene Perylen-Kristalle<sup>1</sup> weisen z.B. immer mehr oder weniger viele / hohe Kristallstufen auf, deren Höhe in der Regel um die 200 nm, aber auch bis zu 400 nm beträgt. Da bei den meisten Proben ca. 100 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Gate-Isolation benutzt wurden, reicht selbst die im Vergleich zum thermischen Aufdampfen bessere Kantenbedeckung beim Sputtern nicht aus, diese Stufen gut zu isolieren. Stattdessen wären  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten von 1  $\mu\text{m}$  Dicke und mehr notwendig, deren Herstellung viele Stunden reine Sputterzeit benötigen würde (und die auf Grund der dann wieder auftretenden Erwärmung der Probe vermutlich die Kristalle schädigen würde).

#### 3.3.3 Poly-Para-Xylylen = PPX

Dieses Problem der Bedeckung hoher Kanten auf den Kristalloberflächen lässt sich am besten lösen, indem (wie z.B. in [Po03] demonstriert) eine Schicht aus dem Polymer Poly-Para-Xylylen als Gate-Isolation verwendet wird. Poly-Para-Xylylen, kurz PPX<sup>2</sup>, wird industriell eingesetzt um elektrisch isolierende und gleichzeitig gegen Wasser und Sauerstoff undurchlässige Schutzschichten z.B. auf Leiterplatten aufzubringen. Auch bestimmte medizinische Implantate werden mit PPX beschichtet, da eine PPX-Schicht chemisch sehr inert ist. Neben einer sehr guten elektrischen Isolierung und einer hohen Undurchlässigkeit für Umgebungsgase hat PPX zwei weitere Eigenschaften, die es für die Gate-Isolation organischer Halbleiter ideal machen, zum einen die perfekte Kantenbedeckung (s.u.), zum anderen die ungewöhnliche Art der Präparation.

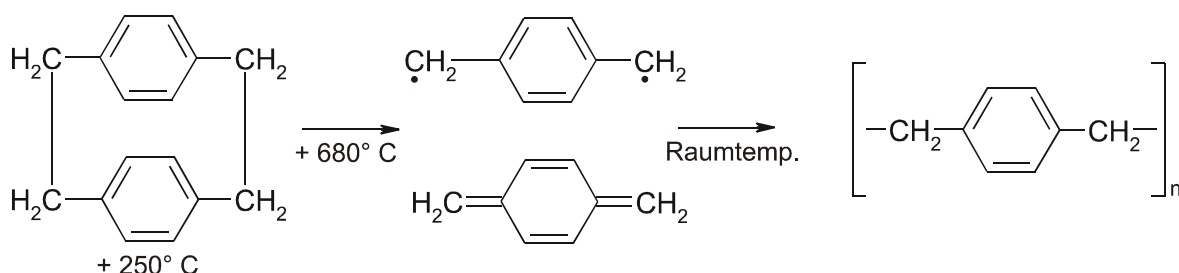
Um eine dünne Schicht PPX auf eine Probe aufzubringen muss wie folgt vorgegangen werden [Go66]: Als Ausgangsmaterial wird das Dimer, Di-Para-Xylylen, auch Paracyclophane genannt, bei ca. + 250° C verdampft (siehe

---

<sup>1</sup> Auch die Wachstumsflächen von Tetracen-Kristallen weisen oft Stufen von etwa dieser Höhe auf, außerdem haben viele Kristalloberflächen angewachsene Kristallite, die noch schwerer zu isolieren sind.

<sup>2</sup> Eine ebenfalls weit verbreitete Bezeichnung für PPX ist „Parylen N“. Wegen der offensichtlichen Gefahr der Verwechslung mit Perylen wird im Rahmen dieser Arbeit aber immer der Begriff PPX verwendet.

Abbildung 3.3). Dieser Dimer-Dampf muss dann weiter erwärmt werden, um bei über + 550° C (wir haben immer + 680° C verwendet) das Dimer in 2 Monomere aufzuspalten. Diese Monomere verbinden sich dann von alleine auf jeder Oberfläche deren Temperatur nahe an Raumtemperatur liegt zum Polymer Poly-Para-Xylylen. Der große Vorteil dieser Art und Weise eine Polymer-schicht aufzubringen besteht darin, dass die zu beschichtende Probe keinerlei Belastungen ausgesetzt wird. Sie muss weder erwärmt noch gekühlt werden, es sind keine Lösungsmittel involviert, es gibt keine Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und selbst ein ernsthaftes Vakuum ist nicht notwendig (das Schichtwachstum findet bei einem Druck statt der durch den Dampfdruck des Dimers gegeben ist, welcher bei etwa 1mbar liegt). PPX-Schichten sind damit die mit Abstand sanfteste Variante der Herstellung einer Gate-Isolation auf organischen Kristallen.

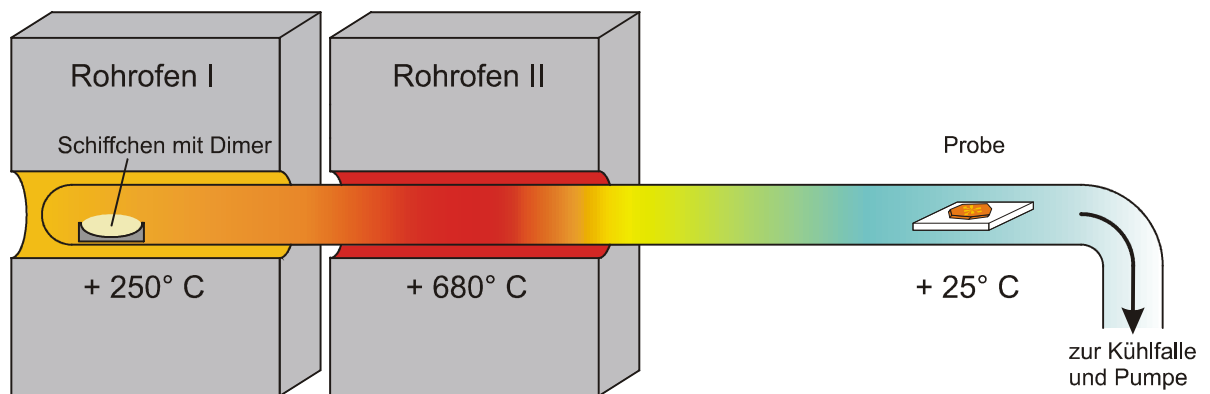


**Abbildung 3.3:** chemische Reaktion bei der Bildung der PPX-Schichten

In der Praxis sieht eine einfache Anlage zur Herstellung von PPX-Schichten aus wie in Abbildung 3.4 dargestellt: Ein an einer Seite geschlossenes Quarzglasrohr führt durch 2 separat regelbare Rohröfen. An seinem geschlossenen Ende wird ein Glasschiffchen, welches mit einer abgemessenen Menge des Dimers gefüllt ist positioniert und anschließend das Rohr grob evakuiert, um frei von Luftsauerstoff zu werden (ein Basisdruck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar und daher eine einfache Drehschieberpumpe<sup>1</sup> reicht dazu aus). Sobald der 2. Rohröfen die notwendigen + 680 ° C erreicht hat wird der 1. Rohröfen so lange hochgeheizt, bis das gesamte Dimer verdampft ist. Die im 2. Rohröfen erzeugten Monomere polymerisieren dann auf allen kalten Oberflächen, so dass die Probe nur noch an eine Stelle des Glasrohrs gebracht werden muss, die auf Raumtemperatur verbleibt. Ein einzelner Durchlauf, in dem auch mehrere Proben beschichtet werden können, nimmt ca. 30 Minuten in Anspruch.

<sup>1</sup> Die mit flüssigem Stickstoff gefüllte Kühlfalle vor der Pumpe soll verhindern, dass sich PPX im inneren der Pumpe bildet und diese beschädigt.





**Abbildung 3.4:** benutzte Anlage zur Herstellung der PPX-Schichten, Einzelheiten siehe Text.

Die Polymerisation erfolgt demnach aus der Gasphase bei einem Druck von ca. 1 mbar. Außerdem polymerisieren die Monomere nicht alle sofort an der ersten kalten Oberfläche, das Glasrohr und die anschließenden Rohrleitungen z.B. werden auf einer Strecke von mehr als 2 Metern mit einer PPX-Schicht überzogen. Deshalb bildet sich die PPX-Schicht in der Tat auf allen Oberflächen, nicht nur auf den Teilen der Probe die nach oben zeigen. Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden auf Glasplättchen geklebt, und sogar die Unterseite dieser Glasplättchen, die in der PPX-Apparatur auf einem Streifen Aluminiumblech lagen, wurde noch mit PPX beschichtet. Die Kantenbedeckung ist also optimal, noch wesentlich besser als beim Sputtern, und selbst sehr raue Oberflächen werden bei obigem Vorgehen mit einer gleichmäßigen und deckenden Isolationsschicht beschichtet. Da eine Schwingquarzmessung nicht wirklich möglich ist, ist die Kontrolle der Schichtdicke am besten dadurch gewährleistet, dass eine genau abgemessene Dimermenge komplett verdampft wird. Die erzielten Schichtdicken lassen sich so mit einem Fehler von unter 20% reproduzieren.

Der einzige Nachteil einer PPX-Gate-Isolation besteht darin, dass sie nicht mit Hilfe der Schattenmaskentechnik strukturiert werden kann, Schattenmasken haben nicht den geringsten Effekt. Stattdessen muss die Probe schon vor dem Aufbringen des PPX klebegebondet und Probe und dazugehöriger Chip-Carrier gemeinsam mit PPX beschichtet werden. Da das PPX weder weggeätzt

noch in Lösungsmitteln bei Raumtemperatur gelöst werden kann<sup>1</sup> müssen anschließend die verwendeten Kontakte des Chip-Carriers mechanisch vom PPX befreit werden, das Polymer muss also mit einer Pinzette weggekratzt werden<sup>2</sup>. Dies hat auch zur Folge dass für die Gate-Elektrode ebenfalls keine Schattenmaskentechnik eingesetzt werden kann, denn die bereits angebrachten Bonddrähte der Source- und Drain-Kontakte verhindern das Anbringen der Schattenmaske. Stattdessen wurde bei den mit PPX isolierten Proben die Gate-Elektrode meist von Hand mit Leitsilber gemalt, was, da die FET-Geometrie größtenteils durch die Source- und Drain-Elektroden definiert wird, keinen wesentlichen Unterschied zu aufgedampften Gate-Elektroden darstellt.

Die so erzielten PPX-Schichten weisen in der Tat sehr gute isolierende Eigenschaften auf. In der oben geschilderten Anlage lassen sich am einfachsten Schichtdicken von ca. 2  $\mu\text{m}$  herstellen (für dünnere Schichten müsste unangenehm wenig Dimer abgewogen werden), welche im Schnitt auf organischen Kristallen eine Durchschlagsfestigkeit von  $3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$  erreichen, siehe Tabelle 3.3. Die große Dicke der Isolationsschicht macht zwar Gate-Spannungen von deutlich über 100 V notwendig, die Leckströme durch die hergestellten PPX-Schichten sind jedoch so gering, dass diese Spannungen kein Problem darstellen. Widerstände der Gate-Isolation von mehr als 1 T $\Omega$  bis zu den maximal möglichen Gate-Spannungen sind nicht ungewöhnlich. Die PPX-Schichten weisen in der Regel eine Rauigkeit von  $\pm 5 \text{ nm}$  auf.

/	$\epsilon_r^3$	Durchbruchsfeldstärke	Leckstrom bei $10^6 \text{ V/m}$ durch eine Fläche von $1 \text{ mm}^2$	max. Temperatur der Probe bei der Präparation
PPX	2,65	$3 \cdot 10^8 \text{ V/m}$	$\leq 1 \text{ pA}$	+ 25° C

**Tabelle 3.3:** Charakteristische Werte einer PPX-Gate-Isolation auf einem organischen Einkristall.

---

<sup>1</sup> Diese große Resistenz des PPX gegenüber chemischen Reaktionen führt zu dem Problem, dass das Glasrohr der PPX-Apparatur schwer zu säubern ist, da die entstehenden PPX-Schichten weder weggeätzt noch gelöst werden können. Eine Reinigung ist nach ca. 10 – 15 Durchläufen notwendig und erfolgt am einfachsten dadurch, dass das geöffnete Glasrohr auf ca. + 700° C erwärmt und die darin abgeschiedenen PPX-Schicht dadurch ausgebrannt wird.

<sup>2</sup> Dabei ist auf besonders gute Erdung zu achten um statische Elektrizität zu vermeiden.

<sup>3</sup> [Go66]

Ein weiterer großer Vorteil von PPX als Gate-Isolation, der aus der gezeigten Tabelle nicht klar hervorgeht, ist die deutlich höhere Stabilität der PPX-Schicht. Die dünneren gesputterten Schichten zeigten meist bereits nach 10 – 20 Messungen mit Sweeps zu hohen Gate-Spannungen einen deutlichen Anstieg des Leckstroms, während PPX-Schichten, vermutlich auf Grund der höheren Schichtdicke, Dutzenden von Messungen unverändert standhalten können. Außerdem ist bei PPX die Reproduzierbarkeit der erreichbaren Durchschlagsfestigkeit sehr gut, wodurch alleine die Probenausbeute nach dem Gesichtspunkt einer ausreichend guten Gate-Isolation bei PPX wesentlich höher liegt als bei gesputtertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Schließlich ermöglicht erst PPX die Verwendung von 1- oder 2-komponentigem Leitsilber als Material für die Source- und Drain-Elektroden. Diese Elektroden sind nämlich immer sehr rau, so dass dünne gesputterte Isolationsschichten nie deckend aufgebracht werden können. Die 2  $\mu\text{m}$  dicken PPX-Schichten mit ihrer optimalen Kantenbedeckung haben aber keine Probleme, selbst sehr raue Leitsilberkontakte qualitativ hochwertig zu isolieren.

Zusammenfassung: Die Präparation eines FET's auf empfindlichen organischen Einkristallen ist nur mit Hilfe von Schattenmasken möglich. Da sowohl Aufdampfen als auch Sputtern der Gate-Isolation die Kristalloberfläche zu stark beschädigt muss stattdessen PPX verwendet werden. Außerdem bedeckt PPX Kristallstufen wesentlich besser, wodurch höhere Gate-Spannungen nutzbar sind und selbst Leitsilber als Elektrodenmaterial verwendet werden kann.



## 4 Raumladungsbeschränkte Ströme

Erste Versuche, Feldeffekttransistoren auf Perylen- und Tetracen-Einkristallen herzustellen schlugen insofern fehl, dass bis zum Durchbruch der Gate-Isolation keinerlei Strom durch die Proben beobachtet werden konnte. Das kann in organischen Kristallen unterschiedliche Gründe haben: Die Trapkonzentration an der Kristalloberfläche könnte so hoch sein, dass selbst beim maximal möglichen Gate-Feld nicht alle Traps gefüllt sind. Die Ladungsträgerinjektion der Kontakte kann so schlecht sein, dass sich in vernünftigen Zeiträumen keine Elektronen oder Löcher unter dem Gate ansammeln können. Oder aber die Ladungsträgerbeweglichkeit könnte einfach so klein sein, dass der Source-Drain-Strom vom Leckstrom durch das Gate verdeckt wird.

Um einzelne dieser möglichen Ursachen ausschließen zu können haben wir raumladungsbeschränkte Ströme in unseren Kristallen gemessen. Im Prinzip lässt sich durch die Messung raumladungsbeschränkter Ströme (englisch „space charge limited currents“, kurz SCLC) eine untere Grenze für die Elektronen- oder Lochbeweglichkeit ermitteln, außerdem die Trapkonzentration im Kristallinneren. Und wie sich gezeigt hat kann auch eine erste grobe Aussage über die Ladungsträgerinjektion der Kontakte gemacht werden, siehe Kapitel 4.4.

Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit SCLC-Messungen benutzt, um unterschiedliche Methoden der Aufreinigung und Kristallzucht der verwendeten Perylen- und Tetracen-Kristalle zu bewerten und so zu optimieren und um das optimale Ausgangsmaterial für die Kristallzucht zu finden.

### 4.1 Space charge limited currents = SCLC

Die grundlegende Physik hinter der Messung raumladungsbeschränkter Ströme, vor allem der Vorgang der Ladungsträgerinjektion und der unterschiedliche Verlauf der I/U-Kennlinien bei unterschiedlichen Trapverteilungen, ist komplex und soll hier nur kompakt wiedergegeben werden. Weitere Einzelheiten finden sich u.a. in [Si80] und den darin genannten Quellen.

Für SCLC-Messungen werden auf einer planparallelen, schlecht leitenden<sup>1</sup> Probe auf der Ober- und Unterseite Kontakte angebracht. Dabei sollte es sich um ohmsche Kontakte handeln, d.h. selbst ein erheblicher aber konstanter Kontaktwiderstand stört die Messung kaum, da ja der Kristall selbst hochohmig ist. Außerdem sollten die Kontakte nur entweder Elektronen oder Löcher injizieren, und nicht beide Ladungsträgersorten gleichzeitig. Letzteres ist bei Materialien mit großen Bandlücken meist von selbst erfüllt, die Präparation wirklich ohmscher Kontakte jedoch stellt zumindest auf organischen Kristallen eine große Schwierigkeit dar, siehe dazu Kapitel 4.4 und 5.2.2.

Bei einer SCLC-Messung wird dann an die beiden Kontakte in Sandwich-Geometrie eine ansteigende Spannung angelegt<sup>2</sup>. Anfänglich erhält man einen ohmschen Bereich, der Strom durch die Probe ist proportional zur angelegten Spannung. SCLC-Messungen werden der besseren Übersichtlichkeit wegen in doppelt-logarithmischen Diagrammen aufgetragen, die anfängliche Steigung  $m$  der Kurve beträgt also 1. Bei steigender Spannung erreicht man anschließend den Bereich der Bildung einer Raumladungszone: Die Ladungsträger können nicht so schnell abfließen wie sie injiziert werden, die Konzentration der freien Ladungsträger steigt an. Der weitere Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie hängt von der energetischen Verteilung der Traps ab, der einfachste Fall wäre, wenn alle vorhandenen Traps auf derselben, diskreten Energie liegen. Diese Annahme einer diskreten Trapverteilung ist zumindest in Einkristallen nicht abwegig, da sie in vielen qualitativ hochwertigen Kristallen beobachtet werden kann.

Sobald also in diesem Fall die Spannung  $U_x$  erreicht wird, ab der die Konzentration der injizierten Ladungsträger größer wird als die Konzentration der freien Ladungsträger ohne angelegte Spannung, gilt für die SCLC-Stromdichte  $j$  [Si80]:

$$j = \frac{9}{8} \theta \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (4.1)$$

Dabei steht  $L$  für die Kristalldicke, also den Abstand der Elektroden,  $\mu$  für die Ladungsträgerbeweglichkeit und  $\varepsilon_r$  für die Dielektrizitätskonstante des organischen Halbleiters.

---

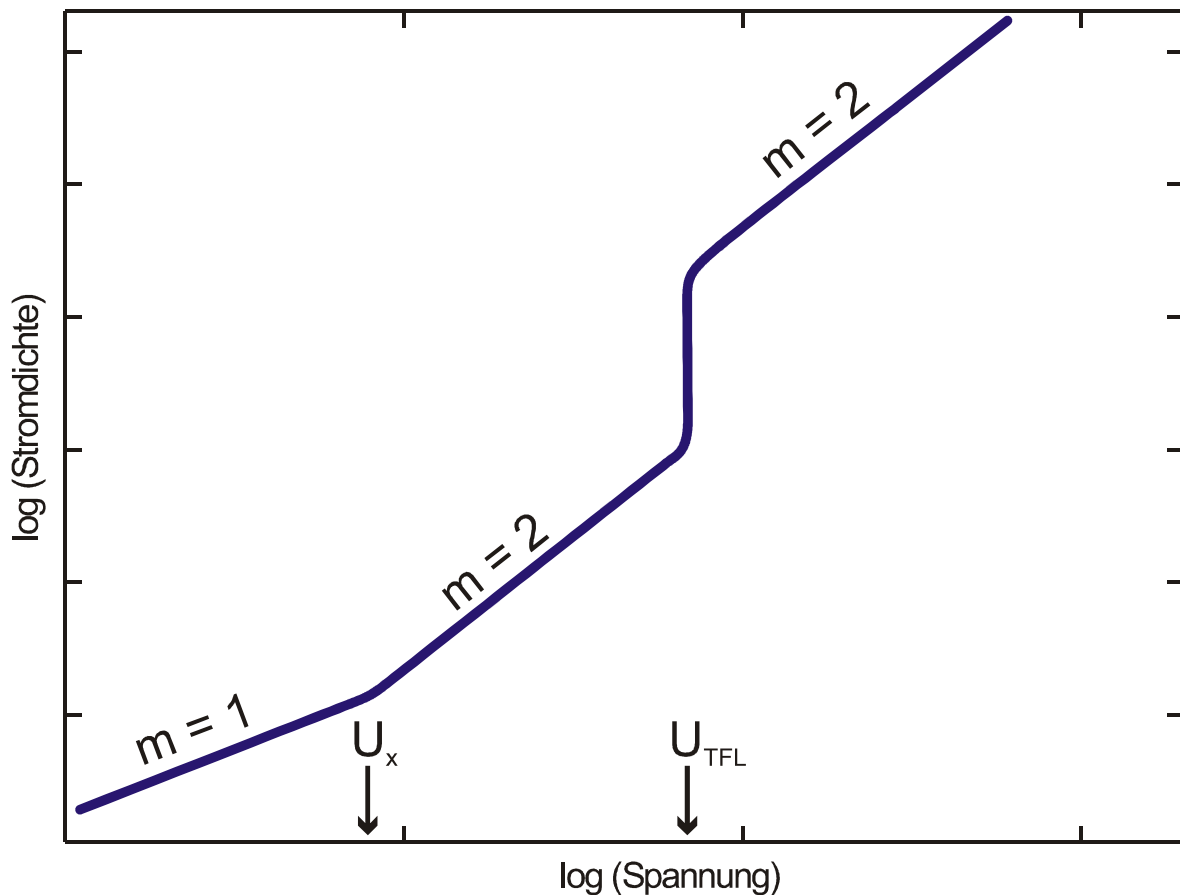
<sup>1</sup> Ist die Leitfähigkeit der Probe zu hoch, so kann sich keine Raumladungszone bilden, SCLC-Messungen sind daher nur in Isolatoren und Halbleitern möglich.

<sup>2</sup> Im Prinzip können SCLC-Messungen auch mit Kontakten entlang einer Oberfläche durchgeführt werden. Es ist jedoch noch schwieriger, solche SCLC-Messungen verlässlich zu interpretieren, da z.B. die Stromverteilung im Kristall postuliert werden muss. Daher sind alle in dieser Arbeit gezeigten SCLC-Messungen in Sandwich-Geometrie durchgeführt worden.

Für  $\theta$  gilt:

$$\theta = \frac{n}{n_i} = \frac{\text{Konzentration freier Ladungsträger}}{\text{Konzentration getrappter Ladungsträger}} \quad (4.2)$$

Die SCLC-Messkurve verhält sich also für  $U > U_x$  quadratisch in  $U$  und zeigt im doppelt-logarithmischen Diagramm eine Steigung  $m$  von 2.



**Abbildung 4.1:** Schematischer Verlauf einer SCLC-Messung bei diskreter Trapverteilung. Auf der X-Achse ist die angelegte Spannung und auf der Y-Achse die gemessene Stromdichte jeweils logarithmisch aufgetragen,  $m$  steht für die Steigung im doppelt-logarithmischen Diagramm. Einzelheiten siehe Text.

Erhöht man die angelegte Spannung weiter, so werden immer mehr und mehr Ladungsträger am injizierenden Kontakt in die Probe gelangen. Die Konzentration der freien Ladungsträger nimmt weiter zu, und gleichzeitig nimmt die Konzentration der unbesetzten Traps ab. Bei der sog. „trap-filled-limit“-Spannung  $U_{TFL}$  sind dann alle Ladungsträgertraps gefüllt und die Strom-

dichte macht einen deutlichen Sprung, im Fall wirklich diskreter Traps ist die Steigung im I/U-Diagramm unendlich. Die Höhe des Sprungs hängt von der energetischen Lage der Traps ab: Je tiefer die Traps unter dem Leitungsband liegen (bzw. je höher über dem Valenzband für Löcher), umso höher ist der Sprung in der Stromdicht<sup>1</sup> [Si80]. Für  $U_{TFL}$  gilt:

$$U_{TFL} = \frac{eL^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot N_T \quad (4.3)$$

mit  $N_T$  der Konzentration der Ladungsträgertraps im Inneren der Probe. Aus  $U_{TFL}$  lässt sich also die Trapkonzentration der untersuchten Kristalle ermitteln.

Ab einem Wert von ca.  $2 U_{TFL}$  folgt der SCLC-Strom wieder einem quadratischen Verlauf gemäß:

$$j = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{U^2}{L^3} \quad (4.4)$$

(4.4) wird auch häufig als „Child’s Law“ bezeichnet, bei bekannter Kristalldicke lässt sich damit die Ladungsträgerbeweglichkeit bei hohen elektrischen Feldern ermitteln. Allerdings muss die Stromdichte und nicht der einfache gemessene Strom eingesetzt werden, worauf bei nicht-optimalen Kontakten geachtet werden muss. Oft injiziert bei nicht-ohmschen Kontakten nämlich nur ein (unbekannter) Teil der Kontaktfläche, über (4.4) erhält man daher in diesen Fällen nur eine untere Grenze für die Beweglichkeit  $\mu$ .

Der in Abbildung 4.1 gezeigte Verlauf einer SCLC-Messung ist natürlich nur ein Idealfall. Wenn z.B. in einem Kristall 2 diskrete Trapniveaus existieren, so würden auch 2 Sprünge in der SCLC-Kurve gemessen werden<sup>2</sup>. Ist die Trapverteilung nicht wirklich diskret sondern in erster Näherung gaußförmig um eine Trapenergie gruppiert, so verändert sich der Verlauf der SCLC-Messung derart, dass sich der Sprung bei  $U_{TFL}$  zu einem Bereich hoher Steigung abflacht. Das Gebiet mit Steigung 2 davor bleibt jedoch bestehen und auch Child’s Law gilt für den Fall komplett gefüllter Traps weiterhin. Das Erreichen der Steigung 2 ist demnach auch bei realistischen Trapverteilungen eine notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingung dafür, dass die Messung das

---

<sup>1</sup> Der eigentliche Wert der Trapenergie kann nur unter einer größeren Anzahl von Annahmen durch Anfitten ermittelt werden. Für verlässliche Werte ist daher ein großer Satz von SCLC-Messungen an identischen Proben unterschiedlicher Dicken notwendig.

<sup>2</sup> Daher kann man sich nach Erreichen von  $U_{TFL}$  nicht sicher sein, dass nicht bei noch höheren Spannungen ein weiteres Traplevel sichtbar wäre. Es sei denn es wurde eine Steigung von 2 bis zu so hohen Spannungen beobachtet, dass die nötige Trapkonzentration für ein nicht sichtbares  $U_{TFL}$  unrealistisch hoch ist.



wirkliche „trap-filled-limit“ enthält.  $U_{\text{TFL}}$  kann bei gaußförmig verteilten Traps nicht mehr so genau abgelesen werden da der Übergang der Steigungen fließend wird. Auch die Höhe des Sprungs der Stromdichte wird durch die Gauß-Verteilung beeinflusst: Je breiter die Trapenergien verteilt sind umso höher wird der Sprung [Si80].

Ein Problem bei der Interpretation von SCLC-Daten stellen die Kontakte dar: Einer muss gut Elektronen oder Löcher injizieren, der andere muss diese zwar aufnehmen können darf aber nicht selbst injizieren. Doppelinjektion kann (bei gleichen Kontakten auf den beiden Kristallseiten) nur schwer an den Messdaten erkannt werden, ist in organischen Halbleitern auf Grund der großen Bandlücke jedoch unwahrscheinlich. Sehr viel häufiger kommt es vor, dass der injizierende Kontakt nur „quasi-ohmsch“ (siehe Kapitel 5.2.2) ist, also eine Injektionsbarriere aufweist. Dadurch kann ein solcher Kontakt bei kleinen bis mäßigen Spannungen völlig isolierend sein und erst ab relativ hohem  $U$  Ladungsträger an den Kristall abgeben. Durch diese starke Variation des Kontaktwiderstands kann dann der Bereich der SCLC-Messung vor  $U_{\text{TFL}}$  schwer interpretierbare Formen annehmen. Außerdem kann es vorkommen, dass ein Kontakt mit Injektionsbarriere seinen Kontaktwiderstand in einem kleinen Spannungsbereich drastisch ändert. Dadurch macht der SCLC-Strom einen Sprung, und es besteht die Gefahr, diesen fälschlich als  $U_{\text{TFL}}$  zu interpretieren, weitere Einzelheiten dazu siehe Kapitel 4.4.

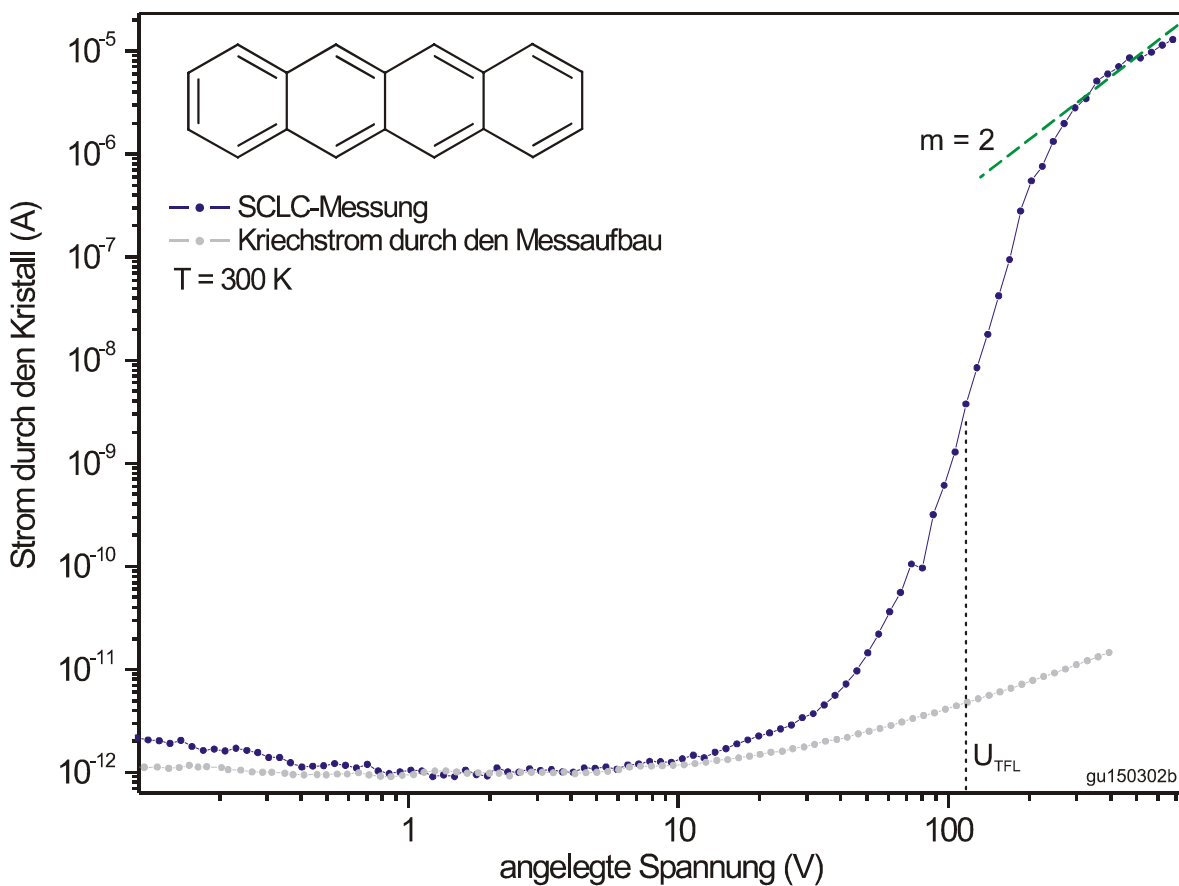
## 4.2 SCLC in Tetracen-Einkristallen

Abbildung 4.2 zeigt eine SCLC-Messung an einem Tetracen-Einkristall, gezogen nach der Lipsett-Methode. Im Vergleich zu dem in Abbildung 4.1 dargestellten idealisierten Verlauf einer SCLC-Messung bei diskreter Trapverteilung fällt auf, dass der Sprung in der Stromdichte deutlich flacher ausfällt, und gleichzeitig, dass vor Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  kein ausgeprägter Bereich der Steigung 2 im doppelt-logarithmischen Diagramm auftritt. Beides sind klare Indizien für eine gaußförmige Trapverteilung<sup>1</sup> wie sie auch in [Bo04] beobachtet wurde. Auch der zu erwartende Bereich mit Steigung 1 für ohmschen Transport durch die Probe ist kaum sichtbar, was aber am überaus hohen Wi-

---

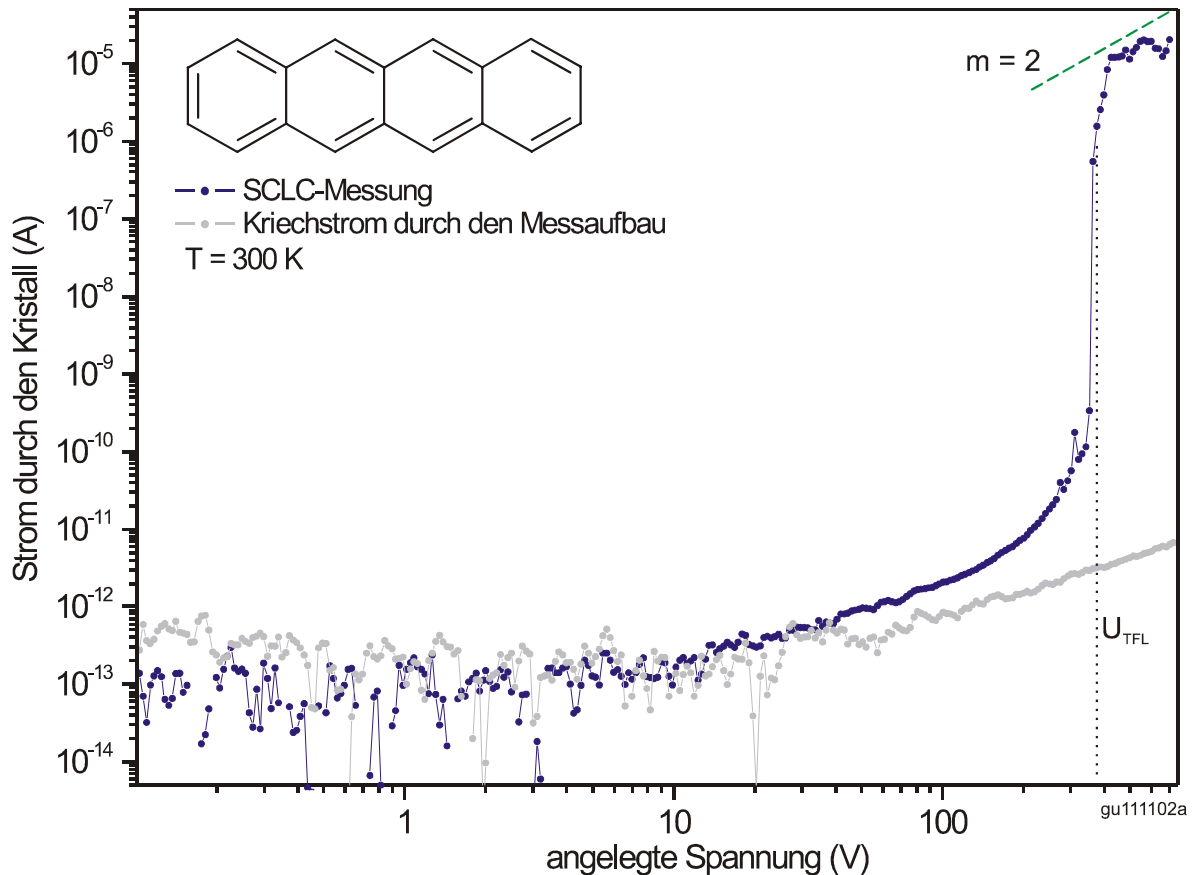
<sup>1</sup> Ältere Untersuchungen [Ba69] an Tetracen-Einkristallen ergaben eine exponentielle Trapverteilung. Jedoch wurden die damaligen Kristalle anders gezogen als unsere, und außerdem wurde in [Ba69]  $U_{\text{TFL}}$  nicht erreicht, so dass ein verlässlicher Rückschluss auf die Trapverteilung kaum möglich ist.

derstand des Kristalls liegt. Denn bis zu einer angelegten Spannung von etwa 10 V (was einem Feld von ca.  $2 \cdot 10^6$  V/m entspricht) stellt der gemessene Strom nur den Kriechstrom durch den Messaufbau dar (der zum besseren Vergleich ebenfalls (in grau) eingezeichnet ist), und nicht den Strom durch das Tetracen. Wegen dieses großen Widerstands sauberer organischer Kristalle kann der in Abbildung 4.1 als  $U_x$  bezeichnete Punkt des Übergangs zum raumladungsbeschränkten Strom an den hier gezeigten Messungen nicht abgelesen werden. Für diesen Zweck wären entweder ein Isolationswiderstand des verwendeten Messaufbaus von wesentlich mehr als den erreichten 10 T $\Omega$  oder deutlich größere Kontaktflächen nötig gewesen.



**Abbildung 4.2:** SCLC-Messung an einem Tetracen-Einkristall, gezüchtet nach der Lipsett-Methode; die Kontakte bestehen aus Leitsilber. Der Übergang zum trap-filled-limit ist fließend, was auf eine gaußförmige Verteilung der Traps hindeutet. Die erwartete Steigung von 2 nach  $U_{TFL}$  (angedeutet durch die gestrichelte grüne Linie) ist relativ gut getroffen. Außerdem (in grau) dargestellt ist der Kriechstrom durch den Messaufbau.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere Dutzend Tetracen-Kristalle mittels SCLC untersucht, vor allem um das am besten geeignete Ausgangsmaterial für die Kristallzucht zu finden und um die Zuchtparameter zu optimieren. Die dabei ermittelten Trapkonzentrationen lagen alle im Bereich von  $1 - 10 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und variierten nur geringfügig zwischen den unterschiedlichen Herstellern des Ausgangsmaterials<sup>1</sup>. Diese Verunreinigungskonzentrationen ließen sich durch mehrmalige Gradientensublimation noch um bis zu eine



**Abbildung 4.3:** SCLC-Messung an einem Tetracen-Einkristall, gezüchtet im strömenden Formiergas ( $\text{H}_2 + \text{N}_2$ ). Beide Kontakte bestehen aus Leitsilber, der Kristall ist ca.  $3 \mu\text{m}$  dick. Das trap-filled-limit von ca. 375 V entspricht einer Trapkonzentration für Löcher von  $7,7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . In grau dargestellt ist der Kriechstrom durch den Messaufbau, als grün gestrichelte Linie (zur besseren Sichtbarkeit etwas versetzt) die eigentlich erwartete Steigung von 2 nach  $U_{TFL}$ .

<sup>1</sup> Als am besten geeignet hat sich das Tetracen von Fluka herausgestellt, jedoch weniger auf Grund der per SCLC ermittelten Trapkonzentrationen (obwohl diese für das Fluka-Tetracen durchaus etwas besser waren als für die Konkurrenzprodukte) sondern wegen einer höheren Ausbeute bei der Aufreinigung.

Größenordnung verringern. Die Elektroden für SCLC-Messungen auf Tetracen-Kristallen bestanden meist aus auf die Ober- und Unterseite gemalten Leitsilbertropfen, da diese in SCLC die verlässlichsten Kontakte ergeben haben (mehr zu Kontaktwiderständen auf Tetracen siehe Kapitel 5.2.1). Da also für beide Kontakte das gleiche Material verwendet wurde kann anhand der SCLC-Messungen in Tetracen nicht zwischen Elektronen- und Lochleitung unterschieden werden. Die weiter unten gezeigten Feldeffekt-Messungen schließen jedoch Elektronenleitung aus, bei den hier ermittelten Trapkonzentrationen von ca.  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  handelt es sich demnach um aktive Lochfallen.

Eine SCLC-Messung an einem im Formiergasstrom gezogenen Tetracen-Kristall zeigt Abbildung 4.3. Im Vergleich zu Abbildung 4.2 fällt auf, dass bei dieser Kristallzucht die Trapverteilung deutlich schärfer ist und die SCLC-Messung beinahe dem typischen Verlauf für diskrete Trapenergien folgt. Allerdings kann festgestellt werden, dass nach dem Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  nicht die von Child's Law vorhergesagte Steigung von 2 gemessen wird, sondern ein deutlich geringerer Wert.

Diese Abweichung von Child's Law, die in vielen unsererer Tetracen-Kristallen beobachtet werden konnte, deutet darauf hin, dass in Tetracen die Lochbeweglichkeit senkrecht zur (001)-Spaltebene bei hohen Feldern nicht mehr konstant ist sondern mit zunehmendem elektrischem Feld abnimmt<sup>1</sup>. Dieses Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit ist in organischen Halbleitern durchaus verbreitet: So wird in [Ka91] gezeigt, dass die Elektronenbeweglichkeit in Perylen bei Temperaturen unter 80 K und Feldern über  $1 \cdot 10^6 \text{ V/m}$  beginnt von der Feldstärke abhängig zu werden, da die Driftgeschwindigkeit der Elektronen bei diesen Bedingungen durch Streuung an optischen Phononen sättigt<sup>2</sup>. In Naphthalin tritt diese Sättigung der Driftgeschwindigkeit für Löcher z.B. ab

---

<sup>1</sup> Es muss jedoch auch bedacht werden, dass nach Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  eine elektrische Leistung von bis zu 20 mW in den Proben deponiert wird. Da alle SCLC-Messungen bei Raumtemperatur unter normalem Druck stattfanden sollte dies eine eher geringe Erwärmung verursachen, die aber dennoch für einen Teil der Abweichung von Child's Law verantwortlich sein kann.

<sup>2</sup> Eine Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit im ansteigenden elektrischen Feld kann auch durch die relativ schmalen Leitungs- und Valenzbänder in organischen Halbleitern verursacht werden [Wa85b]. Denn bei hohen Feldstärken können die Ladungsträger Energien erreichen, bei denen die Bänder nicht mehr ausreichend paraboloid sind um von einer konstanten effektiven Masse ausgehen zu können. Stattdessen nimmt die effektive Masse mit dem elektrischen Feld zu und begrenzt dadurch die Driftgeschwindigkeit und damit  $\mu$ . Wie groß der Anteil dieser beiden Effekte an der beobachteten Sättigung der Elektronen- und Lochgeschwindigkeiten ist bleibt jedoch unbekannt.

etwa 60 K und ebenfalls  $1 \cdot 10^6$  V/m auf. Die in Abbildung 4.3 gezeigte SCLC-Messung fand zwar bei Raumtemperatur statt, die Feldstärken nach Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  sind jedoch wesentlich höher: Sie liegen zwischen  $1,3$  und  $2,3 \cdot 10^8$  V/m. Und da in [Wa85] gezeigt wird, dass bei höheren Temperaturen nicht-konstante Beweglichkeiten erst bei größeren elektrischen Feldern auftreten, ist diese Erklärung für die Abweichung von Child's Law durchaus plausibel. Auch der in Abbildung 4.2 sichtbare Bereich mit Steigung 2 nach  $U_{\text{TFL}}$  passt in dieses Modell, da  $U_{\text{TFL}}$  bei dieser Probe deutlich kleiner und gleichzeitig der Kristall etwas dicker ist, die Steigung von 2 im Diagramm tritt daher bei deutlich kleineren Feldstärken auf.

Selbst die geringe beobachtete Verunreinigungskonzentration von  $1 \cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-3}$ , was einer Lochfalle alle  $3,7 \cdot 10^6$  Tetracen-Moleküle und somit einer Reinheit von mehr als 99,99997% (oder 0,27 ppm) entspricht, macht für SCLC-Messungen elektrische Felder von mehr als  $3 \cdot 10^7$  V/m zum Überschreiten des trap-filled-limit notwendig. Und dies obwohl die Tetracen-Kristalle sehr dünn sind (für die  $3 \cdot 10^7$  V/m wurde eine Dicke von  $5 \mu\text{m}$  angenommen). Daher können an einer Probe nur eine begrenzte Anzahl von SCLC-Messungen durchgeführt werden, da bei den hohen angelegten Feldern jeder Kristall früher oder später durchbricht und dabei stark beschädigt wird (es entsteht ein Lichtbogen welcher den Kristall teilweise verdampft und teilweise verbrennt). Üblicherweise sind bis zu 10 Messungen mit sichtbarem  $U_{\text{TFL}}$  möglich bevor deutlicher Schaden auftritt. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit auch auf die Messung temperaturabhängiger SCLC-Daten verzichtet, da ein einzelner Kristall nur die Aufnahme weniger Temperaturwerte erlauben hätte und die SCLC-Daten unterschiedlicher Tetracen-Kristalle sich zu sehr unterscheiden.

Von den in Kapitel 2.2 erläuterten Methoden der Kristallzucht sind das Lipsitt-Verfahren und die Kristallzucht im Gasstrom am besten für Tetracen geeignet. In beiden Fällen erhält man plättchenförmige Kristalle von bis zu 7 mm Durchmesser und Dicken von etwa 2 bis  $20 \mu\text{m}$ . Daher wurden für diese Arbeit nur relativ dünne Tetracen-Kristalle untersucht, was Vor- aber auch Nachteile bei SCLC-Messungen mit sich bringt. Die offensichtlichen Vorteile dünner Proben liegen darin, dass selbst bei relativ hohen Trapkonzentrationen das „trap-filled-limit“ noch mit nicht zu hohen, gut zu handhabenden Spannungen erreicht werden kann. Außerdem muss bedacht werden, dass die Stromdichte und damit die in der Probe deponierte elektrische Leistung beim Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  enorm ansteigt. Diese deponierte Leistung ist proportional zur 3. Potenz

der Probendicke<sup>1</sup>, so dass bei dickeren Kristallen die Gefahr groß ist sie beim Erreichen von  $U_{TFL}$  durch eine zu große Erwärmung zu zerstören. Der Nachteil dünner Proben besteht in der Tatsache, dass die Probendicke eben nur um etwa eine Größenordnung variiert werden kann. Dadurch kann die in den Formeln (4.3) und (4.4) beschriebene Abhängigkeit von  $j$  und  $U_{TFL}$  von der Probendicke nicht ausreichend überprüft werden, ein mögliches Kriterium ob die SCLC-Formeln überhaupt angewendet werden können ist somit in unseren Tetracen-Einkristallen nicht zugänglich.

Außerdem kann bei so dünnen Kristallen die Probendicke nur mit einem Fehler von ca. 20% ermittelt werden. Dies stellt jedoch bei der Ermittlung des Messfehlers der Trapkonzentration  $N_T$  und der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  nur einen kleinen Beitrag dar. Der Hauptfehler in  $N_T$  entsteht durch zwei andere Effekte: Erstens weist  $U_{TFL}$  in aufeinander folgenden Messungen stets eine gewisse Schwankung auf. Und zweitens ist (durch eine eher gaußförmige Trapverteilung) bei vielen SCLC-Messungen der Sprung in der Stromdichte nur so scharf lokalisiert, dass der Ablesefehler für  $U_{TFL}$  im logarithmischen Diagramm bei ca. 10% liegt, was im absoluten Wert natürlich entsprechend höhere Abweichungen ergibt. Kombiniert führen alle Fehlerquellen bei der Trapkonzentration zu einer Fehlerabschätzung von bis zu einer halben Größenordnung. Beim Fehler der Ladungsträgerbeweglichkeit würden gemäß (4.4) neben Ungenauigkeiten in der Probendicke eigentlich nur Messfehler bei der Ermittlung der Stromdichte und der angelegten Spannung auftreten. Allerdings muss in Formel (4.4) eben die Stromdichte und nicht der absolute Strom eingesetzt werden, man muss demnach eine vom Strom durchflossene Fläche abschätzen. Bei ohmschen Kontakten kann dafür natürlich die Kontaktfläche herangezogen werden, bei eher schlechter Ladungsträgerinjektion ist es jedoch alles andere als sicher, dass wirklich die gesamte Kontaktfläche gleichmäßig injiziert. Viel eher wahrscheinlich ist eine nur partielle Injektion eines kleinen Teils des Kontakts, dessen Fläche jedoch unbekannt bleibt. Daher kann in (4.4) die Stromdichte eben doch nur unter Benutzung der Kontaktfläche eingesetzt werden, was eine untere Grenze der Beweglichkeit ergibt. Da in Tetracen die SCLC-Kurven jedoch aus den oben erläuterten Gründen Child's Law nur sehr schlecht folgen wurde hier auf eine Abschätzung der Beweglichkeit ganz verzichtet.

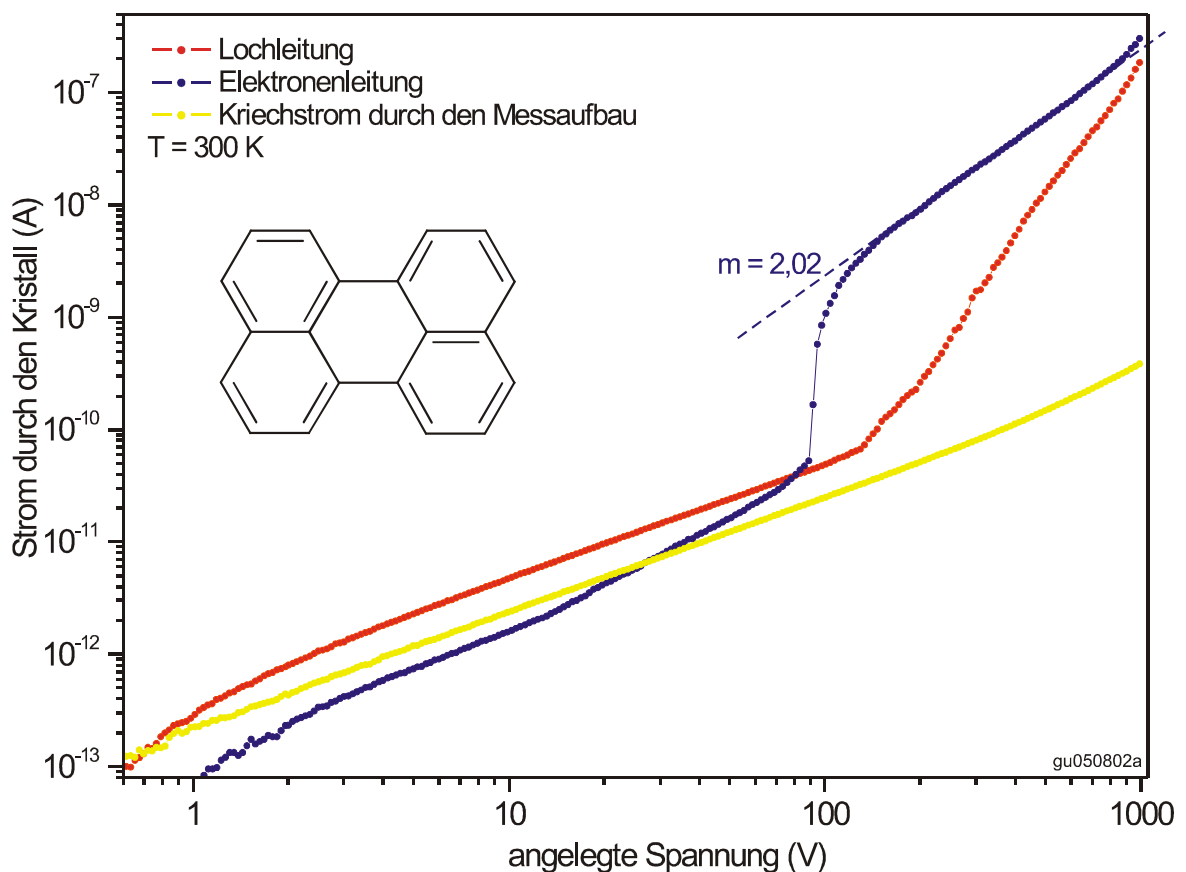
---

<sup>1</sup> die deponierte Leistung am trap-filled-limit beträgt:

$$W_{TFL} = U_{TFL} \cdot I_{TFL} = U_{TFL} \cdot A \cdot \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \frac{U_{TFL}^2}{L^3} = konst. \cdot AL^3 N_T^3 \mu$$

### 4.3 SCLC an Perylen

Im Gegensatz zu Tetracen kann Perylen geschmolzen werden ohne sich zu zersetzen. Daher kann Perylen mittels Zonenschmelzen aufgereinigt werden, ein Verfahren das bei organischen Verbindungen deutlich wirkungsvoller ist als die bei Tetracen benutzte Gradientensublimation. Deshalb sind in den hier untersuchten Perylen-Kristallen im Prinzip noch geringere Trapkonzentrationen zu erwarten als in Tetracen. Außerdem können Perylen-Kristalle nach der Bridgman-Methode aus der Lösung gezogen werden, was erfahrungsgemäß weniger Kristalldefekte mit sich bringt als die Kristallzucht aus der Gasphase.



**Abbildung 4.4:** SCLC-Messung an einem  $80\ \mu\text{m}$  dicken Perylen-Kristall, die obere Elektrode bestand aus aufgedampften Gold, die untere aus Leitsilber. Für Elektronen ergibt sich eine außergewöhnlich niedrige Trapdichte von  $1,8 \cdot 10^{12}\ \text{cm}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten siehe Text.

SCLC-Messungen an einer 80  $\mu\text{m}$  dünnen, von einem solchen Bridgman-Kristall abgespaltenen Perylen-Scheibe zeigt Abbildung 4.4. Die Elektroden auf der einen Probenseite bestanden aus aufgedampftem Au, auf der anderen aus Leitsilber. Wie in Abbildung 4.4 erkennbar ließen sich zwei deutlich unterschiedliche I/U-Kennlinien messen, und zwar abhängig von der Polung der angelegten Spannung. Offensichtlich injiziert demnach eine der beiden Elektroden sowohl Elektronen als auch Löcher, während die andere keinerlei Injektion zeigt<sup>1</sup>. In anderen Perylen-Proben haben Au-Kontakte immer mäßig bis (für SCLC) gut Ladungsträger injiziert, während Kontakte aus Leitsilber manchmal Injektion gezeigt haben, manchmal aber auch nicht. Daher ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass bei der hier gezeigten Probe der Au-Kontakt derjenige ist der injiziert. Außerdem stimmt diese Interpretation auch mit Time-of-Flight-Messungen an Perylen-Bridgman-Kristallen überein [Wa85], die eine höhere Beweglichkeit (und damit geringere Trapkonzentration) für Elektronen als für Löcher zeigen.

Wird nun also eine negative Spannung an die Au-Elektrode angelegt, so werden von dieser Elektronen injiziert und es ergibt sich die in Abbildung 4.4 blaue Kurve für Elektronenleitung. Bis ca. 20 V (was etwa  $2,5 \cdot 10^5$  V/m entspricht) kann nur der Kriechstrom durch den Messaufbau<sup>2</sup> gemessen werden. Von 20 V bis etwa 90 V steigt der Strom durch den Perylen-Kristall deutlich an, im doppelt-logarithmischen Diagramm ergibt sich eine Steigung von ca. 1,6. Bei 90 V macht die Stromdichte einen abrupten Sprung und geht ab 110 V

---

<sup>1</sup> Ebenfalls denkbar wäre, dass eine Elektrode  $e^-$  und  $h^+$  injiziert, und die andere nur eine der beiden Ladungsträgersorten; die 2 unterschiedlichen I/U-Kennlinien wären dann einmal normales SCLC und einmal Doppelinjektion. Die in Abbildung 4.4 als Elektronenleitung interpretierte Kurve folgt den Formeln für SCLC aber so gut, dass in diesem Fall eine Doppelinjektion sehr unwahrscheinlich ist, und bei der Lochleitungskurve würde auch dieses alternative Modell zu keinen anderen Schlussfolgerungen führen.

<sup>2</sup> Gemessen über nicht benutzte Kontakte des Chip-Carriers. Die in Abbildung 4.4 gezeigten Kurven weisen unterschiedliche Kriechströme auf da für Ströme unter 10 pA im Prinzip zu schnell gemessen wurde. Da dieser Bereich aber für die Interpretation der Messungen irrelevant ist wurde darauf verzichtet, die korrekte aber sehr zeitaufwendige Messgeschwindigkeit zu verwenden.



in einen sehr gut linearen Bereich der Steigung 2,02 über<sup>1</sup>. Damit verhält sich SCLC bei Elektronenleitung in Perylen-Einkristallen ziemlich genau so wie für eine diskrete Trapverteilung erwartet (vergleiche Abbildung 4.1), vor allem die Steigung von 2 im Geltungsbereich von Child's Law ist außergewöhnlich gut getroffen.  $U_{TFL}$  ist nicht perfekt scharf, was auf eine gewisse Streuung der Trapenergien hinweist, der Wendepunkt der I/U-Kennlinie liegt bei ca.  $U_{TFL} = 97$  V. Damit ergibt sich eine Trapdichte für Elektronen von  $1,8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , was gerade mal einem Trap alle  $1,8 \cdot 10^9$  Perylen-Moleküle (oder  $5,5 \cdot 10^{-4}$  ppm) entspricht und die extreme Reinheit und Qualität der verwendeten Bridgman-Kristalle unterstreicht. Die im Bereich nach  $U_{TFL}$  gemessene Stromdichte würde bei der verwendeten Probengeometrie einer Elektronenbeweglichkeit von gerade mal  $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  entsprechen, ein Wert der bei der äußerst geringen Trapdichte unerwartet klein ausfällt. Jedoch muss dabei bedacht werden, dass mit der kompletten Elektrodenfläche von  $0,5 \cdot 1,0 \text{ mm}^2$  gerechnet wurde. Es ist demnach anzunehmen, dass nicht die gesamte Au-Fläche Elektronen injiziert, sondern im Gegenteil nur ein kleiner Teil, Au ist also nur ein mäßiger Elektroneninjektor in Perylen.

Wird in derselben Probe die gleiche SCLC-Messung mit vertauschter Polung durchgeführt, so ergibt sich die in Abbildung 4.4 rote Kurve. Hier wurde also eine positive Spannung an die Au-Elektrode angelegt, welche daraufhin Löcher ins Perylen injiziert. Die komplett andere Form dieser Kurve für Lochleitung zeigt, dass die Lochtraps in den von uns verwendeten Perylen-Kristallen energetisch anders verteilt sind als die Elektronentraps. Leider ist die gemessene Kennlinie nicht ohne weiteres eindeutig interpretierbar. Wie in Abbildung 4.4 gezeigt erreicht der SCLC-Strom bei Lochleitung bei ca. 129 V Werte die über dem Kriechstrom liegen und steigt von da an mit einer im doppelt-logarithmischen Diagramm konstanten Steigung weiter an. Ein solches Verhalten ist bei SCLC-Messungen für Trapdichten bekannt, die ausgehende von der Valenzbandkante exponentiell abnehmen [Si80], wie es z.B. in aufgedampften organischen Schichten vorkommen kann. Allerdings können solche Kurven auch in Proben gemessen werden, deren Traps scharf gaußförmig um 2 unterschiedliche diskrete Energien verteilt sind [Si80]. Zur Unterscheidung

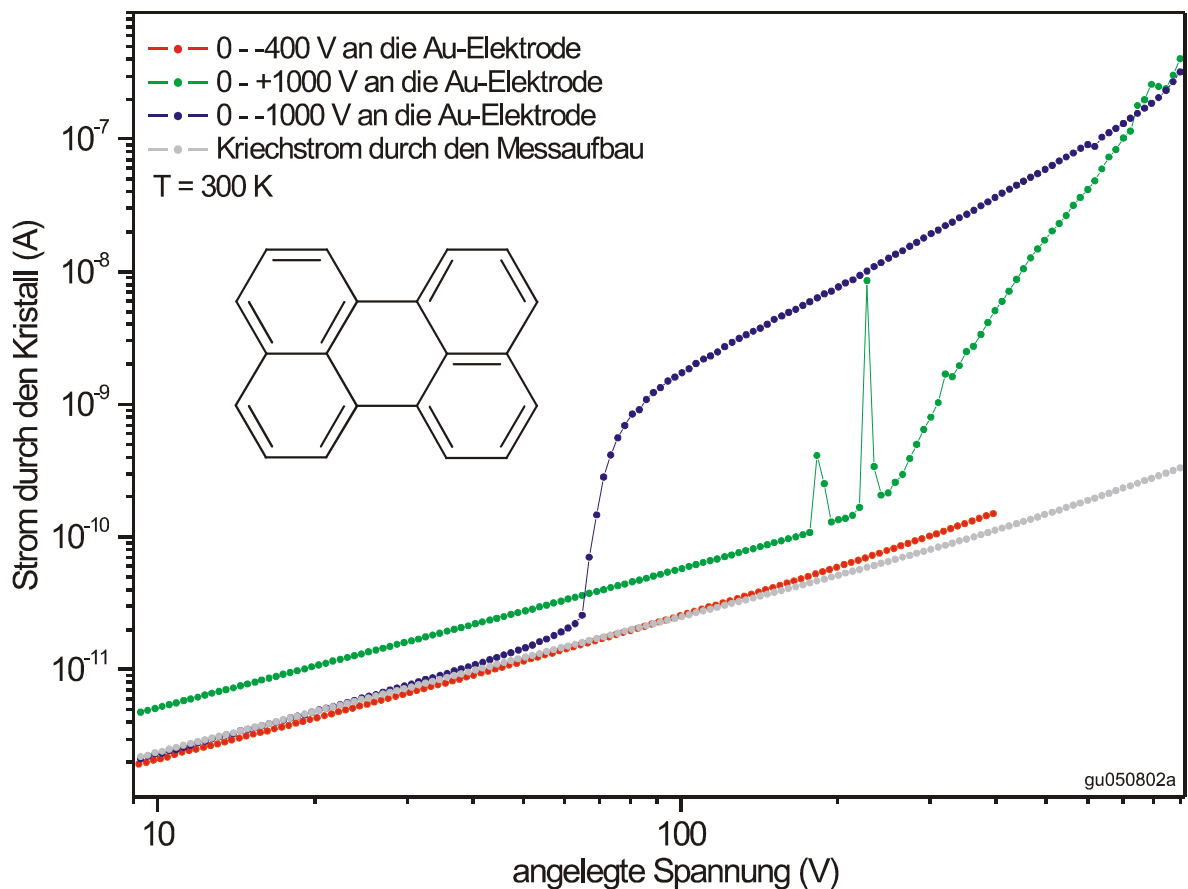
<sup>1</sup> In den SCLC-Messungen an Tetracen (siehe Abbildung 4.3) war diese Steigung von 2 dadurch verdeckt, dass  $\mu$  bei hohen Feldern nicht mehr konstant ist. Dieser Effekt tritt zwar auch in Perylen auf, allerdings sind die hier gezeigten Perylen-Kristalle wesentlich dicker als die Tetracen-Proben, wodurch bei einer Spannung von 1000 V nur Felder von (bei dieser Probe)  $1,3 \cdot 10^7 \text{ V/m}$  auftreten, ein Wert bei dem  $\mu$  bei Raumtemperatur noch ausreichend konstant ist. Die in Abbildung 4.4 sichtbare kleine Abweichung von der Steigung 2 für höchste Spannungen könnte jedoch auf diesen Effekt zurückgehen.

dieser beiden Modelle wäre entweder ein Erreichen des Bereichs der Steigung 2 bei hohen Spannungen nötig, oder aber SCLC-Messungen auf Kristallen unterschiedlicher Dicke. Letzteres ist wegen der kaum kontrollierbaren Kristalldicken in unseren Proben leider nicht möglich (s.u.), und bei höheren Spannungen als 1100 V werden Perylen-Kristalle zu schnell zerstört, also kann die genaue energetische Verteilung der Lochtraps nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Die Trapkonzentration für Löcher ist bis zu einer Größenordnung höher als die für Elektronen (je nach Modell liegt  $U_{\text{TFL}}$  zwischen 130 und 990 V), was immer noch einen sehr sauberen Kristall bedeutet. Da in Abbildung 4.4 die beiden Kurven für hohe Spannungen beinahe den gleichen Wert annehmen, hat die aus den SCLC-Messungen bestimmte untere Grenze der Lochbeweglichkeit denselben Wert wie die der Elektronenbeweglichkeit.

Folgt eine SCLC-Messung so exakt den theoretischen Vorhersagen für eine diskrete Trapverteilung wie in Abbildung 4.4 für Elektronenleitung gezeigt, so kann aus dem Verhältnis der Stromdichte vor und nach  $U_{\text{TFL}}$  die Falltiefe berechnet werden [Po99]. Für den in Abbildung 4.4 gezeigten Perylen-Kristall ergibt sich ein Wert von 0,63 eV. Allerdings muss eine solche Auswertung eigentlich an (im Fall unserer Proben leider nicht möglichen) temperaturabhängigen SCLC-Messungen durchgeführt werden, der aus nur einer Temperatur errechnete Wert von 0,63 eV kann daher nur als grobe Abschätzung gesehen werden.

Neben Leitsilber und Gold haben wir auch andere Metalle für SCLC-Elektroden auf Perylen untersucht. Eine belastbare Aussage wie gut die jeweilige Ladungsträgerinjektion ist kann anhand SCLC zwar nicht getroffen werden, aber im Vergleich zwischen sonst identischen Proben kann zumindest erkannt werden, welches Metall besser oder schlechter geeignet ist. So gut wie keine Ladungsträgerinjektion konnten wir bei Kontakten aus Al oder kolloidalem Graphit feststellen, während mit Elektroden aus aufgedampftem Ag, Au und Pd SCLC beobachtet wurde. Ag hat sich dabei als beste weil zuverlässigste Wahl herausgestellt.

Doch selbst mit den besseren Ag- oder Au-Elektroden ist noch lange keine wirklich gute Ladungsträgerinjektion in Perylen erreicht, was in Abbildung 4.5 sichtbar wird. Hier sind weitere Messungen an derselben Probe wie in Abbildung 4.4 gezeigt, wobei die Reihenfolge der Messungen betont wird (zwischen den einzelnen Messungen wurde immer 30 Minuten bei geerdeten



**Abbildung 4.5:** SCLC-Messung am selben Perylen-Kristall wie Abbildung 4.4: Die erste Messung war die rote Kurve, dann folgte die grüne und schließlich die blaue Kurve. Die Messung in Abbildung 4.4 für Lochleitung erfolgte gleich nach der hier grünen, die für Elektronenleitung gleich nach der hier blauen Kurve. Einzelheiten siehe Text.

Kontakten pausiert). Erste Messungen an dieser Probe bestanden in Spannungsrampen von 0 bis  $\pm 400$  V, jeweils angelegt an die Au-Elektrode bei geerdeter Leitsilberelektrode. Bei diesen Messungen wurde, wie in Abbildung 4.5 anhand der roten Kurve gezeigt, nur geringfügig mehr Strom als der Kriechstrom beobachtet, unabhängig vom Spannungsvorzeichen. Erst als bis zu + 1000 V angelegt wurden konnten höhere Ströme beobachtet werden (die grüne Kurve in Abbildung 4.5), und erst nach 3 Sweeps bis + 1000 V waren die Kurven ausreichend stabil für die schöne in Abbildung 4.4 dargestellte Messung. Nach diesen Spannungsrampen bis + 1000 V wurden negative Spannungen angelegt und noch wesentlich größere Ströme beobachtet. So fällt in Abbildung 4.5 vor allem auf, dass im Bereich zwischen 130 V und 400 V der

Strom bei der blauen Kurve mehr als 2 Größenordnungen über dem der roten Kurve liegt, obwohl in beiden Fällen dieselben Spannungen angelegt wurden.

Offensichtlich waren die Kontakte beim Messen der roten Kurve noch so schlecht, dass das eigentlich bereits erreichte trap-filled-limit nicht gesehen werden konnte. Erst durch Anlegen einer deutlich größeren Spannung konnte die Injektionsbarriere<sup>1</sup> an den Au-Kontakten überwunden und (da positive Spannungen anlagen) erste Löcher injiziert werden. Dadurch scheint sich die Injektionsbarriere verringert zu haben, denn die Kontakte wurden von Messung zu Messung besser bis sie schließlich einen stabilen Zustand relativ guter Ladungsträgerinjektion erreicht hatten. Diese Form der Unzuverlässigkeit bzw. schlechten Reproduzierbarkeit der Kontakte auf Perylen konnte erst durch die in Kapitel 5.2.3 geschilderten Maßnahmen verbessert werden, ließ sich jedoch nicht komplett beseitigen.

Neben ihrer großen Reinheit besitzen Bridgman-Kristalle auch einen Nachteil: Sie sind sehr groß (in der Regel ein Zylinder mit ca. 10 mm Durchmesser und 20 – 40 mm Länge) und haben keine Wachstumsflächen. Die für SCLC notwendigen planparallelen Proben müssen daher vom großen Kristall von Hand abgespaltet werden. Da Perylen-Kristalle sehr spröde sind ist dies nicht weiter schwierig, schon geringer Druck mit einer Rasierklinge bewirkt einen Bruch in Spaltrichtung, und mit ein wenig Übung erhält man so kleinere Perylen-Kristalle mit sehr gut planparallelen, großen und ausreichend glatten Flächen. Allerdings ist die Kristalldicke eher zufällig, und Werte von weniger als ca. 80  $\mu\text{m}$  zu erreichen ist kaum möglich. So dünne Kristallplättchen verlangen auch viele Versuche und stellen daher eine enorme Materialverschwendung dar, die durchschnittlichen Probendicken beim Spalten eines Bridgman-Kristalls liegen bei ca. 150 – 250  $\mu\text{m}$ . Eine systematische Variation der Probendicke konnte daher auch bei SCLC an Perylen nicht durchgeführt werden.

## 4.4 Hysterese in SCLC-Messungen

Die Frage, ob die in Kapitel 4.1 geschilderten Formeln für SCLC-Messungen auch wirklich angewendet werden dürfen, ob also die für die Formeln grundlegenden Bedingungen (u.a. ausreichend ohmsche Kontakte) erfüllt sind, ist oft nicht einfach zu beantworten. Eine relativ sichere Methode dies zu über-

---

<sup>1</sup> Zur genaueren Beschreibung von Injektionsbarrieren in organische Festkörper siehe Kapitel 5.2.2 und die darin genannten Quellen.

prüfen besteht darin, die Abhängigkeit der SCLC-Stromdichte  $j$  von sowohl der angelegten Spannung  $U$  (allgemein:  $j \sim U^{m+1}$ ,  $m$ : eine ganze Zahl) als auch von der Probendicke  $L$  ( $j \sim L^{-2m-1}$ ) zu ermitteln [Si80]. Wenn diese beiden Abhängigkeiten in der richtigen Relation zueinander stehen dann sind die SCLC-Formeln so gut erfüllt, dass auch die daraus gezogenen Schlussfolgerungen als verlässlich betrachtet werden können.

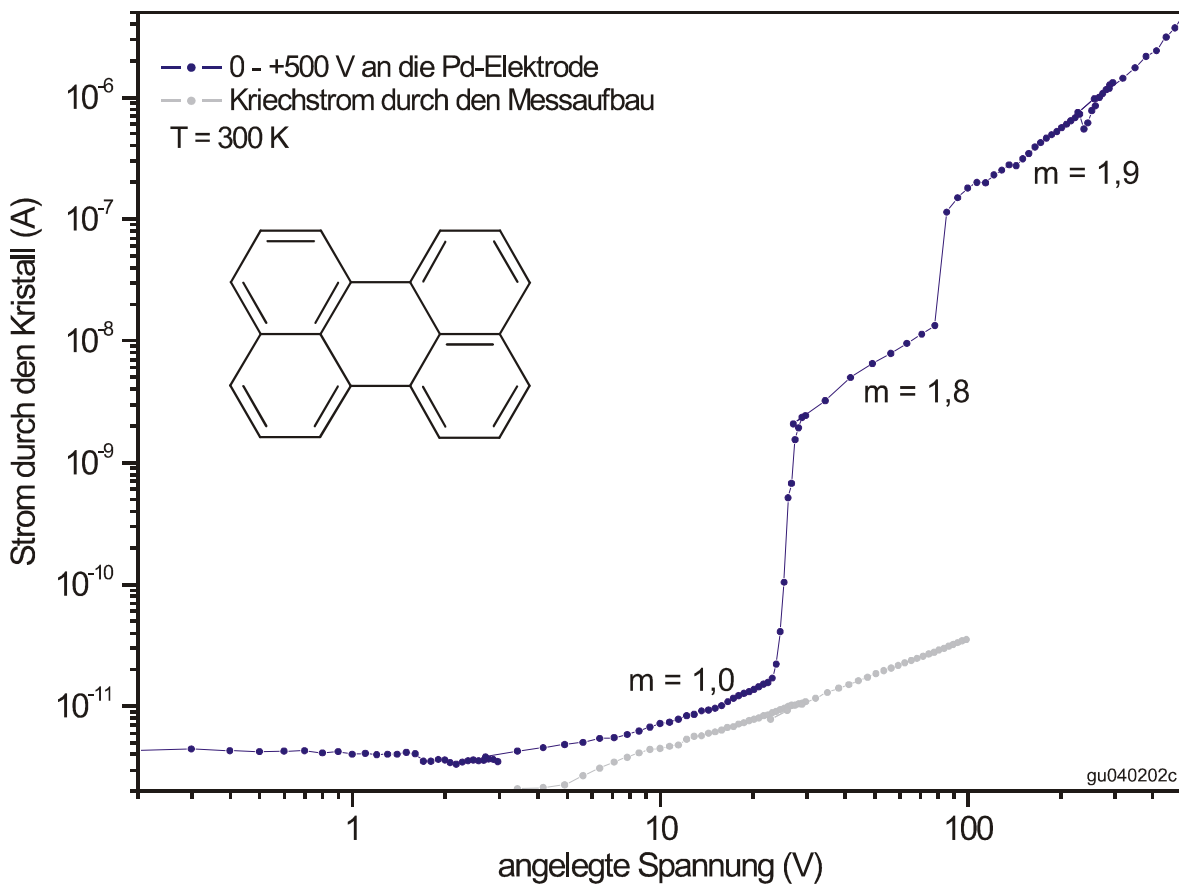
Bei organischen Einkristallen ist jedoch eine Variation der Probendicke über die notwendigen 2 – 3 Größenordnungen kaum durchführbar. Denn es lassen sich z.B. auf der einen Seite keine Bridgman-Kristalle abspalten die wesentlich dünner als 80  $\mu\text{m}$  sind, und auf der anderen Seite wäre  $U_{\text{TFL}}$  bei Kristallen mit mehreren mm Dicke nicht mehr erreichbar. Daher fällt diese Möglichkeit der Absicherung weg, und andere Kriterien müssen erfüllt sein, um wenigstens mit ausreichender Sicherheit die SCLC-Formeln nutzen zu können. Bei diskreter oder gaußförmiger Trapverteilung muss z.B. mindestens das Erreichen von  $U_{\text{TFL}}$  und die korrekte Steigung von 2 im Bereich danach gefordert werden, sonst sind die möglichen Schlussfolgerungen zu unsicher. Andere Fälle (z.B. die in dünnen Schichten weit verbreitete exponentielle Trapverteilung) lassen sich ohne eine Dickenabhängigkeit kaum eindeutig interpretieren.

Zumindest für die in organischen Einkristallen am häufigsten anzutreffende, gaußförmige bis diskrete Trapverteilung kann das Erreichen des trap-filled-limits demnach recht gut erkannt werden. Denn SCLC-Messungen haben in diesem Fall eine deutlich Signatur im doppelt-logarithmischen Diagramm: Ein sehr steiler Anstieg der Stromdichte gefolgt von einem ausgedehntem Bereich der Steigung 2. Wird bei einer Messung dieses Verhalten beobachtet so kann im Prinzip davon ausgegangen werden, dass in der Tat raumladungsbeschränkte Ströme gemessen und  $U_{\text{TFL}}$  erreicht wurde.

Ein gravierendes Problem tritt jedoch auf, sobald die verwendeten Kontakte nennenswerte Injektionsbarrieren<sup>1</sup> aufweisen, es sich also um nicht- oder nur quasi-ohmsche Kontakte handelt (was bei organischen Einkristallen mehr die Regel denn die Ausnahme ist). Denn solche Kontakte zeigen häufig ein Verhalten wie schon in Abbildung 4.5 gezeigt: Die Injektionsbarriere variiert zwischen oder sogar während den Messungen. Bei der Probe von Abbildung 4.5 ist die Injektionsbarriere nur langsam kleiner geworden bis sie sich nach 2 – 3 Messungen stabilisiert hat, was in den Messkurven noch ganz gut erkannt werden kann. Völlig anders haben sich z.B. die Kontakte auf dem Perylen-Kristall

<sup>1</sup> Zum Begriff der Injektionsbarrieren und allgemein zu Kontakten auf organischen Halbleitern siehe Kapitel 5.2.2.

von Abbildung 4.6 verhalten: Die SCLC-Messung zeigt 2 deutlich ausgeprägte Sprünge bei 25 V und 84 V, und nach jedem Sprung ergibt sich eine Steigung von etwa 2 im doppelt-logarithmischen Diagramm. Dieses Verhalten kann durch mindestens 2 Modelle erklärt werden. So könnte dieser Perylen-Kristall Ladungsträgertraps aufweisen, die jeweils sehr scharf um 2 diskrete Trapenergien verteilt sind. Das wäre die direkte Schlussfolgerung aus der gemessenen I/U-Kennlinie, kann in diesem speziellen Fall aber ausgeschlossen werden, da in vielen anderen vom selben Bridgman-Kristall abgespaltenen Proben keine solche Trapverteilung beobachtet werden konnte. Oder aber die Injektion aus der verwendeten Pd-Elektrode ist durch eine Injektionsbarriere behindert, die im Bereich von 23 bis 28 V plötzlich geringer wurde. Das würde bedeuten, dass vor dem Sprung bei 25 V eben nur ein kleiner Strom durch die Injektions-



**Abbildung 4.6:** SCLC-Messung an einem 150  $\mu\text{m}$  dicken Perylen-Einkristall, die obere Elektrode bestand aus aufgedampftem Pd, die untere aus Leitsilber. Die angegebenen Werte von  $m$  stellen die Steigungen von an die Messkurve angepassten Geraden dar, weitere Einzelheiten siehe Text.

barriere gemessen wird, für Spannungen zwischen 25 und 84 V die für SCLC typische quadratische Abhängigkeit vor  $U_{\text{TFL}}$  und über 84 V Child's Law<sup>1</sup>.

Die Schwierigkeit bei dieser Situation besteht nun darin, sollte eine andere Probe ebenfalls solch stark variierenden Injektionsbarrieren aufweisen, aber gleichzeitig ein  $U_{\text{TFL}}$  das bei der Messung nicht erreicht wird (z.B. wenn bei der Probe von Abbildung 4.6 nur bis 80 V gesweept worden wäre), so würde der Sprung bei (in diesem Beispiel) 25 V fälschlicherweise als  $U_{\text{TFL}}$  gewertet und eine komplett falsche Trapdichte berechnet werden. Um dies zu vermeiden wäre es sehr wertvoll ein weiteres Kriterium zu besitzen um entscheiden zu können, ob  $U_{\text{TFL}}$  wirklich erreicht wurde oder nicht.

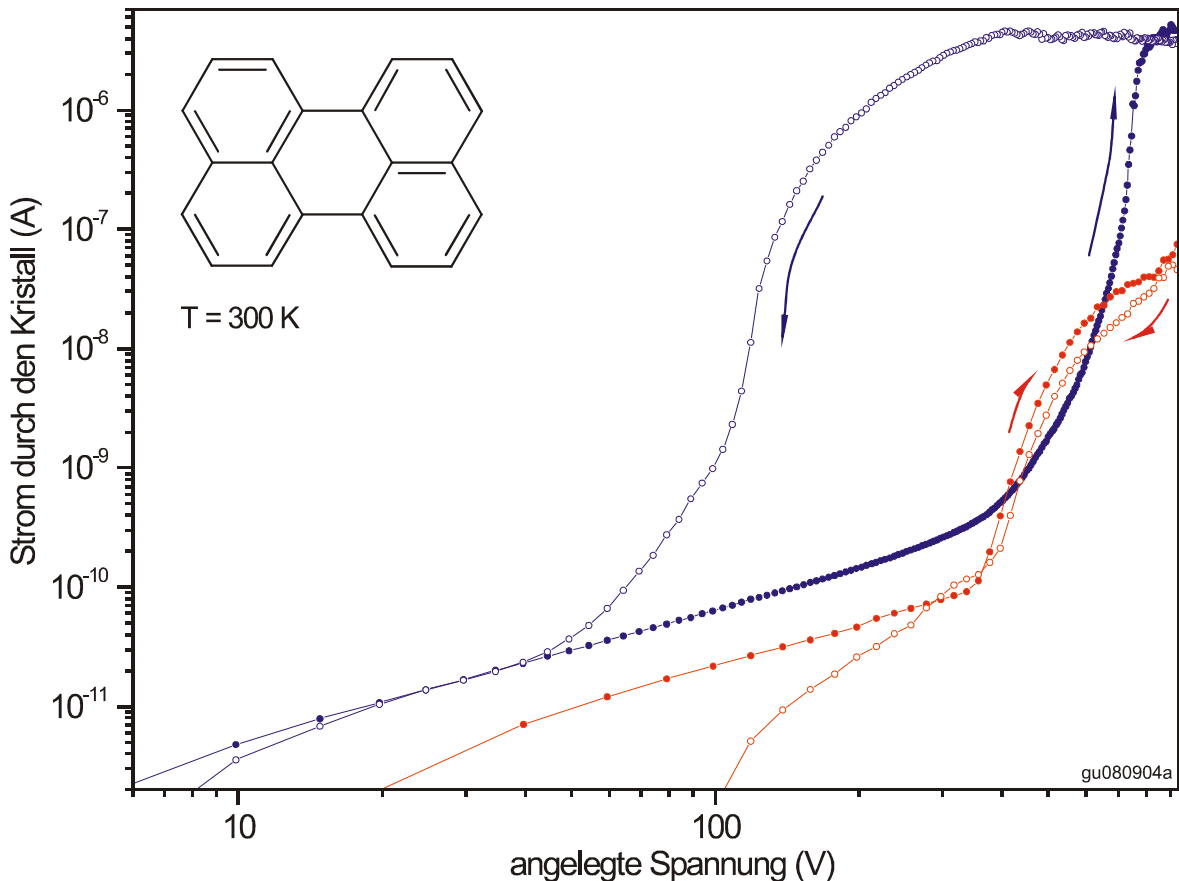
Daher ist es bei SCLC-Messungen überaus hilfreich, sowohl den Up- als auch den Downsweep der angelegten Spannung zu messen, um eine eventuelle Hysterese beobachten zu können. Denn viele Proben haben gezeigt, dass sich zumindest in organischen Kristallen die Hysterese von SCLC-Messungen stark unterscheiden kann, wie in Abbildung 4.7 demonstriert. Der Übergang ist dabei nicht fließend, sondern es treten immer zwei klar und einfach zu unterscheidende Fälle auf: Entweder weist der Downsweep die gleiche bis etwas geringere Stromdichte im Vergleich zum Upsweep auf (wie in Abbildung 4.7 die rote Kurve), es liegt also eine negative Hysterese vor, oder aber man kann eine positive Hysterese beobachten, d.h. im Downsweep treten höhere Stromdichten auf als im Upsweep. Dabei wurde von uns nie eine nur schwache positive Hysterese beobachtet: Wenn  $I_{\text{Downsweep}}$  größer war als  $I_{\text{Upsweep}}$ , dann immer gleich um mehrere Größenordnungen, wie bei der blauen Kurve in Abbildung 4.7 demonstriert.

Wenn man sich die Vorgänge in der Probe bei einer SCLC-Messung vor Augen führt wird klar, was diese beiden unterschiedlichen Verhaltensweisen hervorrufen kann. Im Upsweep werden durch die ansteigende Spannung immer mehr Ladungsträger injiziert. Anfänglich werden die meisten in Traps gebunden, bis ab einer bestimmten Injektionsrate (also einer bestimmten Spannung) diese Traps fast alle besetzt sind. Ab diesem Punkt werden die meisten neu injizierten Ladungsträger als freie  $e^-/h^+$  injiziert, der Widerstand der Probe nimmt deutlich ab und die Stromdichte stark zu. Wird die angelegte Spannung wieder verringert so nimmt dadurch die Injektionsrate ab, Traps werden frei und können im Verhältnis mehr der injizierten Ladungsträger binden, wodurch die

---

<sup>1</sup> Die Variation des Kontaktwiderstands während der Messung kann auch die beobachtete Abweichung von der erwarteten Steigung von 2,0 mit verursachen, da die Skalierung der Spannungsachse dadurch verändert wird.

Stromdichte sinkt. Organische Kristalle weisen jedoch häufig eine große Bandlücke auf, was sehr tiefe Ladungsträgertraps möglich macht. Tiefe Traps (also hohe Trapenergien) bedeuten jedoch, dass eine einmal gefüllte Ladungsträgerfalle nur mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit entleert wird, es kann daher lange dauern bis sich beim Downsweep einer SCLC-Messung zwischen der Ladungsträgerinjektion und der Anzahl der gefüllten Traps ein Gleichgewicht einstellt.



**Abbildung 4.7:** 2 SCLC-Messungen am selben 56  $\mu\text{m}$  dicken Perylen-Kristall mit Ag-Elektroden, jeweils im Upsweep (0 V bis + 1000 V, gefüllte Symbole) und im Downsweep (+ 1000 V bis 0 V, offene Symbole). Alle 4 Kurven wurden mit derselben Geschwindigkeit gemessen. Der deutliche Unterschied der beobachteten Hysterese zeigt, dass bei der blauen Messung  $U_{\text{TFL}}$  in der Tat erreicht wurde, bei der roten Messung jedoch nicht.

Wird nun also an einem organischen Kristall mit tiefen Traps bei einer diskreten Energie wie dem Perylen-Kristall aus Abbildung 4.7 eine SCLC-Messung mit Up- und Downsweep durchgeführt, so haben beim Downsweep die



Traps nicht genügend Zeit sich zu entleeren<sup>1</sup>. Wurde  $U_{\text{TFL}}$  beim Upsweep erreicht, so bleiben daher beim Downsweep alle Traps gefüllt, selbst wenn die angelegte Spannung bereits unter  $U_{\text{TFL}}$  gefallen ist, was zu der beobachteten, riesigen positiven Hysterese führt. Erst wenn nach einer gewissen Zeit die ersten Traps entleert sind gilt im Downsweep Child's Law nicht mehr und die Stromdichte nimmt deutlich ab. Wird hingegen der Upsweep der SCLC-Messung bei einer Spannung beendet, die noch deutlich vor  $U_{\text{TFL}}$  liegt oder bei der auf Grund schlechter Ladungsträgerinjektion noch zu wenig  $e^-/h^+$  in die Probe gelangen konnten um viele Traps zu besetzen, so kann es nicht zu einer positiven Hysterese kommen<sup>2</sup>.

Wird demnach in SCLC-Proben eine große positive Hysterese beobachtet, so ist dies ein klares Indiz dafür, dass die angelegte Spannung ausreichend war um  $U_{\text{TFL}}$  zumindest nahe zu kommen. Wird hingegen keine oder eine negative Hysterese beobachtet, so heißt das entweder, dass keine tiefen Traps vorliegen oder aber, dass die angelegte Spannung zu klein war und ein beobachteter Sprung in der Stromdichte auf andere Effekte wie z.B. eine schnell variierende Injektionsbarriere zurückzuführen ist.

Die große Hilfe die die Beobachtung einer eventuellen Hysterese bei der Interpretation von SCLC-Messungen an organischen Kristallen darstellt soll noch einmal anhand Abbildung 4.7 erläutert werden. Abbildung 4.7 zeigt zwei SCLC-Messungen an einem 56  $\mu\text{m}$  dicken Perylen-Kristall mit Ag- und Leitsilberkontakten, die offenen Symbole stehen für den Down-, die gefüllten für den Upsweep. Die Kontakte auf dieser Probe haben deutliche Injektionsbarrieren gezeigt und waren gleichzeitig ziemlich unstabil. D.h. dass bei einigen Messungen die angelegten Spannungen von bis zu 1000 V ausreichend waren Injektion zu erzwingen, bei anderen Messungen jedoch nicht, ähnlich dem in Abbildung 4.5 gezeigten Beispiel. Die rote Kurve in Abbildung 4.7 würde nun ohne die zusätzliche Informationsquelle des Downsweeps als Erreichen des trap-filled-limits und somit als korrekte SCLC-Messungen interpretiert werden

---

<sup>1</sup> Bei allen hier gezeigten SCLC-Messungen wurde nach einer Spannungsänderung genau 5 Sekunden gewartet bis der dazu gehörende Strom gemessen wurde. Zwischen dem letzten Messpunkt des Upsweeps und dem ersten Messpunkt des Downsweeps lagen (bedingt durch die verwendete Software) ca. 8 Sekunden. Schnellere Messungen sind nicht sinnvoll da der gemessene Strom mehrere Sekunden benötigt um zu sättigen, deutlich langsamere Messungen führen oft zu einer Zerstörung der Probe.

<sup>2</sup> Die öfters beobachtete negative Hysterese (also  $I_{\text{Downsweep}} < I_{\text{Upsweep}}$ ) wird höchstwahrscheinlich durch die bei kleinen Strömen besser sichtbare Kapazität der SCLC-Proben und des Messaufbaus verursacht.

können. Die Tatsache, dass keine Hysterese beobachtet werden kann weckt jedoch klare Zweifel und deutet darauf hin, dass der beobachtete Stromanstieg wohl eher auf eine Variation der Injektionsbarriere zurückgeht. In der Tat zeigt die blaue Kurve, dass nach Anlegen höherer Spannungen und somit Verbesserung der Injektion, deutlich andere SCLC-Messungen mit ganz anderen Stromdichten möglich sind. Und die Beobachtung einer riesigen positiven Hysterese im Fall der blauen Kurve erhärtet wiederum die Annahme, dass hier  $U_{\text{TFL}}$  in der Tat erreicht wurde.

Die Beobachtung der Hysterese bei SCLC-Messungen stellt somit ein Werkzeug dar, dass, wenn auch nicht bei allen Proben anwendbar, zumindest bei dem in organischen Kristallen häufigen Fall tief liegender Traps von großem Wert ist. Denn die korrekte Interpretation der I/U-Kennlinien bei raumladungsbeschränkten Strömen muss sich auf nur wenige und nicht wirklich eindeutige Charakteristiken stützen, so dass jedes zusätzliche Merkmal größere Sicherheit verschaffen kann, vor allem wenn es so klar und eindeutig erkennbar ist wie im Fall der positiven Hysterese.

Zusammenfassung: Um mehr über die Ladungsträgertraps in den verwendeten Einkristallen zu erfahren wurden SCLC-Messungen durchgeführt. Die besten Tetracen-Einkristalle wiesen ca.  $5 \cdot 10^{14}$  Lochfallen pro  $\text{cm}^3$  mit gaußförmiger Energieverteilung auf, was gerade mal einer Falle auf  $3,7 \cdot 10^6$  Tetracen-Molekülen entspricht. Die Perylen-Kristalle waren sogar noch sauberer: es wurden nur  $1,8 \cdot 10^{12}$  Elektronenfallen pro  $\text{cm}^3$ , relativ scharf bei einer diskreten Energie liegend, nachgewiesen, und immer noch maximal  $2 \cdot 10^{13}$  Lochfallen pro  $\text{cm}^3$ . Dies entspricht einer Elektronenfalle alle  $2 \cdot 10^9$  Perylen-Moleküle, eine für organische Halbleiter sehr hohe Reinheit. Die SCLC-Messungen wiesen vor allem bei Perylen auf schlechte Ladungsträgerinjektion hin. Die Beobachtung einer eventuellen Hysterese hat sich dabei als sehr wertvolles Hilfsmittel für die Interpretation von SCLC-Messungen herausgestellt.

## 5 Organische Feldeffekttransistoren

Durch die Messung raumladungsbeschränkter Ströme kann zwar die Trapkonzentration in organischen Halbleitern bestimmt werden, aber zur allgemeinen Untersuchung des Ladungsträgertransports ist SCLC ungeeignet. So können damit z.B. keine genauen Werte für die Elektronen- oder Loch-Beweglichkeit ermittelt werden, was mit Hilfe eines Feldeffekttransistors (FET's) kein großes Problem darstellt. Und auch die in organischen Kristallen so wichtige Ladungsträgerinjektion ist bei einem FET sehr viel besser experimentell zugänglich.

### 5.1 Feldeffekttransistoren

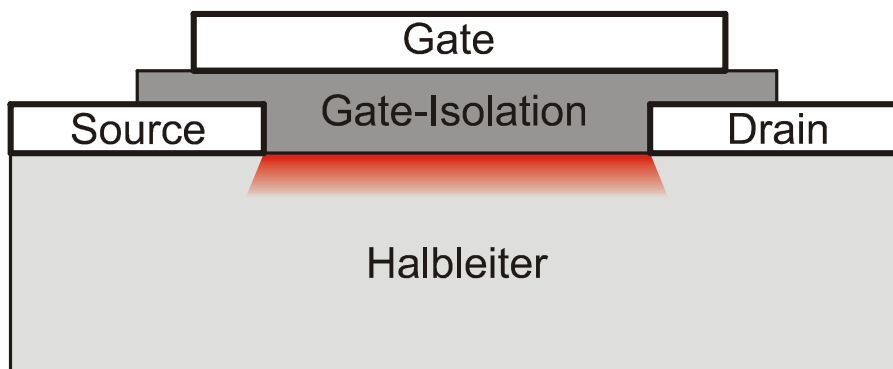
Ein Halbleiter definiert sich dadurch dass zwischen Valenz- und Leitungsband ein Bereich ohne erlaubte Zustände existiert, die sog. Bandlücke. In einem undotierten Halbleiter<sup>1</sup> liegt die Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke, ohne thermische Anregung gibt es daher weder Elektronen im Leitungs- noch Löcher im Valenzband, der Halbleiter ist isolierend. Organische Halbleiter haben in der Regel sehr große Bandlücken (siehe Kapitel 2.1) und leiten daher auch noch bei Raumtemperatur den elektrischen Strom nicht. Um nun zur Untersuchung des Transports freie Ladungsträger zu erzeugen kann man einen Halbleiter entweder dotieren, oder es können in einem Feldeffekttransistor freie Elektronen oder Löcher injiziert und deren Konzentrationen variiert werden.

Es gibt diverse Möglichkeiten einen Feldeffekttransistor (FET) aufzubauen, die alle ihre technologischen Vor- und Nachteile haben [Si94, Ho98]. Die einfachste Geometrie eines sog. MOSFET's (metal-oxide-semiconductor-FET) besteht darin, auf den Halbleiter zwei elektrische Kontakte aufzubringen, den Source- (S) und den Drain-Kontakt (D). Ohne Dotierung sind diese gegenein-

---

<sup>1</sup> Durch die einfache Möglichkeit der Dotierung sieht ein typischer FET in Silizium anders aus als hier beschrieben: Die Kontaktbereiche sind z.B. n-, der restliche Halbleiter ist p-dotiert. Ohne Gate-Spannung ist S-D durch p/n-Übergänge blockiert, erst das Anlegen einer G-Spannung führt zur Bildung eines n-leitenden Kanals zwischen den Kontakten. Da die für diese Art FET notwendige lokale Dotierung bei organischen Halbleitern jedoch nicht zu realisieren ist soll hier die Funktionsweise eines FET's bei undotierten Halbleitern erläutert werden.

ander isoliert, um also einen Source-Drain-Strom ( $I_{SD}$ ) zu ermöglichen muss über der Lücke zwischen den beiden Kontakten eine Gate-Elektrode (G) präpariert werden. Diese ist durch die Gate-Isolation vom Halbleiter getrennt, so dass im Prinzip kein Strom durch das Gate fließen kann. Die an G angelegte Spannung hat nur den Effekt, vergleichbar mit einem Plattenkondensator, an der Oberfläche des Halbleiters je nach Polung Elektronen oder Löcher anzusammeln. Bei geringer Gate-Spannung, also geringer Ladungsträgerkonzentration unter dem Gate, werden diese Elektronen bzw. Löcher in vorhandenen Traps gebunden und die Probe bleibt isolierend. Erst wenn die Ladungsträgerkonzentration hoch genug ist, d.h. wenn die Gate-Spannung die sog. Schwellspannung erreicht, sind (fast) alle Traps gefüllt und es treten freie Elektronen bzw. Löcher auf, die einen Strom zwischen Source und Drain tragen können.



**Abbildung 5.1:** Vereinfachtes Schema eines organischen Feldeffekttransistors (FET's): Der Strom fließt zwischen Source und Drain sobald genug Spannung am Gate anliegt um unter dem Gate im roten Bereich so viele Ladungsträger anzusammeln, dass alle Traps gefüllt sind. Ohne Gate-Spannung und in den grauen Bereichen ist die Konzentration freier Ladungsträger im Halbleiter so gering, dass kein elektrischer Transport stattfinden kann.

Die übliche Konvention der Benennung von S und D besteht darin, den mit der Erdung verbundenen Kontakt als Source zu bezeichnen [Sz81]. Daher kann durchaus, je nach Polung von Gate- und Drain-Spannung auch Drain als Quelle der Ladungsträger dienen. Außer S und D führen keine weiteren elektrischen Anschlüsse zum Halbleiter, die Ladungsträger, die sich unter dem Gate sammeln sollen, müssen daher aus S oder D injiziert werden. Ist die Ladungsträgerinjektion durch z.B. eine Injektionsbarriere (siehe Kapitel 5.2.2) behindert, so kann dies dazu führen, dass sich trotz angelegter Gate-Spannung keine Zone erhöhter Ladungsträgerkonzentration zwischen S und D bildet. Schlechte Kon-

takte können daher dazu führen, dass entweder eine zu große Schwellspannung oder gar kein Strom durch die Probe beobachtet wird. Wie in Abbildung 5.1 angedeutet, schirmen die metallischen S- und D-Kontakte das Gate-Feld zum Halbleiter hin ab, direkt unter den S/D-Kontakten kommt es daher nicht zur Ansammlung von Elektronen bzw. Löchern. Nur die Ränder der metallischen Elektroden stehen im Kontakt zum durch das Gate-Feld leitfähig gemachten Bereich des Halbleiters, und auch nur diese Ränder können zur anfänglichen Ladungsträgerinjektion beitragen. Diese sehr kleine, eigentliche Kontaktfläche ist ein großer Nachteil im Vergleich zu auf z.B. Silizium üblich n- (oder p-) Kanal-FET's<sup>1</sup>.

Wenn bei einem FET bei konstanter Source-Drain-Spannung  $U_{SD}$  die Gate-Spannung  $U_{SG}$  erhöht wird (ein sog. Gate-Sweep), so kann für kleine Gate-Spannungen noch keine Leitfähigkeit beobachtet werden, da alle injizierten Ladungsträger in Traps an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Gate-Isolator eingefangen werden. Sobald die Gate-Spannung so hoch ist, dass fast alle Traps gefüllt sind, treten freie Ladungsträger auf und der S-D-Strom beginnt anzusteigen und wird immer höher, je mehr Gate-Spannung angelegt wird. Die freien Ladungsträger konzentrieren sich dabei auf einen sehr schmalen Bereich an der Halbleiteroberfläche, so dass auf diese Art und Weise 2-dimensionale Ladungsträgersysteme erzeugt werden können. In einem undotierten Halbleiter sollte theoretisch sowohl Elektronen- als auch Lochleitung möglich sein, man spricht dann von einem ambipolaren FET. Praktisch wird jedoch meistens nur entweder Elektronen- oder Lochleitung beobachtet, sei es weil sich die Trapkonzentrationen für  $e^-$  und  $h^+$  (und damit die Schwellspannungen) stark unterscheiden oder weil die Kontakte nur eine der beiden Ladungsträger injizieren.

Bei organischen Halbleitern ist oft die Schwellspannung ein experimentelles Problem, da (siehe Kapitel 3.3) qualitativ hochwertige Gate-Isolationen nur schwer herstellbar sind und die geringen S-D-Ströme durch Gate-Leckströme bei hohen Gate-Spannungen leicht verdeckt werden können. Außerdem wird die Schwellspannung (bei guten Kontakten) größtenteils durch die Trapkonzentration bestimmt, und diese ist im Vergleich zu Si oder GaAs in organischen Halbleitern doch noch um einiges größer. Die Schwellspannung ist dann

---

<sup>1</sup> Würde man analog zu Si-FETs das Kontaktmetall so aufbringen dass es in den organischen Halbleiter diffundiert um diesen zu dotieren, so wäre die Wahrscheinlichkeit hoch dass die Metallatome nicht nur Elektronen an die organischen Moleküle abgeben sondern mit diesen auch chemisch reagieren. Dadurch würden sehr viele Fehlstellen im Kristallgitter entstehen. Einen organischen Halbleiter zu dotieren ohne dabei seine Kristallstruktur zu zerstören ist nur schwer realisierbar.

erreicht, wenn die durch die Gate-Spannung gegebene Ladungsträgerkonzentration so hoch wird, dass zumindest direkt an der Grenzfläche alle Traps gefüllt sind. In Richtung Kristallinneres nimmt die Konzentration der injizierten und dann getrapten Ladungsträger zumindest bei tiefen Traps schnell exponentiell ab, so dass bei den in Kapitel 4 bestimmten geringen Trapkonzentrationen eigentlich sehr kleine Schwellspannungen folgen würden. Leider greift diese Betrachtung zu kurz, denn sie vernachlässigt, dass direkt an der Grenzfläche Halbleiter-Isolator die Trapkonzentration sehr viel größer sein kann (und mit großer Wahrscheinlichkeit auch ist). Daher kann nur anhand von SCLC-Messungen in organischen Kristallen die Schwellspannung im FET nicht vorhergesagt werden.

Der Verlauf der Kennlinien eines FET's hängt natürlich ebenfalls von den Einzelheiten seines internen Aufbaus ab, z.B. ob der Halbleiter dotiert ist oder nicht. Der einfachste Fall soll hier kurz dargestellt werden, weitere Einzelheiten finden sich z.B. in [Ho98, Pi90]. Dieser einfachste Fall bedeutet: Der Halbleiter ist undotiert, die Dicke der Gate-Isolation  $d$  ist klein gegen die Länge  $L$  des FET-Kanals und die Ladungsträgerbeweglichkeit sei von der Ladungsträgerdichte und dem elektrischen Feld unabhängig (für alle Bezeichnungen siehe Abbildung 5.2). Dann gilt nach dem Ohmschen Gesetz für die Stromdichte  $j_{SD}$  im Kanal:

$$j_{SD} = ne\mu \cdot E_{SD} = ne\mu \cdot \frac{U_{SD}}{L} \quad (5.1)$$

Dabei steht  $n$  im Prinzip für die 3-dimensionale Ladungsträgerdichte (und ist im FET-Kanal nicht konstant<sup>1</sup>). Da der leitfähige Kanal jedoch in  $z$ -Richtung sehr dünn ist kann er in der ganzen Probe als 2-dimensional betrachtet werden,  $n$  entspricht daher der 2-dimensionalen Ladungsträgerdichte des aus Gate und leitfähigem Kanal aufgebauten Kondensators. An diesem liegt eine von  $x$  abhängige Spannung an, die sich aus der Differenz der Gate-Spannung und der entlang des Kanals genähert linear abnehmenden Drain-Spannung ergibt:

$$ne = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \left( U_{SG} - U_{SD} \frac{x}{L} \right) \quad (5.2)$$

---

<sup>1</sup> Nur wenn  $U_{SD}$  viel kleiner ist als  $(U_{SG} - U_{schw})$  kann  $n$  als annähernd im Kanal konstant betrachtet werden.

Mit (5.1) und (5.2) gilt dann für den Strom  $I_{SD}$  zwischen Source und Drain:

$$I_{SD} = j_{SD} \cdot W = \mu \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \cdot \frac{W}{L} \cdot U_{SD} \left( U_{SG} - U_{SD} \frac{x}{L} \right) \quad (5.3)$$

Integriert man auf beiden Seiten über  $x$  so folgt:

$$\int I_{SD} dx = I_{SD} \cdot L = \frac{W}{L} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \cdot U_{SD} \left( U_{SG} L - \frac{L}{2} U_{SD} \right)$$

$$I_{SD} = \frac{W}{L} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \cdot \left[ U_{SG} U_{SD} - \frac{1}{2} U_{SD}^2 \right] \quad (5.4)$$

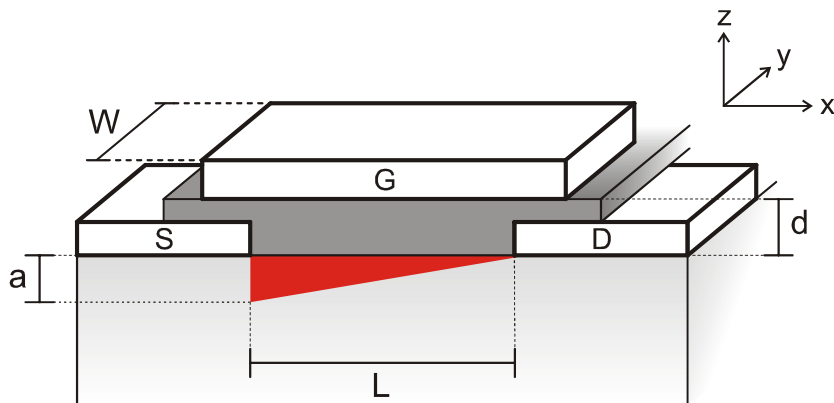
Beachtet man noch, dass sich im FET-Kanal freie Ladungsträger nicht bereits ab 0 V Gate-Spannung, sondern erst ab Spannungen über der Schwellspannung ansammeln, so gilt für den Source-Drain-Strom in einem Feldeffekttransistor [Mü01]:

$$I_{SD} = \pm \frac{W}{L} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \cdot \left[ (U_{SG} - U_{Schw}) U_{SD} - \frac{1}{2} U_{SD}^2 \right] \quad (5.5)$$

mit:  $W, L$ : Geometrie des leitfähigen Bereichs (siehe Abbildung 5.2)  
 $\varepsilon_r$ : Dielektrizitätskonstante der Gate-Isolation  
 $d$ : Dicke der Gate-Isolation  
 $U_{Schw}$ : Schwellspannung<sup>1</sup>  
 $U_{SG}$ : Gate-Spannung  
 $U_{SD}$ : Drain-Spannung

Dabei steht unter Berücksichtigung der technischen Stromrichtung – für Loch- und + für Elektronenleitung.

<sup>1</sup> Die Herleitung dieser Formel erfolgt wie gesagt ohne Betrachtung von Störstellen oder Traps. Die Schwellspannung kommt nur in Form einer effektiven Gate-Spannung in die Formel, die eben um die zum Erhalt freier Ladungsträger mindest nötige Spannung reduziert ist.



**Abbildung 5.2:** Skizze eines FET's mit allen im Text verwendeten Bezeichnungen. Das rote Dreieck soll die Ladungsträgerdichte im Kanal darstellen, der leitfähige Bereich selbst kann in der gesamten Probe als 2-dimensional betrachtet werden, nimmt also in seiner Dicke nicht in Richtung Source zu.

Formel (5.5) gilt sobald die Gate-Spannung größer wird als die Schwellspannung und, für den Fall dass Gate- und Drain-Spannung gleich gepolt sind, solange

$$|U_{SG} - U_{Schw}| \geq |U_{SD}| \quad (5.6)$$

erfüllt ist<sup>1</sup>. Denn die Drain-Spannung liegt ja auch am Kanal des FET's an und variiert dessen elektrisches Potential, so dass direkt an der (geerdeten) Source-Elektrode die Spannung zwischen Kanal und Gate in der Tat  $U_{SG}$  entspricht, diese aber bis zum Drain hin um die Drain-Spannung verringert wird. Daher variiert auch die Ladungsträgerdichte zwischen S und D, wie in Abbildung 5.2 angedeutet.

Wählt man eine Drain-Spannung die genau  $(U_{SG} - U_{Schw})$  entspricht, so liegt direkt am Drain zwischen Gate und Kanal keine ausreichende Gate-Spannung mehr an und die Konzentration freier Ladungsträger an dieser Stelle wird sehr klein, in Abbildung 5.2 durch das nach rechts spitz auslaufende rote Dreieck symbolisiert. Man spricht dabei von einem „Pinch-Off“. Noch höhere Drain-Spannungen verändern diese Situation nur geringfügig: Der Widerstand des Bereichs des Kanals direkt an D, in dem die Ladungsträgerkonzentration verschwindet, ist viel größer als der Widerstand der anderen Kanalbereiche, so

<sup>1</sup> Wird die Drain-Spannung entgegen der Gate-Spannung gepolt, so nimmt das Feld zwischen Kanal und Gate und damit die Ladungsträgerkonzentration von S in Richtung D zu, es kann nicht zu einem Pinch-Off kommen und (5.5) gilt für alle Drain-Spannungen dieser Polung.



dass zusätzliche Drain-Spannungen fast nur direkt an D abfallen. Der Bereich ohne freie Ladungsträger wird daher bei steigendem  $U_{SD}$  nur sehr langsam größer.

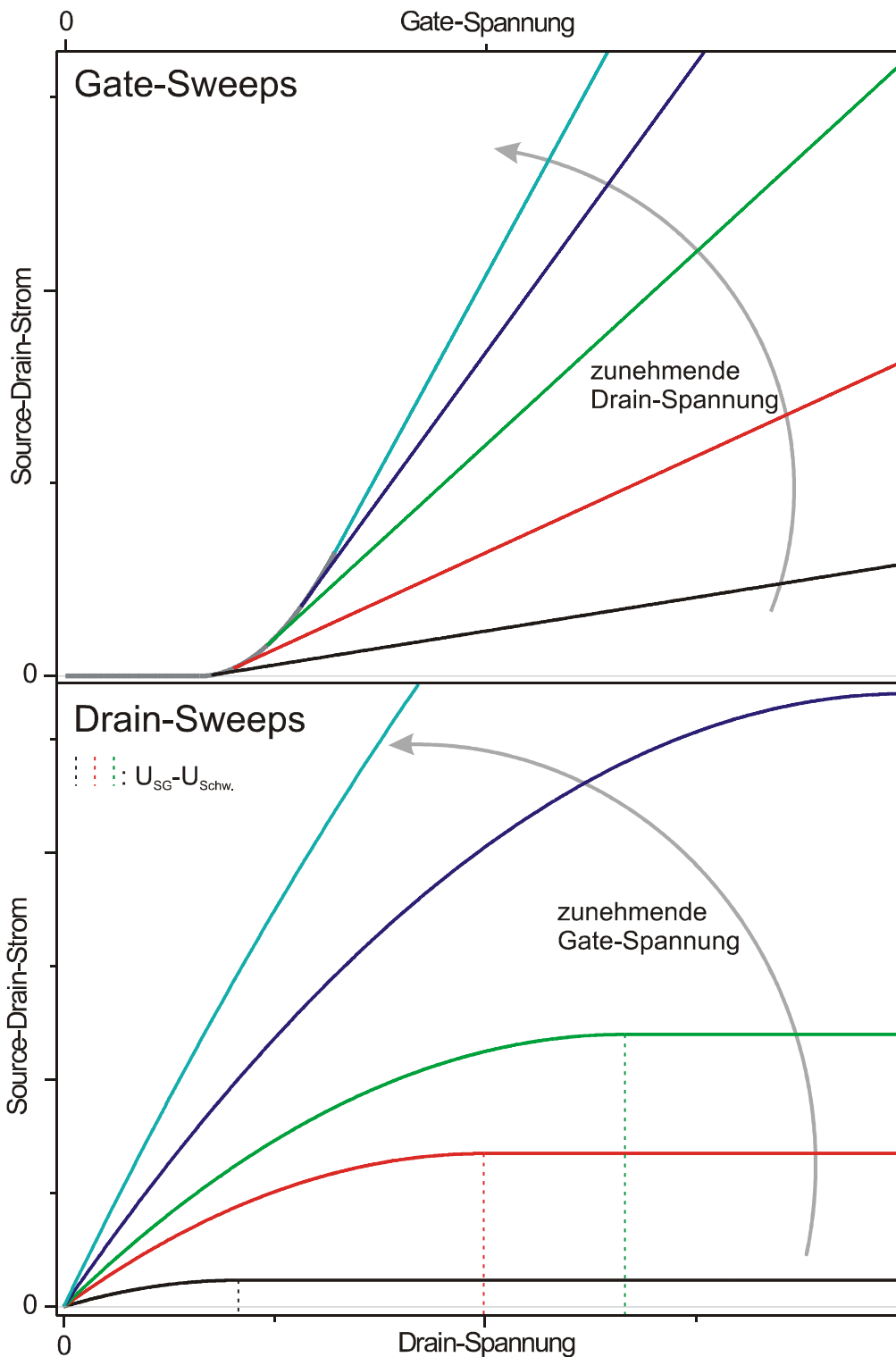
Die Ladungsträger können diese Verarmungszone jedoch durchlaufen, ähnlich wie die Kollektorsperrschicht eines Bipolartransistors [Sz81]. Der Effekt des Pinch-Offs auf die Kennlinie eines FET's besteht darin, dass der Source-Drain-Strom über der durch (5.6) definierten Drain-Spannung nicht mehr ansteigt, sondern konstant bleibt, da das Anwachsen der Verarmungszone durch die höhere angelegte und primär an ihr abfallende Spannung kompensiert wird. Dieser maximale, sog. Sättigungs-Drain-Strom folgt aus (5.5), indem für die Drain-Spannung der durch (5.6) gegebene Wert eingesetzt wird:

$$U_{SD} = U_{SG} - U_{Schw} = U_{SD,satt}$$

$$I_{SD,satt} = \frac{W}{L} \cdot \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \mu \cdot \frac{1}{2} U_{SD,satt}^2 \quad (5.7)$$

Zum besseren Verständnis und für eine leichtere Vergleichbarkeit der in diesem Kapitel präsentierten Messdaten an organischen FET's ist es hilfreich, die Kennlinien dieses vereinfachten Modell-FET's grafisch darzustellen, wie es in Abbildung 5.3 geschehen ist. Der obere Teil der Abbildung zeigt Gate-Sweeps bei konstanten Drain-Spannungen. Dabei gilt (5.5) ab einer Gate-Spannung die größer ist als die Summe aus Drain- und Schwellspannung, dargestellt durch die farbigen Geraden. Im Bereich kleinerer Gate-Spannungen folgt  $I_{SD}$  der Formel (5.7), steigt also ab  $U_{Schw}$  quadratisch an (die graue Kurve). Die untere Hälfte von Abbildung 5.3 zeigt Drain-Sweeps bei festen Gate-Spannungen. Dabei gilt (5.5) bis zur von (5.6) definierten Grenze (in Abbildung 5.3 durch die gestrichelten Linien markiert), an der die durch (5.5) beschriebene Kurve horizontal wird. Für höhere Drain-Spannungen behält  $I_{SD}$  diesen (durch (5.7) gegebenen) Wert bei.

An den in Abbildung 5.3 dargestellten Gate-Sweeps kann erkannt werden, dass das exakte Ablesen der Schwellspannung an FET-Messdaten kaum möglich ist. Denn es müsste der Punkt der I/U-Kennlinie ermittelt werden, bei dem diese von einem quadratischen in einen linearen Verlauf übergeht. Statt dieser korrekten aber unpraktikablen Vorgehensweise wird im Allgemeinen die Schwellspannung eines FET's so ermittelt, dass der lineare Teil des Gate-Sweeps extrapoliert und der Schnittpunkt dieser Extrapolation mit der X-Achse als Schwellspannung  $U_{Schw}$  definiert wird. Dieser Wert entspricht zwar nicht exakt dem in (5.5) verwendeten, kommt ihm aber ausreichend nahe.



**Abbildung 5.3:** Berechnete Kennlinien eines FET's gemäß (5.5) und (5.7), oben Gate-Sweeps für unterschiedliche aber konstante Drain-Spannungen, unten Gate-Sweeps bei konstanten Drain-Spannungen. Einzelheiten siehe Text.

Zur Ermittlung der Ladungsträgerbeweglichkeit aus den I/U-Kennlinien gibt es 2 Möglichkeiten, beide setzen die Messung eines Gate-Sweeps voraus. Wenn man den Sättigungsstrom (5.7), also den nicht-linearen Teil eines Gate-Sweeps, partiell nach der Gate-Spannung ableitet, so erhält man einen Wert der proportional zur Wurzel aus dem Produkt von Source-Drain-Strom und Beweglichkeit ist. Trägt man daher die Wurzel aus  $I_{SD}$  gegen  $U_{SG}$  auf, so ergibt sich in diesem Bereich des Gate-Sweeps eine Gerade aus deren Steigung  $\mu$  folgt. Einfacher ist es jedoch, die Beweglichkeit aus dem linearen Bereich des Gate-Sweeps zu berechnen, der Formel (5.5) folgt. Denn die Steigung im linearen Teil des Gate-Sweeps, also die Ableitung von  $I_{SD}$  nach  $U_{SG}$  beträgt:

$$\frac{\partial I_{SD}}{\partial U_{SG}} = \mp \frac{W}{L} \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \mu \cdot U_{SD} \quad (5.8)$$

Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  folgt demnach bei bekannter Kontaktgeometrie und Isolatorstärke direkt aus der abgelesenen Steigung. Als Fehlerquellen treten natürlich auch hier Ungenauigkeiten in der Kontaktgeometrie und der Schichtdickenmessung der Isolation auf, außerdem kann  $\varepsilon_r$  der Gate-Isolation von den Literaturwerten abweichen und so zu einer verfälschten Beweglichkeit führen.

Natürlich stehen die in Abbildung 5.3 gezeigten Kennlinien nur für einen theoretischen, optimalen FET. Bei realen Proben kann es zu deutlichen Abweichungen von diesen Kurven kommen, sei es durch Kontakteffekte (siehe Kapitel 5.2.2) oder durch Störstellen im Halbleiter. So können z.B. flache Traps an der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche dazu führen, dass bereits ein Source-Drain-Strom fließt, obwohl noch einige sehr flache Traps ungefüllt sind. Erst wenn die Gate-Spannung weiter erhöht wird sind irgendwann alle Traps voll. Dies bewirkt, dass ein Gate-Sweep bei solchen Oberflächentraps in einem größeren Spannungsbereich überlinear ansteigt, was z.B. die Bestimmung der Beweglichkeit erschweren kann. Aber auch der entgegengesetzte Fall kann beobachtet werden, nämlich dass  $I_{SD}$  im Gate-Sweep bei hohen Gate-Spannungen nur noch sublinear anwächst oder gar sättigt. Ein solches Verhalten tritt u.a. dann auf, wenn die Halbleiteroberfläche und damit die Grenzfläche zum Isolator rau ist, was bei hohen Gate-Spannungen zu einer zunehmenden Streuung an dieser Grenzfläche führt.

Abweichungen vom in Abbildung 5.3 gezeigten idealen Verlauf eines Drain-Sweeps können dazu benutzt werden, die Qualität der Kontakte zu beurteilen. Denn nur wirklich ohmsche Kontakte werden einen linearen  $I_{SD}$ -Anstieg

ab 0 V Drain-Spannung zeigen. Liegt stattdessen eine Injektions- oder Schottky-Barriere vor, so entsteht auch für  $U_{SD}$  ein Schwellwert, vor dem kein Strom gemessen werden kann [Di01]. Diese Mindest-Drain-Spannung kann beachtliche Werte annehmen und besonders bei organischen Einkristallen sogar dazu führen, dass gar kein Feldeffekt beobachtet werden kann.

## 5.2 Transport bei Raumtemperatur

Um also einen Source-Drain-Strom in einem FET auf einem organischen Kristall messen zu können, muss dieser folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Die Trapdichte an der Kristalloberfläche muss möglichst klein sein um eine kleine Schwellspannung zu erhalten. Daher muss bei der Probenpräparation diese Oberfläche so gut wie möglich geschützt werden. Außerdem sind natürlich besonders saubere Kristalle nötig.
- Da die Schwellspannung dennoch hohe Werte annehmen kann muss die Gate-Isolation eine hohe Durchbruchfestigkeit aufweisen.
- Schlechte Kontakte und eher kleine Beweglichkeiten lassen einen kleinen Source-Drain-Strom erwarten. Daher muss der Leckstrom durch die Gate-Isolation auch bei hohen angelegten Gate-Spannungen klein bleiben, damit er  $I_{SD}$  nicht verdeckt.
- Source und Drain müssen einen guten Kontakt zum organischen Halbleiter bilden, d.h. der Kontaktwiderstand sollte nicht zu groß werden und vor allem sollten keine Injektionsbarrieren den Übertritt der Ladungsträger behindern
- Vor allem das Temperaturverhalten des Ladungsträgertransports kann viel über die zu Grunde liegenden physikalischen Vorgänge verraten (siehe Kapitel 2.4). Deshalb sind temperaturabhängige Messungen wünschenswert, und dafür sollten die verwendeten Materialien (Halbleiter, Gate-Isolation, ...) keine großen Unterschiede bei der thermischen Expansion aufweisen.

Die Probenpräparation und die notwendigen Schritte, um die empfindliche Kristalloberfläche nicht zu beschädigen wurde bereits in Kapitel 3 geschildert. Bei der in dieser Arbeit meist verwendeten FET-Geometrie (und den üblichen Gate-Leckströmen im kleinen pA-Bereich) ergeben Beweglichkeiten bis unter  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/Vs noch messbare S-D-Ströme, so dass selbst kleinere Probleme bei

der Probenpräparation zumindest noch auswertbare FET-Kurven ergeben sollten<sup>1</sup>.

Eine Herausforderung stellt die 2. und 3. Bedingung, also die Gate-Isolation dar. Die Suche nach einer geeigneten Gate-Isolation wurde ebenfalls bereits erläutert (siehe Kapitel 3.3), und trotz der vielen zur Auswahl stehenden Materialien und Präparationsmethoden sind nur wenige wirklich geeignet. So beschädigt z.B. thermisches Aufdampfen den Halbleiterkristall zu sehr, und auch mit Magnetronspütern von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> konnten keine funktionstüchtigen FETs hergestellt werden, trotz vielfältiger und langwieriger Versuche der Optimierung. Die Verwendung des Polymers PPX als Gate-Isolation hat zwar auch seine Nachteile (mäßige Schichtdickenkontrolle, geringes  $\epsilon_r$ , keine Möglichkeit der Strukturierung), ergibt dafür aber verlässliche und reproduzierbar funktionsfähige Feldeffekttransistoren, da Unebenheiten besser überdeckt werden und die Probenoberfläche bei der Präparation unbeschädigt bleibt.

Auch das Erreichen ohmscher oder wenigstens quasi-ohmscher (siehe Kapitel 5.2.2) Kontakte auf organischen Einkristallen ist alles andere als trivial. Denn eventuelle Kontaktbarrieren werden primär durch die Zustände an der Halbleiteroberfläche erzeugt, ein einfaches Anpassen der Austrittsarbeit des Kontaktmetalls an HOMO bzw. LUMO des Halbleiters ist daher nicht ausreichend [Ro02]. Eine Vorhersage der Kontakteigenschaften ist dadurch ebenfalls unmöglich, und für jeden organischen Halbleiter müssen die geeigneten Kontaktmetalle experimentell ermittelt werden. Erschwerend kommt hinzu, dass viele organische Halbleiter zwar in Form dünner Schichten schon seit längerem untersucht werden, die bei dünnen Schichten gut geeigneten Kontaktmetalle bei Einkristallen aber häufig nicht denselben Erfolg bringen (weil sich u.a. die Zustände an den Oberflächen eines Einkristalls und einer dünnen Schicht deutlich unterscheiden können). Es war daher ein erheblicher experimenteller Aufwand nötig die Kontakte so weit wie hier geschildert zu optimieren, und vor allem bei Perylen ist die Ladungsträgerinjektion immer noch deutlich behindert und eine weitere Optimierung wäre notwendig.

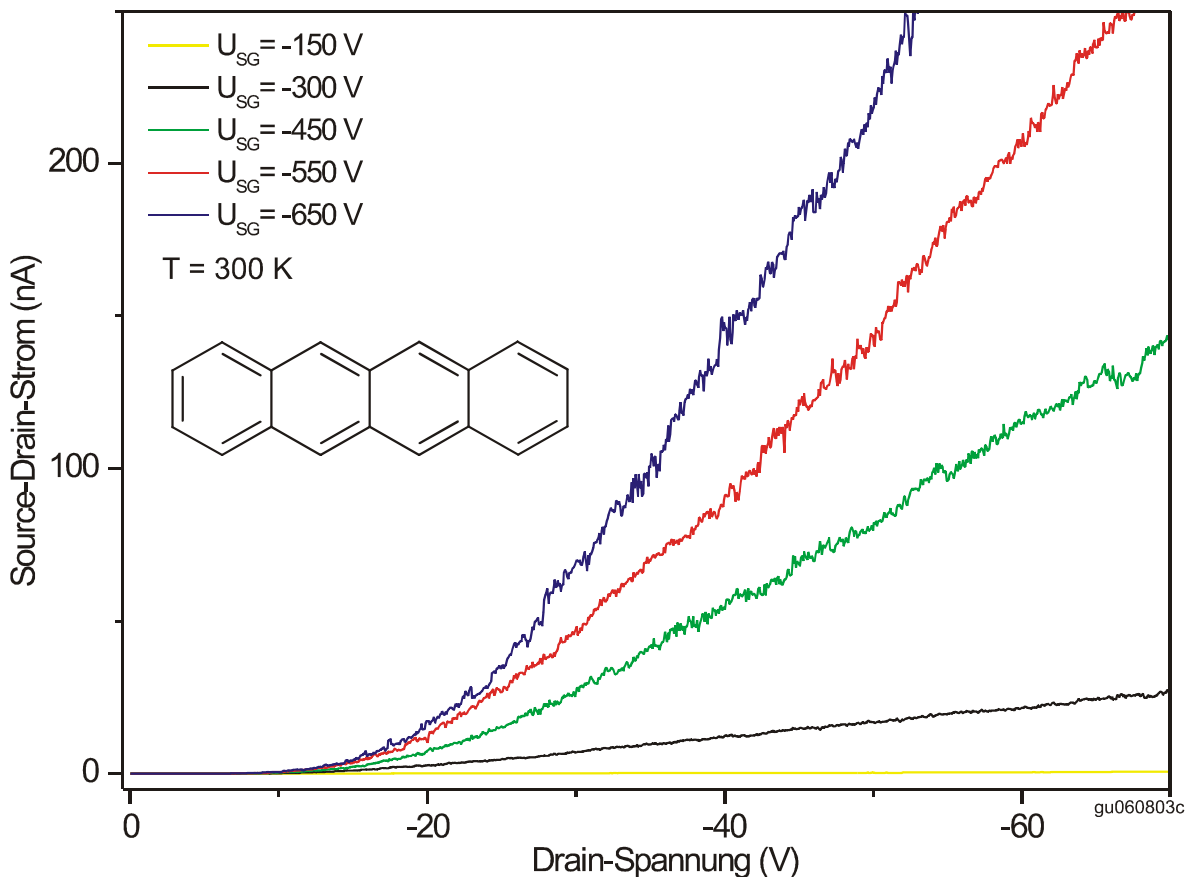
### 5.2.1 Tetracen

Die Untersuchung des Ladungsträgertransports in Tetracen erfolgte an aus der Gasphase gezogenen Einkristallen, größtenteils gewachsen nach der

---

<sup>1</sup> In hochreinen organischen Kristallen wird bei Raumtemperatur eine Beweglichkeit in der Größenordnung 1 cm<sup>2</sup>/Vs erwartet [Wa85].

Lipsett-Methode (siehe Kapitel 2.2). SCLC-Messungen an diesen Kristallen haben sehr geringe Verunreinigungskonzentrationen von bis zu  $5 \cdot 10^{14}$  Traps pro  $\text{cm}^3$ , gaußförmig um eine diskrete Energie verteilt, ergeben, wie in Kapitel 4.2 geschildert. Tetracen-Kristalle lassen sich nicht gut spalten, und die verwendeten Einkristalle wären dafür mit  $2 - 10 \mu\text{m}$  auch viel zu dünn. Die (001)-Wachstumsflächen waren jedoch so glatt, dass auf ihnen ohne weiteres ein Feldeffekttransistor präpariert werden konnte.



**Abbildung 5.4:** Drain-Sweep eines Tetracen-FET's, die Source- und Drain-Kontakte bestanden aus Graphit, die Gate-Isolation aus  $5,5 \mu\text{m}$  PPX (daher die hohen notwendigen Gate-Spannungen). Die Schwellspannung dieser Probe lag bei  $-235 \text{ V}$ , die Lochbeweglichkeit ergab sich zu  $1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der verspätete Einsatz von  $I_{SD}$  im Drain-Sweep ist ein klares Indiz für erhebliche Injektionsbarrieren.

Von den untersuchten Gate-Isolationen ergab nur PPX funktionstüchtige FETs, siehe Kapitel 3.3. Auch für die Source- und Drain-Kontakte wurden unterschiedliche Materialien untersucht: Neben thermisch aufgedampftem Au,

Ag, Pd und AuPd auch Leitsilber und kolloidales Graphit<sup>1</sup>. Die Proben zeigten dabei zwar deutliche aber unreproduzierbare Unterschiede, ein klares Indiz auf einen schlecht kontrollierten aber wichtigen Probenparameter. Außerdem zeigten die Drain-Sweeps ein ungewöhnliches Verhalten, das in Abbildung 5.4 zu sehen ist:  $I_{SD}$  steigt nicht wie erwartet bereits für kleine Drain-Spannungen an, sondern auch in  $U_{SD}$  muss eine Mindestspannung überwunden werden, um einen Strom beobachten zu können. Dieser verspätete Ansatz des Source-Drain-Stroms im Drain-Sweep ist ein deutliches Indiz für erheblich behinderte Ladungsträgerinjektion an den Kontakten [Di01, Mü01].

Unterstützt wird diese Interpretation durch mehrere experimentelle Beobachtungen. So wurden Proben mit unterschiedlichen Kontaktmetallen auf demselben Kristall präpariert, und diese zeigten zwar alle den verspäteten Ansatz im Drain-Sweep, aber die mindestens nötige Drain-Spannung hing davon ab, über welches S-D-Paar gemessen wurde. Außerdem hat sich gezeigt, dass sich mit Leitsilber die besten Kontakte präparieren ließen, also die Kontakte, bei denen die Mindest-Drain-Spannung am geringsten war. Bedenkt man, dass das Lösungsmittel im Leitsilber den Tetracen-Kristall unter dem Kontakt ein wenig auflösen kann und dadurch zu einer besonders großen Kontaktfläche führt, so wird plausibel warum dabei die Kontaktbarrieren kleiner ausfallen sollte.

Als Ursache für diese von Probe zu Probe schwankenden Injektionsbarrieren in Tetracen-Einkristalle hat sich im Laufe der Experimente die Oxidation der Kristalloberfläche herausgestellt. Organische Verbindungen sind dafür bekannt, leicht mit Luftsauerstoff zu reagieren. Sie oxidieren dabei nicht vollständig, sondern meist wird nur eines der äußeren Wasserstoffatome abgetrennt und die dadurch freie Bindung mit einem Sauerstoffatom abgesättigt, was das angrenzende aromatische System unterbricht. Durch diesen Prozess können an der Oberfläche eines Kristalls einzelne Moleküle in ihrem chemischen Aufbau verändert werden, wodurch sie als Ladungsträgertraps wirken, zusätzlich zu ihrer Rolle als Störung des Kristallgitters und damit als Streuzentren. Diese Oxidation läuft in der Regel relativ langsam (im Rahmen mehrerer Stunden) ab und benötigt bei den meisten organischen Halbleitern eine Startenergie geringfügig über Raumtemperatur, die Beleuchtung mit ultraviolettem Licht reicht oft aus. Daher ist es normalerweise ausreichend, die organischen Kristalle unter Sauerstoffausschluss zu lagern und längere Messreihen

---

<sup>1</sup> Tetracen wird beim Aufdampfen von Pd und AuPd jedoch zu heiß, sie sind daher als Kontaktmetalle ungeeignet.

verdunkelt durchzuführen, 10 bis 20 Minuten unter weißem Licht und Raumluft während der Präparation sind eher harmlos.

Tetracen verhält sich jedoch in dieser Beziehung anders, wie erste Experimente von Jens Niemax an der Universität Stuttgart gezeigt haben [Ni05]: Gelöstes Tetracen ist ohne Beleuchtung über Tage stabil, entfärbt sich aber unter UV-Licht (366 nm, 4 W) innerhalb weniger Minuten, indem es primär zu Tetracenchinon oxidiert. Für Tetracen-FETs bedeutet dies, dass die Oberfläche selbst dann bereits deutlich oxidiert, wenn sie während der Präparation nur 1 bis 2 Minuten weißem Licht ausgesetzt wird. Und eben diese teilweise oxidierte Oberfläche führt zu den beobachteten Kontaktproblemen<sup>1</sup>, da sowohl Kontaktierung als auch Transport direkt an der Oberfläche stattfinden müssen und nicht in tiefere Schichten verlagert werden können. Für die Kristallzucht und Probenpräparation bedeutet dies, dass beide Prozesse komplett unter Gelblicht stattfinden müssen, und höchstens wenn die empfindliche Kristalloberfläche durch die PPX-Schicht geschützt ist darf sie für kurze Zeit gleichzeitig Weißlicht und Sauerstoff ausgesetzt werden.

Je nachdem, wie stark die Kristalloberfläche oxidiert ist variiert die mindest notwendige Drain-Spannung, zu große Injektionsbarrieren können sogar die Beobachtung eines Feldeffekts komplett verhindern. Natürlich variiert auch die ermittelte Ladungsträgerbeweglichkeit mit den Kontaktbarrieren, auf der einen Seite weil die Oxidationsprodukte zusätzliche Streuzentren darstellen, und auf der anderen Seite weil die angelegte Drain-Spannung nur zu einem kleinen Teil am FET-Kanal abfällt.

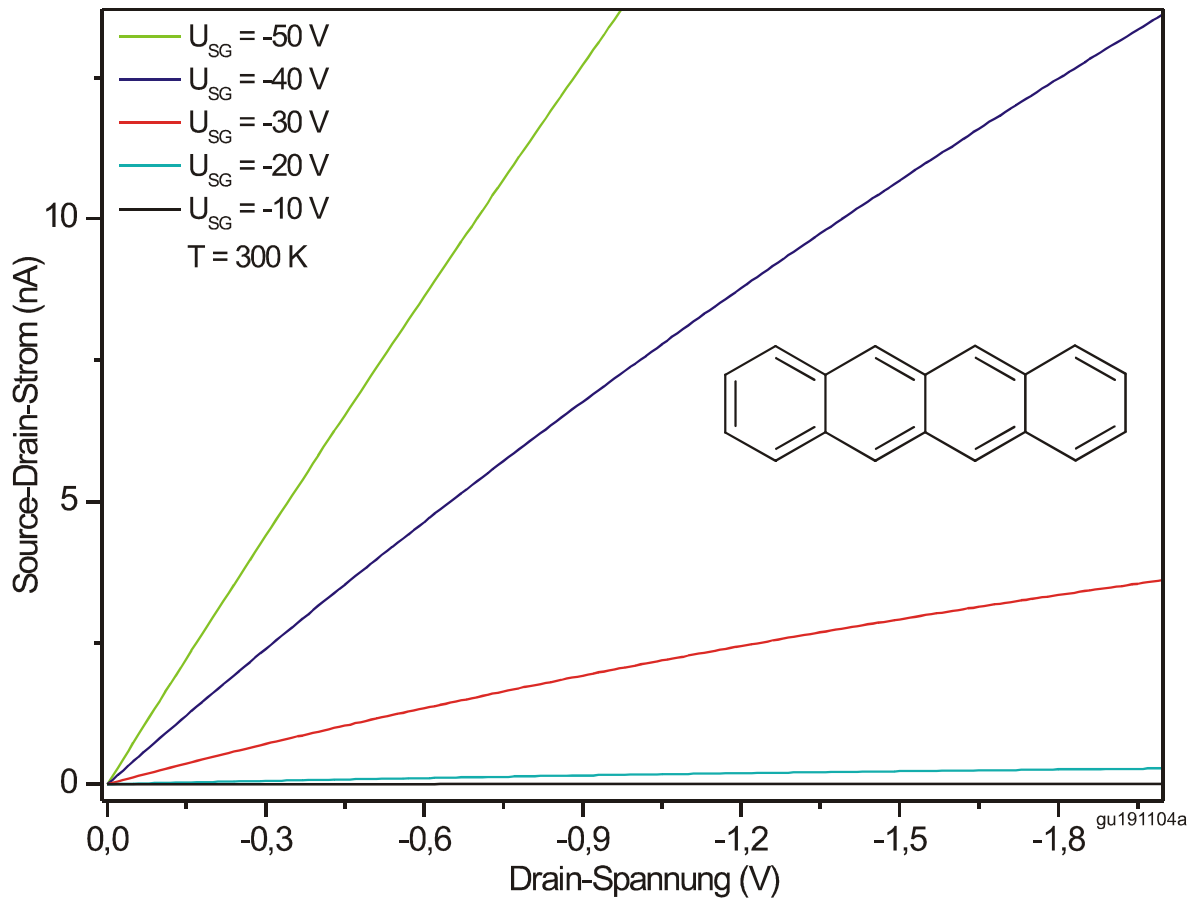
Folgt man den beschriebenen, verschärften Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung der unerwartet schnellen Oxidation des Tetracens, so erhält man wesentlich bessere Tetracen-FETs mit perfekt ohmschen Kontakten, wie in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 dargestellt<sup>2</sup>. In diesen beiden Diagrammen kann kein Zeichen einer Kontaktbarriere mehr erkannt werden: Der Source-Drain-Strom steigt bereits ab kleinsten Drain-Spannungen perfekt linear an, sogar bei Gate-Spannungen die etwas unter der Schwellspannung liegen und dadurch nur Ströme im pA-Bereich zulassen.

---

<sup>1</sup> Daher haben die beobachteten Injektionsbarrieren bei unterschiedlichen Proben so stark geschwankt, da diese Proben bei der Präparation unterschiedlich lange weißem Licht ausgesetzt waren.

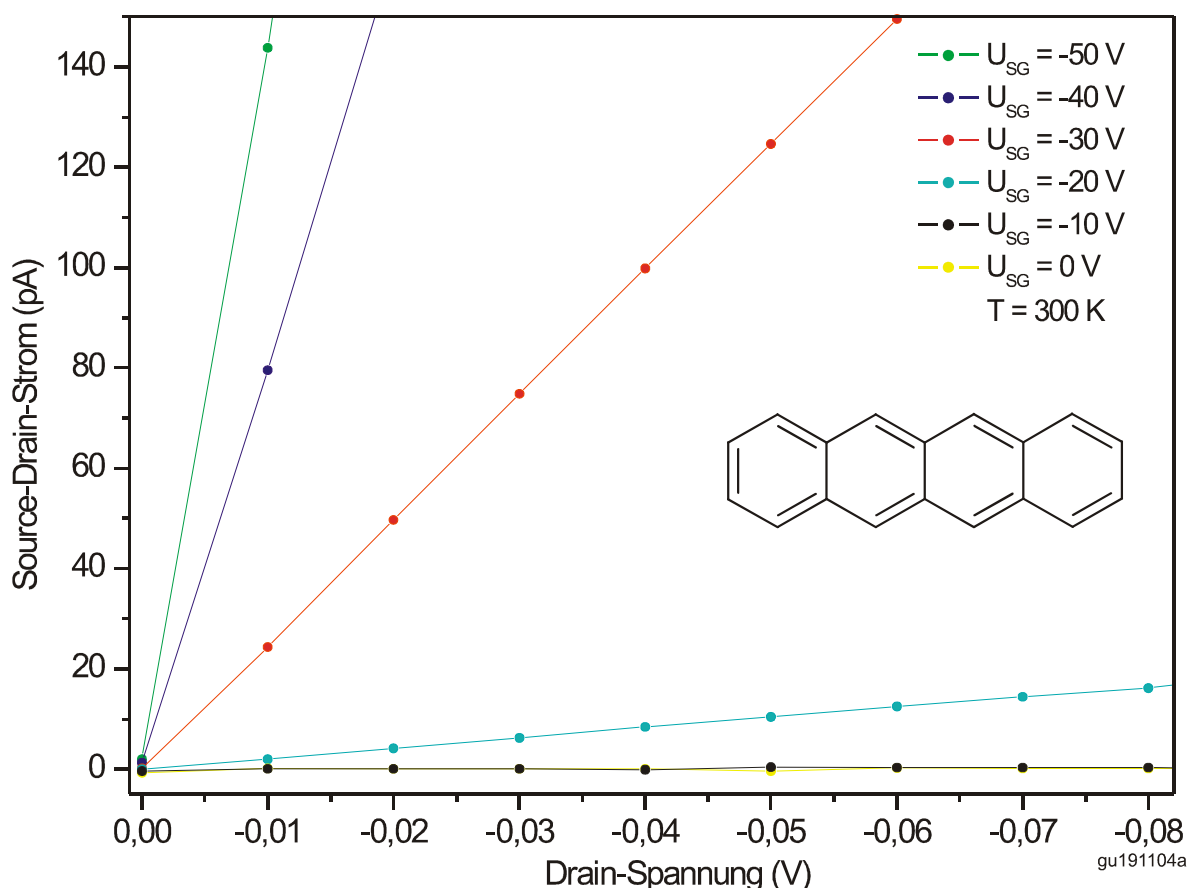
<sup>2</sup> Die Präparation dieser in den Abbildungen gezeigten Probe erfolgte durch J. Niemax und M. Fischer an der Universität Stuttgart komplett unter Gelblicht, die Messungen wurden von mir am MPI durchgeführt. Weitere von mir präparierte Proben zeigten ein identisches Verhalten bei etwas geringeren Beweglichkeiten.





**Abbildung 5.5:** Drain-Sweeps an einem Tetracene-FET mit 5 unterschiedlichen Gate-Spannungen, die gesamte Präparation erfolgte durchgehend unter Gelblicht. Das geringe Rauschen des Messsignals zeigt die hohe Qualität der Kontakte. Source- und Drain-Kontakte bestehen aus Leitsilber, die Gate-Isolation aus  $1,5 \mu\text{m}$  dickem PPX.

Gate-Sweeps dieses Tetracene-Einkristall-FET's bei Raumtemperatur zeigt Abbildung 5.7, die dazu gehörenden Drain-Sweeps Abbildung 5.5. Bei den Drain-Sweeps kann kein Pinch-Off beobachtet werden da die PPX-Gate-Isolation mit  $1,5 \mu\text{m}$  so dick war, dass an Gate deutlich höhere Spannungen angelegt werden mussten als an Drain. Oder anders ausgedrückt: Bei den in Abbildung 5.5 gezeigten Messkurven wäre erst ab  $-10$  V Drain-Spannung mit dem Pinch-Off zu rechnen, aber bei solchen Spannungen wäre die Stromdichte in der Probe so groß, dass die Gefahr besteht diese zu beschädigen. Aus demselben Grund wirken die Messkurven in Abbildung 5.5 auch eher wie Geraden als wie die von der Theorie vorhergesagten Parabelabschnitte.

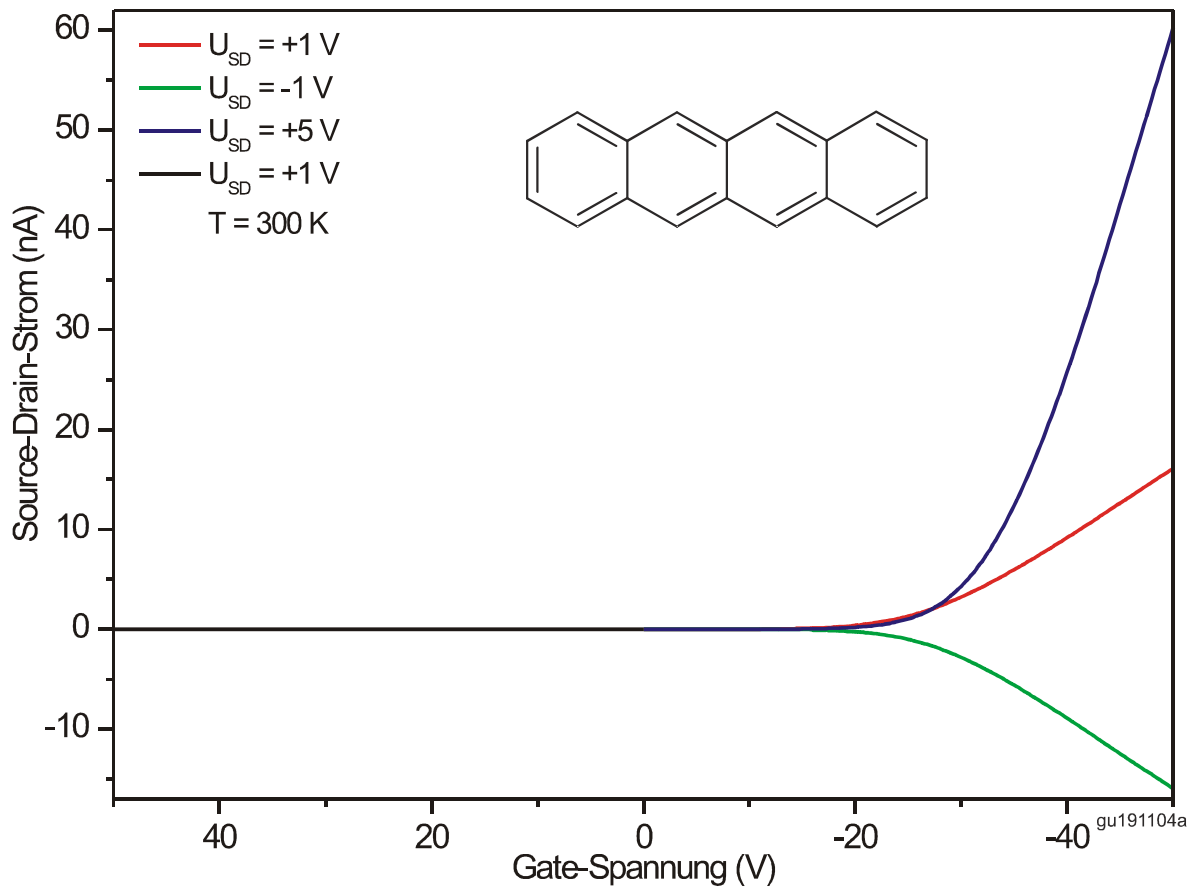


**Abbildung 5.6:** Dieselben Drain-Sweeps wie in Abbildung 5.5, nur stärker vergrößert (die Symbole sind Messwerte, die Linien dienen nur der besseren Übersicht). Es ist zu sehen dass der Source-Drain-Strom für alle Gate-Spannungen perfekt linear ansteigt, selbst wenn mit  $-20$  V etwas weniger als die Schwellspannung anliegt (was zu sehr kleinen S-D-Strömen führt). Demnach sind hier keine Anzeichen einer Injektionsbarriere zu erkennen.

Die Gate-Sweeps in Abbildung 5.7 zeigen deutliche Loch-Leitung, aber keinerlei Elektronen-Leitung in Tetracene<sup>1</sup>. Wir konnten in keiner unserer Tetracene-Proben Elektronen-Leitung messen, weder bei Raum- noch bei tieferen Temperaturen. Da undotierte Tetracene-Kristalle im Prinzip ambipolare Halbleiter sind, in denen beide Sorten des Ladungsträgertransports auftreten sollten, lässt dies zwei mögliche Rückschlüsse zu. Entweder ist die Konzentration der Elektronen-Traps sehr viel größer als die der Loch-Traps (und damit die Schwellspannung für Elektronen-Leitung unerreichbar hoch), oder unter

<sup>1</sup> Außerdem sieht man, dass ein Tetracene-Kristall ohne angelegte Gate-Spannung selbst bei Raumtemperatur ein sehr guter Isolator ist, es kann kein Zeichen einer Dotierung erkannt werden.

den von uns getesteten Kontaktmetallen befand sich keines das in der Lage gewesen wäre Elektronen in Tetracen-Kristalle zu injizieren.



**Abbildung 5.7:** Gate-Sweeps bei 3 unterschiedlichen Drain-Spannungen an derselben Probe wie in Abbildung 5.5. Es kann Loch-Leitung aber keinerlei Elektronen-Leitung beobachtet werden. Die Schwellenspannung für Löcher liegt bei ca.  $1,8 \cdot 10^7$  V/m, die Loch-Beweglichkeit ergibt sich zu  $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Der in Abbildung 5.7 gezeigte Tetracen-Kristall hat bereits bei  $U_{SG} = -20$  V einen messbaren Loch-Strom gezeigt, aber in keiner unserer Tetracen-Proben konnte bis  $U_{SG} = +1100$  V Elektronen-Leitung gesehen werden. Sollte die Konzentration der Elektronen-Traps verantwortlich sein müsste diese demnach mindestens um einen Faktor 50 über der der Loch-Traps liegen. Dies ist zwar recht unwahrscheinlich, aber da der Transport direkt an der Probenoberfläche stattfindet dennoch denkbar. Außerdem wird sogar in Time-of-Flight-(ToF)-Messungen an Tetracen-Einkristallen in der Regel bloße Loch-Leitung beobachtet [Bo04], obwohl hier Injektionsbarrieren keine Rolle spielen können,

was auf eine auch im Inneren des Kristalls deutlich höhere Elektronentrappedichte hindeutet<sup>1</sup>.

Die Arbeit von Takahashi *et al* [Ta07] zeigt, dass in Tetracen-Kristallen bei Benutzung von Mg-Kontakten zur Elektroneninjektion in der Tat Elektronen- und Loch-Leitung gleichzeitig auftreten können. Die Autoren führen dies vor allem auf eine Präparation unter komplettem Sauerstoffausschluss und auf eine Gate-Isolation aus PMMA zurück, beides soll die Trapkonzentration für Elektronen auf der Kristalloberfläche deutlich verringern und auch aus Leitsilberkontakten Elektroneninjektion ermöglichen (wenn auch mit großer Injektionsbarriere). Es wäre denkbar dass PMMA diesen Effekt hat und die von uns verwendete Gate-Isolation PPX nicht, worin [Ta07] jedoch unseren Daten widerspricht ist, dass sie auch für Loch-Leitung trotz Sauerstoffausschluss noch deutliche Injektionsbarrieren sehen. Es kann daher nicht zweifelsfrei geklärt werden ob das Fehlen der Elektronenleitung in unseren Proben primär an der Elektroneninjektion oder der Konzentration der Elektronentraps liegt, wenn auch einiges auf die Trapkonzentration vor allem an der Kristalloberfläche hindeutet.

Die Schwellspannung des Tetracen-FETs aus Abbildung 5.7 liegt für kleine Drain-Spannungen bei ca.  $-27$  V, was einem elektrischen Feld von  $1,8 \cdot 10^7$  V/m entspricht, bei höheren Drain-Spannungen ergibt die lineare Extrapolation etwas größere Werte. Im Schnitt haben die von uns untersuchten Tetracen-Einkristalle Schwellspannungen zwischen  $1 \cdot 10^7$  V/m und  $6 \cdot 10^7$  V/m gezeigt. Mit der aus SCLC-Messungen ermittelten Trappedichte von  $5 \cdot 10^{14}$  cm<sup>-3</sup> (siehe Kapitel 4.2) bedeutet dies, dass (unter Vernachlässigung der Oberflächentraps) alle Traps in mindestens den obersten  $8,8$   $\mu$ m des Kristalls gefüllt sein müssten (gerechnet mit  $U_{Schw} = 3 \cdot 10^7$  V/m und unter der Vereinfachung, dass die Traps vollständig von oben her gefüllt werden). Da viele der verwendeten Tetracen-Kristalle jedoch dünner als  $9$   $\mu$ m waren folgt daraus dass die Trapkonzentration an der Oberfläche deutlich über der (mit SCLC ermittelten) im Inneren des Kristalls liegt und daher die Schwellspannung dominiert.

Die Loch-Beweglichkeit des in Abbildung 5.7 gezeigten Tetracen-Kristalls ergab sich bei Raumtemperatur zu  $0,6 \pm 0,4$  cm<sup>2</sup>/Vs, andere Tetracen-Proben

---

<sup>1</sup> Allerdings ist ToF neben der Trapkonzentration auch für die Traptiefe empfindlich, bei größerer Falltiefe wären daher auch weniger Elektronentraps in der Lage, ein Elektronensignal in ToF zu verhindern.

mit guten Kontakten lagen nur geringfügig darunter<sup>1</sup>. Die Unsicherheit entsteht primär aus der Unsicherheit der Transistor-Geometrie, vor allem wenn gemalte Kontakte benutzt werden. Aber auch die Dicke der PPX-Schicht ist nur mit einer Ungenauigkeit von etwa 20% bekannt. Da im Einkristall kaum Kristallfehler auftreten könnte man versucht sein, von diesem Wert als intrinsischer Loch-Beweglichkeit in Tetracen zu sprechen. Das wäre jedoch nicht korrekt, denn erstens findet der Lochtransport bei der verwendeten FET-Geometrie direkt an der Kristalloberfläche, also an der Grenzfläche zum Isolator statt. Die ermittelte Beweglichkeit spiegelt demnach nicht nur den Transport im Tetracen wider, sondern wird auch durch die Streuung an der Grenzfläche maßgeblich beeinflusst, bei anderen Gate-Isolatoren müsste durchaus eine andere Beweglichkeit erwartet werden. Und zweitens hängt in Tetracen wie in jedem Halbleiter die Beweglichkeit primär von der Konzentration der Streuzentren ab. Und diese Konzentration kann zwar mittels SCLC im Kristallinneren ermittelt werden, die relevante Konzentration der Streuzentren an der Grenzfläche ist jedoch unbekannt.

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den in [Bo03] und [Bu03] gezeigten Daten von Tetracen-Einkristall-FETs überein. In diesen Arbeiten wurde bei der Verwendung von PPX als Gate-Isolator und Au bzw. Graphit als Source-Drain-Elektroden ebenfalls reine Loch-Leitung beobachtet. Die Loch-Beweglichkeiten lagen zwischen 0,2 und 0,4 cm<sup>2</sup>/Vs.

Tetracen-Kristalle haben eine anisotrope Kristallstruktur, was zu anisotropem Ladungsträgertransport führen kann. Alle FET-Messungen wurden auf der Wachstumsfläche, der (001)-Ebene durchgeführt (bei SCLC-Messungen floss der Strom senkrecht dazu). Da in den FET-Messungen die Transportdaten in aufeinander senkrecht stehenden Richtungen sich nie gravierend unterscheiden haben (die Unterschiede waren jeweils deutlich geringer als die Streuung zwischen unterschiedlichen Proben) wurde auf eine Ausrichtung der FET-Struktur entlang bestimmter Kristallrichtungen verzichtet. Ein anisotroper Lochtransport in der Tetracen-Wachstumsfläche kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, für die Untersuchung der Anisotropie mittels Feldeffekt-

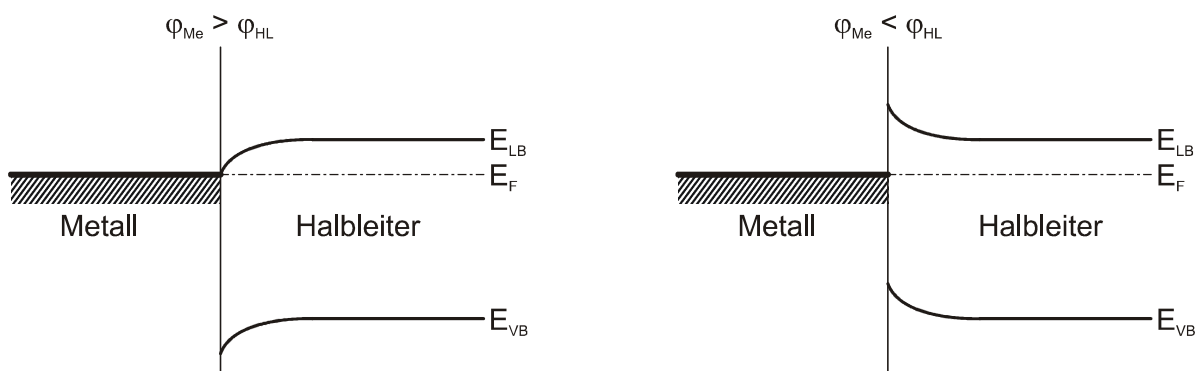
---

<sup>1</sup> Die Loch-Beweglichkeit in Tetracen-Einkristall-FETs hat sich bis zu  $5 \cdot 10^{11}$  Löchern je cm<sup>2</sup> als von der Lochdichte unabhängig erwiesen (erkennbar am linearen Verhalten der Gate-Sweeps in Abbildung 5.7 selbst für hohe Gate-Spannungen). Die zunehmende Streuung der Löcher an der Gate-Isolation für hohe Dichten ist daher bei den hier verwendeten Gate-Spannungen noch nicht sichtbar.

transistoren wären jedoch Proben mit noch besser konstanten Eigenschaften nötig.

## 5.2.2 Problem der Kontaktwiderstände

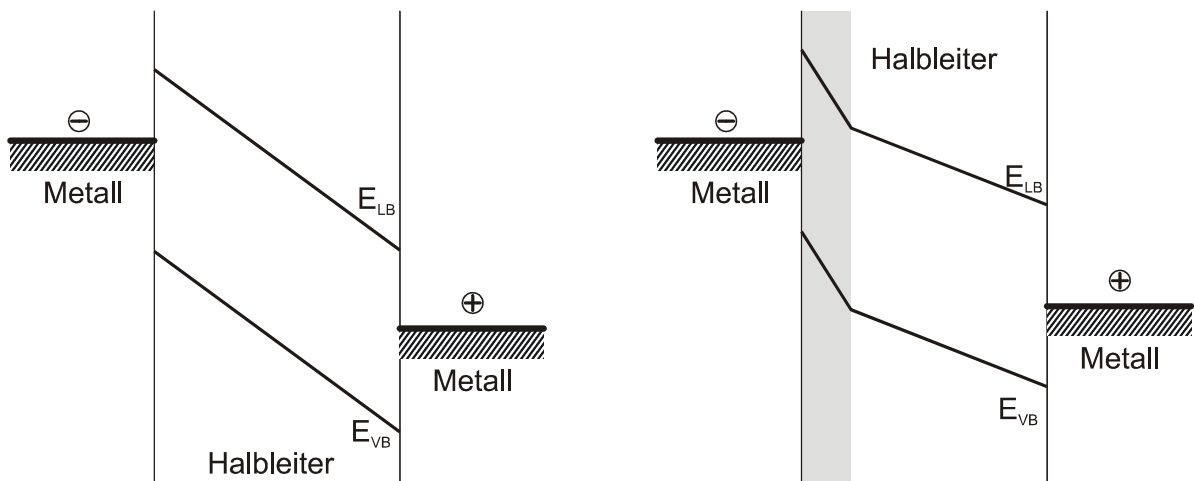
Wie bereits weiter oben erwähnt und bei den Tetracen-FETs gezeigt, stellt die Präparation guter Kontakte auf organischen Halbleitern eine der größten experimentellen Schwierigkeiten im Umgang mit dieser Stoffklasse dar. Daher soll hier kurz auf diese spezielle Problematik eingegangen werden, weitere Einzelheiten können u.a. in [Si94, Po99] gefunden werden.



**Abbildung 5.8:** Schematischer Verlauf von Leitungsband (=LB) und Valenzband (=VB) an einer Metall-Halbleiter-Grenzfläche im Fall eines n-leitenden Halbleiters. Ist in diesem Fall die Austrittsarbeit  $\phi_{Me}$  des Metalls größer als  $\phi_{HL}$  des Halbleiters, so entsteht ein ohmscher Kontakt (linke Skizze), im umgekehrten Fall eine Injektionsbarriere (rechte Skizze); Abbildungen entnommen aus [Si80].

Wie an jeder Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\phi$  kann es auch an der Metall-Organik-Grenzfläche zu einem Ladungsaustausch kommen. Je nach dem welche Austrittsarbeit größer ist biegen sich daher Valenz- und Leitungsband an der Grenzfläche nach oben oder unten. Und abhängig davon, ob im Halbleiter Elektronen- oder Loch-Leitung vorliegt entsteht durch die Bandverbiegung entweder eine Injektionsbarriere (wie im rechten Teil von Abbildung 5.8 für das Beispiel der Elektronen-Leitung) oder ein ohmscher Kontakt (Abbildung 5.8, links) [Si80]. Unter einem ohmschen Kontakt versteht man dabei einen Kontakt der zwar durchaus einen erheblichen Kontaktwiderstand aufweisen kann. Dieser ist jedoch von der angelegten Spannung unabhängig, selbst bei sehr kleinen S-D-Spannungen kann ein Strom durch einen ohmschen Kontakt fließen.

Die Entstehung der in Abbildung 5.8 skizzierten Bandverbiegung setzt zur Angleichung der Fermi-Energien einen Ladungsträgerübertrag an der Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter voraus. Aufgrund der großen Bandlücke organischer Halbleiterkristalle ist es jedoch umstritten, ob an der Grenzfläche zum Metall Elektronen übertragen werden oder nicht [Si80]. Rein energetisch muss dieser Ladungsausgleich natürlich stattfinden, er könnte jedoch so viel Zeit in Anspruch nehmen, dass er in normalen Transportuntersuchungen nicht beobachtet wird. Die Probe würde sich dann im Prinzip nicht in einem Gleichgewichtszustand befinden, die anhaltende Elektronendiffusion wäre jedoch so langsam dass ein quasi-stabiler Zustand herrscht. Der Bandverlauf an der Grenzfläche vom Metall zum organischen Kristall sähe in diesem Fall aus wie in der linken Hälfte der Abbildung 5.9 skizziert: Die angelegte Spannung fällt über den isolierenden organischen Kristall ab, eine Injektionsbarriere tritt für sowohl Elektronen als auch Löcher auf. Ein solcher Kontakt ist bei kleineren Spannungen überaus hochohmig, eigentlich tritt gar kein Kontakt auf, Metall und organischer Kristall sind gegeneinander isoliert. Erst für hohe bis sehr hohe angelegte Spannungen sind die Niveaus im Kristall so stark verkippt, dass



**Abbildung 5.9:** Schematischer Verlauf von Leitungsband (=LB) und Valenzband (=VB) an der Grenzfläche eines Metalls zu einem organischen Halbleiter (bei angelegter Spannung), unter der Annahme, dass es zu keiner Ladungsträgerdiffusion an der Grenzfläche kommt (linke Seite). Rechts ist der gleiche Fall skizziert, wobei an der linken Grenzfläche eine durch Oberflächenzustände im grau markierten Bereich verursachte zusätzliche Bandverbiegung mitbetrachtet wird. Abbildungen entnommen aus [Si80].

am Metallkontakt Elektronen bzw. Löcher in den organischen Halbleiter tunneln können. Solche Kontakte können demnach bei hohen Spannungen niederohmig werden, man spricht von „quasi-ohmschen“ Kontakten [Si80].

Oberflächenzustände an der Metall-Organik-Grenzfläche, verursacht durch Störstellen an der Kristalloberfläche (oder selbst im perfekten Kristall durch die Oberfläche selbst) können zusätzlich die Bänder im organischen Halbleiter verbiegen, wie im rechten Teil der Abbildung 5.9 angedeutet<sup>1</sup>. Ein solcher Metall-Organik-Kontakt unterscheidet sich in seinem Verhalten bei Transportuntersuchungen kaum von den im rechten Teil der Abbildung 5.8 skizzierten Injektionsbarrieren bei normaler Elektronendiffusion an der Grenzfläche. Daher ist es experimentell schwer zu unterscheiden ob sich nun an der Grenzfläche zwischen Metall und organischem Kristall die Fermi-Energien bereits angeglichen haben oder nicht. Da u.a. auf Grund dieses Effektes der Bandverlauf an der Grenzfläche stark von den Oberflächenzuständen beeinflusst wird ist es auch nicht möglich, die Injektionsbarriere zwischen einem Metall und einem organischen Halbleiter anhand bekannter Austrittsarbeiten vorherzusagen [Si94, Br97].

Diese Betrachtung macht klar, warum die im Vergleich sehr große Bandlücke organischer Halbleiter die Präparation guter ohmscher Kontakte stark erschwert. Vor allem wenn wie beim Tetracen die Probenoberfläche schnell oxidiert kann eine Injektionsbarriere analog der rechten Hälfte von Abbildung 5.9 sehr hoch werden und zu enormen Kontaktwiderständen führen. Die gezeigten Messungen an unoxidierten Tetracen-FET's zeigen jedoch das Verhalten guter ohmscher Kontakte für Löcher, es ist kein Hinweis auf eine Injektionsbarriere mehr vorhanden. Zumindest in diesem Fall der Grenzfläche zwischen Silber und Tetracen-Einkristallen verhält sich demnach der organische Halbleiter wie man es von Si oder GaAs gewöhnt ist. Es deutet demnach viel darauf hin, dass sich in diesem Fall die Fermi-Energien an der Grenzfläche angeglichen haben und es zu einer Bandverbiegung gekommen ist. Möglich wäre natürlich auch ein zufälliges Aufeinandertreffen der Austrittsarbeit im Metall mit dem Valenzband im Tetracen, was jedoch eher unwahrscheinlich ist, da sich ebenso gute Kontakte auch mit Gold [Bo03] und Graphit [Bu03] erzielen lassen. Das Modell der Bandverbiegung erklärt auch, warum z.B. Kontakte auf Perylen zwar Löcher aber keinerlei Elektronen injizieren (s.u.): Eine Verformung der

---

<sup>1</sup> Denselben Effekt hätte eine unter den Kontakten erhöhte Trapkonzentration, verursacht z.B. durch eventuelle Beschädigungen der Probe beim Aufdampfen der Kontakte. Auch die Kontaktpräparation muss daher besonders schonend und vorsichtig ablaufen.



Bänder die zu guten Loch-Kontakten führt erzeugt im Allgemeinen hohe Injektionsbarrieren für Elektronen.

Misst man wie bei allen hier demonstrierten Proben den Transport mit Hilfe eines FET's, so muss bedacht werden, dass die in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 gezeigten Energieschemata durch die angelegte Gate-Spannung verändert werden. Wird z.B. eine positive Gate-Spannung angelegt (um Elektronen-Leitung zu erreichen), so verschieben sich die Zustände im Halbleiter im Energiediagramm nach unten, während die Energien der Kontaktmetalle unverändert bleiben. Diese Verschiebung der Zustandsenergien im Halbleiter endet, wenn in diesem Beispiel das Leitungsband die Fermi-Energie im Halbleiter berührt, da dadurch die Zustandsdichte an der Fermi-Energie groß wird und weiter steigende Gate-Spannungen nur noch sehr geringe Verschiebungen verursachen. Im einfachen Modell ist damit auch die Schwellspannung für Elektronen erreicht. Auf die Kontaktbarrieren hat das den Effekt, dass Barrieren die durch Bandverbiegungen (wie z.B. in der rechten Hälfte von Abbildung 5.8) oder Oberflächenzustände (wie in der rechten Hälfte von Abbildung 5.9) entstehen unverändert bleiben, Injektionsbarrieren die nur auf der Bandlücke beruhen (wie in der linken Hälfte von Abbildung 5.9) jedoch durch das Anlegen einer hohen Gate-Spannung verschwinden. Zusätzlich muss bedacht werden, dass zur Ansammlung von Elektronen oder Löchern unter der Gate-Elektrode mangels freier Ladungsträger im organischen Halbleiter diese zuerst von den Kontakten injiziert werden müssen, was natürlich durch jede Art von Injektionsbarriere deutlich verlangsamt wird.

Um hohe Kontaktwiderstände messtechnisch zu umgehen werden bei Transportuntersuchungen üblicherweise 4-Punkt-Messungen durchgeführt. Dabei wird der Messstrom über 2 Kontakte durch die Probe geleitet und der Spannungsabfall an 2 weiteren Kontakten gemessen. Ist das Voltmeter hochohmig gegen die Probe<sup>1</sup> so fließt so gut wie kein Strom durch dieses Messgerät, es kann also an den Kontaktwiderständen der Spannungssonden auch keine Spannung abfallen, und das Messergebnis enthält diese Kontaktwiderstände nicht. Leider ist dieses Messverfahren jedoch bei organischen Einkristallen mit schlechten Kontakten (wie z.B. Perylen, s.u.) in der Regel nicht anwendbar. Der Grund dafür wird klar wenn man Abbildung 5.4 oder Abbildung 5.11 betrachtet: Die beobachteten Injektionsbarrieren machen eine Mindest-Spannung

---

<sup>1</sup> Der Innenwiderstand des Voltmeters muss auch deutlich über den Kontaktwiderständen liegen, da sonst die Spannung im Messkreis an den Kontakten und nicht am Messgerät abfällt.

nötig, um Stromfluss zu erreichen. Oder anders ausgedrückt: Der Kontaktwiderstand ist für kleine Spannungen so extrem hoch, dass er jeden Stromfluss verhindert, und fällt für steigendes  $U$  stark ab. Bei einer 4-Punkt-Messung liegt nun die Situation vor, dass zwar sehr wenig Strom durch das Voltmeter fließen muss, aber ein gewisser Messstrom ist dennoch notwendig. Um diesen zu erhalten müsste daher der Spannungsabfall zwischen den beiden Spannungssonden größer als die für Stromfluss durch die Injektionsbarrieren nötige Mindestspannung (im Beispiel der Abbildung 5.4 ca.  $-10$  V) sein. Da aber, wieder wegen der schlechten Kontakte, ein überwiegender Teil der angelegten Drain-Spannung an den Kontakten abfällt (der 2-Punkt-Widerstand eines Perylen-FETs kann mehrere  $100$  G $\Omega$  betragen), ist es nicht möglich einen so hohen Spannungsabfall in der Probe selbst zu erreichen, wodurch die Spannungssonden de facto komplett vom Halbleiter isoliert sind.

Wird also versucht, an einem FET auf einem organischen Einkristall mit Injektionsbarrieren eine 4-Punkt-Messung durchzuführen, so entspricht das Messsignal der 4-Punkt-Spannung leider nur dem Spannungsabfall zwischen 2 gegeneinander isolierten Elektroden. Durch den unterschiedlichen Leckstrom des Gates zu den Spannungssonden beobachtet man in der Regel eine mit der Zeit ansteigende Spannungsdifferenz, die jedoch nichts mit dem Transport im Halbleiter zu tun hat.

Die Injektionsbarrieren am Übergang vom Metall zum organischen Halbleiter können sehr hoch werden, an Perylen-Einkristallen haben wir 2-Punkt-Widerstände von mehreren  $100$  G $\Omega$  bei hohen bis zu  $1 - 2$  T $\Omega$  bei kleineren Drain-Spannungen gemessen (und viel spricht dafür, dass diese Werte vor allem die Kontaktwiderstände widerspiegeln). Diese schlechte Ladungsträgerinjektion führt nicht nur zu kleinen S-D-Strömen und (da die eigentlich anliegende Drain-Spannung unbekannt ist) zu zu kleinen berechneten Beweglichkeiten, auch die Schwellspannung wird bei schlechteren Kontakten größer und natürlich muss mehr Drain-Spannung angelegt werden. Es ist daher wichtig anhand der Messdaten zu erkennen, wann erhebliche Kontaktbarrieren vorliegen. Am deutlichsten zeigen sie sich im späten Ansatz des Drain-Sweeps (siehe Abbildung 5.4), aber auch eine Abnahme der Schwellspannung bei steigender Drain-Spannung ist ein klares Indiz (in einem normal arbeitenden FET nimmt  $U_{\text{Schw}}$  wegen der linearen Extrapolation etwas zu wenn  $U_{\text{SD}}$  steigt). Weitere Indizien sind ein unruhiger S-D-Strom (wie im Vergleich zwischen Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 gut zu erkennen), ein Anstieg der berechne-

ten Beweglichkeit bei höherer D-Spannung und eine Hysterese vor allem im Gate-Sweep.

### 5.2.3 Perylen

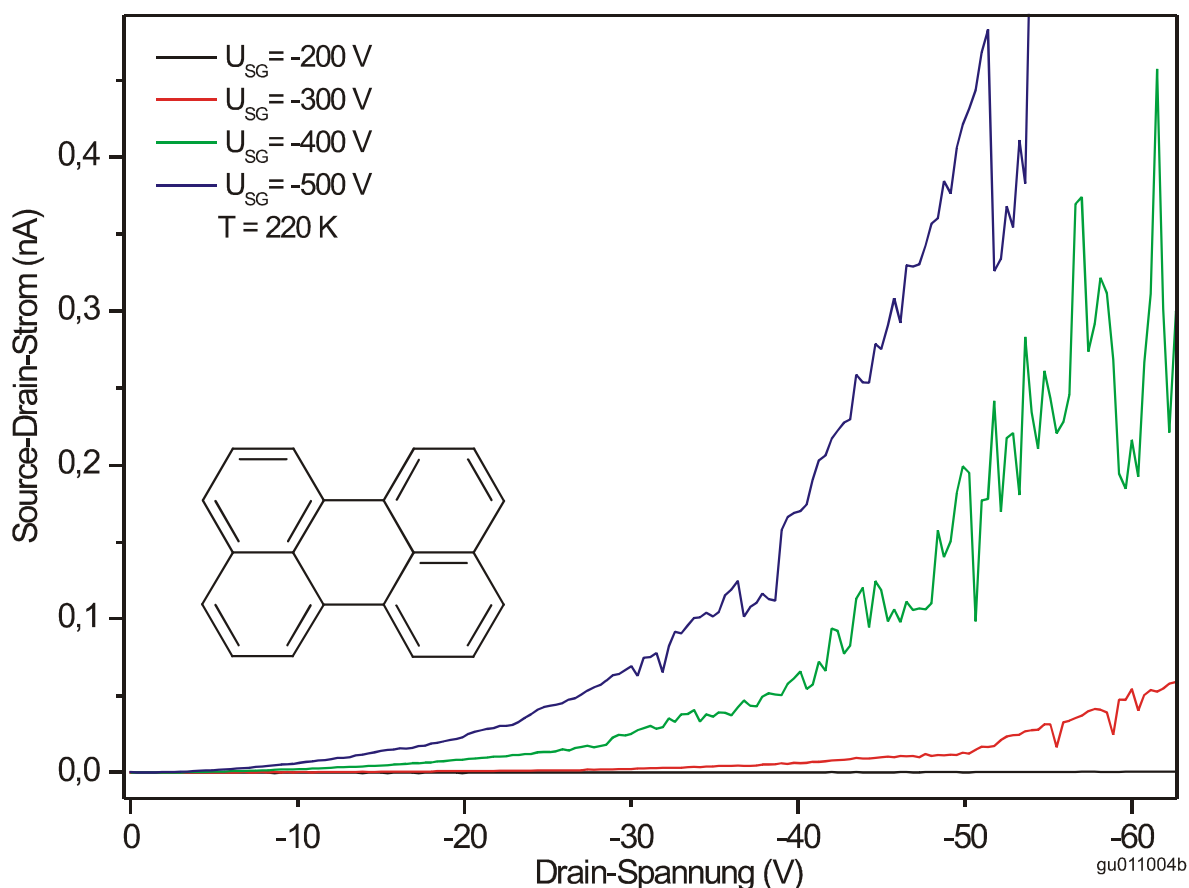
Perylen lässt sich unzersetzt schmelzen, daher konnten wir den Ladungsträgertransport in Perylen anhand von Kristallen untersuchen, die nach dem Bridgman-Verfahren aus der Lösung gezogen wurden (siehe Kapitel 2.2). Diese haben keine großen Wachstumsflächen, lassen sich aber gut spalten, die Feldeffekttransistoren wurden daher auf der (001)-Spaltfläche präpariert. Außerdem haben wir Perylen-Kristalle untersucht die in einem Strom aus reinem Wasserstoff gewachsen wurden. Diese sind zwar zu dünn um sie zu spalten, ihre (001)-Wachstumsfläche ist jedoch so glatt, dass auf ihr ein FET präpariert werden kann. SCLC-Messungen haben gezeigt, dass beide von uns verwendeten Perylen-Kristalltypen qualitativ hochwertig sind: Es konnten in den Bridgman-Kristallen gerade mal  $2 \cdot 10^{12}$  Elektronenfallen pro  $\text{cm}^3$  nachgewiesen werden, und auch die Trapdichte für Löcher lag nur um eine Größenordnung höher (siehe Kapitel 4.3).

Ebenso wie beim Tetracen konnten auch bei Perylen nur FETs mit einer PPX-Gate-Isolation hergestellt werden, alle anderen Gate-Dielektrika führten nur zu defekten Proben, siehe Kapitel 3.3. Mit dieser Gate-Isolation aus PPX stellte sich schnell heraus, dass auch in Perylen die Ladungsträgerinjektion die größte Herausforderung darstellt. Wie in Abbildung 5.10 sichtbar waren teilweise Source-Drain-Spannungen von deutlich über 20 V nötig um überhaupt einen S-D-Strom zu erzeugen, was auf sehr hohe Injektionsbarrieren hinweist. Um diese Kontaktbarrieren zu verringern haben wir neben Ag auch aufgedampfte Kontakte aus Au, Al, Pd und AuPd untersucht, wobei beim Au<sup>1</sup> u.a. unterschiedliche Aufdampfzeiten durchgetestet wurden<sup>2</sup>. Außerdem kamen un-

<sup>1</sup> Die Ionisationsenergie von Perylen beträgt 5,33 eV [Ko76], die Austrittsarbeit von Au ca. 4,8 – 5,3 eV (abhängig u.a. von der Kristallitgröße und damit der Aufdampfzeit). Dass Au dennoch eine beträchtliche Injektionsbarriere aufweist zeigt den großen Einfluss der Oberflächenzustände.

<sup>2</sup> Die Literatur zu Kontakten auf Perylen ist sehr dürftig. Neben elektrolytischen (also flüssigen) Kontakten sind nur Experimente zu dünnen Schichten veröffentlicht [Ha86]. Da die Oberflächenzustände die Kontaktbarrieren zu dominieren scheinen, und diese Zustände in dünnen Schichten anders aussehen können als in Einkristallen, ist es nicht verwunderlich, dass die Ergebnisse auf dünnen Schichten leider nicht auf Einkristalle anwendbar sind. So ergibt z.B. in [Ha86] Al einen guten Kontakt zu einer dünnen Perylen-Schicht, während es bei einem Einkristall keinerlei Injektion aufweist.

terschiedliche Sorten Leitsilber und kolloidaler Graphit zum Einsatz. Dabei zeigte Al keinerlei Injektion, weder von Elektronen noch von Löchern, und das Leitsilber, der kolloidale Graphit und Pd bzw. AuPd ergaben im Schnitt wesentlich schlechtere Kontakte als aufgedampfted Au bzw. Ag. Zwischen Gold und Silber ergab Silber die etwas besseren Kontakte, wobei die Aufdampftrate keinen messbaren Einfluss auf die Loch-Injektion hatte.



**Abbildung 5.10:** Drain-Sweeps bei unterschiedlichen Gate-Spannungen an einem Perylen-FET, der späte Ansatz (und der unruhige S-D-Strom) zeigt deutlich die hohen Injektionsbarrieren. Source und Drain bestanden aus aufgedampftem Ag, die PPX-Gate-Isolation war  $2,6\ \mu\text{m}$  dick. Bei Raumtemperatur war der Feldeffekt noch deutlich schwächer als bei den hier gezeigten 220 K.

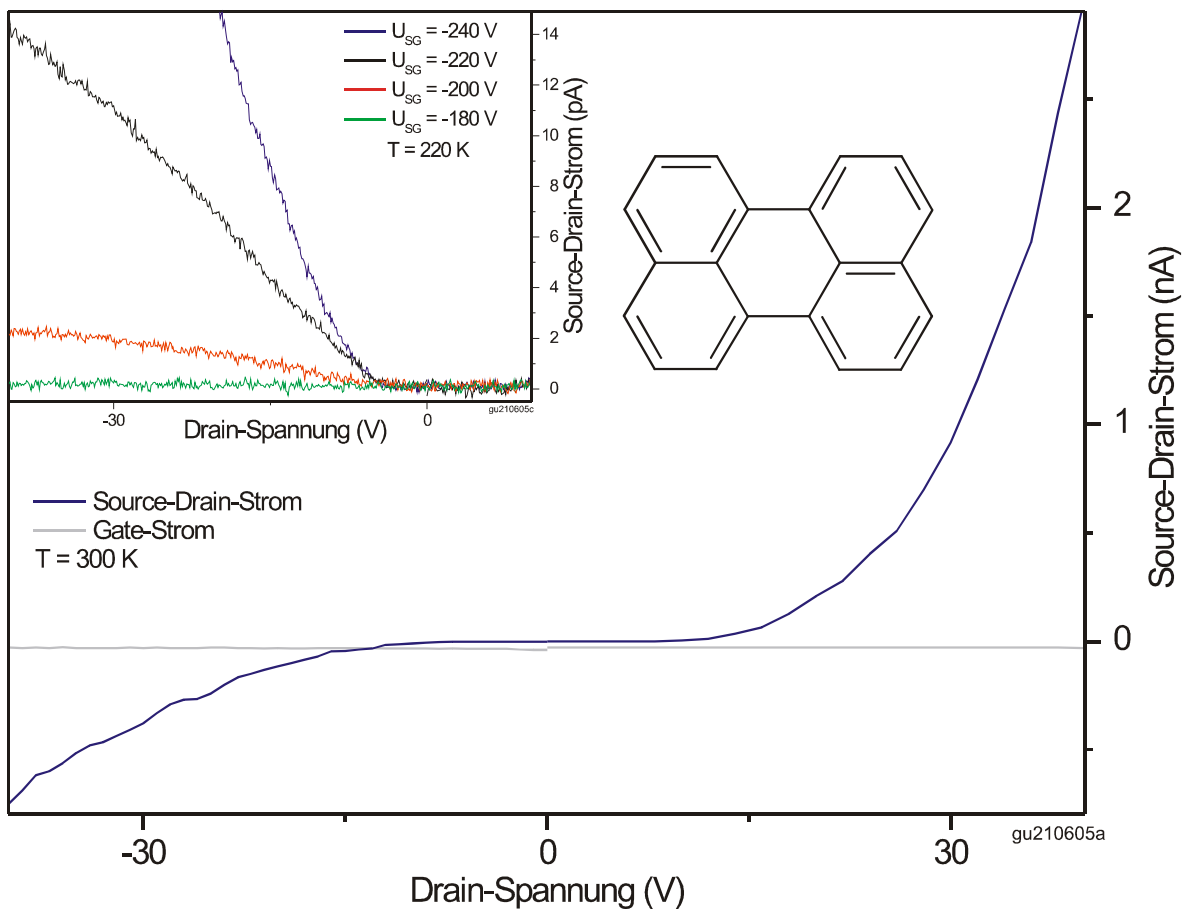
Ein analoges Vorgehen wie bei Tetracen, also eine Probenpräparation komplett unter Gelblicht, verbessert die Kontakteigenschaften nur geringfügig. Die Perylen-Oberfläche scheint demnach unter Weißlicht nur wenig zu oxidieren, die Injektionsbarrieren werden anscheinend vor allem durch die Lage der Ener-

gieniveaus an der Grenzfläche verursacht<sup>1</sup>. Um sicher zu gehen haben wir dennoch versucht, die (immer frisch gespaltene) Kristalloberfläche durch Tempern in reinem Wasserstoff von Oxidationsprodukten zu befreien. Dabei hat sich gezeigt, dass Perylen selbst bei Drücken von ca. 750 mbar schon ab + 120° C langsam zu verdampfen beginnt (obwohl es laut [In61] in diesem Druckbereich erst ab ca. + 200° C sublimieren sollte). Dies reinigt zwar auch die Oberfläche, macht sie aber für FET-Messungen zu rau, Perylen-Kristalle dürfen also nur bis max. + 120° C erwärmt werden. Beim Tempern von über einer Stunde bei + 100° in Wasserstoff (vor der Präparation der Kontakte) konnte kein Effekt auf die Kontaktbarrieren beobachtet werden, ein weiteres Argument dafür, dass diese nicht durch die Oxidation der Probenoberfläche entstehen.

Da ein Austausch des Kontaktmetalls die Injektionsbarrieren nicht verringern konnte, haben wir die Probenpräparation weiter variiert. Ein Tempern der Probe nach der Kontaktpräparation unter reinem Stickstoff könnte durch Diffusion des Kontaktmetalls in den organischen Kristall hinein die eigentliche Kontaktfläche vergrößern. Außerdem würden eventuelle Verspannungen und Versetzungen im Perylen-Kristall, die bei der mechanischen Belastung des Spaltens entstehen können, dadurch ausgeheilt. Daher haben wir Perylen-FETs vor bzw. nach Aufbringen der Source- und Drain-Kontakte bei unterschiedlichen Temperaturen für unterschiedlich lange Zeiträume unter Stickstoff getempert. Das Resultat zeigt Abbildung 5.11: Ein Perylen-Kristall mit Ag-Kontakten, der nach dem Aufdampfen des Silbers und vor der Präparation der PPX-Isolation für 2 Stunden bei + 120° C getempert wurde (die Probe der im Inset gezeigten Messungen wurde genauso behandelt). Zwar sind immer noch deutliche Injektionsbarrieren sichtbar, die Mindestspannung im Drain-Sweep ist jedoch im Vergleich zu ungetemperten Proben (wie z.B. in Abbildung 5.10) merklich zurückgegangen. Die durch das Tempern verbesserten Kontakte können außerdem am wesentlich ruhigeren Source-Drain-Strom und dem stark gesunkenen 2-Punkt-Widerstand der Probe erkannt werden. Auch die Schwellspannung ist bei den getemperten Kontakten deutlich geringer und dabei weniger von der angelegten Drain-Spannung abhängig, was zeigt, dass  $U_{Schw}$  weniger durch eine verringerte Trapdichte sondern eher auf Grund der besseren Injektion kleiner wurde.

---

<sup>1</sup> Denkbar wäre natürlich auch eine schnelle Oxidation selbst unter Gelblicht, Erfahrungen im Umgang mit und beim Aufreinigen des Quellmaterials sprechen jedoch dagegen. Außerdem wäre eine so schnelle Oxidation ohne optische Anregung bei der Molekülstruktur von Perylen eher ungewöhnlich.

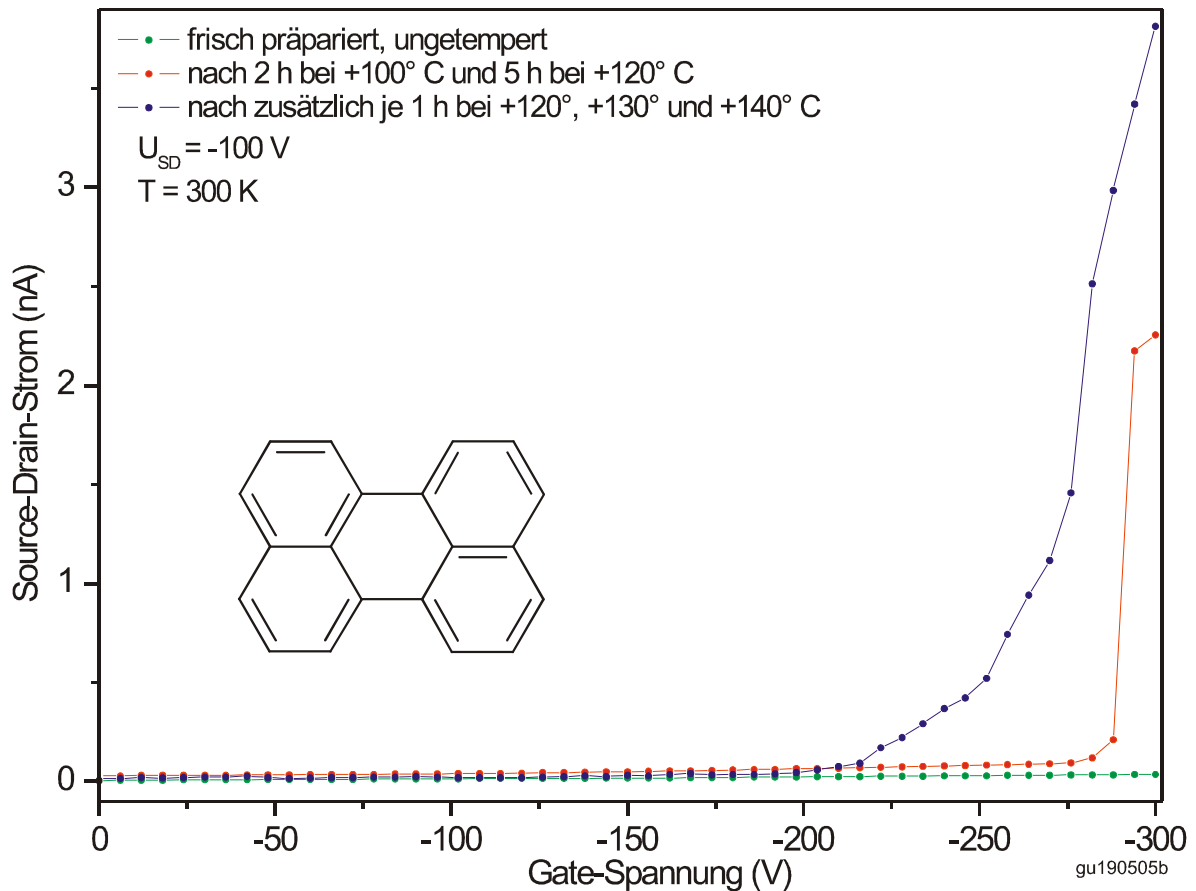


**Abbildung 5.11:** Drain-Sweep eines Perylen-FET's mit getemperten Kontakten. Source- und Drain-Kontakte bestanden aus aufgedampftem Ag, die PPX-Gate-Isolation war 2,2  $\mu\text{m}$  dick, die angelegte Gate-Spannung betrug  $-220\text{ V}$ . Durch das Tempern setzt  $I_{\text{SD}}$  im Drain-Sweep deutlich früher ein, die Kontaktbarrieren sind also kleiner geworden, aber nicht vollständig verschwunden.

Inset: Drain-Sweeps an einer anderen, ebenfalls getemperten Probe. Es kann erkannt werden, dass sich bei den getemperten Kontakten die Kontaktbarriere durch die Gate-Spannung (also die Loch-Dichte) nur noch geringfügig verändert.

Bei identisch präparierten Proben, bei denen das Tempern vor dem Aufbringen der S/D-Kontakte durchgeführt wurde, hatte die Temperaturbehandlung keinen messbaren Effekt. Es entstehen demnach entweder nur wenige Kristalldefekte beim Spalten oder diese haben keinen Einfluss auf die Kontaktbarrieren. Die Verbesserung der Loch-Injektion durch das Tempern scheint größtenteils auf der Diffusion des Kontaktmetalls in den Perylen-Kristall hinein zu beruhen. Dieser Vorgang vergrößert nicht nur die eigentliche Kontaktfläche ein wenig (die sich ja durch die Abschirmung des Gate-Felds durch das Kontaktmetall auf den Kontaktrand beschränkt), sondern zusätzlich kann der

Übergang der Löcher vom Metall ins Perylen dadurch in tiefer gelegenen Schichten geschehen. Diese sind weiter von der Kristalloberfläche entfernt und werden daher durch die Oberflächenzustände anders beeinflusst, was die beobachtete Verringerung der Injektionsbarriere erklären könnte.



**Abbildung 5.12:** Gate-Sweeps eines Perylen-FETs, die S-D-Kontakte bestanden aus Ag, die Gate-Isolation aus 2  $\mu$ m PPX. Die grüne Kurve entstand gleich nach der Probenpräparation mit ungetemperten Kontakten. Anschließend wurde die Probe 2-mal je 1 Stunde bei + 100° C getempert (ohne erkennbaren Effekt) und 5-mal je 1 Stunde bei + 120° C, was zur roten Messkurve führte. Der Feldeffekt ließ sich durch 3 weitere Temperschnitte bei + 120°, + 130° und + 140° C noch verbessern (blaue Kurve), wurde durch weiteres Tempern bei + 140° C jedoch wieder schlechter.

Es ergeben sich bessere Kontakte, wenn der Temperschnitt vor dem Aufbringen der PPX-Gate-Isolation erfolgt, 2 bis 5 Stunden bei + 120° C bewirken die besten Ergebnisse (wobei mehr als 4 Stunden bei dieser Temperatur bereits die Gefahr in sich bergen, zu viel Perylen zu verdampfen und dadurch eine

raue Probenoberfläche zu erhalten). Es ist jedoch auch möglich eine Probe ohne Tempersschritt zu präparieren und die Kontakte anschließend durch Ausheizen im Ofen zu verbessern (da  $O_2$  durch eine PPX-Schicht nur sehr langsam diffundiert, oxidiert das Perylen dabei so gut wie gar nicht). Solch eine Probe zeigt Abbildung 5.12: Mit den aufgedampften Ag-Kontakten ließ sich ohne zu tempeln gar kein FET messen, und auch ein Nachtempeln bei  $+ 100^\circ C$  für 2 Stunden brachte keinen Erfolg. Erst durch tempeln bei  $+ 120^\circ$  wurde die Injektion gut genug, um messbare S-D-Ströme zuzulassen, und selbst bei Temperaturen von  $+ 130^\circ C$  nahm die Injektionsbarriere immer noch ab. Allerdings stagnierte die Probe bei weiteren Tempersritten bei  $+ 140^\circ$  erst und wurde dann schnell schlechter, sei es weil doch  $O_2$  durch das PPX dringen konnte oder weil das Perylen unter dem PPX zu verdampfen begann. Die Messungen von Abbildung 5.12 zeigen, dass beim Tempeln eine Temperatur von mindestens  $+ 100^\circ C$ , besser  $+ 120^\circ C$  eingehalten werden sollte, und eventuell würden die Injektionsbarrieren noch weiter sinken wenn sich durch Tempeln in Überdruck noch höheren Temperaturen erreichen ließen.

Eine weitere mögliche Erklärung für die in Perylen beobachteten Injektionsbarrieren wäre eine unter den Kontakten stark erhöhte Fallendichte, wie sie z.B. entsteht, falls die Kristalloberfläche bei der Kontaktpräparation beschädigt wird. Um diese Möglichkeit auszuschließen, haben wir Perylen-FETs mit Blattgold-Kontakten präpariert. Dazu wurde eine 270 nm dicke Au-Schicht auf eine Schicht Photolack auf einem Stück eines Si-Wafers gedampft und in kleine Stücke geschnitten. Nachdem der Lack in Azeton aufgelöst wurde schwammen diese Stücke Au-Folie im Lösungsmittel und konnten einzeln herausgefischt werden. Nach vollständiger Trocknung können diese Plättchen Blattgold auf eine frisch präparierte Spaltfläche eines Perylen-Kristalls gelegt werden. Meist saugen sie sich von selbst elektrostatisch an und liegen dadurch völlig flach auf dem Kristall. Auf diese Art und Weise haben wir einen Perylen-FET mit 3 Blattgoldkontakten präpariert, und es kann davon ausgegangen werden, dass bei dieser Präparation die Kristalloberfläche in keiner Weise belastet wurde. In der Tat zeigte diese Probe einen deutlichen Feldeffekt, allerdings waren auch hier Injektionsbarrieren vergleichbar zu den in Abbildung 5.11 gezeigten sichtbar<sup>1</sup>. Beschädigungen der Kristalloberfläche bei der Probenpräparation sind demnach nicht für die beobachteten Kontaktbarrieren ver-

---

<sup>1</sup> Das Blattgold zeigte für ungetemperte Kontakte relativ niedrige Injektionsbarrieren, vergleichbar mit den besten Perylen-Kontakten ohne Wärmebehandlung. Leider hat sich gezeigt dass Blattgold-Kontakte nicht getempert werden können, da die unvermeidliche Wasserschicht zwischen Gold und Perylen dabei verdampft und das Blattgold abhebt.



antwortlich, es kann davon ausgegangen werden, dass die Probenoberfläche beim langsamen thermischen Aufdampfen ausreichend unbeschädigt bleibt.

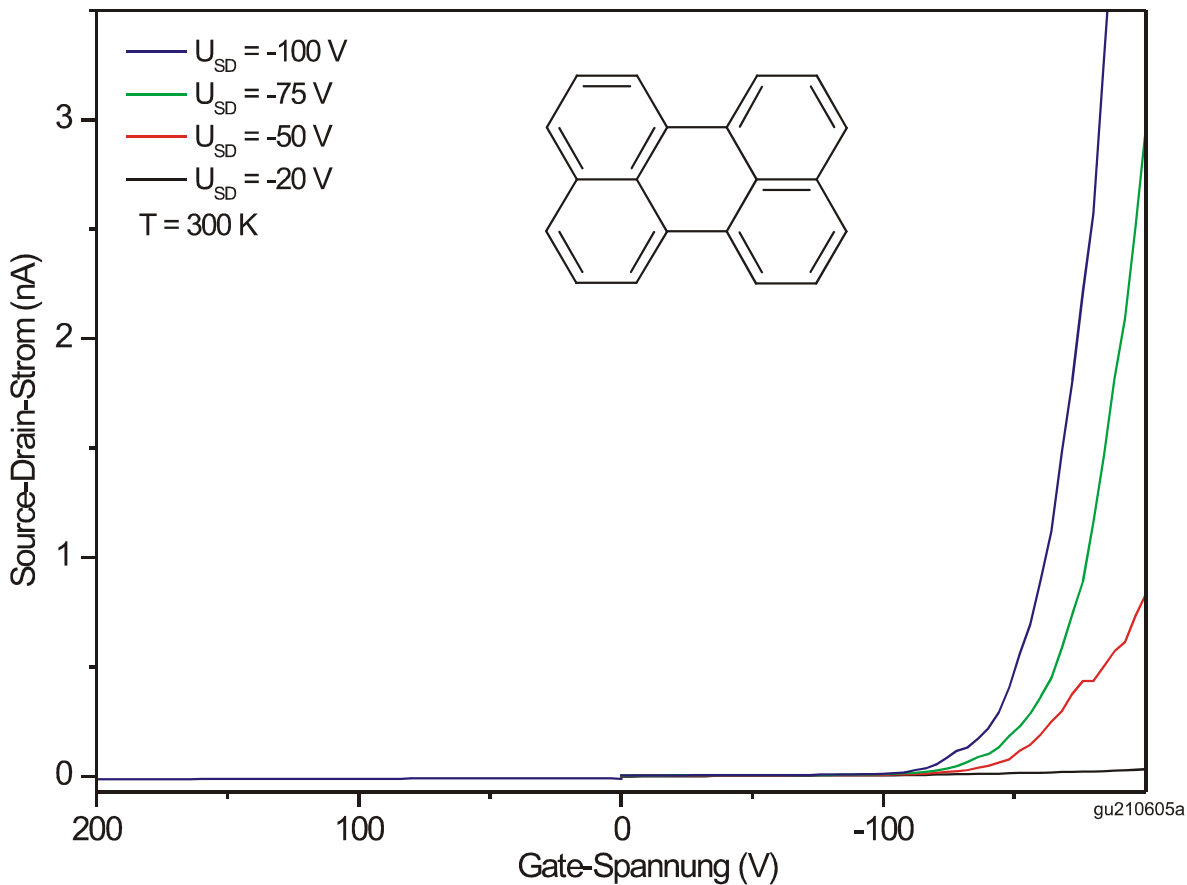
Das Tempern der Kontakte ist die wirksamste Möglichkeit die wir finden konnten, um die Ladungsträgerinjektion in Perylen-Einkristalle nennenswert zu verbessern<sup>1</sup>. Da aber selbst bei getemperten Kontakten diese sich immer noch nicht-ohmsch verhalten (wodurch keine 4-Punkt-Messungen möglich sind, siehe Abbildung 5.11), müsste, um den intrinsischen Ladungsträgertransport messen zu können, noch deutlich mehr experimentelle Arbeit an diesem System geleistet werden. So könnten wie z.B. bei organischen Solarzellen und LEDs demonstriert [Li06, Hu06] Zwischenschichten zwischen Metall und Perylen den Ladungsträgerübergang erleichtern. Und auch das Erreichen von Elektronen-Injektion wäre viel versprechend, da ja bekannterweise die Trapdichte für Elektronen geringer und ihre Beweglichkeit (gemessen mit ToF [Wa85]) höher ist als für Löcher. Eventuelle Kontakt-Kandidaten für die Elektronen-Injektion wären z.B. Na oder  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  [Hu07].

Durch das Tempern der Kontakte lassen sich die Kontaktbarrieren zwar nicht komplett beseitigen, aber immerhin so weit verringern, dass eine verlässliche Probenpräparation möglich ist und die FET-Kennlinien reproduzierbar gemessen werden können. Bei Raumtemperatur ergeben sich dann Gate-Sweeps wie in Abbildung 5.13 dargestellt. Wie klar zu sehen ist, zeigt Perylen ausgeprägte Loch-Leitung mit Schwellspannungen von  $5 \cdot 10^7$  V/m oder mehr. Dies liegt noch ca. eine halbe Größenordnung über den Schwellspannungen, die wir für Tetracen-Kristalle ermitteln konnten, obwohl unsere Perylen-Kristalle laut SCLC-Messungen geringere Trapdichten für Löcher aufweisen. Aber natürlich misst SCLC die Trapdichte im Inneren des Kristalls, während für  $U_{Schw}$  die Traps an der Oberfläche verantwortlich sind. Um die beobachtete Schwellspannung zu erklären müsste diese Konzentration der Oberflächentraps jedoch mehrere Größenordnungen über der im Kristallinneren liegen<sup>2</sup>. Da Injektionsbarrieren ebenfalls zu erhöhten Schwellspannungen führen ist es daher

<sup>1</sup> Öfters konnte beobachtet werden, dass sich durch das Tempern der Ansatzpunkt im Drain-Sweep zwar nur ein wenig verbessert hat, der 2-Punkt-Probenwiderstand aber dennoch stark gefallen ist. In einem solchen Fall wies der Kontakt vermutlich vor dem Tempern nur einen kleinen Bereich etwas besserer Injektion auf, der durch die Temperaturbehandlung deutlich größer wurde.

<sup>2</sup> Betrachtet man nur die  $2 \cdot 10^{13}$  Traps pro  $\text{cm}^3$  im Kristallinneren, so wären bei  $5 \cdot 10^7$  V/m Gate-Feld alle Traps in den obersten 370  $\mu\text{m}$  des Kristalls gefüllt. Die meisten unserer Perylen-Proben waren jedoch nur ca. 200  $\mu\text{m}$  dick.

wahrscheinlich, dass  $U_{Schw}$  durch die nicht-ohmschen Kontakte deutlich vergrößert wird.

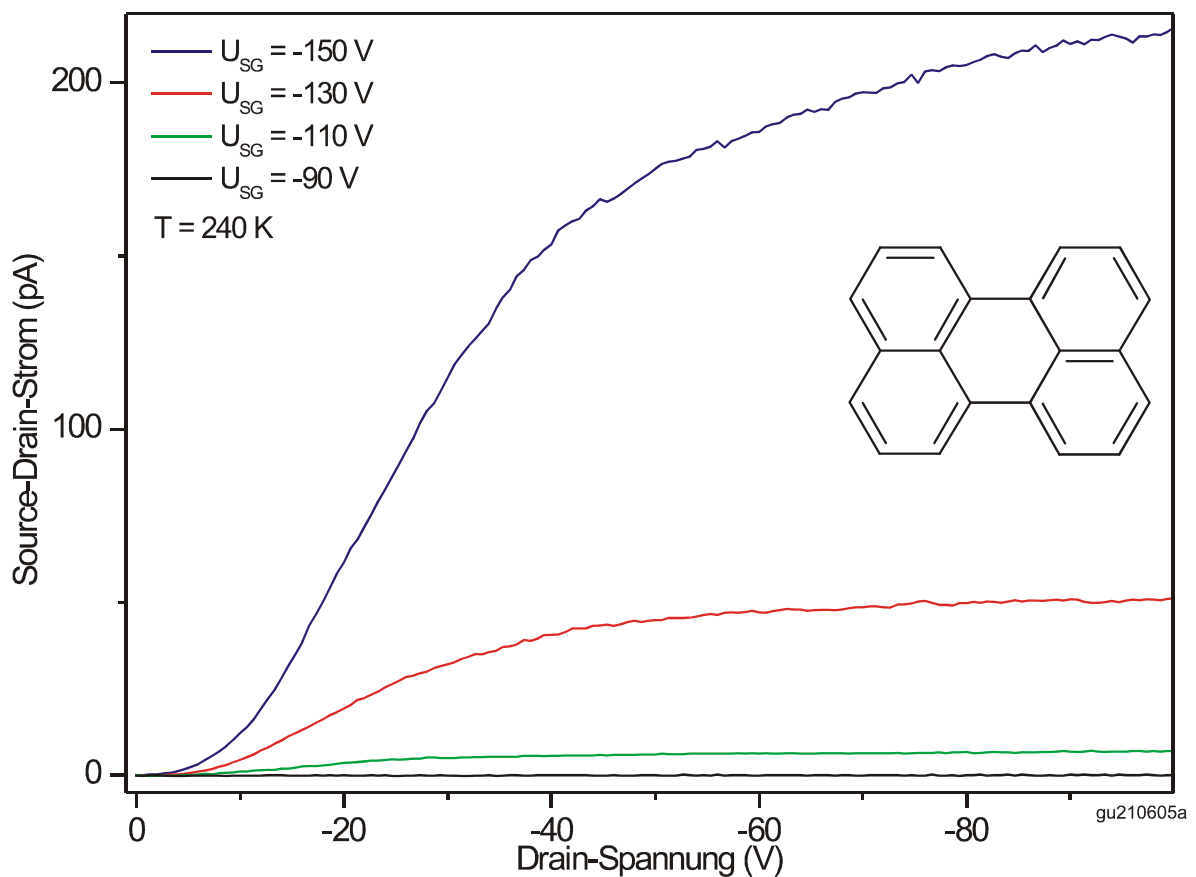


**Abbildung 5.13:** Gate-Sweeps bei 4 unterschiedlichen Drain-Spannungen an einem FET auf einem Perylen-Einkristall. S und D bestanden aus aufgedampftem Ag und wurden 2 Stunden lang bei  $+120^\circ\text{C}$  getempert, die PPX-Gate-Isolation war  $2,2\ \mu\text{m}$  dick. Die Loch-Leitung ist klar erkennbar, aber es kann kein Anzeichen von Elektronen-Leitung gemessen werden. Die Schwellspannung für Löcher liegt bei ca.  $7 \cdot 10^7$  V/m, die Loch-Beweglichkeit ergibt sich zu  $3 \cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Das deutlich nicht-ohmsche Verhalten zeigt die bereits in Abbildung 5.11 sichtbaren Kontaktbarrieren.

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.13, dass auch in Perylen-Einkristallen keinerlei Elektronen-Leitung beobachtet werden kann. Da SCLC-Messungen (siehe Kapitel 4.3) weniger Elektronen- als Lochtraps ergeben, und außerdem ToF-Messungen [Wa85] an Perylen-Einkristallen eine höhere Elektronen- als Loch-Beweglichkeit zeigen, gehen wir davon aus, dass die von uns untersuchten Kontakte keinerlei Elektronen-Injektion aufweisen. Keine der vielen von

uns zur Minimierung der Kontaktbarrieren untersuchten Variationen der Kontakte ergab Elektronen-Injektion in Perylen, so haben z.B. Al-Kontakte selbst nach über 10 Temperschritten (analog der Probe von Abbildung 5.12) keinerlei Injektion aufgewiesen (weder für Elektronen noch für Löcher)<sup>1</sup>.

Drain-Sweeps an der Probe von Abbildung 5.13 zeigt Abbildung 5.14. Die Verbesserung der Ladungsträgerinjektion wird vor allem im Vergleich zu Abbildung 5.10 deutlich, gleichwohl die Injektionsbarriere nicht komplett verschwunden ist. Neben dem früheren Ansatz des S-D-Stroms können die besseren Kontakteigenschaften auch daran erkannt werden, dass der S-D-Strom we-



**Abbildung 5.14:** Drain-Sweeps bei 4 unterschiedlichen Gate-Spannungen an derselben Probe wie Abbildung 5.13, gemessen bei 240 K. Trotz der im Vergleich zu Abbildung 5.10 durch tempern stark verbesserten Kontakte ist immer noch eine klare Injektionsbarriere sichtbar.

<sup>1</sup> Die in SCLC-Messungen gesehene Elektroneninjektion aus Au trat dort erst bei für FETs viel zu hohen elektrischen Feldern auf.

sentlich weniger verrauscht ist und sich eine ruhigere Messkurve ergibt. Abbildung 5.14 zeigt Messungen bei 240 K, da die Kontaktbarrieren bei dieser Probe geringfügig von der Temperatur abhängig waren und sich bei 240 K die schönsten Daten messen ließen. Bei Raumtemperatur sah die Messung ähnlich aus, außer eines etwas späteren Ansatzes (die Daten des Hauptdiagramms von Abbildung 5.11 zeigen einen Drain-Sweep bei Raumtemperatur an dieser Probe) und merklich größerer Unruhe des S-D-Stroms.

In FET-Messungen an Perylen konnten wir keinen Unterschied zwischen Bridgman-Kristallen und solchen aus dem Wasserstoffstrom feststellen. Auch die aus der Steigung des Gate-Sweeps ermittelten Loch-Beweglichkeiten (Formel (5.8)) zeigten keine signifikanten Unterschiede und lagen in den besten Perylen-Proben bei bis zu  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Als Messfehler geht wie bei Tetracen neben der PPX-Schichtdicke vor allem die relativ ungenau definierte Transistorgeometrie ein. Allerdings fallen diese Messfehler nicht wirklich ins Gewicht, da für die Bestimmung der Beweglichkeit aus FET-Messungen die anliegende Drain-Spannung bekannt sein muss (siehe Formel (5.8)). Bei den in Perylen unvermeidlichen Injektionsbarrieren sind jedoch die Kontaktwiderstände so hoch, dass von der Drain-Spannung ein großer Teil an den Kontakten abfällt, und in (5.8) eigentlich nur ein geringer Bruchteil der angelegten Spannung eingesetzt werden dürfte. Da dieser jedoch unbekannt ist kann nur mit der gesamten Drain-Spannung gerechnet werden, wodurch die ermittelten Werte eine untere Grenze für die Lochbeweglichkeit in Perylen darstellen. Das trotz der bemerkenswert geringen Verunreinigungskonzentration der verwendeten Kristalle nur maximale Beweglichkeiten im Bereich  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (und bei schlechteren Kontakten noch wesentlich weniger) resultieren zeigt, dass die Kontakte deutlich höhere Widerstände aufweisen als der eigentliche FET-Kanal.

Ebenso wie Tetracen hat auch Perylen eine anisotrope Kristallstruktur, ein anisotroper Loch-Transport ist daher möglich. Alle FET-Messungen wurden auf der Spaltfläche, der (001)-Ebene durchgeführt (die SCLC-Messungen erfolgten senkrecht dazu). Wie beim Tetracen konnten auch in den FET-Messungen bei Perylen in den Transportdaten von aufeinander senkrecht stehenden Richtungen keine Unterschiede festgestellt werden, weshalb auch hier auf eine Ausrichtung der FET-Struktur entlang bestimmter Kristallrichtungen verzichtet wurde. Da die nicht-ohmschen Kontakte beträchtlichen Einfluss auf die Transportmessungen in Perylen haben können auf Grund unserer Daten gering anisotrope Transporteigenschaften jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Zusammenfassung: Bei der Präparation eines FETs auf einem Tetracen-Kristall muss darauf geachtet werden, diesen niemals gleichzeitig Sauerstoff und weißem Licht auszusetzen, da sonst die Kristalloberfläche sehr schnell oxidiert was zu enorm hohen Kontaktbarrieren führt. Vermeidet man diese Oxidation erfolgreich können mit Ag sehr gute Kontakte präpariert und Lochbeweglichkeiten bis zu  $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur erreicht werden. Perylen auf der anderen Seite oxidiert nicht so schnell, dennoch ist die Ladungsträgerinjektion in Perylen-Einkristalle eine große Herausforderung: Die Loch-Injektion aus Ag wird erst nach Eintempnern der Kontakte bei  $+ 120^\circ \text{ C}$  für mindestens 2 Stunden besser, deutliche Barrieren bleiben jedoch bestehen. So ergibt sich eine untere Grenze der Lochbeweglichkeit von  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei Raumtemperatur. Elektronenleitung konnte weder in Perylen noch in Tetracen beobachtet werden. In Tetracen gibt es Hinweise dass die Trapkonzentration für Elektronen deutlich über der für Löcher liegt, in Perylen können wohl die Kontakte keine Elektronen injizieren.

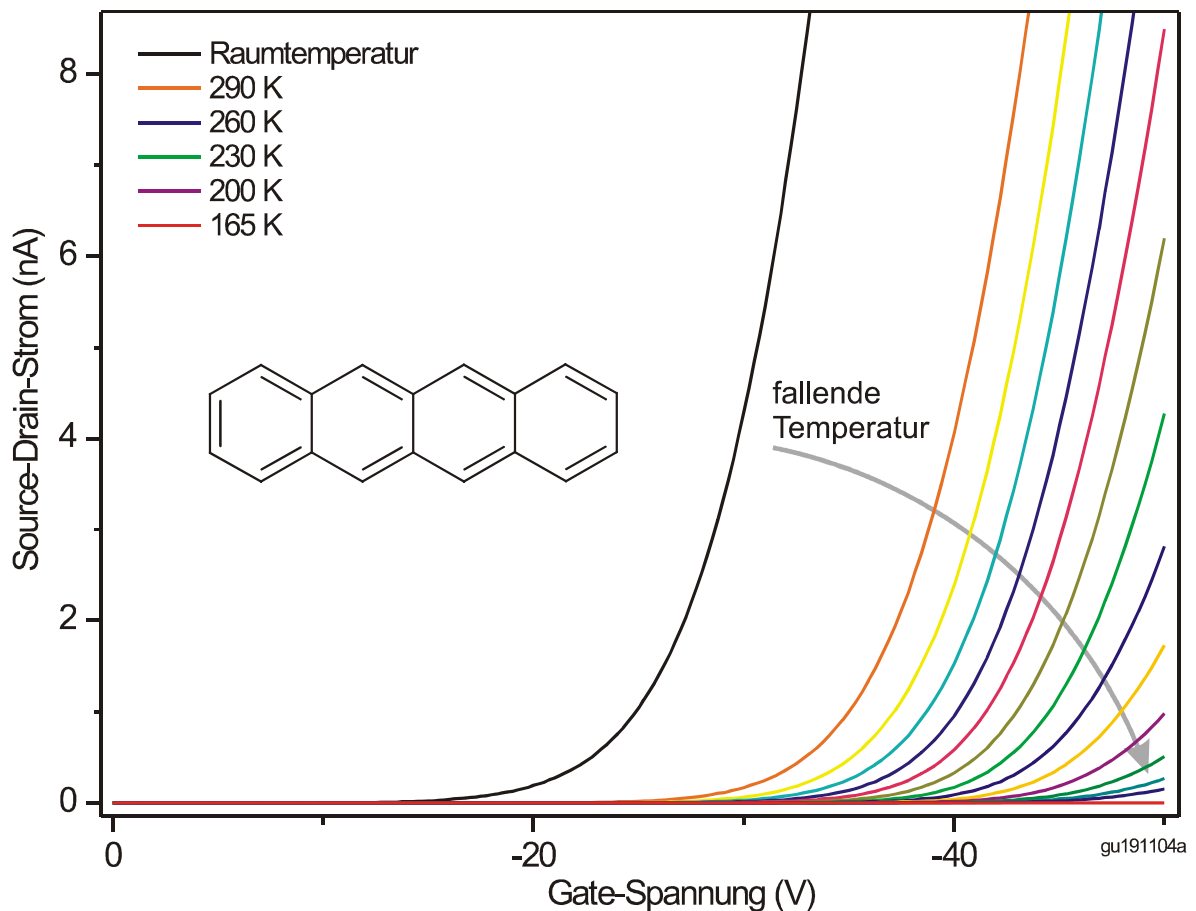
## 5.3 Transport bei tieferen Temperaturen

Der Transport elektrischer Ladungen in organischen Festkörpern findet primär in den aromatischen Systemen der einzelnen Moleküle statt. Für einen Transport über größere Strecken müssen die Elektronen jedoch auch von einem Molekül zum anderen gelangen können. Daher hat der Überlapp der Molekülorbitale einen großen Einfluss auf die Transporteigenschaften organischer Halbleiter. Ist dieser Überlapp zu gering, so sind die Ladungsträger auf den einzelnen Molekülen lokalisiert und können nur durch Tunneln zu Nachbarmolekülen gelangen. In einem solchen Fall ist das Bändermodell kein gutes Modell für den Ladungsträgertransport, stattdessen spricht man vom sog. Polaronen-Hüpfmodell, siehe Kapitel 2.4. Diese beiden grundlegend unterschiedlichen Transportmodelle unterscheiden sich vor allem in der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeiten. Während beim Bändermodell auf Grund abnehmender Streuung an Phononen die Beweglichkeit von Elektronen und Löchern mit fallender Temperatur zunimmt, sinkt sie beim Polaronen-Hüpfmodell, da das Springen von Molekül zu Molekül thermisch unterstützt werden muss. Daher kann durch die Untersuchung des Ladungsträgertransports bei tieferen Temperaturen ermittelt werden, welches der beiden Modelle bei welchen Temperaturen für das untersuchte System eher zutrifft. Aber natürlich haben in einer realen Probe auch andere Effekte einen Einfluss auf das Temperaturverhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit. So wird die Streuung an Störstellen auch beim Bändermodell bei tiefen Temperaturen zu einer Abnahme der Beweglichkeit führen. Solche zusätzlichen Phänomene müssen daher bei der Interpretation der Messdaten mit berücksichtigt werden.

Außerdem treten in guten Kristallen, also bei geringer Störstellenkonzentration, die Unterschiede zwischen einzelnen Proben erst bei tieferen Temperaturen auf, da bei Raumtemperatur die Phononenstreuung dominiert. Daher können vor allem bei Einkristallen Unterschiede oft erst weit unter 300 K beobachtet werden.

### 5.3.1 Tetracen

Misst man die Kennlinien eines Tetracen-FETs bei Temperaturen unter Raumtemperatur, so ergibt sich ein Verhalten wie es in Abbildung 5.15 gezeigt



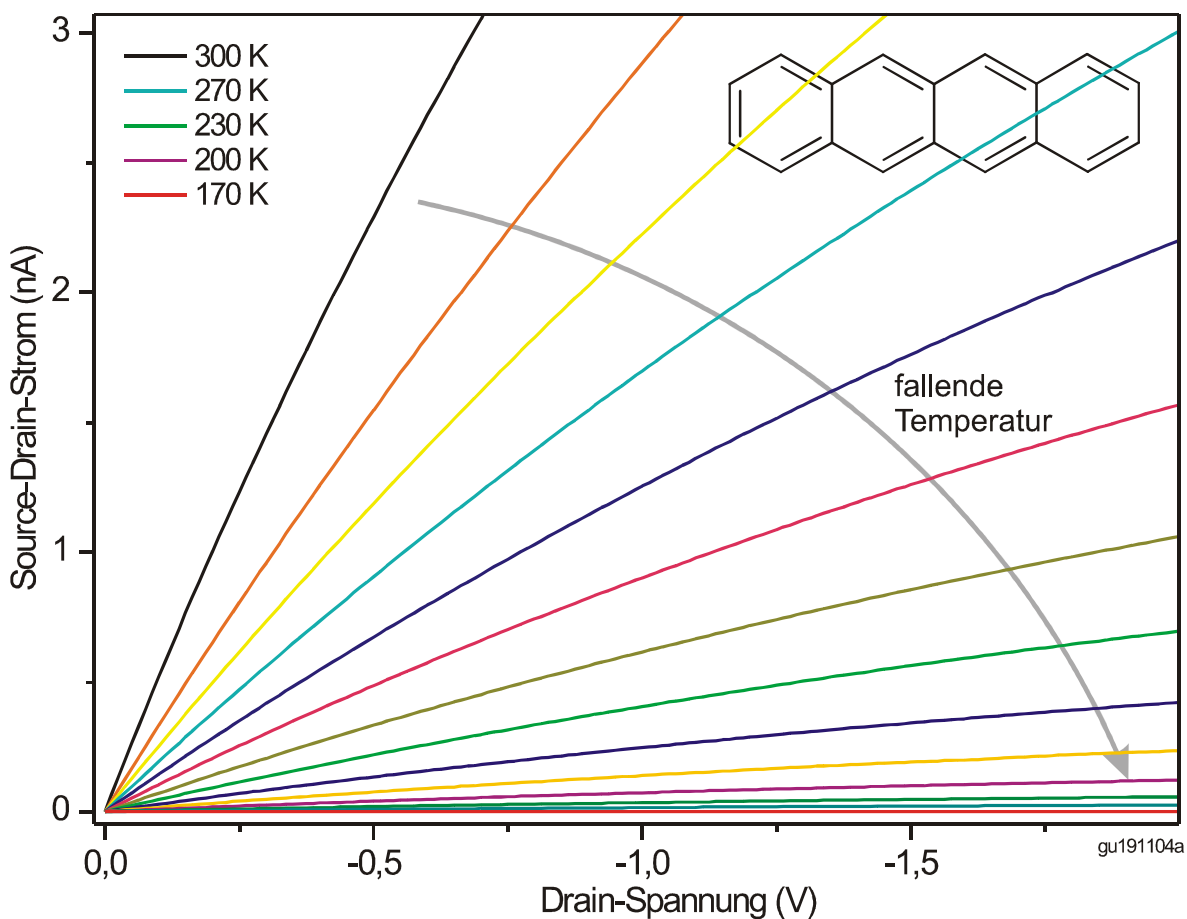
**Abbildung 5.15:** Gate-Sweeps bei unterschiedlichen Temperaturen am selben Tetracene-Kristall wie Abbildung 5.7, die PPX-Schichtdicke betrug  $1,5 \mu\text{m}$ , die angelegte Drain-Spannung  $-5 \text{ V}$ . Jede Messkurve stellt eine um  $10 \text{ K}$  tiefere Temperatur dar (also  $290 \text{ K}$ ,  $280 \text{ K}$ ,  $270 \text{ K}$ , ...), außer der letzten bei  $165 \text{ K}$ .

ist: Der Feldeffekt wird mit fallender Temperatur immer schwächer und verschwindet bei dieser Probe schlagartig zwischen  $170 \text{ K}$  und  $165 \text{ K}$ . Abbildung 5.15 zeigt Messungen, die (bis auf die letzte) jeweils  $10 \text{ K}$  auseinander liegen, also bei  $300 \text{ K}$ ,  $290 \text{ K}$ ,  $280 \text{ K}$ , ... durchgeführt wurden<sup>1</sup>. Bei der Messung bei  $170 \text{ K}$  ist der Feldeffekt selbst bei der verwendeten Skalierung noch klar erkennbar, während bei  $165 \text{ K}$  kein Strom mehr durch den Kristall geflossen ist. Zwischen der ersten Messung bei Raumtemperatur und der zweiten bei  $290 \text{ K}$  wurde die Probe in den Kryostaten eingebaut, dabei auf ca.  $210 \text{ K}$  abgekühlt und anschließend wieder auf  $290 \text{ K}$  erwärmt, daher ist der Unterschied zwi-

<sup>1</sup> Das Temperaturverhalten eines Tetracene-FETs wird durch entstehende Kristalldefekte dominiert, daher kann aus Abbildung 5.15 keine Aktivierungsenergie für den Lochtransport berechnet werden.

schen diesen beiden Messungen größer, s.u.. Auch bei tieferen Temperaturen konnte in Tetracen keinerlei Anzeichen von Elektronen-Leitung gemessen werden, es trat immer nur reine Loch-Leitung auf.

Die Temperaturabhängigkeit der Drain-Sweeps in Tetracen-FETs zeigt Abbildung 5.16. Auch hier wurde wieder genau alle 10 K eine Messkurve aufgenommen, wobei die erste Messung (bei 300 K) nach dem Einbau in den Kryostaten durchgeführt wurde, zwischen ihr und der zweiten wurde also die Temperatur ebenfalls einfach nur um 10 K gesenkt. Wieder kann erkannt werden dass der FET mit fallender Temperatur gleichmäßig schwächer wird, wobei jedoch beachtet werden muss, dass (siehe Abbildung 5.15) die Schwellenspannung bei fallender Temperatur zunimmt, während in Abbildung 5.16 alle



**Abbildung 5.16:** Drain-Sweeps bei unterschiedlichen Temperaturen am selben Tetracen-Kristall wie Abbildung 5.7 bei  $-45$  V angelegter Gate-Spannung. Auch hier stellt jede Messkurve eine um 10 K tiefere Temperatur dar (also 290 K, 280 K, 270 K, ...).

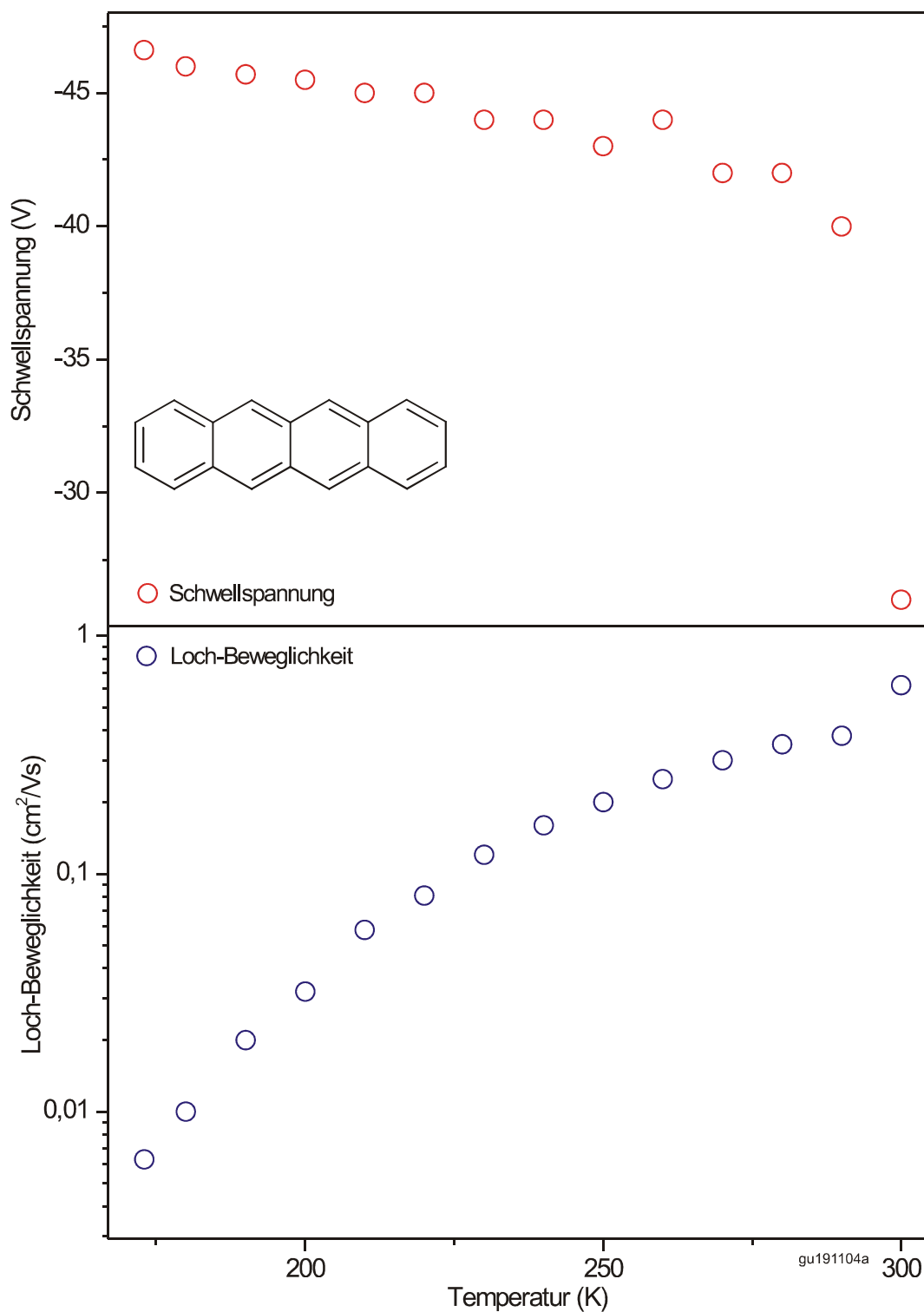


Messungen bei derselben Gate-Spannung stattfanden. Wichtiger an Abbildung 5.16 ist daher die gleichbleibend gute Loch-Injektion bei allen Temperaturen, erkennbar am sofortigen Einsatz des S-D-Stroms. Vergrößert man die Drain-Sweeps weiter (hier nicht gezeigt), so bleibt  $I(U)$  selbst für kleinste Source-Drain-Ströme absolut linear, d.h. es entwickeln sich bis hinunter zu (in diesem Fall) 170 K keinerlei Injektionsbarriere.

Aus Abbildung 5.15 lässt sich die Loch-Beweglichkeit und die Schwellspannung dieses Tetracen-FET's als Funktion der Temperatur ermitteln, siehe Abbildung 5.17. Man erkennt, dass beim Abkühlen die Schwellspannung langsam zunimmt (der Unterschied zwischen 300 K und 290 K ist ein Messartefakt, s.o.), während die Loch-Beweglichkeit mit fallender Temperatur immer schneller schlechter wird. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein Verhalten, welches durch die eigentlichen Transportprozesse im Tetracen-Kristall hervorgerufen wird, es kann daher aus diesen Daten kein Rückschluss auf das für Tetracen-Kristalle passende Transportmodell gezogen werden. Denn die eigentliche Ursache für diese Temperaturabhängigkeit liegt in einer geringfügig anderen Kristallstruktur des Tetracens bei tieferen Temperaturen [So85]. Kühlt man einen Tetracen-Kristall ab, so wird ab einer bestimmten Temperatur diese Niedertemperaturphase energetisch bevorzugt und es kommt zum Kristallphasenübergang. Die Übergangstemperatur ist dabei nicht scharf und kann u.a. durch mechanischen Einfluss von außen verändert werden. Das kann (z.B. in Tetracen-Pulver) so weit gehen, dass bis unter 4 K kein Phasenübergang auftritt, in Einkristallen ist es uns jedoch nicht gelungen, diesen zu verhindern. Meist verändert sich die Kristallphase kontinuierlich zwischen 280 K und 185 K [So85]. Unter anderem da dieser Wechsel der Kristallstruktur nicht bei einer festen Temperatur stattfindet, verändert sich ein Tetracen-Kristall beim Abkühlen nicht schlagartig. Stattdessen wird er an ein, zwei Stellen die Niedertemperaturphase bereits angenommen haben, während der Rest des Kristalls noch die Hochtemperaturphase aufweist. Da das Volumen der Einheitszelle dieser beiden Kristallphasen sich um ca. 5% unterscheidet, erzeugt der Phasenübergang erhebliche mechanische Verspannungen, die in den meisten Fällen zu Rissen führen<sup>1</sup>. Kühlt man also einen Tetracen-Kristall auf Heliumtem-

---

<sup>1</sup> Auch im Bereich über 200 K kann der Phasenübergang ein hysteretisches Verhalten beim Abkühlen / Aufwärmen bewirken, was z.B. am großen Unterschied der Gate-Sweep bei 300 K und 290 K in Abbildung 5.15 erkannt werden kann: Da die Probe zwischen diesen beiden Messungen auf ca. 210 K abgekühlt wurde sind geringe Schäden aufgetreten, was zu einem übermäßigen Anstieg der Schwellspannung geführt hat.



**Abbildung 5.17:** Beweglichkeit der Löcher und Schwellspannung eines Tetracene-FETs über der Temperatur, ermittelt aus den in Abbildung 5.15 gezeigten Daten. Die Werte bei 300 K stechen heraus da die Probe zwischen dieser Messung und der bei 290 K auf ca. 210 K abgekühlt wurde, s.o..

peratur ab und wärmt ihn wieder auf, so wird er danach viele Risse aufweisen und eventuell auch komplett auseinander gefallen sein.

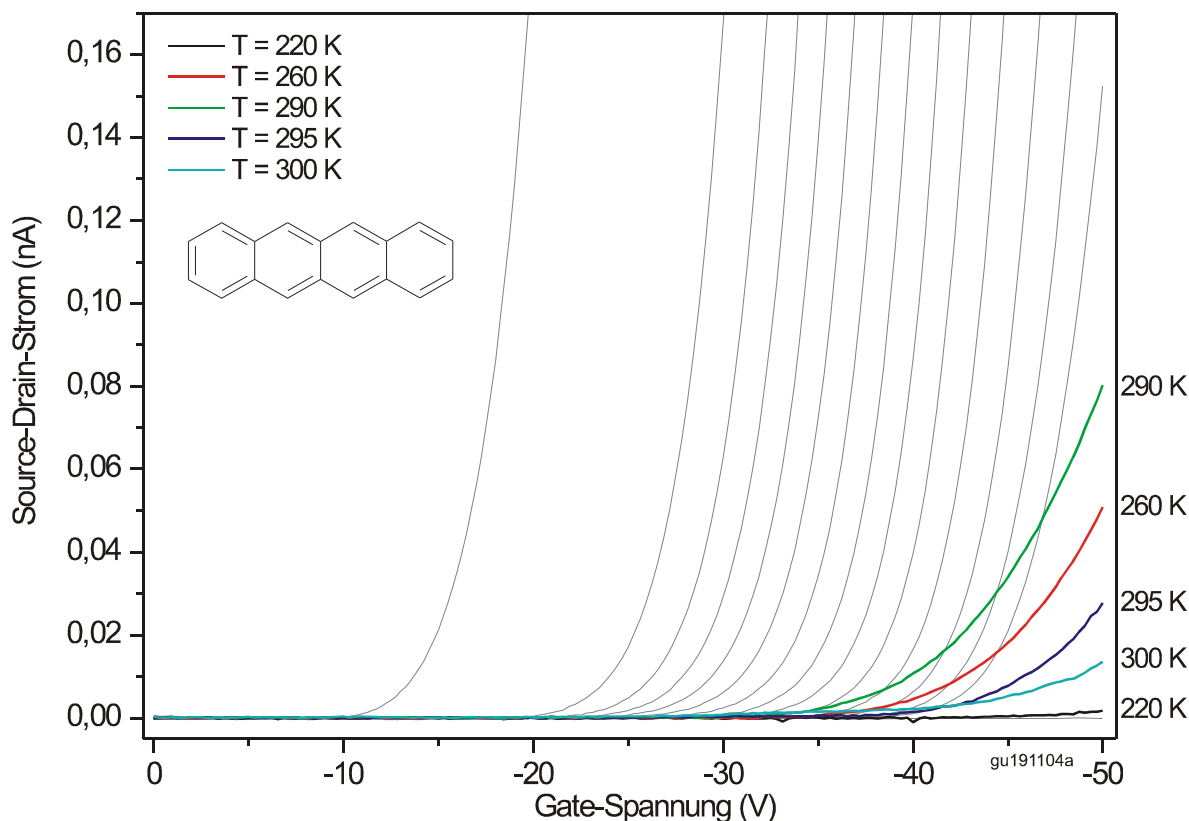
Diese durch den Phasenübergang erzeugten mechanischen Verspannungen spiegeln sich direkt im Verhalten eines Tetracen-FETs beim Abkühlen wider. Sie haben zwar keinen Einfluss auf die Loch-Injektion (siehe Abbildung 5.16), aber da die Tetracen-Moleküle nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden können Verspannungen schnell zu Kristalldefekten und Versetzungen führen. Diese Defekte fungieren als Streuzentren, wodurch  $\mu$  bei anwachsender mechanischer Belastung schnell abnimmt. Außerdem können Kristalldefekte auch als Ladungsträgertraps wirken, was für den in Abbildung 5.17 sichtbaren Anstieg der Schwellspannung bei fallender Temperatur mitverantwortlich ist.

Damit lässt sich im Rahmen eines vereinfachten Modells das Verhalten des in den obigen Abbildungen gezeigten Tetracen-FETs beim Abkühlen verstehen. Den Zustand der Probe bei Raumtemperatur zeigt die schwarze Kurve in Abbildung 5.15 bzw. die Datenpunkte bei 300 K in Abbildung 5.17. Danach wurde die Probe zum Zweck der temperaturabhängigen Messungen in einen Kryostaten eingebaut, wobei sich ein gewisses Abkühlen nur schwer vermeiden lässt. Daher sank die Proben temperatur auf ca. 210 K ab und wurde anschließend wieder auf 300 K angehoben um u.a. den ersten Drain-Sweep von Abbildung 5.16 zu messen. Bei diesem Abkühlen ging bereits ein Teil des Tetracen-Kristalls in die Niedertemperaturphase über und erzeugte dadurch mechanische Verspannungen. Als die Probe wieder auf 300 K erwärmt wurde dürfte sich zwar der Kristallphasenübergang umgekehrt haben, und auch die Verspannungen sind größtenteils wieder verschwunden. Sie haben aber dennoch bereits zu einer geringen Beschädigung der Probe geführt: Vor allem die Schwellspannung ist durch diesen Temperaturzyklus deutlich angestiegen, während die Loch-Beweglichkeit scheinbar nur geringfügig abgenommen hat.

Bei wiederum fallender Proben temperatur (den nachfolgenden Messungen von Abbildung 5.15) nahmen dann immer mehr Bereiche des Kristalls die Niedertemperaturphase an. Durch die anwachsenden Verspannungen entstanden immer mehr Kristalldefekte, die Beweglichkeit nahm gleichmäßig ab, die Schwellspannung zu. Irgendwann hatten sich so viele Verspannungen aufgebaut dass sich Risse bilden konnten. Die Abnahme der Loch-Beweglichkeit bis 170 K ohne Sprünge spricht dafür, dass bis zu dieser Temperatur keine Risse in der eigentlichen Transistor-Struktur aufgetreten sind. Unter 170 K scheint

sich jedoch ein Riss quer zum Transistor-Kanal gebildet zu haben, denn ab 165 K konnte schlagartig überhaupt kein S-D-Strom mehr gemessen werden<sup>1</sup>.

Diese Interpretation lässt natürlich außer Acht, dass der Abfall der Loch-Beweglichkeit auch durch den eigentlichen Transportvorgang mit beeinflusst sein könnte. Dadurch, dass Tetracen-Kristalle einen Phasenübergang beim Abkühlen aufweisen, kann zwischen diesen Effekten leider nicht unterschieden werden.



**Abbildung 5.18:** Gate-Sweeps an der Probe von Abbildung 5.15 beim Aufwärmen, die Drain-Spannung betrug  $-5$  V. Der Schaden durch den Phasenübergang ist deutlich erkennbar, Einzelheiten siehe Text. Zum Vergleich sind in grau die Gate-Sweeps beim Abkühlen aus Abbildung 5.15 dargestellt, man beachte die unterschiedliche Skalierung der Y-Achse.

<sup>1</sup> Bei Perylen-FETs führt die Verwendung von Leitsilber zu thermischen Verspannungen beim Abkühlen (s.u.). Da auch Tetracen-FETs mit Hilfe von Leitsilber präpariert wurden, trägt dieses bestimmt zu den entstehenden Verspannungen bei. Dass aber selbst ein Tetracen-Kristall ohne Kontakte (und damit ohne Leitsilber) beim Abkühlen zerbricht zeigt, wie gravierend die Belastung durch den Phasenübergang ist.

Das Abkühlen des in den obigen Abbildungen gezeigten Tetracen-Kristalls auf ca. 210 K bewirkte zwar einen klaren Anstieg der Schwellspannung, die Loch-Beweglichkeit wurde dadurch jedoch nur etwas schlechter, die Probe also nur geringfügig beschädigt. Kühlt man einen Tetracen-Kristall jedoch so weit ab, dass sich Risse bilden können, so nimmt er dadurch irreparablen Schaden. Schön zu sehen ist dies in Abbildung 5.18: Dieses Diagramm zeigt 5 Gate-Sweeps, gemessen an der Probe von Abbildung 5.15 nachdem sie auf minimal 148 K abgekühlt wurde. Zum Vergleich sind ebenfalls (in grau) die Messungen der Abbildung 5.15 dargestellt, jedoch mit anders skaliertem Y-Achse. Beim Aufwärmen konnte erst wieder ab 220 K ein S-D-Strom beobachtet werden, vermutlich hat sich der entstandene Riss bei dieser Temperatur zumindest teilweise wieder geschlossen. Bis zu 290 K wurde der Feldeffekt besser, blieb jedoch deutlich schlechter als selbst die schwächste Messung (bei 170 K) der ersten Messreihe. Die Loch-Beweglichkeit ist um einen Faktor von über 200 schlechter geworden, und auch die Schwellspannung bleibt klar höher<sup>1</sup>.

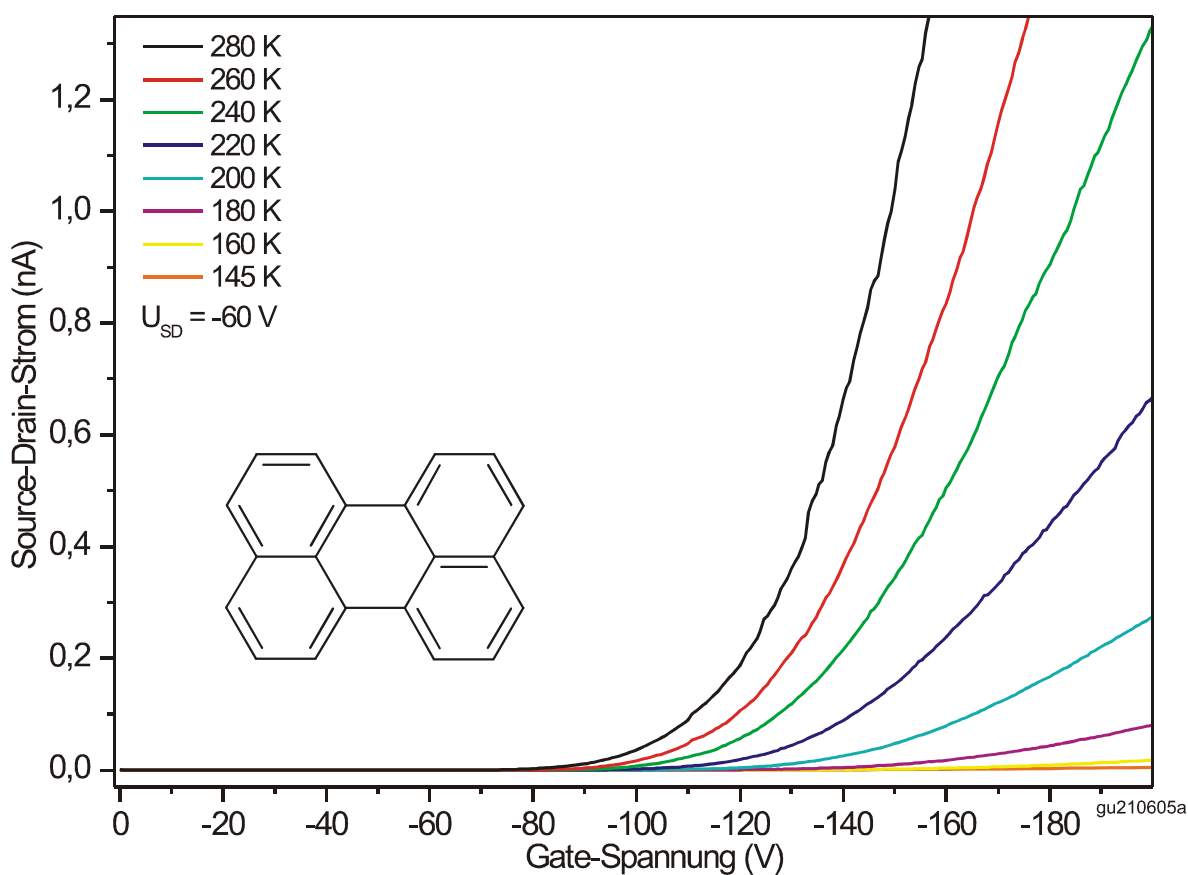
Bei der oben gezeigten Tetracen-Probe hat der Phasenübergang die Beobachtung eines FET's bei 165 K abrupt unmöglich gemacht. Jedoch verhielten sich nicht alle Tetracen-Kristalle so. Bei vielen wurde der S-D-Strom gleichmäßig schwächer und schwächer, da sich kein Riss durch die komplette Transistor-Geometrie ausgebildet hat. Wir waren in der Lage, Loch-Transport in Tetracen-Kristallen bis hinunter zu Temperaturen von 21 K zu messen, wobei es sich aber nur noch um S-D-Ströme im unteren pA-Bereich und Beweglichkeiten um die  $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  handelte. Der Phasenübergang ließ sich bei Tetracen-Einkristallen leider nie verhindern, was sie für weitere Tieftemperaturmessungen ungeeignet macht. Die hier gezeigten Ergebnisse decken sich mit den in [Bo03] und [Bo04] enthaltenen Messungen auf Tetracen-Einkristallen in so weit, dass auch in diesen Untersuchungen bei allen Temperaturen nur Loch-Leitung festgestellt werden konnte. De Boer *et al* konnten dabei ebenfalls fallende Loch-Beweglichkeiten zwischen 280 K und 220 K (der tiefsten untersuchten Temperatur) feststellen, ihre Proben zeigten den Kristallphasenübergang im Bereich rund um 200 K.

---

<sup>1</sup> Seltsamerweise lässt sich der beste Feldeffekt in Abbildung 5.18 bei 290 K beobachten, bei 295 K und 300 K nimmt der S-D-Strom wieder ab. Dies könnte so interpretiert werden dass zumindest in diesem Temperaturbereich die Loch-Beweglichkeit mit steigender Temperatur abnimmt, und gleichzeitig die Probe bereits so stark beschädigt ist, dass die abnehmenden Verspannungen dies nicht mehr kompensieren. In Anbetracht der erheblichen Beschädigung dieses Tetracen-Kristalls wäre eine solche Schlussfolgerung allerdings sehr gewagt.

### 5.3.2 Perylen

Im Gegensatz zu Tetracen ändert Perylen seine Kristallstruktur unterhalb Raumtemperatur nicht mehr. Perylen-Kristalle können daher beliebig abgekühlt werden, ohne dass ein mit bloßem Auge erkennbarer Schaden auftritt. Die Reaktion eines Perylen-FETs auf fallende Temperaturen zeigt Abbildung 5.19 anhand derselben Probe wie Abbildung 5.13. Genau wie bei Raumtemperatur konnten wir auch bei tieferen Temperaturen ausschließlich Loch-Leitung in Perylen-Kristallen feststellen. Der Feldeffekt wurde bei dieser Probe mit abnehmender Temperatur immer schwächer, war aber selbst bei 145 K noch vorhanden<sup>1</sup>, bei einer Loch-Beweglichkeit von  $8 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  floss jedoch nur

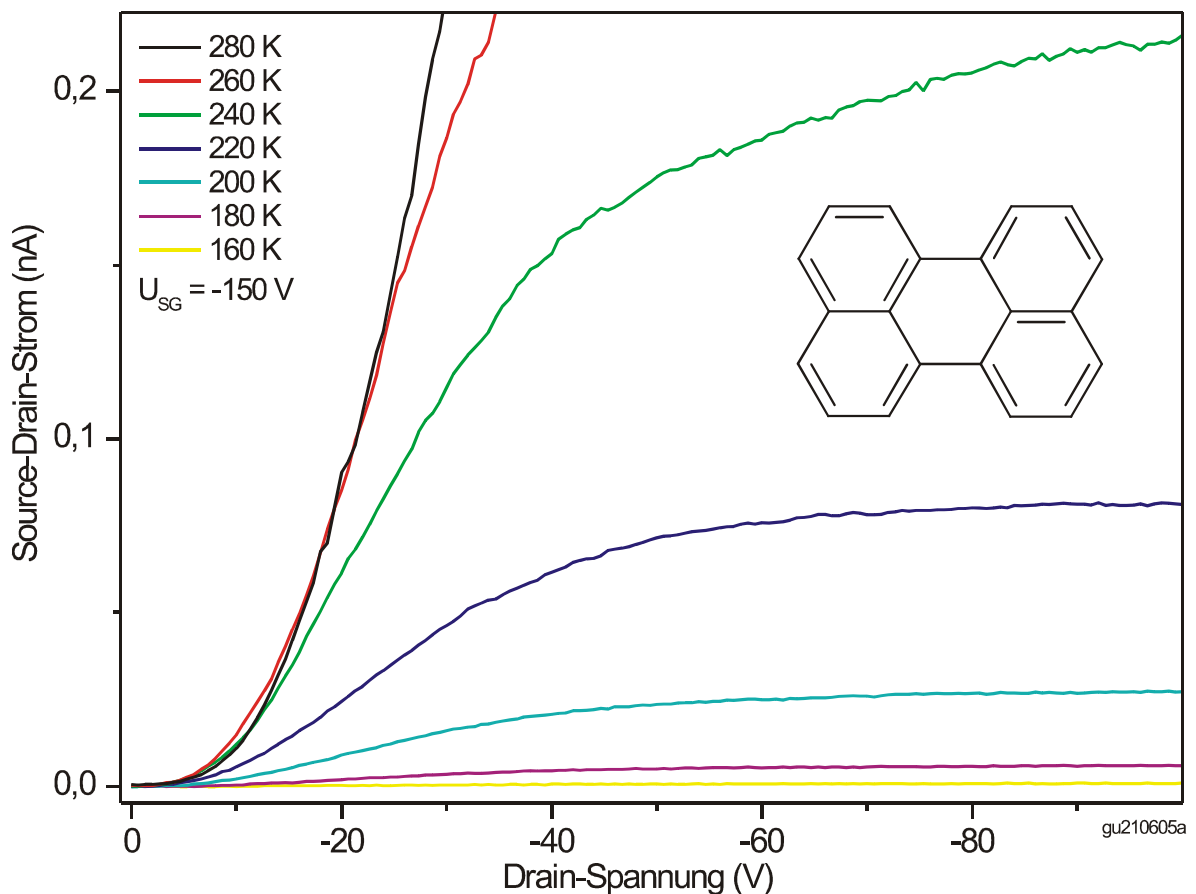


**Abbildung 5.19:** Gate-Sweeps bei unterschiedlichen Temperaturen am selben Perylen-Kristall wie Abbildung 5.13, die PPX-Schichtdicke betrug  $2,2 \mu\text{m}$ , die angelegte Drain-Spannung  $-60 \text{ V}$ . Auch bei Temperaturen unter  $300 \text{ K}$  konnte in Perylen nur reine Loch-Leitung beobachtet werden.

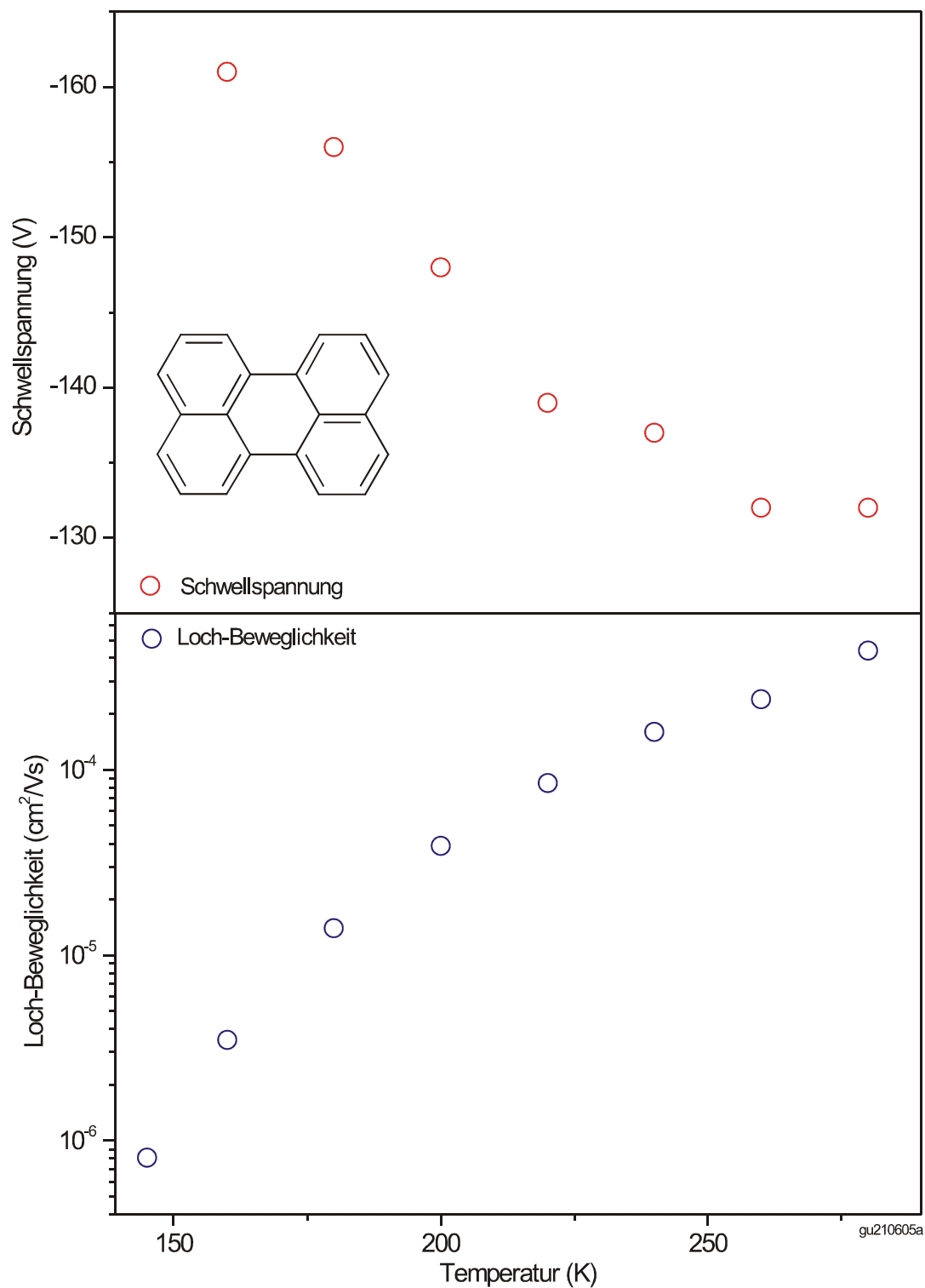
<sup>1</sup> Die tiefste Temperatur bei der wir noch einen Feldeffekt in Perylen-Kristallen messen konnten betrug  $120 \text{ K}$ .

noch sehr wenig  $I_{SD}$ .

Abbildung 5.20 zeigt die zu den Gate-Sweeps von Abbildung 5.19 gehörenden Drain-Sweeps, alle gemessen bei derselben Gate-Spannung von  $-150$  V. Die Kontaktbarriere ist durch den verspäteten Einsatz von  $I_{SD}$  klar erkennbar, und dass dieser Einsatzpunkt nicht mit  $T$  variiert spricht dafür, dass die Lochinjektion höchstens geringfügig von der Temperatur abhängt. Die Abnahme des Source-Drain-Stroms bei Drain-Sweeps mit fallender Temperatur könnte teilweise durch die in Abbildung 5.19 sichtbare Abschwächung des Feldeffekts verursacht werden, spiegelt aber mit Sicherheit auch die mit fallendem  $T$  zunehmende Schwellspannung wider. Sind die Kontakte weniger gründlich einlegiert wie bei der hier gezeigten Probe, so nimmt die Injektionsbarriere mit abnehmender Temperatur meistens zu.



**Abbildung 5.20:** Drain-Sweeps bei unterschiedlichen Temperaturen am selben Perylen-Kristall wie Abbildung 5.13, bei  $-150$  V angelegter Gate-Spannung. Source und Drain bestanden aus aufgedampftem Ag und wurden 2 Stunden lang bei  $+120^\circ$  C getempert. Die klar erkennbare Injektionsbarriere hängt kaum von der Temperatur ab.



**Abbildung 5.21:** Temperaturabhängigkeit der Loch-Beweglichkeit und der Schwellspannung eines Perylen-FETs, ermittelt aus den in Abbildung 5.19 gezeigten Daten.



Ermittelt man aus den Gate-Sweeps von Abbildung 5.19 die Temperaturabhängigkeit der Loch-Beweglichkeit und Schwellspannung, so ergeben sich die in Abbildung 5.21 gezeigten Werte. Die Schwellspannung stagniert bis ca. 260 K und nimmt darunter gleichmäßig zu, während  $\mu$  beim Abkühlen stetig abnimmt<sup>1</sup>. Wichtig für das Verständnis dieser Temperaturabhängigkeit ist eine Beobachtung, die wir an vielen unserer Perylen-Proben machen konnten: Kühlt man einen nicht weiter präparierten Perylen-Kristall ab und wärmt ihn wieder auf, so sind selbst unter dem Mikroskop keine Veränderungen sichtbar. Kühlt man jedoch einen fertig präparierten Perylen-FET ab, so sind nach dem Aufwärmen öfters feine Risse im Perylen-Kristall sichtbar, welche von den Leitsilbertropfen ausgehen, mit denen die Bonddrähte auf die Kontaktpads geklebt wurden.

Man kann davon ausgehen, dass das Epoxyd des verwendeten Leitsilbers nicht denselben thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt wie der Perylen-Kristall. Es deutet daher einiges darauf hin, dass die sich beim Abkühlen aufbauende Verspannung zwischen Perylen und Leitsilber so groß werden kann, dass es zu Rissen im Perylen-Kristall kommt. Da die mechanische Belastung u.a. von der verwendeten Leitsilbermenge abhängt, und z.B. ein dünnerer Perylen-Kristall leichter bricht als ein dicker, ist es verständlich dass direkt sichtbare Risse nur in einigen Proben aufgetreten sind. Zu Verspannungen und damit starken mechanischen Belastungen ist es jedoch in allen von uns präparierten Perylen-Kristallen gekommen. Denn das Leitsilber ist bei der Präparation eines Perylen-FETs unumgänglich, die Bonddrähte müssen auf den Kontaktpads fixiert werden. Normales Bonden, also das Aufpressen eines Golddrahts auf ein Goldpad ist unmöglich, da Perylen unter dem nötigen Druck sofort brechen würde. Die Benutzung von möglichst wenig Leitsilber hat keinen Erfolg gebracht, es waren dennoch Risse sichtbar. Das Ankleben der Drähte mit kolloidalem Graphit (einer Mischung aus Graphit und Wasser) wäre eine Alternative, ist auf Grund der Düninflüssigkeit des Graphit-Klebers jedoch nur für maximal 2 Kontakte auf sehr großen Kristallen möglich (die Klebestellen können nicht klein genug hergestellt werden). Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen wäre, die Kontaktpads mit kleinen Streifen einer Gold-Folie zu kontaktieren. Diese Gold-Folie müsste dann vom Perylen-Kristall herunter führen und auf dem Glasplättchen (auf das auch der Kristall geklebt wurde) angeklebt und kontaktiert werden. Auf dem Kontaktpad wäre die Gold-Folie

---

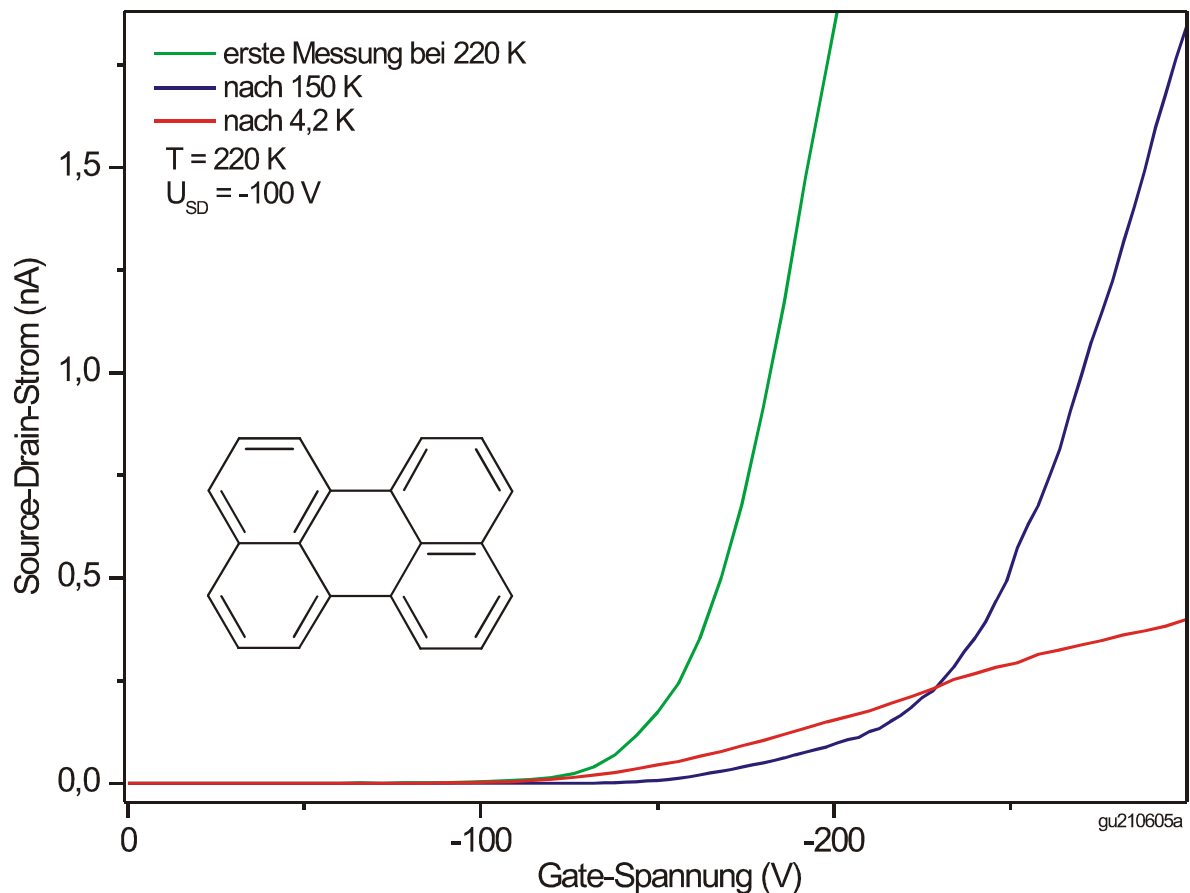
<sup>1</sup> Auf Grund der Kontaktwiderstände kann für  $\mu$  nur eine untere Grenze ermittelt werden, siehe Kapitel 5.2.3.

zwar nur durch elektrostatische Anziehung fixiert, nach dem Aufbringen des PPX sollte diese Konstruktion jedoch ausreichend stabil sein.

Durch diese Problematik der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zeigen Perylen-Kristalle qualitativ dasselbe Temperaturverhalten wie Tetracen-Kristalle, obwohl sie keinen Phasenübergang aufweisen. Beim Abkühlen entstehen an den Kontaktpads mechanische Verspannungen, welche zu Versetzungen und anderen Kristalldefekten führen können. Da diese als Streuzentren wirken nimmt die Loch-Beweglichkeit mit fallender Temperatur ab. Da die entstehenden Kristalldefekte auch Lochfallen darstellen, könnten sie auch für die Zunahme der Schwellspannung verantwortlich sein. Aber auch von Anfang an vorhandene, flache Traps könnten bei tieferen Temperaturen wirksam werden und  $U_{Schw}$  erhöhen.

Die Beschädigung eines Tetracen-Kristalls beim Abkühlen muss auf den Kristallphasenübergang zurückgeführt werden, welcher zu großen mechanischen Belastungen in der gesamten Probe führt und den Kristall meistens komplett zerkrümelt. Bei Perylen gehen die Verspannungen nur vom Leitsilber auf (meistens) 4 S/D-Kontakten aus, welche mindestens ca. 250  $\mu\text{m}$  vom eigentlichen FET-Kanal entfernt liegen. Dadurch tritt der schädliche Einfluss beim Abkühlen nicht so schnell auf (die Schwellspannung in obiger Probe stagniert z.B. zwischen 300 K und 260 K), und auch nach dem Aufwärmen ist zwar immer eine deutliche Verschlechterung erkennbar, aber eben nicht so gravierend wie bei Tetracen. Ein Beispiel dafür zeigt Abbildung 5.22 anhand eines Perylen-FETs, der 3-mal bei jeweils 220 K gemessen wurde. Zwischen der ersten und der zweiten Messung wurde T auf 150 K gesenkt, zwischen der zweiten und der dritten auf 4,2 K. Der Effekt der 150 K besteht primär in einer deutlichen Erhöhung der Schwellspannung bei nur etwas kleinerer Beweglichkeit, während nach 4,2 K  $\mu$  wesentlich kleiner zu sein scheint, die Schwellspannung jedoch wieder in etwa den Wert der ersten Messung angenommen hat. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre, wenn beim ersten Abkühlen nach 150 K zwar Verspannungen aber noch keine Risse entstanden sind. Diese Verspannungen sind nach dem Aufwärmen auf 220 K nicht vollständig verschwunden und erhöhen daher die Schwellspannung. Beim 2. Abkühlen auf 4,2 K ist die mechanische Belastung so hoch, dass sich mindestens ein Riss bildet. Dadurch werden aber auch einige Verspannungen abgebaut, so dass nach dem erneuten Aufwärmen die Schwellspannung wieder geringer geworden ist. Gleichzeitig bewirkt der Riss im FET-Kanal aber, dass der Strom einen anderen Weg nehmen muss. Die effektive Geometrie des Kanals

verschlechtert sich daher, eine gemäß Formel (5.8) ermittelte Beweglichkeit nimmt ab<sup>1</sup>.



**Abbildung 5.22:** Identische Gate-Sweeps an einem Perylen-FET, alle 3 gemessen bei 220 K. Zwischen der ersten Messung bei dieser Temperatur (die grüne Kurve) und der zweiten (die blaue Kurve) wurde der Kristall auf 150 K abgekühlt und wieder auf 220 K erwärmt; zwischen der zweiten Messung und der dritten (die rote Kurve) wurde die Probe auf 4,2 K abgekühlt und anschließend auf 220 K erwärmt. Einzelheiten siehe Text.

In einer anderen Perylen-Probe, die nach dem Aufwärmen ebenfalls deutliche Risse aufwies, stieg die Loch-Beweglichkeit zwischen 300 K und 240 K mit fallender Temperatur sogar deutlich an. Diese Messungen wurden bei aufwärmender Probe durchgeführt, und einiges deutet darauf hin, dass dieser An-

<sup>1</sup> Die Abnahme der Loch-Beweglichkeit in Perylen bei fallender Temperatur kann nicht auf thermische Aktivierung zurückgeführt werden, daher ist (5.8) im Prinzip anwendbar, auch wenn u.a. auf Grund der Kontaktwiderstände nur eine Grenzwertabschätzung möglich ist, s.o..

stieg von  $\mu$  zumindest zum Teil dadurch verursacht wurde, dass sich bei 240 K Risse gebildet haben. Diese haben einen Großteil der vorhandenen Verspannungen abgebaut, wodurch bei eben 240 K ein großer S-D-Strom fließen konnte. Bei weiter steigendem T entstanden aber neue Verspannungen, was eben  $\mu$  verringert. Da die Risse keinen deutlichen Einfluss auf den gemessenen Strom hatten verliefen sie vermutlich parallel zur Stromrichtung.

Diese Beispiele verdeutlichen, was die genaue Interpretation der Temperaturabhängigkeit der Transportdaten in Perylen-Einkristallen enorm erschwert: Mindestens 4 unterschiedliche Parameter können sich beim Abkühlen unabhängig voneinander verändern. Neben der (sonst nur aus ToF-Messungen bekannten) temperaturabhängigen Lochbeweglichkeit können die Trapkonzentration, die Lochinjektion und die FET-Geometrie variieren. Abbildung 5.20 deutet zwar auf eine geringe Temperaturabhängigkeit der Injektionsbarriere hin, aber auch kleine Verbesserungen bei der Lochinjektion könnten den gemessenen S-D-Strom deutlich vergrößern. Die thermischen Verspannungen führen zu Versetzungen und somit einer temperaturabhängigen Trapkonzentration, was sowohl Einfluss auf die Schwellspannung als auch auf die Loch-Beweglichkeit hat. Und sobald die mechanische Belastung hoch genug ist um Risse zu bilden wird dadurch die Konzentration der Versetzungen nicht nur unstetig in T, sondern diese Risse können auch die FET-Geometrie verändern (oder natürlich den FET komplett zerstören), was zu erheblichen Fehlern bei der Berechnung der Beweglichkeit führt. Damit ist klar, dass die in Abbildung 5.21 dargestellten, berechneten Werte nur die unteren Grenzen für die jeweiligen Loch-Beweglichkeiten in Perylen darstellen. Um einen Rückschluss auf das für Perylen passende Transportmodell zu ermöglichen müsste neben der Lochinjektion auch dringend die Problematik der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten angegangen werden.

Zusammenfassung: Die Temperaturabhängigkeit des Ladungsträgertransports in organischen Halbleitern kann u.a. aufzeigen, ob das Bändermodell angewendet werden darf oder nicht. Da Tetracen-Kristalle jedoch einen Kristallphasenübergang unter ca. 280 K aufweisen entstehen beim Abkühlen starke thermische Verspannungen, die erst die Loch-Beweglichkeit mit fallendem T abnehmen lassen und bei tieferen Temperaturen zu Rissen im Kristall führen, die schließlich den FET zerstören. Dadurch konnte Loch-Transport in Tetracen nur bis minimal 21 K beobachtet werden. Die sehr spröden Perylen-Kristalle zeigen keinen Phasenübergang unterhalb 300 K, aber der Unterschied im

thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum unvermeidlichen Leitsilber führt ebenfalls zu Verspannungen beim Abkühlen. Daher nimmt auch in Perylen-FETs die Loch-Beweglichkeit mit fallendem  $T$  stetig ab, während die Loch-Injektion kaum von  $T$  abhängt. Die niedrigste Temperatur bei der Strom durch einen Perylen-Kristall beobachtet werden konnte betrug 120 K. Elektronen-Leitung trat auch gekühlt weder in Tetracen noch in Perylen auf.



## 6 Graphen-Monolagen

In organischen Einkristallen findet der elektrische Transport vor allem in den delokalisierten Elektronenwolken des aromatischen Systems der Einzelmoleküle statt. Diese sind jedoch räumlich voneinander getrennt, und der Überlapp der Molekülorbitale und somit das Tunneln der Ladungsträger zwischen den Molekülen dominiert die Transporteigenschaften. Eine Vergrößerung des aromatischen Systems führt zu besserer elektrischer Leitfähigkeit, ja sogar metallisch leitfähige Polymere sind möglich [Fa01]. Allerdings skalieren die organischen Moleküle natürlich mit der Größe ihres aromatischen Systems, und je größer ein Molekül ist umso schwieriger ist sowohl die Aufreinigung als auch die Zucht gut geordneter Einkristalle.

Das größte denkbare aromatische System findet sich in den einzelnen Gitterebenen des Graphits, einer der natürlichen Modifikationen des Kohlenstoffs (siehe Abbildung 6.1). Graphit besteht bis auf Verunreinigungen und Absättigungen an den äußeren Rändern ausschließlich aus Kohlenstoff-Atomen. Deshalb zählt Graphit nicht wirklich zu den organischen Verbindungen und steht auf der Grenze zwischen organischer und anorganischer Chemie.

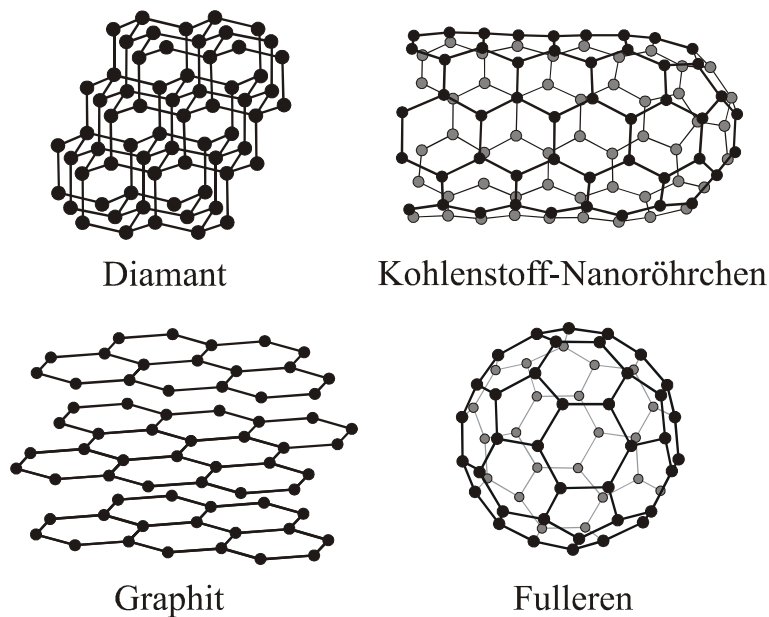
Bei einem FET auf einem organischen Halbleiterkristall treten, vorausgesetzt es wird eine ausreichend hohe Gate-Spannung angelegt, freie Ladungsträger nur direkt unter der Gate-Elektrode auf. Die Dicke der leitfähigen Schicht ist dabei so gering, dass von 2-dimensionalem Ladungsträgertransport ausgegangen werden kann. Auch in Graphen ist der Stromfluss auf zwei Dimensionen begrenzt. Unter Graphen<sup>1</sup> versteht man eine einzelne Graphit-Gitterebene, und da diese in z-Richtung nur die Ausdehnung eines einzigen Atoms aufweist ist es schwierig, überhaupt eine Dicke zu definieren. Eine sinnvolle wenn auch etwas willkürliche Zahl stellt der Gitterebenenabstand im Graphit von 3,4 Å dar, ein besserer 2-dimensionaler Einschluss von Ladungsträgern ist physikalisch nicht möglich.

---

<sup>1</sup> Im Weiteren wird oft der Begriff „Graphen-Monolage“ verwendet, um klar von Graphen-Doppellagen abzugrenzen, obwohl eigentlich schon der Begriff Graphen eindeutig nur eine einzelne Gitterebene im Graphit ausdrückt.

## 6.1 Grundlegendes über Graphit

### 6.1.1 Graphit-Quellen



**Abbildung 6.1:** Modifikationen des Kohlenstoffs: Reiner Kohlenstoff tritt entweder als amorpher Ruß (nicht abgebildet) oder kristallin als Diamant oder Graphit auf. Außerdem können Makromoleküle wie Fullerene und Kohlenstoff-Nanoröhrchen gebildet werden.

Kohlenstoff besitzt als Element der 4. Hauptgruppe des Periodensystems 4 Valenzelektronen, 2 in der s- und 2 in der p-Schale. Diese 4 Valenzelektronen liegen in den meisten Fällen entweder 4-bindige  $sp^3$ - oder 3-bindige  $sp^2$ -hybridisiert vor<sup>1</sup>.

Es sind 5 Kohlenstoff-Modifikationen bekannt:

- amorpher Kohlenstoff oder Ruß
- Diamant: kristalliner Kohlenstoff in  $sp^3$ -Hybridisierung
- Graphit: kristalliner Kohlenstoff in  $sp^2$ -Hybridisierung

---

<sup>1</sup> Tiefer gehende Einzelheiten zur äußerst komplexen Chemie des Kohlenstoffs finden sich z.B. in [Ca95].



- Kohlenstoff-Nanoröhrchen
- Fullerene

In der Natur kommen nur Ruß, Graphit und Diamant vor, wobei Graphit die thermisch stabile Modifikation darstellt. Diamant z.B. wandelt sich ab einer Temperatur von ca. 1500° C (natürlich unter Sauerstoffausschluss) von selbst in Graphit um. Graphit ist sowohl thermisch als auch chemisch sehr stabil, er sublimiert nicht vor 3800° C und sogar im Kontakt zu Luftsauerstoff beginnt Graphit erst ab ca. 500° C zu oxidieren [Ma68]. Nur die freien Bindungen an den äußeren Rändern der Kristallebenen können leicht chemisch reagieren und sind daher meist mit z.B. Sauerstoff abgesättigt.

Graphit kann wie gesagt als natürliches Vorkommen gefunden und abgebaut werden. Dabei handelt es sich meistens um multikristalline Flocken von bis zu 5 – 10 mm Größe. Natürlicher Graphit hat einen Aschenanteil von 5 bis 20 % [Ki88], also Rückstände von 5 – 20 Gewichtsprozent nach vollständiger Verbrennung. Da diese Beimengungen aber oft zwischen den einzelnen Kohlenstoffschichten liegen kann eine aus natürlichem Graphit präparierte Monolage deutlich weniger verunreinigt sein.

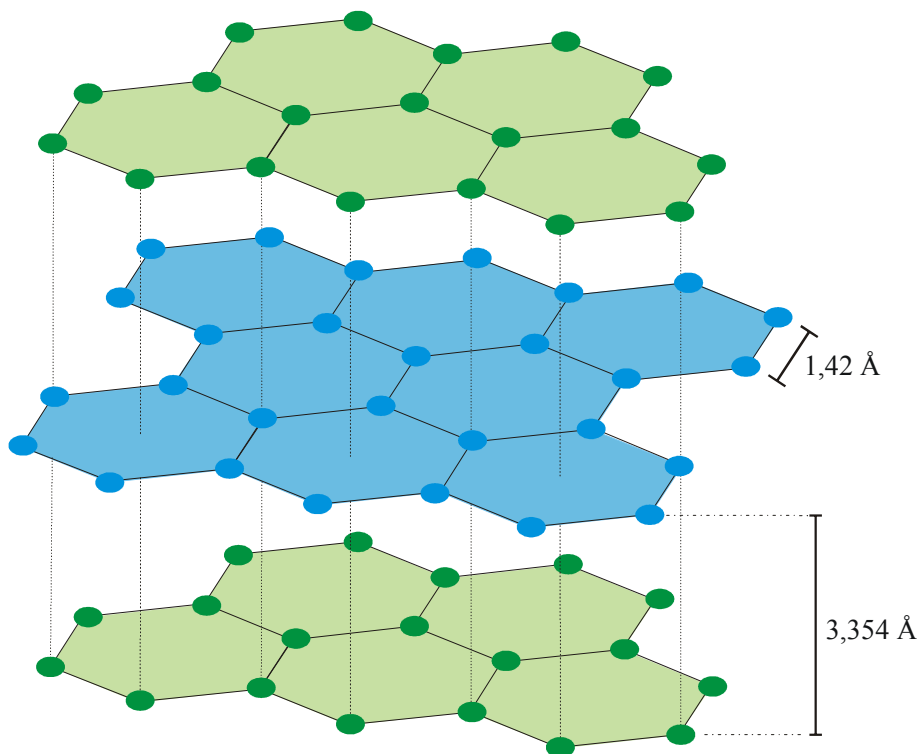
Graphit lässt sich aber auch künstlich herstellen. Dabei sind mindestens drei Methoden mit unterschiedlichen Endprodukten zu unterscheiden:

- Formung von feinem Kohlenstoffpulver (z.B. gemahlener Koks) mit anschließendem Sintern und Graphitierung bei 2500° – 2700° C. Dadurch lassen sich beliebige Formen herstellen, es entstehen kleinste zusammengesinterte Graphitkristalle, die gegeneinander völlig unorientiert sind, ähnlich wie in einer Bleistiftmine. Dieser Graphit wird z.B. für Schmelztiegel oder als Elektroden verwendet [Ma68].
- Bei der Stahlherstellung können sich beim Abkühlen des flüssigen Stahls einzelne kleine Graphitflocken bilden. Dieser sog. Kish-Graphit [Dr04] ist gut spaltbar und weist Kristallitgrößen ähnlich natürlichem Graphit auf. Verständlicherweise ist er oft stark verunreinigt, aber dennoch wurde z.B. in [Zh05a] elektrischer Transport in Monolagen aus Kish-Graphit gemessen, was wieder zeigt, dass Verunreinigungen meistens zwischen den Atomlagen sitzen.
- Durch Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase (z.B. aus Methan) und anschließender Graphitierung bei bis zu 3400° C unter hohem Druck lässt sich unter bestimmten Bedingungen HOPG („highly oriented pyrolytic graphite“) herstellen [Ki88 S. 11]. In HOPG sind die einzelnen Kristall-

ebenen überaus parallel zueinander, weshalb HOPG in der Röntgenstreuung als Monochromator verwendet wird. Allerdings sind innerhalb der Kohlenstoffebenen die einzelnen Kristallite beliebig gegeneinander verdreht, HOPG stellt also trotz der sehr guten Ordnung senkrecht zu den Kristallebenen keinen Graphit-Einkristall dar. HOPG sollte aufgrund seiner Herstellung eine hohe Reinheit aufweisen, allerdings spezifizieren die Hersteller nur den Grad der Parallelität der Gitterebenen und nicht die Verunreinigungskonzentration. Deutliche Abweichungen zwischen verschiedenen HOPG-Fabrikaten sind daher durchaus möglich.

### 6.1.2 Kristallstruktur

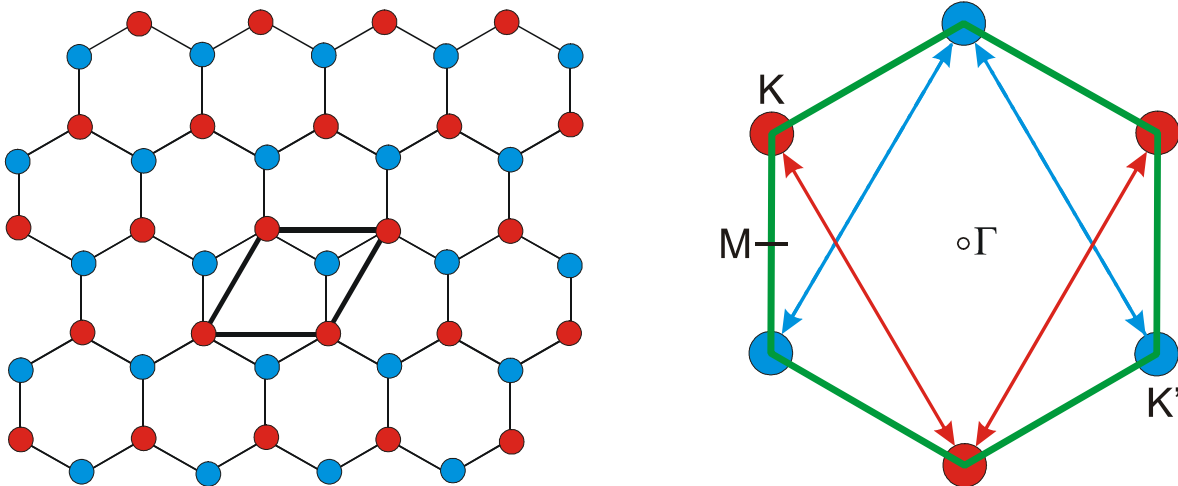
Ein Graphitkristall ist aus einzelnen Kohlenstoffebenen, den sog. Graphen-Ebenen aufgebaut. Der Ebenenabstand beträgt  $3,354 \text{ \AA}$  und die Bindungslänge zwischen den C-Atomen einer Graphen-Ebene  $1,42 \text{ \AA}$  [Ki88].



**Abbildung 6.2:** Kristallstruktur des Graphits

Die Kohlenstoffatome im Graphit sind  $sp^2$ -hybridisiert, d. h. 3 der 4 Valenzelektronen bilden kovalente Bindungen zu den 3 am nächsten gelegenen C-Atomen, während das 4. Valenzelektron im sog.  $\pi$ -Atomorbital senkrecht zur Gitterebene verbleibt. Diese Elektronen im  $\pi$ -Orbital bilden Doppelbindungen, sie sind daher über die gesamte Gitterebene delokalisiert und frei beweglich. Dadurch ist Graphit entlang der Gitterebenen ein guter elektrischer Leiter, wohingegen senkrecht zur Gitterebene die Leitfähigkeit etwa um einen Faktor 100 kleiner ist [Ki88], da in dieser Kristallrichtung der eher geringe Überlapp der  $\pi$ -Atomorbitale den Ladungsträgertransport bestimmt. Die gleiche, starke Anisotropie weist auch die thermische Leitfähigkeit auf. Die einzelnen Gitterebenen sind dadurch auch untereinander viel schwächer gebunden (7 kJ/Mol) als die Atome in der Ebene (524 kJ/Mol) [Pi93]. Deshalb ist Graphit sehr einfach spaltbar: Schon durch Abziehen mit Tesafilm lassen sich die Gitterebenen separieren. Die Schichtreihenfolge kann entweder ABABAB... (hexagonaler Graphit) oder ABCABCABC... (rhomboedrischer Graphit) sein, wobei ersteres in natürlichem Graphit weitaus häufiger ist. Die rhomboedrische Kristallstruktur ist metastabil und wandelt sich bei  $T > 1300^\circ \text{C}$  in die hexagonale Version um. Betrachtet man zwei Graphen-Ebenen übereinander, so liegen die C-Atome der oberen Schicht entweder genau über einem C-Atom der unteren oder im Zentrum eines der unteren Sechsecke (Abbildung 6.2). Es liegt also nicht die Struktur einer dichtesten Kugelpackung vor, stattdessen entspricht die obere Schicht einer um  $180^\circ$  gedrehten unteren [Sl58].

Wie bereits erwähnt bezeichnet man eine einzelne Graphit-Gitterebene, also eine Graphit-Monolage, als Graphen. Eine einzelne Graphen-Lage hat eine 2-dimensionale, hexagonale Kristallstruktur [Pi93], siehe Abbildung 6.3. Die Einheitszelle ist rautenförmig (Kantenlänge: 2,46 Å) und enthält zwei Atome, eines in der Mitte und ein weiteres auf den 4 Ecken. Wie in jedem Kristall gilt Translationsinvarianz, d. h. alle Gitterpunkte die mit Gittervektoren verbunden werden können sind äquivalent. Wie in Abbildung 6.3 sichtbar kann so immer nur je die Hälfte der Gitterpunkte miteinander verbunden werden. Das bedeutet, dass das Graphengitter im Prinzip aus zwei Untergittern aufgebaut ist (in Abbildung 6.3 durch die unterschiedlichen Farben der Atome angedeutet), also nicht alle Gitterplätze äquivalent sind. Das hat wichtige Konsequenzen für die elektronische Bandstruktur, siehe Kapitel 6.1.3.



**Abbildung 6.3:** Links: Kristallstruktur und Einheitszelle von Graphen. Es liegen je 2 Atome in der Einheitszelle, wodurch der 2-dimensionale Graphen-Kristall in 2 Gruppen unterscheidbarer C-Atome (hier rot und blau dargestellt) aufgeteilt werden kann.

Rechts: Ebenfalls hexagonales Graphen-Kristallgitter im reziproken Raum. Auch hier zeigt die Translationsinvarianz, dass der Kristall sozusagen aus 2 kombinierten Kristallgittern K und K' aufgebaut ist. Die Pfeile stellen die Gittervektoren dar, die Buchstaben benennen ausgezeichnete Punkte der Brillouin-Zone.

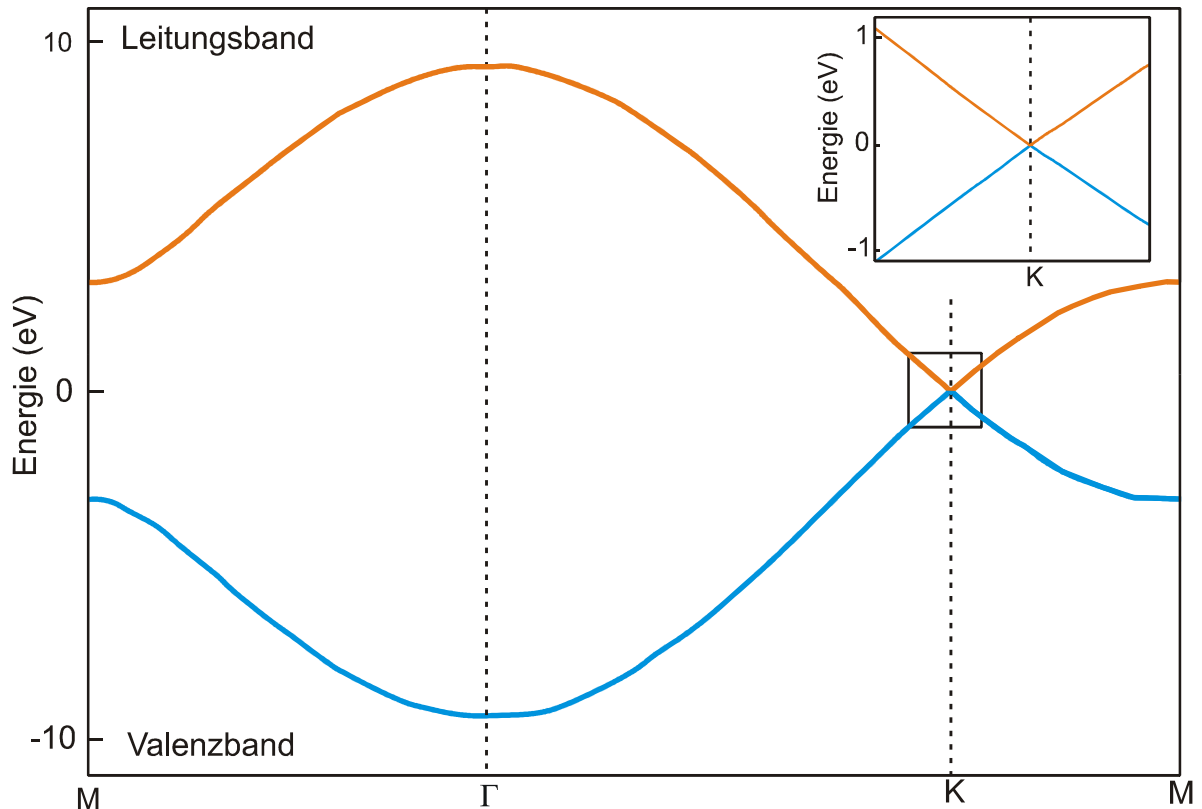
Die Graphen-Kristallstruktur kann auch im reziproken Raum hexagonal dargestellt werden [S158]. Auch hier können nur jeweils 3 der 6 Gitterpunkte in der 1. Brillouin-Zone mit Gittervektoren verbunden werden, wodurch sich wieder (und etwas übersichtlicher als im realen Raum) die Aufspaltung in zwei Untergitter zeigt.

### 6.1.3 Bandstruktur von Graphen

Die elektronische Bandstruktur ist es, was Graphen am meisten von klassischen 2-dimensionalen Elektronensystemen<sup>1</sup> basierend auf z.B. GaAs oder Si unterscheidet. Die Bausteine des Graphens, die Kohlenstoffatome, besitzen 4 Elektronen in der äußeren Schale: 2 s- und 2 p-Elektronen. Im Graphit liegt der Kohlenstoff  $sp^2$ -hybridisiert vor, d. h. dass sich die s- und p-Zustände vermischen und dabei 3 Elektronen auf der gleichen Energie in den sog.  $\sigma$ -Zuständen liegen. Das 4. Elektron besetzt den energetisch höher gelegenen sog.  $\pi$ -Zu-

<sup>1</sup> sog. 2DEGs: 2-dimensionale Elektronengase

stand. Im Kristallgitter bilden die Elektronen der  $\sigma$ -Orbitale die 3 kovalenten Bindungen zu den nächsten Nachbaratomen, während das Elektron des  $\pi$ -Orbitals für die delokalisierte Doppelbindung verantwortlich ist. Die Energielücke zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen ist dabei groß genug, so dass der Ladungsträgertransport ausschließlich durch die  $\pi$ -Zustände erfolgt.



**Abbildung 6.4:** Berechnete Bandstruktur einer Graphen-Monolage für kleine Energien im  $k$ -Raum, Abbildung entnommen aus [Pa06]. Das Inset ist eine Vergrößerung des Bereichs rund um den K-Punkt (zur Benennung der Punkte im  $k$ -Raum siehe Abbildung 6.3). Für eine 3-dimensionale Darstellung siehe Abbildung 6.6.

Da eine einzelne Graphen-Lage aus identischen Atomen in gleichmäßiger hexagonaler Gitteranordnung aufgebaut ist, lässt sich deren elektronische Struktur ohne größere Vereinfachungen berechnen [S158, Dr02]. Auf die genaue Herleitung dieser Bandstruktur soll hier nicht weiter eingegangen werden, Einzelheiten lassen sich u. a. in [Pa06] oder [Tr92] finden. Ausgehend von der Symmetrie des hexagonalen Kristallgitters erhält man für kleine Energien die Bandstruktur einer einzelnen Monolage gemäß Abbildung 6.4. Als erstes fällt auf, dass für jede Energie mindestens ein Zustand im Valenz- oder Leitungs-

band vorhanden ist, Graphen besitzt also keine Bandlücke. Jedoch überlappen das Valenz- (blau dargestellt) und das Leitungsband (orange) nicht, stattdessen berühren sie sich an genau 6 Punkten, nämlich den 6 K bzw. K'-Punkten der ersten Brillouin-Zone<sup>1</sup>. Dies macht Graphen zu einem Halbleiter mit verschwindender Bandlücke bzw. zu einem Halbmetall mit verschwindendem Bandüberlapp. Da die Bänder sich in der Tat nur berühren wird die Zustandsdichte genau an den K-Punkten Null.

Wenn in einer Probe der Ladungsträgertransport untersucht wird nehmen generell nur die Ladungsträger an der Fermi-Kante am Transport teil. Im Graphen haben daher alle am Transport teilnehmenden Ladungsträger relativ kleine Energien, die Elektronen befinden sich also immer in der unmittelbaren Nähe des Leitungsbandminimums und die Löcher in der Umgebung des Valenzbandmaximums. Daher halten sich sowohl diese Elektronen als auch diese Löcher an den 6 Ecken der 1. Brillouin-Zone auf, Graphen ist demnach ein direkter Halbleiter. Da diese 6 Ecken in 2 Gruppen unterscheidbarer Untergitter unterteilt werden können, macht es einen physikalischen Unterschied ob sich ein Elektron bei K oder K' aufhält. Diese Aufteilung auf diese beiden sog. Valleys ist somit eine Quantenzahl genau wie der Spin auch, sie beschreibt die sog. Valley-Entartung. Ladungsträger in Graphen sind daher 4-fach entartet: Ein Elektron z.B. muss dadurch charakterisiert werden, welche Ausrichtung sein Spin hat und ob es in einem K- oder K'-Minimum sitzt. In den Formeln der Quantenmechanik verhalten sich dabei die Spin- und die Valley-Quantenzahl identisch, weshalb die Unterscheidung „Ladungsträger in einem K- oder K'-Zustand“ auch als Pseudo-Spin bezeichnet wird.

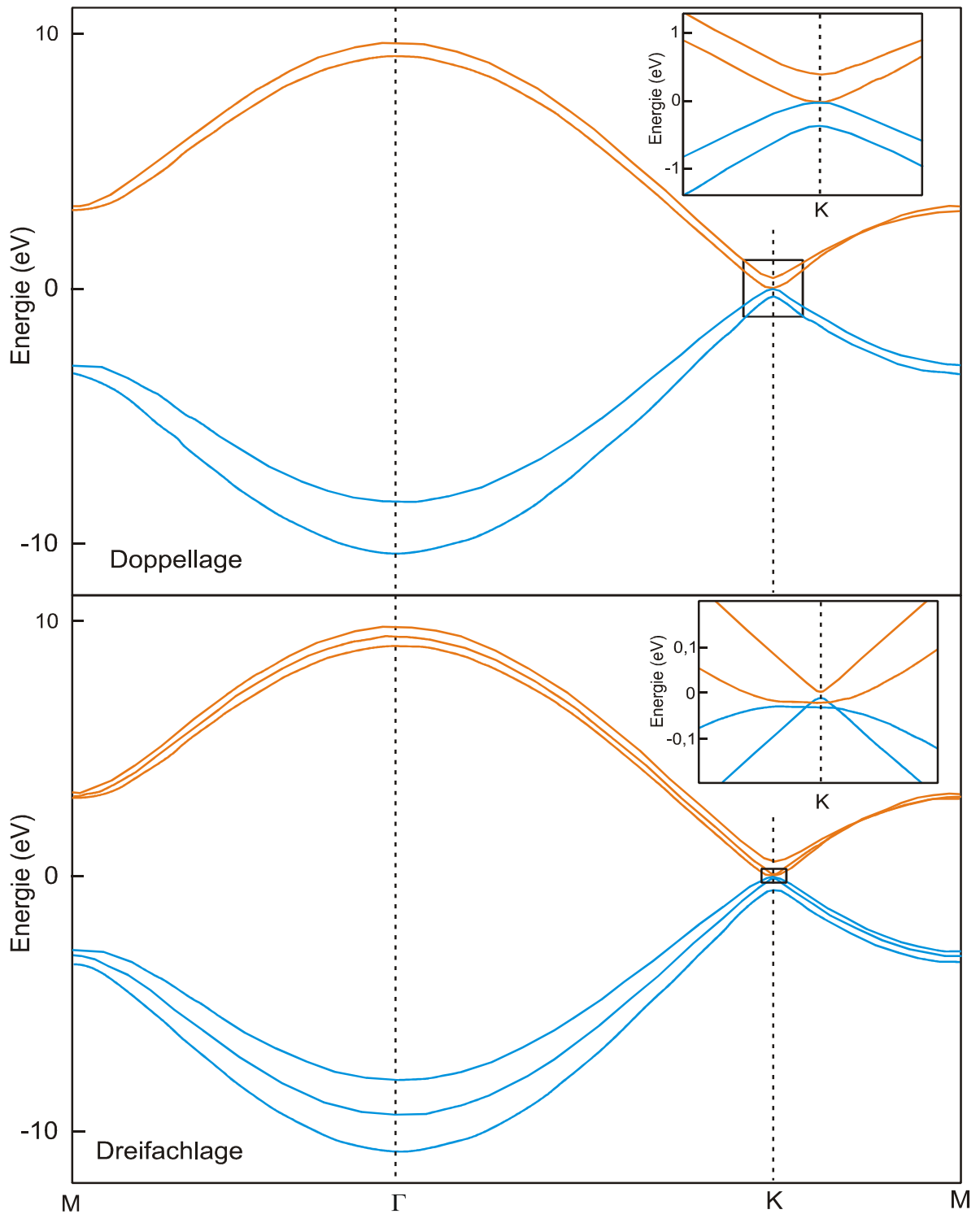
Betrachtet man die Bandstruktur einer Graphen-Monolage in Abbildung 6.4 in dem Bereich in dem der Ladungsträgertransport stattfindet (also rund um den K-Punkt) genauer, so fällt der eigentlich gravierende Unterschied zu allen anderen klassischen Halbleitern auf: Im Bereich kleiner Energien um den K-Punkt hängt die Energie von sowohl Löchern als auch Elektronen linear vom Impuls ab, die Dispersionsrelation lautet [Zh02]:

$$E = \hbar \tilde{c} \cdot |\vec{k}| \quad (6.1)$$

Dies ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten, in fast allen anderen Festkörpern gilt für kleine Energien ein Verhältnis von  $E \sim k^2$ . Diese sog. lineare Dispersion in Graphen-Monolagen hat eine Reihe ungewöhnlicher Konsequenzen, auf die weiter unten noch genauer eingegangen werden wird.

---

<sup>1</sup> Zur Benennung der Punkte in der Brillouin-Zone siehe Abbildung 6.3.



**Abbildung 6.5:** Berechnete Bandstruktur einer Graphen-Doppel- (oben) und einer Graphen-Dreifachlage (unten) für kleine Energien im  $k$ -Raum, Abbildungen entnommen aus [Pa06]. Die Insets sind jeweils eine Vergrößerung des Bereichs rund um den K-Punkt.

Wird analog zu Abbildung 6.4 die Bandstruktur einer Graphen-Doppel- oder -Dreifachlage berechnet, so ergeben sich deutliche Unterschiede, siehe Abbildung 6.5. Vereinfacht gesagt kommt für jede zusätzliche Graphen-Lage auch ein zusätzliches Leitungs- und Valenzband zur Bandstruktur hinzu. Dabei bildet sich keine Bandlücke aus, eher im Gegenteil: Während sich bei einer Doppellage Valenz- und Leitungsband immer noch an den K-Punkten berühren<sup>1</sup>, überlappen die beiden Bänder bei 3 Lagen um ca. 34 meV [Pa06]. Dieser Überlapp nimmt mit dicker werdenden Schichten weiter zu und erreicht bei Graphit einen Wert von ca. 36 meV [Pi93] bis 40 meV [Sp81]. Unverändert bleibt natürlich die Kristallstruktur und somit die Unterteilung in ein K- und ein K'-Untergitter, daher sind auch dickere Proben genau wie Monolagen 4-fach entartet.

Einen gravierenden Unterschied stellt jedoch das Verhalten der Bandstruktur an den K-Punkten dar: Wo für Graphen-Monolagen  $E \sim k$  (also lineare Dispersion) gilt, zeigt bereits eine Graphen-Doppellage einen parabolischen Verlauf, es gilt also  $E \sim k^2$  für kleine Energien. Diese parabolische Dispersion bleibt auch bei dickeren Proben erhalten, siehe Abbildung 6.5. Bei Transportuntersuchungen sehen die Ladungsträger daher in Monolagen eine völlig andere Bandstruktur als in Doppellagen oder noch dickeren Schichten, was zu deutlich unterschiedlichen Transporteigenschaften führt, siehe unten.

Für einige Experimente wäre es wünschenswert, auch in Graphen eine Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband erzeugen zu können. Dies ist auch in der Tat möglich, bedarf jedoch eines gewissen Aufwands. So können z.B. aus einer größeren Monolage dünne Streifen präpariert werden [Ha07]. Sind diese dünn genug, so bildet sich eine kleine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aus. Alternativ kann in einer Graphen-Doppellage eine Bandlücke entstehen, wenn die zwei Graphen-Schichten unterscheidbar werden, die Symmetrie in z-Richtung also aufgehoben wird. Dies kann z.B. durch die angelegte Gate-Spannung [Ca07, Mi07] oder durch chemische Dotierung der oberen bzw. unteren Schicht erfolgen [Oh06].

---

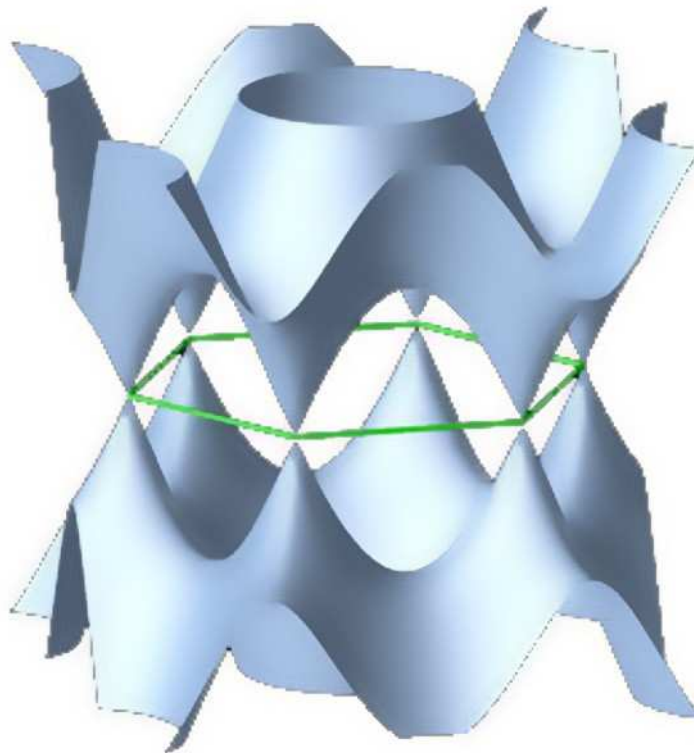
<sup>1</sup> Genauere Berechnungen ([Pa06]) zeigen, dass bei einer Doppellage ein minimaler Bandüberlapp von 1,6 meV vorliegt, die Zustandsdichte am K-Punkt ist dennoch verschwindend klein.



### 6.1.4 Effekte der linearen Dispersion

Die Tatsache, dass in einer Graphen-Monolage die Ladungsträgerenergie für kleine Energien linear vom Impuls abhängt hat eine ganze Reihe von für die Festkörperphysik ungewöhnlichen Auswirkungen. Vor allem auf die effektive Masse der Elektronen und Löcher hat diese lineare Dispersion einen gravierenden Einfluss.

In einem Festkörper unterliegen die Elektronen nicht nur äußeren Kräften, auch die sie umgebenden Atomrümpfe üben starke Wechselwirkungen aus. In periodischen Kristallen lässt sich jedoch die Vereinfachung einer effektiven Masse durchführen: Ein Ladungsträger wird als freies Teilchen betrachtet und der Einfluss des Atomgitters bewirkt nur, dass dieses Teilchen eine andere Masse zu haben scheint [Ib02]. Diese sog. effektive Masse ist im allgemeinen Fall ein Tensor, dessen Komponenten invers proportional zur 2. Ableitung von  $E(k)$  nach  $k$  sind [Ko89].



**Abbildung 6.6:** Bandstruktur einer Graphen-Monolage für kleine Energien im reziproken Raum: Das grüne Sechseck stellt die 1. Brillouin-Zone dar, die z-Achse steht für die Energie (Abbildung entnommen aus [www.univie.ac.at/spectroscopy/-fks/forschung/ergebnisse/nanotubes.htm](http://www.univie.ac.at/spectroscopy/-fks/forschung/ergebnisse/nanotubes.htm))

In Graphen-Monolagen beträgt die Dispersionsrelation für kleine Energien:

$$E = \hbar \tilde{c} \cdot |\vec{k}|$$

$$E = \hbar \tilde{c} \cdot \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (6.2)$$

Wie man sieht wird zwar die 2. Ableitung nicht generell Null, für spezielle Fälle (z.B. wenn sich ein Teilchen nur in X-Richtung bewegt) aber doch. Daher kann die normale Definition der effektiven Masse bei Graphen nicht angewendet werden.

Stellt man stattdessen für das komplette System (also Ladungsträger und Atomgitter) den Hamilton-Operator und die Schrödinger-Gleichung auf, so ergibt sich, dass die resultierende Formel für kleine Energien formal der Dirac-Gleichung (siehe z.B. [Wa05]) für masselose relativistische Partikel entspricht [Se84, Ge07, Ka07]. Dies bedeutet, dass sich die Ladungsträger für Anregungen in der Umgebung der K- bzw. K'-Punkte, also für kleine Energien im Bereich der linearen Dispersion, verhalten als wären sie relativistische Teilchen mit der Fermi-Geschwindigkeit  $\tilde{c}$  anstelle der Lichtgeschwindigkeit. Ihre effektive Masse beträgt dann:

$$m_{\text{eff}} = \frac{\hbar}{\tilde{c}} \cdot |\vec{k}| = \frac{E}{\tilde{c}^2} \quad (6.3)$$

und hängt im Kristallgitter somit äquivalent wie die Masse der Photonen linear von der Energie ab, nur dass statt  $E = mc^2$  für Photonen hier  $E = m_{\text{eff}} \tilde{c}^2$  gilt. Die effektive „Ruhemasse“ der Ladungsträger in Graphen-Monolagen ist also Null, eine direkte Konsequenz des hexagonalen Gitters mit 2 identischen Atomen in der Einheitszelle [Se84].

Wegen dieser formalen Äquivalenz der Schrödinger-Gleichung in Graphen-Monolagen zur Dirac-Gleichung werden in Graphen Ladungsträger in der Nähe der K-Punkte auch als „Dirac-Fermionen“ bezeichnet. Die K- bzw. K'-Punkte der 1. Brillouin-Zone nennt man „Dirac-Punkte“, bzw. den Berührungspunkt von Valenz- und Leitungsband „Dirac-Punkt“. Aus den Werten für Abstand und Wechselwirkung der nächsten atomaren Nachbarn im Graphen-Gitter folgt für die Bandsteigung an den K-Punkten und somit für die Fermi-Geschwindigkeit  $\tilde{c} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ m/s}$  [Pa06]. Dieser Wert kann experimentell z.B. durch Messungen der Zyklotronresonanz zu  $1,03 \pm 0,01 \cdot 10^6 \text{ m/s}$  [Sa06] bestätigt werden.

Eine weitere Auswirkung der linearen Dispersion in Graphen-Monolagen ist die verschwindende Zustandsdichte an den Dirac-Punkten. Dadurch lässt sich die Konzentration der freien Ladungsträger in einer Graphen-Monolage mit Hilfe eines Back-Gates bis auf (theoretisch) Null reduzieren. Liegt die Fermi-Energie also am Dirac-Punkt, so sind nur noch sehr wenig freie Ladungsträger vorhanden und eine Graphen-Monolage kann z.B. ein externes elektrisches Feld nicht mehr abschirmen. In einer realen Probe führt die unvermeidliche Unordnung jedoch dazu, dass die Fermi-Energie immer einer gewissen Schwankung unterworfen ist und somit niemals gleichzeitig in einem größeren Bereich der Graphen-Flocke direkt am Dirac-Punkt liegen wird, siehe Kapitel 7.3.6.

Auch die Zustandsdichte wird durch die lineare Dispersion beeinflusst: Sie ist in einer Graphen-Monolage für kleine Energien nicht wie in anderen 2DEGs mit parabolischer Dispersion konstant, sondern hängt linear von der Energie ab, siehe Kapitel 7.3.1. Dadurch sind z.B. beim Anlegen eines senkrechten Magnetfelds die Landau-Niveaus nicht mehr äquidistant (Kapitel 7.3.2). Des Weiteren hat die Dirac-Gleichung eine Lösung für  $E = 0$  [Se84], es ergibt sich demnach ein Landau-Niveau direkt am Dirac-Punkt. Dieses Landau-Niveau besteht gleichzeitig aus den niedrigsten Landau-Niveaus des Leitungs- und aus den höchsten des Valenzbands, seine Lage ist nicht vom Magnetfeld abhängig. Es ist zwar wie alle anderen auch 4-fach entartet, da es jedoch aus 2 elektronen- und 2 lochleitenden Zuständen besteht weist es im Endeffekt nur den halben Entartungsgrad aller anderen Landau-Niveaus auf [Gu05], denn es zeigt keine Valley-Entartung<sup>1</sup> [Ka07]. Da sich Ladungsträger im Magnetfeld immer auf Flächen konstanter Energie im  $k$ -Raum bewegen [Ko89] hat dieses Niveau für endliche Temperaturen einen sehr kleinen Zyklotronradius, der für  $T = 0$  K verschwinden würde.

---

<sup>1</sup> Nur Zustände auf dem (gemäß Abbildung 6.3) roten bzw. blauen Untergitter, abhängig von der Polung des Magnetfelds, tragen zum Landau-Niveau bei  $E=0$  bei [Ka07].

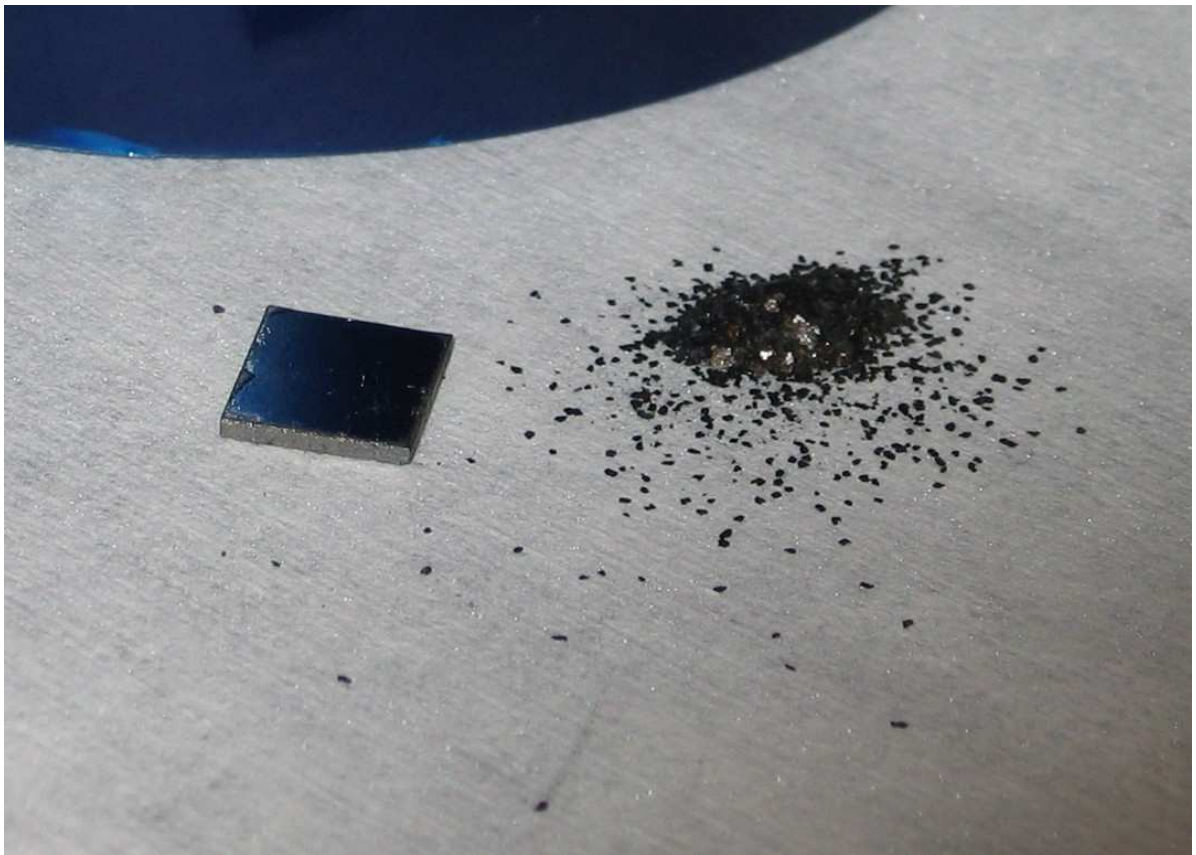
## 6.2 Probenpräparation

Der Ladungsträgertransport in Graphit wird schon seit etlichen Jahren erforscht [Sl58, Mc71, Sp81]. In diesen Arbeiten wurden Proben unterschiedlicher Dicken untersucht, jedoch immer nur die Eigenschaften von 3-dimensionalem Graphit gemessen. Noch im Jahr 2004 stellte z.B. die Gruppe um Philip Kim mit die dünnsten Graphit-Proben her: Durch Kleben eines kleinen Graphit-Stücks auf einen AFM-Cantilever und dadurch sehr gut kontrolliertem Anpressen auf ein Substrat konnten sie quadratische Flocken mit 100 – 1000 Å Dicke produzieren [Zh05c, Zh05b]. Ab einer Dicke von etwa 420 Å zeigen diese Schichten halbleitendes Verhalten: Ein ambipolarer FET ist messbar und der Widerstand nimmt mit sinkender Temperatur nicht mehr stetig ab. Dennoch waren höchstens erste Andeutungen von 2-dimensionalem Transport erkennbar. In der Tat sollte laut [Pa06] der Ladungsträgertransport in Graphit erst bei weniger als 10 Graphenlagen, also bei einer Schichtdicke von unter ca. 34 Å 2-dimensionalen Charakter aufweisen.

Erst die Arbeiten der Gruppe um A. K. Geim und K. S. Novoselov an der Universität Manchester haben eine verblüffend einfache Methode aufgezeigt, gezielt einzelne Graphen-Lagen zu präparieren. Diese in [No04] und [No05] beschriebene Technik der Probenpräparation wurde für die vorliegende Arbeit weiter optimiert und soll in diesem Kapitel erläutert werden.

Eine weitere, von uns nicht verfolgte Methode dünne Graphitschichten herzustellen besteht darin, SiC-Einkristalle im UHV auf Temperaturen von über 1000° C zu erhitzen. Dabei verdampft an deren Oberfläche primär das Silizium, während der zurückbleibende Kohlenstoff sich zu Graphit umstrukturiert. Weiter Einzelheiten über diese Herangehensweise, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, finden sich z.B. in [Be04, La06]. Vorteile dieser Methode sind die enorme Größe der hergestellten Graphen-Lagen und die zu erwartende hohe Reinheit. Jedoch lassen sich diese Graphen-Schichten nicht ausreichend kontrolliert wachsen: Die gezielte Herstellung einer einzelnen Monolage ist nicht möglich, und die erzielten Schichten weisen meist eine schwankende Schichtdicke innerhalb einer Probe auf. Außerdem kann das SiC-Substrat nicht als Gate-Elektrode benutzt werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf diese Art der Graphen-Herstellung verzichtet.

### 6.2.1 Ausgangsmaterial



**Abbildung 6.7:** Graphit-Ausgangsmaterialien (1): links HOPG von Advanced Ceramics, rechts natürliches Graphit aus China

Als Ausgangsmaterial wurden folgende sowohl natürliche als auch künstliche Graphite verwendet (siehe Abbildung 6.7 und Abbildung 6.8):

- HOPG von Advanced Ceramics, Grade ZYA, Ser.Nr. 12252
- HOPG von SPI
- natürliches Graphit aus China
- natürliches Graphit aus Sri Lanka
- natürlich gewachsene Graphit-Einkristalle von ca. 3 mm Durchmesser





**Abbildung 6.8:** Graphit-Ausgangsmaterialien (2): links natürliches Graphit aus Sri Lanka, rechts natürliche Graphit-Einkristalle

Es hat sich gezeigt, dass selbst Proben aus derselben Quelle deutliche Schwankungen in Bezug auf Ladungsträgermobilität oder von Anfang an vorhandene Dotierungen zeigen. Klare Unterschiede zwischen den verschiedenen Ausgangsmaterialien bei diesen Transportdaten konnten daher nicht beobachtet werden. Allerdings ergaben sich erhebliche Unterschiede bei der Probenpräparation. So lassen sich sowohl die Graphit-Einkristalle als auch das HOPG von SPI nur schwer spalten, während die natürlichen Graphite gut spaltbar sind. Das HOPG von Advanced Ceramics lässt sich ebenfalls einfach abziehen und ergibt noch dazu im Mittel die größeren Graphen-Flocken, weshalb die meisten Proben aus diesem Graphit hergestellt wurden.

## 6.2.2 Präparation einer Graphen-Monolage

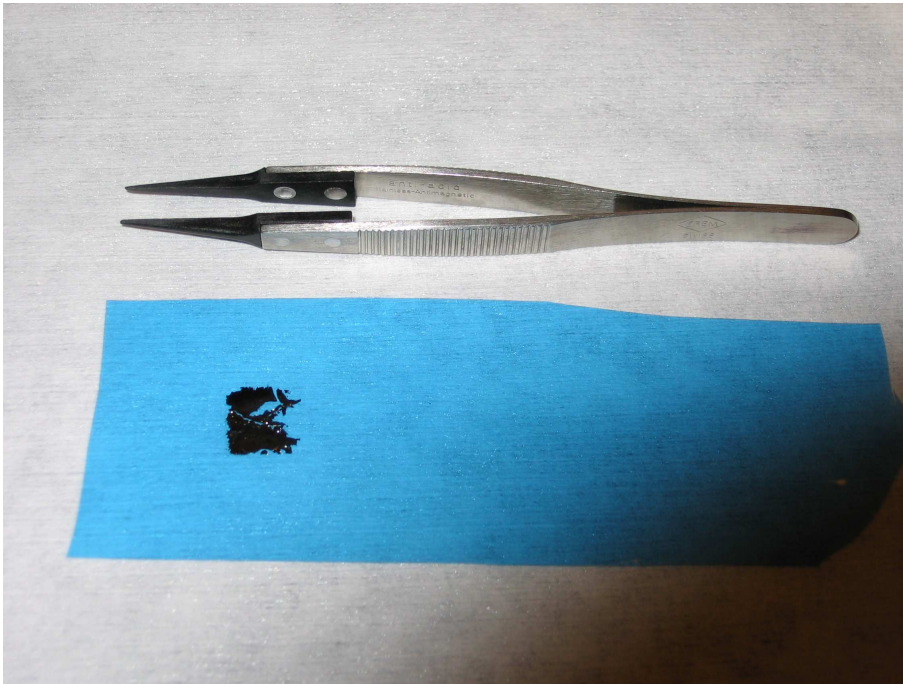
In Graphen als einem Halbleiter mit verschwindender Bandlücke kann ganz ohne Dotierung sowohl die Ladungsträgerkonzentration, als auch das Vorzeichen der Ladungsträger (also Elektronen oder Löcher) mit Hilfe einer Gate-Spannung eingestellt werden. Um die Oberfläche der Monolagen nicht unnötig mit einer Isolierschicht bedecken zu müssen und natürlich um die Probenpräparation zu erleichtern, werden die Graphen-Flocken auf hoch n-dotierten und somit leitfähigen Si-Wafern<sup>1</sup> abgeschieden, die dann gleichzeitig als Substrat und als Back-Gate dienen können. Für die elektrische Isolation zwischen Graphen und Si-Wafer sorgt eine thermisch gewachsene SiO<sub>2</sub>-Schicht. Die Dicke dieser SiO<sub>2</sub>-Schicht spielt dabei durch die dadurch entstehende Interferenzfarbe der Wafer-Oberfläche eine wichtige Rolle, wie in Kapitel 6.2.3 erläutert wird. Für diese Arbeit wurden fast immer 300 nm SiO<sub>2</sub> verwendet. Eine Probe wurde auf einer 100 nm dicken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht hergestellt, sie zeigte kein gravierend anderes Verhalten. Allerdings zeigten die uns zur Verfügung stehenden, mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichteten Si-Wafer hohe Leckströme durch das Gate, weshalb wir uns für SiO<sub>2</sub> als Gate-Isolation entschieden haben.

Um nun aus einem massiven Stück HOPG bzw. einer dicken Flocke natürlichen Graphits eine einzelne atomare Lage heraus zu präparieren wurde wie folgt vorgegangen:

Abziehen der obersten HOPG-Schicht: Die oberste Lage des HOPG's muss mit Tesafilm abgezogen werden, siehe Abbildung 6.9. Im Prinzip ist jede Art Tesafilm geeignet, am besten jedoch sog. Elep-Holder-Tape der Firma Nitto-Denko. Denn dieses Klebeband klebt zwar nur schwach (aber dennoch ausreichend), hinterlässt nach dem Abziehen von einer Oberfläche aber vergleichsweise wenig Rückstände. Es wird häufig eingesetzt um Wafer beim Spalten zu schützen.

---

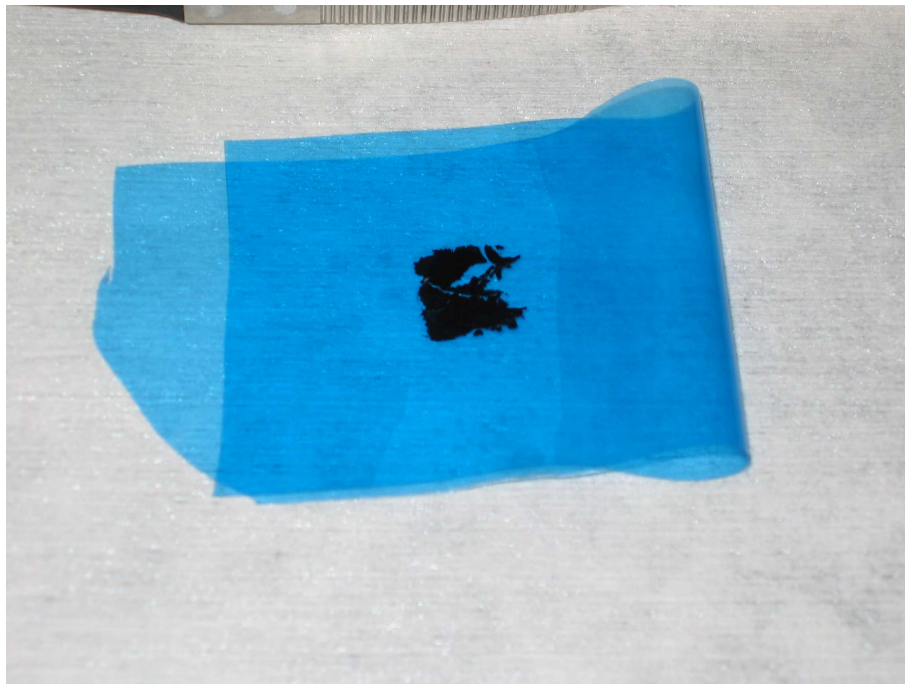
<sup>1</sup> As-dotiert, auf der Rückseite mit Phosphor implantiert ( $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 70 KeV) und mit AlSi(1%)Cu(0,5%) besputtert um einen Ohmschen Kontakt zu erhalten;  $\rho = 6 - 10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ; SiO<sub>2</sub> gewachsen mittels trockener Oxidation bei + 1000° C. Hergestellt am Institut für Mikroelektronik Stuttgart.



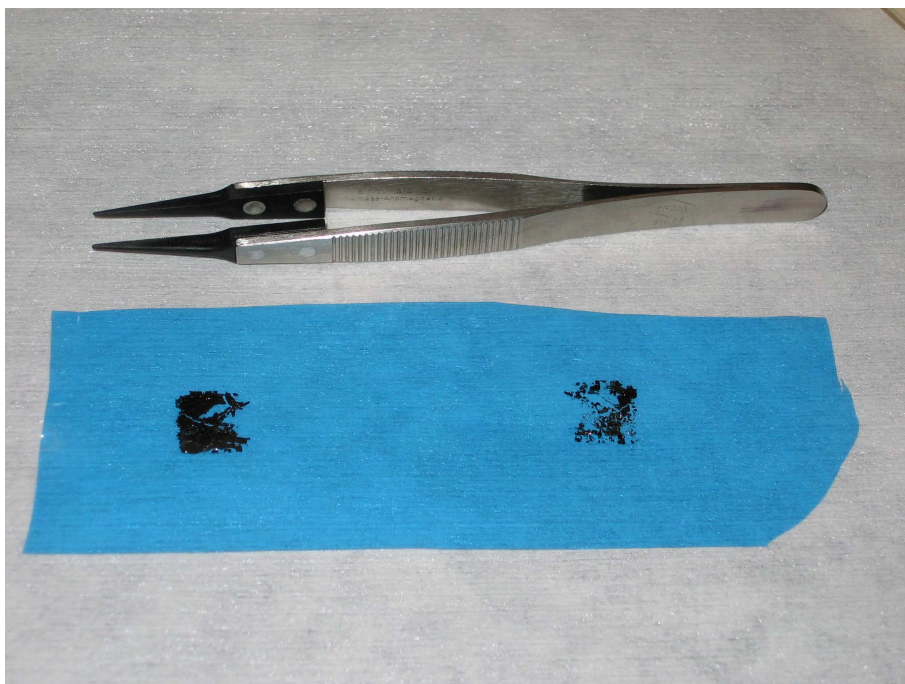
**Abbildung 6.9:** Die oberste Schicht eines Stücks HOPG gleich nach dem Abziehen mit Nitto-Tape, die Pinzette dient dem Größenvergleich.

Spalten des Graphits: Der noch sehr große und immer noch dicke Graphit-Flitter im Klebeband muss in wesentlich dünnere Lagen aufgespaltet werden. Dazu wird das Klebeband etwa 5- bis 10-mal zusammengeklebt (siehe Abbildung 6.10) und gleich wieder auseinander gezogen (Abbildung 6.11). Dadurch werden bei jedem Schritt die vorhandenen Graphit-Flocken in zwei Hälften geteilt, die Anzahl der Flocken wächst rasch, ihre Größe geht aber leider zurück.





**Abbildung 6.10:** Weiteres Spalten der HOPG-Flocke (1): Das Nitto-Tape mehrfach zusammenkleben ....



**Abbildung 6.11:** Weiteres Spalten der HOPG-Flocke (2): ... und wieder auseinander ziehen.

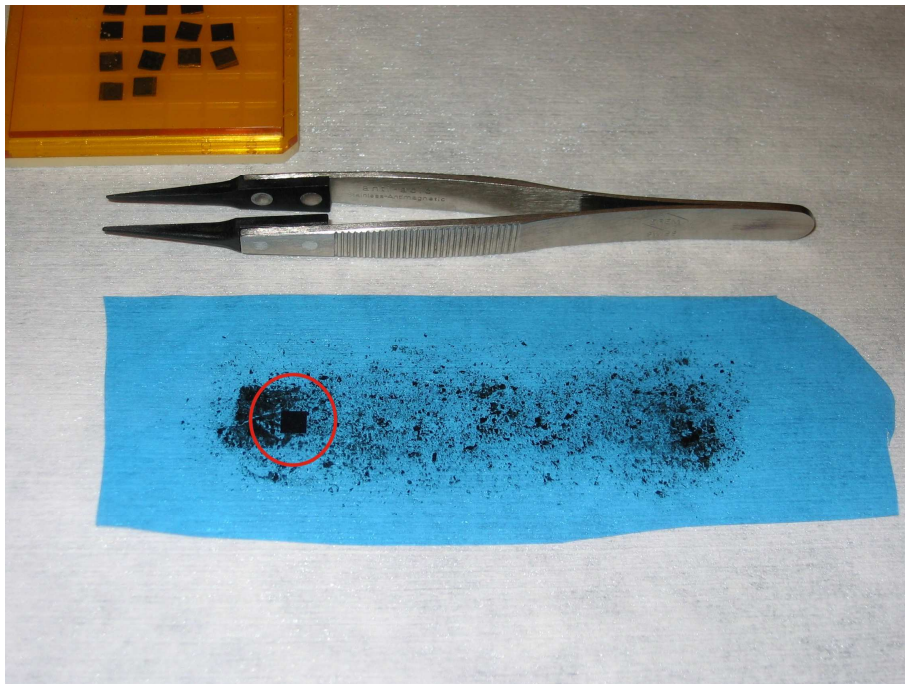
Das Graphit ist ausreichend aufgespaltet, sobald die vorhandenen Flocken dünn genug wirken und die Flockendichte ausreichend hoch ist, siehe z.B. Abbildung 6.12. Bei welcher Flockendichte das Spalten beendet wird hängt vom gewünschten Ergebnis ab. Eine sehr hohe Flockendichte auf dem Nitto-Tape führt zu einer hohen Dichte von Graphit-Flocken auf dem Substrat, gleichzeitig sind aber die meisten dünnen Flocken eher klein. Große Monolagen lassen sich erfahrungsgemäß besser mit weniger oft aufgespaltetem HOPG, also mit geringerer Flockendichte auf dem Nitto-Tape erzielen. Allerdings hat man bei geringer Flockendichte auch ziemlich wenig Flocken auf dem Substrat und dadurch häufiger Fehlversuche, also Substrate auf denen gar keine Monolagen zu finden sind.



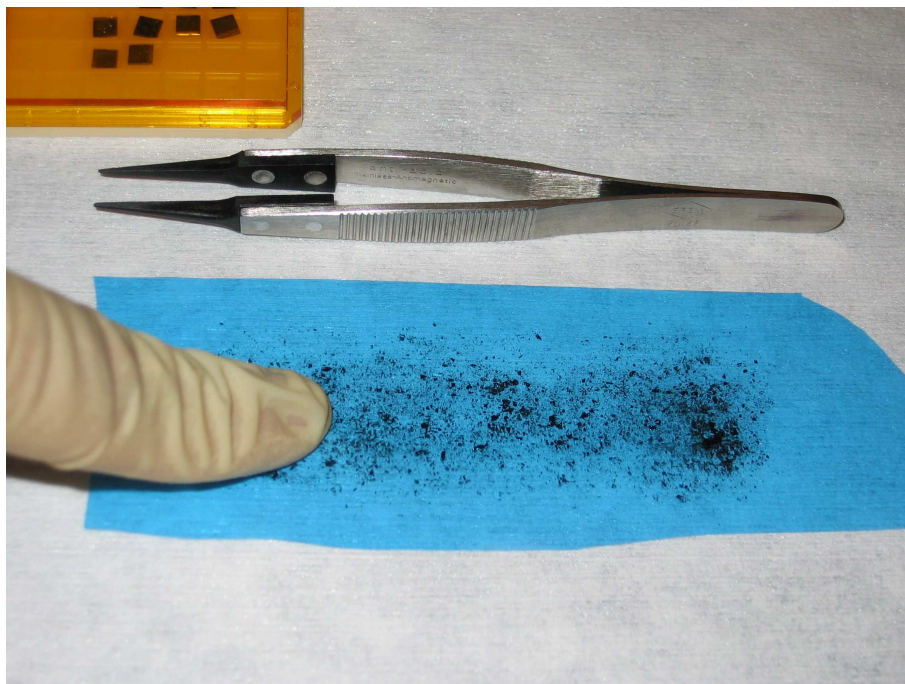
**Abbildung 6.12:** Nach 5 – 10-maligem Wiederholen des Zusammenklebens und Auseinander-Ziehens ist das HOPG ausreichend aufgespaltet

Hat man die gewünschte Dichte an HOPG-Flittern auf dem Nitto-Tape erreicht, so platziert man das Substrat unter dem Klebeband (Abbildung 6.13) und drückt dieses mitsamt den Graphit-Flocken kräftig auf (Abbildung 6.14). Dabei ist Gleichmäßigkeit wichtiger als hoher Anpressdruck, ein einfaches Aufdrücken mit dem Finger ist absolut ausreichend. Zieht man nun das Nitto-Tape vom Substrat ab, so sollten einige bis viele Graphitflocken unterschiedlicher Dicken und Größen auf dem Substrat zurück geblieben sein.





**Abbildung 6.13:** Jetzt wird das Substrat (roter Kreis) unter das Nitto-Tape gelegt...



**Abbildung 6.14:** .... und das Klebeband kräftig mit dem Finger auf das Substrat gedrückt.

Ein Erwärmen des Substrats während des Anpressens des Nitto-Tapes auf bis zu + 120° C kann zu größeren Graphen-Flocken führen [Ma06], aber schon bei Raumtemperatur entstehen Monolagen von häufig 3 x 5  $\mu\text{m}^2$  und bis zu 10 x 20  $\mu\text{m}^2$ , was für die weitere Strukturierung mittels E-Beam völlig ausreichend ist. Diese Größe entspricht auch in etwa der erwarteten Kristallitgröße in HOPG [Sp81], so dass von größtenteils monokristallinen Graphenflocken ausgegangen werden kann.



**Abbildung 6.15:** Substratoberfläche nach dem Abscheiden der Graphit-Flocken: In diesem Beispiel wurde eine relativ hohe Flockendichte hergestellt, sehr gut sind die vielfältigen Formen und die zufällige Lage der einzelnen Flocken zu erkennen. Die unterschiedliche Farbe der Flocken entsteht durch unterschiedliche Dicken und kann zur Identifikation der Monolagen verwendet werden, siehe Kapitel 6.2.3.

Bevor mit der Präparation fortgeschritten wird, müssen nun zuerst die Rückstände des Klebebands entfernt werden. Nitto-Tape hinterlässt zwar vergleichsweise wenig Spuren, aber z.B. in AFM-Bildern sind Klebstoffreste den-

noch deutlich sichtbar. Zu diesem Zweck werden die Substrate kurz (je ca. 10 Sek.) hintereinander in destilliertem Wasser<sup>1</sup>, Azeton und Isopropanol geschwenkt. Dabei sollte ruhig etwas heftiger geschwenkt werden, weil dadurch schlecht haftende Flocken gleich vom Substrat gespült werden und nicht erst nach späteren (zeitaufwendigen) Präparationsschritten.

### 6.2.3 Identifikation einer Monolage

Nach den oben beschriebenen Schritten sieht das Si–SiO<sub>2</sub>-Substrat in etwa so aus wie in Abbildung 6.15. Viele unterschiedlich geformte Graphit-Flocken sind völlig willkürlich verteilt auf der Oberfläche zurückgeblieben. Diese Flocken weisen natürlich auch unterschiedliche Dicken auf, was schon an der deutlich variierenden Farbe erkannt werden kann. Ziel des nächsten Schrittes ist es nun, unter dieser Vielzahl an Flocken die gesuchten Graphen-Monolagen zu finden.

Erstaunlicherweise hat sich gezeigt, dass selbst Monolagen (also Strukturen der Dicke eines einzelnen Atoms) in einem guten optischen Mikroskop noch gesehen werden können. Wichtig ist dabei die Farbe des verwendeten Substrats: Während bei z.B. 200 nm SiO<sub>2</sub>, was zu einer grünen Interferenz-Farbe führt, erst deutlich dickere Graphitflocken erkannt werden können [B107], sind bei einer tief blauen Substratfarbe (welche eben bei 300 nm SiO<sub>2</sub> vorliegt) sogar bei Beleuchtung mit weißem Licht noch Monolagen sichtbar. Die Sichtbarkeit von Graphen-Monolagen kann im Mikroskop durch die Verwendung von Farbfiltern noch etwas verbessert werden, bei 300 nm SiO<sub>2</sub> ist z.B. ein Grünfilter optimal<sup>2</sup>.

Natürlich sind die gesuchten Monolagen im Mikroskop nur gerade eben noch durch einen geringen Farbkontrast zum umgebenden Substrat erkennbar. Es ist also notwendig die gesamte Probe Stück für Stück im Mikroskop nach den am schwächsten sichtbaren Flocken abzusuchen. Ist eine dünne Flocke gefunden, so kann durchaus anhand ihrer Farbe zwischen Mono- und Multila-

---

<sup>1</sup> Die Reinigung in Wasser ist möglicherweise nicht wirklich nötig und gleichzeitig eventuell problematisch, da Wasser Graphen-Schichten dotieren kann. Dennoch wurden in dieser Arbeit alle Proben auch in Wasser gereinigt, und (s.u.) kein eindeutiger Effekt auf die Dotierung festgestellt. Die Frage ob auf diesen Reinigungsschritt besser verzichtet werden sollte oder nicht, müsste noch in weiteren Versuchsreihen geklärt werden.

<sup>2</sup> Durch Verwendung eines geeigneten Farbfilters können Monolagen auch auf anderen SiO<sub>2</sub>-Dicken als 300 nm sichtbar gemacht werden [B107, Ab07b].

ge unterschieden werden. Allerdings verlangt dies viel Übung, und, obwohl bei den meisten Flocken erkannt werden kann ob es eine Monolage ist oder nicht, so gibt es doch immer wieder saubere große Flocken, die nur anhand ihrer Farbe nicht zweifelsfrei als Monolage identifiziert werden können. Interessanterweise sind Monolagen auch im Dunkelfeld einiger Mikroskope<sup>1</sup> sichtbar, und das Erscheinungsbild einer Flocke im Dunkelfeld kann ebenfalls zur Unterscheidung zwischen Mono- und Multilage beitragen, ist aber gleichfalls nicht eindeutig. Daher wäre eine einfache und zweifelsfreie Methode, eine Graphen-Flocke als Monolage zu identifizieren ohne sie zu beschädigen von großem Wert. Wie sich herausgestellt hat ist AFM dafür nicht geeignet (siehe Kapitel 6.2.4), eine Raman-Messung hingegen sehr wohl. Weitere Einzelheiten zu Raman-Messungen an Graphen finden sich in Kapitel 6.2.7.

### 6.2.4 AFM an Graphen

Da sich eine Graphen-Monolage von einer Doppellage natürlich durch ihre Dicke unterscheidet, würde sich AFM, also Rasterkraftmikroskopie anbieten um Monolagen zu identifizieren. Allerdings treten bei AFM-Messungen von Graphen-Flocken einige prinzipielle Probleme auf:

Tapping-Mode-AFM [Ma96]: Im Tapping-Mode sind zwar selbst Monolagen sehr gut erkennbar, aber eine verlässliche Höheninformation zu erhalten ist leider nicht möglich. Denn erstens führt im Tapping-Mode der sog. chemische Kontrast dazu, dass am Übergang  $\text{SiO}_2$  – Graphen nicht die eigentliche Höhendifferenz von ca. 3,4 Å gemessen wird. Und zweitens ist das  $\text{SiO}_2$ , wie an Raumluft jede Oberfläche, vor der Abscheidung der Graphen-Flocken mit einer Wasserschicht variierender Dicke bedeckt. Daher können sich unter den Graphen-Flocken mehrere Lagen Wassermoleküle befinden, die bei einer AFM-Messung die Stufenhöhe ebenfalls beeinflussen [Is07]. Mit Tapping-Mode-AFM ist daher nur dann eine verlässliche Dickeninformation zu erhalten, wenn die Flocke zufällig an einer Seite umgeklappt ist. Dort kann dann ohne chemischen Kontrast (die Stufe verläuft ja von Graphen nach Graphen),

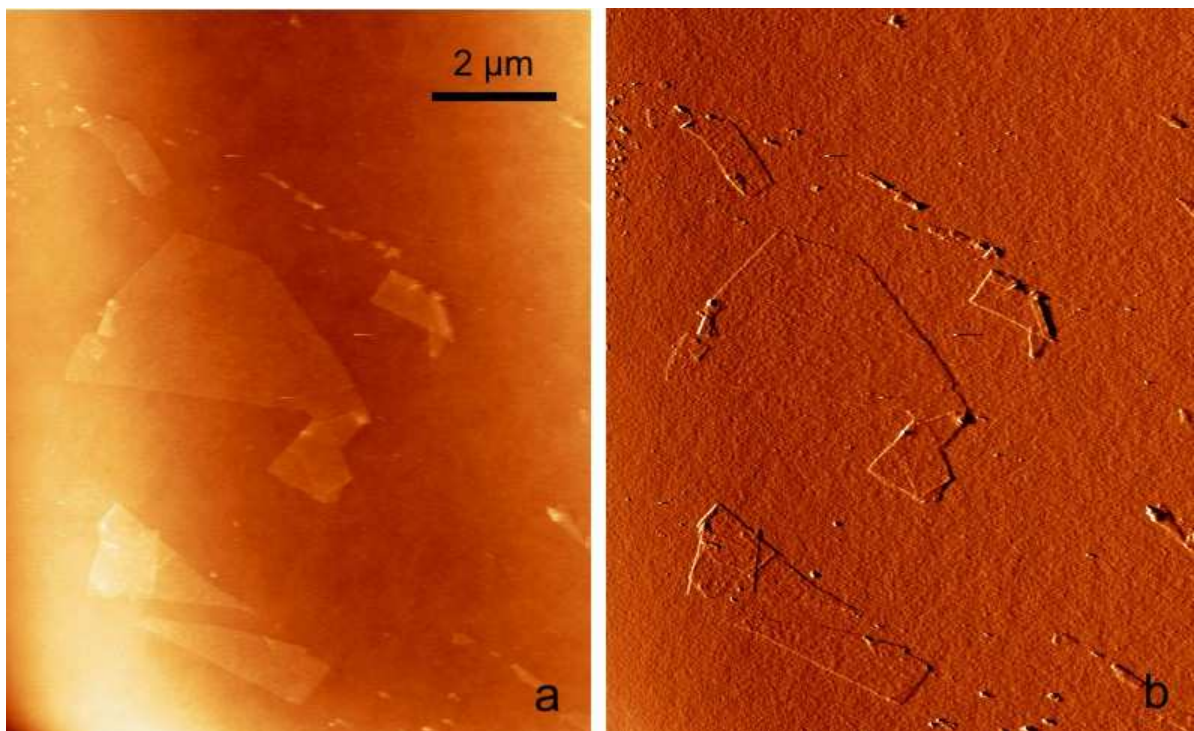
---

<sup>1</sup> Es hat sich gezeigt, dass in neueren Mikroskopen der Firmen Zeiss und Leica Monolagen im Dunkelfeld nicht mehr erkannt werden können, während sie im von uns benutzten Leitz-Mikroskop älterer Bauart (Aristomet) sichtbar waren. Laut Auskunft der Hersteller scheint dies an einer neuen Bauart ihrer Dunkelfeld-Optiken zu liegen, die auf einen besonders dunklen Hintergrund optimiert ist.



und, wenn das Umklappen direkt beim Abscheiden erfolgt ist, ohne störendes Wasser die wirkliche Flockendicke ermittelt werden.

Contact-Mode-AFM [Ma96]: Nimmt man AFM-Bilder im Contact-Mode auf, so ist zwar der chemische Kontrast wesentlich geringer, das Problem mit dem Wasser unter der Flocke bleibt allerdings bestehen. Außerdem ist die Gefahr bei Contact-Mode-AFM hoch, die Graphen-Flocke zu beschädigen [Ge05], weshalb in dieser Arbeit immer nur Tapping-Mode-AFM benutzt wurde.



**Abbildung 6.16:** Tapping-Mode-AFM-Bilder<sup>1</sup> einiger, teilweise an den Rändern umgeklappter Graphen-Monolagen; a: Höhsignal, b: Ableitung des Höhsignals

Tapping-Mode-AFM kann sehr schöne Bilder von Graphen-Monolagen ergeben, wie z.B. in Abbildung 6.16 sichtbar. Verunreinigungen auf der Oberfläche, Risse und umgeklappte oder aufgerollte Ränder können deutlich erkannt bzw. ausgeschlossen werden. Die Bestimmung der Dicke der Flocke und damit

<sup>1</sup> Alle in dieser Arbeit gezeigten AFM-Bilder wurden mit dem Programm WSxM [Ho07] bearbeitet.

die Unterscheidung zwischen Mono- oder Multilage ist so jedoch nicht möglich.

### 6.2.5 Abschließende Probenpräparation

Die oben geschilderte Methode der Abscheidung von Graphen-Flocken ist natürlich sehr zufällig. Es kann vorkommen, dass sich auf einem Substrat gar keine Monolagen finden lassen, während auf einer identisch präparierten Probe 5 oder 6 hinreichend große Monolagen zurückgeblieben sind. Im Schnitt lassen sich mit etwas Übung auf jedem zweiten Substrat Graphen-Schichten von ausreichender Größe und Qualität finden.

Ist nun also eine geeignete dünne Flocke gefunden und mittels optischer Mikroskopie und / oder Raman-Streuung (s.u.) als Monolage identifiziert, so müssen nur noch Kontakte mittels Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert werden. Im Prinzip wäre auch einfache Photolithographie möglich, da viele hergestellte Monolagen groß genug dafür wären. Die völlig zufällige Form und Lage der Flocken macht es jedoch nötig, bei jeder Probe andere Kontakt- und Zuleitungsgeometrien zu verwenden. Man benötigt also die enorme Flexibilität der E-Beam-Lithographie, weniger ihre hohe Ortsauflösung.

Damit die geschriebenen Kontakte die Graphen-Flocke auch treffen, muss diese bei der E-Beam-Lithographie auch unter dem PMMA<sup>1</sup> genau lokalisiert werden können. Da eine einzelne Lage Kohlenstoffatome unter ca. 200 nm Lack im Rasterelektronenmikroskop unsichtbar ist (und weil ein Betrachten des zu beschreibenden Bereichs diesen sowieso belichten würde), wurden für diese Arbeit vorstrukturierte Substrate benutzt. Das komplette Substrat ist mit einem Markersystem überzogen, das so aufgebaut ist, dass 2 nebeneinander liegende Marker eine Position eindeutig beschreiben. Diese Marker (einige sind in Abbildung 6.15 sichtbar), aufgedampfte geometrische Figuren, bestehen aus 5 nm Cr und 30 nm Au<sup>2</sup>. Dadurch sind sie im REM-Bild auch unter dem PMMA noch zu erkennen und ermöglichen durch ihre scharfen Ecken ein genaues Ausrichten der E-Beam-Strukturen an der (unsichtbaren) Graphen-Monolage.

---

<sup>1</sup> PMMA: Polymethylmethacrylat, der von uns verwendete E-Beam-Lack

<sup>2</sup> Diese Marken wurden von der Firma „XLith extreme lithography“, Ulm ebenfalls mit Elektronenstrahl geschrieben.





**Abbildung 6.17:** AFM-Bild einer fertig präparierten Graphen-Flocke (Bild aufgenommen von Dirk Obergfell)

Für die Kontaktierung der Graphen-Flocken wurde von uns 5 nm Cr als Haftvermittler und darauf 30 nm Au verwendet. Mit diesen Kontaktmetallen ergaben sich auf Graphen fast immer ohmsche Kontaktwiderstände im  $k\Omega$ -Bereich, in Anbetracht der Kontaktgrößen von ca. 300 – 500 nm ein befriedigender Wert. Manchmal zeigten einzelne Kontakte deutlich höhere Widerstände, was aber vermutlich durch Lackreste oder andere Verunreinigungen verursacht wurde. Außer mit Cr/Au wurde auch eine Probe mit AuPd als Kontaktmetall hergestellt. Bei dieser waren die Kontakte schlechter als bei Cr/Au, aber vor allem ließ sich auf AuPd nicht bonden (die Bondpads lösten sich immer vom  $\text{SiO}_2$ ), weshalb alle anderen Proben mit Cr/Au kontaktiert wurden.

Der Kontakt zum Back-Gate erfolgte durch das Einkleben der fertig präparierten Probe mit Leitsilber in einen Chip-Carrier. Die rückseitige Metallisierung unserer Substrate (s.o.) bewirkt dabei einen guten Kontakt des entsprechenden Chip-Carrier-Pads zum eigentlichen Substrat.

## 6.2.6 Strukturierung einer Graphen-Monolage mittels O<sub>2</sub>-Plasma

Die weiter unten gezeigten Messungen wurden alle auf Graphen-Flocken durchgeführt, die in der Form kontaktiert und gemessen wurden, wie sie sich bei der Präparation auf dem Substrat abgeschieden haben. D.h., dass es sich bei den Proben nicht um klassische Hall-Bar-Geometrien handelt, vielmehr haben die Flocken meist eine dreieckige oder rechteckige Form, und die Kontakte überlappen den Flockenrand deutlich, siehe z.B. Abbildung 6.17. Eine solche Probe kann natürlich dennoch, wie weiter unten gezeigt, einen ausgeprägten Quanten-Hall-Effekt (QHE) aufweisen. Nur die Berechnung der Beweglichkeit wird durch die ungenau bekannte Geometrie recht unpräzise, und laut [Ge05] sollte bei einer Graphen-Flocke in Hall-Bar-Form die Streuung am Rand die Messungen weniger stören.

Will man mit einer gut definierten Geometrie arbeiten, so muss die gewählte Flocke zurechtgeschnitten werden. Am einfachsten ist dies mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas möglich: Die Flocke wird normal belackt, und alle Teile der Flocke, die entfernt werden sollen, werden (wieder mittels E-Beam) belichtet und entwickelt. Sie sind also freigelegt, während die Teile der Flocke die zurückbleiben sollen immer noch von ca. 200 nm PMMA bedeckt sind. Wird diese Probe nun einem Sauerstoffplasma ausgesetzt, so wird sowohl das PMMA als auch das Graphen oxidiert. Da man nur 4 Å Graphen wegbrennen will, aber 2000 Å PMMA als Schutzschicht zur Verfügung hat, stellt selbst ein deutlich leichteres Verbrennen des PMMA's kein Problem dar.

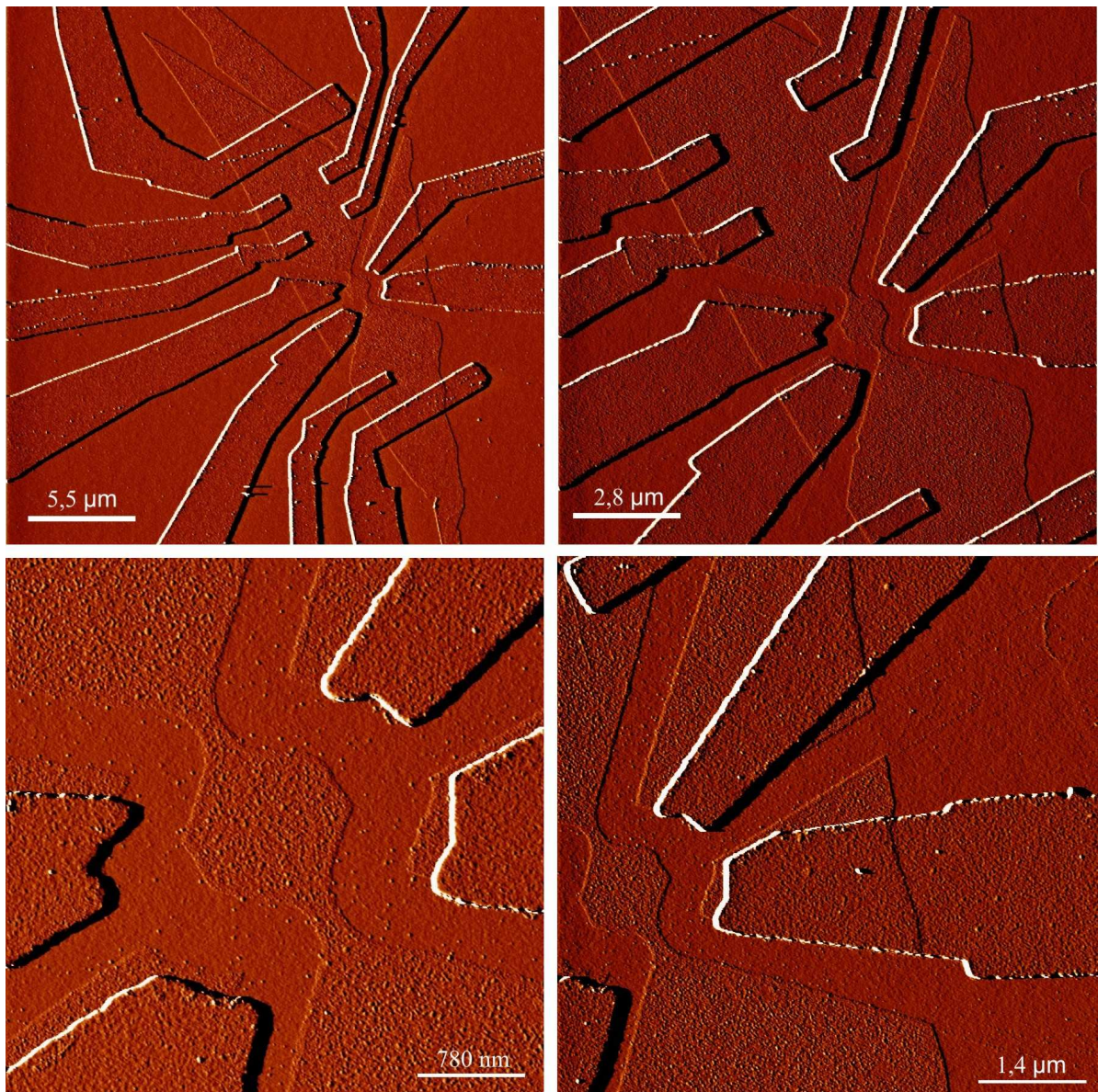
Es hat sich jedoch herausgestellt, dass in dem verwendeten Plasma-Äscher<sup>1</sup> scheinbar nur eine geringe Gaszirkulation auftritt. Sollen jetzt nur kleine Teile der Graphen-Flocke verbrannt werden, sind also nur kleine Fenster ins PMMA geschrieben worden, so wird das O<sub>2</sub> an der Flocke in den PMMA-Gräben kaum ausgetauscht, wodurch das PMMA sehr viel stärker angegriffen wird als das Graphen. In der Tat ist es möglich auf diese Art und Weise eine Monolage zu strukturieren, aber schon eine Doppellage ist noch nicht durchtrennt wenn die 200 nm PMMA fast komplett weggebrannt sind. Daher sollten auch möglichst große Bereiche rund um die wegzubrennenden Stellen vom PMMA befreit werden [Lo06], so dass nur noch die Teile der Flocke, die geschützt werden sollen, vom Lack bedeckt sind. So lassen sich auch z.B. störende Flocken

---

<sup>1</sup> Technics Plasma GmbH, 100-E Plasma System



entfernen, die zu nahe an geeigneten Monolagen liegen und die Kontaktierung behindern.



**Abbildung 6.18:** Eine Graphen-Monolage, im Sauerstoffplasma zu einem Quantenpunkt mit 4 Side-Gates strukturiert. Alle 4 Bilder sind Tapping-Mode-AFM-Aufnahmen und zeigen das sog. Phasensignal, in etwa gleichbedeutend mit der Ableitung des Höhsignals.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturierung im  $O_2$ -Plasma dazu eingesetzt, Quantenpunktkontakte und Quantenpunkte<sup>1</sup> aus Graphen-Monolagen herzustellen, siehe z.B. Abbildung 6.18. Dabei hat sich gezeigt, dass jede Strukturierung im Plasma dringend vor der Präparation der Kontakte erfolgen muss. Befinden sich die Kontakte während des  $O_2$ -Plasmas bereits auf der Flocke, so werden sie so stark beschädigt, dass anschließend Kontaktwiderstände von mehreren  $M\Omega$  aufwärts auftreten (was selbst eine 4-Punkt-Messung mit Lock-Ins unmöglich macht). Vermutlich wirken die langen Goldbahnen zwischen Flocke und Bondpads als Antenne, so dass beim Plasmabrennen (die Probe muss sich direkt im Plasma befinden) Ströme induziert werden, die scheinbar ausreichend hoch sind um die Kontakte zu schädigen. Da durch diesen Effekt eine komplette Probenserie unmessbar war, und keine Zeit für weitere Experimente blieb, konnten im Rahmen dieser Arbeit leider keine Messdaten zu Quantenpunkten oder Quantenpunktkontakten auf Graphen ermittelt werden.

### 6.2.7 Raman-Spektroskopie an Graphen

Eine Graphen-Monolage unterscheidet sich in ihrer Physik deutlich von Multilagen, ja sogar von einer Doppellage. Misst man z.B. den QHE, so lässt sich eine Monolage ganz einfach erkennen (siehe Kapitel 7.2.1). Will man aber bereits vor der (ziemlich zeitaufwendigen) Probenpräparation eine Monolage identifizieren, so ist dies z.B. im optischen Mikroskop möglich: Mit ausreichender Erfahrung lässt sich eine Monolage anhand ihres Farbkontrasts erkennen. Liegt diese Erfahrung nicht vor, will man sich absolut sicher sein oder ist das Mikroskopbild nicht ganz eindeutig, so kann eine Raman-Messung weiterhelfen.

Bei der Messung eines Raman-Streuspektrums wird die Probe mit einem Laser monochromatisch beleuchtet und das Spektrum des zurückgestreuten Lichts untersucht [Ku89]. In diesem dominiert natürlich die eingestrahlte Wellenlänge, aber es sind auch geringfügig im Frequenzraum verschobene Komponenten messbar. Diese sog. Raman-Verschiebung kommt dadurch zu Stande, dass das eingestrahlte Licht Elektronen in der Probe anregt. Bevor diese jedoch relaxieren und Streulicht abgeben, wechselwirken einige angeregte

---

<sup>1</sup> In [Bu05] wurde gezeigt, dass selbst sehr dicke und relativ große Graphit-Flocken bereits deutliche Coulomb-Blockade-Oszillationen zeigen. Außerdem stellte die Form eines Quantenpunkts einen praktischen Test zur Entwicklung der Technik der Strukturierung von Graphen-Monolagen dar.

Elektronen mit Molekülschwingungen in der Probe. Dabei geben sie geringe Energiemengen an diese Schwingungsmoden ab, und eben dieser Energieverlust verursacht die Raman-Verschiebung. Da Frequenzen und Energien der Molekülschwingungen materialspezifisch sind, ist es möglich mit Hilfe eines kompletten Raman-Spektrums (das meist viele unterschiedliche Schwingungen aufzeigt) das untersuchte Material zu identifizieren.

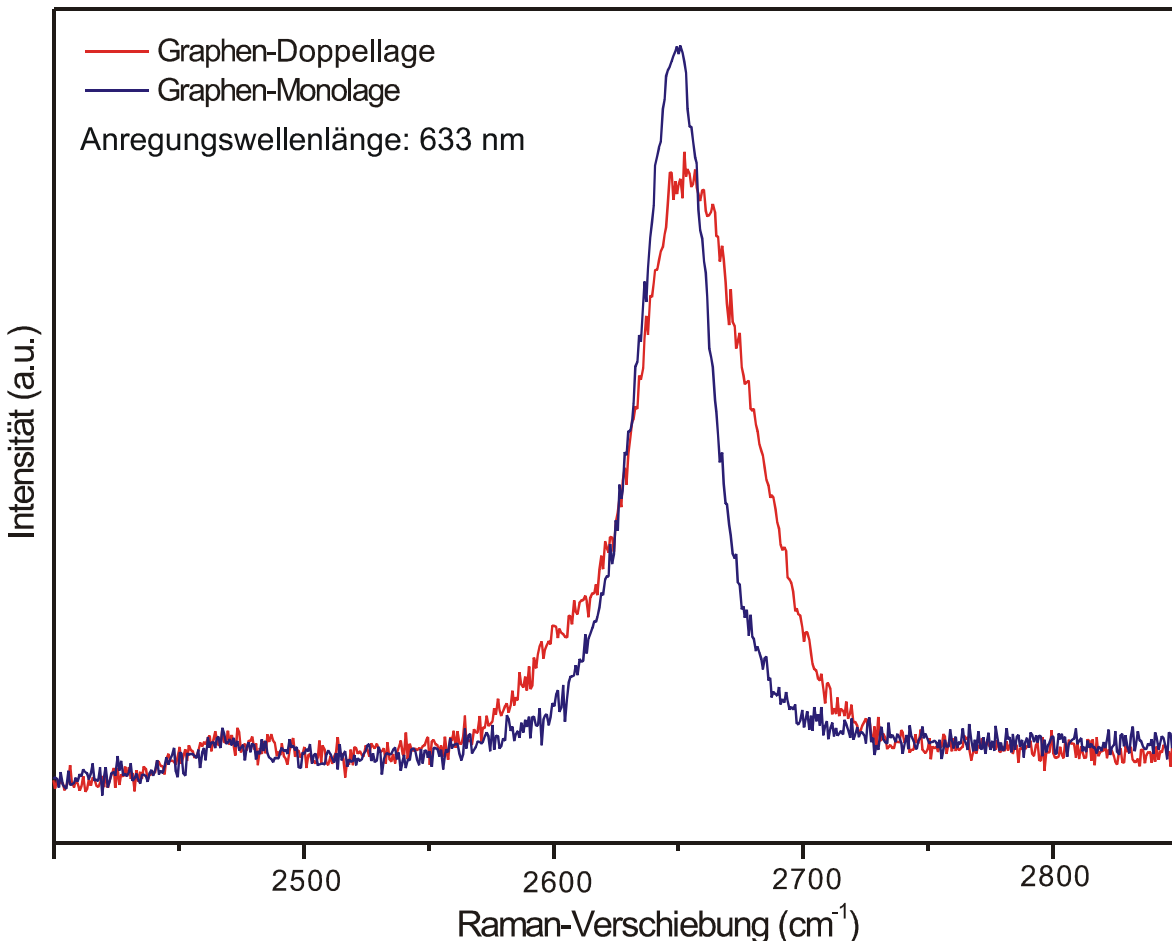
Graphit zeigt im Raman-Spektrum typischerweise 3 Hauptpeaks: die sog. G, D und D<sup>\*</sup>-Peaks. Der G- oder Graphit-Peak liegt bei einer Raman-Verschiebung von ca. 1575 cm<sup>-1</sup>, tritt immer auf und ist im Normalfall der höchste Peak. Der D- oder Defekt-Peak bei ca. 1355 cm<sup>-1</sup> hingegen kann aus Gründen der Impulserhaltung nur dann auftreten, wenn Defekte (z.B. der Probenrand) mitbeleuchtet werden. Er ist daher in Graphitproben mit großer Kristallitgröße kaum vorhanden [Tu70]<sup>1</sup>. Der 3. Hauptpeak liegt bei ca. 2700 cm<sup>-1</sup> und wird auch als G'-Peak bezeichnet, da er der zweithöchste Graphit-Peak ist und ebenfalls immer auftritt. Er beruht allerdings nicht auf der Molekülschwingung des G-Peaks, sondern entsteht durch Anregung der gleichen Phononen wie beim D-Peak, nur werden hier jeweils 2 Phononen gleichzeitig erzeugt. Daher wird dieser Peak in neueren Veröffentlichungen als D<sup>\*</sup>- oder 2D-Peak bezeichnet. Dadurch, dass jeweils 2 Phononen ausgesandt werden, ist der D<sup>\*</sup>-Peak nicht mehr durch die Impulserhaltung verboten und tritt in allen Graphit-Proben auf [Re04].

Das Raman-Spektrum von Graphit ist materialspezifisch und variiert in unterschiedlichen Graphit-Proben (wegen unterschiedlicher Kristallitgrößen) höchstens in der Ausprägung des D-Peaks. Macht man die Proben jedoch immer dünner und dünner, so kann ab ca. 5 Graphen-Lagen eine Veränderung beobachtet werden [Fe06]: Der D<sup>\*</sup>-Peak wird mit abnehmender Schichtanzahl schmaler und verschiebt sich etwas zu kleineren Wellenzahlen. Aber vor allem beim Übergang von einer Doppellage zu einer Monolage tritt ein besonders deutlicher Unterschied auf: Selbst der D<sup>\*</sup>-Peak einer Doppellage ist noch deutlich verbreitert und weist an seiner linken Flanke eine kleine Schulter auf (siehe Abbildung 6.19). Der D<sup>\*</sup>-Peak einer Graphen-Monolage hingegen zeigt nichts davon und präsentiert sich als schmaler, einzelner und symmetrischer Peak.

---

<sup>1</sup> In den von uns benutzten Graphen-Flocken sieht man den D-Peak in der Tat nur wenn auch der Flockenrand mitbeleuchtet wird. Dies deutet darauf hin, dass im Inneren der Flocken nur wenige bis keine Kristallgrenzen verlaufen.

Durch den Vergleich dieser Formen des Raman- $D^*$ -Peaks lassen sich demnach Graphen-Monolagen eindeutig als solche identifizieren, noch bevor irgendwelche weiteren Präparationsschritte nötig sind. Die Unterscheidung zwischen Doppel- und dickeren Multilagen sollte theoretisch durch die Simulation ihres Raman-Spektrums ebenfalls möglich sein, praktisch sind dafür aber Raman-Daten sehr hoher Qualität notwendig.



**Abbildung 6.19:** Raman-Messungen (bei Raumtemperatur) des  $D^*$ -Peaks einer Graphen-Mono- und Multilage. Die beiden Kurven sind so skaliert dass der Messuntergrund übereinstimmt. Die Messungen wurden an von uns präparierten Flocken von Armin Schulz, Servicegruppe Spektroskopie am MPI-FKF, durchgeführt.

Im Gegensatz zum  $D^*$ -Peak ist die Form des G-Peaks nicht von der Probenstärke abhängig. Zwar lässt sich eine Variation der relativen Peakintensitäten  $G/D^*$  bei dünner werdenden Schichten feststellen, da aber eine gute Reproduktion der Peakintensitäten bei Raman-Messungen ziemlich aufwendig ist lässt sich diese nur schwer für eindeutige Aussagen verwenden. Außerdem ist die



Identifikation einer Graphen-Monolage bereits anhand der Form des  $D^*$ -Peak unproblematisch möglich, so dass es ausreicht nur diesen zu messen. Eine wesentlich ausführlichere Erläuterung der Formen und Variationen der unterschiedlichen Raman-Peaks in Graphit-Proben mit abnehmender Dicke findet sich z.B. in [Fe06] oder [Gr06].

## 6.3 Feldeffekt in Graphen

Graphit ist ein guter elektrischer Leiter entlang der Gitterebenen, und ein relativ schlechter senkrecht dazu. Außerdem ist Graphit ein Halbmetall [Pi93]: Das höchste gefüllte Valenzband überlappt zwar wie in einem Metall mit dem untersten freien Leitungsband, aber nur um ca. 36 meV, die Zustandsdichte an der Fermi-Energie ist daher gering. Macht man eine Graphit-Probe immer dünner und dünner so nimmt dieser Überlapp ab [Pa06], bis sich bei einer Monolage Valenz- und Leitungsband nicht mehr überschneiden sondern nur noch berühren und die Zustandsdichte am K-Punkt Null wird (siehe Kapitel 6.1.3). Daher können sich dünne Graphit-Proben wie Halbleiter mit verschwindender Bandlücke verhalten.

Wie aus vielen Halbleitern auch kann man deshalb aus Graphit einen Feldeffekttransistor (FET) herstellen<sup>1</sup>. Da aber schon eine einzelne Graphen-Lage ein guter elektrischer Leiter ist, schirmen in dickeren Proben die ersten Lagen das Gate-Feld sehr schnell ab, und ab ca. 10 Atomlagen ist kein nennenswerter Einfluss der Gate-Spannung auf den Probenwiderstand mehr erkennbar [No05]. Nur wirklich dünne Graphitschichten zeigen daher einen Feldeffekt.

Der Feldeffekt in einer Graphen-Monolage verhält sich qualitativ nicht anders als in einem organischen Halbleiterkristall (oder einem anderen Halbleiter): Durch ansteigende Gate-Spannung wird die Ladungsträgerkonzentration in der Probe erhöht und dadurch der Längswiderstand verringert. Allerdings gibt es einige grundlegende Unterschiede, viele durch die verschwindende Bandlücke verursacht:

- Graphen ist ein ambipolarer Halbleiter, d.h. je nach Gate-Spannung kann Elektronen- oder Lochleitung in derselben Probe eingestellt werden.
- Durch das Fehlen der Bandlücke ist Graphen für beliebige Gate-Spannungen leitfähig. Man kann einen Graphen-FET also nicht „abschalten“, er kann nur einen maximalen (endlichen) Widerstand annehmen.

---

<sup>1</sup> zur Theorie eines Feldeffekttransistors siehe Kapitel 5.1

- Dadurch kann es auch nicht zu einem Pinch-Off kommen, Drain-Sweeps bei einem Graphen-FET behalten ihren linearen Verlauf auch für hohe Drain-Spannungen bei.
- Ein Graphen-FET hat keine Schwellspannung, nur eine Gate-Spannung mit maximalem Widerstand. An diesem Punkt ist die kombinierte Ladungsträgerkonzentration aus Elektronen und Löchern minimal, die Fermi-Energie liegt also am Dirac-Punkt.
- In einem normalen Halbleiter verändert eine Dotierung die Schwellspannung, in Graphen verschiebt sie stattdessen die Lage des Punkts kleinster Ladungsträgerkonzentration, also des Dirac-Punktes, zu anderen Gate-Spannungen.

Der große Vorteil der FET-Geometrie bei Graphen besteht darin, dass die Ladungsträgerdichte in der Monolage beinahe beliebig eingestellt werden kann<sup>1</sup>. Die von uns benutzte SiO<sub>2</sub>-Isolation hat eine Durchschlagsfeldstärke von über  $3 \cdot 10^8$  V/m, die maximal erreichbare Ladungsträgerkonzentration liegt damit (ohne Dotierung) bei  $7 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>, absichtlich dotiert natürlich höher (dann aber nur noch für eine Sorte Ladungsträger). Die niedrigste mögliche Ladungsträgerkonzentration liegt am Dirac-Punkt vor. Da sich hier Elektronen- und Lochleitung mischen und dadurch die Hallspannung keinen verlässlichen Rückschluss auf die Ladungsträgerdichte mehr zulässt (siehe Anhang 10.1) können nur obere Grenzen angegeben werden: Die kleinste von uns erreichte Dichte lag unter  $1 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>. Eine Variation der Ladungsträgerdichte beliebigen Vorzeichens in Graphen-Monolagen von beinahe 2 Größenordnungen nur durch anlegen einer Gate-Spannung ist also möglich. Im Vergleich dazu konnten wir in FETs auf organischen Einkristallen mit einer PPX-Gate-Isolation Lochdichten zwischen Null und  $4,2 \cdot 10^{12}$  cm<sup>-2</sup> erreichen.

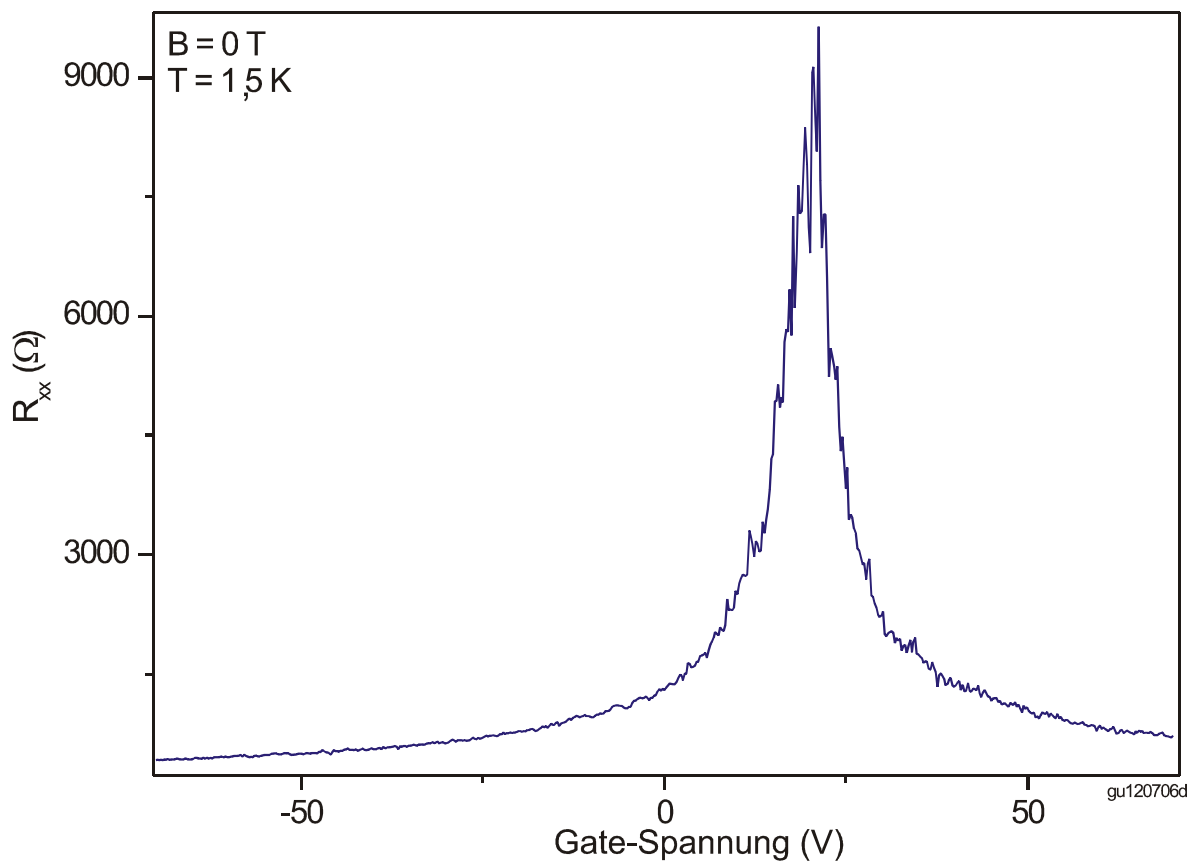
---

<sup>1</sup> Bei den unten präsentierten Messdaten ist stets die Gate-Spannung angegeben. Bei der verwendeten Gate-Isolation von 300 nm SiO<sub>2</sub>, und einem für die Herstellungsmethode typischem  $\epsilon_r$  des SiO<sub>2</sub>'s von 3,8 [Wo69], entspricht 1 V Gate-Spannungsänderung einem Anstieg der Dichte von  $7,0 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>. Um von der anliegenden Gate-Spannung auf die eingestellte Elektronen- bzw. Lochdichte zu schließen muss von dieser noch die zum Erreichen des Dirac-Punktes nötige Spannung abgezogen (bzw. addiert) werden. Da die lokale Dichte in der Probe nicht vollständig konstant ist wird der so bestimmte Dichtewert in der Nähe des Dirac-Punktes jedoch relativ ungenau.



### 6.3.1 Graphen-Monolagen-FET

Ein Gate-Sweep eines FET's hergestellt aus einer Graphen-Monolage ist in Abbildung 6.20 gezeigt: Mit zunehmender Gate-Spannung wird die Ladungsträgerkonzentration immer weiter erhöht und damit der Längswiderstand  $R_{xx}$  verringert. Im Gegensatz zu den im Kapitel 5 besprochenen organischen FET's ist auf Graphen (aufgrund der guten Kontakte) eine 4-Punkt-Messung unproblematisch. Deshalb wurden alle Messungen auf Graphen-Proben in 4-Punkt-Geometrie mit Lock-In-Verstärkern durchgeführt. Dadurch ist es wesentlich einfacher die Längsspannung statt des Source-Drain-Stroms zu messen, deshalb die andere Darstellung als bei OFET's.

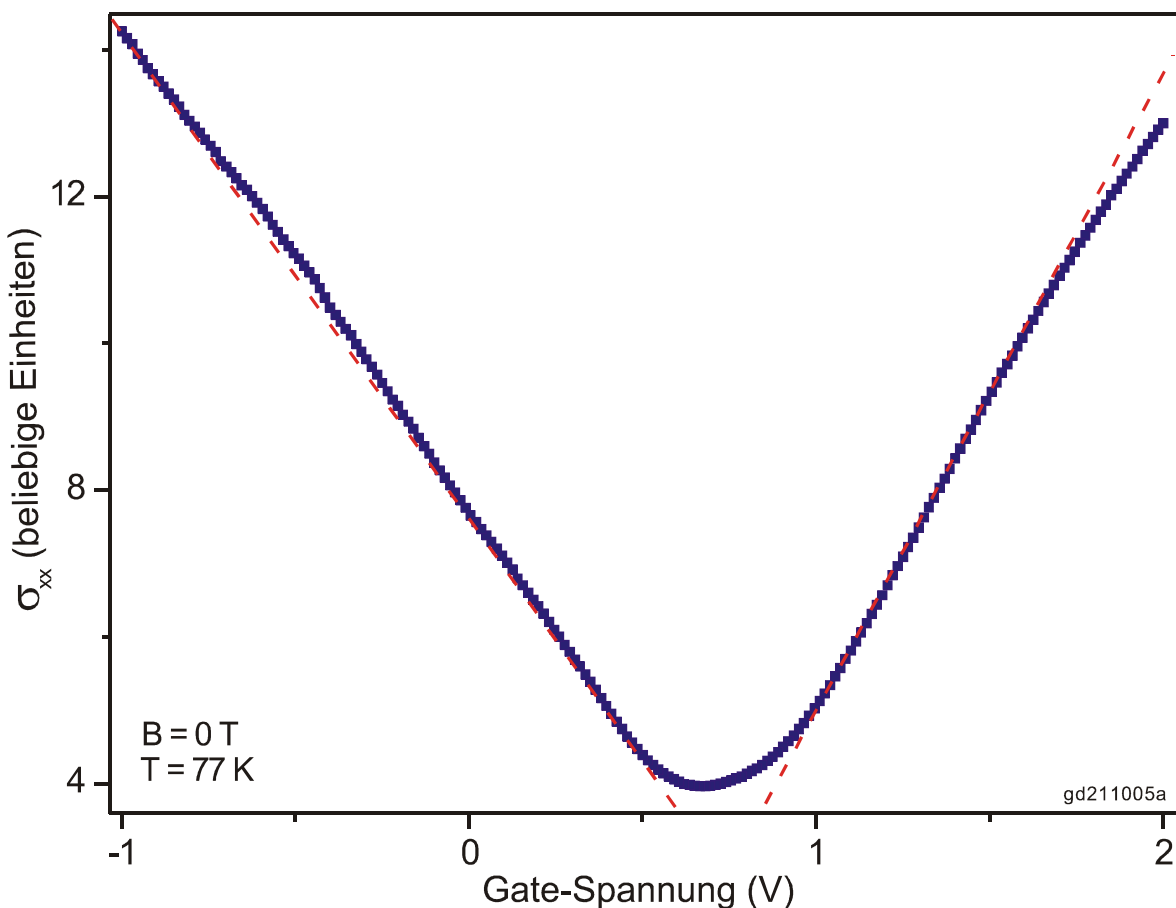


**Abbildung 6.20:** Gate-Sweep eines Feldeffekt-Transistors (FET), hergestellt aus einer Graphen-Monolage, gemessen bei 1,5 K.

Wie man sieht tritt in der Tat keine Bandlücke auf, der Probenwiderstand zeigt zwar ein deutliches Maximum, bleibt aber im  $k\Omega$ -Bereich, es gibt keine

Schwellschpannung. Außerdem ist deutlich der ambipolare Charakter des FET's sichtbar: Strom fließt sowohl für Elektronen- ( $U_{SG} > +20$  V) als auch für Lochleitung ( $U_{SG} < +20$  V), und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den 2 Ladungsträgersorten erkennbar (eine geringe  $e^-/h^+$ -Asymmetrie zeigt sich erst im Magnetfeld, s.u.).

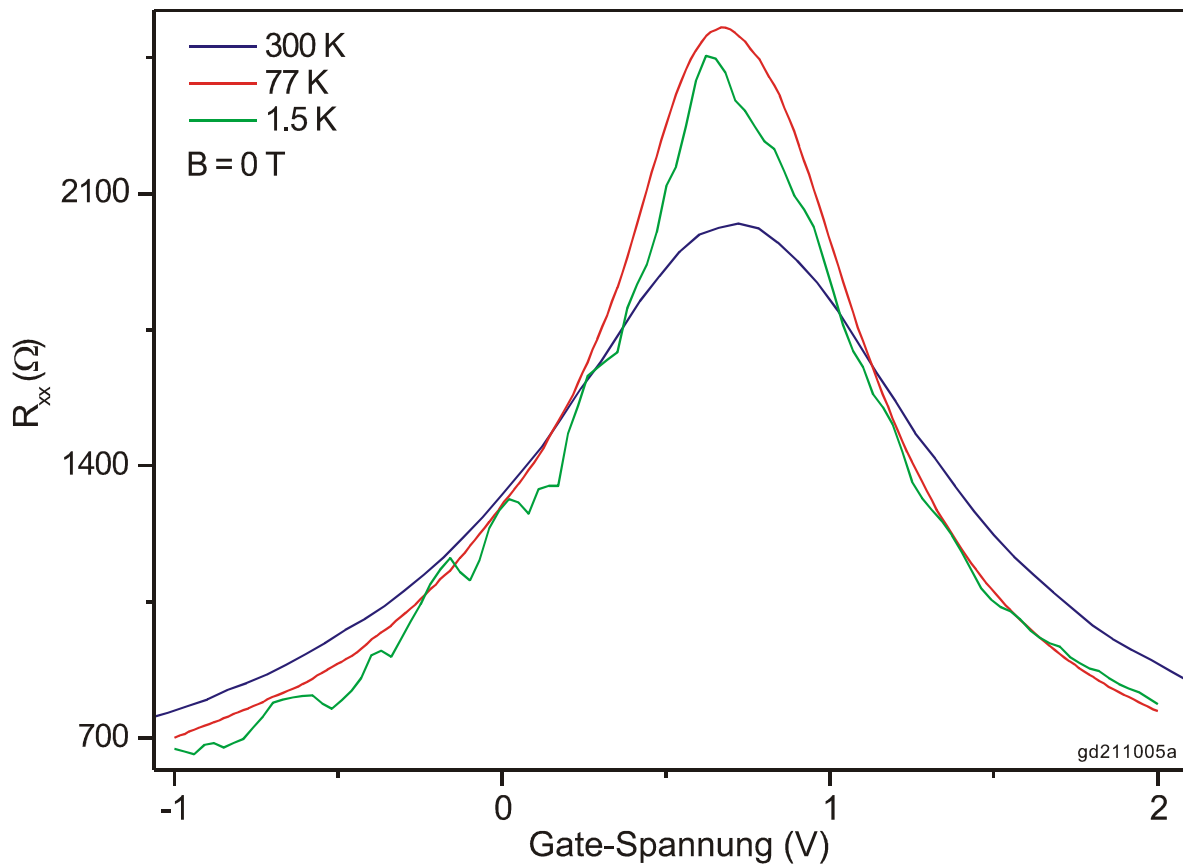
Die in Abbildung 6.20 gezeigte Probe ist deutlich p-dotiert, denn ohne Gate-Spannung liegt Lochleitung vor und erst bei mehr als +20 V  $U_{SG}$  nehmen mehr Elektronen als Löcher am Transport teil. Alle von uns präparierten Proben waren von Anfang an dotiert, und zwar alle bis auf eine Ausnahme p-dotiert mit Konzentrationen von  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  bis über  $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Untersuchungen von Timm Lohmann haben gezeigt, dass u.a. Luftfeuchtigkeit zu



**Abbildung 6.21:** Gate-Sweep eines Graphen-FET's bei 77 K: Sowohl die Elektronen- als auch die Lochleitfähigkeit steigt linear mit der Ladungsträgerkonzentration an (angedeutet durch die roten Geraden).

einer p-Dotierung von Graphen-Proben führt, was die beobachteten schwankenden Werte erklären kann<sup>1</sup>.

Rechnet man den gemessenen Spannungsabfall entlang der Probe in die Leitfähigkeitskomponente in X-Richtung um, so zeigt sich ein lineares Verhalten (siehe Abbildung 6.21).  $\sigma_{xx}$  steigt sowohl für Elektronen- als auch für Lochleitung linear mit der Ladungsträgerdichte (also der Gate-Spannung) an, erst für höhere Dichten kann ein geringfügig sub-lineares Verhalten beobachtet werden, wie es für Proben mit geringer Störstellenkonzentration erwartet wird [Ad07].



**Abbildung 6.22:** Temperaturabhängigkeit des Feldeffekts einer Graphen-Monolage.

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands von Graphen-Monolagen entspricht in der Nähe des Dirac-Punktes anfangs der eines Halbleiters: Beim Abkühlen von Raumtemperatur nimmt der Widerstand über einen größeren Temperaturbereich etwas zu. Bei kleinen Temperaturen allerdings überwiegt

<sup>1</sup> Was bei einer Probe zu einer geringen n-Dotierung geführt hat bleibt unklar, da diese Probe eigentlich keinen Kontakt zu n-dotierenden Gasen wie z.B. Ammoniak hatte.

die zurückgehende Phononenstreuung, durch das Fehlen einer Bandlücke nimmt die Ladungsträgerkonzentration nicht weiter ab, der Widerstand sinkt. Wie in Abbildung 6.22 sichtbar wird der FET-Peak im Gate-Sweep mit fallender Temperatur geringfügig schmaler und bei tiefen Temperaturen auch etwas unruhig. Dabei sind die sichtbaren Dellen in der Kurve innerhalb einer Probe perfekt reproduzierbar, was darauf hindeutet, dass sie z.B. durch Streuungen am Rand (oder an anderen Inhomogenitäten) entstehen könnten.

Für höhere Gate-Spannungen nimmt der Graphen-Widerstand wie zu erwarten monoton mit der Temperatur ab: Da die durch die Gate-Spannung injizierten Ladungsträger gegenüber der Dotierung dominieren ist nur noch der Effekt der zurückgehenden Phononenstreuung sichtbar. Die Dotierkonzentration (und damit der Punkt der minimalen Ladungsträgerkonzentration) ist nicht merklich von der Temperatur abhängig.

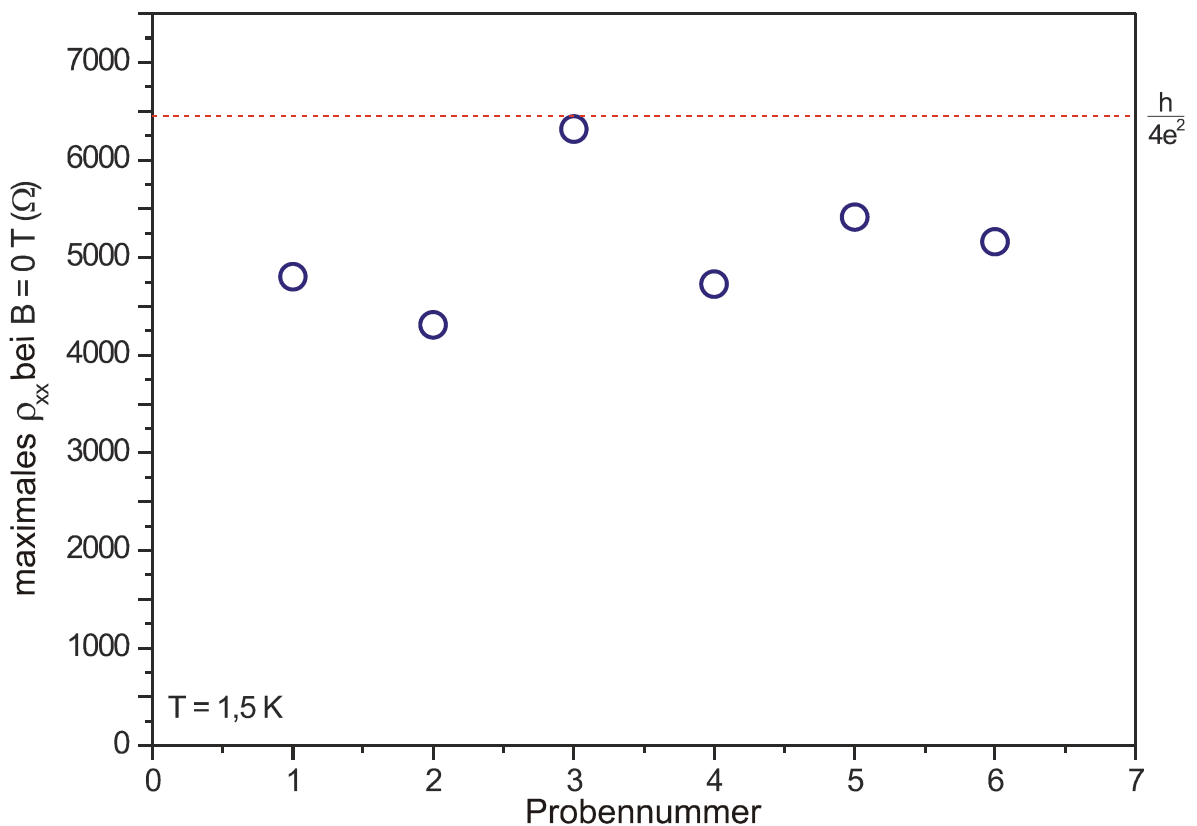
Wie schon gesagt, sind Graphen-Proben gleich nach der Präparation deutlich dotiert (nur in seltenen Fällen zeigt sich eine nur geringe Dotierung). Im Prinzip würde diese Dotierung nicht stören, da die Ladungsträgerkonzentration immer noch durch das Back-Gate eingestellt werden kann, und die Dotierung keinen großen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit zu haben scheint. Jedoch kann es vorkommen, dass eine so hohe Dotierung vorliegt, dass Gate-Spannungen in der Nähe der Durchschlagsspannung der Gate-Isolation nötig wären um den Elektronen-Loch-Umschlag zu erreichen. In einem solchen Fall kann man die Probe unter ständigem Pumpen ausheizen und gleichzeitig ihren elektrischen Widerstand messen. Achtet man darauf die Graphen-Schicht danach beim Einbau in den Kryostaten nicht mehr an Luft zu bringen, so lässt sich dadurch die Dotierung kontrolliert beseitigen. Im Prinzip könnte man Graphen unter Sauerstoffausschluss auf über 1000 K erhitzen, da wir aber unsere Proben schon im Probenstab des Kryos ausgeheizt haben, sind wir nicht höher als 400 K gegangen. Bei dieser Temperatur sind ca. 4 Stunden notwendig, um einen deutlichen Effekt zu erzielen. Weitere und wesentlich tiefer gehende Untersuchungen von Timm Lohmann haben u. a. gezeigt, dass in der Tat Luftfeuchtigkeit zu einer p-Dotierung von Graphen führt, und dass in manchen Fällen schon einfaches Abpumpen ausreicht diese wieder zu entfernen [Lo06].

Novoselov *et. al.* zeigen in [No05b] Daten mehrerer Graphen-Feldeffekttransistoren und stellen fest, dass deren spezifischer Längswiderstand  $\rho_{xx}$  am Punkt minimaler Ladungsträgerkonzentration immer in etwa denselben Wert aufweist. Dabei gilt:

$$\rho_{\max} = \frac{h}{4e^2} = 6455 \Omega$$

mit einer Abweichung von ca. 10%, auch bei Proben aus 2 oder 3 Graphen-Lagen. Theoretische Berechnungen sagen ebenfalls einen konstanten, wenn auch um den Faktor  $\pi$  größeren Wert für  $\rho_{\max}$  voraus [Gu05].

Diese Beobachtung kann durch unsere Proben nicht bestätigt werden (siehe Abbildung 6.23): Zwar wurden keine  $\rho_{\max}$ -Werte über 6500  $\Omega$  gefunden, die Abweichungen zu kleineren Werten sind aber bedeutend größer als 10%. Außerdem lässt die deutliche Schwankung der Widerstände nicht wirklich auf einen universellen Wert schließen. Natürlich stellt die schlecht definierte Geometrie unserer Proben eine größere Fehlerquelle dar. Aber auch laut [Ad07] sollte gar kein universeller Wert auftreten, stattdessen wird für Proben mit vielen Störstellen ein maximaler spezifischer Widerstand von in etwa  $h/4e^2$  erwartet, der aber in besseren Proben deutlich höhere Werte annimmt<sup>1</sup>.



**Abbildung 6.23:** Spezifischer Probenwiderstand am Punkt minimaler Ladungsträgerkonzentration bei 1,5 K ohne Magnetfeld. Probe Nr. 6 war eine Doppellage, die Nummern 1 bis 5 Graphen-Monolagen.

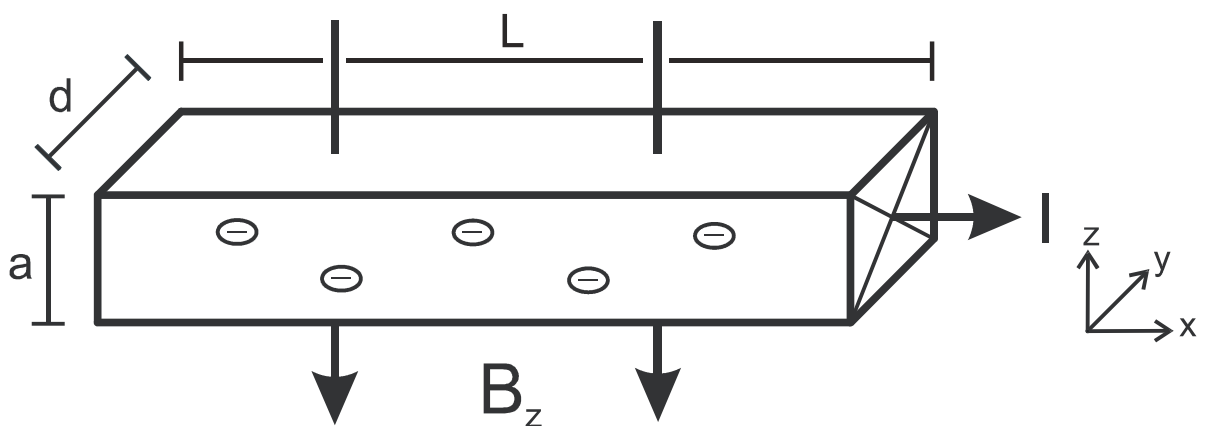
<sup>1</sup> Aus den von uns gemessenen kleineren Werten für  $\rho_{\max}$  anhand [Ad07] auf relativ hohe Störstellenkonzentrationen zu schließen wäre jedoch voreilig, da die Probengeometrie nur zu ungenau abgeschätzt werden kann.

Zusammenfassung: Graphen stellt mit der Dicke eines einzelnen Atoms das dünnste mögliche 2-dimensionale System dar, es ist ein Halbleiter ohne Bandlücke und Ladungsträger in Graphen folgen einer linearen Dispersion. Dadurch entspricht die Schrödinger-Gleichung in Graphen formal der Dirac-Gleichung, weshalb sich die Ladungsträger in manchen Aspekten wie masselose relativistische Teilchen verhalten, so ist z.B. ihre effektive Masse proportional zur Energie. Dies tritt jedoch nur in Monolagen auf da bereits in einer Graphen-Doppellage die Dispersion wieder parabolisch ist. Mit Hilfe eines FETs können in Graphen Ladungsträgerdichten von mehr als  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  in sowohl Elektronen- als auch Loch-Leitung erreicht werden.

## 7 Zwei-dimensionaler Transport in Graphen-Mono- und Doppellagen

### 7.1 Hall-Effekt

#### 7.1.1 Der Hall-Effekt



**Abbildung 7.1:** Schema eines elektrischen Leiters im Magnetfeld

Bewegte Ladungsträger erfahren in einem Magnetfeld eine Kraft senkrecht zu ihrem Bewegungsvektor und proportional zur Magnetfeldkomponente senkrecht zu dieser Richtung, die sog. Lorentz-Kraft  $F_L$  [Ko89, Ki99]:

$$\vec{F}_L = q \cdot \vec{v} \times \vec{B} \quad (7.1)$$

Dieselbe Kraft wirkt auch auf Elektronen oder Löcher eines elektrischen Leiters in einem Magnetfeld. Bei Elektronenleitung werden also durch die Lorentzkraft die Elektronen abgelenkt und an einer Seite des Leiters angesammelt, und zwar so lange, bis die sich dadurch aufbauende Spannung  $U_{xy}$  senkrecht zur Stromrichtung die Lorentzkraft exakt kompensiert:

$$F = q \cdot \frac{U_{xy}}{d} = q \cdot v \cdot B_z \quad (7.2)$$

Mit Hilfe der Definition des Stroms durch die Probe bei gegebener 3-dim. Ladungsträgerdichte  $n$ :

$$\vec{I} = \vec{v} \cdot a \cdot d \cdot q \cdot n \quad (7.3)$$

lassen sich (7.1) und (7.2) zusammenfassen zu:

$$U_{xy} = \frac{I \cdot B_z}{a \cdot q \cdot n} \quad (7.4)$$

Die Hallspannung lässt sich also am besten bei kleiner Ladungsträgerkonzentration und hohem magnetischen Feld messen. Formel (7.4) gilt nur für den Fall, dass nur eine Sorte Ladungsträger vorliegt. Zeigt eine Probe Elektronen- und Lochleitung gleichzeitig (wie z.B. Graphen, s.u.), so heben sich die Hallspannungen der Elektronen und der Löcher teilweise bis vollständig auf. Eine genauere Betrachtung dieses, in Graphen häufiger auftretenden Spezialfalls findet sich in Anhang 10.1.

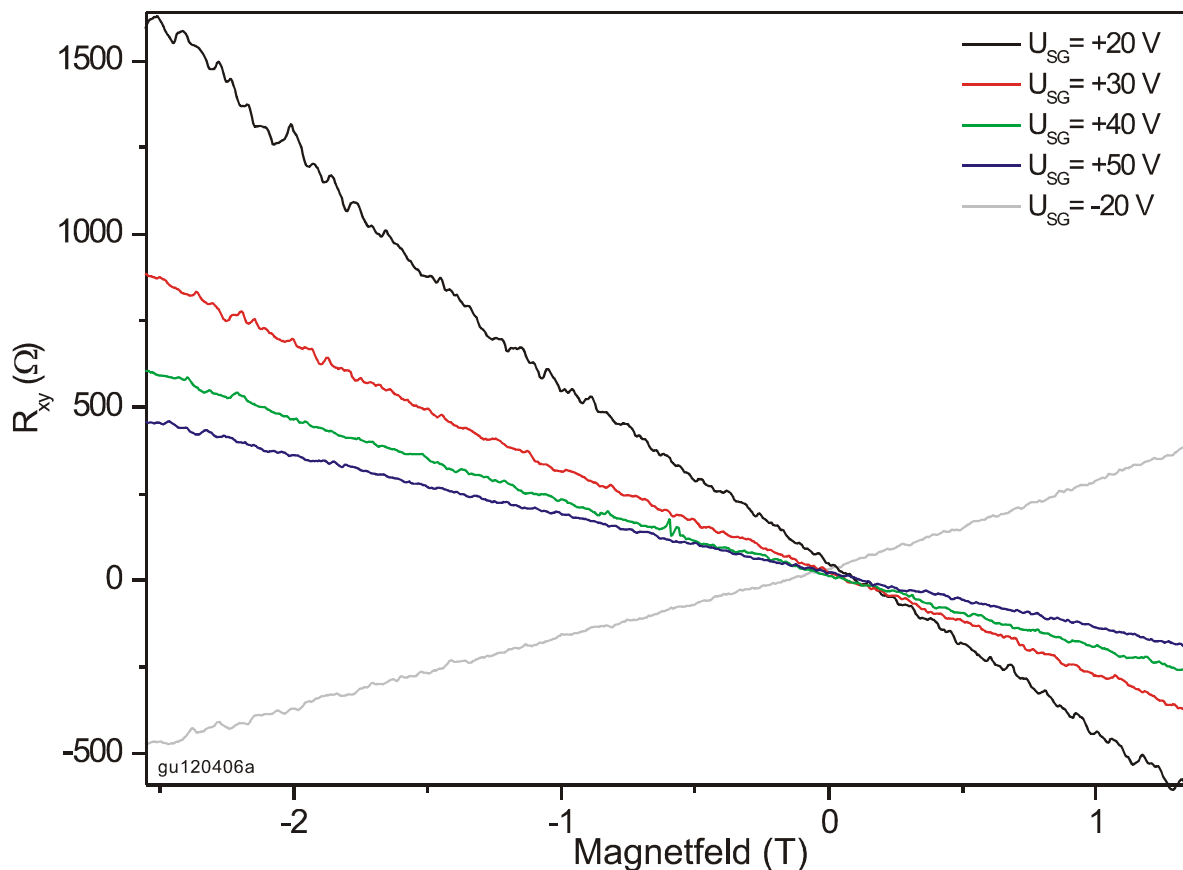
### 7.1.2 Hall-Effekt in Graphen

Da der entartete Halbleiter Graphen eine geringe intrinsische Ladungsträgerkonzentration  $n$  und eine sehr kleine Dicke  $a$  aufweist kann ein deutlicher Hall-Effekt gemessen werden. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Magnetfeldern wird u.a. auf Grund des 2-dimensionalen Einschlusses in der Monolage der Quanten-Hall-Effekt sichtbar (s.u.), bei kleineren Feldern oder höheren Temperaturen ist aber die Abweichung vom normalen Hall-Effekt gering. So zu sehen in Abbildung 7.2: Aufgetragen ist der Hall-Widerstand  $R_{xy} = U_{xy}/I$ , also der Querwiderstand der Probe, über dem Magnetfeld  $B$ . Die Steigung variiert mit der eingestellten Dichte und anhand des Vorzeichens der Steigung kann zwischen Elektronen- und Lochleitung unterschieden werden<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Abbildung 7.2 enthält 2 Details die genauer erläutert werden müssen: Die Kurve für  $U_{SG} = +20 \text{ V}$  weicht ab etwa  $-2 \text{ T}$  von einer Geraden ab da sich ab ca.  $-3,2 \text{ T}$  das erste QHE-Plateau herausbildet. Außerdem schneiden sich die 5 gezeigten Kurven nicht alle bei  $0 \text{ T}$ , da bedingt durch die Probenpräparation die Hallsonden nicht exakt senkrecht aufeinander stehen. Dadurch enthält das  $R_{xy}$ -Messsignal auch einen kleinen  $R_{xx}$ -Anteil, welcher mit der Ladungsträgerdichte variiert. Bei  $U_{SG} = -20 \text{ V}$  und  $+50 \text{ V}$  ist  $R_{xx}(B=0)$  in etwa gleich, wodurch sich diese Kurven fast genau bei  $B = 0$  schneiden. Für kleinere positive Gate-Spannungen nimmt der  $R_{xx}$ -Anteil geringfügig zu, was diese Kurven stärker zu kleineren  $R_{xy}$ -Werten verschiebt.



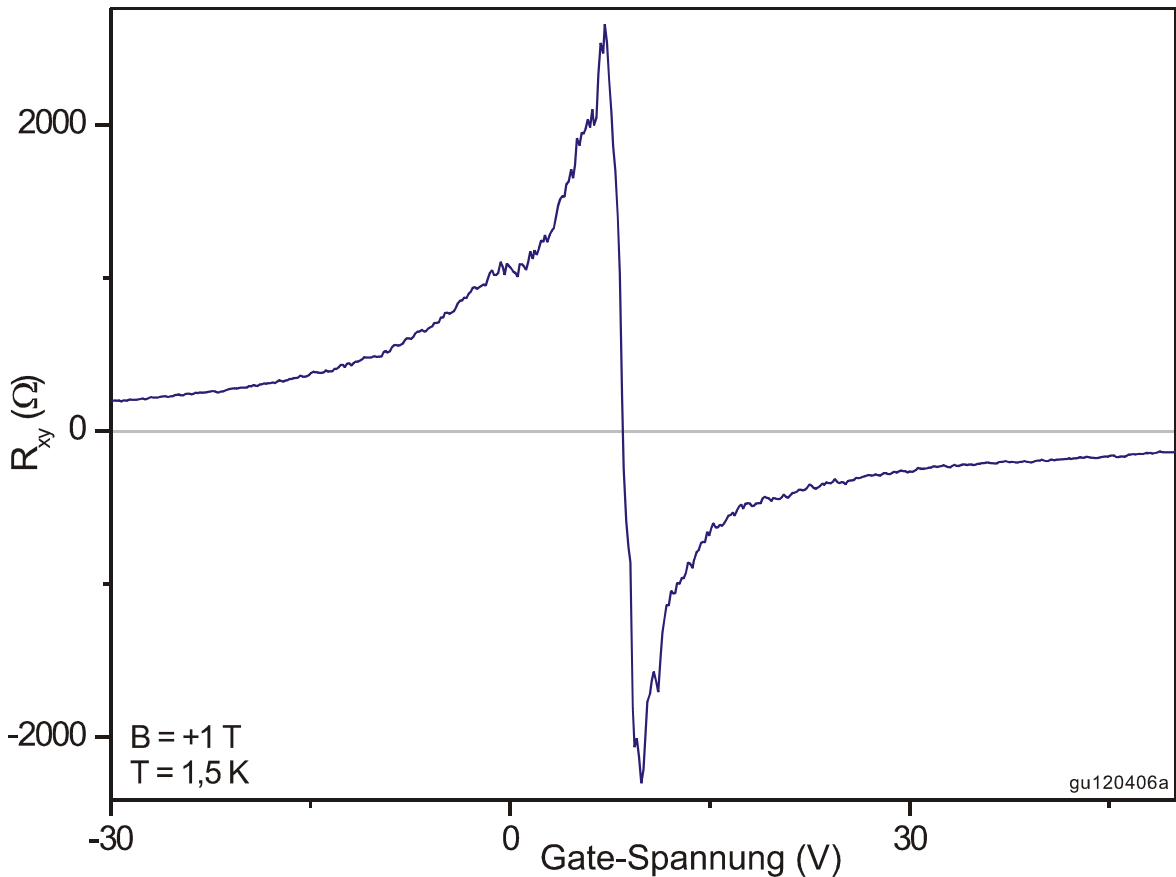


**Abbildung 7.2:** Hall-Effekt gemessen in einer Graphen-Monolage bei 1,5 K bei unterschiedlichen Elektronendichten und (in grau) einer Lochdichte.

In Graphen kann der Hall-Effekt auch im Gate-Sweep gemessen werden. Wie in Abbildung 7.3 gezeigt steigt dabei die Hallspannung (bzw. der Hall-Widerstand) mit fallender Ladungsträgerkonzentration sowohl für Elektronen als auch für Löcher rapide aber eben mit unterschiedlichem Vorzeichen an. Der abrupte Vorzeichenwechsel beweist, dass die Probe in der Tat von Elektronen zu Lochleitung übergeht. Dieser Bereich rund um den Dirac-Punkt ist besonders interessant. Hier findet der Umschlag von Elektronen- zu Lochleitung statt, und hier heben sich die Hallspannungen der Elektronen und Löcher gegenseitig auf (Formeln hierzu siehe Anhang 10.1). Bei der Probe von Abbildung 7.3 sind bei genau + 8,5 V Gate-Spannung (unter der Annahme gleicher Beweglichkeiten<sup>1</sup>) gleich viele Elektronen und Löcher in der Flocke, die Hallspannung verschwindet. Auch einige Volt Gate-Spannung darüber

<sup>1</sup> Genauer betrachtet wird  $R_{xy}$  dann Null wenn die Bedingung  $n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2 = 0$  erfüllt ist, siehe Anhang 10.1.

bzw. darunter liegt keine reine sondern gemischte Elektronen- und Lochleitung vor, erkennbar daran, dass die Hallspannung sinkt obwohl die Ladungsträgerdichte nominell abnimmt.



**Abbildung 7.3:** Hall-Effekt im Gate-Sweep, gemessen in einer Graphen-Monolage bei  $B = 1$  T und  $T = 1,5$  K.

Im Gate-Spannungsbereich von  $8,5 \pm 1,3$  V zeigt demnach in der Probe von Abbildung 7.3 die Hallspannung eine falsche Steigung, zumindest dort liegt Elektronen- und Lochleitung gleichzeitig vor. Mindestens zwei Erklärungen für diesen Effekt sind denkbar<sup>1</sup>:

<sup>1</sup> Natürlich muss bedacht werden, dass in Graphen keine Bandlücke auftritt. Das bedeutet, dass selbst bei tiefen Temperaturen alleine durch die sehr geringe thermische Anregung auch über der Fermi-Energie besetzte Zustände möglich sind. Wie in Kapitel 7.4 gezeigt hat jedoch eine Aufwärmung von 1,5 K auf 4,2 K (also um den Faktor 2,8) nur einen sehr geringen Einfluss auf den Bereich gleichzeitiger Elektronen- und Lochleitung. Das bedeutet, dass bei diesen Temperaturen die thermische Anregung von Elektronen über die Fermi-Energie selbst in Graphen vernachlässigt werden kann.

- Valenz- und Leitungsband berühren sich nicht nur sondern überlappen ein wenig, so dass, wenn die Fermi-Energie im Überlapp-Bereich liegt, ambipolarer Transport auftritt. Ein solcher geringer Bandüberlapp kann theoretisch durch z.B. Versetzungen oder Fehlstellen in der Graphen-Monolage entstehen [Pe06].
- Inhomogenitäten in der Probe oder im Substrat unter der Probe führen zu einer entlang der Probenoberfläche variierenden Lage des Dirac-Punktes und dadurch in einem Fenster rund um 8,5 V (dem Mittelwert des Dirac-Punktes) zu einer Entstehung von elektronen- oder lochleitenden Gebieten. Da ein p/n-Übergang durch das Fehlen einer Bandlücke in Graphen den Strom nicht sperren kann, bewirken diese unterschiedlichen Domänen eine Mischung von Elektronen- und Loch-Transport entlang der Probe, ohne dass Valenz- und Leitungsband überlappen müssen.

Da wir, wie in Kapitel 7.3.6 genauer erläutert, die Existenz eben dieser teils Löcher teils Elektronen leitenden Bereiche gezeigt haben [Ma08], deutet viel auf die 2. Erklärungsmöglichkeit hin, auch wenn ein geringer Überlapp der Bänder nicht prinzipiell ausgeschlossen werden kann. Die in Abbildung 7.3 gezeigte Probe weist eine relativ geringe Dotierung auf. Proben mit höherer Dotierung zeigen oft auch deutlich breitere Bereiche mit gleichzeitiger Elektronen- und Lochleitung, da nicht wirklich homogen verteilte Dotierungsquellen zu einer größeren Variation des lokalen Dirac-Punktes entlang der Probenoberfläche führen können.

### 7.1.3 Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit

Um die Qualität verschiedener Proben miteinander zu vergleichen ist es bei Halbleitern am einfachsten, die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  zu ermitteln. Bei geringerer Beweglichkeit werden die Ladungsträger öfter gestreut und empfindliche Effekte wie der QHE können erst bei tieferen Temperaturen (und damit wieder geringerer Phononenstreuung) oder auch gar nicht beobachtet werden. Es gibt mehrere Möglichkeiten  $\mu$  zu messen, unter anderem mit Hilfe des Hall-Effekts, des Feldeffekts oder durch eine Van-der-Pauw-Messung [Pa58]. Bei Graphen-Flocken wäre auf Grund der geringen Probengröße eine Van-der-Pauw-Messung jedoch sehr ungenau: Sie verlangt punktförmige Kontakte, also Kontakte die deutlich kleiner als die Probenausdehnung sind. Der

Fehler durch ausgedehnte Kontakte kann dabei schnell groß werden und ist vor allem nur schwer abschätzbar.

Verlässlichere Werte erhält man durch die Berechnung der Beweglichkeit anhand ihrer Definition: Die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  ist definiert als das Verhältnis der mittleren Ladungsträgergeschwindigkeit  $\vec{v}$  zum beschleunigenden elektrischen Feld  $\vec{E}$ :

$$\vec{v} = \mu \cdot \vec{E}. \quad (7.5)$$

Mit der Definition der Stromdichte  $\vec{j}$  folgt daraus (mit  $n$ : Ladungsträgerdichte,  $a$ ,  $d$ ,  $L$ : Maße des elektrischen Leiters, siehe Abbildung 7.1):

$$\vec{j} = \frac{\vec{I}}{a \cdot d} = n \cdot \vec{v} \cdot e = n \cdot e \cdot \mu \cdot \vec{E} = n \cdot e \cdot \mu \cdot \frac{\vec{U}}{L} \quad (7.6)$$

Also gilt:

$$\mu = \frac{L \cdot I}{ad \cdot ne \cdot U} \quad (7.7)$$

bzw. im 2-dimensionalen Fall:

$$\mu = \frac{L \cdot I}{d \cdot n_{2\text{dim}} \cdot e \cdot U} \quad (7.8)$$

Mit Hilfe von (7.7) bzw. (7.8) lässt sich demnach die Beweglichkeit bestimmen, indem bei bekannter Probengeometrie die Ladungsträgerkonzentration und bei vorgegebener Spannung der Strom durch die Probe gemessen wird. Die Ladungsträgerdichte erhält man am genauesten gemäß (7.4) aus der Steigung der Hallspannung, zusätzlich zu einer Hall-Effekt-Messung muss also nur noch der Probenwiderstand ermittelt werden.

Alternativ kann man natürlich auch in Graphen die Ladungsträgerbeweglichkeit, wie in Kapitel 5.1 gezeigt, aus der FET-Charakteristik bestimmen. Man muss jedoch bedenken, dass bei dieser Methode  $\mu$  aus einer Mittelung (durch die Bestimmung der Steigung des Gate-Sweeps) von Messwerten bei unterschiedlichen Dichten gewonnen wird, also nicht unbedingt vollständig mit  $\mu$  ermittelt aus einer Hall-Messung übereinstimmen muss.

Die Beweglichkeiten in den von uns präparierten Graphen-Monolagen, ermittelt anhand (7.8), lagen für Temperaturen von 4,2 K bis 1,5 K alle zwischen 2500 cm<sup>2</sup>/Vs und 6000 cm<sup>2</sup>/Vs (zum Vergleich: Graphit hat parallel der Gitterebenen typischerweise eine Beweglichkeit von ca. 13 000 cm<sup>2</sup>/Vs [Dr04]). Die dabei auftretenden potentiellen Fehler sind allerdings recht groß: Indem für

diese Arbeit die Graphenflocken in ihrer ursprünglichen, zufälligen Form verwendet wurden, ist die Bestimmung der Probengeometrie ziemlich ungenau. Zur Ermittlung obiger Werte wurden immer der Abstand der Mittelpunkte der Hallsonden als Probenlänge und die mittlere Breite der Flocke zwischen den Kontakten als Probenbreite benutzt. Vor allem diese Probenbreite ist jedoch unsicher, da ungeklärt ist in wie weit die aufgedampften Kontakte die Graphenflocke beeinflussen und der Strom z.B. eventuell um die Kontakte herum statt unter diesen hindurch fließt. Dies und die oft unregelmäßige Form der Graphenflocken führen zu einer Ungenauigkeit der Geometrie um einen Faktor 2 bis 3 je nach Probe, die verwendeten Werte ergeben auf Grund pessimistischer Abschätzungen die unteren Grenzen der Beweglichkeit.

Strom und Spannung sind hingegen genau bekannt (selbst bei hohen Dichten, also kleinem Probenwiderstand rauscht  $U$  nur im Prozentbereich), und die 2-dimensionale Ladungsträgerdichte lässt sich mit Hilfe des Hall-Effekts ebenfalls mit zufrieden stellender Genauigkeit ermitteln, daher dominiert der Geometriefehler. Alle hier gemachten Angaben zur Beweglichkeit von Graphen sind daher mit einer Unsicherheit von über 100% behaftet und somit nur als grobe Abschätzung zu verstehen.

Bei vielen unserer Proben haben wir die Beweglichkeit auch aus dem Feldeffekt abgeschätzt. Auch bei dieser Herangehensweise muss die Geometrie benutzt werden, so dass im Prinzip dieselben Fehler auftreten. Es hat sich gezeigt, dass die FET-Beweglichkeit immer gleich oder geringfügig kleiner als die Hall-Beweglichkeit ist, höchstwahrscheinlich weil die FET-Charakteristik für hohe Dichten immer besser linear verläuft und daher die Steigung meist für eher hohe Ladungsträgerkonzentrationen (mit etwas kleinerem  $\mu$ , s.u.) abgelesen werden muss. Diese Abweichungen liegen aber immer im Bereich der Messungenauigkeiten, auch auf derselben Probe, wo ja der Geometriefehler in beiden Fällen der gleiche ist.

Auf Grund der Ungenauigkeit bei der Ermittlung der Beweglichkeit ist ein Vergleich einzelner Proben untereinander nicht wirklich sinnvoll. Dennoch fällt auf, dass es keine großen Schwankungen in der Ladungsträgerbeweglichkeit von Graphen-Monolagen zu geben scheint: Alle gemessenen Proben variieren maximal um einen Faktor 3. Und das, obwohl diese Proben sehr deutlich in Sichtbarkeit und Qualität des QHE unterscheidbar sind. Die Frage, wie ausgeprägt der QHE in Graphen-Monolagen sichtbar ist, scheint demnach nicht mit dem Wert für  $\mu$  verknüpft zu sein (so spiegelt z.B. bei der Probe von Abbildung 7.4 der Einsatzpunkt der SdH-Oszillationen im B-Sweep die Varia-

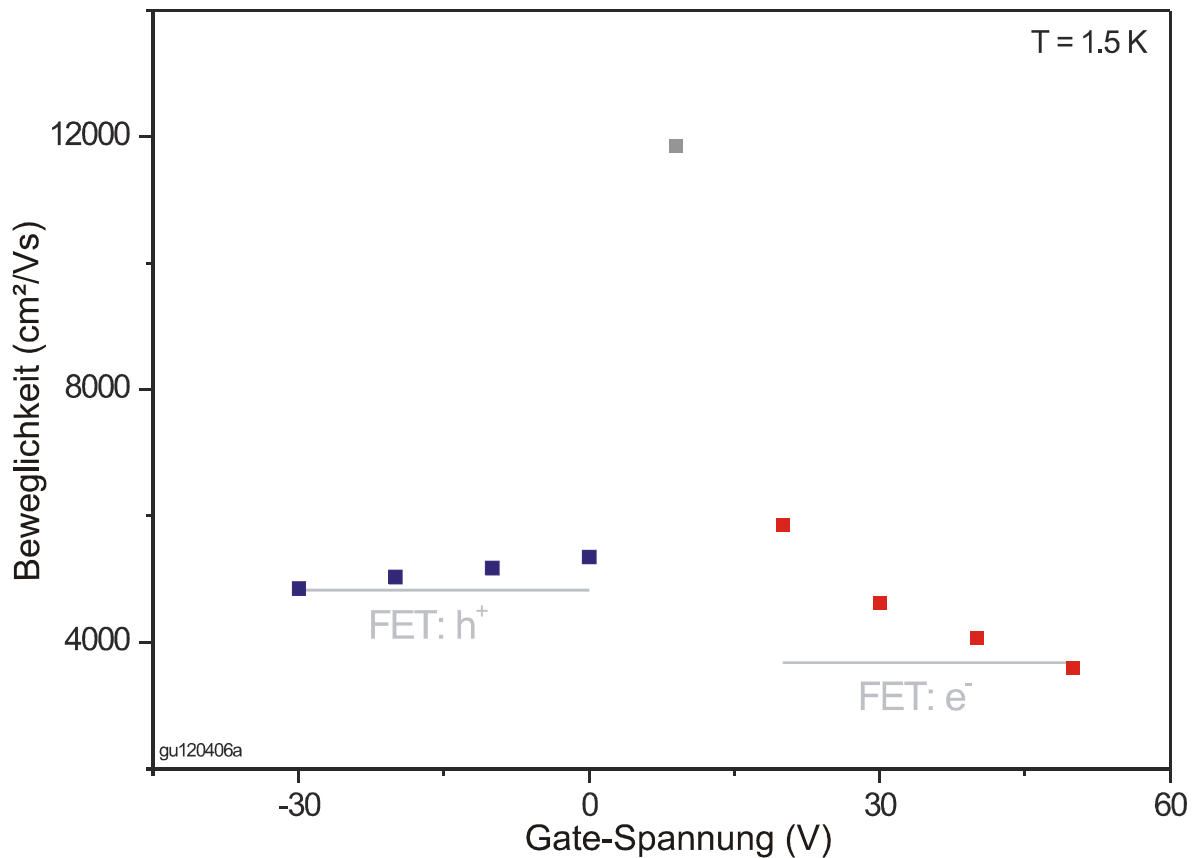
tion der Beweglichkeit mit der Ladungsträgerdichte nicht wider). Wegen der großen Fehlerbalken und einem mit 12 erfolgreich gemessenen Proben zu kleinem Probenpool für eine gute Statistik ist diese Aussage jedoch nicht ausreichend fundiert.

Auch wenn ein Vergleich unterschiedlicher Proben keinen großen Sinn macht, so sind Vergleiche unterschiedlicher  $\mu$ -Werte einer Probe natürlich problemlos möglich (die Geometrie ist ja dieselbe). So zeigt sich z.B., dass weder  $\mu_{\text{Hall}}$  noch  $\mu_{\text{FET}}$  einen deutlichen Unterschied in der Elektronen- und der Loch-Beweglichkeit aufweisen, die beiden Werte weichen nie um mehr als 25% voneinander ab. Auch die Temperaturabhängigkeit ist gering, wie z.B. in Abbildung 6.22 sichtbar: Die Steigung des Feldeffekts wird mit fallender Temperatur nur geringfügig steiler, die Beweglichkeit sinkt für steigende Temperaturen demnach nicht sonderlich stark ab.

Interessant ist die Abhängigkeit von  $\mu$  von der Ladungsträgerdichte (siehe Abbildung 7.4): Es fällt sofort der wesentlich höhere Wert bei + 9 V auf, eine Gate-Spannung die in dieser Probe sehr nah am Elektronen-Loch-Umschlag bei + 8,5 V liegt. In diesem Bereich ist die Bestimmung der Beweglichkeit jedoch wesentlich erschwert: Dadurch, dass gleichzeitig Elektronen- und Lochleitung vorliegt, kann die Dichte nicht mehr exakt aus dem Hall-Effekt ermittelt werden. Stattdessen (siehe Anhang 10.1.1) würde man, wenn die Hall-Effekt-Messung eine lineare Hall-Spannung ergibt, eine deutlich zu hohe Dichte berechnen und damit einen zu kleinen Wert für  $\mu$  erhalten. Häufig sind jedoch Hall-Effekt-Messungen in der direkten Nähe des Dirac-Punktes so deutlich nicht-linear, dass die berechnete Dichte sehr unzuverlässig ist. Deshalb ist in Abbildung 7.4 der Punkt bei + 9 V nur der Vollständigkeit halber gezeigt, sein Wert ist leider überaus unsicher.

Unabhängig von ungenauen Beweglichkeitswerten rund um den Dirac-Punkt kann anhand Abbildung 7.4 klar erkannt werden, dass sowohl die Elektronen- als auch die Loch-Beweglichkeiten mit fallender Ladungsträgerdichte etwas ansteigen. Da selbst für z.B. relativ hohe Elektronenkonzentrationen ein kleiner Teil des Stroms immer noch durch Lochleitung getragen werden könnte muss jedoch untersucht werden, ob dieser Effekt durch die Vermischung von Elektronen- und Lochleitung zustande kommen kann. Formel (10.19) in Anhang 10.1.1 zeigt aber, dass für gemischte Elektronen- und Lochleitung tendenziell eher zu kleine Beweglichkeitswerte berechnet werden. Der beobachtete Anstieg kann daher nicht durch das Nichtbeachten der eventuell gemischten Leitung verursacht werden. In Graphen nimmt demnach die Ladungsträgerbe-

weglichkeit in der Tat für fallende Ladungsträgerdichte zu, auch wenn sie für kleine Dichten aus einfachen Hall-Messungen nicht ermittelt werden kann.



**Abbildung 7.4:** Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeiten von der Dichte in einer Graphen-Monolage: In blau:  $\mu$  der Löcher ermittelt mit Hilfe des Hall-Effekts, in rot:  $\mu$  der Elektronen. Als graue Linien:  $\mu$  berechnet aus dem Feldeffekt. Bei dieser Probe lag der Elektronen-Loch-Umschlag bei + 8,5 V, weshalb der Wert bei + 9 V nur einen sehr groben Richtwert darstellt, Details siehe Text.

## 7.2 Der Quanten-Hall-Effekt

### 7.2.1 Theorie des Magnetotransports in 2-dimensionalen Systemen

Sobald die Dicke einer leitfähigen Schicht kleiner wird als ca. die deBroglie-Wellenlänge der Ladungsträger kann der elektrische Transport in dieser Probe als auf zwei Dimensionen eingeschränkt betrachtet werden. Dies hat vielfältige Einflüsse auf das physikalische Verhalten des untersuchten Systems, vor allem wenn zusätzlich zum 2-dimensionalen Einschluss noch ein Magnetfeld  $B$  vorhanden ist. Unter anderem beginnt der über  $1/B$  aufgetragene Längswiderstand zu oszillieren, die sog. Shubnikov-de-Haas-Oszillationen [Ib02], und der Hall-Effekt weicht bei höheren Magnetfeldern von seinem linearen Verlauf ab und bildet Plateaus aus. Dieser Quanten-Hall-Effekt (QHE) [Kl80] kann allerdings nur bei ausreichend hohen Magnetfeldern beobachtet werden. Vereinfacht ausgedrückt muss die mittlere stoßfreie Zeit  $\tau$  eines Ladungsträgers so groß sein (also die Störstellenkonzentration so gering), dass dieser im  $B$ -Feld mindestens eine komplette Kreisbahn beschreiben kann ohne gestreut zu werden. Rechnet man  $\tau$  in die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  um so bedeutet dies, dass  $\mu \cdot B \geq 1$  gelten muss.

Diese zwei Bedingungen, 2-dimensionaler Einschluss bei gleichzeitig sehr hoher Störstellenfreiheit, haben dazu geführt, dass bis vor wenigen Jahren der QHE ausschließlich in Si, SiGe und 3/5-Halbleitern wie GaAs und AlGaAs beobachtet werden konnte. Kein anderer Stoff ließ sich in ausreichender Qualität so dünn herstellen. So können organische Metalle zum Beispiel zwar etwas Ähnliches wie den QHE zeigen [Ba05], da aber der 2-dimensionale Einschluss nur durch die Probenanisotropie erfolgt sind die Messdaten auf diesen Systemen sehr schwer zu interpretieren. Organische Halbleiter, egal ob als Dünnschicht oder als Einkristall, haben bis heute noch keine für den QHE ausreichenden Beweglichkeiten erreicht.

Erst die Arbeiten von Novoselov *et. al.* von 2004 und 2005 [No04, No05, No05b] haben gezeigt, wie man ein anderes System, nämlich Graphen-Mono- und Doppellagen, so präparieren kann, dass der QHE sichtbar wird. Graphen hat den großen Vorteil dass es sich relativ einfach als extrem dünne Probe herstellen lässt, und dass dabei die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit des Graphits größtenteils erhalten bleibt.



Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen des Ladungsträgertransports in 2-dimensionalen Systemen kurz erläutert werden. Eine wesentlich umfassendere Darstellung der Physik 2-dimensionaler Systeme kann u.a. in [An82, Ch95, Da95, Da05] gefunden werden.

### 7.2.2 2-dimensionaler Einschluss und Landauniveaus

In einer 3-dimensionalen Probe können sich Elektronen in alle 3 Raumrichtungen frei bewegen und daher innerhalb eines Bandes alle Energien einnehmen. Wird diese Bewegungsmöglichkeit allerdings in eine Richtung eingeschränkt, wie es z.B. in GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen oder in Graphen-Flocken der Fall ist, so müssen die Elektronen quantenmechanisch als eingeschlossen in einem Potentialkasten betrachtet werden [Sc02]. Dadurch können sie in die Richtung des 2-dimensionalen Einschlusses (per Definition die z-Richtung) nur noch bestimmte Energien einnehmen, ihre Energie in z-Richtung ist gequantelt. Der Abstand dieser Subbänder nimmt dabei mit abnehmender Breite des Potentialkastens zu. Von einem wirklich 2-dimensionalen Einschluss kann nur dann gesprochen werden wenn nur das unterste Subband besetzt ist. Es kann daher neben der Ladungsträgerdichte auch von der Proben-temperatur abhängen, ob eine Probe als 2-dimensional betrachtet werden kann oder nicht. In Graphen allerdings ist die Breite des Potentialkastens so gering (die Dicke einer Monolage ist in der Tat schwer definierbar, einen sinnvollen Wert stellt der Gitterebenenabstand von  $3,4 \text{ \AA}$  dar), dass sich die Probe selbst bei Raumtemperatur 2-dimensional verhält [No07].

Aber auch wenn sich die Elektronen in z-Richtung nicht mehr bewegen können, so können sie immer noch in X- und Y-Richtung beliebige Energien annehmen. Wird aber zusätzlich ein Magnetfeld senkrecht zum 2-dimensionalen System (also in z-Richtung) angelegt, so wird auch die freie Bewegung in der xy-Ebene behindert, und das Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung zeigt, dass die Ladungsträger nur noch bestimmte, gequantelte Energien besetzen können, die sog. Landau-Niveaus. In klassischen 2-dimensionalen Systemen wie Si oder GaAs, die alle eine parabolische Dispersion aufweisen, sind diese Landau-Niveaus äquidistant gemäß:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \frac{eB}{m_{\text{eff}}} \quad (7.9)$$

Zusätzlich besitzen Elektronen und Löcher in einem Festkörper auch einen Spin, und dieser Spin kann im Magnetfeld zwei unterschiedliche Ausrichtungen annehmen. Diese unterscheiden sich für  $B \neq 0$  energetisch geringfügig und führen zu einer weiteren, kleinen Aufspaltung der Energieniveaus von (7.9), der sog. Zeeman-Aufspaltung.

Graphen-Monolagen hingegen weisen für kleine Ladungsträgerdichten eine lineare Dispersion auf, die zu einer anderen Verteilung der Landau-Niveaus führt, siehe Kapitel 7.3.1. Und auch in Graphen-Doppellagen ergeben sich (trotz der parabolischen Dispersion) auf Grund der 2 ununterscheidbaren Untergitter abweichende Werte für die Energien der Landau-Niveaus, siehe Kapitel 7.2.4. Allgemein ist jedoch die Zustandsdichte der Landau-Niveaus immer proportional zum Magnetfeld: Es passen immer  $B/\phi_0$  Elektronen pro Flächeneinheit in ein einzelnes, nicht-entartetes (also komplett Spin- und Valley-aufgespaltenes, s.u.) Landau-Niveau ( $\phi_0 = h/e$ : das sog. magnetische Flussquant<sup>1</sup>).

Neben der Spin-Aufspaltung kommt es in Graphen (und z.B. auch in Si) auch noch zur sog. Valley-Entartung: Es macht einen physikalischen Unterschied auf welchem der beiden Untergitter des Graphens sich ein Ladungsträger aufhält (siehe Kapitel 6.1.3), die Information „Ladungsträger im Untergitter A oder B“ stellt daher (wie der Spin) eine binäre Quantenzahl dar und wird auch als Pseudo-Spin bezeichnet. Deshalb treten für jeden Landau-Niveau-Index  $n$  4 Landau-Niveaus auf: je 2 mit Spin up/down für Ladungsträger im Untergitter A und für solche im Untergitter B. Diese zusätzliche sog. Valley-Entartung kann nur in hohen Magnetfeldern aufgehoben werden, und selbst bei extremen  $B$ -Werten ist die Valley-Aufspaltung energetisch klein im Vergleich zum Abstand der Landau-Niveaus mit unterschiedlichem  $n$ .

### 7.2.3 Quanten-Hall-Effekt und Shubnikov-de-Haas-Oszillationen

Durch das Entstehen der Landau-Niveaus beim Anlegen eines  $B$ -Felds an ein 2-dimensionales Elektronengas (2DEG) bilden sich demnach (bei Vernach-

---

<sup>1</sup> Bei der Behandlung der Physik 2-dimensionaler Systeme ist obige Definition von  $\phi_0$  geläufig. Im Bereich z.B. der Supraleitung ist es jedoch üblich das magnetische Flussquant als  $\phi_0 = h/2e$  zu definieren (diese Definition findet sich auch in vielen Lehrbüchern). In der vorliegenden Arbeit soll mit  $\phi_0$  immer  $h/e$  gemeint sein.

lässigung von Unordnung in der Probe) eine Vielzahl von Bandlücken, also Energien mit verschwindender Zustandsdichte. Wird in einer solchen Probe nun die Ladungsträgerkonzentration künstlich verändert (z.B. durch Anlegen einer Gate-Spannung), so wandert die Fermi-Energie durch die Landauniveaus, es befinden sich also abwechselnd immer viele und keine freien Zustände an der Fermi-Kante.

Hält man hingegen die Ladungsträgerkonzentration konstant, ändert aber das Magnetfeld, so passiert im Prinzip dasselbe: Da bei steigendem  $B$ -Feld die Entartung der Landau-Niveaus zunimmt passen in die unteren Niveaus immer mehr und mehr Elektronen. Während also die Energie aller Landau-Niveaus<sup>1</sup> durch das steigende  $B$ -Feld zunimmt, wird immer das höchste besetzte entvölkert, während die tiefer liegenden voll besetzt bleiben. Es kommt daher wieder zu einer oszillierenden Zustandsdichte an der Fermi-Kante, da mit anwachsendem  $B$ -Feld das höchste besetzte Landau-Niveau erst voll, dann nur noch teilweise besetzt und schließlich komplett entleert ist (siehe z.B. Abbildung 7.5). In diesem Zusammenhang spricht man vom sog. Füllfaktor  $\nu$ , dem Quotient aus Ladungsträgerdichte und Zustandsdichte eines einzelnen Landau-Niveaus. Ist  $\nu$  ganzzahlig, so sind gerade (für Elektronen) alle tiefer liegenden Landau-Niveaus komplett besetzt und alle höher liegenden komplett leer. Ein Füllfaktor von z.B. 2,5 bedeutet hingegen zwei komplett volle und ein genau halb volles Landau-Niveau. Die 4-fache Entartung z.B. einer Graphen-Doppellage bewirkt, dass (für moderate Magnetfelder) immer 4 Landau-Niveaus in etwa auf derselben Energie liegen und daher messbare Energielücken nur zwischen den Füllfaktoren 4 und 5, 8 und 9, usw. auftreten.

Diese Schwankungen der Zustandsdichte an der Fermi-Kante lassen sich experimentell auf unterschiedliche Art und Weise beobachten. So oszilliert z.B. der per 4-Punkt-Messung ermittelte Längswiderstand  $R_{xx}$  eines 2DEG's, die sog. Shubnikov-de-Haas-(SdH)-Oszillationen. Ist die Probenqualität so hoch bzw. die Temperatur so gering, dass die Zustandsdichte zwischen den Landau-Niveaus bis auf 0 fallen kann<sup>2</sup>, so werden (in einem vereinfacht Bild) Rückstreuprozesse immer dann unmöglich, wenn an der Fermi-Kante keine freien Zustände zur Verfügung stehen. Dann kann der Längswiderstand bis auf Null abfallen, während er wieder einen endlichen Wert annimmt sobald erneut freie Zustände vorhanden sind, in die gestreut werden kann.

<sup>1</sup> mit Ausnahme der Niveaus bei  $E = 0$  in Graphen, s.u.

<sup>2</sup> Berücksichtigt man zusätzlich die Unordnung der Probe so kann  $R_{xx}$  auch Null werden, wenn die Zustandsdichte zwischen den Landau-Niveaus nur klein aber endlich ist.

Auch der Quanten-Hall-Effekt (QHE) basiert auf dieser schwankenden Zustandsdichte: Eine 2-dimensionale Probe zeigt im  $B$ -Feld bei tiefen Temperaturen einen normalen Hall-Effekt, der aber bei höheren Magnetfeldstärken von seinem linearen Verlauf abweicht und deutliche Plateaus ausbildet. Dabei liegen diese Plateaus exakt bei ganzzahligen Brüchen (also  $1, 1/2, 1/3, \dots$ ) der Widerstandsnormale<sup>1</sup>  $h/e^2 = 25812,807 \Omega$  [Br01].

In einem vereinfachten Modell betrachtet kann man sich das so vorstellen: Immer wenn das oberste besetzte Landau-Niveau gerade voll ist, die Fermi-Energie also zwischen 2 Landau-Niveaus liegt, dann ist die Zustandsdichte an der Fermi-Kante verschwindend klein. Es kann daher keine Rückstreuung auftreten, und  $R_{xx}$  wird Null. Gleichzeitig können dadurch aber keine Ladungsträger von der linken Seite der Probe zur rechten gelangen (denn alle Elektronen können ja nur von Source nach Drain fließen und dabei nicht gestreut werden). Ein Potentialausgleich senkrecht zum Stromfluss ist also nicht möglich und die Hallspannung muss konstant bleiben bis wieder ausreichend freie Zustände an der Fermi-Kante entstanden sind (durch eine Variation des Magnetfelds oder der Ladungsträgerdichte). In diesem Zustand liegen demnach nur komplett volle und komplett entleerte Landau-Niveaus vor, die Ladungsträgerkonzentration  $n$  beträgt also (da jedes Landau-Level exakt  $B/\phi_0$  Ladungsträger enthält)  $n = \nu \cdot B/\phi_0$ , mit  $\nu$ : Anzahl der voll besetzten Landau-Niveaus. Gemäß (7.4) gilt dann an diesen speziellen Stellen:

$$R_{xy} = \frac{U_{xy}}{I} = \frac{B}{e \cdot n} = \frac{B\phi_0}{e\nu B} = \frac{h}{\nu \cdot e^2} \quad (7.10)$$

Dieses einfache Modell erklärt jedoch nicht, warum die beobachteten Plateaus nicht sehr schmal (und damit kaum sichtbar) sind. Jede Art von Unordnung im 2-dimensionalen System führt zu einer Verbreiterung der Landau-Niveaus und (durch geringfügige Variationen der Fermi-Energie) zur Entstehung von lokalisierten und delokalisierten Zuständen in der Nähe ganzzahliger Füllfaktoren. Diese führen im Endeffekt im Rahmen noch deutlich komplexerer Modelle [Si04] dazu, dass die Plateaus des QHE's und die Nullstellen des SdH-Effekts eine endliche Breite annehmen.

---

<sup>1</sup> Die Konstante welche die quantisierten Widerstandsplateaus im QHE beschreibt wird auch als von-Klitzing-Konstante  $R_K$  bezeichnet und stimmt innerhalb der experimentellen Unsicherheit mit  $h/e^2$  überein. Der oben angegebene Wert stellt den 1990 ermittelten besten Wert für  $R_K$  dar. Die Meterkonvention empfiehlt, zur Darstellung des Ohms den als exakt definierten Wert  $R_{K-90} = 25812,807 \Omega$  zu verwenden [Br01]. Der im Moment laut CODATA genaueste Wert für  $R_K$  beträgt  $25812,807557(18) \Omega$ .

Der Quanten-Hall-Effekt kann nur weit unter Raumtemperatur (einzige Ausnahme: Graphen-Monolagen, s.o.) und bei hohen Magnetfeldern beobachtet werden. Denn zum Einen ist wie gesagt ein 2-dimensionaler Einschluss notwendig,  $k_B T$  muss also kleiner als der Abstand der beiden ersten Subbänder sein (und natürlich auch kleiner als der Abstand der Landau-Niveaus, da sonst alle Oszillationen verwischen). Zum anderen muss das Magnetfeld groß genug sein, damit sich die Landau-Niveaus ausbilden können. Als grober Richtwert gilt  $B \cdot \mu \geq 1$ , je besser also die Probenqualität (und damit die Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ ) ist, bei umso kleineren  $B$ -Feldern wird der QHE sichtbar.

In der hier angebrachten Kürze ist es natürlich nicht möglich mehr als ein stark vereinfachtes Bild des physikalischen Hintergrunds des QHE's und der Shubnikov-de-Haas-Oszillationen wiederzugeben. Wesentlich exaktere und tiefer gehende Beschreibungen dieser Phänomene finden sich u.a. in [Ja94, De91, Kr97].

### 7.2.4 Landau-Niveaus in Graphen-Doppellagen

Wie schon in Kapitel 7.2.2 geschildert führt eine parabolische Dispersion (also  $E \sim k^2$ ) in klassischen 2DEGs wie Si oder GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen zu Landau-Niveaus bei den Energien  $E_n$ :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \frac{eB}{m_{eff}} \quad | \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.11)$$

Auch Graphen-Doppellagen weisen eine solche parabolische Dispersion auf, siehe Abbildung 6.5. Allerdings besteht die Kristallstruktur einer Graphen-Doppellage aus insgesamt 4 Untergittern (je 2 für jede Graphen-Lage), was zu von (7.11) abweichenden Energien der Landau-Level führt [No06]. Wenn die zwei Graphen-Lagen vollständig identisch sind gilt dann für Magnetfelder größer als ca.  $1 \text{ T}^1$  [Mc06]:

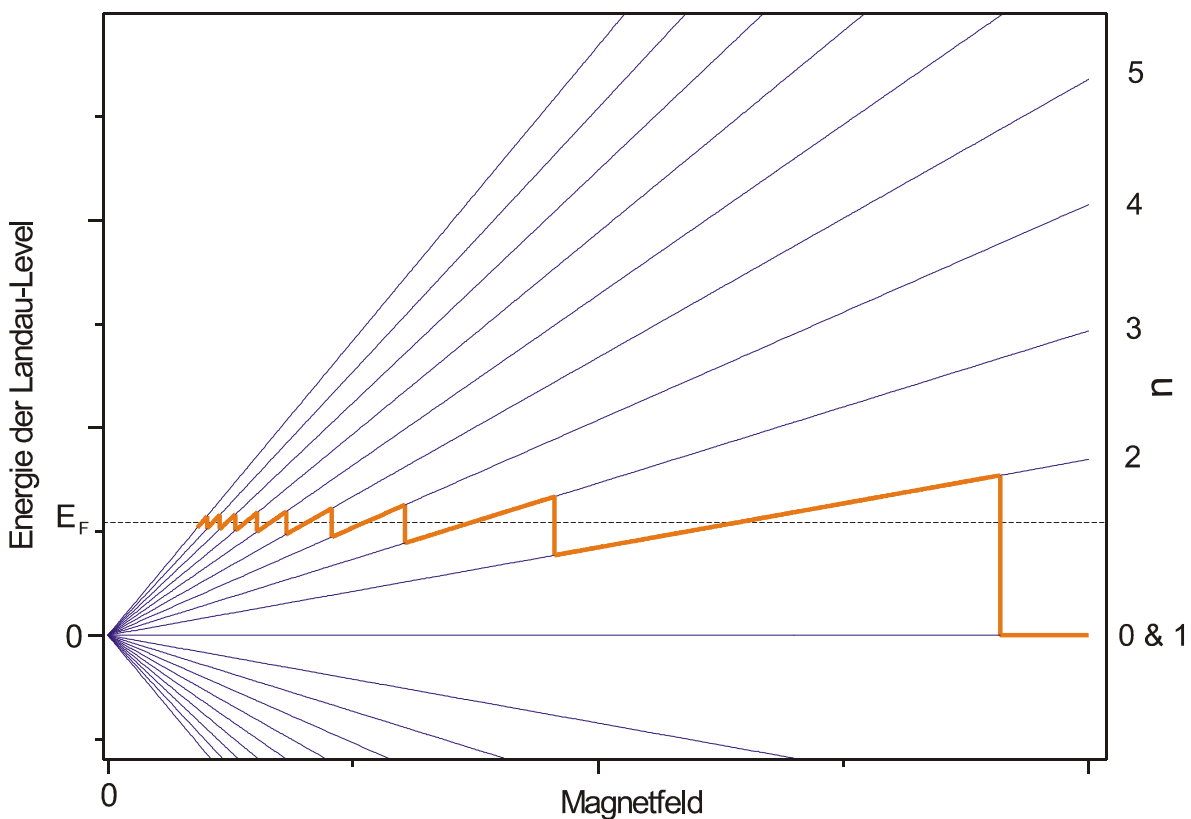
---

<sup>1</sup> In Graphen-Doppellagen kommt es durch die Wechselwirkung von Ladungsträgern auf der oberen mit solchen auf der unteren Lage zu einer geringfügigen Verformung der Paraboloiden der Bandstruktur, dem sog. „trigonal warping“, was zu veränderten Energien der Landau-Niveaus bei kleinen Dichten und kleinen  $B$ -Feldern führt [Mc06]. Bei Dichten von mehr als  $1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  oder  $B$ -Feldern über ca.  $1 \text{ T}$  sollte dieser Effekte jedoch vernachlässigbar sein.

$$E_n = \pm \hbar \frac{eB}{m_{eff}} \sqrt{n(n-1)} \quad | n = 2,3,4,\dots$$

$$E_1 = 0 = E_0 \tag{7.12}$$

Dabei steht + für Elektronen- und – für Loch-Zustände, die beiden Niveaus bei  $E = 0$  enthalten je 2 elektronen- und 2 lochleitende Zustände [Mc06b]. Diese Landau-Niveaus sind beinahe äquidistant: Der Abstand zwischen  $E_1$  und  $E_2$  beträgt  $\sqrt{2} \cdot \hbar e B / m_{eff}$ , die weiteren Abstände 1,04; 1,01; 1,008; ...  $\cdot \hbar e B / m_{eff}$ . Alle diese Zustände sind 4-fach entartet mit je 2-facher Spin- und Valley-Entartung. Auch die beiden Niveaus bei  $E = 0$  folgen dieser Entartung, so dass das  $E = 0$  - Niveau de facto 8-fach entartet ist.



**Abbildung 7.5:** Verlauf einiger Landau-Niveaus einer Graphen-Doppellage (unter Vernachlässigung der Spin- und Valley-Aufspaltung) bei anwachsendem Magnetfeld. Bei gegebener Fermi-Energie  $E_F$  zeigt die orange Linie die jeweilige Energie des höchsten besetzten Zustands an.

(7.12) führt zu Landau-Niveaus, wie sie unter Vernachlässigung der Spin- und Valley-Aufspaltung<sup>1</sup> in Abbildung 7.5 gezeigt sind. Es ergeben sich keine besonders großen Abweichungen zum Verhalten von z.B. einer Si-Probe, der hauptsächlich Unterschied liegt darin, dass eine Graphen-Doppellage bei  $E = 0$  ein Landau-Niveau anstatt einer Energielücke aufweist.

Wenn an eine solche Graphen-Doppellage eine Gate-Spannung angelegt wird, so werden die beiden einzelnen Lagen unterscheidbar (die obere Lage wird durch die untere von der Gate-Spannung etwas abgeschirmt). Dadurch öffnet sich in der Bandstruktur eine kleine Bandlücke bei  $E = 0$  zwischen den Landau-Niveaus  $E_1$  und  $E_0$  [Ca07]. Ohne Gate-Spannung beträgt die effektive Ladungsträgermasse in Graphen-Doppellagen  $0,054 m_0$  für Elektronen und Löcher. Die durch das Anlegen der Gate-Spannung entstehende Bandlücke verändert die Form der Dispersionsrelation, wodurch  $m_{eff}$  in Graphen-Doppellagen von  $U_{SG}$  abhängig wird (außerdem sind dann Loch- und Elektronen-Massen nicht mehr exakt identisch).

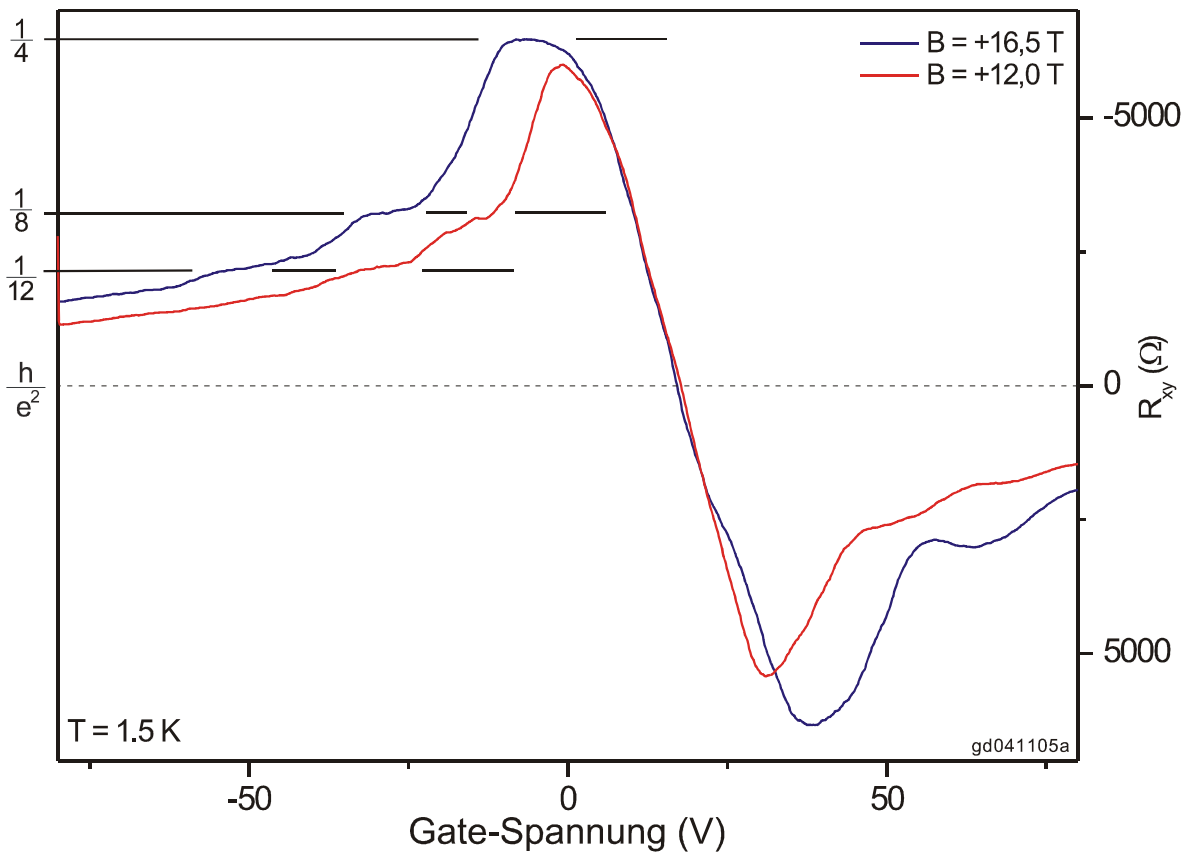
## 7.2.5 QHE in Graphen-Doppellagen

Wie schon in Kapitel 6.3 erwähnt geht in einer Probe aus mehreren Graphen-Schichten (einer Graphen-Multilage) der Einfluss der Gate-Spannung mit wachsender Schichtdicke wegen der guten elektrischen Abschirmung durch die tieferen Graphen-Lagen schnell zurück. Ist eine Probe also zu dick, so kann kein Feldeffekt mehr gemessen und die Ladungsträgerkonzentration in der Probe nicht mehr variiert werden. In Proben aus 2 Graphenlagen ist der Einfluss der Gate-Spannung jedoch noch kaum eingeschränkt, der Feldeffekt ist ausgeprägt und sie lassen sich wie Graphen-Monolagen untersuchen.

Die Lage der Landau-Niveaus in solchen Graphen-Doppellagen wurde bereits in Kapitel 7.2.4 erläutert. Das Landau-Niveau bei  $E = 0$  ist 8-fach entartet und besteht aus 4 Elektronen- und 4 Lochzuständen, daher liegen die ersten QHE-Plateaus bei den Füllfaktoren  $\pm 4$ , die weiteren auf Grund der allgemein 4-fachen Entartung bei  $\pm 8$ ,  $\pm 12$ , usw.. Den QHE in einer Graphen-Doppellage, gemessen im Gate-Sweep, zeigt Abbildung 7.6: Wie beim einfachen Hall-Effekt (Abbildung 7.3) ist der Übergang von Elektronen- zu Lochleitung durch den Vorzeichenwechsel bei hier ca. + 17,4 V Gate-Spannung sichtbar. In

<sup>1</sup> Zur Aufhebung der Spin- oder der Valley-Entartung in Graphen sind deutlich höhere Magnetfelder notwendig als in dieser Arbeit benutzt wurden [Zh06].

dieser Probe ist der Übergangsbereich, also der Gate-Spannungsbereich bei dem gleichzeitig Elektronen- und Lochleitung auftritt, deutlich breiter als z.B. in Abbildung 7.3, was wahrscheinlich durch eine deutlich höhere Verunreinigungskonzentration verursacht wird.



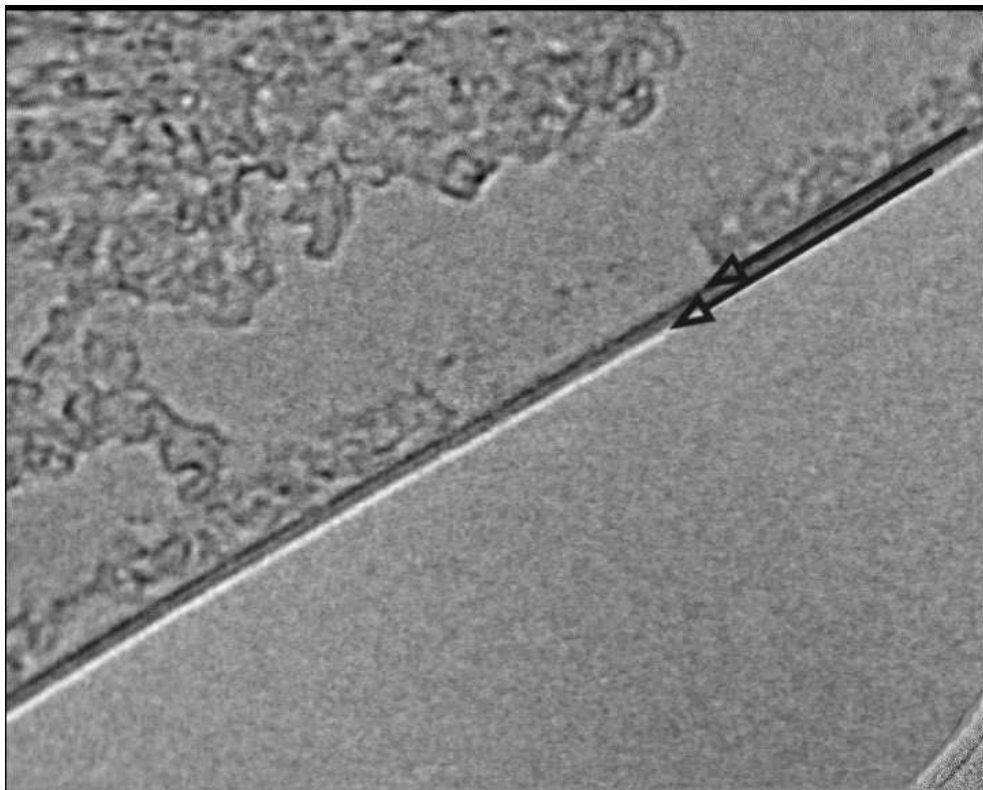
**Abbildung 7.6:** QHE im Gate-Sweep in einer Graphen-Multilage bei 2 unterschiedlichen Magnetfeldern (zur Umrechnung der angelegten Gate-Spannung in Ladungsträgerdichten siehe Kapitel 6.3).

Für die in dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen haben wir uns vor allem auf Graphen-Monolagen konzentriert. Es wurden insgesamt nur zwei Multilagen präpariert und gemessen und dabei wurde nicht versucht deren Eigenschaften zu optimieren. Deshalb weist die hier gezeigte Doppellage nur Elektronen- und Lochbeweglichkeiten von ca.  $1300 - 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  auf, wodurch QHE und SdH-Oszillationen nicht so deutlich ausgeprägt sind wie in den weiter unten gezeigten Monolagen, und wesentlich größere  $B$ -Felder für die Messungen nötig waren. Außerdem muss damit gerechnet werden, dass im verwendeten Ausgangsmaterial, egal ob natürliches Graphit oder HOPG, eventuelle Verunreinigungen vor allem zwischen den einzelnen Graphenlagen liegen.



Präpariert man also eine einzelne Monolage, so können die Verunreinigungen relativ einfach entfernt werden (mit Lösungsmitteln, durch ausheizen, ...), während bei einer Multilage diese immer noch zwischen den Graphen-Schichten gebunden sind. Bei Multilagen sind demnach allgemein mehr Störstellen zu erwarten als bei Monolagen. So wurde z.B. die in Abbildung 7.6 (und allen anderen Diagrammen dieses Kapitels) gezeigte Doppellage im Vakuum ausgeheizt um die vorgefundene Dotierung zu verringern und die Beweglichkeit zu verbessern. Dies hatte aber nur einen geringen Effekt, weil eben Verunreinigungen zwischen den zwei Schichten nicht so leicht entfernt werden können.

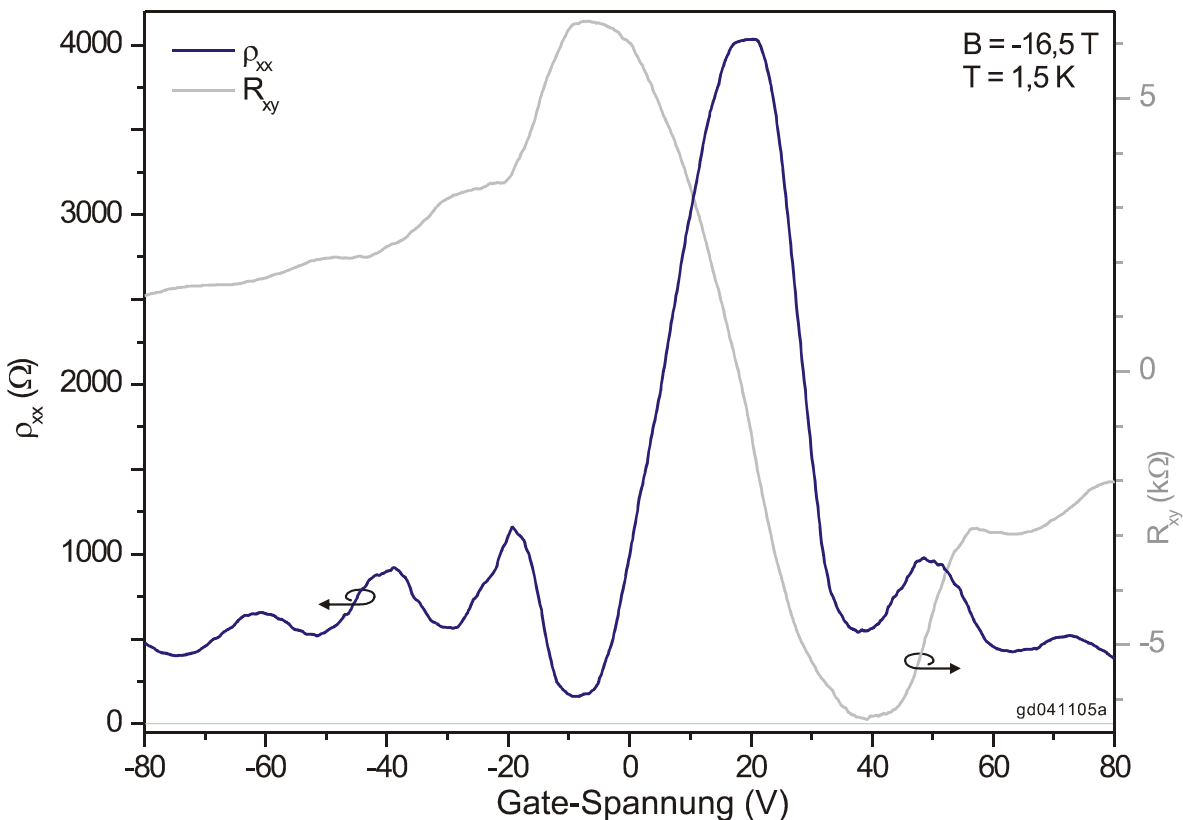
Der Querwiderstand  $R_{xy}$  in Abbildung 7.6 zeigt wie von der Theorie vorhergesagt die Füllfaktoren 4 und 8,  $\nu = 12$  ist noch andeutungsweise erkennbar. Bei der Messung bei + 12 T wird wegen der geringen Beweglichkeit das



**Abbildung 7.7:** TEM-Aufnahme der in diesem Kapitel gezeigten Graphen-Multilage. Gezeigt ist der Rand der Flocke (die Graphen-Flocke ist links oben), welcher sich beim Unterätzen etwas aufgerollt hat. Dadurch stehen die Graphen-Lagen parallel zum Elektronenstrahl und bilden sich als 2 dunkle Linien ab (durch die Pfeile verdeutlicht), die Probe war demnach eine Doppellage. Dieses Bild wurde von Jannik Meyer und Dirk Obergfell aufgenommen.

$\nu = 4$  – Plateau nicht mehr erreicht, dafür ist  $\nu = 12$  ein wenig deutlicher. Für Elektronenleitung ist das  $\nu = 8$  – Plateau etwas durch Überschwinger gestört, die auf Inhomogenitäten in der Probe hinweisen, siehe Kapitel 7.3.7.

Die Tatsache, dass die Füllfaktoren 4, 8, 12, ... beobachtet wurden ist ein eindeutiger Beweis, dass keine Monolage vorliegt (in Abbildung 7.6 ist keinerlei Zeichen für ein Plateau bei  $\nu = 6$  erkennbar, welches für eine Monolage vorhanden sein müsste, s.u.). Ob nun aber 2, 3 oder noch mehr Graphenlagen vorliegen kann aus den Transportdaten allein nicht geschlossen werden. Deshalb wurde diese Probe nach Abschluss aller Messungen von Jannik Meyer und Dirk Oberfell nach einem speziellen Verfahren [Me07] unterätzt und anschließend im Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) untersucht, siehe Abbildung 7.7. Bei diesem Unterätzen rollen sich die Ränder von Graphenflo- cken immer an einigen Stellen etwas ein. Dadurch stehen die Graphen-Schichten parallel zum Elektronenstrahl und bilden sich im TEM als dunkle Linien ab. Die Anzahl der Schichten kann daher durch einfaches Abzählen dieser



**Abbildung 7.8:** Shubnikov-de-Haas-Oszillationen in einer Graphen-Doppellage. Zum Vergleich in grau: Hall-Widerstand, also QHE derselben Messung.

Linien ermittelt werden. Wie in Abbildung 7.7 sichtbar wurden bei dieser Probe 2 parallele Linien beobachtet, es handelt sich demnach in der Tat um eine Doppellage

In Abbildung 7.6 wurde der QHE an einer Graphen-Doppellage im Gate-Sweep gezeigt. Abbildung 7.8 zeigt die dazu gehörenden Shubnikov-de-Haas-Oszillationen. Der Längswiderstand oszilliert deutlich, wird allerdings in den Minima nicht wirklich Null, wieder auf Grund der eher geringen Beweglichkeit. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.8 auch  $R_{xy}$  (in grau) eingezeichnet, die Minima in  $R_{xx}$  liegen wie es sein soll da, wo  $R_{xy}$  Plateaus aufweist.

Der größte Peak in Abbildung 7.8 bei ca. + 18 V liegt am Dirac-Punkt, also am Punkt geringster Ladungsträgerkonzentration, seine Lage variiert daher nicht mit dem Magnetfeld. Im Bereich dieses Peaks geht die Elektronen- zur Lochleitung über (und umgekehrt), hier tritt gleichzeitig Elektronen- und Lochleitung auf. Denn hier liegt die Fermi-Energie in den durch Unordnung in der Probe verbreiteten  $E_I = E_0$  - Landau-Niveaus, die ja aus elektronen- und lochleitenden Zuständen bestehen.

Die in Abbildung 7.6 und Abbildung 7.8 gezeigten Messungen der Längs- und Querwiderstände lassen sich bei bekannter Probengeometrie durch einfache Matrixinversion in die Komponenten des Leitfähigkeitstensors umrechnen. Per Definition gilt:

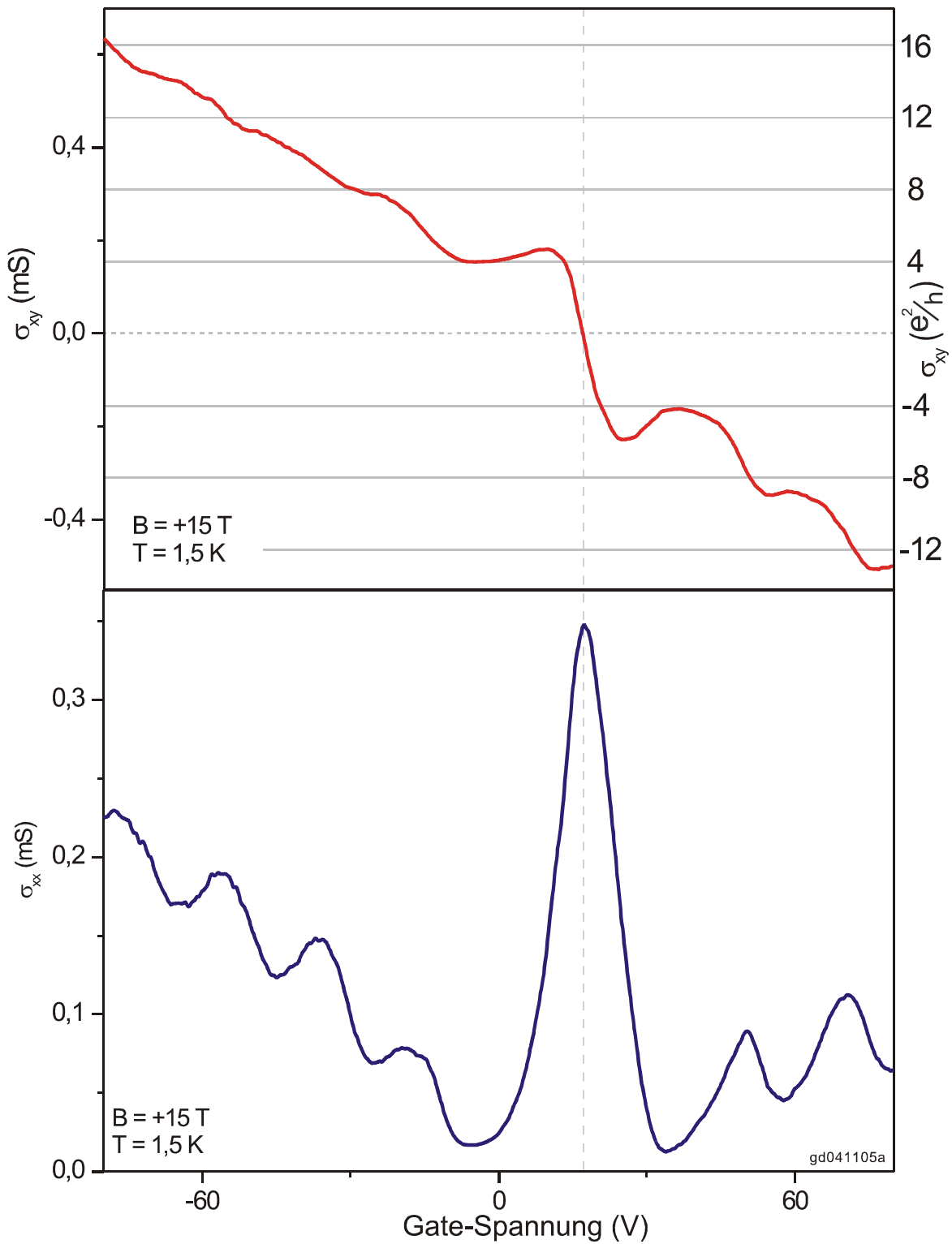
$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_{xx} & \rho_{xy} \\ -\rho_{xy} & \rho_{xx} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (7.13)$$

Da bei einer Hall-Messung kein Strom in y-Richtung fließt (also  $j_y = 0$  gilt) folgt aus (7.13):

$$\rho_{xx} = R_{xx} \cdot \frac{\text{Flockenbreite}}{\text{Abst. der Spannungssonden}} \quad , \quad \rho_{xy} = -R_{xy} \quad (7.14)$$

$$\sigma_{xx} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad , \quad \sigma_{xy} = \frac{-\rho_{xy}}{\rho_{xx}^2 + \rho_{xy}^2} \quad (7.15)$$

Das Ergebnis dieser Umrechnung ist in Abbildung 7.9 gezeigt: Bei  $\sigma_{xx}$  ist kein gravierender Unterschied zu  $R_{xx}$  erkennbar, nur die deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bei anwachsender Ladungsträgerkonzentration ist besser sichtbar. Bei  $\sigma_{xy}$  wird durch die Matrixinversion die Regelmäßigkeit des QHE



**Abbildung 7.9:** QHE und SdH-Oszillationen in einer Graphen-Doppellage, umgerechnet auf die Komponenten  $\sigma_{xy}$  (oben) und  $\sigma_{xx}$  (unten) des Leitfähigkeitstensors.

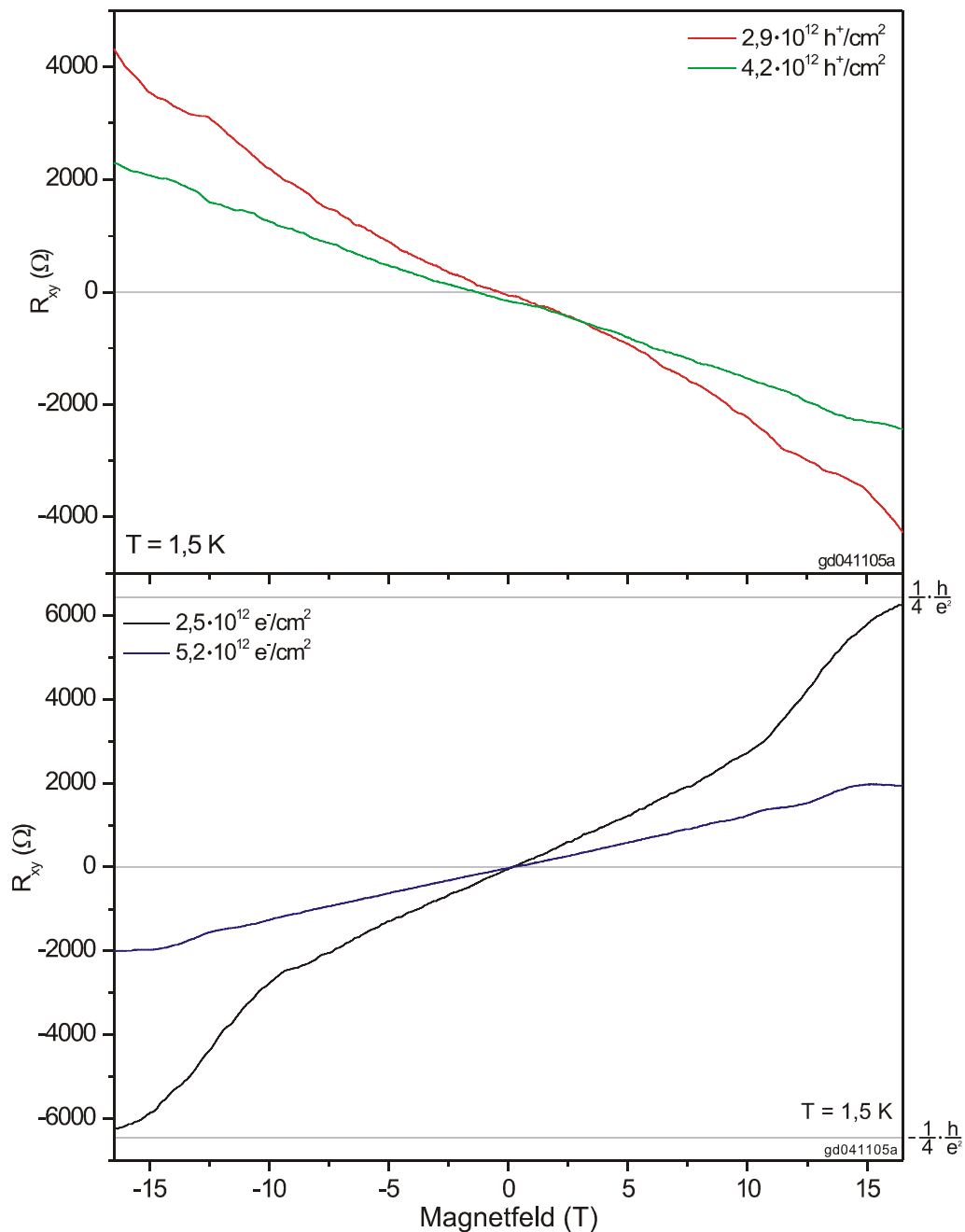
viel besser sichtbar: Die Plateaus (erkennbar sind  $\pm 4$  und  $\pm 8$ ) sind äquidistant,  $\sigma_{xy}(U_{SG})$  bildet eine Treppe mit gleich hohen Stufen und einer doppelten Stufenhöhe am Dirac-Punkt. Hierbei wird auch der Unterschied zwischen dem QHE in einer Graphen-Doppellage und einem klassischen 2DEG wie z.B. Si deutlich: Würden die Landau-Niveaus der klassischen Formel (7.11) folgen, so würde kein Niveau bei  $E = 0$  liegen. Direkt am Dirac-Punkt wäre demnach eine Energielücke, also müsste ein Plateau in  $\sigma_{xy}$  und ein Minimum in  $\sigma_{xx}$  sichtbar sein (in  $R_{xx}$  bzw.  $R_{xy}$  könnte beides durch die verschwindende Zustandsdichte verdeckt sein, siehe Kapitel 7.3.4). Es ist deutlich zu sehen dass beides nicht vorhanden ist, was die Existenz von Landau-Niveaus bei  $E = 0$  beweist. Die doppelte Stufenhöhe beim Durchgang von  $\sigma_{xy}$  durch Null zeigt, dass zwischen dem ersten (4-fach entarteten) Landau-Niveau nur für Elektronen und dem ersten nur für Löcher genau 8 Zustände liegen müssen, nämlich die in Kapitel 7.2.4 erläuterte je 4-fach entarteten Niveaus<sup>1</sup>  $E_1$  und  $E_0$ .

In  $\sigma_{xy}$  sind außerdem die erwähnten Überschwinger deutlicher zu sehen: Das  $\nu = -4$  -Plateau ist zwar noch als solches erkennbar, aber  $\sigma_{xy}$  schießt erst klar über bevor es zum eigentlichen Plateau-Wert zurückkehrt. Deshalb scheint auch das  $\nu = -8$  -Plateau bei falschen Werten zu liegen: Auch hier fällt  $\sigma_{xy}$  erst deutlich zu weit, schafft es aber nicht mehr den eigentlichen Wert wieder zu erreichen, da das Plateau dafür zu schmal ist.

Bei Proben mit eher geringer Beweglichkeit ist der QHE sehr viel besser im Gate-Sweep als im  $B$ -Sweep messbar: Beim Gate-Sweep liegt andauernd ein hohes Magnetfeld an, während im  $B$ -Sweep die Bedingung  $B \cdot \mu \geq 1$  nur in den äußeren Bereichen der Diagramme erfüllt ist. Daher ist bei der hier präsentierten Doppellage der QHE im  $B$ -Sweep nur schwer erkennbar, siehe Abbildung 7.10: In  $R_{xy}$  wird fast nur der Hall-Effekt gemessen, erste Anzeichen von Plateaus sind höchstens für sehr hohe  $B$ -Felder erkennbar. In  $R_{xx}$  (Abbildung 7.11) sind für höhere Ladungsträgerdichten deutliche Shubnikov-de-Haas-Oszillationen sichtbar, der Längswiderstand ist aber selbst für  $\pm 16,5$  T weit davon entfernt komplett zu verschwinden.

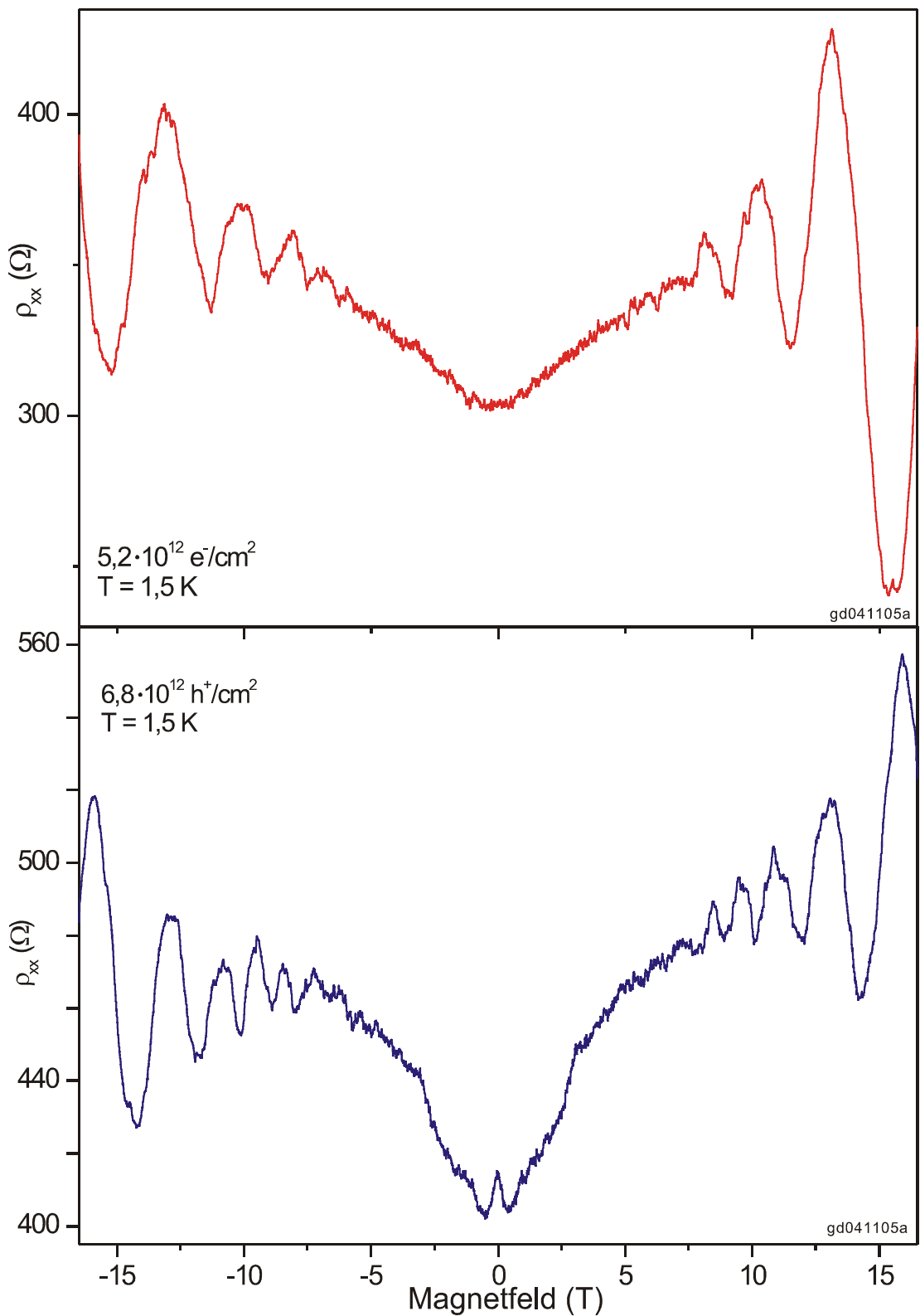
---

<sup>1</sup> Da in dieser Probe der Dirac-Punkt durch die vorhandene Dotierung verschoben ist, müsste wie in [Ca07] gezeigt durch die anliegende Gate-Spannung beim Nulldurchgang von  $R_{xy}$  eigentlich eine ziemlich kleine Bandlücke bei  $E = 0$  entstehen und daher trotzdem ein Plateau bei  $\sigma_{xy} = 0$  sichtbar sein. Um dies zu beobachten wäre jedoch eine weitaus bessere Probe mit schärferen Landau-Niveaus nötig gewesen.



**Abbildung 7.10:** QHE im  $B$ -Sweep in einer Graphen-Doppellage bei unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen. Auf Grund der nicht sehr hohen Beweglichkeit sind die Plateaus nur angedeutet und es ist größtenteils nur der Hall-Effekt sichtbar<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Auch hier führt ein Versatz der Hallsonden zu einem geringen  $R_{xx}$ -Anteil am  $R_{xy}$ -Messwert (s.o.). Dieser ist bei den beiden Kurven für Elektronenleitung etwa gleich (sie schneiden sich daher immer noch bei ca. 0 T), unterscheidet sich jedoch merklich bei den Messungen für Lochleitung, wodurch der Schnittpunkt verschoben wird.



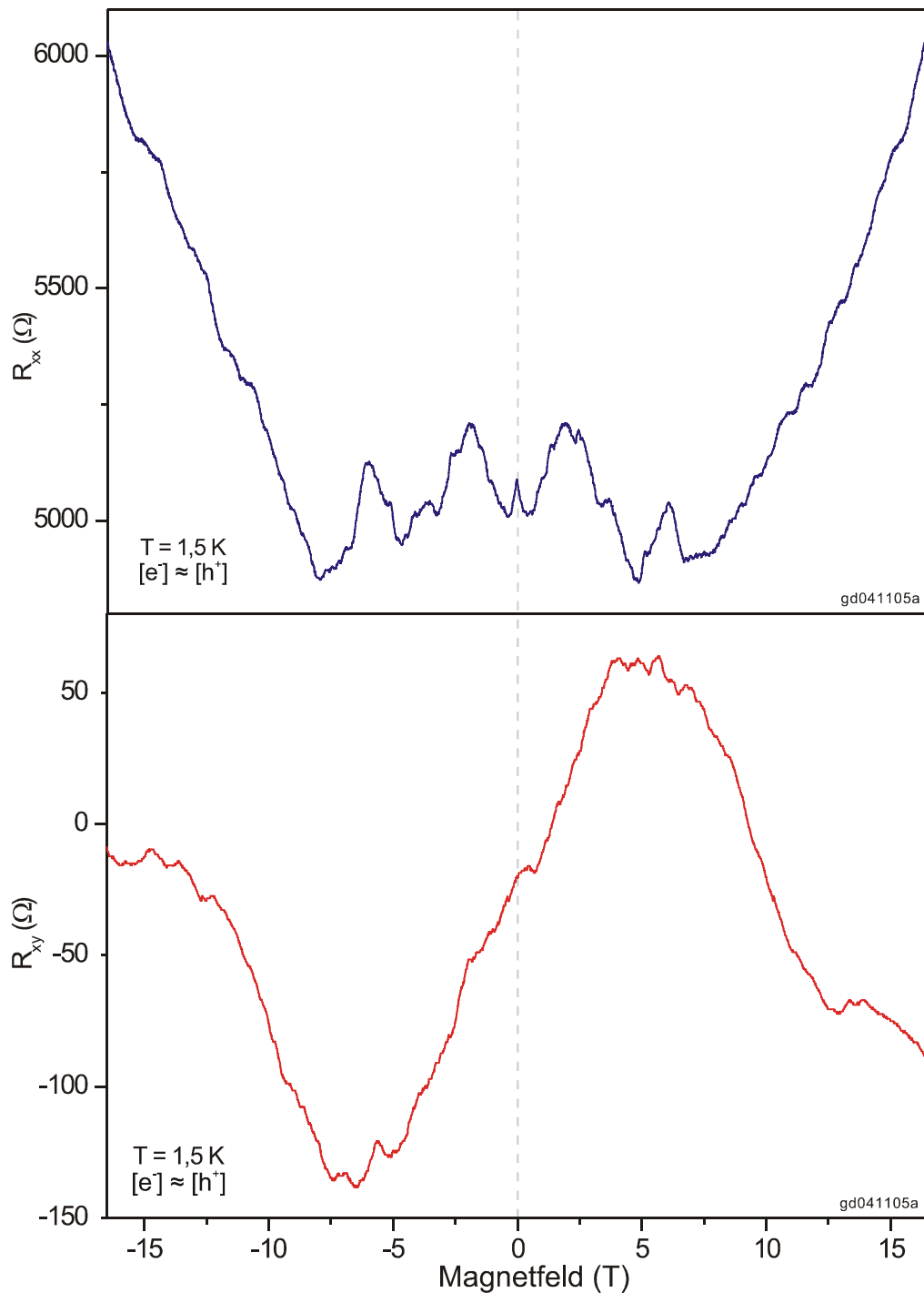
**Abbildung 7.11:** Shubnikov-de-Haas-Oszillationen in einer Graphen-Doppellage bei Elektronen– (oben) und Lochleitung (unten).

Einer der großen Vorteile von Graphen besteht in der Möglichkeit, die Ladungsträgerkonzentration in einem großen Bereich frei einzustellen. Für Gate-Spannungen mit ausreichendem Abstand zum Dirac-Punkt verhält sich dabei der QHE wie man es anhand der einfachen Beziehung „ $4 \cdot B/\phi_0$  Zustände je Landau-Level“ erwartet: Die Lage der  $R_{xx}$ -Minima bzw. der  $R_{xy}$ -Plateaus wandert für zunehmende Dichten im Diagramm nach außen, also zu höheren  $B$ -Feldern (siehe z.B. Abbildung 7.22). Liegt die Ladungsträgerkonzentration jedoch in der Nähe des Dirac-Punktes, so befinden sich alle Ladungsträger bereits bei mäßigen  $B$ -Feldern im untersten Landau-Niveau, Oszillationen können also nur für kleine Magnetfelder auftreten. Sobald sich die Gate-Spannung diesem Punkt minimaler Ladungsträgerkonzentration<sup>1</sup> nähert, beginnt die Probe ambipolaren Transport aufzuweisen. Anfangs wird zwar noch eine Ladungsträgerart dominieren und die andere nur eine kleine Störung des Messsignals darstellen, nahe am Dirac-Punkt, wo Elektronen- und Lochleitung gleichberechtigt auftreten, werden die Messdaten jedoch schwer interpretierbar. Abbildung 7.12 z.B. zeigt einen  $B$ -Sweep an der Doppellage mit einer Gate-Spannung von + 17 V, also fast genau am Dirac-Punkt.  $R_{xx}$  weist zwar noch wenige Oszillationen auf, die jedoch keine SdH-Oszillationen mehr darstellen können (sie treten bei zu hohen Feldern auf).  $R_{xy}$  ist sehr klein und verhält sich unerwartet, vermutlich zumindest teilweise verursacht durch eine mit  $B$  variierende Mischung der Elektronen- und Lochleitung entlang des Strompfades. Außerdem dürfte  $R_{xy}$  in diesem Regime einen nicht unwesentlichen  $R_{xx}$ -Anteil aufweisen: Bedingt durch die endliche Größe der Kontakte und die unregelmäßige Form unserer Proben kann es sein, dass die  $R_{xy}$ -Sonden gegeneinander einen kleinen Versatz aufweisen. Dadurch enthält  $R_{xy}$  immer einen  $R_{xx}$ -Anteil, der in der Nähe des Dirac-Punktes besonders groß wird, da hier ja  $R_{xx}$  sein Maximum und  $R_{xy}$  sein Minimum erreicht.

---

<sup>1</sup> In einer realen Probe wird der Dirac-Punkt an unterschiedlichen Stellen der Graphen-Flocke bei leicht unterschiedlichen Gate-Spannungen erreicht (siehe Kapitel 7.3.6). Die Gate-Spannung bei der  $R_{xy}$  verschwindet und die hier als Dirac-Punkt bezeichnet wird stellt daher einen Zustand dar, bei dem Teile der Flocke Elektronen- und andere Loch-Leitung aufweisen. Bei dieser Gate-Spannung ist die gemittelte Ladungskonzentration Null da sich die Ladungen der Elektronen und Löcher gegenseitig aufheben. Die Konzentration der Ladungsträger jedoch wird an diesem globalen Dirac-Punkt zwar minimal aber nicht Null, da sowohl Elektronen als auch Löcher zum Stromfluss beitragen.





**Abbildung 7.12:** Längs- (oben) und Querwiderstand (unten) einer Graphen-Doppel-  
lage nahe am Dirac-Punkt: Durch gleichzeitige Elektronen- und Lochleitung ist  
kein Hall-Effekt messbar, für SdH-Oszillationen bei kleinem  $B$  ist  $\mu$  zu gering.  
 $B$ -Sweeps in der Nähe des Dirac-Punktes sind in Graphen immer in einer einzel-  
nen Probe gut reproduzierbar, aber empfindlich von der Gate-Spannung abhängig  
und sehen in anderen Proben wieder völlig anders aus.

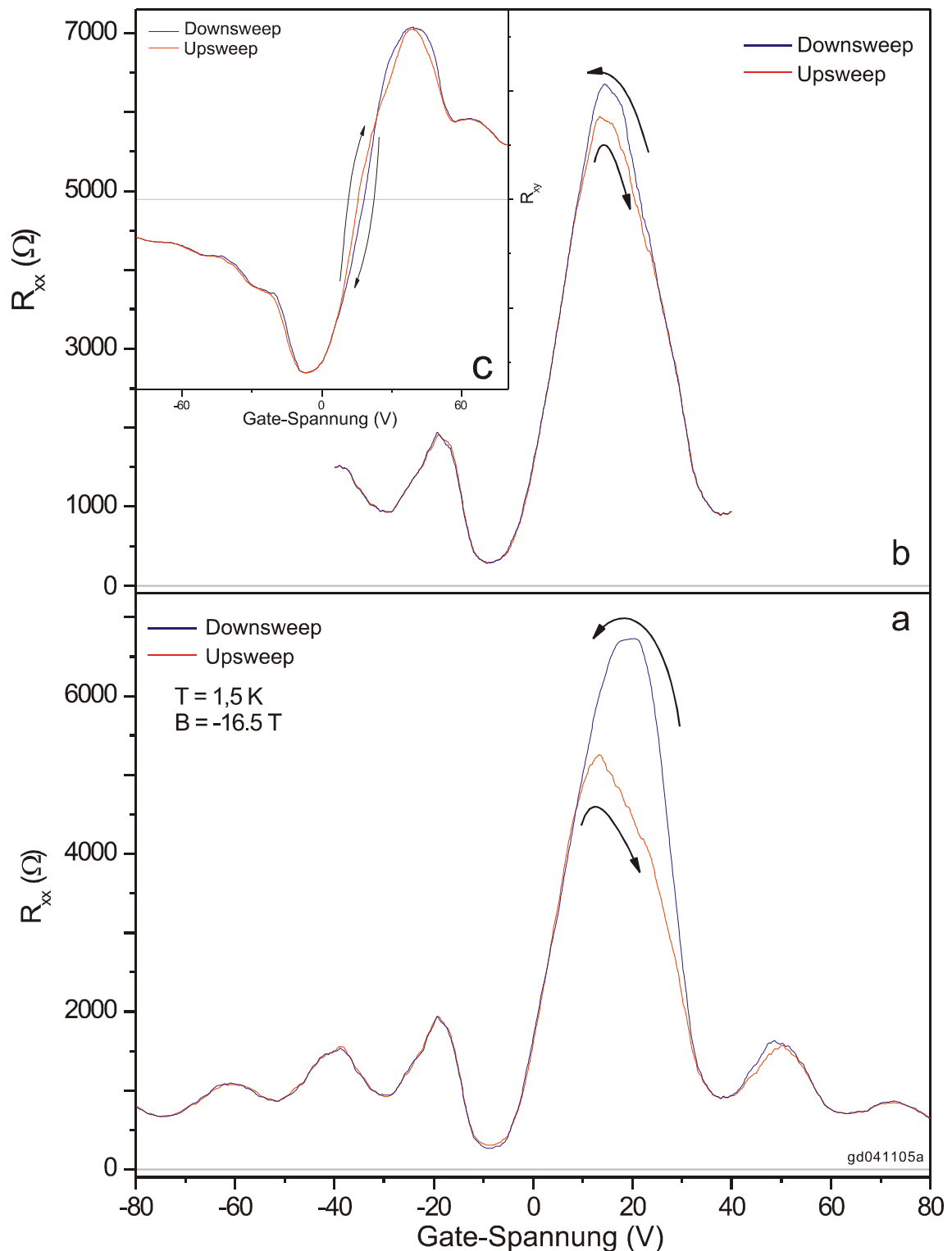
Die in Abbildung 7.12 in  $R_{xy}$  sichtbare Struktur ist in einer einzelnen Probe stets sehr gut reproduzierbar, selbst die kleinen Dellen. Diese Struktur reagiert aber sehr empfindlich auf die Gate-Spannung, und sie sieht in anderen Proben völlig anders aus. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Verlauf von  $R_{xy}(B)$  in der Nähe des Dirac-Punktes stark von der Geometrie der Probe und deren Verunreinigungen / Dotierungen bestimmt wird. Da die Hall-Spannung bei gleichzeitiger Elektronen- und Lochleitung neben  $B$  noch von Beweglichkeit und Konzentration sowohl der Elektronen als auch der Löcher, also von 4 weiteren Unbekannten abhängt (siehe Anhang 10.1), können aus der Steigung von  $R_{xy}(B)$  (wie sie z.B. aus Abbildung 7.12 zwischen -5 T und +5 T ablesbar wäre) keine verlässlichen Rückschlüsse gewonnen werden.

Die in diesem Kapitel beschriebene Doppellagen-Probe hat außer den oben angeführten Besonderheiten noch einen weiteren deutlichen Unterschied zu allen von uns gemessenen Monolagen gezeigt: Eine deutliche Hysterese im Gate-Sweep (Abbildung 7.13). Diese tritt nur am Dirac-Punkt und in dessen Nähe auf: Den deutlichsten Unterschied zeigt der Hauptpeak von  $R_{xx}$ , in den jeweils ersten Peaks der Elektronen- und Lochleitung ist nur noch eine sehr kleine Hysterese erkennbar. Dabei ist  $R_{xx}$  im SdH-Hauptpeak und im ersten Peak der Elektronenleitung immer größer wenn die Gate-Spannung fällt und kleiner wenn sie ansteigt, im ersten Peak für Lochleitung sind die Verhältnisse umgekehrt. Diese Hysterese nimmt mit  $B$  zu, ist aber nicht von der  $B$ -Polung abhängig. Sie kann auch in  $R_{xy}$  beobachtet werden, und auch hier nur im Bereich der gleichzeitigen Elektronen- und Lochleitung und etwas darüber hinaus. Keine der von uns untersuchten Monolagen hat eine solche (oder irgendeine andere) Hysterese gezeigt.

Einen Hinweis auf die Natur der Hysterese zeigt der Vergleich der zwei Hälften von Abbildung 7.13: Im oberen Diagramm wurde  $U_{SG}$  von  $-40$  V bis  $+40$  V und umgekehrt gesweept, im unteren von  $-80$  V bis  $+80$  V. Dabei wurde die gleiche Anzahl Messpunkte gewählt, Diagramm b also mit dem halben Tempo wie Diagramm a gemessen. Wie man sieht ist die Hysterese im unteren Diagramm deutlich ausgeprägter, und zwar wird  $R_{xx}$  sowohl beim Downsweep höher als auch beim Upsweep geringer. Die Hysterese wird also größer bei höherem Messtempo und/oder größerer angelegter Gate-Spannung<sup>1</sup>, wobei viel für die Sweep-Geschwindigkeit spricht. Eine mit Anstieg der

---

<sup>1</sup> Die Probe zeigte leider einen Defekt bevor weitere Messungen hierzu durchgeführt werden konnten.



**Abbildung 7.13:** Hysterese im QHE einer Graphen-Doppellage. Die Pfeile markieren Up- und Downsweep. a.: Sweep von  $U_{SG} = -80 \text{ V}$  bis  $+80 \text{ V}$  und zurück. b.: Sweep von  $-40 \text{ V}$  bis  $+40 \text{ V}$  und zurück. c.:  $R_{xy}$  der Messungen von a.

maximal angelegten Gate-Spannung zunehmende Hysterese kann zwar auch in Kohlenstoff-Nanoröhrchen beobachtet werden. Durch das Gate-Feld werden hier Ladungen in die Gate-Isolation getrieben (umso mehr je höher  $U_{SG}$ ) die dort eine gewisse Zeit lang gebunden bleiben und zu einer veränderten effektiven Gate-Spannung führen. Allerdings besteht die von uns in der Graphen-Doppellage beobachtete Hysterese eben nicht aus einer Verschiebung der SdH-Peaks, die effektive Gate-Spannung entspricht demnach der angelegten. Eine Erklärung wie bei Kohlenstoff-Nanoröhrchen ist demnach nicht ausreichend.

In [Ni06] wird hingegen ein passenderes theoretisches Modell für diese Hysterese am Dirac-Punkt geschildert. Die sich für kleine Ladungsträgerdichten, also nahe am Dirac-Punkt, ausbildenden Elektronen- und Lochtaschen (siehe Kapitel 7.3.6) verhalten sich ferromagnetisch und rufen dadurch die Hysterese hervor. Dieser Ferromagnetismus kann nur in Doppellagen und nicht in Monolagen auftreten. Auch die maximal angelegte Gate-Spannung kann bei diesem Modell die Hysterese beeinflussen: Es wird zwar nur eine geringe Ladungsträgerkonzentration (eben zu klein um zu einer merklichen Verschiebung der Peaks zu führen) im  $\text{SiO}_2$  oder z.B. Verunreinigungen unter der Graphen-Flocke gespeichert. Da diese Ladungsspeicherung jedoch ungleichmäßig geschieht führt sie zu einer Erhöhung der Unordnung, damit zum früheren Auftreten der Gebiete der Elektronen- und Lochleitung, und somit zur verstärkten Hysterese.

Zusammenfassung: Der Übergang von der Elektronen- zur Loch-Leitung geschieht in Graphen am Dirac-Punkt nicht schlagartig, sondern je nach Probe kann über einen gewissen Gate-Spannungsbereich Elektronen- und Loch-Leitung gleichzeitig auftreten. Die Ladungsträgerbeweglichkeit liegt typischerweise bei  $3000 - 6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (gleichartig und pessimistisch abgeschätzt, mit einem Unsicherheitsfaktor von 2 bis 3) und steigt für abnehmende Ladungsträgerkonzentration etwas an, kann aber in der Nähe des Dirac-Punktes nur noch sehr ungenau bestimmt werden. Eine Graphen-Doppellage hat mit  $\mu = 2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  einen annehmbar ausgeprägten QHE und SdH-Oszillationen gezeigt, mit Plateaus bei den Füllfaktoren  $\pm 4$ ,  $\pm 8$  und  $\pm 12$ , was die Existenz von 8 entarteten Landau-Niveaus bei  $E = 0$  beweist.

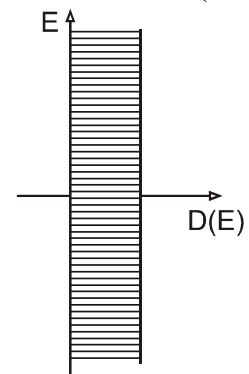
## 7.3 QHE an Graphen-Monolagen

### 7.3.1 Zustandsdichte im 2-dimensionalen System mit linearer Dispersion

In einem 2-dimensionalen System, bei dem wie in fast allen Festkörpern die Energie der Ladungsträger quadratisch von deren Impuls abhängt (sog. parabolische Dispersion), ist ohne Magnetfeld die energetische Zustandsdichte (also die Anzahl der Zustände je Energie-Intervall und  $m^2$ ) nicht von der Energie  $E$  abhängig (siehe z.B. [Ko89, Ib02]):

$$D(E) = 2 \cdot \frac{m_{\text{eff}}}{2\pi\hbar^2} \quad (7.16)$$

Der Faktor 2 vor dem Bruch steht für eine nicht aufgehobene Spin-Entartung. Dieses  $D(E)$  gilt z.B. in GaAs-2DEGs.



Graphen-Monolagen hingegen verhalten sich anders: Für kleine Energien<sup>1</sup>, also in der Nähe des Dirac-Punktes, ist die Energie von sowohl Elektronen als auch Löchern linear von deren Impuls abhängig:

$$E = \hbar\tilde{c} \cdot |\vec{k}| \quad (7.17)$$

Dabei steht  $\tilde{c}$  für die Steigung der Kegel im  $k$ -Raum, also die Fermi-Geschwindigkeit (siehe auch Kapitel 6.1.3 und 6.1.4). Dadurch ergibt sich eine andere Zustandsdichte: Der Herleitung in [Ib02] für parabolische Dispersion folgend, gilt:

- Im  $k$ -Raum sind bei einer Graphen-Monolage Linien gleicher Energie Kreise mit konstantem Impuls  $k$ . Ein Energieintervall  $E \leftrightarrow E + dE$  entspricht also einem Kreisring  $k \leftrightarrow k + dk$  mit einer Kreisringfläche von  $2\pi k dk$ .

<sup>1</sup> Und in normalen Transportuntersuchungen haben die Ladungsträger immer vergleichsweise kleine Impulse, halten sich also immer in der Nähe des Dirac-Punktes auf.

- Laut [Ib02]: Im Sommerfeld-Bethe-Modell des unendlich hohen Potentialkastens ist nur der erste Quadrant des  $k$ -Raums benutzbar, und die Fläche eines Zustands im  $k$ -Raum beträgt  $\pi^2/L^2$ , mit  $L$ : Kantenlänge des Potentialkastens = Probengröße.
- Demnach: Anzahl der Zustände im Kreisring (und damit im Energie-Intervall  $dE$ ) im 1. Quadrant:

$$dD' = \frac{1}{4} \cdot \frac{2k dk}{\pi} L^2 \quad (7.18)$$

- Aus (7.17) folgt:

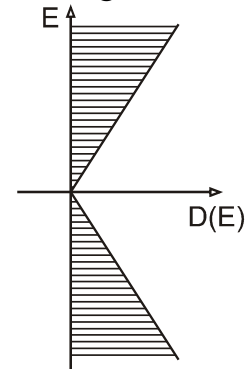
$$dE = \hbar \tilde{c} \cdot dk \quad (7.19)$$

und damit:

$$dD' = \frac{k dk}{2\pi} L^2 = \frac{k dE}{2\pi \hbar \tilde{c}} L^2 = \frac{E dE}{2\pi \hbar^2 \tilde{c}^2} L^2 \quad (7.20)$$

- $dD'$  ist also die Anzahl der erlaubten Punkte im  $k$ -Raum im Energie-Intervall  $dE$ . Um auf die Dichte der Ladungsträger pro Energieintervall und  $m^2$  zu kommen muss durch  $L^2$  geteilt und mit der Entartung (in Graphen 4-fach, siehe Kapitel 6.1.3) multipliziert werden:

$$D(E) = \frac{2E}{\pi \hbar^2 \tilde{c}^2} \quad (7.21)$$



Im Gegensatz zu klassischen 2-dimensionalen Systemen ist demnach die Zustandsdichte in Graphen-Monolagen nicht konstant, sondern linear proportional zur Energie und verschwindet für  $E = 0$ , also am Dirac-Punkt [Sp81].

Bedenkt man nun, dass bei 4-facher Entartung, also bei ignoriertem Zeeman- und Valley-Aufspaltung, jedes Landau-Niveau genau  $4 \cdot B/\phi_0$  Ladungsträger pro Flächeneinheit aufnehmen kann, so kann aus der Zustandsdichte die Energie eben dieser Landau-Niveaus berechnet werden:

- Ohne Magnetfeld steigt die Zustandsdichte gemäß (7.21) linear mit  $E$  an. Durch das Anlegen eines  $B$ -Felds ist die Zustandsdichte (in einer idealen Probe) nur noch bei den Landau-Niveaus ungleich Null, aber dabei bleibt die Gesamtzahl der Zustände konstant, alle Zustände zwischen den Landau-Niveaus ziehen sich also sozusagen auf diese zusammen.

Die Anzahl der Zustände je Landau-Niveau (wegen der 4-fachen Entartung  $4 \cdot B/\phi_0$ ) entspricht demnach der aufsummierten Zustandsdichte zwischen 2 Landau-Niveaus:

$$4 \frac{B}{\phi_0} = \int_{E_n}^{E_{n+1}} D(E) dE = \frac{2}{\pi \hbar^2 \tilde{c}^2} \cdot \left[ \frac{1}{2} E^2 \right]_{E_n}^{E_{n+1}}$$

$$4B\pi \hbar^2 \tilde{c}^2 \frac{e}{h} = E_{n+1}^2 - E_n^2 \quad (7.22)$$

- Aus der Lösung der Dirac-Gleichung<sup>1</sup> für Graphen-Monolagen folgt ein Zustand bei  $E = 0$  [Zh02, Se84]. Setzt man also  $E_0 = 0$ , so ergibt sich:

$$E_1^2 = 4B\pi \hbar^2 \tilde{c}^2 \frac{e}{h}$$

$$E_2^2 = E_1^2 + E_1^2 = 2E_1^2$$

$$E_n^2 = n \cdot E_1^2 = 4B\pi \hbar^2 \tilde{c}^2 \frac{e}{h} \cdot n$$

$$E_n = \tilde{c} \cdot \sqrt{2eB\hbar \cdot n} \quad (7.23)$$

- (7.23) gilt für Elektronen und Löcher, wobei für Löcher sowohl  $n < 0$  als auch  $E_n < 0$  gilt, demnach liegen die Landau-Niveaus in Graphen-Monolagen bei:

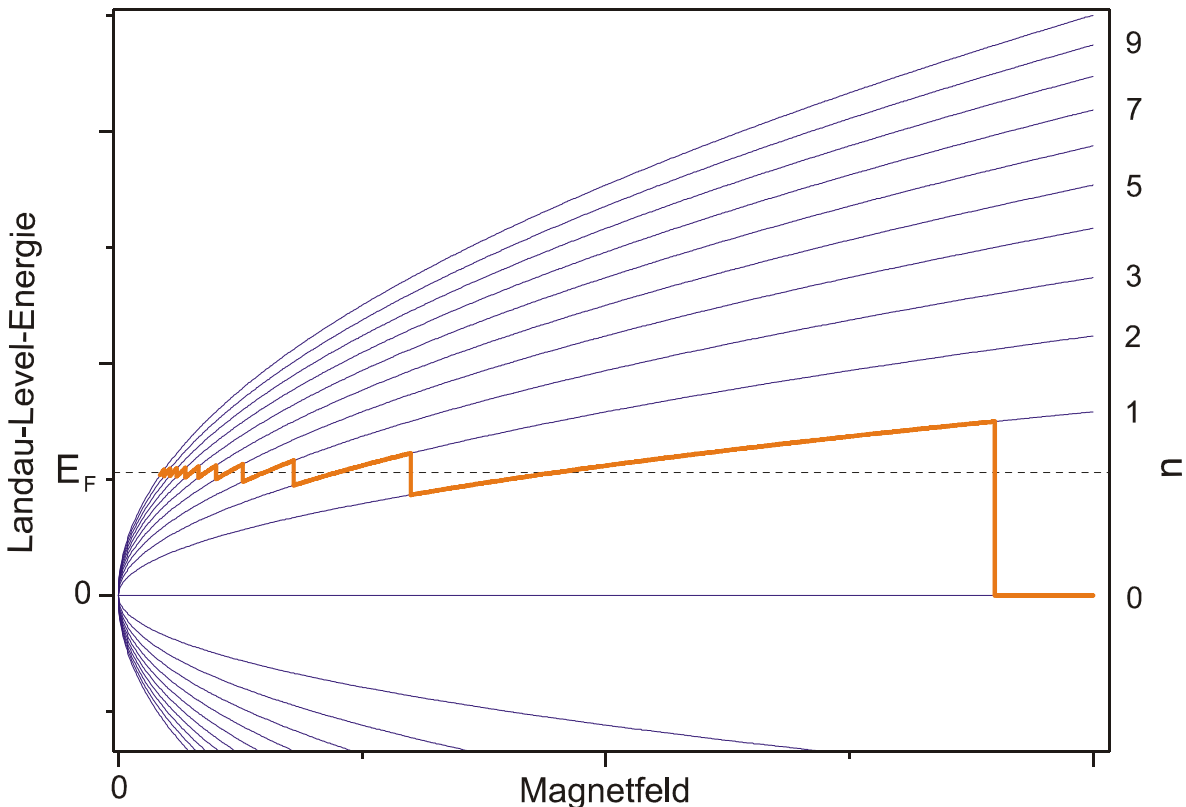
$$E_n = \pm \tilde{c} \cdot \sqrt{2eB\hbar \cdot |n|} \quad (7.24)$$

Die Energien der Landau-Niveaus lassen sich natürlich auch streng durch das Lösen der Schrödinger-Gleichung erhalten, die genaue Herleitung findet sich z.B. in [Zh02]. Da die Steigung  $\tilde{c}$  der Bandstruktur einen Wert von ca.  $1 \cdot 10^6$  m/s aufweist ist der größte Abstand der Landau-Level in Graphen (der zwischen  $n = 1$  und  $n = 0$ ) für kleineres  $B$  deutlich größer als z.B. in GaAs/AlGaAs-2DEGs. Er erreicht bereits bei 0,5 T einen Wert der einer Temperatur von 300 K entspricht. Deshalb (und wegen des kleinst möglichen 2-dimensionalen Einschlusses in z-Richtung) kann der QHE in Graphen-Monolagen sogar bei Raumtemperatur beobachtet werden [No07]. Allerdings macht

<sup>1</sup> bzw. der Schrödinger-Gleichung, die für Graphen formal dieselbe Form wie die Dirac-Gleichung annimmt, siehe Kapitel 6.1.4

die bei Raumtemperatur gesunkene Ladungsträgerbeweglichkeit wesentlich größere Magnetfelder als 0,5 T nötig.

### 7.3.2 Besonderheiten des QHE's in Graphen-Monolagen



**Abbildung 7.14:** Abhängigkeit der Energie der Landau-Level in einer Graphen-Monolage vom Magnetfeld<sup>1</sup>,  $n$  ist der Landau-Niveau-Index. Bei vorgegebener Fermi-Energie  $E_F$  stellt die orange Linie die Energie des energiereichsten Elektrons bei einem Magnetfeld-Sweep dar.

Die Energien der Landau-Niveaus in Graphen-Monolagen (7.24) liegen bei eher ungewöhnlichen Werten, vor allem sind die Niveaus nicht mehr äquidistant, siehe Abbildung 7.14. Diese Tatsache allein hat aber noch keinen größeren Einfluss auf die Form des QHE's oder der SdH-Oszillationen: Es passen auch in Graphen genau  $4 \cdot B/\phi_0$  Zustände in ein (4-fach entartetes) Landau-Ni-

<sup>1</sup> Für die Spinaufspaltung relevant ist die Zeeman-Energie  $E_Z$ . Mit einem eff. g-Faktor von ca. 1,6 in Graphen [Zh06] gilt  $E_Z = 2,5 \cdot 10^{-3} \sqrt{B} \cdot E_1$ . Selbst bei 60 T entspricht  $E_Z$  daher gerade mal 2 % von  $E_1$ , sie wäre deshalb in Abbildung 7.14 nur für sehr hohe Felder sichtbar.



veau. Die Plateaus bzw. Minima befinden sich daher bei denselben Gate-Spannungen bei denen sie auch in einem Si-2DEG liegen würden (der Unterschied in der Zustandsdichte hebt sozusagen die unterschiedlichen Landau-Niveau-Energien auf). Aber z.B. die Zyklotronresonanz muss komplett anders aussehen da in Graphen bei mehreren unterschiedlichen Energien resonante Übergänge zwischen den Landau-Niveaus angeregt werden können, nicht nur bei einer.

Ein Si-MOSFET<sup>1</sup> als Probe würde also (hätte er keine Bandlücke) die gleichen Messkurven ergeben wie eine Graphen-Monolage, allerdings mit einer gravierenden Ausnahme: In Si (wie auch in Graphen-Multilagen) würde  $R_{xy}$  Plateaus bei den Füllfaktoren 4, 8, 12, usw. aufweisen, je ein mal  $h/e^2$  pro gefülltem Landau-Niveau bei 4-facher Entartung, siehe z.B. Abbildung 7.9. In Graphen-Monolagen jedoch liegt das unterste Landau-Niveau des Leitungsbands genau am Dirac-Punkt (und somit per Definition bei  $E = 0$ ), also am Kontaktpunkt zum Valenzband. Dieses Landau-Niveau ist damit gleichzeitig das höchste Landau-Niveau des Valenzbands. Auch dieses  $n = 0$  -Niveau ist 4-fach entartet, jedoch besteht es aus 2 Spin-entarteten  $e^-$ -leitenden und 2 Spin-entarteten  $h^+$ -leitenden Zuständen [Ka07].

Dies hat zur Folge, dass beim ersten Plateau des QHE, also wenn  $E_0$  vollständig gefüllt und  $E_1$  (bzw.  $E_{-1}$ ) komplett leer ist, nur 2 Landau-Niveaus dem Elektronen- (bzw. Loch-) Transport zur Verfügung stehen<sup>2</sup>. Deshalb ist der niedrigste Plateauwert in einer Graphen-Monolage  $\nu = 2$  und nicht 4 wie in einer Multilage [Gu05]. Alle weiteren Landau-Niveaus bestehen natürlich nur aus elektronenleitenden Zuständen, sind also ganz normal 4-fach entartet, die nächsten Plateaus liegen daher bei 6, 10, 14, ... (entsprechend natürlich für Löcher).

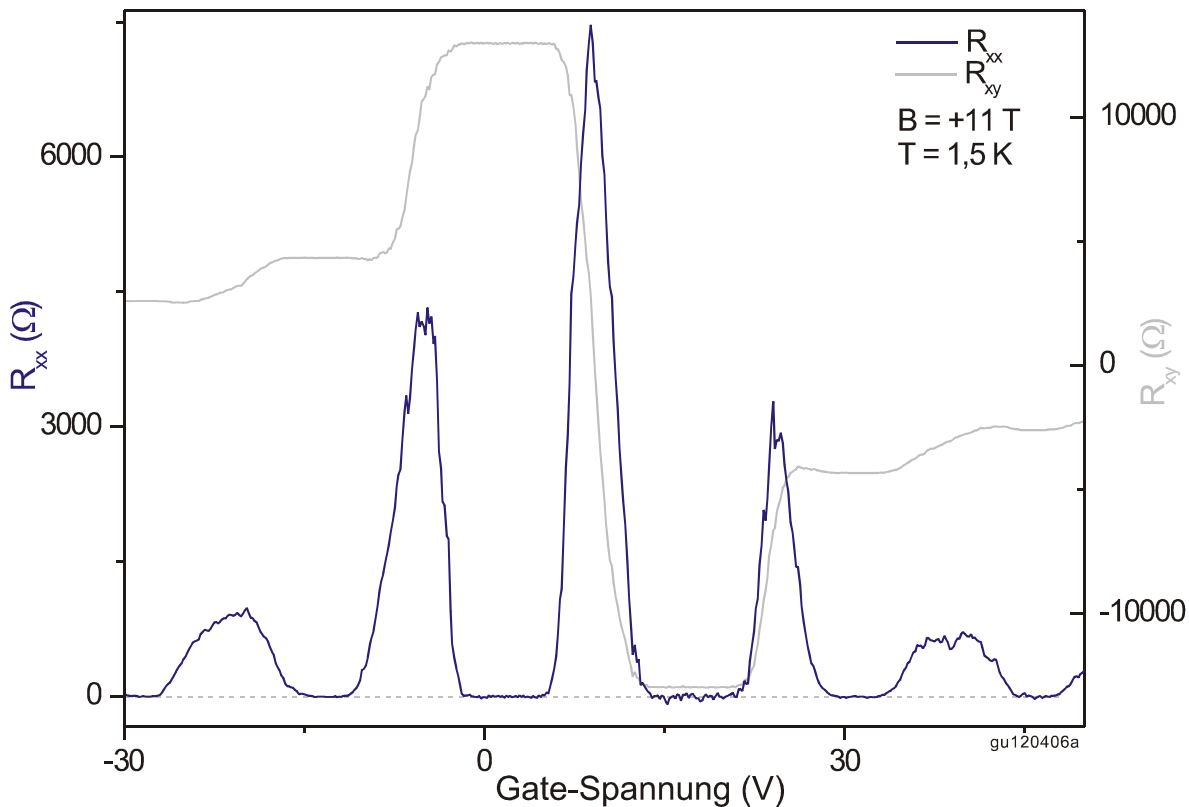
Dieser deutliche Unterschied von Graphen-Monolagen zu 2DEGs aus anderen Halbleitern oder Graphen-Multilagen ist gleichzeitig die beste Möglichkeit, eine Monolage zweifelsfrei zu identifizieren: Zeigt  $R_{xy}$  Plateaus bei den Füllfaktoren 2 und 6 so handelt es sich eindeutig um eine Monolage, Plateaus bei 4 und 8 hingegen setzen 2 oder mehr Graphen-Lagen voraus. Dieser Unterschied

<sup>1</sup> 2-dimensionale Elektronengase in Si sind ebenso wie in Graphen 2-fach Valley-entartet.

<sup>2</sup> Ist das  $E = 0$ -Niveau voll, so liegen 2 komplett gefüllte Landau-Niveaus des Leitungsbands ( $e^-$ -leitend, demnach leitfähig) und 2 komplett gefüllte Landau-Niveaus des Valenzbands ( $h^+$ -leitend, also nicht leitfähig da voll) vor, man hat reine Elektronenleitung. Umgekehrtes gilt natürlich beim komplett leeren  $E = 0$ -Niveau.

ist auch in den SdH-Oszillationen erkennbar: Bei einer Graphen-Monolage liegen die Minima alle äquidistant, selbst über den Dirac-Punkt, während bei einer Multilage die Minima auf der Elektronen- oder Lochseite den gleichen Abstand haben, die  $\nu = \pm 2$  - Minima über den Dirac-Punkt aber doppelt so weit auseinander liegen (siehe Kapitel 7.3.5).

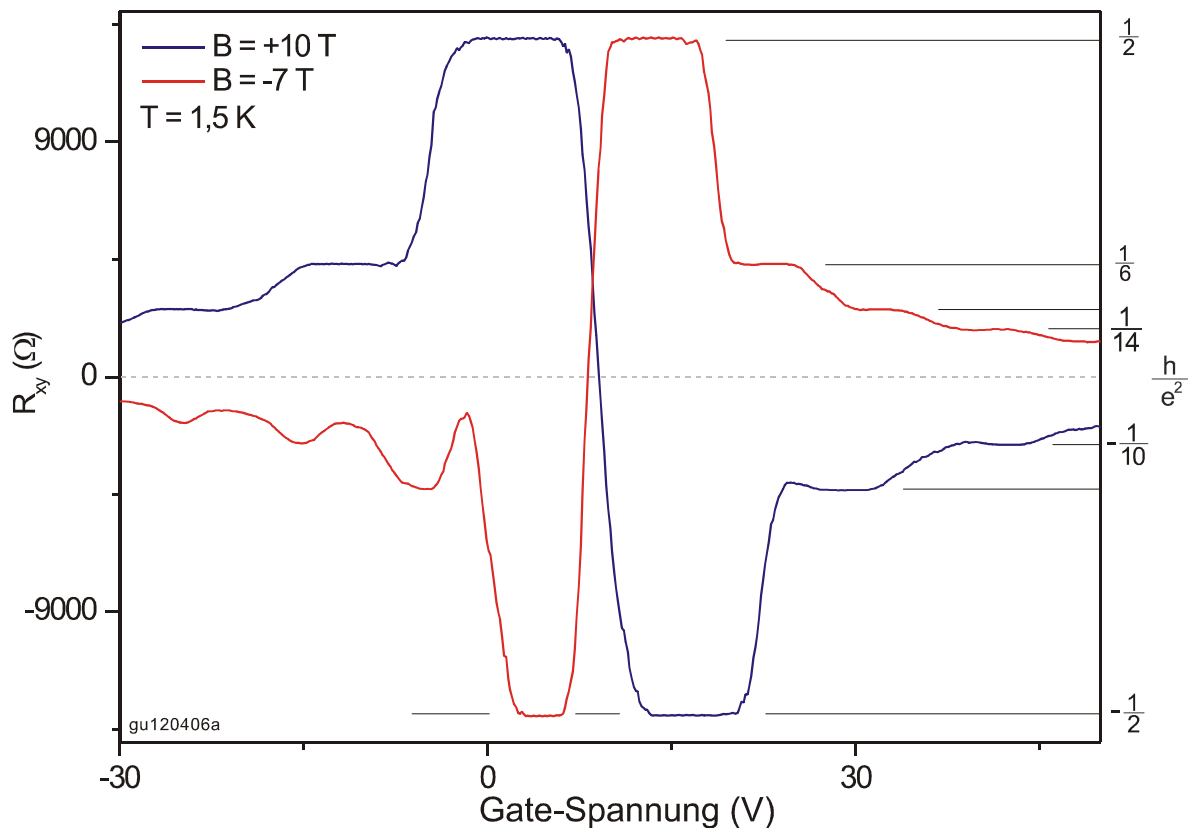
### 7.3.3 QHE in Graphen-Monolagen



**Abbildung 7.15:** SdH-Oszillationen in einer Graphen-Monolage (linke Skala). Zum Vergleich ist in grau die dazu gehörende QHE-Messung (rechte Skala) gezeigt.

Den QHE im Gate-Sweep (also bei variierender Ladungsträgerkonzentration) in einer Graphen-Monolage zeigen Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16: Der Längswiderstand  $R_{xx}$  der Probe weist bei höheren  $B$ -Feldern sehr deutlich SdH-Oszillationen mit klaren Nullstellen auf. Der Querwiderstand  $R_{xy}$  zeigt den Verlauf eines Hall-Effekts in Halbleitern ohne Bandlücke, modifiziert durch in dieser Probe sehr breite Plateaus bei den erwarteten Füllfaktoren  $\pm 2$ ,  $\pm 6$ ,  $\pm 10$  und  $\pm 14$ . Das eindeutige Fehlen eines Plateaus bei  $\nu = \pm 4$  beweist ohne Zweifel, dass nur eine einzelne Graphen-Lage gemessen wurde.

In Abbildung 7.15 sind SdH-Oszillationen bei 1,5 K und + 11 T gezeigt, außerdem ist zum Vergleich  $R_{xy}$  (als graue Kurve) eingezeichnet. Wie man sieht treten, wie von der Theorie verlangt, Nullstellen in  $R_{xx}$  an genau den Gate-Spannungen auf, bei denen  $R_{xy}$  Plateaus aufweist. Die gezeigte Probe war mäßig p-dotiert, der Punkt geringster Ladungsträgerkonzentration lag bei ca. + 9 V Gate-Spannung.



**Abbildung 7.16:** QHE in einer Graphen-Monolage bei 2 unterschiedlichen Magnetfeldern. Die Beobachtung der Füllfaktoren  $\pm 2, \pm 6, \pm 10, \dots$  zeigt eindeutig dass nur eine einzige Graphen-Lage gemessen wurde.

Weitere in dieser Probe gemessene Hall-Widerstände zeigt Abbildung 7.16: Hier wurde die Gate-Spannung bei  $B = + 10 T$  (blaue Kurve) und  $B = - 7 T$  (rote Kurve) variiert. Entsprechend haben die Messungen auf Grund der unterschiedlichen Magnetfeldpolung unterschiedliche Vorzeichen, und die Plateaus sind bei kleinerem Magnetfeld zu geringeren Dichten hin verschoben. Die Plateau-Werte sind gut getroffen und selbst für hohe Ladungsträgerkonzentrationen sind die Plateaus noch deutlich ausgeprägt, was auf Grund der abnehmenden Abstände der höheren Landau-Niveaus nur in den besten Proben beobachtet

tet wird. Die beiden Messungen schneiden sich nicht genau bei  $R_{xy} = 0$ , sondern bei einem positiven Wert. Das deutet auf einen kleinen Versatz der  $R_{xy}$ -Sonden gegeneinander (und somit einen geringen  $R_{xx}$ -Anteil im  $R_{xy}$ -Signal) hin, ein Effekt der sich nur durch eine Strukturierung der Graphenflocke vermeiden lässt<sup>1</sup>. Dieser  $R_{xx}$ -Anteil hat natürlich keinen Einfluss auf die Plateau-Werte oder deren Lage (denn bei den Plateaus gilt ja  $R_{xx} = 0$ , siehe Abbildung 7.15), und ist eigentlich nur direkt am Dirac-Punkt sichtbar, wo  $R_{xx}$  maximal wird.

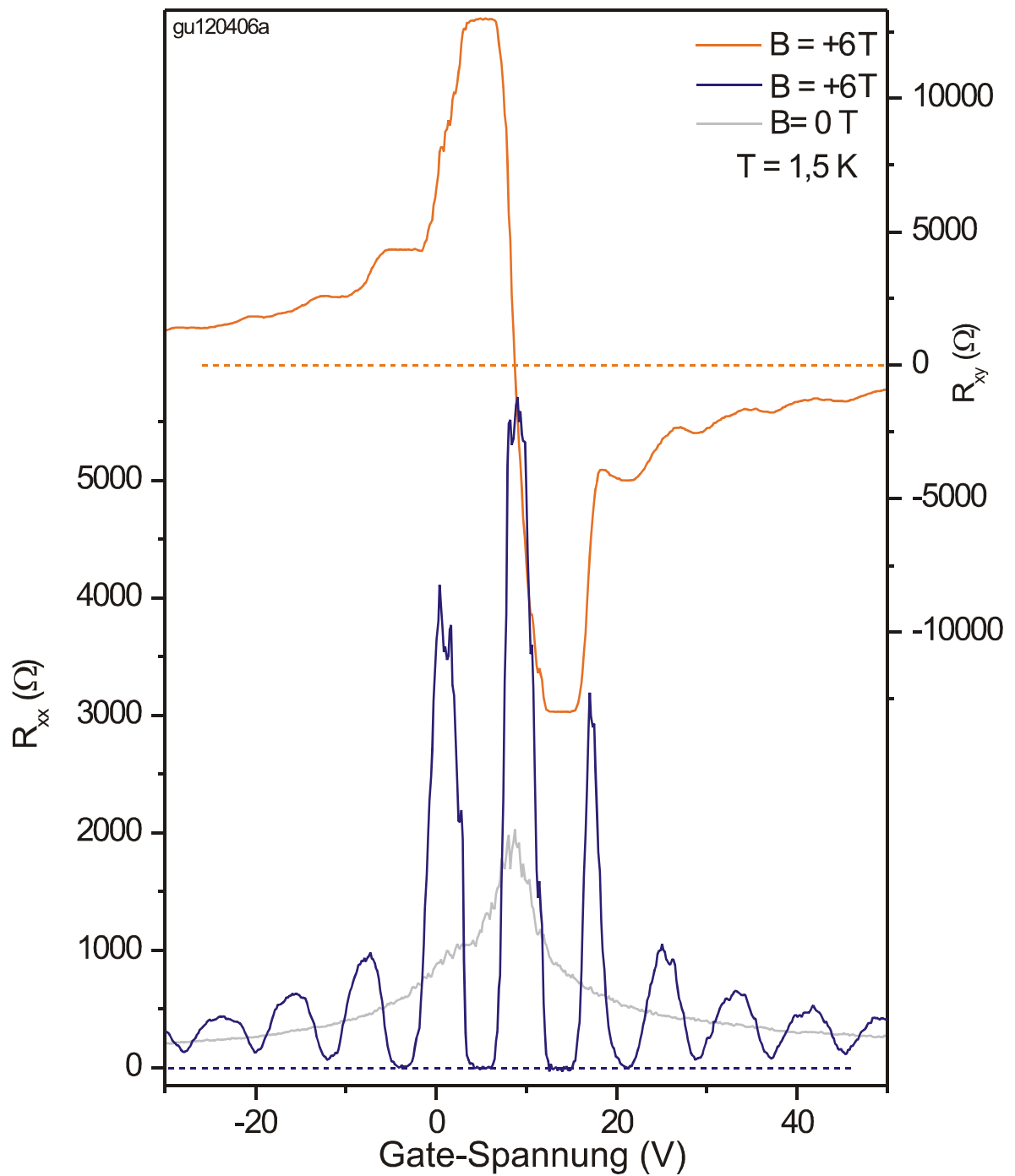
Für negatives Magnetfeld und Lochleitung (und weniger deutlich für positives  $B$  und Elektronenleitung) sind in Abbildung 7.16 des Weiteren Überschwinger sichtbar, auf die in Kapitel 7.3.7 noch weiter eingegangen werden wird.

Die in Abbildung 7.15 gezeigten SdH-Oszillationen sind im Gegensatz zu Multilagen vollständig äquidistant in  $U_{SG}$  (siehe auch Kapitel 7.3.5), so dass der Null-Peak, also der SdH-Peak zwischen den Füllfaktoren  $+2$  und  $-2$ , nur anhand seiner Größe und seines Verhaltens im Magnetfeld erkannt werden kann, siehe Abbildung 7.17.

In Abbildung 7.17 ist sowohl  $R_{xx}$  (unten) als auch  $R_{xy}$  (oben) gemessen bei  $+6$  T und  $1,5$  K in einer Monolage gezeigt. Außerdem ist (in grau) eine Feldeffektmessung an derselben Probe dargestellt, also ein Gate-Sweep (bei ebenfalls  $1,5$  K) ohne angelegtes Magnetfeld. Die SdH-Oszillationen zeigen viele Peaks, die ihre Lage mit dem Magnetfeld ändern (erkennlich durch einen Vergleich mit Abbildung 7.15, oder direkt in Abbildung 7.22). Nur die Lage des Peaks zwischen den Füllfaktoren  $+2$  und  $-2$ , also des Null-Peaks ist von  $B$  unabhängig. Er liegt da wo auch die FET-Messung ihr Maximum hat, am Dirac-Punkt. Da in Graphen die Beweglichkeit der Elektronen und Löcher in den meisten Fällen kaum voneinander abweicht ist dies gleichzeitig die Gate-Spannung, an der  $R_{xy}$  sein Vorzeichen ändert (siehe Anhang 10.1). Dieser Null-Peak der SdH-Oszillation ist oft der höchste der SdH-Peaks, während alle anderen Peaks mit zunehmender Dichte immer kleiner werden und dadurch das Verhalten des Feldeffekttransistors (graue Kurve) abbilden. Da er genau dann auftritt, wenn die Fermi-Energie mit dem  $E_0$ -Landau-Niveau übereinstimmt, soll dieser SdH-Peak im Weiteren als SdH<sub>0</sub>-Peak bezeichnet werden.

---

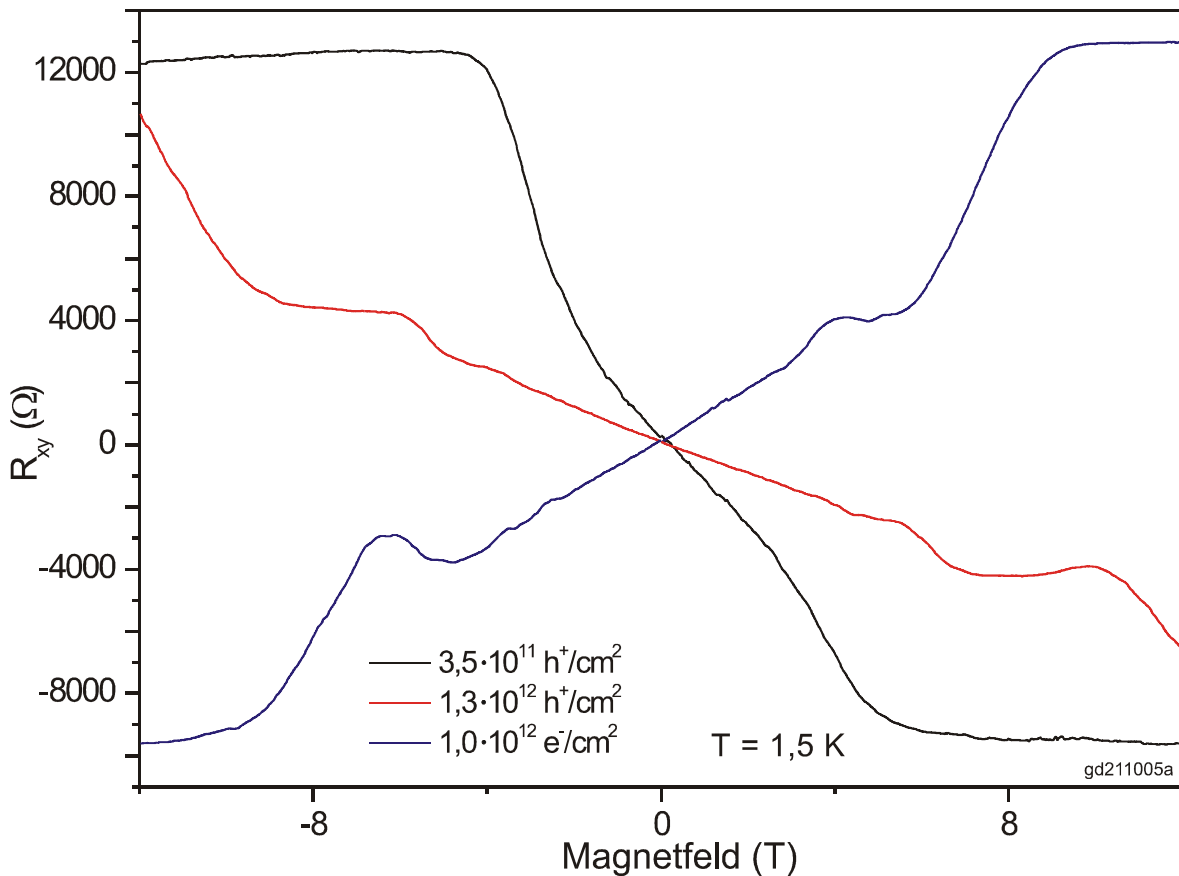
<sup>1</sup> Im Prinzip könnte man diesen  $R_{xx}$ -Anteil am  $R_{xy}$ -Messwert entfernen indem Messwerte bei positivem und negativem  $B$  voneinander abgezogen werden. Jedoch sind dafür die meisten Messungen an Graphen-Proben nicht ausreichend symmetrisch in  $B$ , siehe z.B. Abbildung 7.16: im Bereich der Lochleitung treten für  $B < 0$  deutliche Überschwinger auf, für  $B > 0$  (auch für die hier nicht gezeigten  $+7$  T) jedoch nicht. Siehe auch Kapitel 7.3.7.



**Abbildung 7.17:** QHE (oben) und SdH-Oszillationen (unten) in einer Graphen-Monolage. In grau ist eine Feldeffektmessung an derselben Probe, also ein Gate-Sweep (bei 1,5 K) ohne Magnetfeld gezeigt.

Wie schon in Kapitel 7.1.3 erläutert weist die Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit in unseren Graphen-Proben größere Ungenauigkeiten auf. Dennoch lässt sich sagen, dass die von uns präparierten Monolagen größtenteils höhere Beweglichkeiten hatten als die in Kapitel 7.2.5 gezeigte Doppellage. In Graphen-Monolagen haben wir Elektronen- und Lochbeweglichkeiten zwischen  $2500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beobachtet (jeweils im ausreichenden Abstand vom Dirac-Punkt berechnet), die in den obigen Diagrammen gezeigte Probe hatte z.B. ein maximales (seriöses)  $\mu$  von  $5900 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  für Elektronen und Löcher, das für steigende Dichten etwas abfällt, siehe Abbildung 7.4.

Interessant daran ist, dass der ermittelte Wert für  $\mu$  nicht mit dem Aussehen der QHE-Messung zusammenzuhängen scheint. So haben z.B. Proben mit nur geringfügig kleineren  $\mu$ -Werten sehr viel hässlichere QHE-Daten (weniger Plateaus, kaum Nullstellen in SdH,...) gezeigt, während in einer Probe mit knapp



**Abbildung 7.18:** QHE bei variiertem Magnetfeld gemessen in einer Graphen-Monolage bei unterschiedlichen Elektronen- und Lochkonzentrationen. Die für negatives  $B$  und  $e^-$ -Leitung sichtbaren Überschwinger sind typisch für Graphen-Flocken und werden in Kapitel 7.3.7 näher besprochen.

unter  $4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  Kurven von ähnlich hoher Qualität gemessen werden konnten. Natürlich kann diese Beobachtung durch die großen Fehlerbalken unserer Beweglichkeitswerte erklärt werden, und mit insgesamt 12 gemessenen Graphen-Proben ist auch noch keine ausreichende Statistik vorhanden um dies auszuschließen. Dennoch kann dies auch darauf hindeuten, dass in Graphen etwas die Beobachtbarkeit des QHE beeinflusst, das sich nicht oder zumindest nur im geringen Maße in der Ladungsträgerbeweglichkeit widerspiegelt. Eine Möglichkeit wäre z.B. die Streuung der Ladungsträger am Probenrand: Dieser ist in Graphen-Proben eher schlecht definiert, und der Rand spielt beim QHE eine wesentlich wichtigere Rolle als bei der Bestimmung von  $\mu$ .

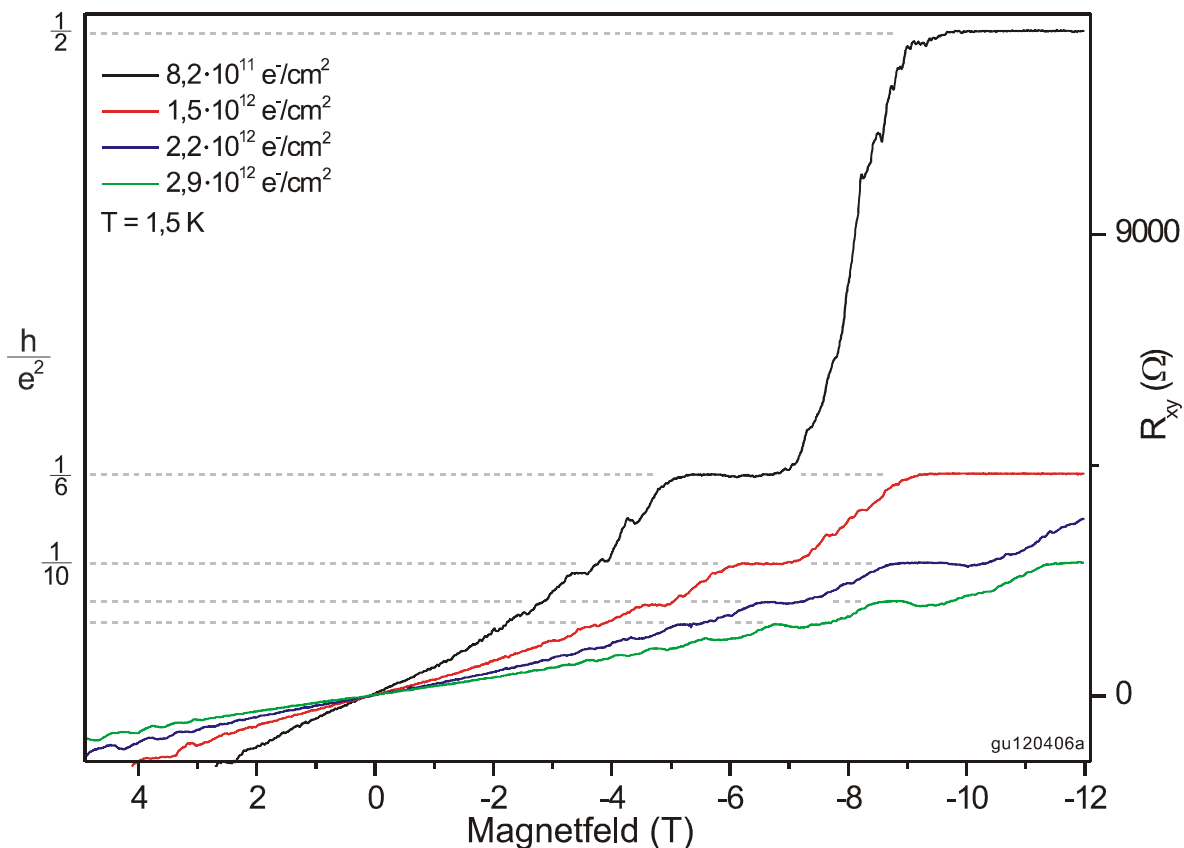
Wie gesagt: Zwar ist die Ladungsträgerbeweglichkeit in Graphen-Monolagen im Allgemeinen größer als in Multilagen, dennoch liegt sie immer noch bei Werten die für die Beobachtung des QHE hohe Magnetfelder notwendig machen. Daher lassen sich auch in Graphen-Monolagen sowohl QHE als auch SdH besser im Gate-Sweep (immer bei hohem  $B$ ) als im  $B$ -Sweep ( $\mu \cdot B \geq 1$  nur in den äußeren Bereichen des Diagramms) messen.

Die  $\mu$ -Werte in Monolagen sind jedoch absolut ausreichend um bei höheren Feldern den QHE auch mit variierendem Magnetfeld messen zu können, siehe Abbildung 7.18. Vor allem die  $\nu = \pm 2$  -Plateaus sind sowohl für Elektronen als auch für Lochleitung sehr gut sichtbar, Plateaus bei höheren Füllfaktoren sind aber erst dann ausgeprägt, wenn sie durch höhere Ladungsträgerkonzentrationen (und damit geringere Steigungen der Hallspannung) bei größeren Magnetfeldern auftreten.

Eine vergrößerte Darstellung des QHE's in Graphen-Monolagen bei variierendem  $B$ -Feld zeigt Abbildung 7.19, gemessen bei 4 unterschiedlichen Elektronenkonzentrationen. Genau so klar wie im Gate-Sweep sind auch im  $B$ -Sweep die typischen Füllfaktoren 2, 6, 10,... erkennbar, die wieder die Existenz einer Monolage beweisen. Die Breite der QHE-Plateaus variiert zwischen unseren Proben kaum, was zur Beobachtung passen würde, dass auch  $\mu$  immer ähnliche Werte angenommen hat<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Bei GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen weist man, dass für hochbewegliche Proben die  $R_{xy}$ -Plateaus immer schmaler werden.



**Abbildung 7.19:** QHE in einer Graphen-Monolage, gemessen mit variierendem Magnetfeld bei unterschiedlichen Elektronenkonzentrationen. Klar sind die für Monolagen charakteristischen Füllfaktoren sichtbar.

SdH-Oszillationen in Graphen-Monolagen im  $B$ -Sweep zeigen Abbildung 7.20 und Abbildung 7.21, außerdem ist jeweils zum Vergleich auch noch  $R_{xy}$  dargestellt. Bei einer Konzentration von  $1,5 \cdot 10^{12}$  Elektronen je  $\text{cm}^2$  (Abbildung 7.20) oszilliert  $R_{xx}$  deutlich und zeigt für Felder über  $\pm 9,5$  T breite Nullstellen beim Füllfaktor  $\nu = \pm 6$ . Das nächste Minimum bei  $\nu = \pm 10$  wird bei einem  $B$  von ca.  $\pm 6$  T erreicht, ein Magnetfeld bei dem  $R_{xx}$  schon nicht mehr richtig Null wird.

Das gleiche Verhalten lässt sich auch für Lochleitung beobachten, siehe Abbildung 7.21: Auf Grund der etwas höheren Dichte von  $2,0 \cdot 10^{12} \text{ h}^+/\text{cm}^2$  sind keine ausgeprägten Nullstellen mehr erkennbar, dafür aber besonders deutlich das regelmäßige Oszillieren von  $R_{xx}$ <sup>1</sup>.

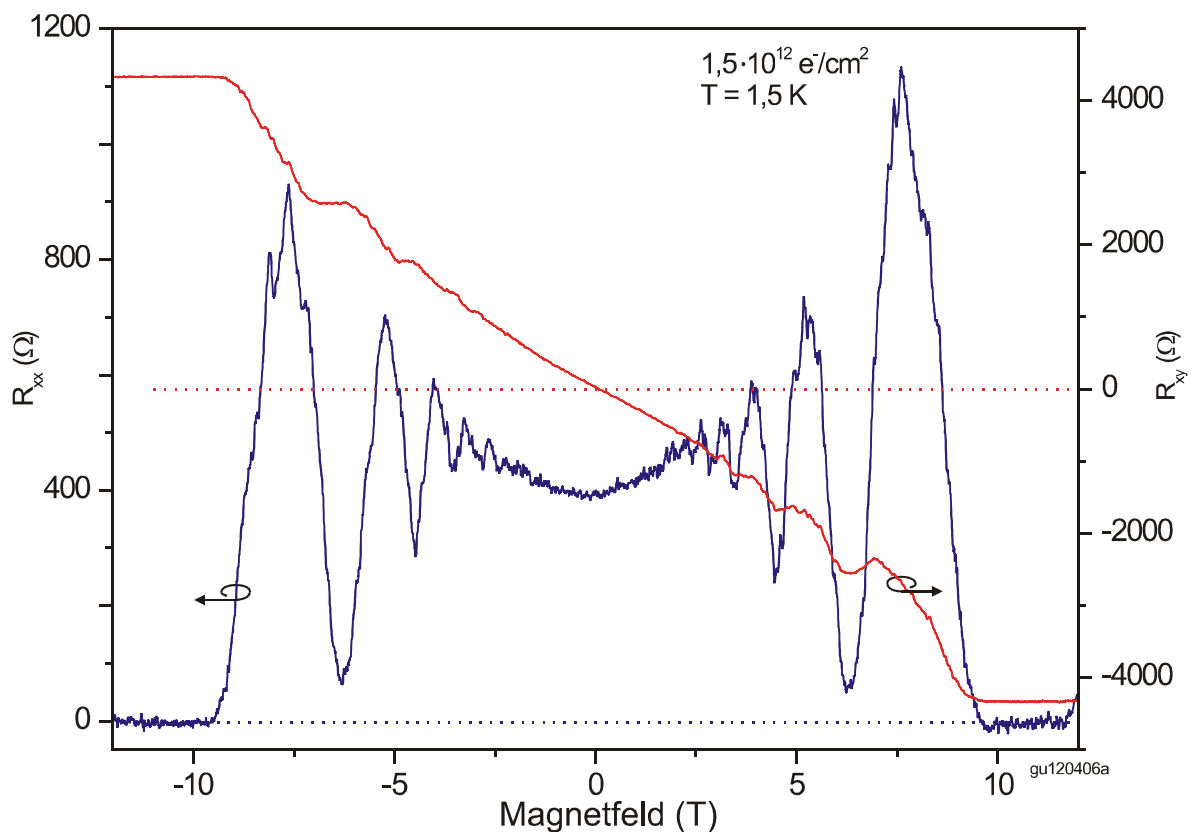
<sup>1</sup> Die in Abbildung 7.21 in  $R_{xy}$  für negatives  $B$  sichtbaren Überschwinger werden in Kapitel 7.3.7 noch weiter erläutert.



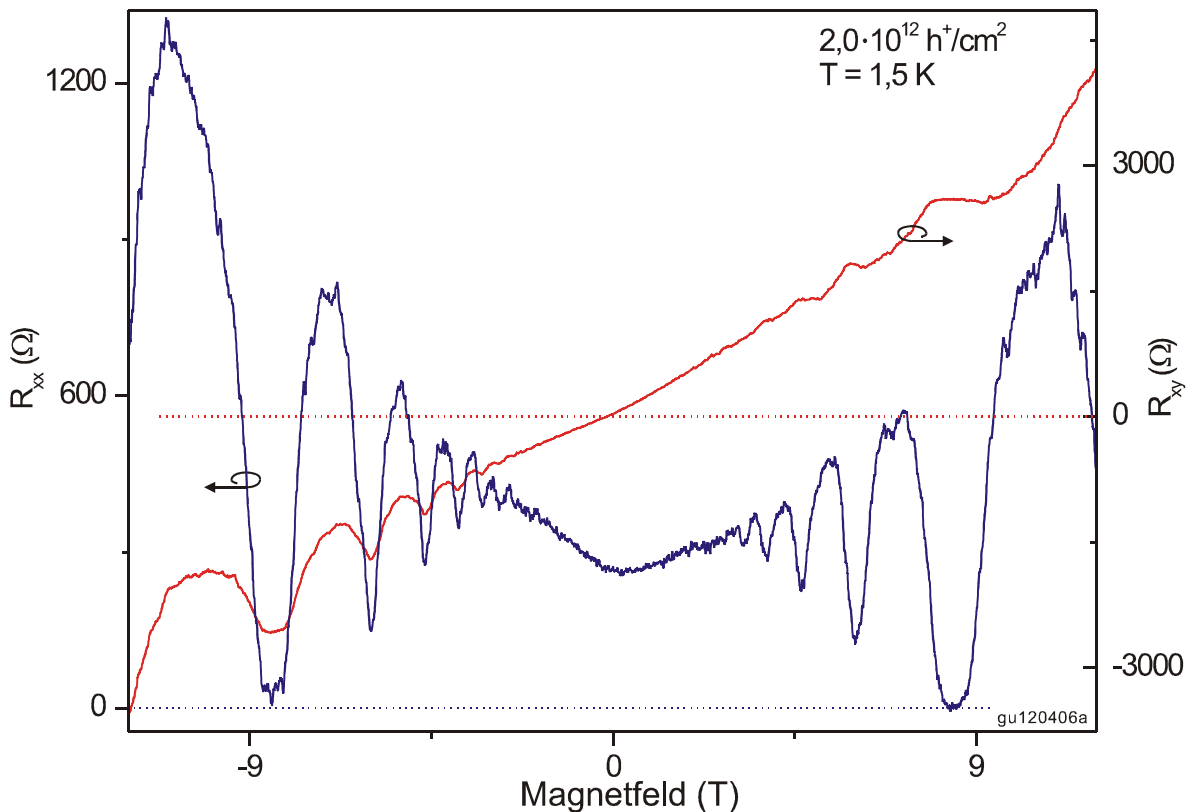
Wie schon in Kapitel 7.2.2 dargestellt, passen immer  $B/\phi_0$  Zustände pro Fläche in ein komplett aufgespaltenes Landau-Niveau. QHE-Plateaus bzw. SdH-Nullstellen treten immer dann auf, wenn die Fermi-Energie in eine Energielücke fällt, also wenn (in Graphen-Monolagen) gerade 2, 6, 10, ... Landau-Niveaus komplett gefüllt sind. Sie liegen bei gegebener Ladungsträgerdichte  $n$  also bei:

$$B_\nu = \frac{n \cdot \phi_0}{\nu} \quad \text{mit } \nu = \pm 2, \pm 6, \pm 10, \dots \quad (7.25)$$

und verschieben sich demnach im Diagramm nach außen wenn  $n$  zunimmt, was im Vergleich von Abbildung 7.20 und Abbildung 7.21 erkannt werden kann.



**Abbildung 7.20:**  $R_{xx}$  (blau) und  $R_{xy}$  (rot), gemessen in einer Graphen-Monolage während eines  $B$ -Sweeps bei einer eingestellten Ladungsträgerkonzentration von  $1,5 \cdot 10^{12}$  Elektronen pro  $\text{cm}^2$  (angelegt waren  $U_{SG} = +30$  V).

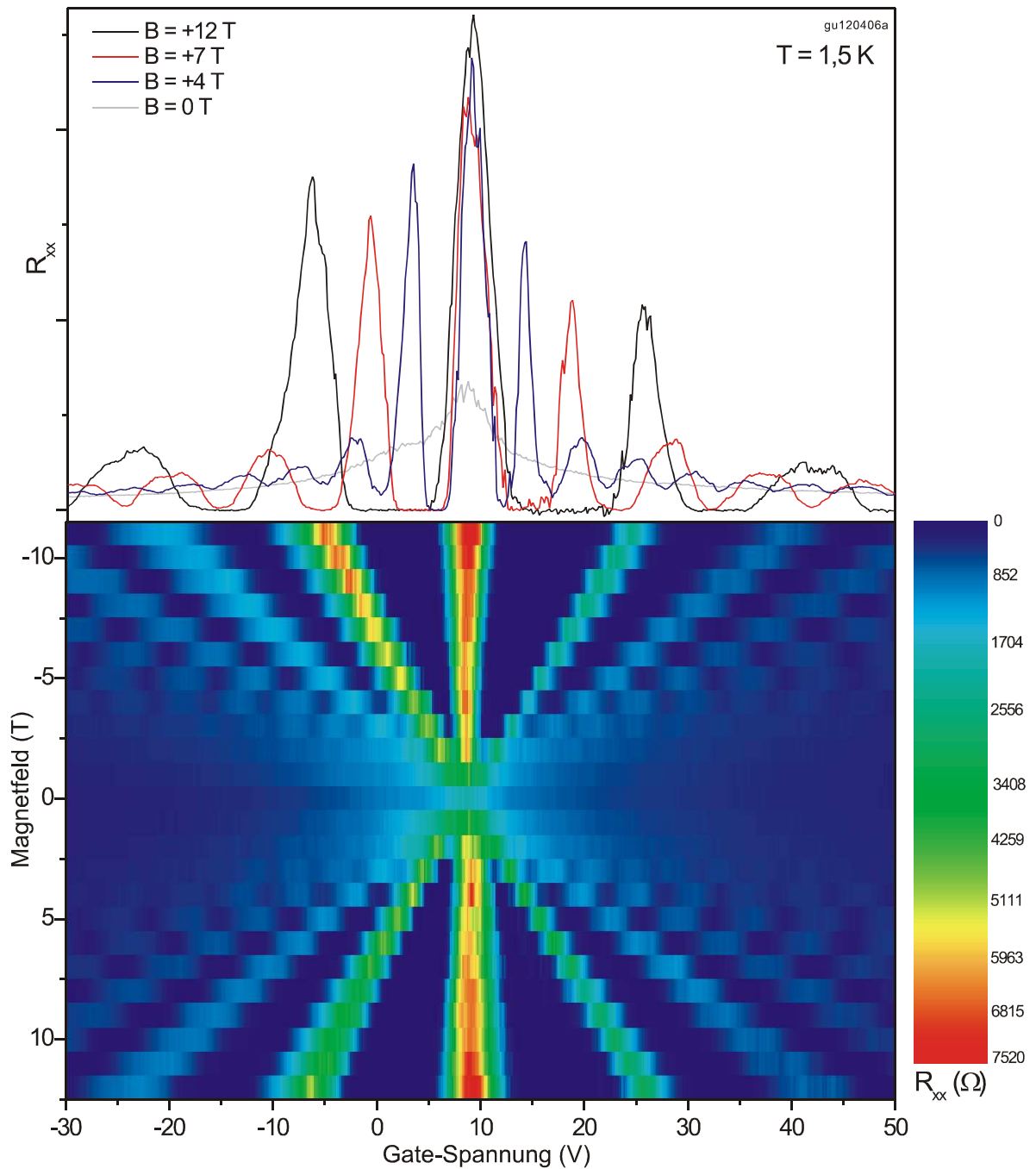


**Abbildung 7.21:**  $R_{xx}$  (blau) und  $R_{xy}$  (rot), gemessen in einer Graphen-Monolage während eines  $B$ -Sweeps bei einer Dichte von  $2,0 \cdot 10^{12}$  Löchern pro  $\text{cm}^2$  (die Gate-Spannung betrug  $-20$  V).

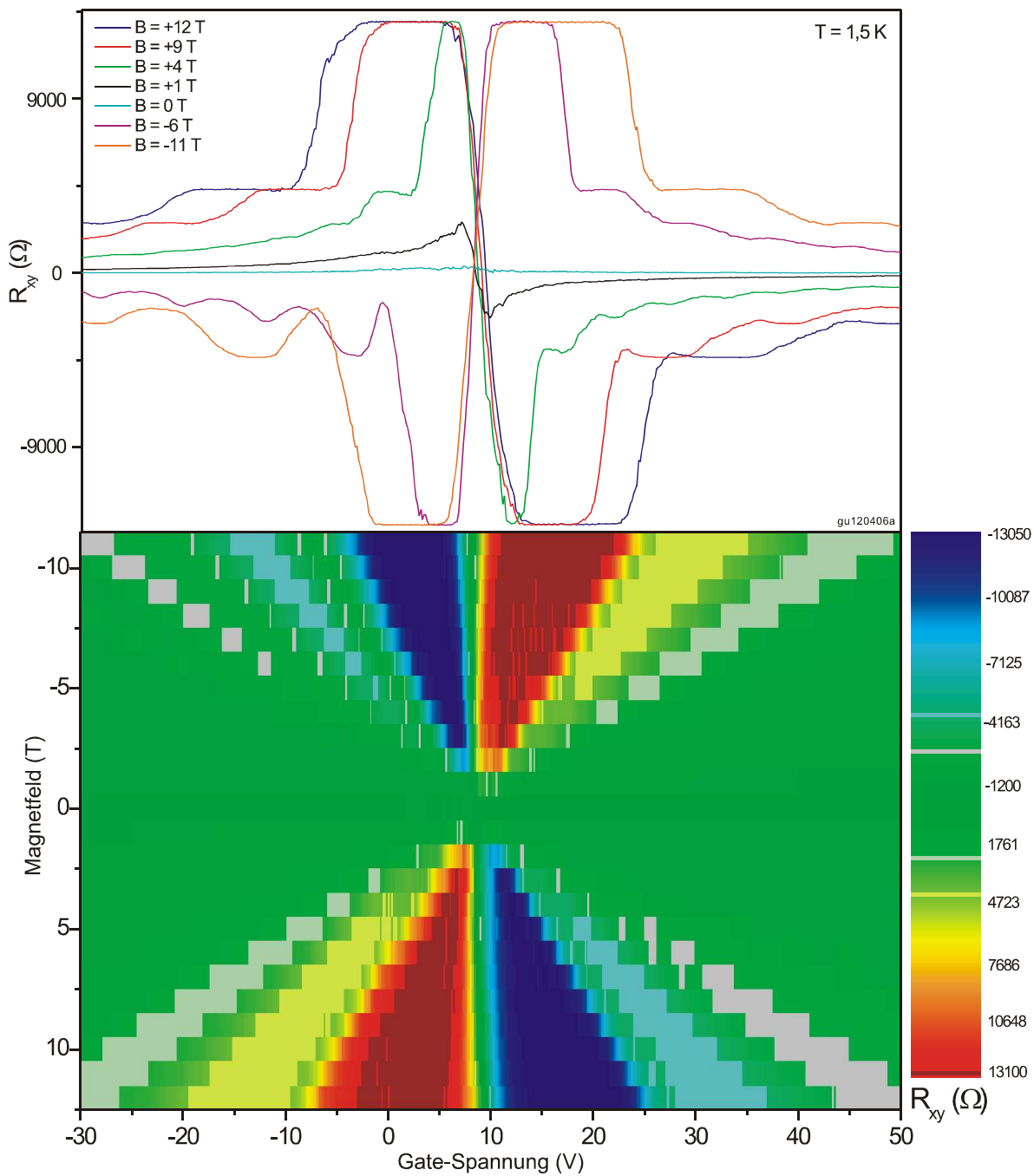
Gleichung (7.25) gilt natürlich entsprechend auch für Gate-Sweeps: Ein Plateau bzw. eine Nullstelle tritt auf, wenn 2, 6, 10, ... Landau-Niveaus komplett gefüllt sind, also bei den Dichten (bzw. Gate-Spannungen):

$$n_\nu = \frac{B \cdot \nu}{\phi_0} \quad \text{mit } \nu = \pm 2, \pm 6, \pm 10, \dots \quad (7.26)$$

Demnach verschieben sich auch beim Gate-Sweep die Peaks der SdH-Oszillationen im Diagramm wenn bei anderen Magnetfeldern gemessen wird, siehe Abbildung 7.22. Natürlich verschwinden die Peaks für zu kleine  $B$ -Felder, und mit anwachsendem  $B$  werden zuerst die SdH-Peaks bei kleinen Füllfaktoren sichtbar. Das liegt vor allem daran, dass der eigentliche Probenwiderstand (und damit die  $R_{xx}$ -Peaks) durch den Feldeffekt nahe dem Dirac-Punkt am größten ist, denn die Ladungsträgerbeweglichkeit hängt in Graphen kaum von der Dichte ab (s.o.). Der SdH-Peak am Dirac-Punkt, (also der SdH<sub>0</sub>-Peak) steigt mit wachsendem  $B$ -Feld bedingt durch die Ablenkung der Elektronen und Löcher erst schnell und dann nur noch langsam an.



**Abbildung 7.22:** SdH-Oszillationen, gemessen in einer Graphen-Monolage bei variierender Gate-Spannung und unterschiedlichen Magnetfeldern. Oberes Bild: Messkurven bei 4 ausgesuchten Magnetfeldern. Unteres Bild: 24 Gate-Sweeps bei  $-11$  T bis  $+12$  T. Man erkennt sehr gut wie sich die SdH-Peaks mit wachsendem  $B$  hin zu höheren Dichten verschieben.



**Abbildung 7.23:** QHE gemessen in einer Graphen-Monolage bei variierendem Gate-Feld und unterschiedlichen Magnetfeldern. Oberes Bild: Messkurven bei 7 ausgesuchten  $B$ -Werten. Unteres Bild: 24 Gate-Sweeps bei  $-11 \text{ T}$  bis  $+12 \text{ T}$ , die Füllfaktoren  $\pm 2$ ,  $\pm 6$  und  $\pm 10$  sind besonders hervorgehoben. Man kann erkennen wie die QHE-Plateaus für höheres  $B$  nach außen wandern und breiter werden.

Natürlich folgt auch  $R_{xy}$  diesem Schema, siehe Abbildung 7.23. Mit zunehmendem  $B$  werden nicht nur die Plateaus breiter (es bedarf vereinfacht eines größeren Anstiegs der Ladungsträgerdichte um bei höherem  $B$ -Feld das nächst höhere Landau-Niveau zu erreichen), sondern sie verschieben sich auch zu größeren Gate-Spannungen. Der  $R_{xy}$ -Nullpunkt, also (für  $\mu_e = \mu_h$ ) der Dirac-Punkt, ist dabei selbstverständlich nicht vom Magnetfeld abhängig.

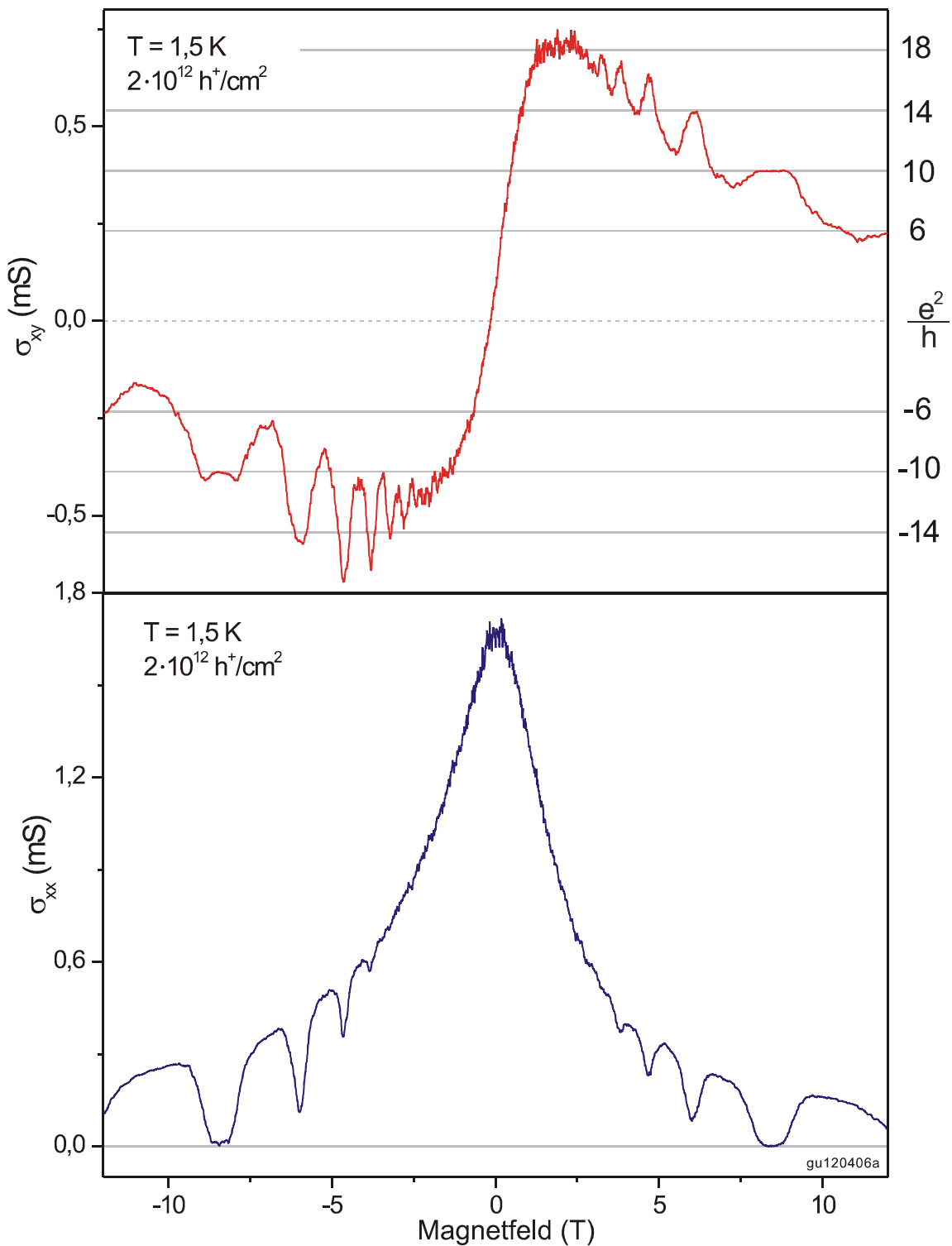
In unseren besten Proben war der QHE bei tiefen Temperaturen von 1,5 K noch bei Magnetfeldern von  $\pm 3$  T erkennbar, darunter konnten zwar teilweise noch „Dellen“ in  $R_{xy}$  bei den richtigen Werten beobachtet werden, aber keine wirklichen Plateaus mehr. Bei einer ermittelten Elektronen- und Lochbeweglichkeit von bis zu  $6000 \text{ cm}^2/\text{Vs} = 0,6 \text{ m}^2/\text{Vs}$  bedeutet dies, dass für  $\mu \cdot B \geq 1,8$  der QHE in Graphen sichtbar war, eine akzeptable Bestätigung der oben genannten Daumenregel  $\mu \cdot B > 1$ .

### 7.3.4 Umrechnung auf den Leitfähigkeitstensor

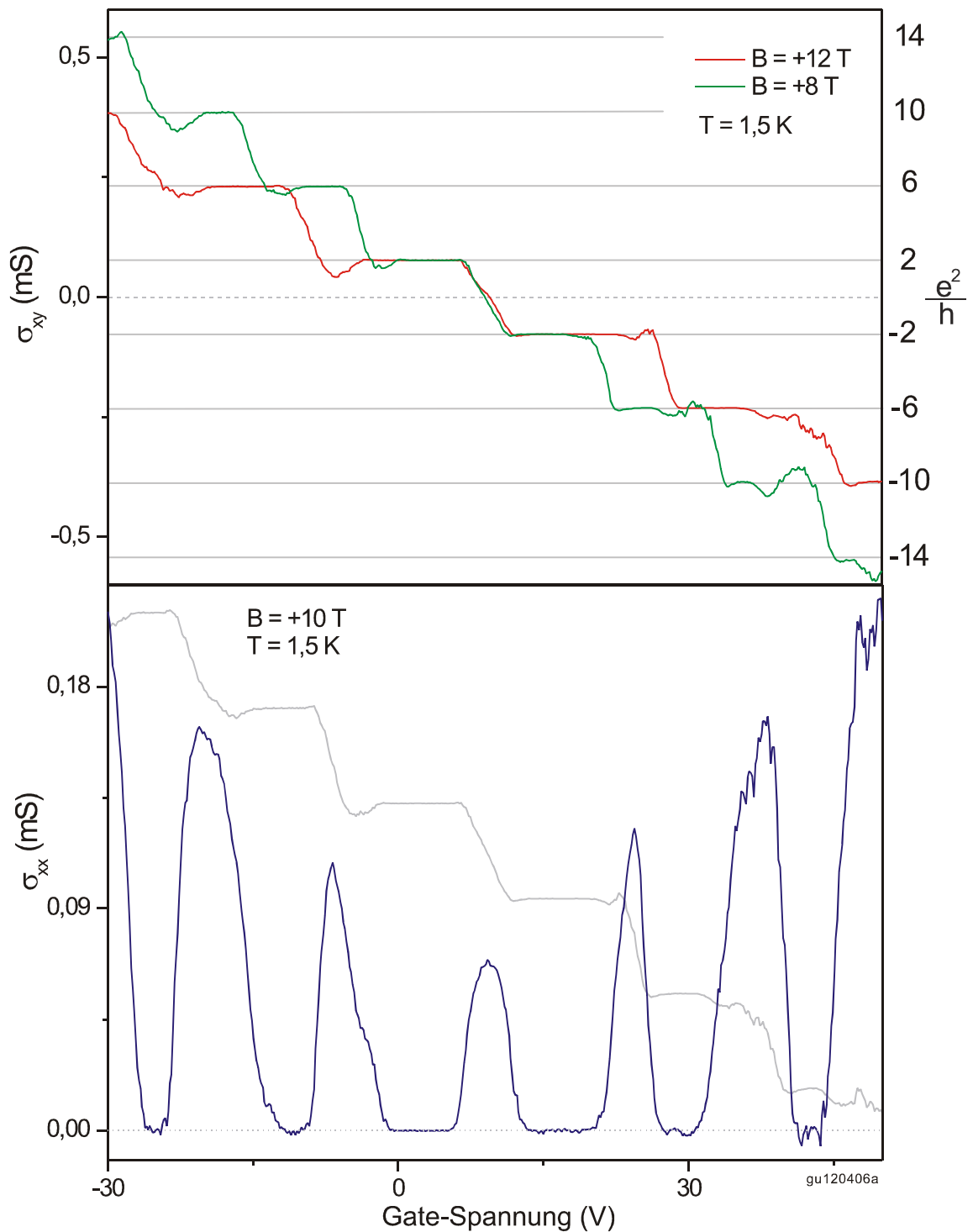
Die gemessenen Werte für den Längswiderstand  $R_{xx}$  und den Querwiderstand  $R_{xy}$  einer Probe lassen sich gemäß Gleichung (7.15) durch einfache Matrixinversion in die Komponenten  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  des Leitfähigkeitstensors umrechnen. Dadurch werden manche Effekte wie z.B. der Quanten-Hall-Effekt deutlicher (da die Stufen in  $\sigma_{xy}$  alle gleich hoch sind), aber vor allem in der Nähe des Dirac-Punktes lassen sich so, wie weiter unten gezeigt, Effekte erkennen die in  $R_{xx}/R_{xy}$  nur schwer sichtbar bzw. interpretierbar sind.

Abbildung 7.24 zeigt  $\sigma_{xx/xy}$  einer Monolage, berechnet aus einer Messung mit variierendem Magnetfeld. Bei einem solchen  $B$ -Sweep lohnt sich die Umrechnung auf die Leitfähigkeit nicht wirklich:  $\sigma_{xx}$  zeigt dieselben SdH-Oszillationen wie  $R_{xx}$ , durch die Invertierung aber weniger deutlich erkennbar. Auch  $\sigma_{xy}$  ist im Vergleich zu  $R_{xy}$  eher hässlich, da die Überschwinger (siehe dazu Kapitel 7.3.7) viel stärker zur Geltung kommen.

Sinnvoller ist die Matrixinversion bei Messungen mit variierender Ladungsträgerdichte, also bei Gate-Sweeps, siehe Abbildung 7.25. Durch die Umrechnung auf Leitfähigkeit werden die Stufen in  $\sigma_{xy}$  alle gleich hoch, der QHE ist sehr deutlich zu erkennen (auch im Gate-Sweep sind in  $\sigma_{xy}$  die Überschwinger deutlicher als in  $R_{xy}$ ). Die SdH-Oszillationen sind in  $\sigma_{xx}$  ebenfalls sehr ausgeprägt, äquivalent zu  $R_{xx}$  nimmt die Höhe der SdH-Peaks mit zunehmender Dichte zu, da der Probenwiderstand abnimmt.



**Abbildung 7.24:** Komponenten  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  des Leitfähigkeitstensors einer Graphen-Monolage, gemessen im  $B$ -Sweep.  $\sigma_{xx}$  zeigt SdH-Oszillationen, wenn auch weniger gut sichtbar als in  $R_{xx}$ . In  $\sigma_{xy}$  ist der QHE erkennbar, allerdings treten in  $\sigma_{xy}$  die Überschwinger viel deutlicher hervor als in  $R_{xy}$ .



**Abbildung 7.25:**  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  einer Graphen-Monolage, gemessen im Gate-Sweep. In  $\sigma_{xy}$  (dargestellt sind 2 Messungen bei unterschiedlichem  $B$ -Feld) kann man den QHE mit (in der Leitfähigkeit) konstanten Stufenhöhen erkennen.  $\sigma_{xx}$  zeigt ausgeprägte SdH-Oszillationen mit deutlichen Nullstellen, zum Vergleich ist auch noch  $\sigma_{xy}$  (in grau) eingezeichnet.

Die in Abbildung 7.25 gezeigten Kurven sind typisch für die meisten von uns gemessenen Graphen-Monolagen, es kann jedoch noch ein zusätzlicher Effekt auftreten: Wie in Kapitel 6.1.3 erläutert ist Graphen 4-fach entartet. Die von uns verwendeten Magnetfelder (bis zu 16,5 T) und Temperaturen (bis zu 1,5 K) reichen im Allgemeinen nicht aus, um diese Entartung aufzuheben. Die Landau-Niveaus bei  $E = 0$  (also direkt am Dirac-Punkt) haben jedoch dadurch, dass sie gleichzeitig Zuständen des Valenz- und des Leitungsbands beinhalten (siehe ebenfalls Kapitel 6.1.3), besondere Eigenschaften. Unter anderem können sie bei deutlich kleineren  $B$ -Feldern als alle anderen Landau-Niveaus in zwei nur noch 2-fach entartete Zustände aufspalten.

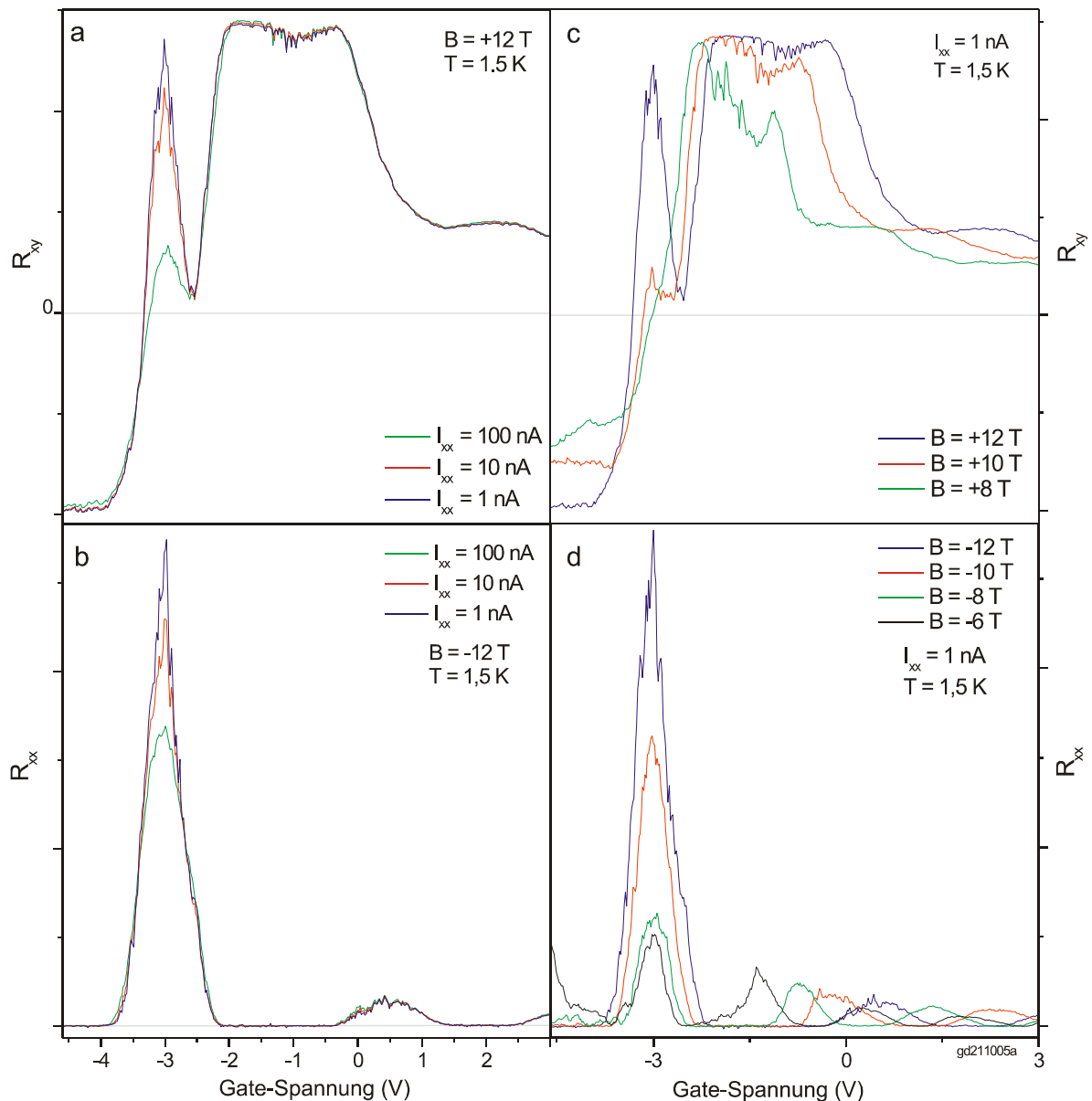
In den Messdaten (Abbildung 7.26) ist diese Aufspaltung indes nicht direkt zu erkennen: Weder zeigt  $R_{xx}$  ein Minimum noch kann in  $R_{xy}$  ein Plateau beobachtet werden. Stattdessen entwickelt sich für Magnetfelder über (in dieser Probe) ca. 8 T in  $R_{xy}$  am Dirac-Punkt (also genau da wo für kleinere Felder  $R_{xy} = 0$  gilt, wo also gleich viele freie Elektronen und Löcher vorhanden sind) ein Peak, der für wachsendes Magnetfeld immer größer wird (Abbildung 7.26 c). Und  $R_{xx}$  zeigt bei wachsendem  $B$ -Feld, also zunehmender Aufspaltung, nicht etwa eine Nullstelle, eher im Gegenteil: Der  $SdH_0$ -Peak wird mit wachsendem  $B$  immer höher (Abbildung 7.26 d). Die Zunahme des Längswiderstands am Dirac-Punkt ist dabei deutlich größer als bei Proben die diese Aufspaltung nicht zeigen, wie z.B. in Abbildung 7.22 zum Vergleich sichtbar.

Außerdem kann beobachtet werden, dass die Aufspaltung des  $E = 0$ -Landau-Niveaus nur bei ausreichend kleinen Strömen durch die Probe auftritt (Abbildung 7.26 a und b): Wird der Probenstrom erhöht, so bleiben alle Einzelheiten der Messkurven unverändert, außer eben der Aufspaltung. Leider wurde die in Abbildung 7.26 gezeigte Probe bei einer späteren Messung beschädigt, so dass keine Untersuchungen bei gezielt unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden konnten. Daher ist es nicht sicher ob das Verschwinden der Aufspaltung für höhere Ströme auf eine Erwärmung der Probe zurückgeführt werden kann<sup>1</sup>, was jedoch die wahrscheinlichste Erklärung darstellt.

---

<sup>1</sup> Von den anderen von uns präparierten Monolagen hat nur noch eine die Aufspaltung des  $E = 0$ -Niveaus bei Magnetfeldern unter 12 T gezeigt. Diese Probe wurde jedoch für Zyklotronresonanz-Messungen an der Universität Hamburg benutzt und daher nicht weiter auf diesen Effekt hin untersucht.





**Abbildung 7.26:** Aufspaltung des  $n = 0$ -Zustands in einer Graphen-Monolage, gesehen in den direkten Messdaten  $R_{xy}$  und  $R_{xx}$ : a/b: bei unterschiedlichen Strömen; c/d: bei unterschiedlichen Magnetfeldern.  $R_{xx}$  nimmt mit steigendem  $B$  immer höhere Werte an (die Höhe des  $SdH_0$ -Peaks nimmt weitaus stärker mit  $B$  zu als in Proben die die Aufspaltung nicht zeigen) und  $R_{xy}$  entwickelt einen ausgeprägten Peak am Dirac-Punkt. Die Aufspaltung bildet sich nur bei hohen Magnetfeldern und niedrigen Temperaturen heraus, weitere Einzelheiten siehe Text. (Diese Probe zeigte eine ausgeprägte  $e^-/h^+$ -Asymmetrie, sichtbar u.a. in abweichenden Plateauwerten bei Lochleitung und verursacht durch Randstreuung, siehe Kap. 7.3.7).

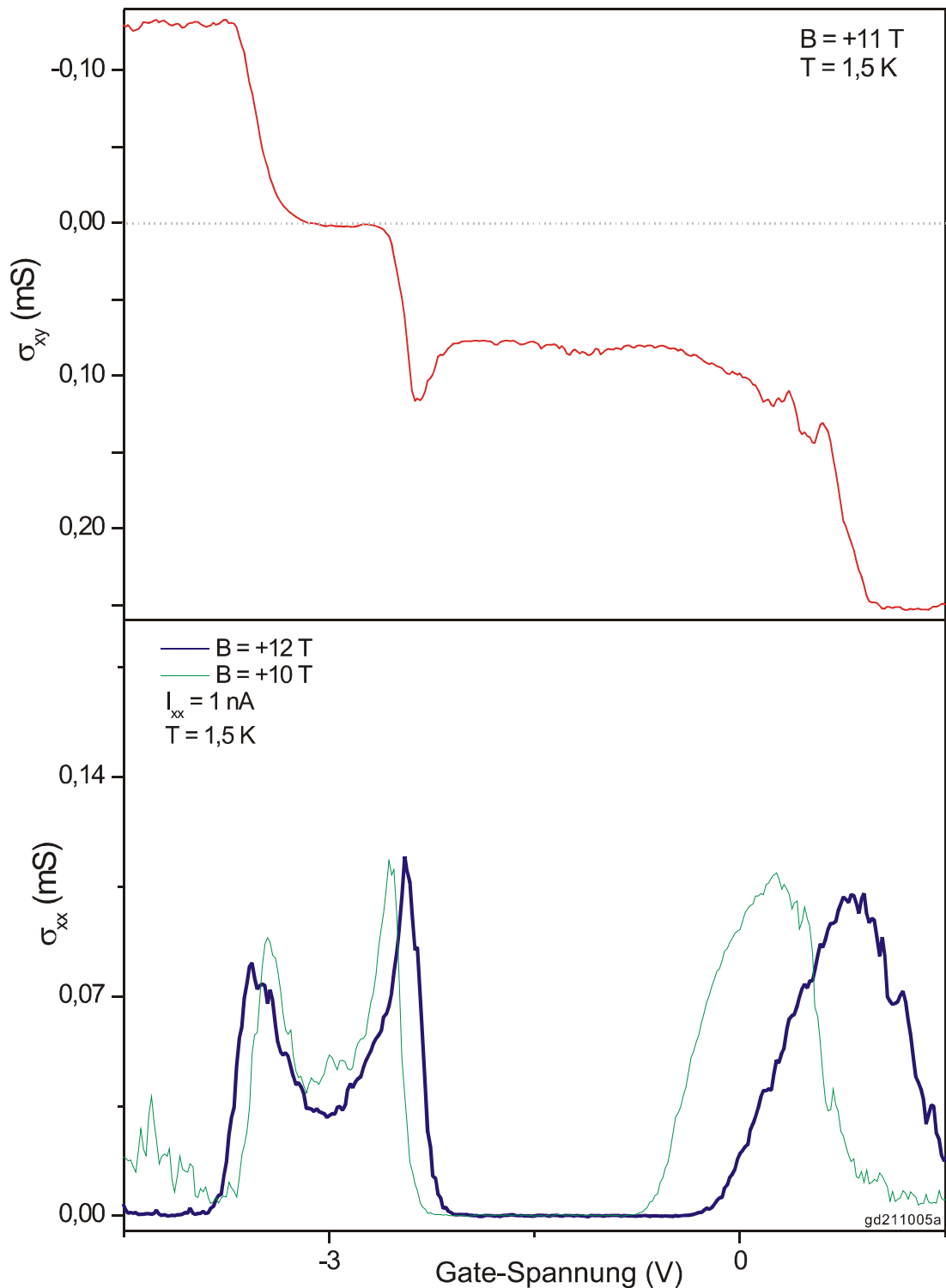
Die Ursache dieses ungewöhnlichen Verhaltens der  $R_{xx}$ - und  $R_{xy}$ -Messung wird erst bei der Umrechnung auf  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  klar (Abbildung 7.27): Der  $SdH_0$ -Peak spaltet in  $\sigma_{xx}$  deutlich in 2 Peaks auf, während in  $\sigma_{xy}$  ein neues Plateau ziemlich genau bei  $\sigma_{xy} = 0$  sichtbar wird. Dies bedeutet, dass (in dieser Probe) die 4-fache Entartung der Landau-Niveaus am Dirac-Punkt bei Magnetfeldern von ca. 10 T und mehr aufgehoben wird und diese Landau-Niveaus in 2 nur noch 2-fach entartete Zustände aufspalten. Dadurch bildet sich ein deutliches QHE-Plateau in  $\sigma_{xy}$  beim Füllfaktor  $\nu = 0$  heraus, begleitet von einem Minimum in den  $SdH$ -Oszillationen in  $\sigma_{xx}$ . Für Magnetfelder von 8 T und weniger ist diese Aufspaltung komplett verschwunden und auch in  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  kein Zeichen eines Plateaus oder Minimums am Dirac-Punkt mehr sichtbar. Die Plateaus bei  $\nu = \pm 2$  z.B. sind bei 8 T hingegen im Vergleich zu 12 T kaum verändert und verschwinden erst bei deutlich kleineren  $B$ -Werten.

Offensichtlich handelt es sich dabei nicht um einen normalen QHE-Zustand, weder zeigt der Hallwiderstand  $R_{xy}$  ein Plateau noch wird der Längswiderstand  $R_{xx}$  Null, beides kann nur in den daraus berechneten Leitfähigkeitswerten gesehen werden. Auch zeigt kein anderes System ein QHE-Plateau bei einem nominellen Füllfaktor<sup>1</sup>  $\nu = 0$ .  $\sigma_{xx}$  und  $\sigma_{xy}$  verhalten sich jedoch genau wie sonst beim QHE erwartet, so wandern z.B. die beiden Peaks in  $\sigma_{xx}$  zu höheren Dichten bei größeren  $B$ -Feldern, siehe Abbildung 7.27. Und auch andere Gruppen haben diesen Effekt (bei  $B > 20$  T) beobachtet [Zh06, Ab07] und konnten zeigen, dass dasselbe Verhalten identisch in verschiedenen Proben und Probengeometrien auftritt.

Die Umrechnung auf die Komponenten des Leitfähigkeitstensors bringt die Schwierigkeit mit sich, dass die Probengeometrie eingeht. Und zwar nicht nur als konstanter Faktor, sondern eine falsch ermittelte Geometrie würde zu komplett anders aussehenden Kurven führen. Bei den hier präsentierten Daten wurde daher (weil ja die Geometrie in unseren Proben nicht gut definiert ist) zur Kontrolle diese Umrechnung auch mit anderen Geometrien durchgeführt. Die Abweichungen waren dabei, selbst bei Werten deutlich außerhalb der Geometrie-Messfehler, noch ausreichend gering, so dass die Ungenauigkeit unserer Probengeometrie keinen Einfluss auf die Interpretation der Messdaten haben kann.

---

<sup>1</sup> Dabei ist nicht sicher ob wirklich Füllfaktor 0 vorliegt, also im Prinzip kein leitfähiger Kanal mehr vorhanden ist. Genau so gut könnten sich die Hallspannungen eines elektronen- und eines lochleitenden Kanals gegenseitig aufheben.



**Abbildung 7.27:** Aufspaltung des  $n = 0$ -Zustands in einer Graphen-Monolage, gesehen in den Komponenten des Leitfähigkeitstensors (also eine Umrechnung der in Abbildung 7.26 gezeigten Daten). Deutlich erkennt man dass  $\sigma_{xy}$  ein weiteres Plateau bei  $\sigma_{xy} = 0$  aufweist und gleichzeitig der  $\text{SdH}_0$ -Peak in  $\sigma_{xx}$  in 2 Peaks aufspaltet. Einzelheiten siehe Text.

Welche Entartung des  $E = 0$ -Niveaus bei den gezeigten Messungen aufgehoben wurde lässt sich nicht einfach klären. Eine Spin-Aufspaltung würde natürlich durch den Zeeman-Effekt in hohen Magnetfeldern entstehen, aber auch die Valley-Entartung sollte laut [Zh06] durch hohe  $B$ -Felder senkrecht zur Graphen-Flocke aufgehoben werden. Zhang *et al* kommen in [Zh06] nach Messungen mit verschiedenen Winkeln zwischen  $B$  und Probenormale zu dem Schluss, dass das QHE-Plateau bei  $\sigma_{xy} = 0$  durch die Aufhebung der Valley-Entartung entsteht<sup>1</sup>. Abanin *et al* folgern jedoch in [Ab07], dass es sich um die Spin-Aufspaltung handelt, passend zur Theorie von Katsnelson ([Ka07]), nach der das  $E = 0$ -Niveau nur aus Zuständen aus (je nach  $B$ -Polung) einem der 2 möglichen Valleys besteht. Da wir leider aus den oben geschilderten Gründen keine Messungen mit verkippter Probe durchführen konnten, kann anhand unserer Daten keine Aussage über die Natur der Aufspaltung getroffen werden. Die doch sehr unterschiedlichen Messdaten in [Zh06] und [Ab07] (in [Ab07] ist z.B. in  $R_{xy}$  kein Peak am Dirac-Punkt sichtbar, sondern nur eine kleine Schwankung, während in [Zh06] sowohl  $R_{xx}$  als auch  $R_{xy}$  am Dirac-Punkt sehr hohe und unreproduzierbare Werte einnehmen) lassen jedoch die Möglichkeit offen, dass es sich in der Tat um 2 unterschiedliche Phänomene handelt.

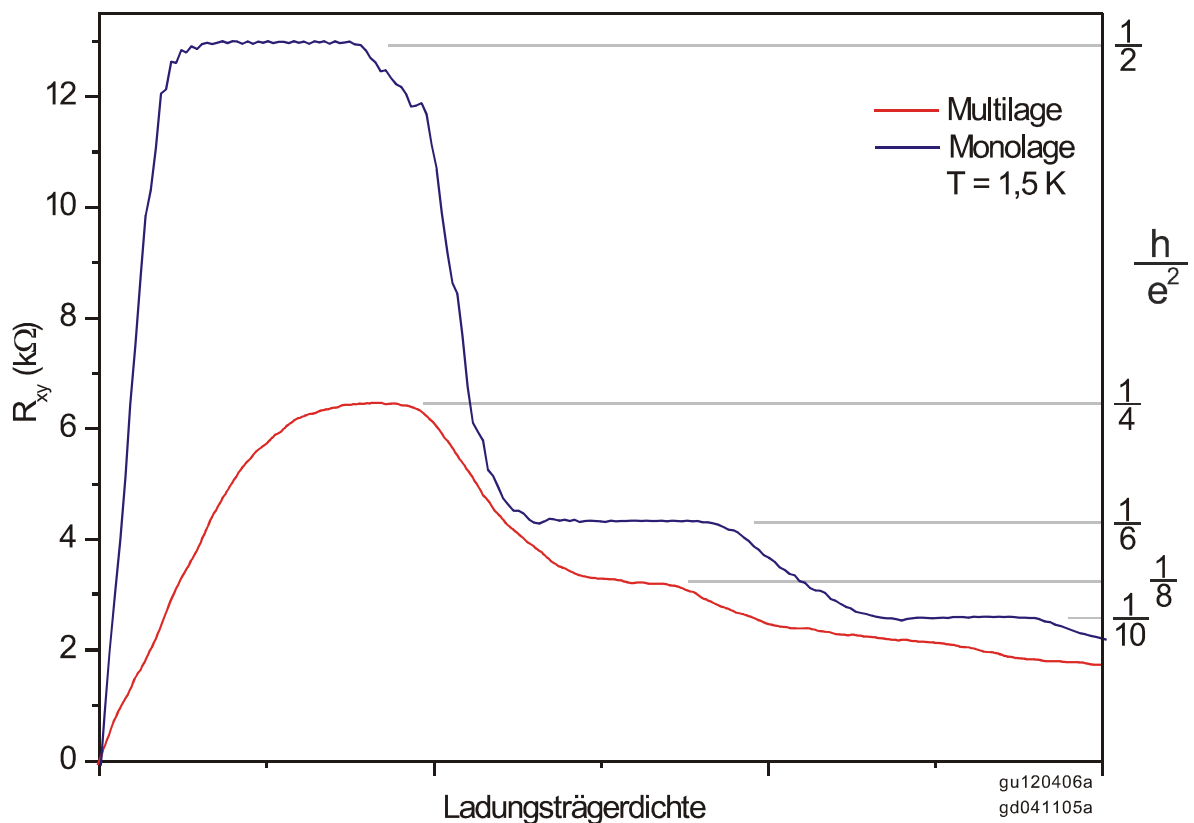
In [Zh06] wird deutlich gezeigt, dass durch Magnetfelder von bis zu 45 T die  $E = 0$ -Landau-Niveaus vollständig in 4 nicht entartete Landau-Niveaus aufspalten können. Plateaus bei  $\nu = \pm 1$  wurden dabei ab ca. 25 T sichtbar, das Plateau bei  $\sigma_{xy} = 0$  bereits ab ca. 12 T. In zwei unserer Proben war dieses Plateau bereits ab etwa 9 T sichtbar, die anderen Proben haben keine Aufspaltung gezeigt, vermutlich wären größere  $B$ -Felder nötig gewesen. Interessant daran ist, dass selbst in Proben mit sehr deutlich ausgeprägten QHE-Messkurven 12 T nicht ausgereicht haben (siehe z.B. Abbildung 7.16), während in Proben mit undeutlicheren  $R_{xy}$ -Plateaus die Aufspaltung sichtbar war. Es scheint demnach nicht unbedingt die Probenqualität zu bestimmen ab wann dieses Phänomen sichtbar wird, sondern andere äußere Einflüsse wie z.B. Unordnung oder Randstreuung. Schließlich tritt die Aufspaltung direkt am Dirac-Punkt auf, wo die Zustandsdichte gegen Null geht und dadurch äußere Einflüsse kaum mehr abgeschirmt werden können.

---

<sup>1</sup> In [Zh06] bleibt jedoch offen, weshalb die Zustände bei  $E = 0$  dann keine Spin-Entartung zeigen sollten.

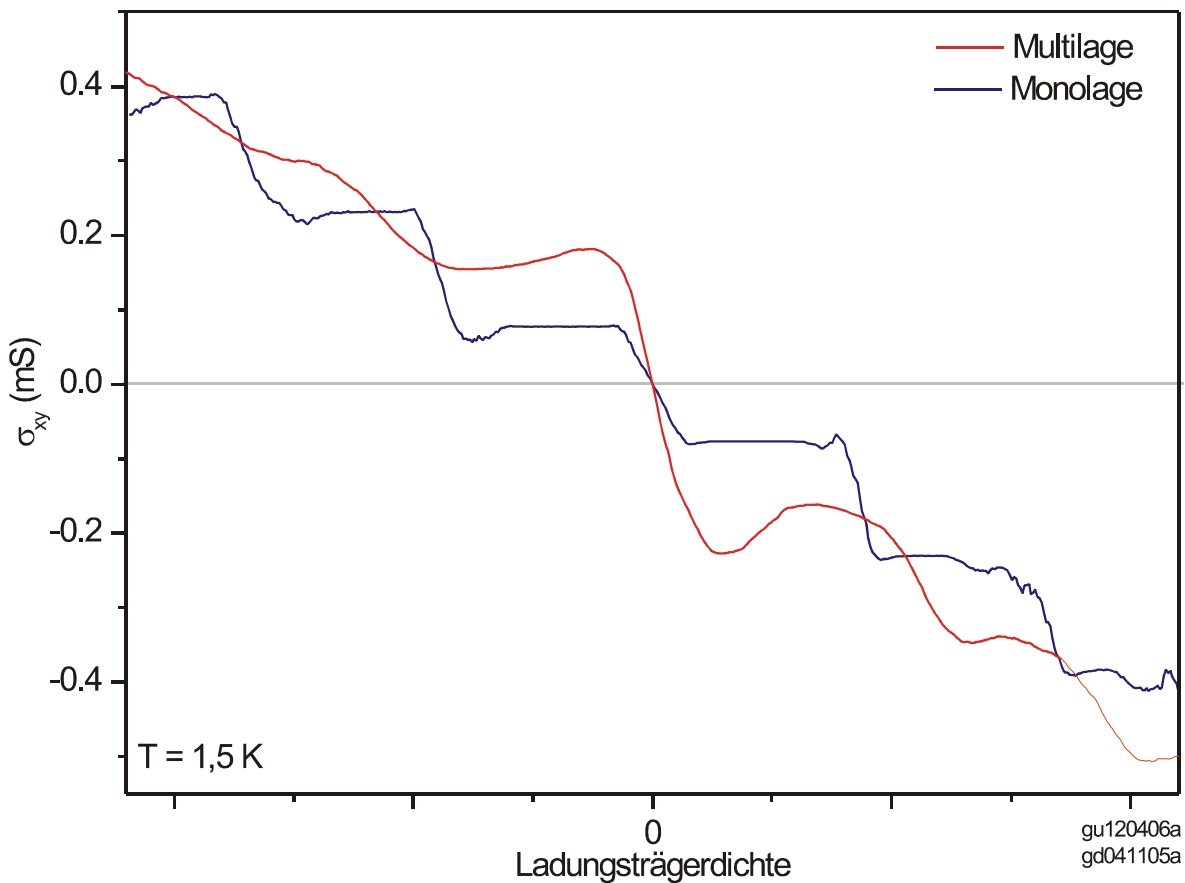
### 7.3.5 Vergleich Monolage-Multilage

Bedingt durch die lineare Bandstruktur der Graphen-Monolagen liegt in diesen ein 4-fach entartetes Landau-Niveau direkt bei  $E = 0$ , während in Multilagen mit ihrer parabolischen Bandstruktur zwei Landau-Niveaus und somit insgesamt 8 Zustände beim Energienullpunkt liegen. Dadurch tritt in Graphen-Multilagen das erste QHE-Plateau bei  $\nu = \pm 4$  auf (4 voll besetzte Landau-Niveaus des Leitungsbands bzw. 4 unbesetzte des Valenzbands), in Monolagen jedoch bei  $\nu = \pm 2$ : Entweder ist das  $E = 0$ -Niveau komplett voll (2 volle, leitfähige Niveaus des Leitungsbands und 2 volle, also nicht leitende Niveaus des Valenzbands) oder komplett leer.



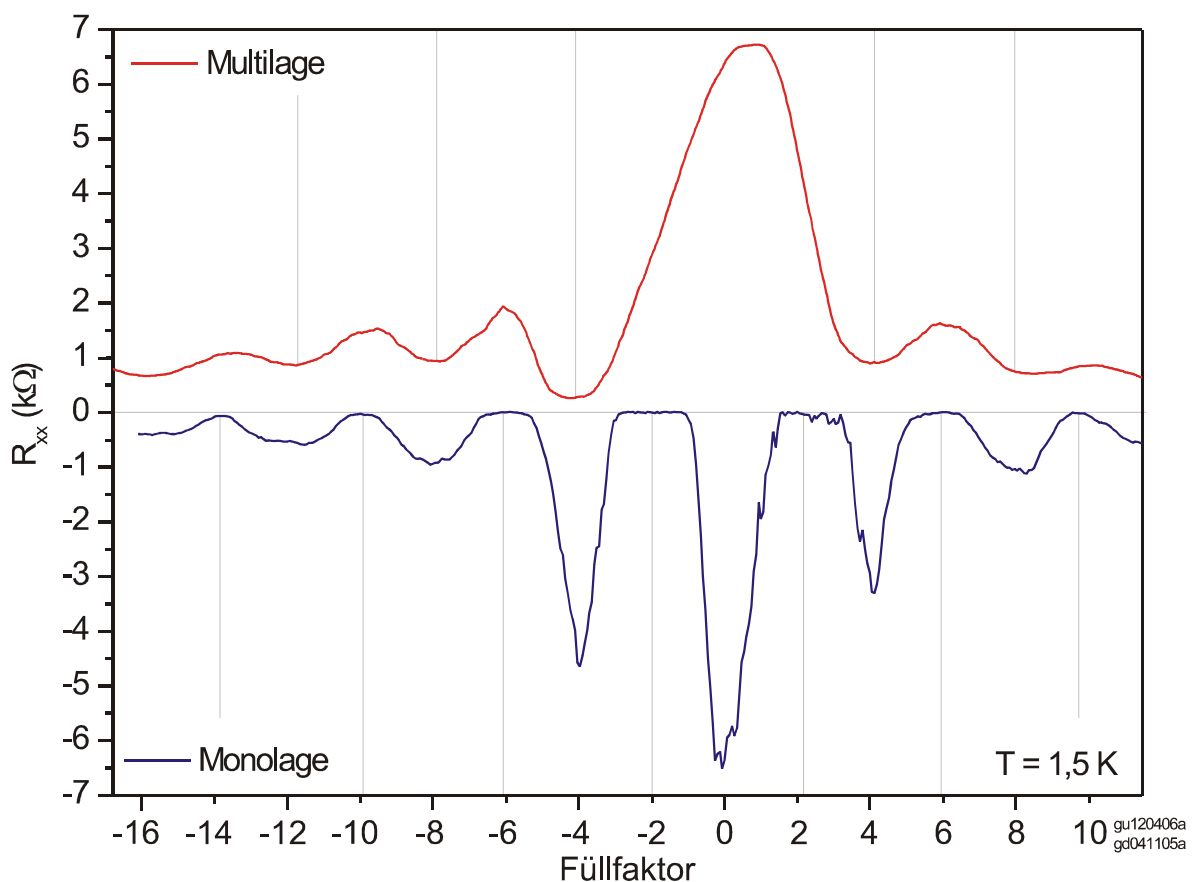
**Abbildung 7.28:** Vergleich des QHE's einer Graphen-Monolage (blau) und einer Graphen-Doppellage (rot), jeweils gemessen mit variierender Ladungsträgerdichte. Die beiden Messungen wurden bei unterschiedlichen Magnetfeldern durchgeführt und sind daher zur besseren Vergleichbarkeit mit unterschiedlich skaliertem X-Achse (aber identischer Y-Achse) dargestellt.

Am einfachsten lassen sich daher Graphen-Mono- von Multilagen unterscheiden, indem die Plateauwerte aus  $R_{xy}$  abgelesen werden. Wie in Abbildung 7.28 dargestellt, zeigt dabei eine Monolage QHE-Plateaus eben bei den Füllfaktoren 2, 6, 10, usw. und ganz klar nicht bei 4 oder 8. Selbst wenn in einer Probe auf Grund schlechter Beweglichkeiten der QHE nur eher undeutlich beobachtet werden kann (wie z.B. in der Doppellage von Abbildung 7.28) so kann meist eindeutig entschieden werden, ob eine Monolage vorliegt oder nicht. Denn wie in der roten Kurve von Abbildung 7.28 sichtbar, könnte zwar eventuell das obere Plateau durch geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten bei falschen Werten liegen, aber dennoch zeigt diese Messung eindeutig keinerlei Abflachung bei  $\nu = 6$ , sondern ein offensichtliches Plateau bei  $\nu = 8$ . Nur deswegen sind wir uns sicher, dass alle hier als Monolagen bezeichneten Proben in der Tat nur aus einer einzigen Lage Kohlenstoffatome bestanden.



**Abbildung 7.29:**  $\sigma_{xy}$  einer Graphen-Monolage (blau) und einer Graphen-Doppellage (rot), gemessen im Gate-Sweep. Die beiden Messungen fanden bei unterschiedlichen Magnetfeldern statt und sind daher zur besseren Vergleichbarkeit mit unterschiedlich skaliertem X-Achse dargestellt.

Derselbe Unterschied zwischen Mono- und Multilagen kann natürlich auch in  $\sigma_{xy}$  beobachtet werden, siehe Abbildung 7.29. Die Stufenhöhen sind zwar in beiden Fällen identisch (jeweils  $4 e^2/h$ ), die Stufen liegen aber bei anderen Werten. Außerdem wird ein weiterer Unterschied sichtbar: In einer Graphen-Monolage folgt auf das Plateau bei  $\nu = 2$  ein Plateau bei  $\nu = -2$ . Über den Dirac-Punkt hinweg liegt also ebenfalls ein Schritt von  $4 e^2/h$  vor: Entweder ist das  $E = 0$ -Landau-Niveau komplett gefüllt oder komplett leer. In einer Graphen-Multilage jedoch liegen die Plateaus rund um den Dirac-Punkt bei  $\nu = 4$  und  $\nu = -4$ , weshalb eine Graphen-Multilage in  $\sigma_{xy}$  zwei unterschiedliche Stufenhöhen zeigt.



**Abbildung 7.30:** SdH-Oszillationen in einer Graphen-Monolage (blau,  $B = 7 \text{ T}$ ) und einer Graphen-Doppellage (rot,  $B = 16,5 \text{ T}$ ), gemessen mit variierender Ladungsträgerdichte. Die X-Achse ist bei den zwei Kurven unterschiedlich skaliert um den Vergleich zu erleichtern.

Dieser Effekt der unterschiedlichen Abstände der ersten Plateaus vom Dirac-Punkt bewirkt, dass Mono- von Multilagen auch anhand von Messungen

der SdH-Oszillationen unterschieden werden können, siehe Abbildung 7.30. In Monolagen treten die ersten Minima in  $R_{xx}$  bei  $\nu = \pm 2$  auf, die  $R_{xx}$ -Minima liegen dadurch alle im gleichen Abstand zueinander. Multilagen zeigen die ersten Minima bei  $\nu = \pm 4$ , wodurch diese beiden Minima doppelt so weit auseinander liegen wie alle anderen. Eine Multilage ist also in einer  $R_{xx}$ -Messung auf den ersten Blick dadurch zu erkennen, dass ihr SdH<sub>0</sub>-Peak doppelt so breit ist wie bei einer Monolage. Oder, exakter ausgedrückt: Es tritt nicht nur ein Abstand der SdH-Minima auf, was in Abbildung 7.30 durch die senkrechten grauen Linien verdeutlicht wird.

### 7.3.6 Untersuchungen mit einem Raster-SET-Mikroskop

Durch die lineare Dispersion einer Graphen-Monolage ist (ohne Magnetfeld) auch die Zustandsdichte  $D(E)$  linear von der Energie abhängig (siehe Kapitel 7.3.1):

$$D(E) = \frac{2E}{\pi\hbar^2\tilde{c}^2} \quad (7.27)$$

Sie sollte demnach in einer perfekten Probe am Dirac-Punkt ( $E = 0$ ) verschwinden und dadurch der Probenwiderstand ins unendliche ansteigen. Dass dem in Wirklichkeit nicht so ist zeigt schon Abbildung 6.20: Am Dirac-Punkt weist der Längswiderstand zwar ein deutlich ausgeprägtes Maximum auf, bleibt aber bei endlichen Werten.

U.a. um den Ursprung dieses Verhaltens genauer zu untersuchen, haben wir in Kooperation mit der Gruppe um A. Yacoby vom Weizmann-Institut, Rehovot, Israel Graphen-Monolagen mit Hilfe eines Raster-SET-Mikroskops untersucht. Dabei wurden die Graphen-Proben zum Teil von uns präpariert, während die Messungen alle von J. Martin und N. Akermann in Rehovot durchgeführt wurden [Ma08].

Bei dem verwendeten Raster-SET-Mikroskop wird eine Glasfaser auf einen Durchmesser von ca. 100 nm angespitzt und anschließend von drei Seiten mit Aluminium bedampft. Durch gezielte Oxidation dieser Aluminiumschichten entsteht auf der Faserspitze ein Einzel-Elektron-Transistor (SET = single electron transistor), der wie bei einem AFM mit Hilfe von Piezos über der Probe verfahren werden kann (siehe Abbildung 7.31). Der Stromfluss durch einen SET hängt bei tiefen Temperaturen (unsere Messungen fanden bei 0,3 K statt) sehr empfindlich vom lokalen elektrostatischen Potential  $\phi_{total}$  ab, so dass sich



auf diese Art und Weise die Potentiallandschaft ausreichend glatter Proben hochaufgelöst ausmessen lässt [Yo97, Ya99]. Die Ortsauflösung ist nur durch die Größe des SET's und den Arbeitsabstand beschränkt (in unserem Fall ergab sich eine Auflösung von ca. 150 nm), und  $\phi_{total}$  kann mit Genauigkeiten im  $\mu\text{V}$ -Bereich ermittelt werden. Durch den geringen Abstand zwischen SET und Probe (in unserem Fall durchschnittlich 50 nm) lassen sich so selbst einzelne Elementarladungen messen.

Neben dem elektrostatischen Potential kann bei Proben mit Back-Gate auch die inverse Kompressibilität ermittelt werden. Unter der inversen Kompressibilität  $1/\kappa$  versteht man die Veränderung des chemischen Potentials<sup>1</sup>  $\varphi_{chem}$  eines Festkörpers bei Variation der Ladungsträgerdichte  $n$ , also:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\partial \varphi_{chem}}{\partial n}. \quad (7.28)$$

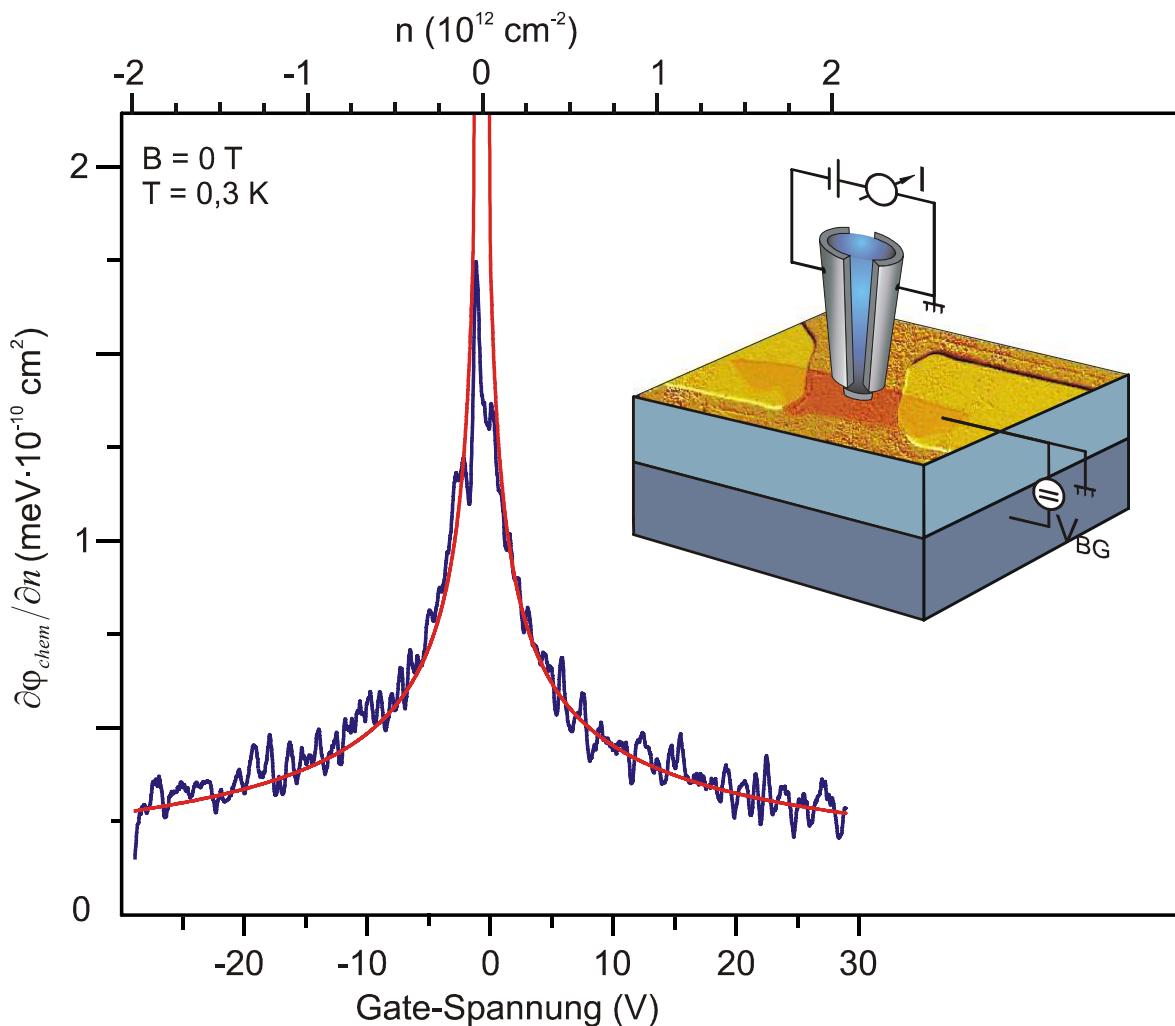
Damit stellt die Kompressibilität  $\kappa$  einen Wert dar, der klein ist wenn geringe Veränderungen der Ladungsträgerdichte das chemische Potential stark variieren, sie entspricht der Zustandsdichte an der Fermi-Kante. Ein „inkompressibles“ Gebiet einer Probe (also eine Zone geringer Kompressibilität) stellt somit ein Gebiet geringer Zustandsdichte an der Fermi-Kante dar.

Die inverse Kompressibilität kann mit Hilfe eines SET's dadurch gemessen werden, dass die Spannung an einem Back-Gate (also ein Gate zwischen SET und, in unserem Fall, der untersuchten Graphen-Flocke) variiert wird. Diese Variation des Gate-Potentials wird durch das 2DEG abgeschirmt, und zwar umso besser, umso höher die Zustandsdichte an der Fermi-Kante (und damit die Leitfähigkeit) ist. Der Teil des SET-Signals, der mit derselben Frequenz variiert wie die Spannung am Back-Gate, ist somit proportional zur inversen Kompressibilität.

Eine Messung der inversen Kompressibilität an einer Graphen-Monolage zeigt Abbildung 7.31: Die inverse Kompressibilität variiert mit der Gate-Spannung und zeigt ein deutliches Maximum am Dirac-Punkt. Dennoch behält dort  $1/\kappa$  einen endlichen Wert bei, die Zustandsdichte wird demnach in einem Gebiet von ca. 150 nm Durchmesser unter dem SET nie überall gleichzeitig Null.

---

<sup>1</sup> Das chemische Potential  $\varphi_{chem}$  steht für die komplette Energie des energiereichsten Elektrons im Festkörper und beinhaltet sowohl dessen kinetische Energie als auch Anteile beruhend auf der Coulomb-Wechselwirkung mit anderen Elektronen.

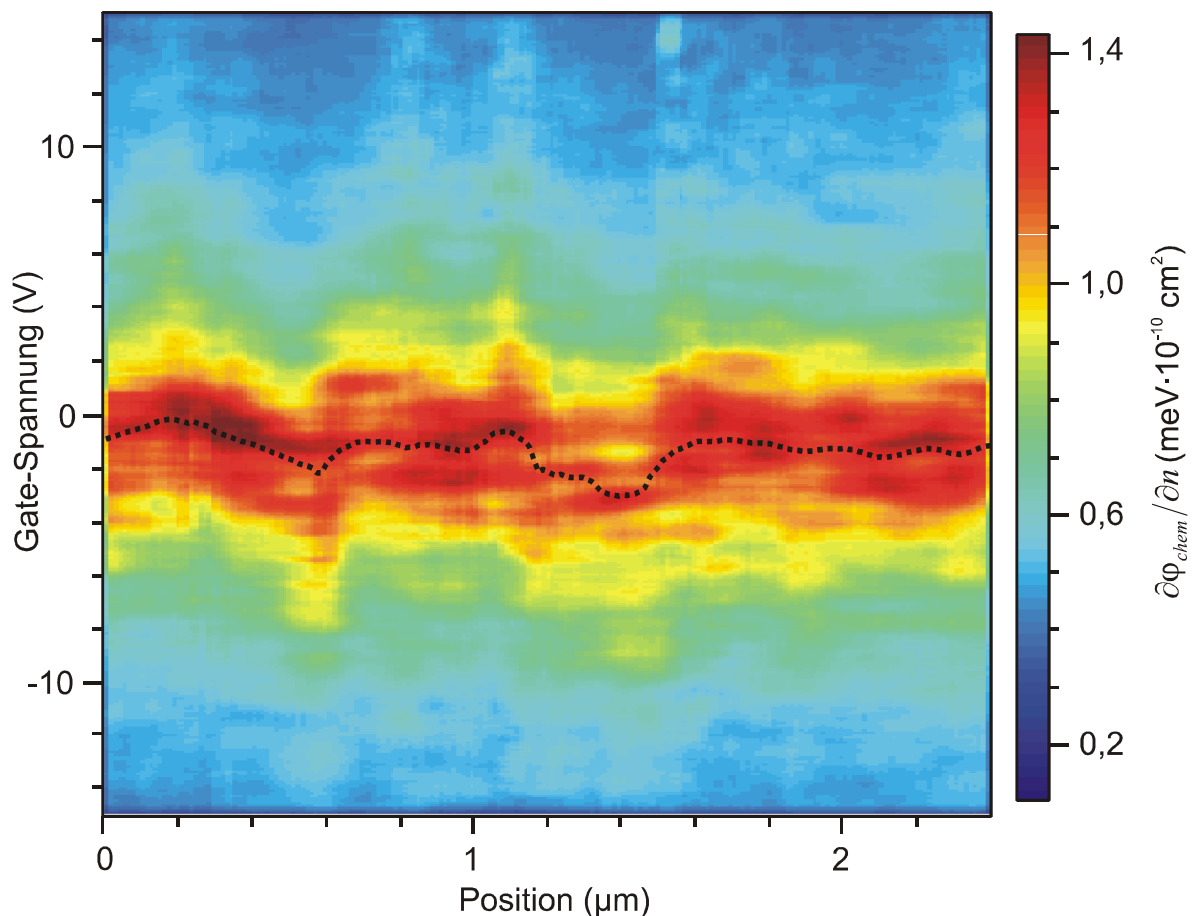


**Abbildung 7.31:** Messung der inversen Kompressibilität in einer Graphen-Monolage an einem festen Punkt während eines Gate-Sweeps, das Maximum markiert den Dirac-Punkt. Die rote Kurve stellt einen Fit nur unter Berücksichtigung des kinetischen Anteils am chemischen Potential dar. Inset: Schematischer Aufbau des SET-Mikroskops. Einzelheiten siehe Text.

Die inverse Kompressibilität enthält im Allgemeinen durch das chemische Potential neben Anteilen die von der kinetischen Energie der Ladungsträger in der Probe abhängen auch solche, die von der Wechselwirkung der Elektronen untereinander verursacht werden. In massiveren 2-dimensionalen Systemen wie GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen dominieren üblicherweise diese Wechselwirkungsanteile bei kleinen Dichten. Bei Graphen ist dies jedoch nicht der Fall: Die rote Kurve in Abbildung 7.31 stellt einen Fit der inversen Kompressibilität unter vollständiger Vernachlässigung der Wechselwirkungsanteile dar. Einziger Fit-Parameter ist die Fermi-Geschwindigkeit  $\tilde{c}$ , für die obige Kurve

wurde  $1,1 \pm 0,1 \cdot 10^6$  m/s verwendet<sup>1</sup>. Dass dieser Wert gut mit den theoretisch vorhergesagten  $1,01 \cdot 10^6$  m/s [Pa06] (siehe Kapitel 6.1.4) übereinstimmt zeigt, dass die inverse Kompressibilität in Graphen durch den kinetischen Term in  $\varphi_{chem}$  dominiert wird und Wechselwirkungsanteile entweder schwach sind oder sich gegenseitig aufheben.

Die Messung der inversen Kompressibilität kann dazu verwendet werden, die laterale Variation des Dirac-Punktes (also der Gate-Spannung, bei der die minimale Ladungsträgerdichte erreicht wird) zu vermessen. Dazu wird der

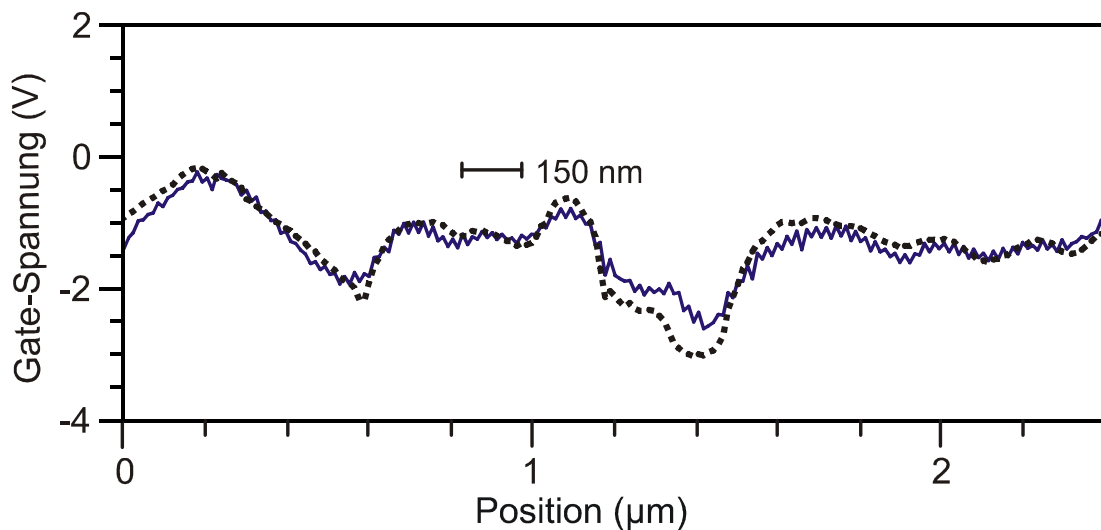


**Abbildung 7.32:** Linien-Scan auf einer Graphen-Monolage mit gleichzeitiger Messung der inversen Kompressibilität. Die gestrichelte Linie markiert das jeweilige Maximum von  $1/\kappa$ , ermittelt mittels eines Fits analog zu Abbildung 7.31, und somit die Lage des Dirac-Punktes.

<sup>1</sup> Vom Rand der relativ kleinen Graphen-Flocken können Teile der Gate-Spannung abgeschirmt den SET erreichen, die Abschätzung dieser Störfelder stellt einen großen Teil des Fehlers der Fermi-Geschwindigkeit dar.

SET über der Graphen-Monolage verfahren und an jedem Punkt ein kompletter Gate-Sweep aufgenommen, siehe Abbildung 7.32. Aufgetragen ist dabei  $1/\kappa$  als Farbcodierung, die Gate-Spannung als Y-Achse und die Position entlang der Graphen-Flocke als X-Achse. Für jeden Messpunkt wurde das Maximum der inversen Kompressibilität (und damit der Dirac-Punkt) durch einen Fit analog Abbildung 7.31 ermittelt und als gestrichelte Linie eingezeichnet. Wie man sieht variiert die Lage des Dirac-Punktes merklich, für kleine eingestellte Ladungsträgerdichten schwankt demnach die lokale Dichte deutlich.

Neben der inversen Kompressibilität kann mit dem SET auch das elektrostatische Potential über der Probe gemessen werden. Das Potential am Ort des SET's (und damit das eigentliche Messsignal<sup>1</sup>) hängt direkt von der Dichte unter dem SET ab, enthält aber auch Anteile von Ladungsträgern, die sich nicht in der Graphen-Monolage sondern z.B. in Verunreinigungen über oder unter der Flocke befinden. Um diese störenden Komponenten zu beseitigen muss die gemessene Potentiallandschaft bei geringer Dichte von der bei hoher Dichte



**Abbildung 7.33:** Schwarze Kurve: Dieselbe laterale Variation des Dirac-Punktes wie bereits in Abbildung 7.32 gezeigt, ermittelt mit Hilfe der inversen Kompressibilität. Blaue Kurve: Lage des Dirac-Punktes, ermittelt durch die Messung des lokalen elektrostatischen Potentials bei geringer und hoher Dichte und anschließender Subtraktion.

<sup>1</sup> Bei der Messung wird der Strom durch den SET konstant und die Ladungsträgerdichte auf der Spitze minimal gehalten, die dafür notwendige Spannung  $V_{2D}$  (siehe Abbildung 10.1) spiegelt das elektrostatische Potential am Ort des SET's wider. Außerdem gleicht  $V_{2D}$  eventuelle Kontaktspannungen aus und stellt den Arbeitspunkt des SET's ein.

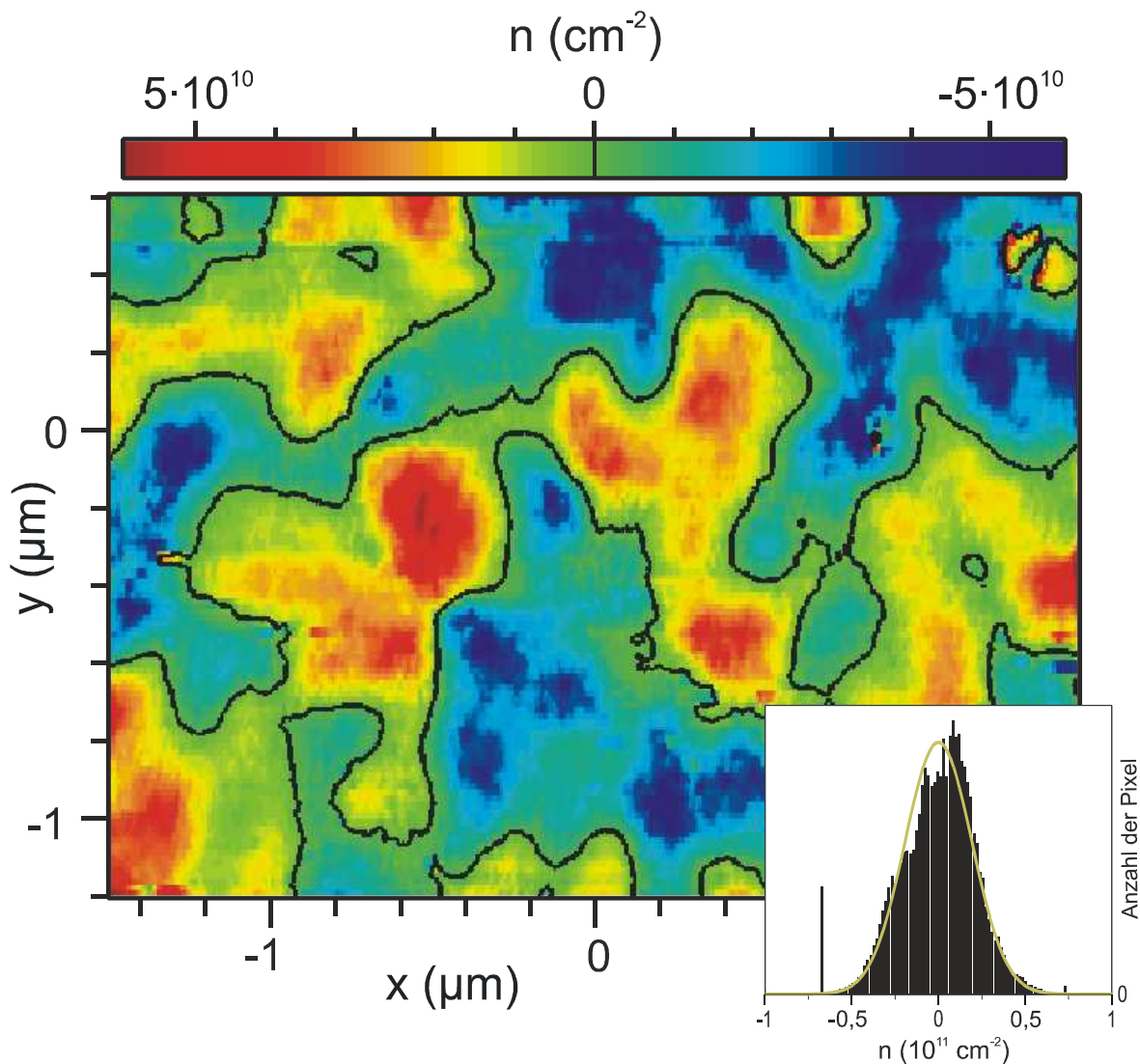
abgezogen werden, siehe Anhang 10.2. Dadurch fallen die Einflüsse von Ladungsträgeransammlungen sowohl über als auch unter der Graphen-Flocke aus dem Messsignal heraus und es spiegelt nur noch die Verteilung der Elektronen und Löcher in der Monolage bei geringer Dichte wider. Zur Überprüfung dieser Vorgehensweise haben wir aus den in Abbildung 7.32 gezeigte Messdaten die Ladungsträgerdichte im Graphen für  $U_{SG} = 0$  V ermittelt<sup>1</sup> und daraus auf die Lage des Dirac-Punktes zurückgerechnet. Abbildung 7.33 zeigt die laterale Variation des Dirac-Punktes ermittelt über die Messung des Potentials als blaue Kurve im Vergleich zur bereits in Abbildung 7.32 gezeigten Schwankung des Dirac-Punktes, wie sie aus der Messung der Kompressibilität folgt. Beide Kurven stimmen gut überein, der Einfluss geladener Verunreinigungen über und unter der Graphen-Flocke kann demnach aus den Messdaten befriedigend entfernt werden.

Die in Abbildung 7.33 eingezeichneten 150 nm stellen den kleinsten Bereich dar, auf dem eine Variation des Dirac-Punktes beobachtet wurde. Dies stimmt gut mit der erwarteten Ortsauflösung unseres Systems überein, da der SET ca. 100 nm groß ist und die Ortsauflösung durch den Arbeitsabstand von etwa 50 nm weiter verringert wird. Die hier gemessene Schwankung ist demnach über eine Fläche von ca. 150 nm Durchmesser gemittelt, die eigentliche Variation der Lage des Dirac-Punktes sollte also auf noch kleinerer Längenskala und mit größerer Amplitude auftreten, mehr dazu siehe weiter unten.

Dieselbe Vorgehensweise wurde auch benutzt, um die laterale Variation des Oberflächenpotentials am Dirac-Punkt der Graphen-Monolage auszumessen. Es wurde also die Gate-Spannung  $U_{Dirac}$  angelegt, bei der der 2-Punkt-Widerstand der Probe maximal wird (die normale Definition des durchschnittlichen Dirac-Punktes), das Oberflächenpotential für diese Gate-Spannung und zwei weitere, hohe Dichten gemessen und mittels Subtraktion das eigentliche Potential bei  $U_{Dirac}$  für jeden Messpunkt ermittelt (siehe Anhang 10.2). Das Ergebnis, umgerechnet in variierende Ladungsträgerdichte, zeigt Abbildung 7.34: Für ein  $1,8 \mu\text{m} \times 3,0 \mu\text{m}$  großes Teil der Monolage ist in Farbcodierung die Ladungsträgerdichte für  $U_{SG} = U_{Dirac}$  dargestellt, blaue Bereiche entsprechen einem Loch-, rote einem Elektronenüberschuss. Die schwarze Linie betont Gebiete mit verschwindender Dichte.

Wie man erkennen kann, ist die Variation der Ladungsträgerdichte bei nominell erreichtem Dirac-Punkt erheblich, es bilden sich elektronen- und lochreiche Bereiche. Anders ausgedrückt wird der Dirac-Punkt nicht überall in der

<sup>1</sup> zum genauen Vorgehen dabei siehe Anhang 10.2



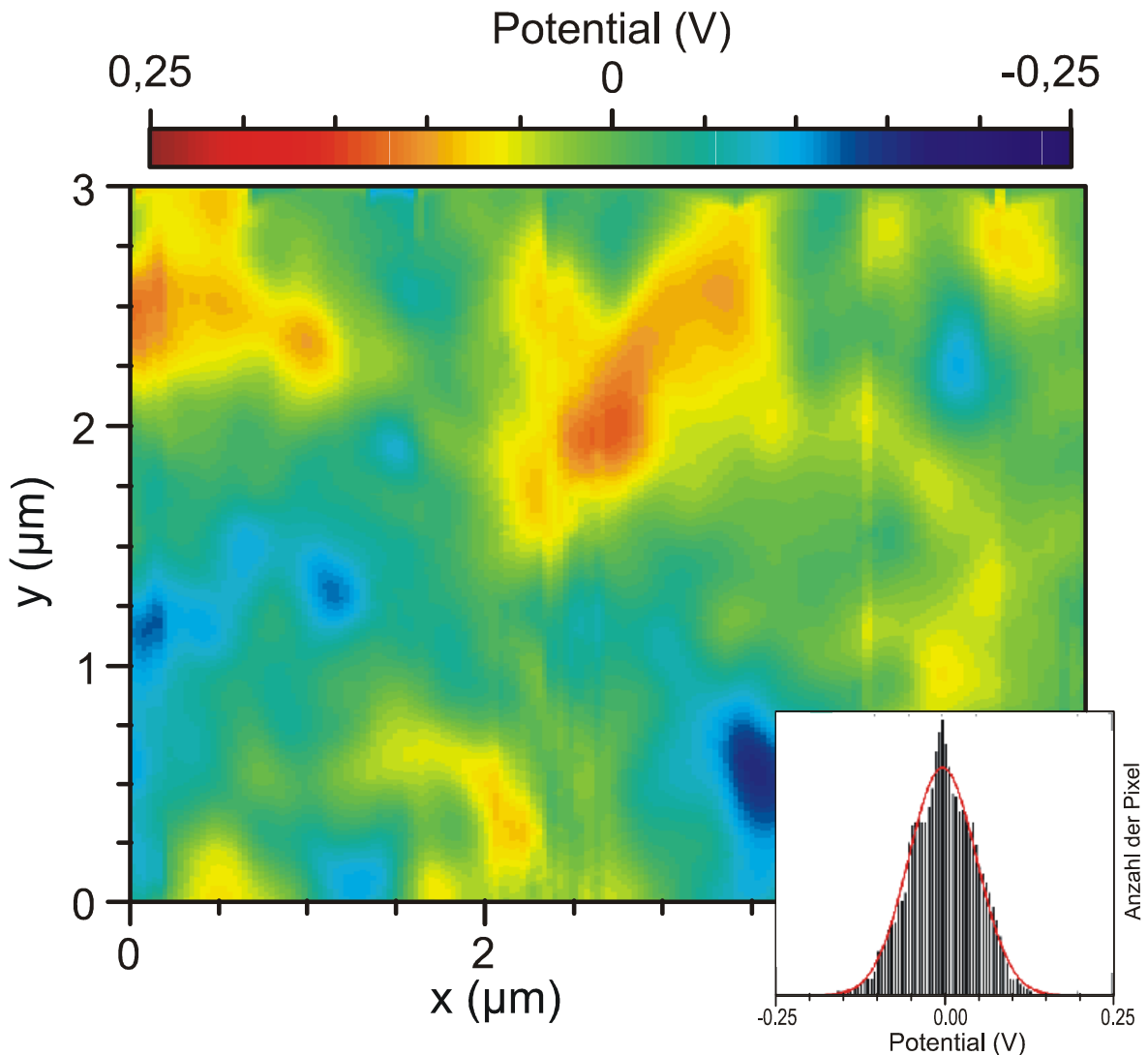
**Abbildung 7.34:** Laterale Variation der Ladungsträgerdichte (ermittelt aus der Messung des Oberflächenpotentials) in der Graphen-Flocke am Dirac-Punkt, also bei der Gate-Spannung, bei der die 2-Punkt-Leitfähigkeit der Probe minimal wird. Blaue Gebiete bedeuten Loch-, rote Elektronenüberschuss, Schwarz markiert verschwindende Dichte.

Inset: Dichteverteilung, also Anzahl der Pixel eines Dichtebereichs über der Ladungsträgerdichte (der Wert bei  $-0,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ist ein Messartefakt).

Probe bei derselben Gate-Spannung erreicht: Während manche Gebiete noch einen deutlichen Elektronenüberschuss aufweisen haben andere bereits zur Lochleitung gewechselt. Dies bestätigt das in [Ch07, Hw07] vorhergesagte Bild der Elektronen- und Lochansammlungen für kleine Ladungsträgerdichten. Trägt man die Anzahl der Pixel eines Dichtebereichs über der Dichte auf (siehe

Inset von Abbildung 7.34), so erkennt man eine nahezu gaußförmige Verteilung. Fittet man diese an so kann aus der Standardabweichung eine mittlere Dichteveriation von  $\pm 1,95 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  abgeleitet werden.

Diese Fluktuationen könnten theoretisch durch im  $\text{SiO}_2$  getrappte Ladungsträger verursacht werden. Daher haben wir auch die Variation des Oberflächenpotentials des unbedeckten Substrats in der Nähe der Monolage vermessen, siehe Abbildung 7.35. Die Schwankungen des Potentials folgen genähert



**Abbildung 7.35:** Laterale Variation des Oberflächenpotentials über dem unbedeckten Substrat in der Nähe der Graphen-Monolage ohne Gate-Spannung. Da keine Kompressibilität ermittelt werden konnte wurde nicht auf Ladungsträgerdichte umgerechnet. Der Abstand des SETs zur Oberfläche betrug 150 nm. Inset: Potentialverteilung.



einer Gauß-Verteilung (siehe Inset) mit einer Varianz von 50 mV, was einer mittleren Variation der Ladung im SET von  $0,5 e$  entspricht. Um auf die dadurch in der Graphen-Monolage verursachte Veränderung der Ladungsträgerdichte zurückzurechnen, muss die effektive Fläche abgeschätzt werden, über die der SET integriert. Deshalb haben wir diese Messung bei unterschiedlichen SET-Höhen und damit unterschiedlichen Integrationsflächen durchgeführt, die Ergebnisse stimmten zufrieden stellend überein: Höchstens eine Variation von  $2 \cdot 10^9$  Elektronen bzw. Löchern pro  $\text{cm}^2$  in der Monolage kann durch die im  $\text{SiO}_2$  getrapten Ladungen verursacht werden.

Damit wird klar, dass die beobachtete Variation von  $1,95 \cdot 10^{10}$  Elektronen bzw. Löchern je  $\text{cm}^2$  in der Graphen-Monolage nur zu einem geringen Teil durch Ladungen im  $\text{SiO}_2$  verursacht werden kann. Der weitaus größere Anteil dieser Dichteschwankung muss daher von zusätzlichen Effekten herrühren. Es ist z.B. bekannt, dass Graphen-Flocken Unebenheiten im Substrat folgen, und bei der Probenpräparation kann es dazu kommen, dass Reste der verwendeten Photolacke auf der Monolage zurückbleiben<sup>1</sup> [Is07]. Sowohl eine chemische Dotierung durch Lackreste als auch durch das Substrat verursachte, strukturelle Störungen können für die beobachteten Dichteveränderungen verantwortlich sein. Auch eine Dotierung durch Umgebungsgase (siehe Kapitel 6.3.1) auf oder unter der Monolage muss nicht zwingend gleichmäßig geschehen und kann zu variierenden Elektronen- und Lochdichten beitragen. Und schließlich zeigen STM-Messungen an Graphen-Schichten auf SiC [Ru07], dass Defekte in der Monolage eine wichtige Quelle für die beobachtete Unordnung sein könnten. Die genaue Quelle der Dichteveränderung können wir mit der hier präsentierten Messmethode nicht ermitteln, die für unsere Art der Probenpräparation typischerweise auftretenden Dichteschwankungen können jedoch genau untersucht werden.

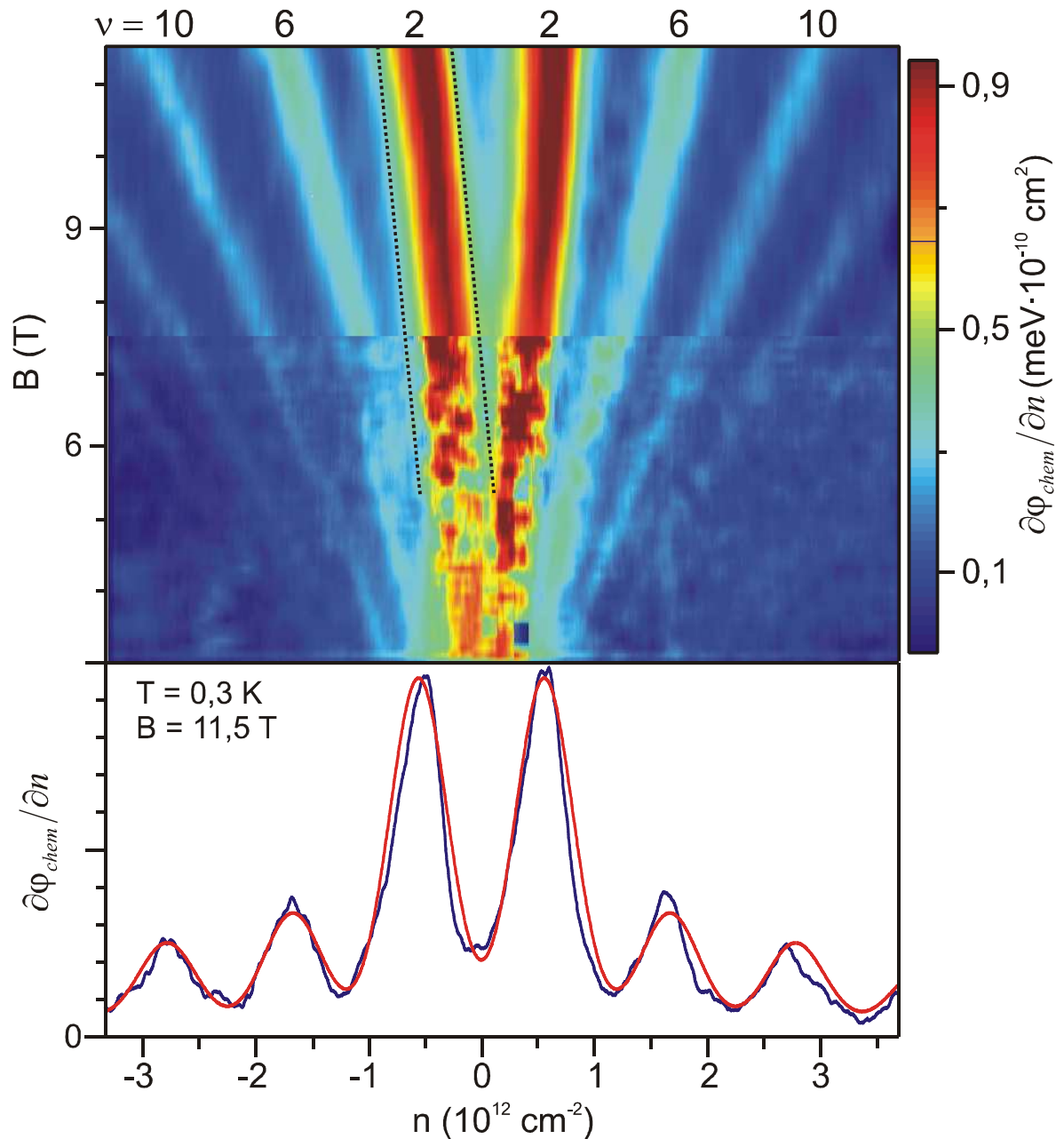
Die in den obigen Abbildungen gezeigten Messungen mit einem SET fanden alle ohne Magnetfeld statt. Den Effekt der Variation des  $B$ -Felds und der Ladungsträgerdichte auf die inverse Kompressibilität an einem festen Punkt über der Graphen-Monolage zeigt Abbildung 7.36. Bei Magnetfeldern bei denen die Fermi-Energie unter dem SET in eine Lücke zwischen den Landau-Niveaus fällt, also bei den Füllfaktoren 2, 6, 10, ..., wird die Kompressibilität klein (und damit  $1/\kappa$  groß), bei anwachsendem  $B$ -Feld oder variierender Dichte

---

<sup>1</sup> Es wurden natürlich alle praktikablen Schritte unternommen solche Lackreste zu vermeiden, eine geringe Konzentration dieser Art der Verunreinigung kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.



schwankt die Zustandsdichte bei  $E_F$  und damit die inverse Kompressibilität genau wie beim QHE.



**Abbildung 7.36:** Oben: Inverse Kompressibilität bei variierender Gate-Spannung (bzw. Ladungsträgerdichte  $n$ ) und Magnetfeld an einem festen Punkt über der Graphen-Monolage.

Unten: Ein einzelner Dichte-Scan bei +11,5 T (blaue Kurve) und (in rot) ein Fit an die Messdaten mittels Gaußkurven identischer Varianz, Einzelheiten siehe Text.

Von analogen Messungen an GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen ist bekannt, dass die Breite in der Dichte der in Abbildung 7.36 sichtbaren inkompressiblen Streifen (also der Bereiche hoher inverser Kompressibilität) für ausreichend hohe  $B$ -Felder nicht mehr vom Füllfaktor oder vom Magnetfeld abhängt. Stattdessen wird diese Breite von den Dichtefluktuationen unter dem SET beeinflusst [II04]. In der Tat ist auch in Graphen, wie in Abbildung 7.36 sichtbar, die Breite der inkompressiblen Streifen ab ca. 5 T konstant. Einzelne Linien-Scans können durch Gaußkurven mit identischer Varianz gut angefitet werden (siehe die rote Kurve in Abbildung 7.36 unten), was für die Übertragbarkeit der für konventionelle 2DEGs verwendeten Formeln auf Graphen spricht. Diese Varianz ist ein Maß für die Amplitude der Dichteschwankungen, ein bester Fit an die Messdaten bei 11 T führt zu einer Variation der Ladungsträgerdichte in der Graphen-Monolage von  $\pm 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Bei kleineren Magnetfeldern nimmt die Varianz geringfügig ab, die  $\pm 2,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  stellen daher nur die untere Grenze für die tatsächlich vorhandenen Dichteschwankungen dar.

Die für endliche  $B$ -Felder ermittelte Dichtevariation ist demnach etwa um den Faktor 12 größer als der Wert, der aus Messungen bei  $B = 0$  folgt, siehe Abbildung 7.34. Bei den Messungen ohne Magnetfeld wird jedoch stets über die Fläche unter dem SET gemittelt, während der Fit an die Daten bei angelegtem  $B$  die intrinsischen Schwankungen in der Elektronendichte wiedergibt. Daher kann aus der Abweichung der beiden Werte die intrinsische Längenskala der Unordnung ermittelt werden, also die Längenskala, auf der die Ladungsträgerdichte im Mittel schwankt. Das Verhältnis der gemessenen Variationen entspricht dabei der Wurzel aus dem Verhältnis der mit dem SET gemittelten Fläche zur Fläche der intrinsischen Schwankungen. Aus dem Durchmesser der mit dem SET gemittelten Fläche von ca. 150 nm ergibt sich somit eine obere Grenze für die intrinsische Längenskala der Unordnung in der untersuchten Graphen-Monolage von ca. 15 nm.

Die hier präsentierten Untersuchungen der Potentiallandschaft über einer Graphen-Monolage zeigen, dass die Ladungsträgerdichte in der Graphen-Flocke nicht überall gleich ist. Stattdessen schwankt sie um ca.  $2,3 \cdot 10^{11}$  Elektronen bzw. Löcher je  $\text{cm}^2$  mit einer charakteristischen Längenskala von etwa 15 nm. Nur ein kleiner Teil dieser Variation wird durch eventuell vorhandene, getrappte Ladungen im  $\text{SiO}_2$  hervorgerufen, der Großteil muss andere Ursachen haben, s.o.. Diese variierende Ladungsträgerdichte führt dazu, dass der Dirac-Punkt nicht überall in der Flocke bei der gleichen Gate-Spannung erreicht wird. Stattdessen bilden sich bei einem Gate-Sweep für kleine Dichten elek-

tronen- und lochreiche Bereiche in der Monolage heraus, die Probe zerfällt also in viele kleine, unregelmäßig geformte Flächen die abwechselnd loch- und elektronenleitend sind (und ihre Form und Größe ändern wenn  $U_{SG}$  variiert wird). Verschwindende Ladungsträgerdichten können daher höchstens lokal erreicht werden. Da in Graphen auf Grund der fehlenden Bandlücke p-n-Übergänge nicht sperren können behindern diese Elektronen- und Loch-Seen den Ladungstransport nicht und sind für die auch am Dirac-Punkt endliche Leitfähigkeit verantwortlich. Auch die „falsche“ Steigung einer Hall-Messung im Gate-Sweep in Graphen rund um den Dirac-Punkt (siehe Abbildung 7.3) kann damit erklärt werden: Sobald es zur Ausbildung der elektronen- bzw. lochleitenden Bereiche kommt nimmt der Betrag der Hall-Spannung trotz abnehmender gemittelter Ladungsträgerdichte ab, da sich die Hallspannungen der (trotz fehlendem Bandüberlapp) gleichzeitig auftretenden Elektronen- und Lochleitung gegenseitig aufheben. Je geringer die Unordnung in der Graphen-Flocke ist umso steiler wird dabei der Übergang von reiner Elektronen- zu reiner Lochleitung im Hall-Effekt.

### 7.3.7 Einflüsse des Randes

Der Rand eines 2DEGs spielt beim QHE eine wichtige Rolle. Die Landau-Niveaus verbiegen sich nämlich am Probenrand im Energiediagramm nach oben (für Elektronenleitung) um den Einschluss der Ladungsträger in der Probe zu gewährleisten. Dadurch kann (je nach eingestellter Dichte) während einer QHE-Messung die Fermi-Energie am Probenrand die Landau-Niveaus schneiden, was zur Ausbildung von sog. Randkanälen führt die den Großteil des Stroms tragen<sup>1</sup>. Deshalb können besonders Störungen am Rand des 2DEGs deutliche Einflüsse auf die Messsignale des QHE's haben.

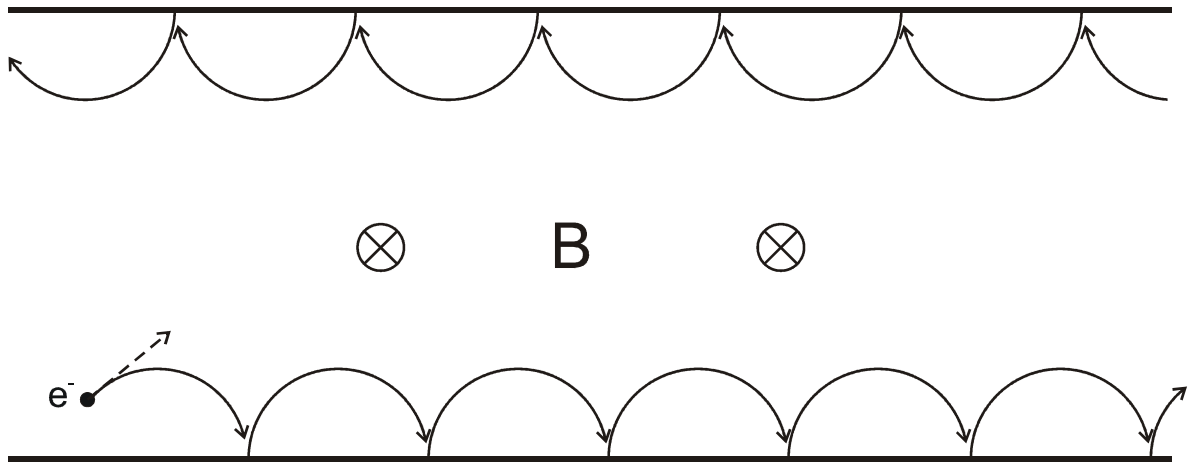
Auch in Graphen-Monolagen verbiegen sich die Landau-Niveaus am Flockenrand. Genauer gesagt biegen sich die Landau-Niveaus des Leitungsbands, also die elektronenleitenden nach oben, während die lochleitenden Niveaus sich nach unten verbiegen und so die Löcher in der Probe halten. Die  $E = 0$ -Niveaus verhalten sich dabei besonders, da sie ja entartete Zustände beider Bänder beinhalten, daher müssen sich am Probenrand zwei dieser Zustände nach oben und zwei nach unten verbiegen.

<sup>1</sup> Die genaue Entstehung der Randkanäle, ihre Einteilung in kompressible und inkompressible Streifen, die Frage wo genau der eigentliche Stromfluss stattfindet und welchen Effekt dies auf den QHE hat sind noch immer Gegenstand aktueller Forschung und können u.a. in [Ch92, Da95, Ja94, Si04] gefunden werden.

Die meisten der weiter oben gezeigten Messungen an Graphen-Monolagen stammen natürlich von den besten uns zur Verfügung stehenden Proben. Andere Monolagen haben zwar ebenfalls den QHE und klare SdH-Oszillationen gezeigt, aber teilweise weniger deutlich und oft genau so gut ausgeprägt aber durch zusätzliche Effekte gestört. So kann es in Graphen-Monolagen u. a. des Öfteren zu starken Überschwingern in  $R_{xy}$  kommen, noch deutlicher als sie z.B. in Abbildung 7.16 sichtbar sind. Erfahrungen in GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen deuten darauf hin, dass diese Überschwinger durch Inhomogenitäten in der Probe hervorgerufen werden. Außerdem gibt es in Graphen noch einen weiteren Effekt der zu solchen Überschwingern führen kann: Laut den Simulationen in [Zh02] bewirkt auch eine gleichmäßige Verteilung von Streuzentren Überschwinger in der Hallspannung von Monolagen. Und zwar sind diese umso deutlicher je höher die Konzentration und je kürzer die Streureichweite der Störstellen ist. Diese Überschwinger treten vor allem für hohe Füllfaktoren auf, da dort die Landau-Niveaus energetisch dichter zusammen liegen und so die Streuung stärker dominieren kann. Dadurch sind die beobachteten Überschwinger zwar in einzelnen Proben sehr gut reproduzierbar, aber in anderen Proben entweder gar nicht vorhanden oder sehen vollständig anders aus.

Außerdem hat vor allem der Rand der Graphen-Flocken einen deutlichen Einfluss auf die Messdaten, auf den hier aber nur kurz eingegangen werden soll. Wie gesagt spielt sich der Ladungsträgertransport beim QHE primär am Probenrand ab. Aber auch schon vor Erreichen des QHE-Regimes konzentriert sich der Elektronen- oder Lochtransport im Magnetfeld auf die Probenränder. Denn durch das Vorhandensein des Magnetfelds können sich die Ladungsträger eigentlich nur auf Kreisbahnen bewegen, siehe Abbildung 7.37. Erst durch Streuungen an Störstellen werden diese Kreisbahnen unterbrochen und gerichteter Ladungstransport ist möglich. Der Probenrand stellt dabei die größte Störung dar: Trifft z.B. ein Elektron auf den Probenrand, so wird es zurückgestreut. Verdeutlicht wird dies in Abbildung 7.37: Ein Elektron mit beliebiger Bewegungsrichtung (angedeutet durch den gestrichelten Pfeil) wird durch das in die Zeichenebene hinein angelegte  $B$ -Feld auf eine Kreisbahn gezwungen. In einem theoretischen Leiter ohne jede Störstelle werden die Kreisbahnen nur durch Streuung am Rand unterbrochen, wo das Elektron zurückreflektiert wird und eine neue Kreisbahn beginnt. Das Elektron bewegt sich demnach in diesem stark vereinfachten Teilchenbild in Form ständig unterbrochener Kreise, den sog. „skipping orbits“ am unteren Probenrand entlang nach rechts und am oberen nach links. Die Umlaufrichtung wird durch die Lorentzkraft definiert,

sie hängt also nur vom Vorzeichen des Ladungsträgers und der  $B$ -Polung, und nicht von der angelegten Längsspannung ab. Ladungstransport durch die Probe entsteht nur indem der obere (bzw. untere) Kanal mehr Ladungen transportiert als der jeweils andere.

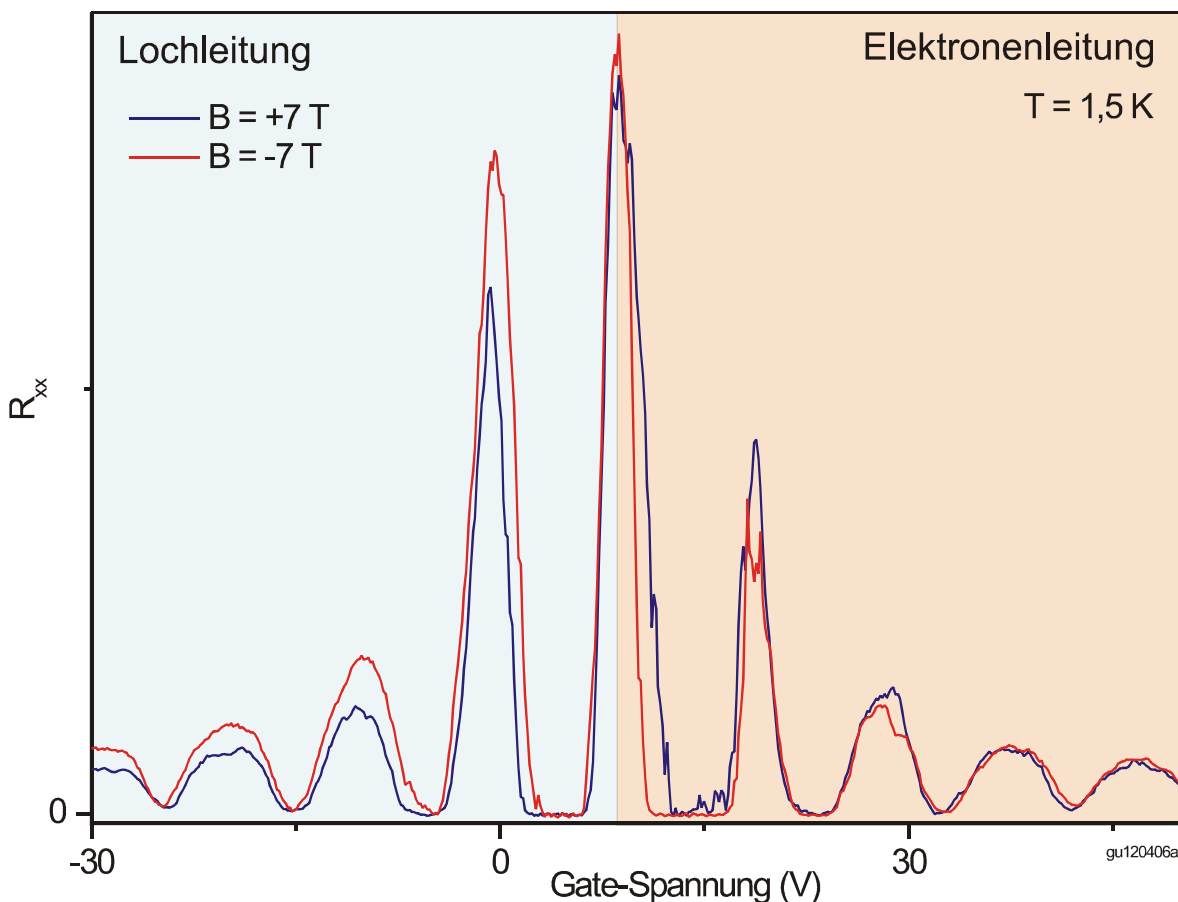


**Abbildung 7.37:** Bahn eines Elektrons in einem theoretischen Leiter ohne Störstellen bei angelegtem Magnetfeld  $B$  in die Zeichenebene hinein. Das Elektron kann sich selbst bei angelegter Spannung nur auf Kreisbahnen bewegen, erst am Probenrand tritt Reflexion auf und die Kreisbahnen (sog. „skipping orbits“) beginnen erneut.

Die Graphen-Flocken, auf denen wir unsere Messungen durchgeführt haben, wurden immer genau so benutzt wie sie bei der Probenpräparation auf dem Substrat abgeschieden wurden (siehe Kapitel 6.2). D.h. die Ränder aller unserer Proben waren zufällig geformt, es wurden keine Schritte unternommen diese zu glätten oder anderweitig zu manipulieren. Deshalb muss davon ausgegangen werden, dass die Probenränder deutlich inhomogen sein können. AFM-Bilder wie z.B. Abbildung 6.18 zeigen zwar gerade Ränder ohne große Rauigkeit, auf kleinerer Skala kann jedoch nicht mehr von einem glatten Rand ausgegangen werden und selbst in diesen AFM-Bildern ist z.B. zu sehen, dass die Ränder oft Knicke und Stufen aufweisen.

Ein Hinweis auf den Einfluss dieser Ränder ist in Abbildung 7.38 dargestellt. Häufig kann in den SdH-Oszillationen von Graphen eine Asymmetrie zwischen Elektronen und Löchern beobachtet werden. So ist z.B. in der roten Kurve von Abbildung 7.38 die erste Nullstelle für Lochleitung deutlich schmaler als für Elektronen, und auch der erste SdH-Peak ist klar höher. Dass diese

Effekte zumindest nicht vorwiegend durch einen intrinsischen Unterschied zwischen Elektronen- und Lochleitung hervorgerufen werden zeigt die Messung bei umgepoltem  $B$ -Feld (die blaue Kurve). Denn jetzt liegt die breitere Nullstelle für Lochleitung vor, und der Höhenunterschied in den SdH-Peaks hat sich zwar nicht umgedreht aber immerhin deutlich verringert. Vergleicht man die beiden Messkurven direkt so fällt auf, dass sich die Asymmetrie bei einer Magnetfeldumpolung beinahe vollständig umkehrt: Was man bei Lochleitung und negativem  $B$  findet (z.B. den höheren 1. SdH-Peak), findet man (fast) genauso bei Elektronenleitung und positivem  $B$ .



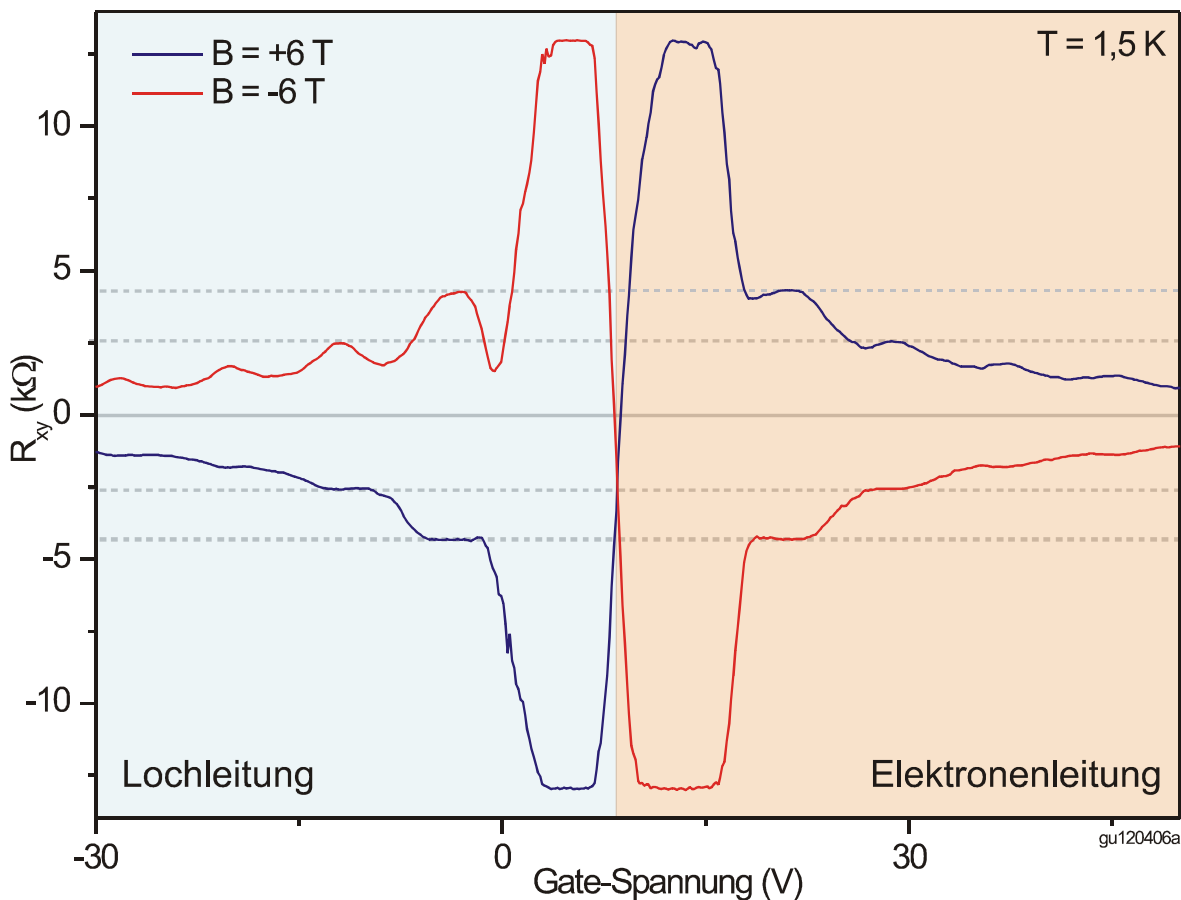
**Abbildung 7.38:** SdH-Oszillationen einer Graphen-Monolage, gemessen bei  $\pm 7$  T. Für Elektronenleitung ( $U_{SG} > + 8$  V, rote Fläche) sind die Nullstellen bei negativem  $B$ -Feld breiter und die SdH-Peaks kleiner. Für Lochleitung ( $U_{SG} < + 8$  V, blaue Fläche) ist es genau umgekehrt: Die SdH-Peaks sind für positives  $B$  deutlich kleiner und die Nullstellen breiter.

Dies deutet darauf hin, dass die Asymmetrie durch Streuung am Rand verursacht wird. Denn die in Abbildung 7.37 gezeigten skipping orbits wechseln

ihren Umlaufsinn bei Magnetfeldumpolung und beim Wechsel des Ladungsträgervorzeichens, wechselt beides bleibt der Umlaufsinn demnach derselbe. In einem mikroskopischen Modell würde dies also bedeuten, dass z.B. Elektronen am oberen Probenrand unterschiedlich gestreut werden, je nachdem ob sie nach rechts oder nach links laufen. Und diese unterschiedliche Streuung bewirkt z.B. ob die erste Nullstelle in  $R_{xx}$  etwas breiter oder etwas schmaler wird, je nach  $B$ -Polung. Löcher hingegen laufen den Elektronen immer entgegengesetzt, für Löcher muss demnach die breitere Nullstelle in diesem Beispiel für die entgegengesetzte Magnetfeldpolung auftreten. Die Ursache für diese von der Umlaufrichtung abhängige Randstreuung könnte z.B. ein Rand sein, der eine primäre Kristallrichtung unter einem flachen Winkel schneidet. Außerdem wechselt der „hot spot“, also der Punkt des Source- bzw. Drain-Kontakts an dem die Randkanäle den Kontakt verlassen seine Position wenn die Polung der Ladungsträger oder des Magnetfelds getauscht wird. Dadurch ändert sich der Abstand der Messkontakte zu diesem Strominjektionspunkt, und somit die effektive Länge des Randes an dem Streuung stattfinden kann [Ha93].

Ähnliche Asymmetrien wie in  $R_{xx}$  zeigen sich häufiger auch in  $R_{xy}$ , wie in Abbildung 7.39 gezeigt. In  $R_{xy}$  äußern sie sich meist in Form der oben erläuterten Überschwinger, denn auch diese treten oft nur für eine Seite des Gate-Sweeps auf (bzw. für eine Magnetfeldpolung beim  $B$ -Sweep), die bei Umpolung des  $B$ -Felds wechselt. D.h. man beobachtet auch hier, dass wie in Abbildung 7.39 Überschwinger z.B. nur bei „Elektronenleitung und positivem  $B$ “ oder „Lochleitung und negativem  $B$ “ auftreten. Dies kann so interpretiert werden, dass die Streuung, die für die Überschwinger verantwortlich ist, zumindest zu einem Teil aus richtungsabhängiger Streuung der Ladungsträger am Probenrand besteht.

Im in Abbildung 7.39 gezeigten Fall sind dennoch generell die Überschwinger für Lochleitung deutlicher als für Elektronenleitung. Zusätzlich zur Umlaufrichtung scheint also auch die Ladung die Randstreuung etwas zu beeinflussen, eventuell verursacht durch eine geladene Absättigung des Randes mit z.B. Sauerstoff. Denn dadurch würden die Löcher dem (durch den Sauerstoff negativ polarisierten) Rand etwas näher kommen als die Elektronen.



**Abbildung 7.39:** QHE in einer Graphen-Monolage, gemessen bei  $\pm 6$  T. Für negatives  $B$  sind die Plateaus bei Elektronenleitung deutlich ausgeprägt, aber für Lochleitung durch starke Überschwinger gestört. Für positives  $B$  ist es umgekehrt: klare Plateaus bei Loch- und Plateaus mit Überschwingern bei Elektronenleitung.

Die Überschwinger in  $R_{xy}$  treten in vielen Proben mit variierender Ausprägung auf. Des Öfteren kann dies dazu führen, dass ein Plateau zwar noch als solches erkannt werden kann, aber seinen eigentlichen Wert nicht erreicht. In Abbildung 7.39 kann dies z.B. beim  $\nu = 10$ -Plateau für Lochleitung und negativem  $B$  gesehen werden: Die Messkurve bildet zwar noch ein abgeflachtes lokales Maximum aus, erreicht den quantisierten Wert (die gestrichelte, graue Linie) jedoch nicht mehr. Bei noch deutlicheren Überschwingern sind diese manchmal nur noch schwer als solche zu erkennen (weil  $R_{xy}$  nach dem Überschwinger nur noch wenig ansteigt), wodurch man sie leicht mit QHE-Plateaus verwechseln kann. Das ist der Grund weshalb z.B. die in Abbildung 7.26



gezeigte Probe für Lochleitung scheinbar nicht die korrekt quantisierten Plateau-Werte<sup>1</sup> zeigt.

## 7.4 Zyklotron-Resonanz

Die Besonderheit einer Graphen-Monolage im Vergleich zu den meisten anderen Halbleitern liegt in der linearen Dispersion der Elektronen und Löcher für kleine Energien. Und der wohl ungewöhnlichste Effekt dieser linearen Dispersion ist die nicht konstante effektive Masse der Ladungsträger, die sich äquivalent zu Photonen proportional zur Energie verhält. Daher haben wir versucht, diese ungewöhnliche Ladungsträgermasse in Graphen-Monolagen experimentell mit Hilfe der sog. Zyklotron-Resonanz-Messung zu untersuchen.

In einem konventionellen 2-dimensionalen Elektronengas wie einer GaAs / AlGaAs-Heterostruktur entstehen bei angelegtem senkrechtem Magnetfeld äquidistante Landau-Niveaus gemäß Gleichung (7.9):

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \hbar \frac{eB}{m_{\text{eff}}} = \hbar \omega_c \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (7.29)$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m_{\text{eff}}} \quad (7.30)$$

Der Abstand der Landau-Niveaus ist dabei proportional zu  $\omega_c$ , der sog. Zyklotronfrequenz [Ib02]. Im klassischen Teilchenbild entspricht  $\omega_c$  der Frequenz, mit der das Elektron im Magnetfeld bedingt durch die Lorentzkraft seine Kreisbahn beschreibt.

Bei einer Zyklotron-Resonanz-Messung strahlt man nun Licht mit variierender Frequenz auf eine Probe. Dieses Licht kann genau dann besonders gut absorbiert werden, wenn es ein Elektron von einem Landau-Niveau in das nächste anregt. Man wird also bevorzugte Lichtabsorption bei der Zyklotronfrequenz finden, während bei anderen Frequenzen nur nicht-resonante Absorption stattfindet. Die Zyklotronfrequenz lässt sich daher als deutliches Absorptionsmaximum 2-dimensionaler Systeme im Frequenzraum ermitteln, die effektive Masse kann dann aus  $\omega_c$  gemäß (7.30) berechnet werden. 2DEGs aus Si haben z.B. zwei Valenzbänder mit unterschiedlicher Krümmung. Dadurch treten leichte und schwere Löcher und somit natürlich auch zwei unterschiedliche

<sup>1</sup> Ein rauer Rand kann theoretisch aber auch ohne die Ausbildung von Überschwingern zu geringfügig verschobenen QHE-Plateaus führen [Cn06].

Zyklotronfrequenzen für Löcher in Si auf. Graphen-Doppellagen haben zwar (siehe Abbildung 6.5) ebenfalls je zwei Bänder für Elektronen und Löcher, ihre Krümmung ist jedoch identisch, so dass für Elektronen und Löcher nur eine, identische Masse zu erwarten ist.

Messtechnisch kann entweder richtige Absorption, also die Intensität des die Probe durchdringenden Lichts gemessen werden. Oder aber man führt eine Transportmessung an der Probe durch und macht sich die Tatsache zu Nutze, dass der Transport durch 2-dimensionale Systeme bei tiefen Temperaturen oft stark temperaturabhängig ist. Hat dann die eingestrahlte Frequenz  $\omega_c$  erreicht, so wird mehr Energie in der Probe deponiert, sie erwärmt sich mehr als bei den anderen Frequenzen, und dieser Temperaturanstieg ist in den Transportdaten sichtbar. Dabei ist es meist einfacher über eine Variation des Magnetfelds  $\omega_c$  zu ändern und die eingestrahlte Frequenz beizubehalten.

In Graphen-Monolagen verhält sich die Zyklotronresonanz jedoch etwas anders. In Graphen sind die Landau-Niveaus nicht äquidistant (siehe Abbildung 7.14), sondern es gilt Gleichung (7.24):

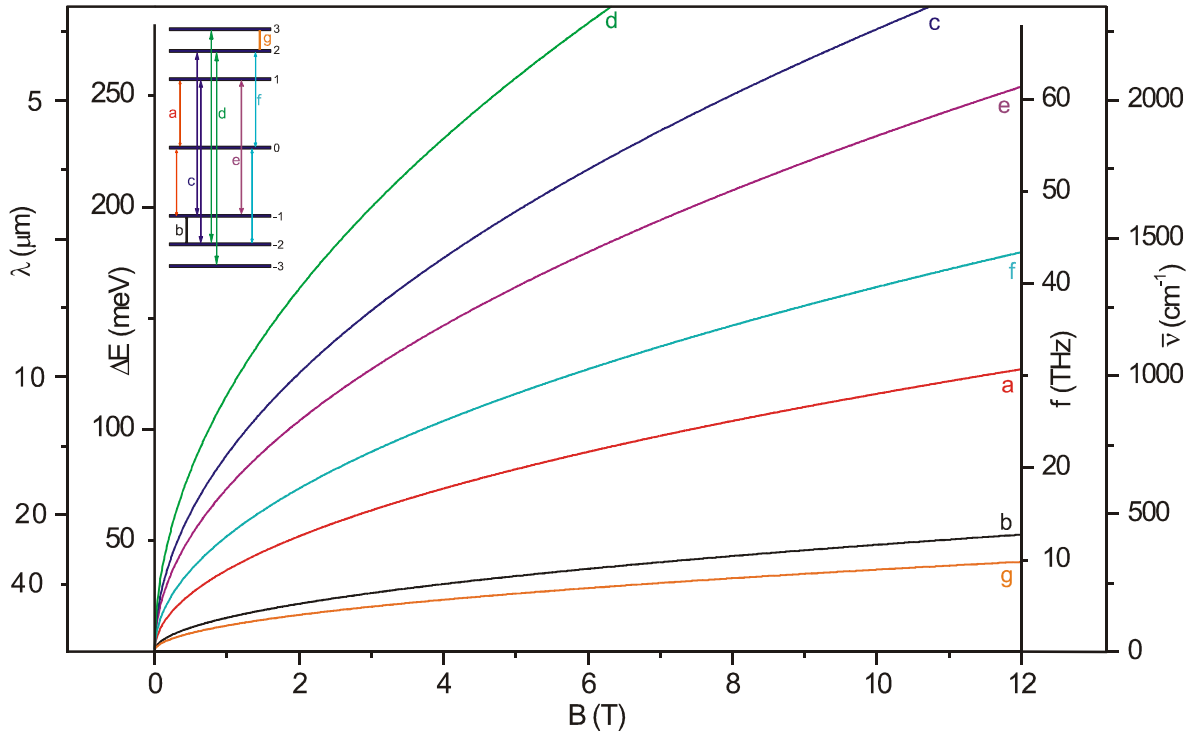
$$E_n = \pm \tilde{c} \cdot \sqrt{2eB\hbar \cdot |n|}$$

Eingestrahltes Licht kann demnach nicht nur bei einer Energie absorbiert werden, sondern es stehen im Prinzip viele mögliche Frequenzen zur resonanten Absorption zur Verfügung. Soll ein Übergang vom Landau-Niveau-Index  $n_1$  in einen Zustand des Index  $n_2$  angeregt werden, so ist eine Energie  $\Delta E$  nötig von:

$$\begin{aligned} \Delta E = \hbar\omega_c &= |E_2 \pm E_1| = \tilde{c} \sqrt{2eB\hbar} \cdot (\sqrt{n_2} \pm \sqrt{n_1}) \\ \omega_c &= \tilde{c} \sqrt{\frac{2eB}{\hbar}} \cdot (\sqrt{n_2} \pm \sqrt{n_1}) \end{aligned} \quad (7.31)$$

Natürlich können Elektronen nur von besetzten Zuständen in unbesetzte angeregt werden (jeweils in Valenz- und Leitungsband), und Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband sind durch das Fehlen der Bandlücke möglich. Damit kann in Graphen-Monolagen die effektive Ladungsträgermasse zwar aus  $\omega_c$  nicht direkt bestimmt werden, aber man erhält die Fermi-Geschwindigkeit  $\tilde{c}$

und damit über (6.3) das von der Energie abhängige  $m_{eff}$ . Einige Übergänge<sup>1</sup>, ausgehend von den Niveaus in der Nähe des Dirac-Punktes, sind in Abbildung 7.40 über  $B$  aufgetragen, aber selbstverständlich sind bei Verwendung höherer Landau-Niveau-Indizes in (7.31) theoretisch noch viele weitere Übergänge möglich.



**Abbildung 7.40:** Einige mögliche Zyklotron-Resonanz-Frequenzen einer Graphen-Monolage, aufgetragen über  $B$ .  $\Delta E$  steht für die Energiedifferenz zwischen den Landau-Niveaus,  $\lambda$  und  $f$  für Wellenlänge und Frequenz des Anregungslichts und  $\bar{\nu}$  für die Wellenzahl. Im Energieschema links oben sind die Landau-Niveaus, deren Indizes und die jeweiligen Übergänge gezeigt. Auswahlregeln wurden hierbei nicht berücksichtigt.

Da bei Zyklotronresonanz-Messungen das eingestrahelte Licht neben den direkten Übergängen zwischen den Landau-Niveaus auch kollektive Schwingungen des Elektronensystems der Probe anregen kann, entspricht die gemessene Resonanzfrequenz nicht exakt  $\omega_c$  sondern enthält auch Anteile dieser sog. Plasmonfrequenz  $\omega_p$ . Die Plasmonfrequenz, deren Betrag u.a. von der Proben-

<sup>1</sup> In Graphen-Monolagen ergibt sich bei Zyklotron-Resonanz  $\Delta n = |n_2| - |n_1| = \pm 1$  als Auswahlregel, wodurch in Abbildung 7.40 die Übergänge a, b, c, d und g erlaubt, aber e und f verboten sind [Ji07].

geometrie und der Ladungsträgerdichte abhängt [Va93] variiert nicht mit  $B$  und stellt somit eine Art Sockelbetrag für die gemessene Resonanz dar. Daher sättigen die Resonanzfrequenzen in Abbildung 7.40 für kleine Magnetfelder bei endlichen Werten, statt wie von (7.31) suggeriert durch Null zu gehen. Die Plasmonfrequenz  $\omega_p$  muss im senkrechten  $B$ -Feld zur Zyklotronresonanzfrequenz gemäß (7.32) addiert werden [Va93]:

$$\omega_{\text{Resonanz}}^2 = \omega_c^2 + \omega_p^2 \quad (7.32)$$

$\omega_p$  in einer 2-dimensionalen Probe beträgt:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{2\epsilon_{\text{eff}}\epsilon_0 m_{\text{eff}}} k \quad (7.33)$$

mit  $k$ : Betrag des Wellenvektors des Plasmons,  $n$ : 2-dimensionale Elektronendichte,  $\epsilon_{\text{eff}}$ : effektive Dielektrizitätskonstante.

Um  $\omega_p$  in einer Graphen-Monolage abschätzen zu können müssen einige Annahmen gemacht werden. Da eine Graphen-Monolage sehr dünn ist, ist  $\epsilon_{\text{eff}} = 1/2(\epsilon_{r,\text{SiO}_2} + \epsilon_{r,\text{Vakuum}})$  eine gute Näherung, mit  $\epsilon_{r,\text{SiO}_2} = 3,8$  und  $\epsilon_{r,\text{Vakuum}} = 1$  folgt  $\epsilon_{\text{eff}} = 2,4$ . Die Wellenlänge des Plasmons ergibt sich aus der Breite  $d$  der Probe, so dass die halbe Welle gerade in die Probe passt, also  $k = \pi / d$ . In (7.33) taucht auch die effektive Ladungsträgermasse auf. Diese ist in Graphen natürlich nicht konstant, für eine Dichte  $n$  von  $2,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (entspricht einer Gate-Spannung von 3 V) haben die Elektronen an der Fermi-Kante nach (6.3) und (7.21) eine effektive Masse von  $0,009 \cdot m_0$ . Bei dieser Dichte beträgt also die Plasmonfrequenz bei einer Probengröße von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ :

$$\omega_p = 6,86 \text{ THz} \quad \leftrightarrow \quad f_p = 1092 \text{ GHz}$$

Diese Abschätzung ist natürlich u.a. durch  $n$  und  $m_{\text{eff}}$  nur sehr grob, reicht aber aus um zu ermitteln bei welchen Frequenzen mit der Zyklotronresonanz zu rechnen ist. In Abbildung 7.40 wird deutlich dass die Plasmonfrequenz in Graphen die Zyklotronresonanzfrequenz nur geringfügig verschiebt.

Die bisher in Graphen-Monolagen erzielten Ladungsträgerbeweglichkeiten haben noch lange nicht die Rekordwerte von z.B. GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen erreicht. Deshalb sind der QHE und andere Phänomene, die auf der Ausbildung der Landau-Niveaus beruhen (wie eben die Zyklotronresonanz) nur ab Magnetfeldern von in sehr guten Proben mindestens 1 T sichtbar. Aus Abbildung 7.40 wird deutlich, dass daher für Zyklotronresonanzmessungen in

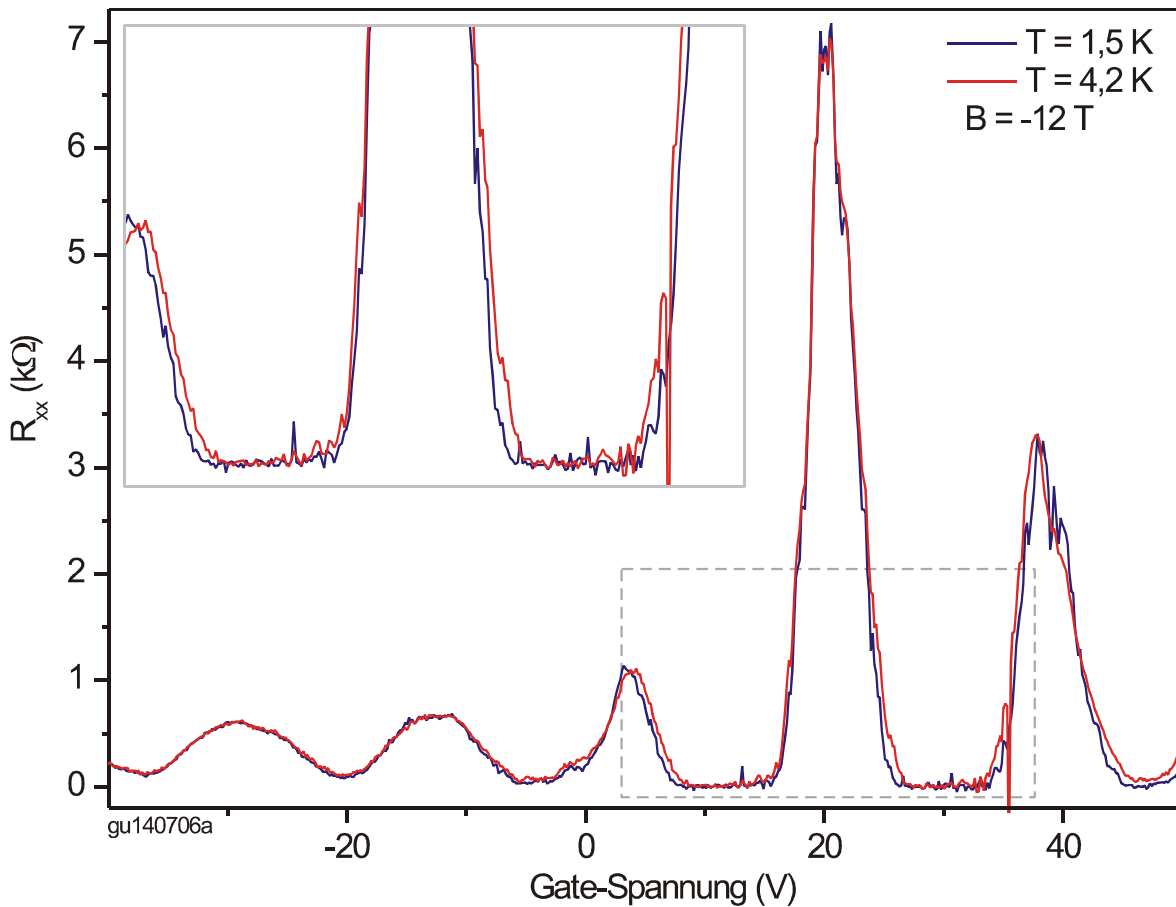
Graphen (in  $B$ -Feldern zwischen 1 und 12 T) Frequenzen von 2,8 THz (entspricht  $107 \mu\text{m}$  Wellenlänge) bis ca. 75 THz ( $4 \mu\text{m}$ ) nötig sind, was die Auswahl geeigneter leistungsstarker Lichtquellen einengt.

Eine zweite experimentelle Schwierigkeit besteht darin, dass bisher keine wirklich großen Graphen-Monolagen hergestellt werden können. Die größte uns gelungene Flocke betrug ca.  $20 \times 50 \mu\text{m}^2$ , und selbst bei diesem Einzelfall wäre eine Zyklotron-Resonanz-Messung in Transmission, also eine Messung der Intensität des transmittierten Lichts sehr schwierig<sup>1</sup>. Daher besteht die erfolgsversprechendere Messmethode in einer Transportmessung, also einer Messung der Erwärmung der Probe durch die resonante Absorption. Diese Messmethode ist in anderen Halbleitern schon oft erfolgreich angewendet worden (siehe z.B. [Ka01, Ka02]) und beruht auf der starken Temperaturabhängigkeit des 2-dimensionalen Transports bei tiefen Temperaturen. Hier allerdings hat Graphen einen Nachteil: Die Temperaturabhängigkeit des Längswiderstands ist wesentlich geringer als in anderen Halbleitern. Wie in Abbildung 7.41 sichtbar, verändert sich die Messung bei der vergleichsweise starken Erwärmung von 1,5 K auf 4,2 K nur geringfügig. Das liegt u. a. an den ungewöhnlich großen energetischen Abständen der Landau-Niveaus, die sogar die Beobachtung des QHE bei Raumtemperatur möglich machen [No07]. Diese Temperatur-Unempfindlichkeit wird bei allen Source-Drain-Stromstärken beobachtet.

Für die Messung der Zyklotron-Resonanz in Graphen bedeutet dies, dass Lichtquellen geeigneter Wellenlänge mit hoher Leistung notwendig sind. Und trotzdem muss mit einem sehr kleinen Messsignal gerechnet werden, da eine Erwärmung durch resonante Absorption von beinahe 3 Grad (wie in Abbildung 7.41) nicht zu erwarten ist. Zum Test, welche optischen Intensitäten für Graphen-Proben notwendig sind, haben wir versucht, Zyklotronresonanz an einer

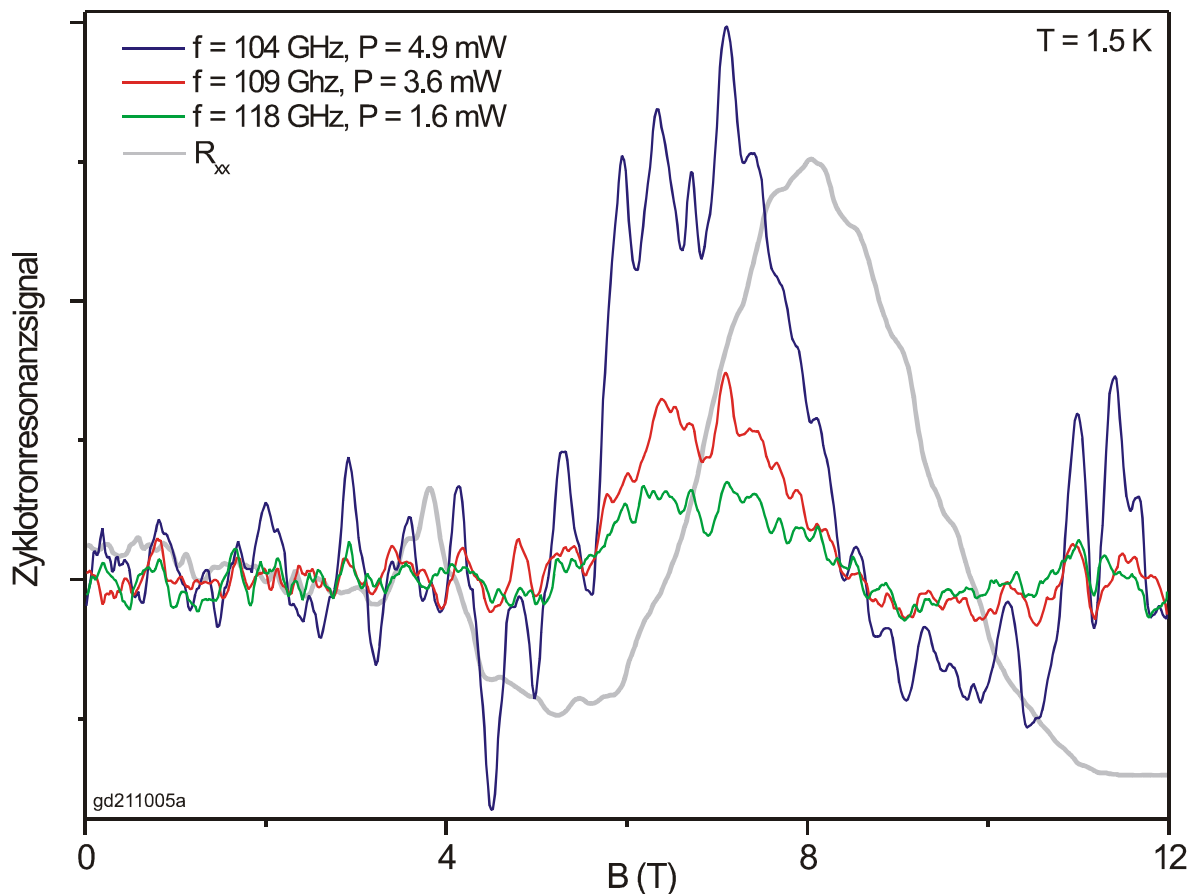
---

<sup>1</sup> Eine alternative Herangehensweise an dieses Problem wurde in [Sa06] demonstriert: Statt aus einem Stück HOPG abgespalteter kleiner Graphen-Flocken wurde hier eine sehr dünne Graphit-Schicht untersucht, die auf einem SiC-Kristall gewachsen wurde. An diesen großen Schichten sind Transmissionsmessungen möglich, und sie zeigten in der Tat genau die für Graphen-Monolagen erwarteten Zyklotronresonanzwerte, wobei die in Abbildung 7.40 als a-c bezeichneten Übergänge gemessen werden konnten. Ein Interpretationsproblem besteht darin, dass bei dieser Probenpräparation eigentlich dickere Schichten anstelle von Monolagen entstehen und auch andere Messungen an den Proben nicht auf das Vorhandensein einer Monolage hindeuten. Dennoch liegt der Wert der Fermi-Geschwindigkeit in [Sa06] mit  $1,03 \pm 0,01 \cdot 10^6$  m/s sehr nahe an der theoretischen Vorhersage, was für eine korrekte Interpretation spricht.



**Abbildung 7.41:** SdH-Oszillationen einer Graphen-Monolage, gemessen bei 1,5 K und 4,2 K, je bei  $-12$  T. Die Temperaturabhängigkeit ist in diesem Bereich sehr gering, das Inset zeigt eine Vergrößerung des markierten Bereichs.

Monolage mit einer 80 – 120 GHz Mikrowellenquelle mit bis zu 10 mW Ausgangsleistung zu messen. Diese Frequenzen sind natürlich viel zu gering, so dass in der Tat nur nicht-resonante Absorption beobachtet werden konnte, siehe Abbildung 7.42. Der Messwert war dabei erwartungsgemäß sehr klein, weshalb eine 2-fache Lock-In-Verstärkung mit Modulation sowohl des Source-Drain-Stroms als auch der Mikrowellenintensität nötig war. Bis ca. 2 mW Ausgangsleistung konnte das Signal an der Flanke des größten SdH-Peaks, also der Stelle der maximalen Temperaturabhängigkeit von  $R_{xx}$  gemessen werden. Dieses Maximum blieb auch bei variiertem Mikrowellenfrequenz beim gleichen  $B$ -Feld, es handelt sich also wie erwartet nicht um eine Zyklotronresonanz.



**Abbildung 7.42:** Messsignal einer Zyklotronresonanzmessung an einer Graphen-Monolage bei 1,5 K und variierendem Magnetfeld, zum Vergleich ist in grau der  $R_{xx}$ -Messwert gezeigt. Der Signalpeak bei ca. 7 T ändert seine Lage nicht bei veränderter Mikrowellenfrequenz, es handelt sich demnach nicht um Zyklotronresonanz, sondern um eine nicht-resonante Absorption. Das Signal zeigt ein Maximum an der Flanke des SdH-Peaks, da an dieser Stelle die Temperaturempfindlichkeit von  $R_{xx}$  am größten ist.

Da uns selbst keine geeigneten Lichtquellen im Wellenlängenbereich zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$  zur Verfügung standen<sup>1</sup> haben wir die Zyklotronresonanzmessungen an Graphen-Monolagen in Kooperation mit der Gruppe von Prof. Heitmann an der Universität Hamburg durchgeführt. Ihnen steht ein Fourier-Spektrometer im Ferninfraroten von Bruker zur Verfügung, und sie haben sehr viel Erfahrung mit Zyklotronresonanzmessungen in hohen Magnetfeldern (siehe z.B. [Li02]). Der abgedeckte Frequenzbereich von 1 THz bis 30 THz

<sup>1</sup> Gleichzeitig haben wir uns entschieden, für diese Experimente Quantenkaskadenlaser mit 10  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  Wellenlänge anzuschaffen, deren Lieferung sich jedoch so lange verzögert hat, dass ihr Einsatz im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war.

passt gut auf Graphen-Monolagen, nur die Lichtintensität in diesen Ausläufern der verwendeten breitbandigen Hg-Dampflampe ist leider nicht quantitativ bekannt.

Bei der Fourierspektrometrie wird die Probe nicht monochromatisch sondern breitbandig beleuchtet. Gleichzeitig wird der Lichtweg in zwei Arme aufgespaltet die auf der Probe miteinander interferieren. Einer dieser Arme wird in seiner Länge periodisch variiert, wodurch die Lichtintensität am Probenort für jede Anregungswellenlänge mit einer anderen Frequenz oszilliert. Führt man nun eine Fourier-Transformation des gemessenen Signals (wieder die Variation des Längswiderstands durch Probenerwärmung) durch, so erhält man im Endeffekt das Spektrum der Lampe mit Peaks an Frequenzen die besser absorbiert werden als andere. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass keine durchstimmbare Lichtquelle benötigt wird, die verwendete Lampe enthält alle interessanten Frequenzen. Nachteilig ist, dass nicht mit hochintensiven Quellen wie Lasern gearbeitet werden kann, sondern der Ausläufer des Spektrums einer Hg-Dampflampe verwendet wird.

Wir haben unter Anleitung und Hilfe von Prof. Heitmann und seinen Mitarbeitern Kevin Rachor, Carsten Zehnder und Carsten Graf v. Westarp mehrere Graphen-Monolagen in Hamburg untersucht. Obwohl diese sowohl den QHE als auch SdH-Oszillationen in  $B$ -Feldern bis hinunter zu  $\pm 4$  T deutlich ausgeprägt gezeigt haben, war sowohl in den Fourierspektren als auch in einfacheren Chopper-Messungen in Feldern bis zu 12 T keine Spur eines von der Beleuchtung abhängigen Signals zu finden. Auch nach Integrationszeiten von bis zu 18 Stunden für das Fourierspektrum bei unterschiedlichen Magnetfeldern war keine Zyklotronresonanz zu erkennen. Da unsere Vormessungen (Abbildung 7.42) gezeigt haben, dass das eigentliche Messprinzip funktioniert, lässt sich daraus schließen, dass zur Beobachtung der Zyklotronresonanz in Graphen-Monolagen mit Hilfe von Transportmessungen die von uns in Hamburg benutzte Lichtquelle eine auf den relevanten Wellenlängen zu geringe Intensität aufweist. Leider lässt sich der dortige Aufbau nicht auf andere alternative Quellen umrüsten, weshalb die Messungen in Hamburg ohne befriedigendes Ergebnis bleiben mussten.

Eine Fortsetzung dieser Untersuchungen war aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit leider nicht mehr möglich. In unserer Arbeitsgruppe wird die Zyklotron-Resonanz in Graphen-Mono- und Doppellagen jedoch auch weiterhin untersucht werden. Die Hoffnung liegt dabei vor allem auf der Verwen-



derung besser geeigneter Lichtquellen, im Besonderen von Quanten-Kaskaden-Lasern, die eine Leistung von bis zu 60 mW bei Frequenzen im Bereich von 1 bis 30 THz ausgeben können. Eine weitere Möglichkeit wären wie in [Ch08] demonstriert CO<sub>2</sub>-Laser zu verwenden, deren Wellenlänge zumindest für den  $0 \leftrightarrow \pm 1$ -Übergang bei Magnetfeldern rund um 11 T ausreicht. Auch die Strukturierung einer Monolage in Meanderform sollte zu einem stärkeren Zyklotronresonanzsignal führen, da dadurch der Längswiderstand der Probe deutlich erhöht werden kann.

Dass die Messung der Zyklotronresonanz in Graphen-Monolagen auf SiO<sub>2</sub> möglich ist haben in der Zwischenzeit die Arbeiten von R.S. Deacon *et al* [Ch08] und Z. Jiang *et al* [Ji07] gezeigt: In [Ch08] wurde wie von uns versucht die Erwärmung der Monolage durch resonante Absorption gemessen, allerdings wurde ein CO<sub>2</sub>-Laser als Lichtquelle verwendet. Die dadurch enorm große Lichtintensität macht das Resonanzsignal ausreichend stark, um es in Feldern ab ca. 9 T nachweisen zu können. Durch die Einschränkung auf die Laser-Wellenlängen von 9,2  $\mu\text{m}$  bis 10,8  $\mu\text{m}$  kann zwar nur der in Abbildung 7.40 als a bezeichnete Übergang gemessen werden, die Variation der Resonanzfrequenz mit  $B$  folgt (7.31) jedoch gut, ein  $\tilde{c}$  von  $1,09 \cdot 10^6$  m/s konnte daher ermittelt werden. In [Ji07] wurde hingegen mittels Fourier-Spektrometer die direkte Absorption des die Monolage durchdringenden infraroten Lichts gemessen, indem die Lichtquelle auf einige 100  $\mu\text{m}$  fokussiert und der Bereich um die Graphen-Flocke best möglich mit einer Goldmaske abgedeckt wurde. Die Frequenzabhängigkeit der Lichtabsorption ist erwartungsgemäß gering, so dass 12 T nötig waren um die Resonanzpeaks erahnen zu können und diese erst bei 18 T wirklich deutlich wurden. Mit dieser Messmethode ist es möglich die in Abbildung 7.40 als a und c bezeichneten Übergänge nachzuweisen, für die Fermi-Geschwindigkeit in Graphen ergibt sich laut [Ji07] ein Wert von  $1,12 \cdot 10^6$  m/s<sup>1</sup>.

**Zusammenfassung:** Die lineare Dispersion in Graphen-Monolagen führt zu einer zur Energie proportionalen Zustandsdichte im 2-dimensionalen System, was u.a. nicht-äquidistante Landau-Niveaus bewirkt. Außerdem weisen Graphen-Monolagen ein Landau-Niveau bei  $E = 0$  auf, welches aus je zwei loch- und elektronenleitenden Zuständen besteht. Dadurch verhält sich der QHE in Graphen-Monolagen ungewöhnlich, denn er zeigt Plateaus bei den Füllfaktoren 2, 6, 10, ..., wodurch zweifelsfrei festgestellt werden kann ob eine Mono-

<sup>1</sup> Wird der Übergang c ausgewertet folgt laut [Ji07] für  $\tilde{c}$  ein Wert von  $1,18 \cdot 10^6$  m/s, der Unterschied soll auf Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zurückführbar sein.

lage vorliegt. Unsere Monolagen haben sowohl sehr deutlich ausgeprägten QHE als auch SdH-Oszillationen in  $B$ - und  $U_{SG}$ -Sweeps gezeigt, wobei Plateaus bis zu  $\nu = \pm 14$  beobachtet werden konnten. In zwei Proben konnte für Felder größer 9 T und kleines  $I_{SD}$  die Aufspaltung des Niveaus bei  $E = 0$  in 2 Zustände beobachtet werden, was zu einem Plateau bei  $\sigma_{xy} = 0$  führt. SET-Messungen haben gezeigt, dass der Dirac-Punkt an unterschiedlichen Stellen einer Graphen-Probe bei unterschiedlichen Gate-Spannungen erreicht wird, bei der Gate-Spannung des maximalen Widerstands zerfällt die Probe daher in abwechselnd elektronen- und lochleitende Gebiete.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Präparation und Untersuchung neuartiger 2-dimensionaler Systeme. Zu diesem Zweck wurden sowohl Einkristalle der organischen Halbleiter Tetracen und Perylen als auch Graphen-Mono- und Doppellagen untersucht. Diese Systeme unterscheiden sich grundlegend, so haben z.B. organische Halbleiter sehr große Bandlücken, während sich Valenz- und Leitungsband im Graphen berühren. Außerdem zeigen Elektronen in organischen Halbleitern eine klassische parabolische Dispersion, während sie in Graphen-Monolagen einer linearen Dispersion folgen. Es gibt jedoch auch Gemeinsamkeiten: So bestehen beide Stoffklassen primär aus Benzolringen, die ein polyaromatisches System bilden. Außerdem handelt es sich jeweils um ambipolare Halbleiter, da sich über die Gate-Spannung nicht nur die Ladungsträgerkonzentration einstellen lässt sondern theoretisch auch in ein und derselben Probe von Elektronen- zu Lochleitung übergegangen werden kann.

Wir konnten zeigen, wie sich auf Tetracen-Einkristallen<sup>1</sup> durch die Verwendung einer PPX-Gate-Isolation Feldeffekttransistoren herstellen lassen. Dabei darf die Probe nie gleichzeitig weißem Licht und Sauerstoff ausgesetzt werden, da die Kristalloberfläche sonst extrem schnell oxidiert was zu sehr hohen Kontaktwiderständen führt. Wird diese Oxidation erfolgreich verhindert, so ergeben Silberelektroden gute ohmsche Kontakte für Löcher und bei Raumtemperatur kann in Lochleitung ein deutlicher Feldeffekt gemessen werden (Elektronenleitung konnte in Tetracen bei keiner Temperatur beobachtet werden.). SCLC-Messungen an diesen Tetracen-Kristallen haben ihre hohe Qualität und geringe Trapkonzentration von bis zu  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  bei gaußförmiger Energieverteilung gezeigt. Kühlt man einen Tetracen-Kristall jedoch ab, so weist er in einem Temperaturbereich von ca. 280 K bis 180 K einen Kristallphasenübergang auf. Dieser Phasenübergang kann zwar z.B. in dünnen Schichten durch äußere mechanische Einflüsse zu tieferen Temperaturen hin verschoben oder auch ganz verhindert werden, in Einkristallen ist er aber leider unumgänglich. Da sich beim Phasenübergang das Volumen der Einheitszelle ändert führt dieser zu starken thermischen Verspannungen und Rissen, die Tetracen-Kristalle beim Abkühlen zerstören können. Daher haben die von uns präparierten Tetracen-

---

<sup>1</sup> Alle von uns untersuchten organischen Einkristalle stammen von der Gruppe um Norbert Karl und Jens Pflaum, Universität Stuttgart.

FETs bei Raumtemperatur zwar recht hohe Lochbeweglichkeiten von bis zu  $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gezeigt, welche beim Abkühlen aber erst (durch die mechanischen Verspannungen) kontinuierlich und bei tieferen Temperaturen (durch entstehende Risse) schlagartig schlechter werden. Dadurch waren Transportmessungen nur bis minimal 21 K (bei dort sehr geringem  $\mu$ ) möglich.

Auch auf Perylen-Kristallen ist es uns gelungen, Feldeffekttransistoren aufzubauen. SCLC-Messungen an den nach dem Bridgman-Verfahren gezüchteten Kristallen haben ihre enorme Reinheit von bis zu  $1,8 \cdot 10^{12}$  Traps pro  $\text{cm}^3$  bei einer diskreten Energie für Elektronen und immer noch  $2 \cdot 10^{13}$  Traps pro  $\text{cm}^3$  für Löcher gezeigt. Dennoch konnte ebenso wie beim Tetracen bei allen Temperaturen unter 300 K nur Lochleitung beobachtet werden, was vermutlich auf mangelnde Elektroneninjektion der Kontakte zurückzuführen ist. Es ist uns gelungen die anfänglich auch für Löcher sehr schlechte Injektion in Perylen-Kristalle durch Tempern der Kontakte deutlich zu verbessern, allerdings konnten wir keine wirklich ohmschen Kontakteigenschaften erzeugen. Die verbliebenen Kontaktwiderstände waren bei Ag-Kontakten am kleinsten aber immer noch erheblich, so dass auf Perylen keine 4-Punkt-Messungen möglich waren. Bei Raumtemperatur war dennoch ein klarer Feldeffekt bei Lochbeweglichkeiten von bis zu  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  messbar, ein Wert der durch die unbekanntenen aber hohen Kontaktwiderstände nur eine untere Grenze darstellt. Perylen zeigt keinen Phasenübergang unterhalb Raumtemperatur, kühlt man einen Perylen-Einkristall ab so übersteht er dies daher ohne Beschädigung. Allerdings ist bei der Präparation eines FETs auf einem organischen Einkristall Leitsilber unumgänglich, welches wegen seines abweichenden Ausdehnungskoeffizientens beim Abkühlen auch auf Perylen zu thermischen Verspannungen führt. Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass die Behinderung der Loch-Injektion ebenfalls mit fallender Temperatur zunimmt. Dadurch nimmt der Strom (und damit die messbare Loch-Beweglichkeit) durch einen Perylen-FET beim Abkühlen stetig ab, so dass unter ca. 120 K keine Transportmessungen mehr möglich waren.

Unsere SCLC-Untersuchungen an organischen Einkristallen haben noch ein weiteres Ergebnis erbracht: SCLC-Messungen sind vor allem bei nicht-optimalen Kontakten häufig schwer interpretierbar, da das Erreichen des trap-filled-limits kaum von variierender Ladungsträgerinjektion unterschieden werden kann. Misst man jedoch bei der SCLC-Messung Up- und Downsweep, so kann, sollten wirklich alle Traps in der Probe gefüllt gewesen sein, eine große

Hysteresis beobachtet werden. Dadurch erhält man zumindest bei tiefen Traps ein unverkennbares Indiz, ob  $U_{\text{TFL}}$  bei der Messung erreicht wurde oder nicht.

Obwohl es nur die Dicke eines einzigen Kohlenstoffatoms aufweist lässt sich Graphen aus HOPG als Ausgangsmaterial erstaunlich einfach präparieren, im Sauerstoffplasma strukturieren, im Raman-Spektrum identifizieren und ist sogar im Lichtmikroskop sichtbar. Da sie durch Umgebungsgase wie z.B. Wasser leicht dotiert werden können sind frisch hergestellte Graphen-Flocken fast immer dotiert, so dass der Dirac-Punkt erst bei teilweise hohen Gate-Spannungen erreicht wird. Diese Dotierung kann u.a. durch Ausheizen verringert werden. Die Verwendung des Substrats als Gate-Elektrode ermöglicht den Wechsel zwischen Elektronen- und Lochleitung und das Einstellen von Ladungsträgerkonzentrationen von mehr als  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

Sowohl Graphen-Mono- als auch Doppellagen haben deutlich ausgeprägt den QHE und SdH-Oszillationen gezeigt. Graphen-Doppellagen haben zwar eine parabolische Dispersion, verhalten sich im QHE aber dennoch ungewöhnlich, u.a. weil eines der Landau-Niveaus am Dirac-Punkt liegt. In Graphen-Monolagen ist die Ladungsträgerenergie hingegen proportional zum Impuls, wodurch die Zustandsdichte proportional zu  $E$  wird. Dies führt u.a. für Elektronen und Löcher zu deutlichen Quanten-Hall-Plateaus bei den Füllfaktoren 2, 6, 10, ..., wodurch Graphen-Monolagen auch zweifelsfrei nachgewiesen werden können. Die Ladungsträgerbeweglichkeit in Graphen-Monolagen erreichte in unseren Proben bis zu  $6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  bei höheren Dichten, wobei kein nennenswerter Unterschied zwischen Elektronen & Löchern festgestellt werden konnte. Bei kleiner Ladungsträgerkonzentration ist  $\mu$  noch deutlich höher, kann jedoch auf Grund der Vermischung von Elektronen- und Lochleitung nur sehr ungenau abgeschätzt werden. Bei Feldern über 9 T und kleinen S-D-Strömen konnte in zwei Proben die Aufspaltung des Landau-Niveaus am Dirac-Punkt beobachtet werden. Auf Grund der großen Abstände der niedrigen Landau-Niveaus ist der QHE in Graphen ungewöhnlich temperaturunempfindlich, wodurch erste Versuche der Messung der Zyklotronresonanz fehlschlagen. Mit Hilfe eines Raster-SET-Mikroskops konnten wir in Zusammenarbeit mit der Gruppe von A. Yacoby zeigen, dass der Dirac-Punkt an unterschiedlichen Stellen der Monolage bei unterschiedlichen Gate-Spannungen erreicht wird, am Punkt des maximalen elektrischen Widerstands bilden sich demnach unregelmäßig geformte Bereiche mit Elektronen- bzw. Lochüberschuss. Dadurch findet auch der Übergang von Elektronen- zur Lochleitung nicht schlagartig statt, sondern kann sich über einen großen Gate-Spannungsbereich erstrecken.

Da aus den oben geschilderten Gründen an Perylen- und Tetracen-Kristallen keine Messungen bei tiefen Temperaturen möglich waren kann zwar mit Hilfe eines FETs ein 2-dimensionales System erzeugt, aber keine speziellen Effekte des 2-dimensionalen Transports gemessen werden. Da sich der Phasenübergang des Tetracens nicht vermeiden lässt stellte es zwar ein gutes Modellsystem für die Beherrschung der Proben- und Kontaktpreparation auf organischen Einkristallen dar, ist zur Untersuchung des Ladungsträgertransports bei tiefen Temperaturen jedoch ungeeignet. In Perylen auf der anderen Seite ist auf Grund der geringen Trapkonzentration mit hohen Beweglichkeiten bei tiefen Temperaturen zu rechnen, allerdings müssen noch einige experimentelle Hürden gemeistert werden. So könnten die Kontaktpads z.B. mit Hilfe von Blattgold kontaktiert werden um thermische Verspannungen zu vermeiden. Außerdem könnte versucht werden die Kontakte durch Zwischenschichten zu verbessern, um die intrinsischen Beweglichkeiten auch nutzen zu können. Vor allem das Erreichen der Elektroneninjektion wäre in Anbetracht der laut SCLC deutlich geringeren Elektronentrapdichte von großem Nutzen.

In Graphen konnte sowohl der QHE als auch SdH-Oszillationen nachgewiesen werden. Um weitere Effekte des 2-dimensionalen Transports sichtbar zu machen wären vor allem geringere Störstellenkonzentrationen nötig. Neben einer Verringerung der ungewollten Dotierung sind größere Graphen-Flocken vielversprechend, u.a. da der schlecht kontrollierte Flockenrand dadurch zumindest etwas weniger Einfluss haben könnte. Eine Kontrolle von Rauigkeit, chemischer Absättigung und Kristallrichtung des Flockenrands selbst wäre jedoch effektiver. Auch das Substrat steht im Verdacht einen negativen Einfluss auf den Ladungsträgertransport auszuüben. Freistehende Graphen-Flocken durch wegätzen des  $\text{SiO}_2$  oder zumindest geeignete Zwischenschichten zwischen Graphen und Gate-Isolation könnten daher ebenfalls zu verbesserten Transporteigenschaften führen.

## 9 Summary and Outlook

The intention of this work<sup>1</sup> was to prepare and investigate new kinds of 2-dimensional systems. Therefore, we studied both single crystals of the organic semiconductors tetracene and perylene as well as graphene mono- and double-layers. These systems differ fundamentally, for example, organic semiconductors have big band gaps, whereas in graphene, valence and conduction bands touch. Furthermore, electrons in organic semiconductors follow a parabolic dispersion relation, whereas in graphene, their energy depends linearly on momentum. But there are also similarities between these systems: Both are based on benzene rings which form a polyaromatic system. Additionally, in both cases the semiconductors are ambipolar, meaning that by varying the gate voltage, not only the charge carrier density can be manipulated but in theory it's possible to switch from electron to hole transport in one sample.

We were able to show how to prepare field effect transistors on tetracene single crystals<sup>2</sup> using PPX gate isolation. During this preparation, it's mandatory to prevent exposition of the sample to white light and oxygen at the same time, since otherwise the crystal surface oxidizes extremely fast, leading to very high contact resistances. When this oxidization was avoided successfully, silver electrodes gave good ohmic contacts for holes and at room temperature a distinct field effect for hole conduction could be observed (electron conduction could not be seen in tetracene at any temperature). SCLC-measurements in these tetracene crystals proofed their high quality and low trap density of down to  $5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  with Gaußian energy distribution. But, when a tetracene crystal is cooled down, it exhibits a crystal phase transition between approximately 280 K and 180 K. In thin films, this phase transition can be shifted to lower temperatures by external mechanical forces, to a point where it can't be observed at all, but in single crystals, it is unavoidable. Since the unit cell volume changes during phase transition, it results in severe thermal stress and even cracks which can destroy tetracene crystals during cooldown. That's why our tetracene FETs, even though they showed quite high room temperature hole

---

<sup>1</sup> English title: 2-dimensional charge carrier transport in graphene and single crystals of organic semiconductors.

<sup>2</sup> All the single crystals we studied were provided by the group of Norbert Karl and Jens Pflaum, University of Stuttgart.

mobilities of up to  $0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , first degenerated slowly during cooldown (caused by build up of thermal stress) and later at lower temperatures sudden mobility drops appeared (due to cracks). Because of this, transport measurements on tetracene single crystals were only possible down to minimal 21 K (with very low  $\mu$ ).

We succeeded in preparing field effect transistors on perylene single crystals, too. SCLC-measurements on these crystals, grown using the Bridgman method, showed their enormous purity of only  $1.8 \cdot 10^{12}$  traps per  $\text{cm}^3$  for electrons at a discrete energy and still  $2 \cdot 10^{13}$  traps per  $\text{cm}^3$  for holes. Never the less, as in tetracene, only hole conduction could be achieved at all temperatures below 300 K, presumably caused by insufficient electron injection. Initially, hole injection by the contacts was bad as well, but we were able to enhance it by thermal contact annealing, though really ohmic contacts couldn't be obtained. The remaining contact resistances were lowest with silver electrodes but still considerable, what made 4-point-measurements on perylene crystals impossible. Anyhow, at room temperature a clear field effect could be observed, showing hole mobilities of up to  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , a value representing only a lower bound because of high and unknown contact resistances. Perylene has no phase transition below room temperature, therefore a perylene single crystal can be cooled down without taking damage. But when preparing a field effect transistor on an organic crystal, the use of silver paint or epoxy can't be avoided. Since these polymers have different coefficients of thermal expansion than perylene, cooling down a perylene single crystal FET also induces thermal tension. Additionally, one has to assume that hole injection gets worse with falling temperature. Thereby, the current (and therefore the observed hole mobility) through our perylene FETs declined with falling temperature, and under approximately 120 K no further transport could be observed.

SCLC-measurements in our organic single crystals gave an additional result: Especially with non-ideal contacts, SCLC-measurements are often difficult to interpret, since reaching trap filled limit is hardly distinguishable from varying charge carrier injection. However, when in SCLC-measurements up- and down-sweeps are recorded, a huge hysteresis can be observed as soon as all the traps in the sample have indeed been filled. In this way, at least when the traps are sufficiently deep, an unmistakable indication whether  $U_{\text{TFL}}$  has been reached or not can be obtained.



Even though it only exhibits the thickness of one single layer of carbon atoms, it's stunningly easy to prepare graphene using HOPG as starting material. It can be structured in oxygen plasma, be identified in Raman spectroscopy and even be seen in optical microscopes. Since they are doped easily by surrounding gases like for instance water, in freshly prepared graphene flakes the Dirac point is usually shifted to sometimes high back-gate voltages. This doping can be reduced by heating in vacuum, for example. Using the substrate as back gate, not only charge carrier densities of more than  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  can be reached, but it's also possible to choose between electron and hole transport.

Both graphene mono- and double-layers showed pronounced QHE and SdH oscillations. Even though graphene double-layers exhibit a parabolic dispersion, they show uncommon behaviour in the QHE, among other things since there is a Landau level at the Dirac point. In graphene mono-layers, the charge carrier energy depends linearly on momentum, leading to a density of states that is proportional to  $E$ . That's why electrons and holes show distinct QHE plateaus at filling factors 2, 6, 10, ..., what can be used to verify a mono-layer without doubt. Charge carrier mobilities in our graphene mono-layers reached up to  $6000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at higher densities, and we couldn't see any appreciable difference between electrons and holes. At low carrier densities the mobility is considerably higher, but caused by the mixture of electron and hole transport there,  $\mu$  can only be estimated roughly. In fields over 9 T and with small source-drain-currents, we were able to see the splitting of the lowest Landau level at the Dirac point in two samples. Caused by the big energy gap between the lower Landau levels in graphene, the QHE is exceptionally temperature independent, what let first attempts to measure cyclotron resonance fail. Using a scanning SET microscope in cooperation with the group of A. Yacoby, we were able to show that at different locations on the flake the Dirac point is reached at different gate voltages. Therefore, at the point of maximum electrical resistance, randomly shaped electron- and hole-rich puddles form. That's why the transition from electron to hole conduction doesn't happen abrupt but can take several volts of gate voltage.

Since the above mentioned facts prevented measurements on perylene and tetracene at low temperatures, it was possible to prepare 2-dimensional systems on these crystals using field effect transistors but special effects of 2-dimensional transport couldn't be observed. The phase transition in tetracene crystals is unavoidable, therefore tetracene serves well as model systems for sample preparation and contact optimization on organic single crystals, but it's

unsuitable to study charge carrier transport at low temperatures. Perylene, on the other hand, promises high carrier mobilities at low temperatures due to very low trap densities, however some experimental challenges have still to be met. To prevent thermal tension, contacting the electrodes with thin gold foils for example would be a possibility. Furthermore, intermediate layers between perylene and contact metals could enhance hole injection, so that the high intrinsic carrier mobilities can be deployed. But above all, achieving electron injection into perylene would be a big improvement, since SCLC clearly shows lower trap densities for electrons than for holes.

In graphene, both QHE and SdH oscillations could be demonstrated. To be able to observe further effects of 2-dimensional transport, primarily lower concentrations of imperfections are necessary. Alongside the reduction of unintentional doping, bigger graphene flakes could help, since the marginal controlled sample edge would at least have slightly less influence on charge carrier transport. Controlling roughness, chemical termination and crystal direction of the sample edge itself would be much more efficient though. The substrate is also suspected to have a negative influence on transport. Therefore, free standing graphene flakes by etching away the  $\text{SiO}_2$  or at least adequate intermediate layers between graphene and gate isolation could also lead to enhanced transport properties.

## 10 Anhang

### 10.1 Hall-Effekt bei gleichzeitiger Elektronen- und Lochleitung

Findet in einem elektrischen Leiter gleichzeitig Elektronen- und Lochleitung statt, so erfahren beide Ladungsträger im Magnetfeld eine Lorentzkraft (siehe Kapitel 7.1). Da bei gegebener Längsspannung  $U_{xx}$  die Elektronen in die umgekehrte Richtung fließen wie die Löcher, und natürlich gleichzeitig die Ladungsvorzeichen unterschiedlich sind, werden  $e^-$  und  $h^+$  in dieselbe Richtung abgelenkt. Dadurch kompensiert die Hallspannung der Löcher die der Elektronen zumindest zum Teil, und eine einfache Betrachtung wie in Kapitel 7.1 anhand eines Kräftegleichgewichts ist nicht mehr möglich.

Stattdessen kann man z.B. folgendermaßen ansetzen [Ko89]: Mit der Definition der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und unter dem Einfluss eines elektrischen und magnetischen Felds gilt für den Geschwindigkeitsvektor eines Elektrons im Festkörper:

$$\vec{v} = -\mu(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (10.1)$$

Nimmt man weiterhin an, dass das  $B$ -Feld nur in  $z$ -Richtung weist, so lässt sich (10.1) in seine Komponenten auflösen (zur Definition der Achsen siehe Abbildung 7.1):

$$\begin{aligned} v_z &= -\mu E_z \\ v_y &= -\mu \cdot \frac{\mu B E_x + E_y}{1 + \mu^2 B^2} \\ v_x &= \mu \cdot \frac{\mu B E_y - E_x}{1 + \mu^2 B^2} \end{aligned} \quad (10.2)$$

Bei reiner Elektronenleitung lässt sich daraus die normale Hall-Effekt-Formel wie folgt gewinnen. Für Ladungsträger der Ladung  $q$  gilt:

$$\vec{j} = n \cdot q \cdot \vec{v} \quad (10.3)$$

Im Hall-Effekt ist:

$$j_y = j_z = 0 = v_y = v_z \quad (10.4)$$

und damit:

$$\begin{aligned} E_z &= 0 \\ E_y &= -\mu B E_x \end{aligned} \quad (10.5)$$

was wegen:

$$E_y = \frac{U_{xy}}{d} \quad \mu = -\frac{v_x}{E_x} \quad j_x = nq v_x = \frac{I}{ad}$$

äquivalent ist zu:

$$U_{xy} = \frac{dv_x B E_x}{E_x} = \frac{dBI}{adnq} = \frac{-BI}{ane} \quad (10.6)$$

mit  $q = -e$  (also für Elektronen<sup>1</sup>) und  $a, d$ : Dimensionen des betrachteten Leiters, siehe Abbildung 7.1.

Stehen nun Elektronen und Löcher gleichzeitig als Ladungsträger zur Verfügung, so gilt für die y-Komponente der Stromdichte im statischen Zustand:

$$j_{y,e} + j_{y,h} = 0 = -n_e e v_{y,e} + n_h e v_{y,h} \quad (10.7)$$

Setzt man nun (10.2) je für Elektronen und Löcher ein so folgt:

$$0 = n_e e \mu_e \frac{\mu_e B E_x + E_y}{1 + \mu_e^2 B^2} - n_h e \mu_h \frac{\mu_h B E_x + E_y}{1 + \mu_h^2 B^2} \quad (10.8)$$

Da oben mit  $\vec{v} = -\mu \cdot \vec{E}$  angesetzt wurde, ist bei dieser Konvention die Beweglichkeit für Löcher  $\mu_h$  kleiner Null. Da im Experiment und auch sonst eigentlich nie mit negativen Beweglichkeiten gerechnet wird, wird  $\mu_h$  durch  $-\mu_h$  ersetzt.

Außerdem gilt  $\mu^2 B^2 \ll 1$  (in großen  $B$ -Feldern mit  $\mu B \geq 1$  würde sowieso der QHE statt des Hall-Effekts auftreten, und die obigen Rechnungen wären schon vom Ansatz her falsch), was (10.8) vereinfacht zu:

$$n_e \mu_e (\mu_e B E_x + E_y) + n_h \mu_h (E_y - \mu_h B E_x) = 0 \quad (10.9)$$

---

<sup>1</sup>  $e$  steht für die Elementarladung und ist daher positiv

und somit:

$$E_y = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{n_h \mu_h + n_e \mu_e} \cdot B E_x \quad (10.10)$$

Äquivalent folgt aus  $j_x = j_{x,e} + j_{x,h}$ :

$$E_x = \frac{j_x + e B E_y (n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2)}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)} \quad (10.11)$$

Setzt man nun (10.11) in (10.10) ein, so erhält man nach einigem Umformen:

$$E_y = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2 + e B^2 (n_e \mu_e^2 - n_h \mu_h^2)^2} \cdot B j_x \quad (10.12)$$

was sich mit  $\mu^2 B^2 \ll 1$  weiter zum gesuchten Hall-Feld vereinfachen lässt:

$$E_y = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \cdot B j_x \quad (10.13)$$

(vergleiche [Sp81]).

Experimentell stellt sich oft die Frage, wann sich die Hallspannungen der Elektronen und der Löcher exakt kompensieren. Gesucht ist demnach  $U_{xy} = 0$ , also  $E_y = 0$ , gleichbedeutend mit:

$$n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2 = 0 \quad (10.14)$$

### 10.1.1 Bestimmung der Beweglichkeit aus dem Hall-Effekt bei gleichzeitiger Elektronen- und Lochleitung

Prinzipiell können aus einer Hall-Messung in der Nähe des Dirac-Punktes von Graphen die Elektronen- und Lochbeweglichkeiten nicht exakt berechnet werden, da zwei Unbekannten nur eine Messgröße (die Hallspannung) gegenübersteht. Es bleibt aber die Frage offen, welcher Wert bestimmt wird wenn im Bereich der gemischten Elektronen- und Lochleitung mit der (dort natürlich falschen) einfachen Hall-Effekt-Formel Ladungsträgerdichten und Beweglichkeiten bestimmt werden.

Für eine einfachere Darstellung sei:

$$\begin{aligned} n_e &:= n & n_h &:= s \cdot n \\ \mu_e &:= \mu & \mu_h &:= t \cdot \mu \end{aligned}$$

Damit gilt:

$$U_{xy} = \frac{n\mu^2(st^2 - 1)}{en^2\mu^2(1 + st)^2} \cdot \frac{BI}{a} = \frac{BI}{en \cdot a} \cdot \frac{st^2 - 1}{(st + 1)^2} \quad (10.15)$$

Ladungsträgerdichte  $n$ :

Bestimmt man nun  $n$  aus der Formel des einfachen Hall-Effekts (mit nur einem Ladungsträgertyp):  $n = \frac{I}{ae} \cdot \left( \frac{\partial U_{xy}}{\partial B} \right)^{-1}$ , so berechnet man eigentlich:

$$n_{\text{berechnet}} = \frac{I}{ae} \cdot \frac{en \cdot a}{I} \cdot \frac{(st + 1)^2}{st^2 - 1} = n \cdot \frac{(st + 1)^2}{st^2 - 1} \quad (10.16)$$

Da nahe am Dirac-Punkt sowohl  $s$  als auch  $t$  einen Wert in der Nähe von 1 besitzen würde demnach eine viel zu hohe Ladungsträgerdichte ermittelt werden (natürlich nur wenn  $U_{xy}(B)$  noch ausreichend linear verläuft).

Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$ :

Die korrekte Berechnung von  $\mu$  erfolgt über das Drude-Modell:

$$j_x = -n_e e v_{e,x} + n_h e v_{h,x} \quad | \quad v_{e,x} = -\mu_e E_x \quad v_{h,x} = \mu_h E_x$$

$$\frac{I}{ad} = e E_x \cdot n \mu \cdot (1 + st)$$

$$\mu = \frac{IL}{ad \cdot en \cdot U_{xx}} \cdot \frac{1}{1 + st} \quad (10.17)$$

Berechnet man nun jedoch  $\mu$  ohne die Tatsache zu bedenken, dass zwei unterschiedliche Ladungsträgersorten vorliegen, so folgt:

$$\mu_{\text{berechnet}} = \frac{IL}{ad \cdot en \cdot U_{xx}} = \mu \cdot (1 + st) = \mu_e + s \cdot \mu_h \quad (10.18)$$

Man erhält also ca. die Summe der Loch- und Elektronenbeweglichkeiten, müsste dafür allerdings die korrekte Ladungsträgerdichte  $n$  einsetzen, die (s.o.) über den Hall-Effekt nicht bestimmt werden kann.

Wird hingegen das (nicht-korrekt berechnete)  $n$  aus dem Hall-Effekt benutzt, so ergibt sich:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{berechnet}} &= \frac{IL}{ad \cdot en_{\text{berechnet}} \cdot U_{xx}} = \frac{IL}{adenU_{xx}} \cdot \frac{st^2 - 1}{(st + 1)^2} = \mu \cdot \frac{st^2 - 1}{st + 1} \\ \mu_{\text{berechnet}} &= \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{n_h \mu_h + n_e \mu_e}\end{aligned}\tag{10.19}$$

Nahe am Dirac-Punkt folgt so also eine deutlich zu kleine Ladungsträgerbeweglichkeit, wenn diese über die Drude-Formel bei Verwendung der Dichte aus dem Hall-Effekt bestimmt wird. Demnach wären Beweglichkeiten, die in Graphen in der Nähe des Bereichs der Elektronen- und Lochleitung bestimmt werden, tendenziell eher zu klein als zu groß.

## 10.2 Bestimmung der lokalen Ladungsträgerdichte aus dem mittels SET gemessenen Oberflächenpotential

Bei der Verwendung eines SET-Mikroskops wie in Kapitel 7.3.6 geschildert wird das elektrostatische Potential  $\phi_{total}$  in geringem Abstand über der Probe (in unserem Fall einer Graphen-Monolage) vermessen. Dieses Potential wird durch Ansammlungen positiver oder negativer Ladungen unter dem SET verursacht und setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen (siehe Abbildung 10.1):

- $\rho_g$ : die Ladungsdichte im Graphen
- $\rho_a$ : die Ladungsdichte in Verunreinigungen **über** der Flocke
- $\rho_b$ : die Ladungsdichte in Verunreinigungen **unter** der Flocke
- $\rho_{BG}$ : die Ladungsdichte im Gate, verursacht durch die Gate-Spannung
- $\rho_T$ : die Ladungsdichte auf der SET-Spitze

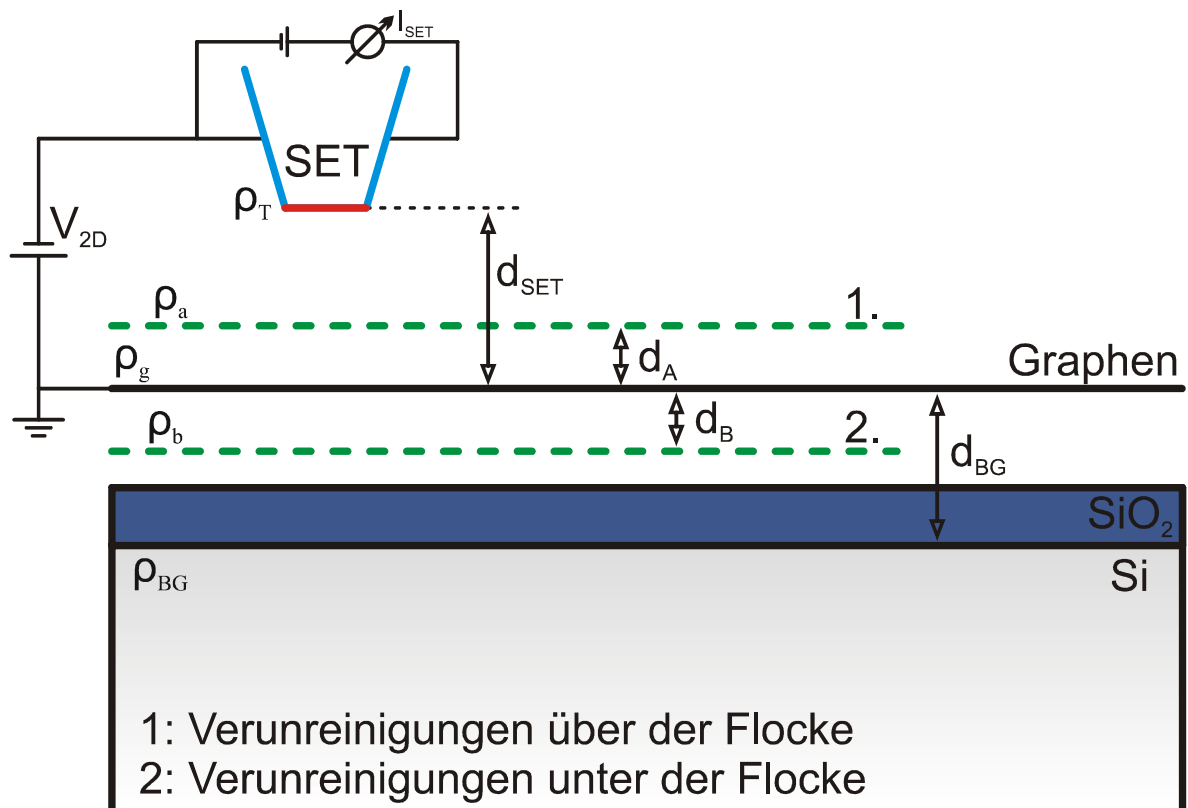
Zusätzlich könnten u.a. noch Ladungen auftreten, die im SiO<sub>2</sub> gebunden sind. Im Fall unserer Proben haben diese jedoch nur einen kleinen Anteil an den Messwerten (siehe Kapitel 7.3.6) und werden daher hier vernachlässigt. Die hier gezeigte Überlegung kann jedoch auch auf deutlich kompliziertere Ladungsverteilungen erweitert werden.

Zur Vereinfachung soll angenommen werden, dass alle Verunreinigungen über der Graphen-Flocke ( $\rho_a$ ) denselben Abstand zum Graphen haben, ebenso wie alle Verunreinigungen unter der Monolage ( $\rho_b$ ). Damit gilt für die jeweiligen Abstände (siehe Abbildung 10.1):

- $d_A$ : Abstand Graphen – Ladungen über Graphen
- $d_B$ : Abstand Graphen – Ladungen unter Graphen
- $d_{SET}$ : Abstand Graphen – SET
- $d_{BG}$ : Abstand Graphen – Gate

Außerdem sollen alle Ladungsdichten im Bereich des Auflösungsvermögens des SETs als konstant angenommen werden.





**Abbildung 10.1:** Skizze einer SET-Messung an einer Graphen-Flocke mit den in der Rechnung verwendeten Abständen.

Das elektrostatische Potential in einer Höhe  $z$  über der Graphen-Flocke beträgt dann<sup>1</sup>:

$$\phi(z) = \frac{\rho_{BG}}{\epsilon} |z + d_{BG}| + \frac{\rho_g}{\epsilon} |z| + \frac{\rho_a}{\epsilon} |z - d_A| + \frac{\rho_b}{\epsilon} |z + d_B| + \frac{\rho_T}{\epsilon} |z - d_{SET}| + konst \quad (10.20)$$

Wie bei jedem Potentialfeld kann der Nullpunkt frei definiert werden (daher die Konstante am Ende der Formel). Es macht Sinn diesen Potentialnullpunkt auf den Dirac-Punkt in der Monolage zu legen, denn dadurch stellt der resultierende Wert für  $\phi$  gleich den Abstand zum Dirac-Punkt dar. Somit entspricht  $\phi(z = 0)$  in der Graphen-Flocke der Energie  $E_F$  des energiereichsten Elektrons, also (für  $T = 0$ ) der Fermi-Energie:

<sup>1</sup> Bei dieser Konvention beträgt die Einheit des Potentials V, es gilt  $\phi = E/e$ .

- Die Zustandsdichte in Graphen-Monolagen beträgt laut (7.21):

$$D(E) = \frac{2E}{\pi \hbar^2 \tilde{c}^2}$$

- Damit ergibt sich für die Abhängigkeit der Dichte von  $E_F$ :

$$n(E_F) = \int_0^{E_F} D(E) dE = \left[ \frac{E^2}{\pi \hbar^2 \tilde{c}^2} \right]_0^{E_F} = \frac{E_F^2}{\pi \hbar^2 \tilde{c}^2} = \frac{1}{2} E_F \cdot D(E_F)$$

also: 
$$E_F(n) = \hbar \tilde{c} \sqrt{\pi n} = \hbar \tilde{c} \sqrt{\frac{\pi \rho_g}{e}}$$

- Die inverse Kompressibilität (siehe Kapitel 7.3.6) ergibt sich aus der Ableitung des chemischen Potentials nach der Ladungsträgerdichte:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\partial \varphi_{chem}}{\partial n} = \frac{\partial E_F}{\partial n} = \frac{\hbar \tilde{c}}{2} \sqrt{\frac{\pi}{n}} = \frac{\hbar \tilde{c} \sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{\hbar \tilde{c} \sqrt{\pi}}{E_F} = \frac{1}{D(E_F)}$$

- Daraus folgt: 
$$E_F(n) = \frac{2n}{D(E_F)} = \frac{\partial \varphi_{chem}}{\partial n} \cdot 2n = 2 \cdot \frac{\rho_g}{e} \cdot \frac{\partial \varphi_{chem}}{\partial n}$$

- Für das elektrostatische Potential im Graphen  $\phi(z=0)$  gilt dann:

$$\phi(z=0) = \frac{E_F}{e} = 2 \cdot \frac{\rho_g}{e^2} \cdot \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n} \quad (10.21)$$

Eingesetzt in (10.20) folgt:

$$\phi(z=0) = \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon} d_{BG} + \frac{\rho_a}{\varepsilon} d_A + \frac{\rho_b}{\varepsilon} d_B + \frac{\rho_T}{\varepsilon} d_{SET} + konst = 2 \frac{\rho_g}{e^2} \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n}$$

$$konst = \frac{2\rho_g}{e^2} \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n} - \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon} d_{BG} - \frac{\rho_a}{\varepsilon} d_A - \frac{\rho_b}{\varepsilon} d_B - \frac{\rho_T}{\varepsilon} d_{SET}$$

Das Potential am SET ( $z = d_{SET}$ ) wird durch die Batteriespannung  $V_{2D}$  (das eigentliche Messsignal<sup>1</sup>) gegeben:

$$\begin{aligned}\phi(z = d_{SET}) = V_{2D} &= \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}(d_{SET} + d_{BG}) + \frac{\rho_g}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{\rho_a}{\varepsilon}(d_{SET} - d_A) + \\ &+ \frac{\rho_b}{\varepsilon}(d_{SET} + d_B) + \frac{2\rho_g}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n} - \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}d_{BG} - \frac{\rho_a}{\varepsilon}d_A - \frac{\rho_b}{\varepsilon}d_B - \frac{\rho_T}{\varepsilon}d_{SET} \\ V_{2D} &= \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{\rho_a}{\varepsilon}(d_{SET} - 2d_A) + \frac{\rho_b}{\varepsilon}d_{SET} - \frac{\rho_T}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{\rho_g}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{2\rho_g}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n}\end{aligned}$$

Daraus kann nun die Ladungsdichte  $\rho_g$  im Graphen extrahiert werden:

$$\rho_g = \frac{V_{2D} - \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}d_{SET} - \frac{\rho_a}{\varepsilon}(d_{SET} - 2d_A) - \frac{\rho_b}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{\rho_T}{\varepsilon}d_{SET}}{\frac{d_{SET}}{\varepsilon} + \frac{2}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n}}$$

Da es sich um ein geerdetes System handelt müssen sich alle Ladungsträgerdichten gegenseitig kompensieren:  $\rho_g + \rho_{BG} + \rho_T + \rho_a + \rho_b = 0$ .

Bei der Messung wird  $V_{2D}$  so variiert, dass  $\rho_T = 0$  gilt, um sicher zu stellen dass die Messspitze das untersuchte System nicht beeinflusst. Also gilt:

$$\rho_g = \frac{V_{2D} - \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}d_{SET} - \frac{\rho_a}{\varepsilon}(d_{SET} - 2d_A) - \frac{\rho_b}{\varepsilon}d_{SET}}{\frac{d_{SET}}{\varepsilon} + \frac{2}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n}} = -\rho_{BG} - \rho_a - \rho_b$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}V_{2D} &= (-\rho_{BG} - \rho_a - \rho_b) \cdot \left( \frac{d_{SET}}{\varepsilon} + \frac{2}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n} \right) + \frac{\rho_{BG}}{\varepsilon}d_{SET} + \frac{\rho_a}{\varepsilon}(d_{SET} - 2d_A) + \frac{\rho_b}{\varepsilon}d_{SET} \\ V_{2D} &= -2d_A \frac{\rho_a}{\varepsilon} - (\rho_{BG} + \rho_a + \rho_b) \cdot \left( \frac{2}{e^2} \frac{\partial\phi_{Chem}}{\partial n} \right)\end{aligned}$$

<sup>1</sup>  $V_{2D}$  wird während der Messung immer so variiert dass  $I_{SET}$  konstant bleibt.

Ist die Gate-Spannung groß, so wird die inverser Kompressibilität klein (siehe z.B. Abbildung 7.31) und kann vernachlässigt werden:

$$\frac{V_{2D}(+\rho_{BG}) + V_{2D}(-\rho_{BG})}{2} \approx -2d_A \frac{\rho_a}{\varepsilon}$$

Misst man daher  $V_{2D}$  für kleine Dichten ( $V_{2D}(\rho_{BG} = 0)$ ) und für 2 entgegengesetzt gepolte hohe Dichten ( $V_{2D}(\pm \rho_{BG})$ ) und zieht anschließend vom Messergebnis bei kleiner Dichte das gemittelte Ergebnis bei hohen Dichten ab, so folgt:

$$\begin{aligned} V_{2D}(\rho_{BG} = 0) - \frac{V_{2D}(+\rho_{BG}) + V_{2D}(-\rho_{BG})}{2} &= \\ &= -2d_A \frac{\rho_a}{\varepsilon} - (\rho_a + \rho_b) \cdot \left( \frac{2}{e^2} \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n} \right) + 2d_A \frac{\rho_A}{\varepsilon} \\ &= -(\rho_a + \rho_b) \cdot \left( \frac{2}{e^2} \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n} \right) \\ &= \rho_g(\rho_{BG} = 0) \cdot \frac{2}{e^2} \frac{\partial \varphi_{Chem}}{\partial n} \end{aligned}$$

Auf diese Art und Weise können alle Komponenten des Messsignals eliminiert werden, die von beliebigen Verunreinigungen über oder unter der Graphen-Flocke stammen. Dadurch kann das ungestörte Potential für geringe Dichten ermittelt werden, und daraus z.B. die Lage des Dirac-Punktes, siehe Kapitel 7.3.6. Außerdem kann bei gleichzeitig gemessener inverser Kompressibilität mit Hilfe obiger Formel aus dem gemessenen Oberflächenpotential auf  $\rho_g(\rho_{BG} = 0)$  zurückgeschlossen werden<sup>1</sup>, ohne den genauen Abstand des SET's von der Graphen-Flocke oder dessen exakte Größe kennen zu müssen.

---

<sup>1</sup> Allerdings tritt eine Fehlerquelle bei der Umrechnung auf die Ladungsdichte auf, die durch obige Formel nicht beseitigt werden kann: Dadurch, dass die Graphen-Flocke wesentlich kleiner ist als das Gate, kommen von den Flockenrändern gestreute und von der Monolage unbeeinflusste Komponenten des Gate-Felds am SET an und verfälschen die Werte der inversen Kompressibilität und des lokalen Potentials. Diese Fehlerquelle wurde anhand von Testmessungen an den Kanten von Goldkontakten untersucht und ging in die Fehlerabschätzungen mit ein.

## Literaturverzeichnis

- [Ab07] D.A. Abanin, K.S. Novoselov, U. Zeitler, P.A. Lee, A.K. Geim, L.S. Levitov: *Dissipative Quantum Hall Effect in Graphene near the Dirac Point*, Phys. Rev. Lett. **98**, 196806 (2007).
- [Ab07b] D.S.L. Abergel, A. Russell, V.I. Fal'ko: *Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate*, cond-mat/0705.0091v1 (2007).
- [Ad07] S. Adam, E.H. Hwang, V.M. Galitski, S. Das Sarma: *A self-consistent theory for graphene transport*, cond-mat/0705.1540 (2007).
- [An82] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern: *Electronic properties of two-dimensional systems*, Rev. Mod. Phys. **54**, S. 437-672 (1982).
- [Ba69] H. Baessler, G. Herrmann, N. Riehl, G. Vaubel: *Space-Charge-Limited Currents in Tetracene Single-Crystals*, J. Phys. Chem. Solids **30**, S. 1579-1585 (1969).
- [Ba05] E. Balthes, D. Schweitzer, P. Wyder: *Low integer Landau level filling factors  $\nu$  and indications for the fractional  $\nu=1/2$  in the 2D organic metal  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$* , Solid State Comm. **136**, S. 238-243 (2005).
- [Be84] M.V. Berry: *Quantal phase factors accompanying adiabatic changes*, Proc. R. Soc. Lond. A **392**, S. 45-57 (1984).
- [Be04] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer: *Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics*, Journal of Physical Chemistry B **108**, S. 19912-19916 (2004).
- [Bl07] P. Blake, K.S. Novoselov, A.H. Castro Neto, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim, E.W. Hill: *Making graphene visible*, cond-mat/0705.0259v1 (2007).

- [Bo85] P.J. Bounds, W. Siebrand, J. Eisenstein, R.W. Munn, P. Etelenz: *Calculation and spectroscopic assignment of charge-transfer states in solid anthracene, tetracene and pentacene*, Chemical Physics **95**, S. 197-212 (1985).
- [Bo03] R.W.I. de Boer, A.F. Morpurgo, T.M. Klapwijk: *Field-Effect Transistors on Tetracene Single Crystals*, cond-mat/0307320v1 (2003).
- [Bo04] R.W.I. de Boer, M. Jochemsen, T.M. Klapwijk, A.F. Morpurgo, J. Niemax, A.K. Tripathi, J. Pflaum: *Space charge limited transport and time of flight measurements in tetracene single crystals: A comparative study*, Journal of Applied Physics **95**, S. 1196-1202 (2004).
- [Br97] W. Brütting, E. Buchwald, G. Egerer, M. Meier, K. Zuleeg, M. Schwoerer: *Charge Carrier Injection and Transport in PPV Light Emitting Devices*, Synthetic Metals **84**, S. 677-678 (1997).
- [Br01] E. Braun, H. Bachmair: *Der Quanten-Hall-Effekt und das Ohm: Elektrische SI-Einheiten*, Physik in unserer Zeit **32**, S. 260-266 (2001).
- [Bu03] V.Y. Butko, X. Chi, A.P. Ramirez: *Free-standing tetracene single crystal field effect transistor*, Solid State Comm. **128**, S. 431-434 (2003).
- [Bu05] J.S. Bunch, Y. Yaish, M. Brink, K. Bolotin, P.L. McEuen: *Coulomb Oscillations and Hall Effect in Quasi-2D Graphite Quantum Dots*, Nano Letters **5**, S. 287-290 (2005).
- [Ca95] F.A. Carey, R.J. Sundberg: *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-29217-9 (1995).
- [Ca07] E.V. Castro, J.M.B. Lopes dos Santos, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H. Castro-Neto: *Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap*

- tunable by the electric field effect*, Phys. Rev. Lett. **99**, 216802 (2007).
- [Ch92] D.B. Chklovskii, B.I. Shlovskii, L.I. Glazman: *Electrostatics of edge channels*, Phys. Rev. B **46**, S. 4026-4034 (1992).
- [Ch95] T. Chakraborty, P. Pietiläinen: *The Quantum Hall Effects*, Springer Berlin (1995).
- [Ch07] V.V. Cheianov, V.I. Fal'ko, B.L. Altshuler, I.L. Aleiner: *Random Resistor Network Model of Minimal Conductivity in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **99**, 176801 (2007).
- [Ch08] K.-C. Chuang, R.S. Deacon, R.J. Nicholas, K.S. Novoselov, A.K. Geim: *Cyclotron Resonance of electrons and holes in graphene monolayers*, Philosophical Transactions of the Royal Society London A **336**, S. 237-243 (2008).
- [Cn06] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres: *Edge and Surface States in the Quantum Hall Effect in Graphene*, Phys. Rev. B **73**, 205408 (2006).
- [Da95] S. Datta: *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, ISBN: 0-521-41604-1 (1995).
- [Da05] J.H. Davies: *The physics of low-dimensional semiconductors*, Cambridge University Press, ISBN: 0-521-48148-1 (2005).
- [De91] C.T. Van Degrift, M.E. Cage, S.M. Girvin: *The Integral and Fractional Quantum Hall Effects*, American Association of Physics Teachers (1991).
- [Di01] C.D. Dimitrakopoulos, D.J. Masearo: *Organic thin film transistors: A review of recent advances*, IBM J. Res. & Dev. **45**, S. 11-27 (2001).
- [Dr02] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Intercalation compounds of graphite*, Advances in Physics **51**, S. 1-186 (2002).

- [Dr04] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Graphite*, S. 289-301 in: G.L. Trigg (Ed.): *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol. 7/8, Wiley-VCH, ISBN 3-527-40478-3 (2004).
- [Fa01] R. Frachioni, G. Grosso (Eds.): *Organic Electronic Materials – Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*, Springer, ISBN 3-540-66721-0 (2001).
- [Fe06] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim: *Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 187401 (2006).
- [Fi07] M. Fischer: *Elektrische und optische Transportmessungen an einkristallinen organischen Feldeffekt-Transistoren*, Promotionschrift an der Universität Stuttgart, Fakultät Mathematik und Physik (2007).
- [Ge05] mündliche Information der Arbeitsgruppe von Prof. A. K. Geim, University of Manchester (2005).
- [Ge07] A.K. Geim, K.S. Novoselov: *The rise of graphene*, Nature Materials **6**, S. 183-191 (2007).
- [Go66] W.F. Gorham: *A New, General Synthetic Method for the Preparation of Linear Poly-p-xylylenes*, Journal of Polymere Science, Part A-1, **4**, S. 3027-3039 (1966).
- [Gr06] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz: *Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single- and Few-Layer Graphene*, cond-mat/0607562v1 (2006).
- [Gu05] V.P. Gusynin, S.G. Sharapov: *Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **95**, 146801 (2005).
- [Ha86] S. Hayashi, H. Etoh, S. Saito: *Electroluminescence of Perylene Films with a Conducting Polymer as an Anode*, Japanese Journal of Applied Physics **25**, S. L773-775 (1986).



- [Ha93] R.J. Haug: *Edge-state transport and its experimental consequences in high magnetic fields*, Semicon. Sci. Technol. **8**, S. 131-153 (1993).
- [Ha07] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang, P. Kim: *Energy Band Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, cond-mat/0702511v1 (2007).
- [Ho98] G. Horowitz: *Organic Field-Effect Transistors*, Advanced Materials **10**, S. 365-377 (1998).
- [Ho07] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A. M. Baro: *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 013705 (2007).
- [Hu06] J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, Y. Yang: *Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices*, Adv. Mater. **18**, S. 114-117 (2006).
- [Hu07] J. Huang, Z. Xu, Y. Yang: *Low-Work-Function Surface Formed by Solution-Processed and Thermally Deposited Nanoscale Layers of Cesium Carbonate*, Adv. Funct. Mater. **17**, S. 1966-1973 (2007).
- [Hw07] E.H. Hwang, S. Adam, S. Das Sarma: *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers*, Phys. Rev. Lett. **98**, S. 186806-186809 (2007).
- [Ib02] Ibach, Lüth: *Festkörperphysik*, 5. Auflage, Springer Verlag, ISBN: 3-540-66074-7 (2002).
- [Il04] S. Ilani, J. Martin, E. Teitelbaum, J.H. Smet, D. Mahalu, V. Umansky, A. Yacobi: *The microscopic nature of localization in the quantum Hall effect*, Nature **427**, S. 328-332 (2004).
- [In61] H. Inokuchi, H. Akamatu: *Electrical Conductivity of Organic Semiconductors*, Solid State Phys. **12**, S. 93-148 (1961).

- [Is07] M. Ishigami, J.H. Chen, W.G. Cullen, M.S. Fuhrer, E.D. Williams: *Atomic Structure of Graphene on SiO<sub>2</sub>*, NanoLetters **7**, S. 1643-1648 (2007).
- [Ja94] M. Janßen, O. Viehweger, U. Fastenrath, J. Hajdu: *Introduction to the Theory of the Integer Quantum Hall Effect*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, ISBN: 3-527-29209-8 (1994).
- [Ji07] Z. Jiang, E.A. Henriksen, L.C. Tung, Y.-J. Wang, M.E. Schwartz, M.Y. Han, P. Kim, H.L. Stormer: *Infrared spectroscopy of Landau levels of graphene*, Phys. Rev. Lett. **98**, 197403 (2007).
- [Ka80] N. Karl, in *Crystals – Growth, Properties and Applications*, (Editor: H.C. Freyhardt), S. 1-100, Springer (1980).
- [Ka91] N. Karl, J. Marktanner, R. Stehle, W. Warta: *High-Field Saturation of Charge Carrier Drift Velocities in Ultrapurified Organic Photoconductors*, Synthetic Metals **41-43**, S. 2473-2481 (1991).
- [Ka01] Y. Kawano, Y. Hisanaga, H. Takenouchi, S. Komiyama: *Highly sensitive and tunable detection of far-infrared radiation by quantum Hall devices*, Journal of Applied Physics **89**, S. 4037-4048 (2001).
- [Ka02] N.G. Kalugin, G. Nachtwei, Y.B. Vasilyev, S.D. Suchalkin, K. Eberl: *Different components of far-infrared photoresponse of quantum Hall detectors*, Appl. Phys. Lett. **81**, S. 382-384 (2002).
- [Ka07] M.I. Katsnelson: *Graphene: carbon in two dimensions*, Materials Today **10**, S. 20-27 (2007).
- [Ki88] K. Kinoshita: *Carbon – electrochemical and physicochemical properties*, Wiley-Interscience Publication, ISBN 0-471-84802-6 (1988).
- [Ki99] C. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Auflage, Oldenbourg-Verlag München, ISBN: 3-486-23843-4 (1999).

- [Kl80] K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper: *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, Phys. Rev. Lett. **45**, S. 494-497 (1980).
- [Kl97] Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist, R.A. Laudise: *Physical vapor growth of centimetre-sized crystals of  $\alpha$ -hexathiophene*, Journal of Crystal Growth **182**, S. 416-427 (1997).
- [Ko76] B. Korsch, F. Willig, H.J. Gaehrs, B. Tesche: *Exchange of Holes between Organic Crystals and Metal Films Evaporated in High Vacuum*, phys. stat. sol. (a) **33**, S. 461-471 (1976).
- [Ko89] K. Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik*, 2. Auflage, Teubner-Verlag Stuttgart, ISBN: 3-519-13083-1 (1989).
- [Ku89] H. Kuzmany: *Festkörperspektroskopie*, Springer, ISBN 3-540-51043-5 (1989).
- [Kr97] B. Kramer: *Der Quanten-Hall-Effekt*, Physik in unserer Zeit **28**, S. 102-111 (1997).
- [La59] Landolt-Börnstein, II. Band, 6. Teil: *Elektrische Eigenschaften I*, 6. Auflage, Springer (1959).
- [La84] Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik*, Band 17: *Halbleiter*, Teilband g, Springer, ISBN 3-540-12744-5 (1984).
- [La98] R.A. Laudise, Ch. Kloc, P.G. Simpkins, T. Siegrist: *Physical vapor growth of organic semiconductors*, Journal of Crystal Growth **187**, S. 449-454 (1998).
- [La06] A. Lanzara, E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A.V. Fedorov, P.N. First, W.A. de Heer: *Synthesis and characterization of atomically-thin graphite*

- films on a silicon carbide substrate*, J. Phys. Chem. Solids **67**, S. 2172-2177 (2006).
- [Li57] F.R. Lipsett: *On the production of single crystals of naphthalene and anthracene*, Can. J. Phys. **35**, S. 284 – 298 (1957).
- [Li02] Z.-F. Li, W. Lu, S.C. Shen, S. Holland, C.M. Hu, D. Heitmann, B. Shen, Y.D. Zheng, T. Someya, Y. Arakawa: *Cyclotron resonance and magnetotransport in  $Al_xGa_{1-x}N/GaN$  heterostructures for  $x=0,15-0,30$* , Appl. Phys. Lett. **80**, S. 431-433 (2002).
- [Li06] G. Li, C.-W. Chu, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yang: *Efficient inverted polymer solar cells*, Appl. Phys. Lett. **88**, S. 253503-1 – 253503-3 (2006).
- [Li07] D.R. Lide (editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88<sup>th</sup> edition*, CRC-Press (2007).
- [Lo06] mündliche Information von Timm Lohmann, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart (2006).
- [Ma68] C.L. Mantell: *Carbon and Graphite Handbook*, John Wiley & Sons, SBN 470 567791 (1968).
- [Ma96] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo: *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, ISBN 3-527-29313-2 (1996).
- [Ma06] mündliche Information von Jens Martin, Weizmann Institute of Science, Rehovot (2006).
- [Ma08] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, A. Yacoby: *Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor*, Nature Physics **4**, S. 144-148 (2008) and *supplementary online information*.

- [Mc71] J.W. McClure: *Energy band structure of graphite*, Proceedings of the International Conference on Semimetals and Narrow Gap Semiconductors, Pergamon, S. 127-137 (1971).
- [Mc06] E. McCann, V.I. Fal'ko: *Landau-Level Degeneracy and Quantum Hall Effect in a Graphite Bilayer*, Phys. Rev. Lett. **96**, 086805 (2006).
- [Mc06b] E. McCann: *Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene*, Phys. Rev. B **74**, 161403 (2006).
- [Me07] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth: *The structure of suspended graphene sheets*, Nature **446**, S. 60-63 (2007) and *supplementary online information*.
- [Mi07] H. Min, B. Sahu, S.K. Banerjee, A.H. MacDonald: *Ab initio theory of gate induced gaps in graphene bilayers*, Phys. Rev. B **75**, 155115 (2007).
- [Mü01] M. Münch: *Strukturelle Beeinflussung der elektrischen Transporteigenschaften dünner organischer Schichten*, Promotionschrift an der Universität Stuttgart, Fakultät Physik (2001).
- [Ni05] J. Niemax: *Tetracen – Kristallzucht und elektronischer Transport*, Promotionschrift an der Universität Stuttgart, Fakultät Mathematik und Physik (2005).
- [Ni06] J. Nilsson, A.H. Castro Neto, N.M.R. Peres, F. Guinea: *Electron-electron interactions and the phase diagram of a graphene bilayer*, Phys. Rev. B **73**, 214418 (2006).
- [No04] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306**, S. 666-669 (2004) and *Materials and Methods, supporting online material*.
- [No05] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim: *Two-dimensional atomic crys-*

- tals*, Proc. of the Nat. Academy of Sci. **102**, S. 10451-10453 (2005).
- [No05b] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov: *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature **438**, S. 197-200 (2005).
- [No06] K.S. Novoselov, E. McCann, S.V. Morozov, V.I. Fal'ko, M.I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin, A.K. Geim: *Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of  $2\pi$  in bilayer graphene*, Nature Physics **2**, S. 177-180 (2006).
- [No07] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim, A.K. Geim: *Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene*, Science **315**, S. 1379 (2007).
- [Oh06] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg: *Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene*, Science **313**, S. 951-954 (2006) and *supporting online material*.
- [Pa58] L.J. van der Pauw: *A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape*, Philips Technical Review **20**, S. 220-224 (1958/59).
- [Pa05] D.S. Park, S.J. Kang, H.J. Kim, M.H. Jang, M. Noh, K.-H. Yoo, C.N. Whang, Y.S. Lee, M.H. Lee: *Characteristics of perylene-based organic thin-film transistors with octadecyltrichlorosilane monolayer*, J. Vac. Sci. Technol. B **23**, S. 926-929 (2005).
- [Pa06] B. Partoens, F.M. Peeters: *From graphene to graphite: Electronic structure around the K-point*, Phys. Rev. B **74**, 075404 (2006).
- [Pe06] N.M.R. Peres, F. Guinea, A.H. Castro-Neto: *Electronic properties of two-dimensional carbon*, Annals of Physics **321**, S. 1559-1567 (2006).

- [Pi90] R.F. Pierret: *Field Effect Devices, Volume IV*, Addison-Wesley Publishing Company, ISBN: 0-201-12298-7 (1990).
- [Pi93] H.O. Pierson: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, ISBN: 0-8155-1339-9 (1993).
- [Po99] M. Pope, Ch.E. Swenberg: *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford University Press, ISBN: 0-19-512963-6 (1999).
- [Po03] V. Podzorov, V.M. Pudalov, M.E. Gershenson: *Field-effect transistors on rubrene single crystals with parylene gate insulator*, Appl. Phys. Lett. **82**, S. 1739-1741 (2003).
- [Re04] S. Reich, C. Thomsen: *Raman spectroscopy of graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, S. 2271-2288 (2004).
- [Ro02] J. Robertson: *Electronic Structure and Band Offsets of High-Dielectric-Constant Gate Oxides*, MRS Bulletin, S. 217-221 (2002).
- [Ru07] G.M. Rutter, J.N. Crain, N.P. Guisinger, T. Li, P.N. First, J.A. Stroscio: *Scattering and Interference in Epitaxial Graphene*, Science **317**, S. 219-222 (2007).
- [Sa06] M.L. Sadowski, G. Martinez, M. Potemski, C. Berger, W.A. de Heer: *Landau level spectroscopy of ultrathin graphite layers*, Phys. Rev. Lett. **97**, 266405 (2006).
- [Sc02] F. Schwabel: *Quantum Mechanics*, Springer, ISBN 3-540-43109-8 (2002).
- [Sc05] M. Schwoerer, H.C. Wolf: *Organische Molekulare Festkörper*, Wiley-VCH (2005).
- [Se84] G.W. Semenov: *Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly*, Phys. Rev. Lett. **84**, S. 2449-2452 (1984).

- [Se06] S. Sellner, A. Gerlach, F. Schreiber, M. Kelsch, N. Kasper, H. Dosch, S. Meyer, J. Pflaum, M. Fischer, B. Gompf, G. Ulbricht: *Mechanisms for the enhancement of the thermal stability of organic thin films by aluminum oxide capping layers*, J. Mater. Res. **21**, S. 455-464 (2006).
- [Si80] E.A. Silinsh: *Organic Molecular Crystals*, Springer, ISBN 3-540-10053-9 (1980).
- [Si94] J. Singh: *Semiconductor Devices: an Introduction*, McGraw-Hall Inc., ISBN 0-07-057625-4 (1994).
- [Si99] R. Singh, R.K. Ulrich: *High and Low Dielectric Constant Materials*, The Electrochemical Society Interface, S. 26-30 (1999).
- [Si04] A. Siddiki, R.R. Gerhardts: *Incompressible strips in dissipative Hall bars as origin of quantized Hall plateaus*, Phys. Rev. B **70**, 195335 (2004).
- [Sl58] J.C. Slonczewski, P.R. Weiss: *Band Structure of Graphite*, Phys. Rev. **109**, S. 272-279 (1958).
- [Sm95] D.L. Smith: *Thin-Film Deposition*, McGraw-Hall Inc., ISBN 0-07-058502-4 (1995).
- [So85] U. Sondermann, A. Kutoylu, H. Bässler: *X-ray Diffraction Study of the Phase Transition in Crystalline Tetracene*, J. Phys. Chem. **89**, S. 1735-1741 (1985).
- [Sp81] I.L. Spain: *Electronic transport properties of graphite, carbons, and related materials*, Chemistry & Physics of Carbon **16**, P.L. Walker, P.A. Thrower (Eds.), Dekker, New York, S. 119-304 (1981).
- [St94] H. Stöcker: *Taschenbuch der Physik*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, ISBN 3-8171-1358-7 (1994).



- [Sz81] S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley Interscience (1981).
- [Ta07] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya, Y. Iwasa: *Ambipolar Light-Emitting Transistors of a Tetracene Single Crystal*, Adv. Funct. Mater. **17**, S. 1623-1628 (2007).
- [Tr92] S.B. Trickey, F. Müller-Plathe, G.H.F. Diercksen, J.C. Boettger: *Interplanar binding and lattice relaxation in a graphite bilayer*, Phys. Rev. B **45**, S. 4460-4468 (1992).
- [Tu70] F. Tuinstra, J.L. Koenig: *Raman Spectrum of Graphite*, Journal of Chemical Physics **53**, S. 1126-1130 (1970).
- [Va93] E. Vasiliadou, G. Müller, D. Heitmann, D. Weiss, K. v. Klitzing, H. Nickel, W. Schlapp, R. Lösch: *Collective response in the microwave photoconductivity of Hall bar structures*, Phys. Rev. B **48**, S. 17145-17148 (1993).
- [Wa85] W. Warta, R. Stehle, N. Karl: *Ultrapure, High Mobility Organic Photoconductors*, Appl. Phys. A **36**, S. 163-170 (1985).
- [Wa85b] W. Warta, N. Karl: *Hot holes in naphthalene: high, electric-field-dependent mobilities*, Phys. Rev. B **32**, S. 1172-1182 (1985).
- [Wa05] A. Wachter: *Relativistische Quantenmechanik*, Springer, ISBN 3-540-22922-1 (2005).
- [We79] Ch. Weißmantel, C. Hamann: *Grundlagen der Festkörperphysik*, Springer, ISBN 3-540-09072-X (1979).
- [Wo69] H.F. Wolf: *Silicon Semiconductor Data*, Pergamon Press, Oxford, Library of Congress Catalog Nr.: 69-16047 (1969).
- [Ya99] A. Yacobi, H.F. Hess, T.A. Fulton, L.N. Pfeiffer, K.W. West: *Electrical imaging of the quantum Hall state*, Solid State Communications **111**, S. 1-13 (1999).

- [Yo97] M.J. Yoo, T.A. Fulton, H.F. Hess, R.L. Willet, L.N. Dunkleberger, R.J. Chichester, L.N. Pfeiffer, K.W. West: *Scanning Single-Electron Transistor Microscopy: Imaging Individual Charges*, Science **276**, S. 579-582 (1997).
- [Zh02] Y. Zheng, T. Ando: *Hall conductivity of a two-dimensional graphite system*, Phys. Rev B **65**, 245420 (2002).
- [Zh05a] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim: *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene*, Nature **438**, S. 201-204 (2005).
- [Zh05b] Y. Zhang, J.P. Small, M.E.S. Amori, P. Kim: *Electric Field Modulation of Galvanomagnetic Properties of Mesoscopic Graphite*, Phys. Rev. Lett. **94**, 176803 (2005).
- [Zh05c] Y. Zhang, J.P. Small, W.V. Pontius, P. Kim: *Fabrication and Electric-Field-Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices*, Appl. Phys. Lett. **86**, 73104 (2005).
- [Zh06] Y. Zhang, Z. Jiang, J.P. Small, M.S. Purewal, Y.-W. Tan, M. Fazlollahi, J.D. Chudow, J.A. Jaszczak, H.L. Stormer, P. Kim: *Landau-Level Splitting in Graphene in High Magnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **96**, 136806 (2006).

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. K. von Klitzing danke ich für die Möglichkeit, in seiner Abteilung diese Arbeit anfertigen zu können, für seine Geduld und sein Interesse, und für die Übernahme des Hauptberichts.
- Dr. habil. J. H. Smet danke ich für die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit, den steten Zuspruch und die Erstkorrektur des Manuskripts. Seine Bereitschaft, diese Arbeit auch über ungewöhnlich lange Zeit zu unterstützen, war von unschätzbarem Wert.
- Prof. Dr. J. Wrachtrup danke ich für die Übernahme des Mitberichts.
- Prof. Dr. N. Karl danke ich für vielfältige Hilfestellungen zu Fragen der organischen Halbleiter vor allem in der Anfangsphase der Arbeit.
- Prof. Dr. J. Pflaum danke ich für die Zucht der verwendeten organischen Einkristalle in seiner Arbeitsgruppe und für viele lehrreiche Diskussionen.
- S. Hirschmann, A.J. Tripathi, Ch. Ender-Vögele, Ch. Herb und J. Niemax danke ich für Aufreinigung und Kristallzucht der organischen Halbleiter.
- J. Niemax und M. Fischer danke ich für die Kooperation bei der Optimierung der Kontakteigenschaften auf Tetracen-Kristallen.
- D. Obergfell danke ich für die enge Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Präparation von und ersten Messungen an Graphen-Proben.
- Dr. J. Martin und Prof. Dr. A. Yacoby danke ich für die Messungen mit Hilfe des Raster-SET-Mikroskops. Die dabei erzielten Erkenntnisse sind zu einem großen Teil ihr Verdienst.
- Prof. Dr. A. Geim, Dr. K. Novoselov und T. Booth danke ich für die Einführung in die Präparation von Graphen-Proben.
- Prof. Dr. Heitmann, K. Rachor, C. Zehnder und C. Graf v. Westarp danke ich für die vielfältige Unterstützung bei dem Versuch, Zyklotronresonanz an Graphen-Proben mit Hilfe eines Fourier-Spektrometers zu untersuchen.

- T. Lohmann danke ich für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung des QHE's in Graphen-Monolagen.
- M. Lafkioti und B. Krauß danke ich für viele hilfreiche Diskussionen über Graphen und auch andere Themen.
- Dr. A. Siddiki danke ich als langjährigen Zimmerkollegen für das gute Miteinander.
- M. Riek, U. Waizmann, A. Güth und T. Reindl danke ich für vielfältige Hilfestellungen bei den Arbeiten im Reinraum.
- Der Service-Gruppe Spektroskopie danke ich für die Messung der Raman-Spektren, und der Service-Gruppe Grenzflächenanalytik für SIMS-Messungen und für die Möglichkeit, ihr AFM zu benutzen.
- Prof. Dr. Maier danke ich für die Erlaubnis, die Sputteranlage seiner Abteilung verwenden zu dürfen.
- Den Mitarbeitern unserer Werkstatt danke ich für die immer schnelle und hochwertige Anfertigung diverser kleinerer und auch größerer Teile.
- Nicht zuletzt will ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Hilfe und Unterstützung diese Arbeit bestimmt nicht möglich gewesen wäre.

# Lebenslauf

## **Persönliche Daten:**

Name: Gerhard Ulbricht  
Geburtsdatum: 8.3.1975  
Geburtsort: Nürtingen

## **Schulbildung:**

1981 – 1985: Grundschule: Schillerschule Schorndorf / Haubersbronn  
1985 – 1994: Gymnasium: Burggymnasium Schorndorf  
23.6.1994: Abitur

## **Studium:**

1994 – 1999: Studium der Physik an der Universität Stuttgart  
2.10.1996: Vordiplom in Physik  
1998 – 1999: Diplomarbeit bei Prof. N. Karl am 3. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart zu dem Thema „Molekularstrahlepitaxie von organischen Donator-Akzeptor-Schichtfolgen“  
17.12.1999: Diplom in Physik  
seit 2001: Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Abteilung Prof. Dr. K. von Klitzing